



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109805017 A

(43)申请公布日 2019.05.28

(21)申请号 201711165310.9

A01N 47/24(2006.01)

(22)申请日 2017.11.21

A01N 43/40(2006.01)

A01N 37/36(2006.01)

(71)申请人 沈阳中化农药化工研发有限公司

A01P 3/00(2006.01)

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东  
路8-1号

(72)发明人 李志念 单中刚 司乃国 王刚  
兰杰 王军锋 孙芹 赵杰 王斌  
孙庚 李轲轲 李斌

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限  
公司 21002

代理人 李颖 周秀梅

(51)Int.Cl.

A01N 43/56(2006.01)

A01N 37/50(2006.01)

A01N 43/54(2006.01)

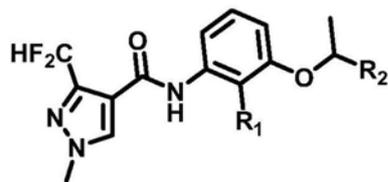
权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种杀真菌组合物及其应用

(57)摘要

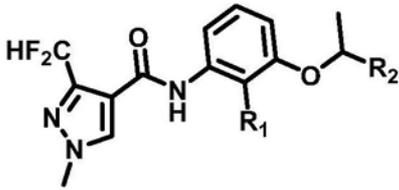
本发明属于农用杀菌剂领域,具体的说是一种杀真菌组合物及其应用。组合物为A、B两种活性组分,活性组分A和活性组分B之间的重量比为1:99-99:1;活性组分A选自如下通式I所示的化合物,组分B选自甲氧基丙烯酸酯类的杀菌剂。本发明杀真菌组合物特别适合防治多种植物病原性真菌病害,如用于防治植物白粉病、黑星病、锈病、疮痂病、叶霉病、黑痣病、纹枯病或立枯病。



通式 I

1. 一种杀真菌组合物,其特征在于:组合物为A、B两种活性组分,活性组分A和活性组分B之间的重量比为1:99-99:1;

活性组分A选自如下通式I所示的化合物:



通式 I

式中:

R<sub>1</sub>选自氢或甲基;

R<sub>2</sub>选自甲基、乙基、正丙基或异丙基;

活性组分B选自甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。

2. 根据权利要求1所述的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A选自通式中R<sub>1</sub>=甲基、R<sub>2</sub>=正丙基的化合物A1;

活性组分B选自烯肟菌酯 (Enestroburin) B1、烯肟菌胺 (fenaminstrobin) B2、唑菌酯 (pyraoxystrobin) B3、唑胺菌酯 (pyrametostrobin) B4、嘧菌酯 (azoxystrobin) B5、吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin) B6、啉氧菌酯 (picoxystrobin) B7、醚菌酯 (kresoxim-methyl) B8、肟菌酯 (trifloxystrobin) B9、氟嘧菌酯 (fluoxastrobin) B10、丁香菌酯 (coumoxystrobin) B11、苯醚菌酯 (ZJ0712) B12、氯啉菌酯 (triclopyricarb) B13、苯氧菌胺 (metominostrobin) B13、肟醚菌胺 (orysastrobin) B14或苯噻菌酯 (benzothioestrobin) B15;

A、B两种活性组分之间的重量比为1:50-50:1。

3. 根据权利要求2所述的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A选自化合物A1;活性组分B选自烯肟菌酯B1、烯肟菌胺B2、唑菌酯B3、唑胺菌酯B4、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6、啉氧菌酯B7、醚菌酯B8、肟菌酯B9、氟嘧菌酯B10、丁香菌酯B11、苯醚菌酯B12或氯啉菌酯B13;所述A、B两种活性组分之间的重量比为1:20-20:1。

4. 根据权利要求2所述的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A选自化合物A1;活性组分B选自烯肟菌酯B1、烯肟菌胺B2、唑菌酯B3、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6、啉氧菌酯B7、醚菌酯B8或肟菌酯B9;A、B两种活性组分之间的重量比为1:10-10:1。

