

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A01N 41/10

A01N 37/42

//(A01N41/10,43:

70,43:707,

37:22,33:18,47:

30,37:40,

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199257.3

[43]公开日 1999年1月20日

[11]公开号 CN 1205611A

[22]申请日 96.12.18 [21]申请号 96199257.3

[30]优先权

[32]95.12.22 [33]GB [31]9526436.2

[86]国际申请 PCT/EP96/05678 96.12.18

[87]国际公布 WO97/23134 英 97.7.3

[85]进入国家阶段日期 98.6.22

[71]申请人 罗纳-普朗克农业有限公司

地址 英国埃塞克斯郡

[72]发明人 R·H·休伊特 A·甘布林 B·勒鲁

S·龙新

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

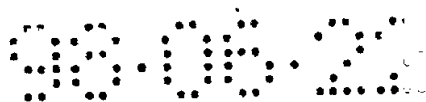
代理人 白益华

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新颖的除草剂组合物

[57]摘要

本发明涉及含有(a)2-氰基-1,3-二酮衍生物或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体;以及(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚(2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺)、敌草隆(3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲)和羟基苄腈除草剂中的至少一种的组合物;以及这些组合物作为除草剂的应用。



权 利 要 求 书

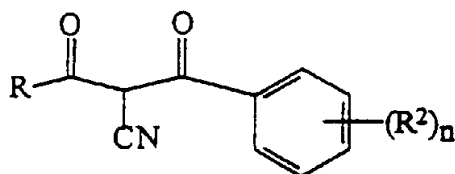
1. 一种用于在某区域内防除杂草生长的方法, 它包括在该区域施用具协同作用的除草有效量的:

5 (a) 2-氰基-1,3-二酮除草剂或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体; 以及

(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚, 即2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺、敌草隆, 即3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和羟基苄腈中的至少一种。

10 2. 一种用于在某区域内防除杂草生长的方法, 它包括在该区域施用具协同作用的除草有效量的:

(a) 式(I)的 2-氰基-1,3-二酮衍生物:



其中,

15 R^1 是 C_{1-6} 烷基或任选地带有 C_{1-6} 烷基的 C_{3-6} 环烷基;

R^2 选自卤原子, $-S(O)_pMe$ 和 C_{1-6} 烷基或卤代烷基,

n 为 2 或 3; p 为 0, 1 或 2; 以及

(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚, 即2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺和敌草隆, 即3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲。

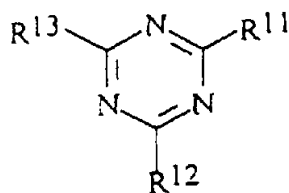
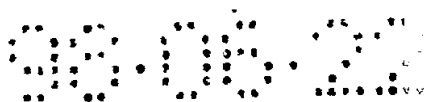
20 3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中 R^1 为 1-甲基环丙基或环丙基。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的方法, 其中 n 为 3, 多个 $(R^2)_n$ 基团占据苯甲酰基环的 2,3 位和 4 位; 或者 n 为 2, 多个 $(R^2)_n$ 基团占据苯甲酰基环的 2 位和 4 位。

5. 如权利要求 2、3 或 4 所述的方法, 其中 R^2 选自卤素、 $-S(O)_pMe$ 和三氟甲基。

25 6. 如前面任何一项权利要求所述的方法, 其特征在于(a)为 2-氰基-3-环丙基-1-(2-甲磺酰-4-三氟甲基苯基)-1,3-丙二酮或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体

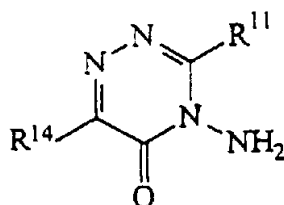
7. 如权利要求 1 至 6 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述三嗪除草剂为式 II 的化合物:



(II)

其中， R^{11} 代表氯或具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基硫代基或烷氧基； R^{12} 代表叠氮基，单烷基氨基，二烷基氨基或环烷基氨基，其中烷基或环烷基部分可以任选地被一个或多个选自氰基和烷氧基的取代基取代； R^{13} 代表具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的 N-烷基氨基；

或式 IIa 的化合物：



(IIa)

其中 R^{14} 代表具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中三嗪除草剂为阿特拉津，即 6-氯-N²-乙基-N⁴-异丙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)，或赛克津(4-氨基-6-叔丁基-3-甲硫基-1,2,4-三嗪-5(4H)-酮)。

9. 如权利要求 1 至 6 中任何一项所述的方法，其中氯乙酰胺除草剂具有通式 (III)：

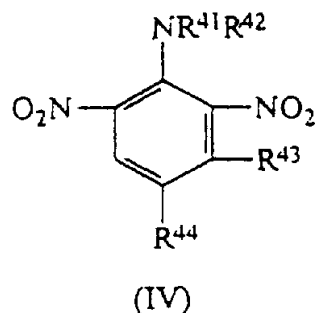
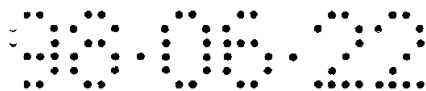


15 其中 R^{31} 为氢、 C_{1-6} 烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧基烷基；最多具有 6 个碳原子的烯基、卤代烯基、炔基、卤代炔基或酰氨基烷基；

Ar 代表任选地被一个或多个选自卤素、氨基、 C_{1-6} 烷基、卤代烷基、烷氧基和烷氧基烷基基团取代的噻吩基或苯基。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其中氯乙酰胺除草剂选自乙草胺，即 2-氯-N-乙氧甲基-6'-乙酰-邻-替苯胺和异丙甲草胺，即 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲基乙基)乙酰-邻替苯胺或其异构体混合物。

