



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0052980  
(43) 공개일자 2012년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*A01N 25/04* (2006.01) *A01N 47/24* (2006.01)  
*A01N 43/653* (2006.01) *A01P 7/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7003733  
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월13일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년02월13일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060072  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/006896  
 국제공개일자 2011년01월20일  
 (30) 우선권주장  
 61/225,380 2009년07월14일 미국(US)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**핀치, 찰스, 더블유.**  
 미국 27529 노스캐롤라이나주 가르너 던기븐 코  
 트 2213  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **유기 살충제 화합물의 수성 현탁액의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, (a) 유기 살충제 화합물이 유기 살충제 화합물의 무정형 형태의 액적의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을 제공하는 단계, 및 (b) 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 상기 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 첨가하는 단계를 포함하고, 여기서 단계 (b)에서의 첨가를 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 낮은 온도에서 수행하는, 20℃에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110℃ 이하의 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 유기 살충제 화합물이 유기 살충제 화합물의 무정형 형태의 액적의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을 제공하는 단계, 및

(b) 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 상기 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 첨가하는 단계

를 포함하고, 여기서 단계 (b)에서의 첨가를 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 낮은 온도에서 수행하는,

20℃에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110℃ 이하의 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 유기 살충제 화합물이 알드린, 알랄클로르, 아진포스-에틸, 베폴루랄린, 벵솔탑, 벵족시메이트, 비펜트린, 비나파크틸, 브로모포스, 브로모프로필레이트, 부트랄린, 클로르폭심, 클로르피리포스, 플루클로랄린, 플루록시피르, 크레속심-메틸, 리누론, 메타자클로르, 메트코나졸, 모노리누론, 니트로탈-이소프로필, 펜디메탈린, 포스메트, 피콕시스트로빈, 피리미카르브, 피롤리나펜, 피라클로스트로빈, 테플루트린, 트리플록시스트로빈 및 나프로파미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 살충제 화합물이 피라클로스트로빈인 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 단계 (b)에서, 피라클로스트로빈이 본질적으로 그의 결정질 변형체 IV의 형태로 존재하고 있는, 피라클로스트로빈의 수성 현탁액을 첨가하는 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 10 내지 60 K 더 낮은 온도에서 첨가를 수행하는 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 첨가되는 수성 현탁액 및 수성 유화액의 상대적 양을, 수성 현탁액 내에 함유된 유기 살충제 화합물의 양이 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물의 1 중량부당 0.01 내지 0.3 중량부가 되도록 선택하는 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 유화액 내의 유기 살충제 화합물의 농도가 10 내지 50 중량%인 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 유화액 내의 유기 살충제 화합물 액적의 부피 평균 액적 크기가 0.5 내지 10 μm인 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 첨가되는 수성 현탁액 내의 유기 살충제 화합물의 농도가 1 내지 60 중량%인 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 첨가되는 수성 현탁액 내의 유기 살충제 화합물 입자의 부피 평균 입자 크기가 0.2 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 유화액이, 하나 이상의 폴리에테르 기를 갖는 하나 이상의 음이온성 또는 비이온성 중합체 계면활성제를 추가로 함유하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 유화액이, 폴리에테르 측쇄를 갖는 하나 이상의 음이온성 중합체 계면활성제를 추가로 함유하는 것인 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 음이온성 중합체 계면활성제가, 카르복실레이트 기를 갖는 탄소 주쇄 및 폴리에테르 측쇄를 갖는 중합체인 방법.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 수성 유화액이, 하나 이상의 폴리에테르 기를 갖는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 추가로 함유하는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)가 (a.1) 유기 살충제 화합물이 용융된 상태의 살충제 화합물의 액적 형태로 존재하는 온도에서, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을 제공하는 단계, 및 (a.2) 임의로, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을, 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 10 K 이상 더 낮은 온도로 냉각시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 단계 (a.1)이 유기 살충제 화합물의 용융물을 제공하고, 용융물을, 유기 살충제 화합물이 용융된 상태로 존재하는 온도에서 물에 유화시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법을 통해, 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하는 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 단계를 포함하는, 20°C에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110°C 이하의 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 하나 이상의 유기 살충제 화합물을 함유하는 수성 현탁액 농축물의 형태의 수성 살충제 제제를 제조하는 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 하나 이상의 제제화 첨가제를 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 제제화 첨가제가 동결방지제, 점도개질제, 소포제, 살세균제 및 착색제로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 20**

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 추가의 유기 살충제 화합물을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 추가의 유기 살충제 화합물이 20℃에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖는 것인 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 추가의 유기 살충제 화합물이 메트코나졸, 에폭시코나졸, 트리티코나졸, 플루퀸코나졸, 프로티오코나졸, 디페노코나졸, 시프로코나졸, 카르복신, 옥시카르복신, 보스칼리드, 이소피라잠, 빅사펜, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세탁산, 이소티아닐, N-(3',4',5'-트리플루오로비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드, N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드, 디티아논, 피리메타닐, 메티람, 만코제브, 갑탄, 폴페트, 클로로탈로닐, 티오파나트-메틸, 피프로닐, 테플루벤주론, α-시페르메트트린, 클로티아니딘, 티아메톡삼, 이미다클로프리드, 아바멕틴, 클로란트라닐리프롤, 메타플루미존, 글리포세이트, 글루포시네이트, 이마조목스, 이마자피르, 이마자픽, 이마제다피르, 디캄바, 메피쿠아트 및 클로메트쿠아트, 및, 가능한 경우, 상기 화합물의 염으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 23**

제21항 또는 제22항에 있어서, 추가의 유기 살충제 화합물을 수성 현탁액의 형태로 첨가하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 20℃에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110℃ 이하의 융점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 낮은 수-용해도, 즉 물에서 20℃/1013 mbar에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖는 유기 살충제 화합물은 흔히, SC라고도 지칭되는 (또는 종자 처리 제제의 경우에는 FS 제제 또는 간단히 FS라고도 지칭되는) 수성 현탁액 농축물로서 제제화된다. SC에서, 및 마찬가지로 FS 제제에서, 살충제는, 물 외에도 통상적으로 살충제 입자를 안정화시키기 위한 하나 이상의 계면활성제를 함유하고 유동개질제, 살생물제, 염료, 탈포제 (소포제) 및 동결방지제와 같은 추가의 제제화 첨가제를 함유할 수 있는 수성 액체 상 내에 현탁된, 미세하게 분산된 입자의 형태로 존재한다. 주로, SC를 물로써 쉽게 희석시킴으로써 경작지에 살충제를 살포하는 손쉬운 방안을 제공할 수 있다. 더욱이, SC 및 FS는 일반적으로 유기 휘발물을 단지 소량으로 함유하거나 심지어는 전혀 함유하지 않으므로 환경적인 이유에서 바람직하다.

