



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106889078 A

(43) 申请公布日 2017. 06. 27

(21) 申请号 201510963758. X

(22) 申请日 2015. 12. 18

(71) 申请人 沈阳中化农药化工研发有限公司

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 孙芹 司乃国 张立新
兰杰

(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 何薇

(51) Int. Cl.

A01N 43/80(2006. 01)

A01N 43/56(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种双活性组分的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,具体涉及一种含啶菌恶唑与吡唑酰胺类杀菌剂的杀真菌组合物及其应用。杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啶菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:100-100:1;其中,活性组分B吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4或苯并烯氟菌唑B5。本发明的杀真菌组合物可加工成直接使用或兑水后使用的水性或油性的悬浮液、粉末、颗粒物等多种剂型。本发明的杀真菌组合物具有很好的协同增效作用,明显提高对农作物病害的防治效果。

1. 一种双活性组分的杀真菌组合物,其特征在于:杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:100-100:1;

其中,活性组分B吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4或苯并烯氟菌唑B5。

2. 按权利要求1所述的双活性组分的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:50-50:1。

3. 按权利要求2所述的双活性组分的杀真菌组合物,其特征在于:所述杀真菌组合物中活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自氟唑菌酰胺B1或氟唑菌苯胺B2或联苯吡菌胺B3;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:20-20:1。

4. 按权利要求3所述的双活性组分的杀真菌组合物,其特征在于:所述活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:10-10:1。

5. 按权利要求1所述的双活性组分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杀真菌剂药物;药物中组合物的重量含量为0.1-95%。

6. 按权利要求5所述的双活性组分的杀真菌组合物的应用,其特征在于:所述植物病害为叶霉病、菌核病、褐腐病、灰霉病、白绢病、纹枯病或立枯病。

7. 按权利要求5所述的双活性组分的杀真菌组合物的应用,其特征在于:所述杀真菌剂药物可配制成可分散液剂、乳油、水乳剂、悬浮剂、水分散粒剂或可湿性粉剂。

一种双活性组分的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,具体涉及一种含啉菌恶唑与吡唑酰胺类杀菌剂的杀真菌组合物及其应用。

背景技术

[0002] 新型杀菌剂啉菌恶唑结构新颖、杀菌活性高,对由子囊菌、担子菌和半知菌引起的多种植物病害具有良好的预防和治疗作用,能有效控制菌核病、灰霉病、叶霉病、斑点落叶病、早疫病、纹枯病、黑星病、白粉病等植物病害的发生与危害。

[0003] 吡唑酰胺类杀菌剂是新开发的琥珀酸脱氢酶抑制剂,杀菌谱广,持效期长,对多种植物真菌病害具有良好的防治作用,如氟唑菌酰胺对纹枯病、白粉病、锈病、丝黑穗病、叶斑病等具有良好的防治效果。

[0004] 杀菌剂使用历史表明,如果长期的大量的重复使用同一类药剂,尤其是作用位点单一的药剂,防治某种植物病害,极易使病害的部分菌株产生抗药性,而使药效明显下降,甚至失去应用价值。农业生产中,一种作物上可能同时发生两种以上病害,需要喷施两种不同的杀菌剂。为降低成本,省工省时,人们经常将相关或不相关的药剂桶混使用。一些原本并不需要的农药也都喷到作物上,造成浪费,并且增加了对环境保护的压力。科学合理的,增效作用明显的,防治对象互补的组合物及使用方法是他们迫切期待的产品。

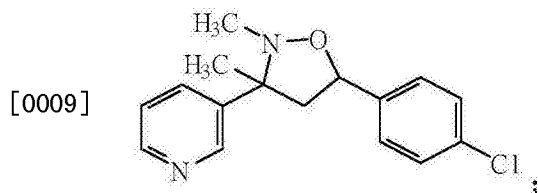
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种双活性组分的杀真菌组合物及其应用。

