

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 57/20

/(A01N57/20,57:12,

57:14,43:16,

37:00,59:06)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97181291.8

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104199C

[22] 申请日 1997.11.6 [21] 申请号 97181291.8

[30] 优先权

[32] 1996.11.7 [33] JP [31] 294835/1996

[32] 1996.11.14 [33] JP [31] 303039/1996

[32] 1997.1.30 [33] JP [31] 15794/1997

[86] 国际申请 PCT/JP97/04031 1997.11.6

[87] 国际公布 WO98/19544 日 1998.5.14

[85] 进入国家阶段日期 1999.7.7

[71] 专利权人 三共株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 堀部善水知 天笠正 佐藤一雄

筑山孝弘

[56] 参考文献

US4448601A 1984.05.15 A01N9/36

US4481026A 1984.11.06 C07F5/06

审查员 杨 明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 齐曾度

权利要求书 5 页 说明书 50 页

[54] 发明名称 作物选择性除草剂

[57] 摘要

一种作物选择性除草剂,它通过将选自草甘膦、增甘膦、双丙氨酰膦和草铵膦的非选择性第一除草活性成分与选自亚磷酸衍生物、脱乙酰壳多糖、异丙基磷酸的金属盐、有机酸的金属盐等的第二成分以及需要时的第三成分如杀真菌剂混合而制备。由于第二成分,尽管有非选择性除草成分的作用,除草剂并不完全杀死杂草,而是可以抑制杂草的生长,这样,除草剂可以施用于坡地且可用作对作物药害降低的作物选择性除草剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用作植物生长阻滞剂和/或作物选择性除草剂的农药组合物, 它含有选自下述组 a 的具有除草活性的第一成分, 选自下述组 b 的第二成分和任选的选自下述组 c 的第三成分;

5 所述的成分组 a 由如下组成:

N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐,

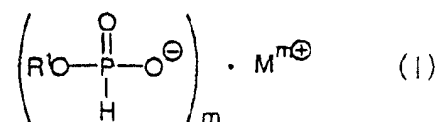
N,N-双(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐,

4-[羟基(甲基)氧膦基]-L-高丙氨酸-L-丙氨酸-L-丙氨酸或其盐, 和

4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐,

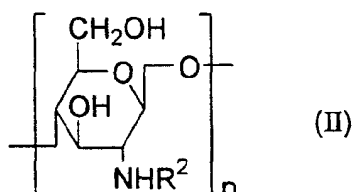
10 所述的成分组 b 由如下组成:

下述通式(I)表示的亚磷酸衍生物:



其中, R^1 表示 C_{1-8} 烷基; M 表示钡原子、铁原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数;

下述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物:



其中, n 代表 2 - 10000 的整数, 且 R^2 表示氢原子或乙酰基;

20 选自乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸和水杨酸的镁盐、铝盐和钙盐的有机酸金属盐, 或乙醇镁, 条件是当具有除草活性的第一成分中含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 乙酸镁和乙酸钙除外; 和

选自硝酸铝、次磷酸钙、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐; 和

所述的成分组(c)由如下组成:

马来酰肼及其盐, 以及莠去津;

其中,

当第二成分是通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 选自上列的有机酸金属盐, 乙醇镁, 或选自上列的无机金属盐时, 相对于 1 重量份的具有除草活性的第一成分, 第二成分的量 5 为 0.01 至 20 重量份;

当第二成分选自通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物时, 相对于 1 重量份的具有除草活性的第一成分, 第二成分的量 1 为 1 至 100 重量份;

当存在第三成分时, 相对于 1 重量份的具有除草活性的第一成分, 10 第三成分的量 1 为 1 至 50 重量份。

2. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中具有除草活性的第一成分 是选自 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐和 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐的化合物。

3. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中具有除草活性的第一成分 15 是 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐。

4. 根据权利要求 1 至 3 之任一项的农药组合物, 其中第二成分 是选自下述成分组(b1)的化合物,

所述的成分组(b1)由如下组成:

由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中, R^1 表示 C₁₋₄ 20 烷基, M 表示钡原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数;

由权利要求 1 中通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物, 其中 n 和 R^2 如权利要求 1 中定义;

如权利要求 1 中定义的有机酸金属盐和乙醇镁, 条件是当具有除草活性的第一成分含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 乙酸镁和乙酸 25 钙除外;

选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐。

5. 根据权利要求 1 至 3 之任一项的农药组合物, 其中第二成分 是选自下述成分组 b2 的化合物,

所述的成分组 b2 由如下组成:

30 由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中, R^1 表示乙基, M 表示铝原子, 且 m 代表 3;

脱乙酰壳多糖;

选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸钙、水杨酸钙和乙醇镁的有机金属盐;和

5 选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐。

6. 根据权利要求 1 至 3 之任一项的农药组合物, 其中第二成分是自如下所述的成分组 b3 的化合物,

所述的成分组 b3 由如下组成:

乙磷铝;

10 选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、柠檬酸镁和柠檬酸钙的有机金属盐; 及

选自铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐。

7. 根据权利要求 1 至 3 之任一项的农药组合物, 其中第三成分是自如下所述成分组 c3 的化合物,

15 所述的成分组 c3 由马来酰肼和其盐组成。

8. 一种抑制植物生长的方法, 它是通过向植物的茎和叶喷洒权利要求 1 至 7 之任一项的农药组合物进行的。

9. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中具有除草活性的第一成分是自 4-[羟基(甲基)氧磷基]-DL-高丙氨酸及其盐的化合物。

20 10. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中第二成分是自如下成分组 b4 的化合物,

所述的成分组 b4 由如下组成:

由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中, R^1 表示 C_{1-4} 烷基, M 表示钡原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数;

25 由权利要求 1 中通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物, 其中 n 和 R^2 如权利要求 1 中定义;

选自乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸和柠檬酸的铝盐和钙盐的有机酸金属盐, 条件是当具有除草活性的第一成分含有 N-(磷酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 乙酸镁和乙酸钙除外。

30 11. 根据权利要求 9 的农药组合物, 其中第二成分是自下述成分组 b4 的化合物,

所述的成分组 b4 由如下组成:

由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中 R^1 表示 C₁₋₄ 烷基, M 表示钡原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数;

5 由权利要求 1 中通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物, 其中 n 和 R^2 如权利要求 1 中定义;

选自乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸和柠檬酸的铝盐和钙盐的有机酸金属盐, 条件是当具有除草活性的第一成分含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 乙酸镁和乙酸钙除外。

10 12. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中第二成分是选自下述成分组 b5 的化合物,

所述的成分组 b5 由如下组成:

由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中 R^1 表示乙基, M 表示铝原子, 且 m 代表 3;

脱乙酰壳多糖;

15 选自乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酸钙、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙和柠檬酸钙的有机金属盐。

12. 根据权利要求 9 的农药组合物, 其中第二成分是选自下述成分组 b5 的化合物,

所述的成分组 b5 由如下组成:

20 由权利要求 1 中通式(I)表示的亚磷酸衍生物, 其中 R^1 表示乙基, M 表示铝原子, 且 m 代表 3;

脱乙酰壳多糖;

选自乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酸钙、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙和柠檬酸钙的有机金属盐。

25 14. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中第二成分是选自下述成分组 b6 的化合物,

所述的成分组 b6 由如下组成:

乙磷铝; 及

选自乳酸铝、乙酸铝和乙酸钙的有机金属盐。

30 15. 根据权利要求 9 的农药组合物, 其中第二成分是选自下述成分组 b6 的化合物,

所述的成分组 b6 由如下组成:

乙磷铝; 及

选自乳酸铝、乙酸铝和乙酸钙的有机金属盐。

16. 根据权利要求 1 的农药组合物, 其中第三成分是莠去津。
- 5 17. 根据权利要求 9 的农药组合物, 其中第三成分是莠去津。
18. 一种在农业栽培中选择性地抑制杂草的方法, 它是通过向杂草的茎和叶喷洒权利要求 1 和 9 至 17 之任一项的农药组合物进行的。

作物选择性除草剂

技术领域

- 5 本发明涉及一种农药组合物，它包含一种或多于一种的选自非选择性磷酸除草剂(组 a)的第一除草活性成分和一种或多于一种的选自亚磷酸衍生物等(组 b)的第二成分和任选的一种或多于一种的选自马来酰肼等(组 c)的第三成分；并涉及所述的组合物作为植物生长阻滞剂或作物选择性除草剂的应用。

10 背景技术

- 如果让杂草在铁路、公路、自由空地、厂区、堤坝、水田田埂、果树园、或未耕水田或旱田等地方生长则恐怕会产生妨碍交通视线，成为病虫害发源地或干扰农业生产以及其它各种不利影响。然而，出于最近劳动力不足和增加人工费用等方面的考虑，一直难于仅依靠人
15 力和机械来去除这些杂草，因此，使用非选择性除草剂如草甘膦、草甘双膦、双丙氨酰膦(bialaphos)或草铵膦则变得很重要。

- 然而，当上述非选择性除草剂以致死量使用于斜坡表面或水田田埂时，杂草全部枯死，使得土壤表面裸化，产生土壤流失等问题。因此，在这种情况下，需要一种不使杂草完全枯死，而是使各种杂草仍
20 保持其绿色且在长时期内抑制其生长的药剂，即植物生长阻滞剂。另一方面，在实际的杂草防除中，散布药物时，由于风等的影响，在施用的各处之用药量会有所不同，因此，需要有在大范围用药量下表现出植物生长阻滞效果的植物生长阻滞剂。换句话说，需要开发出一种植物生长阻滞剂，在稍微大于其标准施用药量的用药量下，它不使杂
25 草的根枯死，并同时表现出植物生长阻滞作用。

- 曾尝试过将上述非选择性除草剂的用药量降低，并向其中加入抑制其除草活性的药剂，用来作为植物生长阻滞剂(特公昭 56-6402、特开昭 59-101500、《杂草科学》[Weed Science], 39, 622-628(1991))。然而，这些尝试带有表现植物生长阻滞效果的用药量范
30 围窄、植物生长阻滞谱窄、植物生长阻滞效果持续时间短等缺点，因而未能得以实际应用。因此，需要开发出一种可以克服上述缺点的植物生长阻滞剂。

此外，曾有过利用上述非选择性除草剂，开发杀草谱广、对环境安全性高并对作物有选择性的除草剂的各种尝试(EP431545)，但未能实际应用。因此，需要开发一种杀草谱广且对作物有优异选择性的除草剂。

5 发明公开

本发明者们对草甘膦等非选择性除草剂的掺合剂进行了长年的潜心研究，结果发现，将非选择性除草剂与亚磷酸衍生物等成分和任选的植物生长调节剂、杀菌剂等成分掺合的农药组合物，可用作植物生长阻滞剂或作物选择性除草剂，从而完成了本发明。

- 10 本发明提供一种农药组合物，它包含一种或多种的选自下述非选择性磷酸除草剂(组 a)的第一除草活性成分和一种或多种的选自下述亚磷酸衍生物等(组 b)的第二成分和任选的一种选自马来酰肼等(组 c)的第三成分；并提供所述组合物作为植物生长阻滞剂和作物选择性除草剂的应用；

- 15 所述的成分组(a)由如下组成：

N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐，

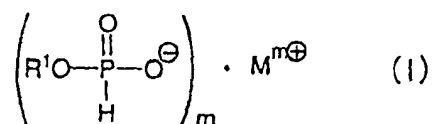
N,N-双(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐，

