



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105941407 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201610365547.0

(22)申请日 2016.05.26

(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 杨琴 白杰 高瑞花 夏小云  
孙会杰

(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 尹慧晶 徐冬涛

(51)Int.Cl.

A01N 43/40(2006.01)

A01N 43/36(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种含氟醚菌酰胺和咯菌腈的杀菌组合物  
及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种含氟醚菌酰胺和咯菌腈的杀菌组合物及其应用。该杀菌组合物以氟醚菌酰胺和咯菌腈为主要有效成分,其中氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为1~70:1~50。该杀菌组合物可应用于防治禾谷类、果树、蔬菜病害,具有较高的协同增效作用,克服和延缓了病菌的抗药性,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。本发明可以用于防治农作物上的真菌性,尤其可以用于防治葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病等真菌病害,效果显著优于单剂使用。

1. 一种含氟醚菌酰胺和咯菌腈的杀菌组合物,其特征在于该杀菌组合物以氟醚菌酰胺和咯菌腈为主要有效成分,其中氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为1~70:1~50。
2. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于所述氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为1~50:1~50。
3. 根据权利要求2所述的杀菌组合物,其特征在于所述氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为5~50:4~50。
4. 根据权利要求3所述的杀菌组合物,其特征在于所述氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为5~20:4~20。
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醚菌酰胺和咯菌腈二者占组合物的质量百分含量为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醚菌酰胺和咯菌腈二者占组合物的质量百分含量为5-70%。
7. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于以氟醚菌酰胺和咯菌腈为主要有效成分和农药助剂、赋型剂配制成农药上允许的任意一种剂型。
8. 根据权利要求7所述的杀菌组合物,其特征在于所述的剂型是乳油、悬浮剂、水乳剂、可湿性粉剂或水分散颗粒剂。
9. 权利要求1所述的杀菌组合物在制备防治植物真菌病害药物上的应用。
10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于所述的植物真菌病害为葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病中的至少一种。

## 一种含氟醚菌酰胺和咯菌腈的杀菌组合物及其应用

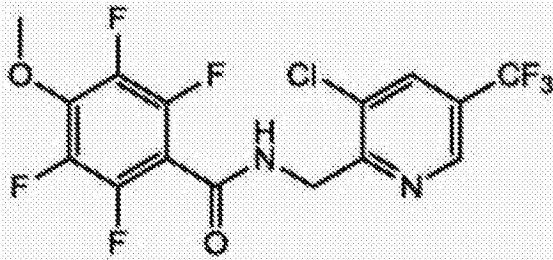
### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种杀菌组合物及其用途,尤其是一种以氟醚菌酰胺和咯菌腈为主要活性成分的杀菌组合物及其应用。

### 背景技术

[0002] 氟醚菌酰胺分子式： $C_{15}H_8ClF_7N_2O_2$ ，化学名称：N-(3-氯-5-(三氯甲基)吡啶-2-甲基)-2,3,5,6-四氯-4-甲氧基苯甲酰胺。结构式如下：

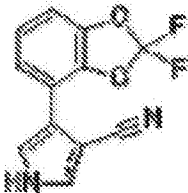
[0003]



[0004] 氟醚菌酰胺作用于真菌线粒体的呼吸链,抑制琥珀酸脱氢酶的活性,从而阻断电子传递,抑制真菌孢子萌发,芽管伸长,菌丝生长和孢子母细胞形成真菌生长和繁殖的主要阶段,杀菌作用由母体活性物质直接引起,没有相应代谢活性,对于葡萄霜霉病、辣椒疫霉、马铃薯晚疫病、水稻纹枯病、棉花立枯病等多种真菌性病害都具有较高防效,是一种新型广谱杀菌剂。

[0005] 咯菌腈(fludioxonil),分子式： $C_{12}H_6F_2N_2O_2$ ，化学名称：4-(2,2-二氟-1,3-苯并二氧-4-基)吡咯-3-腈。结构式：

[0006]



[0007] 咯菌腈通过抑制葡萄糖磷酰化有关的转移,并抑制真菌菌丝体的生长,最终导致病菌死亡。咯菌腈作为叶面杀菌剂使用,对番茄灰霉病有特效,对果树炭疽病也有较高防效。

[0008] 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：

[0009] 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、效果好的含氟醚菌酰胺与咯菌腈的植物杀菌组合物。

[0010] 本发明还有一个目的是提供该杀菌组合物在防治植物真菌引起真菌病害上的应

用,尤其是在防治葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病等真菌病害上的用途。

[0011] 本发明的目的是通过以下技术方案实现:

[0012] 一种含氟醚菌酰胺和咯菌腈的杀菌组合物,该杀菌组合物以氟醚菌酰胺与咯菌腈为主要有效成分,其中氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比为1~70:1~50,其中杀菌组合物中有效成份以增效有效量存在于组合物中。