[0003] SC 및 FS의 사용과 연관된 상기에 언급된 이점에도 불구하고, 장시간 저장 또는 승온에서의 저장 동안의 침강, 침강된 입자의 재현탁에 대한 내성 및 저장 시 결정질 물질의 형성으로 인해, 때때로 SC 및 FS가 직면하는, 당업자에게 공지된 수많은 문제가 있다. 그 결과, 제제가 취급하기 어려울 수 있고 생체효용성에 일관성이 없을 수 있다.

[0004] 저-융점 유기 살충제를 SC로서 제제화하는 경우, 제조 동안에 어려움에 직면할 수 있다. SC 및 FS를 일반적으로, 하나 이상의 유기 살충제 화합물을 적합한 계면활성제 및 임의로 추가의 제제화 첨가제를 함유하는 물에 현탁시키고, 현탁된 살충제 입자를 원하는 입자 크기로 분쇄함으로써, 제조한다. 그러나, 이러한 방법에서는 주로 유기 살충제 화합물이 고체 상태, 바람직하게는 결정질 상태일 것이 요구되는데, 왜냐하면 유기 살충제가 분쇄 장치를 폐쇄시킬 수 있기 때문이다. 저-융점 살충제의 경우, 고체 물질, 특히 결정질 물질을 제조하는 것은 종종 어렵다. 더욱이, 살충제는 분쇄 동안에 분쇄에 의해 도입된 기계적 에너지로 인해 용융됨으로써, 분쇄 장치의 폐쇄를 초래할 수 있다.

[0005] 용융-유화 공정을 통해 저-융점 수-불용성 유기 화합물의 수성 현탁액 농축물을 제조하는 것이 각각 제시되었다. 용융-유화 공정에서는, 높은 전단력을, 나중에 쉐어링 혼합물에 가함으로써, 용융된 유기 화합물을 수성 상에 유화시킨다. 용융-유화를 통해 일반적으로 수성 현탁액 또는 유화액을 수득하는데, 여기서 현탁/유화된 활성 성분 입자는 과냉각된 용융물의 액적 형태로 존재한다.

[0006] EP-A 249075에는 저-융점 살충제인 펜디메탈린의 수성 현탁액 농축물 제제의 제조 방법이 개시되어 있는데, 이 방법은 용융된 펜디메탈린을 계면활성제 및 소포제를 함유하는 수용액에 유화시키고, 유화액을 냉각시켜

펜디메탈린 액적을 고체화시키고, 이렇게 수득된 현탁액을 펜디메탈린 입자의 원하는 입자 크기로 분쇄하는 것을 포함한다.

- [0007] EP-A 145 879에는 살충제 화합물의 수성 현탁액의 제조 방법이 개시되어 있는데, 여기서는 용융된 살충제 화합물을 제제화 첨가제의 수용액의 차가운 젯트 내로 계량 첨가한다. 그러나, 이 방법은 70°C보다 훨씬 더 높은 용점을 갖는 살충제 화합물로만 제한된다.
- [0008] EP-A 1060667에는 수-불용성 결정질 활성 성분의 수성 현탁액 농축물의 제조 방법이 개시되어 있는데, 여기서는 용융된 활성 성분의 스트림을 고-전단 조건 하에서 혼합 챔버에서 수성 용매 스트림과 조합함으로써 용융된 활성 성분을 유화시키고, 여기서 혼합 챔버 내에서의 체류 시간은, 유화액이 활성 성분의 용점보다 낮은 온도에서 냉각되고 활성 성분 입자가 혼합 챔버를 빠져나가기 전에 고체화되도록 하는 것으로 선택된다. 그러나, 이 방법은 냉각 시 급격하게 결정화되는 살충제 화합물로만 제한된다.
- [0009] 이러한 방법들은 주로 수-불용성 살충제 화합물의 수성 현탁액 농축물의 제조를 허용하지만, 이것들은 몇몇 한계 또는 단점을 갖는다. 예를 들어, 수득된 현탁액 농축물은, 특히 살충제 화합물이 낮은 용점을 갖고/갖거나 냉각 시 느린 결정화 속도를 나타내는 경우에, 제한된 안정성을 가질 수 있다. 이는, 살충제 화합물 입자가 "오스트발트의 성숙(Ostwald's ripening)"으로 인해 제어되지 않은 입자 성장을 겪기 때문인데, 왜냐하면 살충제가 다형체를 형성할 수 있다면 수성 현탁액 매체 내의 살충제의 잔여 용해도가 무정형 물질의 결정화 또는 동소체의 상변화와 같은 결정화 공정을 허용하기에 충분할 것이기 때문이다. 이러한 문제는 현탁액 농축물이 승온 및/또는 변동하는 온도에서 저장되는 경우에 뚜렷해질 것이다.
- [0010] 피라클로스트로빈 (IUPAC: 메틸 {2-[1-(4-클로로페닐)피라졸-3-일옥시메틸]페닐}-(메톡시)카르바메이트; CAS-No. 175013-18-0)은 68°C 미만의 용점을 갖는 저-용점 살진균제 화합물이다. 피라클로스트로빈은 물에 실질적으로 불용성이다 (용해도: 20°C에서 2 mg/l 미만) (예를 들어 문헌 [Herms,S., Seehaus,K., Koehle,H., and Conrath,U.(2002) Pyraclostrobin - "More than just a Fungicide" Phytomedizin 32:17; C.D.S. Tomlin(Ed.), "The Pesticide Manual", 14th ed. BCPC Publications Hampshire 2006] 참조). 피라클로스트로빈은 네개의 상이한 서로 바뀌는(enantiotropic) 결정질 형태 (변형체) I 내지 IV로 존재한다고 공지되어 있으며, 변형체 IV는 열역학적으로 가장 안정한 형태이다 (WO 2006/136357 참조). 피라클로스트로빈의 수성 현탁액 농축물은 해당 분야에 기술되어 있지만, 최소한 피라클로스트로빈의 낮은 용점 때문이라도 이것들을 통상적인 방법을 사용하여 제조하는 것은 어렵다. 이와는 별개로, 결정질 피라클로스트로빈을 제조하는 것은 현재 지루하고 시간이 많이 소요되는 일이고, 따라서 이로써 피라클로스트로빈의 수성 현탁액 농축물의 제조 비용이 증가한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 따라서 본 발명의 목적은, 수-용해성을 갖지 않거나 단지 제한된 수-용해성을 갖고 낮은 용점을 갖는 하나 이상의 유기 살충제 화합물을 포함하는, 수성 현탁액 농축물 형태의 안정한 수성 제제의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 종래 기술의 단점을 극복해야 하며, 이 방법은 낮은 용점을 갖고 결정질 물질을 형성할 수 있는 살충제 화합물의 안정한 현탁액 농축물의 제조를 허용해야 한다. 이 방법은 피라클로스트로빈, 특히 피라클로스트로빈의 형태 IV를 함유하는 안정한 수성 현탁액 농축물의 제조에 특히 적합해야 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명에 이르러, 상기 및 추가의 목적은
- [0013] (a) 유기 살충제 화합물이 유기 살충제 화합물의 무정형 형태의 액적의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을 제공하는 단계, 및
- [0014] (b) 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 상기 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 첨가하되, 여기서 이러한 첨가를 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 낮은 온도에서 수행하는 단계
- [0015] 를 포함하는,
- [0016] 20°C에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110°C 이하의 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성