4-[羟基(甲基)氧膦基]-L-高丙氨酸-L-丙氨酸-L-丙氨酸或其盐，和

- 20 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐，

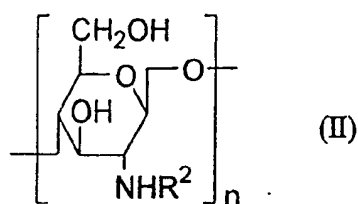
所述的成分(b)由如下组成：

下述通式(I)表示的亚磷酸衍生物



- 25 [其中， R^1 表示 C_{1-8} 烷基(所述的烷基可以由1至3个卤原子或1至3个 C_{1-3} 烷氧基取代)、苯基或苄基；M表示氢原子、铵基(所述的铵基可以由1至4个 C_{1-3} 烷基取代)、钠原子、钾原子、锂原子、镁原子、钙原子、钡原子、锌原子、锰原子、铜原子、铁原子、镍原子或铝原子，且m代表与M的正价相等的整数]；

下述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物:



[其中, n 代表 1 以上的整数, 且 R^2 表示氢原子、 C_1-6 烷基或 C_1-11 酰基。];

选自异丙基磷酸的镁盐、钡盐、铝盐、钙盐和铁盐的异丙基磷酸盐;

选自乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、藻酸、L-(+)-抗坏血酸和水杨酸的一种有机酸的镁盐、钡盐、铝盐和钙盐 {但是, 当第一除草活性成分中含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 则乙酸镁和乙酸钙除外}, 和选自乙醇镁和乙酰基乙酸铝的有机金属盐; 和

选自硝酸铝、次磷酸钙、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐; 和所述的成分组(c)由如下组成:

植物生长调节剂、杀菌剂(麦角甾醇生物合成抑制剂)、伏草胺、莠去津、吡草特和二氯吡啶酸。

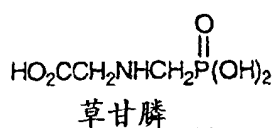
作为本发明第一除草活性成分的 N-(膦酰基甲基)甘氨酸是通用名为草甘膦的公知的非选择性除草剂。

作为本发明第一除草活性成分的 N,N-双(膦酰基甲基)甘氨酸是通用名为草甘双膦的公知的非选择性除草剂。

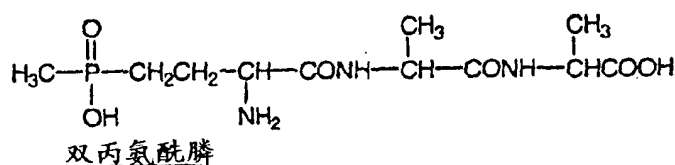
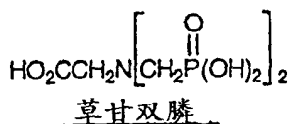
作为本发明第一除草活性成分的 4-[羟基(甲基)氧膦基]-L-高丙氨酰-L-丙氨酰-L-丙氨酸是通用名为双丙氨酰膦的公知的非选择性除草剂。

作为本发明第一除草活性成分的 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸是通用名为草铵膦的公知的非选择性除草剂。

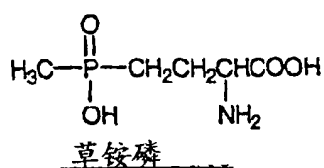
本发明第一除草活性成分的结构式如下所示。



5



10



第一除草活性成分中的“其盐”无具体的限制，只要它是可作为农药使用的有机或无机盐。例如，作为无机碱盐，可以例举钠盐、钾盐、锂盐等碱金属盐，钙盐等碱土金属盐和铵盐等，作为有机碱盐，可以例举二甲基胺盐、三乙基胺盐、异丙基胺盐、二异丙基胺盐、哌嗪盐、吡咯烷盐、哌啶盐、2-苄基乙基苄基胺盐、苄基胺盐、乙醇胺盐、二乙醇胺盐和三乙基脲盐等。作为 N-(膦酰基甲基)甘氨酸的盐，优选的是铵盐、异丙基胺盐、钠盐或三甲基脲盐，其中更优选的是异丙基胺盐或三甲基脲盐。作为 N,N-双(膦酰基甲基)甘氨酸的盐，优选的是钠盐。作为 4-[羟基(甲基)氧膦基]-L-高丙氨酰-L-丙氨酰-L-丙氨酸的盐，优选的是钠盐。作为 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸的盐，优选的是铵盐。

当用作植物生长阻滞剂时，本发明第一除草活性成分优选的是 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐，或 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐，其中更优选的是 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐。当用作作物选择性除草剂时，优选的是 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，“C₁₋₈ 烷基”是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、环戊基、己基、环己基、庚基、环庚基和辛基等链状或环状 C₁₋₈ 烷基，其中优选的是甲基、乙基、丙基、

异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基等 C_{1-4} 烷基，更优选乙基。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，“卤原子”是例如氟、氯、溴或碘原子，其中优选的是氯原子。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，
5 “ C_{1-3} 烷氧基”是甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基，其中优选的是甲氧基。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，“由 1 至 3 个卤素原子或 1 至 3 个 C_{1-3} 烷氧基取代的 C_{1-8} -烷基”是由上述的 1 至 3 个“卤素原子”或上述 1 至 3 个“ C_{1-3} 烷氧基”取代的上述“ C_{1-8} 烷基”，例如，氯甲基、氟甲基、2-氯乙基、1-氯乙基、
10 2-氟乙基、1-氟乙基、2-溴乙基、2-碘乙基、二氟甲基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、3-氟丙基、4-氯丁基、5-氯戊基、6-氯己基、7-氯庚基、8-氯辛基、2-氯环戊基、2-氯环己基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、异丙氧基甲基、
15 2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、3-甲氧基丙基、4-甲氧基丁基、5-甲氧基戊基、2-甲氧基环戊基、2-甲氧基环己基、8-甲氧基辛基、1,2-二甲氧基乙基和 1,2,3-三甲氧基丙基，其中优选的是 2-氯乙基、2-氟乙基、2-甲氧基乙基或 2-甲氧基乙基。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，
20 “ C_{1-3} 烷基”是甲基、乙基、丙基或异丙基，其中优选的是乙基。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中， R^1 优选的是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基等 C_{1-4} 烷基，其中更优选的是乙基。

作为本发明第二成分中的上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物中，M
25 和 m 优选的是，M 是镁时 m 是 2，M 是钙时 m 是 2，M 是钡时 m 是 2，和 M 是铝时 m 是 3，其中更优选的是 M 是铝时 m 是 3。

作为本发明第二成分中的上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物中，“ C_{1-6} 烷基”是例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基等链状或环状 C_{1-6} 烷基基团，其中优选的是甲基、乙基或丙基，且更优选的是甲基或乙基。
30

作为本发明第二成分中的上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物中，“ C_{1-11} 酰基”是例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、丙

烯酰基、甲基丙烯酰基、苯甲酰基和萘酰基等，优选的是甲酰基、乙酰基、丁酰基或苯甲酰基，且更优选的是甲酰基或乙酰基。

作为本发明第二成分中的上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物中，n 优选的是 1 至 10000，更优选的是 1 至 1000 且最优选的是 10 至 200。

作为本发明第二成分中的上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物中， R^2 优选的是氢原子或乙酰基。

作为本发明第二成分中的上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物中，脱乙酰壳多糖是优选的。

作为本发明第二成分的“脱乙酰壳多糖”的另一名称是 β -1,4-聚-D-葡糖胺，它可以通过将粉状几丁质用热的浓碱处理而制备。作为市售产品的有 Aldrich Chemical Co. Ltd 的脱乙酰壳多糖(蟹壳)；Nacalai Tesque, Inc. 的脱乙酰壳多糖(蟹壳)；和光纯药株式会社的水溶性脱乙酰壳多糖，脱乙酰壳多糖 10(粘度范围：5 至 20cp)、脱乙酰壳多糖 100(粘度范围：50 至 150cp)、脱乙酰壳多糖 500(粘度范围：300 至 800cp)和脱乙酰壳多糖 1000(粘度范围：800 至 1300cp)；Furuka Fine Chemical Co., Ltd 的脱乙酰壳多糖(分子量： ~ 70000 ， ~ 750000 和 ~ 2000000)；Katakura chikkarin Co. Ltd 的脱乙酰壳多糖(脱乙酰化度：97%)；烧津水产社的脱乙酰壳多糖(脱乙酰化程度：65、68、85、93 和 96%)。任一种这些制品均可用于本发明中。

作为本发明第二成分的异丙基磷酸盐是由一或二个异丙基取代的磷酸酯的混合物与金属结合的盐。优选的是镁盐、钡盐、铝盐或钙盐，其中更优选的是铝盐。

当本发明农药组合物用作植物生长阻滞剂时，本发明第二成分中的有机金属盐优选的是选自由乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、L-(+)-抗坏血酸和水杨酸组成的这组有机酸之一的镁盐、钡盐、铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸镁和乙酸钙除外}，和乙醇镁的有机金属盐；其中更优选的是选自由乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、L-(+)-抗坏血酸和水杨酸组成的这组有机酸之一的镁盐、铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸镁和乙酸钙除外}，和乙醇镁的有机

金属盐；更加优选的是乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸钙或水杨酸钙；且最优选的是乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、柠檬酸镁或柠檬酸钙。另一方面，当本发明农药组合物用作作物选择性除草剂时，有机金属盐优选的是选自由乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸和藻酸组成的这组有机酸之一的镁盐、钡盐、铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸镁和乙酸钙除外}，和乙酰乙酸铝；其中更优选的是选自由乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸和藻酸组成的这组有机酸之一的镁盐、钡盐、铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸钙除外}，和乙酰乙酸铝；更加优选的是乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酸钙、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸钙或藻酸钙；最优选的是乳酸铝、乙酸铝或乙酸钙。

作为本发明第二成分的无机金属盐优选的是硝酸铝、铵铝矾或硫酸铝钾，其中更优选的是铵铝矾或硫酸铝钾。

当本发明农药组合物用作植物生长阻滞剂时，本发明第二成分优选的是一或多种选自如下的化合物：

上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物

[其中， R^1 表示 C_{1-4} 烷基，M表示镁原子、钙原子、钡原子或铝原子，且m代表与M的正价相等的整数]；

上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物

[其中，n代表1以上的整数，且 R^2 表示氢原子或乙酰基]；

异丙基磷酸铝；

选自由乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、L-(+)-抗坏血酸和水杨酸组成的这组有机酸之一的镁盐、铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸镁和乙酸钙除外}，和乙醇镁的有机金属盐；和

选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐；其中：

更优选的是一或多种选自如下的化合物：

上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物

[其中， R^1 表示乙基，M表示铝原子，且m代表3]；

脱乙酰壳糖多糖；

选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸钙、水杨酸钙和乙醇镁的有机金属盐；和

- 5 选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐；且更优选的是一或多种选自如下的化合物：

乙磷铝；

选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、柠檬酸镁和柠檬酸钙的有机金属盐；

选自铵铝矾和硫酸铝钾的无机盐。

- 10 当本发明农药组合物用作作物选择性除草剂时，第二成分优选的是一或多种选自如下的化合物：

上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物

[其中， R^1 表示 C_{1-4} 烷基，M表示镁原子、钙原子、钡原子、铁原子或铝原子，且m代表与M的正价相等的整数]；

- 15 上述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物

[其中，n代表1以上的整数，且 R^2 表示氢原子或乙酰基]；

- 20 选自由乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸和藻酸组成的这组有机酸中一种的铝盐和钙盐{但是，当第一除草活性成分中含有N-(磷酰基甲基)甘氨酸或其盐时，则乙酸镁和乙酸钙除外}，和乙酰乙酸铝的有机金属盐；其中；

