

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4084416号
(P4084416)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int. Cl.	F I	
AO 1 N 25/22 (2006.01)	AO 1 N 25/22	
AO 1 N 57/22 (2006.01)	AO 1 N 57/22	Z
AO 1 N 47/36 (2006.01)	AO 1 N 47/36	I O 1 A
AO 1 N 47/30 (2006.01)	AO 1 N 47/30	C
AO 1 N 47/12 (2006.01)	AO 1 N 47/12	A

請求項の数 11 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-520905
 (86) (22) 出願日 平成8年11月13日(1996.11.13)
 (65) 公表番号 特表2000-501397(P2000-501397A)
 (43) 公表日 平成12年2月8日(2000.2.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1996/004962
 (87) 国際公開番号 W01997/020467
 (87) 国際公開日 平成9年6月12日(1997.6.12)
 審査請求日 平成15年10月30日(2003.10.30)
 (31) 優先権主張番号 95118910.9
 (32) 優先日 平成7年12月1日(1995.12.1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者
 バイエル・クroppサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ国40789モンハイム・アルフレート・ノベル・シュトラッセ50
 (74) 代理人
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人
 弁理士 三輪 昭次
 (74) 代理人
 弁理士 西村 公佑

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物を保護するための不相溶性活性成分の安定な混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種の下記活性成分(A)および活性成分(B)からなる製剤であって、活性成分(A)をアルカリ性媒質中で、または安定なアルカリ形態として含有し、そして疎水性ケイ酸に吸着された少なくとも1種の活性成分(B)を含有することを特徴とする前記製剤。

活性成分(A)：酸性の水性条件下よりもアルカリ性の水性条件下で安定である、スルホニル尿素除草剤グループから選択される少なくとも1種の活性成分

活性成分(B)：アルカリ性の水性条件下よりも酸性の水性条件下で安定であるリン酸エステルから選択される少なくとも1種の活性成分

【請求項2】

疎水性ケイ酸の量は製剤の重量に基づいて4~12重量%であることを特徴とする請求項1記載の製剤。

【請求項3】

活性成分(B)の量とケイ酸の量の重量比は1:1~1:10であることを特徴とする請求項1または2記載の製剤。

【請求項4】

製剤は農業で使用されることを特徴とする請求項1から3の何れかの項記載の製剤。

【請求項5】

活性成分(B)はアニコホスであり、そして活性成分(A)はエトキシスルフロンである

ことを特徴とする請求項 1 から 4 の何れかの項記載の製剤。

【請求項 6】

製剤は遊離エトキシスルフロンに基づいて 0.05 ~ 6 重量 % のエトキシスルフロン、1 ~ 12 重量 % のアニロホス、30 ~ 80 重量 % の不活性物質または充てん剤、10 ~ 40 重量 % の結合剤、1 ~ 10 重量 % の界面活性剤または分散剤、2 ~ 10 重量 % の高沸点溶媒、4 ~ 12 重量 % の疎水性ケイ酸を含有する顆粒状製剤であることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れかの項記載の製剤。

【請求項 7】

製剤はアルカリ土類金属の炭酸塩、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびこれらの混合物から選択される充てん剤または不活性物質；ベントナイト、アルギン酸の塩およびこれらの混合物から選択される結合剤；オレオイルメチルタウリン酸のアルカリ塩、アニオン性ノボラック誘導体、クレゾールホルムアルデヒド縮合生成物、アルキル - およびアルケニル - スルホネート、ナトリウム第 2 n - アルキル - スルホネート、ナトリウム - ラウリル - スルフェート、ナトリウム - アルキル - ジグリコール - エーテル - スルフェートおよびリグノスルホネートからなる群より選択される界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 6 記載の製剤。

10

【請求項 8】

製剤はさらに 1 ~ 10 重量 % のベンフレセート含有することを特徴とする請求項 6 または 7 記載の製剤。

【請求項 9】

製剤はさらに 1 ~ 10 重量 % の活性成分ダイムロン含有することを特徴とする請求項 6、7 または 8 記載の製剤。

20

【請求項 10】

疎水性ケイ酸に吸着されたアニロホスをスルホニル尿素の塩と製剤化補助剤および水の存在下で混合して高粘度の水性混合物を得、次にその混合物を造粒することを特徴とする請求項 6 記載の製剤の製造法。

【請求項 11】

スルホニル尿素化合物 (A) とリン酸エステル化合物 (B) を組み合わせて 1 つの配合物とする場合の安定化方法であって、この場合化合物 (A) は酸性の水性条件下よりもアルカリ性の水性条件下で安定であり、化合物 (B) はアルカリ性の水性条件下よりも酸性の水性条件下で安定であるため、化合物 (A) と化合物 (B) はそれぞれ酸性又はアルカリ性の pH 条件で加水分解の可能性があることから、化合物 (B) を安定化する吸着剤として疎水性ケイ酸を使用し、そして化合物 (A) をアルカリ性媒質中または塩として配合物中に含ませることを特徴とする、化合物 (A) と化合物 (B) を安定化する前記方法。

