



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106922701 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511008928. 5

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 江苏龙灯化学有限公司

地址 215301 江苏省苏州市昆山经济技术开
发区龙灯路 88 号

(72) 发明人 罗昌炎 詹姆斯·T·布里斯托

(74) 专利代理机构 南京君陶专利商标代理有限
公司 32215

代理人 奚胜元 奚晓宁

(51) Int. Cl.

A01N 47/18(2006. 01)

A01N 43/653(2006. 01)

A01P 3/00(2006. 01)

A01P 1/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

一种杀菌组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种杀菌组合物,所述杀菌剂组合物包括活性成分 Picarbutrazox 和氟环唑, Picarbutrazox 和氟环唑的重量比为 50:1-1:50。本发明通过将 Picarbutrazox 和氟环唑进行二元复配,使得本发明在防治作物上由真菌、细菌引起的病害具有明显的增益效果;此外通过二元复配还扩大了杀菌谱,降低了各自的使用量,降低了病菌产生抗药性的风险。

1. 一种杀菌组合物,其特征在于:所述杀菌组合物包括活性成分Picarbutrazox和氟环唑,Picarbutrazox和氟环唑的重量比为50:1-1:50,优选为25:1-1:25,更优选为10:1-1:10,进一步优选为5:1-1:5。

2. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于:所述Picarbutrazox和氟环唑质量之和占所述杀菌组合物质量的5%-90%,更优选10%-80%,更优选20%-60%。

3. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于:所述杀菌组合物的剂型为悬浮剂、种衣剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、微囊悬浮剂、包衣颗粒剂、挤出颗粒剂、乳油、微乳剂、水乳剂、泡腾片、超低容量液剂、悬乳剂。

4. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于:还包含填充剂和/或表面活性剂。

5. 一种防治植物致病菌的方法,其特征在于:将权利要求1所述的杀菌组合物作用于致病菌和/或其环境,或者植物、种子、土壤、区域、材料或空间中。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:将权利要求1所述的Picarbutrazox和氟环唑同时施用、或分别施用、或相继施用。

7. 权利要求1所述的杀菌组合物用于防治真菌和细菌的用途。

8. 权利要求1所述的杀菌组合物用于防治谷类、水果、蔬菜上真菌和细菌的用途。

9. 权利要求1所述的杀菌组合物用于保护植物繁殖材料和随后长出的植物器官的用途。

10. 权利要求1所述的杀菌组合物施用至所需防治的地点防治土壤或栽培媒介中致病或腐生的真菌和细菌的用途。

11. 权利要求1所述的杀菌组合物用于防治果蔬贮藏期病害的用途。

12. 一种控制植物、植物部分、植物繁殖材料和随后长出的植物器官的植物病原真菌的方法,其特征在于:该方法包括将权利要求1所述的杀菌组合物以农学有效且基本无植物毒性的施用量以种子处理、叶面施用、茎施用、浸透、滴注、浇注、喷射、喷雾、撒粉、散布或发烟等方法施用到植物、植物部分、植物繁殖材料或植物正在生长或需要在其中生长的土壤或栽培媒介中。

一种杀菌组合物

技术领域

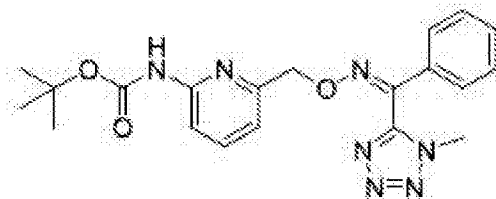
[0001] 本发明涉及一种杀菌组合物,尤其涉及用于保护植物、作物或种子免受真菌疾病的杀菌组合物。

背景技术

[0002] 目前对于农业上易产生抗性的病害防治,使用作用机理不同的农药品种进行混配是最佳的选择,如果配比合理,则可以产生显著的增效作用,使田间防治效果明显优于各单剂的作用。含有单一活性成分的杀菌剂在农业病害防治上常常存在一定的缺陷,连续多次使用不但使病原菌易产生抗药性,且易造成对食品和环境的污染,通过杀菌剂活性成分之间合理混配能够克服以上缺点。合理的复配使有效成分产生的增效作用,可以提高防效,减少有效成份用量,节约成本,延缓病原菌的抗药性的产生,进而能够减轻甚至避免农药对食物和环境的污染。

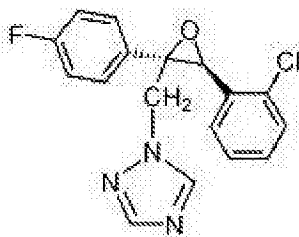
[0003] 关于农药活性,特别是对作物保护,该技术领域中开展的研究的核心问题之一是改善性能,尤其是生物活性方面的性能以及在一定时间内保持此活性方面的性能。

[0004] Picarbutrazox,试验代号NF-171;CAS:500207-04-5;化学式为[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸叔丁酯;分子结构式为:



Picarbutrazox为日本曹达公司开发的脲醚类杀菌剂,其对霜霉病和疫病具有较好的防治效果。Picarbutrazox由CN02817805.X中已知。

[0005] 氟环唑(Epoxiconazole),化学名称:(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,由EP94564以杀菌剂已知。结构式为:



氟环唑是由BASF公司于1985开发的新型、广谱、持效期长的杀菌剂。氟环唑属于甾醇生物合成中C-14脱甲基化酶抑制剂。氟环唑不仅具有很好的保护、治疗和铲除活性,而且具有内吸和较佳的残留活性。氟环唑主要用于防治小麦、大麦、水稻、甜菜、油菜、豆科作物、蔬菜、葡萄和苹果等上的立枯病、白粉病、眼纹病等十多种病害。同时对甜菜褐斑病、小麦颖枯病、叶枯病、网斑病等均有较好的治疗效果。

[0006] 由于现在对杀菌剂的环境要求和经济要求持续提高,例如对活性谱、毒性、选择性、施用率、残留和有利的制备可行性的要求,此外还由于在例如耐药性方面可能存在问题,因此,开发在某些方面优于现有杀菌剂的新的杀菌剂是持续的任务。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种杀菌组合物,在降低的活性化合物施用总量下就降低施用率和改善已知化合物Picarbutrazox和氟环唑的活性谱而言,本发明在降低活性化合物施用总量下,对有害真菌具有改善活性(协同增效)。

[0008] 我们已发现,同时,即联合或分开施用Picarbutrazox和氟环唑,或依次施用Picarbutrazox和氟环唑使得比单独施用各个化合物更好地防治有害真菌。

[0009] 本发明提供了一种杀菌组合物,该组合物通过将Picarbutrazox和氟环唑进行二元复配,使得得到的组合物在防治效果上具有增益效果,并且拓展了杀菌谱,起到了一药多用的作用,有效减缓或避免病菌产生抗药性。令人惊奇地,本发明的杀菌组合物的杀菌活性比各个活性化合物的活性的加和明显更高。换言之,存在无法预测的、真实存在的协同效应,而不仅仅是活性的增补。

[0010] 当活性化合物以特定的重量比存在于本发明的杀菌组合物中时,协同效应特别明显。但是,本发明杀菌组合物中的活性化合物的重量比可在一定范围内变化。

[0011] 本发明一种杀菌组合物是采取以下技术方案实现:

一种杀菌组合物,其特征在于:含有活性成分Picarbutrazox和氟环唑,其中Picarbutrazox和氟环唑的重量百分比为50:1-1:50,优选为25:1-1:25,10:1-1:10,进一步优选为5:1-1:5。

[0012] 本发明中的Picarbutrazox和氟环唑的重量配比例如还可以是50:1、45:1、40:1、35:1、30:1、25:1、20:1、15:1、10:1、5:1、1:1、1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40、1:45、1:50。

[0013] 所述的杀菌组合物,其特征在于:所述Picarbutrazox和氟环唑质量之和占所述杀菌组合物质量的5%-90%,更优选10%-80%,更优选20%-60%。

[0014] 一种防治植物致病菌的方法,将杀菌组合物作用于致病菌和/或其环境,或者植物、植物部位、种子、土壤、区域、材料或空间中。

[0015] 一种防治植物致病菌的方法,将Picarbutrazox和氟环唑同时施用、或分别施用、或相继施用。

[0016] 一种杀菌组合物,包含Picarbutrazox和氟环唑与填充剂和/或表面活性剂。

[0017] 一种杀菌组合物,可配制成农业上允许的任意剂型。所述的杀菌组合物的剂型为悬浮剂、种衣剂、悬乳剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、微囊悬浮剂、包衣颗粒剂、挤出颗粒剂、乳油、微乳剂、水乳剂、泡腾片、超低容量液剂。

[0018] 所述的杀菌组合物用于防治禾谷类、蔬菜、苜蓿、大豆、草皮、木材、树木、果树或园艺植物上真菌和细菌的用途。

[0019] 所述杀菌组合物用于保护植物繁殖材料和随后长出的植物器官的用途。

[0020] 所述杀菌组合物用于防治果蔬贮藏期病害的用途。

[0021] 所述杀菌组合物施用至所需防治的地点防治土壤致病或腐生的真菌和细菌的用

途。

[0022] 一种控制植物、植物部分、植物繁殖材料和随后长出的植物器官的植物病原真菌的方法,该方法包括将所述的杀菌组合物以农学有效且基本无植物毒性的施用量以种子处理、叶面施用、茎施用、浸透、滴注、浇注、喷射、喷雾、撒粉、散布或发烟等方法施用到植物、植物部分、植物繁殖材料或植物正在生长或需要在其中生长的土壤或栽培媒介中。