更优选的是一或多种选自如下的化合物：

上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物

[其中， R^1 表示乙基，M表示铝原子，且m代表3]；

脱乙酰壳糖多糖；和

- 25 选自乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酸钙、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸钙、藻酸钙和乙酰乙酸铝的有机金属盐；且更优选的是一或多种选自如下的化合物：

乙磷铝，和

选自乳酸铝、乙酸铝、乙酸钙和乙酰基乙酸铝。

- 30 作为本发明第三成分的植物生长调节剂是例如：

马来酰肼或其盐(“其盐”的性质无具体的限定，只要它是通常农药中使用的盐，例如，钠盐、钾盐、二乙醇胺盐和胆碱盐，其中优选

的是钾盐或胆碱盐)。

烯效唑(uniconazole: (E)-(RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-1-戊烯-3-醇)、

5 调啉醇(flurprimidol: (RS)-2-甲基-1-咪唑-5-基-1-(4-三氟甲氧基苯基)丙-1-醇)、

抗倒胺(inabenfide: 4'-氯-2'-(α -羟基苄基)异烟酰苯胺)、

矮壮素(chlormequat chloride: 2-氯乙基三甲基氯化铵)、

调味酸(dikegulac: 2,3:4,6-二-O-异亚丙基- α -L-木-2-己酮呋喃糖酸)、

10 三环苯啉醇(ancymidol: α -环丙基-4-甲氧基- α -(咪唑-5-基)苯甲醇)、

脱落酸(abscisic acid)、

多效唑(paclobutrazol: (2RS,3RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊-3-醇)、

15 trinexapac-ethyl: 4-环丙基(羟基)亚甲基-3,5-二氧代环己烷羧酸乙酯、

调环酸钙盐(prohexadione-calcium: 3,5-二氧代-4-丙酰基环己烷羧酸钙)、

20 氯化胆碱(choline chlorid: 2-羟基乙基三甲基氯化铵)。它们均是已知的化合物。用作植物生长阻滞剂时,优选的是,马来酰肼或其盐、调啉醇、脱落酸、多效唑、trinexapac-ethyl 或调环酸钙盐,其中更优选的是马来酰肼或其盐。用作作物选择性除草剂时,优选的是烯效唑或抗倒胺。

25 作为本发明第三成分的杀真菌剂(麦角甾醇生物合成抑制剂)是例如:

三唑酮(triadimefon: 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丁-2-酮)、

氟菌唑(triflumizole: (E)-4-氯- α,α,α -三氟-N-(1-咪唑-1-基-2-丙氧基亚乙基)-邻甲苯胺)、

30 啉斑肟(pyriifenox: 2',4'-二氯-2-(3-吡啶基)苯乙酮 (EZ)-O-甲基肟)、

丙环唑(propiconazole: ($\pm$)-1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-

1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑), 和

- 2-(4-氟苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-三甲基硅烷基-2-丙醇(特开平 5-22060)。它们均是公知的。用作植物生长阻滞剂时, 优选的是三唑酮、氟菌唑或 2-(4-氟苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-三甲基硅烷基-2-丙醇, 而用于作物选择性除草剂时, 优选的是 2-(4-氟苯基)-1H-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-三甲基硅烷基-2-丙醇。

本发明的其它第三成分是:

- 伏草胺(Mefluidide: 5'-(1,1,1-三氟甲基磺酰氨基)乙酰-2',4'-二甲苯胺)、

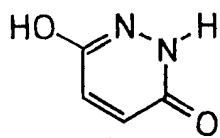
莠去津(atrazine: 6-氯-N-乙基-N'-(1-甲基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)、

吡草特(pyridate: O-(6-氯-3-苯基吡嗪-4-基)-S-辛基硫代碳酸酯)和

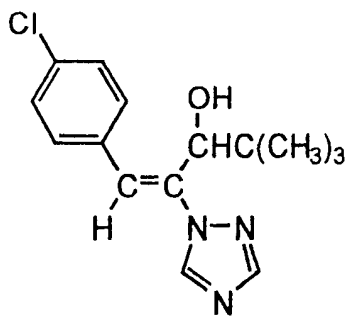
- 15 二氯吡啶酸(clopyralid: 3,6-二氯吡啶-2-羧酸)。它们均是公知的。当用作植物生长阻滞剂时, 优选的是伏草胺, 而当用作作物选择性除草剂时, 优选的是莠去津、吡草特或二氯吡啶酸, 其中最优选的是莠去津或吡草特。

本发明第三成分的结构式如下所示:

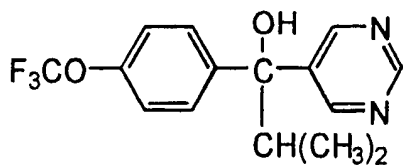
20



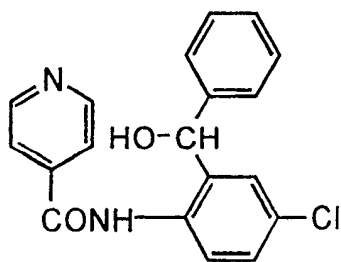
马来酰肼



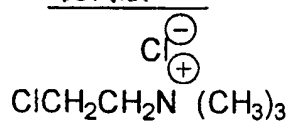
烯效唑



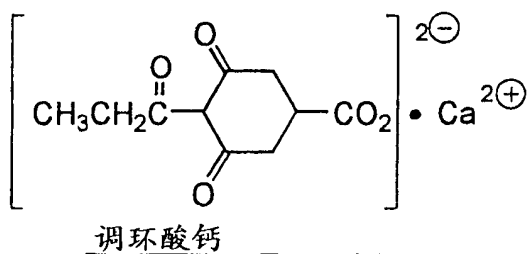
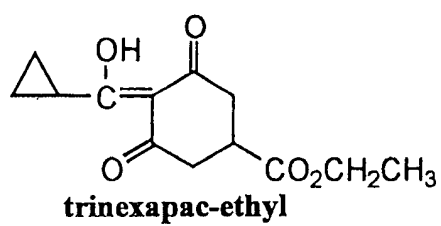
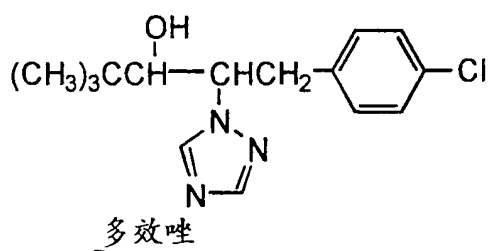
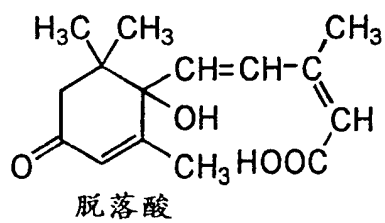
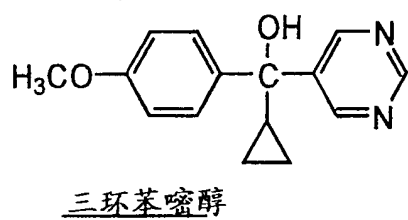
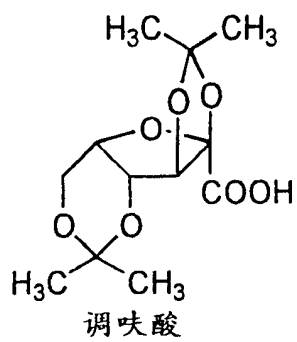
调密醇

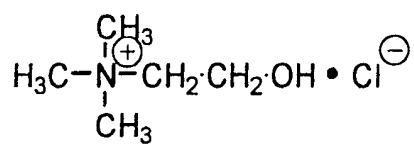
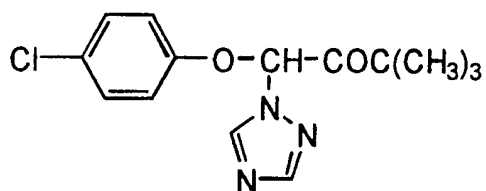
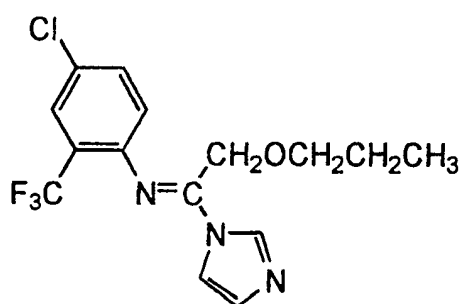
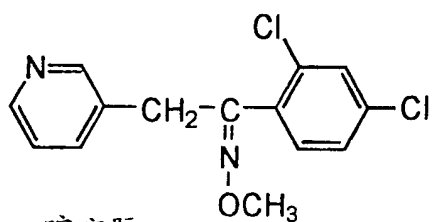
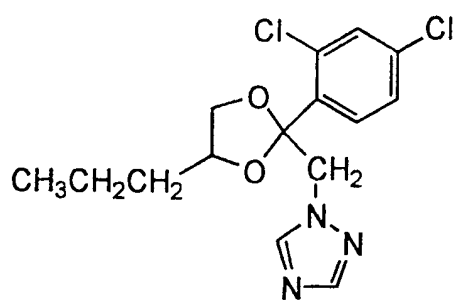
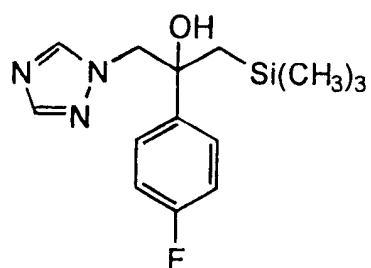


抗倒胺

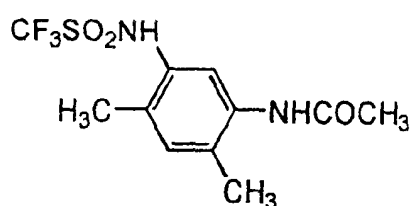


矮壮素



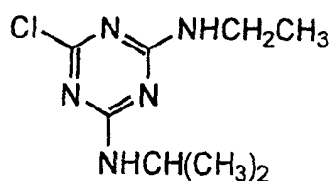
氯化胆碱三唑酮氟菌唑啉斑肟丙环唑特开平 5-22060

5



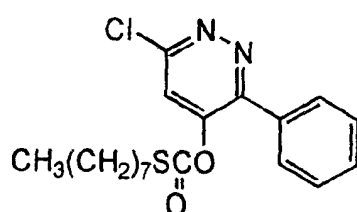
伏草胺

10



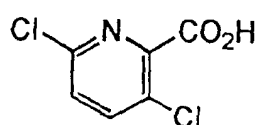
莠去津

15



吡草特

20



二氯吡啶酸

用于植物生长阻滞剂时, 本发明的第三成分优选的是一或多种选自植物生长调节剂、杀真菌剂(麦角甾醇抑制剂)和伏草胺的化合物, 其中:

更优选的是一或多种选自植物生长调节剂的化合物;

25

更优选的是一或多种选自马来酰肼和其盐、调啉醇、脱落酸、多效唑、trinexapac-ethyl 和调环酸钙盐的化合物, 其中最优选的是一或多一种选自马来酰肼或其盐的化合物。

用于作物选择性除草剂时, 本发明的第三成分优选的是一或多种选自莠去津、吡草特和二氯吡啶酸的化合物, 其中最优选的是一或多一种选自莠去津和吡草特的化合物。

30

一方面, 本发明提供

(1) 一种农药组合物, 它包含一种或多于一种的选自下述组 a 的

第一除草活性成分和一种或多于一种的选自组 b 的第二成分和任选的一种或多于一种的选自组 c 的第三成分;

所述的成分组 (a) 由如下组成:

