



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105123727 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510623915. 2

(22) 申请日 2015. 09. 25

(71) 申请人 安徽美兰农业发展股份有限公司

地址 230088 安徽省合肥市高新区创新大道
2800 号创新产业园二期 G4 楼 D 区 6 层

(72) 发明人 毛堂富 徐长才

(51) Int. Cl.

A01N 47/24(2006. 01)

A01N 25/04(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

A01N 43/84(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂及其
制备方法

(57) 摘要

一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂及其
制备方法, 涉及葡萄及观赏花卉的霜霉病防治技
术领域。以 1L 计, 由 320g 烯酰吗啉、160g 吡唑醚
菌酯、30g 脂肪醇聚氧乙烯醚、50g 苯乙烯基苯酚
聚氧乙烯醚、5g 黄原胶、3g 苯甲酸钠、5g 消泡剂以
及补足至 1L 的去离子水制成。将所有原料抽入配
制釜混合搅拌后经胶体磨初研磨, 再经砂磨机细
磨, 取样分析, 合格后过滤、计量、包装、入库。本发
明以 2:1 配比混用所复配的 480g/L 时的烯酰吗
啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂, 可起到明显增效作
用范围, 而其它配比混用的制剂, 均无法达到明显
增效作用范围。

1. 一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂, 其特征在于: 以 1L 计, 本悬浮剂由以下组分制成:

烯酰吗啉	320g;
吡唑醚菌酯	160g;
脂肪醇聚氧乙烯醚	30g;
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	50g;
黄原胶	5g;
苯甲酸钠	3g;
消泡剂	5g;
去离子水	补足至 1L。

2. 一种制备如权利要求 1 所述烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂的方法, 其特征在于: 将原料抽入配制釜混合搅拌后经胶体磨初研磨, 再经砂磨机细磨, 取样分析, 合格后过滤、计量、包装、入库。

一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及葡萄及观赏花卉的霜霉病防治技术领域，具体是涉及一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 霜霉病是由真菌中的霜霉科引起的植物病害，专性寄生菌，主要通过气流、浇水、农事及昆虫传播。病菌孢子萌发温度为 $6\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，适宜侵染温度 $15\sim 17^{\circ}\text{C}$ ，主要为害牡丹、芍药、月季、菊花等花卉，它为害品种多、侵染范围广，几乎全国都有发生。霜霉病一般先从下部叶片开始发病，发病初期产生淡绿色水渍状小点，病斑边缘不明显，后期发展为黄色不规则病斑，湿度大时叶背产生灰白色霉层，逐渐变为深灰色。

[0003] 目前，现有的用于葡萄及观赏花卉的霜霉病防治的杀菌剂，例如中国专利“CN 102239864A”公开了一种“含有吡唑醚菌酯和烯酰吗啉的杀菌组合物”，采用重量比为 $50:1\sim 1:80$ 的吡唑醚菌酯和烯酰吗啉进行复配。另有中国专利“CN 101647446A”公开了一种“含有氟吡菌胺和烯酰吗啉的杀菌组合物”，采用重量比为 $1:30\sim 10:1$ 的氟吡菌胺和烯酰吗啉进行复配。

[0004] 发明人经过长期试验验证，该上述几种杀菌剂主要存在如下缺陷：

[0005] 1)、通过对上述几种杀菌剂公开的几种具体配比进行试验，发现对葡萄及观赏花卉的霜霉病的防治无法起到良好的防治效果。

[0006] 2)、针对上述几种杀菌剂所公开的几种剂型，经过试验验证发现均存在不同问题的缺陷。例如，可湿性粉剂容易引起产品粘结，不易在水中分散悬浮，或堵塞喷头，在喷雾器中道理沉淀等现象，造成喷洒不匀。

[0007] 3)、复配问题，通过对上述几种杀菌剂公开的几种具体配比进行毒力试验、热贮稳定性试验以及混配共毒系数测定发现，均无法达到明显的增效作用。

发明内容

[0008] 本发明的目的之一在于提供一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂，该悬浮剂设计合理，对葡萄及观赏花卉的霜霉病的防治效果佳，且可实现烯酰吗啉和吡唑醚菌酯的明显增效作用。

