



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108471745 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201780006562.9

(22) 申请日 2017.01.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108471745 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据  
16151491.4 2016.01.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2017/050313 2017.01.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/121695 DE 2017.07.20

(73) 专利权人 拜耳作物科学股份公司  
地址 德国莱茵河畔蒙海姆

(72) 发明人 J·克劳斯 R·德克威尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 田华 钟守期

(51) Int.Cl.  
A01N 33/22 (2006.01)  
A01N 43/82 (2006.01)  
A01N 43/40 (2006.01)  
A01N 25/04 (2006.01)  
A01N 25/22 (2006.01)  
A01N 25/30 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 104519737 A, 2015.04.15  
WO 2007112834 A2, 2007.10.11  
ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40  
CFR Part 180.《Federal Register》.2009, (第  
56期), 第12621-12625页.

审查员 王丹丹

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

包含苯草醚和氟噻草胺的水性分散体

(57) 摘要

本发明涉及水性分散体形式的制剂,包含以下组分:苯草醚和氟噻草胺;阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合物,所述阴离子表面活性剂选自萘磺酸盐或选自萘磺酸盐与甲醛的缩合产物,所述非离子表面活性剂选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物;有机和无机增稠剂的特定混合物;还可任选地向所述水性分散体中加入其他农用化学活性物质和其他常用的助剂和添加剂。所述水性分散体具有高的储存稳定性并且适用于植物保护领域。

1. 水性分散体,其包含:

- a) 除草活性化合物,其为20-45重量%的苯草醚和4-20重量%的氟噻草胺,
- b) 0.3-3重量%的一种或多种阴离子表面活性剂,其选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物,
- c) 2-10重量%的一种或多种非离子表面活性剂,其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物,

- d) 0.05-0.5重量%的基于黄原胶的有机增稠剂,

- e) 0.3-1.5重量%的无机增稠剂,所述无机增稠剂选自合成的硅酸,

- f) 0-50重量%的一种或多种不同于组分a)的农用化学活性化合物,

- g) 0-20重量%的一种或多种其他常规助剂和添加剂,

以及

20-70重量%的水;

其中组分d)和e)彼此呈1:15至1:1的重量比,并且

所述水性分散体不含三苯乙烯基酚乙氧基化物。

2. 根据权利要求1所述的水性分散体,其包含:

- a) 24至39重量%的苯草醚和6至14重量%的氟噻草胺,

- b) 0.4至2.5重量%的一种或多种阴离子表面活性剂,其选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物,

- c) 2.5至8重量%的一种或多种非离子表面活性剂,其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物,

- d) 0.1至0.3重量%的基于黄原胶的有机增稠剂,

- e) 0.4至1.3重量%的无机增稠剂,所述无机增稠剂选自合成的硅酸,

- f) 0至50重量%的一种或多种不同于组分a)的农用化学活性化合物,

- g) 0至20重量%的一种或多种其他常规助剂和添加剂,

以及

25至70重量%的水;

其中组分d)和e)以彼此1:15至1:1的重量比存在。

3. 根据权利要求1或2所述的水性分散体,其中所述f)不同于组分a)的农用化学活性化合物为吡氟酰草胺。

4. 根据权利要求1或2所述的水性分散体,其中所述g)一种或多种其他常规助剂和添加剂选自消泡剂、防冻剂、提供结构的物质、防腐剂、抗氧化剂、着色剂、气味剂、润湿剂、抗漂移剂、增粘剂、渗透剂和肥料。

5. 用于制备权利要求1至4中一项或多项所述的水性分散体的方法,其包括混合并随后研磨组分a)、b)、c)、e)、g)和任选的f),最后加入组分d)。

6. 防治不想要的植物的方法,其包括将有效量的权利要求1至4中一项或多项所述的水性分散体施用于植物、种子或植物生长的区域。

7. 防治不想要的植物的方法,其包括将有效量的权利要求1至4中任一项所述的水性分散体施用于植物部位。

8. 权利要求1至4中一项或多项所述的水性分散体用于防治不想要的植物的用途。

9. 权利要求1至4中一项或多项所述的水性分散体用于制备除草组合物的用途。

10. 根据权利要求9所述的用途,其中除草组合物为悬浮剂。
11. 液体除草组合物,其通过稀释权利要求1至4中一项或多项的水性分散体而获得。
12. 根据权利要求11所述的液体除草组合物,其中液体除草组合物为悬浮剂。
13. 根据权利要求11或12所述的液体除草组合物,其包含:
  - a) 除草活性化合物,其为20-45重量%的苯草醚和4-20重量%的氟噻草胺,
  - b) 0.3-3重量%的一种或多种阴离子表面活性剂,其选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物,
  - c) 2-10重量%的一种或多种非离子表面活性剂,其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物,
  - d) 0.05-0.5重量%的基于黄原胶的有机增稠剂,
  - e) 0.3-1.5重量%的无机增稠剂,所述无机增稠剂选自合成的硅酸,以及20-70重量%的水;其中组分d)和e)彼此呈1:15至1:1的重量比,并且所述液体除草组合物不含三苯乙基酚乙氧基化物。
14. 根据权利要求13所述的液体除草组合物,其还包含:
  - f) 一种或多种不同于组分a)的农用化学活性化合物,
  - g) 一种或多种其他常规助剂和添加剂。
15. 根据权利要求14所述的液体除草组合物,其中不同于组分a)的农用化学活性化合物为吡氟酰草胺。
16. 用于防治不想要的植物的方法,其包括将有效量的权利要求11至15中一项或多项所述的液体除草组合物施用于植物、种子或植物生长的区域。
17. 用于防治不想要的植物的方法,其包括将有效量的权利要求11至15中一项或多项所述的液体除草组合物施用于植物部位。
18. 权利要求11至15中一项或多项所述的液体除草组合物用于防治不想要的植物的用途。
19. 权利要求11至15中一项或多项所述的液体除草组合物通过出苗前法和出苗后法来防治不想要的植物的用途。

