



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01112351.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197458C

[22] 申请日 1996.10.11 [21] 申请号 01112351.6
分案原申请号 96112743.0

[30] 优先权

[32] 1995.10.13 [33] CH [31] 2910/1995

[71] 专利权人 辛根塔参与股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·L·阿兰德 M·霍德兹

审查员 王莉敏

[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

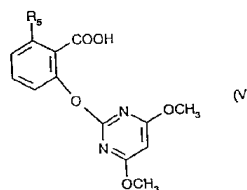
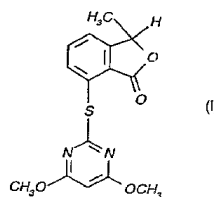
代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 38 页

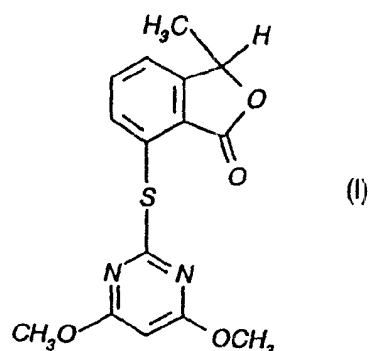
[54] 发明名称 除草增效组合物及防治杂草的方法

[57] 摘要

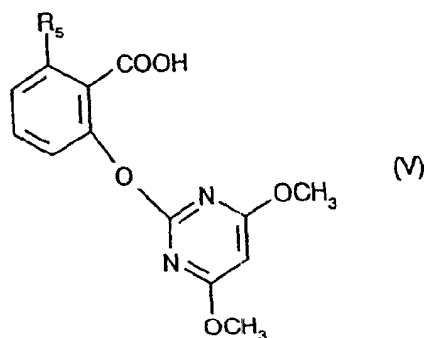
一种增效除草组合物，除常规惰性加工辅助剂
外，包含一种式 I 化合物和增效活性量的式 V 化合
物，其中有关式 V 化合物的具体特征详见说明书。



1. 一种增效除草组合物，包含，除常规惰性加工辅助剂外，一种式 I 化合物

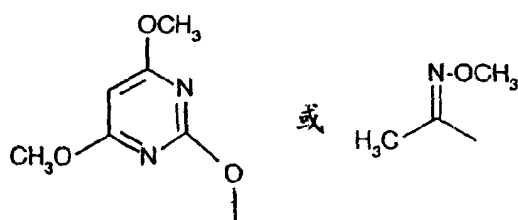


和增效活性量的式 V 化合物



其中

R_5 是



2. 根据权利要求 1 的除草组合物，包含式 I 化合物和增效活性量的活性成分 2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2 基)氧基]-6-[1-(甲氧基亚氨基)乙基]苯甲酸甲酯或相应的羧酸。

3. 根据权利要求 1 的除草组合物，它包含的式 I 组分与式 V 的

组分的重量比为 1:1000 至 100:1.

4. 一种防治作物中有害杂草的方法,它包含使除草活性量的根据权利要求 1 的组合物作用于作物或其环境.

5. 根据权利要求 4 的方法,其中作物是稻.

6. 根据权利要求 4 的方法,其中作物是用提到的组合物以相应于 0.005 至 6 公斤活性成分总量每公顷的施用量处理.

除草增效组合物及防治杂草的方法

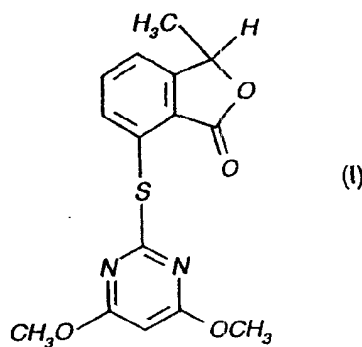
技术领域

本发明涉及新颖的除草增效组合物，它包含适合于选择性防治作物例如稻作物中的杂质的除草活性成分的组合。

此外，本发明涉及防治作物中的杂草的方法以及此组合物用于此目的的应用。

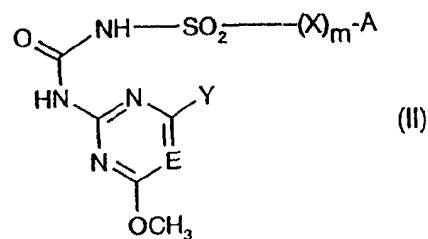
背景技术

式 I 化合物有除草活性，如 WO 91/05781 中所描述的。

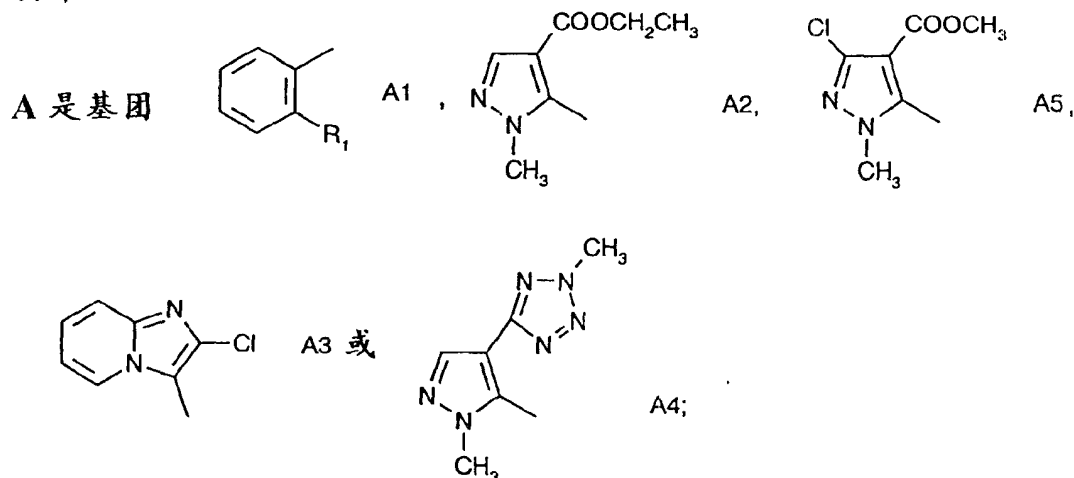


下列式 II 至 V 化合物也是已知的除草剂，且它们中的某些是市售的：

a) 式 II 化合物



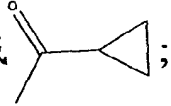
其中



X 是 -O-, -CH₂- 或 -NH-

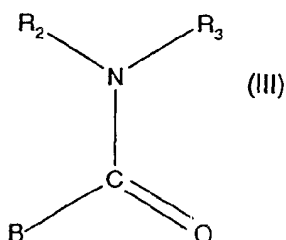
Y 是 CH₃ 或 OCH₃;

E 是 CH 或 N;

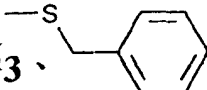
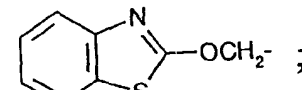
R₁ 是 COOCH₃、OC₂H₅、O(CH₂)₂OCH₃、O(CH₂)₂Cl 或 ;
和

m 在 A1 和 A4 基团的情况下是数 0 或 1, 在 A2、A5 和 A3 基团的情况下是数字 0, 这些式化合物均是已知的, 例如, 见于 **The Pesticide Manual, Tenth Edition, The British Crop Protection Council, Cambridge, 第 85、211、701、873 和 1005 页, 和 EP-A-0 342 569, US-A- 5 009 699 和 US-A-4 746 353。** ...