[0009] 为实现上述目的，本发明采用了以下技术方案：

[0010] 一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂，以 1L 计，本悬浮剂由以下组分制成：

[0011]

烯酰吗啉	320g;
吡唑醚菌酯	160g;

[0012]

脂肪醇聚氧乙烯醚	30g;
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	50g;
黄原胶	5g;
苯甲酸钠	3g;
消泡剂	5g;
去离子水	补足至 1L。

[0013] 烯酰吗啉是专一杀卵菌纲真菌杀菌剂,其作用特点是破坏细胞壁膜的形成,对卵菌生活史的各个阶段都有作用,在孢子囊梗和卵孢子的形成阶段尤为敏感,在极低浓度下($<0.25 \mu\text{g/ml}$)即受到抑制。与苯基酰胺类药剂无交互抗性。吡唑醚菌酯为新型广谱杀菌剂,其作用机理为线粒体呼吸抑制剂。即通过在细胞色素合成中阻止电子转移,具有保护、治疗、叶片渗透传导作用。二者复配杀菌效果增效,持效期较长,防治霜霉病效果较好。

[0014] 本发明的烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂,其有益效果表现在:

[0015] 1)、本发明制备的悬浮剂在悬浮率、持久起泡性、湿筛试验等以及热贮稳定性等方面均明显优于其他配比所制备的产品。

[0016] 2)、通过实验验证,烯酰吗啉和吡唑醚菌酯以 2:1 配比混用所复配的 480g/L 时的烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂,可起到明显增效作用范围,而其它配比混用的制剂,均无法达到明显增效作用范围。同时,不同配比的实际毒性并未随着理论毒性的增强而提升,实际毒性和理论毒性之间并无有规律性的变化。

[0017] 本发明的另一目的在于提供一种烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂的制备方法,将原料抽入配制釜混合搅拌后经胶体磨初研磨,再经砂磨机细磨,取样分析,合格后过滤、计量、包装、入库。

[0018] 本发明的烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂的制备方法,制备工艺较为简便,易于工业化生产。

具体实施方式

[0019] 以下将结合实施例,对本发明进行较为详细的说明。但是,实施例内容仅是对本发明所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。

[0020] 一、烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂的制备,以及各实施例所制备的悬浮剂的各项技术指标的检测 results、热贮稳定性试验结果。

[0021] 实施例 1

[0022] 480g/L 烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂,各组分及其重量如下:

[0023]

成分	重量 (g)
烯酰吗啉	320

吡唑醚菌酯	160
脂肪醇聚氧乙烯醚	30
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	50
黄原胶	5
苯甲酸钠	3
消泡剂	5
去离子水	补足至 1L

[0024] 制备方法：将原料抽入配制釜混合搅拌后经胶体磨初研磨，再经砂磨机细磨，取样分析，合格后过滤、计量、包装、入库。

[0025] 实施例 2

[0026] 490g/L 烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂，各组分及其重量如下：

[0027]

成分	重量 (g)
烯酰吗啉	325
吡唑醚菌酯	165
脂肪醇聚氧乙烯醚	35
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	45
黄原胶	6
苯甲酸钠	3.5
消泡剂	4
去离子水	补足至 1L

[0028] 制备方法同实施例 1。

[0029] 实施例 3

[0030] 500g/L 烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂，各组分及其重量如下：

[0031]

成分	重量 (g)
烯酰吗啉	330

吡唑醚菌酯	170
-------	-----

[0032]

脂肪醇聚氧乙烯醚	40
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	55
黄原胶	4
苯甲酸钠	4
消泡剂	6
去离子水	补足至 1L

[0033] 制备方法同实施例 1。

[0034] 实施例 4

[0035] 470g/L 烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂, 各组分及其重量如下 :

[0036]

成分	重量 (g)
烯酰吗啉	315
吡唑醚菌酯	155
脂肪醇聚氧乙烯醚	20
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	60
黄原胶	4.5
苯甲酸钠	2.5
消泡剂	5.5
去离子水	补足至 1L

