

# 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配专利技术现状分析

陈翠翠,梁艳辉 (国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心,江苏苏州 215000)

**摘要** 从复配对象、申请量年代分布、申请区域分布、申请人分布等对国内外包含甲氧基丙烯酸酯类化合物相关的复配专利进行检索分析,指出了该领域的研究焦点和方向,并提出了国内相关领域机构或企业的研究方向及建议。  
**关键词** 甲氧基丙烯酸酯;杀菌剂;复配;专利  
**中图分类号** S482.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)19-095-05

**Analysis on Patent Technology of Strobilurins Fungicide Complex Formulation**  
**CHEN Cui-cui, LIANG Yan-hui** (Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, SIPO, Suzhou, Jiangsu 215000)  
**Abstract** The compound composition, the distribution laws on annually application amount, regions, and applicants of strobilurins fungicide complex in domestic and foreign were analyzed, which present research focus and direction in this field, and put up with research goal and suggestion for related domestic institutes or enterprises.  
**Key words** Strobilurins; Fungicide; Complex; Patent

甲氧基丙烯酸酯类(Strobilurins)杀菌剂又称嗜球果伞菌素类杀菌剂,其来源于天然产物 Strobilurin,是以 Strobilurins A 和 Oudemansin A 为基础研发的一类高效农用杀菌剂<sup>[1]</sup>。甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂是线粒体呼吸抑制剂,通过抑制细胞色素 b 和 C1 间电子传递,干扰细胞能量供给使细胞死亡,从而抑制线粒体的呼吸以发挥杀菌作用。经过近 20 年的研究与应用,甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂已经成为一类重要的杀菌剂,是一类低毒、内吸性、高活性、广谱性杀菌剂,具有保护、治疗、铲除、渗透及内吸活性,而且还具有高度选择性,对人、畜、作物及有益生物安全,对环境基本无污染作用。该类杀菌剂杀菌谱广,对几乎所有真菌类-担子菌纲、半知菌纲、子囊菌纲和卵菌纲等病害都表现出良好的生物活性,如对麦类的网斑病、叶枯病、白粉病、黑腥病、赤斑病,水稻的纹枯病和稻瘟病,霜霉病和疫病等均具有很好的活性,对疫病的防治尤为重要,并且对二羧酰胺类、14-脱甲基化酶抑制剂、苯并咪唑类和苯甲酰胺类产生抗性的菌株有效<sup>[2]</sup>。该类化合物是目前杀菌剂研究以及专利申请的热点。目前商品化的已经有十多个品种,如嘧菌酯、醚菌酯、苯氧菌胺、氟嘧菌酯、肟菌酯、醚菌胺、肟菌胺、啉氧菌酯、吡唑醚菌酯(唑菌胺酯)、烯肟菌酯、烯肟菌胺、氯啉菌酯、丁香菌酯、苯醚菌酯等<sup>[3-4]</sup>。因此,为了解该类杀菌剂的专利申请现状,特别是含有该类杀菌剂的复配组合物的专利申请情况,笔者以上述几种化合物为代表品种进行检索,对主要复配对象、专利申请量年代分布、专利申请量的区域分布、主要申请人分布情况等进行了分析,指出了该类杀菌剂复配组合物的研究焦点和重点,旨在为该类杀菌剂复配研究以及相关科研机构 and 生产企业提供参考。

## 1 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的研究概况

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在全球范围得到了广泛研究,几乎主要农药公司都参与了该类化合物的研究,如拜耳、先

正达、巴斯夫、石原、住友、三菱、日本农药、沈阳化工研究院、浙江化工研究院、南开大学、湖南化工研究院等科研机构。第 1 个商品化的甲氧基丙烯酸酯类化合物是嘧菌酯,其是由 ICI 公司(先正达公司的前身)在 EP0382375 专利中公布的,并且于 1996 年上市<sup>[5]</sup>,随着对该类杀菌剂研究的深入,先正达公司又于 2000 年在 EP0278595 专利中公布了啉氧菌酯化合物<sup>[6]</sup>。同时,巴斯夫公司也对该类化合物产生了巨大兴趣,并于 1992 年在 EP0253213 专利中公开了醚菌酯<sup>[7]</sup>,其公布时间仅次于先正达公司公布的嘧菌酯,并且继巴斯夫公司公布了醚菌酯后,又分别于 2000、2001 和 2006 年公布了吡唑醚菌酯、嘧菌胺和肟醚菌胺,迅速占领了该类杀菌剂市场。拜耳公司于 1994 年公布了氟嘧菌酯,且于 2004 年投入市场,继氟嘧菌酯之后,拜耳公司还开发了肟菌酯,其相关专利为 EP0460575,并于 1999 年推向市场<sup>[8]</sup>。日本盐野义公司也是开发该类杀菌剂较早的公司之一,在 1993 年公布了苯氧菌胺,并于 1999 年上市,该化合物的研究并不是一如先前公司的开发思路以天然化合物 Strobilurin A 或 Oudemansin A 为模板,而是以抗生素和除草剂为先导化合物,成功地发现了世界上第 3 个 Strobilurin 类化合物,成为防治水稻稻瘟病的优良杀菌剂。此外,杜邦公司、日本宇部兴公司等对该类化合物进行了研究,如 KZ165 和 UBF-307 等化合物。

