(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 1 月 5 日 (05.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/272790 A1

(51) 国际专利分类号:
A01N 43/90 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/106601

(22) 国际申请日: 2021 年 7 月 15 日 (15.07.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110717279.5 2021年6月28日 (28.06.2021) CN

(71) 申请人: 迈克斯（如东）化工有限公司 (MAX (RUDONG) CHEMICALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。

(72) 发明人: 许仙波 (XU, Xianbo); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 王福荣 (WANG, Furong); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 陈邦池 (CHEN, Bangchi); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 韩晋 (HAN, Jin); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 徐小燕 (XU, Xiaoyan); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 章振 (ZHANG, Zhen); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。 穆海萍 (MU, Haiping); 中国江苏省南通市如东县洋口化学工业园, Jiangsu 226400 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所（特殊普通合伙） (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) **Title:** HERBICIDE COMPOSITION, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION METHOD THEREOF

(54) **发明名称**: 除草剂组合物及其制备方法和施用方法

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of herbicides, and provides a herbicide composition, and a preparation method therefor and an application method thereof. The herbicide composition comprises pinoxaden and a cyclic lactone compound. The cyclic lactone compound is five-membered cyclic lactone and/or six-membered cyclic lactone. The herbicide composition solves the technical problems of poor chemical stability and low-temperature precipitation of an existing pinoxaden emulsifiable concentrate formulation. In the herbicide composition, the cyclic lactone compound is used in combination with pinoxaden, such that not only the solubility of pinoxaden is improved, but also the chemical stabilization of pinoxaden is effectively improved, and the problems of low-temperature crystallization and precipitation and chemical stability of the pinoxaden emulsifiable concentrate formulation are solved.

(57) **摘要**: 提供了一种除草剂组合物及其制备方法和施用方法，涉及除草剂技术领域，所述除草剂组合物包括唑啉草酯和环内酯化合物，所述环内酯化合物为五元环内酯和/或六元环内酯，所述除草剂组合物改善了现有的唑啉草酯乳油制剂化学稳定性差以及低温析出的技术问题，所述除草剂组合物通过环内酯化合物和唑啉草酯配合使用，不仅提高了唑啉草酯的溶解性，而且有效提高了唑啉草酯的化学稳定作用，改善了唑啉草酯乳油制剂低温结晶析出以及化学稳定性问题。

WO 2023/272790 A1

除草剂组合物及其制备方法和施用方法

相关申请的交叉引用

本公开要求于 2021 年 6 月 28 日提交中国专利局的申请号为202110717279.5、名称为“除草剂组合物及其制备方法和施用方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本公开涉及除草剂技术领域，尤其是涉及一种除草剂组合物及其制备方法和施用方法。

背景技术

唑啉草酯（Pinoxaden）化学名称：8-(2,6-二乙基对甲苯基)-1,2,4,5-四氢-7-氧-7H-吡唑[1,2-d][1,4,5]噁二氮杂䓬-9-基-2,2-二甲基丙酸酯，CAS 号：243973-20-8。唑啉草酯是苯基吡唑啉类除草剂，用于防治作物中的杂草。唑啉草酯主要用于芽后防除小麦和大麦田一年生禾本科杂草，如看麦娘、日本看麦娘、野燕麦、黑麦草、狗尾草、硬草、蔺草和棒头草等，适用于春季谷物。

目前，唑啉草酯的制剂类型主要为乳油制剂，但是唑啉草酯的乳油制剂存在化学稳定性差以及低温结晶析出的问题。唑啉草酯易通过水解或者酯交换反应而分解或改性，降低含量；在低温下析出结晶会影响产品的使用和均匀性。

发明内容

本公开的目的之一在于提供一种除草剂组合物，以改善现有的唑啉草酯乳油制剂化学稳定性差以及低温析出的技术问题。

本公开提供的除草剂组合物包括如下组分：

（a）唑啉草酯；

（b）环内酯化合物，所述环内酯化合物为五元环内酯和/或六元环内酯。

可选地，所述环内酯化合物选自γ-丁内酯、α-甲基-γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-己内酯、γ-戊内酯或δ-戊内酯中的至少一种，例如为γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-戊内酯或γ-戊内酯中的至少一种。

可选地，所述除草剂组合物还包括组分（c）表面活性剂，所述表面活性剂包括非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂中的至少一种。

