发明名称
一种含吡唑醚菌酯的杀菌组合物及其应用
摘要
本发明公开一种含吡唑醚菌酯的杀菌组合物及其应用。该杀菌组合物以吡唑醚菌酯和醚菌酯为主要有效成分，其中吡唑醚菌酯的使用量为1-65%，醚菌酯的使用量为1-70%。该杀菌组合物可应用于防治稻谷类作物和蔬菜果树病害，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、持效期更长、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病害，尤其可以用于防治锈病、白粉病、叶斑病、网斑病、霉枯病、叶枯病、霜霉病、疫病等真菌病害，效果好于单剂使用。
1. 一种杀大麦网斑病菌组合物，其特征在于含有吡唑烷菌胺与醣菌酯，其中吡唑烷菌胺与醣菌酯的重量比为 1:0.5~8。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其特征是吡唑烷菌胺和醣菌酯二者占组合物的重量百分含量为 2~80%。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其特征是吡唑烷菌胺和醣菌酯二者占组合物的重量百分含量为 4~70%。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物，其特征是吡唑烷菌胺和醣菌酯二者占组合物的重量百分含量为 30~35%。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其特征是以吡唑烷菌胺和醣菌酯为主要有效成分和农药助剂、赋型剂配制成分农药上允许的任意一种剂型。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其特征是所述剂型是乳油、悬浮剂、水乳剂、可湿性粉剂、微乳剂或水分散颗粒剂。

7. 权利要求 1 所述的组合物在制备防治大麦网斑病的杀菌药物中的应用。
一种含吡唑类杀菌剂和醚菌酯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，尤其是一种以吡唑类杀菌剂和醚菌酯为主要活性成分的杀菌组合物及其应用。

背景技术
[0002] 吡唑类杀菌剂(Isopyrazam)，化学名称：3-二氟甲基-1-甲基-N-[1,2,3,4-四氢-9-(1-甲基乙基)-1,4-methanaphthalen-5-基]-IH-吡唑-4-甲酰胺，分子式C_{20}H_{13}F_{2}N_{5}O，吡唑类杀菌剂(Isopyrazam)具有以下四种异构体，本发明包含任意一种或几种的混合，化学结构式分别如下：

[0003] ！

[0004] 吡唑类杀菌剂是由先正达公司开发的，该杀菌剂具有广谱活性，对多种作物上的多种病害均具有杰出的防治性能，对三唑类和甲氧基丙烯酸酯类抗性病害病菌高效，尤其对壳针孢属（Septoria）真菌十分有效，如对小麦锈病和大麦锈病的防效均优于氟环唑。该杀菌剂以保护作用为主，但在田间试验中亦显示出一定的治疗作用，其持效期长，施药7周后仍表现出明显效果，保护期比三唑类杀菌剂长2周左右。吡唑类杀菌剂的市场定位包括果树、蔬菜和谷类作物上的病害。

[0005] 醚菌酯(Kresoxim-methyl)，化学名称：(E)-2-甲氧亚氨基-[2-(邻甲基苯氧基甲基)苯基]乙酰甲酯，分子式C_{16}H_{18}NO_{2}，结构式：

[0006] ！

[0007] 醚菌酯是德国巴斯夫公司开发的甲氧基丙烯酸酯类光谱性杀菌剂，具有保护、治疗、铲除、渗透、内吸活性，具有很好的抑制孢子萌发作用。对子囊菌纲、担子菌纲、半知菌类和卵菌亚纲等致病菌引起的大多数病害有很好的效果。

[0008] 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂是近年来出现的一类新型杀菌剂品种，是目前市场上防治真菌病害的主要药剂品种之一，市场占有率非常高，该类药剂活性高但是作用靶标单一，这也就导致了病菌抗性的快速发生，比如部分该类药剂在白粉病的防治上大不如前，即使提高剂量也不能起到应有的效果，因此进行该类药剂和不同机理药剂的复配研究迫在眉睫。

[0009] 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、禾
谷类作物的病害发生程度、发生数量均有提高，在客观上防治上难度加大；另一方面，持续用药，在持续的药剂选择压力下导致病原菌的抗性逐年上升，单剂的防治效果大打折扣；第三，目前新农药品种的推出速度明显下降，且缺少新的作用靶标药剂；第四，由于环保要求的逐渐严格，部分产品被限制使用，导致用药选择性变得更小。总之，如何有效的对植物病害进行防治是广大植保工作者面临的重要课题。