国内的研究机构对该类化合物也进行了研究,比较突出的是沈阳化工研究院和浙江化工研究院。其中,烯肟菌酯是沈阳化工研究院于 1997 年开发的国内第 1 个甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,并相继开发出多个具有自主知识产权的新型甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂如烯肟菌胺(SYP-1620)、丁香菌酯(SYP-3375)、唑菌酯(SYP-3343)、唑胺菌酯(SYP-4155)、氯啉菌酯(SYP-7017)等化合物,均具有较好的杀菌效果<sup>[9]</sup>。浙江化工研究院于 2003 年公布了苯醚菌酯,具有合成工艺简单、杀菌谱广、杀菌活性高的特点,兼具有保护和治疗作用,对作物的白粉病、炭疽病和霜霉病均表现出优异的防效,属低毒类产品,也具有很大的市场前途<sup>[10]</sup>。表 1 介绍了该领域主要甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。

**作者简介** 陈翠翠(1986-),女,河南濮阳人,研究实习员,硕士,从事农药复配组合物及剂型研究。  
**收稿日期** 2015-05-12

表 1 主要甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂

| 杀菌剂  | 结构 | 公布年份 | 开发公司    | 公开专利                                  | CAS 登记号     |
|------|----|------|---------|---------------------------------------|-------------|
| 啉菌酯  |    | 1992 | 先正达集团   | EP0382375                             | 131860-33-8 |
| 醚菌酯  |    | 1992 | 巴斯夫集团   | EP0253213                             | 143390-89-0 |
| 苯氧菌胺 |    | 1993 | 日本盐野义公司 | EP398692<br>WO951330<br>WO951329      | 133408-50-1 |
| 氟啉菌酯 |    | 1994 | 拜耳集团    | DE19716296<br>DE19857963<br>US6103717 | 193740-76-0 |
| 肟菌酯  |    | 1998 | 拜耳集团    | EP0460575                             | 141517-21-7 |
| 醚菌胺  |    | 2001 | 巴斯夫集团   | EP0535928<br>EP077631                 | 149961-52-4 |
| 肟醚菌胺 |    | 2006 | 巴斯夫集团   | DE19539324                            | 248593-16-0 |
| 啉氧菌酯 |    | 2000 | 先正达集团   | EP078595<br>DE10019758<br>DE19948590  | 117428-22-5 |

接下表

续表 1

| 杀菌剂  | 结构 | 公布年份 | 开发公司    | 公开专利      | CAS 登记号     |
|------|----|------|---------|-----------|-------------|
| 唑菌胺酯 |    | 2000 | 巴斯夫集团   | DE4423612 | 175013-18-0 |
| 烯炔菌酯 |    | 1997 | 沈阳化工研究院 | CN1191670 | 238410-11-2 |
| 烯炔菌胺 |    | 1999 | 沈阳化工研究院 | CN1309897 | 366815-41-0 |
| 氯啉菌酯 |    | 2006 | 沈阳化工研究院 | CN1814590 | 902760-40-1 |
| 丁香菌酯 |    | 2005 | 沈阳化工研究院 | CN1616448 | 850881-70-8 |
| 苯醚菌酯 |    | 2003 | 浙江化工研究院 | CN1456054 | 852369-40-5 |

2 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配分析

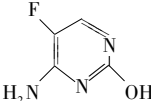
由于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的作用机制新颖、杀菌效果好,且环境相容性好,故对该类杀菌剂的研究一直是杀菌剂领域的热点。并且为了扩大防治谱、延缓杀菌剂的抗性,开发已有的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的复配产品是各大农药公司的研究热点,特别是技术实力相对薄弱的企业。商品化的多种 Strobilurin 类杀菌剂复配产品较多,仅有个别甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂(表 2),如苯氧菌胺、醚菌胺、腈醚菌胺、啉氧菌酯等的复配组合物相对较少;涉及嘧菌酯、醚菌酯、氟嘧菌酯、苯醚菌酯、丁香菌酯等的复配组合物较多,其复配对象较广泛,涉及多种不同作用机制、不同结构类别的杀菌剂,还有个别杀虫剂。经过检索分析可知,该类复配组合物主要以二元复配为主,仅有 23 件三元复配申请,且复配对象的结构类型主要是三唑类化合物、抗生素类,且从近几年的复配专利申请还可看出,随着该类杀菌剂

