

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102885046 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201210352586. 9

(22) 申请日 2012. 09. 21

(71) 申请人 吉林省八达农药有限公司

地址 130600 吉林省四平市南崴子镇

(72) 发明人 孙永吉 张荣宝 程云鹏

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任

公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

A01N 43/16(2006. 01)

A01N 37/50(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

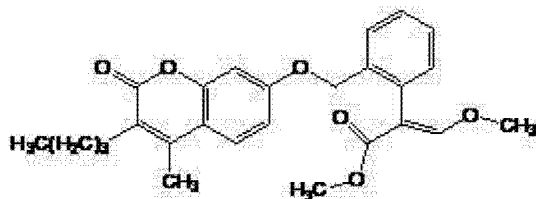
一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物

(57) 摘要

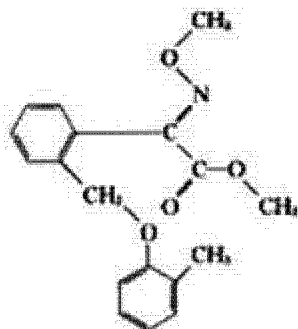
本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,组分丁香菌酯和醚菌酯的重量比为1:50~50:1。将甲氧基丙烯酸酯类创制杀菌剂丁香菌酯与同类杀剂醚菌酯具有不同杀菌谱的杀菌剂相混合,减弱了病原真菌对丁香菌酯产生抗性,避免了因此而导致的药效降低。由于杀菌剂的协同增效作用,使本发明的杀菌组合物对病害的防效有显著提高。本发明的杀菌组合物观察到的杀菌效率均高于使用 Colby 公式计算的杀菌效率预期的效率,平均高于 33%。本发明的杀菌组合物察到的杀菌效率分别平均比丁香菌酯高 48.06%,比醚菌酯高 45.75%。制成常规农药制剂,用于防治果树、谷物多种有害真菌,效果良好。

1. 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,其特征在于,含有活性组分 A、B,组分 A 为丁香菌酯,组分 B 为醚菌酯,A 与 B 的重量比为 1:50~50:1;

丁香菌酯结构式如下:



醚菌酯的结构式如下:



。

2. 按照权利要求 1 所述的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,其特征在于, A 与 B 的重量比为 1:20~20:1。

3. 按照权利要求 1 所述的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,其特征在于, A 与 B 的重量比为 1:10~10:1。

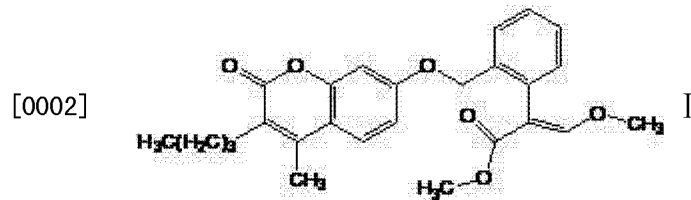
4. 按照权利要求 1 所述的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,其特征在于, A 与 B 的重量比为 1:1。

一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物

技术领域

[0001] 本发明属于农用化学杀菌剂领域,具体地涉及一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物。

背景技术



式 I 化合物的中文通用名为丁香菌酯,化学名称:*(E)*-methyl 2-(2-((3-butyl-4-methyl-1,2-oxo-2*H*-chromen-7-yl)oxy)methyl)phenyl)-3-methoxyacrylate

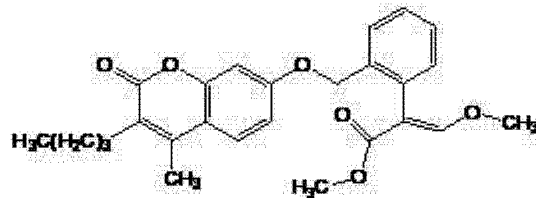
(E)-2-(2-((3-丁基-4-甲基-香豆素-7-基氧基)甲基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯,是一种高效广谱的农用杀菌剂。对苹果树腐烂病、稻瘟病、小麦赤霉病、小麦白粉病、等病原菌具有很高的抑菌活性,(中国专利申请号 200480020125.5)。但是,丁香菌酯为甲氧基丙烯酸酯类化合物,作用机理单一,田间应用上长期重复使用在很多情况下可能导致真菌菌株产生选择性,所述菌株对丁香菌酯形成适应的抗性,导致丁香菌酯对这些真菌防效降低甚至无效,造成病害扩大蔓延,作物减产,农药浪费。