## 包含苯草醚和氟噻草胺的水性分散体

[0001] 本发明涉及作物保护组合物制剂领域。特别地,本发明涉及水性分散体形式的制剂,所述水性分散体包含除草活性的化合物苯草醚和氟噻草胺,并且在替换制剂中的三苯乙基酚乙氧基化物后其是储存稳定的。

[0002] 除草活性化合物通常不以其纯的形式使用。根据应用领域和应用类型,以及根据物理、化学和生物参数,活性化合物以与常规助剂和添加剂混合的混合物的形式用作活性化合物制剂。含有用于拓宽作用谱和/或保护作物植物(例如,通过安全剂、解毒剂)的其他活性化合物的结合物也是已知的。

[0003] 除草活性化合物的制剂通常应具有高的化学和物理稳定性、良好的施用性和使用者友好性以及具有高选择性的宽的生物效应。

[0004] 用于除草活性化合物的水性分散体—其还包括水性悬浮浓缩剂(SC)—是已知的,尤其是已知于EP-A-0514768(US 5,707,926)、EP-A-0592880(US 5,376,621)或WO 2007/112834 A2,这些文献公开了针对吡草酮和吡氟酰草胺混合物的制剂的。

[0005] 除草活性化合物苯草醚和氟噻草胺单独使用或作为混合物(桶混物)、尤其是作为水性悬浮浓缩剂(SC)使用,例如具有商品名Bandur 600 SC(苯草醚)和Cadou 508 SC(氟噻草胺)。此外,也可加入其他混合配对体,例如Brodal 500 SC(吡氟酰草胺)。基于这些产品和类似产品的各种制剂的常见缺点在于,与多种活性化合物在制剂中以固定的混合比结合的所谓的共制剂(同义词:结合物制剂、即用型混合物)相比,生物活性较低。

[0006] 然而,在包含多种活性化合物的高掺量的共制剂的情况下,必须考虑各单独活性化合物的稳定性要求,取决于活性化合物,该稳定性要求可在宽的范围内变化。在特定的情况下,也可以观察到相互作用,例如由于直接存在的另一种活性化合物而引起的活性化合物的分解。另一特定问题是制剂在储存期间的不稳定性,这缩短了贮存期。储存不稳定性是可识别的,例如通过形成沉淀物(通常由于活性化合物的晶体生长),这不仅大大降低了各活性化合物的生物活性,而且还导致在室外施用过程中的不均匀分布。这尤其除了导致剂量过量的区域,此区域出现作物植物受损,还导致剂量不足的区域,此区域有害植物的不想要的生长得不到有效控制。此外,剂量不足也可能在随后的几年中产生耐活性化合物的有害植物。此处可提及的一个实例是黑草(大穗看麦娘(*Alopecurus myosuroides*, ALOMY)),其尤其是在谷物中的难以防治是一个大问题。

[0007] 上述苯草醚SC制剂的一个具体缺点是:它们包含选自三苯乙基酚乙氧基化物(TSP-E0)的表面活性剂,该三苯乙基酚乙氧基化物延迟了生物降解性。此外,TSP-E0含有游离酚作为不想要的微量组分,因此这类化合物现已被列入REACH替代名单(European Chemicals Regulation REACH:Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)。

[0008] 在尝试制备活性化合物混合物苯草醚和氟噻草胺的SC共制剂的过程中,包含TSP-E0的苯草醚SC制剂产生了不想要的效果。氟噻草胺的加入导致产生大量的沉淀物,由于缺乏所需的储存稳定性,这表明制剂不能在此基础上制备。

[0009] 本发明的目的是提供水性作物保护制剂,其包含活性化合物苯草醚和氟噻草胺,

不含三苯乙基酚乙氧基化物 (TSP-EO), 并具有足够的生物活性和足够的储存稳定性, 且不具有任何不利效果, 例如产生絮凝、沉淀、团聚和发生晶体生长。

[0010] 该目的通过水性分散体实现, 所述水性分散体包含活性化合物苯草醚和氟噻草胺, 以及包含组成如下的混合物: 选自萘磺酸盐或选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物的阴离子表面活性剂、作为三苯乙基酚乙氧基化物 (TSP-EO) 替代物的选自环氧烷烃的二嵌段共聚物和三嵌段共聚物的非离子表面活性剂、至少一种基于黄原胶的有机增稠剂和至少一种优选基于选自硅酸的合成增稠剂的无机增稠剂的特定增稠剂混合物、其他农用化学活性化合物, 其他农用化学活性化合物优选吡氟酰草胺, 可任选地向所述水性分散体中加入其他常规助剂和添加剂。

[0011] 因此, 本发明涉及包含以下组分的水性分散体:

[0012] a) 除草活性化合物苯草醚和氟噻草胺,

[0013] b) 一种或多种阴离子表面活性剂, 其选自基于萘、烷基芳基化合物、稠合萘的磺酸盐和基于木质素的磺酸盐,

[0014] c) 一种或多种非离子表面活性剂, 其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物,

[0015] d) 基于黄原胶的有机增稠剂,

[0016] e) 无机增稠剂,

[0017] f) 任选的一种或多种不同于组分a) 的农用化学活性化合物, 优选除草活性化合物吡氟酰草胺,

[0018] g) 任选的一种或多种其他常规助剂和添加剂,

[0019] 以及

[0020] 水;

