(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2012-503631
(P2012-503631A)
(43)公表日　平成24年2月9日(2012.2.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A01N 25/30	(2006.01)	A01N	25/30		4H011
A01N 25/02	(2006.01)	A01N	25/02		
A01N 43/50	(2006.01)	A01N	43/50	Q	
A01N 33/18	(2006.01)	A01N	33/18	B	
A01P 13/00	(2006.01)	A01P	13/00		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2011-528339 (P2011-528339)
(86)(22)出願日　平成21年9月25日 (2009.9.25)
(85)翻訳文提出日　平成23年5月10日 (2011.5.10)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/062441
(87)国際公開番号　WO2010/034808
(87)国際公開日　平成22年4月1日 (2010.4.1)
(31)優先権主張番号　08165282.8
(32)優先日　平成20年9月26日 (2008.9.26)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100091096
弁理士　平木　祐輔
(74)代理人　100118773
弁理士　藤田　節
(74)代理人　100122389
弁理士　新井　栄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水に乳化可能な液体活性成分濃縮液

(57)【要約】
本発明は、少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン(特にペンジメタリン)および少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤(特にイマザモックス)を含む、水に乳化可能な液体の活性成分濃縮液に関する。本組成物は、a)少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン100～400g/L(成分a)；b)アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態である少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤5～100g/L(成分b)；c)水20～100g/L(成分c)；d)界面活性物質のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態である、少なくとも1種のスルホン酸基を含む少なくとも1種のアニオン性界面活性物質15～150g/L(成分d)；e)少なくとも1種のポリエチレンオキシド基およびポリ-C3-C4-アルキレンオキシド基から選択される少なくとも1種の基を含む、少なくとも1種のポリマー系非イオン性界面活性物質5～100g/L(成分e)；f)ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、エトキシ化C4-C16-アルキルフェノールおよびエトキシ化C8-C22-アルカノールから選択される少なくとも1種の非イオン性界面活性物質50～250g/L(成分f)；g)少なくとも1種の炭化水素溶媒 1Lとする(成分g)；(ここで、g/Lで示した成分a)～f)の量は活性成分濃縮液の全容量に対するものである)を含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の成分：
a) 少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン100～400g/L；
b) アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態の少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤5～100g/L；
c) 水20～100g/L；
d) ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態の、少なくとも1つのスルホン酸基を有する少なくとも1種のアニオン性界面活性物質15～150g/L；
e) 少なくとも1つのポリエチレンオキシド基、およびポリ-C3-C4-アルキレンオキシド基から選択される少なくとも1つの基を有する、少なくとも1種のポリマー系非イオン性界面活性物質5～100g/L；
f) ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、エトキシ化C4-C16-アルキルフェノールおよびエトキシ化C8-C22-アルカノールから選択される少なくとも1種の非イオン性界面活性物質50～250g/L；
g) 少なくとも1種の炭化水素溶媒 ad 1L；
を含む、液体で水に乳化可能な活性成分濃縮液であって、成分a)～f)のg/Lの定量的データが、活性成分濃縮液の全容量に対するものである前記活性成分濃縮液。
【請求項２】
除草性ジニトロアニリンがペンジメタリンである、請求項1に記載の活性成分濃縮液。
【請求項３】
除草性イミダゾリノン除草剤がイマザモックスである、請求項1または2に記載の活性成分濃縮液。
【請求項４】
成分a)と成分b)との重量比が2：1～50：1の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項５】
成分d)が、C4-C20-アルキルベンゼンスルホン酸、C8-C22-アルキル硫酸半エステル、スルホコハク酸のモノ-およびジ-C4-C18-アルキルエステルの各ナトリウム塩およびアンモニウム塩、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項６】
成分d)がC4-C20-アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩から選択される、請求項5に記載の活性成分濃縮液。
【請求項７】
成分e)がエチレンオキシド－コ－プロピレンオキシドブロックコポリマーから選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項８】
成分e)が1500～100000ダルトンの範囲の数平均分子量を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項９】
成分d)と成分e)との重量比が20：1～1：5の範囲である、請求項1～8のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項１０】
成分f)がエトキシ化ソルビタン脂肪酸エステルから選択される、請求項1～9のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項１１】
成分g)がアルキル芳香族から選択される、請求項1～10のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。

【請求項１２】
200ppm未満の多価金属カチオンを含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項１３】
少なくとも1種の無機緩衝液をさらに含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項１４】
成分a)～g)が活性成分濃縮液の少なくとも99重量％を構成する、請求項1～13のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液。
【請求項１５】
好ましくない植物の成長を防除するための請求項1～14のいずれか1項に記載の活性成分濃縮液の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン(特にペンジメタリン)および少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤(特にイマザモックス)を含む、水に乳化可能な水性の活性成分濃縮液に関する。
【背景技術】
【０００２】
除草性ジニトロアニリンとイミダゾリノン除草剤とを併用すると、周知の通り、防除困難な単子葉および双子葉有害植物の防除の成果が上がる(例えば、米国特許第4,749,404号、米国特許第4,822,405号、EP 1042954号を参照)。したがって、基本的には、両活性成分を含む製剤の提供が望まれる。
【０００３】
しかし、この場合、イミダゾリノン除草剤には水溶性塩類を形成するという特性があることから、水性濃縮液の剤形で製剤化されることが多いという課題が生じている。対照的に、除草性ジニトロアニリンは、一般的に、水に対する溶解性の低い非極性化合物である。このため、これらは通常、乳剤の剤形で、すなわち、無極性の水非混和性有機溶媒(これは溶媒を乳化する目的で界面活性物質をさらに含んでいてもよい)に溶解させたジニトロアニリン溶液の剤形で製剤化される。両活性成分は極性に顕著な差があるため、安定した液体共製剤(coformulations)を提供するのは難しい。
【０００４】
米国特許第4,822,405号には、イミダゾリノン除草剤と除草性ジニトロアニリンの水中油滴型エマルション剤形の共製剤が開示されている。これらの製剤においては、ジニトロアニリンは水非混和性有機溶媒に溶解したジニトロアニリン溶液の乳化液滴の形態で存在するが、イミダゾリノン除草剤は水相に溶解したアンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態で存在する。このタイプの製剤は、それらの保存安定性、特に高温時および低温時の保存安定性について問題がある。また、施用に必要な水で製剤を稀釈すると、有機活性成分相のクリーミングおよび／または沈澱などの問題が生じることもある。
【０００５】
次に、米国特許第4,749,404号には、アルコール(例えば、テトラヒドロフルフリルアルコール)に溶解したイマザキン溶液を、界面活性物質を含有する水非混和性有機溶媒に溶解したジニトロアニリン溶液と混合することにより得ることができる、イマザキンとジニトロアニリン除草剤(例えば、ペンジメタリン)との乳剤剤形の共製剤が記載されている。イマザキンを溶解するのに必要なアルコールは製剤のコストを高めることになり、かつ承認制限上の問題もある。
【０００６】
米国特許第5,679,619号には、ペンジメタリンとイミダゾリノン除草剤との懸濁濃縮液剤形の共製剤が記載されている。この場合、ペンジメタリンは水相中に懸濁粒子の形態で

