



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104604865 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201310541522. 8

(22) 申请日 2013. 11. 05

(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 邢刚 高瑞花 甘华军 芮裕健
郭崇友

(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 徐冬涛

(51) Int. Cl.

A01N 43/40(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含氟啶胺和啮氧菌酯的杀菌组合物及其
应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含氟啶胺和啮氧菌酯的杀菌组合物及其应用,属于农药技术领域。该杀菌组合物以氟啶胺和啮氧菌酯为主要有效成分,其中氟啶胺与啮氧菌酯的重量比为 1~70:1~50。该杀菌组合物可应用于防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物的真菌病害,尤其可以用于防治叶枯病、炭疽病、黑星病、青霉病、白粉病、疫病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯病、灰霉病。该组合物具有较高的协同增效作用,克服和延缓了病菌的抗药性,扩大了防治谱,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。

1. 一种杀菌组合物,其特征在于以氟啶胺与啶氧菌酯为主要有效成分,其中氟啶胺与啶氧菌酯的重量比为 1 ~ 70 :1 ~ 50。
2. 根据权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺与啶氧菌酯的重量比为 5 ~ 50 :10 ~ 50。
3. 根据权利要求 2 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和啶氧菌酯的重量比为 5 ~ 40 :10 ~ 40。
4. 根据权利要求 3 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和代森锌的重量比为 1 :2 ~ 8。
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啶胺和啶氧菌酯二者占组合物的重量百分含量为 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啶胺和啶氧菌酯二者占组合物的重量百分含量为 5 ~ 50%。
7. 根据权利要求 6 所述的杀菌组合物,其特征在于所述的氟啶胺和啶氧菌酯二者占组合物的重量百分含量为 8 ~ 40%。
8. 权利要求 1 所述的杀菌组合物,其特征在于由氟啶胺和啶氧菌酯与已知的助剂复配成农药上允许的任意一种剂型,所述的剂型是乳油、粉剂、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂或水分散颗粒剂。
9. 权利要求 1 所述的杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害中的应用。
10. 权利要求 1 所述的杀菌组合物在制备防治叶枯病、炭疽病、黑星病、青霉病、白粉病、疫病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯病、灰霉病的杀菌药物中的应用,优选在制备防治小麦叶枯病、辣椒炭疽病、苦瓜黑星病、柑桔青霉病、黄瓜白粉病、番茄早疫病和晚疫病的杀菌药物中的应用。

一种含氟啶胺和啶氧菌酯的杀菌组合物及其应用

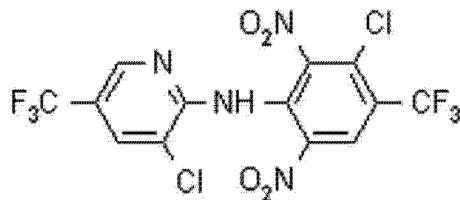
技术领域

[0001] 本发明属于农药技术领域,涉及一种杀菌组合物及其用途,尤其是一种以氟啶胺和啶氧菌酯为主要活性成分的杀菌组合物及其应用。

背景技术

[0002] 氟啶胺(Fluazinam),纯品为黄色结晶粉末,熔点 115-117 °C,蒸气压 1.5mpa(25°C)。密度 0.366g/mL(25°C)。水中溶解度 1.7mg/L(pH7,20°C),有机溶剂中溶解度(g/L,20°C):甲苯 410,二氯甲烷 330,乙醚 320,乙醇 150,正己烷 12。对热、酸、碱稳定。化学名称:N-[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]-3-氯-4-(三氟甲基)-2,6-二硝基苯胺,分子式:C₁₃H₄Cl₂F₆N₄O₄,结构式如下:

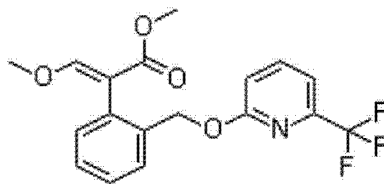
[0003]



