

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A01N 25/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00811447.1

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100512643C

[22] 申请日 2000.8.8 [21] 申请号 00811447.1
[30] 优先权
[32] 1999.8.11 [33] US [31] 60/148,423
[32] 2000.8.4 [33] US [31] 09/633,193
[86] 国际申请 PCT/US2000/040589 2000.8.8
[87] 国际公布 WO2001/010210 英 2001.2.15
[85] 进入国家阶段日期 2002.2.7
[73] 专利权人 孟山都技术有限公司
地址 美国密苏里
[72] 发明人 G·A·吉莫
[56] 参考文献
WO9809525A1 1998.3.12
GB2267825A 1993.12.22
WO9731535A1 1997.9.4
审查员 余博

[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 杜京英

权利要求书 4 页 说明书 41 页

[54] 发明名称

禾本科除草剂和水溶性除草剂的微乳剂

[57] 摘要

本发明提供一种微乳剂液剂的除草剂组合物，它包括：(i) 水；(ii) 水溶性除草剂；(iii) 油溶性环己烯酮或芳氧基苯氧基丙酸酯禾本科除草剂，它与水溶性除草剂重量比约 1:50 至约 1:1；(iv) 一种基本上与水不混溶的有机溶剂，它选自那些禾本科除草剂具有有机溶剂/水的分配系数，以对数表示约为 4 或更高的溶剂，它与禾本科除草剂重量比约 3:1 至约 30:1；(v) 乳化体系，它包含一种或多种具有叔胺功能基团的表面活性剂，其用量按重量计不超过约 10% 但足以提供可接受的微乳剂物理稳定性；(vi) 0 至稳定量的一种或多种水溶性氯化物，它选自氯化氢、碱金属氯化物、氯化铵、低分子量的有机铵氯化物和季铵氯化物表面活性剂；和 (vii) 分散体系，它包含一种或多种非离子表面活性剂，其总用量按重量计不超过约 5% 但足以提供可接受

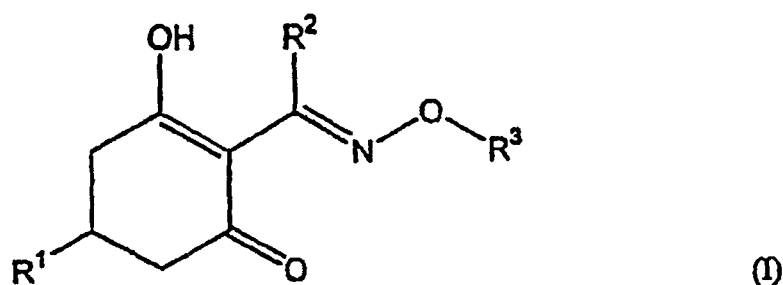
的在植物上施用以适量的水稀释的微乳剂分散性，而又不足以使微乳剂不稳定。其中水溶性除草剂是草甘膦盐的本发明组合物特别用于在耐草甘膦阔叶作物中防除不需要的耐草甘膦禾本科植物。

1. 一种具有连续水相和不连续油相的液体浓缩除草微乳剂组合物, 它包括

(i) 所述水相中的水;

(ii) 溶于所述水中的水溶性除草剂, 其量为当组合物以适量的水稀释且在敏感植物叶面上施用时具有生物效果的量;

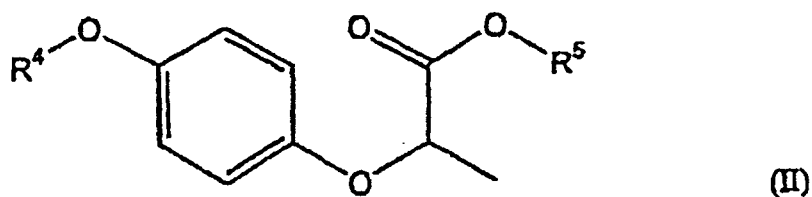
(iii) 在所述油相中包括氟氟草酯或禾草灵或具有化学式(I):



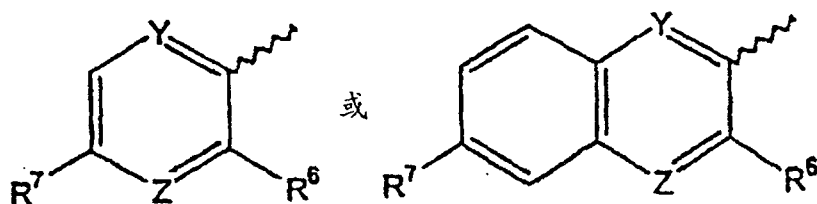
其中 R¹ 是丁酰基、(2-乙硫基)丙基或 2,4,6-三甲基苯基或基团



其中 X 是 O 或 S; R² 是 C₁₋₄ 烷基; 和 R³ 是乙基、烯丙基或 3-卤代烯丙基; 或化学式(II) 的油溶性禾本科除草剂



其中 R⁴ 是基团



其中 R^6 和 R^7 彼此独立地选自：氢、卤素、甲基、三氟甲基和氰基，以及 Y 和 Z 彼此独立地选自 CH 和 N，Y 和 Z 中至少一个是 N；和 R^5 是氢、 C_{1-4} 烷基、烯丙基、炔丙基、四氢化糠基、2-乙氧基乙基或 2-异亚丙基氨基氧基乙基；所述禾本科除草剂与所述水溶性除草剂以 1:50 至 1:1 存在的重量比存在；

(iv) 在所述油相中基本上与水不混溶的有机溶剂，选择所述有机溶剂使得所述禾本科除草剂具有以对数表示 4 或更高的有机溶剂/水分配系数，所述有机溶剂与所述禾本科除草剂以 3:1 至 30:1 的重量比存在；

(v) 乳化体系，包含一种或多种各具有叔胺功能基团的表面活性剂，其量按重量计不超过组合物的 10%，但足以提供可接受的微乳剂物理稳定性；

(vi) 稳定化量的一种或多种水溶性氯化物，选自盐酸、碱金属氯化物、氯化铵、低分子量的有机铵氯化物和季铵氯化物表面活性剂；和

(vii) 分散体系，包含一种或多种非离子表面活性剂，其总量按重量计不超过 5%，但足以提供可接受的为在植物上施用以适量的水稀释时的微乳剂分散性，而又不足以使微乳剂不稳定。

2. 权利要求 1 的组合物，含有以提供 0.5% 至 2.5% 重量氯离子的量存在的一种或多种选自低分子量有机铵氯化物、氯化铵、碱金属氯化物和盐酸的氯化物，和/或 1% 至 6% 重量的水溶性季铵氯化物表面活性剂。

3. 权利要求 1 的组合物，它含有总含量按重量计 5% 至 50% 水溶性除草剂和禾本科除草剂。

4. 权利要求 1 的组合物，它含有总含量按重量计 20% 至 50% 水溶性除草剂和禾本科除草剂。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述水溶性除草剂选自三氟羧草醚、丙烯醛、杀草强、磺草灵、草除灵、灭草松、双丙氨磷、除草啶、溴苯腈、草灭畏、氯乙酸、二氯吡啶酸、2,4-滴、2,4-滴丁酸、茅草枯、麦草畏、2,4-滴丙酸、野燕枯、敌草快、茵多酸、伐草克、噁唑禾草灵、麦草伏、氟烯草酸、乙羧氟草醚、四氯丙酸、氟磺胺草醚、杀木磷、草铵磷、草

甘膦、烟咪唑草、咪草酸、甲氧咪草酸、imazapic、咪唑烟酸、咪唑喹啉酸、咪唑乙烟酸、碘苯腈、2 甲 4 氯、2 甲 4 氯丁酸、2 甲 4 氯丙酸、甲基肿酸、萘草胺、壬酸、百草枯、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、氨基磺酸、草芽畏、三氯乙酸、三氯吡氧乙酸以及它们的水溶性盐。

6.权利要求 1 的组合物，其中所述水溶性除草剂是草甘膦的盐。

7.权利要求 6 的组合物，其中所述草甘膦的盐选自碱金属、铵、C₁₋₆ 烷基铵、C₁₋₆ 链烷醇铵和 C₁₋₆ 烷基铈盐。

8.权利要求 1 的组合物，其中所述禾本科除草剂选自丁苯草酮、烯草酮、噻草酮、烯禾啉、吡喃草酮、肟草酮、吡氟氯禾灵、啶草酯和炔草酯、氰氟草酯、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、喹禾灵和精喹禾灵的 C₁₋₄ 烷基酯和丙炔酯。

9.权利要求 1 的组合物，其中水溶性除草剂是草甘膦的盐，和禾本科除草剂是精喹禾灵。

10.权利要求 1 的组合物，其中选择有机溶剂使得所述禾本科除草剂具有以对数表示 5 或更高的有机溶剂/水分配系数。

11.权利要求 1 的组合物，其中所述有机溶剂是芳烃溶剂。

12.权利要求 1 的组合物，其中所述有机溶剂与所述禾本科除草剂以 4:1 至 10:1 的重量比存在。

13.权利要求 1 的组合物，其中组合物中所有表面活性剂的量按重量计低于 12%。

14.权利要求 1 的组合物，其中所述乳化体系含有一种或多种选自聚氧乙烯(2-20)叔烷基胺和聚氧乙烯(2-20)叔烷基醚胺的表面活性剂。

15.权利要求 14 的组合物，其中所述烷基胺和烷基醚胺具有包含 12 个至 18 个碳原子的烷基链。

16.权利要求 14 的组合物，其中所述烷基胺和/或烷基醚胺表面活性剂的量按重量计为 3%至 10%。

17.权利要求 14 的组合物，其中所述烷基胺和/或烷基醚胺表面活性剂的用量按重量计为 3%至 6%。

18.权利要求 2 的组合物，其中所述氯化物是氯化铵和盐酸中的一种

或两种。

19.权利要求 1 的组合物,其中所述分散体系含有一种或多种选自聚氧乙烯(2-20)烷基醚和烷基苯基醚的非离子表面活性剂。

20.权利要求 19 的组合物,其中所述非离子表面活性剂的量按重量计为 1%至 3%。

21.权利要求 1 的组合物,其中所述水相溶液具有最小程度导致禾本科除草剂化学分解的范围的 pH 值。

22.一种杀死或防除不需要植物的方法,包括以适量的水稀释权利要求 1 的组合物形成植物处理组合物,以及将该植物处理组合物施用到不需要的植物叶面上。

23.权利要求 22 的方法,其中不需要植物包括转基因耐受组合物中存在的水溶性除草剂的禾本科作物的后代,以及所述不需要植物在转基因耐受所述水溶性除草剂的阔叶作物中生长。

