[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580009836.7

[51] Int. Cl.
*A01N 47/12 (2006.01)*
*A01N 47/16 (2006.01)*
*A01N 47/18 (2006.01)*
*A01P 13/00 (2006.01)*
*A01N 47/38 (2006.01)*
*A01N 47/36 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100450358C

[51] Int. Cl. (续)
*A01N 43/90 (2006.01)*
*A01N 43/54 (2006.01)*
*A01N 43/50 (2006.01)*
[22] 申请日 2005.3.24
[21] 申请号 200580009836.7
[30] 优先权
[32] 2004. 3.26 [33] EP [31] 04007301.7
[86] 国际申请 PCT/EP2005/003178 2005.3.24
[87] 国际公布 WO2005/092101 英 2005.10.6
[85] 进入国家阶段日期 2006.9.26
[73] 专利权人 辛根塔参与股份公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 G·R·科特齐安
[56] 参考文献
WO9707678A 1997.3.6
审查员 索 翌
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 张 敏

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

除草组合物

[57] 摘要

一种选择性防治有害植物的除草增效组合物，含有下列物质作为活性成分：(A)至少一种某种硫代氨基甲酸酯化合物，如苄草丹，和(B)至少一种具有抑制乙酰乳酸合成酶(ALS)作用模式的某种化合物，如氟酮磺隆、丙苯磺隆和氟啶嘧磺隆。

1. 一种除草增效组合物，其中除含有常规惰性制剂助剂外，还含有(A1)苄草丹和(B1)双氟磺草胺的活性成分组合，其中化合物(A1)与化合物(B1)的重量比是1000:1至10:1。

2. 如权利要求1所述的组合物，其中的组合(A1)和(B1)还包含氟啶嘧磺隆、环酯草醚和酰嘧磺隆中的一种或多种。

3. 一种防治有益植物作物中的有害植物的方法，其中包括使权利要求1或2所述组合物作用于需防治的地点。

4. 一种防治有益植物作物中的有害植物的方法，其中包括使除草除草增效有效量的权利要求1或2所述的组合(A1)和(B1)作用于需要防治的地点，其中化合物是同时或以任何顺序连续施用的。

5. 如权利要求3或4所述的方法，其中的有害植物选自看麦娘属、早熟禾属、阿披拉草属、燕麦属、黑麦草属、雀麦属、稗属、千金子属、马唐属、鹤草属、狗尾草属、臂形草属、鸭嘴草属、猪殃殃属、野芝麻属、老鹤草属、茄属、婆婆纳属、堇菜属、羽衣草属、地肤属、繁缕属、蓼属、母菊属、藜属、Aethusa cynapum、苋属、牛膝菊属、雨久花属、母草属、白芥属、萝卜属、罂粟属、荞属、春黄菊属、节节菜属、花蔺属、天鹅绒叶属、尖瓣花属、鸭跖草属、丁香蓼属、三叶针草、沟繁缕属、Kickxia 属、薰草属、慈菇属、莎草属、荸荠属和飘拂草属。

6. 如权利要求3-5任一项所述的方法，其中的作物是谷物。

7. 如权利要求3-6中任一项所述的方法，其中的有害植物是ACC酶-抗性杂草或ALS-抗性杂草。

8. 如权利要求3-6中任一项所述的方法，其中的有害植物是ACC酶-抗性杂草或 ALS-抗性杂草，在(A1)和(B1)组合中，(B1)还包含iodosulfuron、甲磺胺磺隆、醚苯磺隆、氟啶嘧磺隆和 2-甲氧基-4-三氟甲基-吡啶-3-磺酸(5,7-二甲氧基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-2-基)-酰胺中的一种或多种。

# 除草组合物

本发明涉及一种通过使用化合物的增效组合物防治有益植物例如单子叶作物如谷类、稻、玉米、马铃薯和糖用甘蔗中的有害植物的方法。

在作物保护产品中，希望增加活性成分的特定活性和作用的可靠性。

意外的是，现已发现变量的至少两种化合物(有时称为活性成分)的组合显示出增效作用，能苗前和/或苗后防治特别是出现于有益植物作物中的大多数有害植物，而不会对有益植物产生任何明显的损伤。

因此，本发明的益处可通过令含有化合物组合的组合物作用于有害植物，或通过同时或连续施用令单独的化合物作用于有害植物得以实现。

已发现(A)某些硫代氨基甲酸酯和(B)某些具有抑制乙酰乳酸合成酶(ALS)活性的模式的化合物能特别有效地防治有害植物。

因此，在第一个方面，本发明提供了一种用于选择性防治有害植物的除草增效组合物，其中除含常规惰性制剂助剂外，还含有下述组合作为活性成分，优选基本由下述组合构成，所述组合选自：

(A1)苄草丹和(B1)双氟磺草胺、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、绿磺隆、氟酮磺隆、嘧啶肟草醚、甲磺隆、磺酰磺隆、丙苯磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、三氟丙磺隆、吡嘧磺隆、玉嘧磺隆、嘧磺隆、噻磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、氯酯磺草胺、双氟磺草胺、唑嘧磺草胺、磺草唑胺、五氟磺草酯、咪草酯、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、双草醚、嘧草醚、嘧草硫醚、氟吡磺隆、氯嘧磺隆和 KUH021 中的一种或多种；