30

【発明の詳細な説明】

本発明は殺虫剤のような活性成分の製剤 (“配合物” または “組成物” と呼ぶ) の技術分野に関する。

植物保護分野の特定の用途において、最適の生物活性を達成するために種々の活性成分を 1 つの配合物中で化合する必要がある。特定の場、これらの化合物は相溶性でなく、すなわち配合物中で各化合物の望ましくない相互作用をもたらす物理化学的性質を有し、あるいは配合物中の活性成分の 1 つを加水分解または他の分解反応に対して安定にするための条件は他の活性成分を安定にするのに有用でなく、不安定にすることさえある。このような場合、組み合わせ製剤の十分な保存安定性を達成することは難しい。

40

水稲米を雑草から保護するには、リン酸エステルとスルホニル尿素の組み合わせが非常に有効である。このような組み合わせにおいて解決しなければならない問題は保存中、特に高温での保存中における活性成分の不相溶性である。アニロホスのようなリン酸エステルとエトキシスルフロンのようなスルホニル尿素の組み合わせを含有する実験配合物の分解率は 50 で 1 週間の保存では 15% 以上であり、40 で 3 カ月の保存では 25% 以上である。このような分解率はマーケットで販売されるような製品に関しては許容されず、商品は少なくとも 2、3 年の間適度に安定でなければならない。このことは活性成分がその期間中

50

に10%以上分解してはならないことを意味する。経験から、平均的な気象状態のマーケットでの2、3年の保存は、40 での3カ月の保存、また50 での約2カ月の保存に相当することがわかっている。

アニロホスとエトキシスルフロンの組み合わせからなる除草剤は水田に生える広範囲の雑草を対象とし、両方の活性成分を含有する市場向きの配合物を見出すことは非常に望ましいことであった。好ましいタイプの配合物は押出技術により製造された直接使用可能な顆粒である。押出工程の間、水を使用する必要があるが、その大部分は後で顆粒を乾燥することにより除去される。このタイプの配合物や他の配合物のより特異的な技術問題の1つは何れの化合物も異なる条件下ではあるが加水分解により分解するということである。文献から、スルホニル尿素はアルカリ性条件下でより安定であることが知られている。例えば、James V, HayのPestic. Sci. 29, 247-261 (1990年)は次の事柄を教示している；

10

“スルホニル尿素の加水分解はpHに依存する。加水分解は酸性条件下でかなり迅速に起こる。スルホニル尿素は弱酸であるため、中性または塩基性のpH値では殆んどアニオン形態で存在し、非常に加水分解を受けにくい。塩基、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩の存在下でスルホニル尿素は安定な金属塩を生成する。”

エトキシスルフロンのようなスルホニル尿素の安定性にとって好ましいアルカリ性条件は一方ではアニロホスのようなリン酸エステル類の安定性にとって好ましくない。アニロホスの加水分解はアルカリ性条件下でかなり迅速に起こる。したがって、リン酸エステルをアルカリ水の影響から保護する必要があった。安定な配合物の製造における上記の問題は下記の本発明の製剤により解決される。

20

本発明はA)少なくとも1種の活性成分は酸性の水性条件下よりもアルカリ性の水性条件下で安定であり(Aタイプの成分)、そして

B)少なくとも1種の活性成分はアルカリ性の水性条件下よりも酸性の水性条件下で安定である(Bタイプの成分)、少なくとも2種の活性成分からなる製剤であって、Aタイプの活性成分をアルカリ性媒質中で、または安定なアルカリ形態として含有し、そして疎水性ケイ酸に吸着された少なくとも1種のBタイプの活性成分を含有することを特徴とする前記製剤に関する。

上記の「ケイ酸」なる用語は「シリカ」または「シリカ酸」とも呼ばれる非修飾または修飾形態の種々のケイ酸を包含する。ケイ酸は粉末度または内面に関して幅広く変わることができ、高分散度のものが好ましい。「疎水性ケイ酸」(または「疎水性にしたケイ酸」)

30

は完全に、または殆んど水和性でないという点で通常のケイ酸とは異なる。疎水性ケイ酸は例えばケイ酸の遊離ヒドロキシ基をジメチル-ジクロロ-シランのようなシランで処理することにより得られる。適当なグレードの疎水性ケイ酸は商業的に入手できる。B

タイプの活性成分を吸着させるために、様々なタイプおよびグレードの疎水性ケイ酸、例えば

- 種々のSipernatタイプ(登録商標、Degussa AG, ドイツ)、好ましくはSipernat D17(登録商標)およびSipernat D10(登録商標)から選択される高分散度の疎水性ケイ酸；