11. 如权利要求 1 至 6 中任何一项所述的方法，其特征在于 2,6-二硝基苯胺除草剂为式 IV 的化合物：



其中， R^{41} 代表最多具有12个碳原子的可以被一个或多个卤原子或环烷基取代的直链或支链烷基或烯基；

R^{42} 代表氢或上面定义的 R^{41} 基团， R^{41} 和 R^{42} 可以相同或不同；

5 R^{43} 代表氢或卤原子；具有1至12个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或未取代的氨基；

R^{44} 代表卤原子；具有1至12个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；具有1至12个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基磺酰基；或氨磺酰基。

10 12. 如权利要求11所述的方法，其特征在于所述2,6-二硝基苯胺除草剂为二甲戊乐灵，即N-(1-乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺。

13. 如权利要求1所述的方法，其中羟基苄腈除草剂为母体酚形式的溴苯腈或碘苯腈，或其农业上可接受的盐或酯，或其混合物。

15 14. 如权利要求1至13中任何一项所述的方法，其中所述区域是已经用于或准备用于种植作物的区域。

15. 如权利要求14所述的方法，其中所述作物为玉米或糖甘蔗。

16. 一种组合物，它含有协同除草有效量的：

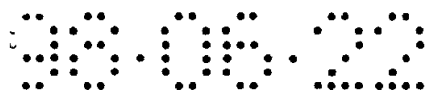
(a) 如权利要求1至6中任何一项所述的2-氰基-1,3-二酮衍生物或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体；以及

20 (b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚，即2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺、敌草隆，即3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和羟基苄腈除草剂中的至少一种。

17. 一种组合物，它含有协同除草有效量的：

25 (a) 2-氰基-1,3-二酮除草剂或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体；以及

(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚，即2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺和敌草隆，即3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲。



18. 如权利要求 16 或 17 所述的组合物, 其中的三嗪除草剂如权利要求 7 或 8 所定义。

19. 如权利要求 16 或 17 所述的组合物, 其中的氯乙酰胺除草剂如权利要求 9 或 10 所定义。

5 20. 如权利要求 16 或 17 所述的组合物, 其中的 2,6-二硝基苯胺除草剂如权利要求 11 或 12 所定义。

21. 如权利要求 16 所述的组合物, 其中羟基苄腈除草剂为母体酚形式的溴苯腈或碘苯腈, 或其农业上可接受的盐或酯, 或其混合物。

22. 一种产品, 它含有:

10 (a) 如权利要求 1 至 6 中任何一项所述的 2-氰基-1,3-二酮衍生物或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体; 以及

(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚, 即 2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺、敌草隆, 即 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和羟基苄腈除草剂中的至少一种;

15 该产品以组合制剂的形式同时、分别或依次施用在作物区控制杂草的生长。



说明书

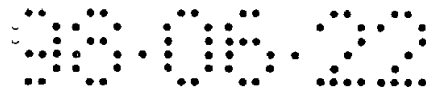
新颖的除草剂组合物

5 本发明涉及新颖的除草活性组合物，该组合物含有 2-氰基-1,3-二酮衍生物和另一种除草剂。

欧洲专利公开 No. 0496630、No. 0496631、No. 0625505 和 No. 0625508 揭示了某些具有除草性能的 1-苯基-2-氰基-1,3-二酮衍生物。欧洲专利公开 No. 10 0213892 揭示了具有除草活性的烯醇类。虽然这些化合物具有良好的除草活性，但大部分对于用于或准备用于种植作物(例如玉米或糖甘蔗)的某些杂草侵染区域的除草活性缺乏足够的广谱性。许多已知的除草剂用于处理杂草侵染的作物种植区。这些除草剂包括 1,3,5-三嗪和 1,2,4-三嗪酮除草剂(下文中合称为三嗪除草剂)，例如莠灭净(N²-乙基-N⁴-异丙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)，阿特拉津(6-氯-N²-乙基-N⁴-异丙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)，特丁净(N²-叔丁基-N⁴-乙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)和赛克津(4-氨基-6-叔丁基-3-甲硫基-1,2,4-三嗪-5(4H)-酮)；氯乙酰胺，例如草不绿(2-氯-2',6'-二乙基-N-甲氧基甲基 N-乙酰苯胺)、乙草胺(2-氯-N-乙氧基甲基-6'-乙基 N-乙酰邻甲苯胺)、异丙甲草胺(2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲基乙基)N-乙酰邻甲苯胺)、毒草胺(2-氯-N-异丙基 N-乙酰苯胺)和二甲安那密(dimethenamid) [2-氯-N-(2,4-二甲基-3-噻吩基)-N-(2-甲氧基-1-甲基乙基)乙酰胺]；2,6-二硝基苯胺除草剂，例如二甲戊乐灵 [N-(1-乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺]和氟乐灵 [2,6-二硝基-N,N-二丙基-4-(三氟甲基)苯胺]；苯草醚(2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺)、敌草隆(3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲)；以及羟基苄腈除草剂，例如溴苯腈(3,5-二溴-4-羟基苄腈)和碘苯腈(4-羟基-3,5-二碘苄腈)，上述各种化合物在“农药手册”(第 10 版，由 British Corp Protection Council 出版，1994)中有所叙述。

