



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102578092 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110410302. 2

(22) 申请日 2011. 12. 12

(71) 申请人 刘勤学

地址 100193 北京市海淀区圆明园西路 2 号  
中国农业大学院内

(72) 发明人 刘勤学

(51) Int. Cl.

A01N 41/08 (2006. 01)

A01N 37/34 (2006. 01)

A01P 1/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

溴菌腈·壬菌铜复配制剂及其防治烟草青枯病的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种杀菌组合物,其包含农药活性成分溴菌腈和壬菌铜,其中溴菌腈和壬菌铜的重量比为 1 : 10 ~ 10 : 1,优选 1 : 8 ~ 8 : 1,再优选 1 : 5 ~ 5 : 1,更优选 1 : 2 ~ 2 : 1,最优选 3 : 2。本发明的组合物可以制备成各种剂型,如微乳剂、水乳剂、悬浮剂等;在所述制剂中,有效成分溴菌腈和壬菌铜占制剂总量的重量百分比为 2 ~ 70%,优选 5 ~ 60%,更优选 10 ~ 50%,再优选 20 ~ 30%,最优选 25%。加工上述制剂所用的助剂主要包括:溶剂、助溶剂、乳化剂、分散剂、防冻剂、稳定剂、消泡剂、增稠剂等。本发明还涉及所述组合物防治烟草青枯病的方法和用途。

1. 一种杀菌组合物,其特征在于:其有效成分包含溴菌腈和壬菌铜,其中溴菌腈和壬菌铜的重量比为 1 : 10 ~ 10 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于溴菌腈和壬菌铜的重量比为 1 : 5 ~ 5 : 1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于:所述组合物加入农药助剂,制备成微乳剂、水乳剂或悬浮剂;其中有效成分溴菌腈和壬菌铜占制剂总量的重量百分比为 2 ~ 70%。

4. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于有效成分溴菌腈和壬菌铜占制剂总量的重量百分比为 10 ~ 50%。

5. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于:农药助剂包括溶剂、助溶剂、乳化剂、分散剂、防冻剂、稳定剂、消泡剂和增稠剂。

6. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于:所述组合物制备成微乳剂,其中各组分的重量百分比为:

溴菌腈	1-30%,
壬菌铜	1-30%,
溶剂	2-25%,
助溶剂	2-25%,
乳化剂	5-30%,
防冻剂	0-5%,
稳定剂	0-5%,
消泡剂	0-5%,
水余量。	

7. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于:所述组合物制备成水乳剂,其中各组分的重量百分比为:

溴菌腈	1-30%,
壬菌铜	1-30%,
溶剂	2-25%,
助溶剂	0-10%,
乳化剂	5-20%,
防冻剂	0-5%,
稳定剂	0-5%,
消泡剂	0-5%,
水余量。	

8. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于:所述组合物制备成悬浮剂,其中各组分的重量百分比为:

溴菌腈	1-30%,
壬菌铜	1-30%,
乳化剂	5-20%,
分散剂	5-20%,

防冻剂 0-5%，  
稳定剂 0-5%，  
消泡剂 0-5%，  
水余量。

9. 一种防治烟草青枯病的方法，其特征在于将权利要求 1-8 所述组合物应用到病害的发生区。

10. 权利要求 1-8 所述组合物用于防治烟草青枯病的用途。

## 溴菌腈·壬菌铜复配制剂及其防治烟草青枯病的应用

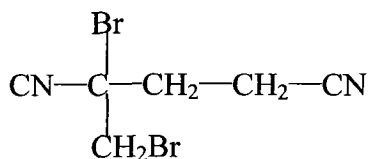
### 技术领域

[0001] 本发明涉及溴菌腈·壬菌铜的复配制剂,及其用于防治烟草青枯病的方法和用途,属植物保护技术领域。

### 背景技术

[0002] 溴菌腈 (brom othalonil), 又称休菌清, 化学名称为 1,2'-二溴-2,4-二氰基丁烷, 其结构式为:

[0003]



