



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104604866 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201310541535. 5

(22) 申请日 2013. 11. 05

(71) 申请人 南京华洲药业有限公司

地址 211318 江苏省南京市高淳县桤溪镇东风路 8 号

(72) 发明人 张宝骏 郭崇友 张志宏 高瑞花  
彭永强

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

A01N 43/40(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含氟啶胺和氟啶酰菌胺的杀菌组合物及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含氟啶胺和氟啶酰菌胺的杀菌组合物及其应用,属于农药技术领域。该杀菌组合物以氟啶胺和氟啶酰菌胺为主要有效成分,其中氟啶胺与氟啶酰菌胺的重量比为 1~70:1~50。该杀菌组合物可应用于防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物的真菌病害,尤其可以用于防治白粉病、炭疽病、黑星病、青霉病、疫病、叶枯病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯病、灰霉病。该组合物具有较高的协同增效作用,克服和延缓了病菌的抗药性,扩大了防治谱,杀菌速度快、持效期长、降低了应用成本,防治效果明显优于其单剂使用。

1. 一种杀菌组合物,其特征在于以氟啶胺与氟啶酰菌胺为主要有效成分,其中氟啶胺与氟啶酰菌胺的重量比为 1 ~ 70 :1 ~ 50。
2. 根据权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺与氟啶酰菌胺的重量比为 5 ~ 50 :10 ~ 50。
3. 根据权利要求 2 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和氟啶酰菌胺的重量比为 5 ~ 40 :10 ~ 40。
4. 根据权利要求 3 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和氟啶酰菌胺的重量比为 1 :2 ~ 8。
5. 根据权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和氟啶酰菌胺二者占组合物的重量百分含量为 2 ~ 80%。
6. 根据权利要求 5 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和氟啶酰菌胺二者占组合物的重量百分含量为 5 ~ 50%。
7. 根据权利要求 6 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和氟啶酰菌胺二者占组合物的重量百分含量为 8 ~ 40%。
8. 权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于由氟啶胺和代森锌与已知的助剂复配成农药上允许的任意一种剂型,所述的剂型是乳油、粉剂、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂或水分散颗粒剂。
9. 权利要求 1 所述的杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害上的应用。
10. 权利要求 1 所述的杀菌组合物在制备防治白粉病、炭疽病、黑星病、青霉病、疫病、叶枯病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯病、灰霉病的杀菌药物上的应用,优选在制备防治小麦白粉病、辣椒炭疽病、苦瓜黑星病、柑桔青霉病、黄瓜白粉病、番茄早疫病和晚疫病的杀菌药物上的应用。

## 一种含氟啶胺和氟啶酰菌胺的杀菌组合物及其应用

### 技术领域：

[0001] 本发明属于农药技术领域，涉及一种杀菌组合物及其用途，尤其是一种以氟啶胺和氟啶酰菌胺为主要活性成分的杀菌组合物及其应用。

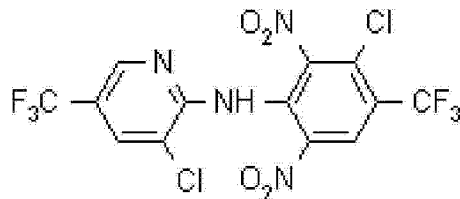
### 背景技术

[0002] 氟啶胺(Fluazinam)，纯品为黄色结晶粉末，熔点 115-117 °C，蒸气压 1.5mpa(25°C)。密度 0.366g/mL(25°C)。水中溶解度 1.7mg/L(pH7, 20°C)，有机溶剂中溶解度(g/L, 20°C)：甲苯 410，二氯甲烷 330，乙醚 320，乙醇 150，正己烷 12。对热、酸、碱稳定。化学名称：

[0003] N-[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]-3-氯-4-(三氟甲基)-2,6-二硝基苯胺，分子式：

[0004]  $C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$ ，结构式如下：

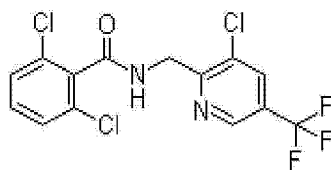
[0005]