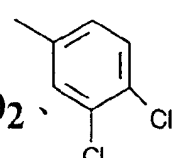
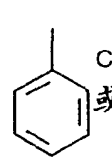
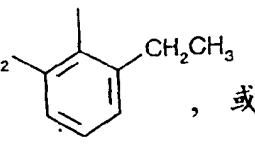
b) 式 III 化合物



其中

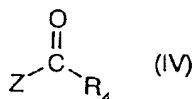
B 是 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 或  ;

R_2 是氢、 CH_3 、 C_2H_5 或 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

R_3 是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、、 或  , 或

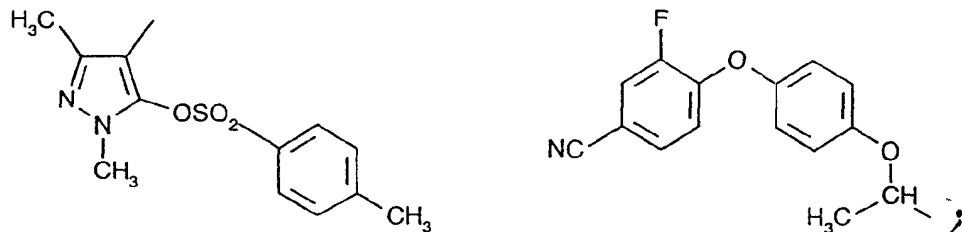
R_2 和 R_3 在一起是 $-(\text{CH}_2)_6-$, 这些式 III 化合物是已知的, 例如, 见于 *The Pesticide Manual, Tenth Edition, The British Crop Protection Council, Cambridge*, 第 399、649、706、828 和 845 页。

c) 式 IV 化合物



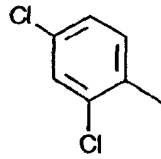
其中

Z 是



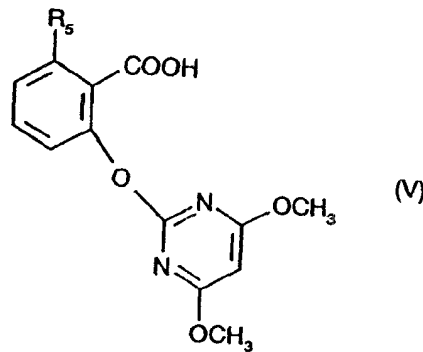
和

R_4 是 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 或



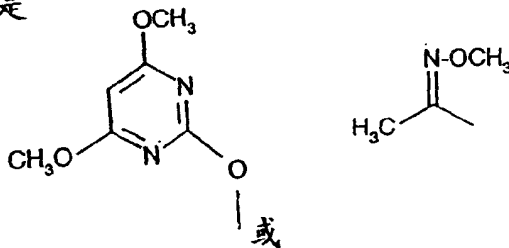
是已知的，例如，见于 *The Pesticide Manual, Tenth Edition, The British Crop Protection Council, Cambridge*, 第 870 和 1045 页，和 US-A-4 894 085。

d) 式 V 化合物



其中

R_5 是



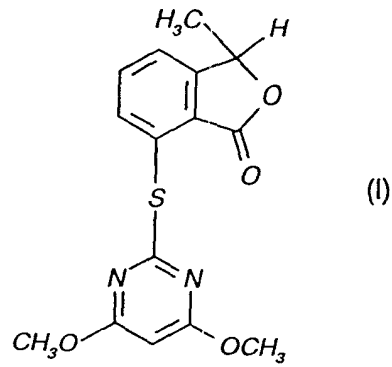
是已知的，例如，见于 *The Pesticide Manual, Tenth Edition, The British Crop Protection Council, Cambridge*, 第 620 和 621 页。

发明内容

出人意外的是，现已发现，各种不同量的活性成分的组合，即，活性成分 I 和活性成分 II 至 V 中的至少一种的各种不同量的组合，显示出增效作用，这种增效作用能够在芽前和芽后防治优选作物中的大多数杂草，而不严重伤害作物。

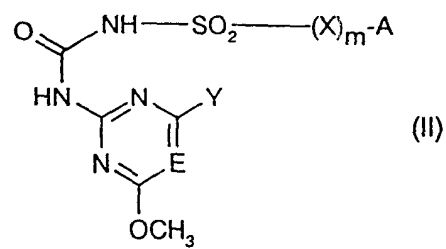
根据本发明，我们的目的是提供一种新颖的增效组合物，用于选择性地防治杂草。除包含常规惰性加工辅助剂外，该组合物包含相互间混合物形式

的作为活性成分的式 I 化合物



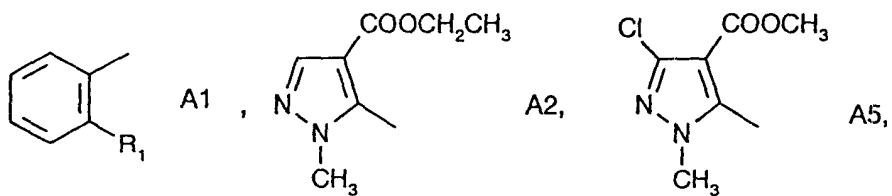
和增效活性量的至少一种选自下列化合物的活性成分:

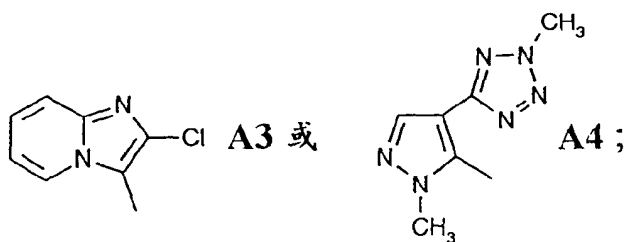
式 II



其中

A 是基团

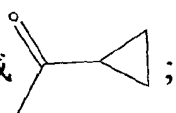




X 是 -O-, -CH₂- 或 -NH-

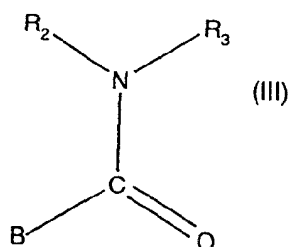
Y 是 CH₃ 或 OCH₃ ;

E 是 CH 或 N ;