发明内容

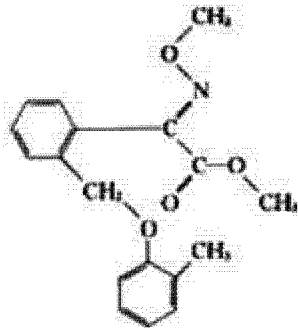
[0003] 本发明目的在于提供一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,是通过丁香菌酯和醚菌酯形成复合型的农药组合物。本发明组合物是一种具有杀菌活性协同增效作用、扩大杀菌谱,致病菌难以产生抗药性的新型农用杀菌剂组合物,从而避免丁香菌酯单剂使用时病菌对药剂产生适应性的变异、使药剂的防效降低甚至无效的弊端。

[0004] 本发明目的在于提供一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,含有活性组分 A、B,组分 A 为丁香菌酯,组分 B 为醚菌酯,A 与 B 的重量比为 1:50~50:1;较优选的组分 A 与 B 的重量比为 1:20~20:1;进一步优选的 A 与 B 的重量比为 1:10~10:1。

[0005] 丁香菌酯结构式如下:



醚菌酯(kresoxim-methyl),化学名称(为:*(E)*-2-甲氧亚氨基-[2-(邻甲基苯氧基甲基)苯基]乙酸甲酯,结构式如下:



[0006] 醚菌酯为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂，是一种高效、广谱、新型杀菌剂。对草莓白粉病、甜瓜白粉病、黄瓜白粉病、梨黑星病等病害具有良好的防效。醚菌酯不仅具有广谱的杀菌活性，同时兼具有良好的保护和治疗作用。与其它常用的杀菌剂无交互抗性，且比常规杀菌剂持效期长。具有高度的选择性，对作物、人畜及有益生物安全，对环境基本无污染。

上述杀菌剂在化工部农药信息总站出版的《国外农药品种手册》或《世界农药大全—杀菌剂卷》中有介绍。

[0007] 本发明的杀菌组合物按常规方法制备，按上述比例取 A、B 两种活性组分，混合—搅拌—剪切—研磨达到 200 目即成。

[0008] 丁香菌酯、醚菌酯属于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂，结构新颖、作用方式独特，但单独使用，致病菌容易产生适应的抗性；以上药剂虽然属于同一类药剂，但具备不同的结构类型和作用机制，二者复配可以在更大程度上减弱病原物抗药性产生，实验证明本发明组合物中两种不同种类杀菌剂，扩大了杀菌谱，同时对病害的防治形成显著协同增效作用。

[0009] 本发明组合物可以制成常规农药制剂如可湿性粉剂、颗粒剂、水分散粒剂、悬浮剂、水乳剂等。这些制剂可以用已知的方式制备。例如通过将活性化合物与溶剂和 / 或载体混合，如果需要，采用乳化剂和分散剂来填充，如果用水作稀释剂，也可以用其它的有机溶剂作助溶剂。根据制剂类型的不同，制剂中含有本发明组合物重量百分数为 0.1~95%，较优选的为 5-20%。

[0010] 本发明组合物悬浮剂制备方法：按配方取本发明的杀菌组合物、消泡剂、乳化剂、黄原胶、乙二醇和水混合在一起，搅拌 15 分钟，剪切 15 分钟，再保持 30℃ 在砂磨机中研磨 150 分钟以上至有效成分粒径小于 3μm 即得。

[0011] 本发明组合物可湿性粉剂制备方法：按配方取本发明的杀菌组合物、湿润剂（十二烷基磺酸钠或类似的物质）、木钠（木质素磺酸钠或同类物质）、NNO（萘磺酸盐甲醛缩合物）、白炭黑和硅藻土（或其它填料）将各种物料依次加入犁刀混合机中，混合均匀，再用气流粉碎机进行粉碎，至有效成分粒径小于 45μm 即得。