[0037] 制备方法同实施例 1。

[0038] 实施例 5

[0039] 460g/L 烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂, 各组分及其重量如下 :

[0040]

成分	重量 (g)
烯酰吗啉	310

吡唑醚菌酯	150
脂肪醇聚氧乙烯醚	25
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	40
黄原胶	5.5
苯甲酸钠	2
消泡剂	4.5

[0041]

去离子水	补足至 1L
------	--------

[0042] 制备方法同实施例 1。

[0043] 实施例 1 ~ 5 所制备的烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配悬浮剂, 产品各项技术指标的检测结果显示如表 1 所示, 产品热贮稳定性试验结果如表 2 所示。

[0044] 表 1 5 个实施例制备产品各项技术指标的检测结果显示

[0045]

实施例编号 指 标		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
烯酰吗啉体积质量浓度 (g/L)		320	325	330	315	310
吡唑醚菌酯体积质量浓度 (g/L)		160	165	170	155	150
pH 值范围		6.5	6.2	6.2	6.3	6.2
悬浮率/%		99	91	92	91.5	92.5
倾倒性	倾倒后残余物/%	1.8	2.5	2.5	2.75	2.4
	洗涤后残余物/%	0.1	0.40	0.70	0.75	0.68
湿筛试验 (通过 75 μ m 试验筛), %		100	92	94	92	91
持久起泡性(1min 后)/mL		17	25	25	26	25.5
低温稳定性		合格	不合格	不合格	不合格	不合格

[0046] 表 2 5 个实施例制备产品热贮稳定性试验结果

[0047]

实 施 例	原料	热贮前		热贮后		分解率 (%)
		体积质量 浓度 (g/L)	悬浮率 (%)	体积质量浓 度 (g/L)	悬浮率 (%)	
1	烯酰吗啉	320	98	314.96	95	1.60
	吡唑醚菌酯	160	99	158.81	96	0.75
2	烯酰吗啉	325	92.5	312.05	81	4.15
	吡唑醚菌酯	165	90.5	161.76	80	2.00
3	烯酰吗啉	330	91.5	316.55	82	4.25

[0048]

	吡唑醚菌酯	170	89.5	166.18	81	2.30
4	烯酰吗啉	315	90.5	303.50	79	3.79
	吡唑醚菌酯	155	90.5	152.48	78	1.65
5	烯酰吗啉	310	91.5	298.94	80	3.70
	吡唑醚菌酯	150	92.5	146.56	78	2.35