현탁액을 제조하는 방법에 의해 충족된다는 것이 밝혀졌다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 본 발명은, 저-용점의 난용성 또는 불용성의 유기 살충제 화합물의 본질적으로 결정질인 입자를 함유하는 소량의 수성 현탁액을 상기 살충제 화합물의 용점보다 낮은 온도에서 상기 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가하면, 조립 물질의 형성이 초래되지 않고서도, 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물의 무정형 액적의 빠르고 완전한 결정화가 유도되고, 그럼으로써 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하는, 유기 살충제 화합물의 안정한 수성 현탁액이 수득된다는 놀라운 발견에 근거를 둔다.
- [0018] 따라서, 본 발명은
- [0019] (a) 유기 살충제 화합물이 유기 살충제 화합물의 무정형 형태의 액적의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액을 제공하는 단계, 및
- [0020] (b) 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 상기 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 첨가하는 단계
- [0021] 를 포함하고, 여기서 단계 (b)에서의 첨가를 유기 살충제 화합물의 결정질 형태의 용점보다 낮은 온도에서 수행하는,
- [0022] 제한된 수-용해도, 즉 20°C에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 일반적으로 110°C 이하의 낮은 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 형태를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 입자의 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0023] 이 방법은 제한된 수-용해도 및 낮은 용점을 갖고 하나 이상의 안정한 결정질 형태를 형성할 수 있는 유기 살충제 화합물의 안정한 수성 현탁액의 제조에 특히 적합하다.
- [0024] 이와는 별개로, 본 발명의 방법은 여러 이점과 연관되어 있다. 특히 본 발명의 방법에서는, 제제화 전에 다량의 살충제 화합물의 고체 결정질 물질의 제조가 요구되지 않고, 따라서 시간이 덜 소요되며, 살충제가 낮은 용점을 갖는 경우에 특히 문제가 될 수 있는 고체 결정질 물질의 취급이 회피된다. 더욱이, 본 발명의 방법에서는 수성 현탁액 농축물의 제조에서 통상적으로 요구되는 지루한 분쇄 기술이 요구되지 않는다.
- [0025] 특허청구된 방법의 단계 (b)에서 수득된 바와 같은 이러한 안정한 현탁액을 그대로 상기 살충제 화합물의 수성 현탁액 농축물 제제로서 사용할 수 있거나, 낮은 용점 및 제한된 수-용해도를 갖는 상기 저-용점 살충제 화합물을 20°C에서 일반적으로 2 g/l 이하의 제한된 수-용해도를 갖는 하나 이상의 추가의 살충제 화합물과 조합으로 함유하는 추가의 제제를 위한, 특히 수성 현탁액 농축물 제제를 위한 베이스 물질로서 사용할 수 있다.
- [0026] 따라서, 본 발명은 또한 본원에서 기술된 바와 같은 방법을 사용하여, 유기 살충제 화합물이 본질적으로 결정질 입자의 형태로 존재하는 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액을 제조하는 단계를 포함하는, 20°C에서 2 g/l 이하의 수-용해도를 갖고 110°C 이하의 용점을 갖고 하나 이상의 결정질 변형체를 형성할 수 있는 하나 이상의 유기 살충제 화합물을 함유하는 수성 현탁액 농축물의 형태의 수성 살충제 제제를 제조하는 방법 A에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명의 용어에서 "제한된 수-용해도"란 살충제 화합물이 물에 대해 불용성이거나 20°C (1013 mbar)에서 3 g/l 이하 또는 2 g/l 이하, 특히 1 g/l 이하, 바람직하게는 0.5 g/l 이하, 특별히 0.1 g/l 이하, 예를 들어 0 내지 2 g/l, 특히 0.01 mg/l 내지 1 g/l 또는 0.02 mg/l 내지 0.5 g/l, 특별히 0.05 mg/l 내지 0.1 g/l의 수-용해도를 가짐을 의미한다. 용해도는 통상적으로 20°C에서 탈이온수에서 측정될 것이다.
- [0028] 본 발명의 용어에서 "낮은 용점"이란 살충제 화합물이 110°C 이하, 특히 95°C 이하, 바람직하게는 80°C 이하, 특별히 70°C 이하, 예를 들어 40 내지 100°C, 특히 45 내지 90°C, 바람직하게는 50 내지 80°C, 특별히 55 내지 70°C의 용점을 가짐을 의미한다.
- [0029] 본 발명의 용어에서 "하나 이상의 안정한 결정질 형태를 형성할 수 있는"이란 살충제 화합물이, 25°C 초과 온도에서 용융되는, 바람직하게는 40°C 이상, 특히 45°C 이상, 더욱 바람직하게는 50°C 이상, 특별히 55°C 이상의 용점을 갖는 결정질 물질을 형성할 수 있음을 의미한다.
- [0030] 본 발명의 용어에서 "본질적으로 결정질인"이란, 수성 현탁액 내에 존재하는 살충제 화합물의 90 중량% 이상이 결정질 상태이고, 수성 현탁액 내에 존재하는 살충제 화합물의 10 중량% 미만이 결정질이 아닌, 즉 무정형

임을 의미한다. 결정화도는 단순히, 살충제 화합물의 분말 X-선 회절 (분말 XRD)에 의해, (결정질상의 복굴절로 인해) 광학현미경에 의해, 대부분의 경우에는 DSC 분석 (DSC = 시차주사열계량법) 및 몇몇 경우에는 IR 분광법에 의해 측정될 수 있다.

[0031] 본 발명의 용어에서 "무정형 형태"란 수성 유화액 내에 존재하는 살충제 화합물이 본질적으로 결정질이 아닌, 즉 이것이 결정질 물질을 살충제 화합물의 총량을 기준으로 10 중량% 미만으로 함유하거나 미량으로도 함유하지 않음을 의미한다. 무정형 형태는 액체 형태, 즉 용융물 및 과냉각된 용융물 및 고체 무정형 형태를 포함한다.