(A2)杀草丹和(B2)嘧啶肟草醚、四唑嘧磺隆、氟啶嘧磺隆、双氟

磺草胺、酰嘧磺隆、氯嘧磺隆、绿磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、三氟丙磺隆、玉嘧磺隆、嘧磺隆、磺酰磺隆、噻磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、唑嘧磺草胺、磺草唑胺、五氟磺草胺、咪草酯、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、氟酮磺隆、丙苯磺隆、双草醚、环酯草醚、嘧草醚、嘧草硫醚、氟吡磺隆、DE-742 和 KUH021 中的一种或多种;

(A3)禾草畏和(C3)嘧啶肟草醚、氟吡磺隆、五氟磺草胺、KUH021、氟啶嘧磺隆、双氟磺草胺、酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、氯嘧磺隆、绿磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、三氟丙磺隆、玉嘧磺隆、嘧磺隆、磺酰磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、唑嘧磺草胺、磺草唑胺、咪草酯、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、氟酮磺隆、丙苯磺隆、双草醚、环酯草醚、嘧草醚、DE-742 和嘧草硫醚中的一种或多种;

(A4)草达灭和(B4)嘧啶肟草醚、氟吡磺隆、氟啶嘧磺隆、双氟磺草胺、酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、氯嘧磺隆、绿磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、三氟丙磺隆、玉嘧磺隆、嘧磺隆、磺酰磺隆、噻磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、唑嘧磺草胺、磺草唑胺、五氟磺草胺、咪草酯、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、氟酮磺隆、丙苯磺隆、双草醚、嘧草醚、嘧草硫醚、DE-742 和 KUH021 中的一种或多种;和

(A5)野燕畏和(B5)绿磺隆、甲磺隆、氟酮磺隆、丙苯磺隆、唑嘧磺草胺、嘧啶肟草醚、氟吡磺隆、氟啶嘧磺隆、双氟磺草胺、酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺

隆、甲磺隆、ulfuron、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、三氟丙磺隆、吡嘧磺隆、玉嘧磺隆、嘧磺隆、噻磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、磺草唑胺、五氟磺草胺、咪草酯、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、双草醚、嘧草醚、环酯草醚、氟吡磺隆、嘧草硫醚、DE-742 和 KUH021 中的一种或多种。

适用于本发明组合物的化合物描述于电子版 e-Pesticide Manual 3.0 版本，第 13 版，编辑 CDC Tomlin，British Crop Protection Council, 2003-04。化合物名称后的数字是 Pesticide Manual 中给出的编目流水号。氟吡磺隆是 1-[3-[[[[(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)氨基]羰基]氨基]磺酰基]-2-吡啶基]-2-氟丙基甲氧基乙酸酯，是 Lucky Goldstar 的化合物，具有 DE-742 代码的化合物是 2-甲氧基-4-三氟甲基-吡啶-3-磺酸(5,7-二甲氧基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-2-基)-酰胺，具有 KUH021 代码的化合物是 N-{2-((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)羟基甲基)-6-甲氧基甲基}苯基二氟甲基磺酰胺，是 Kumiai Chemical 的化合物。

在第二方面，本发明提供一种防治有益植物作物中的有害植物的方法，包括在需要防治时，令第一方面的组合物作用于有害植物或其所在地。

在第三方面，本发明提供一种防治有益植物作物中的有害植物的方法，包括在需要时，令如第一方面定义的除草增效有效量的(A)和(B)组合作用于例如有害植物或其所在地，其中化合物是同时或以任何顺序连续施用的。

另一方面，已发现苄草丹和氟啶嘧磺隆的组合可防治某些有害植物。

意外的是第一方面定义的具体化合物的组合超过了预期的各化合物单独用于有害植物时的加和作用，因此特别是在下述两方面拓宽了化合物的作用范围：首先，降低了单个化合物的用量，同时保持了良好的作用水平，其次，在单个物质在低用量范围下在农业的观点上变得无效的情况下，本发明组合物也能获得高的有害植物防治水平。而

且，结果是显著拓宽了化合物可防治的有害植物谱。本发明组合物在保持很好地防治有益植物中的有害植物的同时，还对后茬作物有较大的适应性。

术语“有益植物作物”应理解为对种植者有价值(例如货币价值)的植物，包括由于常规育种方法或基因工程变得对化合物或化合物类有耐药性的那些植物。本文使用的术语“植物”包括籽苗、灌木和树木。有害植物是那些影响有益植物的生长和品质的植物，实例包括禾本科植物和杂草。将除草有效量的活性成分组合施用到适合于防治有害植物的区域以令其作用于有害植物或者作物的栽培区域。栽培区域是作物植物已经在生长或已播种那些作物的种子材料的土地区域，以及打算种植那些作物的土地区域。

对有害植物的防治可保证满意的作物产量和质量，虽然作物种植者经常必须在使用除草化合物相关的费用与最后获得的产量之间平衡，但通常认为化合物的防治使得与未处理的作物相比，已进行处理的作物的产量增加例如至少 5%。

