



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106900729 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710140048.6

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 南京华洲药业有限公司

地址 211303 江苏省南京市高淳县桤溪镇
东风路8号

(72)发明人 邢刚 万维肖 陈叶青 高瑞花
石振龙

(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 傅婷婷 夏平

(51)Int.Cl.

A01N 47/16(2006.01)

A01N 41/06(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种含环己磺菌胺和胺苯吡菌酮的杀菌组
合物及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种含环己磺菌胺和胺苯吡菌酮的杀菌组合物及其应用。该杀菌组合物以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮为主要有效成分,其中环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比为1:50~70:1。该杀菌组合物可应用于防治禾谷类、果树、蔬菜病害,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,尤其可以用于防治黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病等真菌病害,效果好于单剂使用。

1. 一种含环己磺菌胺和胺苯吡菌酮的杀菌组合物,其特征在於该杀菌组合物以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮主要有效组分,其中环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比为1:50~70:1。
2. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在於所述环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比为1:30~10:1。
3. 根据权利要求2所述的杀菌组合物,其特征在於所述环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比为1:20~10:1。
4. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在於所述的环己磺菌胺和胺苯吡菌酮二者占组合物的质量百分含量为2%~80%。
5. 根据权利要求4所述的杀菌组合物,其特征在於所述的环己磺菌胺和胺苯吡菌酮二者占组合物的质量百分含量为10%~42%。
6. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在於以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮为主要有效成分和农药助剂、赋型剂配制成农药上允许的任意一种剂型。
7. 根据权利要求6所述的杀菌组合物,其特征在於所述的剂型是乳油、悬浮剂、水乳剂、可湿性粉剂、微乳剂或水分散颗粒剂。
8. 权利要求1所述的杀菌组合物在制备防治植物真菌病害药物上的应用。
9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在於所述的植物真菌病害为黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病中的至少一种。

一种含环己磺菌胺和胺苯吡菌酮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，尤其是一种以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮为主要活性成分的杀菌组合物及其应用。

背景技术

[0002] 环己磺菌胺分子式： $C_{13}H_{13}ClF_3NO_3S$ 。化学名称：N-(2-三氟甲基-4-氯苯基)- α -氧代环己基磺酰胺。其具有较强的预防、治疗和渗透活性，有较高的持效性。经田间试验结果表明可以有效地防治灰霉病、油菜菌核病、黄瓜褐斑病和黑星病。

[0003] 胺苯吡菌酮(fenpyrazamine)是基于吡啶的杂环类杀真菌剂，通过抑制麦角甾醇生物合成途径的作用机制的病原体，显示出对菌丝生长和孢子萌发和花粉管生长的抑制作用。主要防治灰霉病，用于葡萄、黄瓜、柑橘、马铃薯、辣椒、茄子和观赏植物等。

[0004] 目前植物病菌的防治难度越来越大，主要原因有：一是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；二是当前气候异常，给病害的爆发提供了一定的条件；三是长时期化学用药的选择性影响，使得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。综上所述，当前的植物病害防治工作面临着重大挑战。

发明内容：

[0005] 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、效果好的含环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的杀菌组合物。

[0006] 本发明还有一个目的是提供该杀菌组合物在防治植物真菌引起的真菌病害上的应用，尤其是在防治黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病等真菌病害上的用途。

[0007] 本发明的目的是通过下列措施来实现的：

[0008] 一种含环己磺菌胺和胺苯吡菌酮的杀菌组合物，该杀菌组合物以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮为主要有效成分，其中环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比为1:50~70:1，其中杀菌组合物中有效成份以增效有效量存在于组合物中。

[0009] 所述的杀菌组合物，其中环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比优选为1:30~10:1，进一步优选1:20~10:1。在一些优选的技术方案中：环己磺菌胺与胺苯吡菌酮的质量比可以在70:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2.5:1、1:1、1:2、1:4、1:7、1:10、1:15、1:20、1:30、1:50中选择。