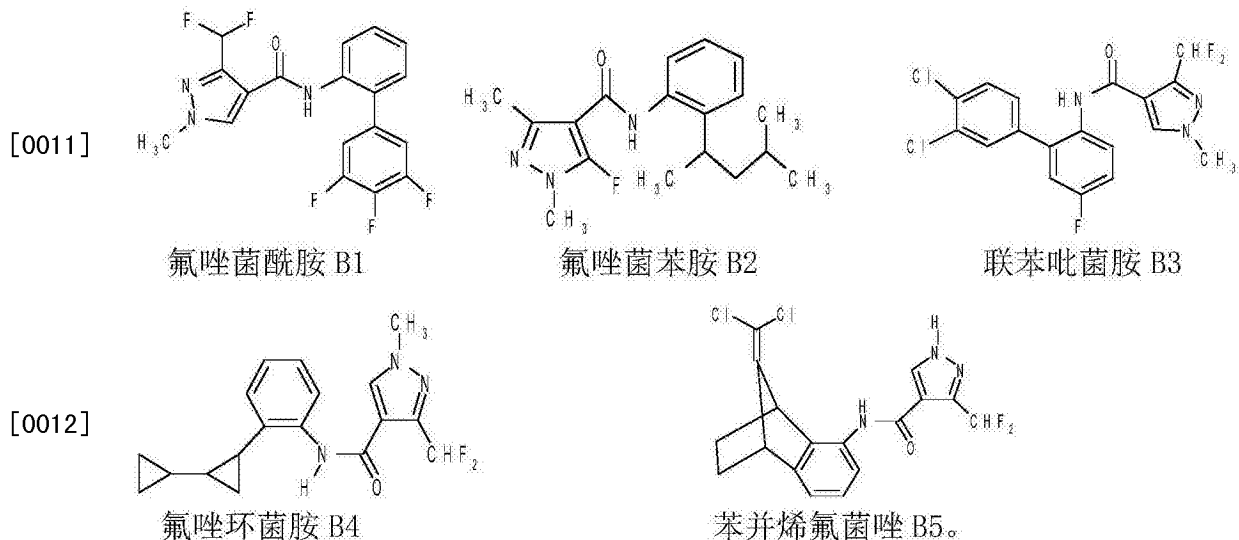
[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种双活性组分的杀真菌组合物,杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;所述的吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1或氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4、苯并烯氟菌唑B5;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:100-100:1。

[0008] 其中,啉菌恶唑结构式如下:



[0010] 氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4和苯并烯氟菌唑B5结构式分别如下:



[0013] 优选为,杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;所述的吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4、苯并烯氟菌唑B5;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:50-50:1。

[0014] 进一步优选为,杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;所述的吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:20-20:1。

[0015] 更进一步优选为杀真菌组合物中活性组分为A和B;活性组分A选自杀菌剂啉菌恶唑,活性组分B选自吡唑酰胺类杀菌剂;所述的吡唑酰胺类杀菌剂选自氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3;活性组分A和活性组分B两组分之间的重量比为1:10-10:1。

[0016] 一种双活性组分的杀真菌组合物的应用,所述杀真菌组合物用于制备防治植物病原性真菌病害的杀真菌剂药物;药物中组合物的重量含量为0.1-95%。

[0017] 所述杀真菌组合物用于制备防治子囊菌和半知菌引起的多种植物的病害的杀真菌剂药物。

[0018] 本发明组合物协同增效作用明显,可用于防治子囊菌和半知菌引起的多种植物的病害,如藤蔓植物(葡萄)、瓜菜类(番茄、黄瓜、茄子、西葫芦、花椰菜、大蒜、韭菜、洋葱、草莓、辣椒、菜豆、豌豆、蚕豆)、经济作物(大豆、花生、油菜、向日葵、棉花)、禾谷类(小麦、水稻、玉米)、果树(桃)和花卉等纹枯病、立枯病、叶霉病、灰霉病、菌核病、褐腐病、白绢病等。

[0019] 本发明杀真菌组合物特别适合防治下列植物病害:桃褐腐病、黄瓜菌核病、西瓜菌核病、豌豆菌核病、蚕豆菌核病、大豆菌核病、花生菌核病、油菜菌核病、向日葵菌核病、菜豆菌核病、葡萄灰霉病、番茄灰霉病、黄瓜灰霉病、茄子灰霉病、西葫芦灰霉病、花椰菜灰霉病、大蒜灰霉病、韭菜灰霉病、洋葱灰霉病、草莓灰霉病、辣椒灰霉病、仙客来灰霉病、菊花灰霉病、牡丹灰霉病、花生白绢病、月季白绢病、兰花白绢病、菊花白绢病、小麦纹枯病、水稻纹枯病、辣椒立枯病、番茄立枯病、棉花立枯病等。

[0020] 本发明还包括上述组合物防治有害真菌的使用方法。活性组分A和活性组分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、或者单独依次使用,均呈现出显著的防病效果。