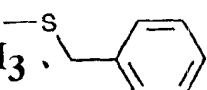
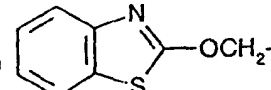
R₁ 是 COOCH₃、OC₂H₅、O(CH₂)₂OCH₃、O(CH₂)₂Cl 或  ;
和

m 在 A1 和 A4 基团的情况下是数字 0 或 1, 在 A2、A5 和 A3 基团的情况下是数字 0, 和

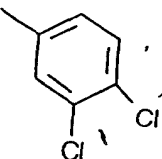
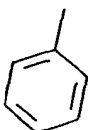
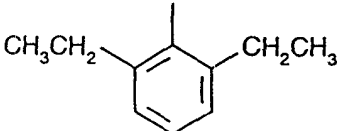
式 III



其中

B 是 -CH₂Cl、-C₂H₅、-S-CH₂CH₃、 或  ;

R₂ 是氢、CH₃、C₂H₅ 或 -(CH₂)₂OCH₂CH₂CH₃;

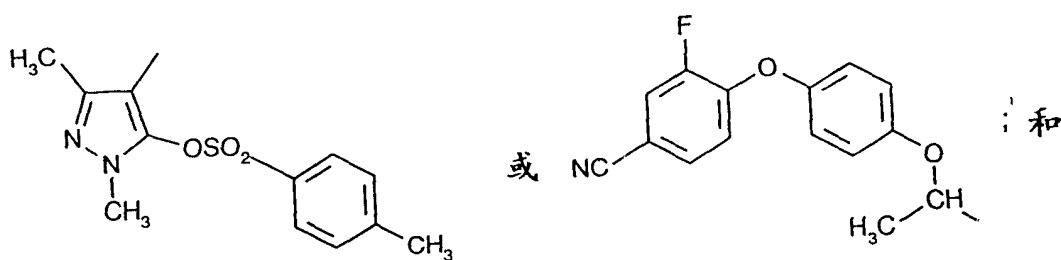
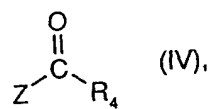
R_3 是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、、 或  或

R_2 和 R_3 在一起是 $-(\text{CH}_2)_6-$ ，和

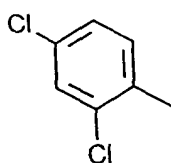
式 IV

其中

Z 是

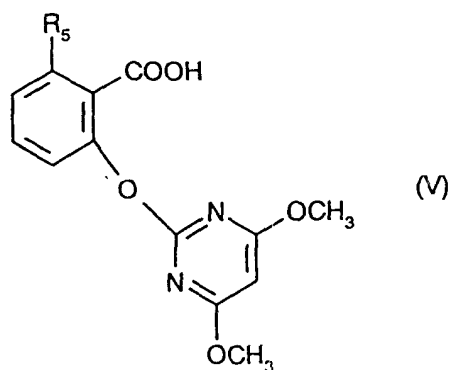


R_4 是 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ 或

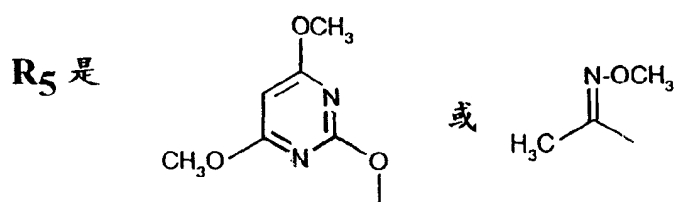


; 和

式 V



其中



非常出人意外的是，式 I 活性成分与式 II 至 V 的活性成分中的至少一种的组合超过了按规律所预料的对欲防治的杂草的加和作用，因而特别是从以下二个方面扩大了单个化合物作用范围：

一方面，单个化合物 I 和 II 至 V 的施用量较低，而活性却仍然相同。另一方面，根据本发明的组合物甚至在单个物质在低施用量范围不再有农用效果时，也能取得高的杂草防治效果。这样就导致显著扩大了杀草谱，并且增加了对作物的选择性，这正是在无意过量使用活性成分的情况下所需要和期望的。再者，在保持显著的防治作物中的杂草的同时，根据本发明的组合物对随后的作物有更多的灵活性。

根据本发明的除草混合物可以用来防治大量的农业上重要的杂草，例如，繁缕属（*Stellaria*）、水田芥属（*Nastrurtium*）、剪股颖属（*Agrostis*）、马唐属（*Digitaria*）、燕麦属（*Avena*）、狗尾草属（*Setaria*）、欧白芥属（*Sinapis*）、黑麦草属（*Lolium*）、茄属（*Solanum*）、菜豆属（*Phaseolus*）、稗属（*Echinochloa*）、~~蔗~~草属（*Scirpus*）、雨久花属（*Monochoria*）、慈菇属（*Sagittaria*）、雀麦属（*Bromus*）、看麦娘属（*Alopecurus*）、假高粱（*Sorghum halepense*）、罗氏草属（*Rottboellia*）、莎草属（*Cyperus*）、苘麻属（*Abutilon*）、黄花稔属（*Sida*）、苍耳属（*Xanthium*）、苋属（*Amaranthus*）、藜属（*Chenopodium*）、甘薯属（*Ipomoea*）、菊属（*Chrysanthemum*）、

猪殃殃属 (Galium)、堇菜属 (Viola)、婆婆纳属 (Veronica) 和异蕊花属 (Heteranthera)。

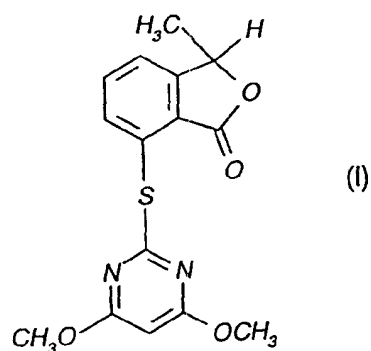
本发明的组合物适合于所有常规用在农业上的施用方法，例如芽前施用、芽后施用和拌种。

本发明的除草剂混合物优选适合于防治作物诸如禾谷类、油菜、甘蔗、甜菜、种植作物、玉米、大豆和特别是稻作物中的杂草。

作物也应理解为通过常规植物栽培或基因工程方法而耐受除草剂或除草剂类的作物。

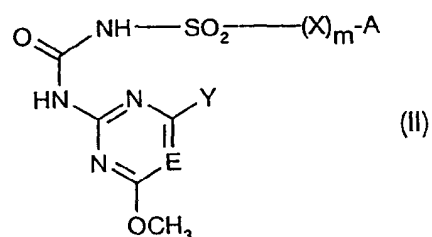
本发明活性成分组合包含式 I 活性成分和式 II 至 V 中的一种或多种活性成分以任何混合比例的组合，一般而言，一种成分比其它成分过量。优选式 I 活性成分和式 II 至 V 的组分的混合比例是 1：100 和 100：1 之间，特别是 1：10 和 10：1 之间。