可选地，所述表面活性剂包括脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、醇烷氧基化合物、烷基丙烯酸酯、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯醚磷酸酯、聚氧乙烯醚磷酸盐、聚氧乙烯醚硫酸酯或聚氧乙烯醚磷酸盐中的至少一种。

可选地，所述除草剂组合物还包括溶剂、安全剂或其它除草剂中的至少一种。

可选地，所述溶剂包括芳香烃、植物油、植物油酯化物、碳酸酯、石蜡油或酮类溶剂中的至少一种；

可选地，所述安全剂包括解毒喹、解草啶、解草酮、吡唑解草酯或双苯恶唑酸以及它们的酸、盐或衍生物中的至少一种；

可选地，所述其它除草剂包括三唑啉酮类除草剂、磺酰脲类除草剂、芳基羧酸类除草剂、丙酸酯类除草剂、三嗪啶类除草剂、环己二酮肟类除草剂、二硝基苯胺类除草剂或吡啶羧酰胺类除草剂中的至少一种。

可选地，所述唑啉草酯在所述除草剂组合物中的质量占比为0.5-50%，例如为3-30%，例如为5-20%。

可选地，所述环内酯化合物在所述除草剂组合物中的质量占比为1-99%，例如为5-50%，例如为20-40%。

本公开的目的之二在于提供上述除草剂组合物的制备方法，包括如下步骤：将唑啉草酯、环内酯化合物、任选的表面活性剂、任选的溶剂、任选的安全剂以及任选的其它除草剂混合均匀，得到除草剂组合物。

本公开的目的之三在于提供上述除草剂组合物的施用方法，包括以下步骤：将本公开目的之一提供的除草剂组合物稀释到水中，形成可喷雾溶液，将所述可喷雾溶液施用于杂草或其所在场所。

本公开提供的除草剂组合物中，环内酯化合物不仅对唑啉草酯具有优异的溶解性，而且对唑啉草酯产生了显著的化学稳定作用，改善了唑啉草酯乳油制剂低温结晶析出以及化学稳定性问题。

本公开提供的除草剂组合物的制备方法工艺简单，操作方便，易于实现规模化生产。

实施方式

下面将结合实施例对本公开的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本公开一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本公开中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本公开保护的范围。

本公开的第一个方面提供了一种除草剂组合物，包括如下组分：

（a）唑啉草酯；

（b）环内酯化合物，所述环内酯化合物为五元环内酯和/或六元环内酯。

在本公开中，五元环内酯是指同时含有羟基（-OH）和羧基（-COOH）的有机物分子内发生酯化后形成的具有环状结构的酯，同时该环状结构具有 5 个原子；六元环内酯是指同时含有羟基（-OH）和羧基（-COOH）的

有机物分子内发生酯化后形成的具有环状结构的酯，同时该环状结构具有 6 个原子。

在本公开中，环内酯化合物既可以为五元环内酯也可以为六元环内酯还可以为五元环内酯和六元环内酯的组合。

本公开提供的除草剂组合物中，环内酯化合物不仅对唑啉草酯具有优异的溶解性，而且对唑啉草酯产生了显著的化学稳定作用，改善了唑啉草酯液体制剂，尤其是乳油制剂低温结晶析出以及化学稳定性问题。

在本公开的一种典型实施方式中，环内酯化合物选自 γ-丁内酯、α-甲基-γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-己内酯、γ-戊内酯或 δ-戊内酯中的一种或几种，尤其是当环内酯化合物选自 γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-戊内酯或 γ-戊内酯种的一种或几种时，其对于唑啉草酯的化学稳定性更好。

在本公开的一种典型实施方式中，除草剂组合物还包括组分（c）表面活性剂，所述表面活性剂既可以包括非离子表面活性剂中的一种或几种，也可以包括阴离子表面活性剂中的一种或几种，还可以同时包括非离子表面活性中的一种或几种以及阴离子表面活性剂中的一种或几种。

通过在除草剂组合物中加入表面活性剂，以利于除草剂组合物分散于水中形成可喷雾溶液进行施用。

典型但非限制性的，阴离子表面活性剂包括但不限于羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、硫酸酯或磷酸酯盐。非离子表面活性包括但不限于聚氧乙烯衍生物、烷基醇酰胺、多元醇单脂肪酸酯、烷基氧化胺或 N-烷基吡咯烷酮。