[0021] 其中组分d) 和e) 彼此呈特定的混合比。

[0022] 本发明的分散体显示出优异的储存稳定性。在室温下, 它们可稳定储存至少2年, 并且它们在该段时间内不显示任何不想要的效果, 例如储存期间的晶体生长。

[0023] 在一个优选的实施方案中, 这些分散体包含:

[0024] a) 20至45%的苯草醚和4至20%的氟噻草胺, 总量为24至65%,

[0025] b) 0.3至3%的一种或多种阴离子表面活性剂, 其选自基于萘、烷基芳基化合物、稠合萘的磺酸盐和基于木质素的磺酸盐,

[0026] c) 2至15%的一种或多种非离子表面活性剂, 其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物,

[0027] d) 0.01至1%的基于黄原胶的有机增稠剂,

[0028] e) 0.1至3%的无机增稠剂,

[0029] f) 0至50%的一种或多种不同于组分a) 的农用化学活性化合物, 优选1至12%的吡氟酰草胺,

[0030] g) 0至20%的一种或多种其他常规助剂和添加剂,

[0031] 以及

[0032] 20至70%的水;

[0033] 其中组分d) 和e) 以彼此1:300至10:1的比例存在。

[0034] 一个特别优选的实施方案为本发明的分散体, 其包含:

- [0035] a) 20至45%的苯草醚和4至20%的氟噻草胺，
- [0036] b) 0.3至3%的一种或多种阴离子表面活性剂，其选自萘磺酸盐、烷基芳基磺酸盐或木质素磺酸盐，以及选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物，
- [0037] c) 2至10%的一种或多种非离子表面活性剂，其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物，
- [0038] d) 0.05至0.5%的基于黄原胶的有机增稠剂，
- [0039] e) 0.3至1.5%的无机增稠剂，
- [0040] f) 0至50%的一种或多种不同于组分a)的农用化学活性化合物，优选1至12%的吡氟酰草胺，
- [0041] g) 0至20%的一种或多种其他常规助剂和添加剂，
- [0042] 以及
- [0043] 20至70%的水；
- [0044] 其中组分d)和e)以彼此1:30至2:1-1.5的比例存在。
- [0045] 一个非常特别优选的实施实施方案为本发明的分散体，其包含：
- [0046] a) 24至39%的苯草醚和6至14%的氟噻草胺，
- [0047] b) 0.4至2.5%的一种或多种阴离子表面活性剂，其选自萘磺酸盐、烷基芳基磺酸盐或木质素磺酸盐，以及选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物，
- [0048] c) 2.5至8%的一种或多种非离子表面活性剂，其选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物，
- [0049] d) 0.1至0.3%的基于黄原胶的有机增稠剂，
- [0050] e) 0.4至1.3%的无机增稠剂，
- [0051] f) 0至50%的一种或多种不同于组分a)的农用化学活性化合物，优选2至10%的吡氟酰草胺，
- [0052] g) 0至20%的一种或多种其他常规助剂和添加剂，
- [0053] 以及
- [0054] 25至70%的水；
- [0055] 其中组分d)和e)以彼此1:15至1:1的比例存在。
- [0056] 除非另有说明，此处以及在整个说明书中，所有百分比均为重量百分比(重量%)并且指基于制剂的总重量计的各组分的相对重量。
- [0057] 作为单独物质或作为混合物的除草活性化合物(组分a)苯草醚(10)和氟噻草胺(397)是已知的，例如已知于：“The Pesticide Manual”，16th edition(2012)，The British Crop Protection Council(注：括号内为索引编号)。
- [0058] 在本发明的分散体中，这些活性化合物(组分a)的比例，对于苯草醚，可为0.1-50重量%、优选20-45重量%、特别优选24-39重量%，且对于氟噻草胺，可为0.1-50重量%、优选4-20重量%、特别优选6-14重量%。
- [0059] 相应地，两种活性化合物的总量可为24-65重量%，优选25-55重量%，特别优选30-50重量%。
- [0060] 选自萘磺酸盐的阴离子表面活性剂(组分b)的实例为**Galoryl®**MT 800(二丁基

萘磺酸钠)、**Morwet®** IP (二异丙基萘磺酸盐) 和 **Nekal®** BX (烷基萘磺酸盐)。选自萘磺酸盐与甲醛的缩合物的阴离子表面活性剂b) 的实例为 **Galoryl®** DT 201 (萘磺酸羟基聚合物与甲醛和甲苯酚钠盐)、**Galoryl®** DT 250 (苯酚磺酸盐和萘磺酸盐的缩合物)、**Reserve®** C (苯酚磺酸盐和萘磺酸盐的缩合物)、**Morwet®** D-425 (Akzo-Nobel) 以及 **Tersperse®** D-2020 (Huntsman) 作为相应的萘磺酸盐/甲醛缩合物。优选未取代的萘磺酸盐/甲醛缩合物, 例如产品 **Morwet®** D-425。基于木质素的实例为, 例如, 可购得的木质素磺酸钙、钾、铵或钠, 例如 **Reax®** 88、**Kraftsperser®** 25S (Westvaco) 和 **Borresperser®** 类 (Borregard)。非常特别优选基于萘磺酸盐的缩合物。

[0061] 在本发明的分散体中, 阴离子表面活性剂(组分b) 的比例可为0.3-3重量%, 优选0.3-2.5重量%, 特别优选0.4-2.5重量%。

[0062] 选自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物的合适的非离子表面活性剂(组分c) 为例如基于环氧乙烷和环氧丙烷构造的化合物, 其平均摩尔质量为200至10000g/mol、优选1000至4000g/mol, 其中聚乙氧基化嵌段的质量比为10%至80%, 非离子表面活性剂为例如 **Synperonic®** PE系列 (Uniqema)、**Pluronic®** PE系列 (BASF; 例如 **Pluronic®** PE 10500)、**VOP®** 32或 **Genapol®** PF系列 (Clariant), 其中所提及的系列产品是优选的。在本发明的分散体中, 非离子表面活性剂(组分c) 的比例可为2-15重量%, 优选2-10重量%, 特别优选2.5-8重量%。