N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐,

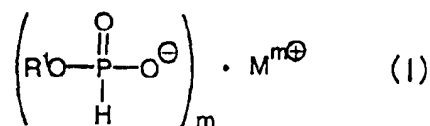
5 N, N-双(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐,

4-[羟基(甲基)氧膦基]-L-高丙氨酸酰-L-丙氨酸酰-L-丙氨酸或其盐, 和

4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐,

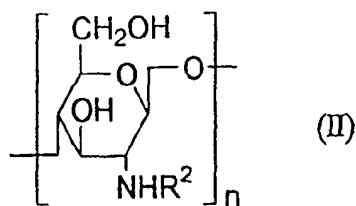
所述的成分 (b) 由如下组成:

10 下述通式 (I) 表示的亚磷酸衍生物



[其中, R^1 表示 C_1 -8 烷基(所述的烷基可以由 1 至 3 个卤素或 1 至 3 个 C_1 -3 烷氧基取代)、苯基或苄基; M 表示氢原子、铵基(所述的铵基可以由 1 至 4 个 C_1 -3 烷基取代)、钠原子、钾原子、锂原子、镁原子、钙原子、钡原子、锌原子、锰原子、铜原子、铁原子、镍原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数];

下述通式 (II) 表示的脱乙酰壳多糖衍生物:



20 [其中, n 代表 1 以上的整数, 且 R^2 表示氢原子、 C_1 -6 烷基或 C_1 -11 酰基。];

选自异丙基磷酸的镁盐、钡盐、铝盐、钙盐和铁盐的异丙基磷酸盐;

25 选自由乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、

藻酸、L-(+)-抗坏血酸和水杨酸组成的这组有机酸中一种的镁盐、钡盐、铝盐和钙盐{但是, 当第一除草活性成分中含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 则乙酸镁和乙酸钙除外}, 和选自乙醇镁和乙酰基乙酸铝的有机金属盐; 和

- 5 选自硝酸铝、次磷酸钙、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐; 和所述的成分组(c)由如下组成:

植物生长调节剂、杀菌剂(麦角甾醇生物合成抑制剂)、伏草胺、莠去津、哒草特和二氯吡啶酸。

本发明优选的是提供:

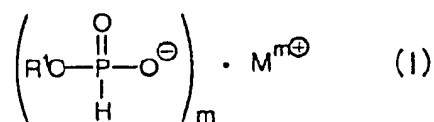
- 10 (2) 如(1)中所述的农药组合物, 其中第一除草活性成分是一或多种选自 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐和 4-[羟基(甲基)氧膦基]-DL-高丙氨酸或其盐的化合物,

(3) 如(1)中所述的农药组合物, 其中第一除草活性成分是 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐,

- 15 (4) 如(1)至(3)任一项记载的农药组合物, 其中第二成分选自一或多种选自下述成分组(b1)的化合物,

所述的成分组(b1)由如下组成:

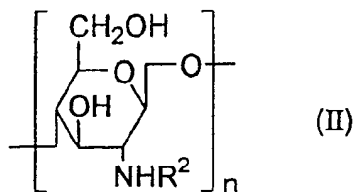
下述通式(I)表示的亚磷酸衍生物



20

[其中, R^1 表示 C_{1-4} 烷基, M 表示镁原子、钙原子、钡原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数];

下述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖



25

[其中, n 代表 1 以上的整数, 且 R^2 表示氢原子或乙酰基];

异丙基磷酸铝;

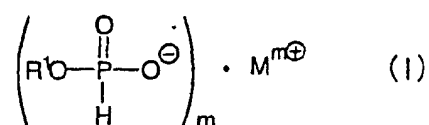
选自由乳酸、丙酸、甲酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸、
L-(+)-抗坏血酸和水杨酸组成的这组有机酸中一种的镁盐、铝盐和钙
5 盐 {但是, 当第一除草活性成分中含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐
时, 则乙酸镁和乙酸钙除外}, 和乙醇镁的有机金属盐; 和

选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐;

(5) 如 (1) 至 (3) 任一项记载的农药组合物, 其中第二成分是一或
多于一种选自下述成分组 (b2) 的化合物,

10 所述的组分 (b2) 由如下组成:

上述通式 (I) 表示的亚磷酸衍生物



[其中, R^1 表示乙基, M 表示铝原子, 且 m 代表 3];

15 脱乙酰壳糖多糖;

选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酰丙酸钙、
苯甲酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸钙、水杨酸钙和乙醇镁的有机金属盐;
和

选自硝酸铝、铵铝矾和硫酸铝钾的无机金属盐;

20 (6) 如 (1) 至 (3) 任一项记载的农药组合物, 其中第二成分是一或
多于一种选自如下所述成分组 (b3) 的化合物,

所述的组分 (b3) 由如下组成:

乙磷铝;

25 选自乳酸镁、乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、柠檬酸镁和柠檬酸钙的
有机金属盐;

选自铵铝矾和硫酸铝钾的无机盐;

(7) 如 (1) 至 (6) 任一项记载的农药组合物, 其中第三成分是一或
多于一种选自如下所述成分组 (c1) 的化合物,

所述的成分组 (c1) 由植物生长调节剂、杀真菌剂 (麦角甾醇抑制剂

和伏草胺组成,

(8) 如(1)至(6)任一项记载的农药组合物, 其中第三成分是一种或多种选自植物生长调节剂的化合物,

(9) 如(1)至(6)之任一中所述的农药组合物, 其中第三成分是一种或多种选自成分组(c2)的化合物,

所述的成分组(c2)由马来酰肼及其盐、调啉醇、脱落酸、多效唑、trinexapac-ethyl 和调环酸钙盐组成,

(10) 如(1)至(6)任一项记载的农药组合物, 其中第三成分是一种或多种选自下述成分组(c3)的化合物,

所述的成分组(c3)由马来酰肼及其盐组成,

(11) 一种植物生长阻滞剂, 它含有如(i)至(10)任一项记载的农药组合物,

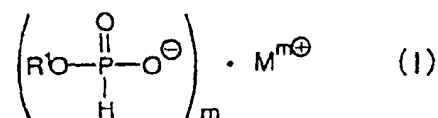
(12) 一种将如(1)至(10)任一项记载的农药组合物作为植物生长调节剂使用的方法,

(13) 如(1)中所述的农药组合物, 其中第一除草活性成分是一种或多种选自 4-[羟基(甲基)氧磷基]-DL-高丙氨酸或其盐的化合物,

(14) 如(1)至(13)任一项记载的农药组合物, 其中第二成分是一种或多种选自如下成分组(b4)的化合物,

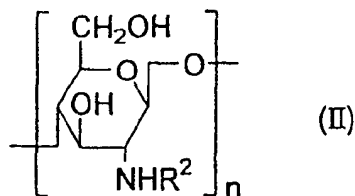
所述的成分组(b4)由如下组成:

下述通式(I)表示的亚磷酸衍生物



[其中, R^1 表示 C_{1-4} 烷基, M 表示镁原子、钙原子、钡原子、原子或铝原子, 且 m 代表与 M 的正价相等的整数];

下述通式(II)表示的脱乙酰壳多糖衍生物



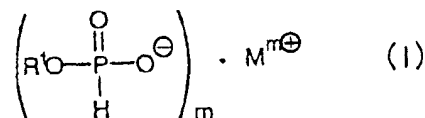
[其中, n 代表 1 以上的整数, 且 R^2 表示氢原子或乙酰基];

5 选自由乳酸、丙酸、乙酸、乙酰丙酸、苯甲酸、柠檬酸和藻酸组成的这组有机酸中一种的铝盐和钙盐{但是, 当第一除草活性成分中含有 N-(膦酰基甲基)甘氨酸或其盐时, 则乙酸镁和乙酸钙除外}, 和乙酰乙酸铝的有机金属盐;

(15) 如(1)至(13)任一项记载的农药组合物, 其中第二成分是一种或多种选自下述成分组(b5)的化合物,

10 所述的组分(b5)由如下组成:

上述通式(I)表示的亚磷酸衍生物



[其中, R^1 表示乙基, M 表示铝原子, 且 m 代表 3];

15 脱乙酰壳多糖;

选自乳酸铝、乳酸钙、丙酸钙、乙酸铝、乙酸钙、乙酰丙酸钙、苯甲酸钙、柠檬酸钙、藻酸钙和乙酰乙酸铝的有机金属盐;

(16) 如(1)至(13)中任一项记载的农药组合物, 其中第二成分是一种或多种选自下述成分组(b6)的化合物,

20 所述的成分组(b6)由如下组成:

乙磷铝;

选自乳酸铝、乙酸铝、乙酸钙和乙酰基乙酸铝的有机金属盐,

(17) 如(1)或(13)至(16)任一项记载的农药组合物, 其中第三成分是一种或多种选自下述成分组(c4)的化合物,

25 所述的成分组(c4)由如下组成:

莠去津、吡草特和二氯吡啶酸,

(18) 如(1)或(13)至(16)任一项记载的农药组合物, 其中第三成分是一种或多种选自成分组(c5)的化合物,

所述的成分组(c5)由莠去津和吡草特组成,

- 5 (19) 一种作物选择性除草剂, 含有如(1)或(13)至(18)任一项记载的农药组合物,

(20) 将如(1)或(13)至(18)任一项记载的农药组合物作为作物选择性除草剂使用的方法。

- 10 作为本发明第二成分的通式(I)表示的亚磷酸衍生物可以根据如特开昭 50-94137 号公报中记载的制备方法制备。

- 在本发明农药组合物中, 第二成分的量; 相对于 1 份重量的第一除草活性成分, 当第二成分是亚磷酸衍生物、异丙基磷酸盐、有机金属盐或无机金属盐时, 其通常的加入量是 0.001 至 100 份重量, 优选是 0.01 至 20 份重量, 更优选是 0.5 至 20 份重量, 当第二成分是脱乙酰壳多糖衍生物时, 其通常的加入量是 0.01 至 300 份重量, 优选的是 0.1 至 200 份重量, 更优选的是 1 至 100 份重量。

在本发明农药组合物中, 相对于 1 份重量的第一除草活性成分时, 第三成分通常的加入量是 0.1 至 500 份重量, 优选的是 1 至 50 份重量。

- 20 本发明农药组合物主要是喷雾到植物的茎叶部分。可以喷施各成分的原药, 也可以与载体, 必要时, 与其它辅助剂混合后, 并配制成农药组合物常规使用形式后喷施, 常规使用形式是, 例如有粉剂、粗粉剂、微粒剂、粒剂、可湿性粉剂、乳剂、液体制剂、水性悬浊剂、水可分散颗粒剂或油悬浊剂。

- 25 至于实施本发明方法的方式, 可以是将植物用其中上述成分之每一的预先混合好的预混物或用上述成分的施用现场桶混物同时处理, 也可以在作为本发明第一除草活性成分的非选择性亚磷酸除草剂喷施前或后, 用其它成分依次处理。

- 30 作为适合用于制备本发明农药组合物的固体载体, 有高岭石、叶蜡石、蒙脱石、硅镁石、叶蜡石、滑石、云母、浮石、蛭石、石膏、碳酸钙、硅藻土、碳酸钙镁、磷灰石、沸石、无水二氧化硅和水合硅酸钙等无机物; 如大豆粉、烟粉、核桃粉、面粉、木粉、淀粉和结晶

纤维素等植物有机物；合成或天然树脂如苯并呋喃树脂、石油树脂、醇酸树脂、酮树脂、酯胶、玢巴胶和玢玛胶；合成高分子如聚氯乙烯和聚亚烷基二醇；蜡如巴西棕榈蜡和蜂蜡，或尿素。