[0006] 氟啶胺属于低毒杀菌剂，大鼠急性经口  $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ ，大鼠急性经皮  $LD_{50} > 2000\text{mg/kg}$ 。属于环境友好型的有市场前景的杀菌剂品种，氟啶胺属吡啶胺类杀菌剂，其作用机理为线粒体氧化磷酸化解偶联剂，通过抵制孢子萌发、菌丝突破、生长和孢子形成而抵制所有阶段的感染过程。氟啶胺的杀菌谱很广，其效果优于常规保护性杀菌剂。除了杀菌活性外，氟啶胺还显示出对红蜘蛛等的杀螨活性。主要应用于葡萄、苹果、梨、柑橘、小麦、大豆、马铃薯、番茄、黄瓜、水稻、茶、草坪等作物上的病害。对疫霉病、腐菌核病、黑斑病、黑星病、根肿病和其他的病原体病害有良好的防治效果。具体病害如黄瓜灰霉病、腐烂病、霜霉病、炭疽病、白粉病、茎部腐烂病、番茄晚疫病、苹果黑星病、叶斑病、梨黑斑病、锈病，水稻稻瘟病、纹枯病、燕麦冠锈病、葡萄灰霉病、霜霉病、柑橘疮痂病、灰霉病、马铃薯晚疫病、草坪斑点病。

[0007] 氟啶酰菌胺(Fluopicolide)，是拜耳公司开发的一种新型酰胺类内吸性杀菌剂，化学名称：2,6-二氯-N-[[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶]甲基]苯甲酰胺，分子式： $C_{14}H_8Cl_3F_3N_2O$ ，分子结构：

[0008]



[0009] 氟啶酰菌胺，熔点 150 °C，水中溶解度 2.8mg/L (20 °C)，DMSO 中溶解度 183g/L

(20℃)。在室温,PH=4~9条件下不水解,光照稳定。大鼠急性经口LD<sub>50</sub>>5000mg/kg。大鼠急性经口LD<sub>50</sub>>5000mg/kg。大鼠急性吸入(4h)LC<sub>50</sub>>5160mg a. i. /L。对兔眼睛无刺激性,对兔皮肤无刺激性。氟啶酰菌胺主要用于防治卵菌纲病原菌引起的病害如葡萄霜霉病和马铃薯晚疫病等。不仅具有独特的作用方式,与其他类杀菌剂无交互抗性,而且具有很好的持效活性。

[0010] 目前植物病菌的防治难度越来越大,一方面,随着种植结构的改变,瓜果、蔬菜等经济作物种植面积逐步扩大,病害发生程度、发生数量均有所提高,在防治上难度加大;另一方面,病原菌的抗性在持续的药剂选择压力下逐年上升,单剂的防治效果大打折扣,植物病害防治面临着重大挑战。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的是针对上述技术问题提供一种适用范围广、成本低、效果好的含氟啶胺与氟啶酰菌胺的植物杀菌组合物。

[0012] 本发明还有一个目的是提供该杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害上的应用。

[0013] 本发明的目的是通过下列措施来实现的:

[0014] 一种杀菌组合物,以氟啶胺与氟啶酰菌胺为主要有效成分,其中氟啶胺与氟啶酰菌胺重量比为1~70:1~50,优选为5~50:10~50,进一步优选为5~40:10~40,最优选为1:2~8。

[0015] 本发明杀菌组合物,氟啶胺和氟啶酰菌胺二者占组合物的重量百分含量为2~80%,优选为5~50%,最优选8~40%。

[0016] 该杀菌组合物可由氟啶胺和氟啶酰菌胺与已知的助剂复配成农药上允许的任意一种剂型。

[0017] 所述的剂型优选乳油、粉剂、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂或水分散颗粒剂。

[0018] 这些已知的助剂有分散剂、扩散剂、消泡剂、湿润剂、崩解剂等。助剂可以采用对甲氧基脂肪酸胺基苯磺酸钠、亚甲基双萘磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙稀嵌段化合物(如农乳33#)、壬基酚聚氧乙烯醚、环己酮、二甲苯、白炭黑、高岭土、硅酸镁铝、溶剂油、水、异丙醇、乙二醇、丙二醇、去离子水等中的一个或多个组合。

[0019] 本发明杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害上的应用,优选在制备防治白粉病、炭疽病、黑星病、青霉病、疫病、叶枯病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯病、灰霉病的杀菌药物上的应用,进一步优选在制备防治小麦白粉病、辣椒炭疽病、苦瓜黑星病、柑桔青霉病、黄瓜白粉病、番茄早疫病和晚疫病的杀菌药物上的应用。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0021] 1、本发明所用的氟啶胺是吡啶胺衍生物,二硝基苯胺类杀菌剂,氟啶酰菌胺是新型酰胺类内吸性杀菌剂,相互混配不会产生抵触,可产生明显的协同增效作用,扩大了防治谱,特别适合于防治水稻、小麦、辣椒、香蕉、芒果、菠萝、黄瓜、番茄等作物病害,杀菌速度快、持效期长,在应用时可减少用药量,降低成本。