[0004] 分子式  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$ , 分子量 265.94, CAS 登记号为 35691-65-7。溴菌腈为略带刺激气味的白色固体, 工业品为略带黄色的晶体。熔点  $52.5 \sim 54.5^\circ\text{C}$ 。难溶于水, 易溶于丙酮、醇、苯等有机溶剂。溴菌腈按中国农药毒性分级标准属低毒农药, 雄性大鼠急性经口 LD50 为 637mg/kg, 雌性大鼠急性经口 LD50 为 414mg/kg。该品种是一种广谱、高效、低毒的杀菌剂, 能抑制和铲除真菌、细菌、藻类的生长, 对农作物病害有较好的防治效果, 对炭疽病有特效。广泛适用于果树、葡萄、蔬菜、棉花、花生、西瓜、烟草、茶树、花卉等多种作物, 防治炭疽病、黑星病、疮痂病、白粉病、锈病、立枯病、猝倒病、根茎腐病、溃疡病、青枯病、角斑病等多种真菌性、细菌性的病害。其应用方式灵活, 叶面喷雾、种子处理和土壤灌根, 都表现出较好的防效。

[0005] 壬菌铜 (cupric nonyl phenolsulfonate) 是苯环类有机铜杀菌剂。本品为深绿褐色糊状物, 密度 1.211 ( $5^\circ\text{C}$ )。沸点  $65^\circ\text{C}$ , 溶于乙醇、丙酮, 微溶于水。其按中国农药毒性分级标准属低毒农药, 雄大鼠为 2.3g/kg, 雌大鼠为 1.3g/kg。该杀菌剂由二个基团结构组成杀菌, 其一是壬基苯酚基团, 在植物体内是高效的治疗剂, 药剂在植株的孔纹导管中, 使细菌受到严重损害, 其细胞壁变薄继而瓦解, 导致细菌的死亡, 而在植株中的其他两种导管 (螺旋导管和环导管) 中的部分细菌受到药剂的影响, 细菌并不分裂, 病情暂被抑制住; 其二是铜离子, 具有既杀真菌又有杀细菌的作用, 药剂中的铜离子与病原菌细胞膜表面上的阳离子交换, 导致病菌细胞膜上的蛋白质凝固杀死病菌; 部分铜离子渗透进入病原菌细胞内, 与某些酶结合, 影响其活性, 导致机能失调, 病菌因而衰竭死亡。

[0006] 烟草青枯病 (*Ralstoniasolanacearum*) 是一种世界性的病害, 其致病菌为 *Pseudomonassolanacearum* (E. F. Smith) Smith, 称青枯病菌, 属细菌。我国云南、贵州、福建、河南、湖南、山东等大部分烟区均有不同程度的发生。一般可造成减产 5 ~ 50% 以上, 甚至绝产。目前市场上, 用于防治烟草青枯病的杀菌剂较少, 且效果较差, 农用链霉素虽然有较好的效果, 由于其属抗生素, 不是国家倡导的药剂, 目前也未能在烟草上登记防治烟草青枯病。另外, 随着用药历史的延长, 单一药剂对该病菌的防治效果逐渐下降。

[0007] 因此, 结合目前的现状, 迫切需要能够防治烟草青枯病的高效、低毒杀菌剂, 来提

高烟叶产量和质量。

### 发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是：针对现有技术的不足，筛选能够有效防治植物病害如烟草青枯病的杀菌剂组合物，以提高杀菌剂防治效果，降低施用量，减少防治成本等。

[0009] 为解决上述技术问题，本发明提供一种具有协同作用的、能够有效防治烟草青枯病的高效、低毒杀菌剂组合物。

[0010] 本发明通过以下技术方案来实现：

[0011] 一种杀菌组合物，其包含农药活性成分溴菌腈和壬菌铜，其中溴菌腈和壬菌铜的重量比为 1 : 10 ~ 10 : 1，优选 1 : 8 ~ 8 : 1，再优选 1 : 5 ~ 5 : 1，更优选 1 : 2 ~ 2 : 1，最优选 3 : 2。