[0049] 通过表 1 和 2 可以看出,实施例 1 制备的产品在悬浮率、持久起泡性、湿筛试验等以及热贮稳定性等方面均明显优于其他实施例所制备的产品。

[0050] 二、毒理学资料

[0051] 大鼠急性经口 LD₅₀雄性为 5000mg/kg,雌性为 5000mg/kg,属于低等毒类。

[0052] 大鼠急性经皮毒性试验:LD₅₀雌/雄性均大于 2000mg/kg·BW,属于低等毒类。

[0053] 家兔急性眼刺激试验无刺激性。

[0054] 家兔急性皮肤刺激试验:皮肤刺激平均分值为 0,该样品对豚鼠皮肤无刺激性。

[0055] 豚鼠皮肤变态反应试验:皮肤致敏率(%)=0,属 I 级弱致敏物。

[0056] 按照我国农药毒性分级标准,480 克/升烯酰·吡唑酯悬浮剂属低毒性农药。

[0057] 三、针对观赏菊花霜霉病的烯酰吗啉和吡唑醚菌酯复配室内生物活性(毒力)测定

[0058] 1、实验目的

[0059] 旨在测定烯酰吗啉、吡唑醚菌酯及二者不同比例配比对观赏菊花霜霉病的毒力,以判断二者不同配比对抑制观赏菊花霜霉病是否有增效作用。

[0060] 2、试验条件

[0061] 2.1 供试靶标

[0062] 观赏菊花霜霉病菌(Powdery Mildews)试验菌株,由安徽农业大学植物保护植物病理研究室提供。

[0063] 2.2 培养条件

[0064] 将室内 4℃冰箱保存的霜霉病菌菌种转接于 PSA 培养基上,于 25℃培养箱中培养使其活化,经过两次转接后备用。

[0065] 2.3 仪器设备

[0066] 电子天平(感量 0.1mg)、试管、培养皿、压力蒸汽灭菌器、超净工作台、生化培养箱、移液器、接种器、打孔器(内径为 5mm)等。

[0067] 3、试验设计

[0068] 3.1 试材准备

[0069] 将霜霉病菌病原菌放在生化培养箱中培养,备用。

[0070] 3.2 药剂

[0071] 含量 97%的烯酰吗啉原药,含量 97.5%的吡唑醚菌酯原药,均由安徽美兰农业发展股份有限公司原药部提供。

[0072] 3.3 药剂配制

[0073] 用丙酮将实施例 1-5 制备的药剂稀释成 5 个系列质量浓度。

[0074] 4、试验方法

[0075] 参照《农药室内生物测定试验准则——杀菌剂》(NY/T1156.6—2006)进行。为了摸索各药剂对供试菌株的作用浓度,先进行预备实验。即将菌丝放置在含有较高和较低浓度药剂的培养基下进行培养,估算出 EC_{50} ,然后再根据估算的 EC_{50} 值,将培养基配成其 EC_{50} 左右的的不同浓度梯度的含药培养基进行培养。

[0076] 本试验采用平皿菌丝生长速率法测定药剂对霜霉病菌的毒力。具体方法如下:经转接活化的霜霉病菌菌株用 PSA 培养基培养,待菌落长至培养皿四分之三大小,用内径为 5mm 的打孔器从边缘打孔,打成的菌丝块作为接种体。分别将药剂母液加入灭菌融化的 PSA 培养基中,充分摇匀,使药剂最终浓度(按有效成分计算)达到不同浓度梯度(表 1)。每皿倒入 15mL 左右含药培养基,设不加药为对照,每处理 4 个重复。移接新生长的菌丝块(直径 5mm)于平板中央,后置于 25℃温箱内培养 2d(霜霉病菌)、7d(霜霉病菌)和 15d(霜霉病菌)。用十字交叉法测量菌落直径,计算各处理净生长量、菌丝生长抑制率。

[0077]

$$\text{菌丝生长抑制率}(\%) = \frac{(\text{对照菌落直径} - \text{菌碟直径}) - (\text{处理菌落直径} - \text{菌碟直径})}{\text{对照菌落直径} - \text{菌碟直径}} \times 100$$

[0078] 式中:菌碟直径为 5mm。

[0079] 5、数据统计分析

[0080] 将菌丝生长抑制率换算成机率值(y),药剂浓度($\mu\text{g/mL}$)转换成对数值(x),以最小二乘法求得毒力回归方程($y = a + bx$)。用 DPS 统计软件对各单剂及不同混剂的浓度对数值和相应抑制率机率值进行回归分析,计算 EC_{50} 值及 95%置信限。

[0081] 根据 EC_{50} 计算复配剂的实测毒力指数(ATI)、理论毒力指数(TTI)和共毒系数(CTC)。

[0082] 复配剂实测毒力指数(ATI) = 单剂 EC_{50} / 复配剂 $EC_{50} \times 100$

[0083] 复配剂理论毒力指数(TTI) = A 毒力指数 $\times$ A 在复配剂中含量(%) + B 毒力指

数 $\times$ B 在复配剂中含量 (%) + C 毒力指数 $\times$ C 在复配剂中含量 (%)

[0084] 共毒系数 (CTC) = $ATI/TTI \times 100$

[0085] 根据孙云沛法计算药剂不同配比联合增效比值 (CTC), $CTC \leq 80$ 为拮抗作用, $80 < CTC < 120$ 为相加作用, $CTC \geq 120$ 为增效作用。

[0086] 6、结果与分析

[0087] 实施例 1 制备的悬浮剂对观赏菊花霜霉病的联合毒力表现为明显增效作用 (共毒系数达到 289), 而实施例 2-5 制备的悬浮剂对观赏菊花霜霉病的联合毒力仅表现为加成作用 (共毒系数依次为 80、82、83、85)。