发明内容：
[0010] 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、效果好含唑菌酯胺与醚菌酯的植物杀菌组合物。
[0011] 本发明还有一个目的是提供该杀菌组合物在防治子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌纲真菌引起的真菌病害上的应用，特别是在防治锈病、白粉病、叶斑病、网斑病、颖枯病、叶枯病、霜霉病、疫病等真菌病害上的的用途。
[0012] 本发明的目的是通过下列措施来实现的：
[0013] 一种杀菌组合物，它含有唑菌酯胺与醚菌酯，其中唑菌酯胺与醚菌酯重量比为1:65:1~70，其中杀菌组合物中有效成分以增效有效量存在于组合物中。
[0014] 所述的杀菌组合物，其中唑菌酯胺与醚菌酯重量比优选为3:30:10~60，进一步优选为3:20:10~30，最优选1:0.5~8。
[0015] 在本发明组合物中，唑菌酯胺和醚菌酯二者占组合物的重量百分比为2~80%。优选为4~70%，最优选30~35%。
[0016] 所述的杀菌组合物，其中唑菌酯胺和醚菌酯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，所述的剂型优选乳油、悬浮剂、可湿性粉剂、水乳剂、微乳剂和水分散颗粒剂。
[0017] 这些已知的助剂、赋形剂有乳化剂、润湿分散剂、助悬剂、消泡剂、崩解剂、粘结剂等。
[0018] 前述可应用于本发明的农药助剂中的乳化剂包括但不限于十二烷基苯磺酸钙、聚氧乙烯聚氧丙稀酸酯化合物、蓖麻油聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚聚氧丙稀酸、苯基酚聚氧乙烯醚、苯基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚聚氧丙稀酸、烷基酚聚氧乙烯醚聚氧丙稀酸化合物等，以及上述其中部分物质的磷酸盐和中和盐。具体的品种如：农乳500#系列、600#系列、400#系列、1600#系列、NP系列、OP系列、AO系列、By系列、斯盘系列、吐温系列等。
[0019] 前述可应用于本发明的农药助剂中的润湿分散剂包括但不限于木质素磺酸钠、木素磺酸钠、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐甲醇合物、松香基季铵盐、烷基酚聚氧乙烯醚磺酸酯、黄油、丙烯酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸酯；十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚氧乙烯油类，以及高分子的烷形化合物等中的一种或多种。
[0020] 前述可应用于本发明的赋形剂为水、溶剂或填料中的一种或多种。
[0021] 所述溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、溶剂油系列、混合甲基萘、松节油、植物油、油酸甲酯、二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、环己酮、异佛尔酮、吡咯烷酮、四氢糠醇、醋酸二甲酯、苯乙酮、乙酸乙酯、DMF、二甲基亚砜等的一种或多种。
[0022] 所述填料选自白炭黑、高岭土、轻质碳酸钙、硅藻土、玉米淀粉、石英砂、滑石粉、硫
酸铵、硫酸钠、氯化钠、氯化钾等的一种或多种。

[0023] 根据需要，还可加入防冻剂、增稠剂、稳定剂、消泡剂等功能性助剂。

[0024] 所述防冻剂选自乙二醇、丙二醇、尿素、二甘醇、甘油等的一种或几种。

[0025] 所述增稠剂选自黄原胶、聚乙烯醇、膨润土、羟甲基纤维素、硅酸镁铝的一种或几种。

[0026] 所述的杀菌组合物，其剂型是乳油、悬浮剂、乳油剂、可湿性粉剂、水乳剂、微乳剂和水分散颗粒剂。

[0027] 所述的杀菌组合物在防治禾谷类作物病害方面的应用。

[0028] 本发明的有益效果：

[0029] 1. 本发明所用的吡唑菌胺胶是新型吡唑酰胺杀菌剂，醚菌酯是广谱甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂，相互混配不会产生低触，可协同增效，减少用药量，降低成本。

[0030] 2. 本发明组合物适用范围更广，适用于防治禾谷类、各种瓜类、蔬菜的作物病害，特别是防治水稻、小麦、玉米、辣椒、香蕉、芒果、猕猴桃、黄瓜、番茄等作物病害，如小麦锈病、小麦白粉病、玉米锈病、小麦网斑病、辣椒疫病、玉米叶枯病、甜菜白粉病等。

[0031] 本发明杀菌组合物对子囊菌、担子菌、半知菌和真菌类真菌病害具有很好的防治效果；由于协同增效导致用量降低，可抑制真菌对单剂（吡唑菌胺胶和醚菌酯任一）产生抗药性。

[0032] 本发明杀菌组合物在制备防治抗性真菌上的应用，尤其是在防治锈病、白粉病、叶斑病、网斑病、网枯病、叶枯病、霜霉病、疫病的应用均有显著的效果。上述杀菌组合物能产生较高的协同增效作用，并且该组合物的用量比单独活性物质的用量大大降低，即混合物的活性大于单独组合物的活性。本发明所述的“%”均为质量百分比。

[0033] 与现有技术相比本发明的有益效果：（1）与单剂相比，该组合物对防治抗性真菌病害如锈病、白粉病、叶斑病、网斑病、网枯病、叶枯病、霜霉病、疫病的应用均有显著协同增效作用，克服和延缓了抗药性，扩大防治谱；（2）诊断防治利用、用药成本；（3）可替代常规易产生抗生抗性的农药；（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