- 種々の疎水性Nipsi1タイプ(登録商標、日本シリカ、日本国)、例えばNipsil SS-10、SS-20、SS-30PおよびSS-40(登録商標)；

- 種々の疎水性Wessalonタイプ(登録商標、Degussa AG, ドイツ)

40

を本発明に従って使用することができる。疎水性ケイ酸の量は広い範囲で変動し、その最適量はBタイプの活性成分の量に依存する。疎水性ケイ酸の典型的な量は製剤の重量に基づいて4~12重量%である。

活性成分Bの量とケイ酸の量の比は変動し、例えば重量で1:1~1:10、好ましくは1:2~1:6の範囲である。

AおよびBタイプの活性成分は例えば除草剤、殺菌剤、殺虫剤、ダニ駆除剤、線虫駆除剤、駆虫剤などである。好ましくは、Aタイプの成分はスルホニル尿素除草剤グループから選択され、そしてBタイプの成分は好ましくはリン酸誘導体タイプの農薬である。

本発明の製剤において使用されるスルホニル尿素は例えばピリミジニル-またはトリアジニルアミノカルボニル-[ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフェン-および

50

(アルキルスルホニル)アルキルアミノ-}-スルホンアミドである。ピリミジンまたはトリアジン環の好ましい置換基はアルコキシ、アルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、ハロゲンまたはジメチルアミノである。ベンゼン-、ピリジン-、ピラゾール-、チオフェン-または(アルキルスルホニル)アルキルアミノ-部分の好ましい置換基はアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アルキル、アルキルスルホニル、ハロアルコキシ、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシアルキル、(アルカンスルホニル)アルキルアミノである。幾つかの適当なスルホニル尿素は例えば、

A1) フェニル-およびベンジルスルホニル尿素、並びに関連化合物、例えば1-(2-クロロフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(クロルスルフロソ)、

10

1-(2-エトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-クロロ-6-メトキシピリミジン-2-イル)尿素(クロリムロン-エチル)、

1-(2-メトキシフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(メトスルフロソ-メチル)、

1-(2-クロロエトキシ-フェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(トリアスルフロソ)、

1-(2-メトキシカルボニル-フェニルスルホニル)-3-(4,6-ジメチル-ピリミジン-2-イル)尿素(スルホメツロン-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-3-メチル-尿素(トリベヌロン-メチル)、

20

1-(2-メトキシカルボニルベンジルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシ-ピリミジン-2-イル)尿素(ベンスルフロソ-メチル)、

1-(2-メトキシカルボニルフェニルスルホニル)-3-(4,6-ビス-(ジフルオロメトキシ)ピリミジン-2-イル)尿素(プリミスルフロソ-メチル)、

3-(4-エチル-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)-尿素(EP-A-79683参照)、

3-(4-エトキシ-6-エチル-1,3,5-トリブジン-2-イル)-1-(2,3-ジヒドロ-1,1-ジオキソ-2-メチルベンゾ[b]チオフェン-7-スルホニル)-尿素(EP-A-79683参照)、

30

3-(4-エトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-(2-メトキシカルボニル-5-ヨードフェニルスルホニル)-尿素(WO 92/13845参照)、

A2) チエニルスルホニル尿素、例えば1-(2-メトキシカルボニルチオフェン-3-イル)-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)尿素(チフェンスルフロソ-メチル)、

A3) ピラゾリルスルホニル尿素、例えば1-(4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-イル-スルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(ピラゾスルフロソ-メチル)、

メチル3-クロロ-5-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-メチル-ピラゾール-4-カルボキシレート(EP 282613参照)、

40

メチル5-(4,6-ジメチルピリミジン-2-イル-カルバモイルスルファモイル)-1-(2-ピリジル)-ピラゾール-4-カルボキシレート(NC-330; Brighton Crop Prot. Conference. 「雑草」、第1巻、第45頁および次頁(1991年)を参照)、

A4) スルホンジアミド誘導体、例えば3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-1-(N-メチル-N-メチルスルホニルアミノスルホニル)尿素(アミドスルフロソ)およびその構造類似体(EP-A-0131258およびZ. Pfl. Krankh. Pfl. SchutzのSonderheft XII, 489~497(1990年)を参照)、

A5) ピリジルスルホニル尿素、例えば1-(3-N,N-ジメチルアミノカルボニルピリジン-2-イル-スルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-尿素(

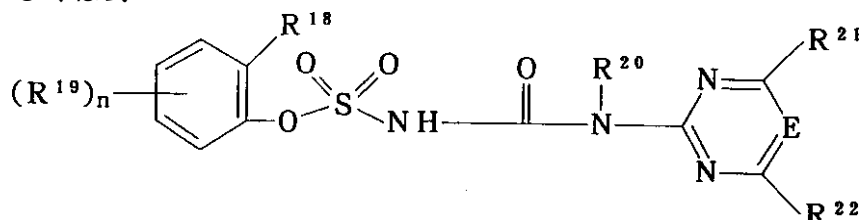
50

ニコルスフロン)、

1 - (3 - エチルスルホニルピリジン - 2 - イル - スルホニル) - 3 - (4,6 - ジメトキシ - ピリミジン - 2 - イル) 尿素 (DPX-E 9636、Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds"、第23頁および次頁 (1989年) を参照)、

