[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A01N 57/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02828713.4

[43] 公开日 2005 年 6 月 8 日

[11] 公开号 CN 1625337A

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02828713.4
[30] 优先权
[32] 2002. 4. 1 [33] US [31] 60/369,198
[86] 国际申请 PCT/US2002/041046 2002.12.19
[87] 国际公布 WO2003/084332 英 2003.10.16
[85] 进入国家阶段日期 2004.10.8
[71] 申请人 瓦伦特生物科学公司
地址 美国伊利诺伊州
[72] 发明人 F·P·西尔弗曼
P·D·佩特拉塞克 Z·居
D·F·海曼 P·瓦里奥尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邹雪梅 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 增强的除草剂组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种除草剂组合物，其包含氨基酸生物合成抑制剂以及水杨酸盐或 SAR 抑制剂；一种增强氨基酸生物合成抑制剂的除草活性的方法，包括向所述抑制剂中加入有效量的水杨酸盐或 SAR 抑制剂；以及一种通过施用所述组合物控制植物生长的方法。

ISSN1008-4274

1、一种除草剂组合物，其包含氨基酸生物合成抑制剂以及水杨酸盐或 SAR 诱导剂。

2、权利要求 1 的除草剂组合物，其中氨基酸生物合成抑制剂是 EPSP 合成酶抑制剂。

3、权利要求 1 的除草剂组合物，其中氨基酸生物合成抑制剂是谷氨酰胺合成酶抑制剂。

4、权利要求 2 的除草剂组合物，其中 EPSP 合成酶抑制剂是草甘膦。

5、权利要求 3 的除草剂组合物，其中谷氨酰胺合成酶抑制剂是草铵膦。

6、权利要求 1 的除草剂组合物，其中氨基酸生物合成抑制剂占组合物的 99.999％-0.001％，水杨酸盐或 SAR 诱导剂占组合物的 99.999％-0.001％。

7、权利要求 1 的除草剂组合物，其中有效处理所需的除草剂量被降低。

8、权利要求 1 的除草剂组合物，其中施用除草剂与植物死亡之间的时间被缩短。

9、权利要求 4 的除草剂组合物，其中草甘膦和其盐的谱系增大，并因此预防或降低除草剂抗性杂草的发展。

10、权利要求 4 的除草剂组合物，其中草甘膦和其盐的效力增大，并因此预防或降低除草剂抗性杂草的发展。

11、权利要求 1 的除草剂组合物，其溶于水。

12、权利要求 11 的除草剂组合物，其中水占组合物的 0.1％-99.99％。

13、权利要求 1 的除草剂组合物，其中所述水杨酸盐是水杨酸或其生物可接受盐。

14、权利要求 1 的除草剂组合物，其中所述水杨酸盐是水杨酸钠。

15、一种增强氨基酸生物合成抑制剂的除草活性的方法，包括向所述抑制剂中加入有效量的水杨酸盐或 SAR 抑制剂。

16、一种通过向植物施用除草有效量的权利要求 1 所述除草剂组

合物来控制植物生长的方法。

增强的除草剂组合物

发明背景

多种除草剂已用于杀死庄稼地或果园中不希望的植物（杂草）。这些杀虫剂被喷洒到土壤上（出土之前）或植物上（出土之后）。

除草剂很昂贵，其使用可能导致非目标后果，例如对地下水的污染、对环境的损害、产生除草剂抗性杂草、以及人和哺乳动物的健康问题。

存在许多种类的除草剂，可根据作用方式进行分组。一类特别关注的除草剂是氨基酸合成抑制剂，包括 5-烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷酸(5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate，EPSP）合成酶抑制剂例如草甘膦和谷氨酰胺合成酶抑制剂。有不同的草甘膦盐商品，为 Roundup® 和 Touchdown®。EPSP 抑制剂通过抑制包括蛋白质合成所必需氨基酸在内的植物芳香族化合物的生物合成来发挥作用。草铵膦是一种谷氨酰胺合成酶抑制剂。