[0032] 본 발명의 방법은, 상기에 정의된 바와 같은 제한된 수-용해도 및 상기에 주어진 바와 같은 낮은 용점을 갖고 하나 이상의 안정한 결정질 형태를 형성할 수 있는 임의의 유기 살충제 화합물의 안정한 수성 현탁액의 제조에 적합하다. 이러한 유기 살충제 화합물의 예는 하기 표에 주어진 화합물을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다:

| 살충제 화합물    | 용점 [°C]             | 수-용해도 <sup>1)</sup> [mg/l] |
|------------|---------------------|----------------------------|
| 알드린        | 49-60               | << 1                       |
| 알라클로르      | 39.5-41.5           | 242                        |
| 아진포스-에틸    | 74                  | 33                         |
| 벤플루탈린      | 65-66.5             | < 1                        |
| 벤솔탑        | 82-83               | 0.7                        |
| 벤족시메이트     | 73                  | 30                         |
| 비벳트린       | 51-66               | 0.1                        |
| 비나파크릴      | 66-67               | << 0.1                     |
| 브로모포스      | 53-54               | 40                         |
| 브로모프로필레이트  | 77                  | < 5                        |
| 부트랄린       | 60-61               | 1                          |
| 클로르폭심      | 66.5                | 2                          |
| 클로르피리포스    | 42-43.5             | 2                          |
| 플루클로랄린     | 42-43.5             | < 1                        |
| 플루록시피르     | 56-57               | 0.9                        |
| 크레속심-메틸    | 97                  | 2                          |
| 리누론        | 93-94               | 75                         |
| 메타자클로르     | 80                  | 450                        |
| 메트코나졸      | 100-104.2           | 1400                       |
| 모노리누론      | 92-94               | 735                        |
| 나프로파미드     | 75                  | 73                         |
| 니트로탈-이소프로필 | 65                  | 0.4                        |
| 펜디메탈린      | 54-58               | 0.3                        |
| 포스메트       | 72.5                | 25                         |
| 피록시스트로빈    | 53-75               | 3.1                        |
| 피리미카르브     | 90.5                | 2700                       |
| 피칼리나헨      | 107-108             | < 0.1                      |
| 피라클로스트로빈   | 55-64 <sup>2)</sup> | 1.9                        |
| 테플루트린      | 44.6                | 0.02                       |
| 트리플록시스트로빈  | 80                  | 450                        |

[0033] (1) 20°C에서 탈이온수에서의 수-용해도

[0035] (2) 다형체에 따라 좌우됨

[0036] 본 발명의 방법은 피라클로스트로빈의 안정한 수성 현탁액의 제조에 특히 적합하다. 본 발명의 방법은 특히 피라클로스트로빈의 형태 IV의 안정한 수성 현탁액의 제조에 적합하고, 즉 이렇게 획득된 수성 현탁액에 함유된 피라클로스트로빈은 본질적으로 피라클로스트로빈의 형태 IV (변형체 IV라고도 지칭됨)로서 존재한다. 따라서, 본 발명의 특히 바람직한 실시양태는, 단계 (a)의 유화액 내에 함유된 살충제 화합물이 피라클로스트로빈이고 단계 (b)에서 첨가되는 수성 현탁액 내에 존재하는 결정질 살충제 화합물이 본질적으로 결정질인 피라클로스트로빈, 특히 본질적으로 그의 결정질 형태 IV로서 존재하는 피라클로스트로빈인 방법에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 용어에서 "본질적으로 피라클로스트로빈의 형태 IV (또는 변형체 IV)로서 존재하는"이란 수성 현탁

액 농축물 내에 존재하는 피라클로스트로빈의 90% 이상이 그의 결정질 형태 IV로서 존재함을 의미한다.

[0038] 피라클로스트로빈의 형태 IV는 전문이 참조된 WO 2006/136357에 처음으로 기술되었다. 형태 IV는 그의 특징적인 X-선 회절 패턴에 의해 식별될 수 있고, 여기서 25°C에서 X-선 분말 회절 패턴은 하기 반사 중에서 3개 이상, 특히 4개 이상, 바람직하게는 모두를 나타낸다:

[0039]  $d = 6.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$

[0040]  $d = 4.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$

[0041]  $d = 4.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$

[0042]  $d = 3.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$

[0043]  $d = 3.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$

[0044] 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈은 전형적으로 62 내지 64°C의 범위의 용점을 갖는다. 융합열, 즉 결정질 변형체 IV를 용융시키는데 요구되는 에너지의 양은 약 72 내지 80 J/g이다. 여기서 가리키는 용점 및 융합열은 시차열계량법(시차주사열계량법: DSC, 도가니 재료 알루미늄, 가열 속도 5 K/min)에 의해 측정된 값을 지칭한다.

[0045] 변형체 IV의 단결정의 연구를 통해, 기본 결정 구조는 단사정계이고 공간군 P2(1)/c를 가짐을 알 수 있다. 형태 IV (변형체 IV)의 결정 구조의 특징적인 데이터는 표 1에 요약되어 있다:

**표 1**

변형체 IV의 결정학적 데이터

| 파라미터     | 변형체 IV                     |
|----------|----------------------------|
| 급(class) | 단사정계                       |
| 공간군      | P2(1)/c                    |
| a        | 998.5(3) pm                |
| b        | 4780.4(10) pm              |
| c        | 788.6(2) pm                |
| $\alpha$ | 90°                        |
| $\beta$  | 105.357(6)°                |
| $\gamma$ | 90°                        |
| 부피       | 3.6301(16) nm <sup>3</sup> |
| Z        | 8                          |
| 밀도 (계산값) | 1.419 g/cm <sup>3</sup>    |
| R1, wR2  | 0.0651, 0.1574             |

[0046]

[0047] a, b, c = 단위 셀의 가장자리의 길이

[0048]  $\alpha, \beta, \gamma$  = 단위 셀의 각

[0049] Z = 단위 셀 내의 분자의 개수

[0050] 결정질 피라클로스트로빈, 특히 피라클로스트로빈의 형태 IV의 제조는 역시, 전문이 참조된 WO 2006/136357에 기술되어 있다.

