(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





(10) 国际公布号

(43) 国际公布日 2022 年 6 月 23 日 (23.06.2022) WO 2022/126466 A1

(51) 国际专利分类号:

A01N 43/56 (2006.01) **A01N 43/707** (2006.01)

A01N 43/42 (2006.01) **A01P 13/00** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/137075

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 17 日 (17.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

- (71) 申请人: 山 东 省 农 药 检 定 所 (山 东 省 农 药 质 量 检 验 站) (SHANDONG PROVINCIAL INSTITUTE FOR THE CONTROL OF AGROCHEMICALS (SHANDONG PROVINCIAL STATION FOR THE INSPECTION OF AGROCHEMICALS QUALITY)) [CN/CN]; 中国山东省济南市历城区工业北路200号, Shandong 250100 (CN)。
- (72) 发明人: 张耀中(ZHANG, Yaozhong); 中国山东省济南市历城区工业北路200号, Shandong 250100 (CN)。 李向阳(LI, Xiangyang); 中国山东省济南市历城区工业北路200号, Shandong 250100 (CN)。 迟归兵(CHI, Guibing); 中国山东省济南市历城区工业北路200号, Shandong 250100 (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: TERNARY HERBICIDAL COMPOSITION AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种三元复配除草组合物及其应用

(57) **Abstract:** The present invention relates to the field of pesticides, and specifically relates to a ternary herbicidal composition and an application thereof. The ternary herbicidal composition comprises an herbicidal effective amount of active ingredients, namely Ethiozin, Biscarfentrazone, and Quinclorac. The composition can effectively prevent and control various weed problems, and has characteristics such as expanding a weed control spectrum, reducing an application amount, being able to produce a synergistic effect, and eliminating resistant weeds.

(57) 摘要:本发明属于农药领域,具体涉及一种三元复配除草组合物及其应用。所述三元复配除草组合物包括除草有效量的活性成分乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸。该组合物能有效防除各种杂草问题,具有扩大杀草谱、减少施用量、能够产生增效作用并解决抗性杂草等特点。

一种三元复配除草组合物及其应用

技术领域

本发明属于农药领域,具体涉及一种三元复配除草组合物及其应用。

背景技术

化学除草是农田杂草防除中最为经济、有效的手段,但长期连续高剂量地使用单一品种 或单一作用方式的化学除草剂,容易造成杂草耐药和抗性演化等问题。

除草剂化合物的合理复配或混配具有扩大杂草谱、提高防除效果、延缓杂草耐药性和抗 药性的发生与发展等优点,是解决上述问题的最为有效的方法之一。因此生产上亟需开发安 全性高、杀草谱广、能够产生增效作用并解决抗性杂草问题的除草组合物品种。

发明内容

为解决现有技术中存在的上述问题,本发明提供一种三元复配除草组合物及其应用。该组合物能有效防除大爪草、繁缕、牛繁缕、播娘蒿、荠菜等杂草问题,具有扩大杀草谱、减少施用量、能够产生增效作用并解决抗性杂草等特点。

一种三元复配除草组合物,包括除草有效量的活性成分乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸。

其中,所述除草组合物中乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸的重量比为 1~300:1~100: 1~500, 优选为 20~200:1~50:20~300, 更优选为 40~180:1~20:50~250。

所述除草组合物中乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸的质量百分含量占总量的 1-95%, 优选 10-80%。

所述除草组合物中还包含常规助剂, 所述常规助剂包括载体和表面活性剂。

本文中的术语"载体"表示一种有机或无机、天然或合成的物质。它们有助于活性成分的施用,该载体一般是惰性的且必须是农业上可接受的,特别是被处理的植物所接受。载体可以是固体的,如陶土、天然或合成的硅酸盐、二氧化硅、树脂、蜡、固体肥料等;或者液体的,如水、醇类、酮类、石油馏分、芳烃或蜡烃、氯代烃、液化气等。

表面活性剂可包括乳化剂、分散剂或润湿剂,它可以是离子型或非离子型的。可提及的实例是聚丙烯酸的盐、木质素磺酸盐、苯酚磺酸或萘磺酸的盐、环氧乙烷与脂肪族醇或与脂族酸或与脂肪族胺与取代苯酚(特别是烷基苯酚或芳基苯酚)的聚合物、磺基琥珀酸盐、牛磺酸衍生物(特别是牛磺酸烷脂)及醇的磷酸酯或多羟乙基化的苯酚的磷酸酯、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、月桂基醚硫酸盐、脂肪醇硫酸盐,以及硫酸化十六-、十七和十八烷醇以及硫酸化脂肪醇乙二醇醚,此外还有萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物、聚氧

