

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710176986.8

[51] Int. Cl.

A01N 47/10 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 5 月 13 日

[11] 公开号 CN 101427684A

[22] 申请日 2007.11.8

[21] 申请号 200710176986.8

[71] 申请人 中国中化集团公司

地址 100045 北京市复兴门内大街 28 号凯晨  
世贸中心 F6 - F12 层

共同申请人 沈阳化工研究院

[72] 发明人 李珂珂 陈亮 董广新 刘君丽  
耿丽文 杨瑞秀 司乃国

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 周秀梅 何薇

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

一种含有氯啶菌酯与三唑类杀菌剂的杀真菌  
组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种含包协同有效量的杀菌活性物质氯啶菌酯和至少一种三唑类杀菌剂作为活性组分的杀真菌组合物。其中三唑类杀菌剂选自氟环唑、三唑酮、烯唑醇、腈菌唑、戊唑醇、丙环唑、恶醚唑或戊菌唑。氯啶菌酯与三唑类的比例基于活性组分的重量份数为 1 : 50 ~ 50 : 1。该组合物可以配制成乳油、悬浮剂、水乳剂、可湿性粉剂或微乳剂等剂型，用于防治谷物、蔬菜、果树、草坪、花卉及热带作物等多种植物病害，例如小麦白粉病、瓜类白粉病、草莓白粉病、瓜类炭疽病、小麦锈病、小麦赤霉病、小麦根腐病、大豆锈病、稻瘟病、稻曲病、水稻纹枯病、梨黑星病、梨锈病、苹果白粉病、苹果斑点落叶病、苹果锈病、香蕉叶斑病等。

1、一种杀真菌组合物，含有 A、B 活性组分，组分 A 选自氯啶菌酯，组分 B 选自戊唑醇、烯唑醇、氟环唑、腈菌唑、三唑酮、丙环唑或恶醚唑；两种活性组分之间的重量比为 1:50~50:1。

2、按照权利要求 1 所述的杀真菌组合物，其特征在于：组分 A 氯啶菌酯与组分 B 所述的三唑类杀菌剂两种活性组分之间的重量比为 20:1~1:20。

3、按照权利要求 2 所述的杀真菌组合物，其特征在于：组分 A 氯啶菌酯与组分 B 所述的三唑类杀菌剂两种活性组分之间的重量比为 10:1~1:10。

4、一种按照权利要求 1、2 或 3 所述的杀真菌组合物用于防治作物病害的用途。

---

## 一种含有氯啶菌酯与三唑类杀菌剂的杀真菌组合物

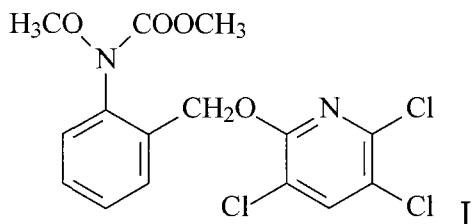
---

### 技术领域

本发明属于农用杀菌剂领域，具体地涉及一种含有氯啶菌酯与三唑类杀菌剂的杀真菌组合物。

### 背景技术

中国发明专利申请(CN1814590A)及 PCT 专利申请(WO2006081759A1)中公开了一类新的具有杀菌活性化合物，其中第 13 号化合物如结构式 I 所示：



式 I 化合物的中文通用名为氯啶菌酯，化学名称：N-甲氧基-N-[2-[(3,5,6-三氯吡啶-2-基)氧]甲基]氨基甲酸甲酯，是一种高效广谱杀菌剂。对小麦白粉病、黄瓜白粉病、稻瘟病、稻曲病、水稻纹枯病、水稻恶苗病、小麦纹枯病、小麦赤霉病、小麦根腐病、玉米小斑病、油菜菌核病、番茄灰霉病、苹果树腐烂病、瓜类炭疽病、黄瓜枯萎病、棉花黄萎病、棉花枯萎病、香蕉灰纹病等病原菌具有很高的抑菌活性。

氯啶菌酯为甲氧基丙烯酸酯类化合物，作用机理单一，田间应用上如长期重复使用在很多情况下可能导致真菌菌株的快速选择性，所述菌株对特定活性化合物发展出天生或适应的抗性，导致不能再使用所述活性化合物有效防治这些真菌，这是人们所不期望的。