[0063] 本发明的组分b) 和c) 可替代通常以阴离子和非离子形式存在的三苯乙烯基酚乙氧基化物 (TSP-E0)。典型的阴离子代表为 **Soprophor®** FLK (Solvay), 典型的非离子代表为 **Soprophor®** BSU (Solvay)。

[0064] 合适的有机增稠剂(组分d) 为有机天然的或生物技术改性的或有机合成的增稠剂。常见的合成增稠剂为 **Rheostrux®** (Croda)、**Thixin®** 或 **Thixatrol®** 系列 (Elementis)。它们通常是基于芳基化物。常见的有机增稠剂基于黄原胶或纤维素或其结合。优选使用基于黄原胶的天然改性的增稠剂。常见的代表为例如 **Rhodopol®** (Solvay) 和 **Kelzan®** (Kelco Corp.) 以及 **Satiaxane®** (Cargill)。

[0065] 在本发明的分散体中, 有机增稠剂(组分d) 的比例可为最高达5重量%, 优选0.01-1.0重量%, 特别优选0.01-0.6重量%, 非常特别优选0.05-0.5重量%且尤其优选0.1-0.3重量%。

[0066] 合适的无机增稠剂(组分e) 为, 例如:

[0067] 1) 改性的天然硅酸盐, 例如化学改性的膨润土、锂蒙脱石、绿坡缕石、蒙脱土、蒙脱石或其他硅酸盐矿物, 如 **Bentone®** (Elementis)、**Attagel®** (Engelhard)、**Agsorb®** (Oil-Dri Corporation) 或 **Hectorite®** (AkzoNobel) 或 Van **Gel®** 系列 (R.T.Vanderbilt),

[0068] 2) 合成的硅酸及其衍生物, 例如 **Sipernat®**、**Aerosil®** 或 **Durosil®** 系列

(Degussa)、**CAB-O-SIL®**系列(Cabot)的硅酸盐。优选硅酸。在本发明的分散体中,无机增稠剂(组分e)的比例可为最高达5重量%,优选0.1-3重量%,特别优选0.2-1.5重量%,非常特别优选0.3-1.5重量%且尤其优选0.4-1.3重量%。

[0069] 同样根据本发明,有机增稠剂d)和无机增稠剂e)的特定混合物以如下比例存在:

[0070] (组分d):(组分e)

[0071] 通常(1:300)-(10:1),

[0072] 优选(1:150)-(3:1-1.5),

[0073] 特别优选(1:30)-(2:1-1.5),

[0074] 非常特别优选(1:15)-(1:1)。

[0075] 不同于组分a)的农用化学活性化合物(组分f)——其被任选地加入——合适地为除草剂、杀真菌剂、杀昆虫剂、植物生长调节剂、安全剂等。这些活性化合物例如由“The Pesticide Manual”,16th edition(2012),The British Crop Protection Council(注:括号内为索引编号)已知。优选除草活性化合物吡氟酰草胺(272)。

[0076] 在本发明的分散体中,任选添加的不同于组分a)的农用化学活性化合物(组分f)的比例可为最高达50重量%,优选最高达40重量%,特别优选最高达30重量%。在除草活性化合物吡氟酰草胺的情况下,该比例可为0.1-50重量%,优选1-12重量%,特别优选2-10重量%。

[0077] 任选添加的其他常规助剂和添加剂(组分g)为例如消泡剂、防冻剂、提供结构的物质(structure-providing substance)、防腐剂、抗氧化剂、着色剂和气味剂、润湿剂、抗漂移剂、增粘剂和渗透剂(佐剂)、肥料以及不同于组分b)和c)的其他表面活性剂。

[0078] 合适的消泡剂为基于硅树脂或硅烷的表面活性化合物,例如**Tegopren®**产品(Goldschmidt)、**SE®**产品(Wacker)以及**Bevaloid®**和**Silcolapse®**产品(Solvay,Dow Corning,Reliance,GE,Bayer)。优选**SE®**(Wacker)和**Rhodorsil®**产品(Bluestar Silicones),且特别优选例如产品**Silcolapse®**5020。

[0079] 合适的防冻剂为选自脲、二元醇和多元醇的那些,例如乙二醇和丙二醇,优选丙二醇。

[0080] 合适的防腐剂为例如产品**Acticide®**MBS(Biozid,Thor Chemie)。

[0081] 合适的抗氧化剂、着色剂和气味剂、润湿剂、抗漂移剂、增粘剂和渗透剂(佐剂)以及肥料为本领域技术人员所已知。

[0082] 不同于组分b)和c)的合适的其他表面活性剂为例如乳化剂、润湿剂和分散剂。

[0083] 合适的乳化剂、润湿剂和分散剂为例如非离子乳化剂和分散剂,例如

[0084] 1)聚烷氧基化的、优选聚乙氧基化的饱和脂族醇和不饱和脂族醇,

[0085] -烷基中具有8至24个碳原子,其衍生自相应的脂肪酸或石油化学产品,且

[0086] -具有1至100、优选2至50个环氧乙烷单元(EO),其中游离羟基任选地被烷氧基化,且

[0087] -其为可商购的,例如,**Genapol®**X和**Genapol®**0系列(Clariant),**Crovol®**M系列(Croda)或**Lutensol®**系列(BASF);

[0088] 2) 乙氧基化水平为10至80、优选25至40的聚烷氧基化的、优选聚乙氧基化的羟基脂肪酸或含有羟基脂肪酸的甘油酯(例如蓖麻碱或蓖麻油),如 **Emulsogen®** EL系列(Clariant)或 **Agnique®** CSO系列(BASF);