本发明的组合物可用于对抗大量农业上重要的有害植物如禾本科植物，如看麦娘属、早熟禾属、阿披拉草属、燕麦属、黑麦草属、雀麦属、稗属、千金子属、马唐属、鹹草属、狗尾草属、臂形草属和鸭嘴草属(Ischeamum spp.)；阔叶杂草，如猪殃殃属(Gallium spp.)、野芝麻属、老鹳草属(例如圆叶老鹳草)、茄属、婆婆纳属、堇菜属(例如三色堇)、羽衣草属、地肤属、繁缕属、蓼属、母菊属、藜属(Chenocpodium spp.)、Aethusa cynapum、苋属、牛膝菊属、雨久花属、母草属、春黄菊属、白芥属、萝卜属、罂粟属、荞属、节节菜属、花蔺属、天鹅绒叶属、尖瓣花属、鸭跖草属、丁香蓼属、三叶针草、沟繁缕属和 Kickxia 属；并且该组合物还可防治一年生和多年生莎草，例如藨草属(例如萤蔺)、慈菇属、莎草属、荸荠属和飘拂草属。

特别是，第一方面的各组合物均可用于对抗有益植物作物如稻、谷物和玉米中的 ALS-抗性杂草和 ACC 酶抗性杂草。ALS 抗性杂草的实例，例如在稻中是稗、三蕊沟繁缕、母草属、萤蔺、鸭舌草、雨久花；

和在谷物中是 Alopecurus myr.、藜、苋属、野萝卜、白芥属、地肤属。ACC 酶抗性杂草的实例，例如在稻中是稗和臂形草属；在谷物中是 Alopecurus myr.、黑麦草属、燕麦属、阿披拉草属。

在(A1)和(B1)的组合用于防治ALS抗性杂草和ACC酶抗性杂草时，(B1)优选还含有一种或多种 iodosulfuron、甲磺胺磺隆、醚苯磺隆、氯吡嘧磺隆钠盐和2-甲氧基-4-三氟甲基-吡啶-3-磺酸(5,7-二甲氧基-[1,2,4]-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-基)-酰胺。

本发明组合物适用于农业上常规使用的所有施用方法，例如苗前施用和苗后施用。本发明组合物适用于防治有益植物作物如单子叶作物中的有害植物，例如:

-谷物-，其中有害植物的实例包括看麦娘属、早熟禾属、阿披拉草、燕麦属、黑麦草属、雀麦属、鸢草属、猪殃殃属(Gallium spp.)、老鹳草属(例如圆叶老鹳草)、婆婆纳属、堇菜属(例如三色堇)、野芝麻属、繁缕属、蓼属、Aethusa cynapum、羽衣草属、地肤属、母菊属、春黄菊属、藜属(Chenocpodium spp.)、和 Kickxia 属;

-稻作物-其中有害植物的实例包括稗属、千金子属、马唐属、狗尾草属、臂形草属和鸭嘴草属、雨久花属、母草属、丁香蓼属、沟繁缕属、藨草属(例如萤蔺)、莎草属、荸荠属、花蔺属、节节菜属、鸭跖草属、黄花蔺属、尖瓣花属、慈菇属、三叶针草、和飘拂草属;

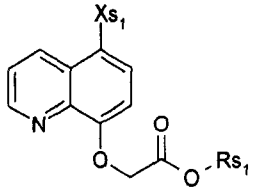
-玉米-其中有害植物的实例包括稗属、马唐属、狗尾草属、莎草属、地肤属、母菊属、藜属(Chenocpodium spp.)、茄属、蓼属、苋属和牛膝菊属;

-糖用甘蔗-其中有害植物的实例包括稗属、马唐属、狗尾草属、臂形草属、地肤属和苋属。

该组合物特别适用于防治禾本科作物中的有害植物。

在本发明各方面的一个实施方案中，一种或多种下式 S-I 至 S-X 的化合物与本发明的活性成分结合使用。式 S-I 至 S-X 的化合物适用于保护有益植物对抗某些除草剂(例如氟酮磺隆、丙苯磺隆和氟啶嘧磺隆)的植物毒性作用。

式 S-I 化合物:



(S-1)

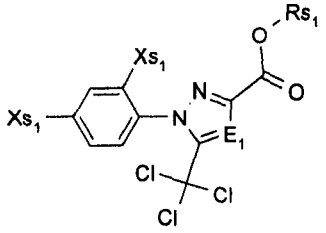
其中

$Xs_1$是氢或卤素和

$Rs_1$是氢，$C_3$-$C_8$-烯基，$C_3$-$C_8$-炔基，$C_3$-$C_8$-环烷基，$C_1$-$C_8$-烷基或$C_1$-$C_8$烷氧基-或$C_3$-$C_8$烯氧基-取代的$C_1$-$C_8$-烷基，或

$Rs_1$是阳离子，选自碱金属和碱土金属，铁，铜，铝，铵，季铵，锍和鏻，所述阳离子描述于例如WO02/034048;

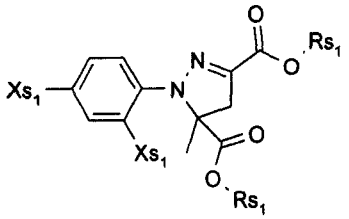
式 S-II 化合物:



(S-II)