[0023] 所述的杀菌组合物在各种作物植物如香蕉、棉花、蔬菜品种(例如黄瓜、豆类、番茄和葫芦科植物)、大麦、禾草、燕麦、咖啡、土豆、玉米、水果品种、稻、黑麦、大豆、葡萄藤、小麦、观赏植物、甘蔗以及大量种子中防治大量真菌尤其重要。

[0024] 本发明的杀菌组合物对各种植物病原菌具有很强的活性,并可对由植物病原菌引起的植物病害的预防和治疗发挥很强的防除效果。本发明的杀菌组合物对例如根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲、半知菌纲等宽范围植物病原性真菌具有极好活性。

[0025] 本发明的杀菌组合物还具有非常好的杀细菌性能,并可被用于防治植物致病细菌。如假单胞菌科、根瘤菌科、肠杆菌科、棒杆菌科以及链霉菌科。

[0026] 本发明的杀菌组合物可以在作物保护中用作叶面杀真菌剂,亦可作为杀真菌剂用于拌种和用作土壤杀真菌剂。

[0027] 本发明的杀菌组合亦可用于防治果蔬贮藏期的病害。

[0028] 本发明的杀菌组合物尤其适于防治如下植物病原菌:

作为卵菌亚纲,可以举例为,例如各种作物的如甜菜立枯病菌(*Pythium ultimum*)的腐霉属菌;如马铃薯疫病菌(*Phytophthora infestans*)、番茄灰霉病菌(*Phytophthora capsici*)的*Phytophthora*属菌;如黄瓜霜霉病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)、律草属霜霉病菌(*Pseudoperonospora humuli*)的假霜霉属菌;如葡萄霜霉病菌(*Plasmopara viticola*)的单轴霉属菌;如十字花科蔬菜的霜霉病菌(*Peronospora brassicae*)、葱霜霉病菌(*Peronospora destructor*)、菠菜霜霉病菌(*Peronospora spiniacae*)的霜霉属菌等。

[0029] 作为子囊菌纲,可以举例为,例如,如麦类白粉病菌(*Erysiphegraminis*)的白粉菌属菌;如蔬菜类白粉病(*Sphaerotheca fuliginea*)的单丝壳属菌;如苹果黑星病菌(*Venturia inaequalis*)、梨黑星病菌(*Venturia nashicola*)的黑星菌属菌;如大麦网斑病菌(*Pyrenopeziza teres*)的*Pyrenopeziza*属菌;如麦类斑点病(*Cochliobolus sativus*)的*Cochliobolus*属菌;如蔬菜类菌核病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)的核盘菌属菌等。

[0030] 作为担子菌纲,可以举例为,例如,如小麦叶锈病菌(*Puccinia recondita*)的双孢锈菌属菌;如小麦腥黑穗病菌(*Tilletia caries*)的腥黑粉菌属菌;如大麦散黑穗病菌(*Ustilago nuda*)的黑粉菌属菌等

作为半知菌亚门,可以举例为,例如,如天门冬茎枯病菌(*Phoma asparagi*)的茎点霉属菌;如麦类外皮枯病菌(*Septoria nodorum*)的壳针孢属菌;如瓜类炭疽病菌(*Colletotrichum lagenarium*)的刺盘孢属菌;如枯萎病菌(*Pyricularia oryzae*)的*Pyricularia*属菌;如蔬菜类灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)的葡萄孢属菌;如苹果斑点落叶病菌(*Alternaria mali*)、番茄早疫病病菌(*Alternaria solani*)的链格孢属菌;如甜菜褐斑病菌(*Cercospora beticola*)的尾孢属菌;如桃子黑星病菌(*Cladosporium carpophilum*)的芽枝霉属菌;如稻属纹枯病菌(*Rhizoctonia solani*)的丝核菌属菌等。

[0031] 适合的作物主要包括大田作物,例如玉米,大豆,棉花,芸苔油籽,诸如南普芸苔(*Brassica napus*)(例如芸苔(*canola*))、芜菁(*Brassica rapa*)、芥菜(*B. juncea*)(例如芥子(*mustard*))和埃塞俄比亚芥(*Brassica carinata*),稻,小麦,甜菜,甘蔗,燕麦,褐麦,大麦,黍,小黑麦,亚麻,葡萄藤和各种植物类别的水果或蔬菜作物,如蔷薇科(*Rosaceae* sp.) (例如,仁果类水果,如苹果和梨,还有核果,诸如杏、樱桃、杏仁和桃子,浆果如草莓)、茶藨子科(*Ribesioideae* sp.)、胡桃科(*Juglandaceae* sp.)、桦木科(*Betulaceae* sp.)、漆树科(*Anacardiaceae* sp.)、山毛榉科(*Fagaceae* sp.)、桑科(*Moraceae* sp.)、木犀科(*Oleaceae* sp.)、猕猴桃科(*Actinidaceae* sp.)、樟科(*Lauraceae* sp.)、芭蕉科(*Musaceae* sp.) (例如香蕉树和粉芭蕉(*plantings*))、茜草科(*Rubiaceae* sp.) (例如咖啡)、山茶科(*Theaceae* sp.)、梧桐科(*Sterculiaceae* sp.)、芸香科(*Rutaceae* sp.) (例如柠檬、橙子和葡萄柚);茄科(*Solanaceae* sp.) (例如,西红柿、马铃薯、胡椒、茄子)、百合科(*Liliaceae* sp.)、菊科(*Compositae* sp.) (例如茼蒿、朝鲜蓟和菊苣-包括根菊苣(*root chicory*)、苦苣(*endive*)或普通菊苣(*common chicory*))、伞形科(*Umbelliferae* sp.) (例如胡萝卜、欧芹、旱芹和块根芹)、葫芦科(*Cucurbitaceae* sp.) (例如黄瓜-包括腌渍黄瓜(*pickling cucumber*)、南瓜、西瓜、葫芦和甜瓜)、葱科(*Alliaceae* sp.) (例如洋葱和韭葱)、十字花科(*Cruciferae* sp.) (例如白球甘蓝、红球甘蓝、花茎甘蓝、花椰菜、抱子甘蓝、青菜、球茎甘蓝、萝卜、辣根、独行菜、大白菜)、豆科(*Leguminosae* sp.) (例如花生、豌豆和扁豆-诸如蔓菜豆和蚕豆)、藜科(*Chenopodiaceae* sp.) (例如饲料甜菜、菠菜甜(*spinach beet*)、菠菜、甜菜根)、锦葵科(*Malvaceae*) (例如秋葵)、天门冬科(*Asparagaceae*) (例如天门冬);园艺作物和森林作物;观赏植物;以及这些作物的遗传修饰的同系物。

[0032] 本发明的杀菌组合优选例如以下病害等的防除:

“甜菜”的褐斑病(*Cercospora beticola*)、黑根病(*Aphanomyces cochlloides*)、根腐病(*Thanatephorus cucumeris*)、叶腐病(*Thanatephorus cucumeris*);

“花生”的褐斑病(*Mycosphaerella arachidis*)、黑斑病(*Mycosphaerella berkeleyi*);

“黄瓜”的白粉病(*Sphaerotheca fuliginea*)、霜霉病(*Pseudoperonospora cubensis*)、蔓枯病(*Mycosphaerella melonis*)、蔓割病(*Fusarium oxysporum*)、菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)、灰霉病(*Botrytis cinerea*)、炭疽病(*Colletotrichum orbiculare*)、黑星病(*Cladosporium cucumerinum*)、褐斑病(*Corynespora cassicola*)、苗立枯病(*Pythium debaryanum*, *Rhizoctonia solani* Kuhn)、细菌性叶斑病(*Pseudomonas syringae* pv. *Lecrymans*);

“番茄”的灰霉病(*Botrytis cinerea*)、叶霉病(*Cladosporium fulvum*)、晚疫病(*Phytophthora infestans*);

“茄子”的灰霉病(*Botrytis cinerea*)、黑枯病(*Corynespora melongenae*)、白粉病(*Erysiphe cichoracearum*)、绒菌斑病(*Mycovellosiella nattrassii*);

“草莓”的灰霉病(*Botrytis cinerea*)、白粉病(*Sphaerotheca humuli*)、炭疽病(*Colletotrichum acutatum*, *Colletotrichum fragariae*)、疫病(*Phytophthora cactorum*);

“洋葱”的颈腐病(*Botrytis allii*)、灰霉病(*Botrytis cinerea*)、白斑叶枯病

(*Botrytis squamosa*)、霜霉病(*Peronospora destructor*);

“卷心菜”的根瘤病(*Plasmodiophora brassicae*)、软腐病(*Erwinia carotovora*)、霜霉病(*Peronospora parasitica*);

“扁豆”的菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)、灰霉病(*Botrytis cinerea*);

“苹果”的白粉病(*Podosphaera leucotricha*)、黑星病(*Venturia inaequalis*)、花腐病(*Monilinia mali*)、黑点病(*Mycosphaerella pomi*)、腐烂病(*Valsa mali*)、斑点落叶病(*Alternaria mali*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、轮纹病(*Botryosphaeria berengeriana*)、炭疽病(*Glomerella cingulata*、*Colletotrichum acutatum*)、褐斑病(*Diplocarpon mali*)、蝇斑病(*Zygophiala jamaicensis*)、煤污病(*Gloeodes pomigena*);