24.权利要求 23 的方法,其中组合物中存在的水溶性除草剂是草甘膦,所述禾本科作物的后代选自耐受草甘膦的玉米、稻和小麦以及所述阔叶作物选自耐草甘膦的棉花、大豆、油菜籽、低芥酸油菜籽和甜菜。

禾本科除草剂和水溶性除草剂的微乳合剂

发明领域

本发明涉及在农业上可用的包含至少两种除草剂活性成分的组合，其中之一是环己烯酮类或芳氧基苯氧基丙酸酯类的选择性禾本科除草剂，而另一种是水溶性除草剂。尤其是，本发明涉及这些活性成分稳定的液体浓缩组合物。

发明背景

在农业和相关的努力上，作为杀死或控制不需要植物、尤其是杂草的手段，用化学除草剂处理这类植物或其场所是令人满意的。通常这样的处理不得不在植物、特别是作物存在下进行，要求对作物的伤害不要到不可接受的程度。由于此原因，选择性除草剂，也就是当杂草发生时对某些种类杂草具有除草活性而可接受地对特定的作物不伤害的化合物，已经开发出来并在农业上广泛应用。另外，通过常规育种方法和包括转基因在内的方法耐受某些除草剂的作物已经被培育出来，不然该除草剂可以伤害或杀死这些作物。

选择性除草剂的共同问题是杂草防除谱，也就是通过除草剂有效防除杂草种类的范围不可能包括在作物地中存在的所有种类杂草。因此，为了获得所需要的杀草谱通常同时使用两种或多种除草剂。两种或多种不同的除草剂以浓缩制剂分开包装，最终用户在喷雾时加水进行混合，该方法被称为桶混。不过，更为方便的是不同的除草剂可以共同加工在一个浓缩物制剂中，最终用户喷雾使用前只需要加水稀释。这样的制剂通常被称为袋混。

袋混制剂对于农药如除草剂的剂型设计师来说面临着许多挑战。例如，制剂包含的除草剂有效成分总浓度应该尽可能地高，为最终用户提供最大的方便，而且使包装和运输成本减到最低，同时应保持所需要的

有效成分的相互之间的重量比。最重要地，袋混制剂必须显示出足够的物理和化学稳定性以便具有至少几个月、优选地至少一年、理想地至少2年的有效货架寿命。

在袋混制剂是其中包含的第一种除草剂是油溶性的，它能在水中发生化学分解，即使是以慢速率分解和第二种除草剂是水溶性的情况下，液体浓缩物制剂的贮存稳定性面临着特别严峻的挑战。对于第二种除草剂以水作为溶剂，而水对于第一种除草剂则成为分解的介质。水解是最普遍的水介导的分解机理。

禾本科除草剂是选择性除草剂，它对许多禾本科种类具有高除草活性，但通常对双子叶种类包括双子叶作物如棉花、油菜籽(包括低芥酸油菜籽)、大豆和甜菜相对无植物毒性。选择性禾本科除草剂广泛应用于农业上主要有以下两类：环己烯酮类，有时称为“dim类”，以及芳氧基苯氧基丙酸酯类，有时称为“fop类”。商业上重要的油溶性“dim类”除草剂是丁苯草酮、烯草酮、噻草酮、烯禾啶、吡嘧草酮和炔草酮。商业上重要的“fop类”除草剂是炔草酯、氟氟草酯、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、氟吡氟禾灵、啶草酯、喹禾灵和精喹禾灵。

由于“dim类”和“fop类”的除草活性谱主要限于禾本科植物，所以含有“dim”或“fop”除草剂的袋混制剂中通常以对阔叶杂草具有高除草活性的第二种除草剂作为主要补充。多数这类除草剂在水剂中最便于制备成水溶性盐。例子有二氯吡啶酸、2,4-滴、麦草畏、咪唑乙烟酸、2甲4氯和三氯吡氧乙酸的盐。

“dim”或“fop”除草剂是袋混制剂中有效成分的另一种情况是其中第二种除草剂是广谱性或基本上无选择除草活性，而其中禾本科作物如小麦、玉米或稻被培育成可以高剂量耐受这些除草剂。这些耐受除草剂的禾本科作物的“自生自长”植物可能成为第二茬耐受相同除草剂的阔叶作物的麻烦杂草。例如，在其中耐草甘膦大豆及先前的耐草甘膦谷物(玉米)的作物轮作中，“自生自长”玉米在大豆田中不能被单用的草甘膦防除。因此，为了确保防除“自生自长”玉米以及其他的杂草种类，在草甘膦中添加“dim”或“fop”除草剂是有利的。草甘膦最便于以水溶

性盐的形式加工成水溶液；其它的几种广谱除草剂包括草铵膦也是这样。

因此，在最满意的袋混制剂中，“dim”或“fop”的配伍除草剂是许多水溶性除草剂。袋混制剂制备成干粒剂如颗粒剂产品通常是可能的；然而在农业上适应多种目的的液剂制剂是优选的。其中配伍除草剂是水溶性的，如上述提到的盐的情况，这样的液剂优选地是水基的。

主要问题是大多数“dim类”和“fop类”的除草剂表现出一定程度的化学不稳定性，在水溶液介质中，主要以水解形式分解；在大多数情况下这种不稳定性是取决于溶液的pH值。例如，脞草酮在酸性介质中特别不稳定，而禾草灵在碱性介质中较快水解。

因此，提供这样一种水基液体浓缩组合物将是本领域的一个重要进展，即，它含有在水介质中分解的禾本科除草剂的第一除草剂和水溶性第二种除草剂，然而其中的禾本科除草剂却具有可接受的长期化学稳定性。

可把精喹禾灵和草甘膦的盐分别看作是禾本科除草剂和水溶性除草剂的例子。

喹禾灵是2-[4-[(6-氯-2-喹喔啉基)氧基]苯氧基]丙酸的*R*-和*S*-异构体的外消旋混合物，最普遍地以乙酯(喹禾灵乙酯)的形式使用。精喹禾灵是*R*-异构体，在可用的几种酯形式中最广泛使用的是乙酯(精喹禾灵乙酯)。在水中，精喹禾灵表现出水解不稳定性，当pH在碱性范围内水解最快。

草甘膦(*N*-膦酰基甲基甘氨酸)严格地说是一种酸化合物，但名词“草甘膦”在这里使用的是广义，其中在上下文中除另有说明外，这里不但包括草甘膦酸而且包括它的盐、加合物和酯，以及在植物组织中转化为草甘膦或提供草甘膦离子的化合物。在草甘膦的大多数商品制剂中，草甘膦是以水溶性盐存在。在这方面，草甘膦是典型大多数外原化学物质，这些物质是酸或形成阴离子。

具有除草活性的草甘膦盐公开在例如下列文献中：Franz的美国专利 No. 3, 799, 758、Franz的美国专利 No. 3, 853, 530、Prill的美国专利 No. 4, 140, 513、Large的美国专利 No. 4, 315, 765、Franz的美国专利

No. 4, 405, 531、Prisbylla 的美国专利 No. 4, 481, 026 和 Bakel 的美国专利 No. 4, 507, 250。在公开的大多数盐中，草甘膦阴离子的反荷离子是相对低分子量、非两亲的阳离子。这类盐的典型是碱金属如钠和钾的盐；铵盐；以及含有被 1-3 个有机基团取代的铵、铈或氧化铈阳离子的盐，该基团含有总共 1-6 个碳原子，如二甲基铵、异丙基铵、乙醇铵和三甲基铈盐。

草甘膦盐的商品制剂包括，例如，孟山都(Monsanto)公司含有异丙铵盐的 Roundup®牌、Accord®牌、Roundup Ultra 牌、Roundup Xtra 牌除草剂，孟山都公司含有铵盐的 Roundup Dry 牌、Rival®牌除草剂，孟山都公司含有钠盐的 Roundup Geoforce 牌除草剂，以及捷利康(Zeneca)公司的含有三甲基铈盐的 Touchdown®牌除草剂。

Squires & Glatt 在西加拿大的杂草专家委员会上的研究报告 [*Research Report, Expert Committee for Weeds of Western Canada*, 34(2), 527 页(1987)]中报道了在休耕地使用各种除草剂防除杂草的评价。在所述的供试产品中有一种是烯禾啶和水溶性除草剂 2, 4-滴胺盐以 1:5 重量比的“商品混合”。据认为该产品是一种商品“合装”，即两种分开的制剂包装在分开的容器中但一起出售。农业化学品手册(*Farm Chemicals Handbook* '99) [Meister 出版公司(Meister Publishing Co., 1999)]在 C351 页列出了烯禾啶与其他除草剂的许多合装产品。最终用户使用合装产品虽然不如使用单独的袋混制剂便利，但在难以提供稳定的袋混制剂的情况下使用合装产品还是普遍的。

国际专利申请 WO 98/09525 中公开了在耐受 phospho-除草剂如草铵膦或草甘膦的作物地中，用含有含 phospho-除草剂和第二种除草剂的组合物处理来防除不需要的植物，尤其以芳氧基苯氧基丙酸酯禾本科除草剂啶草酯和炔草酯作为例证。含有含 phospho-除草剂和第二种除草剂的众多类型的浓缩组合物在此被建议采用。水基形式的类型只有悬浮剂，所述悬浮剂通过按重量计 3~50%细微研磨的有效成分混合物与乙二醇、表面活性剂、少量其他的赋形剂成分和水紧密混合来制备。在这样的含水制剂体系中啶草酯或炔草酯的化学不稳定性问题没有被提出。

国际专利申请 WO 97/31535 中公开了草甘膦的烷基酯与第二种除草剂的组合，第二种除草剂可以是，如烯草酮、炔草酯、噻草酮、氟氟草酯、禾草灵、吡氟禾草灵、氟吡乙禾灵、啶草酯 (propaquizafop)、喹禾灵、精喹禾糠酯、烯禾啉或肟草酮。对含有这些成分的水基浓缩组合物没有任何暗示。

欧洲专利申请 No. 0 146 238 中公开了一种除草剂组合物，它含有草甘膦或其盐和芳氧基苯氧基戊酸酯除草剂。

两种有效成分的液体浓缩物合剂，其中一种水溶性而另一种油溶性，以乳剂的形式存在是本领域中已知的，最普遍为具有不连续油相借助于一种或多种乳化剂分散在连续水相中的水包油形式。水溶性有效成分主要存在于水相中，而油溶性有效成分主要存在于油相中。单个油珠粒径大到足够干扰光的透射，导致产生浊状或乳白色，该乳剂称为粗乳剂。然而单个体油珠粒径小到允许光透过而没有可见的散射，乳剂是清澈的即透明的，被称为微乳剂。