存在し、イミダゾリノン除草剤は、水相に溶解されたアンモニウム塩の形態で存在する。これらの製剤は、その保存安定性に関して未だ不十分である。さらに、ジニトロアニリンの水性懸濁液の場合(特に、ペンジメタリンの場合)、活性成分が結晶化する恐れがあり、それが原因で粒子の拡大が生じ、活性成分が沈殿することになる。

【０００７】

次に、EP 496989には、イミダゾリノン除草剤と2,6-ジニトロアニリン化合物との乳剤剤形の共製剤が記載されている。これらの製剤は、イミダゾリノン除草剤を乳剤の水非混和性相に溶解させるのに必要とされる、極性有機溶媒(例えば、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノンまたはジプロピレングリコール)を比較的多量に含む。これらの有機溶媒は、それらの認可に関して問題となる場合があり、さらには、製剤の生産においてさらなるコスト要因ともなる。

【０００８】

ジニトロアニリンとイミダゾリノン除草剤を併用する場合、前述の活性成分の有効性を高めるために、アジュバント(特に、ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステルの群から選択されるもの)を比較的多量に用いることがより有利であることが分かっている。基本的には、このアジュバントを予め含んでいる共製剤を提供することが望ましい。しかし、この場合、製剤中に比較的多量のアジュバントを混和すると、その保存安定性が低下するとともに、水希釈力の問題につながる可能性があるといった課題が生じる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】米国特許第4,749,404号

【特許文献２】米国特許第4,822,405号

【特許文献３】EP 1042954

【特許文献４】米国特許第5,679,619号

【特許文献５】EP 496989

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

したがって、本発明は、少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン(特にペンジメタリン)と少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤(特にイマザモックス)との保存安定性のある共製剤であって、アジュバントとして作用する少なくとも1種の非イオン性界面活性物質(特に、ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステルの群から選択される物質)を比較的多量に含む、前記製剤を提供することを目的とする。さらに、本製剤は希釈安定性が高いことを特徴とするものである。すなわち、本製剤は、何ら問題なく、また、活性成分および／または他の成分の分離を生じることなく、水で希釈することができるべきである。特に、極性有機溶媒が一緒に処方され得る場合が望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

驚いたことに、この目的は、次の成分：

a) 少なくとも1種の除草性ジニトロアニリン100～400g/L（成分a）；

b) アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態である少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤5～100g/L（成分b）；

c) 水20～100g/L（成分c）；

d) ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態である、少なくとも1つのスルホン酸基を有する少なくとも1種のアニオン性界面活性物質15～150g/L（成分d）；

e) 少なくとも1つのポリエチレンオキシド基、およびポリ-C3-C4-アルキレンオキシド基から選択される少なくとも1つの基を有する、少なくとも1種のポリマー系非イオン性界面活性物質5～100g/L（成分e）；

f) ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、エトキシ化C4-C16-アルキルフェノールおよびエトキシ化C8-C22-アルカノールから選択される少なくとも1種の非イオン性界面活性物質50～250g/L (成分f)；

g) 少なくとも1種の炭化水素溶媒 ad 1L (成分g)

(ここで、成分a)～f)のg/Lの定量的データは、活性成分濃縮液の全容量に対するものである)

を含む、液体で水に乳化可能(water-emulsifiable)な活性成分濃縮液(active ingredient concentrate)によって達成されることが分かった。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

したがって、第１に、本発明は、上記で示した量の成分a)～g)を含んでなる、液体で水に乳化可能な活性成分濃縮液を提供する。ここで、成分a)～f)のg/Lの定量的データは、活性成分濃縮液の全容量に基づく。

【００１３】

本発明には多数の利点がある：比較的多量の異なる界面活性物質が同時に存在する条件下で、水および水非混和性炭化水素溶媒が同時に存在するにもかかわらず、製剤の分離は生じない。さらに、本製剤は、比較的長期間にわたり、温度に対して安定性がある。すなわち、例えば0℃未満、例えば-10℃の低温での保存時、あるいは40℃超、さらには50℃の高温での保存時のいずれにおいても分離現象は認められない。さらに、本発明による活性成分濃縮液は化学的に安定している。すなわち、例えば40℃超、さらには50℃超の高温における長期保管(通常数か月)であっても、活性成分の分解は全く起こらないか、注目すべき分解はほとんどない。本発明による活性成分濃縮液は、水の硬度が高くとも問題なく、活性成分の沈澱またはクリーミングを生じることなく、水で希釈することができる。

【００１４】

本発明による活性成分濃縮液を水で希釈した場合、一般には少なくとも24時間、多くの場合少なくとも48時間、安定性を維持する安定したエマルションが得られ、相分離に至ることはなく、あるいは活性成分から分離されることもない。従って、本発明による活性成分濃縮液およびそれから得られる水性稀釈液は、活性成分を支障なく施用することができる。

【００１５】

本発明による活性成分濃縮液の粘性は低く、一般には、20℃で5～100 mPas、多くの場合10～60 mPas、特に15～35 mPasの範囲である(CIPAC MT 22.1による測定の場合)。

【００１６】

本発明による活性成分濃縮液は、成分a)として、製剤の全容量に対して100～400g/L量、特に150～300g/L量、特に好ましくは200～280g/L量の少なくとも1種の除草性ジニトロアニリンを含む。

【００１７】

除草性ジニトロアニリンは、例えば、米国特許第3,257,190号、米国特許第3,321,292号、米国特許第3,367,949号から、またC.D.S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 第13版, BCPC (2003)から、さらに"The Compendium of Pesticide Common Names"： HTTP：//www.alanwood.net/pesticides/から当業者には公知である。ジニトロアニリンの例は、ベンフルラリン、ブトラリン、ジニトラミン、エタルフルラリン、フルクロラリン、イソプロパリン、メタルプロパリン、ニトラリン、オリザリン、ペンジメタリン、プロジアミン、プロフルラリンおよびトリフルラリンである。好ましいジニトロアニリンは、ペンジメタリンおよびトリフルラリンである。本発明の特に好ましい実施形態によれば、除草性ジニトロアニリンはペンジメタリンである。

【００１８】

本発明による活性成分濃縮液は、さらなる活性成分b)として、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態の少なくとも1種のイミダゾリノン除草剤を、活性成分濃縮液の全容量に対して好ましくは7～80g/L量、多くの場合8～60g/L量、特に10～50g/L量で含む