5. 根据权利要求4所述的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A选自化合物A1;活性组分B选自烯肟菌胺B2、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6或啉氧菌酯B7;A、B两种活性组分之间的重量比为1:10-8:1。

6. 一种根据权利要求1所述的杀真菌组合物的应用,其特征在于:所述杀真菌组合物用于制备防治植物病原性真菌病害的药物。

7. 根据权利要求6所述的杀真菌组合物的应用,其特征在于:所述植物病原性真菌病害为植物白粉病、黑星病、锈病、疮痂病、叶霉病、黑痣病、纹枯病或立枯病。

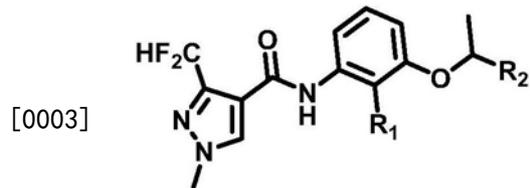
## 一种杀真菌组合物及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于农用杀菌剂领域,具体涉及一种含吡唑酰胺类化合物与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的的杀真菌组合物及其应用。

### 背景技术

[0002] 专利CN104649973A1公开了一种吡唑酰胺类化合物及其用途,其中报道了如下通式I所示的化合物对多种真菌病害具有很好的活性。



通式 I

[0004] 其中,R1=CH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>=n-Pr的化合物(CN104649973A1中化合物5)对多种病害具有很好的活性。

[0005] 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂是继三唑类杀菌剂之后的又一类极具市场活力的新型农用杀菌剂,具有保护、治疗、渗透作用,能防治大多数卵菌、子囊菌、担子菌和半知菌类等真菌病害。

[0006] 在杀菌剂应用的实践中,人们经常发现一种药剂长期使用,田间药效显著下降,甚至是失去了防病作用。

### 发明内容

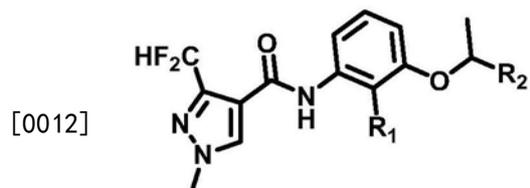
[0007] 本发明的目的在于提供一种杀真菌组合物及其应用,以延缓病原菌抗药性的产生,延长药剂的使用寿命。

[0008] 本发明的目的在于提供一种杀真菌组合物及其应用。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0010] 一种杀真菌组合物,组合物为A、B两种活性组分,活性组分A和活性组分B之间的重量比为1:99-99:1;

[0011] 活性组分A选自如下通式I所示的化合物:



通式 I

[0013] 式中:

[0014] R<sub>1</sub>选自氢或甲基;

[0015] R<sub>2</sub>选自甲基、乙基、正丙基或异丙基;

[0016] 组分B选自甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。

[0017] 本发明较优选的技术方案为：上述杀真菌组合物中，活性组分A选自通式I中R<sub>1</sub>=甲基、R<sub>2</sub>=丙基即为化合物A1；

[0018] 活性组分B甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂选自烯肟菌酯(Enestroburin) B1、烯肟菌胺(fenaminstrobin) B2、唑菌酯(pyraoxystrobin) B3、唑胺菌酯(pyrametostrobin) B4、嘧菌酯(azoxystrobin) B5、吡唑醚菌酯(pyraclostrobin) B6、啉氧菌酯(picoxystrobin) B7、醚菌酯(kresoxim-methyl) B8、肟菌酯(trifloxstrobin) B9、氟嘧菌酯(fluxastrobin) B10、丁香菌酯(coumoxystrobin) B11、苯醚菌酯(ZJ0712) B12、氯啉菌酯(triclopyricarb) B13、苯氧菌胺(metominostrobin) B13、肟醚菌胺(orysastrobin) B14或苯噻菌酯(benzothioestrobin) B15；A、B两种活性组分之间的重量比为1:50-50:1。