### 发明内容

为了避免氯啶菌酯单剂使用病菌容易对药剂产生适应性的变异、使药剂的防效降低甚至无效，本发明目的在于提出了一种新型杀菌剂组合物。氯啶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；三唑类杀菌剂为甾醇生物合成抑制剂，在实际使用中具有杀菌活性高、不易诱导致病菌产生抗药性的优点。两类药剂具备不同的结构类型和各异的作用机制，二者复配可以在更大程度上延缓病原物抗药性产生和发展，从而实现本发明的目的。

本发明提出的技术方案如下：

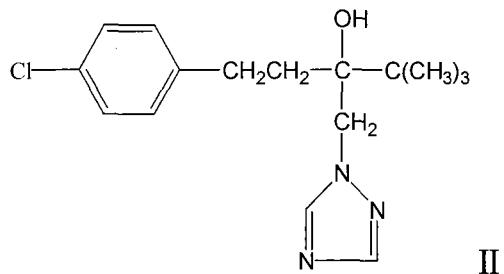
一种杀真菌组合物，含有 A、B 活性组分，组分 A 选自氯啶菌酯，组分 B 选自三唑

类杀菌剂，两种活性组分之间的重量比为1:50~50:1。

本发明的组合物中所述的三唑类杀菌剂选自如下三唑类化合物或其盐：

戊唑醇（tebuconazole），化学名称与结构式如下：

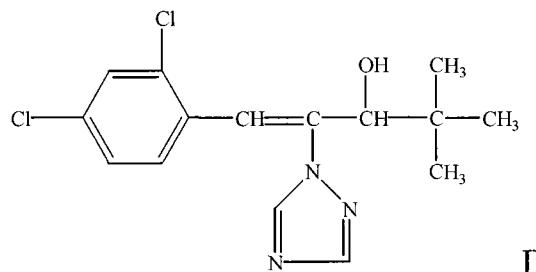
(RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)戊-3-醇



II

烯唑醇（diniconazole），化学名称与结构式如下：

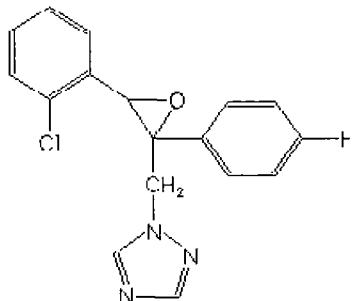
(E)-(RS)-1-(2,4-二氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊-1-1 烯-3-醇



III

氟环唑（epoxiconazole），化学名称与结构式如下：

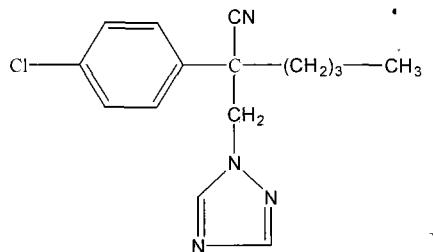
(2RS,3RS)-1-[3-(2-氯苯基)-2,3-环氧-2-(4-氟苯基)丙基]-1-氢-1,2,4-三唑



IV

腈菌唑（myclobutanil），化学名称与结构式如下：

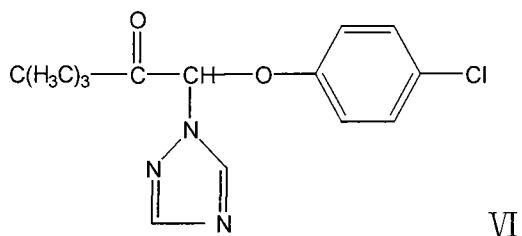
2-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)己腈