[0012] 本发明的组合物可以制备成各种剂型，如微乳剂、水乳剂、悬浮剂等；在所述制剂中，有效成分溴菌腈和壬菌铜占制剂总量的重量百分比为 2 ~ 70%，优选 5 ~ 60%，更优选 10 ~ 50%，再优选 20 ~ 30%，最优选 25%。

[0013] 加工上述制剂所用的助剂主要包括：溶剂、助溶剂、乳化剂、分散剂、防冻剂、稳定剂、消泡剂、增稠剂等。

[0014] 上述溶剂可选自苯、甲苯、二甲苯、环己烷、石蜡、丙酮、环己酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、植物油如大豆油中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-30%，优选 5-20%，更优选 6-15%。

[0015] 上述助溶剂可选自 C1-C4 醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和叔丁醇中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-30%，优选 5-20%，更优选 8-13%。

[0016] 上述乳化剂可选自木质素磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、农乳 2201、农乳 8316、农乳 8210、农乳 500#、农乳 600#，BX、HY-6401、烷基苯磺酸钙、脂肪醇磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚，壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、苯乙烯聚氧乙烯醚硫酸铵盐、苄基二甲基酚聚氧乙基醚、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、苯基酚聚氧乙基醚、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙基醚、月桂酸聚乙二醇醚缩醛、烷基芳基聚氧乙基醚、烷基酚甲醛树脂聚氧乙基醚、壬基酚聚氧乙基醚、蓖麻油聚氧乙基醚和羧甲基纤维素中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 5-40%，优选 5-30%，更优选 8-28%。

[0017] 上述分散剂可选自聚羧酸盐、烷基酚聚氧乙基醚甲醛缩合物硫酸盐、烷基苯磺酸钙盐、NO、NNO、PVP、烷基酚聚氧乙基醚磷酸酯中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-20%，优选 8-12%。

[0018] 上述防冻剂可选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、聚乙二醇、山梨醇中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-20%，优选 0.5-10%。

[0019] 上述稳定剂可选自丁基缩水甘油醚、3-氯-1,2-环氧丙烷、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、聚乙烯基乙二醇二缩水甘油醚、山梨酸钠、BHT、有机酸中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-10%，优选 0.5-5%。

[0020] 上述消泡剂可选自硅油、硅酮类化合物、C10-20 饱和脂肪酸类化合物、C8-10 脂肪醇类化合物中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-10%，优选 0.5-5%。

[0021] 上述增稠剂可选自黄原原胶、聚乙烯醇、硅酸镁铝、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素中的一种或多种；其用量是本领域技术人员根据实际需要所能够确定的，例如可以是 0-10%，优选 0.5-5%。

[0022] 当本申请的组合物制备成微乳剂时，其各组分重量含量优选：

[0023] 溴菌腈 1-30%，

[0024] 壬菌铜 1-30%，

[0025] 溶剂 2-25%，

[0026] 助溶剂 2-25%，

[0027] 乳化剂 5-30%，

[0028] 防冻剂 0-5%，

[0029] 稳定剂 0-5%，

[0030] 消泡剂 0-5%，

[0031] 水余量。

[0032] 当本申请的组合物制备成水乳剂时，其各组分重量含量优选：

[0033] 溴菌腈 1-30%，

[0034] 壬菌铜 1-30%，

[0035] 溶剂 2-25%，

[0036] 助溶剂 0-10%，

[0037] 乳化剂 5-20%，

[0038] 防冻剂 0-5%，

[0039] 稳定剂 0-5%，

[0040] 消泡剂 0-5%，

[0041] 水余量。

[0042] 当本申请的组合物制备成悬浮剂时，其配方优选：

[0043] 溴菌腈 1-30%，

[0044] 壬菌铜 1-30%，

[0045] 乳化剂 5-20%，

[0046] 分散剂 5-20%，

[0047] 防冻剂 0-5%，

[0048] 稳定剂 0-5%，

[0049] 消泡剂 0-5%，

[0050] 水余量。

[0051] 本发明的制剂可以通过本领域常规的农药制剂加工方法制备，例如参照刘步林主编的《农药剂型加工技术》中提到的各种加工方法，这些加工方法作为参考在此一并引入本申请。例如，在制备微乳剂时，可以先将有效成分、溶剂以及乳化剂混合制备成油相，然后将油相滴入水中，搅拌，制备成水包油微乳剂；另外，也可以先将有效成分与乳化剂、溶剂充分