。

【００１９】

イミダゾリノン除草剤は、典型的にはカルボキシル基を有しているため、アミン塩基と塩を形成し得る。イミダゾリノン除草剤のアンモニウム塩は、イミダゾリノン除草剤の遊離酸がアンモニアと反応することにより形成される塩を意味するものと理解されたい。置換アンモニウム塩は、イミダゾリノン除草剤の遊離酸と、第一級、第二級または第三級アミン、特に次の一般式のアミン：

NR1R2R3

(式中、R1はC1-C4-アルキルであって、これは、場合により、ヒドロキシまたはC1-C4-アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよく、また、R2およびR3は、互いに独立して、水素であるか、R1について記載した意味の1つを有する)

との反応生成物を意味するものと理解されたい。置換アンモニウム塩の例は、各イミダゾリノン除草剤のメチルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、2-ヒドロキシエチルアミン、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エタ-1-イルアミン、ジ(2-ヒドロキシ-1-エチル)アミン、ベンジルアミンなどとのアンモニウム塩である。好ましい塩はアンモニウム塩である。

【００２０】

イミダゾリノン除草剤およびそれらの塩は、例えば、D.L. Schaner, S.L. O'Connor "The Imidazolinone Herbicides", CRC Press Inc., Boca Raton FL, 1991から、さらには" The Compendium of Pesticide Common Names", HTTP：//www.alanwood.net/pesticides/から当業者には公知である。イミダゾリノン除草剤としては、特に、イマザメタベンズ、イマザモックス、イマザピック、イマザピル、イマザキンおよびイマゼタピルが挙げられる。好ましいイミダゾリノン除草剤は、イマザモックス、イマザピックおよびイマザピルである。本発明の特に好ましい実施形態では、イミダゾリノン除草剤はイマザモックスである。特に、本発明による活性成分濃縮液は、それらのアンモニウム塩の形態の前述のイミダゾリノン除草剤を含む。特に好ましい実施形態では、イマザモックスはそのアンモニウム塩の形態である。

【００２１】

イミダゾリノン除草剤はイミダゾリノン環に不斉中心を有しているため、ラセミ体で、またはそれらのRもしくはS鏡像異性体の形態で存在し得るか、鏡像異性体の1つが富んでいる、鏡像異性体の混合物の形態で存在し得る。好ましい実施形態においては、活性成分濃縮液は、R異性体形態またはR鏡像異性体が富んでいる鏡像異性体の混合物の形態のイミダゾリノン除草剤を含む。イミダゾリノン除草剤の鏡像異性体は、米国特許第5,973,154号、さらに米国特許第6,339,158号から公知である。特に好ましい実施形態においては、活性成分濃縮液は、アンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩のR-イマザモックス、またはR-イマザモックスが富んでいる、アンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩形態のR-イマザモックスおよびS-イマザモックスの混合物を含む。

【００２２】

本発明による活性成分濃縮液においては、成分a)と成分b)の重量比は1：1～80：1の範囲、多くの場合、2：1～50：1の範囲、好ましくは4：1～35：1の範囲、特に5：1～25：1の範囲、または5：1～30：1の範囲である。ここで、イミダゾリノン除草剤は遊離酸として計算される。

【００２３】

本発明による活性成分濃縮液は、さらに成分c)として、20～100g/L、好ましくは40～90g/L、特に50～80g/Lの水を含む。好ましくは、200ppm未満、特に100ppm未満、とりわけ50ppm未満の多価金属カチオン、例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオンまたは鉄イオンを含む脱イオン水を使用する。

【００２４】

本発明による活性成分濃縮液は、成分d)として、少なくとも1つのスルホン酸基を有する、少なくとも1種のアニオン性界面活性物質を含む。本発明による組成物において、界

面活性物質は、そのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形態で存在する。この点について、「アンモニウム塩」および「置換アンモニウム塩」という表現は、イミダゾリノン除草剤のアンモニウム塩および置換アンモニウム塩に対して前に述べた意味を有する。好ましくは、本発明による活性成分濃縮液は、そのアンモニウム塩の形態をしている少なくとも1種のアニオン性界面活性物質を含む。

【００２５】

成分d)は、活性成分濃縮液を安定させ、かつ水で稀釈した時に得られる活性成分エマルションを安定させるための両方で有用である。

【００２６】

本発明による好適なアニオン性界面活性物質の例は、次に記載するもののナトリウム塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩である：

・ C8-C22-アルキル硫酸半エステル(これ以降C8-C22-アルキルスルフェートともいう)、例えば、ラウリルスルフェート(ドデシルスルフェート)、イソトリデシルスルフェート、セチルスルフェートおよびステアリルスルフェート；

・ C8-C22-アルキルスルホン酸(これ以降C8-C22-アルキルスルホネートともいう)、例えば、ラウリルスルホネート、イソトリデシルスルホネート、セチルスルホネートおよびステアリルスルホネート；

・ アリールスルホン酸、特にC1-C16-アルキルベンゼンスルホン酸、例えば、クミルスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、イソオクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソトリデシルベンゼンスルホン酸、テトラプロピレンベンゼンスルホン酸、C10-C13-アルキルベンゼンスルホン酸、ナフチルスルホン酸、モノ-およびジ-(C1-C16)-アルキルナフチルスルホン酸、例えば、ジブチルナフチルスルホン酸；

・ モノ-およびジ-(C1-C16)-アルキルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸、例えば、ドデシルジフェニルエーテルジスルホネート；

・ 脂肪酸および脂肪酸エステルのスルフェートおよびスルホネート；

・ オリゴオキシ-(C2-C3)-アルキレン-(C8-C22)-アルキルエーテルスルフェート、特に、エトキシ化(C8-C22)-アルカノールの硫酸半エステル、例えば、エトキシ化ラウリルアルコール、エトキシ化セチルアルコールまたはエトキシ化ステアリルアルコールの硫酸半エステル；

・ オリゴオキシ-(C2-C3)-アルキレン-(C1-C16)-アルキルベンゼンエーテルスルフェート、特に(C1-C16)-アルキルフェノールのエトキシレートのスルフェート；

・ スルホコハク酸のモノ-およびジ-(C4-C18)-アルキルエステル(= (C4-C18)-ジアルキルスルホサクシネート)、例えば、ジオクチルスルホサクシネート；

・ ナフタリンスルホン酸、(C1-C16)-アルキルナフタリンスルホン酸、またはフェノールスルホン酸のホルムアルデヒドとの縮合物、(= (C1-C16)-ナフタリンスルホネート-ホルムアルデヒド縮合物、(C1-C16)-アルキルナフタリンスルホネート-ホルムアルデヒド縮合物およびフェノールスルホネート-ホルムアルデヒド縮合物)；

・ オリゴオキシ-(C2-C3)-アルキレンモノ-、-ジ-および-トリスチリルフェニルエーテルスルフェート、特に、モノ-、ジ-およびトリスチリルフェノールのオリゴエトキシレート。