[0051] 본 발명의 방법에 따라, 유기 살충제 화합물이 상기 유기 살충제 화합물의 무정형 형태의 액적 형태로 존재하고 있는, 유기 살충제 화합물의 수성 유화액이 제공된다. 무정형이란, 살충제 화합물이 본질적으로 그의 결정질 상태로 존재하지 않음을 의미하며, 이는 무정형 살충제 화합물 내의 결정질 물질의 양이 10 중량% 미만임을 의미한다. 무정형 살충제 화합물은 예를 들어 용융물 또는 과냉각된 용융물 또는 무정형 고체의 형태로 존재할 수 있다. 평균 액적 크기, 즉 액적의 부피 평균 직경은, 동적광산란에 의해 측정된 바, 바람직하게는 0.5 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특히 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0052] 본원에서 지칭된 바와 같은 평균 입자 직경은 부피 평균 입자 직경  $d(0.5)$  또는  $d(v, 0.5)$ 이고, 즉 입자의 50 부피%가 언급된 평균값보다 큰 직경을 갖고 입자의 50 부피%가 언급된 평균값보다 작은 직경을 갖는다. 따라서, 평균 입자 직경은 "부피 중위 직경"이라고도 지칭된다. 이러한 평균 입자 직경은 동적광산란 (통상적으로

로 0.01 내지 1 중량%의 활성 성분을 함유하는 묽은 현탁액에 대해 수행됨)에 의해 측정될 수 있다. 당업자들이라면 예를 들어 문헌 [H.Wiese (D.Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Waessrige Polymerdispersionen), Wiley-VCH 1999, Chapter 4.2.1, p.40ff] 및 여기에서 인용된 문헌들; [H.Auweter, D.Horn, J.Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399]; [D.Lilge, D.Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991), p.704]; 및 [H.Wiese, D.Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p.6429]에 기술된 이러한 방법들을 잘 알고 있을 것이다.

- [0053] 유화액 내의 살충제 화합물의 양은, 유화액의 총중량을 기준으로, 일반적으로 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 특히 20 내지 45 중량%의 범위일 것이다.
- [0054] 유화액은, 살충제 화합물 외에도, 살충제 화합물 액적을 위한 분산 매체인 수성 상을 포함한다. 수성 상은, 물 외에도, 일반적으로 액적을 수성 상 내에 안정화시키는 데 적합한 하나 이상의 계면활성제를 함유할 수 있다.
- [0055] 적합한 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제 또는 그의 조합을 포함한다. 계면활성제는 유화제라고도 지칭되는 비-중합체 계면활성제 및 보호 콜로이드라고도 지칭될 수 있는 중합체 계면활성제를 포함한다. 중합체 계면활성제와 대조적으로, 유화제는 일반적으로 1000 달톤 이하의 수평균 분자량  $M_n$ 을 갖는 반면에 중합체 계면활성제는 일반적으로 1000 달톤 초과 수평균 분자량  $M_n$ 을 가질 것이다. 계면활성제의 본질은 특히 중요한 것은 아니어서, 예를 들어 계면활성제들은 임의의 공지된 분산제 및 습윤제로부터 선택될 수 있다. 분산제는 주로 예를 들어 이온적 및/또는 소수성 상호작용을 통해 활성 성분 입자/액적의 표면에 결합하는, 입자를 액체 상 내에 안정화시키는 계면활성제이다. 습윤제는 주로 액체 상과 수성 상 내에 분산 또는 유화된 활성 성분 (여기서는 살충제 화합물)의 고체 입자의 표면 사이의 계면장력을 낮춤으로써, 입자가 수성 상 내에 안정화되는 것을 돕는 계면활성제이다. 습윤제는 접촉각의 물리적 측정에 의해 선택될 수 있다. 특히 적합한 습윤제는 90° 미만, 특히 60° 미만의 접촉각 (24°C/1013 mbar에서 습윤제의 1 M 수용액에 대해 DIN 53914에 따라 빌헬름(Wilhelmy) 방법에 의해 또는 살충제 화합물의 분말을 사용하는 확장된 워시번(Washburn) 방법에 따라 측정됨)을 가질 것이다.
- [0056] 일반적으로, 수성 유화액은, 하나 이상의 계면활성제를, 유화액의 총중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 1 내지 10 중량%의 양으로 함유한다. 통상적으로 살충제 대 계면활성제의 중량비는 2:1 내지 50:1, 특히 3:1 내지 20:1의 범위이다.
- [0057] 적합한 계면활성제는 그의 제조 방법과 마찬가지로 당업자에게 잘 공지되어 있고, 이것들은 예를 들어 각각의 경우에 하기에 언급된 상표명으로서 상업적으로 입수가능하다.
- [0058] 바람직하게는, 수성 유화액 내에 함유된 계면활성제는 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 포함한다. 본 발명의 매우 바람직한 실시양태에서, 계면활성제는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 추가로 포함한다. 수성 유화액이 하나 이상의 음이온성 계면활성제와 하나 이상의 비이온성 계면활성제의 조합을 함유하는 경우, 음이온성 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 중량비는 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 특히 1:3 내지 3:1이다. 그러나, 유화액은 단지 하나의 또는 그 초과 비이온성 계면활성제를 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 수성 유화액 내에 함유된 계면활성제는 하나 이상의 중합체 계면활성제를 포함한다. 본 발명의 매우 바람직한 실시양태에서, 계면활성제는 하나 이상의 비-중합체 계면활성제를 추가로 포함한다. 수성 유화액이 하나 이상의 중합체 계면활성제와 하나 이상의 비-중합체 계면활성제의 조합을 함유하는 경우, 중합체 계면활성제 대 비-중합체 계면활성제의 중량비는 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 특히 1:3 내지 3:1이다. 그러나, 유화액은 단지 하나의 또는 그 초과 비이온성 계면활성제를 포함할 수도 있다.
- [0059] 음이온성 계면활성제는 특히,
- [0060] -  $\text{SO}_3^-$  또는  $\text{PO}_3^{2-}$  기를 갖는 비-중합체 음이온성 계면활성제, 예를 들어
- [0061] c.1  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -알킬술포네이트, 예컨대 라우릴 술포네이트, 이소트리데실술포네이트;
- [0062] c.2  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -알킬술포에이트, 예컨대 라우릴 술포에이트, 이소트리데실술포에이트, 세틸술포에이트, 스테아릴술포에이트;
- [0063] c.3 아릴- 및  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -알킬아릴술포네이트, 예컨대 나프틸술포네이트, 모노-, 디- 및 트리- $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -알킬나프틸술포네이트, 예컨대 디부틸나프틸술포네이트, 도데실디페닐에테르 술포네이트, 모노-, 디- 및 트리- $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -알킬페닐술포네이트, 예컨대 큐틸술포네이트, 옥틸벤젠 술포네이트, 노닐벤젠술포네이트, 도데실벤젠 술포네이트 및 트리데실벤젠 술포네이트;

