

(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
WO 2021/043151 A1

(43) 国际公布日
2021 年 3 月 11 日 (11.03.2021)

(51) 国际专利分类号:

A01N 51/00 (2006.01) *A01P 7/00* (2006.01)
A01N 47/40 (2006.01) *C07C 43/11* (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

(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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/112944

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 2 日 (02.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910843796.X 2019年9月6日 (06.09.2019) CN

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(71) 申请人: 江苏龙灯化学有限公司 (JIANGSU ROTAM CHEMISTRY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区龙灯路88号, Jiangsu 215301 (CN)。

(72) 发明人: 罗昌炎 (LUO, Changyan); 中国香港特别行政区柴湾祥利街29号国贸中心26层6单元, Hong Kong (CN)。 布里斯托 詹姆斯·T (BRISTOW, James Timothy); 中国香港特别行政区柴湾祥利街29号国贸中心26层6单元, Hong Kong (CN)。

(74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市朝阳区建国门外大街22号赛特广场7层, Beijing 100004 (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。

(54) Title: DINOTEFURAN OIL SUSPENSION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种呋虫胺油悬浮剂及其制备方法和用途

(57) Abstract: Disclosed is a dinotefuran oil suspension, containing a dinotefuran active substance and at least one synergist of a fatty alcohol ethoxylated propoxide of general formula R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH, wherein R is C₈-C₂₀ alkyl, EO is ethyleneoxy, PO is propyleneoxy, x is an integer of 1-20, and y is an integer of 1-20.

(57) 摘要: 一种呋虫胺油悬浮剂, 含有呋虫胺活性物和至少一种通式为 R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物的增效剂, 其中 R 为 C₈~C₂₀ 的烷基, EO 为亚乙基氧基, PO 为亚丙基氧基, x 为 1~20 的整数, y 为 1~20 的整数。



WO 2021/043151 A1

一种呋虫胺油悬浮剂及其制备方法和用途

[0001] 本申请要求 2019 年 9 月 6 日提交中国专利局、申请号为 201910843796.X、发明名称为“一种呋虫胺油悬浮剂及其制备方法和用途”的中国专利申请的优先权，其全部
5 内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本发明涉及农药领域，尤其涉及一种呋虫胺油悬浮剂及其制备方法和用途。

10 背景技术

[0003] 呋虫胺，为日本三井化学公司开发的第三代烟碱类杀虫剂，杀虫广谱，为烟碱乙酰胆碱受体的兴奋剂，通过脊柱神经传递影响昆虫中枢神经系统的突触，具有触杀和胃毒作用并具有卓越的内吸渗透作用。呋虫胺对哺乳动物、鸟类及水生生物十分安全，对作物无药害，可防治半翅目、鳞翅目、鞘翅目、双翅目、膜翅目等各种害虫，对水稻
15 褐飞虱、白背飞虱、灰飞虱、黑夜尾蝉等有很高的防效。

[0004] 尽管呋虫胺对各种害虫具有较强的防效，但呋虫胺属于一类难溶性活性成分，在 25℃ 水中溶解度仅为 40g/L，在其他中低极性溶剂中溶解度也不是很高。因此，对于呋虫胺难溶性活性成分或呋虫胺难溶性活性成分与其他农用化学物的组合物，一般选择制备成可分散油悬浮剂来提高活性物的利用率，以达到增效的作用，其中，可分散油悬
20 浮剂是以非水体系为分散介质的高分散稳定悬浮体系，是用一类经过试验可作为增效助剂且不污染作物的油类作为稀释载体的一种剂型，油类包括植物油及其衍生物或矿物油等。

[0005] CN106359440A 公开了呋虫胺可分散油悬浮剂，其中各组分含量为：呋虫胺 20~30%，辛基酚聚氧乙烯醚 4~6%，十二烷基苯磺酸钙 4~6%，苯乙基苯丙基酚聚氧乙
25 烯醚 4~6%，有机膨润土 0.8~1.2%，白炭黑 0.8~1.2%，柠檬酸 0.1~0.5%，双氢化牛脂基

邻苯二甲酰胺 0.1~0.5%，亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯)酯 0.1~0.5%，2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 0.1~0.5%，HT-508 有机硅 0.1~0.5%，大豆油 18~22%，余量为油酸甲酯；该油悬浮剂解决了呋虫胺制剂中存在的析油、分层、结块、分解率高和化学不稳定等问题，但该油悬浮剂对害虫的防效仍然较低，难以充分发挥呋虫胺的活性。

- 5 [0006] CN109169646A 公开了一种呋虫胺油悬浮剂的制备方法，以解决现有制备工艺得到的制剂中呋虫胺颗粒粒径大，药效低，引起机械杂质等技术问题，但该制备方法通过搅拌控制乳状液滴的直径，该方法重复率较低，难以规模化生产。

[0007] CN101784184B 公开了结构式为 $R-O-(EO)_w-(PO)_x-(EO)_y(PO)_x-H$ 的化合物作为新烟碱类化合物的增效剂，特指啉虫脒，且在特定溶剂组合条件下的组合物，该组合物
10 具有一定的增加防效的效果，但该增效作用仍然较低。

[0008] 综上所述，现有技术中含呋虫胺的油悬浮剂虽然比呋虫胺其他剂型有增效的作用，但仍然不是很理想。因此，寻找适合呋虫胺油悬浮剂使用的增效助剂，并进一步提高呋虫胺活性是非常必要的。

发明内容

- 15 [0009] 为了解决含呋虫胺油悬浮剂增效的技术问题，本发明通过无数次配方实验和生测验证，终于找到了一种稳定高效的含呋虫胺活性物的油悬浮剂组合物，该组合物是物理化学上稳定的，尤其具有特别优良的杀虫防效。

[0010] 为达此目的，本发明采用以下技术方案：

第一方面，本发明提供一种呋虫胺油悬浮剂，所述油悬浮剂包括如下组分：

- 20 A 组分：室温下为固体的呋虫胺活性物；

B 组分：至少一种通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物的增效剂，其中，R 为 C8~C20 的烷基，EO 为亚乙基氧基，PO 为亚丙基氧基，x 为 1~20 的整数，y 为 1~20 的整数；

C 组分：非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂；

D 组分：植物油、植物油酯化物或芳烃溶剂中的任意一种或至少两种的组合。

[0011] 本发明中，所述 B 组分中通式结构的增效剂，其中典型但非限制性的示例为 C8~C20（例如可以是 C8、C9、C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16、C18、C19 或 C20）烷基的一元醇与 1~20（例如可以是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、18、20）个单元的亚乙基氧基以及 1~20（例如可以是 1、2、3、4、5、7、8、10、12、15、16、17、18、20）个单元的亚丙基氧基嵌段共聚形成的酯，例如可以是 $C_8H_{17}-O-(EO)-PO-OH$ 、 $C_9H_{19}-O-(EO)_2-(PO)_3-OH$ 、 $C_{11}H_{23}-O-(EO)_4-(PO)_5-OH$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(EO)_5-(PO)_7-OH$ 、 $C_{14}H_{29}-O-(EO)_8-(PO)_8-OH$ 、 $C_{15}H_{31}-O-(EO)_{11}-(PO)_{13}-OH$ 、 $C_{15}H_{31}-O-(EO)_{14}-(PO)_{13}-OH$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(EO)_{19}-(PO)_{17}-OH$ 或 $C_{16}H_{33}-O-(EO)_{20}-(PO)_{20}-OH$ ，所述 C8~C20 烷基的一元醇可以是辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇或二十烷醇。

[0012] 本发明中通过选择通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物作为增效剂，该类增效剂很容易粘附在植物表面且对植物蜡质层有一定的溶解作用，增强植物表皮气孔和角质层对液滴活性物的吸收，使得油悬浮剂能有效提高呋虫胺的活性，显著提高含呋虫胺的油悬浮剂的杀虫效果，减少了呋虫胺的使用量，降低了对环境的影响。