“柿子”的白粉病(*Phyllactinia kakicola*)、炭疽病(*Gloeosporium kaki*)、角斑落叶病(*Cercospora kaki*);

“桃”的褐腐病(*Monilinia fructicola*)、黑星病(*Cladosporium carpophilum*)、拟茎点霉病(*Phomopsis sp.*);

“樱桃”的褐腐病(*Monilinia fructicola*);

“葡萄”的灰霉病(*Botrytis cinerea*)、白粉病(*Uncinula necator*)、晚腐病(*Glomerella cingulata*、*Colletotrichum acutatum*)、霜霉病(*Plasmopara viticola*)、黑痘病(*Elsinoe ampelina*)、褐斑病(*Pseudocercospora vitis*)、黑腐病(*Guignardia bidwellii*);

“梨”的黑星病(*Venturia nashicola*)、赤星病(*Gymnosporangium asiaticum*)、黑斑病(*Alternaria kikuchiana*)、轮纹病(*Botryosphaeria berengeriana*)、白粉病(*Phyllactinia mali*);

“茶”的轮斑病(*Pestalotia theae*)、炭疽病(*Colletotrichum theae-sinensis*);

“柑桔”的疮痂病(*Elsinoe fawcetti*)、青霉病(*Penicillium italicum*)、绿霉病(*Penicillium digitatum*)、灰霉病(*Botrytis cinerea*)、黑点病(*Diaporthe citri*)、溃疡病(*Xanthomonas campestris pv.Citri*);

“小麦”的白粉病(*Erysiphe graminis f.sp.tritici*)、赤霉病(*Gibberella zeae*)、叶锈病(*Puccinia recondita*)、褐色雪腐病(*Pythium iwayamai*)、红色雪腐病(*Monographella nivalis*)、小麦基腐病(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、叶枯病(*Septoria tritici*)、颖枯病(*Leptosphaeria nodorum*)、雪腐小粒菌核病(*Typhula incarnata*)、雪腐大粒菌核病(*Myriosclerotinia borealis*)、立枯病(*Gaeumanomyces graminis*);

“大麦”的条纹病(*Pyrenophora graminea*)、云斑病(*Rhynchosporium secalis*)、散黑穗病(*Ustilago tritici*、*U.nuda*);

“稻”的稻瘟病(*Pyricularia oryzae*)、纹枯病(*Rhizoctonia solani*)、恶苗病(*Gibberella fujikuroi*)、胡麻叶斑病(*Cochliobolus niyabeanus*)、苗立枯病(*Pythium graminicola*)、白叶枯病(*Xanthomonas oryzae*)、细菌性苗立枯病(*Burkholderia plantarii*)、褐条病(*Acidovorax avenae*)、谷枯细菌性病(*Burkholderia glumae*)

“烟草”的菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)、白粉病(*Erysiphe cichoracearum*);

“郁金香”的灰霉病(*Botrytis cinerea*);

“西洋结缕草”的雪腐大粒菌核病(*Sclerotinia borealis*)、猝倒病(*Pythium aphanidermatum*);

“野茅”的白粉病(*Erysiphe graminis*);

“大豆”的紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、霜霉病(*Peronospora Manshurica*)、茎疫病(*Phytophthora sojae*);

马铃薯、番茄晚疫病(*Phytophthora infestans*)。

[0033] 本发明的杀菌组合物能够良好的防治引起下列病害的病原菌和药剂耐药菌:水稻苗床立枯病、恶苗病;棉花苗期病害如立枯病、炭疽病、猝倒病、红腐病;蔬菜苗床病害如猝倒病炭疽病、立枯病、番茄的疫霉病、灰霉病、叶锈病、斑点病、炭疽病和早疫霉病;黄瓜的霜霉病、白粉病、灰霉病、炭疽病、枯藤病、黑斑病和褐斑病;草莓的炭疽病和灰霉病;南瓜的白粉病、炭疽病和枯藤病;洋葱的白斑叶枯病、黑斑病、灰霉病和灰腐病;茄子的白粉病、灰霉病和黑枯病;大葱的黑斑病;白菜的白斑病和黑斑病;柿子椒的菌核病和灰霉病;黄瓜的白粉病、炭疽病和枯藤病;甜瓜的白粉病、炭疽病和枯藤病;莴苣的灰霉病;杨梅的黑斑病和灰霉病;柿子的白粉病、炭疽病、灰霉病和落叶病;柑橘的灰霉病;梨的黑星病、黑斑病和早疫霉病;葡萄的灰霉病、炭疽病、褐斑病、黑藤病、枯藤病、粘枯病和枝膨病;桃子的黑星病、灰斑病、炭疽病;苹果的黑星病、轮斑病、早疫霉病、褐斑病、煤点病、煤斑病、黑点病和褐腐病;绿豆的茎枯病、炭疽病、灰霉病和菌核病;菜豆的炭疽病、灰霉病和菌核病;蚕豆的轮纹病;大豆紫斑病;烟草的白粉病、甜菜的褐斑病和斑点病;茶的炭疽病、轮斑病和新芽枯死症和灰霉病;花类的黑星病、炭疽病、灰霉病和白粉病等植物病害。本发明的杀菌组合物特别是能够良好的防治番茄、黄瓜、茄子、草莓、葡萄、桃子和柑橘的疫病、白粉病和灰霉病病因的植物病原菌和药剂耐药菌。

[0034] 本发明的杀菌组合物尤其适合防治苹果、香蕉、葡萄、柑橘、芒果、水稻、小麦、玉米、马铃薯、大豆、番茄、辣椒、黄瓜、茄子、葡萄上霜霉病、早疫病、晚疫病、黑胫病、黑星病、叶斑病、炭疽病、白粉病、萎蔫病、立枯病、猝倒病。

[0035] 本发明的杀菌组合物处理的作物是例如但不限于谷类、蔬菜、苜蓿、大豆、草皮、木材、树木、果树或园艺植物。

[0036] 本发明的杀菌混合物还可用于防治果蔬贮藏期病害。例如由以下病原体引起的果实腐烂:

曲霉属菌种,例如黄曲霉;

葡萄孢属(*Botrytis*)菌种,例如灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*);

青霉属(*Penicillium*)菌种,例如扩展青霉(*Penicillium expansum*)和 *P.purpurogenum*;

核盘菌属(*Sclerotinia*)菌种,例如核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*);

轮枝孢属(*Verticilium*)菌种,例如黑白轮枝孢(*Verticilium alboatrum*)。

[0037] 本发明的杀菌组合物还特别适合于防治果蔬贮藏期病害蒂腐病、绿霉病、青霉病、炭疽病。

[0038] 本发明的杀菌混合物还可用于防治种传和土传病害。例如由以下病原体引起的种传和土传的腐烂和萎蔫病害以及幼苗病害:

链格孢属属种,例如芸薹生链格孢(*Alternaria brassicicola*);

丝囊霉属(*Aphanomyce*)属种,例如菜豆丝囊霉(*Aphanomyces euteiches*) ;
壳二孢属(*Ascochyta*)属种,例如 *Ascochyta lentis* ;
曲霉属,例如黄曲霉;
枝孢属属种,例如草本枝孢(*Cladosporium herbarum*) ;
旋孢腔菌属属种,例如禾旋孢腔菌;
(分生孢子形式:德氏霉属, Syn: 长蠕孢菌) ;
炭疽菌属属种,例如毛核炭疽菌(*Colletotrichum coccodes*) ;
镰孢属属种,例如黄色镰孢;
赤霉属属种,例如玉蜀黎赤霉;
壳球孢属(*Macrophomina*)属种,例如菜豆壳球孢(*Macrophomina phaseolina*) ;
小画线壳属菌种,例如雪腐小画线壳;
青霉属属种,例如扩展青霉;
Phaeosphaeria 菌种,例如 *Phaeosphaeria nodorum* ;
茎点霉属(*Phoma*) 属种,例如黑胚茎点霉(*Phoma lingam*) ;
拟茎点霉(*Phomopsis*),例如大豆拟茎点霉(*Phomopsis sojae*) ;
疫霉属属种,例如恶疫霉(*Phytophthora cactorum*) ;
核腔菌属属种,例如麦类核腔菌(*Pyrenophora graminea*) ;
梨孢属(*Pyricularia*)属种,例如稻梨孢(*Pyricularia oryzae*) ;
腐霉属种,例如终极腐霉;
丝核菌属属种,例如立枯丝核菌;
根霉属(*Rhizopus*) 属种,例如米根霉(*Rhizopus oryzae*) ;
小菌核属(*Sclerotium*)属种,例如齐整小核菌(*Sclerotium rolfsii*) ;
核瑚菌属(*Typhula*) 属种,例如肉孢核瑚菌(*Typhula incarnata*) ;
轮枝孢属(*Verticillium*)属种,例如大丽轮枝菌(*Verticillium dahliae*) 。

[0039] 本发明的杀菌组合物对现有杀菌剂显示耐受性的菌也具有优异的杀菌效果。例如灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)、甜菜褐斑病菌(*Cercospora beticola*)、苹果黑星病菌(*Venturia inaequalis*)、梨黑星病菌(*Venturia nashicola*)等。