复配产品的研究,部分常用杀菌剂已被研究,一些不经常使用的杀菌化合物也被重新利用与 Strobilurin 类杀菌剂进行复配,以显著提高单剂化合物的防效,既丰富了组合物种类又延长了化合物的使用期,得到了国内企业或研究机构的重视。此外,随着生物源农药的发展,一些用于医药杀菌的化合物也被开发应用于农药领域,如壳寡糖、尼可霉素、聚六亚甲基双胍类化合物与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配,也表现出了增效,从侧面反映出三元或三元以上组合物或开发含旧杀菌剂以及具有医药用途杀菌剂的复配组合物可能会有较大的研究空间。

3 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配专利申请年度分析

在对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂组合物相关专利的申请年代进行分析,发现在该类化合物首次申请公布后即有组合物申请,并且随着该类化合物的不断开发与其优异的抗菌活性,逐渐成为农药化学领域研究的热点。由图1可知,在

表 2 主要甲基丙烯酸酯类杀菌剂的主要复配对象

| 甲基丙烯酸酯类杀菌剂  | 复配组分                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 嘧菌酯         | 多菌灵 + 乙霉威, sedaxane, acibenzolar-S-methyl, 春雷霉素, 百菌清, 甲基硫菌灵, 异稻瘟净, 精甲霜灵 + 咯菌腈, 精甲霜灵, 咯菌腈, 咯菌腈 + 腈菌唑, 丙硫菌唑, 乙磷铝, 异菌脲, 甲酰胺(1-1) N-[2-(1,3-二甲基丁基)-3-噻吩基]-1-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺, 戊唑醇 + 噻菌灵, 乙霉威, 乙嘧酚, 活化酯, 亚胺唑, 嘧菌环胺, 咪鲜胺 + 三唑酮, 噻呋酰胺, 腐霉利, 抑霉唑, 氟环唑, 粉唑醇, 丙环唑醇, 噻菌菌胺, 丁子香酚, 双炔酰菌胺, 联苯三唑醇, 氟环唑, 苯醚甲环唑, 戊菌唑, 戊唑醇, 多抗霉素, 宁南霉素, 腈菌唑, 氟啶胺, 灭菌丹, 3-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯甲酰基)-5-溴-4-氯-2-甲氧基吡唑, 3-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯甲酰基)-5-氯-2-甲氧基-4-甲基吡唑, 4-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯甲酰基)-2,5-二氯-3-三氟甲基吡唑, 4-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯甲酰基)-2-氯-3-三氟甲基-5-甲氧基吡唑, 醚菌酯, 菌核净, 氯虫苯甲酰胺 + 咯菌腈, 阿维菌素, 硫磺, 壬菌铜, 甲霜灵, 烯酰吗啉, 氟吡菌胺, 霜霉威, 氯虫苯甲酰胺, 苯醚双唑, 丙环唑, 二硫代氨基甲酸盐, 己唑醇, 丙森锌, 克菌丹, 三乙膦酸铝, 啉啶核苷类抗菌素, 中生菌素, 噁唑菌酮, 氟酰胺, 氟啶酰菌胺, 氟吡菌酰胺, 环丙唑醇, 氟酰胺, 壳寡糖, 毒氟磷, 唑菌酯, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 氟吗啉, 噻菌铜, 金核霉素, 氟酰胺, 苯胺胺酸, 申嗪霉素, 溴菌腈, 叶菌唑, 氟硅唑, 噁霉灵, 噻酰菌胺, 呋虫胺, 苯噻菌酯, 螺虫乙酯,  , 苯菌酮, 吡唑嘧菌酯, 氰烯菌酯, 异噁唑啉酮, 吡啶菌胺, 噻虫嗪, 吡唑啉菌胺, 聚六亚甲基双胍, 叶枯唑, 糠菌唑, 硅氟唑, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 四霉素, 松脂酸铜, 氟唑活化酯, 辛唑啉菌胺, 苯噻菌胺, 氟霜唑, 胺苯吡菌酮, 噻虫嗪 + 咪鲜胺铜盐, 氟嘧菌胺, 丙硫咪唑, 氟唑菌苯胺, 螺环菌胺, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜, 丙炔腈, 尼可霉素, 氯苯醚酰胺, 硝苯菌胺, 氟醚菌酰胺, 吡蚜酮, 腈苯唑, 氯虫苯甲酰胺 + 呋虫胺, 噻霉酮, 甲磺酰菌唑, 噻唑膦, 噻唑锌, 唑蚜威 |