【００２７】

これらのうち、好ましいものは次のものである：

・ C4-C20-アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩およびアンモニウム塩、例えば、オクチルベンゼンスルホン酸、イソオクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソトリデシルベンゼンスルホン酸、テトラプロピレンベンゼンスルホン酸、C10-C13-アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩およびアンモニウム塩ならびに混合物、特に、前述のアルキルベンゼンスルホン酸の異性体混合物、この場合、前述のアルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩が特に好ましい；

C8-C22-アルキル硫酸半エステルのナトリウム塩またはアンモニウム塩(これ以降、C8-C22-アルキルスルフェートのナトリウム塩またはアンモニウム塩ともいう)、特に、ラウリルスルフェート、ドデシルスルフェート、イソトリデシルスルフェート、セチルスルフェートおよびステアリルスルフェートのナトリウム塩およびアンモニウム塩；
スルホコハク酸のモノ-およびジ-C4-C18-アルキルエステルのナトリウム塩およびアンモニウム塩、特に、スルホコハク酸のジヘキシルエステル、スルホコハク酸のジ-n-オクチルエステル、スルホコハク酸のジイソオクチルエステル、およびスルホコハク酸のジ-2-エチルヘキシルエステルのナトリウム塩およびアンモニウム塩；
ならびに前述のアニオン性界面活性物質の混合物。

【００２８】

これらのうち、特に好ましいのは、C4-C20-アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩およびアンモニウム塩、例えば、オクチルベンゼンスルホン酸、イソオクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソトリデシルベンゼンスルホン酸、テトラプロピレンベンゼンスルホン酸、C10-C13-アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩およびアンモニウム塩ならびに混合物、特に前述のアルキルベンゼンスルホン酸の異性体混合物であり、ここで、前述のアルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩がとりわけ特に好ましい。

【００２９】

本発明の特に好ましい一実施形態においては、活性成分濃縮液は、成分d)として、C4-C20-アルキルベンゼンスルホン酸の少なくとも1種のアンモニウム塩、特にC8-C16-アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩、例えば、オクチルベンゼンスルホン酸、イソオクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソトリデシルベンゼンスルホン酸のそれぞれのアンモニウム塩、またはこれらのアンモニウム塩の混合物を含む。

【００３０】

本発明による活性成分濃縮液は、多くの場合、成分d)を、活性成分濃縮液の全容量に対して20～100g/L、好ましくは20～80g/Lの量で、特に20～50g/Lの量で含む。

【００３１】

さらに、本発明による活性成分濃縮液は、成分e)として、少なくとも1個(例えば1個または2個)のポリエチレンオキシド基および少なくとも1個(例えば1または2個)のポリ-C3-C4-アルキレンオキシド基、特に、少なくとも1個(例えば1または2個)のポリプロピレンオキシド基を有する非イオン性界面活性物質を含む。さらに、非イオン性界面活性物質は、1個または複数(例えば1個)のC1-C10-アルキル基を有していてもよい。好ましくは、ポリマー系非イオン性界面活性物質は、少なくとも1500ダルトン、例えば1500～100000ダルトン、特に少なくとも2000ダルトン、例えば2000～40000ダルトンの数平均分子量を有する。好ましくは、非イオン系界面活性物質は、5～20の範囲、特に8～18の範囲のGriffinによるHLB値を有する。

【００３２】

好ましくは、ポリマー系非イオン性界面活性物質は、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーから、特にエチレンオキシド-プロピレンオキシドジブロックコポリマーおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドトリブロックコポリマーから選択されるが、この場合、ジ-およびトリブロックコポリマーはまたC1-C10-アルキル基を有することができる。エチレンオキシド-プロピレンオキシドジブロックコポリマーおよびトリブロックコポリマーの数平均分子量は、好ましくは1500～100000ダルトン、特に2000～40000ダルトンの範囲である。

【００３３】

本発明による活性成分濃縮液は、多くの場合、成分e)を、活性成分濃縮液の全容量に対して7～80g/L、好ましくは10～70g/Lの量で、特に15～50g/Lの量で含む。

【００３４】

好ましくは、本発明による活性成分濃縮液中の成分d)と成分e)の重量比は、20：1～1：

5、多くの場合10：1～1：3の範囲、特に5：1～1：2の範囲である。

【００３５】

本発明による活性成分濃縮液は、さらに成分f)として、少なくとも1種の非イオン性界面活性物質(これはアジュバントともいう)を含む。本発明によれば、これは、ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、エトキシ化C4-C16-アルキルフェノールおよびエトキシ化C8-C22-アルカノール、ならびにこれらの物質の混合物から選択される。成分f)の量は、多くの場合、本発明による活性成分濃縮液の全容量に対して100～250g/L、好ましくは150～200g/Lである。

【００３６】

ポリヒドロキシル化合物のエトキシ化脂肪酸エステルは、一般に、脂肪酸のモノ-、ジ-またはトリエステルと脂肪族または脂環式ポリヒドロキシル化合物(これは一般に3、4、5または6個のヒドロキシル基および3、4、5または6個の炭素原子を有する)とのエトキシレートであり、ここで、脂肪酸とポリヒドロキシル化合物との非エトキシ化エステルはまた、一般に、少なくとも1個、好ましくは2、3または4個の遊離ヒドロキシル基を有する。これらの物質中の脂肪酸成分は、通常、飽和のモノ-またはポリ不飽和脂肪酸から誘導されるが、この場合、脂肪酸は、一般に、6～22個(特に8～18個)の炭素原子を有する。これらの物質中の好適な脂肪酸成分の例は、飽和脂肪酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸およびセロチン酸、不飽和脂肪酸、例えば、ウンデシレン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、イコセン酸(icosenic acid)、セトレイン酸、エルカ酸およびネルボン酸由来の基、さらにまた多価不飽和脂肪酸、例えば、リノール酸、α-リノレン酸、γ-リノレン酸、アラキドン酸、ティムノドン酸、クルパノドン酸およびセルボン酸、ならびに前述の脂肪酸の混合物である。

【００３７】

これらのうち、好ましいのは、グリセロールのエトキシ化モノ脂肪酸エステルならびにソルビタンおよびソルビタン無水物のエトキシ化モノ-およびジ脂肪酸エステルであり、この場合、これらの化合物中の脂肪酸基は、好ましくは8～20、特に10～18個の炭素原子を有する。脂肪酸基は飽和であってもよいし、モノ-またはポリ不飽和であってもよく、典型的には、前述の脂肪酸およびそれらの混合物から、特にラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸およびそれらの混合物から誘導される。