[0040] 一种控制植物、植物部分、植物繁殖材料和随后长出的植物器官的植物病原真菌的方法,包括将本发明的的杀菌组合物以农学有效且基本无植物毒性的施用量以种子处理、叶面施用、茎施用、浸透、滴注、浇注、喷射、喷雾、撒粉、散布或发烟等方法施用到植物、植物部分、植物繁殖材料或植物正在生长或需要在其中生长的土壤或栽培媒介中。

[0041] 本发明的杀菌组合物可以通过种子处理、茎叶散布、土壤施用或者水面施用等而用于在栽培包括花卉、草坪、牧草的农园艺作物时产生的各种病害的预防和治疗。

[0042] 本发明提供一种防治植物致病菌的方法,将杀菌组合物作用于致病菌和/或其环境,或者植物、植物部位、植物繁殖材料、土壤、区域、材料或空间中。

[0043] 本发明的杀菌组合物可用于保护植物部分、植物繁殖材料和随后长出的植物器官。

[0044] 本发明的杀菌组合物,可以处理所有植物和植物部分。“植物”指所有植物和植物种群,例如理想的和不理想的野生植物、栽培植物和植物品种(无论是否受植物品种或植物培育人权利的保护)。栽培植物和植物品种可以通过常规繁殖和培育方法得到的植物,这些方法可辅以或补充有一种或多种生物技术方法,例如使用双单倍体、原生质体融合、随机和定向突变、分子或遗传标记,或使用生物工程和遗传工程方法。植物部分是指植物的所有地上和地下部分及器官,例如芽、叶、花和根,例如叶子、针叶、茎、枝、花、子实体、果实和种子以及根、球茎和根茎。作物以及营养繁殖和有性繁殖材料,例如插枝、球茎、根茎、纤匐枝和种子也属于植物部分。

[0045] 术语“植物繁殖材料”应理解为指所有有繁殖能力的植物部分,例如种子,其能用于繁殖后者,以及植物性材料例如扦插条或块茎(例如马铃薯)。因此,本文中所使用的植物部分包括植物繁殖材料。可以提及的是例如种子,根,果实,块茎,鳞茎,根茎和植物部分。待从土壤中发芽后或出苗后抑制的发芽植株和有效植株。幼小植株可以在移植前通过浸渍进行全部或局部处理来进行保护。

[0046] 本发明优选的繁殖材料是种子。种子处理的方法,例如可列举有,稀释液体或固体状的药剂或者不用稀释直接将种子浸泡在液体状态溶液中使药剂浸透种子的方法、将固体药剂或液体药剂与种子混合在一起,进行包衣处理使种子表面附着药剂的方法、在种植的同时在种子附近喷洒等方法。

[0047] 植物部分和随后长出的植物器官是由植物繁殖材料例如种子产生的植物的任何部分。植物部分、植物器官和植物也可以受益于通过将杀菌组合物施用于植物繁殖材料所获得的病原菌损害保护。某些植物部分和某些场所后长出的植物器官也可以看成植物繁殖材料,其自身可以用杀菌组合物施用(或处理);从而由经处理的植物部分和经处理的植物器官产生的植物、其它的植物部分和其它的植物器官也可以受益于通过将杀菌组合物施用。

[0048] 本发明的杀菌组合物还可用于预防或控制土壤或栽培媒介里多种致病或腐生的真菌和细菌。土壤传播的真菌性病原体的实例包括链格孢属(*Alternaria* spp.),壳二孢属(*Ascochyta* spp.),灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*),尾孢属(*Cercospora* spp.),麦角菌(*Claviceps purpurea*),禾旋孢腔菌(*Cochliobolus sativus*),刺盘孢属(*colletotrichum* spp.),附球菌属(*Epicoccum* spp.),禾谷镰孢(*Fusarium graminearum*),稻恶苗链孢(*Fusarium moniliforme*),尖孢镰孢(*Fusarium oxysporum*),串珠镰刀菌(*Fusarium proliferatum*),茄病镰孢(*Fusarium solani*),维胶链孢(*Fusarium subglutinans*),长蠕孢属(*Helminthosporium* spp),雪腐微托菌(*Microdochium nivale*),青霉属(*Pencillium* spp),茎点霉属(*Phoma* spp.),麦类核腔菌(*Pyrenophora graminea*),稻瘟梨孢属(*Pyricularia oryzae*),立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*),禾谷丝核菌(*Rhizoctonia cerealis*),核盘菌属(*Sclerotinia* spp.),壳针孢属(*Septoria* spp.),丝轴黑粉菌(*Sphacelotheca reilliana*),腥黑粉菌属(*Tilletia* spp.),肉孢核瑚菌(*Typhula incarnate*),隐条黑粉菌(*Urocystis occulta*),黑粉菌属(*Ustilago* spp.)或轮枝孢属(*Verticillium* spp.)。

[0049] 土壤病菌有立枯病菌、镰刀菌、疫霉菌、猝倒菌、根腐病、腐霉菌、灰霉菌、软腐菌等。在一般情况下,土壤病菌能产生大量菌体,只要条件对病菌生长发育有利而寄主又是感

病的,病菌就可以大量繁殖并能侵染寄主,在感病寄主存在下,这些病菌就可以进入持续的致病期,随着作物的连作而大量繁殖扩散,但之后养分被消耗完或土壤条件如温度、湿度等对病菌不利时,病菌又可以进入休眠期。在感病寄主不存在时,土传病菌在土壤中也能存活下来,除土壤病菌具有广泛的寄主范围外,还能在非寄主的根表面或残枝落叶上存活,与其具有腐生竞争能力是分不开的。但不同病菌是有差异的,像镰刀菌在土壤中几乎可以无限期生存下去。

[0050] 本发明所述的栽培媒介是指能够使农作物生根、生长的支撑体,例如:土壤,水等,具体的原材料可以使用例如砂子、浮石、蛭石、硅藻土、琼胶、凝胶状物、高分子物质、石棉、木屑、树皮等。

[0051] 向土壤中施用药剂的方法,例如将液体药剂稀释于水中或不稀释直接施用于植物体的根部或育秧用的秧田中等方法,将颗粒剂散播到植物体的根部或者育秧的秧田中的方法有在播种前将粉剂、水分散粒剂等喷洒于土壤中并与土壤整体混合的方法,播种前或栽种植物体前将粉剂、水分散粒剂稀释后喷洒于种植孔、播种沟中,在进行播种的方法等。

[0052] 本发明的另一个目的,提供一种控制植物、植物部分、植物繁殖材料和随后长出的植物器官的植物病原真菌的方法,该方法包括将本发明的杀菌组合物以农学有效且基本无植物毒性的施用量以种子处理、叶面施用、茎施用、浸透、滴注、浇注、喷射、喷雾、撒粉、散布或发烟等方法施用到植物、植物部分、植物繁殖材料或植物正在生长或需要在其中生长的土壤或栽培媒介中。

[0053] 本发明的杀菌组合物可以通过不同的处理方法施用,这些方法例如:

- 将包含所述杀菌组合物的液体喷洒到所述植物的地上部分;
- 撒粉,在土壤中掺入颗粒或粉末,在所述植物周围喷洒,并在树木注射或涂抹的情况下;
- 对植物的种子进行包覆或薄膜涂布。

[0054] -用于果蔬采后防腐保鲜时,通常用水稀释200-2000倍液,浸果后沥出。

[0055] 本发明提供一种防治植物致病菌的方法,可以是治疗、预防或根除方法。

[0056] 本发明的杀菌组合物可制成通常的药剂形态,例如乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、液剂、颗粒剂、种衣剂等药剂形态使用,其施用量,根据有效成分的配合比例、气象条件、药剂形态、施用时期、施用方法、施用场所、防除目标有害生物、目标农作物等的不同而有差异。

[0057] 一种防治植物致病菌的方法,将Picarbutrazox和氟环唑同时施用、或分别施用、或相继施用。

[0058] 根据本发明的处理可能产生超加("协同")效应。例如,依据本发明使用的杀菌组合物的施用率和/或拓宽其活性范围和/或增加其活性,有可能获得以下效果:更好的植物生长,对高温或低温的耐受性增加,对干旱或水或土壤盐含量的耐受性增加,开花性能提高,更容易收获,加快的成熟,更高的收获率,更大的果实,更高的植物高度,叶子的颜色更绿,开花更早,收获的产品的品质或营养价值更高,果实中糖浓度更高,收获的产品的储存稳定性和/或加工性更佳,这些益处超过了实际预估的效应。

[0059] 本发明的处理方法还可用于处理繁殖材料如块茎或根茎,并且可用于处理种子、幼苗或移植(pricking out)苗以及植物或移植植物。该处理方法也可用于处理根。本发明的处理方法也可用于处理植物的地上部分如有关植物的干、茎或梗、叶子、花和果实。

[0060] 通常对于叶部处理:0.1-10000g/ha,优选10-1000 g/ha,更优选50-500 g/ha;对于浸渍或滴注施用而言,所述剂量甚至还可以降低,特别是当施用惰性基质如石棉或珍珠岩石时;

-对于种子处理:2-5000g/100kg种子,优选3-1000g/100kg种子;

-对于土壤或水面施用处理:0.1-10000g/ha,优选1-1000g/ha;

-对于果蔬采后保鲜,可稀释200-2000倍液,浸果后沥出。

[0061] 上述剂量仅是一般性的示例性剂量,实际施用时本领域的技术人员会根据实际情况和需要,尤其是根据待处理的植物或作物的性质以及病菌的严重性调整施用率。

[0062] 本发明的Picarbutrazox与氟环唑组合/联合施用。包括分开、依次或同时施用Picarbutrazox与氟环唑。优选地,所述Picarbutrazox与氟环唑组合为包含Picarbutrazox与氟环唑的组合物的形式。