[0022] 2、本发明杀菌组合物克服和延缓了抗药性,抑制了真菌抗药性的产生,克服了单一使用某一成分的不足,可替代常规和易产生抗性的农药。

### 具体实施方式

[0023] 两种活性化合物可以加工成允许的任意一种剂型,下面以具体的实施例说明两种有效成分加工成的制剂,但是该两种活性成分可以加工的制剂不仅限于以下所列。

#### [0024] 实施例 1

[0025] 将氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 10g、净洗剂 LS (对甲氧基脂肪酸胺基苯磺酸钠) 2g、扩散剂 NN0 (亚甲基双萘磺酸钠) 4g、白炭黑 5g,高岭土加至 100g,混合物进行气流粉碎,制得主要有效成分重量百分含量为 15% 可湿性粉剂。

#### [0026] 实施例 2

[0027] 将氟啶胺 10g、氟啶酰菌胺 40g、净洗剂 LS3g、扩散剂 NN04g、白炭黑 5g,高岭土加至 100g,混合物进行气流粉碎,制得主要有效成分重量百分含量为 50% 可湿性粉剂。

#### [0028] 实施例 3

[0029] 将氟啶胺 4g、氟啶酰菌胺 32g、净洗剂 LS3g、扩散剂 NN04g、白炭黑 5g,高岭土加至 100g,混合物进行气流粉碎,制得主要有效成分重量百分含量为 36% 可湿性粉剂。

#### [0030] 实施例 4

[0031] 称取氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 50g、苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯 3g、农乳 33 # 2g、烷基酚聚氧乙烯醚 1g、150 # 溶剂油 13g,加水至 100g。将以上原料按常规配制水乳剂的方法投入混合釜中高速混合,制成主要有效成分重量百分含量为 55% 水乳剂。

#### [0032] 实施例 5

[0033] 称取氟啶胺 2g、氟啶酰菌胺 30g、十二烷基苯磺酸钙 6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯 3g、农乳 33 # 2g、烷基酚聚氧乙烯醚 1g、异丙醇 10g,加水至 100g。将以上原料按常规配制微乳剂的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 32% 微乳剂。

#### [0034] 实施例 6

[0035] 称取氟啶胺 10g、氟啶酰菌胺 5g、苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯 3g、农乳 33 # 2g、烷基酚聚氧乙烯醚 1g、150 # 溶剂油 13g,加水至 100g。将以上原料按常规配制水乳剂的方法投入混合釜中高速混合,制成主要有效成分重量百分含量为 15% 水乳剂。

#### [0036] 实施例 7

[0037] 称取氟啶胺 50g、氟啶酰菌胺 20g、十二烷基苯磺酸钙 5g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 2g,加 150 # 溶剂油至 100g。将以上原料按常规配制乳油的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 70% 乳油。

#### [0038] 实施例 8

[0039] 称取氟啶胺 2g、氟啶酰菌胺 40g、十二烷基苯磺酸钙 8g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 5g、150 # 溶剂油至 100g。将以上原料按常规配制乳油的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 42% 乳油。

#### [0040] 实施例 9

[0041] 称取氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 20g、十二烷基苯磺酸钙 6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯 3g、农乳 33 # 2g、烷基酚聚氧乙烯醚 1g、异丙醇 10g,加水至 100g。将以上原料按常规配制微乳剂的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 32% 微乳剂。

#### [0042] 实施例 10

[0043] 称取氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 0.5g、十二烷基苯磺酸钙 6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 7g、加 150 # 溶剂油至 100g。将以上原料按常规配制乳油的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 5.5% 乳油。

[0044] 实施例 11

[0045] 称取氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 30g、十二烷基苯磺酸钙 4g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 4g、加 150 # 溶剂油至 100g。将以上原料按常规配制乳油的方法投入混合釜中混合,制成主要有效成分重量百分含量为 35% 乳油。

[0046] 实施例 12

[0047] 称取氟啶胺 32g、氟啶酰菌胺 10g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 42% 悬浮剂。

[0048] 实施例 13

[0049] 称取氟啶胺 30g、氟啶酰菌胺 12g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 42% 悬浮剂。

[0050] 实施例 14

[0051] 称取氟啶胺 2g、氟啶酰菌胺 5g、木质素磺酸钠 8g、十二烷基硫酸钠 2g、硫酸铵 5g、聚乙烯醇 5g、硼砂 2g,硅藻土补足至 100g,将以上原料按水分散颗粒剂方法制成主要有效成分重量百分含量为 7% 水分散颗粒剂。