V

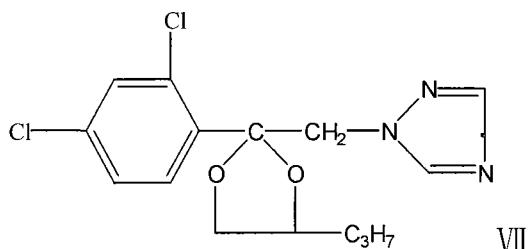
三唑酮（triadimefon），化学名称与结构式如下：

1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三氮唑-1-基)-丁酮



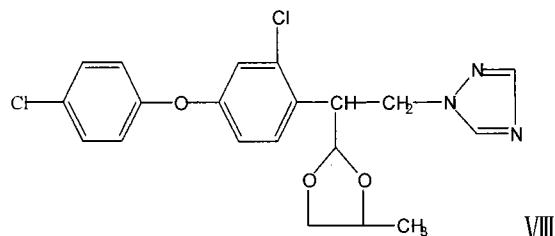
丙环唑 (propiconazole), 化学名称与结构式如下:

(±)-1-[2- (2, 4-二氯苯基) -4-丙基-1, 3-二氧戊环-2-基甲基]-1-氢-1, 2, 4-三唑



恶醚唑 (difenoconazole), 化学名称与结构式如下:

顺, 反-3-氯-4-[4-甲基-2- (1H-1, 2, 4-三唑-1-基甲基) -1, 3-二恶戊烷-2-基]苯基  
-4-氯苯基醚



以上式 II-VIII中所列三唑类杀菌剂为甾醇生物合成抑制剂, 是多种作物病害的常用防治药剂, 在长期的使用过程中表现出了良好的病害防治效力。该类药剂在实际使用中杀菌活性高、具有良好的内吸传导性, 持效期长。对子囊菌、担子菌、半知菌引起的多种植物病害均具有防治效果, 大田用药量只为传统保护性杀菌剂的 10%左右。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》或刘长令主编的《世界农药大全-杀菌剂卷》中有介绍。

本发明将两类具有不同作用机制的杀菌剂、即甲氧基丙烯酸酯类创制杀菌剂氯啶菌酯与具有良好内吸传导性的三唑类杀菌剂相混合, 目的就是为了降低病原真菌对所述化合物产生抗性的危险性, 同时也为了扩大所述化合物防治谱、降低用药成本, 提供一种有效防治有害真菌且特别是用于某些症状的组合物。现已发现, 使用上述两种不同类型的活性化合物的组合物防治有害真菌, 通过将具有不同作用机理的化合物组合, 不但可以有效防治植物病原真菌, 而且能够延长组合物中各组分的使用寿命。

本发明的目标由包含组分 A 氯啶菌酯和选自组分 B 中的三唑类化合物作为杀真菌活性组分的组合物来实现。

此外还发现，与仅使用单独的活性化合物可能获得的病害防治效果相比，同时即一起或依次施用组分 A 化合物和组分 B 化合物中的一种对有害真菌提供了一种更好的防治方法，即不同种类杀真菌剂形成组合物的协同增效作用。同时本发明的组合物呈现显著的防治病害范围增大和对某些病害的防效提高，包括对子囊菌、担子菌、半知菌等引起的多种植物病害，适合于防治多种有害真菌，尤其是禾谷类、蔬菜、果树、观赏植物、草坪及热带作物的多种病害，以及多种仓储病害。因此本发明的技术方案还包括将本发明的组合物用于防治作物病害的用途。

本发明组合物包含组分 A 氯啶菌酯和组分 B 中至少一种式 II-VIII 化合物。组合物中包含少量氯啶菌酯，即能实现协同增效的目的。

较优选的技术方案为：组分 A 氯啶菌酯与组分 B 三唑类杀菌剂两种活性组分之间的重量比为 20:1~1:20；进一步优选的方案为两种活性组分之间的重量比为 10:1~1:10。

本发明组合物对防治各种作物如谷物、水稻、蔬菜、果树、草坪、花卉及热带作物等多种植物的真菌病害，以及用于拌种保护作物尤为重要。特别适合防治下列植物真菌病害：如小麦白粉病、瓜类白粉病、草莓白粉病、瓜类炭疽病、小麦锈病、小麦赤霉病、小麦根腐病、大豆锈病、稻瘟病、稻曲病、水稻纹枯病、梨黑星病、梨锈病、苹果白粉病、苹果斑点落叶病、苹果锈病、香蕉叶斑病等。