其中$E_1$是氮或次甲基，取代基$Xs_1$彼此独立地是氢或卤素，$Rs_1$是氢、$C_3$-$C_8$-烯基、$C_3$-$C_8$-炔基、$C_3$-$C_8$-环烷基、$C_1$-$C_8$-烷基或$C_1$-$C_8$烷氧基-或$C_3$-$C_8$烯氧基-取代的$C_1$-$C_8$-烷基，或$Rs_1$是阳离子，选自碱金属和碱土金属、铁、铜、铝、铵、季铵、锍和鏻;

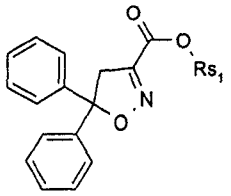
式 S-III 化合物:



(S-III)

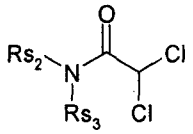
其中取代基$Xs_1$彼此独立地是氢或卤素，取代基$Rs_1$彼此独立地是氢、$C_3$-$C_8$-烯基、$C_3$-$C_8$-炔基、$C_3$-$C_8$-环烷基、$C_1$-$C_8$-烷基或$C_1$-$C_8$烷氧基-或$C_3$-$C_8$烯氧基-取代的$C_1$-$C_8$-烷基，或取代基$Rs_1$是阳离子，选自碱金属和碱土金属、铁、铜、铝、铵、季铵、锍和鏻;

式 S-IV 化合物:

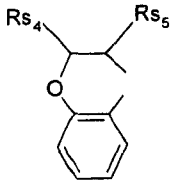

(S-IV)

其中 $Rs_1$ 是氢、$C_3$-$C_8$-烯基、$C_3$-$C_8$-炔基、$C_3$-$C_8$-环烷基、$C_1$-$C_8$-烷基或 $C_1$-$C_8$烷氧基-或 $C_3$-$C_8$烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$-烷基，或 $Rs_1$ 是阳离子，选自碱金属和碱土金属、铁、铜、铝、铵、季铵、锍和鏻；

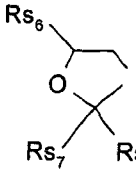
式 S-V 化合物：


(S-V)

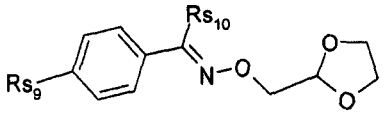
其中 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 彼此独立地是 $C_1$-$C_8$-烷基、$C_2$-$C_8$-烯基或 $C_3$-$C_8$-环烷基，或 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 一起形成下式的基团，



其中 $Rs_4$ 和 $Rs_5$ 彼此独立地是氢或 $C_1$-$C_8$-烷基，或 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 一起形成式

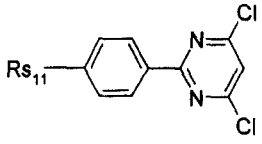

的基团，其中 $Rs_7$ 和 $Rs_8$ 彼此独立地是 $C_1$-$C_6$-烷基，或 $Rs_7$ 和 $Rs_8$ 一起形成-$(CH_2)_5$-，$Rs_6$ 是氢、$C_1$-$C_6$烷基、芳基或杂芳基；

式 S-VI 化合物：


(S-VI)

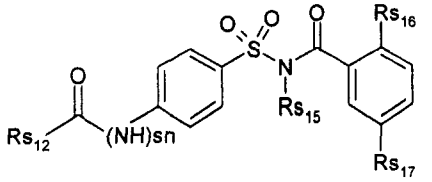
其中 $Rs_9$ 是氢或卤素，$Rs_{10}$ 是氰基或三氟甲基；

式 S-VII 化合物：


(S-VII)

其中 $Rs_{11}$ 是氢或甲基；

式 S-VIII 化合物：



(S-VIII)

其中 sn 是 0 或 1，

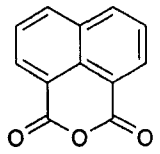
$Rs_2$ 是氢，$C_1$-$C_8$-烷基，$C_3$-$C_8$-环烷基，$C_3$-$C_8$-烯基，$C_3$-$C_8$-炔基或 -N($Rs_{13}$-$Rs_{14}$)，其中 $Rs_{13}$ 和 $Rs_{14}$ 彼此独立地是氢，$C_1$-$C_8$-烷基，$C_3$-$C_8$-环烷基，$C_3$-$C_8$-烯基或 $C_3$-$C_8$-炔基，或 $Rs_{13}$ 和 $Rs_{14}$ 一起形成 $C_4$-$C_6$ 亚烷基，该亚烷基可被氧、硫、SO、$SO_2$、NH 或 N($C_1$-$C_4$ 烷基)间断；

$Rs_{15}$ 是氢或阳离子，选自碱金属和碱土金属、铁、铜、铝、铵、季铵、锍和鏻，

$Rs_{16}$ 是氢，卤素，$C_1$-$C_8$ 烷基或甲氧基和

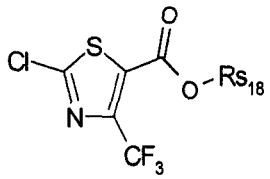
$Rs_{17}$ 是氢，卤素，$C_1$-$C_8$ 烷基，三氟甲基或 $C_1$-$C_8$ 烷氧基；

式 S-IX 化合物：



(S-IX)

式 S-X 化合物：

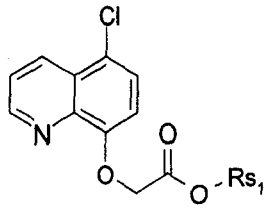


(S-X)