[0012] 本发明组合物水分散粒剂制备方法：按配方取本发明的杀菌组合物、湿润剂（十二烷基磺酸钠或类似的物质）、BX（二丁基磺酸钠）、聚乙烯醇（或具有相同性质的其它粘附剂）、白炭黑和硅藻土（或其它填料），将配方中各组分在犁刀混合混合机中混合均匀，经超微气流粉碎机粉碎成粉体，得到 800 目-1000 目的细粉，将所得细粉与黏合剂（黄原胶或其它黏合剂）的水溶液加入混合器中混合均匀，用挤压造粒机进行造粒，在 50℃-100℃ 下低温干燥，即得到该农药的水分散粒剂。

[0013] 施用形式取决与不同的病害、施用时间、气候条件等因素，不论在何种情况下，须

保证它们的分散系数尽可能均匀。

[0014] 本发明的杀菌组合物 可以按普通的方法使用,如喷雾。

[0015] 本发明组合物施用剂量,根据不同的病害、施用时间、气候条件等因素的不同,一般为 2~200mg/L,优选 20~100mg/L。

[0016] 本发明的杀菌组合物 适合于防治多种有害真菌,可以防治各种作物如果树、谷物、水稻、蔬菜、草坪、花卉及热带作物等多种植物的真菌病害。特别适合防治下列植物真菌病害:如苹果树腐烂病、稻瘟病、小麦赤霉病、小麦白粉病、等。

[0017] 使用适合的剂量防治有害真菌,其栖息地或要防治它们所侵染的植物体、种子、土壤、区域、材料或空间。组合物的施用可在有害真菌侵染之前或之后进行,重点应在侵染之前或侵染初期进行施用。

[0018] 有益效果:本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,将甲氧基丙烯酸酯类创制杀菌 剂丁香菌酯与同类杀剂醚菌酯具有不同杀菌 谱的杀菌 剂相混合,减弱了病原真菌对丁香菌酯产生抗性,避免了因此而导致的药效降低。同时,由于杀菌剂的协同增效作用,使本发明的杀菌组合物 对病害的防效有显著提高。本发明的杀菌组合物 观察到的杀菌效率均高于使用 Colby 公式计算的杀菌效率预期的效率,平均高于 33%。本发明的的农用杀菌组合物察到的杀菌效率分别平均比丁香菌酯高 48.06%,比醚菌酯高 45.75%。

[0019] 在浓度为 5.25mg/L 时,对小麦白粉病,本发明的的农用杀菌组合物察到的杀菌效率为 65.05%;丁香菌酯 100mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 27.78%;醚菌酯在浓度为 200mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 37.21%。本发明的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 34.27%,比醚菌酯高 27.84%。

[0020] 在浓度为 40mg/L 时,对稻瘟病,本发明的的农用杀菌组合物察到的杀菌效率为 73.26%;丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 10.17%;醚菌酯在浓度为 200mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 20.42%。本发明的的农用杀菌组合物察到的杀菌效率比丁香菌酯高 63.09%,比醚菌酯高 52.84%。

[0021] 在浓度为 40mg/L 时,对小麦赤霉病,本发明的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 75.36%;丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 18.30%;醚菌酯在浓度为 200mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 20.87%。本发明的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 57.06%,比醚菌酯高 54.49%。

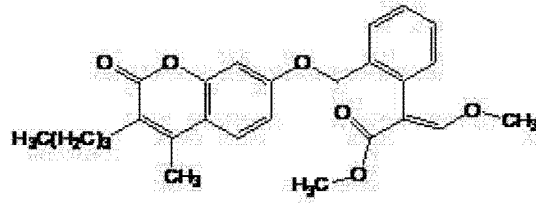
[0022] 在浓度为 40mg/L 时,对苹果树腐烂病,本发明的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 58.08%;丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 20.25%;醚菌酯在浓度为 200mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 10.24%。本发明的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 37.83%,比醚菌酯高 47.84%。