在一种或多种示例性的实施方式中，当除草剂组合物中包含表面活性剂时，表面活性剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、醇烷氧基化合物、烷基丙烯酸酯、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯醚磷酸酯、聚氧乙烯醚磷酸盐、聚氧乙烯醚硫酸酯或聚氧乙烯醚磷酸盐中的一种或几种。

在本公开的一种典型实施方式中，除草剂组合物包括组分（a）唑啉草酯；（b）环内酯化合物以及任选的（c）表面活性剂外，还包括溶剂、安全剂或其它除草剂中的一种或几种。

典型但非限制性的，溶剂包括但不限于芳香烃、植物油、植物油酯化物、碳酸酯、石蜡油或酮类溶剂中的一种或几种的混合溶液；安全剂包括的那不限于解毒喹、解草啶、解草酮、吡唑解草酯或双苯恶唑酸以及她们的酸、盐或衍生物中的一种或几种。

在本公开中，其它除草剂指的是除唑啉草酯外的除草剂。

典型但非限制性的，其它除草剂包括但不限于三唑啉酮类除草剂、磺酰脲类除草剂、芳基羧酸类除草剂、丙酸酯类除草剂、三嗪啶类除草剂、环己二酮肟类除草剂、二硝基苯胺类除草剂或吡啶羧酰胺类除草剂中的一种或几种。

在一种或多种示例性的实施方式中，三唑啉酮类除草剂包括但不限于唑酮草酯（carfentrazone）或甲磺草胺（sulfentrazone），磺酰脲类除草剂包括但不限于苯磺隆(tribenuron)、甲磺隆(metsulfuron)、噻磺隆(thifensulfuron)、氯磺隆(chlorsulfuron)、甲基二磺隆(mesosulfuron)或三氟甲磺隆(tritosulfuron)；芳基羧酸类除草剂包括但不限于麦草畏(dicamba)或二氯吡啶酸(clopyralid)；丙酸酯类除草剂包括但不限于炔草酯(clodinafop-propargyl)、精恶唑禾草灵(fenoxaprop-P-ethyl)、禾草灵(diclofop-methyl)或氰氟草酯(cyhalofop-butyl)；三唑嘧啶类除草剂包括但不限于双氟磺草胺(florasulam)、磺草唑胺(metosulam)和唑嘧磺草胺(flumetsulam)；环己二酮肟类除草剂包括但不限于三甲苯草酮(tralkoxydim)；二硝基苯胺类除草剂包括但不限于二甲戊乐灵(pendimethalin)或氟乐灵(trifluralin)；吡啶羧酰胺类除草剂包括但不限于吡氟草胺(diflufenican)。

在本公开的一种典型实施方式中，唑啉草酯在除草剂组合物中的质量占比为0.5-50%时，除草剂组合物具有优异的化学稳定性，尤其是当唑啉草

酯在除草剂组合物中的质量占比为 3-30%时，除草剂组合物的化学稳定性更佳，特别是当唑啉草酯在除草剂组合物中的质量占比为 5-20%时，除草剂组合物的化学稳定性更为显著。

典型但非限制性的，唑啉草酯在除草剂组合物中的质量占比如为 0.5%、1%、2%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、35%、40%、45%或 50%。

在本公开的一种典型实施方式中，环内酯化合物在除草剂组合物中的质量占比为 1-99%时，能够更有效稳定啉唑草酯，尤其是当环内酯化合物在除草剂组合物中的质量占比为 5-50%时，其对唑啉草酯的稳定性和溶解性更佳，特别是当环内酯化合物在除草剂组合物中的质量占比为 20-40%时，制备得到的除草剂组合物的化学稳定性更为显著。

典型但非限制性的，环内酯化合物在除草剂组合物中的质量占比如为 1%、2%、5%、8%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或 99%。

典型但非限制性的，表面活性剂在除草剂组合物中的质量占比如为 1%、2%、5%、8%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或 50%。

根据本公开的第二个方面，本公开提供了除草剂组合物的制备方法，按照以下步骤进行：将唑啉草酯、环内酯化合物、任选的表面活性剂、任选的溶剂、任选的安全剂以及任选的其它除草剂混合均匀，得到除草剂组合物。

本公开提供的除草剂组合物的制备方法工艺简单，操作方便，易于实现规模化生产。

根据本公开的第三个方面，本公开提供了上述除草剂组合物的施用方法，按照如下步骤进行：将本公开第一个方面提供的除草剂组合物采用水稀释，形成可喷雾溶液，将可喷雾溶液施用于杂草或其所在场所即可。