| 醚菌酯         | 代森联, 消螨普-6, 环菌胺, 环氧唑, 己唑醇, 丙环唑, 丙硫菌唑, 叶菌唑, 戊唑醇, 环唑醇, 三唑醇, 半氯三唑醇, 腈菌唑, 氟醚唑, 噁唑唑, 氟环唑, 糠菌唑, 乙环唑, 氟菌唑, 茚菌唑, 稻瘟灵, 异稻瘟净, 印楝素, 井冈霉素, 多菌灵, 咯菌腈, 多菌灵 + 乙霉威, 乙磷铝, 异菌脲, 噻呋酰胺, 丁子香酚, 联苯三唑醇, 壬菌铜, 克菌丹, 噁唑菌酮, 代森锰锌, 粉唑醇, 稻瘟酰胺, 中生菌素, 春雷霉素, 溴菌腈, 乙嘧酚, 戊菌唑, 氟唑唑, 丙森锌, 抑霉唑, 双炔酰菌胺, 二氧蒽醌, 啉啶酮, 壳寡糖, 毒氟磷, 氟吗啉, 噻菌铜, 金核霉素, 氟酰胺, 苯胺胺酸, 氟烯菌酯, 异噁唑啉酮, 申嗪霉素, 吡唑啉菌胺, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 氟唑活化酯, 辛唑啉菌胺, 氟霜唑, 苯菌酮, 胺苯吡菌酮, 氟唑菌胺, 硝苯菌酯, 氟唑菌苯胺, 螺环菌胺, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜, 硝苯菌胺, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 暗罗素, 噻唑锌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 苯氧菌胺        | 壬菌铜, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 氟吗啉, 戊菌唑, 噻菌铜, 金核霉素, 春雷霉素, 噻酰菌胺, 氰烯菌酯, 糠菌唑, 硅氟唑, 环己磺菌胺, 氟唑活化酯, 氟唑菌苯胺, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 氟嘧菌酯        | 丙森锌, 苯氧菌胺, 甲苯氧菌胺, 双苯三唑醇, 戊唑醇, 三唑酮, 三唑醇, 腐霉利, 代森锰锌, 烯酰吗啉, 霜脲氧, 甲霜灵, 乙磷铝, 噁唑菌酮, 噻霉胺, 噻菌环胺, 噻菌胺, 醚菌酯, 噻菌酯, 氟环唑, 咯菌腈, 乙基谷硫磷, [2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)乙基]氨基]羰基]丙基]羧酸-1-甲基乙基酯, 8-叔丁基-2-(N-乙基-N-正丙基氨基)-甲基-1,4-二氧杂螺[5,4]-癸烷, 2,3-二氟-4-(1-甲基环己基酰胺基)-苯酚, N-(R)-[1,4-氯苯基]-乙基]-2,2-二氯-1-乙基-3-叔甲基-1-丙烷酰胺, 氟啶胺, 氟吡菌胺, picobenzamid, 苯酰菌胺, 萎锈灵, 噻酰菌胺, 吡啶菌胺, 硅噻菌胺, 丙硫菌唑, 苯醚甲环唑, 种菌唑, 活化酯, 壬菌铜, 噻呋酰胺, 苯醚双唑, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 金核霉素, 啉酰菌胺, 乙霉威, 噻呋酰胺, 氟吡菌酰胺, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 抑霉唑, 氟唑菌胺, 胺苯吡菌酮, 氟菌唑, 叶菌唑, 草酸二丙酮胺铜, 硝苯菌胺, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 唑蚜威                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 腈菌酯         | 啉酰菌胺, 螺噁茂胺, N-[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]-5-氟-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺或其盐 + 甲霜灵或甲霜灵-M, 活化酯, 丁子香酚, 壬菌铜, 唑菌酯, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 氟吗啉, 戊菌唑, 金核霉素, 戊唑醇, 甲苯氧菌胺, 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮, 丙森锌, 百菌清, 咪鲜胺, 己唑醇, 多抗霉素, 稻瘟灵, 异稻瘟净, 啉噁唑, 苯醚双唑, 四氟醚唑, 烯腈菌胺, 双炔酰菌胺, 毒氟磷, 十三吗啉, 氟酰胺, 苯胺胺酸, 噻酰菌胺, 氟烯菌酯, 异噁唑啉酮, 申嗪霉素, 聚六亚甲基双胍, 环己磺菌胺, 四霉素, 氯苯嘧啶醇, 辛唑啉菌胺, 抑霉唑, 氟唑菌胺, 胺苯吡菌酮, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜, 硝苯菌胺, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 噻唑膦                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 醚菌胺         | 活化酯, 二氧蒽醌, 消螨普-6, 环菌胺, 环氧唑, 己唑醇, 丙环唑, 