[0023] 本发明的杀菌组合物 可以制成常规农药制剂,适合于防治多种有害真菌,可以防治果树、谷物真菌病害。

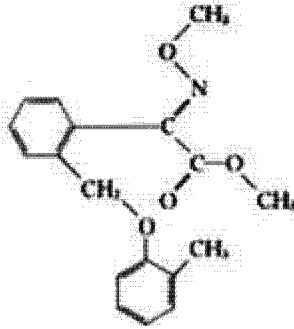
具体实施方式

[0024] 实施例 1 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物,含有活性组分 A、B,组分 A 为丁香菌酯,组分 B 为醚菌酯,A 与 B 的重量比为 1:50;

丁香菌酯结构式如下：



醚菌酯 (kresoxim-methyl), 化学名称 (为 :E)-2- 甲氧亚氨基 -[2-(邻甲基苯氧基甲基) 苯基] 乙酸甲酯, 结构式如下：



[0025] 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物按常规方法制备, 按上述比例取 A、B 两种活性组分, 混合—搅拌—剪切—研磨达到 200 目即成。

[0026] 实施例 2 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 50:1; 其余的同实施例 1。

[0027] 实施例 3 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 1:20; 其余的同实施例 1。

[0028] 实施例 4 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 1:20; 其余的同实施例 1。

[0029] 实施例 5 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 1:10; 其余的同实施例 1。

[0030] 实施例 6 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 10:1; 其余的同实施例 1。

[0031] 实施例 7 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物, 含有活性组分 A、B, 组分 A 为丁香菌酯, 组分 B 为醚菌酯, A 与 B 的重量比为 1:1; 其余的同实施例 1。

[0032] 实施例 8 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物悬浮剂, 各组分重量百分比如下：

丁香菌酯与醚菌酯在悬浮剂中的重量百分数为 30%, 丁香菌酯与醚菌酯的重量为 5:25;

有机硅消泡剂	0.2 %;
十二烷基苯磺酸钙	8 %;
黄原胶	0.1 %;
乙二醇	5%;
水	56.7%。

[0033] 将各种组分混合在一起, 搅拌 15 分钟, 剪切 15 分钟, 保持 30℃ 在砂磨机中研磨

150 分钟以上,至有效成分粒径小于 3 μ m 即得。

[0034] 实施例 9 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物悬浮剂,各组分重量百分比如下:

丁香菌酯与醚菌酯在悬浮剂中的重量百分数为 50%,丁香菌酯与醚菌酯的重量为 10 : 40 ;

十二烷基硫酸钠	0.5% ;
木质素磺酸钠	1.0% ;
NNO	0.5% ;
白炭黑	3% ;
硅藻土(或其它填料)	45%。

[0035] 将各组分依次加入犁刀混合机中,混合均匀,再用气流粉碎机进行粉碎,至有效成分粒径小于 45 μ m 即得。

[0036] 实施例 10 一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物悬浮剂,各组分重量百分比如下:

丁香菌酯与醚菌酯在悬浮剂中的重量百分数为 60%,丁香菌酯与醚菌酯的重量为 10 : 10 ;

十二烷基硫酸钠	1% ;
BX (拉开粉)	4% ;
聚乙烯醇	1% ;
白炭黑	3%
硅藻土	31%。

[0037] 将各组分在犁刀混合混合机中混合均匀,经超微气流粉碎机粉碎成粉体,得到 800 目 -1000 目的细粉;将所得细粉与黏合剂的水溶液加入混合器中混合均匀,用挤压造粒机进行造粒,在 50 $^{\circ}$ C -100 $^{\circ}$ C 下低温干燥,即得到该农药的水分散粒剂。

[0038] 本发明组合物的协同增效作用可通过下列实例说明,但是本发明决非仅限于此。

[0039] 称取适量活性化合物用丙酮溶解,用水将各化合物配制成所述浓度的溶液(溶液中丙酮含量不大于 10%)。将 0.1% (体积)的乳化剂 Tween 80 加入该溶液中,按所述配比将各活性化合物等比例混合,得到所述配比与浓度。