本发明的目的在于:（1）降低有效处理所需的除草剂量，（2）缩短除草剂施用和植物死亡之间的时间，以及（3）提高草甘膦及其盐防止除草剂抗性杂草发展的效力。

发明概述

本发明涉及一种组合物，其包含除草剂和水杨酸盐。本发明特别涉及一种除草剂组合物，其包含氨基酸生物合成抑制剂以及水杨酸盐或 SAR 抑制剂。

本发明还涉及一种在水杨酸盐或 SAR 抑制剂存在下改变除草剂除草活性的方法。本发明特别涉及一种改变抑制剂或 SAR 抑制剂的除草活性的方法，包括向所述抑制剂或 SAR 抑制剂中加入有效量的水杨酸盐。本发明更特别涉及一种增强抑制剂或 SAR 抑制剂的除草活性的方法，包括向所述抑制剂或 SAR 抑制剂中加入有效量的水杨酸盐或 SAR 抑制剂。

本发明还涉及一种控制植物生长的方法，包括向植物施用除草有效量的除草剂组合物，所述除草剂组合物包含除草剂和水杨酸盐，优

选抑制剂或 SAR 抑制剂以及水杨酸盐或 SAR 抑制剂。

发明详述

在本文中使用时，“水杨酸盐”（salicylate）定义为任何取代或未取代的在 2 位或邻位具有羟基的苯甲酸，或者其生物学可接受的盐或者生物学或化学前体。苯甲酸上的取代包括在 3、4、5 和/或 6 位的单、二、三或四取代；取代基可以以任何组合选自：具有 1－4 个碳的低级烷基；与苯甲酸在两个相邻点上连接的含 3 或 4 个碳的烷基桥；具有 1－4 个碳的低级烷氧基；卤素——氟、氯、溴或碘；氨基，其中氮可带有 0、1 或 2 个相同或不同的各自具有 1－4 个碳的低级烷基；硝基；甲酰基；乙酰基；羟甲基；甲氧羰基；氨甲酰基或氨磺酰基，其中氮可带有 0、1 或 2 个相同或不同的各自具有 1－4 个碳的低级烷基取代基；氰基；烷硫基；烷基亚磺酰基（alkylsulfoxy）或烷基磺酰基，其中烷基包含 1－4 个碳；或者单、二或三氟甲基。生物学可接受的盐包括普通碱金属钠和钾，碱土金属镁或钙，锌，或者铵或简单烷基铵阳离子如单、二、三或四甲基铵或带有至多 7 个碳的其他铵阳离子。2-羟基化苯甲酸的生物学或化学前体包括非羟基化苯甲酸及其具有至少一个游离邻位的衍生物，其中所述羟基通过所施植物的自然代谢过程来以生物学方式引入。2-羟基化苯甲酸的生物学或化学前体也包括其中 2 位羟基以如下方式被化学掩蔽的苯甲酸化合物：掩蔽基是不稳固的，在化合物施用到植物上后该掩蔽基易于通过植物正常代谢的酶促过程或者通过缓慢的自发水解而被脱除。掩蔽基的例子包括具有 1－7 个碳的一元羧酸的酯以及含 3－13 个碳的三烷基甲硅烷基醚。此外，在本文中使用时，术语“水杨酸盐”应理解为包括两种或更多种以上定义的单个纯物质的混合物。

本发明组合物含有 99.999％-0.001％氨基酸生物合成抑制剂和 99.999％-0.001％水杨酸盐或 SAR 抑制剂，优选 99.99％-0.005％抑制剂或 SAR 抑制剂和 99.99％-0.005％水杨酸盐，最优选 99.9％-0.01％抑制剂或 SAR 抑制剂和 99.9％-0.01％水杨酸盐或 SAR 抑制剂。除所述抑制剂或 SAR 抑制剂和水杨酸或 SAR 抑制剂外，本发明组合物还可含有惰性固体或液体如水或有机溶剂。