本发明组合物中活性组分的重量百分含量为 0.1~95%，较优选的为 5-80%。施用时其使用浓度在农作物种植区域为 0.05~1000mg/L，优选 15~400mg/L。其中氯啶菌酯的使用浓度为 0.025~500mg/L，优选 10-250mg/L。相应的，三唑类化合物的使用浓度为 0.5~1000mg/L，优选 15~400mg/L。

处理种子时，组合物的使用浓度通常为 1-1000mg/L，优选 1-400mg/L。

本发明的组合物的施用包括了化合物 I 和至少一种化合物 II-VIII 同时、即一起施用或依次施用；在依次施用的情况下顺序通常对病害的防治效果没有任何影响。

当制备本发明的组合物时，优选使用纯的活性化合物 I 和 II-VIII。还可以向其中加入其它对有害病原物或其它害虫有效的活性物质，或具有除草作用以及生长调节作用的活性化合物或肥料。

在防治植物病原真菌的过程中，化合物 I 和至少一种化合物 II-VIII 的单独或联合施用或化合物 I 和至少一种化合物 II-VIII 的混合物的施用时期，可以是植物播种之前或之后，也可以在植物出苗之前或之后对种子、植物或土壤喷雾或散粉等方式而进行。

本发明的组合物包括化合物 I 和 II-VIII 混合物或合适的制剂。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。

本发明的组合物可以直接或以其制剂形式或由其制备的使用形式（如可直接喷雾

溶液、粉末、悬浮液或分散体、乳液、油分散体、糊、粉剂、撒播用混合物或颗粒)，借助喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇注来使用；活性化合物也可以成功应用于不经稀释即可使用的粉剂 (DP)、颗粒剂 (GR)、超低容量剂 (ULV)。直接使用形式完全取决于所要达到的目的，在各种情况下确保本发明活性化合物的最佳可能分布。

各种类型的油、湿润剂、辅助剂、其它农药或杀菌剂例如某些除草剂或杀真菌剂都可加入到本发明的组合物中。加入的方式既可以事先按照常规方法混配、也可以恰在紧邻使用前加入（桶混合）。

### 具体实施方式

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。

称取适量活性化合物用丙酮溶解，用水将各化合物配制成为所述浓度的溶液（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。

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效力。使用 Abbott 公式计算效力 (W)：

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

$\alpha$  处理植物的真菌侵染百分数；

$\beta$  未处理（空白对照）植物的真菌侵染百分数。

效力为“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；效力为“100”表示处理植物未受侵染。

活性化合物混合物的预期效力使用 Colby 公式 [R.S.Colby, 杂草 (Weeds) 15,20-22(1967)] 确定并与观察到的效力比较。

$$\text{Colby 公式: } E = x + y - xy/100$$

E：使用浓度分别为 a 和 b 的活性化合物 A 和 B 的混合物时的预期效力，以未处理对照的%表示。

x 使用浓度为 a 的活性化合物 A 时的效力，以未处理对照的%表示；

y 使用浓度为 b 的活性化合物 B 时的效力，以未处理对照的%表示。

### 应用实施例 1 防治小麦白粉病室内盆栽试验

小麦品种为辽春 10 号。于温室内培养盆栽小麦幼苗至二叶期，按下表中所述药剂浓度配制混合物浓度，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，24 小时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(*Blumeria graminis*)]，接种后放置人工气候室（温度：昼 22℃、夜 18℃，相对湿度：70%）培养 1d，然后移至温室内。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，计算各活性化合物和本发

明混合物的观察效力以及预期效力。

表 1 单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的效力 (%)
1	对照 (未处理)	—	(95%侵染)
2	I (氯啶菌酯)	0.1	51.64
		0.05	13.09
		0.025	9.02
3	II (戊唑醇)	0.1	17.54
4	III (烯唑醇)	0.025	15.57
5	IV (氟环唑)	0.025	13.93
6	V (腈菌唑)	0.1	12.35
7	VI (三唑酮)	0.5	18.55
8	VII (丙环唑)	0.1	22.66