微乳剂提供了许多实用优点，最重要的特点之一是长期不搅动一般保持均相。在这一点上，对于农业技术员或其他用户，微乳剂制剂可以象简单的水溶液一样容易和方便地处理。然而，适合微乳剂制剂的赋形剂成分的选择并不简单或容易。

制备稳定的微乳剂遇到的困难是当作为合剂的活性成分是水溶性除草剂和油溶性除草剂时的两种成分复合，而且制备的产品应符合最终用户有效地防除杂草的需要，并且产品在作物上使用应具有良好的作物安全。这样的有效成分的复合存在着一些挑战。

一种挑战是禾本科除草剂是水导致的化学分解，如水解，必须使其程度降低至最小。这是在微乳剂中遇到的特别困难的挑战，其中含有禾本科除草剂的油珠粒子极小，因此与水相存在着非常大的界面。

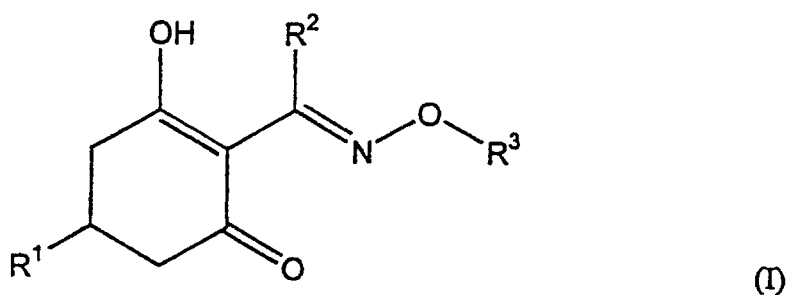
另一个挑战是表面活性剂必须存在，理由是：(a) 作为乳化剂使微乳剂获得物理稳定，(b) 当微乳剂对水稀释在植物上施用，作为分散剂防止油珠的聚集，和 (c) 作为助剂增强一种或两种有效成分的除草剂药效，如改进使用的组合物对叶面的持留或粘着或改进有效成分从植物叶片的

表皮到内部的渗透。但表面活性剂往往促进禾本科除草剂在油相和水相之间的广大界面上的移动，因而增加了潜在的化学分解。

这些以及其他的挑战现在令人惊讶地在以下要陈述的发明中得到解决。

发明概述

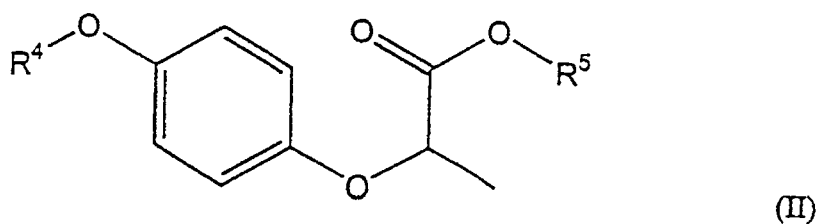
本发明提供一种液剂除草组合物，该组合物是一种包含不连续油相分散在连续水相中的微乳剂。水相中包含水，其中溶解有水溶性除草剂。油相中包含基本上与水不混溶的有机溶剂，其中溶解有具有式(I)化合物：



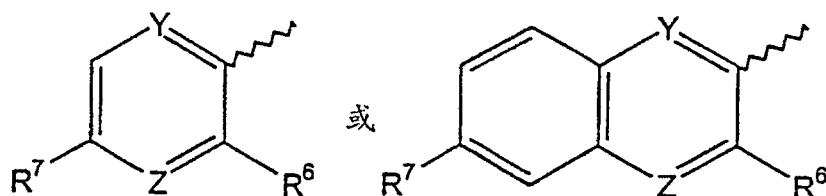
其中 R¹ 是丁酰基、(2-乙硫基)丙基或 2,4,6-三甲基苯基或基团



其中 X 是 O 或 S; R² 是 C₁₋₄ 烷基; 和 R³ 是乙基、烯丙基或 3-卤代烯丙基; 或式(II)化合物的油溶性禾本科除草剂



其中 R^4 是基团



其中 R^6 和 R^7 彼此独立地选自氢、卤素、甲基、三氟甲基和氰基, 以及 Y 和 Z 彼此独立地选自 CH 和 N, 至少 Y 和 Z 之一是 N; 和 R^5 是氢、 C_{1-4} 烷基、烯丙基、炔丙基、四氢化糠基、2-乙氧基乙基或 2-异亚丙基氨基氧乙基。所述水溶性除草剂是这样的量存在, 即, 当组合物以适量的水稀释并施用至敏感植物的叶面上时具有生物效果, 油溶性禾本科除草剂与水溶性除草剂以重量比约 1:50 至约 1:1 存在。

有机溶剂 (a) 选自那些使禾本科除草剂具有有机溶剂/水的分配系数以对数表示约为 4 或更高的溶剂, 和 (b) 包含的用量为使得有机溶剂与禾本科除草剂的重量比约 3:1 至约 30:1。

组合物进一步包括 (a) 乳化体系, 它包含一种或多种具有叔胺官能团的表面活性剂, 其用量按重量计不超过约 10% 但足以提供可接受的微乳剂物理稳定性, (b) 0 至稳定量的一种或多种水溶性氯化物, 其选自盐酸、碱金属氯化物、氯化铵、低分子量的有机铵氯化物和季铵氯化物表面活性剂, 和 (c) 分散体系, 它包含一种或多种非离子表面活性剂, 总用量按重量计不超过约 5% 但足以在用适量水稀释以施用至植物时提供可接受的微乳剂分散性, 而又不足以使微乳剂不稳定。

“足以提供可接受的微乳剂物理稳定性”的所选乳化体系用量可以容易地通过本领域的技术人员对具有不同用量的乳化体系的组合物进行常规评价来确定。微乳剂的物理稳定性如果在约 0°C 至约 40°C 范围内的任何温度下贮存至少 7 天无明显的相分离是可接受的。为了达到可接受的物理稳定性, 在微乳剂中还另外需要水溶性氯化物的存在时, 不同用量的乳化体系的常规评价在这种水溶性氯化物的存在下进行。

当单独的乳化体系存在时本身不足以提供这样的稳定性时，一种或多种被选水溶性氯化物“稳定”的用量是提供上文刚定义的可接受的微乳剂物理稳定性的用量。本领域的任何技术人员可以容易地通过对具有不同用量所选氯化物的一系列组合物进行常规评价来确定这种稳定的用量。

“足以在用适量水稀释以施用至植物时提供可接受的微乳剂分散性”的所选分散体系的用量，可以容易地通过本领域的技术人员对具有不同用量的所选分散体系的一系列组合物进行常规评价来确定。适量水是指在稀释微乳液时提供具有如果在敏感植物叶面上施用足以杀死或防除这类植物的有效成分的浓度的施用组合物。在这样的量的水中的微乳剂分散液，如果没有观察到可见的水不溶性成分的聚集或絮凝是可以接受的。

“不足以使微乳剂不稳定”的所选分散体系的用量是指比导致微乳剂在没有分散体系存在下失去具有可接受的物理稳定性时的低的量。这样的量可以容易通过本领域的技术人员对具有不同用量的所选分散体系的一系列组合物进行常规评价来确定。

发明详述

本发明的液体组合物是一种水包油的微乳剂。水溶性除草剂以溶解于微乳剂的连续水相中的状态存在，油溶性除草剂，更具体来说油溶性环己烯酮或芳氧基苯氧基丙酸酯的禾本科除草剂以溶解于微乳剂的不连续油相中的状态存在。所述组合物是一种除草剂浓缩物，即在使用如在植物叶面进行喷雾前，通常以适量的水稀释。浓缩组合物典型地含有按重量计至少约 5%，至多按重量计约 50% 的有效成分。在本发明情况下，水溶性除草剂和油溶性禾本科除草剂的总含量按重量计至少约 5%，和至多约 50%。优选的本发明组合物含有水溶性除草剂和油溶性禾本科除草剂的总含量按重量计为至少约 10%，更优选按重量计至少约 20%。

如上所述，油溶性禾本科除草剂与水溶性除草剂以重量比约 1：50 至约 1：1 存在。因此，在组合物中禾本科除草剂总的浓度按重量计为约 0.1% 至约 25%。在优选的组合物中，禾本科除草剂的浓度按重量计为约

0.5%至约 10%，如按重量计为约 1%至约 5%。

在优选的组合物中，禾本科除草剂选自：丁苯草酮、烯草酮、噻草酮、烯禾啉、吡喃草酮、肟草酮、氟吡氯禾灵、噁草酯和炔草酯、氟氟草酯、禾草灵、吡氟禾草灵 (fluazifop)、精吡氟禾草灵 (fluazifop-P)、喹禾灵 (quizalofop) 和精喹禾灵 (quizalofop-P) 的 C_{1-4} 烷基酯和丙炔酯。其中水溶性除草剂是草甘膦的盐，特别优选的禾本科除草剂是喹禾灵和精喹禾灵。

本发明的关键是为禾本科除草剂选择溶剂，即作为油相的基础，有机液体具有以下性质。第一，溶剂必须与水不混溶。第二，溶剂对于所述的禾本科除草剂的亲和力必须使得所有的禾本科除草剂基本上均在油相中、而在水相中基本上没有。本领域的任何技术人员通过以下为确定化合物 (在此情况下，指禾本科除草剂) 在水和有机溶剂之间分配的任何标准测试方法，将容易地能够确定特定的有机溶剂是否满足为所述的禾本科除草剂制定的第二条标准。

一种这样的测试方法包含以下的步骤：

1. 在有机溶剂中制备尽可能高浓度的禾本科除草剂的溶液，多至按重量计 15%。
2. 该溶液的 10g 等份样品加入到含 90g 水的玻璃瓶中，室温下在机械振摇器上连续振摇 4 小时。
3. 让玻璃瓶的内容物相分离 4 天。
4. 取出所得油相和水相的子样品，用 HPLC 方法分析分别确定在油相和水相中的浓度 C_o 和 C_w 。水相的子样本优选在分析前离心以除去微量有机溶剂。
5. 类似于辛醇-水的分配系数 P ，计算分配系数 C_o/C_w 。该分配系数方便地以对数表示。

在大多数情况下，禾本科除草剂在水相中的浓度将低于 HPLC 方法的检出限。在其他的情况下，微量有机溶剂即使离心后也可在水相中检出，导致在水相中观察到的禾本科除草剂的表观浓度错误地偏高。在此情况下，所述禾本科除草剂在水中的溶解度的文献值可以用来替代 C_w 值以计