作为适合的液体载体，是链烷烃或环烷烃如煤油、矿物油、锭子油和
5 油和白油；芳烃如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯和甲基萘；氯代烃如四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、一氯苯和邻氯甲苯；醚类如二噁烷和四氢呋喃；酮类如丙酮、甲乙酮、二异丁酮、环己酮、乙酰苯酮和异佛尔酮；酯类如乙酸乙酯、乙酯戊酯、乙二醇乙酸酯、丙二酸二丁酯和琥珀酸二乙酯；醇类如甲醇、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇、
10 环己醇和苯甲醇；醚醇类如乙二醇乙基醚、乙二醇苯基醚、一缩二乙二醇乙基醚和一缩二乙二醇丁基醚；极性溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷；或水等。

作为乳化、分散、湿润、扩展、整合、崩解控制、有效成分稳定化、流动性改善或防锈等目的的表面活性剂，可以采用非离子、阴离子、阳离子和两性表面活性剂中的任一种，通常采用的是非离子或阴离子表面活性剂。作为适合的非离子表面活性剂，是例如有月桂醇、硬脂醇和油醇等高级醇与环氧乙烷的加聚作用产物；异辛基苯酚和壬基酚等烷基苯酚与环氧乙烷的加聚作用产物；丁基萘酚和辛基萘酚等
20 烷基萘酚与环氧乙烷的加聚作用产物；棕榈酸、硬脂酸和油酸等高级脂肪酸与环氧乙烷的加聚作用产物；这些非离子表面活性剂和磷酸的单酯、双酯和三酯的混合物或硫酸酯及其盐；十二烷基胺与硬脂酸酰胺等胺类与环氧乙烷的加聚作用产物；脱水山梨醇等多元醇的高级脂肪酸酯和这些酯与环氧乙烷和环氧丙烷的加聚作用产物。作为适合的阴离子表面活性剂，例如有月桂基硫酸钠和油醇硫酸酯胺盐等烷基硫酸酯盐；磺基琥珀酸二辛基酯钠盐、异丙基萘磺酸钠、亚甲基双萘磺酸钠盐、木素磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠等的芳香基磺酸。

为改善制剂的性能和提高生物活性，本发明农药组合物中也可以加入如酪蛋白、明胶、白蛋白、胶、藻酸钠、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯醇等高分子化合物或其它辅助剂。

30 考虑到制剂的类型与实际应用，根据其目的，可以单独或组合使用上面载体和各种辅助剂。

粉剂通常含有例如 1 至 25 份重量的有效成分化合物，余下部分包

含固体载体。

可湿性粉剂含有例如 25 至 90 份重量的有效成分化合物，余下的部分包含固体载体和分散湿润剂。如果需要，可以加入保护性胶体、触变剂、消泡剂等。

- 5 颗粒剂含有例如 1 至 35 份重量的有效成分化合物，余下的大部分是固体载体。有效成分化合物与固体载体均匀混合或均匀地粘合或吸附在固体载体上。颗粒剂具有大约 0.2 至 1.5mm 的颗粒大小。

乳剂含有例如 5 至 30 份重量的有效成分和 5 至 20 份重量的乳化剂。余下部分是液体载体。如果需要，可以加入防锈剂。

- 10 以各种类型制剂喷洒的本发明农药组合物，使第一除草活性成分的施用量为 0.1 至 10kg/ha，优选 0.3 至 5kg/ha，第二成分的施用量是 0.1 至 500kg/ha，优选 0.5 至 50kg/ha。当本发明农药组合物含有第三成分时，第三成分的施用量是 0.1 至 500kg/ha，优选 0.5 至 50kg/ha。

- 15 当本发明农药组合物作为作物选择性除草剂时，其使用时间无特定的限制。优选的是，在作物为玉米的情况下，在玉米高度为 20cm 或更高时使用本发明农药组合物，而当作物为棉花的情况下，在棉花高度是 5cm 或更高时使用此组合物。

- 下文将具体描述本发明农药组合物表现出作物选择性的条件。例如，
- 20 如在最佳温度下生长的玉米的高度为 15cm 或更高时，将包含作为第一除草活性成分的草铵膦铵盐，作为第二成分的乙磷铝或脱乙酰壳多糖，且第一除草活性成分与第二成分的比率为 1: 1 至 10 的组合物喷洒到杂草上，使第一成分的量 0.1 至 0.4 kg/ha，则组合物对玉米显示出选择活性，且可以防除阔叶杂草如刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和牵牛。当组合物还包含作为第三成分的莠去津或吡草特，且第一
- 25 除草成分与此第三成分的比率为 1: 5 至 20 时，还可以防除禾本科杂草如早熟禾、阿拉伯高粱、多花黑麦草和稗草。此外，例如，当在最佳温度下生长的棉花的高度为 5cm 或更高时，将包含作为第一除草活性成分的草甘膦异丙胺盐，作为第二成分的乙磷铝，且第一除草活
- 30 成分与第二成分的比率为 1:1.5~5，或作为第二成分的脱乙酰壳多糖，且第一成分与第二成分的比率为 1: 5 至 20 的组合物喷洒到杂草上，使第一成分的量 0.3 至 1kg/ha，则此组合物对玉米显示出选择活性，

且可以防除禾本科杂草如狗尾草、稗草和阿拉伯高粱和阔叶杂草如田白芥。

[实施本发明的最佳方式]

本发明将在下文中用实施例和试验例作更详细的说明，但本发明的范围不限于此。

(实施例 1)

可湿性粉剂

将 2 份重量的乙磷铝、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、86 份重量的粘土、3 份重量的白炭黑(white carbon)、5 份重量的木素磺酸钠和 3 份重量的烷基萘磺酸钠混合并研磨，获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例 2)

可湿性粉剂

将 2 份重量的乙磷铝、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、3 份重量的马来酰肼胆碱盐、83 份重量的粘土、3 份重量的白炭黑、5 份重量的木素磺酸钠和 3 份重量的烷基萘磺酸钠混合并研磨，获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例 3)

液剂

将 3 份重量的乙磷铝、1 份重量的草铵膦铵盐和 96 份重量的水混合，获得液剂。

(实施例 4)

液剂

将 2 份重量的乙磷铝、1 份重量的草甘膦异丙基铵盐、3 份重量的马来酰肼胆碱盐和 94 份重量的水混合，获得液剂。

(实施例 5)

液剂

将 2 份重量的丙酸钙、1 份重量的草甘膦异丙胺盐和 97 份重量的水混合，获得液剂。

(实施例 6)

液剂

将 6 份重量的丙酸钙、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、6 份重量的马来酰肼和 87 份重量的水混合，获得液剂。

(实施例 7)

颗粒剂

- 将 2 份重量的乙磷铝、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、30 份重量的膨润土、2 份重量的十二烷基苯磺酸钠和 3 份重量木素磺酸钠混合，
5 再加入 62 份水，将所得的混合物在捏合机中捏合，将捏合的湿块在造粒机中造粒，之后干燥，获得颗粒剂。

(实施例 8)

可湿性粉剂

- 将 20 份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖，Wako 公司产品)、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、68 份重量的粘土、3 份重量的白炭黑、5 份重量的木素磺酸钠和 3 份重量的烷基萘磺酸钠混合并研磨，
10 获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例 9)

液剂

- 15 将 20 份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖，Wako 公司产品)、1 份重量的草甘膦异丙胺盐和 79 份重量的水混合，获得液剂。

(实施例 10)

颗粒剂

- 将 20 份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖，Wako 公司产品)、1 份重量的草甘膦异丙胺盐、30 份重量的膨润土、2 份重量的十二烷基苯磺酸钠和 3 份重量木素磺酸钠混合，再加入 44 份水，将所得的混合物在捏合机中捏合，将捏合的湿块在造粒机中造粒，然后干燥，
20 获得颗粒剂。

(实施例 11)

- 25 可湿性粉剂

将 10 份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖，Wako 公司产品)、1 份重量的草铵膦铵盐、78 份重量的粘土、3 份重量的白炭黑、5 份重量的木素磺酸钠和 3 份重量的烷基萘磺酸钠混合并粉碎，获得
均匀的湿性粉剂。

- 30 (实施例 12)

液剂

将 10 份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖，Wako 公司产

品)、1份重量的草铵膦铵盐和89份重量的水混合,获得液剂。

(实施例13)

颗粒剂

5 将10份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖,Wako公司产品)、1份重量的双丙氨酰膦钠盐、30份重量的膨润土、2份重量的十二烷基苯磺酸钠和3份重量木素磺酸钠混合,再加入54份水,将所得的混合物在捏合机中捏合,将捏合的湿块在造粒机中造粒,然后干燥,获得颗粒剂。

(实施例14)

10 液剂

将6份重量的乳酸钙、1份重量的草铵膦铵盐和93份重量的水混合,获得液剂。

(实施例15)

可湿性粉剂

15 将6份重量的乙磷铝、1份重量的草铵膦铵盐、84份重量的粘土、3份重量的白炭黑、5份重量的木素磺酸钠和3份重量的烷基萘磺酸钠混合并研磨,获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例16)

可湿性粉剂

20 将10份重量的乙磷铝、1份重量的草铵膦铵盐、5份重量的莠去津、73份重量的粘土、3份重量的白炭黑、5份重量的木素磺酸钠和3份重量的烷基萘磺酸钠混合并研磨,获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例17)

可湿性粉剂

25 将10份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖,Wako公司产品)、1份重量的草铵膦铵盐、5份重量的莠去津、73份重量的粘土、3份重量的白炭黑、5份重量的木素磺酸钠和3份重量的烷基萘磺酸钠混合并粉碎,获得均匀的可湿性粉剂。

(实施例18)

30 可湿性粉剂

将1份重量的脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖,Wako公司产品)、1份重量的草铵膦铵盐、10份重量的莠去津、77份重量的粘土、

3 份重量的白炭黑、5 份重量的木素磺酸钠和 3 份重量的烷基萘磺酸钠混合并粉碎，获得均匀的可湿性粉剂。

(试验例 1)

草甘膦+金属盐的植物生长阻滞效果

- 5 在装有 Kureha 园艺栽培土的 $5 \times 150\text{cm}^3$ 塑料盆中，播种稗草、狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、早熟禾和田白芥，并在温室中生长 14 天后，分别根据实施例 1 或实施例 5，制备下述掺入金属盐的可湿性粉剂或液剂，接着用水稀释，由此制备出喷雾溶液，将其喷雾溶液喷雾洒到植物上。制备时，对喷雾溶液均进行调节，使金属盐的离子当量(=金属离子在喷雾液中的摩尔浓度 $\times$ 金属正价)为 8.4 或 16.8mM (在钡盐的情况下为 1.2 或 2.4mM)，且草甘膦异丙胺盐的浓度为 1000 ppm，喷雾量设定在 1000 升/公顷。作为对照，使用含有不含金属盐的草甘膦异丙胺盐单剂以及作为金属盐的硫酸铝或碳酸钙的组合物进行实验。喷雾 14 天后，观察植物枯死的程度与存活植物的高度，以测定喷雾溶液的植物生长阻滞效果。结果如表 2 所示。植物生长阻滞效果通过数字与字母来表示，各数字与字母具有表 1 中所示的高度抑制率。表 2 中，b、f、J、I、a 和 w 分别代表稗草、狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、早熟禾和田白芥，而-代表未进行试验。

[表 1]

植物生长阻滞效果	植物高度抑制率 (%)
D	100 (完全死亡)
5	90-99
4	70-89
3	50-69
2	30-49
1	10-29
0	0-9

[表 2]