[0013] 作为本发明优选的技术方案，所述 B 组分的通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中的 R 为 C8~C14 的烷基。

[0014] 优选地，所述通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中 x 为 2~16 的整数。

[0015] 优选地，所述通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中 y 为 2~16 的整数。

[0016] 优选地，所述非离子表面活性剂为环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷的聚合反应物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸酯的共聚物、烷基糖苷、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、烷基乙氧基化物、烷基芳基乙氧基化物或 Tween 系列（聚氧乙烯去水山梨醇单月桂酸酯和一部分聚氧乙烯双去水山梨醇单月桂酸酯的混合物）中的任意一种或至少两种的组合，其中典型但非限制性的组合为：

脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基糖苷的组合, 聚乙烯醇和烷基糖苷的组合, 聚乙烯吡咯烷酮和烷基乙氧基化物的组合, 烷基乙氧基化物和烷基糖苷的组合, 烷基芳基乙氧基化物和环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物的组合, 环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物和烷基糖苷的组合, 脂肪醇聚氧乙烯醚和聚乙烯吡咯烷酮的组合, 脂肪醇聚氧乙烯醚和聚乙烯醇的组合。

- 5 [0017] 优选地, 所述阴离子表面活性剂选自木质素磺酸盐 (Borresperse NA)、琥珀酸磺酸盐、萘磺酸盐甲醛缩聚物、三苯乙烯基苯基乙氧基化物的硫酸盐、三苯乙烯乙氧基化物的磷酸盐或聚羧酸盐中任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性的组合为: 木质素磺酸盐和琥珀酸磺酸盐的组合, 萘磺酸盐甲醛缩聚物和琥珀酸磺酸盐的组合, 木质素磺酸盐和萘磺酸盐甲醛缩聚物的组合, 三苯乙烯基苯基乙氧基化物的硫酸盐和琥珀酸磺酸盐的组合, 三苯乙烯基苯基乙氧基化物的硫酸盐和聚羧酸盐的组合, 木质素磺酸盐和聚羧酸盐的组合。
- 10

- [0018] 优选地, 所述植物油选自大豆油、玉米油、菜籽油、葵花油或花生油等任意一种或至少两种的组合物, 其中典型但非限制性的组合为: 大豆油和玉米油的组合, 大豆油和葵花油的组合, 菜籽油和玉米油的组合, 菜籽油和葵花油的组合, 花生油和玉米油的组合, 大豆油和花生油的组合。
- 15

- [0019] 优选地, 所述植物油酯化物选自油酸甲酯、环氧大豆油、月桂酸乙酯、棕榈酸甲酯或亚油酸甲酯等任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性的组合为: 油酸甲酯和环氧大豆油的组合, 油酸甲酯和月桂酸乙酯的组合, 棕榈酸甲酯和月桂酸乙酯的组合, 月桂酸乙酯和环氧大豆油的组合, 棕榈酸甲酯和环氧大豆油的组合, 亚油酸甲酯和环氧大豆油的组合, 油酸甲酯和亚油酸甲酯的组合。
- 20

- [0020] 优选地, 所述芳烃溶剂选自轻芳烃溶剂、重芳烃溶剂、甲苯、二甲苯、混三甲苯、Solvesso100、Solvesso150、Solvesso200 或 Solvesso200-ND 等任意一种或至少两种的组合物, 其中典型但非限制性的组合为: 甲苯和二甲苯的组合, 甲苯和混三甲苯的组合, 甲苯和 Solvesso100 的组合, 二甲苯和混三甲苯的组合, 混三甲苯和 Solvesso100 的组合, 混三甲苯和 Solvesso150 的组合, Solvesso100 和 Solvesso150 的组合, Solvesso200 和
- 25

Solvesso150 的组合, Solvesso100 和 Solvesso200-ND 的组合。

[0021] 作为本发明优选的技术方案, 所述油悬浮剂还包含 E 组分: 添加剂。

[0022] 优选地, 所述添加剂为乳化剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂或惰性填充剂中任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性的组合为: 乳化剂和消泡剂的组合, 乳化剂和防腐剂的组合, 消泡剂和防腐剂的组合, 抗氧化剂和着色剂的组合, 着色剂和惰性填充剂的组合。

[0023] 优选地, 所述乳化剂为烷基酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应物、乙氧基化的壬基酚、蓖麻油乙氧基化物、多烷氧基化的醇的混合物 (Atlox 4894)、烷基钙盐、烷基苯磺酸钙盐、脱水山梨醇衍生物或聚环氧乙烷-脱水山梨醇脂肪酸酯中任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性的组合为: 乙氧基化的壬基酚和蓖麻油乙氧基化物的组合, 乙氧基化的壬基酚和烷基钙盐的组合, 乙氧基化的壬基酚和烷基苯磺酸钙盐的组合, 蓖麻油乙氧基化物和烷基钙盐的组合, 烷基苯磺酸钙盐和脱水山梨醇衍生物的组合, 烷基钙盐和脱水山梨醇衍生物的组合。

[0024] 本发明中对所述消泡剂的种类没有特殊限制, 可采用本领域技术人员熟知的在农业化学组合物中常用于此目的的消泡剂。

[0025] 优选地, 所述消泡剂为有机硅消泡剂, 优选为硅氧烷消泡剂。

[0026] 本发明中对所述防腐剂的种类也没有特殊限制, 可采用本领域技术人员熟知的在农业化学组合物中常用于此目的的防腐剂。

[0027] 优选地, 所述防腐剂为 Proxel 系列和/或 Nipacide 系列防腐剂。

[0028] 本发明中对所述抗氧化剂的种类也没有特殊限制, 可采用本领域技术人员熟知的在农业化学组合物中常用于此目的的抗氧化剂。

[0029] 优选地, 所述抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

[0030] 本发明中对所述着色剂的种类同样没有特殊限制, 可采用本领域技术人员熟知的在农业化学组合物中常用于此目的的着色剂。

[0031] 优选地,所述着色剂为二氧化钛、氧化锌、蓝颜料或耐晒大红 BBN (PigmentRed BBN) 中任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:二氧化钛和氧化锌的组合,耐晒大红 BBN 和氧化锌的组合,蓝颜料和耐晒大红 BBN 的组合,蓝颜料和二氧化钛的组合,耐晒大红 BBN 和二氧化钛的组合,蓝颜料和氧化锌的组合。

5 [0032] 本发明中对所述惰性填充剂没有特殊限制,可采用本领域技术人员熟知的在农业化学组合物中常用于此目的,但不起增稠剂作用的惰性填充剂。

[0033] 优选地,所述惰性填充剂为尿素、硅酸盐、硫酸盐或氧化物中任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:尿素和硅酸盐的组合,尿素和硫酸盐的组合,硫酸盐和硅酸盐的组合,硫酸盐和氧化物的组合,氧化物和尿素的组合。

10 [0034] 优选地,所述油悬浮剂还包含 F 组分:其他农药活性物。

[0035] 本发明提供的含吡虫啉的油悬浮剂,在不影响吡虫啉的稳定性和杀虫效果的同时,添加其他农药活性物可进一步增强油悬浮剂的杀虫效果。

[0036] 本发明所述的其他农药活性物既可以以分子形态溶解在油悬浮剂的体系中,也可以以细小的颗粒悬浮于油悬浮剂的体系中。具体的存在方式与所述农药活性物本身的性质有关,但均不影响吡虫啉以细小颗粒悬浮于油悬浮剂体系中,可进一步增强油悬浮剂对害虫的防效。