其中 $Rs_{18}$ 是苯甲基，氢，$C_3$-$C_8$-烯基，$C_3$-$C_8$-炔基，$C_3$-$C_8$-环烷基，$C_1$-$C_8$-烷基或 $C_1$-$C_8$ 烷氧基-或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$-烷基，或 $Rs_{18}$ 是阳离子，选自碱金属和碱土金属，铁，铜，铝，铵，季铵，锍和鏻。

式 S-I 至 S-X 的安全剂是已知的，描述于例如 US-A-5041157, US-A-5541148, US-A-5006656, EP-A-0094349, EP-A-0551650, EP-A-0268 554, EP-A-0375061, EP-A-0174562, EP-A-492366, WO91/7874, WO 94/987, DE-A-19612943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A-0716073, EP-A-0613618, US-A-5597776, EP-A-0430004, WO 97/45016, WO 99/16744 和 WO 03/02205。

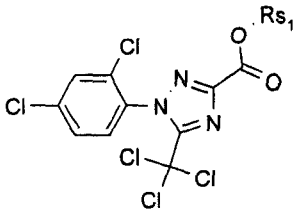
优选的安全剂对应于式 S-I.1



(S-I.1)

其中 $Rs_1$ 是氢，$C_3$-$C_8$ 环烷基，$C_1$-$C_8$ 烷基，或 $C_1$-$C_8$ 烷氧基- 或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$ 烷基，或 $Rs_1$ 是阳离子，选自碱金属和碱土金属，铁，铜，铝，铵，季铵，锍和鏻，

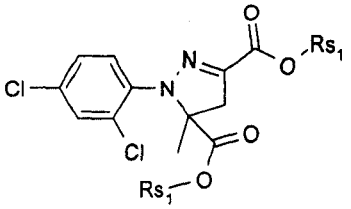
式 S-II.1



(S-II.1)

其中 $Rs_1$ 是 $C_1$-$C_8$ 烷基，或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$ 烷基，

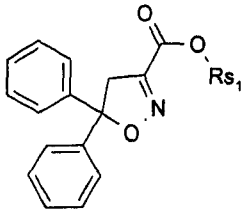
式 S-III.1



(S-III.1)

其中取代基 $Rs_1$ 彼此独立地是 $C_1$-$C_8$ 烷基，或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$ 烷基，

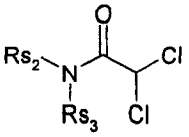
式 S-IV.1



(S-IV.1)

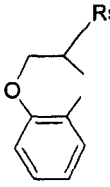
其中 $Rs_1$ 是 $C_1$-$C_8$ 烷基，或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$ 烷基，

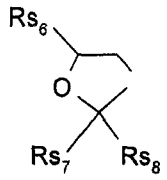
式 S-V.1

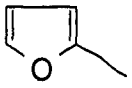


(S-V.1)

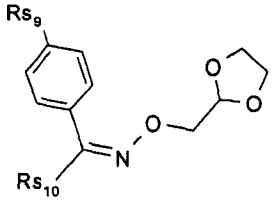
其中 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 彼此独立地是 $C_2$-$C_8$ 烯基，或 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 一起形成

式  的基团，其中 $Rs_5$ 是氢或 $C_1$-$C_4$ 烷基，或 $Rs_2$ 和 $Rs_3$ 一起形成式

 的基团，其中 $Rs_7$ 和 $Rs_8$ 彼此独立地是 $C_1$-$C_4$ 烷基，或 $Rs_7$ 和 $Rs_8$ 一起形成 $-(CH_2)_5-$，和

$Rs_6$ 是氢，$C_1$-$C_4$ 烷基 或 ，

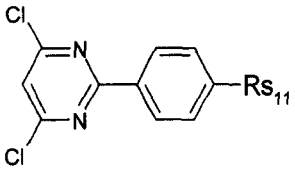
式 S-VI.1



S-VI.1

其中 $Rs_9$ 是氢或氟和 $Rs_{10}$ 是氰基或三氟甲基，

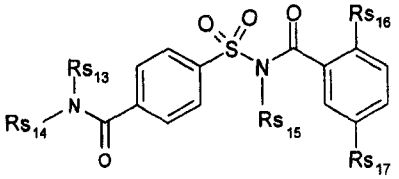
式 S-VII.1



(S-VII.1)

其中 $Rs_{11}$ 是氢或甲基，

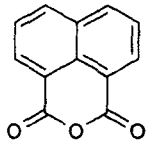
式 S-VIII.1



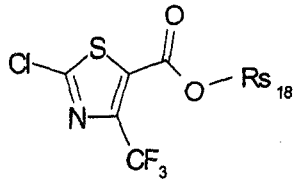
(S-VIII.1)

其中 $Rs_{13}$ 和 $Rs_{14}$ 彼此独立地是氢，$C_1$-$C_4$ 烷基，$C_3$-$C_6$ 环烷基，$C_3$-$C_6$ 烯基或 $C_3$-$C_6$ 炔基，或 $Rs_{13}$ 和 $Rs_{14}$ 一起形成 $C_4$-$C_6$ 亚烷基，$Rs_{15}$ 是氢或阳离子，选自碱金属和碱土金属，铁，铜，铝，铵，季铵，锍和鏻，$Rs_{16}$ 是氢，$C_1$-$C_6$ 烷基或甲氧基和 $Rs_{17}$ 是氢，$C_1$-$C_6$ 烷基或 $C_1$-$C_6$ 烷氧基，

