



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101779636 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200910225147. X

(22) 申请日 2009. 11. 25

(73) 专利权人 深圳诺普信农化股份有限公司

地址 518102 广东省深圳市宝安区西乡水库
路 113 号

(72) 发明人 郭东岳 张承来 曹明章 舒琼
孔建

(51) Int. Cl.

A01N 43/653 (2006. 01)

A01N 37/36 (2006. 01)

A01P 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2009057320 A, 2009. 03. 19,

CN 101406194 A, 2009. 04. 15,

CN 101237777 A, 2008. 08. 06,

CN 101416632 A, 2009. 04. 29,

审查员 曲天竹

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种含四氟醚唑的杀菌组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种杀菌组合物。该杀菌组合物含有活性组分四氟醚唑与烯炔菌酯,其中四氟醚唑与烯炔菌酯的重量比为 70 : 1 ~ 1 : 70,活性组分总重量百分含量为 1 ~ 80%,其余为农药中允许使用和可以接受的辅助成分。该杀菌组合物可用于防治卵菌、子囊菌、担子菌、半知菌等引起的多种禾谷类、瓜果和蔬菜作物病害,具有增效、延缓抗药性、降低成本、扩大防治谱等重要作用。

1. 一种杀菌组合物,其特征在于:活性组分为四氟醚唑与烯肟菌酯,四氟醚唑与烯肟菌酯的重量比为 70 : 1 ~ 1 : 70。

2. 根据权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于:活性组分四氟醚唑与烯肟菌酯的重量比为 20 : 1 ~ 1 : 20。

3. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的杀菌组合物,其特征在于:组合物中两种活性组分总重量百分含量为 1 ~ 80%。

4. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的杀菌组合物,其特征在于:组合物中两种活性组分总重量百分含量为 1 ~ 50%。

5. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的杀菌组合物,其特征在于:组合物的剂型是可湿性粉剂、悬浮剂、水分散粒剂、水乳剂和微乳剂。

6. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的杀菌组合物应用于防治禾谷类、果树及蔬菜病害的用途。

一种含四氟醚唑的杀菌组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种杀菌组合物,尤其是一种含有四氟醚唑的二元复配杀菌组合物。

背景技术

[0002] 四氟醚唑(tetraconazole),又名氟醚唑,为三唑类杀菌剂,是甾醇脱甲基化抑制剂,具有内吸传导作用,有很好的保护和治疗活性。该药剂在禾谷类作物、果树、蔬菜以及观赏植物上均有应用,可以防治小麦白粉病、小麦散黑穗病、小麦锈病、小麦腥黑穗病、小麦颖枯病、大麦云纹病、大麦散黑穗病、大麦纹枯病、玉米丝黑穗病、高粱丝黑穗病、瓜果白粉病、香蕉叶斑病、苹果斑点落叶病、梨黑星病和葡萄白粉病等。

[0003] 在植物病害防治的实际过程中,常见的问题是长期施用单剂导致病菌抗药性的产生。通过将四氟醚唑与其它有效成分进行复配,是避免抗性病菌产生的有效办法。不同有效成分之间复配,根据实际应用的效果,来判断复配是增效还是拮抗。复配增效好的配方,可大幅提高实际防治效果,降低农药的使用量,从而延缓病菌抗性的产生速度。

[0004] 有鉴于此,开发含四氟醚唑的增效组合物具有重要的实际应用价值。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高效、安全、环保的杀菌组合物以满足农业生产的需要,组合物中所包含的活性组分互相有增效作用,能提高防效并有益于延缓病菌抗药性的产生。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种杀菌组合物,其特征在于以四氟醚唑与烯炔菌酯为活性组分,四氟醚唑与烯炔菌酯的重量比为 70 : 1 ~ 1 : 70,组合物中两种活性组分总重量百分含量为 1 ~ 80%,其余为农药中允许使用和可以接受的辅助成分。

[0008] 所述烯炔菌酯是一种甲氧丙烯酸酯类杀菌剂,它可抑制真菌线粒体的呼吸,通过细胞色素 bc₁ 复合体的 Q₀ 部位的结合抑制线粒体的电位传递,从而破坏病菌能量合成起到杀菌作用。它具有保护、治疗、铲除、渗透、内吸多重功效。

