

(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 9 月 21 日 (21.09.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/173248 A1**

(51) 国际专利分类号:

*A01N 25/30* (2006.01) *A01N 43/653* (2006.01)  
*A01N 35/04* (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/080612

(22) 国际申请日: 2022 年 3 月 14 日 (14.03.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区龙灯路88号, Jiangsu 215301 (CN)。 布里斯托詹姆斯·蒂莫西 (BRISTOW, James Timothy); 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)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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, JM, 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, SC, 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: FUNGICIDAL COMPOSITION COMPRISING TETRACONAZOLE AND METRAFENONE

(54) 发明名称: 一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物

(57) Abstract: The present application relates to a fungicidal composition comprising tetraconazole and metrafenone. The composition comprises the following components: (a) a liquid-state tetraconazole active substance at room temperature; (b) a solid-state metrafenone active substance at room temperature; (c) [2,4,6-tris(1-phenylethyl)phenyl]ether obtained by means of polymerizing ethylene oxide and propylene oxide; and (d) optionally a functional surfactant. The [2,4,6-tris(1-phenylethyl)phenyl]ether obtained by means of polymerizing ethylene oxide and propylene oxide effectively solves the problem of the storage compatibility of tetraconazole and metrafenone in two different forms, and in particular solves the problem of mutual aggregation and sedimentation between tetraconazole in the form of oil droplets and metrafenone in the form of particles during the dilution of the composition after storage, reducing the risk of clogging a sprayer. The fungicidal composition of the present application effectively solves the problem of the compatibility between the liquid-state tetraconazole active substance and the solid-state metrafenone, and the prepared product exhibits a good performance in storage stability.

(57) 摘要: 本申请涉及一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物, 所述组合物含有以下组分: (a) 室温下液体的四氟醚唑活性物; (b) 室温下固体的苯菌酮活性物; (c) 环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚; (d) 任选的功能性表面活性剂; 环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚有效解决了两种不同形态的四氟醚唑和苯菌酮贮存兼容性问题, 尤其是解决了贮存后组合物在稀释过程中油珠形态的四氟醚唑和颗粒形态的苯菌酮之间的相互聚集沉降问题, 减少了堵塞喷雾器的风险。本申请所述杀菌组合物, 有效解决了液体的四氟醚唑活性物和固体的苯菌酮的兼容性问题, 所制备产品在贮存稳定性中表现出较好的性能。

WO 2023/173248 A1

## 一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物

### 技术领域

本申请涉及农药制剂技术领域，尤其涉及一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物。

### 背景技术

四氟醚唑化学名称为2-(2,4-二氯苯基)-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙基 1,1,2,2-四氟乙基醚，纯品为黄色黏性液体，水中溶解度为 156.6 mg/L。属于第二代三唑类杀菌剂，分子结构中含氟，杀菌活性是第一代的 2-3 倍，杀菌谱广、高效、持效期长达 4-6 周，具有保护和治疗作用，并有很好的内吸传导性能。适宜作为谷类作物如小麦、大麦、燕麦、黑麦等，果实如香蕉、葡萄、梨、苹果等，蔬菜如瓜类，甜菜，观赏性植物等的杀菌剂。可以防治白粉菌属、柄锈菌属、喙孢属、核腔菌属和壳针孢属菌引起的病害如小麦白粉病、小麦散黑穗病、小麦锈病、小麦腥黑穗病、小麦颖枯病、大麦云纹病、大麦散黑穗病、大麦纹枯病、玉米丝黑穗病、高粱丝黑穗病、瓜果白粉病、香蕉叶斑病、苹果斑点落叶病、梨黑星病和葡萄白粉病等。既可茎叶处理，也可作种子处理使用。

苯菌酮化学名称为 3'-溴-2,3,4,6'-四甲氧基-2',6-二甲基二苯甲酮，纯品为白色结晶固体，水中溶解度为 0.492 mg/L。属于二苯酮类杀菌剂，主要用于防治谷类、黄瓜和葡萄等作物的白粉病和眼点病等病害，由于其独特的作用机制而备受关注。其通过干扰孢子萌发时的附着胞的发育与形成，抑制了白粉病的孢子萌发，可作用于真菌生命循环全过程；其次，通过干扰极性肌动蛋白组织的建立和形成，使病菌的菌丝体顶端细胞的形成受到干扰和抑制，从而阻碍了菌丝体的正常发育与生长，抑制和阻碍了白粉病菌的侵害，有效地控制白粉病的危害，具有明显的预防和治疗作用。