1000ppm 草甘膦 + 金属盐的植物生长阻滞效果

与草甘膦混合的金属盐 (金属离子的浓度: ppm)		离子当量 (mM)	植物生长阻滞效果					
			b	f	J	I	a	w
无 (草甘膦单剂)			D	D	D	D	D	D
硝酸铝	(76)	8.4	2	3	2	3	2	2
	(152)	16.8	3	3	2	3	2	3
铵铝矾	(76)	8.4	4	4	4	4	3	3
	(152)	16.8	2	3	3	3	2	2
乙酸铝	(152)	16.8	3	4	4	4	3	5
乳酸铝	(152)	16.8	2	4	3	3	2	4
甲酸钙	(337)	16.8	3	5	2	2	2	4
柠檬酸钙	(337)	16.8	5	5	4	5	4	5
次膦酸钙	(337)	16.8	5	5	3	4	3	4
乳酸钙	(337)	16.8	5	5	4	4	3	4
丙酸钙	(168)	8.4	3	4	4	4	3	4
	(337)	16.8	3	4	4	3	3	4
水杨酸钙	(168)	8.4	4	5	3	4	4	5
	(337)	16.8	4	5	4	4	4	4
乙磷铝	(76)	8.4	4	4	4	4	4	4
	(152)	16.8	4	3	3	3	3	3

5	磷酸单异丙基酯铝盐	(76)	8.4	4	4	4	4	2	4
		(152)	16.8	4	4	4	4	2	4
		(82)	1.2	4	4	4	4	4	4
		(164)	2.4	4	4	4	3	3	4
10	硫酸铝 (对照)	(76)	8.4	D	D	D	D	D	D
		(152)	16.8	D	5	D	4	D	D
		(168)	8.4	D	D	D	D	D	D
		(337)	16.8	D	D	D	D	4	D

(试验例 2)

15 草甘膦+金属盐的植物生长阻滞效果(植物生长阻滞适用浓度范围的试验)

在装有 Kuraha 园艺栽培土的 4 x 4 x 4cm³ 塑料盆中，播种稗草 (Barnyardgrass) 的种子，并在温室中生长 7 至 10 天。分别根据实施例 1 或实施例 5 制备下述掺入金属盐的可湿性粉剂或液剂，接着用水稀释，由此制备出喷雾溶液，将此喷雾溶液喷雾洒到植物上。对喷雾溶液均进行调节，使草甘膦异丙胺盐的喷雾药量为 62.5、125、250、500、1000、2000 或 3000g ai/ha，并使金属盐的离子当量(=金属离子在喷雾液中的摩尔浓度 x 金属正价)为 4.2、8.4 或 16.8mM。喷雾量设定在 1ml/盆。作为对照，使用含有草甘膦异丙胺盐单剂、草甘膦铝盐(根据特开昭 59-101500 号公报中记载的制备方法制备的草甘膦/铝=4/1[摩尔比])以及作为金属盐的硫酸铝、硫酸钙、乙酸钙、氯化镁、硝酸镁或硫酸镁的组合物进行实验。喷雾 7 至 10 天后，测定枯死的程度与存活植物的高度，由这些测定值，用下述标准，计算出“表现出有效植物生长阻滞作用的混合物中的草甘膦的药量”，并由下述公式 1 和公式 2，求算出“表现出有效植物生长阻滞效果的混合物中的草甘膦的药量范围”和“混合物中的草甘膦的有效药量范围与草甘膦单剂的有效药量范围之比”。结果示于表 3 中。

标准 1: “表现出有效植物生长阻滞作用的混合物中的草甘膦的

药量”是指满足下列二项条件的草甘膦的药量:

(1) 植物生长高度: 与未处理区相比, 植物生长高度被抑制至少70%, 和

(2) 枯死程度: 供试植物的枯死比率为10%或更低。

5 公式 1: “表现出植物生长阻滞效果的混合物中的草甘膦的药量范围” = “表现出有效抑制作用的混合物中的草甘膦的药量上限” / “表现出有效抑制作用的混合物中的草甘膦的药量下限”。

10 公式 2: “混合物中的草甘膦的有效药量范围与草甘膦单剂的有效药量范围之比” = “表现出有效植物生长阻滞效果的混合物中的草甘膦的药量范围” / “表现出有效植物生长阻滞效果的草甘膦单剂的药量范围”。

[表 3]

与草甘膦混合的金属盐 (金属离子的浓度: ppm)		离子当量 (mM)	混合物中草甘膦的有效范围 与草甘膦单剂的有效范围的 比率
乙磷铝	(76)	8.4	2.8
	(152)	16.8	2.9
硝酸铝	(76)	8.4	5.4
	(152)	16.8	5.2
丙酸钙	(168)	8.4	2.0
柠檬酸钙	(168)	8.4	6.8
乳酸钙	(337)	16.8	3.0
次膦酸钙	(84)	4.2	2.1
	(169)	8.4	2.4
	(338)	16.8	2.0
乳酸镁	(51)	4.2	2.5
	(102)	8.4	4.1
	(204)	16.8	4.2
乙醇镁	(51)	4.2	2.7
	(102)	8.4	2.4
	(204)	16.8	4.2
柠檬酸镁	(51)	4.2	4.2
	(102)	8.4	2.2
	(204)	16.8	2.8
硫酸铝	(76)	8.4	1.4
(对照)	(152)	16.8	1.1

5	硫酸钙	(84)	4.2	0.9
	(对照)	(169)	8.4	1.1
		(337)	16.8	1.0
	乙酸钙(对照)	(168)	8.4	0.9
	氯化镁	(51)	4.2	1.0
	(对照)	(102)	8.4	1.6
	硝酸镁(对照)	(51)	4.2	1.7
		(102)	8.4	1.2
	硫酸镁(对照)	(51)	4.2	1.1
		(102)	8.4	1.0
10	单独的草甘膦铝盐			1.1
15	(对照)			

(试验例 3)

草甘膦+金属盐的植物生长阻滞效果(植物生长阻滞施用剂量范围的试验)

在装有 Kureha 园艺栽培土的 $5 \times 150\text{cm}^3$ 塑料盆中, 播种狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、早熟禾和稗草, 并在温室中生长 10 天。根据实施例 5 制备下述掺入金属盐的液剂, 并喷雾到植物上。制备时, 对喷雾溶液均进行调节, 使草甘膦异丙胺盐的喷雾药量为 62.5、125、250、500、1000、2000 或 3000g ai/ha, 并使金属盐的离子当量(=金属离子在喷雾液中的摩尔溶剂量 $\times$ 金属正价)为 4.2、8.4 或 16.8mM。喷雾量设定在 1000 升/公顷。作为对照, 使用无金属盐的草甘膦异丙胺盐单剂、草甘膦铝盐(根据特开昭 59-101500 号公报中记载的制备方法制备的草甘膦/铝=4/1[摩尔比])以及含有作为金属盐的氯化镁、硝酸镁、硝酸钙或氯化钙的组合物进行实验。喷雾 8 天后, 测定枯死的程度与存活植物的高度, 以确定植物生长阻滞效果。当植物仍活着未枯死但与未处理区相比植物生长高度抑制了 50-99%时, 其植物生长阻滞效果定为优异, 由 0 表示, 其它情况由 X 表示。结果示于表 4 中。

[表 4]

与草甘膦混合 的金属盐	金属离子 浓度 (ppm)	离子当量 (mM)	植物生长抑制效果 草甘膦的药量 (g/ha)						
			62.5	125	250	500	1000	2000	3000
无(草甘膦单剂)			X	X	O	O	X	X	X
柠檬酸钙	168	8.4	X	X	X	O	O	X	X
	337	16.8	X	O	O	O	O	X	X
柠檬酸镁	102	8.4	X	X	O	O	X	X	X
	204	16.8	X	O	O	O	O	X	X
丙酸钙	168	8.4	X	X	X	O	O	X	X
	337	16.8	X	X	X	O	O	O	O
硝酸铝	152	16.8	X	X	X	O	O	O	X
氯化镁 (对照)	102	8.4	X	X	X	O	X	X	X
	204	16.8	X	X	X	O	X	X	X
硝酸镁 (对照)	102	8.4	X	X	X	X	X	X	X
	204	16.8	X	X	X	X	O	X	X
硝酸钙 (对照)	168	8.4	X	X	X	X	O	X	X
	336	16.8	X	X	X	X	O	X	X

5	氯化钙	168	8.4	X	X	X	X	X	X	X
	(对照)	337	16.8	X	X	X	O	O	X	X
	草甘膦铝盐单剂			X	X	X	X	O	O	X
	(对照)									

10

(试验例 4)

草甘膦+乙磷铝的植物生长阻滞效果

在装有栽培土的塑料盆中播种早熟禾、多花黑麦草、阿拉伯高粱、刺黄花稔、田白芥、绒毛草和牵牛，并在温室中生长 10 天。将根据实施例 4 获得的液剂桶混，并喷雾到植物的芽上。对喷雾液进行调节，使乙磷铝的浓度为 2000ppm，草甘膦异丙胺盐的浓度为 1000ppm 且马来酰肼胆碱盐的浓度为 3000ppm，并它们将植物充分喷湿。14 和 21 天后，测定杂草的高度。结果示于表 5 中。Gly、F 和 M 分别指草甘膦异丙胺盐、乙磷铝和马来酰肼胆碱盐，药剂的效力用喷雾后 14 和 21 天后的杂草平均高度来表示。在表中，杂草高度为 0cm 表示枯死。

[表 5]

25	有效成分 (ppm)	杂草平均高度 (cm)	
		14天后	21天后
	Gly (1000) + F (2000)	7	17

30

5	Gly (1000) + F (2000) + M (3000)	5	7
	Gly (1000)	0	0
	M (3000)	9	20
	未处理	14	24

10 在日本的稻田田埂上,当杂草生长到至少大约 20cm 时,由于它们妨碍作业,因此将之割去。另一方面,又不需要用除草剂等将之完全杀死,因此这样会造成稻田田埂崩塌。此外,杂草防除需要从大约四月持续到十月大约 6 个月的时间。

15 正如表 5 所示,草甘膦异丙胺盐单独使用时完全杀死杂草,不表现出植物生长阻滞效果,但其与乙磷铝的混合物抑制杂草生长而不杀死之。此植物生长阻滞效果通过将马来酰肼胆碱盐掺入上述混合物中而保持更长的时间。

20 由于含有马来酰肼胆碱盐的组合物表现出植物生长阻滞效果且甚至不杀死植物的根,因而稻田田埂不会因崩塌而破坏。此外,掺入之延长植物生长阻滞时间,因而节省劳力。从经济角度来看,需要这种组合物。

(试验例 5)

草甘膦+乙磷铝或丙酸钙的植物生长阻滞效果

25 在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中,播种禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和美洲豚草),并在温室中生长 14 天。分别根据实施例 1 或实施例 6 制备可湿性粉剂或液剂,接着用水稀释,由此制备出喷雾溶液。将此喷雾溶液喷雾洒到植物茎叶上。制备时,对喷雾溶液均进行调节,使草甘膦异丙胺盐的量为 0.125、0.25、0.5、1 和 2kg/ha;乙磷铝的量为 2 和 4kg/ha;马来酰肼的量为 1.5 和 3kg/ha;和丙酸钙的量为 1.5 和 3kg/ha。喷雾量设定在 1000 升/公顷。喷雾 21 天后,30 观察植物枯死的程度与存活植物的高度,以测定喷雾溶液的植物生长阻滞效果。结果示于表 7 中。植物生长阻滞效果通过数字与字母来表