DE-A-4000503およびDE-A-4030577から知られているピリジルスルホニル尿素、例えば3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (3 - N - メチルスルホニル - N - メチルアミノピリジン - 2 - イル) - スルホニル尿素またはその塩、

A6) アルコキシフェノキシスルホニル尿素、例えばEP-A-0342569から知られている、好ましくは式



(式中、EはCHまたはN、好ましくはCHであり、

R¹⁸はエトキシ、プロポキシまたはイソプロポキシであり、

R¹⁹はハロゲン、NO₂、CF₃、CN、C₁~C₄-アルキル、C₁~C₄-アルコキシ、C₁~C₄-アルキルチオまたは(C₁~C₃-アルコキシ)-カルボニルであり、好ましくはフェニル環の6 - 位にあり、

nは0、1、2または3、好ましくは0であり、

R²⁰はH、C₁~C₄-アルキルまたはC₃~C₄-アルケニルであり、

R²¹、R²²は互いに独立してハロゲン、C₁~C₂-アルキル、C₁~C₂-アルコキシ、C₁~C₂-ハロアルキル、C₁~C₂-ハロアルコキシまたは(C₁~C₂-アルコキシ)-C₁~C₂-アルキル、好ましくはOCH₃またはCH₃である)を有するもの、例えば3 - (4,6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 1 - (2 - エトキシフェノキシ) - スルホニル尿素(エトキシスルホニル)またはその塩、並びに他の関連するスルホニル尿素誘導体およびその混合物である。

好ましいスルホニル尿素は例えばエトキシスルホニル、アミドスルホニル、メトスルホニル - メチル、クロルスルホニル、チフェンスルホニル、クロリムロン - エチル、ペンスルホニル - メチル、ピラゾスルホニル - エチル、イマゾスルホニル、シノスルホニルおよびシクロスルホニルである。

Aタイプの化合物はアルカリ性媒質中で、または安定なアルカリ形態として本発明の製剤中に含まれる。アルカリ性媒質は例えばアルカリ性緩衝系、無機または有機塩基であり、場合により水性または非水性溶媒が存在する。適当な安定したアルカリ形態はAタイプの化合物の塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩または有機アミンとの塩であり；その塩は現場で製造することができ、または製剤の製造工程の間に混合される。

好ましくは、Bタイプの活性成分は米の除草剤として知られている有機リン化合物グループから選択される。このような除草剤は例えばリン酸誘導体除草剤、例えば化学名がS - 4 - クロロ - N - イソプロピルカルバニロイル - メチル0,0 - ジメチルホスホロジチオエートであるアニコホス(一般名)、ピペロフォスまたはペンスリドなど、好ましくはアニコホスである。

上記のような活性化合物は例えばThe British Crop Protection CouncilおよびRoyal Society of Chemistryの"The Pesticide Manual"、第10版(1994年)およびその中で引用された文献に記載されている。

本発明の製剤のタイプは一般の生物学的および/または物理化学的パラメーターに応じて幅広く変わる。適当な製剤形態は例えば、土壌に散布するのに適した顆粒剤；押出顆粒、スプレー乾燥した顆粒、吸収顆粒などの形態の顆粒剤である。

特に重要な本発明の製剤は農業で使用される製剤、特に押出法により製造される顆粒剤で

10

20

30

40

50

ある。

これらのタイプの製剤は一般に知られており、例えば

Winnacker-Küchler

の“Chemische Technologie”、第7巻、C. Hauser Verlag Munich, 第4版(1986年); Wade van Valkenburgの“Pesticide Formulations”, Marcel Dekker, ニューヨーク(1973年); K. Martensの“Spray Drying”、便覧、第3版、G. Goodwin Ltd., ロンドン(1979年); J.E. Browningの“Agglomeration”, Chem. and Engineering, 第147頁および次の数頁(1967年); “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”、第5版、McGraw Hill, ニューヨーク第8~57頁(1973年)に記載されている。

必要な製剤化補助剤、例えば不活性物質、界面活性剤、溶媒、さらに添加剤もまた知られており、例えばWatkinsの

10

“Handbook of Insecticide

Dust Diluents and Carriers”, 第2版、Darland Books, Caldwell

N. J.; H. v. Olphenの“Introduction to Clay Colloid Chemistry”, 第2

版, J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsdenの“Solvents Guide”, 第2版,

Interscience, N. Y. (1963年); McCutcheonの“Detergents and

20

Emulsifiers Annual”, MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisleyおよび

Woodの“Encyclopedia of Surface Active Agents”, Chem. Publ. Co. Inc.