目前关于四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合也有专利报道，CN103053538A 公开了一种杀菌组合物，其含有四氟醚唑和苯菌酮的组合对白粉病有明显的增效作用，提高了防治效果；另外可以大幅减少田间用药量，有效减少环境污染和农药残留，降低生产和使用成本；以及克服和延缓病害抗药性的产生。说明书中虽然列举了配置苯菌酮和四氟醚唑悬浮剂、水分散粒径实例，但并未探讨和解

决四氟醚唑活性物和苯菌酮活性物贮存兼容性问题 and 贮存后组合物在稀释过程中的聚集沉降问题。CN102805083A 公开了苯菌酮和三唑类杀菌剂的组合物，同样未探讨和解决四氟醚唑活性物和苯菌酮活性物贮存兼容性问题 and 贮存后组合物在稀释过程中聚体沉降问题。

因此，如何提供一种稳定的四氟醚唑和苯菌酮贮存兼容的杀菌组合物，使其具有良好的贮存兼容性和稀释稳定性能，减少或避免稀释聚集沉降问题，已成为目前组合物亟待解决的技术难题。

## 发明内容

本申请提供了一种稳定的四氟醚唑和苯菌酮贮存兼容的杀菌组合物，该杀菌组合物在物理化学上是稳定的，其具有良好的贮存和稀释稳定性，尤其是减少或避免了贮存后组合物稀释聚集沉降的问题。

本申请提供了一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物，其含有以下组分：

- (a) 室温下液体的四氟醚唑活性物；
- (b) 室温下固体的苯菌酮活性物；
- (c) 环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，通式为： $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$  (I)，其中， $1 \leq m \leq 50$ ， $1 \leq n \leq 50$ ；
- (d) 任选的功能性表面活性剂；和
- (e) 稀释剂。

本申请提供的含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物中，通过添加式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚这类物质，有效地使液体的四氟醚唑活性物和固体的苯菌酮活性物组合在一起，提升了液体的四氟醚唑活性物和固体的苯菌酮活性物的贮存兼容性；尤其是提升了液体的四氟醚唑活性物和固体的苯菌酮活性物贮存后的兑水稀释兼容稳定性，减少了四氟醚唑油珠和苯菌酮颗粒之间的聚集沉降问题，最终得到了合格的喷雾液。

本申请中所述式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，其中  $1 \leq m \leq 50$ ， $1 \leq n \leq 50$ ；m 可以选自 1、2、5、8、10、12、15、17、19、20、21、24、26、30、35、38、42、44、45、46、48、49 或 50；n 可以选自 1、2、5、8、10、12、15、17、19、20、21、24、26、30、35、38、42、44、45、46、48、49 或 50；m 和 n 是相互独立的整数，可以相同或不同，优选相同。这

些环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚可以为市售品，例如可适宜使用 SOPROPHOR 796/P (Solvay USA Inc.)、STEP-FLOW 1500 (Stegan Company) 等。

就本申请中使用的式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，通常为  $1 \leq m \leq 50$ ， $1 \leq n \leq 50$ ，优选  $2 \leq m \leq 30$ ， $2 \leq n \leq 30$ ，更优选  $5 \leq m \leq 25$ ， $5 \leq n \leq 25$ 。当  $m=0$  或  $n=0$  时，由于通式结构变化而存在功能性能的变化风险，另一方面，当  $m > 50$  或  $n > 50$  时，存在难以加工塑性的风险。

出人意料的发现，本申请中通过加入式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚这类物质，有效地解决了含有四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物贮存兼容性问题，尤其是在组合物贮存后兑水稀释过程中的聚集沉降的问题。

所述稀释剂是指能稀释活性成分浓度的物质，可以是液体稀释剂和固体稀释剂。液体稀释剂通常为：脂肪烃例如环己烷或石蜡例如石油馏分，矿物及植物油，醇例如乙醇或乙二醇及其醚及酯，酮例如甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂例如二甲基癸酰胺和碳酸丙烯酯，或水。固体稀释剂通常为：例如铵盐及粉碎的天然矿物，例如高岭土、粘土、滑石粉、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱石或硅酸盐；以及粉碎的合成矿物例如高分散二氧化硅、氧化铝及硅酸盐；天然矿物的颗粒，如高岭土，粘土，滑石，白垩，石英，硅镁土，蒙脱土或硅藻土；和合成矿物颗粒，如高分散的硅酸，氧化铝和硅酸盐；粉碎并分级的天然岩石例如方解石、大理石、浮石、海泡石及白云石；以及无机合成的颗粒和有机粉末；和有机产物的颗粒，例如锯木、椰壳、玉米穗轴及烟草茎；以及无机盐，例如硫酸铵，硫酸钾；以及有机物，例如蔗糖、淀粉、乳糖、尿素、纤维素、聚乙烯醇、甲基吡咯烷酮。