[0089] 3) 聚烷氧基化的、优选聚乙氧基化的脱水山梨糖醇酯,例如 **Atplus®** 309F(Croda)或 **Alkamuls®** 系列(Solvay)。

[0090] 优选的非离子乳化剂和分散剂为例如聚乙氧基化的醇和含有羟基脂肪酸的聚乙氧基化的甘油三酯。

[0091] 离子乳化剂和分散剂也是合适的,例如:

[0092] 1) 例如通过将聚环氧乙烷嵌段的末端游离羟基官能团转化成硫酸酯或磷酸酯(例如,碱金属盐和碱土金属盐)而离子改性的聚烷氧基化的、优选聚乙氧基化的乳化剂/分散剂,例如 **Genapol®** LR0或Dispergiermittel 3618(Clariant)、**Emulphor®** (BASF)或 **Crafol®** AP(Cognis);

[0093] 2) 具有直链或支链烷基链的烷基芳基磺酸的碱金属盐和碱土金属盐,例如苯磺酸盐CA或苯磺酸盐CAL(Clariant)、**Atlox®** 3377BM(Croda)、**Empiphos®** TM系列(Huntsman);

[0094] 3) 聚合电解质,例如聚苯乙烯磺酸盐或磺化不饱和聚合物或芳族聚合物(聚苯乙烯、聚丁二烯或多萘)。

[0095] 在本发明的分散体中,任选添加的其他常规助剂和添加剂(组分g)的比例可最高达20重量%,优选最高达15重量%。

[0096] 在本发明的分散体中,组分水的比例可为20-70重量%,优选20-60重量%,特别优选30-55重量%,非常特别优选25-45重量%。

[0097] 上述制剂助剂组分b)、c)、d)、e)和g)是本领域技术人员已知的和/或记载于例如Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; **Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte"** [Interface-active Ethylene Oxide Adducts], Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, 4th ed., C. Hanser Verlag, Munich 1986。

[0098] 为了施用,本发明的分散体可以常规方式进行稀释,例如使用水进行稀释。可有利地将其他农用化学活性化合物加入所获得的喷雾液(例如以合适的制剂形式的桶装混合配对象)和/或常规使用的助剂和添加剂(例如自乳化的油如植物油或石蜡油和/或肥料)中。因此,本发明还提供可基于本发明的分散体制备的这种除草组合物。

[0099] 基于本发明的分散体制备的这些除草组合物—下文也称为本发明的除草组合物—对广谱的经济上重要的单子叶和双子叶有害植物具有优异的除草活性。对由根茎、根

状茎或其他多年生器官产生枝条的难以防治的多年生杂草也有很好的防治。该组合物可通过例如播种前、出苗前或出苗后的方法进行施用。通过举例方式提及可通过本发明的除草组合物防治的单子叶和双子叶杂草植物的一些代表性的具体实例,但这种列举不限于特定的物种。

[0100] 有效防治的杂草属种的实例为:单子叶杂草属种,阿披拉草(*Apera spica-venti*)、燕麦属种(*Avena spp.*)、看麦娘属种(*Alopecurus spp.*) (例如大穗看麦娘(*Alopecurus myosuroides*);同义词:黑草(black-grass),ALOMY)、臂形草属种(*Brachiaria spp.*)、马唐属种(*Digitaria spp.*)、毒麦属种(*Lolium spp.*)、稗属种(*Echinochloa spp.*)、黍属种(*Panicum spp.*)、藨草属种(*Phalaris spp.*)、早熟禾属种(*Poa spp.*)、狗尾草属种(*Setaria spp.*)和雀麦属种(*Bromus spp.*) (例如大扁雀麦(*Bromus catharticus*)、黑麦状雀麦(*Bromus secalinus*)、直立雀麦(*Bromus erectus*)、绢雀麦(*Bromus tectorum*)和雀麦(*Bromus japonicus*))和一年生的莎草属(*Cyperus*)属种;以及多年生属种,冰草属(*Agropyron*)、狗牙根属(*Cynodon*)、白茅属(*Imperata*)和蜀黍(*Sorghum*)以及多年生的莎草属(*Cyperus*)属种。

[0101] 在双子叶杂草属种的情况下,作用范围扩展至例如以下属种:一年生的苘麻属种(*Abutilon spp.*)、苋属种(*Amaranthus spp.*)、藜属种(*Chenopodium spp.*)、菊属种(*Chrysanthemum spp.*)、猪殃殃属种(*Galium spp.*) (例如猪殃殃(*Galium aparine*))、番薯种(*Ipomoea spp.*)、地肤属种(*Kochia spp.*)、野芝麻属种(*Lamium spp.*)、母菊属种(*Matricaria spp.*)、牵牛属种(*Pharbitis spp.*)、蓼属种(*Polygonum spp.*)、黄花稔属种(*Sida spp.*)、白芥属种(*Sinapis spp.*)、茄属种(*Solanum spp.*)、繁缕属种(*Stellaria spp.*)、婆婆纳属种(*Veronica spp.*)、堇菜属种(*Viola spp.*)、苍耳属种(*Xanthium spp.*),以及多年生的杂草旋花属(*Convolvulus*)、蓟属(*Cirsium*)、酸模属(*Rumex*)和蒿属(*Artemisia*)。

[0102] 本发明的组合物还对在特定生长条件下出现在水稻中的不想要的植物具有优异的防治作用,例如稗属(*Echinochloa*)、慈姑属(*Sagittaria*)、泽泻属(*Alisma*)、荸荠属(*Eleocharis*)、蔗草属(*Scirpus*)和莎草属(*Cyperus*)。