乙烯辛基苯基醚、乙氧基化异辛基酚、辛基酚或壬基酚、烷基苯基聚乙二醇醚、三丁基苯基聚乙二醇醚、三硬脂基苯基聚乙二醇醚、烷基芳基聚醚醇、醇和脂肪醇/氧化乙烯缩合物、乙氧基化蓖麻油、聚氧乙烯烷基醚、乙氧基化聚氧丙烯、月桂醇聚乙二醇醚缩醛、山梨醇酯、木素亚硫酸盐废液,以及蛋白质、变性蛋白、多糖(例如甲基纤维素)、疏水改性淀粉、聚乙烯醇、聚羧酸盐、聚烷氧基化物、聚乙烯胺、聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物。至少需要一种表面活性剂存在,以有利于活性成分在水中的分散并有利于使它们能正确地施用于植物。

上述组合物也可含有各种其他的组分,如保护胶体、粘合剂、增稠剂、触变剂、渗透剂、稳定剂、螯合剂、染料、着色剂和聚合物。

所述除草组合物进一步包括至少一种安全剂,具体可选自 CN101194623A 中提及的任何安全剂。

本发明的组合物可以由使用者在使用前经稀释或直接使用。其配制可由通常的加工方法制备,即将活性物质与液体溶剂或固体载体混合后,再加入表面活性剂如分散剂、稳定剂、湿润剂、粘合剂、消泡剂等中的一种或几种。

所述除草组合物的具体制剂为可分散油悬浮剂、水悬浮剂、悬乳剂、可湿性粉剂、乳油、水分散粒剂(干悬浮剂)、水乳剂、微乳剂。

简而言之,本发明的组合物可以和现有技术的配方中常规使用的固体和液体添加剂混合。 随着外部条件的变化,有效成分的使用量也不同,外部条件为,例如温度、湿度、使用的除 草剂的性质等等。

另外,本发明的组合物可通过喷雾的方法被施用于待处理植物叶片上,即施用于杂草,特别是杂草侵扰或易侵扰影响的表面上。

进一步,本发明还提供一种所述除草组合物在防治杂草上的应用,优选地,将所述的除草组合物用于选择性防除有用作物中的杂草;以及提供一种防治杂草生长的方法,其包括将所述除草组合物施用于杂草生长的区域。

当施用本发明的除草组合物时获得了预料不到的增效效果。增效效果表现为施用量减少、 更宽的杂草控制谱、除草作用更快、更持久,这些特性是杂草控制实践过程中所需要的。就 所描述的特性来说,这些新组合物明显地优越于现有的除草剂,达到减量使用,对环境更友 好。

本发明的增效除草组合物还具有下述优点:

- (1) 本发明的组合物为环境友好型,在环境中均易于降解。
- (2)本发明的除草组合物成本低、使用方便,其推广应用有巨大的经济效益和社会效益。

具体实施方式

下列实施例并非限制本发明,而只是用来说明本发明是如何实现的。对于某些杂草,这些实施例显示出特别显著的有效性。举例如下:

A) 实施例:

19%双唑草酮·乙嗪草酮·二氯喹啉酸(1+10+8) 可分散油悬浮剂

1%双唑草酮+10%乙嗪草酮+8%二氯喹啉酸+5%十二烷基苯磺酸钙+6%脂肪醇聚氧乙烯 醚+5%蓖麻油聚氧乙烯醚+2%油溶性聚羧酸盐分散剂+10%200#溶剂油+1.5%有机膨润土+1% 气相法白炭黑+10%豆油+油酸甲酯补足

上述可分散油悬浮剂加工设备: 混料釜、胶体磨、砂磨机、剪切机等。

上述可分散油悬浮剂加工过程:将所有物料投入混料釜中,搅拌混合后过胶体磨,之后进入砂磨机三级砂磨,最后在剪切机中剪切均匀,化验合格后,转移至储罐灌装。

B) 药效试验:

1)、试验方法

所需活性成分其他由试剂公司购买。原药均采用丙酮作溶剂,用含量 0.1%乳化剂吐温-80 水溶液稀释,现用现稀释。采用盆栽法培养杂草,待杂草处于 4-5 叶期时,采用茎叶喷雾均匀喷雾,喷液量按 450 公斤/公顷计,处理后移入温室常规培养 21 天。