在一种或多种示例性的实施方式中，除草剂组合物进行施用时，唑啉草酯的施用量为 30-60 g a i/ha。

典型但非限制性的，唑啉草酯的施用量如为 30、35、40、45、50、55 或 60 g a i/ha。

在一种或多种示例性的实施方式中，为了提高除草剂组合物在作用场所的药效，改善药液的吸附和渗透等，还可以将除草剂组合物与桶混助剂配合使用。

桶混助剂可在施药前添加至药桶或喷雾器中。

桶混助剂包括但不限于 HASTEN（植物油甲酯，购自 VICCHEM）。

为了便于本领域技术人员理解技术方案，下面结合实施例和对比例对本公开提供的技术方案作进一步的描述。实施例和对比例中的含量均为质量占比。

实施例和对比例中所采用的原料规格和来源如下表 1 所示，表 1 中未列出原料均通过市售购买得到。

表 1

名称	类别	厂家
Atlas G5000（环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物）	非离子表面活性剂	Croda
十二烷基苯磺酸钙	阴离子表面活性剂	市售
Emulsogen EL 360（蓖麻油聚氧乙烯醚）	非离子表面活性剂	Clarian
Solvesso 200ND（芳香烃）	溶剂	ExxonMobil

实施例 1

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成如下：唑啉草酯10.5%、解草酯 2.7%，Atlas G5000 1%、十二烷基苯磺酸钙 1%、Emulsogen EL 360 1%、Solvesso 200ND 53.8%和 γ-丁内酯 30%。

实施例 2

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成如下：唑啉草酯10.5%、解草酯 2.7%，Atlas G5000 1%、十二烷基苯磺酸钙 1%、Emulsogen EL 360 1%、Solvesso 200ND 53.8%和 δ-戊内酯 30%。

实施例 3

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成如下：唑啉草酯10.5%、解草酯 2.7%，Atlas G5000 1%、十二烷基苯磺酸钙 1%、Emulsogen EL 360 1%、Solvesso 200ND 53.8%和 γ-戊内酯 30%。

实施例 4

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成如下：唑啉草酯10.5%、解草酯 2.7%，Atlas G5000 1%、十二烷基苯磺酸钙 1%、Emulsogen EL 360 1%和 γ-戊内酯 83.8%。

实施例 5

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成与实施例 3 的区别在于，唑啉草酯为 5%、Solvesso 200ND 为 69.3%，γ-戊内酯为 20%，其余原料及含量均与实施例 3 相同，在此不再赘述。

实施例 6

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成与实施例 3 的区别在于，唑啉草酯为 15%、Solvesso 200ND 为 44.3%，γ-丁内酯为 35%，其余原料及含量均与实施例 3 相同，在此不再赘述。

实施例 7

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成与实施例 3 的区别在于，唑啉草酯为 25%、Solvesso 200ND 为 4.3%，γ-戊内酯为 65%，其余原料及含量均与实施例 3 相同，在此不再赘述。

实施例 8

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成与实施例 3 的区别在于，唑啉草酯为 3%、Solvesso 200ND 为 86.3%，γ-丁内酯为 5%，其余原料及含量均与实施例 3 相同，在此不再赘述。

实施例 9

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成为：唑啉草酯为 0.5%，γ-戊内酯为 99%，Emulsogen EL 360 为 0.5%。

实施例 10

本实施例提供了一种除草剂组合物液体制剂，组成为：唑啉草酯为 10.5%，γ-戊内酯为 89.5%。

上述实施例 1-10 提供的除草剂组合物液体制剂按照如下步骤制备而成：将唑啉草酯、环内酯、任选的非离子表面活性剂、任选的阴离子表面活性剂以及任选的溶剂混合均匀，得到除草剂组合物液体制剂。

对比例 1

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成辛酸甲酯，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

对比例 2

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成环己酮，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

对比例 3

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成苯乙酮，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

对比例 4

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成 N-甲基吡咯烷酮，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

对比例 5

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成 N-丁基吡咯烷酮，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