丁苯吗啉, 十三吗啉, 丁苯吗啉, 十三吗啉 + 氟环唑, 氟硅唑, 咪酰胺, 丙环唑, 戊唑醇, 乙磷铝, 异菌脲, 苯酰菌胺                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 腈酰菌胺        | 壬菌铜, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 毒氟磷, 氟环唑, 粉唑醇, 2'-氟基-3,4-二氯异噁唑-5-甲酰苯胺, 壳寡糖, 噻酰菌胺, 氰烯菌酯, 异噁唑啉酮, 糠菌唑, 硅氟唑, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 氟唑活化酯, 苯菌酮, 胺苯吡菌酮, 氟唑菌胺, 氟唑菌苯胺, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜, 甲磺酰菌唑, 唑蚜威                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 啉氧菌酯        | 活化酯, 壬菌铜, N-[2-(1,3-二甲基丁基)-3-噻吩基]-1-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺, N-[2-(1,3-二甲基丁基)-3-噻吩基]-1-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺, 毒氟磷, 唑菌酯, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 氟吗啉, 噻虫胺, 戊菌唑, 金核霉素, 烯酰吗啉, 丙森锌, 苯醚双唑, 甲霜灵, 精甲霜灵, 咯菌腈, 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-[1,2,4]-三唑-3-硫酮, 噁霉灵, 噻酰菌胺, 氟烯菌酯, 吡啶菌胺, 申嗪霉素, 吡唑啉菌胺, 氟吡菌胺, 氟吡菌酰胺, 环己磺菌胺, 四霉素, 氯苯嘧啶醇, 苯酰菌胺, 辛唑啉菌胺, 氰霜唑, 抑霉唑, 氟唑菌胺, 二硫氧基甲烷, 草酸二丙酮胺铜, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 唑蚜威                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 吡唑啉菌酯(唑菌胺酯) | 多抗霉素, 消螨普-6, 环菌胺, 丁苯吗啉, (丁苯吗啉或十三吗啉) + (氟环唑或氟硅唑或咪鲜胺或丙环唑或戊唑醇), 福美双, 苯酰菌胺, 百菌清, 多菌灵, 代森锰锌, 苯锈定, 氟硅唑, 己唑醇, 丙环唑, 叶菌唑, 活化酯, 噻呋酰胺, 啉酰菌胺, 丁子香酚, 联苯三唑醇, 甲体氯菊酯, 壬菌铜, 溴菌腈, 乙蒜素, 双炔酰菌胺, 丙森锌, 甲体氯菊酯, 氟霜唑, 毒氟磷, 噻菌环胺, 噻霉胺, 噻菌酯, 乙嘧酚, 啉菌胺, 二甲噻酚, 乙嘧酚磺酸酯, 氯苯嘧啶醇, 抑霉唑, 唑菌酯, 苯醚双唑, 氟吡菌胺, 氟吡菌胺, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 噻菌铜, 金核霉素, 咪鲜胺, 啉酰菌胺, 四氟醚唑, 毒氟磷, 灭菌唑, 二氧蒽醌, 氟酰胺, 苯胺胺酸, 申嗪霉素, 氟吡菌酰胺, 糠菌唑, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 辛唑啉菌胺, 氟霜唑, 氟唑菌胺, 螺环菌胺, 草酸二丙酮胺铜, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 甲基硫菌灵, 噻唑膦, 唑蚜威                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 烯腈菌酯        | 烯酰吗啉, 氟吗啉, 氟环唑, 三唑酮, 噁唑唑, 烯唑醇, 腈菌唑, 戊唑醇, 丙环唑, 叶菌唑, 联苯三唑醇, 百菌清, 百菌清 + 三唑酮, 丁子香酚, 壬菌铜, 克菌丹, 溴菌腈, 环丙唑醇, 壳寡糖, 氟吡菌胺, 4-氧代-4-[(2-苯基乙基)氨基]-丁酸, 噻菌铜, 金核霉素, 咪鲜胺, 啉酰菌胺, 四氟醚唑, 毒氟磷, 灭菌唑, 二氧蒽醌, 氟酰胺, 苯胺胺酸, 申嗪霉素, 氟吡菌酰胺, 糠菌唑, 环己磺菌胺, 氯苯嘧啶醇, 辛唑啉菌胺, 氟霜唑, 氟唑菌胺, 螺环菌胺, 草酸二丙酮胺铜, 氟醚菌酰胺, 甲磺酰菌唑, 甲基硫菌灵, 噻唑膦, 唑蚜威                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