[0063] 本发明的组合物可以以制剂形式为主,即组合物中各物质已经混合,组合物的成分也可以单剂形式提供,使用前在桶或罐中混合,然后稀释至所需的浓度。其中优选以本发明提供的制剂形式为主。

[0064] 作为本发明的进一步改进,本发明的杀菌组合物可配制成农业上允许的任意剂型。

[0065] 作为本发明的进一步改进,本发明的杀菌组合物的剂型为悬浮剂、种衣剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、微囊悬浮剂、包衣颗粒剂、挤出颗粒剂、乳油、微乳剂、水乳剂、泡腾片、超低容量液剂、悬乳剂。

[0066] 本发明所述的杀菌组合物中,包含Picarbutrazox和氟环唑、填充剂和/或表面活性剂。

[0067] 本发明所述的杀菌组合物,其中Picarbutrazox和氟环唑的含量占杀菌组合物的5%-90%。

[0068] 所述的杀菌组合物,其中Picarbutrazox和氟环唑的含量占杀菌组合物的10%-80%。

[0069] 所述的杀菌组合物,其中Picarbutrazox和氟环唑的含量占杀菌组合物的20%-60%。

[0070] 根据本发明,术语“填充剂”指可与活性化合物相组合或联合以使其更易于施用给对象(例如植物、作物或草类)的天然或合成的有机或无机化合物。因此,所述填充剂优选为惰性的,至少应为农业可接受的。所述填充剂可以为固体或液体。

[0071] 本发明中可以使用的非活性媒介既可以是固体也可以是液体的,可以作为固体媒介材料使用的有例如:植物质粉末类(例如大豆粉、淀粉、谷物粉、木粉、树皮粉、锯末、核桃壳粉、麸皮、纤维素粉末、椰壳、玉米穗轴和烟草茎的颗粒,提取植物精华后的残渣等)、纸张、锯末,粉碎合成树脂等的合成聚合体、黏土类(例如高岭土、皂土、酸性瓷土等)、滑石粉类。硅石类(例如硅藻土、硅砂、云母、含水硅酸,硅酸钙)、活性炭、天然矿物质类(浮石、绿坡缕石及沸石等)、烧制硅藻土、砂、塑料媒介等(例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氯乙烯等)、氯化钾、碳酸钙、磷酸钙等的无机矿物性粉末、硫酸铵、磷酸铵、尿素、氯化铵等的化学肥料、土肥,这些物质可以单独使用或者2种以上混用。

[0072] 可以作为液体媒介材料使用的可以在下列材料中选择,例如水,酒精类(例如甲

醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇等)、酮类(例如丙酮、甲基乙基酮、二异丁基甲酮、环己酮等)、醚类(例如乙醚、二恶烷、甲基纤维素、四氢呋喃等)、脂肪族碳氢化合物类(例如煤油、矿物油等)、芳香族碳氢化合物类(例如苯、甲苯、二甲苯、溶剂油、烷基萘、氯代芳烃、氯代脂肪烃、氯苯,等)、卤化碳氢化合物类、酰胺类、砒类、二甲基亚砒、矿物和植物油、动物油等。

[0073] 为使有效成分化合物乳化、分散、以及/或者润湿,可以使用表面活性剂例如可以列举脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯高级脂肪酸酯、聚氧乙烯醇或酚的磷酸酯、多元醇的脂肪酸酯、烷基磺酸、萘磺酸聚合物、木质素磺酸盐、高分子梳形的支状共聚物、丁基萘磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基磺基琥珀酸钠、油脂、脂肪醇与环氧乙烷缩合物、烷基牛磺酸盐等聚丙烯酸盐、蛋白质水解物。合适的低聚糖物或聚合物,例如基于单独的乙烯单体、丙烯酸、聚氧乙烯和/或聚氧丙烯或者其与例如(多元)醇或(多元)胺的结合。

[0074] 为使有效成分化合物分散稳定化、附着以及/或者结合,可使用例如黄原胶、硅酸镁铝、明胶、淀粉、纤维素甲醚、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和天然磷脂(如脑磷脂和卵磷脂)以及合成磷脂、皂土、木质素磺酸钠等辅助剂。

[0075] 其中防冻剂可选用乙二醇,丙二醇,丙三醇,山梨醇。作为悬浮性产品的抗絮凝剂可以使用例如萘磺酸聚合物、聚合磷酸盐等的辅助剂。

[0076] 作为消泡剂可使用有机硅消泡剂。

[0077] 可以使用的着色剂,例如无机颜料,如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝;以及有机颜料/染料:茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料;以及微量元素,例如铁盐、锰盐、硼盐、铜盐、钴盐、钼盐和锌盐。

[0078] 任选地,还可包含其它附加组分,例如保护胶体、粘合剂、增稠剂、触变剂、渗透剂、稳定剂、掩蔽剂。

[0079] 本发明的所述制剂可通过已知方式将所述活性化合物与常规添加剂混合而制备。所述常规添加剂如常规增充剂以及溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂、和/或粘合剂或固定剂、润湿剂、防水剂,如果需要,还可以包含催干剂和着色剂、稳定剂、颜料、消泡剂、防腐剂、增稠剂、水以及其它加工助剂。

[0080] 本发明的杀菌组合物不仅包括可借助合适的设备如喷雾或撒粉设备立即适用于待处理的对象,而且还包括在施用于对象之前需进行稀释的浓缩商业组合物。

[0081] 本发明的含Picarbutrazox和氟环唑还可以与其它活性成分联合施用,例如用于扩大活性谱或防止形成抗性。所述其它活性成分例如杀真菌剂、杀细菌剂、引诱剂、杀昆虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、生长调节剂、除草剂、安全剂、肥料或化学信息素等。

[0082] 活性化合物Picarbutrazox和氟环唑可同时施用,或分别施用,或相继施用,分开施用时的顺序对防治的结果通常无影响。

[0083] 本发明的组合物可以以制剂形式为主,即组合物中各物质已经混合,组合物的成分也可以单剂形式提供,使用前在桶或罐中混合,然后稀释至所需的浓度。其中优选以本发明提供的制剂形式为主。

[0084] 本发明的杀菌组合物在降低活性化合物施用总量下,对有害真菌具有改善活性(协同增效)。并且本发明的杀菌组合物对现有的杀菌剂显示出耐受性的菌也具有优异的杀菌效果。

[0085] 本发明一种杀菌组合物,该组合物通过将Picarbutrazox和氟环唑进行二元复配,

使得得到的组合物在防治效果上具有增益效果,并且拓展了杀菌谱,起到了一药多用的作用,有效减缓或避免病菌产生抗药性。令人惊奇地,本发明的杀菌组合物的杀菌活性比各个活性化合物的活性的加和明显更高,存在无法预测的、真实存在的协同效应,而不仅仅是活性的增补。

[0086] 当活性化合物以特定的重量比存在于本发明的杀菌组合物中时,协同效应特别明显。但是,本发明杀菌组合物中的活性化合物的重量比可在一定范围内变化。

[0087] 本发明提供了一种能够具有较高活性并且活性保持较久的杀菌组合物。该杀菌组合物具有较低剂量,同时该杀菌组合物的毒性也较低,对具有真菌疾病的果蔬及种子进行控制。

具体实施方式

[0088] 下面先通过具体的制剂实施例来对本发明作进一步的阐述。

[0089] 制剂实施例

实施例1 :40% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂

Picarbutrazox 10%,氟环唑30%,木质素磺酸盐6%,无患子粉4%,凹凸棒土加至100%,将前述配方料混合,在搅拌釜中均匀搅拌,经气流粉碎机后再混合均匀,即制得40% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂。

[0090] 实施例2:50% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂:

Picarbutrazox 5%,氟环唑45%,茶磺酸甲醛缩合物8%,茶枯5%,高岭土加至100%,将前述配方料混合,在搅拌釜中均匀搅拌,经气流粉碎机后在混合均匀,制得50% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂。

[0091] 实施例3:40% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂

Picarbutrazox 10%,氟环唑30%,脂肪醇聚氧乙烯醚7%,润湿渗透剂F 5%,硅藻土加至100%,将前述配方料混合,在搅拌釜中均匀搅拌,经气流粉碎机后在混合均匀,制得40% Picarbutrazox • 氟环唑可湿性粉剂。

[0092] 实施例4:40% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂

Picarbutrazox 20%,氟环唑20%,烷基苯磺酸钙盐8%,拉开粉BX 6%,硫酸铵2%,膨润土加至100%,将前述配方料均匀混合,用超微气流粉碎机,经捏合、然后加入流化床造粒干燥机中进行造粒、干燥、筛分后经取样分析混合制得40% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂。

[0093] 实施例5:60% Picarbutrazox 氟环唑水分散粒剂

Picarbutrazox 20%,氟环唑40%,脂肪酸聚氧乙烯醚7%,十二烷基硫酸钠4%,氯化铝2.8%,高岭土加至100%,将前述配方料均匀混合,用超微气流粉碎机,经捏合、然后加入流化床造粒干燥机中进行造粒、干燥、筛分后经取样分析混合制得60% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂。