[0013] 所述的杀菌组合物,其中氟醚菌酰胺与咯菌腈的质量比优选为1~50:1~50,进一步优选为5~50:4~50,更进一步优选为5~20:4~20。氟醚菌酰胺与咯菌腈的优选质量配比也可以为:70:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2.5:1、1:1、1:2、1:4、1:6、1:10、1:20、1:30、1:50。

[0014] 在本发明组合物中,氟醚菌酰胺和咯菌腈二者占组合物的质量百分含量为2~80%。优选5~70%。

[0015] 所述的杀菌组合物,其中以氟醚菌酰胺和咯菌腈为主要有效成分与已知的助剂和赋形剂复配成农药上允许的任意一种剂型。这些已知的助剂、赋型剂有分散剂、扩散剂、消泡剂、润湿剂、崩解剂等,可以采用十二烷基苯磺酸钙、烷基酚聚氧乙烯醚、苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚及其类似产品、脂肪胺聚氧乙烯醚、脂肪酸环氧乙烷加成物、聚氧乙烯聚氧丙稀嵌段化合物、蓖麻油聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、吐温系列、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚乙二醇系列、磺酸盐类、羧酸盐、硫酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、木质素磺酸盐、黄原胶、酚甲醛缩合物、铵盐、季铵盐型等中的一个或多个组合,赋形剂包括环己酮、二甲苯、各种溶剂油、水、防冻剂(如丙二醇)、去离子水等。以上助剂、赋形剂及其它辅料可以单用或并用。

[0016] 所述的杀菌组合物,其剂型是乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂或水分散颗粒剂。

[0017] 上述的杀菌组合物在制备防治植物真菌病害药物上的应用。尤其是在防治禾谷类、果树、蔬菜作物病害方面的应用具有显著的效果。

[0018] 上述的应用,所述的植物真菌病害为葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病中的至少一种。

[0019] 本发明杀菌组合物的特点:

[0020] 1、本发明所用的氟醚菌酰胺和咯菌腈,作用机理不同,相互混配不会产生低触,可协同增效,减少用药量,降低成本。

[0021] 2、本发明组合物适用范围增加,适用于防治禾谷类、果树、蔬菜的抗性真菌病害,特别是防治葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病等均有显著的效果。本发明杀菌组合物对子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌纲真菌病害具有很好的防治效果;并抑制害虫或真菌或细菌对单一制剂(氟醚菌酰胺和咯菌腈任一)的抗药性的产生。本发明杀菌组合物能产生较高的协同增效作用,并且该混合物的用量比单独活性化合物的用量大大降低,即混合物的活性大于单独组分的活性。

[0022] 与现有技术相比本发明的有益效果:(1)与单剂相比,该组合物对抗性真菌病害如葡萄霜霉病、马铃薯晚疫病、番茄灰霉病等真菌病害有明显协同增效作用,克服和延缓了抗药性,扩大防治谱,明显提高了防治效果;(2)减少防治用工、用药成本;(3)可替代常规和易产生抗性的农药;(4)与单剂相比,生产和使用成本降低;(5)抑制真菌抗药性的产生,其效果明显高于其单剂使用。

### 具体实施方式

[0023] 以下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,本发明所述的“%”均为质量百分比。

[0024] 室内生测试验:

[0025] 在室内采用菌丝生长速率法,测定不同药剂对菌株的 $EC_{50}$ 值,采用共毒系数计算方法,计算出混剂的共毒系数(CTC),确定混剂的增效性,具体计算方法如下:

[0026] 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:

[0027] 单剂毒力指数=标准药剂 $EC_{50}$ /某单剂 $EC_{50}$ ×100

[0028] 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

[0029] 实测毒力指数=标准单剂的 $EC_{50}$ 值/混剂的 $EC_{50}$ 值×100

[0030] 共毒系数=实测毒力指数/理论毒力指数×100

[0031] 共毒系数分级: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。

[0032] 按照有效成分氟醚菌酰胺(A):咯菌腈(B)质量配比为:80:1、70:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2.5:1、1:1、1:2、1:4、1:6、1:10、1:20、1:30、1:50、1:60、1:70进行试验,测定其对番茄灰霉病(*Botrytis cinerea* Pers.)的共毒系数。

[0033] 表1:氟醚菌酰胺+咯菌腈不同配比对番茄灰霉病的室内生测结果

[0034]