研究和实验的结果发现，将这些除草剂中的一种或多种与特定的 2-氰基-1,3-二酮衍生物合用可扩展除草活性谱。因此，所述的合用代表一种重要的技术进步。在本说明书中所用的“合用”一词是指 2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂组合使用。

令人惊奇的是，除此之外还发现在特定的条件下，特定的 2-氰基-1,3-二酮衍生物与特定的其它除草剂合用用来防除重要的杂草(如狗尾草、狗尾草或稗)时的



组合除草活性比期望的更大，而没有不可接受的作物植物毒性增长，即该混合物的除草活性显示出如 Limpel, L.E., P.H. Schuldt 和 D.Lamont, 1962, 1 Proc. NEWCC 16, 48-53 中用下式所定义的增效：

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

5 也可参见 Colby 公式(Colby S. R., 1967, Weeds 15, 20-22),
式中

E = 规定剂量的 A 和 B 这两种除草剂的混合物预期的生长抑制百分比。

X = 规定剂量的除草剂 A 预期的生长抑制百分比。

Y = 规定剂量的除草剂 B 预期的生长抑制百分比。

10 当观察到混合物的抑制百分比大于用上式计算的预期值 E 时，认为混合物是具有协同作用的。

该出乎意料的协同作用改善了控制许多种作物的这些竞争性杂草的可靠性，从而明显减少了控制杂草所需的活性组份的量。

15 该显著的协同作用改善了控制多种杂草的可靠性，从而明显减少了控制杂草所需的活性组份的量。

对这些杂草的高效防除作用对防止以下情况是很理想的：

(1)由于杂草对作物的竞争和/或影响造成的减产，

(2)会导致储存和清洗困难的作物污染，

(3)不能接受的杂草种子向土壤中的返回。

20 本发明提供了一种用于在某区域内防除杂草生长的方法，它包括在该区域施用除草有效量的：

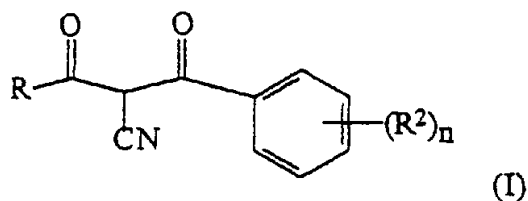
(a) 2-氰基-1,3-二酮除草剂或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体；以及

25 (b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚、敌草隆和羟基苄腈中的至少一种。

为此目的，2-氰基-1,3-二酮除草剂和与其合用的除草剂通常以除草剂组合物(即加入对除草剂来说容许的稀释剂或载体和/或表面活性剂)的形式使用，如后文所述。在此所述的术语“与其合用的除草剂”是指三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚、敌草隆和羟基苄腈除草剂中的至少一种。

30 较好的是 2-氰基-1,3-二酮衍生物可用下列式(I)表示：

09.05.20



其中,

R¹ 是 C₁₋₆ 烷基或任选地带有 C₁₋₆ 烷基的 C₃₋₆ 环烷基;

R² 选自卤原子, -S(O)_pMe 和 C₁₋₆ 烷基或卤代烷基,

5 n 为 2 或 3; p 为 0, 1 或 2.

上述式 I 的化合物可以烯醇类互变体的形式存在, 这可导致围绕烯醇双键的几何异构体。另外, 在某些情况下, R¹ 和 R² 基团可导致立体异构体和几何异构体。所有这些异构体都在本发明的范围之内。

术语“农业上可接受的盐”是指这样的盐, 其阳离子或阴离子在农业或园艺用盐的制造领域中是已知的并是可接受的。较好的盐是水溶性的。合适的盐具有碱性, 包括碱金属(如钠和钾)盐、碱土金属(如钙和镁)盐、铵和胺(如二乙醇胺、三乙醇胺、辛胺、吗啉和二辛基甲基胺)盐。合适的酸加成盐(如由带氨基的式 I 化合物制得的盐)包括与无机酸(如盐酸、硫酸、磷酸和硝酸)形成的盐, 和与有机酸(如乙酸)形成的盐。

15 术语“金属配合物”是指这样的化合物, 即 1,3-二酮中的一个或两个氧原子作为与金属阳离子的螯合剂。这样的阳离子的实例包括锌离子、锰离子、铜离子、亚铜离子、铁离子、亚铁离子、钛离子和铝离子。请注意在下文中提到的 2-氰基-1,3-二酮包括其农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体。

在上述式(I)中, 较好的是化合物中 R¹ 为 1-甲基环丙基, 或者更好为环丙基。

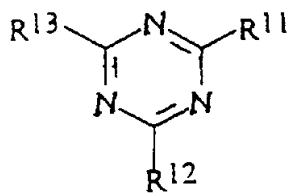
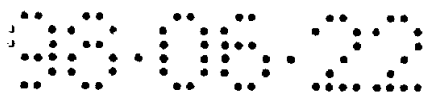
20 在上述式(I)中, 较好的是化合物中 n 为 3, (R²)_n 基团占据苯甲酰基环的 2、3 和 4 位; 或者 n 为 2, (R²)_n 基团占据苯甲酰基环的 2 和 4 位。

在上述式(I)中, 较好的是 R² 选自卤素(更好为氯或溴)、-S(O)_pMe 和三氟甲基。

在上述式(I)中, 较好的是 R² 基团中的一个 -S(O)_pMe。

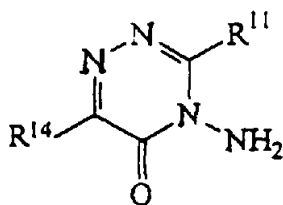
25 上述式(I)的最好的化合物为 2-氰基-3-环丙基-1-(2-甲磺酰-4-三氟甲基苯基)-1,3-丙二酮, 下文中称作化合物 A。