[0009] 作为本发明的一种改进,组合物中活性组分四氟醚唑与烯炔菌酯较好的重量比为 20 : 1 ~ 1 : 20,组合物中两种活性组分总重量百分含量为 1 ~ 50%。

[0010] 本发明的农药组合物可以用已知的方法制备成适合农业使用的任何一种剂型,比较好的剂型为可湿性粉剂、悬浮剂、水分散粒剂、水乳剂和微乳剂。

[0011] 本发明的组合物中使用的助剂包括溶剂、分散剂、乳化剂、稳定剂、防冻剂、增稠剂等及其它有益于有效成分在制剂中稳定和药效发挥的已知物质,都是农药制剂中常用或允许使用的各种成分,并无特别限定,具体成分和用量根据配方要求通过简单试验确定。

[0012] 本发明杀菌组合物可以防治禾谷类、各种瓜果、蔬菜等作物由卵菌、子囊菌、担子菌、半知菌等病原真菌引起的多种病害,特别是防治水稻、小麦、辣椒、苹果、香蕉、芒果、黄瓜、番茄等作物病害,如小麦白粉病、苹果锈病、番茄叶霉病、芒果炭疽病、黄瓜白粉病、香蕉

黑星病、柑橘疮痂病、花生叶斑病等。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0014] 1、增效作用显著。混合后的组合物由于增加了对靶标真菌的作用位点,杀菌效果相比单剂明显提高。

[0015] 2、药效提高后,有效成分的施用量和用药次数减少,降低了用药成本,减少了对环境的污染。

[0016] 3、有利于抗性治理。组合物中两有效成分的作用机理完全不同,降低了对病菌的单一选择压力,无交互抗药性,因此可避免和延缓病菌抗药性的产生。

[0017] 4、扩大杀菌谱。由于两种有效成分的杀菌谱有差异,所以组合物在多种病害混发时可以起到一药兼治的效果。

具体实施方式

[0018] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,本发明用以下具体实施例进行说明,但本发明绝非限于这些例子。以下所述仅为本发明较好的实施例,仅仅用以解释本发明,并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

[0019] 本发明杀菌组合物的制剂实施例:

[0020] 1、可湿性粉剂实施例

[0021] 将农药活性组分四氟醚唑与烯炔菌酯、助剂、填料按比例混合经气流粉碎后再混合制得可湿性粉剂。主要设备:混合机、气流粉碎机。

[0022] 实施例 1 :80%四氟醚唑·烯炔菌酯可湿性粉剂

[0023] 94%四氟醚唑(活性组分) 31.91g

[0024] 90%烯炔菌酯(活性组分) 55.56g

[0025] 木质素磺酸钠(分散剂) 5g

[0026] 十二烷基硫酸钠(湿润剂) 5g

[0027] 硅藻土 2.53g

[0028] 实施例 2 :35.5%四氟醚唑·烯炔菌酯可湿性粉剂

[0029] 94%四氟醚唑(活性组分) 37.23g

[0030] 90%烯炔菌酯(活性组分) 0.56g

[0031] 木质素磺酸钠(分散剂) 5g

[0032] 茶枯粉(分散剂) 5g

[0033] 拉开粉(湿润剂) 1g

[0034] 白炭黑(填料) 1g

[0035] 凹凸棒土(填料) 50.21g

[0036] 2、悬浮剂实施例

[0037] 按配方比例,将农药活性组分四氟醚唑与烯炔菌酯、表面活性剂、增稠剂、成膜剂、载体或填料和部分水混合后,经过高速剪切,湿法砂磨,制成半成品,分析后补水混合均匀过滤即获得成品。