药剂	毒力回归方程	$EC_{50}$ (mg/L)	共毒系数
50%氟醚菌酰胺WP	$Y=2.1024X+3.7224$	4.0521	-
50%咯菌腈WP	$Y=3.6252X+4.2900$	1.5698	-
A:B=80:1	$Y=0.2514X+4.8646$	3.4549	115.04
A:B=70:1	$Y=2.5212X+3.8329$	2.9035	136.52
A:B=50:1	$Y=4.0215X+3.3725$	2.5392	154.78
A:B=30:1	$Y=3.6324X+3.4252$	2.7136	142.08
A:B=20:1	$Y=2.5647X+4.0324$	2.3838	158.08
A:B=10:1	$Y=2.2013X+4.4474$	1.7826	198.75
A:B=5:1	$Y=3.2552X+3.8823$	2.2047	145.46
A:B=2.5:1	$Y=2.6321X+4.1159$	2.1672	128.79
A:B=1:1	$Y=2.6598X+4.6249$	1.3837	163.54
A:B=1:2	$Y=3.2252X+4.4780$	1.4516	135.89
A:B=1:4	$Y=4.0124X+5.0561$	0.9683	184.75
A:B=1:6	$Y=2.6369X+4.8089$	1.1816	145.59
A:B=1:10	$Y=4.0125X+5.1427$	0.9214	180.42
A:B=1:20	$Y=2.5784X+5.0106$	0.9906	163.23
A:B=1:30	$Y=2.6352X+4.8468$	1.1432	140.09
A:B=1:50	$Y=3.2201X+5.0552$	0.9613	165.29

A:B=1:60	$Y=3.8720X+4.3077$	1.5094	105.06
A:B=1:70	$Y=2.6014X+4.6302$	1.3872	114.15

[0035] 田间药效试验：

[0036] 用上述实施例制得的农药制剂防治番茄灰霉病试验。

[0037] 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，对照药剂分别是农药单剂50%氟醚菌酰胺WP和50%咯菌腈WP及空白清水试验。

[0038] 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调查药效方法为：在试验处理区内随机取样5点（每点取5m<sup>2</sup>），按照国家田间试验相关标准进行病情分级，计算防效。试验结果见表2：

[0039] 表2田间试验效果

[0040]

处理 (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 (A:B=1:2)	4	6.32	63.97	73.35	69.02
	8	6.78	70.03	76.31	71.45
	12	7.04	75.97	84.32	74.80
实施例 2 (A:B=1:4)	4	6.58	65.98	76.07	72.43
	8	6.01	72.53	85.45	79.64
	12	6.24	81.14	87.32	84.46
实施例 3 (A:B=1:6)	4	6.63	75.15	81.40	80.92
	8	7.32	81.96	89.64	88.37
	12	7.53	83.34	90.14	90.36
实施例 4 (A:B=1:1)	4	7.87	68.70	76.22	73.95
	8	6.59	75.93	83.79	76.94
	12	6.52	79.14	88.42	89.74
实施例 5 (A:B=1:10)	4	6.14	68.92	74.74	68.62
	8	6.78	72.92	82.34	72.43
	12	6.92	86.93	85.64	83.28
实施例 6 (A:B=1:20)	4	7.42	71.03	73.22	71.91
	8	7.07	70.32	78.84	75.23
	12	6.59	75.97	84.64	73.95
实施例 7 (A:B=2.5:1)	4	6.54	67.12	78.51	72.38
	8	7.42	77.93	87.95	84.14
	12	7.80	87.57	91.43	90.34
实施例 8 (A:B=5:1)	4	6.69	71.17	73.31	65.47
	8	6.78	70.53	81.36	69.12
	12	6.25	75.67	85.61	89.92
实施例 9 (A:B=10:1)	4	5.75	70.23	77.26	74.48
	8	5.98	78.08	87.32	75.16
	12	7.00	85.03	91.48	81.34
实施例 10 (A:B=20:1)	4	6.95	75.76	68.51	76.24
	8	6.32	72.19	75.33	81.17
	12	5.87	77.81	85.94	86.91
实施例 11 (A:B=30:1)	4	5.09	68.54	82.31	74.73
	8	6.25	82.94	86.95	80.32
	12	6.32	87.12	90.04	88.65
50%氟醚菌酰胺 WP	10	7.48	58.78	65.92	51.42
50%咯菌腈 WP	10	6.49	64.48	72.45	61.48

[0041]

空白清水对照	6.78	—	—	—
--------	------	---	---	---

[0042] 通过室内生测和田间药效结果表明,氟醚菌酰胺与咯菌腈组合物具有明显的协同增效作用,组合物的防治效果优良,防治效果均好于单剂品种,在农业应用中具有应用价值。

[0043] 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。

[0044] 实施例1:15%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂(1:2)

[0045] 将氟醚菌酰胺5g、咯菌腈10g、净洗剂LS(对甲氧基脂肪胺基苯磺酸钠)2g、扩散剂NNO(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,制得有效成分质量百分比为15%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂。