接下表

续表 2

| 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂 | 复配组分                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 烯炔菌胺        | 壬菌铜,克菌丹,戊菌唑,噻菌铜,金核霉素,啉酰菌胺,三唑酮,恶醚唑,烯唑醇,腈菌唑,三唑醇,戊唑醇,己唑醇,丙环唑,环氧菌唑,多菌灵,苯菌灵,噻菌灵,丙硫多菌灵,嘧菌环胺,稻瘟酰胺,井冈霉素,丁子香酚,代森联,甲霜灵,精甲霜灵,三乙膦酸铝,霜脲氰,乙蒜素,腈菌酯,异噻菌胺,环丙酰菌胺,四氯苯酞,Tebufluoquin,噻酰菌胺,吡唑菌胺,申嗪霉素,二硫氰基甲烷,草酸二丙酮胺铜,甲磺酰菌唑                                                                                                                                 |
| 氯啉菌酯        | 毒氟磷,三环唑,咪鲜胺,代森锰锌,百菌清,菌核净,霜霉威,戊唑醇,烯唑醇,氟环唑,腈菌唑,三唑酮,丙环唑,恶醚唑,多菌灵,氰烯菌酯                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 丁香菌酯        | 壬菌铜,啉酰菌胺,毒氟磷,丙硫菌唑,戊唑醇,烯唑醇,氟环唑,腈菌唑,三唑酮,丙环唑,苯醚甲环唑,烯酰吗啉,森锰锌,代森锌,代森联,丙森锌,咪鲜胺,环丙唑醇,三环唑,甲基硫菌灵,多菌灵,苯菌灵,嘧菌环胺,乙炔酚,咯菌腈,壬菌铜,克菌丹,苯菌酮,壳寡糖,丙硫菌唑,稻瘟灵,噻呋酰胺,稻瘟酰胺,春雷霉素,噻酰菌胺,异噻唑啉酮,环己菌胺,氯苯嘧啶醇,吡唑菌胺,抑霉唑,叶菌唑,草酸二丙酮胺铜,甲磺酰菌唑,雷公藤碱,灭菌唑,大蒜素,唑啉威                                                                                                               |
| 苯醚菌酯        | 戊唑醇,噻呋酰胺,丁子香酚,叶菌唑,联苯三唑醇,壬菌铜,噻唑菌酮,异丙菌胺,多菌灵,代森联,丙森锌,代森锌,噻霉酮,溴菌腈,噻菌灵,异丙菌胺,氟硅唑,乙炔酚,咪鲜胺锰盐,丙氧唑啉,苯氧唑啉,丁吡唑啉,异菌脲,(RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)戊-3-醇,甲基硫菌灵,噻唑菌胺,咪唑菌酮,螺环菌胺,恶唑菌酮,氟啶胺,氟啶酰菌胺,苯噻菌胺,吡唑菌胺,双炔酰菌胺,井冈霉素 A,春雷霉素,戊菌唑,噻菌铜,二氟苄酯,苯菌酮,多抗霉素,噻酰菌胺,吡唑萘菌胺,氟吡菌酰胺,糠菌唑,硅氟唑,环己菌胺,氯苯嘧啶醇,氰霜唑,抑霉唑,氟啶菌胺,胺苯吡菌酮,二硫氰基甲烷,草酸二丙酮胺铜,硝苯菌胺,环酰菌胺,十三吗啉 |

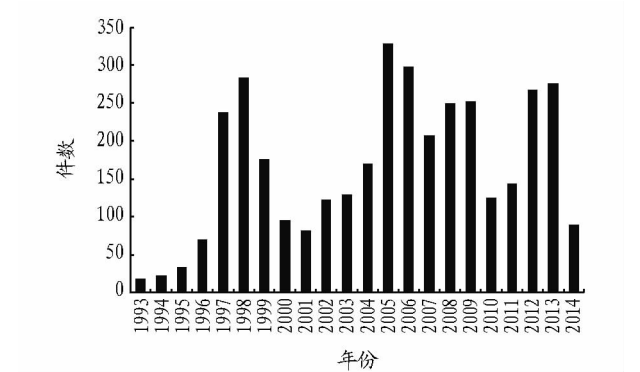


图 1 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂组合专利申请的年代分布

1997 ~ 1998、2005 ~ 2009 和 2012 ~ 2013 年申请量相对较大,该种组合的大量申请是与新的活性化合物的研发密切相关的。甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配组合一直是农药化学领域研究的焦点,对于 2014 年的申请量,考虑到专利申请的公开时间及数据库收录时间的原因,尚不完整,但是从整体上看仍然呈逐年增长的趋势。