除包含常规惰性加工辅助剂外，优选的本发明组合物包含式 I 化合物

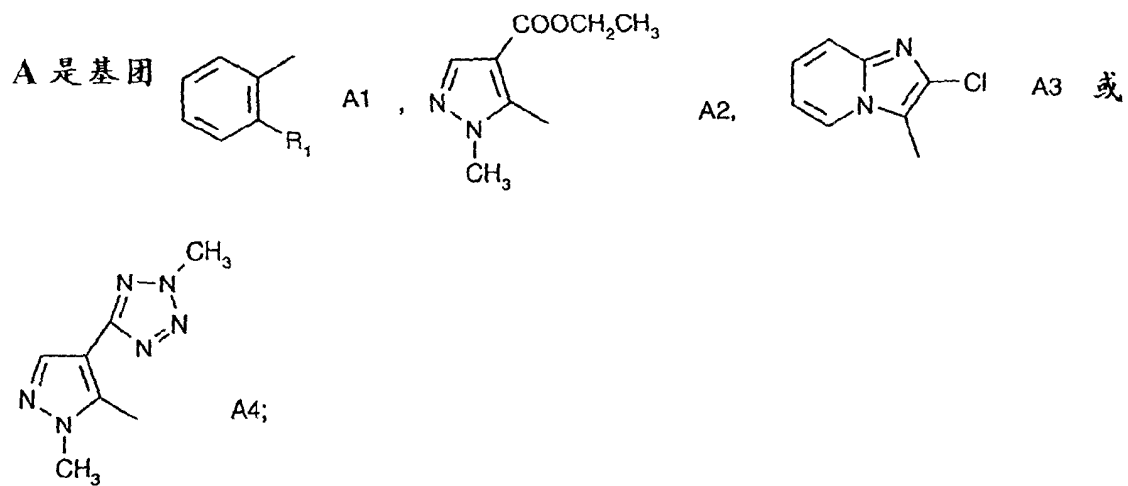


和增效活性量的或者

式 II 化合物



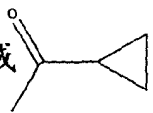
其中



X 是 -O-, -CH₂- 或 -NH-

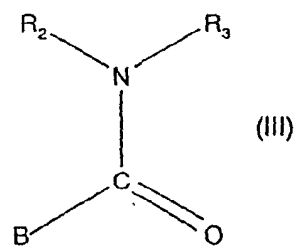
Y 是 CH₃ 或 OCH₃;

E 是 CH 或 N;

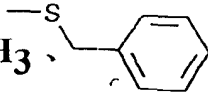
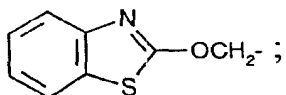
R₁ 是 COOCH₃、OC₂H₅、O(CH₂)₂OCH₃、O(CH₂)₂Cl 或  ;
和

m 在 A1 和 A4 基团的情况下是数字 0 或 1, 在 A2 和 A3 基团的情况下是数字 0, 或

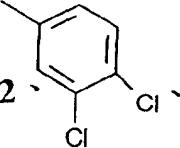
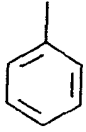
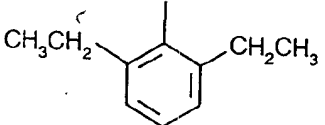
式 III



其中

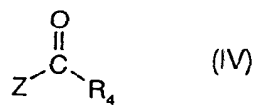
B 是 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 或  ;

R_2 是氢、 CH_3 、 C_2H_5 或 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

R_3 是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、、 或  ; 或

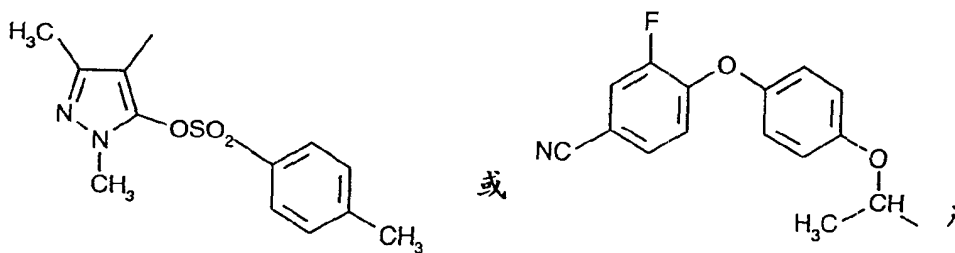
R_2 和 R_3 在一起是 $-(\text{CH}_2)_6-$ ，或

式 IV

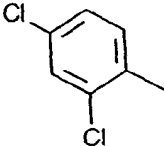


其中

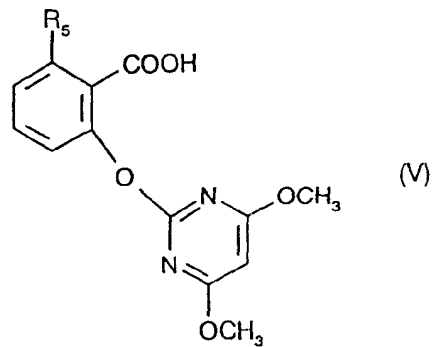
Z 是



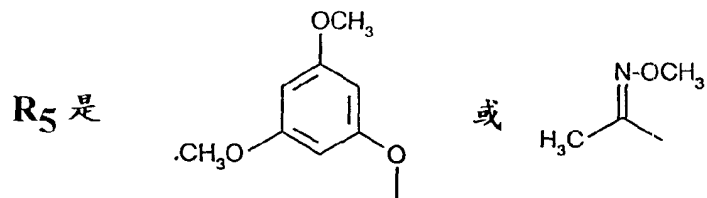
和

R_4 是 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ 或  ; 或

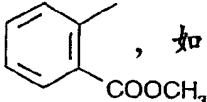
式 V

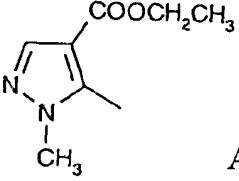
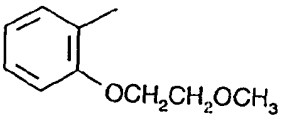


其中



除包含式 I 化合物外, 优选的本发明组合物包含式 II 化合物, 其中

A 是基团 , 如果 X 是 $-\text{CH}_2-$ 且 m 是数字 1, 或 A 是基团

 A2 或  如果 m 是数字 0; 以及 Y 是 OCH_3 。

其它优选的增效组合物是包含除式 I 化合物外, 还包含选自由下列的这组化合物的式 III 化合物的组合物:

2 - (1, 3 - 苯并噻唑 - 2 - 基氧代) - N - 甲基乙酰苯胺,

3', 4' - 二氯丙酰苯胺

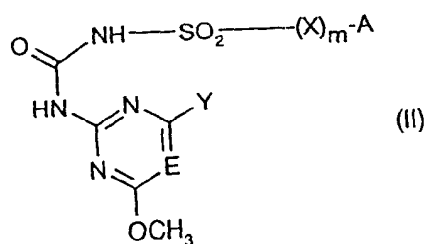
2 - 氯 - 2', 6' - 二乙基 - N - (2 - 丙氧基乙基) - 乙酰苯胺和
azepan - 1 - 硫代羧酸 (S - 乙基) 酯。

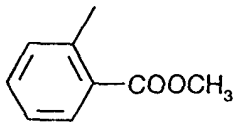
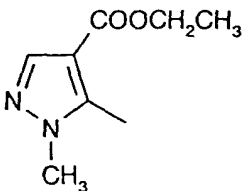
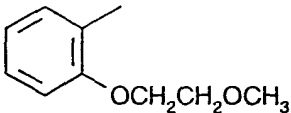
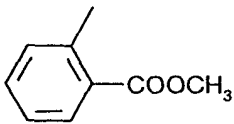
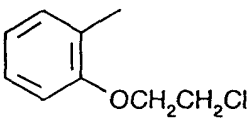
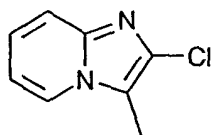
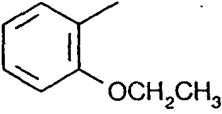
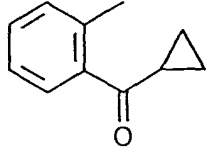
特别优选的组合物除包含式 I 化合物外, 还包含增效量的活性成分 (R) - 2 - [4 - (4 - 氟基 - 2 - 氟苯氧基) 苯氧基] 丙酸丁酯或 2 - [(4, 6 - 二甲氧基嘧啶 - 2 - 基) 氧] - 6 - [1 - (甲氧基亚氨基) 乙基] 苯甲酸甲酯或相应的羧酸。

更特别优选的组合物除包含式 I 化合物外, 还包含增效量的活性成分 2 - 氯 - 2', 6' - 二乙基 - N - (2 - 丙氧基乙基) 乙酰苯胺 (pretilachlor) 和 5 - (4, 6 - 二甲氧基嘧啶 - 2 - 基氨基甲酰基氨基磺酰) - 1 - 甲基吡唑 - 4 - 羧酸乙酯 (NC - 311)。

业已证实非常特别有效的增效活性成分混合物是式 I 化合物与表 1 - 4 的化合物的组合。

表 1: 式 II 的优选化合物:



化合物 序号	A	X	m	E	Y
1.1		CH ₂	1	CH	OCH ₃
1.2		-	0	CH	OCH ₃
1.3		-	0	N	OCH ₃
1.4		-	0	N	CH ₃
1.5		-	0	N	CH ₃
1.6		-	0	CH	OCH ₃
1.7		O	1	CH	OCH ₃
1.8		NH	1	CH	OCH ₃

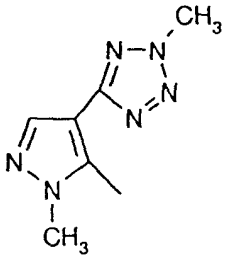
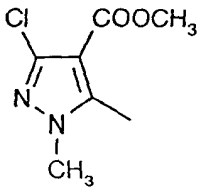
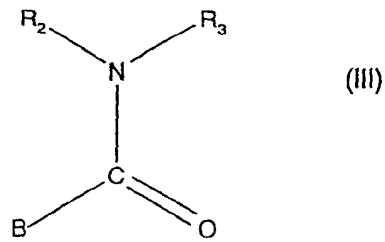
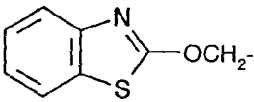
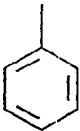
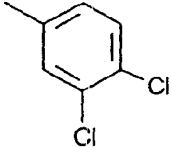
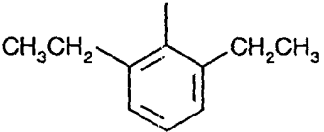
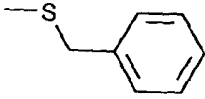
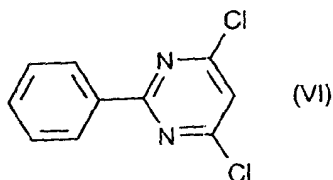
化合物 序号	A	X	m	E	Y
1.9	 <chem>CN1C=NC=C1C2=NNN=C2C</chem>	-	0	CH	OCH ₃
1.10	 <chem>CN1C=NC(Cl)=C1C(=O)OC</chem>	-	0	CH	OCH ₃

表 2：式 III 的优选化合物：



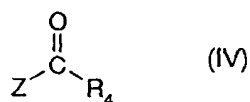
化合物序号	B	R ₂	R ₃
2.1		CH ₃	
2.2	-C ₂ H ₅	H	
2.3	ClCH ₂ -	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
2.4	-S-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₆ -	
2.5		-C ₂ H ₅	-CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂

优选采用的化合物是这些式 III 化合物，特别是与式 VI 安全剂（4, 6 - 二氯 - 2 - 苯基嘧啶，解草啞(fenclorim)）一起使用的化合物 2.3



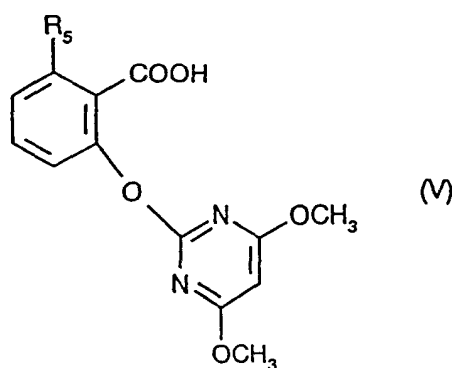
式 VI 安全剂本身无除草活性且不增强式 III 化合物的除草作用。式 VI 化合物是已知的，见于 *The Pesticide Manual, Tenth Edition, The British Crop Protection Council, Cambridge*, 第 432 页。

表 3: 优选的式 IV 化合物:



化合物序号	Z	R ₄
3.1		-O(CH ₂) ₃ -CH ₃
3.2		

表 4：优选的式 V 化合物：



化合物 序号	R ₅
4.1	
4.2	

施用量可以在大范围内变化，且取决于土壤的稠度、施用的类型（芽前或芽后、拌种、施于种子犁沟、非耕种施用等等）、作物、欲防治的杂草、在各种情况下流行的气候条件、和由施用类型、施用时机和靶作物决定的其它因素。通常，根据本发明的活性成分混合物可以以 0.005 至 6 公斤/公顷，特别是以 0.02 至 2 公斤/公顷的活性成分混合物的量施用。