- [0064] c.4 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-지방산 및 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-지방산 에스테르의 술페이트 및 술포네이트;
- [0065] c.5 에톡실화 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알칸올의 술페이트, 예컨대 (폴리)에톡실화 라우릴 알콜의 술페이트;
- [0066] c.6 (폴리)에톡실화 C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-알킬페놀의 술페이트 및 (폴리)에톡실화 디- 또는 트리스티릴페놀의 술페이트;
- [0067] c.7 인산의 모노- 및 디에스테르, 및 그의 트리에스테르 및 염과의 혼합물, 특히 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-알칸올, 에톡실화 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-알칸올, C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-알킬페놀, (폴리)에톡실화 C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-알킬페놀, (폴리)에톡실화 디- 또는 트리스티릴페놀과의 에스테르;
- [0068] c.8 술포숙신산의 디 C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> 알킬에스테르, 예컨대 디옥틸술포숙시네이트;
- [0069] - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 기를 갖는 중합체 음이온성 계면활성제, 예를 들어
- [0070] c.9 아릴술포산, 예컨대 나프탈렌술포산 또는 페놀술포산과 포름알데히드 및 임의로 우레아와의 축합물;
- [0071] - 하나 이상의 카르복실레이트 기를 갖는 비-중합체 음이온성 계면활성제, 예를 들어
- [0072] c.10 지방산, 예컨대 스테아르산염 및
- [0073] c.11 N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-아실아미노산, 예컨대 N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-아실글루타메이트, N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-아실글리시네이트 및 N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-아실사르코시네이트;
- [0074] - 카르복실레이트 기를 갖는 중합체 음이온성 계면활성제, 예를 들어
- [0075] c.12 중합체 주쇄 상에 그래프팅된 폴리-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌 옥시드 잔기, 특히 폴리에틸렌 옥시드 잔기 PEO 및 중합체 주쇄에 부착된 카르복실레이트 기를 함유하는 음이온성 그래프트 또는 빗형 공중합체;
- [0076] c.13 (i) C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 및 (ii) 20°C 및 1013 mbar에서 60 g/l 이하의 수용해도를 갖는 소수성 단량체를 중합된 형태로 함유하는 음이온성 공중합체
- [0077] 의 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 암모늄 염을 포함한다.
- [0078] 음이온성 계면활성제들 중에서, c.3, c.6, c.8, c.8, c.9, c.12 및 c.13 군의 계면활성제 및 그의 혼합물이 바람직하다.
- [0079] 계면활성제 c.3의 군에서, 모노- 또는 디-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-알킬나프탈렌 술포산 및 모노- 또는 디-C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-알킬벤젠술포산, 및 그의 암모늄 염, 알칼리금속 염, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 염, 및 알칼리토금속 염, 특히 칼슘 염이 바람직하다. 특히 적합한 예는 모르웨트(Morwet)<sup>®</sup> EFW (악조 노벨(Akzo Nobel)) 등이다.
- [0080] 계면활성제 c.6의 군에서, (폴리)에톡실화 디- 또는 트리스티릴페놀의 술페이트, 특히 5 내지 50 개, 특히 10 내지 50개 또는 15 내지 50개의 에틸렌옥시드 반복 단위를 갖는 것의 암모늄 염, 알칼리금속 염 및 알칼리토금속 염이 바람직하다. (폴리)에톡실화 디- 또는 트리스티릴페놀의 술페이트의 특히 적합한 예는 로디아(Rhodia)의 소프로포르(Soprophor)<sup>®</sup> 4D384 등이다.
- [0081] 계면활성제 c.7의 군에서, (폴리)에톡실화 디- 또는 트리스티릴페놀의 인산염, 특히 5 내지 50 개, 특히 10 내지 50개 또는 15 내지 50개의 에틸렌옥시드 반복 단위를 갖는 것의 암모늄 염 및 알칼리금속 염이 바람직하다.
- [0082] 계면활성제 c.8의 군에서, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬 기, 예를 들어 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, 2-헥실, 2-헵틸, 2-옥틸, 2-노닐 및 2-에틸 헥실인 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알킬을 갖는 디(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알킬) 술포숙시네이트의 암모늄 염 및 알칼리금속 염이 바람직하다. 바람직하게는, 알칼리금속 디옥틸 술포숙시네이트가 사용되는데, 여기서 옥틸 잔기는 선형 또는 분지형일 수 있고 알칼리금속은 나트륨 및 칼륨으로부터 선택된다. 특히 적합한 예는 에어로솔(Aerosol)<sup>®</sup>

OTB (사이텍(Cytec)) 등이다.

[0083] 계면활성제 c.9의 군에서, 아릴 술폰산은 예를 들어 치환되지 않거나 하나 이상의, 예를 들어 1, 2, 3 또는 4 개의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기에 의해 치환된 페놀 술폰산 또는 나프탈렌 술폰산일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 계면활성제 c.9은 나프탈렌 술폰산과 포름알데히드의 반응 생성물 (축합물)의 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염이고; 특히 적합한 예는 모르웨트®

D425 (약조 노벨)이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 계면활성제 c.9은 페놀 술폰산과 포름알데히드와 우레아의 반응 생성물 (축합물)의 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염이고; 특히 적합한 예는 웨톨 (Wettol)®

D1 (바스프 에스이(BASF SE))이다.

[0084] c.12 군의 바람직한 그래프트 또는 빗형 공중합체는 바람직하게는 하기 성분들을 중합된 형태로 함유한다:

[0085] (i) 하나 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산,

[0086] (ii) 올리고- 또는 폴리-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌 옥시드 기, 특히 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 통해 중합성 에틸렌계 불포화 이중결합에 부착된 올리고- 또는 폴리에틸렌옥시드 기를 갖는 하나 이상의 단량체, 특히 올리고- 또는 폴리-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌 옥시드의 에스테르, 특별히 올리고- 또는 폴리에틸렌옥시드와 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 예컨대 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 또는 올리고- 또는 폴리-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌 옥시드 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬에테르의 에스테르, 특별히 올리고- 또는 폴리에틸렌옥시드 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬에테르와 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 예컨대 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르,

[0087] (iii) 임의로, 20°C 및 1013 mbar에서 60 g/l 이하의 수-용해도를 갖는 소수성 단량체, 예를 들어 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬에스테르, 특히 아크릴산 또는 메타크릴산의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬에스테르 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬아크릴레이트 및 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬메타크릴레이트), 예를 들어 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, tert.-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, tert.-부틸메타크릴레이트, 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌 및 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-모노올레핀, 예컨대 에텐, 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 헥센, 2-에틸헥센, 디이소부텐 (이소부텐 이량체들의 혼합물), 트리프로펜, 테트라프로펜, 트리아이소부텐 등. 계면활성제 c.12의 바람직한 실시양태에서, 그래프트 또는 빗형 중합체는 중합된 형태의 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 옥시드 모노메틸에테르와 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 테르스퍼스(Tersperse)®

2500으로서 상업적으로 입수가능한 CAS-No. 1000934-04-1을 갖는 공중합체 또는 아틀록스(Atlox)®

4913으로서 상업적으로 입수가능한 CAS-No. 119724-54-8을 갖는 공중합체 내에 함유된 것을 함유하거나 이것들로 이루어진다.