算分配系数。

选择有机溶剂以使得禾本科除草剂的分配系数 $\log(C_o/C_w)$ 约为 4 或更高, 优选地约为 5 或更高。禾本科除草剂在有机溶剂中优选地溶解按重量计至少约为 5%, 更优选地至少约为 10%, 而最优选地至少约为 15%。一般禾本科除草剂在其中的溶解度越高该溶剂越适合, 条件是该有机溶剂与水不混溶。

本发明组合物所用的有机溶剂优选地具有约 35℃ 以上的闪点, 闪点更优选地约 90℃ 以上, 以及优选地对任一种除草剂的除草效果没有拮抗作用。适合的有机溶剂的例子包括 Solvesso™ Aromatic 100、Aromatic 150 和 Aromatic 200, 其是来自 Exxon 的烷基萘芳烃溶剂, 和 Exxate™ 1000, 其也是来自 Exxon 的具有高溶解力的乙酸烷基酯。特别对于水溶性除草剂是草甘膦盐, 芳烃溶剂是特别优选的。

作为例证, 10g 的 15%重量精喹禾灵在 Solvesso™ Aromatic 150 中的溶液加入到 90g 水中。随后以上述描述的方法测定分配系数。精喹禾灵在油相中的浓度 C_o 确定为 14.81%重量。精喹禾灵在水相中的浓度 C_w 确定为 0.00017%重量。计算 $\log(C_o/C_w)$ 为 4.94。然而, 此情况下的 C_w 明显地大于精喹禾灵在水中溶解度的文献值(0.4mg/L, 或约 0.00004%, 参见“农药手册” [(Pesticide Manual) 第 11 版, 英国作物保护学会(The British Crop Protection Council)出版, 1997 年, 第 1089 页]。如果 C_w 的准确值设定为 0.00004%, 以及油相中的真实浓度 C_o 为 15%, 理论 $\log(C_o/C_w)$ 可以被计算为 5.57。

所选所用的有机溶剂用量是重要的。显然用量必须足以完全溶解禾本科除草剂。即使有机溶剂对禾本科除草剂具有非常高的溶解度, 有机溶剂与禾本科除草剂的重量比也不应低于约 3:1。如果所用的有机溶剂用量太少, 保护禾本科除草剂免受水的分解的作用就可能被削弱, 导致分解率的增加。有机溶剂与禾本科除草剂的重量比可以高于约 3:1, 但从经济和环境的角度考虑, 过高的有机溶剂用量典型地对之产生不利影响。因而从实际目的考虑其重量比的上限约为 30:1, 优选的有机溶剂与禾本科除草剂的重量比为约 3:1 至约 15:1, 更优选为约 4:1 至约 10:1。

本发明组合物的水相包含水，其中溶解有所选的水溶性除草剂。在此涉及除草剂或它的盐所用的术语“水溶性”意为在 20℃ 下去离子水中的溶解度不低于约 50g/L。优选的水溶性除草剂在 20℃ 下去离子水中具有的溶解度不低于约 200g/L。特别优选的水溶性除草剂具有除草活性酸或阴离子部分，以及本发明组合物中最通常以一种或多种水溶性盐的形式存在。除了水溶性除草剂外，水相中可以任选包含加强水相离子强度的其他盐。

特别优选的水溶性除草剂是通常苗后在植物叶面施用的那些。本发明不限于任何特殊种类叶面施用的水溶性除草剂，已经发现对于至少部分除草效果依赖于在植物全身运转的化合物是有利的。植物全身运转可以通过非原质体(无生命)途径，包括在木质素导管内和在细胞间隙和细胞壁之间进行，通过共质体(有生命)途径，包括在韧皮部元素内和其他的由胞间连丝共质体连接的细胞组成的组织内进行，或通过非原质体和共质体两种途径进行。对于叶面使用的内吸除草剂，最重要的途径是韧皮部，据认为在水溶性除草剂是在韧皮部运转时本发明提供最大的好处。然而，本发明的组合物在水溶性除草剂是非内吸性的，如百草枯的情况下也是有用的。

在本发明组合物中可以使用的水溶性除草剂例举性地包括三氟羧草醚、丙烯醛、杀草强、磺草灵、草除灵、灭草松、双丙氨磷、除草啶、溴苯腈、草灭畏、氯乙酸、二氯吡啶酸、2,4-滴、2,4-滴丁酸、茅草枯、麦草畏、2,4-滴丙酸、野燕枯、敌草快、茵多酸、伐草克、噁唑禾草灵(fenoxaprop)、麦草伏(氟燕灵)、氟烯草酸、乙羧氟草醚、四氯丙酸、氟磺胺草醚、杀木磷、草铵磷、草甘膦、烟咪唑草(imazameth)、咪草酸(imazamethabenz)、甲氧咪草酸(imazamox)、imazapic、咪唑烟酸、咪唑喹啉酸、咪唑乙烟酸、碘苯腈、2甲4氯、2甲4氯丁酸、2甲4氯丙酸、甲肿酸、萘草胺、壬酸、百草枯、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、氨基磺酸、草芽畏(2,3,6-TBA)、三氯乙酸、三氯吡氧乙酸以及它们的水溶性盐。

在本发明组合物中优选使用的韧皮部运转的除草剂包括但不限于杀

草强、磺草灵、双丙氨磷、二氯吡啶酸、麦草畏、草铵膦、草甘膦，咪唑啉酮类如烟味唑草、咪草酸、甲氧咪草酸、imazapic、咪唑烟酸、咪唑喹啉酸和咪唑乙烟酸，苯氧基类如2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴丙酸、2甲4氯、2甲4氯丁酸和2甲4氯丙酸、氯氯吡啶酸和三氯吡氧乙酸。特别优选的一组水溶性除草剂是双丙氨磷、草铵膦和草甘膦的盐。另一组特别优选的水溶性除草剂是咪唑啉酮类除草剂的盐。

本发明组合物的水相溶液中可以任选包含多于一种的水溶性除草剂。

可用于本发明组合物特别优选的除草剂是草甘膦，其酸形式也称为 *N*-膦酰基甲基甘氨酸。这里所用的草甘膦盐例证性地公开在美国专利 No. 3,799,758 和 No. 4,405,531 中。本发明可以使用的草甘膦盐包括，但并不限于碱金属如钠和钾的盐；铵盐； C_{1-6} 烷基铵如二甲基铵和异丙基铵的盐； C_{1-6} 链烷醇铵如单乙醇铵的盐； C_{1-6} 烷基铊如三甲基铊的盐；以及它们的混合物。*N*-膦酰基甲基甘氨酸分子中有三个具有不同的 pKa 值的酸性点；相应地，一元-、二元-、和三元盐，或它们任何的混合物，或任何中间水平中和的盐均可使用。

包含草甘膦的盐和油溶性禾本科除草剂的本发明预期组合物，典型地每升含有约 50 至约 500g 草甘膦，以酸当量(g a. e. /L)表示。在此范围内，更高的草甘膦浓度，如约 300 至约 500g a. e. /L 是优选的。

本发明组合物进一步包含一种或多种表面活性剂。如上所述，这些表面活性剂可以起乳化剂、分散剂和/或增强除草效果的助剂的作用。然而，表面活性剂的存在可能是有害的，由于它们可增加禾本科除草剂与水的接触机会，从而促进禾本科除草剂的化学分解。

本发明的重要特征在于这样一种发现，即，当乳化体系和分散体系根据本发明进行选择，通过在组合物中含有按重量计小于约 10% 的乳化体系和按重量计小于约 5% 的分散体系时，化学分解可以保持在可接受的最低量。组合物所有表面活性剂用量按重量计优选小于约 12%，理想的是所含表面活性剂的量基本上不多于达到可接受的微乳剂物理稳定性和可接受的在水中的可分散性的所需的最小量。乳化和分散体系的最低水平可以通过本领域的技术人员按以上所述的方法确定。

本发明组合物的乳化体系包含一种或多种具有叔胺官能团的表面活性剂。这样的表面活性剂具有疏水部分，它包括具有约 8 个至约 22 个碳原子的直链或支链饱和或不饱和脂族烃基，在此处提到的“烷基”的该部分与有关表面活性剂文献中的常用术语“烷基”一致。

选择叔胺表面活性剂作为乳化体系基础的优点在于：这些表面活性剂一般通过各种方式增强组合物的除草效果，这些方式包括促进通过本组合物对水稀释获得的喷雾组合物在植物叶面的粘着，和由于粘着而产生的持留，以及促进有效成分对覆盖在植物叶面的表皮的渗透。这对其中的水溶性除草剂是草甘膦盐尤其如此。季铵表面活性剂也可以是有效的乳化剂和也能提供良好的增强除草效果；然而这些在本发明组合物中不是优选的，因为至少当大量的表面活性剂存在时，它们会引起禾本科除草剂化学分解率的增加。不打算受理论的束缚，据认为与季铵盐表面活性剂存在有关的增加的化学分解是因为这些表面活性剂促进了禾本科除草剂从油相至水相的迁移而导致的。高水溶性的季铵盐表面活性剂如氯苄烷铵(烷基二甲基苄基氯化铵的混合物)在这一点上比非水溶性的季铵盐表面活性剂如聚氧乙烯(2)*N*-甲基烷基氯化铵(*N,N*-双(羟乙基)*N*-甲基烷基氯化铵)较少产生麻烦。本发明组合物优选的基本上不含有非水溶性的季铵盐表面活性剂。

用于乳化体系的叔胺表面活性剂优选地选自聚氧乙烯(2-20)叔烷基胺和聚氧乙烯(2-20)叔烷基酰胺。这些表面活性剂的烷基链特别优选的例子是具有约 12 个至 18 个碳原子。通常烷基链衍生自天然油或脂肪如椰子油、大豆油或牛脂，因此导致表面活性剂通常含有不同长度的烷基链和不同程度的不饱和度。例举性的叔烷基胺包括聚氧乙烯(2-10)椰油胺和聚氧乙烯(2-10)牛油胺，它们各自可从许多供应商获得。例举性的聚氧乙烯烷基酰胺公开在 Wright 等的美国专利 No. 5, 750, 468 中。下面将发现合乎需要的至少包括两种叔胺表面活性剂，一种比另一种更亲水，如分别为聚氧乙烯(5)牛油胺和聚氧乙烯(2)椰油胺。

提供可接受的微乳剂稳定性所需要的叔胺表面活性剂的最低用量，除了其他的因素外，取决于存在的有机溶剂的量，而有机溶剂又取决于存

在的禾本科除草剂的量。本发明组合物中叔胺表面活性剂的量典型地按重量计为约 3%至约 10%。优选的组合物总共含有按重量计约 3%至约 8%，特别优选的组合物总共含有约 3%至约 6%一种或多种叔胺表面活性剂。