[0010] 在本发明杀菌组合物中，环己磺菌胺和胺苯吡菌酮二者占组合物的质量百分含量为2%~80%。优选10%~42%。

[0011] 所述的杀菌组合物，其中以环己磺菌胺和胺苯吡菌酮为主要有效成分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。这些已知的助剂、赋型剂有分散剂、扩散剂、消泡剂、润湿剂、崩解剂等，可以采用十二烷基苯磺酸钙、烷基酚聚氧乙烯醚、苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚及其类似产品、脂肪胺聚氧乙烯醚、脂

肪酸环氧乙烷加成物、聚氧乙烯聚氧丙稀嵌段化合物、蓖麻油聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、吐温系列、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚乙二醇系列、磺酸盐类、羧酸盐、硫酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、木质素磺酸盐、黄原胶、酚甲醛缩合物、铵盐、季铵盐型等中的一个或多个组合,赋形剂包括环己酮、二甲苯、各种溶剂油、水、防冻剂(如丙二醇)、去离子水等。以上助剂、赋形剂及其它辅料可以单用或并用。

[0012] 所述的杀菌组合物,其剂型是乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、水乳剂、微乳剂或水分散颗粒剂。

[0013] 所述的杀菌组合物在防治植物真菌病害药物上的应用,尤其是在防治禾谷类、果树、蔬菜作物病害方面的应用。

[0014] 所述的植物真菌病害为黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病等。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] 1、本发明所用的环己磺菌胺和胺苯吡菌酮作用机理不同,相互混配不会产生低触,可协同增效,减少用药量,降低成本。

[0017] 2、本发明组合物适用范围增加,适用于防治禾谷类、果树、蔬菜的真菌性病害,特别是在防治黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病等上的应用均有显著的效果。本发明杀菌组合物对子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌纲真菌病害具有很好的防治效果;并抑制害虫或真菌对单一制剂(环己磺菌胺和胺苯吡菌酮任一)的抗药性的产生。本发明的杀菌组合物能产生较高的协同增效作用,并且该混合物的用量比单独活性化合物的用量大大降低,即混合物的活性大于单独组分的活性。

[0018] 与现有技术相比本发明的有益效果:(1)与单剂相比,该组合物对抗性真菌病害如黑星病、菌核病、纹枯病、白粉病、灰霉病等真菌病害有明显协同增效作用,克服和延缓了抗药性,扩大防治谱,明显提高了防治效果;(2)减少防治用工、用药成本;(3)可替代常规和易产生抗性的农药;(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

[0019] 以下结合实施例对本发明作进一步说明,实施例中剂型的制备方法均为常规方法,本发明所述的“%”均为质量百分比。

[0020] 室内生测试验:

[0021] 在室内采用菌丝生长速率法,测定不同药剂对菌株的 EC_{50} 值,采用共毒系数计算方法,计算出混剂的共毒系数(CTC),确定混剂的增效性,具体计算方法如下:

[0022] 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:

[0023] 单剂毒力指数=标准药剂 EC_{50} /某单剂 EC_{50} ×100

[0024] 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

[0025] 实测毒力指数=标准单剂的 EC_{50} 值/混剂的 EC_{50} 值×100

[0026] 共毒系数=实测毒力指数/理论毒力指数×100

[0027] 共毒系数分级: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。

[0028] 按照有效成分环己磺菌胺(A):胺苯吡菌酮(B)质量配比为:70:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2.5:1、1:1、1:2、1:4、1:7、1:10、1:20、1:30、1:50进行试验,测定其对小麦灰霉病的共毒系数。

[0029] 表1:环己磺菌胺+胺苯吡菌酮不同配比对小麦灰霉病的室内生测结果

[0030]