[0034] 以下结合实施例对本发明进一步说明，实施例中剂型的制备方法均为常规的实验室剂型加工方法。

[0035] 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。

[0036] 实施例 1：

[0037] 将吡唑菌胺胶 3.3g，醚菌酯 26.4g，木质素磺酸钠分散剂 6g，扩散剂 NNO（亚乙烯双氨磺酸钠）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 29.7% 可湿性粉剂。

[0038] 实施例 2：

[0039] 将吡唑菌胺胶 5g，醚菌酯 25g，木质素磺酸钠分散剂 6g，扩散剂 NNO4g，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 30% 可湿性粉剂。
剂。

实施例3：
将吡唑苯胺酮10g、醚菌酯20g、木质素磺酸钠分散剂6g、扩散剂NNO4g、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30%可湿性粉剂。

实施例4：
称取吡唑苯胺酮15g、醚菌酯15g、木质素磺酸钠分散剂6g、扩散剂NNO4g、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30%可湿性粉剂。

实施例5：
称取吡唑苯胺酮20g、醚菌酯10g、木质素磺酸钠分散剂6g、扩散剂NNO4g、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30%可湿性粉剂。

实施例6：
称取1g吡唑苯胺酮、5g醚菌酯、苯乙基酮聚氧乙烯醚磷酸酯3g、农乳33 # 2g，烷基酚聚氧乙烯醚1g，DMF13g，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%吡唑苯胺酮－醚菌酯水乳剂。

实施例7：
称取50g吡唑苯胺酮、20g醚菌酯，木质素磺酸钠8g、聚羧酸盐分散剂2g、十二烷基硫酸钠1g、硫酸铵5g、玉米淀粉补足至100g。将以上原料按常规配制水分散颗粒剂的方法先混合，再过气流粉碎，最后捏合造粒，制成主要有效成分重量百分含量为70%吡唑苯胺酮－醚菌酯水分散颗粒剂。

实施例8：
称取2g吡唑苯胺酮、40g醚菌酯，木质素磺酸钠8g、聚羧酸盐分散剂2g、十二烷基硫酸钠1g、硫酸铵5g、玉米淀粉补足至100g。将以上原料按常规配制水分散颗粒剂的方法先混合，再过气流粉碎，最后捏合造粒，制成主要有效成分重量百分含量为42%吡唑苯胺酮－醚菌酯水分散颗粒剂。

实施例9：
称取5g吡唑苯胺酮、20g醚菌酯、十二烷基苯磺酸钙6g、苯乙基酮聚氧乙烯醚磷酸酯3g、农乳33 # 2g，烷基酚聚氧乙烯醚1g，乙丙酯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%吡唑苯胺酮－醚菌酯微乳剂。

实施例10：
称取5g吡唑苯胺酮、0.5g醚菌酯，十二烷基苯磺酸钙6g、苯乙基酮聚氧乙烯醚7g、植物油至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%吡唑苯胺酮－醚菌酯乳油。

实施例11：
称取5g吡唑苯胺酮、30g醚菌酯，木质素2g，聚氧乙烯聚氧丙烯醚4g，聚羧酸盐0.15g，乙二醇5g，硅油2%至100g，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 35% 吡唑醚菌酯-醚菌酯悬浮剂。

【0058】 实施例 12：
【0059】 称取 10g 吡唑醚菌酯、10g 醚菌酯，木质素 2g，聚氯乙烯聚氧丙烯酯 4g，黄原胶 0.15g，乙二醇 5g，硅氧烷罩 0.10g，硅酸镁铝 0.5g，用水补足至 100g，再砂磨机的作用下制成主要有效成分重量百分含量为 20% 吡唑醚菌酯-醚菌酯悬浮剂。

【0060】 实施例 13：
【0061】 称取 30g 吡唑醚菌酯、12g 醚菌酯，木质素 2g，聚氯乙烯聚氧丙烯酯 4g，黄原胶 0.15g，乙二醇 5g，硅氧烷罩 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 40% 吡唑醚菌酯-醚菌酯悬浮剂。

【0062】 实施例 14：
【0063】 称取 2g 吡唑醚菌酯、5g 醚菌酯，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 28g 补足至 100g，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% 吡唑醚菌酯-醚菌酯水分散颗粒剂。

【0064】 实施例 15：
【0065】 称取 4g 吡唑醚菌酯、13g 醚菌酯，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 28g 补足至 100g，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 11% 吡唑醚菌酯-醚菌酯水分散颗粒剂。