对于一些禾本科除草剂，特别是喹禾灵和精喹禾灵的酯，已经发现季烷基氯化铵表面活性剂是比相应的叔烷基胺更有效的乳化剂。如聚氧乙烯(2-5)*N*-甲基烷基氯化铵是非常有效的乳化剂。然而，如上所述，由于这些季铵表面活性剂促进禾本科除草剂的化学水解，它们是不可接受的。但是，当单独使用叔胺，可接受的物理稳定性不总是都能获得。

该问题的解决有赖于令人惊讶的发现，即当叔胺作为乳化剂时，在水相中含有水溶性氯化物可以提高微乳剂物理稳定性。高水溶性的季铵氯化物表面活性剂如氯苄烷铵就是这类氯化物的例子。这些与较低水溶性的季铵氯化物如聚氧乙烯(2-5)*N*-甲基烷基氯化铵相比，促进禾本科除草剂的化学分解的倾向往往较低，因此它们是本发明组合物可接受的成份。然而，不过优选这种水溶性季铵氯化物表面活性剂的量按重量计不超过组合物的约 6%。水溶性季铵氯化物表面活性剂的最低有效稳定的用量可以通过任何特定情形下的物理稳定性的常规评价来确定。使用的情况下，这种表面活性剂如氯苄烷铵的典型用量按重量计是组合物的约 1%至约 6%，更优选约 1%至约 4%。

甚至更令人惊讶，所期望的提高物理稳定性可以通过在水相中含有不是表面活性剂的氯化物得到。可使用低分子量(C_{1-6})有机铵氯化物，如异丙基氯化铵，同样地氯化铵或碱金属氯化物如氯化钠或氯化钾也可被使用。盐酸也是有效的氯化物。在水溶性除草剂是草甘膦盐的情况下，优选的水溶性氯化物是氯化铵和盐酸。当需要调低水相溶液的 pH 值时盐酸尤其有用。任何特定情形下水溶性氯化物有效稳定的用量可以通过如以前所述的物理稳定性的常规评价来确定。其中使用的低分子量的有机铵氯化物、氯化铵、碱金属氯化物和/或氯化氢的典型用量是提供按重量计为组合物的约 0.5%至约 2.5%氯离子的那些。

作为乳剂的分散剂已知有效的任何非离子表面活性剂可以在本发明组合物的分散体系中使用。然而，分散体系优选地含有一种或多种选自

聚氧乙烯(2-20)烷基醚和烷基苯基醚的非离子表面活性剂, 术语“烷基”和以上描述的叔胺表面活性剂在上下文中具有同样的含义。

形成本发明组合物分散体系的非离子表面活性剂的用量按重量计典型地是组合物的约 1%至约 5%, 优选地约 1%至约 3%。已经发现如果非离子表面活性剂的用量太低, 局部化的作物伤害有时可能发生。不受理论的束缚, 据认为这样的局部伤害是由油相的不充分分散, 导致有机溶剂和禾本科除草剂在作物叶面的特定点局部高浓度所致。

本发明组合物可以任选含有需要的农业上可接受的另外成分, 包括那些上述定义以外的表面活性剂种类。本领域的任何技术人员可以从标准参考资料中选择合适的表面活性剂, 而不受上述提到种类的限制, 其标准参考资料包括“工业表面活性剂手册” [(*Handbook of Industrial Surfactants*), 第二版(1997), Gower 出版], “McCutcheon 乳化剂和洗涤剂” [(*McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*) MC 出版公司出版的北美和国际版(1997)], 和“国际化妆品成分词典” [(*International Cosmetic Ingredient Dictionary*), 第六版(1995)第一卷和第二卷, 化妆品、化妆用品和香味剂联合会(Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association)出版]。

本发明组合物其他任选的组份包括改善颜色、粘度、胶凝性质、冰点、吸湿性、结块行为、溶解率、可分散性、或其他制剂特性的物质。

在本发明特别优选的实施方案中, 组合物水相溶液的 pH 值, 其范围为最不利于油溶性禾本科除草剂的化学分解的范围。在某些情况下, 水溶性除草剂自然提供的 pH 值是在需要的范围内; 而在另一些情况下, 可以添加酸如盐酸, 或碱如氢氧化钾或异丙胺来调节 pH 值。pH 对选择的特定禾本科除草剂的分解影响是由经验测试确定的, 但在标准参考资料如“农药手册” [(*Pesticide Manual*) 第 11 版(1997), 英国作物保护学会(The British Crop Protection Council)出版]中通常是已知的和可用的。如精喹禾灵在酸性至中性中比在碱性介质中表现出更大的化学稳定性, 而炔草酮在 pH 9 下比 pH 5 下更加稳定。

当为本发明油溶性禾本科除草剂选择有机溶剂时, 禾本科除草剂如此

压倒性地分配到油相中,使得禾本科除草剂的单个分子在水相中的停留时间极短,因而禾本科除草剂化学分解的几率相应地非常小。然而,如上所述的pH值调节可期望进一步减少潜在的化学分解和尽可能延长组合物的货架寿命。

· 本发明组合物除了水溶性和环己烯酮或芳氧基苯氧基丙酸酯类之外还可以任选包含一种或多种另外的除草剂。这样另外的除草剂可例证性地选自:乙草胺、苯草醚、甲草胺、莠灭净、酰嘧磺隆、莎稗磷、莠去津、啶啉草酮、四唑嘧磺隆、乙丁氟灵、吡草磺、苄嘧磺隆、地散磷、吡草酮、甲羧除草醚、溴丁酰草胺、溴酚脞、丁草胺、抑草磷、仲丁灵、丁草敌、胺草唑、双酰草胺、唑酮草酯、甲氧除草醚、氯溴隆、氯草敏、氯嘧磺隆、绿麦隆、草枯醚、绿麦隆、氯苯胺灵、氯磺隆、氯酞酸甲酯、氯硫酰草胺、环庚草醚、醚磺隆、异恶草松、氯甲酰草胺、氯酯磺草胺、氯草津、环草敌、环丙嘧磺隆、杀草隆、甜菜安、敌草净、敌草腈、吡氟酰草胺、噁唑隆、哌草丹、二甲草胺、异戊净、二甲吩草胺、氯氟灵、特乐酚、双苯酰草胺、氯硫草啶、敌草隆、茵草敌、戊草丹、乙丁烯氟灵、胺苯磺隆、乙氧吡草黄、乙氧嘧磺隆、乙氧苯草胺、噁唑禾草灵、非草隆、麦草氟甲酯、啶嘧磺隆、氯乙氟灵、唑嘧磺草胺、氟烯草酸、丙炔氟草胺、氟草隆、氟咯草酮、乙羧氟草醚、氟胺草唑、茚丁酯、氟啶草酮、氯氟吡氧乙酸、吡草酮、氟噻草酯(吡草氟)、氟磺胺草醚、氯吡嘧磺隆、环嗪酮、唑吡嘧磺隆、茚草酮、异丙隆、异恶隆、异恶酰草胺、异噁唑草酮、异恶草醚、乳氟禾草灵、环草啶、利谷隆、苯噻酰草胺、苯噻草酮、吡唑草胺、甲基苯噻隆、甲基杀草隆、吡喃隆、溴谷隆、异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、嗪草酮、甲磺隆、禾草敌、绿谷隆、萘丙胺、敌草胺、草不隆、烟嘧磺隆、氯草敏、坪草丹、氯磺乐灵、丙炔恶草酮、恶草酮、环氧嘧磺隆、乙氧氟草醚、克草敌、二甲戊灵、甲氯酰草胺、环戊恶草酮、甜菜宁、哌草磷、丙草胺、氯嘧磺隆、氯氟乐灵、扑灭通、扑草净、毒草胺、敌稗、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、炔苯酰草胺、苄草丹、氯磺隆、吡草醚、吡啉特、吡嘧磺隆、苄草唑、稗草丹、吡草特、嘧草醚、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、砒嘧磺隆、环草隆、

西玛津、西草净、磺草酮、甲磺草胺、甲嘧磺隆、磺酰磺隆、牧草胺、丁噻隆、特草定、甲氧去草净、特丁津、特丁净、噻吩草胺、噻唑烟酸、噻吩磺隆、禾草丹、仲草丹、野麦畏、醚苯磺隆、苯磺隆、草达津、氟乐灵、氟胺磺隆和灭草敌。

本发明组合物的制备方法包括各种成分在适合的容器中混合。目前优选的成分添加次序如下：第一，所有需要的表面活性剂加入到水溶性除草剂的浓水溶液中，如果需要一起加入酸或碱以调节 pH 值，形成第一种混合物。搅拌下将油溶性禾本科除草剂加入到有机溶剂中形成第二种混合物。然后搅拌下将第二种混合物加入到第一种混合物中形成最终的组合物。

一种可供选择的加入次序如下：制备水溶性除草剂的浓水溶液，搅拌下一起加入其他的任选水溶性成分（包含调节 pH 的酸或碱），形成第一种混合物。搅拌下将油溶性禾本科除草剂加入到有机溶剂中形成第二种混合物。搅拌下将第二种混合物加入到第一种混合物中，然后加入表面活性剂。继续搅拌直到物理稳定的微乳剂组合物形成。

加工方法所涉及的除了以上概述之外的添加次序也是可以的；一些这样的加工方法在本文的实施例中举例说明。

含有特定的水溶性除草剂和特定的禾本科除草剂的本发明组合物，为了提供需要的除草活性水平，使用量的选择是普通农业技术人员的熟练技能。在使用本发明组合物中，本领域的任何技术人员都将认识到各种植物条件、气候和生长条件，也包括被选的特殊外在的化学物质，都可以影响到实现的除草效果。在水溶性除草剂是草甘膦盐的情况下，在公开出版的文献中有关适合它的使用量的大量资料都是可利用的。草甘膦的应用超过 20 年和涉及这种应用所发表的论文可提供丰富的资料，在特殊的环境条件下、特殊的植物种类和特殊的生长期间，杂草防除从业者可以从以上资料中选择出具有除草效果的草甘膦的使用量。一般来说，草甘膦优选的使用量为约 100 至约 2500g a. e. /ha，更优选地约 250 至约 1500g a. e. /ha。

本发明的方法，在其中水溶性除草剂是草甘膦，更特定为水溶性草甘

膦盐的情况下，可用于任何和所有草甘膦作为除草剂对其具有生物效果的植物种类。这囊括了全世界非常宽广的各种植物种类。同样地，包含草甘膦盐的本发明组合物可以应用于任何和所有草甘膦对其具有生物效果的植物种类。