[0040] 通过测定叶面积侵染百分数进行评价,将这些百分数转化成为效率。使用 Abbott 公式计算效率(W):

$$W=(1-\alpha/\beta)\times 100$$

α 处理植物的真菌侵染百分数;

β 未处理(空白对照)植物的真菌侵染百分数。

[0041] 效率为“0”表示处理植物的侵染水平与未处理对照植物的侵染水平相同;效率为“100”表示处理植物未受侵染。

[0042] 组合物的预期效率使用 Colby 公式 [R. S. Colby, 杂草(Weeds)15, 20-22(1967)] 确定并与观察到的效率比较。

[0043] Colby 公式 : $E=x+y-xy/100$

E :使用浓度分别为 a 和 b 的化合物 A 和 B 的组合物时的预期效率,以未处理对照的 %

表示。

[0044] x 使用浓度为 a 的化合物 A 时的效率,以未处理对照的 % 表示;

y 使用浓度为 b 的化合物 B 时的效率,以未处理对照的 % 表示。

[0045] 应用实施例 1 -8 防治小麦白粉病室内盆栽试验

小麦品种为辽春 10 号。于温室中培养盆栽小麦幼苗至二叶期,按下表中所述药剂浓度配制组合物浓度,使用作物喷雾机进行叶片喷雾处理,以叶片上密布液滴但不滴落为度。喷雾后的作物放置通风橱内晾干,24h 后采用抖落孢子的方法接种小麦白粉病病原菌孢子 [禾本科布氏白粉菌 (*Blumeriagraminis*)],接种后放置人工气候室(温度:昼 22℃、夜 18℃,相对湿度:70%)培养 1d,然后移至温室。待空白对照充分发病后,采用目测法,调查每株小麦第一张叶片病菌侵染的发展程度,计算各活性化合物香菌酯、醚菌酯的杀菌效率和本发明组合物的杀菌效率。

表 1 丁香菌酯、醚菌酯的杀菌效率

应用实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的杀菌效率 (%)	计算的杀菌效率 (%)	观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率 (%)
1	对照 (未处理)	—	95%侵染		
2	I (丁香菌酯)	200	43.49	42.88	0.61
		100	27.78	26.87	0.91
		2	11.11	12.13	-1.02
3	II (醚菌酯)	200	37.21	36.83	0.38

应用实例	本发明的农用杀菌合物浓度 (mg/L)	观察到的杀菌率 (%)	计算的杀菌效率 (%)	观察到的杀菌效率高计算的杀菌效率 (%)
7	$I + II = 5 \text{ mg} + 0.25 \text{ mg}$ $= 5.25 \text{ mg}$ $I : II = 5 \text{ mg} : 0.25 \text{ mg}$ $= 20:1$	65.05	37.72	27.33
8	$I + II = 2.5 \text{ mg} + 0.25 \text{ mg}$ $= 2.75 \text{ mg}$ $I : II = 2.5 \text{ mg} : 0.25 \text{ mg}$ $= 10:1$	54.66	27.88	26.78

[0046] 注：* 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。表 2 中的 I、II 与表 1 同。

[0047] (1) 由表 2, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率的 26.58-27.33%。

[0048] (2) 由表 1 和表 2 对比, 在浓度为 5.25mg/L 时, 对小麦白粉病, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物察到的杀菌效率为 65.05%, 丁香菌酯 100mg/L 时, 观察到的杀菌效率仅为 27.78%, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 34.27%。

[0049] (3) 由表 1 和表 2 对比, 在浓度为 5.25 mg 时, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 65.05%, 醚菌酯在浓度为 200mg/L 时, 观察到的杀菌效率仅为 37.21%, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比醚菌酯高 27.84%。