本申请进一步包含一种或多种功能性表面活性剂。表面活性剂本身不具有生物活性，但能提升活性成分在制剂体系中的分散、润湿、乳化效果以及活性成分在植物表面的铺展、润湿、渗透、粘附等性能，具有活化活性分子一些功能性助剂化合物。这些表面活性剂包括阴离子、非离子、阳离子和两性表面活性剂，嵌段聚合物，聚电解质，以及它们的混合物。这类表面活性剂可以用作乳化剂、分散剂、润湿剂、消泡剂、pH 调节剂、抗冻剂、增稠剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂等。

合适的乳化剂选用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。

合适的分散剂选用脂肪醇乙氧基化物、脂肪醇烷氧基化物、EO/PO 嵌段共聚物、乙氧基化醇的磺酸，磺基琥珀酸盐，脂肪酸甲基牛磺酸盐，三苯乙烯基苯酚乙氧基化物和烷氧基化物，三仲丁基苯酚乙氧基化物，硫酸化甲酚-甲醛缩合物、萘和烷基萘的硫酸化缩合物，木素磺酸盐，乙氧基化脂肪醇、三苯乙烯基苯酚和三仲丁基苯酚的磷酸酯，以及乙氧基化脂肪醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和丙烯酸酯共聚物、三苯乙烯基苯酚和三仲丁基苯酚的醚磺酸盐和聚合物分散剂中的一种或多种。

合适的润湿剂优选阴离子润湿剂，例如阴离子润湿剂的碱金属、碱土金属或铵盐。合适的润湿剂为萘磺酸盐（例如亚甲基二萘磺酸二钠盐，萘磺酸钠-甲醛缩合物，萘磺酸铵-甲醛缩合物），烷基萘磺酸盐（例如烷基萘磺酸钠），苯磺酸盐，烷基苯磺酸盐（例如枯烯磺酸钠、枯烯磺酸钾、二甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钠），烷烃磺酸盐（例如十四碳烯磺酸钠）， $\alpha$ -烯烴磺酸盐（例如  $\alpha$ -烯烴磺酸钠），磺基琥珀酸盐（例如二辛基磺基琥珀酸钠），烷基磷酸盐（例如月桂基肉豆蔻基磷酸盐），烷基硫酸盐（例如月桂基硫酸钠、鲸蜡基硬脂基硫酸钠、鲸蜡基硫酸钠、肉豆蔻基硫酸钠、鲸蜡基硬脂基硫酸钠）中的一种或多种。

合适的消泡剂选用有机硅类、低碳醇类和脂肪酸盐类消泡剂。

合适的 pH 调节剂选用磷酸、醋酸、柠檬酸、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸钾、磷酸一氢钾、磷酸二氢钾等能提供质子酸或质子碱的物质。

合适的抗冻剂包括所有的在农业化学组合物中常用于此目的的物质，优选地，所述抗冻剂为丙二醇和/或乙二醇。

合适的增稠剂包括所有的在农业化学组合物中常用于此目的的物质，优选地，所述增稠剂为黄原胶。

合适的防腐剂包括所有的在农业化学组合物中常用于此目的的物质，优选地，所述防腐剂选自 Proxel 系列和/或 Nipacide 系列防腐剂。

合适的抗氧化剂包括所有的在农业化学组合物中常用于此目的的物质，优选地，所述抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

合适的着色剂包括所有的在农业化学组合物中常用于此目的的物质，优选

地，所述着色剂为二氧化钛、氧化锌、蓝颜料或 Pigment Red BBN（即耐晒大红 BBN）中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，本申请中所述杀菌组合物包含如下重量百分比的各组分：

- (a) 重量百分比为 1-20% 的室温下液体的四氟醚唑活性物；
- (b) 重量百分比为 1-50% 的室温下固体的苯菌酮活性物；
- (c) 重量百分比为 2-15% 的式 I 所示的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚；
- (d) 重量百分比为 1-20% 的任选的功能性表面活性剂；和
- (e) 重量百分比为 15-90% 的稀释剂。

在本申请中，所述杀菌组合物中，作为 (a) 组分的四氟醚唑活性物，其重量百分比为 1-20%，例如 1%、2%、5%、8%、10%、12.2%、14.5%、15%、17.8%、19% 或 20%，优选为 5-15%。