4 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂专利申请区域分析

通过统计分析,甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂组合物的专利申请主要集中在中国(CN)、欧盟(EP)和美国(US),以及其他国家日本(JP)、澳大利亚(AU)、韩国(KR)等,其中,我国申请量最大,所占比例为 41%,欧盟为 12%,美国为 10%。但是我国申请人仅是对该类化合物进行复配研究,而对于该类化合物的开发与研发新的衍生物的申请较少,仅有个别申请人,如沈阳化工研究院、浙江化工研究院等实力公司开发出具有高活性的该类化合物,而其他公司均主要在于复配组合物的研究,也就是说国内申请人在该类化合物的研发上仍有所匮乏。

5 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂复配专利申请人分布

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂组合物的申请人较多,但是大部分专利分布在几个主要申请人手中,专利分布量相对不平衡,大部分申请人仅具有 1 或 2 件专利,占到了申请人总量的 81%。通过整理归类,分析出该领域的主要申请人及其申请数量(表 3),我国申请人的申请量仅次于巴斯夫欧洲公司、拜

尔公司,占据了一定的地位。巴斯夫欧洲公司的申请量最多,达 296 件,其次是拜尔公司,为 146 件,陕西上格之路生物技术有限公司紧随其后,申请量为 122 件,是我国申请量最大的公司;陕西美邦农药有限公司、深圳诺普信农化股份有限公司、先正达公司、陕西汤普森生物科技有限公司、海利尔药业集团股份有限公司、广西田园生化股份有限公司、广东中迅农科股份有限公司等的申请量也达到 30 件以上。而且在统计归类中发现,陕西上格之路生物技术有限公司、陕西美邦农药有限公司、陕西汤普森生物科技有限公司、海利尔药业集团股份有限公司是近两年发展起来的公司,在 2012、2013 年的专利申请量中占主要地位,主要研究农药组合领域,并不涉及该类新化合物的开发;沈阳化工研究院虽然拥有多项化合物研发的自主知识产权,但是其涉及组合物的专利申请数量并不是很多,仅为 21 件。由此可以看出,关于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂组合物的研究引起广泛关注,但是少数申请人具有明显优势。

表 3 甲氧基丙烯酸酯类组合物的主要申请人分布

| 序号 | 申请人             | 申请量//件 |
|----|-----------------|--------|
| 1  | 巴斯夫欧洲公司         | 296    |
| 2  | 拜尔公司            | 146    |
| 3  | 陕西上格之路生物技术有限公司  | 122    |
| 4  | 陕西美邦农药有限公司      | 96     |
| 5  | 广东深圳诺普信农化股份有限公司 | 75     |
| 6  | 先正达集团           | 67     |
| 7  | 陕西汤普森生物科技有限公司   | 61     |
| 8  | 海利尔药业集团股份有限公司   | 43     |
| 9  | 广西田园生化股份有限公司    | 35     |
| 10 | 广东中迅农科股份有限公司    | 33     |
| 11 | 海南正业中农高科股份有限公司  | 24     |
| 12 | 吉林省八达农药有限公司     | 22     |
| 13 | 沈阳化工研究院         | 21     |
| 14 | 江苏南京第一农药有限公司    | 18     |
| 15 | 杜邦公司            | 16     |

业,逐步淘汰“五小”企业和落后产品,在做大、做强公司和林场的同时,加大对非公有制企业扶持力度,有力地推动了林业产业的规模壮大、活力增强、步伐加快。优化产业布局,加快产业升级。依托“一园五区”建设,实施“扶大压小”工程,大力推进竹、木材加工“两个中心”建设,促进了木竹加工、林板一体化、家具市场等产业发展,提高了产业集中度和竞争力水平。2014 年实现全市中纤板年产量达 15 万  $\text{m}^3$ ,锯材和木胶板年产量达 10 万  $\text{m}^3$  以上,拥有胶合板、中密度纤维板、木地板、刨花板等四大系列 20 余个品种的人造板产品。实施品牌战略,提升产品质量。依靠科技创新,逐步形成以名牌产品带动发展的产业机制。全市拥有中国名牌产品 1 件、中国驰名商标 1 枚、省名牌产品 7 件、省著名商标 6 枚、国家地理标志保护产品 1 个、国家有机食品认证 1 个。企业科技创新能力进一步增强,拥有国家高新技术企业 4 家,福建省创新型试点企业 4 家,福建省首批自主创新产品 2 项。培育龙头企业,推进集群建设。加大扶持力度,拓宽融资渠道,不断提高企业整体实力。力争到 2020 年全市拥有省级林业龙头企业 5 家,规模以上企业 43 家,组建 2 家竹业集团,培育 2 家上市后备企业。拓展产业领域,培育新增长点。通过发展闽台合作、生物制药、林产品精深加工、生态旅游等项目建设,实现产业技术水平提升和生产工艺改进。竹重组材(福建)技术中心、永安茶帅竹艺、海峡两岸(福建·永安)现代竹业合作示范区、闽西(永安)林竹产品仓储交易中心、绿都生态休闲旅游文化中心、天奇健金线莲生态实业有