[0103] 如果将本发明的除草组合物在发芽前施用至土壤表面,则完全阻止杂草的发芽,或者使得杂草生长直至达到子叶期,但之后它们就停止生长,并最终在三至四周后完全死亡。

[0104] 如果在出苗后将本发明的除草组合物施用至植物的绿色部位,则植物在处理 after 非常短的时间内明显地生长停止,并且杂草植物停留在施用时间点的生长阶段,或者它们在一段时间后彻底死亡,从而以这种方式非常早地并持续地消除对作物植物有害的杂草的竞争。

[0105] 本发明的除草组合物的显著特征是起效快速且除草作用持续时间长。通常,本发明结合物中的活性化合物的耐雨性(rainfastness)是有利的。一个特别的优点在于,在除草组合物中使用的除草化合物的有效剂量可以调节至使得其对土壤的作用是最佳低的低水平。因此,其在敏感作物中的使用不仅是可行的,而且也几乎防止了地下水污染。本发明的活性化合物的结合物使得活性化合物的所需施用率显著降低。所述特性和优点在实际的杂草防治中是有利的,使得农作物避免不想要的竞争植物,从而确保和/或增加在质量和数

量方面的产量。鉴于所述特性,这些新的组合物明显地超过了本领域的现有技术。

[0106] 虽然除草组合物对单子叶和双子叶杂草具有优异的除草活性,但对经济上重要的作物植物仅具有(如果有的话)可忽略的损害,所述经济上重要的作物植物为例如:双子叶作物,如大豆、棉花、油菜、甜菜;或禾本科作物,如小麦、大麦、黑麦、燕麦、粟/黍、稻或玉米。鉴于这些原因,本发明的除草组合物非常适于选择性防治农业上有用的植物或观赏植物中不想要的植物生长。

[0107] 此外,除草组合物在作物植物中具有优异的生长调节特性。它们通过调节作用干预植物自身的新陈代谢,并且因此可以用于以可控方式影响植物的组成,以及促进采收,例如引发脱水和生长萎缩。此外,它们也适用于一般地防治和抑制不想要的营养生长而不在该过程中杀死植物。对于许多单子叶和双子叶作物,抑制营养生长在起到了非常重要的作用,因为这可以例如减少或完全防止倒伏。

[0108] 由于除草作用和植物生长调节特性,本发明的除草组合物也可用于在已知的或尚未开发的基因修饰植物作物中防治有害植物。通常,转基因植物的特征在于特定的有利性质,例如对某些农药的抗性,特别是对于某些除草剂的抗性,对于植物疾病或植物疾病的致病生物的抗性,例如某些昆虫或微生物,如真菌、细菌或病毒。其他具体特性涉及例如采收物的产量、质量、储存性、组成以及特定的成分。例如,已知具有提高的淀粉含量或改变的淀粉品质的转基因植物,或者在采收物中具有不同的脂肪酸组成的转基因植物。

[0109] 优选在有用植物和观赏性植物的经济上重要的转基因作物中的使用本发明的除草组合物,所述作物例如:禾本科作物,如小麦、大麦、黑麦、燕麦、粟/黍、稻和玉米,或者甜菜、棉花、大豆、油菜、马铃薯、番茄、豌豆以及其他蔬菜的作物。优选地,在对除草剂的植物毒性效果具有抗性或已通过基因工程产生抗性的有用植物作物中使用本发明的组合物作为除草剂。

[0110] 在转基因作物中使用本发明的除草组合物时,不仅产生可在其他作物中观察到的对有害植物的效果,而且对施用于特定转基因作物而言常常具有特定的效果,例如对可防治的杂草谱的改进或特别地拓宽、改进的可用于施用的施用率、优选与转基因作物所抵抗的除草剂的良好相容性,以及对转基因作物植物的生长和产量的影响。

[0111] 此外,本发明还提供一种用于防治不想要植物生长的方法,优选在作物植物如谷物(如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米、粟/黍)、甜菜、甘蔗、油菜、棉花和大豆中,特别优选在单子叶作物例如谷物中,如在小麦、大麦、黑麦、燕麦、其杂交种(如黑小麦)、稻、玉米和粟/黍中,该方法包括将一种或多种本发明的除草组合物施用于有害植物、植物部位、植物种子或植物生长的区域,例如栽培的区域。

[0112] 作物植物也可以进行基因修饰或通过突变/选择获得并且优选耐受乙酰乳酸合酶(ALS)抑制剂。

[0113] 优选地,本发明的除草组合物通过出苗前和出苗后的方法施用,特别优选通过出苗前的方法施用,非常特别优选在冬播谷物中通过出苗前的方法施用(秋季施用)。

[0114] 此外,权利要求中还公开了本发明的水性分散体和除草组合物的其他特定的施用形式。

[0115] 本发明分散体的制备可使用本领域技术人员已知的方法进行;例如根据Houben-Weil通过使用珠磨机的湿磨法(参见,Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie"

[Chemical Technology], Volume 7, 4th Ed., C. Hanser Verlag, München 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y. 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 第3版, G. Goodwin Ltd., London 1979)。在此, 所述活性化合物的均匀颗粒分布可任选地有利于另外地进一步防止晶体生长和絮凝。

[0116] 本发明的水性分散体的实例可见于下表中。

[0117] 下文实施例中使用的术语具有以下含义:

[0118] 苯草醚=常用名(BSI, pa ISO); IUPAC名称: 2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺(Bayer CropScience AG)

[0119] 氟噻草胺=常用名(BSI, pa ISO); IUPAC名称: 4'-氟-N-异丙基-2-(5-三氟甲基-1,3,4-噻二唑-2-基氧基)乙酰苯胺(Bayer CropScience AG)