对比例 6

本对比例提供了一种除草剂组合物液体制剂，其与实施例 3 的不同之处在于，将 γ-戊内酯替换成四氢糠醇，其余原料及含量均与实施例 3 相同。

上述对比例 1-6 提供的除草剂组合物液体制剂的制备方法同实施例 3 提供的除草剂组合物液体制剂的制备方法，在此不再赘述。

对比例 7

对比例 7 提供了一种除草剂乳油制剂，该除草剂乳油制剂为先正达公司“Axial”100g/L 唑啉草酯乳油。

试验例 1

根据国际农药分析协作委员会通过分析方法 CIPAC MT 46.3 及 CIPAC MT 39.3 分别进行实施例 1-10 以及对比例 1-6 提供的除草剂组合物液体制剂热贮稳定性和低温稳定性测试，结果如表 2 所示。其中，热贮稳定性测试方法为：将除草剂组合物液体制剂在 54±2℃的温度下密封放置 14 天后，检测样品含量稳定性，低温稳定性的测试方法为：将除草剂组合物液体制剂在在 0°C 下密封放置 7 天，检测样品析出物情况。

表 2

	热贮后唑啉草酯降解	低温析出物情况

	率（wt%）	
实施例 1	1.9	澄清透明，无析出
实施例 2	2.1	澄清透明，无析出
实施例 3	1.6	澄清透明，无析出
实施例 4	1.3	澄清透明，无析出
实施例 5	2.0	澄清透明，无析出
实施例 6	1.8	澄清透明，无析出
实施例 7	1.5	澄清透明，无析出
实施例 8	2.2	澄清透明，无析出
实施例 9	2.1	澄清透明，无析出
实施例 10	1.2	澄清透明，无析出
对比例 1	21.6	析出结晶
对比例 2	9.6	澄清透明，无析出
对比例 3	7.9	析出结晶
对比例 4	5.2	澄清透明，无析出
对比例 5	4.9	析出结晶
对比例 6	3.5	澄清透明无析出

试验例 2

为了测定本公开实施例 1-3 提供的除草剂组合物液体制剂以及对比例 7 提供的唑啉草酯乳油制剂的除草活性和对小麦的安全性进行了如下试验。测试结果如下表 3 所示。

试验步骤如下：

（1）在温湿条件下，用标准土壤分别培养杂草野燕麦（Avena fatua L）

和看麦娘（Alopecurus aequalis），在测试植物 4-5 叶期进行茎叶喷雾，采用行走式喷雾塔（HCL-2000）均匀喷雾，样品施用剂量为 30 g a.i./ha，用水量为 400L/ha，在用药后 20 天时对植物生长进行评价（100%=植物全部死亡，0%=对植物没有毒性作用）。

（2）在温湿条件下，另用标准土壤培养小麦（江麦 816），在小麦 3 叶期进行茎叶喷雾，采用行走式喷雾塔（HCL-2000）均匀喷雾，样品施用剂量分别为 60 g a.i./ha 和 90 g a.i./ha，用水量为 400L/ha，在用药后 20 天时对小麦生长进行评价（100%=植物全部死亡，0%=对植物没有毒性作用）。

其中，上述样品不仅包括实施例 1-3 提供的除草剂液体制剂、对比例 1 提供的唑啉草酯乳油制剂，而且包括为了提高药效将实施例 1-3 和对比例提 1 供的制剂分别与桶混助剂配合使用的样品，该桶混助剂为 HASTEN（植物油甲酯，购自 VICCHEM）。

表 3

试验植物（用药剂量） 样品	野燕麦（30 g.a.i./ha）	看麦娘（30 g.a.i/ha）	小麦（60 g.a.i./ha）	小麦（90 g.a.i./ha）
实施例 1	86.8%	80.2%	0%	0%
实施例 2	84.2%	78.8%	0%	0%
实施例 3	85.5%	79.5%	0%	0%
对比例 7	80.1%	73.5%	0%	0%
实施例 1+桶混助剂（体积比 1：1）	100%	92.2%	0%	0%

实施例 2+桶混助剂(体积比 1：1）	95.5%	89.3%	0%	0%
实施例 3+桶混助剂(体积比 1：1）	98.0%	90.6%	0%	0%
对比例 7+桶混助剂（体积比 1：1）	86.0%	79.5%	0%	0%

从表 3 可以看出，在较低的用药剂量下，实施例 1-3 提供的除草剂组合物对杂草具有良好的药效，尤其是在结合桶混助剂的情况下，对于杂草的控制作用更佳。

另外，从表 3 也可以看出，实施例 1-3 提供的除草剂组合物即使在较高的用药剂量下，对小麦仍具有较好的安全性。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本公开的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本公开进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本公开各实施例技术方案的范围。