在本申请中，所述杀菌组合物中，作为 (b) 组分的苯菌酮活性物，其重量百分比为 1-50%，例如 1%、2%、3.2%、5%、10%、15.5%、19.8%、25%、28.8%、30%、35%、38.1%、40%、44%、48%、49% 或 50%，优选为 10-30%。

在本申请中，所述杀菌组合物中，作为 (c) 组分的式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，其重量百分比为 2-15%，例如 2%、3%、3.6%、5%、7%、9%、10%、12%、12.9%、14% 或 15%，优选为 3-10%。当配比用量百分比小于 2% 时，由于用量过低而不能完全解决兼容性问题，另一方面当配比用量大于 15% 时，存在难以制剂化的风险。

在本申请中，所述杀菌组合物中，作为 (d) 组分的任选的功能性表面活性剂，其重量百分比为 1-20%，例如 1%、2%、4%、5.5%、7%、9%、10%、12.3%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19% 或 20%，优选为 3-15%。

在本申请中，所述杀菌组合物中，作为 (e) 组分的稀释剂，其重量百分比为 15-90%，例如 15%、20%、25%、28%、30%、35%、40%、45.5%、50%、53.6%、58.9%、62%、65%、68%、70%、74%、75%、78%、80%、82.2%、85.4%、87%、89% 或 90%，优选为 30-70%。

进一步优选地，本申请中所述杀菌组合物，包含如下重量百分比的各组分：

- (a) 重量百分比为 5-15% 的室温下液体的四氟醚唑活性物；
- (b) 重量百分比为 10-30% 的室温下固体的苯菌酮活性物；

(c) 重量百分比为 5-12%的式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚;

(d) 重量百分比为 3-15%的任选的功能性表面活性剂; 和

(e) 重量百分比为 30-70%的稀释剂。

另一方面, 本申请还提供了一种所述的杀菌组合物的制备方法, 其包含以下步骤:

步骤 I: 在搅拌的条件下以任意顺序混合组分 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e), 混合均匀;

步骤 II: 粉碎或者研磨步骤 I 的混合物至平均粒径  $D_{50} \leq 4 \mu\text{m}$  的混合物; 以及

步骤 III: 将步骤 II 的混合物进行剂型化。

本申请中所提供的制备方法, 其采用的是将四氟醚唑活性物、苯菌酮活性物、和式 I 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚、其他功能性表面活性剂以及稀释剂一起混合后进行研磨或者粉碎, 得到半成品的母液或母粉, 然后根据最终剂型需求, 将母液或母粉进行剂型化处理。

合适的剂型例如悬浮剂、悬乳剂、微胶囊悬浮-悬浮剂、大颗粒剂、水分散颗粒剂、乳粒剂、可湿性粉剂、干悬浮剂, 优选的剂型是悬浮剂、悬乳剂、水分散颗粒剂和乳粒剂。该制备方法加工工艺简单、操作方便, 同时该配制方法能够获得含量均一的四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物, 解决了液体四氟醚唑活性物和固体的苯菌酮活性物长期贮存兼容性问题, 减少或避免了兑水稀释后的颗粒油珠的聚集沉降, 从而减少了堵塞喷雾器或喷头风险。

优选地, 步骤 II 中所述的粉碎或研磨后的混合物的颗粒平均粒径  $D_{50} \leq 4 \mu\text{m}$ , 例如  $0.5 \mu\text{m}$ ,  $0.85 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$ ,  $1.2 \mu\text{m}$ ,  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $1.8 \mu\text{m}$ ,  $2.1 \mu\text{m}$ ,  $2.5 \mu\text{m}$ ,  $2.9 \mu\text{m}$ ,  $3 \mu\text{m}$ ,  $3.2 \mu\text{m}$ ,  $3.5 \mu\text{m}$ ,  $3.85 \mu\text{m}$  或  $4 \mu\text{m}$ , 优选的  $D_{50}$  在  $1.2 \mu\text{m}$ - $2.5 \mu\text{m}$  之间。

优选地, 步骤 III 中所述的剂型化是将步骤 II 混合物加工成液体剂型的悬浮剂、悬乳剂或微胶囊悬浮-悬浮剂, 或者加工成固体剂型的大颗粒剂、水分散颗粒剂、乳粒剂或可湿性粉剂。

根据本申请制备得到的含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物的制剂, 解决了四氟醚唑和苯菌酮的贮存兼容性问题, 特别是解决了贮存后的杀菌组合物在稀释过程中油珠形态的四氟醚唑和颗粒形态的苯菌酮之间的相互聚集沉降问题,