15

[0037] 优选地,所述其他农药活性物为杀昆虫剂,例如可以是毒死蜱 (chlorpyrifos)、螺虫乙酯 (spirotetramat)、棉铃威 (alanycarb)、涕灭威 (aldicarb)、灭害威 (aminocarb)、恶虫威 (bendiocarb)、丙硫克百威 (benfuracarb)、合杀威 (bufencarb)、丁酮威 (butocarboxim)、仲丁威 (fenobucarb)、杀螨脒 (formetanate)、异丙威 (isoprocarb)、灭虫威 (methiocarb)、灭多威 (methomyl)、速灭威 (metolcarb)、杀线威 (oxamyl)、抗蚜威 (pirimicarb)、猛杀威 (promecarb)、硫双威 (thiodicarb)、丙溴磷 (profenofos)、丙虫磷 (propaphos)、丙硫磷 (prothiofos)、吡啶硫磷 (pyridaphenthion)、吡硫磷 (pyridathion)、克线丹 (sebufos)、硫丙磷 (sulprofos)、丁醚硫磷 (tebupirimfos)、双硫磷 (temephos)、特丁磷 (terbufos)、杀虫畏 (tetrachlorvinphos)、甲基乙拌磷 (thiometon)、

20

25

三唑磷 (triazophos)、蚜灭多 (vamidothion)、乐果 (dimethoate)、灭线磷 (ethoprophos)、乙嘧硫磷 (etrimfos)、杀螟硫磷 (fenitrothion)、噻唑磷 (fosthiazate)、噁唑磷 (isoxathion)、马拉松 (malathion)、灭蚜磷 (mecarbam)、高效氟氯氰菊酯 (beta-cyfluthrin)、醚菊酯 (ethofenprox) 联苯菊酯 (bifenthrin)、氯氰菊酯 (cis-cypermethrin)、氯菊酯 (clocythrins)、5 氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)、苯腈菊酯 (cyphenothrin)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、吡氯氰菊酯 (fenpyrithrin)、氰戊菊酯 (fenvalerate)、氟氯苯菊酯 (flumethrin)、功夫菊酯 (lambda-cyhalothrin)、七氟菊酯 (tefluthrin)、啉虫脒 (acetamiprid)、噻虫胺 (clothianidin)、呋虫胺 (dinotefuran)、吡虫啉 (imidacloprid)、烯啉虫胺 (nitenpyram)、噻虫啉 (nithiazine)、噻虫林 (thiacloprid)、10 噻虫嗪 (thiamethoxam)、乙酰虫脒 (acetoprole)、乙虫脒 (ethiprole)、氟虫脒 (fipronil)、阿维菌素 (abamectin)、阿维菌素 (avermectin)、埃玛菌素 (emamectin)、依维菌素 (ivermectin)、弥拜菌素 (milbemectin)、美倍霉素 (milbemycin)、环虫酰肼 (chromafenozide)、氯虫酰肼 (halofenozide)、甲氧虫酰肼 (methoxyfenozide)、虫酰肼 (tebufenozide)、伏虫脒 (diflubenzuron)、氟虫脒 (flufenoxuron)、氟铃脒 (hexaflumuron)、15 虱螨脒 (lufenuron)、伏虫隆 (teflubenzuron)、联苯肼酯 (bifenazate) 或噻嗪酮 (buprofezin), 优选为拟除虫菊酯类活性物, 例如可以是高效氟氯氰菊酯 (beta-cyfluthrin)、醚菊酯 (ethofenprox)、联苯菊酯 (bifenthrin)、氯氰菊酯 (cis-cypermethrin)、氯菊酯 (clocythrins)、氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)、苯腈菊酯 (cyphenothrin)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、吡氯氰菊酯 (fenpyrithrin)、氰戊菊酯 20 (fenvalerate)、氟氯苯菊酯 (flumethrin)、功夫菊酯 (lambda-cyhalothrin) 或七氟菊酯 (tefluthrin)。

[0038] 作为本发明优选的技术方案, 所述油悬浮剂各组分的重量百分比为:

A 组分为 1~30%, 例如可以是 1%、2%、5%、5.8%、6%、8.4%、9.5%、13.1%、15%、17%、19.6%、21.3%、25%、27.8%、29%或 30%, 优选为 5~25%。

25 B 组分为 1~15%, 例如可以是 1%、2%、4.5%、6%、8.3%、9%、10%、11.6%、

13%、13.8%、14.3%或15%，优选为2~10%。

C 组分为1~15%，例如可以是1%、2%、3%、4.5%、6%、7%、8%、8.3%、10%、11.6%、13%、13.8%、14.3%或15%，优选为2~8%。

D 组分为30~80%，例如可以是30%、32%、35%、37%、40%、44%、45%50%、53%、55%、57%、65%、70%、72%、75%、76%或80%，优选为40~70%。

E 组分为0~20%，例如可以是0%、1%、2%、5%、7%、8.8%、10%、11.2%、13%、14%、15%、16.2%、17.4%、18.5%、19%、19.6%或20%，优选为1~15%。

F 组分为0~30%，例如可以是0%、1%、2%、5%、7%、8.6%、10.4%、12%、14%、15%、16.4%、17.9%、19%、20%、21%、23.1%、25%、28%或30%，优选为5~25%。

10 [0039] 本发明提供的油悬浮剂通过使用特殊的增效剂以及上述特定用量的各组分，使呋虫胺活性物杀虫效果更加优化，有效的提高了呋虫胺油悬浮剂的生物活性，低的呋虫胺活性物用量即能达到较好的防效，减少了对环境的压力。

[0040] 第二方面，本发明提供一种如第一方面所述的呋虫胺油悬浮剂的制备方法，所述制备方法为：将A 组分、B 组分、C 组分和D 组分，以及任选的E 组分和F 组分
15 搅拌混合得到混合料，再将所述混合料研磨得到油悬浮剂。

[0041] 本发明提供的制备方法成分彼此以任意顺序混合，达到了制备过程简便，减少加工成本的效果。

[0042] 作为本发明优选的技术方案，所述研磨的温度为10~60℃，例如可以是10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃或60℃，优选为15~45℃。

20 [0043] 本发明提供的制备方法所述研磨的温度条件温和，减少了生产过程的能源消耗，降低了生产成本。

[0044] 优选地，所述研磨为研磨至所述油悬浮剂的颗粒平均尺寸小于8μm，例如可以是0.4μm、0.8μm、1μm、2μm、3μm、3.4μm、5μm、6μm、7μm、7.8μm 或8μm，优选为1~3μm。

[0045] 本发明提供的制备方法通过将所述油悬浮剂研磨至颗粒平均尺寸小于 8 μ m,

[0046] 使所述油悬浮剂在常温贮存和/或热贮条件下,体系均匀,流动性好,可长时间保持稳定,便于储存和使用。

5 [0047] 第三方面,本发明提供一种喷雾液,所述喷雾液包含如第一方面所述的呋虫胺油悬浮剂。

[0048] 本发明提供的油悬浮通过用水稀释,可转化为均一的喷雾液,所述喷雾液可通过常规的方法施用,例如可以通过喷雾、注射、点滴或倾倒进行施用。

[0049] 本发明所述的油悬浮剂,当用水稀释其浓缩液时,既没有明显的乳状液分层,也没有破坏性的絮凝作用,具有非常稳定且良好的理化性质。

10 [0050] 第四方面,本发明提供一种如第一方面所述的呋虫胺油悬浮剂用于植物和/或植物生长环境的用途。

[0051] 本发明所述油悬浮剂施用于植物时,能够被植物及时吸收,增强植物施用部位对于油悬浮剂的渗透,提高施用效率,增强呋虫胺活性物的生物利用度,降低其用量,缓解环境的压力。