本发明的组合物包含式 I 组分与式 II 至 V 组分的重量比为 1：1000 至 100：1。

式 I 化合物与式 II 至 V 化合物的混合物可以以不变的形式（即，从合成得到的形式）的使用，但是它们优选与常规用在加工领域的辅助剂（如溶剂、固体载体或表面活性剂）一起以已知的方式加工，例如给出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。可选择如喷雾、弥雾、喷粉、润湿、撒布或浇泼的施用方法和组合物的类型来适合所打算的目的和当时的环境。

剂型，即，包含式 I 和式 II 至 V 的活性成分和（如果需要）一或多种固体或液体加工辅助剂的组合物、制剂或产品可以以本身已知的方式制备，例如通过将活性成分与加工辅助成分如溶剂或固体载体紧密混合和/或研磨而制备。再则，在制备这些剂型中可以另外加入表面活性化合物（表面活性剂）。

下列溶剂是适合的：芳烃类，优选 C₈ 至 C₁₂ 馏份，例如二甲苯混合物或取代的萘，邻苯二甲酸酯类，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯，脂族烃类，如环己烷或石蜡，醇类和乙二醇类，以及它们的醚和酯，如乙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚，酮类，如环己酮，强极性溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜或 N,N-二甲基甲酰胺，和非环氧化或环氧化的植物油、如环氧乙烷化的椰子油和豆油；或水。

用于例如粉剂和可分散粉剂的固体载体一般是研碎的天然矿物质，如方解石、滑石、高岭土、蒙脱石或硅镁土，也可以加入高分散性的二氧化硅或高分散性的吸附性聚合物，以改善制剂的物理特性。用于颗粒剂的适合的颗粒吸附性载体是多孔型的，例如浮石、砖渣、海泡石或膨润土，和适合的非吸附性载体材料是例如方解石或沙。而且，可以采用大量的无机或有机预颗

粒化材料如特别是白云石或粉碎的植物残渣。

取决于欲加工的式 I 活性成分的性质，适合的表面活性化合物是具有好的乳化、分散和润湿性能的非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂以及表面活性剂混合物。

适合的阴离子表面活性剂可以是所谓水溶性皂和水溶性合成表面活性化合物。

可提到的皂是高级脂肪酸 ($C_{10} - C_{22}$) 的碱金属、碱土金属或取代或未取代的铵盐，例如油酸或硬脂酸的钠或钾盐、或可以获得的（例如从椰子或牛油获得的）天然脂肪酸混合物的钠或钾盐。另外也可提到脂肪酸甲基牛磺酸盐。

然而，更通常采用所谓的合成表面活性剂，特别是脂肪醇磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、磺化的苯并咪唑衍生物或烷基芳基磺酸盐。

一般而言，脂肪醇磺酸盐或脂肪醇硫酸盐是碱金属、碱土金属或取代或未取代的铵盐且具有 8 至 22 个碳原子的烷基的形式，烷基也包含酰基的烷基部分，例如，木素磺酸的、十二烷基硫酸酯的或由天然脂肪酸制备的脂肪醇硫酸盐混合物的钠盐或钙盐。它们也包括脂肪醇/环氧乙烷加成物的硫酸酯和磺酸的盐。磺化的苯并咪唑衍生物包含优选 2 个磺基和具有 8 - 22 个碳原子的脂肪酸残基。烷基芳基磺酸盐是，例如，十二烷基苯磺酸的、二丁基萘磺酸的或萘磺酸/甲醛缩合物的钠、钙或三乙醇胺盐。

相应的磷酸盐，例如，对壬基酚 - (4 - 14) 环氧乙烷加成物的磷酸酯的盐，或磷脂类，也是适合的。

适合的非离子表面活性剂主要是脂肪醇或环脂族醇的、饱和或不饱和脂肪酸和烷基酚的聚乙二醇醚衍生物，它们可以具有 3 - 30 个乙二醇醚基和在（脂族）烃基上有 8 - 20 个碳原子和在烷基酚的烷基上有 6 - 18 个碳原子。

其它适合的非离子表面活性剂是水溶性聚环氧乙烷加成物，它们带有在烷基链上具有 1 - 10 个碳原子、含有 20 - 250 个乙二醇醚基和 10 - 100 个丙二醇醚基的聚丙二醇、亚乙基二氨基聚丙二醇和烷基聚丙二醇。上述化合物一般含有 1 - 5 个乙二醇单位每个丙二醇单位。

可提到的非离子表面活性剂的例子是壬基酚聚乙氧基乙醇类、蓖麻油聚乙二醇醚、聚丙烯/聚环氧乙烷加成物、三丁基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。

也适合的物质是聚氧乙烯失水山梨醇的脂肪酸酯，例如，聚氧乙烯失水山梨醇的三油酸酯。

阳离子表面活性剂主要是季铵盐，该盐具有，作为 N 取代基，至少一个 8 - 22 个碳原子的烷基基团，作为另外的取代基，低级烷基或卤代低级烷基、苄基或低级羟基烷基基团。优选的盐有如卤化物、甲基硫酸盐或乙基硫酸盐，例如，硬脂基三甲基铵氯化物或苄基二（2 - 氯乙基）乙基铵溴化物。

可以用于本发明组合物的惯常用于加工领域的表面活性剂描述于，特别是，“Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., “Tensid-Taschenbuch”[表面活性剂指南], Carl Hanser Verlag, Munich/vienna, 1981,和 M.and J.Ash, “Encyclopedia of Surfactants”, Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1。

一般而言，除草制剂含有 0.1 至 99 %，尤其 0.1 至 95 %按重量计的由式 I 化合物和式 II 至 V 化合物组成的活性成分混合物，和 1 至 99.9 %按重量计的固体或液体加工辅助剂，辅助剂中表面活性剂为 0 至 25 %，特别是 0.1 至 25 重量%。

虽然浓缩组合物通常优选是市售商品，但是最终使用者一般稀释组合物使用。

组合物也可以包含其它的添加剂如稳定剂，例如非环氧化或环氧化的植物油（环氧化的椰子油、菜籽油或豆油），消泡剂，例如硅油，防腐剂、粘度调节剂、粘合剂、增粘剂和化肥或其它活性成分。

具体的说，优选的制剂组成如下：

(% = 重量百分比)

粉剂

活性成分混合物	0.1 至 10 %，优选 0.1 至 5 %
固体载体	99.9 至 90 %，优选 99.9 至 99 %

悬浮剂

活性成分混合物	5 至 75 %，优选 10 至 50 %
水	94 至 24 %，优选 88 至 30 %
表面活性剂	1 至 40 %，优选 2 至 30 %

可湿性粉剂

活性成分混合物	0.5 至 90 %，优选 1 至 80 %
表面活性剂	0.5 至 20 %，优选 1 至 15 %
固体载体	5 至 95 %，优选 15 至 90 %

颗粒剂

活性成分混合物	0.1 至 30 %，优选 0.1 至 15 %
固体载体	99.5 至 70 %，优选 97 至 85 %
具体实施方式	

下列实施例更详细地说明本发明，但对本发明不加任何限定。

式 I 和 II 至 V 的化合物的混合物的制剂实施例 (% = 重量百分比)