[0019] 本发明进一步优选的技术方案为：所述的杀真菌组合物中，活性组分A选自化合物A1；活性组分B选自烯肟菌酯B1、烯肟菌胺B2、唑菌酯B3、唑胺菌酯B4、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6、啉氧菌酯B7、醚菌酯B8、肟菌酯B9、氟嘧菌酯B10、丁香菌酯B11、苯醚菌酯B12或氯啉菌酯B13；A、B两种活性组分之间的重量比为1:20-20:1。

[0020] 本发明更进一步优选的技术方案为：所述的杀真菌组合物中，活性组分A选自化合物A1；活性组分B选自烯肟菌酯B1、烯肟菌胺B2、唑菌酯B3、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6、啉氧菌酯B7、醚菌酯B8或肟菌酯B9；A、B两种活性组分之间的重量比为1:10-10:1。

[0021] 本发明再进一步优选的技术方案为：所述的杀真菌组合物中，活性组分A选自化合物A1；活性组分B选自烯肟菌胺B2、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6或啉氧菌酯B7；A、B两种活性组分之间的重量比为1:10-8:1。

[0022] 一种杀真菌组合物应用，所述杀真菌组合物用于制备防治植物病原性真菌病害的药物。

[0023] 所述植物病原性真菌病害为植物白粉病、黑星病、锈病、疮痂病、叶霉病、黑痣病、纹枯病或立枯病。

[0024] 一种杀菌制剂，制剂有效成分为所述的杀真菌组合物，杀真菌组合物重量百分含量为0.1-95%。

[0025] 一种杀菌制剂的应用，所述杀菌制剂用于制备防治植物病原性真菌病害的药物。

[0026] 本发明组合物中活性组分A和至少一种活性组分B按照本发明提供的合适配比，预先配制好或在使用现场配制或将两组分单独依次使用，均呈现出显著的防病效果。

[0027] 本发明组合物适合用于果树(苹果、梨、桃、柑橘等)、藤蔓植物(葡萄)、瓜菜类(番茄、茄子、马铃薯、黄瓜、甜瓜、西瓜、西葫芦)、油料作物(大豆、花生)、禾谷类(小麦、水稻、玉米)、观赏植物(花卉、树木)和草坪的真菌病害防治，以及种子处理、水果保鲜等应用。

[0028] 本发明杀真菌组合物特别适合防治下列植物病害：苹果白粉病、梨黑星病、梨锈病、桃疮痂病、柑橘疮痂病、葡萄白粉病、葡萄褐斑病、番茄白粉病、番茄叶霉病、茄子叶霉病、马铃薯黑痣病、黄瓜白粉病、甜瓜白粉病、西瓜白粉病、西葫芦白粉病、大豆锈病、花生叶斑病、小麦锈病、小麦白粉病、小麦纹枯病、水稻纹枯病、玉米锈病和草坪立枯病等。

[0029] 根据农作物病害的发生程度，在农作物种植区域内，本发明组合物的使用浓度为5-1500mg/L(有效成分含量，下同)，优选50-500mg/L。

[0030] 所述的杀真菌组合物作为有效成分，杀真菌组合物重量含量为0.1-95%。

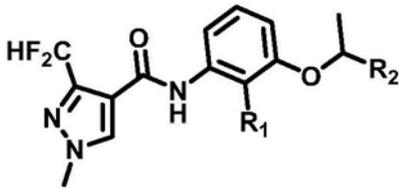
[0031] 本发明所具有优点:本发明是将具有不同作用机理的杀菌剂组合使用,这样不但扩大药剂的杀菌谱,而且可以延缓病原菌抗药性的产生,降低药剂的施用量,延长药剂的使用寿命。此外,本发明人在研究中发现,与本发明涉及到的单一化合物或杀菌剂相比,按不同比例,混合或依次施用活性组分A的化合物和活性组分B的杀菌剂,能更好地提高病害防治效果,协同增效作用十分明显。