示, 各数字与字母具有表 6 中所示的高度抑制率。表中, Gly、F、MH、P、f、J、I、b、p、v、w 和 r 分别代表草甘膦异丙胺盐、乙磷铝、马来酰肼、丙酸钙、狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、稗草、刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和美洲豚草。

5

[表 6]

	植物生长阻滞效果	植物高度抑制率
		(%)
	D	100 (完全死亡)
10	9	90-99
	8	80-89
	7	70-79
	6	60-69
15	5	50-59
	4	40-49
	3	30-39
	2	20-29
20	1	10-19
	0	0-9

[表 7]

有效成分 (kg ai/ha)	植物生长阻滞效果								平均	枯死的 杂草种 数
	禾本科杂草				阔叶杂草					
	f	J	I	b	p	v	c	w		
Gly(0.125)	5	4	3	5	0	0	2	0	2	0
Gly(0.25)	6	6	5	5	3	2	5	5	5	0
Gly(0.5)	D	D	8	8	7	7	8	D	8	3
Gly(1)	D	D	D	D	8	8	8	D	8	5
Gly(2)	D	D	D	D	D	D	D	D	D	8
Gly(1)+F(2)	8	3	4	4	4	3	4	5	4	0
Gly(2)+F(4)	9	8	2	4	7	4	4	5	5	0
Gly(1)+F(2)+MH(1.5)	9	7	7	6	7	8	9	7	7	0
Gly(2)+F(4)+MH(3)	9	9	7	8	7	8	9	7	8	0

5	F(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	F(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Gly(1) +MH(1.5)	D	D	D	D	D	D	D	D	8
	Gly(2) +MH(3)	D	D	D	D	D	D	D	D	8
	F(2)+MH(1.5)	0	0	2	0	4	3	5	1	2
10	F(4)+MH(3)	0	0	4	0	6	5	6	3	3
	MH(1.5)	3	2	3	0	6	2	6	4	3
	MH(3)	4	3	5	0	6	5	6	3	4
15	Gly+(0.25)+P(1.5)	7	4	5	4	2	2	5	5	4
	Gly(0.5) +P(3)	8	5	7	4	5	2	6	5	5
	Gly(0.25)+P(1.5)	9	6	7	5	7	6	6	6	7
	+MH(1.5)									
20	Gly(0.5)+P(3)+MH(3)	6	5	7	5	5	5	6	5	6
	P(1.5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P(3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Gly(0.25) + MH(1.5)	5	6	4	4	4	1	5	4	4
	Gly(0.5) + MH(3)	D	9	9	D	8	8	D	D	9
	P(1.5) + MH(1.5)	2	2	2	0	6	2	5	4	3
25	P(3) + MH(3)	4	3	4	0	6	4	5	3	4

(试验例 6)

30 草甘膦+脱乙酰壳多糖的植物生长阻滞效果

在装有栽培土的塑料盆中播种早熟禾和多花黑麦草，并在温室中生长 10 天。将根据实施例 9 获得的液剂桶混，并喷雾到植物的芽上。

对喷雾液进行调节,使脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖,Wako 公司产品)的浓度为 10,000ppm、20,000ppm 或 40,000ppm,而草甘膦异丙胺盐的浓度为 1,000ppm。用喷雾溶液将植物充分喷湿。14 和 21 天后,测定杂草的高度。结果示于表 8 中。

- 5 在此表中, Gly 和 C 分别指草甘膦异丙胺盐和脱乙酰壳多糖, 药剂的效力用喷雾后 14 和 21 天后的杂草高度(cm)来表示。

[表 8]

有效成分	14天后		21天后	
	早熟禾	多花黑麦草	早熟禾	多花黑麦草
10 Gly 1000 ppm + C 10000 ppm	3	10	10	19
15 Gly 1000 ppm + C 20000 ppm	2	10	6	16
Gly 1000 ppm + C 40000 ppm	3	10	6	17
20 Gly 1000 ppm	0	0	0	0
未处理小区	7	31	11	38

上述试验例 6 的结果表明,脱乙酰壳多糖和草甘膦的混合物抑制杂草生长而不杀死之。

(试验例 7)

- 25 草甘膦+脱乙酰壳多糖的植物生长阻滞效果

在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中播种早熟禾和多花黑麦草,并在温室中生长 10 天。将根据实施例 9 获得的液剂桶混,并喷雾到植物的茎叶上。对喷雾液进行调节,使脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖,Wako 公司产品)的浓度为 2500、5000、10000、20000 或 40000ppm,而草甘膦异丙胺盐的浓度为 250、500 或 1000ppm。喷
30 雾体积设定在 1000 升/公顷。14 和 20 天后,测定杂草的高度。结果示于表 9 中。Gly 和 C 分别指草甘膦异丙胺盐和脱乙酰壳多糖, 药剂

的效力用喷雾后 14 和 20 天后的杂草高度(cm)来表示。

[表 9]

有效成分 (浓度, ppm)	植物生长抑制效果(杂草高度, cm)			
	14天后		20天后	
	早熟禾	多花黑麦草	早熟禾	多花黑麦草
Gly(250) +C(2500)	4	10	7	14
Gly(250) +C(5000)	4	10	8	12
Gly(250) +C(10000)	4	10	6	12
Gly(500) +C(5000)	4	9	6	10
Gly(500) +C(10000)	4	9	5	10
Gly(500) +C(20000)	4	9	5	10
Gly(1000)+C(10000)	3	8	6	10
Gly(1000)+C(20000)	3	8	5	10
Gly(1000)+C(40000)	3	8	5	9
Gly(250)	4	10	8	14
Gly(500)	4	7	7	9
Gly(1000)	0	0	0	0
C(2500)	8	25	11	28
C(5000)	8	25	11	28
C(10000)	8	25	11	28
C(20000)	8	25	11	28
C(40000)	8	25	11	28
未处理小区	8	25	11	28

(试验例 8)

草甘膦或草铵膦+乙磷铝的作物选择性除草效果

在装有栽培土的塑料盆(5 x 150cm³)中播种玉米、大豆、棉花、禾本科杂草(早熟禾、多花黑麦草、阿拉伯高粱和稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶和牵牛),并在温室中生长 14 天。将根据实施例 3 获得的液剂喷雾到植物的茎叶上。对喷雾液进行调节,使草甘膦异丙胺盐的浓度为 500 或 1000ppm,草铵膦铵盐的浓度为 150 或 300ppm,且乙磷铝的浓度为 1000、2000 或 3000ppm。用喷雾溶液将植物充分喷湿。14 天后,观察并测定药物的作用。结果示于表 10 中。在此表中, Gly、Glu 和 F 分别指草甘膦异丙胺盐、草铵膦铵盐和乙磷铝。药剂的效力分成等级 0 至 10,其中 0 指无效力,而 10 指完全杀死。药剂对作物的药害定为-至+++四级,其中-指无药害,+++指严重药害。D 指观察到杂草枯死。

[表 10]

有效成分 (ppm)	禾本科杂草	阔叶杂草	玉米	大豆	棉花
Gly(1000)+F(1000)	7D	5D	++	+	+
Gly(1000)+F(2000)	5	5	+	-	-
Gly(1000)+F(3000)	4	4	-	-	-
Glu(300) +F(1000)	5D	9D	+	++	++
Gly(1000)	9D	8D	+++	+++	+++
Gly(500)	7D	5D	+++	+++	+++
Glu(300)	9D	10D	+++	+++	+++
Glu(150)	6D	9D	+++	+++	+++

如表 10 中所示,草甘膦异丙胺盐的单剂或草铵膦铵盐单剂具有高的除草效果,但根本未观察到作物选择性。

当草甘膦异丙胺盐或草铵膦铵盐与乙磷铝混合时,与单剂相比,

除草活性略有降低，但显著降低了使用草甘膦时对大豆和棉花和使用草铵膦铵盐时对玉米造成的药害。简而言之，通过混合使除草剂在作物与杂草间有了选择性。当除草效果相等时，本发明组合物与草甘膦异丙铵盐或草铵膦铵盐单剂间在药剂对作物的药害上存在显著的差异。

(试验例 9)

草铵膦+金属盐的作物选择性除草效果

在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中播种玉米、小麦、稻、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和牵牛)，并在温室中生长 14 天。根据实施例 14 或 15 制备出可湿性粉剂或液剂，接着用水稀释，由此制备出喷雾溶液。植物的茎叶用喷雾溶液进行喷雾。制备时，对喷雾溶液进行调节，使草铵膦铵的浓度为 50、100、150 及 200ppm，且由每一种金属盐(乙磷铝、乙磷铁、乙酸钙、乙酰丙酸钙或苯甲酸钙)来源的铝、铁或钙的离子浓度为 40、80 及 160ppm。喷雾体积设定在 1000 升/公顷。喷雾 14 天后，观察并测定除草效果以及药剂对作物的药害。结果示于表 11 中。除草效果用数字表示，而药剂对作物的药害程度用符号表示。在此表中，除草效果分成 0 至 5 共 6 个等级，其中 0 指杂草生长抑制率低于 10%，而 5 指杂草生长抑制率大于 90%或更高。药剂对作物的药害程度定为-至+++四级，其中-指无药害，+++指严重药害。在表中，Glu、禾本科、阔叶、c、w 和 r 分别指草铵膦铵盐、禾本科杂草的平均值、阔叶杂草的平均值、玉米、小麦和稻。

[表 11]

	有效成分 (浓度, ppm)	除草效果		药害程度		
		禾本科	阔叶	c	w	r
5	Glu(50)	1	3	-	-	-
	Glu(100)	2	4	+	+	+
	Glu(150)	3	5	++	+++	+++
	Glu(200)	4	5	+++	+++	+++
10	Glu(150)+ 乙磷铝 (40)	2	5	-	-	-
	Glu(150)+ 乙磷铝 (80)	1	5	-	-	-
	Glu(150)+ 乙磷铁 (40)	3	4	-	-	+
	Glu(150)+ 乙磷铁 (80)	3	4	-	-	+
	Glu(150)+ 乙酸钙 (80)	3	5	-	+	+
15	Glu(150)+ 乙酸钙 (160)	3	5	-	+	+
	Glu(150)+ 乙酰丙酸钙 (80)	2	4	-	-	+
	Glu(150)+ 乙酰丙酸钙 (160)	3	4	-	-	+
	Glu(150)+ 苯甲酸钙 (80)	2	4	-	-	+
20	Glu(150)+ 苯甲酸钙 (160)	2	4	-	-	+

(试验例 10)

草甘膦+亚磷酸衍生物的作物选择性除草效果

在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中播种大豆、棉花、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和牵牛),并在温室中生长 14 天。根据实施例 1 制备出可湿性粉剂,接着用水稀释,由此制备出喷雾溶液。植物的茎叶用喷雾溶液进行喷雾。制备时,对喷雾溶液进行调节,使草甘膦异丙胺盐的浓度为 250、500 或 1000ppm,且由亚磷酸衍生物的铝或铁的离子浓度为 80 或 160ppm。喷雾 14 天后,观察并测定除草效果以及药剂对作物的药害。结果示于表 12 中。除草效果用数字表示,而药剂对作物的药害程度用符号表示。在此表中,除草效果分成 0 至 5

共 6 个等级, 其中 0 指杂草生长抑制率低于 10%, 而 5 指杂草生长抑制率大于 90%或更高。药剂对作物的药害程度定为-至+++四级, 其中-指无药害, +++指严重药害。在表中, Gly、禾本科和阔叶分别指草甘膦异丙胺盐、禾本科杂草的平均值、阔叶杂草的平均值。

5

[表 12]