式 S-IX.1


(S-IX.1)

和式 S-X.1


(S-X.1)

其中 $Rs_{18}$ 是苯甲基，$C_1$-$C_8$ 烷基，或 $C_3$-$C_8$ 烯氧基-取代的 $C_1$-$C_8$ 烷基。

特别优选的式 S-I.1 安全剂是解毒喹(CAS 登录号 99607-70-2)或其锍盐和鏻盐，例如已知于 WO 02/34048，式 S-II.1 安全剂是解草唑(CAS 登录号 103112-35-2，相应的酸 CAS 登录号 103112-36-3)，式 S-III.1 安全剂是吡唑解草酯(CAS 登录号 135590-91-9，相应的二酸 CAS 登录号 135591-00-3)，式 S-IV.1 安全剂是双苯恶唑酸乙酯(CAS 登录号 163520-33-0，相应的酸 CAS 登录号 209866-92-2)，式 S-V.1 安全剂是呋喃解草唑(CAS 登录号 121776-33-8，相应的 R 异构体 CAS 登录号 121776-57-6)，解草酮(CAS 登录号 98730-04-2) 和烯丙酰草胺(CAS 登录号 37764-25-3)，式 S-VI.1 安全剂是解草腈(CAS 登录号 74782-23-3)和解草胺腈(CAS 登录号 78370-21-5，相应的(Z)异构体 CAS 登录号 63278-33-1)，式 S-VII.1 安全剂是解草啶(CAS 登录号 3740-92-9)，S-VIII.1 安全剂是 N-环丙基-4-(2-甲氧基-苯甲酰氨磺酰基)-苯甲酰胺(CAS 登录号 221667-31-8)和 N-异丙基-4-(2-甲氧基-苯甲酰氨磺酰基)-苯甲酰胺(CAS 登录号 221668-34-4)，式 S-IX.1 安全剂是萘二甲酸酐(CAS 登录号 81-84-5)和式 S-X.1 安全剂是解草安 (CAS 登录号 72850-64-7)。

化合物(A)和(B)在本发明组合物中的用量应是证明有除草和增效活性的，一般可以是任何有效的混合比，但通常化合物(A)较之于化合物(B)过量存在。在一个实施方式中，化合物(A)与化合物(B)的重量比是 1000:1 至 10:1，优选 700:1 至 20:1，特别是 450:1 至 50:1。

本发明的组合物适用于农业上常规使用的所有施用方法，例如苗

前施用和苗后施用。

在一个实施方案中，使用(1)苄草丹、氟啶嘧磺隆和甲磺隆的三元组合物和(2)苄草丹、氟啶嘧磺隆和苯磺隆的三元组合物防治有害植物。

用量可在宽范围内变化，并且取决于土壤的性质、施用方法(苗前或苗后等)、作物、欲防治的有害植物、当时的气候条件和由施用方法、施用时间以及靶标作物决定的其他因素。本发明活性成分混合物通常以 0.01-10kg /ha，优选 0.1-7kg/ha，特别是 1-5kg/ha 的用量施用。当化合物分别施用时，施用的总量与各化合物根据上述混合比施用的量相同。

无论本发明的组合物是作为含化合物(A)和(B)的组合物使用，还是作为单独的化合物同时或连续使用，化合物都可以未更改的形式，即在合成中获得的形式使用，但通常以制剂的形式使用，与制剂加工技术中常用助剂如溶剂、固体载体或表面活性剂一起如 WO97/34483 的第 9-13 页所述配制成例如乳油、可直接喷雾溶液或可稀释溶液、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉剂、颗粒剂或微胶囊剂。如同制剂的性质一样，根据预期的目的和当时的环境选择施用方法如喷雾、雾化、喷粉、润湿、撒布或浇注。制剂是以已知的方式制备的，例如通过将活性成分与制剂助剂如溶剂或固体载体直接混合和/或研磨制备。此外，在制剂的制备过程中还可使用表面活性化合物(表面活性剂)。

溶剂和固体载体的实例在例如 WO97/34485 第 6 页中给出。根据欲配制的活性成分的性质，适宜的表面活性化合物是具有良好的乳化、分散和润湿性的非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂和表面活性剂混合物。适宜的阴离子、非离子和阳离子表面活性剂的实例列于例如 WO97/34485 的第 7 和 8 页。在制剂加工技术中常规使用的表面活性剂也适用于制备本发明的除草组合物，所述表面活性剂特别描述在“McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey , 1981 , Stache , H. , “Tensid-Taschenbuch”, Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981,

和 M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", 第 I-III 卷, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 中。

除草制剂通常含 0.1-99wt%、特别是 0.1-95wt%的活性成分, 0-25wt%、特别是 0.1-25wt%的表面活性剂, 余量是固体或液体制剂助剂。

虽然优选的市售产品通常配制成浓缩物, 但最终使用者一般会使用稀释的制剂。组合物还可包含其他成分如稳定剂例如植物油或环氧化植物油(环氧化椰子油、菜籽油或豆油)、消泡剂例如硅油、防腐剂、粘度调节剂、粘合剂、增粘剂, 还有肥料或其他活性成分。