15 [0052] 第五方面,本发明提供一种如第一方面所述的呋虫胺油悬浮剂用于防治昆虫的用途。

[0053] 本发明所述油悬浮剂不仅稳定性好,而且能够显著提高其药剂活性成分呋虫胺的活性,提高油悬浮剂对于昆虫的防治效果。

20 [0054] 优选地,所述防治的昆虫为鳞翅目害虫、双翅目害虫、半翅目害虫或同翅目害虫中的任意一种或至少两种的组合。

[0055] 其中,鳞翅目害虫可以是埃及钻夜蛾(*Earias insulana*)、菜粉蝶(*Pieris rapae* Linnaeus)、苍螟(*Herpetogramma licarsialis* Walker)、草地贪夜蛾(*Spodoptera frugiperda*)、草地粘虫(*Spodoptera frugiperda*)、尺蠖(*Rachiplusia nu*)、大豆夜蛾(*Pseudoplusia includens*)、稻蛀茎夜蛾(*Sesamia inferens*)、稻纵卷叶螟(*Cnaphalocrocis medinalis* Guenee)、豆豇野螟

(*Maruca testulalis*)、二化螟(*Cirphisunipuncta*)、番茄斑潜蝇(*Tuta absoluta*)、粉斑夜蛾(*Trichoplusia ni*)、粉茎螟(*Sesamianonagrioides*)、粉纹夜蛾(*Trichoplusia ni*)、梨豆夜蛾(*Anticarsia gemmatilis*)、梨小食心虫(*Grapholitha molesta*)、马铃薯块茎蛾(*Phthorimaea operculella*)、麦蛾(*Sitotroga cerealella*)、棉斑实蛾(*Earias vittella* Fabricius)、棉褐带卷蛾(*Adoxophyes orana*)、棉红铃虫(*Pectinophora gossypiella* Saunders)、棉铃虫(*Heliothis armigera*)、棉叶波纹夜蛾(*Alabama argillacea*)、模毒蛾(*Lymantria monacha*)、苹果小卷蛾(*Cydia pomonella*)、苹褐卷蛾(*Pandemis heparana*)、葡萄小卷叶蛾(*Lobesia botrana*)、葡萄长须卷蛾(*Sparganothis pilleriana*)、葡萄小食心虫(*Endopiza viteana* Clemens)、三化螟(*Scirpophaga incertulas*)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua* Hübner)、斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)、烟草粉斑螟(*Ephestia elutella*)、烟芽夜蛾(*Heliothis virescens*)、夜小卷蛾(*Epinotia aporema*)、衣蛾(*Tineola bisselliella*)、印度谷斑蝶(*Plodia interpunctella*)或玉米螟(*Ostrinia nubilalis* Hübner);

双翅目害虫可以是埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)、菜潜蝇(*Liriomyza brassicae*)、赤尾麻蝇(*Sarcophaga haemorrhoidalis*)、刺舌蝇(*Glossina morsitans*)、葱蝇(*Phorbia antiqua*)、地中海实蝇(*Ceratitis capitata*)、甘蓝地种蝇(*Delia radicum*)、瓜蝇(*Dacus cucurbitae*)、马蝇(*Tabanus lineola*)、红头丽蝇(*Calliphora vicina*)、胡萝卜茎蝇(*Psila rosae*)、桔小实蝇(*Bactrocera dorsalis*)、狂怒库蠓(*Culicoides furens*)、刺扰伊蚊(*Aedes vexans*)、蓝橘绕实蝇(*Rhagoletis mendax*)、丽蝇(*Chrysomya* spp.)、鹿蝇(*Chrysops discalis*)、萝卜蝇(*Phorbia brassicae*)、麦红吸浆虫(*Sitona bipunctata*)、美国潜叶蝇(*Liriomyza trifolii*)、苹果实蝇(*Rhagoletis pomonella*)、潜蝇属(*Hippelates*)、桃实蝇(*Bactrocera zonata*)、天仙子泉蝇(*Pegomya hysocyami*)、甜菜泉蝇(*Pegomya betae*)、铜绿蝇(*Lucilia cuprina*)或致倦库蚊(*Culex quinquefasciatus*);

半翅目和同翅目害虫可以是白背飞虱(*Sogatella furcifera* Horvath)、白粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、吹绵蚧(*Icerya purchasi* Maskell)、吹棉蚧(*Icerya purchasi*)、大豆蚜(*Aphis glycines*)、稻飞虱(*Nilaparvata lugens*)、稻褐飞虱(*Nilaparvata lugens*)、甘蓝蚜(*Brevicoryne brassicae*)、甘薯粉虱(*Bemisia tabaci*)、柑桔木虱(*Diaphorina citri*)、黑尾叶蝉(*Nephotettix nigropictus*)、红蜡蚧(*Ceroplastes rubens*)、红圆蚧(*Aonidiella aurantii*)、灰飞虱

(*Laodelphax striatellus*)、豇豆蚜(*Aphis craccivora* Koch)、麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)、苹果蚜(*Aphis pomi*)、苹木虱(*Psylla mali*)、桃短尾蚜(*Brachycaudus persicae*)、桃蚜(*Myzus persicae* Sulzer)、豌豆蚜(*Acyrtosiphon pisum* Harris)、温室白粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、烟粉虱(*Bemisia tabaci* Gennadius)、叶蝉(*Empoasca* spp.)、玉米花翅飞虱(*Peregrinus maidis*)、玉米蜡蝉(*Peregrinus maidis* Ashmead)、玉米蚜(*Rhopalosiphum maidis*)或纵条稻飞虱(*Sogatodes orizicola* Muir)；

其中典型但非限制性的组合为：玉米蜡蝉(*Peregrinus maidis* Ashmead)和吹绵蚧(*Icerya purchasi* Maskell)的组合，苹果实蝇(*Rhagoletis pomonella*)和夜小卷蛾(*Epinotia aporema*)的组合，葡萄长须卷蛾(*Sparganothis pilleriana*)和梨小食心虫(*Grapholita molesta*)的组合，稻蛀茎夜蛾(*Sesamia inferens*)和菜粉蝶(*Pieris rapae* Linnaeus)的组合，纵条稻飞虱(*Sogatodes orizicola* Muir)和烟芽夜蛾(*Heliothis virescens*)的组合，菜潜蝇(*Liriomyza brassicae*)和马蝇(*Tabanus lineola*)的组合，萝卜蝇(*Phorbia brassicae*)和丽蝇(*Chrysomya* spp.)的组合，铜绿蝇(*Lucilia cuprina*)和烟芽夜蛾(*Heliothis virescens*)的组合。

[0056] 优选地，所述油悬浮剂适用于防治烟粉虱、褐飞虱、蚜虫、介壳虫、蓟马、稻纵卷叶螟、三化螟、红蜘蛛、斜纹夜蛾、菜青虫、小菜蛾、甜菜夜蛾、黄条跳甲或茶小绿叶蝉，优选为防治褐飞虱和/或斜纹夜蛾。

[0057] 与现有技术相比，本发明至少具有以下有益效果：

(1) 本发明所提供的油悬浮剂与现有的油悬浮剂相比，进一步提高了呋虫胺的杀虫活性，用药三天的防效提升至93%以上，使呋虫胺的杀虫能力得到进一步优化，减少了呋虫胺活性物的使用量，降低了对环境的影响；