本发明组合物也可配制成对于商用具有足够储存稳定性并且在使

用前用水稀释的含水除草剂浓缩液。该浓缩液具有 100%-0.01%、优选 50%-0.1%、最优选 30%-1%本发明除草剂组合物的浓度。

为进行施用，将本发明组合物分散或溶解于水中至 15%-0.0015%、优选 5.0%-0.002%、最优选 0.6%-0.05%的浓度。

在本发明可选的实施方案中，所述抑制剂或 SAR 抑制剂可配制成浓缩液，所述水杨酸盐可配制成单独的浓缩液。然后，将所述两种浓缩液混合并在使用前稀释。

代表性 EPSP 抑制剂是草甘膦，N-(膦酰甲基)甘氨酸，及它们的盐。这些包括单异丙基胺盐，以 Roundup®市售，四甲基铵盐，以 Touchdown®市售，和任何含有单独或与其他除草剂组合的草甘膦或其盐的制剂。草铵膦是谷氨酰胺合成酶抑制剂。

本发明组合物包括准备好立即使用的液体组合物，和要求在使用前稀释、通常用水稀释的固体或液体浓缩组合物。

固体组合物可呈颗粒或喷粉形式，其中活性成分与粉碎的固体稀释剂（例如，高岭土、膨润土、硅藻土、白云石、碳酸钙、滑石、粉状氧化镁、漂白土或硫酸钙）混合。它们也可呈可分散粉末或细粒的形式，其包含润湿剂以促进粉末或细粒分散到液体中。呈粉末形式的固体组合物可作为叶用粉剂施用。

液体组合物可包括活性成分在任选含表面活性剂的水中的溶液、悬浮液或分散体，或者可包括活性成分在与水不混溶的在水中作为小液滴分散的有机溶剂中的溶液或分散体。本发明组合物的优选活性成分是水溶性除草剂或者容易悬浮在水中，并且优选使用含水组合物和浓缩液。

本发明组合物可含附加的表面活性剂，包括，例如用以提高上述浓缩组合物相容性或稳定性的表面活性剂。该表面活性剂可以是阳离子型、阴离子型、或者非离子型或两性离子型，或者是它们的混合物。阳离子型表面活性剂例如是季铵化合物（如溴化鲸蜡基三甲基铵）。合适的阴离子型表面活性剂是皂类，硫酸脂肪族单酯的盐类，如十二烷基硫酸钠；和磺化芳香族化合物的盐类，如十二烷基苯磺酸钠，木质素磺酸钠、钙和铵，丁基萘磺酸盐，以及二异丙基和三异丙基萘磺酸钠盐混合物。合适的非离子型表面活性剂是环氧乙烷与脂肪醇如油醇和鲸蜡醇的缩合产品，或者环氧乙烷与烷基酚如辛基或壬基酚或者

辛基甲酚的缩合产品。其他非离子型表面活性剂是衍生自长链脂肪酸和己糖醇酐的偏酯，如脱水山梨糖醇单月桂酸酯；所述偏酯与环氧乙烷的缩合产品；卵磷脂；和硅酮表面活性剂（骨架含硅氧烷链的水溶性或水分散性表面活性剂，如 Silwet L77®）。合适的矿物油中混合物是 ATPLUS 411F®。

通常用于农业组合物中的其他助剂包括相容剂、防沫剂、螯合剂、中和剂和缓冲剂、抗蚀剂、染料、添味剂、散播剂、渗透助剂、粘着剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、抗菌剂等。组合物还可含其他相容的组分，例如其他除草剂、植物生长调节剂、杀菌剂、杀虫剂等，并可与液体肥料或固体特别是肥料载体如硝酸铵、尿素等制成制剂。

本发明组合物的施用率将取决于多种因素，包括例如活性成分，生长有待抑制的植物物种，杂草物种的生长阶段和密度，制剂和施用方法，例如除灌溉水或其他便利方式外还可以喷雾施用。但作为普通方针，施用率为 1000-10 升稀释喷雾溶液/公顷，优选 200-100 升/公顷。

可用本发明组合物处理的代表性植物物种包括但不限于 Nicotiana tabacum (烟草), Glycine max (大豆), Setaria faberi (大狐尾), Chenopodium album (藜), 和 Amaranthus retroflexus (反枝苋)，但不意在将本发明的组合物应用和方法限制于这些物种。