优选的制剂尤其具有下列组成:

(%=重量百分比)

乳油:

| | |
|---|---|
| 活性成分混合物: | 1-90%, 优选 5-20% |
| 表面活性剂: | 1-30%, 优选 10-20% |
| 液体载体: | 余量 |

粉剂:

| | |
|---|---|
| 活性成分混合物: | 0.1-10%, 优选 0.1-5% |
| 固体载体: | 99.9-90%, 优选 99.9-95% |

胶悬剂:

| | |
|---|---|
| 活性成分混合物: | 5-75%, 优选 10-50% |
| 水: | 94-24%, 优选 88-30% |
| 表面活性剂: | 余量 |

可湿性粉剂:

| | |
|---|---|
| 活性成分混合物: | 0.5-90%, 优选 1-80% |
| 表面活性剂: | 0.5-20%, 优选 1-15% |
| 固体载体: | 余量 |

颗粒剂:

| | |
|---|---|
| 活性成分混合物: | 0.1-30%, 优选 0.1-15% |
| 固体载体: | 99.9-70%, 优选 99.5-85%。 |

实施例是具体的制剂，包括:

| F1.乳油 | a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 5% | 10% | 25% | 50% |
| 十二烷基苯磺酸钙 | 6% | 8% | 6% | 8% |
| 蓖麻油聚乙二醇醚(36mol 环氧乙烷) | 4% | - | 4% | 4% |
| 辛基酚聚乙二醇醚(7-8mol 环氧乙烷) | - | 4% | - | 2% |
| 环己酮 | - | - | 10% | 20% |
| 芳族 $C_9$-$C_{12}$ 烃混合物 | 85% | 78% | 55% | 16% |

通过用水稀释上述浓缩物可制得任何希望浓度的乳剂。

| F2.溶液 | a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 5% | 10% | 50% | 90% |
| 1-甲氧基-3-(3-甲氧基-丙氧基)-丙烷 | - | 20% | 20% | - |
| 聚乙二醇分子量 400 | 20% | 10% | - | - |
| N-甲基-2-吡咯烷酮 | - | - | 30% | 10% |
| 芳族 $C_9$-$C_{12}$ 烃混合物 | 75% | 60% | - | - |

上述溶液适用于以微滴的形式施用。

| F3.可湿性粉剂 | a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 5% | 25% | 50% | 80% |
| 木质素磺酸钠 | 4% | - | 3% | - |
| 月桂基硫酸钠 | 2% | 3% | - | 4% |
| 二异丁基萘磺酸钠 | - | 6% | 5% | 6% |
| 辛基酚聚乙二醇醚(7-8mol 环氧乙烷) | - | 1% | 2% | - |
| 高度分散的硅酸 | 1% | 3% | 5% | 10% |
| 高岭土 | 88% | 62% | 35% | - |

将活性成分与助剂充分混合，并在适宜的磨中将混合物充分研磨，

得到可湿性粉剂，该可湿性粉剂可以用水稀释，形成任何希望浓度的悬浮剂。

| F4.涂敷颗粒剂 | a) | b) | c) |
|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 0.1% | 5% | 15% |
| 高度分散的硅酸 | 0.9% | 2% | 2% |
| 无机载体(直径 0.1-1mm) | 99.0% | 93% | 83% |

例如 $CaCO_3$ 或 $SiO_2$

将活性成分溶解于二氯甲烷中，通过喷雾涂敷到载体上，随后真空蒸发除去溶剂。

| F5.涂敷颗粒剂 | a) | b) | c) |
|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 0.1% | 5% | 15% |
| 聚乙二醇分子量 200 | 1.0% | 2% | 3% |
| 高度分散的硅酸 | 0.9% | 1% | 2% |
| 无机载体(直径 0.1-1mm) | 98.0% | 92% | 80% |

例如 $CaCO_3$ 或 $SiO_2$

在混合器中，将磨细的活性成分均匀涂布到被聚乙二醇润湿的载体上。以此方式获得无尘涂敷颗粒剂。

| F6.挤出颗粒剂 | a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 0.1% | 3% | 5% | 15% |
| 木质素磺酸钠 | 1.5% | 2% | 3% | 4% |
| 羧甲基纤维素 | 1.4% | 2% | 2% | 2% |
| 高岭土 | 97.0% | 93% | 90% | 79% |

将活性成分与助剂混合并研磨，用水润湿混合物。将混合物挤出，然后在空气流中干燥。

| F7.粉剂 | a) | b) | c) |
|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 0.1% | 1% | 5% |
| 滑石 | 39.9% | 49% | 35% |
| 高岭土 | 60.0% | 50% | 60% |

通过将活性成分与载体混合并在适宜的磨中研磨该混合物可获得

即可使用的粉剂。

| F8.胶悬剂 | a) | b) | c) | d) |
|---|---|---|---|---|
| 活性成分混合物 | 3% | 10% | 25% | 50% |
| 乙二醇 | 5% | 5% | 5% | 5% |
| 壬基酚聚乙二醇醚(15mol环氧乙烷) | - | 1% | 2% | - |
| 木质素磺酸钠 | 3% | 3% | 4% | 5% |
| 羧甲基纤维素 | 1% | 1% | 1% | 1% |
| 37%甲醛水溶液 | 0.2% | 0.2% | 0.2% | 0.2% |
| 硅油乳液 | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% |
| 水 | 87% | 79% | 62% | 38% |