N. Y. (1964年); Schönfeldtの“Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte”,

Wiss, Verlagsgesell, Stuttgart (1976年); Winnacker-Küchlerの

“Chemische Technologie”, 第7巻, C. Hauser Verlag Munich, 第4版

(1986年)

30

に記載されている。

殺虫作用を有する他の物質、例えば殺虫剤、ダニ駆除剤、除草剤および殺菌剤との、また毒性緩和剤、肥料および/または生長調節物質との組み合わせはこれらの配合物に基づいて、例えばすぐ使用できる製剤の形態で、またはタンク配合物として製造することができる。

農薬用配合物は一般に0.1~99重量%、特に0.1~95重量%の活性成分(AおよびBタイプの化合物)および場合により追加の活性成分を含有する。AタイプとBタイプの活性成分の比は単独の活性成分の通常の使用割合に依存する。アニロホスおよびスルホニル尿素除草剤の組み合わせの場合、遊離アニロホスおよび遊離エトキシスルフロンの基づいて計算して1:200~1:1、好ましくは1:200~1:2の重量比が有用である。

40

顆粒状配合物中におけるアニロホスのようなリン酸誘導体の含有量は例えば1~12重量%、好ましくは3~6重量%である。顆粒状配合物中におけるエトキシスルフロンのようなスルホニル尿素除草剤の含有量は使用する塩ではなく遊離スルホニル尿素に基づいて計算して、例えば0.05~6重量%、好ましくは0.1~2重量%である。追加のより不活性な活性成分が製剤中に含まれる場合、追加の活性成分の好ましい量はその使用効果および通常の使用割合に依存する。一般に、製剤の安定性はより不活性な活性成分の量が製剤の重量に基づいて1~10重量%の範囲であるならば実質的に影響されない。

好ましいのは顆粒状配合物である。好ましい顆粒剤の製造において、次の不活性物質または充てん剤を使用することができる:

- アルカリ土類金属の炭酸塩、例えば炭酸マグネシウムまたは炭酸カルシウム、好ましく

50

はNittoh Funka工業社製の炭酸カルシウムNN# 200 ;

- アルカリ土類金属の酸化物、例えば酸化マグネシウムまたは酸化カルシウム ;
- ケイ酸アルミニウムおよび / またはケイ酸マグネシウム、例えばフラー土、フロリダ土、タルクまたは様々な原産地のクレー、例えばAsada Seifun社製のネオキャリアー B ; カオリン、例えばGikuraito-MC , -ATまたは-PM (登録商標)。

顆粒剤のための結合剤として例えば、

- ベントナイト、例えばKunimine工業社製のKunigel V2 (登録商標) ;
- アルギン酸の塩、例えばアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸マグネシウムまたはアルギン酸アンモニウム、好ましくはアルギン酸ナトリウム ; あるいは
- スターチおよびデキストリン ; 種々の結合剤の組み合わせを使用することができる。

10

様々なタイプの界面活性剤を好ましい顆粒剤の製造において分散剤として使用することができる :

オレオイルメチルタウリン酸のアルカリ塩 ; アニオン性ノボラック誘導体 ; クレゾールホルムアルデヒド縮合生成物 ; アルキル - およびアルケニル - スルホネート、例えばナトリウム - C₁₄ - C₁₉ - オレフィン - スルホネート ; ナトリウム - 第 2 n - アルキル - スルホネート ; ナトリウム - ラウリル - スルフェート ; ナトリウム - アルキル - ジグリコール - エーテル - スルフェート ; 様々な原料および精製グレードのリグノスルホネート、例えばVanisperse CB (登録商標 ; Borregard) 、 Sun X P252 (登録商標 ; 日本製紙工業) またはRX-B (Takemoto) 。

Bタイプの化合物の吸着を行なうために、疎水性ケイ酸をその後製剤中に含まれる適当な不活性溶媒、好ましくは高沸点溶媒の存在下、Bタイプの化合物で処理する。高沸点溶媒として、多くの様々な不活性溶媒を使用することができ、これらの溶媒はBタイプの化合物の溶液を与えるのに十分な程極性であり、例えばExxon社製のSolvesso-200 (登録商標) 、日本石油化学製のSAS 296またはソルベントC₉ (インド産) などである。

20

好ましい顆粒剤中における製剤用添加剤の使用量は例えば30 ~ 80、好ましくは35 ~ 65重量 (w/w) %の不活性物質または充てん剤であり ;

10 ~ 40、好ましくは25 ~ 35w/w%の結合剤であり ;

1 ~ 10、好ましくは2.5 ~ 5 w/w%の分散剤であり ;

2 ~ 10、好ましくは4 ~ 6 w/w%の高沸点溶媒であり ;