[0046] 实施例2:15%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂(1:4)

[0047] 将氟醚菌酰胺3g、咯菌腈12g、十二烷基硫酸钠3g、扩散剂NNO 4g、白炭黑5g,高岭土加至100g混合物进行气流粉碎,制得有效成分质量百分比为15%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂。

[0048] 实施例3:14%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂(1:6)

[0049] 将氟醚菌酰胺2g、咯菌腈12g、十二烷基硫酸钠3g、扩散剂NNO 4g、白炭黑5g,高岭土加至100g混合物进行气流粉碎,制得有效成分质量百分比为14%氟醚菌酰胺·咯菌腈可湿性粉剂。

[0050] 实施例4:20%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂(1:1)

[0051] 称取10g氟醚菌酰胺、10g咯菌腈,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐4g,黄原胶0.15g,乙二醇5g,硅氧烷0.10g,硅酸镁铝0.5g,用水补足至100g,在砂磨机的作用下制成有效成分质量百分比为20%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂。

[0052] 实施例5:55%氟醚菌酰胺·咯菌腈水乳剂(1:10)

[0053] 称取5g氟醚菌酰胺、50g咯菌腈、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,制成有效成分质量百分比为55%氟醚菌酰胺·咯菌腈水乳剂。

[0054] 实施例6:42%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油(1:20)

[0055] 称取2g氟醚菌酰胺、40g咯菌腈,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,制成有效成分质量百分比为42%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油。

[0056] 实施例7:70%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油(2.5:1)

[0057] 称取50g氟醚菌酰胺、20g咯菌腈,十二烷基苯磺酸钙5g、苯乙基酚聚氧乙烯醚2g、蓖麻油聚氧乙烯醚2g、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,制成有效成分质量百分比为70%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油。

[0058] 实施例8:18%氟醚菌酰胺·咯菌腈水分散颗粒剂(5:1)

[0059] 称取15g氟醚菌酰胺、3g咯菌腈,木质磺酸钠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有效成分质量百分比为17%氟醚菌酰胺·咯菌腈水分散颗粒剂。

[0060] 实施例9:11%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油(10:1)

[0061] 称取10g氟醚菌酰胺、1g咯菌腈,十二烷基苯磺酸钙6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚7g、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,制成有效成分质量百分比为11%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油。

[0062] 实施例10:31.5%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂(20:1)



[0063] 称取30g氟醚菌酰胺、1.5g咯菌腈、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,制成有效成分质量百分比为31.5%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂。

[0064] 实施例11:31%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油(30:1)

[0065] 称取30g氟醚菌酰胺、1g咯菌腈,十二烷基苯磺酸钙4g、苯乙基酚聚氧乙烯醚4g、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,制成有效成分质量百分比为31%氟醚菌酰胺·咯菌腈乳油。

[0066] 实施例12:51%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂(50:1)

[0067] 称取50g氟醚菌酰胺、1g咯菌腈,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐4g,黄原胶0.15g,乙二醇5g,硅氧烷0.10g,硅酸镁铝0.5g,用水补足至100g,在砂磨机的作用下制成有效成分质量百分比为51%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂。

[0068] 实施例13:32%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂(1:15)

[0069] 称取2g氟醚菌酰胺、30g咯菌腈、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,制成有效成分质量百分比为32%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂。

[0070] 实施例14:6%氟醚菌酰胺·咯菌腈水乳剂(1:5)

[0071] 称取1g氟醚菌酰胺、5g咯菌腈、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,制成有效成分质量百分比为6%氟醚菌酰胺·咯菌腈水乳剂。

[0072] 实施例15:62%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂(1:30)

[0073] 称取2g氟醚菌酰胺、60g咯菌腈、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,制成有效成分质量百分比为62%氟醚菌酰胺·咯菌腈微乳剂。

[0074] 实施例16:51%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂(1:50)

[0075] 称取1g氟醚菌酰胺、50g咯菌腈,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐4g,黄原胶0.15g,乙二醇5g,硅氧烷0.10g,硅酸镁铝0.5g,用水补足至100g,在砂磨机的作用下制成有效成分质量百分比为51%氟醚菌酰胺·咯菌腈悬浮剂。

[0076] 实施例17:7%氟醚菌酰胺·咯菌腈水分散颗粒剂(1:2.5)

[0077] 称取2g氟醚菌酰胺、5g咯菌腈,木质磺酸钠8g、十二烷基硫酸钠2g、硫酸铵5g,聚乙烯醇5g,硼砂2g,白炭黑3g、硅藻土补足至100g,将以上原料按水分散颗粒剂方法制成有效成分质量百分比为7%氟醚菌酰胺·咯菌腈水分散颗粒剂。