较好的三嗪除草剂为式 II 的化合物:



(II)

其中，R¹¹代表氯或具有1至6个碳原子的直链或支链烷基硫代基或烷氧基；R¹²代表叠氮基，单烷基氨基，二烷基氨基或环烷基氨基，其中烷基或环烷基部分可以任选地被一个或多个选自氰基和烷氧基的取代基取代；R¹³代表具有1至6个碳原子的直链或支链的N-烷基氨基；
5 或式IIa的化合物：



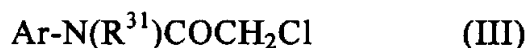
(IIa)

其中R¹⁴代表具有1至6个碳原子的直链或支链烷基。

较好的是上述式II的化合物中，R¹¹代表氯；R¹³代表N-乙基氨基；R¹²代表N-乙基氨基、N-(2-甲基丙腈)氨基或N-异丙基氨基，即西玛津、氰草津和阿特拉津，其中阿特拉津是最好的。上述式II的化合物中另一种较好的化合物为R¹¹为甲基硫代基，R¹²为N-异丙基氨基，R¹³为N-乙基氨基，即莠灭净。当该方法用在用于或准备用于种植糖甘蔗的区域时，最好使用莠灭净。

上述式IIa的化合物中较好的是R¹¹代表甲基硫代基，R¹⁴代表叔丁基，即赛克津。

较好的氯乙酰胺除草剂具有通式(III)：



其中R³¹为氢、C₁₋₆烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧基烷基；最多具有6个碳原子的烯基、卤代烯基、炔基、卤代炔基或酰氨基烷基；

Ar代表任选地被一个或多个选自卤素、氨基、C₁₋₆烷基、卤代烷基、烷氧基和烷氧基烷基基团取代的噻吩基或苯基。

R³¹基团导致光学和/或立体异构体，该化合物的外消旋体和对映体都包括在该定义中。



上述式(III)的化合物中, 还有一种较好的情况是 Ar 代表任选地被一个或较好为两个可相同或不同的选自乙基和甲基的基团取代的苯基或噻吩基。

较好的式(III)化合物中 R^{31} 代表甲氧基甲基, Ar 代表 2,6-二乙基苯基, 即甲草胺。

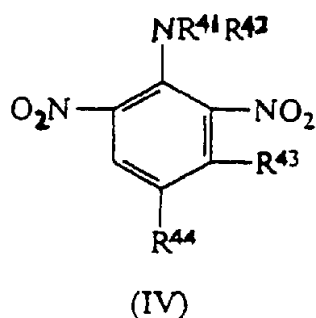
- 5 另一种较好的式(III)化合物中 R^{31} 代表乙氧基甲基, Ar 代表 2-乙基-6-甲基苯基, 即乙草胺。

另一种较好的式(III)化合物中 R^{31} 代表 2-甲氧基-1-甲基乙基, Ar 代表 2-乙基-6-甲基苯基, 即异丙甲草胺。异丙甲草胺的外消旋体和部分解析形式(partially resolved form)(即 α -异丙甲草胺)及其混合物都是较好的。

- 10 另一种较好的式(III)化合物中 R^{31} 代表 1-甲基乙基, Ar 代表苯基, 即毒草胺。

另一种较好的式(III)化合物中 R^{31} 代表 2-甲氧基-1-甲基乙基, Ar 代表 3-(2,4-二甲基)噻吩基, 即二甲安那密。二甲安那密的外消旋体和部分解析(-S)形式(partially resolved form)(即 S-二甲安那密)及其混合物都是较好的。

- 15 较好的 2,6-二硝基苯胺除草剂为式 IV 的化合物:



其中, R^{41} 代表最多具有 12 个碳原子的可以被一个或多个卤原子或环烷基取代的直链或支链烷基或烯基;

R^{42} 代表氢或上面定义的 R^{41} 基团, R^{41} 和 R^{42} 可以相同或不同;

- 20 R^{43} 代表氢或卤原子; 具有 1 至 12 个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或未取代的氨基;

R^{44} 代表卤原子; 具有 1 至 12 个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 具有 1 至 12 个碳原子的可以被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基磺酰基; 或氨磺酰基。

- 25 式(IV)化合物中较好的化合物包括其中 R^{41} 选自乙基、丙基、丁基、1-乙基丙基、2-甲基-1-丙烯基、环丙基甲基和 2-氯乙基的化合物。

式(IV)化合物中较好的化合物包括其中 R^{42} 选自氢、乙基和丙基的化合物。



式(IV)化合物中较好的化合物包括其中 R^{43} 选自氢、甲基和未取代的氨基的化合物。

式(IV)化合物中较好的化合物包括其中 R^{44} 选自甲基、叔丁基、异丙基和三氟甲基的化合物。

5 特别优选的式(IV)化合物有:

2,6-二硝基-N,N-二丙基-4-(三氟甲基)苯胺; 和

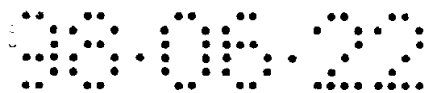
N-(1-乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺, 即氟乐灵和二甲戊乐灵, 二甲戊乐灵是最佳的。