有效成分 (浓度, ppm)	除草效果		药害程度	
	禾本科	阔叶	大豆	玉米
Gly (250)	3	3	++	+
Gly (500)	4	4	+++	++
Gly (1000)	5	5	+++	+++
Gly (1000)	4	3	+	+
+ 乙磷铝 (80)				
Gly (1000)	3	3	-	-
+ 乙磷铝 (160)				
Gly (1000)	3	3	+	-
+ 乙磷铁 (160)				

20

(试验例 11)

草铵膦+乙磷铝+莠去津的玉米选择性除草效果

在装有 Kureha 园艺栽培土的 $5 \times 150\text{cm}^3$ 塑料盆中播种玉米、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、多花黑麦草、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和牵牛), 并在温室中生长 14 天。根据实施例 16 制备出可湿性粉剂, 接着用水稀释, 由此制备出喷雾溶液。植物的茎叶用喷雾溶液进行喷雾。制备时, 对喷雾溶液进行调节, 使草铵膦铵盐的浓度为 100 或 200ppm, 且乙磷铝盐的浓度为 1000 或 2000 ppm, 莠去津的浓度为 500、1000 或 2000ppm。喷雾量设定在 1000 升/公顷。喷雾 14 天后, 观察并测定除草效果以及药剂对玉米的药害。结果示于表 13 中。除草效果用数字表示, 而药剂对作物的药害程度用符号表

25

30

示。在此表中，除草效果分成 0 至 5 共 6 个等级，其中 0 指杂草生长抑制率低于 10%，而 5 指杂草生长抑制率大于 90%或更高。药剂对玉米的药害程度定为-至+++四级，其中-指无药害，+++指严重药害。在表中，Glu、F、A、禾本科和阔叶分别指草铵膦铵盐、乙磷铝、莠去津、禾本科杂草的平均值和阔叶杂草的平均值。

[表 13]

	有效成分 (浓度 , ppm)	除草效果		药害程度
		禾本科	阔叶	玉米
10	Glu (100) + A (500) + F (1000)	3	5	-
	Glu (200) + A (1000) + F (2000)	4	5	-
	Glu (100) + A (1000) + F (1000)	4	5	-
15	Glu (200) + A (2000) + F (2000)	5	5	-
	Glu (100)	2	3	-
	Glu (200)	3	4	+
	A (500)	2	4	-
20	A (1000)	2	4	-
	A (2000)	3	5	-
	Glu (100) + A (500)	3	5	-
	Glu (200) + A (1000)	4	5	+
25	Glu (100) + A (1000)	3	5	-
	Glu (200) + A (2000)	4	5	+
	A (500) + F (1000)	2	4	-
	A (1000) + F (2000)	2	4	-
30	A (1000) + F (1000)	2	4	-
	A (2000) + F (2000)	3	5	-

(试验例 12)

草甘膦+脱乙酰壳多糖的作物选择性除草效果

在装有栽培土的塑料盆中播种大豆、棉花、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、马唐、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥、美洲豚草和牵牛),并在温室中生长 14 天。将根据实施例 9 制备的液剂桶混好,并喷雾到植物的芽上。制备时,对喷雾液进行调节,使脱乙酰壳多糖的浓度为 20,000ppm,草甘膦异丙胺盐的浓度为 1,000 ppm,草甘膦三甲基铈盐的浓度为 500ppm。用喷雾溶液将植物充分喷湿。14 天后,观察并测定除草效力。结果示于表 14 中。在此表中, Gly、S 和 C 分别指草甘膦异丙胺盐、草甘膦三甲基铈盐和脱乙酰壳多糖。除草效力用等级 0 至 10 表示,其中 0 指无效力,而 10 指完全杀死。药剂对作物的药害定为-至+++四级,其中-指无药害,+++指严重药害。D 指观察到杂草枯死。

[表 14]

有效成分	禾本科杂草	阔叶杂草	大豆	棉花
Gly + C	8	6	1	1
Gly	9D	8D	8	5
S + C	6	6	1	1
S	9D	9D	9	9

上述试验例 12 的结果表明,脱乙酰壳多糖显著降低草甘膦对一般作物特别是对大豆和棉花造成的药害。

(试验例 13)

草铵膦或双丙氨膦+脱乙酰壳多糖的玉米选择性除草效果

在装有栽培土的塑料盆中播种玉米、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、马唐和稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥、美洲豚草和牵牛),并在温室中生长 14 天。将根据实施例 12 制备的液剂桶混好,并喷雾到植物的芽上。制备时,对喷雾液进行调节,使脱乙酰壳多糖(水溶性脱乙酰壳多糖, Wako 公司产品)的在喷雾溶液中的浓度为 500 及 1000ppm,草铵膦铵盐的浓度为 150 或 200 ppm,双丙氨膦钠

盐的浓度为 200ppm。用喷雾溶液将植物充分喷湿。14 天后，观察并测定除草效力。结果示于表 15 中。在此表中，C、Glu 和 B 分别指脱乙酰壳多糖、草铵膦铵盐和双丙氨酰膦钠盐。除草效力用等级 0 至 10 表示，其中 0 指无效力，而 10 指完全杀死。

5 [表 15]

	有效成分 (ppm)	除草效果		药害
		禾本科	阔叶	玉米
10	Glu (150)	9	9	3
	Glu (200)	10	10	5
	Glu (150) + C (1000)	8	8	0
	Glu (200) + C (1000)	9	9	2
15	B (200)	7	8	3
	B (200) + C (500)	7	8	1
	B (200) + C (1000)	7	8	1
	C (1000)	0	0	0

20

如表 15 中所示，脱乙酰壳多糖显著降低草铵膦铵盐或双丙氨酰膦钠盐对一般作物特别是玉米造成的药害，而同时维持它们对杂草的高除草效果。

(试验例 14)

25 草铵膦+脱乙酰壳多糖+莠去津的玉米选择性除草效果

在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中播种玉米、禾本科杂草(狗尾草、阿拉伯高粱、早熟禾、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、绒毛叶、田白芥和牵牛)，并在温室中生长 14 天。根据实施例 17 制备出可湿性粉剂，接着用水稀释，由此制备出喷雾溶液。植物的茎叶用
30 喷雾溶液进行喷雾。制备时，对喷雾溶液进行调节，使草铵膦铵盐的浓度为 100 和 200ppm，且水溶性脱乙酰壳多糖的浓度为 1000 或 2000 ppm，莠去津的浓度为 500、1000 或 2000ppm。喷雾量设定在 1000 升/

公顷。喷雾后第 14 天，观察并测定除草效果以及药剂对玉米的药害。结果示于表 16 中。除草效果定为 0 至 5 共 6 个等级，其中 0 指杂草生长抑制率低于 10%，而 5 指杂草生长抑制率大于 90%或更高。药剂对玉米的药害程度定为-至+++四级，其中-指无药害，+++指严重药害。在表中，

5 Glu、C、A 分别分别指草铵膦铵盐、水溶性脱乙酰壳多糖和莠去津。

[表 16]

	有效成分 (ppm)	除草效果		药害
		禾本科	阔叶	玉米
10	Glu (100) + A (500) + C (1000)	3	5	-
	Glu (200) + A (1000) + C (2000)	4	5	-
	Glu (100) + A (1000) + C (1000)	4	5	-
	Glu (200) + A (2000) + C (2000)	4	5	-
20	Glu (100)	2	3	-
	Glu (200)	2	4	+
	A (500)	2	4	-
	A (1000)	2	4	-
	A (2000)	3	5	-
	Glu (100) + A (500)	3	5	-
25	Glu (200) + A (1000)	4	5	+
	Glu (100) + A (1000)	3	5	-
	Glu (200) + A (2000)	4	5	+
	A (500) + C (1000)	2	4	-
30	A (1000) + C (2000)	2	4	-
	A (1000) + C (1000)	2	4	-
	A (2000) + C (2000)	3	5	-

(试验例 15)

草铵膦+脱乙酰壳多糖+莠去津的玉米选择性除草效果(假定在北美玉米地带的玉米栽培条件下)

在装有 Kureha 园艺栽培土的 5 x 150cm³ 塑料盆中播种玉米、禾本科杂草(马唐、阿拉伯高粱、二色蜀黍、稗草)和阔叶杂草(刺黄花稔、牵牛和反枝苋), 并在 22℃ 平均温度的人工气象室内, 生长玉米至高度为 18cm。根据实施例 18 制备出可湿性粉剂, 接着用水稀释, 由此制备出喷雾溶液。植物的茎叶用喷雾溶液进行喷雾。制备时, 对喷雾溶液进行调节, 使草铵膦铵盐的浓度为 100、200、300 或 400ppm, 且水溶性脱乙酰壳多糖的浓度为 100、200、300 或 400 ppm, 莠去津的浓度为 1000、2000、3000 或 4000 ppm。喷雾量设定在 1000 升/公顷。喷雾 10 天后, 观察并测定除草效果以及药剂对玉米的药害。结果示于表 17 中。除草效果用 0 至 5 共 6 个等级表示, 其中 0 指杂草生长抑制率低于 10%, 而 5 指杂草生长抑制率大于 90%或更高。药剂对玉米的药害程度定为-至+++四级, 其中-指无药害, +++指严重药害。在表中, Glu、C、A 分别分别指草铵膦铵盐、水溶性脱乙酰壳多糖和莠去津。

[表 17]

有效成分 (ppm)	除草效果		药害
	禾本科杂草	阔叶杂草	玉米
Glu (100) + A (1000) + C (100)	5	5	-
Glu (200) + A (2000) + C (200)	5	5	-
Glu (300) + A (3000) + C (300)	5	5	-
Glu (400) + A (4000) + C (400)	5	5	+

5	Glu (100)	3	5	-
	Glu (200)	4	5	-
	Glu (300)	4	5	-
	Glu (400)	5	5	+++
10	A (1000)	2	5	-
	A (2000)	2	5	-
	A (3000)	2	5	-
	A (4000)	2	5	-
15	Glu (100) + A (1000)	5	5	-
	Glu (200) + A (2000)	5	5	-
	Glu (300) + A (3000)	5	5	+
	Glu (400) + A (4000)	5	5	+++

产业上的利用可能性

20 本发明农药组合物可以用作植物生长阻滞剂。

具体的说，本发明组合物给非选择性磷酸除草剂在植物枯死作用（杀死植物的根的作用）上带来变化，由此使得抑制植物生长而不杀死植物，从而将之用于稻田间的斜坡和田埂成为可能。还有，加入马来酰肼等的本发明组合物可以保持更长时间的植物生长阻滞效果。

25 利用本发明农药组合物的植物生长阻滞作用，可以增加使用非选择性磷酸除草剂的机会。

本发明农药组合物还可以用作作物选择性除草剂。

具体地说，本发明组合物化学地减轻非选择性磷酸除草剂对作物造成的药害，使其可以作为一般作物如玉米、大豆、棉花、小麦、高粱和稻的选择性除草剂。

30 本发明农药组合物对禾本科杂草如早熟禾、多花黑麦草、阿拉伯高粱、稗草、狗尾草和秋稷，和阔叶杂草如刺黄花稔、绒毛叶、田白

芥、牵牛、金沙草、苍耳、宝盖草、藜、市藜、美洲豚草和水蓼具有除草效力。它可以用作这些杂草的除草剂。

- 5 在本发明的农药组合物中可进一步掺入具有作物选择性的其它农药有效成分，并根据各种作物的情况降低市售除草剂的用药量，从而拓宽杀草谱。与掺合其它具有作物选择性的农药活性成分和上述非选择性除草剂的组合物相比，本发明农药组合物可用作有更高作物选择性、更宽适用药量范围和更多施用场合的除草剂。