(2) 本发明所提供的油悬浮剂使用的增效剂不影响油悬浮剂常规的理化性能，仍然表现出优异的稳定性，尤其适合用于含有呋虫胺活性物的制剂稳定性；

(3) 本发明所提供的油悬浮剂，当用水稀释所述油悬浮剂时，既无明显的乳状液分层，也无破坏性的絮凝作用，满足CAPIC标准要求，具备非常稳定和良好的理化性质；

(4) 本发明所提供的油悬浮剂，显著提高了呋虫胺的活性，可满足于昆虫防治的需要，还可施用于植物和/或植物生长环境，增强施用部位对油悬浮剂的渗透，提高了施用效率；

(5) 本发明所提供的油悬浮剂的制备方法简单，易于操作，有利于进行工业化大规模生产。

具体实施方式

[0058] 为便于理解本发明，本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

一、增效剂

[0059] 本发明所述油悬浮剂中 B 组分增效剂的通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物，以下为具体的增效剂：

增效剂 A：其中 R 为直链 C10 烷基，x 为 5，y 为 5，表达式为：
 $C_{10}H_{21}-O-(EO)_5-(PO)_5-OH$ ；

15 增效剂 B：其中 R 为直链 C12 烷基，x 为 10，y 为 5，表达式为：
 $C_{12}H_{25}-O-(EO)_{10}-(PO)_5-OH$ ；

增效剂 C：其中 R 为直链 C16 烷基，x 为 16，y 为 8，表达式为：
 $C_{16}H_{33}-O-(EO)_{16}-(PO)_8-OH$ ；

20 增效剂 D：其中 R 为直链 C12 烷基，x 为 4，y 为 16，表达式为：
 $C_{12}H_{25}-O-(EO)_4-(PO)_{16}-OH$ ；

增效剂 E：其中 R 为直链 C14 烷基，x 为 2，y 为 10，表达式为：
 $C_{14}H_{29}-O-(EO)_2-(PO)_{10}-OH$ 。

二、实施例

[0060] 实施例 1

[0061] 本实施例提供了一种呋虫胺 10%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	10%
	增效剂 A	10%
5	苯乙烯基酚聚氧乙烯醚	10%
	十二烷基苯磺酸钙	4%
	聚羧酸盐	2%
	硅油	1%
	凹凸棒土	2%
10	大豆油	补足 100%

[0062] 制备方法: 在室温搅拌下以任意顺序混合以上物质, 搅拌均匀得到悬浮液, 将所述悬浮液在 40℃ 下经砂磨机一级粗磨和二级细磨, 得到悬浮颗粒平均粒径大小为 2 μ m 的呋虫胺油悬浮剂。

[0063] 实施例 2

15 **[0064]** 本实施例提供了一种呋虫胺 5%OD 的油悬浮剂, 其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	5%
	增效剂 B	5%
	木质素磺酸盐	2%
	蓖麻油乙氧基物	8%
20	十二烷基苯磺酸钙	8%
	硅油	1%
	白炭黑	3%

油酸甲酯 补足 100%

[0065] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0066] 实施例 3

[0067] 本实施例提供了一种呋虫胺 30%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

5	呋虫胺	30%
	增效剂 C	15%
	萘磺酸盐甲醛缩聚物	5%
	丙烯酸共聚物	3%
	十二烷基苯磺酸钠	15%
10	硅油	1%
	硅藻土	2%
	Solvesso 200	补足 100%

[0068] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0069] 实施例 4

15 [0070] 本实施例提供了一种呋虫胺 10%和毒死蜱 5%OD 的呋虫胺油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	10%
	毒死蜱	5%
	增效剂 D	8%
20	木质素磺酸盐	3%
	三苯乙烯基苯基乙氧化物的硫酸盐	2%

	Tween 80	8%
	十二烷基苯磺酸钙	5%
	硅油	1%
	气相白炭黑	1.5%
5	Solvesso 150ND	25%
	环氧大豆油	补足 100%

[0071] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0072] 实施例 5

[0073] 本实施例提供了一种呋虫胺 8%和醚菊酯 8%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含
10 量如下所示：

	呋虫胺	8%
	醚菊酯	8%
	增效剂 E	6%
	萘磺酸盐甲醛缩聚物	2%
15	脂肪醇乙氧基醚	4%
	蓖麻油乙氧基化物	10%
	十二烷基苯磺酸钙	4%
	硅油	1%
	白炭黑	2%
20	Solvesso 200ND	30%
	玉米油	补足 100%

[0074] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0075] 实施例 6

[0076] 本实施例提供了一种呋虫胺 25%和功夫菊酯 5%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

5	呋虫胺	25%
	功夫菊酯	5%
	增效剂 B	12%
	萘磺酸盐甲醛缩聚物	3%
	琥珀酸磺酸盐	3%
10	蓖麻油乙氧基化物	10%
	Tween 20	5%
	硅油	1%
	凹凸棒土	2%
	混三甲苯	20%
15	棕榈酸乙酯	补足 100%

[0077] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0078] 实施例 7

[0079] 本实施例提供了一种呋虫胺 5%和联苯菊酯 25%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

20	呋虫胺	5%
	联苯菊酯	25%
	增效剂 A	8%

	木质素磺酸盐	3%
	聚羧酸盐	4%
	蓖麻油乙氧基化物	8%
	十二烷基苯磺酸钙	8%
5	硅油	1%
	白炭黑	2%
	环氧大豆油	补足 100%

[0080] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0081] 三、对比例

10 [0082] 对比例 1

[0083] 本对比例提供了一种呋虫胺 10%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	10%
	苯乙基酚聚氧乙烯醚	10%
	十二烷基苯磺酸钙	4%
15	聚羧酸盐	2%
	硅油	1%
	凹凸棒土	2%
	大豆油	补足 100%

[0084] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

20 [0085] 对比例 2

[0086] 本对比例提供了一种呋虫胺 5%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	5%
	木质素磺酸盐	2%
	蓖麻油乙氧基物	8%
	十二烷基苯磺酸钙	8%
5	硅油	1%
	白炭黑	3%
	油酸甲酯	补足 100%

[0087] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0088] 对比例 3

10 [0089] 本对比例提供了一种呋虫胺 30%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	30%
	萘磺酸盐甲醛缩聚物	5%
	丙烯酸共聚物	3%
	十二烷基苯磺酸钠	15%
15	硅油	1%
	硅藻土	2%
	Solvesso 200	补足 100%

[0090] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0091] 对比例 4

20 [0092] 本对比例提供了一种呋虫胺 10%和毒死蜱 5%OD 的油悬浮剂,其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	10%
	毒死蜱	5%
	木质素磺酸盐	3%
	三苯乙基苯基乙氧基化物的硫酸盐	2%
5	Tween 80	8%
	十二烷基苯磺酸钙	5%
	硅油	1%
	气相白炭黑	1.5%
	Solvesso 150ND	25%
10	环氧大豆油	补足 100%

[0093] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0094] 对比例 5

[0095] 本对比例提供了一种呋虫胺 8%和醚菊酯 8%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

15	呋虫胺	8%
	醚菊酯	8%
	萘磺酸盐甲醛缩聚物	2%
	脂肪醇乙氧基醚	4%
	蓖麻油乙氧基化物	10%
20	十二烷基苯磺酸钙	4%
	硅油	1%

白炭黑	2%
Solvesso 200ND	30%
玉米油	补足 100%

[0096] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

5 [0097] 对比例 6

[0098] 本对比例提供了一种呋虫胺 25%和功夫菊酯 5%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

	呋虫胺	25%
	功夫菊酯	5%
10	萘磺酸盐甲醛缩聚物	3%
	琥珀酸磺酸盐	3%
	蓖麻油乙氧基化物	10%
	Tween 20	5%
	硅油	1%
15	凹凸棒土	2%
	混三甲苯	20%
	棕榈酸乙酯	补足 100%

[0099] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0100] 对比例 7

20 [0101] 本对比例提供了一种呋虫胺 5%和联苯菊酯 25%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

呋虫胺	5%
-----	----

	联苯菊酯	25%
	木质素磺酸盐	3%
	聚羧酸盐	4%
	蓖麻油乙氧基化物	8%
5	十二烷基苯磺酸钙	8%
	硅油	1%
	白炭黑	2%
	环氧大豆油	补足 100%