[0038]	实施例 3 :35.5%四氟醚唑·烯肟菌酯悬浮剂	
[0039]	94%四氟醚唑(活性组分)	0.53g
[0040]	90%烯肟菌酯(活性组分)	38.89g
[0041]	甲基萘磺酸钠甲醛缩合物(润湿剂)	10g
[0042]	黄原胶(增稠剂)	2g
[0043]	膨润土(填料)	1g
[0044]	丙三醇(抗冻剂)	5g
[0045]	水	42.58g
[0046]	实施例 4 :11%四氟醚唑·烯肟菌酯悬浮剂	
[0047]	94%四氟醚唑(活性组分)	10.64g
[0048]	90%烯肟菌酯(活性组分)	1.11g
[0049]	木质素磺酸钠(分散剂)	1g
[0050]	硅酸铝镁(增稠剂)	1g
[0051]	乙二醇(防冻剂)	5g
[0052]	白炭黑(填料)	2g
[0053]	膨润土(填料)	2g
[0054]	水	77.25g
[0055]	3、水分散性粒剂实施例	
[0056]	将农药活性组分四氟醚唑与烯肟菌酯、助剂和填料按比例混合,经气流粉碎,然后加 15-20%的水,经捏合、造粒、干燥、筛分制得水分散粒剂产品。主要设备:混合机、气流粉碎机、捏合机、挤压造粒机、干燥设备(烘房或流化床)。	
[0057]	实施例 5 :50%四氟醚唑·烯肟菌酯水分散粒剂	
[0058]	94%四氟醚唑(活性组分)	10.64g
[0059]	90%烯肟菌酯(活性组分)	44.44g
[0060]	木质素磺酸钠(分散剂)	5g
[0061]	茶枯粉(分散剂)	2g
[0062]	十二烷基硫酸钠(湿润剂)	2g
[0063]	膨润土	35.92g
[0064]	实施例 6 :10.5%四氟醚唑·烯肟菌酯水分散粒剂	
[0065]	94%四氟醚唑(活性组分)	0.53g
[0066]	90%烯肟菌酯(活性组分)	11.11g
[0067]	木质素磺酸钠(分散剂)	5g
[0068]	甲基萘磺酸钠甲醛缩合物(分散剂)	15g
[0069]	十二烷基硫酸钠(分散剂)	5g
[0070]	海藻酸钠(填料)	5g
[0071]	陶土	63.36g

[0072] 4、微乳剂、水乳剂实施例

[0073] 按各组分分配比,将四氟醚唑与烯肟菌酯活性组分溶解在溶剂和助溶剂中,加入表面活性剂,混合均匀制得油相。将水溶性组分和水混合制得水相,再将油相加入水相中或水

相加入油相中,边加边搅拌,制得微乳剂或水乳剂。

[0074]	实施例 7 :21%四氟醚唑·烯肟菌酯水乳剂	
[0075]	94%四氟醚唑(活性组分)	21.28g
[0076]	90%烯肟菌酯(活性组分)	1.11g
[0077]	DMF(溶剂)	5g
[0078]	环己醇(溶剂)	10g
[0079]	甘油(防冻剂)	5g
[0080]	苯乙基酚聚氧乙烯醚(乳化剂)	10g
[0081]	十二烷基苯磺酸钙(湿润剂)	5g
[0082]	水	42.61g
[0083]	实施例 8 :1%四氟醚唑·烯肟菌酯微乳剂	
[0084]	94%四氟醚唑(活性组分)	0.53g
[0085]	90%烯肟菌酯(活性组分)	0.56g
[0086]	DMF(溶剂)	10g
[0087]	二甲苯(溶剂)	10g
[0088]	丙二醇(助溶剂)	5g
[0089]	蓖麻油聚氧乙烯醚(乳化剂)	10g
[0090]	十二烷基苯磺酸钙(湿润剂)	5g
[0091]	水	58.91g

[0092] 室内生测应用实施例:

[0093] 1、四氟醚唑与烯肟菌酯复配对黄瓜白粉病室内毒力测定

[0094] 试验对象:采自田间的黄瓜白粉病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)

[0095] 试验方法:参照《中华人民共和国农业行业标准 NY/T 1156.11-2008》盆栽法。选取长势基本一致的 2 片真叶期盆栽黄瓜苗作为实验材料,每个处理选用 5 盆,编号供试。取采自田间的黄瓜白粉病病叶,在黄瓜苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,接种 24h 后进行药剂处理,试验药剂参见表 1。用 Potter 喷雾塔在 50PSI 压力下喷雾,每盆 5mL。以喷施等量清水的处理为空白对照。喷雾后将黄瓜苗放入温室中培养。7d 后按照黄瓜白粉病的发病分级标准调查全部叶片并记载统计、计算病情指数和防治效果。