权利要求书

1、一种除草剂组合物，其特征在于，包括如下组分：

（a）唑啉草酯；

（b）环内酯化合物，所述环内酯化合物为五元环内酯和/或六元环内酯。

2、根据权利要求 1 所述的除草剂组合物，其特征在于，所述环内酯化合物选自 γ-丁内酯、α-甲基-γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-己内酯、γ-戊内酯或 δ-戊内酯中的至少一种，优选为 γ-丁内酯、γ-己内酯、δ-戊内酯或 γ-戊内酯中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的除草剂组合物，其特征在于，还包括组分（c）表面活性剂，所述表面活性剂包括非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂中的至少一种。

4、根据权利要求 3 所述的除草剂组合物，其特征在于，所述表面活性剂包括脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、醇烷氧基化合物、烷基丙烯酸酯、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯醚磷酸酯、聚氧乙烯醚磷酸盐、聚氧乙烯醚硫酸酯或聚氧乙烯醚磷酸盐中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的除草剂组合物，其特征在于，还包括溶剂、安全剂或其它除草剂中的至少一种。

6、根据权利要求 5 所述的除草剂组合物，其特征在于，所述溶剂包括芳香烃、植物油、植物油酯化物、碳酸酯、石蜡油或酮类溶剂中的至少一种；

优选地，所述安全剂包括解毒喹、解草啶、解草酮、吡唑解草酯或双苯恶唑酸以及它们的酸、盐或衍生物中的至少一种；

优选地，所述其它除草剂包括三唑啉酮类除草剂、磺酰脲类除草剂、芳基羧酸类除草剂、丙酸酯类除草剂、三嗪啶类除草剂、环己二酮肟类除草剂、二硝基苯胺类除草剂或吡啶羧酰胺类除草剂中的至少一种。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的除草剂组合物，其特征在于，所述唑啉草酯在所述除草剂组合物中的质量占比为 0.5-50%，优选为 3-30%，更优选为 5-20%。

8、根据权利要求 1-6 任一项所述的除草剂组合物，其特征在于，所述环内酯化合物在所述除草剂组合物中的质量占比为 1-99%，优选为 5-50%，更优选为 20-40%。

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的除草剂组合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将唑啉草酯、环内酯化合物、任选的表面活性剂、任选的溶剂、任选的安全剂以及任选的其它除草剂混合均匀，得到除草剂组合物。

10、根据权利要求 1-8 任一项所述的除草剂组合物的施用方法，其特征在于，包括以下步骤：将权利要求 1-8 任一项所述的除草剂组合物稀释到水中，形成可喷雾溶液，将所述可喷雾溶液施用于杂草或其所在场所。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/106601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 43/90(2006.01)i; A01P 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N, A01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CNPAT, CAPLUS(STN), CNKI, 万方, WANFANG: 唑啉草酯, 杀虫剂, 组合物, 己内酯, 戊内酯, 丁内酯, 稳定, 结晶, 乳剂, 水乳剂, 乳油, pinoxaden, butyrolactone, caprolactone, valerolactone, herbicide?, biocide?, composition, stabl+, crystal+, emulsion, 243973-20-8, 96-48-0, 1679-47-6, 695-06-7, 823-22-3, 542-28-9, 108-29-2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110913693 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 24 March 2020 (2020-03-24) example 7, and description, paragraphs [0007], [0013] and [0037]	1-10
X	CN 101562978 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG et al.) 21 October 2009 (2009-10-21) claims 1 and 9	1-2
A	WO 2011110292 A2 (COGNIS IP MANAGEMENT GMBH et al.) 15 September 2011 (2011-09-15) description, p. 2	1-10
A	CN 102740697 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 17 October 2012 (2012-10-17) claims 1 and 8, and description, paragraph [0033]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 2022	**30 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/106601