【0066】 实施例 16：
【0067】 称取 5g 吡唑醚菌酯、15g 醚菌酯，木质素 2g，聚氯乙烯聚氧丙烯酯 4g，黄原胶 0.15g，乙二醇 5g，硅氧烷罩 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% 吡唑醚菌酯-醚菌酯悬浮剂。

【0068】 实施例 17：
【0069】 室内生测实验：
【0070】 在室内以大麦网斑病（Pyrenophorateres（Sacc）Drechsler）为试验菌株，采用菌丝生长速率法，测定不同药剂对菌株的抑制中浓度 EC_{50} 值，采用孙云沛共毒系数计算方法，计算出混剂的共毒系数（CTC），确定混剂的增效性，计算方法如下：

【0071】 1. 以混剂中某一单剂为标准药剂（通常选 EC_{50} 较低者），计算：
【0072】 2. 单剂毒力指数 = 标准药剂 EC_{50}/ 另外某种剂 EC_{50} × 100
【0073】 3. 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。

【0074】 4. 实测毒力指数 = 标准单剂的 EC_{50} 值 / 混剂的 EC_{50} 值 × 100
【0075】 5. 共毒系数 CTC= 实测毒力指数 / 理论毒力指数 × 100

【0076】 根据 CTC 的数值来评价混剂的价值，CTC 大于 120 时表明混剂具有协同增效性，CTC 小于 80 时表明混剂具有拮抗性，CTC 在 80~120 之间表明混剂具有相加作用，一般而言，混剂的 CTC>120 是农药复配研发的基本要求。

【0077】 室内生测结果如下：
【0078】 表 1：吡唑醚菌酯 + 醚菌酯不同配比对大麦网斑病的室内生测结果

【0079】
### 说明 书

<table>
<thead>
<tr>
<th>药剂</th>
<th>毒力回归方程</th>
<th>EC₅₀ (mg/L)</th>
<th>共毒系数</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>10% 吲唑戊菌胺 EC</td>
<td>Y=3.5709X+2.9714</td>
<td>3.6989</td>
<td>---</td>
</tr>
<tr>
<td>30% 酰菌酯 SC</td>
<td>Y=2.2061X+2.7607</td>
<td>10.3526</td>
<td>---</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例 1（1:8）</td>
<td>Y=1.8501X+3.7493</td>
<td>4.6258</td>
<td>186.0</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例 2（1:5）</td>
<td>Y=2.1034X+3.7825</td>
<td>3.7915</td>
<td>212.1</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例 3（1:2）</td>
<td>Y=3.4063X+3.0784</td>
<td>3.6654</td>
<td>177.0</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例 4（1:1）</td>
<td>Y=1.771X+3.9832</td>
<td>3.7512</td>
<td>145.0</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例 5（2:1）</td>
<td>Y=3.4404X+3.1043</td>
<td>3.5564</td>
<td>131.7</td>
</tr>
</tbody>
</table>

[0080] 田间药效试验:

[0081] 室内生测表现较好的农药混剂，必须进行实际的大田药效试验，大田药效试验是在田间综合环境的影响下最终评价农药混剂是否具有应用价值的重要手段。因此，在室内生测的基础上用实施例制得的农药混配制剂进行了防止大麦网斑病的大田药效试验。

[0082] 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30%酰菌酯 SC 和 10% 吲唑戊菌胺 EC 及空白清水试验。

[0083] 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效方法为：在试验处理区内采用随机取样法，取样 5 点，每点 0.5 平方米，检查大麦网斑病发生程度。

[0084] 表 2：吲唑戊菌胺 + 酰菌酯不同配对大麦网斑病的田间药效试验；
<table>
<thead>
<tr>
<th>处理（g（有效成分）/亩）</th>
<th>药前病情指数（%）</th>
<th>矫正防效（%）</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>药后5天</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例1</td>
<td>3</td>
<td>70.1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>6</td>
<td>74.2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>10</td>
<td>71.5</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例2</td>
<td>3</td>
<td>76.2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>6</td>
<td>74.5</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>10</td>
<td>72.4</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例3</td>
<td>3</td>
<td>75.4</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>6</td>
<td>70.6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>10</td>
<td>70.6</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例4</td>
<td>3</td>
<td>74.2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>6</td>
<td>69.9</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>10</td>
<td>68.5</td>
</tr>
<tr>
<td>实施例5</td>
<td>3</td>
<td>74.2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>6</td>
<td>70.2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>10</td>
<td>71.1</td>
</tr>
<tr>
<td>30%醚菌酯SC</td>
<td>10</td>
<td>76.2</td>
</tr>
<tr>
<td>10%吡唑苯胺EC</td>
<td>2.5</td>
<td>78.6</td>
</tr>
</tbody>
</table>

通过室内生测和大田药效试验的结果表明，吡唑苯胺胺与醚菌酯组合物具有明显的协同增效作用，组合物的防治效果优良，防治效果好于单剂品种，在农业应用中具有较好的应用价值。