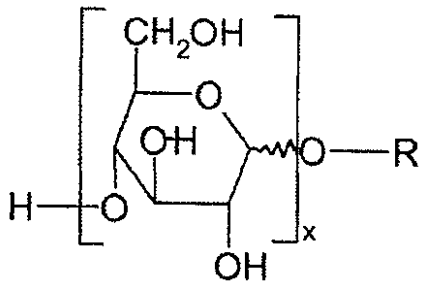
【００３８】

エトキシル化度、すなわち、エチレンオキシドから誘導される繰り返し単位の平均値は、典型的には5～50、特に10～40(平均値)である。

【００３９】

アルキルポリグルコシドは、グルコースまたはデンプンと脂肪アルコール(これは一般に8～22個の炭素原子を有する)との酸触媒反応により得ることができる非イオン性界面活性剤を意味するものと理解されたい(Rompp-Lexikon Chemie, Vol. 1. A-CI, page 118, 10th completely revised edition, 1996, Thieme Verlag, Stuttgart, New Yorkも参照されたい)。アルキルポリグルコシドは、典型的には以下の構造：

【化１】



【００４０】

(式中、xは、平均1.1～2.0、特に1.2～1.6であり、Rは、グルコースのアノマー酸素原子を介して結合されている、好ましくは8～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基である)
を有する。
【００４１】
エトキシ化C4-C16-アルキルフェノールのうち、好ましいのは、エトキシル化度が2～40の範囲、特に4～30の範囲ものであり、例えば、エトキシ化オクチルフェノール、エトキシ化ノニルフェノール、エトキシ化ドデシルフェノールおよびエトキシ化イソトリデシルフェノールである。
【００４２】
エトキシ化C8-C22-アルカノールのうち、好ましいのは、エトキシル化度が2～40、特に4～30のものであって、とりわけエトキシ化C10-C18-アルカノール類であり、例えば、エトキシ化デカノール、エトキシ化ドデカノール、エトキシ化トリデカノール、エトキシ化イソトリデカノール、エトキシ化ラウリルアルコールおよびエトキシ化ステアリルアルコールである。
【００４３】
成分f)としては、特にソルビタンのエトキシ化脂肪酸エステル、特にソルビタンのエトキシ化モノ脂肪酸エステル(ポリソルベート)が好ましく、この場合、脂肪酸基は典型的には8～22個の炭素原子、特に10～18個の炭素原子を有しており、また、特に以下の脂肪酸：ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸およびリノール酸、またはそれらの混合物から誘導されるものである。ここでのエトキシル化度とは、典型的には5～40の範囲、特に好ましくは10～30の範囲にある。本発明のとりわけ特に好ましい実施形態では、成分f)はエトキシ化ソルビタンモノラウレートである。
【００４４】
本発明による組成物は、さらなる成分として、少なくとも1種の炭化水素溶媒を含む。炭化水素溶媒の量は、典型的には、製剤の全容量に対して100～750g/Lの範囲、特に200～600g/Lの範囲である。好ましくは、炭化水素溶媒は、大気圧で120～300℃の範囲、特に150～250℃の範囲の沸点を有する。本発明の内容においては、芳香族炭化水素は、場合により1個または複数の脂肪族置換基(特にアルキル基)を有していてもよい、単核性および多核性芳香族化合物を意味するものと理解されたい。これらには、トルエンの他にキシレン、特に、所定の沸点範囲で特に石油生成物から蒸留中に画分として得られる芳香族炭化水素の混合物が含まれる。これらの例としては、特に、商標ソルベッソ(Solvesso)(登録商標)で公知の市販品、特にSolvesso(登録商標) 100、Solvesso(登録商標) 150、Solvesso(登録商標) 200、Solvesso(登録商標) 150 ND、Solvesso(登録商標) 200 ND、アロマティック(Aromatic)(登録商標)、特にAromatic(登録商標) 150およびAromatic(登録商標) 200、ヒドロゾル(Hydrosol)(登録商標)、特にHydrosol(登録商標) A 200およびHydrosol(登録商標) A 230/270、カロマックス(Caromax)(登録商標)、特にCaromax(登録商標) 20およびCaromax(登録商標) 28、アロマト(Aromat) K 150、Aromat K 200、シェルゾル(Shellsol)(登録商標)、特にShellsol(登録商標) A 100およびShellsol(登録商標) A 150、およびFin FAS-TX、特にFin FAS-TS 150およびFin FAS-TX 200が挙げられる。特に好ましいものは、潜在的発癌物質ナフタリンが削減された、Solvesso (登録商標)150 NDおよびSolvesso(登録商標) 200 ND (ExxonMobil Chemical)の混合物である。要するに、Solvesso(登録商標) 150 NDは、沸点が175～209℃の範囲であり、主にアルキルベンゼンである、10または11個の炭素を有する芳香族炭化水素を主に含むが、Solvesso(登録商標) 200 NDは、沸点が235～305℃の範囲であって、主にアルキルナフタリンである、10～14個の炭素原子を有する芳香族炭化水素を主に含む。本明細書で示した芳香族炭化水素のさらなる例は、1-フェニル-1-キシリルエタンと1-フェニル-1-エチルフェニルエタンの混合物である、商品名Hisol SAS-296で販売されている製品である。
【００４５】

前述の成分a)～g)は、一般には、本発明による活性成分濃縮液の少なくとも95重量％、特に少なくとも99重量％、とりわけ少なくとも99.5重量％を構成する。

【００４６】

本発明による活性成分濃縮液が、その全重量に対して5重量％以下、特に1重量％以下、とりわけ0.5重量％以下の水混和性有機溶媒を含むか、本質的に含まないならば好都合であることが分かった。これらは、室温で液体であり、また、25℃における水への溶解性が少なくとも50g/L、多くの場合少なくとも100g/Lである、有機物質を意味するものと理解されたい。これらには、C1-C4-アルカノール類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびn-ブタノール、C2-C6-アルキレングリコール類、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジ-およびトリアルキレングリコール、N-アルキルラクタム類、例えば、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジアルキルスルホン類、例えば、ジメチルスルホキシド、環状エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよびテトラヒドロフルフリルアルコールなどが含まれる。

【００４７】

さらに、製剤の安定性に関し、200ppm未満、特に100ppm未満、特に好ましくは50ppm未満の多価金属カチオン、例えば、アルカリ土類金属カチオン、鉄イオンおよび他の遷移金属カチオンを含むならば好都合であることが分かった。

【００４８】

本発明による活性成分濃縮液は、前述の成分の他に、製剤で慣用的に使用されているさらなる成分を含んでいてもよい。これらの成分としては、pH調節剤、特に酸、例えば、1～10個の炭素原子を有するアルカンカルボン酸、例としては、酢酸およびプロピオン酸ならびにそれらの塩、特にそれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩、具体的には、酢酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムおよびプロピオン酸ナトリウム、アンモニア、アミン塩基、例えば、式NR1R2R3で表される前述のアミン、無機または有機緩衝塩、例えば、炭酸水素塩、炭酸塩、リン酸水素塩、二水素リン酸塩、例えば重炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、オルトリン酸アンモニウムナトリウム、リン酸水素カリウム、オルトリン酸水素二カリウム、オルトリン酸二水素カリウム、オルトリン酸水素アンモニウムカリウムなどが挙げられる。こうした薬剤の量は、一般に、製剤の全容量に対して0.5g/Lを超えることはなく、多くの場合、0.1～5g/Lの範囲である。好ましくは、これらの薬剤の量は、得られる水相のpHが5～9の範囲、特に6～8の範囲であるように選択する。