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110913693 A	24 March 2020	JP 2020520355 A	09 July 2020
		ZA 201907366 B	26 May 2021
		CL 2019003268 A1	20 March 2020
		PH 12019502542 A1	12 October 2020
		GB 201707930 D0	28 June 2017
		BR 112019023939 A2	09 June 2020
		KR 20200006989 A	21 January 2020
		CA 3063619 A1	22 November 2018
		WO 2018210686 A1	22 November 2018
		EP 3624588 A1	25 March 2020
		AR 111788 A1	21 August 2019
		AU 2018267924 A1	21 November 2019
		US 2020205401 A1	02 July 2020
CN 101562978 A	21 October 2009	PT 2079310 T	15 November 2017
		US 2011098178 A1	28 April 2011
		US 9414593 B2	16 August 2016
		AR 063370 A1	21 January 2009
		LT 2079310 T	27 November 2017
		BR PI0718023 A2	12 November 2013
		BR PI0718023 B1	10 December 2019
		GB 0621440 D0	06 December 2006
		AU 2007308353 A1	02 May 2008
		AU 2007308353 B2	04 July 2013
		KR 20090075708 A	08 July 2009
		KR 101494629 B1	23 February 2015
		JP 2010507611 A	11 March 2010
		JP 5363328 B2	11 December 2013
		HR P20171571 T1	17 November 2017
		TN 2009000156 A1	18 October 2010
		CA 2857853 A1	02 May 2008
		EG 25546 A	15 February 2012
		SA 2580 B1	24 January 2011
		AP 200904838 D0	30 April 2009
		EA 200900553 A1	30 October 2009
		EA 016230 B1	30 March 2012
		EP 2079310 A2	22 July 2009
		EP 2079310 B1	30 August 2017
		UA 93926 C2	25 March 2011
		SI 2079310 T1	29 December 2017
		GE P20115372 B	10 January 2012
		ME 00787 B	20 March 2012
		PL 2079310 T3	28 February 2018
		MX 2009004245 A	14 May 2009
		IL 198242 D0	24 December 2009
		IL 198242 A	31 December 2014
		CN 101562978 B	02 April 2014
		MA 30804 B1	01 October 2009
		BR 0918023 A2	17 November 2015
		BR 0718023 B1	10 December 2019
		ES 2646994 T3	18 December 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/106601

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				NZ	576161	A	28 October 2011
				CY	1119699	T1	04 April 2018
				CL	2007003078	A1	25 January 2008
				CA	2667408	A1	02 May 2008
				CA	2667408	C	22 November 2016
				IN	2554DELNP2009	A	20 August 2010
				ZA	200902728	B	31 March 2010
				AP	200904838	A0	30 April 2009
				AP	2009004838	A0	30 April 2009
				AP	3424	A	30 September 2015
				WO	2008049618	A2	02 May 2008
				WO	2008049618	A3	26 March 2009
WO	2011110292	A2	15 September 2011	KR	20130028715	A	19 March 2013
				AU	2011226446	A1	27 September 2012
				BR	112012021108	A2	07 February 2017
				MX	2012009459	A	09 October 2012
				EP	2364590	A1	14 September 2011
				CA	2788008	A1	15 September 2011
				WO	2011110292	A3	01 December 2011
				US	2013040816	A1	14 February 2013
CN	102740697	A	17 October 2012	US	2013210627	A1	15 August 2013
				US	9839218	B2	12 December 2017
				WO	2011082162	A1	07 July 2011
				EA	201200950	A1	28 February 2013
				EA	021270	B1	29 May 2015
				UY	33161	A	29 July 2011
				AU	2010339608	A1	26 July 2012
				AU	2010339608	B2	30 July 2015
				EP	2519104	A1	07 November 2012
				EP	2519104	A4	09 April 2014
				EP	2519104	B1	31 March 2021
				CA	2785654	A1	07 July 2011
				CA	2785654	C	27 February 2018
				CN	102740697	B	13 April 2016
				BR	112012016136	A2	01 September 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/106601

A. 主题的分类

A01N 43/90(2006.01)i; A01P 13/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

A01N, A01P

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

WPI, CNPAT, CAPLUS(STN), CNKI, 万方：唑啉草酯，杀虫剂，组合物，己内酯，戊内酯，丁内酯，稳定，结晶，乳剂，水乳剂，乳油，pinoxaden, butyrolactone, caprolactone, valerolactone, herbicide?, biocide?, composition, stabl+, crystal+, emulsion, 243973-20-8, 96-48-0, 1679-47-6, 695-06-7, 823-22-3, 542-28-9, 108-29-2

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110913693 A (先正达参股股份有限公司) 2020年3月24日 (2020-03-24) 实例7，说明书第[0007]、[0013]、[0037]段	1-10
X	CN 101562978 A (先正达参股股份有限公司等) 2009年10月21日 (2009-10-21) 权利要求1和9	1-2
A	WO 2011110292 A2 (COGNIS IP MANAGEMENT GMBH等) 2011年9月15日 (2011-09-15) 说明书第2页	1-10
A	CN 102740697 A (先正达参股股份有限公司) 2012年10月17日 (2012-10-17) 权利要求1和8，说明书第[0033]段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年3月17日	2022年3月30日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王一婷 电话号码 86-(010)-53962245