2)、数据调查与统计分析

采用绝对数调查法,用刀片沿土壤表面切断存活杂草整株幼苗,用分析天平称量杂草鲜重。对于已经死亡的杂草,按鲜重为零计。

用 Colby 法检验,评价任意两者及三者混用对杂草的联合作用类型。

15d 时剪取各处理地上绿色组织,采用电子天平称重,计算实际存活率: E(%)=(处理区杂草鲜重/对照区杂草鲜重)×100

理论杂草存活率计算公式为: E0(%)=X×Y/100(二元混用)

式中 X 代表用量为 P 时 A 的杂草存活率, Y 代表用量为 Q 时 B 的杂草存活率, E0 代表用量为 (P+Q) 时 A+B 的理论杂草存活率, E 代表各处理的实际杂草存活率。

E0(%)=X×Y×Z×...×N/100⁽ⁿ⁻¹⁾(三元及以上混用)

式中X、Y、Z、N分别代表n种单剂的实际存活率,n为复配除草剂品种数量。

当 E0-E>10%时,说明产生增效作用;当 E0-E<-10%时,说明产生拮抗作用;当 E0-E 介于±10%时,说明产生相加作用。

表 1 A、B 与 C 混配对大爪草的实际防效及联合作用评价(Colby 法)

A+B+C (g ai./ha)	E(A)	E(B)	E(C)	E(A+B+C)	E ₀ (A+B+C)	E ₀ (A+B+C)-E(A+B+C)
16+180+224	55.3	52.1	48.5	2.4	14.0	11.6

16+90+224	55.3	75.8	48.5	6.2	20.3	14.1
16+45+224	55.3	82.0	48.5	9.3	22.0	12.7
8+180+224	72.6	52.1	48.5	5.5	18.3	12.8
4+180+224	80.5	52.1	48.5	8.7	20.3	11.6
16+180+112	55.3	52.1	69.4	4.5	20.0	15.5
16+180+56	55.3	52.1	75.0	7.8	21.6	13.8
4+45+56	80.5	82.0	75.0	34.6	49.5	14.9

注: A 为双唑草酮, B 为乙嗪草酮, C 为二氯喹啉酸

E(A): 在给定剂量下,组分A处理的实测鲜重存活率

E(B): 在给定剂量下,组分B处理的实测鲜重存活率

E(C): 在给定剂量下,组分C处理的实测鲜重存活率

E(A+B+C): 在给定剂量下,组分A、B、C三元混用的实测鲜重存活率

 E_0 (A+B+C): 在给定剂量下,组分A、B、C 三元混用的理论鲜重存活率

C) 大田示范

利用上述实施例制得的除草剂组合物进行田间杂草效果试验。

田间发生的杂草主要有:繁缕、牛繁缕、播娘蒿、荠菜等。

试验方法:于杂草 4-5 叶期,采用茎叶喷雾,兑水量 450 公斤/公顷。施药后 21 天调查防除效果见表 2。

表 2 所述复配组合物的大田示范效果情况

实施例	用量	鲜重防效
头	(g a.i/ha)	(%)
19%双唑草酮·乙嗪草酮·二氯喹啉酸(1+10+8) 可分散油悬浮	570	01.2
剂	570	91.2

经过大量试验和探索,本发明意外地发现,所述组合物用于防除禾本科和阔叶草等具有令人惊讶的、意想不到的增效作用,这种增效作用在低剂量下表现更为显著,可降低用药量,降低对环境的污染,且合理复配降低了农用成本,具有很好的应用前景。

- 1、一种三元复配除草组合物,其特征在于,包括除草有效量的活性成分乙嗪草酮、双唑 草酮和二氯喹啉酸。
- 2、根据权利要求 1 所述的一种除草组合物,其特征在于,所述除草组合物中乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸的重量比为 1~300:1~100: 1~500, 优选为 20~200:1~50:20~300, 更优选为 40~180:1~20:50~250。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的一种除草组合物,其特征在于,所述除草组合物中乙嗪草酮、双唑草酮和二氯喹啉酸的质量百分含量占总量的 1-95%,优选 10-80%。
- 4、根据权利要求1或2所述的一种除草组合物,其特征在于,所述除草组合物中还包括常规助剂。
- 5、根据权利要求 4 所述的一种除草组合物,其特征在于,所述常规助剂包括载体和表面活性剂。
- 6、根据权利要求 1 或 2 所述的一种除草组合物,其特征在于,所述除草组合物进一步包括至少一种安全剂。
- 7、根据权利要求 1 或 2 所述的一种除草组合物,其特征在于,所述除草组合物的具体制剂为可分散油悬浮剂、水悬浮剂、悬乳剂、可湿性粉剂、乳油、水分散粒剂、水乳剂或微乳剂。
 - 8、如权利要求 1-7 任意一项所述的除草组合物在防治杂草上的应用。
- 9、根据权利要求8所述的应用,其特征在于,将所述的除草组合物用于选择性防除作物中的杂草。
- 10、一种防治杂草生长的方法,其包括将权利要求 1-7 任意一项所述的除草组合物施用于杂草生长的区域。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/137075