实施例

在所有实验中，去离子超纯净水用于制备溶液。喷雾溶液在混合后尽快使用。

用于这些研究中的除草剂和喷雾助剂包括：作物油浓缩液（COC; Orchex 796, 83%; Ag Plus300f 17%），N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐（称作草甘膦），Roundup®杂草和 Grass Killer 浓缩液，以及水杨酸钠（NaSA）。

在所有除草剂施用中，植物被喷以足够体积以确保优良的覆盖率，导致喷雾溶液溢流。COC 以 0.10%（v/v）的比率加入所有喷雾溶液中。对于所有同时含除草剂和水杨酸盐的处理，这些材料被混合并以单一喷雾溶液（常称作桶混制剂）施用。在喷雾后，将植物移至温室，以随机完全封闭实验设计来安排。在喷雾后，通过根据如下等

级评估损害，对植物评价植物毒性/除草效果:

1＝没有损害

2＝25％叶面积受影响

3＝50％叶面积受影响

4＝75％叶面积受影响

5＝100％叶面积受影响（死亡）

所有数据进行偏差分析，平均间距用 Duncan 氏多程测试在α=0.05 测定。

本发明可通过如下代表性实施例来举例说明。

实施例 1

水杨酸盐的加入增加了烟草上草甘膦的活性（表 1）。在施用除草剂后 4 天效果很明显，并保持到施用后 11 天。水杨酸盐的加入将草甘膦杀死烟草所需时间缩短了 2－3 天。

表 1. 水杨酸钠（NaSA）对草甘膦（草甘膦＝N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐）烟草除草活性的影响

处理	第 4 天 植物毒性	第 6 天 植物毒性	第 8 天 植物毒性	第 11 天 植物毒性	第 14 天 植物毒性
作物油浓缩液，0.1%(v/v)	1.0 A	1.0 A	1.0 A	1.0 A	1.0 A
NaSA, 5mM + COC 0.1%	1.2 A	1.3 AB	1.2 A	1.1. A	1.1. A
草甘膦, 0.2%(v/v) + COC 0.1%	1.5 B	2.2 CD	3.1 D	4.1 D	4.9 C
草甘膦, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.9 C	3.3 E	4.1 E	4.9 E	5.0 C
草甘膦, 0.04% + COC 0.1%	1.2 A	1.7 BC	2 B	3.1 B	3.6 B
草甘膦, 0.04% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.7 BC	2.1 C	2.6 C	3.5 C	3.8 B

植物毒性等级：1＝没有损害，2＝25％叶面积受损，3＝50％叶面积受损，4＝75％叶面积受损，5＝100％叶面积受损（死亡）。
n＝5 个植物。平均间距用 Duncan 氏新多程测试测定（α=0.05）。

实施例 2

水杨酸盐对 Roundup 及其活性成分草甘膦的除草效果的影响在表

2 中给出。水杨酸盐提高 Roundup 对烟草活性的能力证明了该水杨酸/草甘膦效果将可用于 Roundup 这种商业草甘膦制剂。

表 2. 水杨酸钠（NaSA）对草甘膦（草甘膦 = N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐）和 Roundup 烟草除草活性的影响

处理	第 2 天 植物毒性	第 5 天 植物毒性	第 8 天 植物毒性	第 13 天 植物毒性
作物油浓缩液，0.1% (v/v)	1.0 A	1.0 A	1.0 A	1.0 A
NaSA, 5mM + COC 0.1%	1.2 B	1.2 A	1.1. A	1.0 A
草甘膦, 0.2%(v/v) + COC 0.1%	1.3 B	1.5 BC	3.3. C	4.9 B
草甘膦, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.5 D	1.9 E	3.7 C	4.9 B
Roundup, 0.2%(v/v 草甘膦) + COC 0.1%	1.3 B	1.5 B	2.3 B	4.9 B
Roundup, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.4 C	1.7 CD	3.2 C	4.9 B

植物毒性等级：1 = 没有损害，2 = 25%叶面积受损，3 = 50%叶面积受损，4 = 75%叶面积受损，5 = 100%叶面积受损（死亡）。
n = 5 个植物。平均间距用 Duncan 氏新多程测试测定（α=0.05）。