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/106601

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110913693	A	2020年3月24日	JP	2020520355	A	2020年7月9日
				ZA	201907366	B	2021年5月26日
				CL	2019003268	A1	2020年3月20日
				PH	12019502542	A1	2020年10月12日
				GB	201707930	D0	2017年6月28日
				BR	112019023939	A2	2020年6月9日
				KR	20200006989	A	2020年1月21日
				CA	3063619	A1	2018年11月22日
				WO	2018210686	A1	2018年11月22日
				EP	3624588	A1	2020年3月25日
				AR	111788	A1	2019年8月21日
				AU	2018267924	A1	2019年11月21日
				US	2020205401	A1	2020年7月2日
CN	101562978	A	2009年10月21日	PT	2079310	T	2017年11月15日
				US	2011098178	A1	2011年4月28日
				US	9414593	B2	2016年8月16日
				AR	063370	A1	2009年1月21日
				LT	2079310	T	2017年11月27日
				BR	PI0718023	A2	2013年11月12日
				BR	PI0718023	B1	2019年12月10日
				GB	0621440	D0	2006年12月6日
				AU	2007308353	A1	2008年5月2日
				AU	2007308353	B2	2013年7月4日
				KR	20090075708	A	2009年7月8日
				KR	101494629	B1	2015年2月23日
				JP	2010507611	A	2010年3月11日
				JP	5363328	B2	2013年12月11日
				HR	P20171571	T1	2017年11月17日
				TN	2009000156	A1	2010年10月18日
				CA	2857853	A1	2008年5月2日
				EG	25546	A	2012年2月15日
				SA	2580	B1	2011年1月24日
				AP	200904838	D0	2009年4月30日
				EA	200900553	A1	2009年10月30日
				EA	016230	B1	2012年3月30日
				EP	2079310	A2	2009年7月22日
				EP	2079310	B1	2017年8月30日
				UA	93926	C2	2011年3月25日
				SI	2079310	T1	2017年12月29日
				GE	P20115372	B	2012年1月10日
				ME	00787	B	2012年3月20日
				PL	2079310	T3	2018年2月28日
				MX	2009004245	A	2009年5月14日
				IL	198242	D0	2009年12月24日
				IL	198242	A	2014年12月31日
				CN	101562978	B	2014年4月2日
				MA	30804	B1	2009年10月1日
				BR	0918023	A2	2015年11月17日
				BR	0718023	B1	2019年12月10日
				ES	2646994	T3	2017年12月18日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/106601

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
				NZ	576161	A	2011年10月28日
				CY	1119699	T1	2018年4月4日
				CL	2007003078	A1	2008年1月25日
				CA	2667408	A1	2008年5月2日
				CA	2667408	C	2016年11月22日
				IN	2554DELNP2009	A	2010年8月20日
				ZA	200902728	B	2010年3月31日
				AP	200904838	A0	2009年4月30日
				AP	2009004838	A0	2009年4月30日
				AP	3424	A	2015年9月30日
				WO	2008049618	A2	2008年5月2日
				WO	2008049618	A3	2009年3月26日
WO	2011110292	A2	2011年9月15日	KR	20130028715	A	2013年3月19日
				AU	2011226446	A1	2012年9月27日
				BR	112012021108	A2	2017年2月7日
				MX	2012009459	A	2012年10月9日
				EP	2364590	A1	2011年9月14日
				CA	2788008	A1	2011年9月15日
				WO	2011110292	A3	2011年12月1日
				US	2013040816	A1	2013年2月14日
CN	102740697	A	2012年10月17日	US	2013210627	A1	2013年8月15日
				US	9839218	B2	2017年12月12日
				WO	2011082162	A1	2011年7月7日
				EA	201200950	A1	2013年2月28日
				EA	021270	B1	2015年5月29日
				UY	33161	A	2011年7月29日
				AU	2010339608	A1	2012年7月26日
				AU	2010339608	B2	2015年7月30日
				EP	2519104	A1	2012年11月7日
				EP	2519104	A4	2014年4月9日
				EP	2519104	B1	2021年3月31日
				CA	2785654	A1	2011年7月7日
				CA	2785654	C	2018年2月27日
				CN	102740697	B	2016年4月13日
				BR	112012016136	A2	2015年9月1日