### 具体实施方式

[0032] 本发明组合物对有害真菌的协同增效作用可通过下列实施例作进一步说明,但本发明绝非仅限于此。其中所述的活性组分即为本发明的杀真菌组合物中的杀菌剂化合物A与甲氧基丙烯酸酯类部分杀菌剂B。

[0033] 测试方法及评价方法如下:

[0034] 待测活性样品分别为,待测活性样品分别为活性组分A和/或活性组分B,其中活性组分A为通式I所示的化合物:



[0035]

通式 I

[0036] 式I中R<sub>1</sub>=甲基、R<sub>2</sub>=丙基,即为化合物A1。

[0037] 活性组分B为烯肟菌胺B2、嘧菌酯B5、吡唑醚菌酯B6和/或啶氧菌酯B7。

[0038] 具体方式:

[0039] 将上述各活性样品用丙酮溶解(丙酮量与喷液量的体积比等于或小于0.05),用含有0.1%吐温80的水稀释,配制成所需浓度待测液,另按设定比例配制组合物的待测液。在作物喷雾机上,将待测液喷施于病害寄主植物上,24小时后进行病害接种。依据病害特点,将需要控温保湿培养的病害植物接种后放在气候室中培养,待病害完成侵染后,移入温室培养。待对照充分发病后,测定病原物侵染作物叶面积百分数,使用Abbot公式计算,即得到观察效力(W):

$$[0040] \quad W = (1 - \alpha/\beta) \times 100$$

[0041] 式中:

[0042]  $\alpha$ : 处理作物的真菌侵染百分数;

[0043]  $\beta$ : 未处理(空白对照)作物的真菌侵染百分数;

[0044] 效力为“0”表示处理作物的侵染水平与未处理对照作物的侵染水平相同;效力为“100”表示处理作物未受侵染。

[0045] 组合物的预期效力(计算效力)使用Colby公式(见R.S.Colby, 杂草(Weeds), 1967, 15, 20-22)确定,并与观察效力比较。

$$[0046] \quad E = X + Y - XY/100$$

[0047] 式中:

[0048] E: 使用浓度为a和b的活性组分A和B的组合物时的预期效力(以下各表中的计算效力),以未处理对照的%表示;

[0049] X:使用浓度为a时的活性组分A的效力,以未处理对照的%表示;

[0050] Y:使用浓度为b时的活性组分B的效力,以未处理对照的%表示。当观察效力值大于计算效力值时,表示组合物具有增效作用;当观察效力值等于计算效力值时,表示组合物为加合作用;当观察效力值小于计算效力值时,表示组合物为拮抗作用。

[0051] 实施例1防治小麦白粉病试验

[0052] 将品种为“辽春15”的盆栽两叶期小麦幼苗用活性组分的水溶液(有效成分浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将小麦白粉病菌孢子抖落在小麦叶片上,并在温室内培养,7天后测定叶片上病菌侵染的发展程度。

[0053] 各单独活性组分及本发明组合物防治小麦白粉病的活性数据见表1和表2。

[0054] 结果显示,组合物的观察效力值均大于计算效力值,组合物在试验配比范围内表现为增效作用。

[0055] 表1 单独活性组分的活性

[0056]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg a. i. /L)	观察效力 (%)
1	对照 (未处理)	(侵染率: 94.44%)	
2	化合物 A1	2	75.88
		1	63.53
		0.5	43.53
		0.25	32.94
		0.125	24.70
		0.0625	11.76
		0.03125	5.88
3	烯肟菌胺 B2	0.25	58.82
4	嘧菌酯 B5	0.25	55.29

[0057]

5	吡唑醚菌酯 B6	0.25	62.35
6	啉氧菌酯 B7	0.25	51.76

[0058] 表2 本发明组合物的活性

[0059]