[0096]

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级叶片发病数} \times \text{该级代表值})}{\text{调查总叶片数} \times \text{最高级代表值}} \times 100$$

[0097]

$$\text{防治效果}(\%) = \frac{\text{对照病情指数} - \text{处理病情指数}}{\text{对照病情指数}} \times 100$$

[0098] 将防治效果换算成几率值(y),药液浓度(mg/L)转换成对数值(x),以最小二乘法计算毒力方程和抑制中浓度 EC₅₀,依孙云沛法计算药剂的毒力指数及共毒系数(CTC)。

[0099] 实测毒力指数(ATI) = (标准药剂 EC₅₀/供试药剂 EC₅₀) × 100

[0100] 理论毒力指数 (TTI) = A 药剂毒力指数 × 混剂中 A 的百分含量 + B 药剂毒力指数 × 混剂中 B 的百分含量

[0101] 共毒系数 (CTC) = [混剂实测毒力指数 (ATI) / 混剂理论毒力指数 (TTI)] × 100

[0102] CTC ≤ 80, 组合物表现为拮抗作用, 80 < CTC < 120, 组合物表现为相加作用, CTC ≥ 120, 组合物表现为增效作用。

[0103] 表 1 测定结果表明, 四氟醚唑与烯肟菌酯在配比 70 : 1 ~ 1 : 70 之间, 对黄瓜白粉病菌具有增效作用, 尤其在 20 : 1 ~ 1 : 20 之间, 增效作用更明显, 共毒系数在 200 以上。

[0104] 表 1 四氟醚唑与烯肟菌酯复配对黄瓜白粉病菌的室内毒力测定结果

[0105]

处理	EC ₅₀ (mg/L)	ATI	TTI	共毒系数 CTC
四氟醚唑	8.56	100.0	-	-
烯肟菌酯	9.38	91.26	-	-
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 70	6.89	124.24	91.38	135.96
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 40	6.04	141.72	91.47	154.94
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 20	4.51	189.80	91.67	207.04
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 5	3.57	239.78	92.71	258.62
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 1	3.98	215.08	95.63	224.91
四氟醚唑 5 : 烯肟菌酯 1	3.96	216.16	98.54	219.36
四氟醚唑 20 : 烯肟菌酯 1	4.15	206.27	99.58	207.13
四氟醚唑 40 : 烯肟菌酯 1	5.87	145.83	99.79	146.14
四氟醚唑 70 : 烯肟菌酯 1	6.33	135.23	99.88	135.40

[0106] 2、四氟醚唑与烯肟菌酯复配对芒果炭疽病室内毒力测定。

[0107] 试验对象: 芒果炭疽病菌 (*Colletotrichum gloeosporioides*), 采自田间并经三次纯化分离。

[0108] 试验方法: 参照《中华人民共和国农业行业标准 NY/T 1156.2-2006》菌丝生长速率法。将芒果炭疽病菌用 PDA 培养基培养, 待菌落刚长满培养皿时, 用内径为 7mm 的打孔器从边缘打孔, 打成的菌丝块用作接种体。分别取用灭菌水配好的药液 5mL 与定量的 75mL 灭菌培养基混合均匀, 制成 4 个含药平板, 以等量无菌水与培养基混合为对照。将菌丝块倒置接于平板中央, 并于 28℃ 培养箱内培养。7d 后, 用十字交叉法测量菌落直径, 计算各处理菌落净生长量、菌丝生长抑制率。

[0109] 菌落净生长量 (mm) = 测量菌落直径 - 7

[0110] 菌丝生长抑制率(%) = [(对照组菌落净生长量 - 处理组菌落净生长量) / 对照组菌落净生长量] × 100

[0111] 将菌丝生长抑制率换算成几率值(y), 药液浓度(mg/L) 转换成对数值(x), 以最小二乘法计算毒力方程和抑制中浓度 EC_{50} , 依孙云沛法计算药剂的毒力指数及共毒系数(CTC)。