减少了堵塞喷雾器的风险。

本申请在技术上通过添加通式为： $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$  (I) 的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，克服了液体的四氟醚唑和固体的苯菌酮在组合物中的不兼容性以及组合物兑水稀释的相互聚集沉降问题，避免了喷雾液堵塞喷雾器的风险。

## 具体实施方式

为便于理解本申请，本申请列举实施例如下。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实验 1：四氟醚唑+苯菌酮 10%+20% 悬乳剂

表 1：组合物

	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
四氟醚唑	10%	10%	10%	10%	10%	10%
苯菌酮	20%	20%	20%	20%	20%	20%
丙二醇	5%	5%	5%	5%	5%	5%
植物油	5%	5%	5%	5%	5%	5%
乙氧基蓖麻油	6%	6%	6%	6%	6%	6%
环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m, n=20)	5%	-	-	-	-	-
环氧丙烷的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m$ (m=20)	-	-	5%	-	-	-
环氧乙烷的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_2H_4O)_n$ (n=20)	-	-	-	5%	-	-
环氧乙烷与环氧丙					5%	-



烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ ( $m=60$ , $n=60$ )						
环氧乙烷与环氧丙烷聚合的丁烷醚 $C_4H_9O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ ( $m, n=20$ )	-	-	-	-	-	5%
甲基丙烯酸共聚物	3%	3%	3%	3%	3%	3%
黄原胶	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
杀菌剂	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
消泡剂	1%	1%	1%	1%	1%	1%
去离子水	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%

实施例 1 的制备方法：将植物油、乙氧基蓖麻油与四氟醚唑搅拌均匀后与苯菌酮、环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚、丙二醇、甲基丙烯酸共聚物等一起混合到去离子水中，搅拌均匀后通过砂磨机湿法砂磨至平均粒径在 2.5  $\mu m$  左右，所得的砂磨液加入一定量的消泡剂和黄原胶，搅拌均匀即得含四氟醚唑和苯菌酮 10%+20%悬乳剂。(对比例 1-5 按实施例 1 的制备方法制备，保持加工参数基本一致)。

将上述实施例 1 和对比例 1-5 的样品常温贮存前和贮存 12 个月后，观察各样品外观变化及各样品兑水稀释 100 倍，摇匀静置 10 分钟后观察稀释液变化。实验结果见表 2。

表 2

	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
贮存前样品	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好	无分层， 无析水， 无絮凝， 无沉底， 流动性好
常贮 12 个月样品	无分层， 无析水， 无絮凝，	15% 析水，有絮凝，有团	12% 析水，有絮凝，少量	12% 析水，有絮凝，少量	10% 析水，有絮凝，有团	12% 析水，有絮凝，有团

	无沉底，流动性好	块，流动性差	团块，流动性差	团块，流动性差	块，流动性差	块，流动性差
贮存前 100 倍稀释液	无颗粒聚集，无沉降	无颗粒聚集，无沉降	无颗粒聚集，无沉降	无颗粒聚集，无沉降	无颗粒聚集，无沉降	无颗粒聚集，无沉降
贮存后 100 倍稀释液	无颗粒聚集，无沉降	悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降

应用例 1：喷雾液压力测试：将实施例 1 和对比例 1-5 贮存后的样品，加水稀释得到 20 L 的喷雾液，制剂量 500 g。在泵的作用下，20 L 稀释液循环流动，并且通过一个细筛。液体通过细筛的压力每小时记录一次，并且 1 小时取一次通过细筛的液体，通过液相色谱分析法分析稀释液中四氟醚唑和苯菌酮的总含量（ppm）。压力表的升高说明喷嘴和细筛被堵塞。结果见表 3。

表 3

		起始喷雾液	1 小时后	2 小时后	3 小时后	4 小时后
实施例 1	通过 200 目细筛的压力	45	45	46	46	47
	活性物总浓度 ppm	1458	1445	1432	1417	1395
	活性物浓度下降百分比%	0	0.89	1.78	2.81	4.32
对比例 1	通过 200 目细筛的压力	45	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	1465				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 2	通过 200 目细筛的压力	45	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	1450				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 3	通过 200 目细筛的	45	100%	100%	100%	100%

	压力		被堵塞	被堵塞	被堵塞	被堵塞
	活性物总浓度 ppm	1451				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 4	通过 200 目细筛的压力	45	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	1440				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 5	通过 200 目细筛的压力	45	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	1448				
	活性物浓度下降百分比%	0				