[0052] 实施例 15

[0053] 称取氟啶胺 4g、氟啶酰菌胺 13g、木质素磺酸钠 8g、十二烷基硫酸钠 2g、硫酸铵 5g,聚乙烯醇 5g、硼砂 2g、硅藻土补足至 100g,将以上原料按水分散颗粒剂方法制成主要有效成分重量百分含量为 17% 水分散颗粒剂。

[0054] 实施例 16

[0055] 称取氟啶胺 5g、氟啶酰菌胺 15g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 20% 悬浮剂。

[0056] 实施例 17

[0057] 结合实施例对本发明作进一步说明,实施例中剂型的制备方法均为常规方法。

[0058] 1、室内生测试验

[0059] 在室内采用菌丝生长速率法,测定不同药剂对番茄晚疫病(*Phytophthora infestans*(Mont.) de Bary) 菌株的  $EC_{50}$  值,采用孙云沛介绍的共毒系数计算方法,计算出混剂的共毒系数(CTC),确定混剂的增效性。

[0060] 以混剂中某一单剂为标准药剂(通常选择  $EC_{50}$  较低者),进行计算:

[0061] 单剂毒力指数 = 标准药剂  $EC_{50}$  / 某单剂  $EC_{50}$  × 100

[0062] 理论毒力指数 = A 单剂的毒力指数 × A 单剂在混剂中所占比例 + B 单剂的毒力指数 × B 单剂在混剂中所占比例

[0063] 实测毒力指数 = 标准单剂的  $EC_{50}$  值 / 混剂的  $EC_{50}$  值 × 100

[0064] 共毒系数 = 实测毒力指数 / 理论毒力指数 × 100

[0065] CTC 大于 120 时混剂具有协同增效性, CTC 小于 80 时为拮抗, CTC 在 80-120 之间为相加作用。

[0066] 表 1 :氟啶胺 + 氟啶酰菌胺不同配比对番茄晚疫病的室内生测结果

[0067]

药剂	毒力回归方程	EC <sub>50</sub> (mg/L)	共毒系数
氟啶胺 SC (A)	Y=5.85+1.56X	0.2847	—
氟啶酰菌胺 WDG (B)	Y=6.14+1.62X	0.1983	—
A:B=1:2	Y=6.37+1.73X	0.1609	137.09
A:B=1:4	Y=6.95+2.18X	0.1279	165.12
A:B=1:8	Y=6.76+2.06X	0.1402	146.37

[0068] 从表 1 可以看出, 氟啶胺与氟啶酰菌胺组合物具有明显的协同增效作用。

[0069] 2、田间药效试验：

[0070] 用上述实施例制得的农药制剂防治番茄晚疫病试验。

[0071] 1) 试验处理：本试验药剂用量根据各个成分的不同分别设三个处理浓度, 对照药剂分别是市售农药 50% 氟啶酰菌胺 WDG 和 50% 氟啶胺 SC 及空白清水试验。

[0072] 2) 试验方法：每个小区面积为 66.7m<sup>2</sup>, 重复 3 次；施药前调查及防治后的检查药效方法为：在试验处理区内随机取样 5 点（每点取 10 株番茄），检查晚疫病发生程度。

[0073] 3) 试验结果见下表：

[0074] 表 2 氟啶胺 ++ 氟啶酰菌胺不同配比对番茄晚疫病的田间试验结果

[0075]

处理药剂	用量 g (有效成分) /亩	药前病情指数 (%)	防 效 (%)		
			药后 5 天	药后 10 天	药后 14 天
实施例 1	2	68.0	73.3b	78.4ab	69.4b
	5	77.4	81.9a	90.5a	80.3a
	8	55.2	85.6a	92.9a	83.2a
实施例 2	2	72.7	74.7ab	80.2b	70.1b
	5	63.7	82.6a	90.2a	80.4a
	8	59.4	88.1a	95.7a	84.9a
实施例 3	2	71.9	68.6ab	79.9b	67.3b
	5	68.5	83.5a	91.2a	80.4ab
	8	66.1	87.3a	94.1a	86.5a
50% 氟啶酰菌胺 WDG	13	78.1	69.2c	75.6c	57.3c
50% 氟啶胺 SC	10	67.3	67.7c	73.7c	60.5c
空白清水对照		59.2	—	—	—

[0076] 注 :a 表示在  $\alpha = 0.05$  水平上显著, b 表示在  $\alpha = 0.05$  水平上有差异, c 表示在  $\alpha = 0.05$  水平上不显著。

[0077] 从表 2 可以看出, 氟啶胺与氟啶酰菌胺组合物防治效果优良, 杀菌速度快、持效期长, 防治效果均好于单剂品种, 在农业应用中具有应用价值。