<u>F1. 溶液</u>	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 MW400	20 %	10 %	—	—
N-甲基-2-吡咯烷酮	—	—	30 %	10 %
芳烃 C ₉ -C ₁₂ 的混合物	75 %	60 %	—	—

这些溶液适合以微小雾滴形式使用。

<u>F2.可湿性粉剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分混合物	5 %	25 %	50 %	80 %
木素磺酸钠	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 (7-8 摩尔的 EO)	—	1 %	2 %	—
高分散二氧化硅	1 %	3 %	5 %	10 %
高岭土	88 %	62 %	35 %	—

将活性成分与添加剂彻底混合，并在适合的磨中彻底研磨，由此给出可湿性粉剂。它可以用水稀释，给出任何所需浓度的悬浮液。

<u>F3.涂敷颗粒剂</u>	a)	b)	c)
活性成分混合物	0.1 %	5 %	15 %
高分散二氧化硅	0.9 %	2 %	2 %
无机载体(Ø0.1-1mm) 例如 CaCO ₃ 或 SiO ₂	99.0%	93%	83%

将活性成分溶解于二氯甲烷，喷雾到载体上，并随后将溶剂真空下蒸发。

<u>F4.涂敷颗粒剂</u>	a)	b)	c)
活性成分混合物	0.1 %	5 %	15 %
聚乙二醇 MW200	1 %	2 %	3 %
高分散二氧化硅	0.9 %	1 %	2 %
无机载体(Ø0.1-1mm) 例如 CaCO ₃ 或 SiO ₂	98%	92%	80%

在混合器中，将细研磨的活性成分均匀地涂在业已用聚乙二醇湿润的载体上，由此给出无粉的涂敷颗粒剂。

<u>F5. 挤出颗粒剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分混合物	0.1 %	3%	5 %	15 %
木素磺酸钠	1.5 %	2 %	3 %	4 %
羧甲基纤维素	1.4 %	2 %	2 %	2 %
高岭土	97 %	93 %	90 %	79 %

将活性成分与添加剂混合，并将混合物研磨和用水润湿。将混合物挤出，并随后在空气流中干燥。

<u>F6. 粉剂</u>	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%

可直接使用的粉剂通过将活性成分和载体混合并将混合物在适合的磨中研磨而获得。

<u>F7. 悬浮剂</u>	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 (15 摩尔的 EO)	—	1 %	2 %	—
木素磺酸钠	3 %	3 %	4 %	5 %
羧甲基纤维素	1 %	1 %	1 %	1 %

37%的甲醛水溶液	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%

将细研磨的活性成分与添加剂紧密混合，由此给出悬浮剂。由此悬浮剂通过用水稀释可以制备任何所需的浓度。

通常，更实际的是，将式 I 活性成分和式 II 至 V 的一或多种组分单独加工，然后在使用之前不久，将它们在施用器械中在水中以所需的混合比例组合，给出“桶混”。

生物实施例：

当 I 和 II、和/或 III、和/或 IV 和/或 V 的活性成分组合的活性超过单个活性成分施用的活性总和时，增效作用总是存在的。

二种除草剂的给定组合的预期除草活性可以计算如下（参见 COLBY, S.R., “Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combination”, Weeds 15, pp20-22, 1967）：

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

在此式中，

X = 与未处理对照（= 0%）相比较，用 p 公斤每公顷施用量的式 I 化合物的处理中的除草活性百分率。

Y = 与未处理对照相比较，用 q 公斤每公顷施用量的式 II 至 V 化合物的处理中的除草活性百分率。

Ae = 以 p+q 公斤活性成分每公顷施用量用式 I 和 II 至 V 的化合物处理后预期的除草活性（与未处理对照相比的除草活性百分率）。

如果实际观测到的活性超过期望值 Ae，则存在增效作用。本领域熟练技术人员已经知道，除草组合物从 0 - 50% 的除草活性（期望值）增至 70

- 100 %的除草活性 (观测值), 和从 90 - 95 %的除草活性 (期望值) 增至 95 - 100 %的除草活性 (观测值), 则除草组合物具有增效活性。

式 I 活性成分与式 II 至 V 活性成分中的至少一种的组合物的增效效果在下列实施例中证实。

实施例 B1: 芽后实验:

在温室条件下, 试验植物在塑料盆中生长直至达到 2 - 3 叶期。培养底物用标准土。除草剂单独和以混合物的形式施用于 2 - 3 叶期的试验植物。施用是以试验物质的水悬浮液 (制剂 F7, c)) 形式以 500L 水/公顷的量实施的。取决于最佳剂量的施用量由大田条件和温室条件决定。21 天后, 评价实验 (%活性, 100 % = 植物死亡, 0 % = 无植物毒性活性)。

在此实验中, 式 I 活性成分与式 II 至 V 活性成分的组合均显示出增效活性。

实验实施例 B2: (移栽) 水稻中的除草活性

在温室条件下, 试验植物播种或种植在浅塑料容器的标准土中。然后将容器用水灌至土表层高。3 天后水面升高 2cm, 并将试验物质以水悬浮液 (制剂实施例 F7, c)) 的形式由灌入 (run-in) 方法 (施于水中) 施用。然后, 试验植物在温室中在最佳条件下生长。25 天后, 试验用 % 等级评价 (100 % = 全部伤害, 0 % = 无活性)。70 % 至 100 % (特别是 80 % 至 100 %) 的等级表示好的至很好的除草活性, 0 % 至 30 % (特别是 0 % 至 20 %) 的等级显示作物的耐受性好至很好。

试验作物: 移栽稻, 瓜皮草 (Sagittaria pygmaea), 萤蔺 (Scirpus juncoides), 异蕊花 (Heteranthera)

在此实验中, 式 I 活性成分与式 II 至 V 活性成分的组合再次显示增效活性。

式 I 活性成分与式 II、III 和 IV 活性成分的组合物的增效效力的实施例显示于表 B1、B2 和 B3 中。

表 B1：移栽稻中防治瓜皮草的实验，采用灌入法

化合物序号	施用量 〔活性成分 g/ha〕	作物 移栽稻	杂草 瓜皮草	Ae 〔期望值〕
I	60	0	0	
1.1	30	0	80	
I + 1.1	60 + 30	0	94	80
I	120	0	0	
1.1	30	0	80	
I + 1.1	120 + 30	0	90	80
I	240	0	0	
1.1	8	0	70	
I + 1.1	240 + 8	0	90	70
I	240	0	0	
1.1	15	0	80	
I + 1.1	240 + 15	0	90	80
I	240	0	0	
1.1	30	0	80	
I + 1.1	240 + 30	0	90	80
I	60	0	0	