药剂	毒力回归方程	EC50 (mg/L)	ATI	TTI	共毒系数
环己磺菌胺	$Y=4.5161+1.5498X$	2.0524	100.00	-	-
胺苯吡菌酮	$Y=3.6161+2.4565X$	3.6589	56.0934	-	-
A:B=70:1	$Y=4.5781+2.0562X$	1.6040	127.954	99.382	128.75
A:B=50:1	$Y=4.5963+2.8909X$	1.3793	148.798	99.139	150.09
A:B=30:1	$Y=4.7393+1.3983X$	1.5362	133.601	98.584	135.52
A:B=20:1	$Y=4.5288+2.8974X$	1.4542	141.136	97.909	144.15
A:B=10:1	$Y=4.7763+2.2525X$	1.2569	163.291	96.008	170.08
A:B=5:1	$Y=4.8215+2.0639X$	1.2204	168.181	92.682	181.46
A:B=2.5:1	$Y=4.5741+2.8098X$	1.4178	144.756	87.455	165.52
A:B=1:1	$Y=4.6349+2.4567X$	1.4081	145.752	78.047	186.75
A:B=1:2	$Y=4.5468+2.5798X$	1.4985	136.967	70.729	193.65

[0031]

A:B=1:4	$Y=4.6918+1.4908X$	1.6097	127.505	64.875	196.54
A:B=1:7	$Y=4.6866+1.5632X$	1.5867	129.346	61.582	210.04
A:B=1:10	$Y=4.4767+2.0087X$	1.8219	112.653	60.085	187.49
A:B=1:20	$Y=4.3138+2.5555X$	1.8558	110.596	58.184	190.08
A:B=1:30	$Y=3.9465+3.2302X$	2.1190	96.858	57.510	168.42
A:B=1:50	$Y=3.9550+2.5465X$	2.5725	79.782	56.954	140.08

[0032] 田间药效试验:

[0033] 用以下实施例制得的农药制剂防治小麦灰霉病试验。

[0034] 1、试验处理:本试验药剂用量根据各个成分的不同分别设两个处理浓度,对照药剂分别是农药单剂30%胺苯吡菌酮SC和50%环己磺菌胺WP及空白清水试验。

[0035] 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调查药效方法为:在试验处理区内随机取样5点,按照国家田间试验相关标准进行病情分级,计算防效。试验结果见表2:

[0036] 表2田间效果试验

[0037]

处理 (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
实施例 1 (A:B=1:2)	8	80.08	84.46	89.86	90.87
	10	78.85	88.85	90.89	91.15
实施例 2 (A:B=1:4)	8	76.96	86.58	91.11	92.53
	10	81.41	91.05	92.88	95.59
实施例 3 (A:B=1:7)	8	78.87	87.00	92.52	94.44
	10	81.15	91.78	94.05	97.46
实施例 4 (A:B=1:1)	8	82.05	78.58	81.45	86.65
	10	83.65	84.54	85.59	87.49
实施例 5 (A:B=1:10)	8	79.86	80.08	86.03	86.96
	10	78.54	85.56	87.75	89.98
实施例 6 (A:B=1:20)	8	77.85	83.54	88.58	88.98
	10	81.00	87.45	89.09	90.85
实施例 7 (A:B=2.5:1)	8	82.54	75.25	79.85	80.22
	10	75.54	78.08	82.81	83.96
实施例 8 (A:B=5:1)	8	70.86	77.84	80.08	83.66
	10	72.54	79.08	84.45	86.35
实施例 9 (A:B=10:1)	8	75.08	80.04	83.45	87.55
	10	73.65	84.54	86.85	88.08
实施例 10 (A:B=20:1)	8	80.47	76.53	79.00	77.85
	10	77.49	80.08	85.08	83.65
实施例 11 (A:B=30:1)	8	75.86	72.52	78.85	75.63
	10	74.14	74.44	79.86	80.00
50%环己磺菌胺 WP	15	80.05	69.96	76.59	75.85

[0038]

30%胺苯吡菌酮 SC	15	78.05	62.25	73.52	70.08
空白清水对照		79.85	—	—	—

[0039] 通过室内生测和田间药效结果表明,环己磺菌胺与胺苯吡菌酮组合物具有明显的协同增效作用,组合物的防治效果优良,防治效果均好于单剂品种,在农业应用中具有应用价值。

[0040] 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。

[0041] 实施例1:15%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂(1:2)

[0042] 将环己磺菌胺5g、胺苯吡菌酮10g、净洗剂LS(对甲氧基脂肪酸胺基苯磺酸钠)2g、扩散剂NNO(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,制得有效成分质量百分比为15%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂。