[0112] 表 2 测定结果表明, 四氟醚唑与烯肟菌酯在配比 1 : 70 ~ 70 : 1 之间, 对芒果炭疽病菌具有明显的增效作用, 尤其在 1 : 20 ~ 20 : 1 之间, 增效作用更明显, 共毒系数在 200 以上。

[0113] 表 2 四氟醚唑与烯肟菌酯复配对芒果炭疽病菌的室内毒力测定结果

[0114]

处理	EC_{50} (mg/L)	ATI	TTI	共毒系数 CTC
四氟醚唑	8.07	100.0	-	-
烯肟菌酯	9.18	18.84	-	-
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 70	6.75	119.56	88.08	135.74
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 40	6.27	128.71	88.20	145.92
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 20	4.47	180.54	88.48	204.03
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 5	3.41	236.66	89.92	263.18
四氟醚唑 1 : 烯肟菌酯 1	3.71	217.52	93.95	231.52
四氟醚唑 5 : 烯肟菌酯 1	3.85	209.61	97.98	213.92
四氟醚唑 20 : 烯肟菌酯 1	4.03	200.25	99.42	201.41
四氟醚唑 40 : 烯肟菌酯 1	5.24	154.01	99.71	154.46
四氟醚唑 70 : 烯肟菌酯 1	6.28	128.50	99.83	128.72

[0115] 田间药效应用实施例 :

[0116] 四氟醚唑与烯肟菌酯复配对防治黄瓜白粉病的田间试验。

[0117] (1) 试验处理 : 本试验药剂处理及用量见表 3, 对照药剂分别是市售农药 4% 四氟醚唑水乳剂和 25% 烯肟菌酯乳油, 另设清水对照。

[0118] (2) 试验方法 : 试验选择在历年白粉病比较严重的黄瓜种植地块中进行, 各处理的黄瓜长势、其它农药及肥水管理等条件基本一致。于黄瓜白粉病发生初期进行第一次施药, 以后每隔 7 天喷施一次, 共喷施 3 次。在药前和第 3 次施药后 10 天调查白粉病发病情况, 每处理四个小区重复, 每小区调查 2 株, 每株调查全部叶片。计算病情指数及防效。

[0119]

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级叶片发病数} \times \text{该级代表值})}{\text{调查总叶片数} \times \text{最高级代表值}} \times 100$$

[0120]

$$\text{防治效果}(\%) = \left(1 - \frac{\text{对照药前病指} \times \text{处理药后病指}}{\text{对照药后病指} \times \text{处理药前病指}} \right) \times 100$$

[0121] (3) 试验结果如下：

[0122] 由田间药效试验结果(表3)可以看出：四氟醚唑或烯肟菌酯单剂对黄瓜白粉病的防效分别为81.10%、78.15%，而本发明实施例杀菌组合物在防效有显著提高，最低防效为86.04%，最高达到了96.28%，特别是四氟醚唑与烯肟菌酯重量比为20：1～1：20(实施例1、4、5、6、7、8)时，防效提升尤为明显，对黄瓜白粉病防效达到了93%以上，因此，从田间药效试验来看，四氟醚唑与烯肟菌酯复配对黄瓜白粉病防治效果好，具有协同增效作用。

[0123] 表3 四氟醚唑与烯肟菌酯复配对黄瓜白粉病的田间试验结果

[0124]

供试药剂	用药量 (g·a.i./ha)	药前病情指数	第3次药后10天病情指数	防效(%)
4%四氟醚唑 EW	50	1.2	6.7	81.10
25%烯肟菌 酯EC	120	1.1	7.1	78.15
实施例1	40	1.3	2.3	94.01
实施例2	45	0.8	3.3	86.04
实施例3	100	0.9	3.6	86.46
实施例4	37	1.3	2.2	94.27
实施例5	60	1.0	1.1	96.28
实施例6	85	1.3	2.3	94.01
实施例7	35	1.1	2.1	93.54
实施例8	39	1.2	1.7	95.21
CK	-	1.1	32.5	-