10 较好的是羟基苄腈除草剂为母体酚(酸相等物(acid equivalent): a.e.)形式的溴苯腈或碘苯腈, 其农业上可接受的盐或酯, 较好为其农业上可接受的金属盐或胺盐, 或其农业上可接受的与含 2 至 10 个碳原子的链烷酸形成的酯, 或其混合物。较好的是丁酸酯、辛酸酯和庚酸酯, 或其混合物, 最好为辛酸酯。

15 2-氰基-1,3-二酮和其它除草剂的用量随存在的杂草种类和它们的数量, 所用组合物, 施用时间, 气候和土壤条件以及待处理的作物(当用于作物生长区防除杂草生长时)而不同。通常, 考虑到这些因素, 使用下面给出的剂量。但是, 可以理解, 也可施用更高或更低的施用量, 这取决于面临的具體除草问题。当用于作物生长区时, 施用剂量应足以防除杂草的生长而不对作物造成明显的持久性损害。

20 上述方法可用来防除如玉米或糖甘蔗等作物的广谱的一年生阔叶杂草和禾本科草本杂草而对作物无明显的持久性损害。上述混合施用可同时提供叶上活性和和残留活性, 所以可在作物发育的很长时期内使用, 即从杂草和作物出芽前至杂草和作物出芽后的时间内均可使用。根据本发明方法的特点, 合并使用(a)和(b)来防除玉米或糖甘蔗中的禾本科杂草是较好的方法。当(b)是氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚和羟基苄腈除草剂中的一种时, 该方法较好地用于防除玉米中的杂草。当(b)是敌草隆时, 该方法较好地用于防除糖甘蔗中的杂草。当与其合用的除草剂是三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚和敌草隆中的一种时, 该除草剂通常在杂草出芽前施用(例如通过表面施用, 尤其是在植物种入前), 以及可以在种植作物之后施用(当存在时); 或者在杂草和作物出芽之后的早期施用。最好的是在种植作物之后和杂草出芽之前, 或者植物种入之前将这些除草剂与(a)混合施用。当与其合用的除草剂是羟基苄腈除草剂时, 通常在杂草出芽之后, 更好在出芽后的早期与(a)混合施用。

30 根据通常的实践(和本发明的较好方法), 可在施用前将各除草剂组份的单一制剂混合在一起来制备一罐混合物。



当与其合用的除草剂是三嗪除草剂时，每公顷的施用剂量为 5 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 250 克至 5000 克三嗪除草剂，通常得到良好的结果。为了选择性地防除用于或准备用于种植作物的杂草侵染区域的杂草，每公顷的施用剂量通常为 5 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 250 克至 5000 克三嗪除草剂，更好为 25 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 500 克至 1500 克三嗪除草剂。

当三嗪除草剂为莠灭净时，其与 2-氰基-1,3-二酮的混合用量较好为每公顷 250 克至 4000 克，更好为每公顷 500 克至 2000 克。

当与其合用的除草剂是氯乙酰胺除草剂时，每公顷的施用剂量为 0.5 克至 512 克 2-氰基-1,3-二酮和 8 克至 4000 克氯乙酰胺除草剂，通常得到良好的结果。为了选择性地防除用于或准备用于种植作物的杂草侵染区域的杂草，每公顷的施用剂量通常为 0.5 克至 512 克 2-氰基-1,3-二酮和 20 克至 4000 克氯乙酰胺除草剂，较好为 20 克至 200 克 2-氰基-1,3-二酮和 200 克至 3000 克氯乙酰胺除草剂，更好为 25 克至 150 克 2-氰基-1,3-二酮和 350 克至 2000 克(还要好为 450 克至 2000 克)氯乙酰胺除草剂。

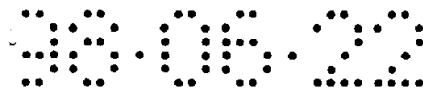
当与其合用的除草剂是 2,6-二硝基苯胺除草剂时，每公顷的施用剂量为 0.5 克至 512 克 2-氰基-1,3-二酮和 8 克至 3000 克 2,6-二硝基苯胺除草剂，通常得到良好的结果。为了选择性地防除用于或准备用于种植作物的杂草侵染区域的杂草，每公顷的施用剂量通常为 5 克至 512 克 2-氰基-1,3-二酮和 150 克至 3000 克 2,6-二硝基苯胺除草剂，较好为 20 克至 200 克 2-氰基-1,3-二酮和 150 克至 2000 克 2,6-二硝基苯胺除草剂，更好为 25 克至 150 克 2-氰基-1,3-二酮和 250 克至 1000 克 2,6-二硝基苯胺除草剂。

当与其合用的除草剂是苯草醚时，每公顷的施用剂量为 1 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 30 克至 2500 克苯草醚，得到良好的结果，较好的是每公顷的施用剂量为 10 克至 200 克 2-氰基-1,3-二酮和 500 克至 1000 克苯草醚。

当与其合用的除草剂是敌草隆时，每公顷的施用剂量为 0.5 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 100 克至 3000 克敌草隆，得到良好的结果，较好的是每公顷的施用剂量为 25 克至 150 克 2-氰基-1,3-二酮和 500 克至 2000 克敌草隆。

当与其合用的除草剂是羟基苄腈(HBN)除草剂时，每公顷的施用剂量为 5 克至 500 克 2-氰基-1,3-二酮和 30 克至 600 克 HBN 除草剂的酸相等物(a.e.)，得到良好的结果，较好的是每公顷的施用剂量为 20 克至 300 克 2-氰基-1,3-二酮和 60 克至 200 克 HBN 除草剂。