试验号	组合物	浓度(mg a. i. /L)	配比	观察效力 (%)	计算效力 (%)
7	化合物 A1+烯 肱菌胺 B2	2.25	8:1	98.24	90.07
		1.25	4:1	96.47	84.98
		0.75	2:1	87.65	76.74
		0.5	1:1	84.12	72.38
		0.375	1:2	78.82	68.99
		0.3125	1:4	70.59	63.66
		0.28125	1:8	67.06	61.24
8	化合物 A1+噻 菌酯 B5	2.25	8:1	97.06	89.22
		1.25	4:1	94.12	83.69
		0.75	2:1	83.53	74.75
		0.5	1:1	77.65	70.02
		0.375	1:2	75.29	66.33
		0.3125	1:4	67.06	60.55
		0.28125	1:8	64.70	57.92
9	化合物 A1+吡 唑醚菌酯 B6	2.25	8:1	99.41	90.92
		1.25	4:1	95.29	86.27
		0.75	2:1	90.00	78.74
		0.5	1:1	85.29	74.75
		0.375	1:2	81.18	71.65
		0.3125	1:4	74.12	66.78
		0.28125	1:8	71.76	64.56
10	化合物 A1+啉 氧菌酯 B7	2.25	8:1	97.06	88.37
		1.25	4:1	93.53	82.41
		0.75	2:1	83.53	72.76
		0.5	1:1	74.12	67.65
		0.375	1:2	70.59	63.68
		0.3125	1:4	65.88	57.43
		0.28125	1:8	62.35	54.60

[0060] 实施例2防治大豆锈病试验

[0061] 将品种为“辽豆15”的盆栽两叶平展期大豆幼苗用活性组分的水溶液(有效成分浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将大豆锈病菌孢子水悬浮液在大豆叶片上,并气候室中培养,待病害完成侵染后,移入温室培养,15天后测定叶片上病菌侵染的发展程度。

[0062] 各单独活性组分及本发明组合物防治大豆锈病的活性数据见表3和表4。

[0063] 结果显示,组合物的观察效力值均大于计算效力值,组合物在试验配比范围内表现为增效作用。

[0064] 表3 单独活性组分的活性

[0065]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg a. i. /L)	观察效力 (%)
11	对照 (未处理)	(孢子萌发率: 95.56%)	
12	化合物 A1	0.4	74.42
		0.2	51.17
		0.1	34.89
		0.05	23.26
		0.025	13.96
13	烯炔菌酯 B1	0.1	37.21
14	烯炔菌胺 B2	0.1	51.17
15	嘧菌酯 B5	0.1	65.12
16	吡唑醚菌酯 B6	0.1	69.77

[0066] 表4 本发明组合物的活性

[0067]

试验号	组合物	浓度 (mg a. i. /L)	配比	观察效力 (%)	计算效力 (%)
17	化合物 A1+烯炔菌酯 B1	0.5	4:1	94.19	83.94
		0.3	2:1	81.40	69.34
		0.2	1:1	69.77	59.12
		0.15	1:2	60.47	51.81
		0.125	1:4	53.49	45.97
18	化合物 A1+烯炔菌胺 B2	0.5	4:1	95.35	87.51
		0.3	2:1	86.05	76.15
		0.2	1:1	79.07	68.21
		0.15	1:2	72.09	62.53
		0.125	1:4	65.12	57.99
19	化合物 A1+嘧菌酯 B5	0.5	4:1	97.67	91.08
		0.3	2:1	90.70	82.97
		0.2	1:1	86.05	77.29
		0.15	1:2	81.40	73.23
		0.125	1:4	76.75	69.99
20	化合物 A1+吡唑醚菌酯 B6	0.5	4:1	98.84	92.27
		0.3	2:1	93.02	85.24
		0.2	1:1	89.54	80.32
		0.15	1:2	86.05	76.80

[0068]

		0.125	1:4	81.40	73.99
--	--	-------	-----	-------	-------

[0069] 实施例3防治番茄白粉病试验

[0070] 将品种为“毛粉”的盆栽五叶期番茄苗用活性组分的水溶液(浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将番茄白粉病菌孢子悬浮液接种在番茄叶片上,并在温室内培养,15天后测定叶片上病菌侵染的发展程度。