[0088] c.12 군의 그래프트 또는 빗형 공중합체의 중량평균 분자량은 바람직하게는 5000 내지 800000 g/mol의 범위, 특히 7500 내지 600000 g/mol, 특별히 10000 내지 400000 g/mol의 범위이다. c.12 군의 그래프트 또는 빗형 공중합체는 바람직하게는 가교되지 않는다.

[0089] c.13 군의 바람직한 중합체 계면활성제는, 중합된 형태의, (i) 하나 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 및 (ii) 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 소수성 단량체를 함유하는 것이다. 적합한 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체 및 적합한 소수성 단량체는 c.12 군에서 언급된 것이다. 바람직한 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산을 포함한다. 바람직한 소수성 단량체는 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌 단량체 및 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-모노올레핀으로부터 선택된다. 바람직하게는, 중합체 계면활성제 c.13은, 중합된 형태의, (i) 하나 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체, 특히 아크릴산 또는 메타크릴산, 및 (ii) 스티렌 단량체 및 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-모노올레핀으로부터 선택된 하나 이상의 소수성 단량체를 함유한다. 산 단량체 대 소수성 단량체의 중량비는 바람직하게는 10:1 내지 1:3, 바람직

하계는 5:1 내지 1:2이다. 계면활성제 c.13의 특히 적합한 예는 아틀록스®

메타스퍼스(Metasperse) 500L(유니케마(Uniqema)) 등이다.

- [0090] 비이온성 계면활성제는 특히
- [0091] c.14 폴리에틸렌글리콜-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-알킬에테르, 특히 선형 또는 분지형 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-알칸올의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 더욱 바람직하게는 폴리에톡실화 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-지방 알콜 및 폴리에톡실화 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-옥소알콜, 예컨대 폴리에톡실화 라우릴 알콜, 폴리에톡실화 이소트리데칸올, 폴리에톡실화 세틸 알콜, 폴리에톡실화 스테아릴 알콜, 라우릴 알콜의 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 세틸알콜의 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 이소트리데실알콜의 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 스테아릴알콜의 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 및 그의 에스테르, 예컨대 아세테이트;
- [0092] c.15 폴리에틸렌글리콜 아릴에테르 및 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜 아릴에테르, 특히 모노 또는 디-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-알킬페놀의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 예컨대 노닐페놀, 데실페놀, 이소데실페놀, 도데실페놀 또는 이소트리데실페놀의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트, 및 그의 에스테르, 예컨대 아세테이트;
- [0093] c.16 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알킬글루코시드 및 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알킬 폴리글루코시드;
- [0094] c.17 폴리올과 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알칸산의 부분 에스테르, 특히 글리세린의 모노- 및 디에스테르 및 소르비탄의 모노-, 디- 및 트리에스테르, 예컨대 글리세린 모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리스테아레이트;
- [0095] c.18 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알킬글루코시드의 폴리에톡실레이트 및 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알킬 폴리글루코시드의 폴리에톡실레이트;
- [0096] c.19 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-지방 아민의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트;
- [0097] c.20 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-지방산의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트 및 히드록실 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-지방산의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트;
- [0098] c.21 폴리올과 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알칸산의 부분 에스테르의 폴리에톡실레이트, 특히 글리세린의 모노- 및 디에스테르의 폴리에톡실레이트 및 소르비탄의 모노-, 디- 및 트리에스테르의 폴리에톡실레이트, 예컨대 글리세린 모노스테아레이트의 폴리에톡실레이트, 소르비탄모노올레이트의 폴리에톡실레이트, 소르비탄모노스테아레이트의 폴리에톡실레이트, 소르비탄 트리스테아레이트의 폴리에톡실레이트;
- [0099] c.22 식물성 오일 또는 동물 지방의 폴리에톡실레이트, 예컨대 옥수수 오일 에톡실레이트, 피마자 오일 에톡실레이트, 탈로우 오일 에톡실레이트;
- [0100] c.23 지방 아민, 지방 아마이드 또는 지방산 디에탄올아미드의 폴리에톡실레이트;
- [0101] c.24 모노-, 디- 및 트리스티릴페놀의 폴리에톡실레이트 및 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트; 및 그의 에스테르, 예를 들어 아세테이트;
- [0102] c.25 하나 이상의 폴리(에틸렌 옥시드) 잔기 PEO 및 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌 옥시드 및/또는 스티렌 옥시드로부터 유도된 하나 이상의 폴리에테르 잔기 PAO를 포함하는 비이온성 블록 공중합체, 특히 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-블록 공중합체; 및
- [0103] c.26 비이온성 친수성 중합체 주쇄 상에 그래프팅된 폴리에틸렌 옥시드 잔기 PEO를 함유하는 비이온성 그래프트 공중합체
- [0104] 를 포함한다.
- [0105] 폴리에틸렌글리콜, 폴리에톡실레이트 및 폴리에톡실화라는 용어는 에틸렌옥시드로부터 유도된 폴리에테르 라디칼을 지칭한다. 마찬가지로, 폴리-에톡실레이트-코-프로폭실레이트라는 용어는 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드의 혼합물로부터 유도된 폴리에테르 라디칼을 지칭한다. 따라서 폴리에톡실레이트는 화학식 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]의 반복 단위를 갖는 반면에 폴리에톡실레이트-코-프로폭실레이트는 화학식 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O] 및 [CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O]의 반복

단위를 갖는다. 계면활성제 c.14, c.15 및 c.18 내지 c.24는, 알킬렌 옥시드 반복 단위의 개수에 따라, 비-중합체 계면활성제의 군 또는 중합체 계면활성제의 군에 속할 수 있다. 이러한 군의 계면활성제에서, 이러한 반복 단위의 개수는 일반적으로 2 내지 200, 특히 3 내지 100, 특별히 3 내지 50의 범위일 것이다. c.17 및 c.18 군의 계면활성제는 비-중합체 계면활성제에 속하는 반면에 c.25 및 c.26 군의 계면활성제는 통상적으로 중합체 계면활성제이다.

[0106] 비이온성 계면활성제 중에서, c.14, c.15, c.24, c.25 및 c.26 군의 것들 및 그의 혼합물이 바람직하다.

[0107] 계면활성제 c.14의 군에서, 선형 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 알칸올의 폴리에톡실레이트 및 폴리(에톡실레이트-코-프로폭실레이트)가 바람직하다. 마찬가지로, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알칸올의 폴리(에톡실레이트-코-프로폭실레이트)가 바람직하고, 부탄올이 특히 바람직하다. 계면활성제 c.14 중에서, 5000 달톤 이하의 수평균 분자량 M<sub>n</sub>을 갖는 것들이 바람직하다.