实验 2：四氟醚唑+苯菌酮 5%+50% 水分散颗粒剂

表 4：组合物

	实施例 2	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
四氟醚唑	5%	5%	5%	5%	5%	5%
苯菌酮	50%	50%	50%	50%	50%	50%
十二烷基苯磺酸钙	4%	4%	4%	4%	4%	4%
环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m=15, n=25)	8%	-	-	-	-	
环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m$ (m=15)	-	-	8%	-	-	
环氧乙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_2H_4O)_n$	-	-	-	8%	-	

(n=25)						
环氧乙烷与环氧丙烷聚合的十二烷醚 $C_{12}H_{25}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m=15, n=25)	-	-	-	-	8%	
环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚 $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m=15, n=60)						8%
木质素磺酸盐	3%	3%	3%	3%	3%	3%
固体消泡剂	1%	1%	1%	1%	1%	1%
煅烧高岭土	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%	补足 100%

实施例 2 的制备方法：将四氟醚唑、苯菌酮、十二烷基苯磺酸钙、环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚、木质素磺酸盐、固体消泡剂和煅烧高岭土混合均匀，然后通过气流粉碎机进行气流粉碎，得到平均粒径 3  $\mu\text{m}$  以下的母粉，母粉加水进行捏合造粒，整粒，干燥得到四氟醚唑+苯菌酮 5%+50%水分散颗粒剂。（对比例 6-10 按实施例 2 的制备方法制备，保持加工参数基本一致）

将上述实施例 2 和对比例 6-10 的样品常温贮存前和贮存 12 个月后，观察各样品外观变化及各样品兑水稀释 100 倍，摇匀静置 10 分钟后观察稀释液变化。实验结果见表 5。

表 5：

	实施例 2	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
贮存前样品	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好

常贮 12 个月样品	颗粒无粘结，流动性好	颗粒粘结，流动性差	颗粒粘结，流动性差	颗粒粘结，流动性差	颗粒粘结，流动性差	颗粒粘结，流动性差
贮存前 100 倍稀释液	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降
贮存后 100 倍稀释液	颗粒崩解分散快，悬浮颗粒无聚集，无沉降	颗粒崩解分散慢，悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	颗粒崩解分散慢，悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	颗粒崩解分散慢，悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	颗粒崩解分散慢，悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降	颗粒崩解分散慢，悬浮颗粒或油珠相互聚集严重，直至沉降

应用例 2：喷雾液压力测试：将实施例 2 和对比例 6-10 贮存后的样品，加水稀释得到 20 L 的喷雾液，制剂量 500 g。在泵的作用下，20 L 稀释液循环流动，并且通过一个细筛。液体通过细筛的压力每一小时记录一次，并且 1 小时取一次通过细筛的液体，通过液相色谱分析法分析稀释液中四氟醚唑和苯菌酮的总含量（ppm）。压力表的升高说明喷嘴和细筛被堵塞。结果见表 6。

表 6

		起始喷雾液	1 小时后	2 小时后	3 小时后	4 小时后
实施例 2	通过 200 目细筛的压力	48	48	49	49	50
	活性物总浓度 ppm	2730	2708	2690	2671	2619
	活性物浓度下降百分比%	0	0.81	1.47	2.16	4.07
对比例 6	通过 200 目细筛的压力	48	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	2728				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 7	通过 200 目细筛的压力	48	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞

	活性物总浓度 ppm	2745				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 8	通过 200 目细筛的压力	47	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	2718				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 9	通过 200 目细筛的压力	49	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	2742				
	活性物浓度下降百分比%	0				
对比例 10	通过 200 目细筛的压力	49	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞	100% 被堵塞
	活性物总浓度 ppm	2727				
	活性物浓度下降百分比%	0				

### 实施例 3

四氟醚唑+苯菌酮 8%+30% 乳粒剂

四氟醚唑	8%
苯菌酮	30%
$C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m=50, n=5)	8%
油酸甲酯	5%
乙氧基化植物油	5%
木质素磺酸盐	5%
消泡剂	1%
硅藻土	补足 100%

实施例 3 制备方法：将四氟醚唑和油酸甲酯、乙氧基化植物油混合均匀，然后和苯菌酮、环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚、木质素磺酸盐、消泡剂、硅藻土混合均匀，然后通过气流粉碎机进行气流粉碎，得到平均粒径 3  $\mu m$  以下的母粉，母粉加水进行捏合造粒，整粒，干燥得到四氟醚

唑+苯菌酮 8%+30% 乳粒剂。

实施例 4

四氟醚唑+苯菌酮 6%+24% 干悬浮剂

四氟醚唑	6%
苯菌酮	24%
有机硅消泡剂	1%
$C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$ (m=10, n=10)	6%
萘磺酸盐甲醛缩聚物	3%
聚羧酸盐分散剂	2%
白炭黑	3%
乳糖	补足 100%