草甘膦或其衍生物的除草组合物用于防除全世界非常宽广的各种植物。本发明草甘膦组合物可以除草有效量应用于植物，并且可以有效防除不受此限制的一个或多个以下各属的一种或多种植物种类：苘麻属、苋属、蒿属、马利筋属、燕麦属、地毯草属、丰花草属、臂形草属、芸薹属、雀麦属、藜属、薊属、鸭跖草属、旋花属、狗牙根属、莎草属、马唐属、稗属、蟋蟀草属、披碱草属、木贼属、牻牛儿苗属、向日葵属、白茅属、番薯属、地肤属、黑麦草属、锦葵属、稻属、露籽草属、黍属、雀稗属、藎草属、芦苇属、蓼属、马齿苋属、蕨属、葛属、悬钩子属、猪毛菜属、狗尾草属、黄花稔属、欧白芥属、高粱属、小麦属、香蒲属、荆豆属、苍耳属和玉蜀黍属。

使用草甘膦组合物防除特别重要的一年生阔叶杂草种类不受此限制地举例如下：苘麻(*Abutilon theophrasti*)，苋类(*Amaranthus spp.*)，丰花草类(*Borreria spp.*)，油籽油菜(*oilseed rape*)、低芥酸油菜籽(*canola*)、印度芥菜等(*Brassica spp.*)，鸭跖草类(*Commelina spp.*)，牻牛儿苗属(*Erodium spp.*)，向日葵类(*Helianthus spp.*)，牵牛花类(*Ipomoea spp.*)，地肤(*Kochia scoparia*)，锦葵类(*Malvas pp.*)，野荞麦、苘麻等(*Polygonum spp.*)，马齿苋类(*Portulaca spp.*)，猪毛菜类(*Salsola spp.*)，黄花稔类(*Sida spp.*)，野欧白芥(*Sinapis arvensis*)和苍耳类(*Xanthium spp.*)。

使用草甘膦组合物防除特别重要的一年生窄叶杂草种类不受此限制地举例如下：野燕麦(*Avena fatua*)，地毯草类(*Axonopus spp.*)，旱雀麦(*Bromus tectorum*)，马唐类(*Digitaria spp.*)，稗(*Echinochloa crus-galli*)、蟋蟀草(*Eleusine indica*)，多花黑麦草(*Lolium multiflorum*)，稻(*Oryza sativa*)，小花露籽草(*Ottlochloa nodosa*)，邵氏雀稗(*Paspalum notatum*)，藎草类(*Phalaris spp.*)，狗尾草类(*Setaria spp.*)，小麦(*Triticum aestivum*)和玉米(*Zea mays*)。

使用草甘膦组合物防除特别重要的多年生阔叶杂草种类不受此限制地举例如下：蒿类(*Artemisia spp.*)，马利筋类(*Asclepias spp.*)，丝路蓟(*Cirsium arvense*)，田旋花(*Convolvulus arvensis*)和野葛类(*Pueraria spp.*)。

使用草甘膦组合物防除特别重要的多年生窄叶杂草种类不受此限制地举例如下：臂形草类(*Brachiaria spp.*)，狗牙根(*Cynodon dactylon*)，铁荸荠(*Cyperus esculentus*)，香附子(*C. rotundus*)，野麦(*Elymus repens*)，白茅(*Imperata cylindrica*)，黑麦草(*Lolium perenne*)，大黍(*Panicum maximum*)，毛花雀稗(*Paspalum dilatatum*)，芦苇类(*Phragmites spp.*)，石茅高粱(*Sorghum halepense*)和香蒲类(*Typha spp.*)。

使用草甘膦组合物防除其他的特别重要的多年生杂草种类作为例证不受此限制，举例如下：木贼类(*Equisetum spp.*)，欧洲蕨(*Pteridium aquilinum*)，黑莓类(*Rubus spp.*)和荆豆(*Ulex europaeus*)。

因此，本发明草甘膦/禾本科除草剂组合物，以及用此组合物处理植物的方法，可以用于上述的任何种类。在特殊的预期方法中，含有草甘膦和禾本科除草剂的本发明组合物，可在转基因耐草甘膦的作物叶面上，以及同时紧密靠近作物生长的杂草或不需要的植物叶面上施用。这些作物必须也耐受禾本科除草剂；这一般就将其中可应用本发明除草组合物限制为阔叶作物。转基因耐草甘膦的阔叶作物包括孟山都出售或经孟山都许可带有 Roundup Ready®商标的那些种子。这些作物包括各种棉花、大豆、低芥酸油菜籽和甜菜。

由于草甘膦一般对于防除大多数禾本科植物非常有效，在草甘膦/禾本科除草剂组合物中的禾本科除草剂的作用是特别防除对草甘膦产生耐药性的禾本科植物，主要指以前在地里生长的而现在要处理的转基因作物的后代。如以前种植 Roundup Ready®玉米而现在用于种植 Roundup Ready 大豆的地里，来自于前茬作物玉米的“自生自长”的植物，单用草甘膦不能防除，但可用本发明的草甘膦/禾本科除草剂组合物有效地防除。

植物处理组合物在植物叶面上的应用优选地通过喷雾来实现，利用常规的手段如喷雾喷头或转盘喷雾器喷雾液体。本发明组合物可以用于精确农业技术，其中采用设备以在田间的不同部分改变外原化学物质的量，其量取决于如存在的特殊植物种类、植物生长期、土壤湿度状况等变量。这种技术的实施方案，可以使用全球定位系统操纵喷雾设备，在地块的不同部分施用需要量的组合物。

植物处理组合物优选地足够稀以使得可以直接使用标准农业喷雾设备进行喷雾。本发明适合的使用量依据这些因素如有效成分的类型和浓度和所涉及的植物种类而变化。通过喷雾使用施用到大田植物叶面上的稀释液组合物的药液量可以从每公顷约 25 至约 1000 升(L/ha)，优选约 50 至 300L/ha。

实施例

以下的实施例只是为了说明目的，并不限制本发明的范围。在这些实施例中，涉及百分比的量均为按重量计百分比，除非另有说明。草甘膦盐的缩写词：IPA=异丙基铵；MEA=单乙醇铵。

实施例 1

制备包含以下成分的微乳剂组合物：

草甘膦 IPA 盐，61.6%水溶液(MON 0139)	68.57% ¹
氯化铵	0.75%
2 <i>N</i> 盐酸	11.10%
Solvesso TM Aromatic 150	8.20%
精喹禾灵 (quizalofop-P-ethyl)	1.43%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.11%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.09%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	3.04%
水	0.68%

¹ 42.24%草甘膦 IPA 盐； 31.33%草甘膦酸当量(a. e.)

氯化铵溶解于 2N 盐酸中，生成的溶液与 MON 0139 混合，加入水形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 150 中形成第二种溶液，然后在搅拌下加入到第一种混合物中。最后加入表面活性剂，整个组合物搅拌 30 分钟。

组合物是一种在 -10℃、室温(大约 22℃)和 50℃ 下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 2

制备包含以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	69.06% ¹
氯化铵	1.75%
Solvesso TM Aromatic 100	8.29%
精喹禾灵	1.46%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.07%
聚氧乙烯(2)椰油胺	2.97%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.24%
水	11.15%

¹ 42.54%草甘膦 IPA 盐; 31.55%草甘膦酸当量(a. e.)

氯化铵溶解于水中，生成的溶液与 MON 0139 混合形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 100 中形成第二种溶液，然后在搅拌下加入到第一种混合物中。最后加入表面活性剂，整个组合物搅拌 30 分钟。

组合物是一种在 -10℃、室温(大约 22℃)和 50℃ 下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 3

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.56% ¹
氯化铵	1.53%
Solvesso TM Aromatic 150	8.25%

精喹禾灵	1.46%
聚氧乙烯(5)牛油胺	4.12%
聚氧乙烯(2)椰油胺	4.07%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.07%
水	9.94%

¹ 42.23%草甘膦 IPA 盐; 31.32%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 4

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.73% ¹
氯化铵	1.75%
Solvesso™ Aromatic 150	8.27%
精喹禾灵	1.46%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.16%
聚氧乙烯(2)椰油胺	2.95%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	2.57%
水	11.12%

¹ 42.34%草甘膦 IPA 盐; 31.40%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 5

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.44% ¹
氯化铵	1.52%
Solvesso™ Aromatic 150	8.24%
精喹禾灵	1.45%

聚氧乙烯(5)牛油胺	4.12%
聚氧乙烯(2)椰油胺	4.25%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.06%
水	9.92%

¹ 42.16%草甘膦 IPA 盐; 31.27%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 6

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.37% ¹
氯化铵	1.52%
Solvesso™ Aromatic 150	8.23%
精喹禾灵	1.45%
聚氧乙烯(5)牛油胺	4.14%
聚氧乙烯(2)椰油胺	4.07%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.32%
水	9.90%

¹ 42.12%草甘膦 IPA 盐; 31.24%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 7

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.60% ¹
氯化铵	1.22%
Solvesso™ Aromatic 150	8.25%
精喹禾灵	1.46%
聚氧乙烯(5)牛油胺	5.35%

聚氧乙烯(2)椰油胺	5.11%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.00%
水	8.02%

¹ 42.26%草甘膦 IPA 盐; 31.34%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 8

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.45% ¹
氯化铵	1.52%
Solvesso TM Aromatic 150	5.81%
精喹禾灵	1.45%
聚氧乙烯(5)牛油胺	4.16%
聚氧乙烯(2)椰油胺	4.04%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.08%
水	12.48%

¹ 42.17%草甘膦 IPA 盐; 31.27%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 9

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.64% ¹
氯化铵	1.74%
Solvesso TM Aromatic 150	8.26%
精喹禾灵	1.43%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.15%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.24%

聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.08%
水	11.43%

¹ 42.28%草甘膦 IPA 盐; 31.36%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 10

使用以下成分按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.58% ¹
氯化铵	0.77%
盐酸, 37%水溶液	1.88%
Solvesso™ Aromatic 150	8.21%
精喹禾灵	1.43%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.13%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.09%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.02%
水	10.87%

¹ 42.25%草甘膦 IPA 盐; 31.33%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 11

使用以下成分按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.52% ¹
氯化铵	0.75%
2N 盐酸	11.12%
Solvesso™ Aromatic 150	8.22%
精喹禾灵	1.42%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.12%

聚氧乙烯(2)椰油胺	3.09%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.03%
水	1.69%

¹ 42.21%草甘膦 IPA 盐; 31.30%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 12

使用以下成分按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 61.6%水溶液(MON 0139)	68.54% ¹
氯化铵	0.75%
2N 盐酸	11.12%
Solvesso™ Aromatic 150	8.22%
精喹禾灵	1.42%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.12%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.09%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	2.61%
水	1.09%

¹ 42.22%草甘膦 IPA 盐; 31.31%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 13

制备包含以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	66.61% ¹
氯苄烷铵	8.21%
Solvesso™ Aromatic 100	12.68%
精喹禾灵	1.38%
聚氧乙烯(5)牛油胺	5.09%

聚氧乙烯(2)椰油胺 6.00%

¹ 41.43%草甘膦 IPA 盐; 30.73%草甘膦酸当量(a. e.)