表 2 本发明混合物

实施例	活性化合物混合物/ 浓度 (mg/L) /混合比	观察到的效力	计算的效力 (%) <sup>*</sup>
9	I + II 0.1+0.1 1:1	88.14	60.12
10	I + II 0.05+0.1 1:2	65.98	28.33
11	I + II 0.025+0.1 1:4	45.08	24.98
12	I + III 0.1+0.025 4:1	87.70	59.17
13	I + III 0.05+0.025 1:2	76.20	26.62
14	I + III 0.025+0.025 1:1	55.21	23.18
15	I + IV 0.1+0.025 4:1	59.84	58.38
16	I + IV 0.05+0.025 2:1	59.72	25.20
17	I + IV 0.025+0.025 1:1	53.79	21.69
18	I + V 0.1+0.1 1:1	47.54	57.61

19	I + V 0.05+0.1 1:2	44.26	23.82
20	I + V 0.025+0.1 1:4	28.53	20.25
21	I + VI 0.1+0.5 1:5	63.93	60.61
22	I + VI 0.05+0.5 1:10	27.87	29.21
23	I + VI 0.025+0.5 1:20	26.63	25.90
24	I + VII 0.1+0.5 1:5	42.04	62.60
25	I + VII 0.05+0.5 1:10	34.43	32.78
26	I + VII 0.025+0.5 1:20	33.44	29.64

“\*”：使用 Colby 公式计算的效力。

#### 应用实施例 2 防治黄瓜白粉病室内盆栽试验

黄瓜品种为“山东密刺”，于温室中培养黄瓜幼苗至二叶平展期。选取长势均匀一致的盆栽黄瓜幼苗，去除生长点和两片子叶，保留两片真叶。使用作物喷雾机按照如下所述浓度对幼苗进行叶片喷雾处理，以叶片上密布液滴但不滴落为度。将药剂处理过的幼苗放置通风橱内晾干植株表面药液。24 小时后使用黄瓜白粉病菌 (*Erysiphe cichoracearum*) 孢子悬浮液对黄瓜叶片进行接种处理，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，调查叶片上病菌侵染的发展程度，计算各活性化合物和本发明混合物的观察效力以及预期效力。

表 3 单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的效力 (%)
27	对照 (未处理)	-	(90% 侵染)
28	I (氯啶菌酯)	0.62	42.51
		0.31	20.36
		0.16	10.21
29	II (戊唑醇)	0.31	12.14
30	III (烯唑醇)	0.31	19.31
31	IV (氟环唑)	0.31	14.97

32	V (腈菌唑)	1.25	15.38
33	VI (三唑酮)	1.25	10.04
34	VII (丙环唑)	1.25	11.29

表4 本发明混合物

实施例	活性化合物混合物/ 浓度 (mg/L) /混合比	观察到的效力 (%)	计算的效力 (%) *
35	I + II 0.62+0.31 2:1	75.30	49.49
36	I + II 0.31+0.31 1:1	68.55	30.03
37	I + II 0.16+0.31 1:2	59.12	21.11
38	I + III 0.62+0.31 2:1	65.45	53.61
39	I + III 0.31+0.31 1:1	54.60	35.74
40	I + III 0.16+0.31 1:2	39.09	27.55
41	I + IV 0.62+0.31 2:1	75.46	51.12
42	I + IV 0.31+0.31 1:2	48.34	32.28
43	I + IV 0.16+0.31 2:1	41.32	23.65
44	I + V 0.62+1.25 1:2	69.87	51.35
45	I + V 0.31+1.25 1:4	45.90	32.61
46	I + V 0.16+1.25 1:8	31.34	24.02
47	I + VI 0.62+1.25 1:2	54.65	48.28
48	I + VI 0.31+1.25 1:4	40.44	28.36
49	I + VI 0.16+1.25 1:8	57.89	19.22

50	I +VII 0.62+1.25 1:2	57.34	49.00
51	I +VII 0.31+1.25 1:4	50.89	29.35
52	I +VII 0.16+1.25 1:8	41.32	20.35

### 应用实施例 3 防治黄瓜炭疽病室内盆栽试验

黄瓜品种为“山东密刺”。病原菌：黄瓜炭疽病 (*Colletotrichum orbiculare*)。温室盆栽黄瓜幼苗长至二叶期时，去除生长点以及两片子叶。按下述设计浓度在作物喷雾机上进行叶片喷雾处理，以叶片上密布液滴但不滴落为度。24 小时后采用黄瓜炭疽病菌孢子悬浮液进行病原菌接种。接种后放置人工气候室中（温度 22~25℃，相对湿度 90%）保湿培养 8 天后，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，计算各活性化合物和本发明混合物的观察效力以及预期效力。