实施例 4 制备方法，将四氟醚唑、苯菌酮、有机硅消泡剂、环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚、萘磺酸盐甲醛缩聚物、聚羧酸盐分散剂、白炭黑、乳糖与适量的水混合，得到固含量约 50%的混合液，通过砂磨机湿法研磨得到平均粒径 2.0 μm 的悬浮液，将悬浮液移入喷雾塔喷雾造粒，干燥得四氟醚唑+苯菌酮 6%+24%干悬浮剂。

将上述实施例 3-4 的样品常温贮存前和贮存 12 个月后，观察各样品外观变化及各样品兑水稀释 100 倍，摇匀静置 10 分钟后观察稀释液变化。实验结果见表 7。

表 7

	实施例 3	实施例 4
贮存前样品	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好
常贮 12 个月样品	颗粒无粘结，流动性好	颗粒无粘结，流动性好
贮存前 100 倍稀释液	崩解乳化快，悬浮细颗粒无聚集，无沉降	崩解分散快，悬浮细颗粒无聚集，无沉降
贮存后 100 倍稀释液	崩解乳化快，悬浮细颗粒无聚集，无沉降	崩解分散快，悬浮细颗粒无聚集，无沉降

应用例 3：喷雾液压力测试：将实施例 3 和 4 贮存后的样品，加水稀释得到

20 L 的喷雾液，制剂量 500 g。在泵的作用下，20 L 稀释液循环流动，并且通过一个细筛。液体通过细筛的压力每一小时记录一次，并且 1 小时取一次通过细筛的液体，通过液相色谱分析法分析稀释液中四氟醚唑和苯菌酮的总含量(ppm)。压力表的升高说明喷嘴和细筛被堵塞。结果见表 8。

表 8

	实施例 3			实施例 4		
	通过 200 目 细筛的 压力	活性物 总浓度 ppm	活性物 浓度下 降百分 比%	通过 200 目 细筛的 压力	活性物 总浓度 ppm	活性物浓 度下降百 分比%
起始喷 雾液	43	1890	0	46	1510	0
1 小时 后	43	1870	1.06	46	1495	0.99
2 小时 后	43	1845	2.38	46	1482	1.85
3 小时 后	44	1832	3.07	47	1470	2.65
4 小时 后	44	1809	4.29	47	1443	4.44

本申请实施例列举的组合物都能很好地克服了液体四氟醚唑和固体苯菌酮兼容性问题，通过添加特定结构或量的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，有效的改善了四氟醚唑和苯菌酮的常温贮存兼容性问题，同时制备的制剂具有很好的稀释稳定性；在高稀释倍数下，四氟醚唑和苯菌酮仍然具有较好的兼容性，稀释液或喷雾液不会絮凝聚集和沉降，具有很好的产品化价值。



1. 一种含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物，其含有以下组分：
  - (a) 室温下液体的四氟醚唑活性物；
  - (b) 室温下固体的苯菌酮活性物；
  - (c) 环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚，通式为： $C_{30}H_{30}O(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n$  (I) 其中  $1 \leq m \leq 50$ ,  $1 \leq n \leq 50$ ；
  - (d) 任选的功能性表面活性剂；和
  - (e) 稀释剂。
2. 根据权利要求1所述的杀菌组合物，其中，所述式I的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚， $2 \leq m \leq 30$ ,  $2 \leq n \leq 30$ 。
3. 根据权利要求1所述的杀菌组合物，其中，所述稀释剂为水或固体填料。
4. 根据权利要求1所述的杀菌组合物，其中，所述任选的功能性表面活性剂为消泡剂、分散剂、润湿剂、乳化剂、抗氧化剂、pH调节剂、增稠剂、抗冻剂或崩解剂中的任意一种或至少两种的组合。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的杀菌组合物，其中，所述杀菌组合物包含如下重量百分比的各组分：
  - (a) 重量百分比为1-20%的室温下液体的四氟醚唑活性物；
  - (b) 重量百分比为1-50%的室温下固体的苯菌酮活性物；
  - (c) 重量百分比为2-15%的式I所示的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚；
  - (d) 重量百分比为1-20%的任选的功能性表面活性剂；和
  - (e) 重量百分比为15-90%的稀释剂。
6. 根据权利要求5所述的杀菌组合物，其中，所述室温下液体的四氟醚唑活性物的重量百分比为5-15%；

优选地，所述室温下固体的苯菌酮活性物的重量百分比为10-30%；

优选地，所述式I所示的环氧乙烷与环氧丙烷聚合的[2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基]醚的重量百分比为3-10%；