4 ~ 12、好ましくは6 ~ 10w/w%の疎水性ケイ酸である。

30

加水分解による分解に対してより不活性な活性成分、例えばベンフレセートおよび / またはダイムロンをリン酸エステルおよびスルホニル尿素のようなAタイプおよびBタイプの活性成分の混合物に加えることができる。本発明の製剤では長期間の保存または高温での保存の間、これらのより不活性な混合相手の分解またはスルホニル尿素やリン酸エステルに対する負の作用は実質的に回避される。ベンフレセートおよび / またはダイムロンのようなより不活性な活性成分を含有する顆粒状配合物中における活性成分の含有量は例えば1 ~ 12w/w%、好ましくは3.0 ~ 6.0w/w%のリン酸エステルであり ;

遊離スルホニル尿素に基づいて0.05 ~ 6 w/w%、好ましくは0.1 ~ 2 w/w%のスルホニル尿素であり ; そして

1 ~ 10w/w%、好ましくは2.5 ~ 6 w/w%のより不活性な活性成分である。

40

活性成分のベンフレセートおよびダイムロンもまた除草剤として知られている ; The British Crop Protection CouncilおよびRoyal Society of Chemistryの " The Pesticid Manual "、第10版 (1994年) を参照。

本発明の好ましい顆粒状製剤の製造法を下記の実施例でより詳細に説明する。

例えば、アニロホスおよびエトキシスルフロソナトリウム塩を含有する顆粒状製剤を製造するために、高沸点溶媒中におけるアニロホスの溶液を最初に調製し、次に混合装置を使用してSipernat D17 (登録商標) のような疎水性ケイ酸に溶液を吸着させる ; 疎水性ケイ酸は水と混ざらないため、リン酸エステルアニロホスを加水分解による分解から保護する。

エトキシスルフロソのナトリウム塩をCaCO₃、ベントナイトおよび他の製剤化補助剤のよ

50

うな残りの製剤化補助剤と混合する。最後に、アニロホス - 吸着物質およびエトキシスルフロンプレミックスを適当な混合装置または混練機で化合し、水を20%まで加える。次に、得られる高粘度の混合物を一般の方法に従って押出機で押し出し、乾燥し、破碎し、そして篩分けすることにより造粒することができる。驚くべきことに、得られる顆粒状配合物は何年もの間の、または高温での長期間の保存後でさえ商業規格と比較して十分に安定である。

したがって、本発明はまた、疎水性ケイ酸に吸着されたBタイプの化合物をスルホニル尿素の塩と製剤化補助剤および水の存在下で混合して高粘度の水性混合物を得、次にその混合物を造粒することを特徴とする、本発明の顆粒状製剤の製造法に関する。

本発明はまた、上記で定義されたような反対のpH条件下で加水分解しうる化合物を1つの配合物中で化合し、酸性条件下でより安定である化合物を安定化する吸着剤として疎水性ケイ酸を使用し、そしてアルカリ性条件下でより安定である化合物をアルカリ性媒質中で、または塩として配合物中に含ませることを特徴とする、前記化合物を安定化する方法に関する。

次の実施例で特定の態様により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの特定の態様に限定されない。

実施例 1

非吸着アニロホス + 遊離エトキシスルフロンの、すなわち非ナトリウム塩

(比較例)

表1に記載した各成分を完全に混合し、12~16%の水で摩砕し、再び混合し、次に押し出し、乾燥し、破碎し、そして篩分けした。水との混合は小さい規模では乳鉢中で、またより大きい規模では混練機で行なうことができる。造粒は実験室規模では小形押出機(ベンチ-トップ-バスケット-押出機 " Bench-top-basket-extruder "、Tsutsui Rika社製)また実験工場規模では粗砕機(Domegran Dg-L7(登録商標)、Fuji Paudal社製)を用いて行なわれる。

10

20

表 1

試験例番号	1	2	3	4	5	
	含有量(w/w %)					
エトキシスルフロソ(工業用)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
アニコホス(工業用)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
ベンフレセート(工業用)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
アニオン性ノボラック誘導体 ¹⁾	2.0	—	—	—	—	10
ナトリウムC ₁₄ ~C ₁₉ -オレフィン-スルホネート	—	2.0	—	—	—	
ナトリウムオレオイルメチルタウリド	—	—	2.0	—	—	
リグノスルホネート	—	—	—	3.0	1.5	
アルギン酸ナトリウム	3.0	2.5	3.0	3.0	3.0	
ベントナイト ²⁾	20.0	22.0	20.0	30.0	30.0	
Ca-炭酸塩	残り	残り	残り	残り	残り	20

表1中の略語：

w/w % = 重量 / 重量に基づく百分率

残り = 100%の製剤とする残りの%

1) = Hoe S 1728 (ヘキスト)、分散剤

2) = ナトリウムモントモリロナイト、クレー(Kunigel V2 (登録商標))