[0094] 实施例6:90% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂

Picarbutrazox 40%,氟环唑50%,辛基酚聚氧乙烯基醚硫酸盐1%,十二烷基苯磺酸钠1%,碳酸钠1%,白炭黑加至100%,将前述配方料均匀混合,用超微气流粉碎机,经捏合、然后加入流化床造粒干燥机中进行造粒、干燥、筛分后经取样分析即制得90% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂。

[0095] 实施例7:30% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑 20%, 聚羧酸盐 6%, 硅油 0.3%, 黄原胶 0.9%, 二甘醇 2.5%, 去离子水加至 100%, 将增稠剂和防冻剂混合后除有效成分外的其余组分, 经过高速剪切混合均匀, 加入有效成分, 在球磨机中球磨 2~3 小时, 使粒径全部在 5 μ m 以下, 即制得 30% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂。

[0096] 实施例8:20% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑 10%, 萘磺酸甲醛缩合物 6%, 羟乙基纤维素 0.7%, 硅酮类化合物 0.1%, 聚乙二醇 2%, 去离子水加至 100%, 将增稠剂和防冻剂混合后除有效成分外的其余组分, 经过高速剪切混合均匀, 加入有效成分, 在球磨机中球磨 2~3 小时, 使粒径全部在 5 μ m 以下, 即制得 20% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂。

[0097] 实施例9:40% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂

Picarbutrazox 15%, 氟环唑 25%, 木质素磺酸盐 8%, 硅酸铝镁 1%, 硅酮类 0.2%, 丙三醇 2.8%, 去离子水加至 100%, 将增稠剂和防冻剂混合后除有效成分外的其余组分, 经过高速剪切混合均匀, 加入有效成分, 在球磨机中球磨 2~3 小时, 使粒径全部在 5 μ m 以下, 即制得 40% Picarbutrazox • 氟环唑悬浮剂。

[0098] 实施例10:20% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑 10%, SOLVESSO™ 100 10%, 烷基苯磺酸钙盐 7%, 甲基纤维素 1.2%, 丙二醇 2.4%, C₈₋₁₀脂肪醇类 0.4%, 吐温 80 7%, 水加至 100%; 在含氟环唑的连续相中加入磨得很细的 Picarbutrazox 的悬浮相, 混合制得 20% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂。

[0099] 实施例11:20% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂

Picarbutrazox 5%, 氟环唑 15%, 木质素磺酸盐 6%, 黄原胶 0.8%, 乙二醇 2.5%, SOLVESSO™ 100 15%, 硅油 0.2%, 600#磷酸酯 5%, 水加至 100%。在含氟环唑的连续相中加入磨得很细的 Picarbutrazox 的悬浮相, 混合制得 20% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂。

[0100] 实施例12:30% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂

Picarbutrazox 20%, 氟环唑 10%, 萘磺酸甲醛缩合物 7%, 皂角粉 3%, 酚醛树脂 1.1%, 三甘醇 2%, 硅酮类 0.1%, 农乳 400# 6%, 水加至 100%, 在含氟环唑的连续相中加入磨得很细的 Picarbutrazox 的悬浮相, 混合制得 30% Picarbutrazox • 氟环唑悬乳剂。

[0101] 实施例13:22.5% Picarbutrazox • 氟环唑微乳剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑 12.5%, N- 甲基吡咯烷酮 6%、环氧乙烷- 环氧丙烷嵌段共聚物 4%、烷基联苯醚二磺酸镁盐 5%、硅酮类化合物 0.4%、甲苯 3%、丙二醇 2%、环氧氯丙烷 1.1%、去离子水加至 100%, 制成 22.5% Picarbutrazox • 氟环唑微乳剂。

[0102] 实施例14:5% Picarbutrazox • 氟环唑微乳剂

Picarbutrazox 1%、氟环唑 4%、环己酮 5%、农乳 500# 4%、农乳 700# 5%、C₈₋₁₀脂肪醇类 0.2%、乙酸乙酯 2.5%、聚乙二醇 2%、磷酸三丁酯 1.4%、去离子水加至 100%, 制成 5% Picarbutrazox • 氟环唑微乳剂。

[0103] 实施例15:50% Picarbutrazox • 氟环唑水分散粒剂

Picarbutrazox 30%, 氟环唑 20%, 辛基酚聚氧乙烯基醚硫酸盐 1%, 十二烷基苯磺酸钠 1%, 碳酸钠 1%, 白炭黑加至 100%, 将前述配方料均匀混合, 用超微气流粉碎机, 经捏合、然后加入流化床造粒干燥机中进行造粒、干燥、筛分后经取样分析即制得 50% Picarbutrazox • 氟环

唑水分散粒剂。

[0104] 实施例16:10% Picarbutrazox • 氟环唑水乳剂

Picarbutrazox 5%、氟环唑5%、600#磷酸酯4%、丙醇7%、农乳600#3%、黄原胶0.7%、丙二醇2.4%、甲苯4%、去离子水加至100%,制成10% Picarbutrazox • 氟环唑水乳剂。

[0105] 实施例17:11% Picarbutrazox • 氟环唑乳油

Picarbutrazox 1%, 氟环唑10%, 乙氧基化蓖麻油 5%, 十二烷基苯磺酸钙 3%, SOLVESSO™ 200加至100%, 搅拌至得到透明均一的相, 得到11% Picarbutrazox • 氟环唑乳油。

[0106] 实施例18:20%Picarbutrazox • 氟环唑微囊悬浮-悬浮剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑10%, Synperonic PE/64 15%, 柠檬酸 0.05%, 水10%, PAPI 20%, SOLVESSO™ 100 5%, 分散剂 LFH0.15%, 消泡剂 0.16%, 尿素 5.5%; 水补足至100%; 将PAPI、氟环唑、SOLVESSO™100形成的油相加入含Synperonic PE/64的水溶液中, 形成乳状液。然后加热并保温在50℃下加入催化剂反应2小时。冷却后得到氟环唑的微囊剂。Synperonic PE/64、分散剂LFH、消泡剂、尿素、Picarbutrazox和水按比例混合均匀, 并经砂磨, 制备成悬浮剂。将得到的氟环唑微囊剂加入Picarbutrazox的悬浮剂中, 搅拌均匀得到20%Picarbutrazox • 氟环唑微囊悬浮-悬浮剂。

[0107] 实施例19 22.5%Picarbutrazox • 氟环唑种衣剂

Picarbutrazox 10%, 氟环唑12.5%, 脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸单酯二钠 10%, 改性木质素磺酸钙 5%, 黄原胶1%, 膨润土1%。丙三醇5%,

PVP-K30 1%, 补足至100%, 将上述各组分按比例混合均匀, 并经砂磨, 制备成22.5% Picarbutrazox • 氟环唑种衣剂。

[0108] 实施例20 50%Picarbutrazox • 氟环唑包衣颗粒剂

Picarbutrazox 20%, 氟环唑30%, 聚乙二醇3%, 高度分散的硅酸1%,

碳酸钙补足至100%, 在混合器中, 将磨细的活性组分均匀涂布到被聚乙二醇润湿的载体上, 以此方式可获得50%Picarbutrazox • 氟环唑的无尘包衣颗粒剂。

[0109] 实施例21 将Picarbutrazox 40%和氟环唑60%混合均匀。

[0110] 实施例22 将Picarbutrazox 50%和氟环唑50%混合均匀。

[0111] 以上实施例配比为重量百分比。

[0112] 生物测试例:

将不同农药的有效成分组合制成农药, 是目前开发和研制新农药以及防治农业上抗性病菌的一种有效和快捷的方式。不同品种的农药混合后, 通常表现出三种作用类型: 相加作用、增效作用和拮抗作用。但具体为何种作用, 无法预测, 只有通过大量实验才能知道。复配增效很好的配方, 由于明显提高了实际防治效果, 降低了农药的使用量, 从而大大地延缓了抗性的产生。

[0113] 一、毒力测试:

依孙云沛法计算出各药剂的毒力指数及混剂的共毒系数(CTC值), 当 $CTC \leq 80$, 则组合物表现出拮抗作用, 当 $80 < CTC < 120$, 则组合物表现出相加作用, 当 $CTC \geq 120$, 则组合物表现出增效作用。

[0114] 实测毒力指数(ATI)=(标准药剂EC50/供试药剂EC50)*100

理论毒力指数(TTI)=A药剂毒力指数*混剂中A的百分含量+B药剂毒力指数*混剂中B的百分含量

共毒系数(CTC)=[混剂实测毒力指数(ATI)/混剂理论毒力指数(TTI)*100

试验1:黄瓜霜霉病的毒力测定

选自长势一致的黄瓜苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的黄瓜霜霉病叶在黄瓜苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将黄瓜苗放入温室中培养。7d后按照黄瓜霜霉病的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0115] 表1

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力指数 ATI	理论毒力指数 TTI	共毒系数 CTC
Picarbutrazox	-	3.17	100	/	/
氟环唑	-	5.67	55.9	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	2.53	125.41	99.14	126.50
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	2.35	135.17	98.30	137.50
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	2.13	148.69	95.99	154.90
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	2.07	153.15	92.65	165.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	2.31	137.43	77.95	176.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	2.68	118.34	63.25	187.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	2.99	106.10	59.91	177.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	3.33	95.15	57.60	165.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	3.90	81.23	56.76	143.10

从表1可知,Picarbutrazox和氟环唑在预防黄瓜霜霉病的重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0116] 试验2:番茄疫病的毒力测定