[0102] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

10 **[0103]** 对比例 8

[0104] 本对比例利用现有技术配方 (CN106359440A 实施例 1) 提供了一种呋虫胺油 20%OD 的悬浮剂, 其组分的质量含量如下所示:

	呋虫胺	20%
	辛基酚聚氧乙烯醚	4%
15	十二烷基苯磺酸钙	4%
	苯乙烯苯丙基酚聚氧乙烯醚	6%
	有机硅膨润土	0.8%
	白炭黑	0.8%
	柠檬酸	0.1%
20	双氢化牛脂基领苯二甲酰胺	0.1%
	亚磷酸三 (2,4-二叔丁基苯) 酯	0.1%

2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮	0.1%
HT-508 有机硅	0.1%
大豆油	18%
油酸甲酯	补足 100%

- 5 [0105] 制备方法：在大豆油和油酸甲酯中加入辛基酚聚氧乙烯醚、十二烷基苯磺酸钙和苯乙基苯丙基酚聚氧乙烯醚，混合、分散均匀，高速剪切搅拌下加入呋虫胺原药，加入有机膨润土和白炭黑和 HT-508 有机硅，混合，研磨至粒径为 2 μ m 左右，加入柠檬酸、双氢化牛脂基邻苯二甲酰胺、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮，制得呋虫胺可分散油悬浮剂。

10 [0106] 对比例 9

[0107] 本对比例利用现有技术配方（CN109169646A 实施例 3）提供了一种呋虫胺 10%OD 的油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

	呋虫胺	10%
	蒸馏水	8%
15	苯乙烯基酚聚氧乙烯醚	10%
	烷基苯磺酸盐	4%
	聚羧酸盐	2%
	凹凸棒土	2%
	大豆油	补足 100%

20 [0108] 制备方法：

(1) 将呋虫胺和溶剂混合，在 500rpm 搅拌下加热至 58℃，使得呋虫胺完全溶解于蒸馏水中；加入苯乙烯基酚聚氧乙烯醚和聚羧酸盐继续搅拌，得到呋虫胺水剂；

(2) 将烷基苯磺酸盐、凹凸棒土和大豆油混合，在 700rpm 下机械搅拌至均匀，得到混合油剂；

(3) 在 10000rpm 下高速搅拌，将步骤 (1) 的呋虫胺水剂按 50m/min 的线速度滴加入步骤 (2) 的混合油剂中，得到含 10%呋虫胺可分散油悬浮剂。

5 [0109] 对比例 10

[0110] 本对比例采用现有技术中的“增效剂 I”(CN101784184B 实施例 1 商品名:Newco 12308LY)，提供了一种呋虫胺油悬浮剂，其组分的质量含量如下所示：

	呋虫胺	10%
	Newco 12308LY	10%
10	苯乙烯基酚聚氧乙烯醚	10%
	十二烷基苯磺酸钙	4%
	聚羧酸盐	2%
	硅油	1%
	凹凸棒土	2%
15	大豆油	补足 100%

[0111] 其制备方法参照实施例 1 中油悬浮剂的制备方法。

[0112] 四、理化性能测试

[0113] 将上述实施例 1-7 的样品进行分散稳定性测试，将 5ml 样品分别加入到装有标准水的 250ml 的量筒中稀释，用标准水补足到 250ml 刻度线，摇匀后静置在 30℃ 恒温水浴槽中，0.5 小时、24 小时、24.5 小时分别观察稀释液（参考 CIPACMT180 方法）。分散稳定性测试结果如表 1 所示。

表 1

样品	分散稳定性		
	0.5 小时	24 小时	24.5 小时
实施例 1	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 2	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 3	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 4	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 5	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 6	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml
实施例 7	无油脂、无沉淀物	再分散后无油脂，无沉淀物	油脂小于 0.5ml

[0114] 从表 1 可以看出，本发明的实施例 1~7 提供的呋虫胺油悬浮剂兑水稀释后，无乳状液分层现象，也无破坏性的絮凝作用，分别在 0.5 小时、24 小时和 24.5 小时的测试效果显示，其分散稳定性好，满足 CAPIC 标准要求，具备非常稳定和良

5 性质。

[0115] 五、生物活性测试

[0116] 将上述实施例 1~7 和对比例 1~10 的样品分别用水稀释得到含呋虫胺 10mg/l (10ppm) 的水溶液备用。

[0117] 供试生物：

10 [0118] 褐飞虱 3 龄若虫。成虫于 2017 年采自农科院试验田，在室内用感虫水稻品种饲养 1 年。

[0119] 试验方法：

[0120] 采用稻茎浸渍法。将约 10cm 长的连根稻茎（带部分根）分别在药液中浸 30s，

取出后晾至稻茎上无明水，放入带水的开口杯中，上部以封口膜封口。以清水浸渍作为对照。挑取 3 龄褐飞虱若虫放入开口杯中，每杯 7~14 头。试验温度为 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ 、光照 L:D=16:8h。24h、72h 分别检查活虫数。每个样品设 3 次重复，取平均值。

[0121] 药效计算方法：

$$\text{虫口减退率} = \frac{\text{施药前虫口数} - \text{施药后虫口数}}{\text{施药前虫口数}} \times 100\%$$

5

$$\text{防治效果} = \frac{\text{药剂处理区虫口减退率} - \text{空白对照区虫口数减退率}}{100 - \text{空白对照区虫口减退率}} \times 100\%$$

[0122] 对褐飞虱若虫的防治效果如表 2 所示。

表 2

样品	呋虫胺浓度 (mg/L)	药前	药后 1 天			药后 3 天		
		平均虫数	平均虫数	减退率%	防效%	平均虫数	减退率%	防效%
清水对照	0	10.00	9.33	6.70	-	9.00	10.00	-
实施例 1	10	11.33	4.33	61.78	59.04	0.67	94.09	93.43
实施例 2	10	10.67	4.67	56.23	53.09	0.67	93.72	93.02
实施例 3	10	12.00	4.67	61.08	58.29	0.67	94.42	93.80
实施例 4	10	11.67	3.67	68.55	66.29	0.33	97.17	96.86
实施例 5	10	9.33	3.00	67.85	65.54	0.33	96.46	96.07
实施例 6	10	10.33	3.33	67.76	65.45	0.33	96.81	96.45
实施例 7	10	12.00	4.00	66.67	64.27	0.33	97.25	96.94
对比例 1	10	11.33	7.33	35.30	30.66	4.00	64.70	60.77
对比例 2	10	11.67	7.67	34.28	29.56	4.00	65.72	61.92
对比例 3	10	11.00	7.33	33.36	28.58	3.67	66.64	62.93
对比例 4	10	10.00	5.67	43.30	39.23	2.67	73.30	70.33
对比例 5	10	11.67	6.67	42.84	38.74	3.00	74.29	71.44
对比例 6	10	9.33	5.33	42.87	38.77	2.33	75.03	72.25
对比例 7	10	8.67	5.00	42.33	38.19	2.33	73.13	70.14
对比例 8	10	12.33	8.33	32.44	27.59	4.36	64.64	60.71
对比例 9	10	13.00	8.67	33.31	28.52	4.67	64.08	60.09
对比例 10	10	11.33	5.73	49.43	45.79	2.00	82.35	80.39

[0123] 从表 2 可以看出, 综合实施例 1~7 和对比例 1~9 可知, 本发明实施例提供的呋虫胺油悬浮剂中含有通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物作为增效剂, 提升了呋虫胺油悬浮剂的活性, 增强了杀虫效果, 对水稻褐飞虱若虫有优异的防治效果, 其中, 给药 1 天后其对褐飞虱的防治效果可达 53% 以上, 而给药 3 天后的防治效果更可达到 93% 以上; 而对比例 1~9 中不含增效剂, 给药 1 天时对褐飞虱的防治效果最高仅为 38.77%, 给药三天后防治效果最高也仅为 72.25%, 对褐飞虱的防治效果欠佳。