安定性試験の結果を下記の表6に示す。この安定性試験の結果、試験例1~3は50での1週間の保存後、十分に安定でない。試験例4および5は50で1週間後十分に安定であるが、40で3カ月および50で2カ月後は安定でない。

実施例2

疎水性ケイ酸に吸着されたアニコホス + 遊離エトキシスルフロソ(比較例)

2a) アニコホス粉剤 - 濃厚物、25% (アニコホス - 吸着物質) の製造

Solvesso 200 (登録商標) 中におけるアニコホスの50%溶液(1000g)を1000gの疎水性ケイ酸、Sipernat D17 (登録商標) にチョッパーを備えた鋤べら混合機で吸着させた。SA S 296またはソルベントC₉のような他の高沸点溶媒の使用は活性成分の安定性に対して不利に作用しない。また、50%までの高濃度のアニコホス粉剤 - 濃厚物をうまく製造し、使用することができる。

2b) 顆粒剤の製造

表2に記載した各成分を実施例1の製造と同様にして完全に混合し、12~16%の水で摩砕し、次に押し出し、乾燥し、破碎し、そして篩分けした。

表 2

試験例番号	6	7	8	
	含有量(w/w %)			
エトキシスルフロンの(工業用)	1.0	1.0	1.0	
アニロホス粉末 - 濃厚物、25%	18.0	18.0	18.0	
ベンフレセート(工業用)	4.0	4.0	4.0	
ナトリウムC ₁₄ ~C ₁₉ -オレフィン-スルホネート	1.5	—	—	10
ナトリウムオレオイルメチルタウリド	—	2.5	—	
ナトリウムアルキルジグリコール-エーテルスルフェート ¹⁾	—	—	3.0	
アルギン酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	
ベントナイト ²⁾	11.5	12.0	11.5	
Ca-炭酸塩	残り	残り	残り	20

表 2 中の略語 :

w/w % = 重量 / 重量に基づく百分率

1) = Genapol LR0 (登録商標、ヘキスト)、分散および湿潤剤

2) = ナトリウムモントモリロナイト、クレー(Kunigel V2 (登録商標))

安定性試験の結果を下記の表 6 に示す。この安定性試験の結果、アニロホスは試験例 6、7 および 8 において安定であるが、エトキシスルフロンの分解率は試験例 6 ~ 8 において 50 % での 1 週間の保存後、非常に高い。

実施例 3

非吸着アニロホス + エトキシスルフロンのナトリウム塩 (比較例)

3a) エトキシスルフロンのナトリウム塩の製造

水中におけるエトキシスルフロンの懸濁液を同モル量の水酸化ナトリウムと一緒に撹拌した。使用した水の量は押出工程に必要な分である。数分後、透明な溶液が生成し、それは徐々にエトキシスルフロンのナトリウム塩の懸濁液に変化した。pH は開始時の 12 ~ 13 から操作終了時の pH 7 まで変化した。塩生成は撹拌してから約 30 分後に完了した。

3b) 顆粒剤の製造

表 3 に記載した各成分を実施例 1 の製造と同様にして完全に混合し、12 ~ 16 % の水で摩砕し、次に押出し、乾燥し、破碎し、そして篩分けした。

30

40

表 3

試験例番号	含有量(w/w %)		
	9	10	
エトキシスルフロロン(工業用)	1.0	1.0	
アニロホス(工業用)	5.0	5.0	
ベンフレセート(工業用)	4.0	4.0	
水酸化ナトリウム	エトキシスルフロロン と同モル量	エトキシスルフロロン と同モル量	10
ナトリウムC ₁₄ ~C ₁₈ -オレフィン -スルホネート	2.0	2.0	
アルギン酸ナトリウム	3.0	—	
ベントナイト	30.0	30.0	
Ca-炭酸塩	残り	残り	

表 3 中の略語：表 1 参照

安定性試験の結果を下記の表 6 に示す。この安定性試験の結果、エトキシスルフロロンは試験例 9 および 10 において 50 で 1 週間後十分に安定であるが、アニロホスは安定でない。
実施例 4

吸着されたアニロホス + エトキシスルフロロンのナトリウム塩（本発明）

その一部は実施例 2a) および 3a) に従って製造した表 4 および 5 に記載の各成分を実施例 1 と同様にして完全に混合し、12~16%の水で摩砕し、次に押出し、乾燥し、破碎し、そして篩分けした。

安定性試験の結果を下記の表 6 に示す。この安定性試験の結果、得られた顆粒剤は高温で十分に安定である。40 で 3 カ月以内または 50 で 2 カ月以内の保存後、活性成分の大きな分解は観察されなかった。