[0004] 氟啶胺属于低毒杀菌剂,大鼠急性经口 LD₅₀ > 5000mg/kg,大鼠急性经皮 LD₅₀ > 2000mg/kg。属于环境友好型的有市场前景的杀菌剂品种,氟啶胺属吡啶胺类杀菌剂,其作用机理为线粒体氧化磷酸化解偶联剂,通过抵制孢子萌发、菌丝突破、生长和孢子形成而抵制所有阶段的感染过程。氟啶胺的杀菌谱很广,其效果优于常规保护性杀菌剂。除了杀菌活性外,氟啶胺还显示出对红蜘蛛等的杀螨活性。氟啶胺主要应用于葡萄、苹果、梨、柑橘、小麦、大豆、马铃薯、番茄、黄瓜、水稻、茶、草坪等作物上的病害,对疫霉病、腐菌核病、黑斑病、黑星病、根肿病和其他的病原体病害有良好的防治效果。具体病害如黄瓜灰霉病、腐烂病、霜霉病、炭疽病、白粉病、茎部腐烂病、番茄晚疫病、苹果黑星病、叶斑病、梨黑斑病、锈病,水稻稻瘟病、纹枯病、燕麦冠锈病、葡萄灰霉病、霜霉病、柑橘疮痂病、灰霉病、马铃薯晚疫病、草坪斑点病。

[0005] 啶氧菌酯(Picoxystrobin),纯品为白色粉状固体,熔点 75 °C。相对密度 1.4(20°C)。蒸气压 5.5 × 10⁻³MPa(20°C)。化学名称:(E)-3-甲氧基-2-{2-[6-(三氟甲基)-2-吡啶氧甲基]苯基}丙烯酸甲酯,分子式:C₁₈H₁₆F₃N₂O₄,分子结构式:

[0006]



[0007] 啶氧菌酯是由先正达公司开发的甲氧基丙烯酸酯杀菌剂,大鼠急性经口 LD₅₀ > 5000mg/kg;大鼠急性经皮 LD₅₀ > 2000mg/kg;大鼠吸入 LC₅₀(4h) 2.12mg/L。本品对兔皮肤

和兔眼睛无刺激性。ADI 值 0.04mg/kg b. w。是线粒体呼吸抑制剂,即通过在细胞色素 b 和 C₁ 间电子转移抑制线粒体的呼吸。对 14- 脱甲基化酶抑制剂、苯甲酰胺类、二羧酰胺类和苯并咪唑类产生抗性的菌株有效。啶氧菌酯一旦被叶片吸收,就会在木质部中移动,随水流在运输系统中流动;它也在叶片表面的气相中流动并随着从气相中吸收进入叶片后又在木质部中流动。适宜作物是麦类如小麦、大麦、燕麦及黑麦;推荐剂量下对作物安全、无药害。主要用于防治叶面病害如叶枯病、叶锈病、颖枯病、褐斑病、白粉病等,与现甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂相比,对小麦叶枯病、网斑病和云纹病有更强的治疗效果。但是和其他该类杀菌剂一样,作用机理的单一限制了该药的长期单一使用。

[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,啶氧菌酯、氟啶胺均面临这样的问题,因此植物病害防治必将面临重大的挑战。

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、效果好含氟啶胺与啶氧菌酯的植物杀菌组合物。

[0010] 本发明还有一个目的是提供该杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害中的应用。

[0011] 本发明的目的是通过下列措施来实现的:

[0012] 一种杀菌组合物,以氟啶胺与啶氧菌酯为主要有效成分,其中氟啶胺与啶氧菌酯重量比为 1 ~ 70 : 1 ~ 50,优选为 5 ~ 50 : 10 ~ 50,进一步优选为 5 ~ 40 : 10 ~ 40,最优选为 1 : 2 ~ 8。

[0013] 本发明杀菌组合物,氟啶胺和啶氧菌酯二者占组合物的重量百分含量为 2 ~ 80%,优选为 5 ~ 50%,最优选 8 ~ 40%。

[0014] 该杀菌组合物可由氟啶胺和啶氧菌酯与已知的助剂复配成农药上允许的任意一种剂型。

[0015] 所述的剂型优选乳油、粉剂、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂或水分散颗粒剂。