将磨细的活性成分与助剂直接混合，得到胶悬剂，用水稀释该胶悬剂，可获得任何希望浓度的悬浮剂。

通常，更实用的是将本发明混合物的活性成分分别配制，然后在施用前以希望的混合比例在撒药器中混合到一起，形成水中“桶混物”的形式。

因此，第一方面的组合物包括任何性质的制剂(例如乳油、胶悬剂、可湿性粉剂)，并可制备成化合物(A)和(B)的特殊制剂，或由单独配制的化合物在容器内制备而来，例如桶混物。

本发明第三和第四方面中的将化合物施用到需要防治的区域或其所在地可通过例如喷雾或撒施的方法施用第一方面定义的化合物(A)和(B) (通常是稀释后)来实现。

将各化合物施用到需防治的区域的时间间隔应使两种化合物能协同作用于有害植物。在将化合物连续施用的情况下，尽管优选的是先化合物(A)后化合物(B)，但化合物的施用顺序无关紧要。施用第一种化合物后优选2天内，更优选1天内，特别是0.5天内施用第二种化合物。

下列实施例是为了说明而非限制本发明而给出的。

生物实施例:

对于给定的两种化合物(A)和(B)的组合物的预期除草作用 *We* 可按照 Colby 公式计算(见 COLBY, S. R., "Calculating synergistic and antagonistic response of compound combinations", Weeds 15, 第 20-22 页, 1967):

$We = X + [Y \cdot (100-X)/100]$

其中:

X=与未处理对照(=0%)相比,化合物(A)以 p kg/ha 用量处理的除草作用百分率。

Y=与未处理对照相比,化合物(B)以 q kg/ha 用量处理的除草作用百分率。

因此,如果观察到的活性大于根据 Colby 公式预期的活性,则存在协同效应。

田间试验在真正的农田中进行,设置为 3 次重复的完全随机化区组。所有的处理在杂草 1-2 叶时的早期苗后进行。将产品在 300l/ha 体积水中稀释,通过气压背负式喷雾器用 2m 喷杆在已发芽的作物的杂草上方喷洒。施药 5-10 天后评价各小区的作物耐药性,30-40 天后评价对有害植物(杂草)的生物活性。采用的评价比例是 100%作用=植物完全死亡; 0%作用=无植物毒性作用。

表 B1: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 39 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对圆叶老鹳草的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A:苄草丹 | 3200 | 0 | - |
| B:氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 90 | - |
| A+B | 3200+7.5 | 95 | 90 |

表 B2: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 39 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对 Veronica hederifolia 的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A1:苄草丹 | 3200 | 33 | - |

| | | | |
|---|---|---|---|
| A2: 苄草丹 | 2400 | 30 | - |
| B: 氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 20 | - |
| A1+B | 3200+7.5 | 85 | 46 |
| A2+B | 2400+7.5 | 77 | 44 |

表 B3: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 39 天时(39DAA)的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对三色堇的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A1: 苄草丹 | 3200 | 20 | - |
| A2: 苄草丹 | 2400 | 20 | - |
| B: 氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 20 | - |
| A1+B | 3200+7.5 | 58 | 36 |
| A2+B | 2400+7.5 | 62 | 36 |

表 B4: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 36 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对羽衣草属的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A1: 苄草丹 | 3200 | 0 | - |
| A2: 苄草丹 | 2400 | 0 | - |
| B: 氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 50 | - |
| A1+B | 3200+7.5 | 66 | 50 |
| A2+B | 2400+7.5 | 65 | 50 |

表 B5: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 36 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对 Kickxia 属的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A1: 苄草丹 | 3200 | 0 | - |
| A2: 苄草丹 | 2400 | 0 | - |
| B: 氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 53 | - |
| A1+B | 3200+7.5 | 66 | 53 |
| A2+B | 2400+7.5 | 60 | 53 |

表 B6: 含苄草丹和氟啶嘧磺隆的本发明组合物施药后 39 天时的

苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对猪殃殃的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A:苄草丹 | 2400 | 91 | - |
| B:氟啶嘧磺隆 | 7.5 | 60 | - |
| A+B | 2400+7.5 | 99 | 96 |

表 B7:含苄草丹和双氟磺草胺的本发明组合物施药后 39 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对三色堇的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A:苄草丹 | 3200 | 20 | - |
| B:双氟磺草胺 | 50 | 5 | - |
| A+B | 3200+50 | 47 | 24 |

表 B8:含苄草丹和双氟磺草胺的本发明组合物施药后 36 天时的苗后除草作用

| | 用量(g/ha) | 对羽衣草属的损害% | 根据 Colby 的预期值 |
|---|---|---|---|
| A:苄草丹 | 3200 | 0 | - |
| B:双氟磺草胺 | 50 | 63 | - |
| A+B | 3200+50 | 81 | 63 |

数据显示某种硫代氨基甲酸酯化合物和某种具有抑制乙酰乳酸合成酶(ALS)作用模式的化合物的施用显示协同除草作用。