表 4

試験例番号	11	12	13	14	15	16	17	
	含有量(w/w %)							
エトキシスルフロロン(工業用)	1	0.2	2	1	1	1	1	
アニロホス粉末-濃厚物、25%	18	18	18	18	18	18	18	
水酸化ナトリウム ¹⁾	1m	1m	1m	1m	1m	1m	1m	
リグノスルホネート	3	3	—	3	3	3	3	40
ナトリウムアルキル-ジグリコ ール-エーテルスルフェート ²⁾	—	—	4	—	—	—	—	
アルギン酸ナトリウム	3	—	2	—	—	2	1	
ベントナイト	30	30	11	20	20	20	20	
ネオキャリア B ³⁾	—	—	—	—	残り	残り	残り	
Ca-炭酸塩	残り	残り	残り	残り	30	28	29	50

表 5

試験例番号	18	19	20	21	22	23	24	
	含有量(w/w %)							
エトキシスルフロロン(工業用)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
アニロホス粉末-濃厚物、25%	18	18	18	18	18	18	18	
ベンフレセート(工業用)	4	4	4	4	4	4	4	
水酸化ナトリウム ¹⁾	1m	1m	1m	1m	1m	1m	1m	10
リグノスルホネート	3	3	3	3	3	3	3	
ナトリウムアルキル-ジグリコ ール-エーテルスルフェート ²⁾	-	-	4	-	-	-	-	
アルギン酸ナトリウム	3	-	1.5	-	-	2	1	
ベントナイト	30	30	11.5	20	20	20	20	
ネオキャリア B ³⁾	-	-	-	-	残り	残り	残り	
Ca-炭酸塩	残り	残り	残り	残り	30	28	29	20

表4および5中の略語：

w/w % = 重量/重量に基づく百分率

1) = 1 mはエトキシスルフロロンに基づいて1モル当量を意味する

2) = Genapol LR0 (登録商標、ヘキスト)、分散および湿潤剤

3) = Asada Seifun社製、クレ-

試験例1~24の幾つかの顆粒剤を用いて得られた分解率を下記の表6に示す。表6を見てわかるように、疎水性ケイ酸に吸着されたアニロホスおよびエトキシスルフロロンのナトリウム塩から製造した顆粒剤は40および50での保存中、アニロホス吸着物質の代わりにアニロホス、またエトキシスルフロロン塩の代わりにエトキシスルフロロンを用いて製造した顆粒剤よりも高い安定性を示す。

表 6

試験例 番号	分解率 (%)															
	1W 50°C		1M 40°C		2M 40°C		3M 40°C		1M 50°C		2M 50°C					
	Et.	An.	Et.	An.	Et.	An.	Et.	An.	Et.	An.	Et.	An.				
1	11.8	4.8														
2	12.9	5.4														
3	14.9	9.1														
4	0	0.2	0	3.3	11.8	4.5	12.4	5.8	10.4	6.3	25.8	13.1				10
5	1.7	1.1	7.9	2.8	11.2	4.4	14.3	8.0	20.4	6.4	25.6	13.9				
6	13.0	0.7														
7	17.9	2.1														
8	16.1	1.6														
9	0.8	5.6														
10	1.3	5.8														
11			0	2.9	2.3	2.5	5.5	2.8	0.5	5.3	9.5	7.1				
12			3.8	4.2	2.8	3.2	5.7	4.8	8.1	5.6	12.9	8.1				
13	0.5	0														20
14			0	1.0	0	1.0	2.8	1.1	5.9	3.8	7.3	3.1				
15			1.5	0.5	4.2	0.6	4.4	1.9	6.4	2.3	10.1	3.5				
16			0	1.0	0	1.7	0	2.0	0	4.1	8.5	6.9				
17			0.5	3.1	1.5	3.4	2.5	3.8	6.1	4.5	9.3	7.5				
11			0	3.3	2.5	2.9	5.9	2.9	0.4	5.4	9.7	7.2				
12	0.4	1.7	4.0	4.4	2.9	3.3	2.4	4.9	8.3	5.7	13.1	8.2				
13	0.4	0														
14			0	1.2	0	0.9	2.7	0.9	6.0	3.7	7.2	3.0				
15			1.6	0.8	4.4	0.6	4.2	2.1	6.3	2.5		3.6				30
16			0	1.2	3.4	2.6	0	1.9	0	4.0	9.3	7.0				
17			2.4	2.9	0	3.6	4.4	2.5		4.7	2.0	7.8				

表 6 中の略語 :

試験例番号 = 表 1 ~ 4 に記載した試験例番号

Et. = エトキシスルフロソ

An. = アニロホス

M = 月

W = 週

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 0 1 P 13/02 (2006.01) A 0 1 P 13/02

(72)発明者 レヒリング, ハンス
ドイツ連邦共和国デー 6 5 8 1 2 パートゾーデン . ガイアーフェルト 2 5

(72)発明者 鵜澤 滋
千葉県千葉市緑区あすみが丘 4 丁目 3 9 番地ガーデンコート 7 2 0 1

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 6 7 1 0 7 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 8 1 4 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A01N 25/22

A01N 47/12

A01N 47/30

A01N 47/36

A01N 57/22