[0071] 各单独的活性组分及本发明组合物防治番茄白粉病的活性数据见表5和表6。

[0072] 结果显示,组合物的观察效力值均大于计算效力值,组合物在试验配比范围内表现为增效作用。

[0073] 表5 单独活性组分的活性

[0074]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg a. i. /L)	观察效力 (%)
21	对照 (未处理)	(侵染率: 60.00%)	
22	化合物 A1	20	74.07
		10	44.44
		5	33.33
		2.5	22.22
		1.25	11.11
23	烯肟菌胺 B2	2.5	51.85
24	嘧菌酯 B5	2.5	33.33
25	啶氧菌酯 B7	2.5	29.63
26	醚菌酯 B8	2.5	40.74

[0075] 表6 本发明组合物的活性

[0076]

试验号	组合物	浓度 (mg a. i. /L)	配比	观察效力 (%)	计算效力 (%)
27	化合物 A1+烯肟菌胺 B2	22.5	8:1	96.51	87.52
		12.5	4:1	83.72	73.25
		7.5	2:1	76.75	67.90
		5	1:1	72.09	62.55
		3.75	1:2	65.12	57.20
28	化合物 A1+嘧菌酯 B5	22.5	8:1	90.70	82.72
		12.5	4:1	72.09	62.96
		7.5	2:1	65.12	55.55
		5	1:1	55.82	48.15
		3.75	1:2	48.84	40.74
29	化合物 A1+啶氧菌酯 B7	22.5	8:1	88.37	81.76
		12.5	4:1	69.77	60.91
		7.5	2:1	60.47	53.09
		5	1:1	51.17	45.27

[0077]

		3.75	1:2	44.19	37.45
30	化合物 A1+醚菌酯 B8	22.5	8:1	93.02	84.64
		12.5	4:1	79.07	67.08
		7.5	2:1	69.77	60.49
		5	1:1	62.79	53.91
		3.75	1:2	55.82	47.32

[0078] 实施例4防治水稻纹枯病试验

[0079] 将品种为“辽粳10”的盆栽两叶期水稻苗用活性组分的水溶液(浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将水稻纹枯病菌菌饼夹接在两株水稻苗基部,并在温室内保湿培养,5天后测定稻苗第一叶鞘发病程度。

[0080] 各单独的活性组分及本发明组合物水稻纹枯病的活性数据见表7和表8。

[0081] 结果显示,组合物的观察效力值均大于计算效力值,组合物在试验配比范围内表现为增效作用。

[0082] 表7 单独活性组分的活性

[0083]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg a. i. /L)	观察效力 (%)
31	对照 (未处理)	(侵染率: 90.00%)	
32	化合物 A1	6	72.22
		3	44.44
		1.5	27.78
		0.75	11.11
33	烯肟菌胺 B2	18	66.67
34	唑菌酯 B3	18	38.89
35	啉氧菌酯 B7	18	33.33
36	肟菌酯 B9	18	55.56

[0084] 表8 本发明组合物的活性

[0085]

试验号	组合物	浓度 (mg a. i. /L)	配比	观察效力 (%)	计算效力 (%)
37	化合物 A1+烯肟菌胺 B2	24	1:3	100.00	90.74
		21	1:6	94.44	81.48
		19.5	1:12	88.89	75.93
		18.75	1:24	77.78	70.37
38	化合物 A1+唑菌酯 B3	24	1:3	94.44	81.64
		21	1:6	72.22	63.27
		19.5	1:12	66.67	52.25
		18.75	1:24	55.56	41.24
39	化合物 A1+啉氧菌酯 B7	24	1:3	88.89	81.48
		21	1:6	72.22	62.96

[0086]

		19.5	1:12	61.11	51.85
		18.75	1:24	50.00	40.74
40	化合物 A1+肟菌酯 B9	24	1:3	100.00	87.66
		21	1:6	88.89	75.31
		19.5	1:12	77.78	67.90
		18.75	1:24	66.67	60.50