氯苄烷铵与 MON 0139 混合, 然后搅拌, 加入聚氧乙烯(2)椰油胺和其后的聚氧乙烯(5)牛油胺形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 100 中形成第二种溶液, 然后搅拌下将其加入到第一种混合物中。最后整个组合物搅拌 30 分钟。

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。微乳剂在水中没有显示出可接受的分散, 反而在水的上部形成油层。(注: 该实施例的组合物不含有非离子表面活性剂作为分散剂。)

实施例 14

使用以下成分按照实施例 13 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	72.94% ¹
氯苄烷铵	4.80%
Solvesso™ Aromatic 100	8.76%
精喹禾灵	1.52%
聚氧乙烯(5)牛油胺	5.98%
聚氧乙烯(2)椰油胺	5.96%

¹ 45.37%草甘膦 IPA 盐; 33.65%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。微乳剂在水中没有显示出可接受的分散。(注: 该实施例的组合物不含有非离子表面活性剂作为分散剂。)

实施例 15

使用以下成分按照实施例 13 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	71.20% ¹
氯苄烷铵	6.41%
Solvesso™ Aromatic 100	8.57%
精喹禾灵	1.48%

聚氧乙烯(5)牛油胺	5.85%
聚氧乙烯(2)椰油胺	6.46%

¹ 44.29%草甘膦 IPA 盐; 32.85%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。微乳剂在水中没有显示出可接受的分散。(注: 该实施例的组合物不含有非离子表面活性剂作为分散剂。)

实施例 16

制备含有以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	72.47% ¹
氯苄烷铵	4.39%
Solvesso™ Aromatic 100	8.70%
精喹禾灵	1.54%
聚氧乙烯(5)牛油胺	5.34%
聚氧乙烯(2)椰油胺	5.39%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.17%

¹ 45.08%草甘膦 IPA 盐; 33.43%草甘膦酸当量(a. e.)

氯苄烷铵与 MON 0139 混合, 然后搅拌, 加入聚氧乙烯(2)椰油胺、聚氧乙烯(5)牛油胺和聚氧乙烯(6)月桂基醚形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 100 中形成第二种混合物, 然后在搅拌下加入到第一种混合物中。最后整个组合物搅拌 30 分钟。

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 17

使用以下成分按照实施例 16 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	77.12% ¹
氯苄烷铵	3.34%
Solvesso™ Aromatic 100	9.25%

精喹禾灵	1.60%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.23%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.20%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.23%

¹ 47.97%草甘膦 IPA 盐; 35.58%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 18

制备含有以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	67.62% ¹
异丙胺	7.10%
Solvesso™ Aromatic 100	8.26%
精喹禾灵	1.43%
聚氧乙烯(2)牛油胺	5.98%
聚氧乙烯(2)椰油胺	9.59%

¹ 42.06%草甘膦 IPA 盐; 31.19%草甘膦酸当量(a. e.)

异丙胺加入到 MON 0139 中以提高其 pH 值, 然后搅拌, 加入表面活性剂形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 100 中形成第二种混合物, 然后在搅拌下加入到第一种混合物中。最后整个组合物搅拌 30 分钟。组合物具有 7.4 的 pH 值。

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中没有显示出可接受的分散。(注: 该实施例的组合物不含有非离子表面活性剂作为分散剂。)

实施例 19

制备含有以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	70.70% ¹
氯苄烷铵	2.50%

Solvesso™ Aromatic 100	8.51%
精喹禾灵	1.47%
聚氧乙烯(2)牛油胺	5.49%
聚氧乙烯(2)椰油胺	4.54%
聚氧乙烯(15) <i>N</i> -甲基椰油氯化铵	3.24%
聚氧乙烯(7) C_{14-16} 烷基醚	1.80%
DPGBE/DPG 掺混物 ²	1.72%

¹ 43.98%草甘膦 IPA 盐; 32.62%草甘膦酸当量(a. e.)

² 55% DPGBE(二丙二醇丁基醚), 45% DPG(二丙二醇)

向 MON 0139 中加入表面活性剂和 DPGBE/DPG 掺混物形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 100 中形成第二种混合物, 然后在搅拌下将其加入到第一种混合物中并搅拌。最后整个组合物搅拌 30 分钟。

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 20

制备包含以下成分的微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	77.69% ¹
氯化铵	0.87%
2 <i>N</i> 盐酸	5.67%
Solvesso™ Aromatic 150	6.60%
精喹禾灵	1.67%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.51%
聚氧乙烯(2)椰油胺	1.97%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.02%

¹ 48.32%草甘膦 IPA 盐; 35.84%草甘膦酸当量(a. e.)

氯化铵溶于 2*N*盐酸中, 生成的溶液与 MON 0139 混合形成第一种混合物。精喹禾灵溶解于 Aromatic 150 中形成第二种混合物, 然后在搅拌下将其加入到第一种混合物中。最后加入表面活性剂, 整个组合物搅拌 30

分钟。

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 21

使用以下成分按照实施例 2 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 MEA 盐, 63.0%水溶液(MON 0139)	72.61% ¹
氯化铵	1.88%
Solvesso™ Aromatic 150	6.17%
精喹禾灵	1.54%
聚氧乙烯(15)椰油胺(cocoamine)	5.55%
聚氧乙烯(2)椰油胺(cocoamine)	4.76%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	2.12%
水	5.36%

¹ 45.74%草甘膦 MEA 盐; 33.64%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在水中显示出良好分散的浑浊的琥珀色微乳剂。

实施例 22

使用以下成分按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	68.46% ¹
氯化铵	0.88%
2N 盐酸	11.53%
Solvesso™ Aromatic 150	8.07%
精喹禾灵	1.68%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.09%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.07%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	2.63%
水	0.55%

¹ 42.58 草甘膦 IPA 盐; 31.58%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 23

使用以下成分按照实施例 20 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	68.36% ¹
氯化铵	0.98%
2N 盐酸	10.00%
Solvesso™ Aromatic 150	9.02%
精喹禾灵	2.49%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.93%
聚氧乙烯(2)椰油胺	2.56%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	2.61%

¹ 42.52 草甘膦 IPA 盐; 31.54%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 24

使用以下成分按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物:

草甘膦 IPA 盐, 62.2%水溶液(MON 0139)	62.46% ¹
氯化铵	1.21%
2N 盐酸	15.15%
Solvesso™ Aromatic 150	8.27%
精喹禾灵	2.28%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.30%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.00%
聚氧乙烯(8)月桂基醚	2.64%
水	1.64%

¹ 38.85 草甘膦 IPA 盐; 28.81%草甘膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在室温(大约 22℃)和 50℃ 下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 25

从实施例 13~19 的每一种组合物取出两份等份液并贮存于盖紧的玻璃瓶中。每一种组合物的一个等份液在室温下贮存(大约 22℃)，而另一个等份液在 50℃ 下贮存，以加速精噻禾灵可能发生的任何化学分解。贮存期之后，精噻禾灵的含量用 HPLC 方法测定。制备组合物并在不同的日期贮存，但所有的分析都在同一日期进行，因而在组合物之间存在着贮存期的变化。室温样品的精噻禾灵含量测定比计算所存在的含量在某些情况下稍微偏高。因此化学分解程度的近似测定值通过如下比较得到，即，对于每一种组合物来说，将精噻禾灵的 50℃ 样品测定值与室温样品测定值进行比较。结果见表 1。

表 1

组合物	贮存 天数	精噻禾灵含量(重量%)			%差异 (“分解”)
		计算值	22℃测定值	50℃测定值	
实施例 13	13	1.38	1.36	0.92	32.4
实施例 14	8	1.52	1.51	1.21	19.9
实施例 15	8	1.48	1.63	1.29	20.9
实施例 16	6	1.54	1.56	1.38	11.5
实施例 17	6	1.60	1.69	1.63	3.6
实施例 18	6	1.43	1.52	0.88	42.1
实施例 19	5	1.47	1.61	1.39	13.7

在本研究中，只有实施例 17 的组合物显示出可接受的精噻禾灵低分解率。值得注意的是该组合物的由叔胺表面活性剂形成的乳化体系按重量计小于约 10%(实际 6.43%)，氯苄烷铵按重量计小于约 6%(实际 3.34%)和由聚氧乙烯烷基醚表面活性剂形成的分散体系按重量计小于约 5%(实际 2.23%)。在实施例 17 的组合物中存在的所有表面活性剂的总量按重量

计是 12%。

实施例 26

从实施例 1 ~ 12 的每一种组合物中取出三等份的等份液并贮存于盖紧的玻璃瓶中。每一种组合物中的一个等份液在室温下贮存(大约 22℃)，一个等份液在 40℃ 下和另一个等份液在 50℃ 下贮存，以加速精噻禾灵可能发生的任何化学分解。各种贮存期之后，精噻禾灵的含量用 HPLC 方法测定。测定值通过与每一种组合物新制备样品的测定值比较确定化学分解程度，计算测定的损失百分率。结果见表 2。表 2 的空白单元表示没有获得数据。

表 2

组合物	贮存温度	精噻禾灵测定的损失%				
		14 天	28 天	42 天	56 天	84 天
实施例 1	22°C	0.0	0.7	0.7	1.4	1.4
	40°C	1.4	1.5	5.7	10.1	10.6
	50°C	3.5	2.9	9.0	20.9	23.2
实施例 2	22°C	1.3	1.9	1.9	0.0	0.6
	40°C	1.9	4.5	5.8	3.4	10.3
	50°C	4.5	9.7	13.5	14.2	28.4
实施例 3	22°C	0.6	0.0		0.7	4.3
	40°C	2.7	2.0		12.7	17.3
	50°C	6.1	8.1		32.0	42.6
实施例 4	22°C	0.6	1.9		1.3	2.5
	40°C	2.5	5.3		7.2	11.6
	50°C	4.3	11.2		21.1	28.2
实施例 5	22°C	0.0	0.0			4.3
	40°C	3.1	5.3			17.9
	50°C	6.2	18.9			43.2
实施例 6	22°C	0.0	0.0		0.0	5.5
	40°C	0.0	2.1		9.4	18.9
	50°C	1.9	8.9		30.9	44.5
实施例 7	22°C	1.3	0.0			4.5
	40°C	6.4	8.3			24.8
	50°C	14.7	24.3			60.5
实施例 8	22°C	1.3	1.9			
	40°C	3.9	5.8			
	50°C	9.7	15.6			
实施例 9	22°C	1.8	1.3	1.9	2.7	
	40°C	3.6	5.2	8.0	11.6	
	50°C	6.1	11.4	16.0	23.0	
实施例 10	22°C	2.5	0.6	0.7	1.4	
	40°C	3.2	3.3	4.9	7.0	
	50°C	4.4	8.0	9.8	13.3	
实施例 11	22°C	0.0	0.7	1.4	0.0	0.7
	40°C	0.0	2.8	4.3	5.6	8.9
	50°C	1.4	5.6	10.0	15.4	26.9
实施例 12	22°C	0.0			0.7	
	40°C	2.2			6.3	
	50°C	3.6			17.5	