[0050] 应用实施例 9- 15 防治稻瘟病室内盆栽试验

水稻品种为“越光”, 于温室中种植水稻幼苗至二叶期, 按照如下所述药剂浓度, 使用作物喷雾机对水稻幼苗进行叶片喷雾处理, 以叶片上密布液滴但不滴落为度。处理后的幼苗放置阴凉处将植株表面药液晾干。24h 后使用稻瘟病病原菌 (*Pyricularia grisea*) 孢子悬浮液对叶片进行接种处理, 然后将盆栽幼苗放置于人工气候室中 (温度: 24~28℃, 相对湿度: 95%) 培养 9d。待空白对照充分发病后, 采用目测法, 调查叶片上病菌侵染的发展程度, 计算各活性化合物香菌酯、醚菌酯的杀菌效率和本发明组合物的杀菌效率。

表 3 丁香菌酯、醚菌酯的杀菌效率

应用实例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的杀真效率 (%)	计算的杀真效率 % *	观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率 (%)
9	对照 (未处理)	-	80%侵染		
10	I (丁香菌酯)	200	30.65	29.55	1.1
		100	10.17	11.01	10.84
		2	5.63	5.41	0.22
11	II (醚菌酯)	200	20.42	19.37	1.05

[0051] 注:表 3 的 * 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。表 3 的 I、II 与表 1 同。

表 4 本发明组合物的杀菌效率

实施例	活性化合物组合物/浓度 (mg/L)	观察到的杀菌效率 (%)	计算的杀菌效率 (%) *	观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率 (%)
13	I + II = 20 + 1 mg = 21 mg I : II = 20mg : 1 mg = 20 : 1	63.54	42.74	20.80
14	I + II = 1 mg + 20 mg = 21 mg I : II = 1mg : 20mg = 1 : 20	69.68	26.42	43.26
15	I + II = 20 mg + 20 mg = 40 mg I : II = 20mg : 20mg = 1 : 1	73.26	52.80	20.46

[0052] 注:表 4 的 * 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。表 4 的 I、II 与表 3 同。

[0053] (1)由表 4,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率的 20.46-43.26%。

[0054] (2)由表 3 和表 4 对比,在浓度为 40mg/L 时,对防治稻瘟病,一种含有丁香菌酯与

醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 73.26%，丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时，观察到的杀菌效率仅为 10.17%，一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 63.09%。

(3) 由表 3 和表 4 对比，在浓度为 40mg/L 时，对防治稻瘟病，本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 73.26%，醚菌酯在浓度为 200mg/L 时，观察到的杀菌效率仅为 20.42%，本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比醚菌酯高 52.84%。

[0055] 应用实施例 16- 21 治小麦赤霉病室内盆栽试验

小麦品种为辽春 10 号。于温室中培养盆栽小麦幼苗，待抽穗后，剪取麦穗。对麦穗进行药剂喷雾处理，按下表中所述药剂浓度配制组合物浓度，使用手动喉管喷雾进行麦穗喷雾处理，以麦穗上密布液滴但不滴落为度。喷雾后的作物放置通风橱内晾干，24h 后用针刺法接种小麦赤霉病病原菌孢子悬浮液 [禾本镰孢 (*Fusarium graminearum*)]，接种后放置人工气候室(温度：昼 22℃、夜 18℃，相对湿度：70%) 培养 1d，然后移至温室。待空白对照充分发病后，调查每个麦穗的小穗总数和发病小穗数，计算发病率，计算各活性化合物香菌酯、酯嘧菌酯、醚菌酯的杀菌效率和本发明组合物的杀菌效率。

表 5 丁香菌酯、醚菌酯的杀菌效率

应用实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的杀菌效率 (%)	计算的杀菌效率 (%)	观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率 (%)
16	对照 (未处理)	-	80%侵染		
17	I (丁香菌酯)	200	25.95	24.86	1.09
		100	18.30	18.54	-0.24
		2	10.41	11.23	-0.82
18	II (醚菌酯)	200	20.87	18.77	2.1

[0056] 注：(1)* 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。(2) I、II 与表 1 同。

[0057]