[0124] 从表 2 可以看出, 综合实施例 1 和对比例 10 可知, 尽管对比例 10 中含有增效剂, 但其给药 1 天时对褐飞虱的防治效果仅为 49.43%, 给药三天后防治效果也仅为 80.39%, 而实施例 1 中给药 1 天和 3 天后防治效果分别为 59.09% 和 93.43%, 表明实施例 1 采用通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物作为增效剂, 较对比例 10 中采用的 Newco 12308LY 增效剂, 可使呋虫胺活性的增强效果更佳, 显著提升了呋虫胺的生物活性, 增强了杀虫效果。

[0125] 综上所述, 本发明通过在呋虫胺油悬浮剂中添加通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物作为增效剂, 显著提升了呋虫胺的活性, 增强了杀虫防效, 用药三天的防效可达 93% 以上, 可减少农药活性物的使用量, 缓解环境压力, 且所述呋虫胺油悬浮剂制备工艺简单, 易规模化生产, 降低了生产成本, 具有较大的经济价值。

[0126] 申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的含呋虫胺的油悬浮剂及其制备方法和用途, 但本发明并不局限于上述实施例, 即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

权利要求

1、一种呋虫胺油悬浮剂，其特征在于，所述油悬浮剂包括如下组分：

A 组分：室温下为固体的呋虫胺活性物；

5 B 组分：至少一种通式为 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 的脂肪醇乙氧基化丙氧基化物的增效剂，其中 R 为 C8~C20 的烷基，EO 为亚乙基氧基，PO 为亚丙基氧基，x 为 1~20 的整数，y 为 1~20 的整数；

C 组分：非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂；

D 组分：植物油、植物油酯化物或芳烃溶剂中的任意一种或至少两种的组合。

10 2、根据权利要求 1 所述的油悬浮剂，其特征在于，所述 B 组分的通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中的 R 为 C8~C14 的烷基；

优选地，所述通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中的 x 为 2~16 的整数；

优选地，所述通式 $R-O-(EO)_x-(PO)_y-OH$ 中的 y 为 2~16 的整数。

15 3、根据权利要求 1 或 2 所述的油悬浮剂，其特征在于，所述油悬浮剂还包含 E 组分：添加剂；

优选地，所述添加剂为乳化剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂或惰性填充剂中的任意一种或至少两种的组合；

优选地，所述油悬浮剂还包含 F 组分：其他农药活性物；

优选地，所述其他农药活性物为杀昆虫剂，优选为拟除虫菊酯类杀虫剂。

20 4、根据权利要求 1~3 任一项所述的油悬浮剂，其特征在于，所述油悬浮剂包含如下重量百分比的各组分：A 组分：1~30%；B 组分：1~15%；C 组分：1~15%；D 组分：30~80%；E 组分：0~20%；F 组分：0~30%。

5、根据权利要求 4 所述的油悬浮剂，其特征在于，所述 A 组分的重量百分比为

5~25%;

优选地, 所述 B 组分的重量百分比为 2~10%;

优选地, 所述 C 组分的重量百分比为 2~8%;

优选地, 所述 D 组分的重量百分比为 40~70%;

5 优选地, 所述 E 组分的重量百分比为 1~15%;

优选地, 所述 F 组分的重量百分比为 5~25%。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的呋虫胺油悬浮剂的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法为: 将 A 组分、B 组分、C 组分和 D 组分, 以及任选的 E 组分和 F 组分搅拌混合得到混合料, 再将所述混合料研磨得到油悬浮剂。

10 7、根据权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述研磨的温度为 10~60° C, 优选为 15~45°C;

优选地, 所述研磨为研磨至所述油悬浮剂的颗粒平均尺寸小于 8 μ m, 优选为 1~3 μ m。

8、一种喷雾液, 其特征在于, 所述喷雾液包含如权利要求 1~5 任一项所述的呋虫胺油悬浮剂。
15

9、根据权利要求 1~5 任一项所述的呋虫胺油悬浮剂用于植物和/或植物生长环境的用途。

10、根据权利要求 1~5 任一项所述的呋虫胺油悬浮剂用于防治昆虫的用途; 优选地, 所述防治的昆虫为鳞翅目害虫、双翅目害虫、半翅目害虫或同翅目害虫中的任意一种或
20 至少两种的组合, 优选为半翅目害虫, 进一步优选为褐飞虱。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/112944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 51/00(2006.01)i; A01N 47/40(2006.01)i; A01N 25/30(2006.01)i; A01P 7/00(2006.01)i; C07C 43/11(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; C07C

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, EPODOC, CNPAT, CAPLUS(STN), REGISTRY(STN), CNKI, 万方, 百度: 龙灯化学, 呋虫胺, 烟碱, 悬浮剂, 非离子表面活性剂, 阴离子表面活性剂, 乙氧基, 丙氧基, 聚醚, dinotefuran, oil-based, suspension concentrate, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101287373 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 15 October 2008 (2008-10-15) description, page 4 lines 1-5, page 5 lines 2-5, page 5 last paragraph - page 6 line 6, description, page 10 paragraph 1, page 16 paragraph 3, page 20 paragraphs 2-5, page 22 paragraph 2, embodiments 1-4	1-10
X	CN 101321464 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 10 December 2008 (2008-12-10) description, page 2 paragraph 4 - page 3 paragraph paragraph 3, page 4 last paragraph, page 5 last 1- page 9 from the bottom paragraph 3, page 3 paragraph 3, embodiments 1-10	1-10
A	CN 101534640 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 16 September 2009 (2009-09-16) embodiments 1-7	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

12 November 2020

Date of mailing of the international search report

01 December 2020

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/CN2020/112944

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	101287373	A	15 October 2008	ZA	200802026	A	28 October 2009
				ZA	200802026	B	28 October 2009
				EP	1926380	B1	02 June 2010
				TW	200803723	A	16 January 2008
				AT	469552	T	15 June 2010
				WO	2007028517	A3	03 April 2008
				AU	2006289419	A1	15 March 2007
				WO	2007028517	A2	15 March 2007
				MX	2008003196	A	19 March 2008
				US	2009163554	A1	25 June 2009
				JP	2009507053	A	19 February 2009
				EP	1926380	A2	04 June 2008
				KR	20080042907	A	15 May 2008
				BR	PI0615759	A2	24 May 2011
				ES	2345219	T3	17 September 2010
				DE	502006007118	D1	15 July 2010
				PT	1926380	E	29 July 2010
				DE	102005042880	A1	22 March 2007
CN	101321464	A	10 December 2008	AU	2006301652	A1	19 April 2007
				PE	20070733	A1	27 September 2007
				EA	013647	B1	30 June 2010
				MA	29853	B1	03 October 2008
				BR	PI0617292	A2	19 July 2011
				TW	200803743	A	16 January 2008
				KR	20080061389	A	02 July 2008
				AU	2006301652	B2	08 December 2011
				CA	2625367	A1	19 April 2007
				GT	200600456	A	28 May 2007
				EA	200801020	A1	30 October 2008
				AR	056108	A1	19 September 2007
				MX	2008004736	A	02 May 2008
				EP	1937074	A1	02 July 2008
				ES	2535137	T3	05 May 2015
				MY	145091	A	30 December 2011
				KR	101368783	B1	05 March 2014
				CA	2625367	C	29 April 2014
				MX	284283	B	28 February 2011
				ZA	200803108	A	30 September 2009
				JP	2009511514	A	19 March 2009
				WO	2007042152	A1	19 April 2007
				US	2008312290	A1	18 December 2008
				ZA	200803108	B	30 September 2009
				DE	102005048539	A1	12 April 2007
				EP	1937074	B1	21 January 2015
CN	101534640	A	16 September 2009	JP	2010503626	A	04 February 2010
				PT	2068625	E	27 July 2011
				BR	PI0716832	A2	29 October 2013
				CL	2007002681	A1	14 March 2008
				ZA	200901691	B	26 May 2010
				ES	2365556	T3	06 October 2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/112944