[0120] 吡氟酰草胺=常用名(BSI, draft E-ISO, (m) draft F-ISO); IUPAC名称: 2',4'-二氟-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟-间甲苯氧基)烟酰苯胺(Bayer CropScience AG)

[0121] **Morwet®** D-425=萘磺酸/甲醛缩合物, 钠盐(Akzo Nobel)

[0122] **Pluronic®** PE 10500=聚环氧丙烷/聚环氧乙烷(PO-EO)嵌段聚合物, 非离子(BASF)

[0123] TSP-EO=表面活性基团: 三苯乙烯基酚乙氧基化物

[0124] **Soprophor®** FLK=TSP-EO基团的代表: 乙氧基化的(16EO)三苯乙烯基酚磷酸盐, 钾盐, 阴离子(Solvay)

[0125] **Soprophor®** BSU=TSP-EO基团的代表: 乙氧基化的(16EO)三苯乙烯基酚, 非离子(Solvay)

[0126] **Rhodopol®** G=黄原胶衍生物, 有机增稠剂(Solvay)

[0127] **Aerosil®** 200=热解硅酸, 无机增稠剂(Evonik)

[0128] 柠檬酸=多元有机酸

[0129] **Silcolapse®** 411=有机硅消泡剂(Bluestar Silicones)

[0130] 丙三醇=防冻剂

[0131] **Proxel®** GXL=防腐剂(Biozid, Arch)

[0132] 1. 水性分散体的制备

[0133] 为了制备表1中提及的实例, 首先加入水。在搅拌下, 随后加入苯草醚和氟噻草胺(组分a) (以及任选地其他活性化合物(组分f)) 和其他组分b)、c)、e)和g) (以非特定的顺序)。然后将混合物例如在珠磨机中进行湿式研磨。最后, 加入有机增稠剂(组分d)。

[0134] 表1: 组合物(以重量百分比表示; 重量%)

| 组分 | 本发明的实施例            |      |       |      |       |      |      | 对比实施例 <sup>1)</sup> |      |       |       |
|----|--------------------|------|-------|------|-------|------|------|---------------------|------|-------|-------|
|    | 1                  | 2    | 3     | 4    | 5     | 6    | 7    | C1                  | C2   | C3    |       |
| a  | 苯草醚                | 37   | 37    | 37   | 37    | 31   | 21   | 33.3                | 37   | 37    | 37    |
| a  | 氟噻草胺               | 12   | 9.8   | 6.1  | 7.4   | 8.2  | 12.8 | 13.3                | 9.8  | 9.8   | 9.8   |
| f  | 吡氟酰草胺              | -    | 2.45  | 4.9  | 2.45  | 9.8  | 4.4  | 6.6                 | 2.45 | 2.45  | 2.45  |
| b  | Morwet® D-425      | 1    | 1     | 1    | 1     | 1    | 1    | 1                   | 1    | 1     | 1     |
| c  | Pluronic® PE 10500 | 5    | 5     | 5    | 5     | 5    | 5    | 5                   | -    | 5     | 5     |
| -  | Soprophor® FLK     | -    | -     | -    | -     | -    | -    | -                   | 2    | -     | -     |
| -  | Soprohor® BSU      | -    | -     | -    | -     | -    | -    | -                   | 3    | -     | -     |
| d  | Rhodopol® G        | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2                 | 0.2  | 0.2   | -     |
| e  | Aerosil® 200       | 1    | 1     | 1    | 1     | 1    | 1    | 1                   | 1    | -     | 1     |
| g  | 柠檬酸                | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2                 | 0.2  | 0.2   | 0.2   |
| g  | Silcolapse® 411    | 0.5  | 0.5   | 0.5  | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5                 | 0.5  | 0.5   | 0.5   |
| g  | 丙三醇                | 5    | 5     | 5    | 5     | 5    | 5    | 5                   | 5    | 5     | 5     |
| g  | Proxel® GXL        | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2                 | 0.2  | 0.2   | 0.2   |
|    | 水                  | 37.9 | 37.65 | 38.9 | 40.05 | 37.9 | 48.7 | 33.7                | 37.9 | 38.65 | 37.85 |
|    | 密度, 以 g/ml 计       | 1.22 | 1.22  | 1.22 | 1.22  | 1.22 | 1.17 | 1.23                | 1.22 | 1.22  | 1.22  |
|    | 总计:                | 100  | 100   | 100  | 100   | 100  | 100  | 100                 | 100  | 100   | 100   |

[0135] <sup>1)</sup>对比实施例的说明:

[0137] -C1=基于包含TSP-E0和组分d)和e)的市售Bandur 600SC制剂的改进制剂-该改进包括在每种情况下加入组分a)或f),以便与本发明的实施例具有更好的可比性;

[0138] -C2+C3=不含组分d)和e)的特定增稠剂结合物的制剂-类似于本发明的实施例2的组合物。

[0139] 2. 水性分散体的储存稳定性和其他制剂特性

[0140] 本发明实施例1至7的分散体具有优异的储存稳定性。在室温下,它们至少稳定2年,在40°C下至少稳定3个月,而没有任何不利的变化。表2比较了表1中的本发明的实施例与非发明对比实施例。

[0141] 方法:所有试验均根据作物保护中的常规CIPAC法进行(CIPAC=Collaborative International Pesticides Analytical Council;www.cipac.org)。长期储存根据CIPAC MT 46.3进行,在40°C下储存8周。下文所用的术语具有以下含义:

[0142] -0TW=在储存0天后的试验结果。

[0143] -8W40=用于检验制剂产品的长期稳定性的加速储存试验(在40°C下8周)的试验结果。

[0144] -可悬浮性=在1%的水溶液中的活性化合物分布(100%=完全均匀分布,0%=完全沉淀);