本发明的方法最适用于防除用于或准备用于种植作物的区域的杂草。当施用



于作物种植区域时，施用剂量应足以控制杂草的生长，而不对作物造成明显的持久性损害。混合施用的剂量通常应能在施用于某区域后的一定时间内维持足够的防除杂草活性。较好的是施用后能维持 45 至 60 天。

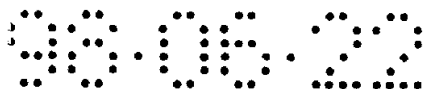
5 本发明的混合物也可用于非作物种植区但需要防除杂草的区域以控制杂草的生长。这样的非作物种植区域的实例包括机场、工业区、铁路、路边、河边、灌溉水流和其它水流旁边、丛林和农闲地或未开垦的土地，特别是需要控制杂草的生长以降低火灾危险的场所。当用于这种常需要完全除草效果的目的时，活性化合物的施用剂量常高于前面所述的在作物生长区域的施用剂量。准确的剂量取决于要处理的植物特性和所要求的处理效果。

10 下列非限制性实施例将说明本发明。在下文中出现下列商品名：Lasso、Frontiere、Duelor、Harness Plus、Prowl、Propixine、Buctril。缩写“a.i.”是指活性组分。另外，某些杂草和作物用其 Bayer codes 表示。

15 实施例 1

20 将大狗尾草、狗尾草或稗的种子播撒在 7cm × 7cm 塑料盆中的未灭菌泥土中。给这些盆浇水并任其排水。然后在土壤表面喷洒不同浓度的溶解在 50/50(重量/重量)的丙酮/水中的单一的化合物 A、二甲戊乐灵、异丙甲草胺、乙草胺、苯草醚、阿特拉津或敌草隆，或者化合物 A 与这些除草剂中的每一种的混合物。在所有情况下均使用工业材料。所述溶液用释放 290 升/公顷 43 厘米的径迹喷雾器喷洒在上述土壤的表面，重复处理四次，经处理盆随机放置，将这些盆放置于温室中的有毛细作用的湿垫上，接受光照并每天从上方浇水三次。

25 处理后两周，与未处理的对照组比较，评定植物生长的减少百分比，评定每种施用的平均结果。应用 Colby 公式确定除草剂混合物之间的相互作用的性质。在下面的表中，在数字后面的括号表示根据 Colby 公式预期的由除草剂混合物导致的植物生长的减少。



结果

表 1

化合物 A 和二甲戊乐灵防除大狗尾草

剂量(g/ha)		二甲戊乐灵			
		0	8	16	32
化合物 A	0	-	0.0	7.5	57.5
	8	32.5	73.8(32.5)	57.5(37.6)	86.3(71.3)
	16	68.8	82.5(68.8)	82.5(71.1)	93.8(86.7)

5

表 2

化合物 A 和二甲戊乐灵防除稗

剂量(g/ha)		二甲戊乐灵				
		0	8	16	32	64
化合物 A	0	-	0.0	3.8	0.0	16.3
	8	10.0	40.0(10.0)	58.8(13.4)	53.8(10.0)	55.0(24.7)

表 3

化合物 A 和异丙甲草胺防除狗尾草

剂量(g/ha)		异丙甲草胺			
		0	4	8	16
化合物 A	0	-	18.8	27.5	60.0
	16	25	46.3(39.1)	61.3(45.6)	77.5(70.0)

10

表 4

化合物 A 和乙草胺防除狗尾草

剂量(g/ha)		乙草胺			
		0	3.75	15	30
化合物 A	0	-	0.0	33.8	80.0
	16	25	50.0(25.0)	60.0(40.0)	91.3(81.3)

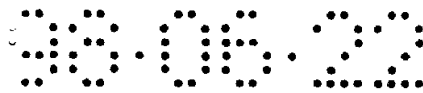


表 5

化合物 A 和苯草醚防除稗

剂量(g/ha)		苯草醚			
		0	31	62	124
化合物 A	0	-	0.0	5.0	0.0
	8	41.3	40.0(41.3)	56.3(44.2)	63.8(41.3)
	16	57.5	77.5(57.5)	96.3(59.6)	73.8(57.5)

表 6

5

化合物 A 和阿特拉津防除稗

剂量(g/ha)		阿特拉津				
		0	31	62	124	250
化合物 A	0	-	7.5	17.5	61.3	77.5
	8	41.3	31.3(45.7)	67.5(51.6)	88.8(77.3)	96.3(86.6)
	16	57.5	73.8(60.7)	97.5(64.9)	95.0(83.6)	98.8(90.4)
	32	91.3	98.8(92.0)	100(92.8)	100(96.6)	100(98.0)

表 7

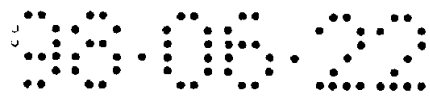
化合物 A 和敌草隆防除稗

剂量(g/ha)		敌草隆				
		0	62	125	250	500
化合物 A	0	-	10.0	15.0	77.5	93.8
	8	41.3	50.0(47.2)	85.0(50.1)	92.5(86.8)	100(96.4)
	16	57.5	83.8(61.8)	81.3(63.9)	97.5(90.4)	96.3(97.4)
	32	91.3	96.3(92.2)	98.8(92.6)	100(98.8)	100(99.5)

10

实施例 2

使用化合物 A(配成含 50 重量% 活性组分的可湿性粉末)与各种与其合用的除草剂在作物和杂草出芽前进行下列大田试验. 这些试验是在美国 Raymondville(粘壤土(clay-loam soil), 下文中称作“Location US1”)和南非 Pretoria(粘壤土, 下文中称作“Location ZA1”)进行的, 试验中使用单一的化合物 A, 以及化合物