混合制备成油相,在搅拌下慢慢加入水制备成油包水乳状液,再经搅拌加热,使之转化成水包油型微乳剂。

[0052] 本发明的组合物可以通过各种方法施用,例如喷雾施用等。施药量和施药次数取决于当时的发病情况以及当地的气候条件等,这是本领域技术人员所能够确定的。

[0053] 本发明组合物的为广谱的杀菌剂,可以用于多种作物防治各种病害,例如用于粮、油、果树、蔬菜如小麦、水稻、花生、烟草、草莓、黄瓜、西葫芦、辣椒、茄子、番茄、菜豆、香蕉、芒果、葡萄、苹果、梨等作物上的稻瘟病、叶斑病、灰霉病、白粉病、叶霉病、炭疽病、轮纹病、赤星病、黑胫病、野火病、青枯病等多种病害的防治,尤其对烟草黑胫病、野火病、青枯病具有较好的防效,更尤其对烟草青枯病的防效最佳。

[0054] 另外,本发明的组合物可以与其他已知农药活性成分混用。

[0055] 本发明的另一目的是提供一种防治烟草青枯病的方法,其特征在于将上述包含溴菌腈和壬菌铜组合物应用到病害的发生区,优选施用到作物地上部分,施药方法包括喷雾等。

[0056] 本发明还涉及上述包含溴菌腈和壬菌铜的组合物用于防治烟草青枯病的用途,其特征在于将上述包含溴菌腈和壬菌铜的组合物应用到病害的发生区,优选施用到作物地上部分,施药方法包括喷雾等;

[0057] 本发明具有以下优点:本发明的组合物中两种有效成分在对比病害如烟草青枯病的防治中表现为增效效果,该组合物的活性比使用单个化合物的活性预期总和,以及单个化合物的单独活性更为显著;另外,本发明的制剂制备方法简单,贮运安全,且对环境友好。

## 具体实施方式

[0058] 下面结合以下实施例对本发明做进一步的说明,但是下述实施例不能理解为对本发明的限制。

[0059] 实验室毒力测定:

[0060] 本发明采用浊度法测定本发明溴菌腈·壬菌铜复配组合物对烟草青枯病菌的毒力。其测定方法具体为:将溴菌腈、壬菌铜及其二者不同比例的组合物稀释液(可加入适量溶剂和/或乳化剂)注入烟草青枯病菌(*Pseudomonas solanacearum*)悬液中,放入 $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养箱中,培养48小时,取出测定其浊度(以不加活性成分的对照作参比),计算其对烟草青枯病菌的 $\text{EC}_{50}$ ,结果见表1。

[0061] 表1:溴菌腈和壬菌铜复配组合物室内毒力测定结果

[0062]

供试药剂	配比	EC <sub>50</sub> (mg/L) 观察值	共毒系数
溴菌腈	-	34.5	-
壬菌铜	-	46.7	-
溴菌腈·壬菌铜	1:10	37.2	121.5
溴菌腈·壬菌铜	1:5	31.3	140.8
溴菌腈·壬菌铜	1:1	25.1	158.1
溴菌腈·壬菌铜	3:2	19.6	196.5
溴菌腈·壬菌铜	5:1	21.1	171.4
溴菌腈·壬菌铜	10:1	25.9	136.5

[0063] 结果显示,溴菌腈和壬菌铜复配组合对烟草青枯病的防治具有较高的协同作用,二者在 1 : 10 ~ 10 : 1 的比例范围内均表现出较好的防效,例如在 1 : 1 时的共毒系数为 158.1,在 5 : 1 时的共毒系数为 171.4,在 3 : 2 时的共毒系数最大,为 196.5。