化合物序号	施用量 〔活性成分 g/ha〕	作物 移栽稻	杂草 瓜皮草	Ae 〔期望值〕
1.3	12	0	75	
I + 1.3	60 + 12	0	92	75
I	60	0	0	
1.3	24	15	94	
I + 1.3	60 + 24	15	98	94
I	120	0	0	
1.3	12	0	75	
I + 1.3	120 + 12	0	94	75
I	240	0	0	
1.3	6	0	70	
I + 1.3	240 + 6	0	92	70
I	240	0	0	
1.3	12	0	75	
I + 1.3	240 + 12	5	94	75
I	120	0	0	
2.1	1000	0	0	

化合物序号	施用量 〔活性成分 g/ha〕	作物 移栽稻	杂草 瓜皮草	Ae 〔期望值〕
1 + 2.1	120 + 1000	0	50	0
1	240	0	0	
2.1	500	0	0	
1 + 2.1	240 + 500	5	70	0
1	240	0	0	
2.1	1000	0	0	
1 + 2.1	240 + 1000	25	85	0
1	120	0	0	
3.1	125	0	0	
1 + 3.1	120 + 125	0	50	0
1	120	0	0	
3.1	250	0	0	
1 + 3.1	120 + 250	0	50	0
1	240	0	0	
3.1	250	0	0	
1 + 3.1	240 + 250	0	60	0

I	60	0	0	
1.2	30	0	0	
I + 1.2	60 + 30	0	90	0
I	120	0	0	
1.2	30	0	20	
I + 1.2	120 + 30	0	92	20
I	240	0	0	
1.2	30	0	20	
I + 1.2	240 + 30	0	96	20
I	120	0	0	
2.2	1000	0	0	
I + 2.2	120 + 1000	0	50	0
I	240	0	0	
2.2	500	0	0	
I + 2.2	240 + 500	0	80	0
I	240	0	0	
2.2	1000	0	0	
I + 2.2	240 + 1000	15	80	0

I	60	0	0	
2.3	250	0	25	
I + 2.3	60 + 250	0	60	25
I	240	0	0	
2.3	500	0	50	
I + 2.3	240 + 500	0	70	50

I	60	0	0	
2.3	375	0	55	
VI	125	0	0	
I + 2.3 + VI	60 + 375 + 125	0	70	55

I	240	0	0	
2.3	375	0	55	
VI	125	0	0	
I + 2.3 + VI	240 + 375 + 125	10	90	55

表 B2：移栽稻中防治萤蔺 (*Scirpus juncooides*) 的实验，采用灌入法

化合物序号	施用量 〔活性成分 g/ha〕	作物 移栽稻	杂草 萤蔺	Ae 〔期望值〕
1	60	0	0	
2.1	125	0	0	
1 + 2.1	60 + 125	0	92	0
1	60	0	0	
2.1	250	0	65	
1 + 2.1	60 + 250	0	92	65
1	60	0	0	
2.1	500	0	94	
1 + 2.1	60 + 500	0	99	94
1	60	0	0	
3.1	125	0	0	
1 + 3.1	60 + 125	0	50	0

I	60	0	0	
3.1	250	0	0	
I + 3.1	60 + 250	0	90	0
I	120	0	50	
3.1	250	0	0	
I + 3.1	120 + 250	0	94	50
<hr/>				
I	60	0	0	
1.2	15	0	0	
I + 1.2	60 + 15	0	90	0
I	60	0	0	
1.2	30	0	20	
I + 1.2	60 + 30	0	96	20
I	120	0	50	
1.2	15	0	0	
I + 1.2	120 + 15	0	96	50
I	120	0	50	
1.2	30	0	20	
I + 1.2	120 + 30	0	97	60

1	60	0	0	
2.2	1000	0	35	
1 + 2.2	60 + 1000	0	92	35
1	120	0	50	
2.2	500	0	0	
1 + 2.2	120 + 50	0	85	50
1	120	0	50	
2.2	1000	0	35	
1 + 2.2	120 + 1000	0	96	68
1	240	0	92	
2.2	500	0	0	
1 + 2.2	240 + 500	0	96	92

表 B3：移栽稻中防治异蕊花的实验，采用灌入法

化合物序号	施用量 〔活性成分 g/ha〕	作物 移栽稻	杂草 异蕊花	Ae 〔期望值〕
-------	-----------------------	-----------	-----------	-------------

1	60	0	0	
1.1	30	0	75	
1 + 1.1	60 + 30	0	96	75

1	120	0	0	
1.1	30	0	75	
1 + 1.1	120 + 30	0	90	75

1	60	0	0	
2.1	500	0	40	
1 + 2.1	60 + 500	0	70	40

1	120	0	0	
2.1	500	0	40	
1 + 2.1	120 + 500	0	70	40

1	120	0	0	
---	-----	---	---	--

2.1	1000	0	50	
I + 2.1	120 + 1000	0	85	50
<hr/>				
I	60	0	0	
2.3	60	0	0	
I + 2.3	60 + 60	0	55	0
<hr/>				
I	60	0	0	
2.3	375	0	80	
VI	125	0	0	
I + 2.3 + VI	60 + 375 + 125	0	94	80
<hr/>				
I	120	0	0	
2.3	375	0	80	
VI	125	0	0	
I + 2.3 + VI	120 + 375 + 125	0	94	80
<hr/>				
I	120	0	0	
3.1	125	0	0	
I + 3.1	120 + 125	0	50	0
<hr/>				
I	120	0	0	
3.1	250	0	0	
I + 3.1	120 + 250	0	60	0
<hr/>				
I	120	0	0	

1.2	8	0	0	
1 + 1.2	120 + 8	0	55	0
1	120	0	0	
1.2	15	0	0	
1 + 1.2	120 + 15	0	50	0
1	120	0	0	
1.2	30	0	0	
1 + 1.2	120 + 30	0	60	0
<hr/>				
1	240	0	70	
2.2	1000	0	0	
1 + 2.2	240 + 1000	15	85	70

实验实施例 B3：（干种漫灌（dry-seed flooded））水稻中的除草活性

在温室条件下，试验植物播种在浅塑料容器的标准土中，然后让其在温室中在最佳条件下生长 2 至 3 周。随后将试验物质以水悬浮液（制剂实施例 F7，c）的形式施于试验植物。施用后，浅塑料容器用水漫灌。施用 7 和 28 天后，试验用 % 等级评价（100 % = 全部伤害，0 % = 无活性）。70 % 至 100 %（特别是 80 % 至 100 %）的等级表示好的至很好的除草活性，0 % 至 30 %（特别是 0 % 至 20 %）的等级显示作物的耐受性好至很好。

试验作物：播种稻、稗属（*Echinochloa*）、草属（*Scirpus*）、雨久花属（*Monochoria*）、慈菇属（*Sagittaria*）、莎草属（*Cyperus s.*）和荸荠属（*Eleocharis*）

在此实验中，式 I 活性成分与式 II 至 V 活性成分的组合再次显示增效活性。