[0021] 根据农作物病害的发生程度,本发明组合物在农作物种植区域的使用浓度为5-1500mg/L(有效成分含量,下同),优选50-500mg/L。

[0022] 本发明的杀真菌组合物可加工成直接使用或兑水后使用的水性或油性的悬浮液、粉末、颗粒物等多种剂型。上述各种制剂均可用已知方式配制。例如将活性组分与溶剂和/或载体混合而制备,若需要,可加入乳化剂、分散剂、湿润剂等助剂,以及表面活性剂。

[0023] 合适的溶剂或助剂主要为水、苯、二甲苯、甲苯、烷基苯、脂肪族烃、醇类、酯类、酮类,还有植物油和甲基化纤维素。同时,不同液体的混合物也是适用的。

[0024] 合适的表面活性剂为木质素磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、二丁基萘磺酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐、烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、脂肪醇硫酸盐等。

[0025] 合适的湿润剂为月桂醇硫酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸钠、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯基醚等。

[0026] 本发明组合物可制成含有0.1-95%(重量)活性组分的制剂,优选含有5-80%(重量)活性组分的制剂。这些制剂包括液体制剂和固体制剂,如可分散液剂(DC)、乳油(EC)、水乳剂(EW)、悬浮剂(SC)、水分散粒剂(WG)、可湿性粉剂(WP)等常见的农药剂型。

[0027] 部分制剂的制备实例列举如下,其中所述的活性组分即为本发明的杀真菌组合物中的啉菌恶唑A与吡唑酰胺类杀菌剂B,A、B两种活性组分之间的适宜配比如前所述。

[0028] 悬浮剂(SC)

[0029] 在搅拌的球磨机中,将20份活性组分粉碎并加入分散剂、湿润剂和水或有机溶剂,得到细碎活性组分水(油)悬浮剂。用水稀释得到悬浮液,用于茎叶喷雾或土壤浇灌。

[0030] 水分散粒剂(WG)

[0031] 将50份活性组分细碎研磨并加入分散剂和湿润剂,借助挤出机、喷雾塔、流化床,制成水分散性或水溶性颗粒剂。用水稀释得到分散体或溶液,用于茎叶喷雾或土壤浇灌。

[0032] 可湿性粉剂(WP)

[0033] 将75份活性组分在转子-定子研磨机中研磨并加入分散剂、湿润剂和硅胶,制成粉末状制剂。用水稀释得到分散体或溶液,用于茎叶喷雾或土壤浇灌。

[0034] 本发明所具有的优点:

[0035] 本发明的杀真菌组合物具有很好的协同增效作用,明显提高对农作物病害的防治效果。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,延长药剂的使用寿命,并在农业生产上,为人们提供一种科学合理的,防治对象互补的组合物产品,达到降低成本,省工省时的目的。

具体实施方式

[0036] 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活性为啉菌恶唑A与氟唑菌酰胺B1、氟唑菌苯胺B2、联苯吡菌胺B3、氟唑环菌胺B4或苯并烯氟菌唑B5;同时各物质均可在市面购得。

[0037] 测试方法及评价方法如下:

[0038] 将活性组分A和B化合物样品分别用丙酮溶解(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,或用含有0.1%吐温80的水直接稀释,配制成所需

浓度待测液,而后分别将配置好的所需浓度的活性组分A和B待测液按设定比例混合配制成杀真菌组合物的待测液。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态植物接种后放在气候室中培养。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):

$$[0039] \quad W=(1-\alpha/\beta) \times 100$$

[0040] 式中:

[0041] α :处理作物的真菌侵染百分数;

[0042] β :未处理(空白对照)作物的真菌侵染百分数;

[0043] 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。

[0044] 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。

$$[0045] \quad E=X+Y-XY/100$$

[0046] 式中:

[0047] 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;

[0048] 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;

[0049] 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。

[0050] 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 防治番茄叶霉病试验

[0052] 将品种为“L402”的盆栽5叶期番茄苗分别用活性组分A、活性组分B和杀真菌组合物的水溶液(浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将番茄叶霉病菌孢子悬浮液接种在番茄叶片上,然后置于温度为 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 和相对湿度为 $90 \pm 5\%$ 的气候室中培养,24小时后移至温室正常管理,10天后测定叶片上病菌侵染的程度。各单独的活性组分及本发明组合物番茄叶霉病的活性数据结果见表1和表2。组合物互作关系分析采用前面所述的Colby公式。