[0016] 这些已知的助剂有分散剂、扩散剂、消泡剂、湿润剂、崩解剂等。优选对甲氧基脂肪酸胺基苯磺酸钠、亚甲基双萘磺酸钠、烷基芳基聚氧丙烯聚氧乙醚、苯基酚聚氧乙醚磷酸酯、脂肪醇聚氧乙醚、烷基酚聚氧乙醚、烷基酚聚氧乙醚、聚氧丙烯醚脂肪胺聚氧乙醚、蓖麻油聚氧乙醚、失水山梨醇脂肪酸酯及其聚氧乙醚、苜蓿基酚聚氧乙醚、脂肪酸聚氧乙醚、甘油脂肪酸酯及其衍生物、双酚聚醚、失水山梨醇脂肪酸酯、十二烷基苯磺酸钙、烷基萘磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基磷酸酯、烷基酚聚氧乙醚甲醛缩合物硫酸盐、烷基萘磺酸甲醛缩合物钠盐、聚氧乙醚聚氧丙稀嵌段化合物、壬基酚聚氧乙醚、环己酮、二甲苯、甲苯、溶剂油、植物油、黄原胶、聚乙烯醇、白炭黑、高岭土、羧甲基纤维素、木质素、木质磺酸钠、聚丙烯酸酯、硅酸镁铝、水(包括去离子水)、乙二醇、丙二醇、有机硅等中的一个或多个组合。

[0017] 本发明杀菌组合物在防治禾谷类、瓜果或蔬菜作物真菌病害中的应用,优选在制备防治叶枯病、炭疽病、黑星病、青霉病、白粉病、疫病、锈病、霜霉病、疮痂病、褐斑病、立枯

病、灰霉病的杀菌药物中的应用,进一步优选在制备防治小麦叶枯病、辣椒炭疽病、苦瓜黑星病、柑桔青霉病、黄瓜白粉病、番茄早疫病和晚疫病的杀菌药物中的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0019] 1、本发明所用的氟啶胺是吡啶胺衍生物,二硝基苯胺类杀菌剂,啉氧菌酯是甲氧基丙烯酸酯杀菌剂,相互混配不会产生抵触,可产生明显的协同增效作用,扩大了防治谱,特别适合于防治水稻、小麦、辣椒、香蕉、芒果、菠萝、黄瓜、番茄等作物病害,杀菌速度快、持效期长,在应用时可减少用药量,降低成本。

[0020] 2、本发明杀菌组合克服和延缓了抗药性,抑制了真菌抗药性的产生,克服了单一使用某一成分的不足,可替代常规和易产生抗性的农药。

具体实施方式

[0021] 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。

[0022] 实施例 1

[0023] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 10g、净洗剂 LS (对甲氧基脂肪胺基苯磺酸钠) 2g、扩散剂 NN0 (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,制得主要有效成分重量百分含量为 15% 可湿性粉剂。

[0024] 实施例 2

[0025] 将氟啶胺 10g、啉氧菌酯 40g、净洗剂 LS3g、扩散剂 NN04g、白炭黑 5g,高岭土加至 100g 混合物进行气流粉碎,制得主要有效成分重量百分含量为 50% 可湿性粉剂。

[0026] 实施例 3

[0027] 将氟啶胺 4g、啉氧菌酯 32g、净洗剂 LS3g、扩散剂 NN04g、白炭黑 5g,高岭土加至 100g,混合物进行气流粉碎,制得主要有效成分重量百分含量为 36% 可湿性粉剂。

[0028] 实施例 4

[0029] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 50g、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、100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 55% 水乳剂。

[0030] 实施例 5

[0031] 将氟啶胺 2g、啉氧菌酯 30g、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,制成主要有效成分重量百分含量为 32% 微乳剂。

[0032] 实施例 6

[0033] 将氟啶胺 1g、啉氧菌酯 5g、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、100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 6% 水乳剂。

[0034] 实施例 7

[0035] 将氟啶胺 50g、啉氧菌酯 10g、十二烷基苯磺酸钙 5g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 2g、加 100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 60% 乳油。

[0036] 实施例 8

[0037] 将氟啶胺 20g、啉氧菌酯 4g、十二烷基苯磺酸钙 8g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 5g、加 100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 24%乳油。

[0038] 实施例 9

[0039] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 20g、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,制成主要有效成分重量百分含量为 25%微乳剂。

[0040] 实施例 10

[0041] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 0.5g、十二烷基苯磺酸钙 6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 7g,加 100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 5.5%乳油。

[0042] 实施例 11

[0043] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 30g、十二烷基苯磺酸钙 4g、苯乙基酚聚氧乙烯醚 4g,加 100 # 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,制成主要有效成分重量百分含量为 35%乳油。

[0044] 实施例 12

[0045] 将氟啶胺 10g、啉氧菌酯 10g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 20%悬浮剂。