实施例 3

表 3 的结果显示水杨酸盐处理对草甘膦的大狐尾除草活性的影响。该实验证明水杨酸盐对草甘膦活性的影响不限于双子叶植物。

表 3. 水杨酸钠（NaSA）对草甘膦（草甘膦 = N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐）大狐尾除草活性的影响

处理	第 6 天 植物毒性	第 8 天 植物毒性	第 11 天 植物毒性
作物油浓缩液，0.1% (v/v)	1.0 A	1.0 A	1.0 A
NaSA, 5mM + COC 0.1%	1.0 A	1.0 A	1.0 A
草甘膦, 0.2%(v/v) + COC 0.1%	2.0 B	3.8. B	4.9 B
草甘膦, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	2.1 BC	4.3 C	4.9 B

植物毒性等级：1 = 没有损害，2 = 25%叶面积受损，3 = 50%叶面积受损，4 = 75%叶面积受损，5 = 100%叶面积受损（死亡）。
n = 5 个植物。平均间距用 Duncan 氏新多程测试测定（α=0.05）。

实施例 4

在表 4 中显示了水杨酸钠对草甘膦的藜除草活性的影响。这些结果证明水杨酸盐可增强草甘膦对其他双子叶杂草物种的效力。

表 4. 水杨酸钠（NaSA）对草甘膦（草甘膦 = N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐）藜除草活性的影响

处理	第 3 天 植物毒性	第 7 天 植物毒性	第 11 天 植物毒性
作物油浓缩液，0.1% (v/v)	1.0 A	1.0 A	1.0 A
NaSA, 5mM + COC 0.1%	1.2 AB	1.4 AB	1.1 A
草甘膦, 0.2%(v/v) + COC 0.1%	1.4 BC	2.4 D	4.0 D
草甘膦, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	2.0 E	4.5 F	5.0 E
草甘膦, 0.04% + COC 0.1%	1.0 A	1.6 BC	2.4 C
草甘膦, 0.04% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.5 CD	2.4 DE	2.6 C
草甘膦, 0.02% + COC 0.1%	1.0 A	1.5 ABC	2.1 BC
草甘膦, 0.02% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.3 BC	2.0 CD	2.1 BC
草甘膦, 0.004% + COC 0.1%	1.0 A	1.3 AB	1.3 AB
草甘膦, 0.004% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.4 BC	1.6 BC	1.4 AB

植物毒性等级：1 = 没有损害，2 = 25％叶面积受损，3 = 50％叶面积受损，4 = 75％叶面积受损，5 = 100％叶面积受损（死亡）。
n = 6 个植物。平均间距用 Duncan 氏新多程测试测定（α=0.05）。

实施例 5

Roundup Ready 作物对草甘膦有耐受性。该耐受性的赋予是通过插入草甘膦不敏感 EPSP 合成酶来遗传修饰作物物种。水杨酸盐的加入没有改变 Roundup Ready 大豆上的草甘膦除草耐受性（表 5）。因此，水杨酸盐可用于强化草甘膦对杂草物种的活性而同时不影响 Roundup Ready 作物。

表 5. 水杨酸钠（NaSA）对草甘膦（草甘膦＝N-(膦酰甲基)甘氨酸，单异丙基胺盐）NK S2676 大豆除草活性的影响

处理	第 1 天 植物毒性	第 4 天 植物毒性	第 6 天 植物毒性	第 11 天 植物毒性
作物油浓缩液，0.1% (v/v)	1.0 A	1.0 A	1.0 A	1.0 A
NaSA, 5mM + COC 0.1%	1.3 AB	1.5 B	1.4 AB	1.4 BC
草甘膦, 0.2%(v/v) + COC 0.1%	1.6 BC	1.8 BC	1.9 C	1.9 D
草甘膦, 0.2% + 5mM NaSA + COC 0.1%	1.6 CD	1.8 BCD	2.1 CD	1.9 D

植物毒性等级：1＝没有损害，2＝25％叶面积受损，3＝50％叶面积受损，4＝75％叶面积受损，5＝100％叶面积受损（死亡）。
n＝4 个植物。平均间距用 Duncan 氏新多程测试测定（α=0.05）。