表 6 本发明的杀菌组合物的杀菌效率

实施例	活性化合物组合物 / 浓度 (mg/L) /混合 比	观察到的 杀菌效率 (%)	计算的杀 菌效率 (%) *	观察到的杀 菌效率高于 计算的杀 菌效率 (%)
19	I + II = 20 mg + 1 mg = 21 mg I : II = 20mg : 1 mg = 20 : 1	40.26	29.55	10.71
20	I + II = 1 mg + 20 mg = 21 mg I : II = 1mg : 20mg = 1 : 20	43.25	35.75	7.5
21	I + II = 20 mg + 20 mg = 40 mg I : II = 20mg : 20mg = 1 : 1	75.36	40.87	34.49

注：表 6 的 * 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。I、II 与表 5 同。

[0058] (1) 由表 6 可以计算, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率高于计算的杀菌效率 7.5-34.49%。

[0059] (2) 由表 5 和表 6 对比, 在浓度为 40mg/L 时, 对小麦赤霉病, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 75.36%, 丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时, 观察到的杀菌效率仅为 18.30%, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 57.06%。

(3) 由表 5 和表 6 对比, 在浓度为 40mg/L 时, 对小麦赤霉病, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 75.36%, 醚菌酯在浓度为 200mg/L 时, 观察到的杀菌效率仅为 20.87%, 本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比醚菌酯高 54.49%。

[0060] 应用实施例 22- 27 防治苹果树腐烂病室内试验

由田间截取相同树龄的苹果树枝条, 使用打孔器在苹果树枝条上打孔, 将苹果树腐烂病病菌 [苹果壳囊孢 *Cytospora mandshurica*] 菌片放置于枝条打孔处, 用保鲜膜固定。然后放置培养箱中 (温度 : 25℃) 培养 3 d。3 d 后, 在不同供试药剂溶液中浸 10s 后晾干, 放置培养箱中 (温度 : 25℃) 培养 15d, 调查结果以枝条上被侵染面积大小, 计算各活性化合物丁香菌酯、醚菌酯的杀菌效率和本发明组合物的杀菌效率。

表 7 丁香酚酯、醚菌酯的杀菌效率

应用 实施 例	活性化合物	活性化合物 在喷雾液中的 浓度 (mg/L)	观察到的 杀菌效 率 (%)	计算的 杀菌效 率 (%)	观察到的 杀菌效率 高于计算的 杀菌效率 (%)
22	对照 (未处 理)	-	-		
23	I (丁香酚 酯)	200	30.00	28.76	1.24
		100	20.25	19.31	0.94
		2	10.07	11.20	-1.13
24	II (醚菌酯)	200	10.24	10.10	0.14

[0061] 注:(1)* 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。

[0062]

表 8 本发明的杀菌组合物的杀菌效率

实 施 例	活性化合物组合物 / 浓度 (mg/L) /混合 比	观察到的 杀菌效率 (%)	计算的杀 菌效率 (%)	观察到的 杀菌效率 高于计算的 杀菌效率 (%)
25	I + II = 20 mg + 1 mg = 21 mg I : II = 20mg : 1 mg = 20 : 1	47.21	36.27	10.94
26	I + II = 1 mg + 20 mg = 21 mg I : II = 1mg : 20mg = 1 : 20	39.32	28.23	11.09
27	I + II = 20 mg + 20 mg = 40 mg I : II = 20mg : 20mg = 1 : 1	58.08	33.24	28.48

注:表 8 的 * 为使用 Colby 公式计算的杀菌效率。I、II 与表 7 同。

[0063] (1) 由表 8 可以计算,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率高于丁计算的杀菌效率 10.94-28.48%。

[0064] (2) 由表 7 和表 8 对比,在浓度为 40mg/L 时,对苹果树腐烂病,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 58.08%,丁香菌酯在浓度为 100mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 20.25%,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比丁香菌酯高 37.83%。

(3) 由表 7 和表 8 对比,在浓度为 40mg/L 时,对苹果树腐烂病,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率为 58.08%,醚菌酯在浓度为 200mg/L 时,观察到的杀菌效率仅为 10.24%,本发明的一种含有丁香菌酯与醚菌酯的农用杀菌组合物观察到的杀菌效率要比醚菌酯高 47.84%。