[0043] 实施例2:15%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂(1:4)

[0044] 将环己磺菌胺3g、胺苯吡菌酮12g、十二烷基硫酸钠3g、扩散剂NNO 4g、白炭黑5g,高岭土加至100g混合物进行气流粉碎,制得有效成分质量百分比为15%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂。

[0045] 实施例3:16%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂(1:7)

[0046] 将环己磺菌胺2g、胺苯吡菌酮14g、十二烷基硫酸钠3g、扩散剂NNO 4g、白炭黑5g、高岭土加至100g混合物进行气流粉碎,制得有效成分质量百分比为16%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮可湿性粉剂。

[0047] 实施例4:20%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂(1:1)

[0048] 称取10g环己磺菌胺、10g胺苯吡菌酮,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐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,在砂磨机作用下制成有效成分质量百分比为20%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂。

[0049] 实施例5:55%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水乳剂(1:10)

[0050] 称取5g环己磺菌胺、50g胺苯吡菌酮、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,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,制成有效成分质量百分比为55%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水乳剂。

[0051] 实施例6:42%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油(1:20)

[0052] 称取2g环己磺菌胺、40g胺苯吡菌酮,十二烷基苯磺酸钙8g、苯乙基酚聚氧乙烯醚5g、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,制成有效成分质量百分比为42%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油。

[0053] 实施例7:70%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油(2.5:1)

[0054] 称取50g环己磺菌胺、20g胺苯吡菌酮,十二烷基苯磺酸钙5g、苯乙基酚聚氧乙烯醚2g、蓖麻油聚氧乙烯醚2g、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,制成有效成分质量百分比为70%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油。

[0055] 实施例8:18%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水分散颗粒剂(5:1)

[0056] 称取15g环己磺菌胺、3g胺苯吡菌酮,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,将以上原料按水分散颗粒剂方法制成有效成分质量百分比为18%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水分散颗粒剂。

[0057] 实施例9:11%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油(10:1)

[0058] 称取10g环己磺菌胺、1g胺苯吡菌酮,十二烷基苯磺酸钙6g、苯乙基酚聚氧乙烯醚7g、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,制成有效成分质量百分比为11%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油。

[0059] 实施例10:31.5%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂(20:1)

[0060] 称取30g环己磺菌胺、1.5g胺苯吡菌酮、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,制成有效成分质量百分比为31.5%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂。

[0061] 实施例11:31%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油(30:1)

[0062] 称取30g环己磺菌胺、1g胺苯吡菌酮,十二烷基苯磺酸钙4g、苯乙基酚聚氧乙烯醚4g、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,制成有效成分质量百分比为31%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮乳油。

[0063] 实施例12:51%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂(50:1)

[0064] 称取50g环己磺菌胺、1g胺苯吡菌酮,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐

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有效成分质量百分比为51%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂。

[0065] 实施例13:32%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂(1:15)

[0066] 称取2g环己磺菌胺、30g胺苯吡菌酮、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,制成有效成分质量百分比为32%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂。

[0067] 实施例14:6%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水乳剂(1:5)

[0068] 称取1g环己磺菌胺、5g胺苯吡菌酮、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,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,制成有效成分质量百分比为6%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水乳剂。

[0069] 实施例15:62%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂(1:30)

[0070] 称取2g环己磺菌胺、60g胺苯吡菌酮、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,制成有效成分质量百分比为62%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮微乳剂。

[0071] 实施例16:51%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂(1:50)

[0072] 称取1g环己磺菌胺、50g胺苯吡菌酮,木质素2g,聚氧乙烯聚氧丙烯醚及其硫酸盐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有效成分质量百分比为51%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮悬浮剂。

[0073] 实施例17:7%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水分散颗粒剂(1:2.5)

[0074] 称取2g环己磺菌胺、5g胺苯吡菌酮,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,白炭黑3g、硅藻土补足至100g,将以上原料按水分散颗粒剂方法制成有效成分质量百分比为7%环己磺菌胺·胺苯吡菌酮水分散颗粒剂。