A 与下列除草剂混合使用：甲草胺(商品名为“Lasso”的可乳化浓缩物，活性组分含量为 480 克/升)、二甲安那密(dimethenamid)(商品名为“Frontiere”的可乳化浓缩物，活性组份含量为 900 克 /升)、异丙甲草胺(商品名为“Duelor”的可乳化浓缩物，活性组分含量为 960 克 /升)、二甲戊乐灵(商品名为“Prowl”的悬浮浓缩物，活性组分含量为 400 克 /升)、阿特拉津(商品名为“Propixine”的悬浮浓缩物，活性组分含量为 500 克 /升)和乙草胺(商品名为“HarnessPlus”的可乳化浓缩物，活性组分含量为 840 克/升。每一种与其合用的除草剂也可单独喷洒。重复进行两次。处理之后 34 天(在 USL)或处理之后 52 天(在 ZAL)，与未处理的对照组比较评估植物毒性，以百分数表示。得到如下的结果：

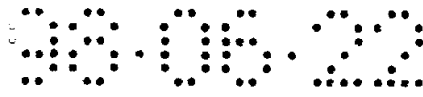


表 8: 来自 Location US1 的结果(出芽前, 处理后 34 天)

活性组分(克/公顷)		杂草种类										作物
化合物 A	甲草胺	二甲戊乐灵	二甲安那密	SETVI	SETFA	PANMI	DIGSA	SETLU	AMARE	ABUTH	DATST	ZEAMX
12.5				0	3	0	0	0	0	0	0	0
	500			90	90	67	97	99	98	30	17	0
12.5	500			98	96	93	100	100	93	70	65	0
				90	90	67	97	99	98	30	17	0
				100	99	94	100	100	98	47	50	0
12.5	375			100	99	98	100	100	99	60	60	0
				100	99	94	100	100	98	47	50	0
			180	99	95	83	99	98	73	63	65	0
12.5			180	68	77	74	88	90	92	65	83	0
				99	95	83	99	98	73	63	65	0

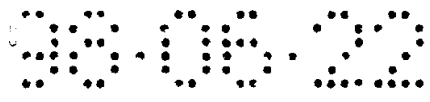


表 9: 来自 Location ZAI 的结果(出芽前, 处理后 52 天)

活性组分(克/公顷)		杂草种类									
		AMACH	BIDPI	DATST	DIGSA	EPHHL	HITBR	PANMA	SCKPI	SETIT	XANST
12.5	化合物 A	92	48	13	77	35	72	82	47	57	7
	乙草胺										
	阿特拉津										
	异丙甲草胺										
	375	27	0	12	87	0	0	90	3	88	3
12.5	375	97	88	47	100	78	82	93	92	100	18
	Colby	94	48	23	97	35	72	98	49	95	10
	375	90	67	27	28	18	57	23	73	22	13
12.5	375	97	95	45	83	78	95	88	93	63	33
	Colby	99	83	36	83	47	88	86	86	66	19
	375	10	0	0	87	0	0	83	2	68	0
12.5	375	93	78	22	98	77	87	90	63	90	27
	Colby	93	48	13	97	35	72	97	48	86	7



实施例 3

在 Location US1 和美国 Waverley(泥沙壤土(silt-loam soil), 下文中称作 “ Location US2 ”)单独使用化合物 A(如上述实施例 2 中所用的), 或者在混合容器中与也可单独使用的溴苯腈(辛酸酯, 商品名为 “ Bucril 2EC ” 的可乳化浓缩物, 活性组分含量为 240 克/升)混合。在出芽后的早期将这些化合物施用于在春季作物中发现的春季传播的杂草。处理之后(DAT)34 天(在 US2)和处理之后 37 天(在 US1), 与未处理的对照组比较评估植物毒性, 以百分数表示。重复进行两次。得到如表 10 和表 11 所示的结果。在这些表中, 括号中的数字表示根据 Colby 公式预期防除杂草的水平。 “ Brom ” 表示溴苯腈。

结果

表 10: 来自 Location US2 的结果(出芽后早期, 34DAT)

活性组分	剂量(克/公顷)	AMARE	ABUTH	ECHCG	ZEAMX(作物)
化合物 A	10	0	0	0	0
化合物 A	20	0	20	0	0
Brom	60	40	0	0	0
Brom	120	0	78	0	0
化合物 A+Brom	10+60	20(40)	70(0)	25(0)	0
化合物 A+Brom	10+120	10(0)	95(78)	0(0)	0
化合物 A+Brom	20+60	45(40)	78(20)	94(0)	0
化合物 A+Brom	20+120	20(0)	99(82)	99(0)	0

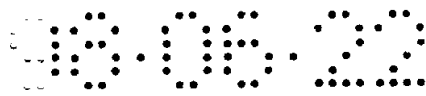
表 11: 来自 Location US2 的结果(出芽后早期, 37DAT)

活性组分	剂量(g/ha)	AMARE	ABUTH	CHEAL	AMATA	ECHCG	HELAN
化合物 A	20	0	0	0	0	0	0
Brom	120	45	60	94	72	0	85
化合物 A+Brom	20+120	83(45)	65(60)	100(94)	98(72)	20(0)	100(85)

根据本发明的另一特征, 提供了含有以下组分的除草剂组合物:

(a) 前文中所定义的 2-氰基-1,3-二酮衍生物或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体; 以及

(b)选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚、敌草隆和羟基苄腈除草剂中的至少一种;