【００４９】

さらに、本発明による活性成分濃縮液は消泡剤を含んでいてもよい。好適な消泡剤には、ポリシロキサン類、例えばポリジメチルシロキサン、長鎖アルコール類、有機フッ素化合物、脂肪酸およびその塩、ならびにこれらの混合物が含まれる。消泡剤は、通常、活性成分濃縮液1リットル当たり0.01～1グラムの量で用いられる。

【００５０】

さらに、本発明による活性成分濃縮液は防腐剤を含んでいてもよい。本発明による組成物の細菌感染回避に好適な防腐剤には、ホルムアルデヒド、p-ヒドロキシ安息香酸のアルキルエステル、安息香酸ナトリウム、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、オルトフェニルフェノール、ジクロロフェン、ベンジルアルコールヘミホルマール、チアゾリノン(thiazolinone)およびイソチアゾリノン誘導体、例えば、アルキルイソチアゾリノンおよびベンゾイソチアゾリノン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリノン、ペンタクロロフェノール、2,4-ジクロロベンジルアルコール、およびそれらの混合物が含まれる。好適な市販殺菌剤製品の例は、ICI社製のProxel(登録商標)、Thor Chemie社製のActicide(登録商標) RS、Rohm & Haas社製のKathon(登録商標)、Thor Chemie社製のActicide MBSである。概して、防腐剤の画分は1g/Lを超えず、通常、1リットル当たり0.01～1グラムの範囲である。

【００５１】

一般に、本発明による活性成分濃縮液は、均質に見える液体が生じるまで、成分を混合することにより容易に調製することができる。成分の添加順序をどのように行うかは、通常、あまり重要ではない。例えば、これらの成分は1つの容器に加えることが可能であり、このように得られた混合物は、均質の液体が形成されるまで、例えば撹拌によって均質化される。好ましくは、まず、ジニトロアニリンを炭化水素溶媒g)の一部または全部に溶解させる。このようにして得た溶液を、塩の形態のイミダゾリノン除草剤水溶液および活性成分濃縮液の他の成分と混合させる。例えば、成分g)に溶解したジニトロアニリン溶液(これは、成分d)、e)および／またはf)の少なくとも一部を含む)を、イミダゾリノン除草剤の塩の水溶液(これは、場合により成分d)、e)および／またはf)の一部または全部を含んでいてもよい)と混合することにより行われる。詳しくは、この方法は、まず、ジニトロアニリンとさらに成分d)、e)およびf)の大部分(特に全部)を炭化水素溶媒に溶解するステップと、この方法で得た溶液をイミダゾリノン除草剤の塩の水溶液(これは、場合により成分d)、e)および／またはf)の残部を含んでいてもよい)と混合するステップとを含む。このイミダゾリノン除草剤の塩の溶液は、一般に、水中にイミダゾリノン除草剤の遊離酸を懸濁し、その後、塩形成に適する塩基、例えば、アルカリ金属水酸化物または炭酸塩、アンモニアまたは置換アミンNR1R2R3を懸濁することにより調製されるが、この場合、場合によっては、過剰塩基は酸(例えば酢酸)を加えることにより中和してもよい。混合は、典型的には10℃～90℃、特に10℃～60℃の温度で行う。高温、例えば35℃または40℃またはそれ以上は、マイクロエマルジョンの形成速度を高めるのに都合がよい場合がある。一方、概して、混合は低温、例えば10℃～35℃で行なうこともできる。

【００５２】

さらに本発明は、好ましくない植物成長の防除、特に栽培植物中の有害植物(特にマメ科植物栽培、特にエンドウおよびインゲンマメなどのマメ科野菜の栽培における有害植物)の防除における本明細書に記載の活性成分濃縮液の使用を提供する。本発明による活性成分濃縮液は、多くの単子葉・双子葉の有害植物の防除、特にタデの種、ケマンソウの種、ミミナグサの種、アブラナ(rhaphanus)種、ポピー植物、キンポウゲ植物、アンセミスの種、イヌニンジン(Aethusa)の種、およびナズナの種の防除に適している。

【００５３】

本発明による活性成分濃縮液は、典型的には、施用活性成分の総量(総施用量)が100～4500g/haの範囲(特に200～2200g/haの範囲)となるような量で施用する。イミダゾリノン除草剤の施用量(遊離酸として計算した場合)は、典型的には、5～500g/hの範囲、特に10～250g/haの範囲である。ジニトロアニリン除草剤の施用量は、典型的には、95～4000g/haの範囲、特に190～2000g/haの範囲である。

【００５４】

本発明による活性成分濃縮液の施用は、発芽前の段階で(すなわち有害植物の出現前に)、また発芽後の段階で行なうことができる。本発明による活性成分濃縮液は、発芽前段階の有害植物の防除に特に好適である。

【００５５】

本発明による活性成分濃縮液は、通常、水で希釈して施用する。これについては、本発明による活性成分濃縮液は、所望の施用濃度まで水で、好ましくは活性成分濃縮液の重量部当たり少なくとも50部の水で、例えば50～5000部の水で、特に少なくとも100部の水で、例えば50～5000部の水で希釈する。通常、希釈は、水に本発明による活性成分濃縮液を加えることにより行われる。濃縮液と水とを素早く混合するには、通常、撹拌を用いる(例えば、かき混ぜる)。しかし、撹拌は、一般に必要ではない。温度は希釈操作にとって重要性の低い因子であるが、希釈は、通常、0℃～50℃(特に10℃～30℃)の範囲の温度または周囲温度で行なわれる。希釈に用いる水は、一般に水道水である。しかし、水には、作物保護で使用される水溶性化合物、例えば、栄養素、肥料または農薬などを予め含ませることができる。

【実施例】

【００５６】

本発明を説明するため、以下に実施例を説明する。

【００５７】

以下の供給材料を使用した：

イマザモックス：純度＞95％；

ペンジメタリン：純度＞95％；

アニオン性乳化剤 d1)：イソブタノールに溶解したドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムの50～70重量％溶液；

アニオン性乳化剤 d2)：芳香族炭化水素溶媒に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムの50～70重量％溶液；

アニオン性乳化剤 d3)：芳香族炭化水素溶媒に溶解したジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの60～70重量％溶液；

非イオン性乳化剤 e1)：非イオン性エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマー、MN 9000、HLB値14 (Antarox B500, Rhodia)；