从表 2 的数据可以看出, 对于精噻禾灵表现出的化学分解程度实施例 1~12 的组合物可分成三组。当在 40°C 下贮存 84 天时, 第一组损失程度小于 15%, 第二组 15~20% 和第三组大于 20%。当在 50°C 下贮存 84 天时,

第一组分解程度小于 30%，第二组 30~50%和第三组大于 50%。其中在 84 天的期间没有获得数据的组合物可以在这三组之中通过较短贮存期的数据的合理外推来确定。

第一组显示精喹禾灵最低的化学分解，包括实施例 1、2、4、9、10、11 和 12 的组合物。所有这些是本发明优选的实施方案的组合物，具有按重量计大约 6%的由叔胺表面活性剂形成的乳化体系。

第二组显示精喹禾灵相当大的化学分解程度，包括实施例 3、5、6 和 8 的组合物。所有这些是本发明较次优选的实施方案的组合物，具有按重量计大约 8%的由叔胺表面活性剂形成的乳化体系。

第三组显示精喹禾灵更大的化学分解程度，包括实施例 7 的组合物。该组合物具有按重量计 10%以上的由叔胺表面活性剂形成的乳化体系。

实施例 27

实施例 1、11、12 和 20~24 的组合物在温室试验中，通过对 Roundup Ready®大豆、Roundup Ready®低芥酸油菜籽和 Roundup Ready®甜菜叶面施用对作物进行安全性评价和 Roundup Ready®谷物(玉米)、Roundup Ready®稻和 Roundup Ready®小麦进行除草效评价。为了对比目的，在本试验中包括以下的商品规格制剂：

孟山都的 Roundup Ultra 除草剂，一种含有草甘膦 IPA 盐和表面活性剂的水溶液浓缩制剂。

杜邦(Du Pont)的 Assure 除草剂，一种含有精喹禾灵的乳油制剂。

以下的步骤用于温室试验。所示植物种类的种子播种在 85 平方毫米土壤混合物的花盆中，该混合物播种前用蒸汽消毒和预施以 3.6kg/m³速率缓慢释放的 14-14-14 的 NPK 肥料。花盆置于采用地下灌溉的温室中。出苗后约 1 周，实生苗根据需要进行间苗，包括除去任何不健康的或异常的植株，形成植物生长一致的系列供试盆。

植物在温室中试验期间每天最少接受 14 小时的光照。如果自然光不足以满足所需日照要求，可用强度约 475 微爱因斯坦的人造光补充自然光的不足。温室的温度无需精确控制，但保持在白天平均约 27℃，夜间

平均约 18℃。在整个试验期间植株采取地下灌溉以保证足够的土壤湿度水平。相对湿度在试验期间保持在约 50%。

花盆被分配给不同处理的方法，采取 3 个重复的完全随机试验设计。一组未处理的花盆留下来作为以后评价处理效果的参照。

草甘膦组合物对叶面的施用通过采用安装 Teejet™ 9501E 喷头的轨道喷雾器喷雾，该喷头的喷雾容量调整为 166 千帕(kPa) 压力下每公顷 93 升(L/ha)。在植物约 2 周龄时施用。处理后，花盆移回温室直到准备评价。

处理使用稀的含水组合物，通过预先制备的浓缩液组合物对水稀释制得。对照使用等量的草甘膦酸当量。草甘膦浓缩组合物成为使用的植物处理组合物需要的稀释程度按下式计算

$$A=RS/VC$$

其中 A 是以毫升(ml)表示的加入到制备的植物处理组合物中的草甘膦组合物的体积，R 是以每公顷酸当量的克数(g a. e. /ha)表示的所需的草甘膦量，S 是以毫升(ml)表示的制备的植物处理组合物的总体积，V 是以每公顷升(L/ha)表示的植物处理组合物的使用量，通常称为“喷雾量”，和 C 是以每升酸当量的克数(g a. e. /L)表示的草甘膦组合物中的草甘膦浓度。

Assure Ⅰ 与按植物处理组合物体积计 0.25%商品非离子表面活性助剂一起施用，正如 Assure Ⅰ 标签上所推荐的那样。在 Assure Ⅰ 与 Roundup Ultra®以桶混施用的情况下，没有加入非离子表面活性剂。

为了评价作物安全性和除草效果，所有供试植物均由专一有经验的技术人员检查，并记录伤害或抑制百分率，通过与未处理植物对比目测每一个处理的药害。抑制或伤害为 0%表示无效果，而抑制或伤害 100%表示所有的植物完全死亡。15%或更低的作物伤害水平在大多数情况下对于正常使用来说认为是可接受的，尽管一般期望具有 5%或更低的伤害水平。85%或更多的抑制在大多数情况下对于用于防除杂草的正常除草剂而言认为是可接受的。

实施例 27 的实验结果在表 3 中列出。在表 3 中空白单元表示没有获得数据。

表 3

组合物	使用量(g/ha)		伤害%			抑制%		
	gly a.e. ¹	quiz ²	soy ³	canola ⁴	beet ⁵	corn ⁶	rice ⁷	wheat ⁸
Roundup Ultra	420	0	2	0		0		
	627	0	4	9 ⁹	0	0	0	0
	840	0	4	3	0	0	0	0
	1680	0	4		5	0	13	0
Assure II	0	19	0	0		100	97	100
	0	29	2	0	0	100	100	100
	0	38	3	0	0	100	97	100
	0	76	10		0	100	100	100
Roundup Ultra+ Assure II 桶混	420	19	2	1		100	100	100
	627	29	5	2	0	100	100	100
	840	38	3	2	0	100	100	100
	1680	76	8		1	100	100	100
实施例 1	420	19	0	0		100		
	627	29	0	8	0	100	100	100
	840	38	2	10	0	100	100	100
	1680	76	2		1	100	100	100
实施例 11	420	19	0	0		100		
	627	29	1	2	0	100	100	100
	840	38	1	7	1	100	100	100
	1680	76	5		2	100	100	100
实施例 12	420	19	1	0		100		
	627	29	0	2	0	100	100	100
	840	38	0	2	2	100	100	100
	1680	76	2		1	100	100	100
实施例 20	627	29		2	0			
	840	38		5	0			
	1680	76		12	0			
实施例 21	627	29		0	0			
	840	38		3	0			
	1680	76		15	0			
实施例 22	420	23	2	0		100	100	100
	627	34	3	1	0	100	90	100
	840	45	5	4	0	100	97	100
	1680	90	11		6	100	93	100
实施例 23	420	34	5	0		100	100	
	627	50	12	2	0	100	100	100
	840	67	13	1	0	100	100	100
	1680	134	15		8	100	100	100
实施例 24	420	34	3	0		100	100	
	627	50	5	3	0	100	100	100
	840	67	6	0	2	100	100	100
	1680	134	7		0	100	100	100

- ¹ 草甘膦酸当量
- ² 精喹禾灵
- ³ Roundup Ready 大豆, 处理后 7 天评价
- ⁴ Roundup Ready 低芥酸油菜(canola), 处理后 6 天评价
- ⁵ Roundup Ready 甜菜, 处理后 6 天评价
- ⁶ Roundup Ready 谷物(玉米), 处理后 13 天评价
- ⁷ Roundup Ready 稻, 处理后 12 天评价
- ⁸ Roundup Ready 小麦, 处理后 23 天评价
- ⁹ 该数据点可能代表处理中的失误, 应该被忽略

实施例 28

按照实施例 1 的步骤制备微乳剂组合物(只是以草铵膦 IPA 盐替代草甘膦 IPA 盐), 使用以下成分:

草铵膦 IPA 盐, 50%水溶液	67.83%*
氯化铵	0.71%
2N 盐酸	10.89%
Solvesso™ Aromatic 150	8.16%
精喹禾灵	1.41%
聚氧乙烯(5)牛油胺	3.07%
聚氧乙烯(2)椰油胺	3.10%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	0.73%
水	4.06%

* 34.05 草铵膦 IPA 盐; 31.04%草铵膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 28C

为了对比目的, 制备含有以下成分“对照”微乳剂组合物(类似于实施例 28 组合物, 但是没有采用氯化铵、盐酸或水:

草铵膦 IPA 盐, 50%水溶液	67.24%*
氯化铵	0.00%
2N 盐酸	0.00%
Solvesso™ Aromatic 150	3.03%
精喹禾灵	1.40%
聚氧乙烯(5)牛油胺	13.59%
聚氧乙烯(2)椰油胺	13.94%
聚氧乙烯(6)月桂基醚	0.77%
水	0.00%

* 34.05 草铵膦 IPA 盐; 31.04%草铵膦酸当量(a. e.)

组合物是一种在-10℃、室温(大约 22℃)和 50℃下物理稳定的清澈的琥珀色微乳剂。该微乳剂在水中显示出良好的分散。

实施例 29

从实施例 28 和 28C 的每一种组合物中取出 4 份的等份液并贮存于盖紧的玻璃瓶中。每一种组合物的一个等份液在室温下(大约 22℃)、一个等份液在 40℃下、一个等份液在 50℃下和另一个等份液在 60℃下贮存。贮存 14 天后, 精喹禾灵的含量用 HPLC 方法测定。通过与每一种组合物新制备的样品比较测定确定化学分解程度, 计算测定的损失百分率。结果见表 4。

表 4

组合物	贮存温度	精喹禾灵贮存 14 天后的损失%
实施例 28	22℃	0
	40℃	1.4
	50℃	3.5
	60℃	10
实施例 28C	22℃	0
	40℃	37
	50℃	60
	60℃	77

从表 4 中的数据可见, 当采用本发明优选的实施方案时, 贮存 14 天后的精啶禾灵损失%显著降低。从这也可以看出, 对于啶禾灵/草铵膦混合物测定的相对损失类似于啶禾灵/草甘膦混合物(见表 2, 实施例 1)。

以上描述的本发明特定实施例不是本发明每一个可能的实施方案的完全列举。本领域的技术人员将认识到在此描述的特定实施方案的变化形式也应该在本发明的范围之内。