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
	AU	2007297016 B2	30 May 2013
	MA	30789 B1	01 October 2009
	WO	2008031512 A1	20 March 2008
	ZA	200901691 A	26 May 2010
	IL	197508 D0	24 December 2009
	SI	EP2068625 T1	30 September 2011
	TW	200829158 A	16 July 2008
	EP	2068625 B1	18 May 2011
	DK	2068625 T3	05 September 2011
	DE	102006043444 A1	27 March 2008
	MX	2009002641 A	26 March 2009
	AU	2007297016 A1	20 March 2008
	KR	20090060341 A	11 June 2009
	AR	062842 A1	10 December 2008
	CN	101534640 B	10 December 2014
	PL	2068625 T3	31 October 2011
	KR	101410717 B1	03 July 2014
	SI	2068625 T1	30 September 2011
	CO	6150085 A2	20 April 2010
	EP	2068625 A1	17 June 2009
	AT	509525 T	15 June 2011
	JP	5237952 B2	17 July 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/112944

A. 主题的分类 A01N 51/00(2006.01)i; A01N 47/40(2006.01)i; A01N 25/30(2006.01)i; A01P 7/00(2006.01)i; C07C 43/11(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; C07C 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, EPDOC, CNPAT, CAPLUS(STN), REGISTRY(STN), CNKI, 万方, 百度:龙灯化学, 呋虫胺, 烟碱, 悬浮剂, 非离子表面活性剂, 阴离子表面活性剂, 乙氧基, 丙氧基, 聚醚, dinotefuran, oil-based, suspension concentrate, surfactant														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101287373 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 10月 15日 (2008 - 10 - 15) 说明书第4页第1-5行, 第5页第2-5行, 第5页最后一段-第6页第6行, 说明书第10页第1段, 第16页第3段, 第20页第2-5段, 第22页第2段, 实施例1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101321464 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第4段-第3页第3段, 第4页最后一段, 第5页最后1段-第9页倒数第3段, 第3页第3段, 实施例1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101534640 A (拜耳农作物科学股份公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 实施例1-7</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101287373 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 10月 15日 (2008 - 10 - 15) 说明书第4页第1-5行, 第5页第2-5行, 第5页最后一段-第6页第6行, 说明书第10页第1段, 第16页第3段, 第20页第2-5段, 第22页第2段, 实施例1-4	1-10	X	CN 101321464 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第4段-第3页第3段, 第4页最后一段, 第5页最后1段-第9页倒数第3段, 第3页第3段, 实施例1-10	1-10	A	CN 101534640 A (拜耳农作物科学股份公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 实施例1-7	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 101287373 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 10月 15日 (2008 - 10 - 15) 说明书第4页第1-5行, 第5页第2-5行, 第5页最后一段-第6页第6行, 说明书第10页第1段, 第16页第3段, 第20页第2-5段, 第22页第2段, 实施例1-4	1-10												
X	CN 101321464 A (拜耳农作物科学股份公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第4段-第3页第3段, 第4页最后一段, 第5页最后1段-第9页倒数第3段, 第3页第3段, 实施例1-10	1-10												
A	CN 101534640 A (拜耳农作物科学股份公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 实施例1-7	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 2020年 11月 12日		国际检索报告邮寄日期 2020年 12月 1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 王超 电话号码 86-(10)-53962337												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/112944

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	101287373	A	2008年 10月 15日	ZA	200802026	A 2009年 10月 28日
				ZA	200802026	B 2009年 10月 28日
				EP	1926380	B1 2010年 6月 2日
				TW	200803723	A 2008年 1月 16日
				AT	469552	T 2010年 6月 15日
				WO	2007028517	A3 2008年 4月 3日
				AU	2006289419	A1 2007年 3月 15日
				WO	2007028517	A2 2007年 3月 15日
				MX	2008003196	A 2008年 3月 19日
				US	2009163554	A1 2009年 6月 25日
				JP	2009507053	A 2009年 2月 19日
				EP	1926380	A2 2008年 6月 4日
				KR	20080042907	A 2008年 5月 15日
				BR	PI0615759	A2 2011年 5月 24日
				ES	2345219	T3 2010年 9月 17日
				DE	502006007118	D1 2010年 7月 15日
				PT	1926380	E 2010年 7月 29日
				DE	102005042880	A1 2007年 3月 22日
CN	101321464	A	2008年 12月 10日	AU	2006301652	A1 2007年 4月 19日
				PE	20070733	A1 2007年 9月 27日
				EA	013647	B1 2010年 6月 30日
				MA	29853	B1 2008年 10月 3日
				BR	PI0617292	A2 2011年 7月 19日
				TW	200803743	A 2008年 1月 16日
				KR	20080061389	A 2008年 7月 2日
				AU	2006301652	B2 2011年 12月 8日
				CA	2625367	A1 2007年 4月 19日
				GT	200600456	A 2007年 5月 28日
				EA	200801020	A1 2008年 10月 30日
				AR	056108	A1 2007年 9月 19日
				MX	2008004736	A 2008年 5月 2日
				EP	1937074	A1 2008年 7月 2日
				ES	2535137	T3 2015年 5月 5日
				MY	145091	A 2011年 12月 30日
				KR	101368783	B1 2014年 3月 5日
				CA	2625367	C 2014年 4月 29日
				MX	284283	B 2011年 2月 28日
				ZA	200803108	A 2009年 9月 30日
				JP	2009511514	A 2009年 3月 19日
				WO	2007042152	A1 2007年 4月 19日
				US	2008312290	A1 2008年 12月 18日
				ZA	200803108	B 2009年 9月 30日
				DE	102005048539	A1 2007年 4月 12日
				EP	1937074	B1 2015年 1月 21日
CN	101534640	A	2009年 9月 16日	JP	2010503626	A 2010年 2月 4日
				PT	2068625	E 2011年 7月 27日
				BR	PI0716832	A2 2013年 10月 29日
				CL	2007002681	A1 2008年 3月 14日
				ZA	200901691	B 2010年 5月 26日
				ES	2365556	T3 2011年 10月 6日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/112944

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)
		AU 2007297016 B2	2013年 5月 30日
		MA 30789 B1	2009年 10月 1日
		WO 2008031512 A1	2008年 3月 20日
		ZA 200901691 A	2010年 5月 26日
		IL 197508 D0	2009年 12月 24日
		SI EP2068625 T1	2011年 9月 30日
		TW 200829158 A	2008年 7月 16日
		EP 2068625 B1	2011年 5月 18日
		DK 2068625 T3	2011年 9月 5日
		DE 102006043444 A1	2008年 3月 27日
		MX 2009002641 A	2009年 3月 26日
		AU 2007297016 A1	2008年 3月 20日
		KR 20090060341 A	2009年 6月 11日
		AR 062842 A1	2008年 12月 10日
		CN 101534640 B	2014年 12月 10日
		PL 2068625 T3	2011年 10月 31日
		KR 101410717 B1	2014年 7月 3日
		SI 2068625 T1	2011年 9月 30日
		CO 6150085 A2	2010年 4月 20日
		EP 2068625 A1	2009年 6月 17日
		AT 509525 T	2011年 6月 15日
		JP 5237952 B2	2013年 7月 17日