[0064] 制备实施例

[0065] 制备例 1 :25.3%溴菌腈·壬菌铜微乳剂的制备

[0066] 取 98%溴菌腈原药 155 克、92%壬菌铜 110 克,加入环己酮 150 克、乙醇 130 克,待完全溶解后加入 HY-6401 乳化剂 260 克,搅匀均匀,之后边搅边加入 195 克水,制成 25.3%溴菌腈·壬菌铜微乳剂。

[0067] 制备例 2 :30.6%溴菌腈·壬菌铜微乳剂的制备

[0068] 取 98%溴菌腈原药 110 克、92%壬菌铜 215 克,加入环己酮 190 克,待完全溶解后加入 1 十二烷基苯磺酸钠 95 克,壬基酚聚氧乙烯醚 110 克,搅匀均匀,之后加入乙二醇 5 克, BHT5 克,边搅边将上述溶液加入 270 克水中,制成 30.6%溴菌腈·壬菌铜微乳剂。

[0069] 制备例 3 :12.7%溴菌腈·壬菌铜水乳剂的制备

[0070] 取 98%溴菌腈原药 15 克、92%壬菌铜 115 克,加入环己酮 150 克,待完全溶解后加入 1 十二烷基苯磺酸钠 55 克,失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚 75 克,搅匀均匀,制备油相;将 5 克乙二醇加入到 585 克水中,搅拌均匀,制备水相;在缓慢搅拌下,将上述制备的油相加入水相中,制成 12.7%溴菌腈·壬菌铜水乳剂。

[0071] 制备例 4 :24.3%溴菌腈·壬菌铜悬浮剂的制备

[0072] 取 98%溴菌腈原药 215 克、92%壬菌铜 35 克,十二烷基苯磺酸钠 45 克,壬基酚聚氧乙烯醚 85 克,乙二醇 5 克、硅酮 5 克、黄原胶 10 克、水 600 克,通过高速剪切、砂磨,制成 24.3%溴菌腈·壬菌铜悬浮剂。

[0073] 田间试验实施例

[0074] 田间试验采用上述制备例所制备的样品,对田间青枯病发生严重的烟草田进行喷雾施药,共施药 2 次,第二次施药后 7 天、10 天观察其防效;本次试验设置空白对照和药剂对照,药剂对照分别选择 25%溴菌腈微乳剂(市售)和 30%壬菌铜微乳剂(市售),试验结果见下表 2:



[0075] 表 2 : 溴菌腈·壬菌铜复配制剂对烟草青枯病的田间防效

[0076]

处理药剂	稀释倍数	7 天防效 (%)	10 天防效 (%)
未处理	-	0	0
25% 溴菌腈微乳剂	1000	71.5	85.4
30% 壬菌铜微乳剂	1000	64.7	76.2
制备例 1	1000	84.5	99.5
制备例 2	1200	82.1	99.3
制备例 3	500	78.6	91.1
制备例 4	1000	77.9	90.4

[0077] 表 2 结果显示, 制备例 1-4 所述样品的防效仍明显优于对照药剂, 例如对照药剂 25% 溴菌腈微乳剂 7 天后防效为 71.5%, 10 天后防效为 85.4%, 对照药剂 30% 壬菌铜微乳剂 7 天后防效为 64.7%, 10 天后防效为 76.2%, 而制备例 1 中 25.3% 溴菌腈·壬菌铜微乳剂 7 天后防效为 84.5%, 10 天后防效为 99.5%。

[0078] 发明人经试验, 本申请所述的复配制剂对其他农业病害也有较好的防效。

[0079] 上述实施例仅仅是对本发明的进一步解释, 并不是对本发明的限定, 通过将上述方案进行简单的调整进而得到的方案, 同样在本申请的保护范围之内, 这对本领域技术人员来说是能够理解的。