优选地，所述任选的功能性表面活性剂的重量百分比为3-15%；

优选地，所述稀释剂的重量百分比为30-70%。
7. 一种稳定的水喷雾液，其含有如权利要求1-6中任一项所述含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物和水。

8. 一种如权利要求 7 所述的稳定的水喷雾液的制备方法，其包括：混合水和如权利要求 1-6 中任一项所述含四氟醚唑和苯菌酮的杀菌组合物，得到所述稳定的水喷雾液。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/080612

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

A01N 25/30(2006.01)i; A01N 35/04(2006.01)i; A01N 43/653(2006.01)i; A01P 3/00(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)

CNABS; CNTXT; DWPI; SIPOABS; CNKI; USTXT; EPTXT; JPTXT; WOTXT; ISI\_Web of Science: 江苏龙灯化学有限公司, 罗昌炎, 布里斯托 w 詹姆斯 w 蒂莫西, 苯菌酮, 四氟醚唑, 液体, 液态, 固体, 固态, 三苯乙烯基, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 聚氧乙烯, 聚氧丙烯, 嵌段共聚, 苯基乙基, James Timothy Bristow, liquid, solid, metrafenone, tetrafluoroetherazole, tristyrilphenyl, EOPO, polyoxyethylene, polyoxypropylene

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102805083 A (SHAANXI SUNGER ROAD BIO-SCIENCE CO., LTD.) 05 December 2012 (2012-12-05) description, page 8, formulation embodiment 18	1-8
A	CN 102428913 A (SHANDONG RONGBANG CHEMICAL CO., LTD.) 02 May 2012 (2012-05-02) entire document	1-8
A	CN 103053538 A (SHENZHEN NOPOSITION AGROCHEMICALS CO., LTD.) 24 April 2013 (2013-04-24) entire document	1-8
A	CN 111685117 A (QINGDAO RUNNONG CHEMICAL CO., LTD.) 22 September 2020 (2020-09-22) entire document	1-8
A	CN 113115773 A (JIANGSU ROTAM CHEMISTRY CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) entire document	1-8



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

22 April 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 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/CN2022/080612**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102805083	A	05 December 2012	CN	102805083	B	14 May 2014
CN	102428913	A	02 May 2012	CN	102428913	B	22 January 2014
CN	103053538	A	24 April 2013	CN	103053538	B	10 September 2014
CN	111685117	A	22 September 2020	CN	111685117	B	14 September 2021
CN	113115773	A	16 July 2021	WO	2021143307	A1	22 July 2021

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/080612

## A. 主题的分类

A01N 25/30(2006.01)i; A01N 35/04(2006.01)i; A01N 43/653(2006.01)i; A01P 3/00(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;CNTXT;DWPI;SIPOABS;CNKI;USTXT;EPTXT;JPTXT;WOTXT;ISI Web of Science; 江苏龙灯化学有限公司, 罗昌炎, 布里斯托 w 詹姆斯 w 蒂莫西, 苯菌酮, 四氟醚唑, 液体, 液态, 固体, 固态, 三苯乙烯基, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 聚氧乙烯, 聚氧丙烯, 嵌段共聚, 苯基乙基, James Timothy Bristow, liquid, solid, metrafenone, tetrafluoroetherazole, tristyrilphenyl, EOP0, polyoxyethylene, polyoxypropylene

## 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
A	CN 102805083 A (陕西上格之路生物科学有限公司) 2012年12月5日 (2012 - 12 - 05) 说明书第8页制剂实施例18	1-8
A	CN 102428913 A (山东荣邦化工有限公司) 2012年5月2日 (2012 - 05 - 02) 全文	1-8
A	CN 103053538 A (深圳诺普信农化股份有限公司) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 全文	1-8
A	CN 111685117 A (青岛润农化工有限公司) 2020年9月22日 (2020 - 09 - 22) 全文	1-8
A	CN 113115773 A (江苏龙灯化学有限公司) 2021年7月16日 (2021 - 07 - 16) 全文	1-8

☐ 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年4月22日

国际检索报告邮寄日期

2022年5月24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

授权官员

安欣

电话号码 (86-512) 88996896

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/080612

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	102805083	A	2012年12月5日	CN	102805083	B	2014年5月14日
CN	102428913	A	2012年5月2日	CN	102428913	B	2014年1月22日
CN	103053538	A	2013年4月24日	CN	103053538	B	2014年9月10日
CN	111685117	A	2020年9月22日	CN	111685117	B	2021年9月14日
CN	113115773	A	2021年7月16日	WO	2021143307	A1	2021年7月22日