非イオン性乳化剤 e2)：非イオン性エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマー、MN 6000、HLB値14 (Witconol NS 500K, Akzo Nobel)；

非イオン性アジュバント f1)：ポリオキシエチレン(20)ソルビタン・モノオレエート(ポリソルベート20)；

炭化水素溶媒 g)：沸点範囲が244～299℃のアルキル芳香族と含有量0.9重量％未満のナフタリンとの混合物 (Solvesso(登録商標) 200 ND, Exxon)；

濃縮アンモニア (34重量％)；

消泡剤1：ポリジメチルシロキサン (Rhodorsil 481, Rhodia)；

消泡剤2：水性ポリジメチルシロキサンエマルション (SAG 220, Kurt Obermeier GmbH&Co.KG)。

【００５８】

一般的な調製方法：

溶融ペンジメタリンを、炭化水素溶媒中に所望量で溶解させた。これに、非イオン性アジュバントf1、アニオン性乳化剤d1、d2またはd3、および非イオン性乳化剤e1またはe2を順次添加し、混合物を均一溶液が得られるまで撹拌した。

【００５９】

イマザモックスは、所望量の水中に遊離酸の形態で懸濁させ、濃縮アンモニア水溶液で中和し、透明な溶液を得た。この溶液のpHを10％濃度の酢酸を使用し、pH 6.4～6.7に調整した。次いで、所望量のオルトリン酸一水素二ナトリウムおよびオルトリン酸二水素カリウムを加え、イマザモックス・アンモニウムの均一溶液が得られるまで、その混合物を撹拌した。

【００６０】

ローターステーターを配置した高速実験室用ミキサー(乳化篩を備えたSilverson L4RT)に、まずペンジメタリン溶液を投入した。消泡剤およびイマザモックス・アンモニウムの水溶液を加え、混合物を最大撹拌速度で10分間撹拌した。

【００６１】

実施例1～14および比較例V1～V4の組成を下記の表1に示す。

【表１】

表1:

成分	V1	V2	V3	V4
ペンジメタリン [g/l]	250	250	250	250
イマザモックス	16.7	16.7	16.7	16.7
アンモニア (34%) [g/l]	3.9	3.9	3.9	3.9
水 [g/l]	65	65	65	65
AE d1) [g/l][1)]	32	0	0	0
AE d2) [g/l][1)]	0	12.8	19.2	0
AE d3) [g/l][1)]	0	0	0	15.7
NE e1) [g/l]	0	51.2	44.8	51.4
NE e2) [g/l]	32	0	0	0
アジュバント f1) [g/l]	167	167	167	167
KH_2PO_4 [g/l]	0.14	0.14	0.14	0.14
Na_2HPO_4 [g/l]	0.05	0.05	0.05	0.05
HS	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

【００６２】

表１の続き：

【表２】

成分	1	2	2	4
ペンジメタリン [g/l]	250	250	250	250
イマザモックス	16.7	16.7	16.7	16.7
アンモニア (34%) [g/l]	3.9	3.9	3.9	3.9
水 [g/l]	65	65	65	65
AE d1) [g/l][1)]	0	0	0	0
AE d2) [g/l][1)]	44.8	38.4	32	25.6
AE d3) [g/l][1)]	0	0	0	0
NE e1) [g/l]	19.2	25.6	32	38.4
NE e2) [g/l]	0	0	0	0
アジュバント f1) [g/l]	167	167	167	167
KH_2PO_4 [g/l]	0.14	0.14	0.14	0.14
Na_2HPO_4 [g/l]	0.05	0.05	0.05	0.05
HS	ad 1 l	Ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

【００６３】

表１の続き：

【表３】

成分	5	6	7	8	9
ペンジメタリン [g/l]	250	250	250	250	250
イマザモックス	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
アンモニア (34%) [g/l]	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
水 [g/l]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/l][1)]	0	0	0	0	0
AE d2) [g/l][1)]	0	0	0	0	0
AE d3) [g/l][1)]	62.8	54.9	47.1	39.2	31.3
NE e1) [g/l]	12.9	17.2	25.7	32.1	38.5
NE e2) [g/l]	0	0	0	0	0
アジュバント f1) [g/l]	167	167	167	167	167
KH_2PO_4 [g/l]	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Na_2HPO_4 [g/l]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
HS	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

【００６４】

表１の続き：

【表４】

成分	10	11	12	13	14
ペンジメタリン [g/l]	250	250	250	250	250
イマザモックス	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
アンモニア (34%) [g/l]	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
水 [g/l]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/l][1)]	0	0	0	0	0
AE d2) [g/l][1)]	28.8	25.6	0	0	0
AE d3) [g/l][1)]	0	0	53.8	50	46
NE e1) [g/l]	35.2	38.4	19.3	22.5	25.5
NE e2) [g/l]	0	0	0	0	0
アジュバント f1) [g/l]	167	167	167	167	167
KH_2PO_4 [g/l]	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Na_2HPO_4 [g/l]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
HS	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

AE = アニオン性乳化剤、
NE = 非イオン性乳化剤、
HS = 炭化水素溶媒
1) 実際に使用した乳化剤溶液の量を記す

【００６５】

製剤の試験：

製剤の化学的安定性を測定するため、保存の前後に、ペンジメタリンの含有量を文献で公知の方法により測定し、イマザモックスの含有量は逆相HPLC(クロマトグラフィーカラム、例えば、Zorbax Eclipseモデル250×4.6mm；溶離液、例えばアセトニトリル/水/テトラヒドロフラン混合物)により測定した。

【００６６】

物理的安定性の測定については、製剤をいずれの場合にも一定期間にわたり所望温度のキュベット内で保存し、次いで、混濁および／または相分離の形成を評価した。

【００６７】

希釈安定性の測定については、一定濃度の製剤が得られるように、30℃で撹拌しながら製剤をCIPAC-A水またはCIPAC-D水に加えた。その後、希釈液をメスシリンダーに24時間以内保存し、泡、油またはクリームの形成を評価した。

【００６８】

比較例1：

比較例1の活性成分濃縮液は、-5℃で4週間後、相分離を示さなかった。40℃で12週間後および54℃で2週間後、難溶性沈殿物が形成された。

【００６９】

比較例1の活性成分濃縮液をCIPAC-A水またはCIPAC-D水で4.5％v/v濃度および1.1％v/v濃度まで希釈した場合、エマルションが自然発生的に得られ、これは、20℃で24時間後であっても、相分離は現れなかった。

【００７０】

実施例1～4、比較例V2およびV3：

実施例1～4の活性成分濃縮液および比較例V2およびV3の活性成分濃縮液を20℃で10日間保存し、視覚的状況に関して評価した。実施例1～4の活性成分濃縮液は調製直後にわずかに混濁し、一方、比較例V2およびV3の活性成分濃縮液の場合には、2相以上の有意な分離が認められた。20℃で10日後、実施例1および4の活性成分濃縮液はわずかに混濁し、実施例2および3の活性成分濃縮液は透明であった。比較例V2およびV3の活性成分濃縮液は、震盪後に不透明な混濁を示し、比較例V3の場合には、明らかに2相を示した。