限公司等一批重点项目全面启动。

促进木竹原料林基地建设,使全市企业办原料林基地面积达 6.7 万  $\text{hm}^2$ ,竹林基地经营水平和效益不断提高,竹业总产值达到 100 亿元;带动森林旅游、花卉、野生动植物驯养繁殖等新兴产业的发展,重点抓好国家森林公园、苗圃和珍稀野生动物养殖场的建设,使林业产业结构得到进一步的调整和优化,以促进林业经济效益的提高。

**4.6 依靠科教兴林,提升林业产业发展质量** 要始终把科学技术摆在解放和发展林业生产力的突出位置,不断强化林业建设的科技支撑,贯彻落实各项政策,鼓励支持林业科技人员参与林业建设,解决科技与生产环节问题,实现科技与生产的有机结合,使科学技术与生产更紧密地结合起来,充分发挥林业科技的后发优势。完善技术推广体系,健全市、乡林业推广中心或站,建立健全林业技术推广与林业重点工程同步设计、同步实施、同步验收制度,着力提高林业重点工程技术含量,开展实用技术培训和推广工作,继续做好科技兴林示范市工作,全面提升林业产业科技含量。

#### 参考文献

- [1] 林添洪. 永安市加快发展现代林的对策思考[J]. 绿色科技, 2013(4): 56-58.
- [2] 郑小贤. 林业产权制度与森林可持续经营[J]. 北京林业大学学报: 社会科学版, 2002(1): 45-46.
- [3] 杨礼仪. 集体林权制度改革中存在的问题及对策[J]. 现代农业科技, 2010(14): 102-103.
- [4] 李然, 严立冬. 我国林权改革制度窥见[J]. 当代经济, 2005(2): 73-74.

(上接第 99 页)

## 6 结语

Strobilurins 杀菌剂的成功开发使其成为杀菌剂发展史上的一块里程碑,其凭借新颖的作用机制、非常广泛的杀菌谱和良好的环境相容性占据了广泛的杀菌剂市场,基本与三唑类杀菌剂持平,故与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂相关的复配组合物也成为大多数农药公司研究的热点。综上分析,针对国内生产企业和研究机构对该类化合物的研究现状,大部分企业基本停留在复配组合物产品上,仅有沈阳化工研究院、浙江化工研究院等具有科研实力的机构致力于新化合物的创新开发,但是对于已有化合物专利的外延申请,如复配组合物、剂型等专利申请涉及较少。因此,国内具有科研实力的机构在加大新化合物的研发中,应积极利用自身优势,加强该类化合物衍生物的研发,并关注相关杀菌剂复配组合物以及相关先进剂型的研发。对于科研实力较弱的生产企业,应准确把握专利政策,利用自身优势,开发甲氧基丙烯酸酯类相关复配组合物,特别是涉及该研究列举的复配对象以外

的杀菌剂、杀虫剂或除草剂,以及三元或多元复配组合物的研发。此外,还可以结合自身优势,加强环境友好型剂型开发,以扩大甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的应用范围、延长化合物的使用期限。

#### 参考文献

- [1] 刘长令, 李正名. Strobilurins 类杀菌剂的创制经纬[J]. 农药, 2003, 42(3): 43-46.
- [2] 王丽, 石延霞, 李宝聚, 等. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂研究进展[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(9): 24-27.
- [3] 柏亚罗. Strobilurins 类杀菌剂研究开发进展[J]. 农药, 2007, 46(5): 290-295.
- [4] 吕海良. 甲氧基丙烯酸酯类产品——杀菌剂市场的新翘楚[J]. 农药市场信息, 2013(5): 21.
- [5] JOHN MARTIN. Fungicides; EP, 0382375[P]. 1990-08-16.
- [6] JOHN MARTIN. Fungicides; EP, 0278595[P]. 1988-08-17.
- [7] WENDEROTH, BEMD. Oximether und enthaltende Fungizide; EP, 0253213[P]. 1988-01-20.
- [8] HANS PETER. Aromatische verbindungen; EP, 0460575[P]. 1991-12-11.
- [9] 李宗成, 张立新, 史思迪, 等. 不饱和呋喃类杀虫、杀真菌剂; CN, 1191670[P]. 1998-09-02.
- [10] 许天明, 陈定花, 孔小林, 等. 甲氧基丙烯酸甲酯类化合物杀菌剂; CN, 1456054[P]. 2003-11-19.