选自长势一致的番茄苗,每个处理选用3盆供试叶苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的番茄疫病叶在番茄苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将番茄苗放入温室中培养。7d后按照番茄疫病的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0117] 表2:本发明在防治番茄疫病上的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力指数 ATI	理论毒力指数 TTI	共毒系数 CTC
Picarbutrazox	-	2.77	100	/	/
氟环唑	-	4.85	57.1	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	2.11	131.22	98.88	132.70
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	1.83	151.41	97.81	154.80
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	1.77	156.65	94.83	165.20
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	1.75	158.49	90.52	175.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	2.09	132.51	71.55	185.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	3.04	91.02	52.58	173.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	3.72	74.44	48.27	154.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	4.24	65.26	45.29	144.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	4.72	58.63	44.22	132.60

从表2可知,Picarbutrazox和氟环唑在预防番茄疫病的重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0118] 试验3:柑橘青霉病的毒力测定

采用抑制菌丝生长速率法:试验靶标为柑橘青霉病。

[0119] 将Picarbutrazox和氟环唑分别用丙酮溶解,再用0.1%的吐温-80 水溶液稀释配制成系列浓度的药液,在超净工作台中分别吸取6mL到灭菌的三角烧瓶,加入50℃左右的马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA)54mL,摇匀后倒入4个直径9cm的平皿,制成4个相应浓度的含毒培养基;用同样的方法将不同配比的Picarbutrazox和氟环唑系列浓度复配药液制成含毒培养基。将培养2天的柑橘青霉病菌,用直径5mm的打孔器在菌落边缘打成菌块,用接种针将菌块移至预先配制成的含毒PDA培养基中央,然后置于25℃培养箱内培养,每处理重复4次。3天后,采用十字交叉法用卡尺量取各处理菌落直径cm,求出校正抑制百分率。每个菌落十字交叉测两个直径,以其平均数代表菌落大小。然后按下式求出菌落生长抑制率:

$$\text{菌落生长抑制率}\% = \frac{\text{空白对照菌落增长直径} - \text{药剂处理菌落增长直径}}{\text{空白对照菌落增长直径}} \times 100$$

然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC₅₀,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0120] 表3:对柑橘青霉病的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力指数 ATI	理论毒力指数 TTI	共毒系数 CTC
Picarbutrazox	-	10.76	100	-	-
氟环唑	-	16.1	67.2	-	-
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	8.64	124.59	99.36	125.40
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	8.20	131.22	98.74	132.90
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	7.66	140.48	97.02	144.80
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	6.89	156.26	94.53	165.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	7.26	148.31	83.60	177.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	7.91	135.96	72.67	187.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	8.76	122.89	70.18	175.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	9.42	114.19	68.46	166.80
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	10.70	100.54	67.84	148.20

从表3可知,Picarbutrazox和氟环唑的组合防治柑橘青霉病在配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0121] 试验4:水稻立枯病的毒力测定

选自长势一致的水稻秧苗,每个处理选用3盆供试叶苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的水稻立枯病叶在水稻秧苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将水稻秧苗放入温室中培养。7d后按照水稻立枯病的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0122] 表4:本发明在防治水稻立枯病上的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力指数 ATI	理论毒力指数 TTI	共毒系数 CTC
Picarbutrazox	-	3.89	100	/	/
氟环唑	-	4.01	96.8	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	2.62	148.71	99.94	148.80
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	2.33	166.99	99.88	167.20
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	2.19	177.78	99.71	178.30
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	1.97	197.14	99.47	198.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	1.71	227.89	98.40	231.60
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	1.61	241.48	97.33	248.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	1.81	214.96	97.09	221.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	2.15	181.34	96.92	187.10
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	2.27	171.74	96.86	177.30

从表4可知,Picarbutrazox和氟环唑在预防水稻立枯病的重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0123] 试验5 叶枯病(小麦)的毒力测定

选自长势一致的小麦苗,每个处理选用3盆供试叶苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下

喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的小麦叶枯病菌在小麦苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将小麦苗放入温室中培养。7d后按照小麦叶枯病的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0124] 表5:本发明在防治小麦叶枯病上的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力 指数 ATI	理论毒力 指数 TTI	共毒系 数 CTC
Picarbutrazox	-	5.54	100	/	/
氟环唑	-	3.1	178.2	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	3.82	145.09	101.53	142.90
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	3.46	160.07	103.01	155.40
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	3.09	179.19	107.11	167.30
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	2.75	201.65	113.03	178.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	2.12	261.93	139.10	188.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	1.74	319.27	165.17	193.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	1.82	305.23	171.09	178.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	1.89	293.10	175.19	167.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	2.02	274.36	176.67	155.30

从表5可知,Picarbutrazox和氟环唑预防小麦叶枯病,在重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0125] 试验6 白粉菌(小麦)的毒力测定

选自长势一致的小麦苗,每个处理选用3盆供试叶苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的小麦白粉病叶在小麦苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将小麦苗放入温室中培养。7d后按照小麦白粉病的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0126] 表6:本发明在防治小麦白粉病上的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力 指数 ATI	理论毒力 指数 TTI	共毒系 数 CTC
Picarbutrazox	-	7.34	100	/	/
氟环唑	-	3.42	214.6	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	5.06	144.96	101.30	143.10
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	4.28	171.67	102.55	167.40
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	3.88	189.15	106.03	178.40
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	3.57	205.89	111.05	185.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	2.78	263.90	133.15	198.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	2.65	276.81	155.25	178.30
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	2.75	266.69	160.27	166.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	2.89	254.14	163.75	155.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	3.06	239.58	165.00	145.20

从表6可知,Picarbutrazox和氟环唑预防小麦白粉病,在重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0127] 试验7:花生腐霉菌的毒力测定

选自长势一致的花生苗,用potter 喷雾塔在50PSI压力下喷雾,每盆大约5mL,每个药剂设置12个浓度梯度。药剂处理后24h接菌,将采自田间的花生腐霉菌病叶在花生苗上方均匀抖落分生孢子进行接种,然后将花生苗放入温室中培养。7d后按照花生腐霉菌的发病分级标准全株调查病情指数,并计算防治效果,然后用最小二乘法计算抑制中浓度EC50,再依孙云沛法计算共毒系数(CTC)。

[0128] 表7:本发明在防治花生腐霉菌的毒力测试结果

供试药剂	配比	EC50 (PPM)	实测毒力指数 ATI	理论毒力指数 TTI	共毒系数 CTC
Picarbutrazox	-	1.65	100	/	/
氟环唑	-	2.13	77.2	/	/
Picarbutrazox: 氟环唑	50:1	1.25	132.31	99.55	132.90
Picarbutrazox: 氟环唑	25:1	1.20	137.38	99.12	138.60
Picarbutrazox: 氟环唑	10:1	1.08	152.86	97.93	156.10
Picarbutrazox: 氟环唑	5:1	1.03	160.85	96.20	167.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:1	1.05	157.18	88.60	177.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:5	1.09	151.63	81.00	187.20
Picarbutrazox: 氟环唑	1:10	1.26	130.56	79.27	164.70
Picarbutrazox: 氟环唑	1:25	1.36	121.33	78.08	155.40
Picarbutrazox: 氟环唑	1:50	1.58	104.20	77.65	134.20

从表7可知,Picarbutrazox和氟环唑防治花生腐霉菌,在重量配比50:1-1:50的范围里时,共毒系数均大于120,说明两者在这个范围内的混配均表现为增益效果。

[0129] 二、药效测定:

当活性化合物组合物的作用超过当各活性化合物单独施用时的作用的总和时,存在协同增效作用。两种活性化合物的特定组合的预期作用可使用所谓的“Colby 公式”(参见 S.R. Colby, "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations ",Weeds 1967,15, 20-22) 如下计算:如果

X 是当使用用量为mg/ha 或浓度为mppm的活性化合物A时的活性;

Y 是当使用用量为ng/ha或浓度为nppm 的活性化合物B时的活性,表示为占未处理对照的百分率;

E 是当使用用量为m 和n g/ha 或浓度为m 和n ppm 的活性化合物A和B时的活性,那么

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

如果实际观察的活性(O)大于预期活性(E),那么该组合物具有增效作用。

[0130] 以下生物测试例用以说明本发明。但是,本发明并不限于这些实施例。

[0131] 试验8疫病测试(番茄)/保护性的药效测试

溶剂:24.5重量份丙酮

24.5重量份二甲基乙酰胺

乳化剂:1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为了获得活性化合物的合适制剂,将1重量份活性化合物与一定量的溶剂和乳化剂混合,用水稀释该浓缩物至所需浓度。

[0132] 为了测试保护性活性,用活性化合物制剂以一定的施用率喷洒幼小植物。在喷洒的涂层干燥后,用致病疫霉的孢子水悬浮液对植物进行接种。然后将所述植物放置在约20℃、相对大气湿度为100%的温育箱中。

[0133] 在温育后3天,对测试结果进行评价。0%表示相当于对照样的药效,100%的药效表示无病症出现。

活性化合物	活性化合物的施用率, ppm	实际药 效,%	“Colby 公式” 计算的预期 值 %
Picarbutrazox	1	44	-
Picarbutrazox	10	53.4	-
Picarbutrazox	50	69.4	-
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	1	0	-
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	10	0	-
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	50	5	-
氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	0	-
氟环唑	25	11.6	-
氟环唑	50	16.7	-
氟环唑	100	48.7	-
氟环唑	1000	53.2	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	79.4	69.4
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	73.4	53.4
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	79.2	53.4
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	70.1	50.4
Picarbutrazox +氟环唑	1+50	71.1	53.3
Picarbutrazox +氟环唑	1+100	71.3	71.3
Picarbutrazox +氟环唑	1+1000	73.5	73.7
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	50+1	0	5
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+1	0	0
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+10	0	0
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+25	8.7	11.6
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+50	13.4	16.7
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+100	44.9	48.7
[[6-[[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+1000	47.4	53.2