[0053] 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。

[0054] 表1 单独活性组分的活性

[0055]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg/L)	观察效力 (%)
1	对照 (未处理)	(侵染率: 71.67%)	
2	啶菌恶唑 A	20	62.79
		10	46.05
		2	26.98
		0.4	16.28
		0.2	13.03
3	氟唑菌酰胺 B1	2	39.07
4	氟唑菌苯胺 B2	2	37.21
5	联苯吡菌胺 B3	2	26.52
6	氟唑环菌胺 B4	2	33.49
7	苯并烯氟菌唑 B5	2	30.70

[0056] 表2 本发明组合物的活性

[0057]

试验号	组合物	浓度(mg/L)	配比	观察效力(%)	计算效力(%)
8	啶菌恶唑 A+氟唑菌酰胺 B1	22	10:1	85.12	77.33
		12	5:1	74.42	67.13
		4	1:1	64.65	55.51
		2.4	1:5	56.28	48.99
		2.2	1:10	51.17	47.01
9	啶菌恶唑 A+氟唑菌苯胺 B2	22	10:1	84.19	76.64
		12	5:1	72.09	66.12
		4	1:1	63.72	54.15
		2.4	1:5	56.75	47.43
		2.2	1:10	50.23	45.39
10	啶菌恶唑 A+联苯吡菌胺 B3	22	10:1	79.54	72.66
		12	5:1	67.44	60.36
		4	1:1	52.10	46.35
		2.4	1:5	45.58	38.48
		2.2	1:10	43.72	36.09
11	啶菌恶唑 A+氟唑菌苯胺 B4	22	10:1	84.65	75.25

[0058]

		12	5:1	72.09	64.12
		4	1:1	59.54	51.43
		2.4	1:5	51.63	44.32
		2.2	1:10	48.37	42.15
12	啶菌恶唑 A+苯并烯氟菌唑 B5	22	10:1	84.19	74.22
		12	5:1	72.56	62.61
		4	1:1	58.61	49.40
		2.4	1:5	49.77	41.98
		2.2	1:10	46.98	39.73

[0059] 实施例2 防治黄瓜灰霉病试验

[0060] 将品种为“新泰密刺”的盆栽2叶期黄瓜苗分别用活性组分A、活性组分B和杀真菌组合物的水溶液(浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将黄瓜灰霉菌孢子悬浮液接种在黄瓜叶片上,然后置于温度为 $18\pm 1^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 $90\pm 5\%$ 的气候室中培养,4天后测定叶片上病菌侵染的程度。各单独的活性组分及本发明组合物黄瓜灰霉病的活性数据结果见表3和表4。组合物互作关系分析采用前面所述的Colby公式。

[0061] 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。

[0062] 表3 单独活性组分的活性

[0063]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg/L)	观察效力 (%)
13	对照 (未处理)	(侵染率: 62.22%)	
14	啶菌恶唑 A	45	78.57
		15	64.28
		5	42.86
		1.67	21.43
		0.56	7.14
15	氟唑菌酰胺 B1	5	25.00
16	氟唑菌苯胺 B2	5	21.43
17	联苯吡菌胺 B3	5	17.85
18	氟唑环菌胺 B4	5	21.43
19	苯并烯氟菌唑 B5	5	17.85

[0064] 表4 本发明组合物的活性

[0065]

试验号	组合物	浓度 (mg/L)	配比	观察效力 (%)	计算效力 (%)
20	啶菌恶唑 A + 氟唑菌酰胺 B1	50	9:1	92.86	83.93
		20	3:1	85.71	73.21
		10	1:1	64.28	57.14
		6.67	1:3	50.00	41.07
		5.56	1:9	39.28	30.35
21	啶菌恶唑 A + 氟唑菌苯胺 B2	50	9:1	91.07	83.16
		20	3:1	83.93	71.94
		10	1:1	64.28	55.10
		6.67	1:3	46.43	38.26
		5.56	1:9	35.71	27.04
22	啶菌恶唑 A + 联苯吡菌胺 B3	50	9:1	89.29	82.40
		20	3:1	78.57	70.66
		10	1:1	57.14	53.06
		6.67	1:3	42.86	35.45
		5.56	1:9	28.57	23.72
23	啶菌恶唑 A + 氟唑环菌胺 B4	50	9:1	91.07	83.16