【００７１】

温度安定性の測定については、実施例1～4の活性成分濃縮液の試料および比較例V3の活

性成分濃縮液の試料をいずれの場合にも25、30、40、45、50および54℃で1時間キュベット内にて保存し、次いで、視覚的状況を目視により評価した。結果を表2にまとめた。

【表５】

表２

保存温度 [°C]	1	2	3	4	V3
54	混濁	混濁	混濁	透明	相分離
50	混濁	混濁	混濁	透明	相分離
45	混濁	混濁	透明	透明	相分離
40	混濁	混濁	透明	透明	相分離
30	混濁	透明	透明	透明	相分離
25	透明	透明	透明	透明	相分離

【００７２】

希釈安定性を測定するため、活性成分濃縮液を、CIPAC-A水またはCIPAC-D水で、いずれの場合にも4.5%v/vおよび0.33%v/v濃度まで希釈した。比較例V2を除き、全ての事例でエマルションが自然発生的に得られた。いずれの場合にも、得られたエマルション100mlをメスシリンダー中30℃で2時間保存し、次いで、油またはクリームの形成を測定した。結果を下記の表3にまとめた。

【表６】

表３:

	1	2	3	4	V2
	CIPAC-A 水で 4.5% v/v まで希釈				
油 [ml]	0	0	0	0	2
クリーム [ml]	0	0	0	0	
	CIPAC-D 水で 4.5% v/v まで希釈				
油 [ml]	0	0	0	0	2
クリーム [ml]	0	0	0	0	
	CIPAC-A 水で 0.33% v/v まで希釈				
油 [ml]	0	0	0	0	0
クリーム [ml]	0	0	0	0	0.5
	CIPAC-D 水で 0.33% v/v まで希釈				
油 [ml]	0	0	0	0	0
クリーム [ml]	0	0	0	0	0.5

【００７３】

実施例5～9、比較例V4：

温度安定性を測定するため、実施例5～9および比較例V4の活性成分濃縮液の試料をいずれの場合にも-5、0、54、60、65、70、75および80℃で1時間キュベット内にて、さらにまた-10～+10℃(温度循環、いずれの場合にも12時間周期、5サイクル)で保存し、次いで、視覚的状況を目視により評価した。結果を表4にまとめた。

【表７】

表４

保存温度 [°C]	5	6	7	8	9	V4
80	++	++	++	-	-	-
75	++	++	++	++	-	-
70	++	++	++	++	-	-
65	++	++	++	++	o	-
60	++	++	++	++	+	-
54	++	++	++	++	++	-
0	++	++	++	+	+	-
-5	++	++	++	+	+	-
-10/+10	++	++	++	+	+	-

「++」＝透明、「+」＝わずかに混濁、「o」＝混濁、「-」＝相分離

【００７４】

実施例10～14：

温度安定性を測定するため、実施例10～14の活性成分濃縮液の試料をいずれの場合にも-10、-5、0、10、23、30、40および50℃で8週間キュベット内にて、さらにまた-10～+10℃(温度循環、いずれの場合にも12時間周期、5サイクル)で保存し、次いで、視覚的状況を目視により評価した。結果を表5にまとめた。

【表８】

表５

保存温度 [°C]	10	11	12	13	14
50	+	+	+	+	+
40	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+
23	+	+	+	+	+
10	+	+	+	+	+
0	o	-	+	+	+
-5	+	-	+	+	+
-10	-	-	+	+	+
-10/+10	++	++	+	+	+

「++」＝透明、「+」＝わずかに混濁、「o」＝混濁、「-」＝相分離

【００７５】

希釈安定性を測定するため、実施例13の活性成分濃縮液を、その調製直後および54℃で2週間保存した後、いずれの場合にも4.5%v/vおよび0.5%v/v濃度までCIPAC-A水またはCIPAC-D水で希釈した。全ての事例において、問題なくエマルションが形成された。得られたエマルションについて、いずれの場合にも、希釈し、30℃でエマルションを保存した後30分、2時間および24時間で、油またはクリーム形成に関して評価した。4.5%v/vまで希釈した活性成分濃縮液を除き、得られたエマルションに認められる油、クリームまたは沈殿物が形成される時点はなかった。新たに調製した活性成分濃縮液を4.5%v/vまでCIPAC-AまたはCIPAC-D水で希釈して調製したエマルションでは、30分および2時間の時点で、油、クリームまたは沈殿物の形成は認められなかった。24時間後、微量の沈殿物が認められたが、これはエマルションを振盪することにより問題なく再エマルション化することができた。54℃で2週間保存していた活性成分濃縮液をCIPAC-AまたはCIPAC-D水で4.5%v/vまで希釈して調製したエマルションでは、30分および2時間の時点で油、クリームまたは沈殿物の形成は認められなかった。24時間後、微量の沈殿物が認められたが、これはエマルションを振盪することにより問題なく再エマルション化することができた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N33/18 A01N43/50 A01N25/04 A01P13/00

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

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 405 825 A (BAKER IVOR P [GB]) 11 April 1995 (1995-04-11) claim 1; table 1	1-15
X	US 5 019 150 A (MARTIN CRAIG A [US] ET AL) 28 May 1991 (1991-05-28) table II	1-15

☐ 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 document 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
11 February 2010	19/02/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, Franck

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/062441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5405825 A	11-04-1995	NONE	
US 5019150 A	28-05-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/062441

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A01N33/18 A01N43/50 A01N25/04 A01P13/00.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 405 825 A (BAKER IVOR P [GB]) 11. April 1995 (1995-04-11) Anspruch 1; Tabelle 1	1-15
X	US 5 019 150 A (MARTIN CRAIG A [US] ET AL) 28. Mai 1991 (1991-05-28) Tabelle II	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2010	19/02/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Bertrand, Franck

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/062441

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5405825	A	11-04-1995	KEINE	
US 5019150	A	28-05-1991	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100111741
弁理士 田中 夏夫
(72)発明者 クラップ, ミヒャエル
ドイツ連邦共和国 ６７１２２ アルトリップ, アホルンヴェーク ４
(72)発明者 コルブ, クラウス
ドイツ連邦共和国 ６７１０５ シファーシュタット, シュパイヤラー シュトラーセ ９３
(72)発明者 シーマン, グラハム
イギリス国 エスオー３１ ６エスイー ハンプシャー, ロックス ヒース, サウザンプトン, イレックス クレセント ３３

Ｆターム(参考) 4H011 AB01 BA01 BA04 BA05 BB04 BB09 BC01 BC03 BC07 BC19
DA16 DC05 DD03 DD04 DF03 DH03