[0046] 实施例 13

[0047] 将氟啶胺 30g、啉氧菌酯 12g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 42%悬浮剂。

[0048] 实施例 14

[0049] 将氟啶胺 2g、啉氧菌酯 5g、木质素磺酸钠 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主要有效成分重量百分含量为 7%水分散颗粒剂。

[0050] 实施例 15

[0051] 将氟啶胺 4g、啉氧菌酯 13g,木质素磺酸钠 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主要有效成分重量百分含量为 17%水分散颗粒剂。

[0052] 实施例 16

[0053] 将氟啶胺 5g、啉氧菌酯 15g、木质素 2g、聚氧乙烯聚氧丙烯醚 4g、黄原胶 0.15g、乙二醇 5g、硅氧乙烷 0.10g、硅酸镁铝 0.5g,用水补足至 100g,在砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 20%悬浮剂。

[0054] 实施例 17

[0055] 1、室内生测试验:

[0056] 在室内采用菌丝生长速率法,测定不同药剂对黄瓜白粉病菌株(*sphaerotheca*

Fuligenea(Schlecht)Poll.)的 EC_{50} 值,采用孙云沛介绍的共毒系数计算方法,计算出混剂的共毒系数(CTC),确定混剂的增效性。

[0057] 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:

[0058] 单剂毒力指数 = 标准药剂 EC_{50} /某单剂 EC_{50} ×100

[0059] 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

[0060] 实测毒力指数 = 标准单剂的 EC_{50} 值 / 混剂的 EC_{50} 值 × 100

[0061] 共毒系数 = 实测毒力指数 / 理论毒力指数 × 100

[0062] 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。

[0063] 表 1 : 氟啶胺 - 啶氧菌酯不同配比对黄瓜白粉病菌株的室内生测结果

[0064]

药剂	毒力回归方程	EC_{50} (mg/L)	共毒系数
氟啶胺 SC (A)	$Y=6.27+2.07X$	0.2428	—
啶氧菌酯 SC (B)	$Y=5.85+1.64X$	0.3015	—
A:B=1:2	$Y=6.55+2.30X$	0.2126	131.26
A:B=1:4	$Y=6.46+2.08X$	0.1982	145.07
A:B=1:8	$Y=6.11+1.55X$	0.1930	152.14

[0065] 从表 1 可以看出,氟啶胺与啶氧菌酯组合物具有明显的协同增效作用。

[0066] 2、田间药效试验:

[0067] 用上述实施例制得的农药制剂防治黄瓜白粉病试验。

[0068] 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

[0069] 别是市售农药 25%啶氧菌酯 SC 和 50% 氟啶胺 SC 及空白清水试验。

[0070] 2) 试验方法:每个小区面积为 66.7m²,重复 3 次;施药前调查及防治后的检查药方

[0071] 法为:在试验处理区内随机取样 5 点(每点取 2 个平方米),检查白粉病发生程度。

[0072] 3) 试验结果见下表:

[0073] 表 2 : 氟啶胺 - 啶氧菌酯不同配比对黄瓜白粉病的田间试验结果

[0074]

处理药剂	用量 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
A:B=1:2	2	62.0	72.3b	78.5ab	71.4b
	5	77.4	82.4a	90.6a	81.3a
	8	68.2	85.6a	94.3a	85.2a

[0075]

A:B=1:4	2	74.1	73.7ab	79.4b	70.5b
	5	53.5	83.1a	91.2a	80.4a
	8	61.2	87.1a	94.8a	87.9a
A:B=1:8	2	68.1	71.2ab	80.9b	72.3b
	5	64.5	84.5a	91.2a	80.2ab
	8	58.1	89.3a	93.9a	88.0a
25%啮氧菌酯 SC(A)	16	70.1	70.2c	76.8c	60.6c
50%氟啶胺 SC(B)	10	68.7	67.7c	72.7c	57.5c
空白清水对照		59.7	—	—	—

[0076] 注 :a 表示在 $\alpha = 0.05$ 水平上显著, b 表示在 $\alpha = 0.05$ 水平上有差异, c 表示在 $\alpha = 0.05$ 水平上不显著。

[0077] 从表 2 可以看出, 氟啶胺与啮氧菌酯组合物的防治效果优良, 杀菌速度快、持效期长, 防治效果均好于单剂品种, 在农业应用中具有应用价值。