[0066]

		20	3:1	82.14	71.94
		10	1:1	64.28	55.10
		6.67	1:3	50.00	38.26
		5.56	1:9	39.28	27.04
		24	啶菌恶唑 A + 苯并烯氟菌唑 B5	50	9:1
20	3:1			76.78	70.66
10	1:1			60.71	53.06
6.67	1:3			46.43	35.45
5.56	1:9			35.71	23.72

[0067] 实施例3 防治水稻纹枯病病试验

[0068] 将品种为“辽粳10”的盆栽2叶期水稻苗分别用活性组分A、活性组分B和杀真菌组合物的水溶液(浓度如下所述)喷雾处理,24小时后,将水稻纹枯病菌菌丝块接种在稻苗基部,然后置于温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 和相对湿度为 $70 \pm 5\%$ 的气候室中培养,7天后测定叶鞘上病菌侵染的程度。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结果见表5和表6。组合物互作关系分析采用前面所述的Colby公式。

[0069] 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。

[0070] 表5 单独活性组分的活性

[0071]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg/L)	观察效力 (%)
25	对照 (未处理)	(侵染率: 64.44%)	
26	啶菌恶唑 A	20	44.82
		5	27.58
		1.25	10.34
27	氟唑菌酰胺 B1	5	55.17
28	氟唑菌苯胺 B2	5	58.62
29	联苯吡菌胺 B3	5	43.10
30	氟唑环菌胺 B4	5	56.89

[0072] 表6 本发明组合物的活性

[0073]

试验号	组合物	浓度(mg/L)	配比	观察效力(%)	计算效力(%)
31	啶菌恶唑 A+氟唑菌酰胺 B1	25	4:1	90.52	75.26
		10	1:1	81.03	67.53
		6.25	1:4	68.96	59.80
32	啶菌恶唑 A+氟唑菌苯胺 B2	25	4:1	95.69	77.17
		10	1:1	87.93	70.03
		6.25	1:4	74.14	62.90
33	啶菌恶唑 A+联苯吡菌胺 B3	25	4:1	84.48	68.60
		10	1:1	70.69	58.79
		6.25	1:4	59.77	48.98
34	啶菌恶唑 A+氟唑环菌胺 B4	25	4:1	93.97	76.21
		10	1:1	82.76	68.78
		6.25	1:4	72.41	61.35

[0074] 实施例4 防治桃褐腐病试验

[0075] 本试验采用孢子萌发法,即按设计浓度,取活性组分A、活性组分B和杀真菌组合物的低浓度药液分别与孢子悬浮液混合,分别得到药剂—孢子悬液,并加入96孔培养板中,然后置于培养箱中培养($21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$),4小时后进行调查。根据下式得到组合物和各单独的活性组分的孢子萌发抑制率。各单独活性组分及本发明组合物防治桃褐腐病菌的活性数据结果见表7和表8。组合物互作关系分析采用前面所述的Colby公式。

[0076] 孢子萌发抑制率 = $\frac{\text{空白对照萌发率} - \text{处理萌发率}}{\text{空白对照萌发率}} \times 100\%$

[0077] 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。

[0078] 表7 单独活性组分的活性

[0079]

试验号	活性组分	活性组分浓度 (mg/L)	观察效力 (%)
35	对照 (未处理)	(孢子萌发率: 90.67%)	
36	啶菌恶唑 A	0.4	71.49
		0.1	47.55
		0.025	11.47
37	氟唑菌酰胺 B1	0.1	19.52
38	氟唑菌苯胺 B2	0.1	18.22
39	联苯吡菌胺 B3	0.1	14.47

[0080] 表8 本发明组合物的活性

[0081]

试验号	组合物	浓度(mg/L)	配比	观察效力(%)	计算效力(%)
40	啶菌恶唑 A+氟唑菌酰胺 B1	0.5	4:1	87.66	77.05
		0.2	1:1	66.99	57.79
		0.125	1:4	38.15	28.75
41	啶菌恶唑 A+氟唑菌苯胺 B2	0.5	4:1	88.75	76.68
		0.2	1:1	70.34	57.11
		0.125	1:4	43.73	27.60
42	啶菌恶唑 A+联苯吡菌胺 B3	0.5	4:1	82.63	75.70
		0.2	1:1	61.97	55.30
		0.125	1:4	33.83	24.54