[0145] -可悬浮性8W40=在储存试验后(在40°C下8周)的活性化合物分布;值<100%表示在施用后不均匀的产品分布;根据国际要求,制剂产品必须具有>60%的值,D90=活性化合物粒径(激光散射,所有体积颗粒的90%)。

[0146] -D90 8W40=在储存试验后(在40°C下8周)的活性化合物粒径;增加的值表示晶体生长,其中因子增加2被认为是可以接受的,而因子增加4为不能接受的沉淀=值>10%表示强烈的沉淀形成。

[0147] -沉淀可被摇匀=是,表示可以接受;否,表示无法使用的制剂产品,这是因为活性化合物无法转化成喷雾液。

[0148] -湿法筛分=在喷雾施用过程中可能堵塞过滤器的量度;在150 $\mu\text{m}$ 的筛网上的值>0.1%和在45 $\mu\text{m}$ 的筛网上的值>0.2%(在每种情况下基于所用制剂的量计)是不可接受的。

[0149] 表2:储存稳定性和其他制剂特性-实施例2(本发明)与对比实施例C1-C3(非本发明)的比较

| 试验方法                              | CIPAC<br>试验标准 | 实施例 2            | 对比实施例            |                  |                  |                  |
|-----------------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                   |               |                  | C1               | C2               | C3               | 观察 ->评论          |
| 可悬浮性<br>0TW                       | MT 184        | 88%              | 85%              | 88%              | 88%              |                  |
| 可悬浮性<br>8W40                      | MT 184        | 73%              | < 60%            | <60%             | < 60%            | 不满足要求            |
| D90<br>0TW                        | MT 187        | 7 $\mu\text{m}$  | 7 $\mu\text{m}$  | 7 $\mu\text{m}$  | 7 $\mu\text{m}$  |                  |
| D90<br>8W40                       | MT 187        | 17 $\mu\text{m}$ | 43 $\mu\text{m}$ | 21 $\mu\text{m}$ | 52 $\mu\text{m}$ | 晶体生长             |
| 沉淀<br>8W40                        | MT 148        | 4%               | 31%              | 46%              | 87%              | 形成沉淀             |
| 沉淀可被摇匀,<br>8W40                   | MT 148        | 是                | 否                | 否                | 否                | 不可使用             |
| 湿法筛分<br>45 $\mu\text{m}$<br>8W40  | MT 185        | 0.05%            | 0.5%             | 0.4%             | 1.5%             | 沉淀形成-> 堵塞<br>过滤器 |
| 湿法筛分<br>150 $\mu\text{m}$<br>8W40 | MT 185        | 0.01             | 0.05%            | 0.05%            | 0.1%             | 沉淀形成-> 堵塞<br>过滤器 |

[0150] 评论:储存稳定性试验表明,仅实施例2(其包含本发明的组分d)(这里为**Rhodopol®G**)与组分e)(这里为**Aerosil®200**)的增稠剂混合物,以及活性化合物混合物a)或f)、组分b)(这里为**Morwet®D-425**)和组分c)(这里为**Pluronic®PE 10500**)具有所需的制剂特性,如储存稳定性。

[0152] 非发明的对比实施例C1(其包含TSP-E0)是储存不稳定的并且显示出晶体生长。对比实施例C2和C3(不含本发明的增稠剂混合物)显示出强烈的沉淀形成,这使得其为不能使用的制剂。表1中的本发明的实施例1、3至7具有与实施例2相同的所需制剂特性。

[0153] 3. 水性分散体的除草活性

[0154] 方法:200l/ha喷雾液的标准秋季田地施用,剂量为每公顷600g苯草醚、240g氟噻草胺和120g吡氟酰草胺。所评估的是关于黑草(大穗看麦娘(*Alopecurus myosuroides*); ALOMY)的除草活性和关于作物植物冬大麦和冬小麦的植物毒性,与未处理的比较组相比,以0-100%的等级目测评估:0%=与未处理的比较组相比没有明显的效果;100%=与未处理的比较组相比完全有效。

[0155] 表3:对比试验:(桶混物相对于共制剂)

| 施用形式   | 产品 <sup>1)</sup>              | 相对于<br>ALOMY 的除<br>草活性 | 在以下植物中的植物毒性 |     |
|--------|-------------------------------|------------------------|-------------|-----|
|        |                               |                        | 冬大麦         | 冬小麦 |
| 桶装单一制剂 | Bandur                        | 28%                    | 2%          | 1%  |
| 桶混物    | Brodal +<br>Cadou             | 83%                    | 8%          | 2%  |
|        | Bandur +<br>Cadou +<br>Brodal | 88%                    | 18%         | 5%  |
| 共制剂    | 表 1: 实施例 7<br>(本发明)           | 92%                    | 12%         | 2%  |

[0157] <sup>1)</sup>所用的市售产品

[0158] -Bandur = 包含600g/1苯草醚(50重量%)和TSP-E0(Bayer CropScience AG)的Bandur 600SC制剂

[0159] -Cadou = 包含508g/1氟噻草胺(42重量%)和组分c):Pluronic PE 10500(Bayer CropScience AG)的Cadou 508SC制剂

[0160] -Brodal = 包含500g/1吡氟酰草胺(42重量%)和TSP-E0(Bayer CropScience AG)的Brodal 500SC制剂

[0161] 评论:包含除草活性化合物(实施例7)而无任何TSP-E0的本发明的共制剂不仅比可比较的桶混物显示出更高的除草活性(92%对比88%),而且比可比较的桶混物具有更低的作物植物冬大麦(12%对比18%)和冬小麦(2%对比5%)中的植物毒性。

[0162] 该对比试验表明,本发明的除草活性化合物的共制剂相比于单独配制活性化合物的相应桶混物更加有利。