表 5 单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的效力 (%)
53	对照 (未处理)	-	(85%侵染)
54	I (氯啶菌酯)	5	10.34
55	II (戊唑醇)	15	18.10
		5	7.00
		1	5.25
56	III (烯唑醇)	15	10.35
		5	6.70
		1	2.00
57	IV (氟环唑)	15	10.50
		5	5.15
		1	0.00
58	V (腈菌唑)	15	15.22
		5	10.85
		1	5.00
59	VI (三唑酮)	15	14.20
		5	9.35
		1	2.22
60	VIII (恶醚唑)	15	20.40
		5	17.52
		1	1.02

表 6 本发明混合物

实施例	活性化合物混合物/ 浓度 (mg/L) /混合比	观察到的效力 (%)	计算的效力 (%) *
61	I + II 5+15 1:3	77.25	26.57
62	I + II 5+5 1:1	60.30	16.62
63	I + II 5+1 5:1	28.53	15.05
64	I + III 5+15 1:3	45.20	19.62
65	I + III 5+5 1:1	54.00	16.35
66	I + III 5+1 5:1	38.55	12.13
67	I + IV 5+15 1:3	70.90	19.75
68	I + IV 5+5 1:1	55.69	14.96
69	I + IV 5+1 5:1	50.87	10.34
70	I + V 5+15 1:3	45.34	15.22
71	I + V 5+5 1:1	38.75	20.07
72	I + V 5+1 5:1	24.33	14.82
73	I + VI 5+15 1:3	50.60	23.07
74	I + VI 5+5 1:1	45.45	18.72
75	I + VI 5+1 5:1	35.50	12.33
76	I + VII 5+15 1:3	64.10	28.63
77	I + VII 5+5 1:1	56.75	26.05
78	I + VII 5+1 5:1	34.58	11.25

#### 应用实施例 4 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。24 小时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 9 天。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，计算各活性化合物和本发明混合物的观察效力以及预期效力。

表 7 单独的活性化合物

实施例	活性化合物	活性化合物在喷雾液中的浓度 (mg/L)	观察到的效力 (%)
79	对照 (未处理)	-	(90%侵染)
80	I (氯啶菌酯)	2	25.25
		1	10.65
		0.5	4.00
81	II (戊唑醇)	2	15.67
82	III (烯唑醇)	2	23.34
83	IV (氟环唑)	2	24.21
84	V (腈菌唑)	2	13.20
85	VI (三唑酮)	2	17.42
86	VII (丙环唑)	2	19.30

表 8 本发明混合物

实施例	活性化合物混合物/ 浓度 (mg/L) /混合比	观察到的效力 (%)	计算的效力 (%) *
87	I + II 2+2 1:1	65.78	39.96
88	I + II 1+2 1:2	72.65	24.65
89	I + II 0.5+2 1:4	44.43	19.04
90	I + III 2+2 1:1	64.34	42.70
91	I + III 1+2 1:2	68.21	31.50
92	I + III 0.5+2 1:4	54.90	26.41

93	I +IV 2+2 1:1	58.24	43.35
94	I +IV 1+2 1:2	60.26	32.28
95	I +IV 0.5+2 1:4	57.19	27.24
96	I +V 2+2 1:1	55.28	35.12
97	I +V 1+2 1:2	62.92	22.44
98	I +V 0.5+2 1:4	49.02	16.67
99	I +VI 2+2 1:1	60.18	38.26
100	I +VI 1+2 1:2	59.10	26.20
101	I +VI 0.5+2 1:4	61.95	20.70
102	I +VII 2+2 1:1	59.30	39.68
103	I +VII 1+2 1:2	67.06	27.89
104	I +VII 0.5+2 1:4	59.92	22.53