它们与一种或多种相容的除草剂方面被认可的稀释剂或载体和/或表面活性剂(即在本领域中一般认为适用于除草剂组合物的那类稀释剂或载体或表面活性剂,并且它们与2-氰基-1,3-二酮衍生物和其它除草剂是相容的)合用,较好的是均匀分散在后者之中。术语“均匀地分散”指组合物中混合的除草剂溶解在其它组分中。术语“除草剂组合物”广义上不仅包括可立即可用作除草剂的组合物,也包括在使用前必须稀释的浓缩物。

较好的是,组合物中含有0.05%至90%(重量)的2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂。

除草剂组合物可以含有稀释剂或载体和表面活性剂(如湿润剂,分散剂或乳化剂)。可存在于本发明的除草剂组合物中的表面活性剂可以是离子型的或非离子型的,例如,磺基蓖麻醇酸盐,基于环氧乙烷和壬基或辛基苯酚的缩合物的产品,或通过用环氧乙烷进行缩合使其游离羟基醚化而使之可溶的脱水山梨糖醇的羧酸酯,硫酸酯和磺酸的碱金属和碱土金属盐(如磺基琥珀酸二壬酯和二辛酯钠)和高分子量磺酸衍生物的碱金属和碱土金属盐(如木质素磺酸钠和钙)。合适的固体稀释剂或载体的例子是硅酸铝,滑石,煅烧过的氧化镁,硅藻土,磷酸三钙,软木粉,吸附碳黑和高岭土和膨润土之类粘土。固体组合物(粉状、颗粒状或可湿性粉末状)最好通过将2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂与固体稀释剂一起研磨,或者使2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂在挥发性溶剂中的溶液渗入固体稀释剂或载体中,随后蒸去溶剂,并且如有必要可研磨产物以获得粉末而制得。颗粒制剂可通过使2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂(溶解在挥发性溶剂中)吸附在颗粒状的固体稀释剂或载体中,然后蒸去溶剂,或者通过对上面获得的粉末造粒而制得。在固体除草组合物中,特别是在可湿性粉末中,可含有湿润剂和分散剂(如上面所述类型的湿润剂和分散剂),在固态时这些试剂也起稀释剂或载体的作用。

本发明液体组合物可以是水-有机溶液、悬浮液和混有表面活性剂的乳液。加入液体组合物中的合适的液体稀释剂包括水、乙酰苯、环己酮、异佛尔酮、甲苯、二甲苯以及矿物,动物和植物油(及这些稀释剂的混合物)。可存在于液体组合物中的表面活性剂可以是离子的或非离子的(如上面所述类型的表面活性剂)当其为液体时,也起稀释剂或载体的作用。

可用水或其它合适的稀释剂(如矿物油或植物油,特别在稀释剂或载体为油的液体浓缩物的情况下)稀释浓缩物状的可湿性粉末和液体组合物,形成组合物备用。如有必要,可使用自乳化浓缩物状的2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除



草剂的液体组合物，该浓缩物含有溶解在乳化剂中并与活性物质相容的活性物质，可简单地将水加入该浓缩物中，形成组合物备用。

稀释剂或载体为油的液体浓缩物可使用静电喷雾技术未经进一步稀释直接使用。

5 如有必要，本发明的除草组合物中还可含有常规助剂如粘合剂，保护胶体，增稠剂，渗透剂，稳定剂，螯合剂，防结块剂，色素和腐蚀抑制剂。这些助剂还可起载体或稀释剂的作用。

10 较好的是本发明的除草剂组合物是水性分散体浓缩物、可湿性粉末、水分散性颗粒、水溶液可溶解的浓缩物、可乳化的液体悬浮浓缩物、颗粒和可乳化的浓缩物。

另外该组合物可以是一种凝胶。这对于需将该组合物包装在水溶性袋中时是特别有用的，参见欧洲专利公开 No. 0577702 和 No. 0608340，以及美国专利 No. 5222595、No. 5224601、No. 5351831 和 No. 5323906。

15 在欧洲专利公开 No. 0496630、No. 0496631、No. 0625505 和 No. 0625508 中所述的方法可用于制备除草剂 2-氰基-1,3-二酮衍生物。

20 本发明的除草剂组合物还可使 2-氰基-1,3-二酮衍生物和与其合用的除草剂与一种或多种有杀虫活性的其它化合物，必要时再与一种或多种在农药方面容许配伍的稀释剂和载体、表面活性剂或上述常规助剂合用，更好的是均匀分散在后者之中。优选的本发明中合用的除草剂包括三嗪除草剂(如阿特拉津、赛克津或氰草津)、氯乙酰胺除草剂(如甲草胺、异丙甲草胺、乙草胺或二甲安那密)、2,6-二硝基苯胺除草剂(如二甲戊乐灵或氟乐灵)、苯草醚和敌草隆等除草剂中的一种或多种。另外在组合物中也可以包括其它类型的除草剂，如磺酰脲类、咪唑啉酮类、噻唑类、脲类以及芳族和杂环二酮和三酮等等。

根据本发明的另一特征，提供了一种产品，该产品包括：

25 (a) 如上所定义的 2-氰基-1,3-二酮衍生物或由其形成的农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇类互变体；以及

(b) 选自三嗪除草剂、氯乙酰胺除草剂、2,6-二硝基苯胺除草剂、苯草醚、敌草隆和羟基苄腈除草剂中的至少一种；

30 该产品以组合制剂的形式同时、分别或依次施用在某区域(如作物区)控制杂草的生长。