[0134] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物,Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内,对番茄疫病的实际药效高于计算得到的药效,即存在明显的协同效应。

[0135] 试验9霜霉病测试(葡萄)/保护性的药效测试

溶剂:24.5重量份丙酮

24.5重量份二甲基乙酰胺

乳化剂:1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为了获得活性化合物的合适制剂,将1重量份活性化合物与一定量的溶剂和乳化剂混合,用水稀释该浓缩物至所需浓度。

[0136] 为了测试保护性活性,用活性化合物制剂以一定的施用率喷洒幼小植物。在喷洒的涂层干燥后,用葡萄霜霉病菌的孢子水悬浮液对植物进行接种。然后将所述植物放置在约20℃、相对大气湿度为100%的温育箱中。

[0137] 在温育后3天,对测试结果进行评价。0%表示相当于对照样的药效,100%的药效表示无病症出现。

活性化合物	活性化合物的 施用率, ppm	实际药 效, %	Colby公式计 算的预期值 %
Picarbutrazox	1	26.9	-
Picarbutrazox	10	54.2	-
Picarbutrazox	50	92.6	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	1	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	10	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	50	0	-
氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	0	-
氟环唑	25	0	-
氟环唑	50	10.4	-
氟环唑	100	27.5	-
氟环唑	1000	34.2	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	100	92.6
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	77.3	54.2
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	83.1	54.2
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	45.7	26.9
Picarbutrazox+氟环唑	1+50	46.8	34.5
Picarbutrazox+氟环唑	1+100	47.0	47.0
Picarbutrazox+氟环唑	1+1000	49.6	51.9
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	50+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+10	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+25	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+50	10.3	10.4
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+100	22.5	27.5
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+1000	31.2	34.2

[0138] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物, Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内, 对葡萄霜霉病的实际药效高于计算得到的药效, 即存在协同效应, 并

且协同效应的效果最为明显。

[0139] 试验10：对贮藏柑橘的防腐效果

处理柑橘采收期采摘果实，剔除病果和伤果，用处理药液浸果1min。对照清水浸渍。各处理浸果后晾干，次日装入四周垫有报纸的塑料箱，室内常温贮藏。处理后7天检查烂果数并剔除烂果，同时称出好果重量。并计算防效。

活性化合物	活性化合物的施用率, ppm	实际药效, %	“Colby 公式”计算的预期值 %
Picarbutrazox	1	5	-
Picarbutrazox	10	21.6	-
Picarbutrazox	50	32.6	-
氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	0	-
氟环唑	25	10	-
氟环唑	50	14.9	-
氟环唑	100	34.9	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	45.3	32.6
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	41.3	21.6
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	46.8	21.6
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	29.8	14.5
Picarbutrazox+氟环唑	1+50	31.3	19.1
Picarbutrazox+氟环唑	1+100	36.3	38.1

[0140] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物, Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内, 对贮藏期柑橘的防腐, 实际药效高于计算得到的药效, 即存在明显的协同效应。

[0141] 试验11：立枯病测试(水稻)/治疗性的药效测试

溶剂: 24.5重量份丙酮

24.5重量份二甲基乙酰胺

乳化剂: 1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为了获得活性化合物的合适制剂, 将1重量份活性化合物与一定量的溶剂和乳化剂混合, 用水稀释该浓缩物至所需浓度。

[0142] 为了测试治疗性活性, 对育苗盆中的5-6叶期的水稻苗接种水稻立枯病菌的孢子水悬浮液, 在25℃、相对大气湿度为100%的温育箱中放置18小时。使叶风干后, 用活性化合物制剂以一定的施用率喷洒植物, 然后在温室中使其发病。接种10天后调查发病程度。0%表示相当于对照样的药效, 100%的药效表示无病症出现。

活性化合物	活性化合物的施用率, ppm	实际药效, %	“Colby 公式”计算的预期值 %
Picarbutrazox	1	25.9	-
Picarbutrazox	10	51.2	-
Picarbutrazox	50	89.8	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	1	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	10	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	50	0	-

氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	0	-
氟环唑	25	23.6	-
氟环唑	50	56.7	-
氟环唑	100	73.5	-
氟环唑	1000	78.8	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	100	89.8
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	72.1	51.2
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	77.9	51.2
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	65.2	43.3
Picarbutrazox+氟环唑	1+50	78.3	67.9
Picarbutrazox+氟环唑	1+100	80.1	80.3
Picarbutrazox+氟环唑	1+1000	83.8	84.2
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	50+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+10	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+25	16.5	23.6
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+50	48.7	56.7
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+100	62.3	73.5
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+1000	68.9	78.8

[0143] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物,Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内,对水稻立枯病的实际药效高于计算得到的药效,即存在协同效应,并且协同效应的效果最为明显。

[0144] 试验12:白粉病测试(小麦)/治疗性的药效测试

溶剂:24.5重量份丙酮

24.5重量份二甲基乙酰胺

乳化剂:1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为了获得活性化合物的合适制剂,将1重量份活性化合物与一定量的溶剂和乳化剂混合,用水稀释该浓缩物至所需浓度。

[0145] 为了测试治疗性活性,对育苗盆中的5-6叶期的小麦苗接种小麦白粉病菌的孢子水悬浮液,在25℃、相对大气湿度为100%的温育箱中放置18小时。使叶风干后,用活性化合物制剂以一定的施用率喷洒植物,然后在温室中使其发病。接种10天后调查发病程度。0%表示相当于对照样的药效,100%的药效表示无病症出现。

活性化合物	活性化合物的 施用率, ppm	实际药 效, %	"Colby公式" 计算的预 期值%
Picarbutrazox	1	21.4	-
Picarbutrazox	10	36.8	-
Picarbutrazox	50	58.6	-
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	1	0	-
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	10	0	-
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	50	0	-
氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	34.9	-
氟环唑	25	55.4	-
氟环唑	50	67.9	-
氟环唑	100	85.9	-
氟环唑	1000	89.4	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	76.2	58.6
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	61.2	36.8
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	76.3	58.8
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	79.3	64.9
Picarbutrazox+氟环唑	1+50	83.1	74.7
Picarbutrazox+氟环唑	1+100	87.1	88.9
Picarbutrazox+氟环唑	1+1000	89.3	91.6
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	50+1	0	0
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+1	0	0
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+10	23.1	34.9
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+25	45.2	55.4
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+50	56.9	67.9
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+100	76.1	85.9
[[6-[[[(2)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+1000	83.2	89.4

[0146] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物, Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内, 对小麦白粉病的实际药效高于计算得到的药效, 即存在协同效应, 并

且协同效应的效果最为明显。

[0147] 试验13:腐霉菌测试(棉花)/保护性的药效测试

溶剂:24.5重量份丙酮

24.5重量份二甲基乙酰胺

乳化剂:1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为了获得活性化合物的合适制剂,将1重量份活性化合物与一定量的溶剂和乳化剂混合,用水稀释该浓缩物至所需浓度。

[0148] 为了测试治疗性活性,对育苗盆中的3-5叶期的花生苗接种花生腐霉菌的孢子水悬浮液,在25℃、相对大气湿度为100%的温育箱中放置18小时。使叶风干后,用活性化合物制剂以一定的施用率喷洒植物,然后在温室中使其发病。接种10天后调查发病程度。0%表示相当于对照样的药效,100%的药效表示无病症出现。

活性化合物	活性化合物的施用率, ppm	实际药 效,%	“Colby 公式” 计算的预期 值 %
Picarbutrazox	1	22.4	-
Picarbutrazox	10	67.8	-
Picarbutrazox	50	95.1	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	1	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	10	0	-
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯	50	0	-
氟环唑	1	0	-
氟环唑	10	0	-
氟环唑	25	11.6	-
氟环唑	50	24.7	-
氟环唑	100	44.6	-
氟环唑	1000	49.7	-
Picarbutrazox+氟环唑	50+1	100	95.1
Picarbutrazox+氟环唑	10+1	79.8	67.8
Picarbutrazox+氟环唑	10+10	84.2	67.8
Picarbutrazox+氟环唑	1+25	55.3	31.4
Picarbutrazox +氟环唑	1+50	55.7	41.6
Picarbutrazox +氟环唑	1+100	56.7	57.0
Picarbutrazox +氟环唑	1+1000	60.4	60.9
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	50+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+1	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	10+10	0	0
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+25	10.4	11.6
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+50	23.6	24.7
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+100	31.8	44.6
[[6-[[[(z)-(1-甲基-1H-四唑-5-基)(苯基)亚甲基]氨基]氧基]甲基]吡啶-2-基]氨基甲酸戊酯+氟环唑	1+1000	42.3	49.7

[0149] 上表清楚地表明依据本发明的杀菌组合物,Picarbutrazox与氟环唑的重量比为50:1-1:50的范围内,对花生腐霉菌的实际药效高于计算得到的药效,即存在协同效应,并

且协同效应的效果最为明显。