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 $A01N\ 43/56(2006.01)i;\ A01N\ 43/707(2006.01)i;\ A01N\ 43/42(2006.01)i;\ A01P\ 13/00(2006.01)i;$

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

В. 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)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, VEN, Registry, Caplus, web of knowledge: 乙嗪草酮, ethiozin, 64529-56-2; 嗪草酮, metribuzin, 21087-64-9; 双唑草酮, 双唑草酮 Bipyrazone 1622908-18-2; 二氯喹啉酸, 二氯喹啉酸, 敌稗隆, 快杀稗, 稗草净, 稗草亡, 杀稗快, 杀稗特, 杀稗王, 克稗灵; quinclorac, quinolinecarboxylic aicds; 84087-01-4

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT C.

Further documents are listed in the continuation of Box C.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107646848 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 02 February 2018 (2018-02-02) claims 1-10, description pages 1-5, embodiment 35, table 35A	1-10
A	CN 105052982 A (ANHUI SHENGDAN BIOLOGICAL CHEMICAL CO., LTD.) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1-10
A	CN 108077312 A (DINGYUAN COUNTY RUNTAI CHEMICAL CO., LTD.) 29 May 2018 (2018-05-29) entire document	1-10
A	CN 109042675 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 21 December 2018 (2018-12-21) entire document	1-10

* "A" "E" "L" "O" "p"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier application or patent but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 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
	10 September 2021	24 September 2021
	•	_
Name	e and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
	China National Intellectual Property Administration (ISA/	Authorized officer
C N		
0 0 N 1	China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing	

See patent family annex.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/137075

1	nt document n search report		Publication date (day/month/year)	Pate	ent family member	r(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107646848	A	02 February 2018	WO	2019090816	A 1	16 May 2019
CN	105052982	Α	18 November 2015		None		
CN	108077312	Α	29 May 2018		None		
CN	109042675	A	21 December 2018	WO	2020019430	A 1	30 January 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/137075

A. 主题的分类

A01N 43/56(2006.01)i; A01N 43/707(2006.01)i; A01N 43/42(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))

CNABS、CNKI、DWPI、SIPOABS、VEN、Registry、Caplus、web of knowledge: 乙嗪草酮, ethiozin, 64529-56-2; 嗪草酮, metribuzin, 21087-64-9; 双唑草酮, 双唑草酮 Bipyrazone 1622908-18-2; 二氯喹啉酸,二氯喹啉酸,敌稗隆,快杀稗,稗草净,稗草亡,杀稗快,杀稗特,杀稗王,克稗灵; quinclorac, quinolinecarboxylic aicds; 84087-01-4

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 107646848 A (青岛清原化合物有限公司) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 权利要求1-10,说明书第1-5页,实施例35,表35A	1-10
A	CN 105052982 A(安徽省圣丹生物化工有限公司)2015年 11月 18日(2015 - 11 - 18) 全文	1-10
A	CN 108077312 A(定远县润泰化工有限责任公司)2018年 5月 29日(2018 - 05 - 29) 全文	1-10
A	CN 109042675 A(青岛清原化合物有限公司)2018年 12月 21日(2018 - 12 - 21) 全文	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目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)
- "0" 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目的文件
- "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
2021年 9月 10日	2021年 9月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	田瑞増
传真号 (86-10)62019451	电话号码 010-62084379

国际检索报告 关于同族专利的信息

国际申请号

CN 107646848 A 2018年 2月 2日 W0 2019090816 A1 201 CN 105052982 A 2015年 11月 18日 无 CN 108077312 A 2018年 5月 29日 无	9年 5月 16日
CN 108077312 A 2018年 5月 29日 无	
CN 109042675 A 2018年 12月 21日 WO 2020019430 A1 202	0年 1月 30日