[0108] 계면활성제 c.15의 군에서, 모노- 또는 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 알칸올의 폴리에톡실레이트 및 폴리(에톡실레이트-코-프로폭실레이트)가 바람직하다. 마찬가지로, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알칸올의 폴리(에톡실레이트-코-프로폭실레이트)가 바람직하고, 부탄올이 특히 바람직하다. 계면활성제 c.15 중에서, 5000 달톤 이하의 수평균 분자량 M<sub>n</sub>을 갖는 것들이 바람직하다. 500 내지 5000 달톤의 수평균 분자량 M<sub>n</sub>을 갖는, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알칸올의 폴리(에톡실레이트-코-프로폭실레이트)가 특히 바람직하다. 특히 적합한 예는 아틀록스®

G 5000 (약조 노벨), 테르기톨(Tergitol)®

XD 등을 포함한다.

[0109] c.24 군의 계면활성제에서, 폐녹시 라디칼은 1, 2 또는 3개의 스티릴 잔기 및 폴리에틸렌 옥시드 잔기 PEO 또는 폴리(에틸렌옥시드-코-프로필렌옥시드) 잔기 PEO/PPO를 갖는다. PEO 잔기는 전형적으로 5 내지 50개의 에틸렌 옥시드 기를 포함한다. 바람직한 계면활성제 c.24는 화학식 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> · C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O (여기서 n은 5 내지 50의 정수이고 C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O는 트리(스티릴) 페놀 기를 나타냄)에 의해 나타내어질 수 있다. 특히 적합한 예는 소프로포르®

BSU(로디아)이다.

[0110] 계면활성제 c.25 군의 비이온성 블록 공중합체는 하나 이상의 폴리(에틸렌 옥시드) 잔기 PEO 및 일반적으로 하나 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 옥시드로부터 유도된 하나 이상의 소수성 폴리에테르 잔기 PAO를 포함한다. PAO 잔기는 통상적으로, 하나 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 옥시드, 예컨대 프로필렌 옥시드, 1,2-부틸렌 옥시드, 시스- 또는 트랜스-2,3-부틸렌 옥시드 또는 이소부틸렌 옥시드, 1,2-펜텐 옥시드, 1,2-헥센 옥시드, 1,2-데켄 옥시드 및 스티렌 옥시드, 특히 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌 옥시드로부터 유도된 반복 단위를 3개 이상, 바람직하게는 5개 이상, 특히 10 내지 100 개 (수평균)로 포함한다. 바람직하게는, PAO 잔기는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상의, 프로필렌 옥시드로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. PEO 잔기는 통상적으로 3개 이상, 바람직하게는 5개 이상, 더욱 바람직하게는 10개 이상의, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 반복 단위 (수평균)를 포함한다. PEO 잔기 대 PAO 잔기의 중량비 (PEO:PAO)는 통상적으로 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:10 내지 2:1, 더욱 바람직하게는 2:8 내지 7:3, 특히 3:7 내지 6:4의 범위이다. 1200 달톤 초과 내지 100000 달톤, 바람직하게는 2000 내지 60000 달톤, 더욱 바람직하게는 2500 내지 50000 달톤, 특히 3000 내지 20000 달톤의 범위의 수평균 분자량 M<sub>n</sub>을 갖는 계면활성제 c.25가 바람직하다. 일반적으로, PEO 잔기 및 PAO 잔기는 비이온성 블록 공중합체 계면활성제 c.25의 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 예를 들어 90 내지 99.5 중량%를 구성한다. 적합한 계면활성제 c.25는 예를 들어 WO 2006/002984에 기술되어 있고, 특히는 이러한 문헌에 주어진 화학식 P1 내지 P5를 갖는 것들이다.

[0111] 본원에서 기술된 c.25 군의 비이온성 블록 공중합체 계면활성제는 예를 들어 플루로닉(Pluronic)®

, 예컨대 플루로닉®

P 65, P 84, P 103, P 105, P 123, 플루로닉 PE 3500, PE 4300, PE 4400, PE 6200, PE 6400, PE 6800, PE

9200, PE 9400, PE 10300, PE 10400, PE 10500 및 플루로닉®

L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 및 L 121 (바스프 에스이); 플루라플로(Pluraflo)®  
, 예컨대 플루라플로®

L 860, L 1030 및 L 1060 (바스프 에스이); 테트로닉(Tetronic)®  
, 예컨대 테트로닉®

704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (바스프 에스이); 아그릴란(Agrilan)®  
AEC 167 및 아그릴란®

AEC 178(악크로스 케미칼즈(Akros Chemicals)); 안타록스(Antarox)®  
B/848(로디아); 베롤(Berol)®

370 및 베롤®

374 (악조 노벨 서피스 케미스트리(Akzo Nobel Surface Chemistry); 다우팍스(Dowfax)®

50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 및 81 N10 (다우 유럽(Dow Europe)); 게나폴(Genapol)®

PF (클라리안트(Clariant)); 모놀란(Monolan)®

, 예컨대 모놀란®

PB, 모놀란®

PC, 모놀란®

PK (악크로스 케미칼즈); 파녹스(Panox)®

PE (판 아시안 케미칼 코퍼레이션(Pan Asian Chemical Corporation)); 심페로닉(Symperonic)®

, 예컨대 심페로닉®

PE/L, 심페로닉®

PE/F, 심페로닉®

PE/P, 심페로닉®

PE/T(ICI 계면활성제); 테르기톨®

XD, 테르기톨®

XH 및 테르기톨®

XJ (유니온 카바이드(Union Carbide)); 트리톤(Triton)®

CF-32 (유니온 카바이드); 테릭(Teric) PE 시리즈 (헌츠만(Huntsman)); 및 위트코놀(Witconol)®

, 예컨대 위트코놀®

APEB, 위트코놀®

NS 500 K (악조 노벨 서피스 케미스트리) 등의 상표명으로 상업적으로 입수가 가능하다. 이것들 중에서, 플루

로닉<sup>®</sup>

및 플루라플로<sup>®</sup>

블록 공중합체가 바람직하고, 특히 적합한 예는 플루로닉<sup>®</sup>

P105 및 플루라플로<sup>®</sup>

1060 등이다. 1000 내지 10000 달톤의 수평균 분자량  $M_n$ 을 갖는 폴리에틸렌옥시드-폴리프로필렌옥시드-블록 폴머의 모노- $C_1$ - $C_{10}$  알킬에테르가 특히 바람직하다. 특히 적합한 예는 아틀록스<sup>®</sup>

G 5000 (유니케마), 테르기톨<sup>®</sup>

XD 등을 포함한다.

[0112] c.26 군의 바람직한 그래프트 공중합체는, 중합된 형태의, (i)  $C_3$ - $C_5$  모노에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체의 메틸 에스테르 또는 히드록실- $C_2$ - $C_3$ -알킬 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 (ii) 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착된 폴리에틸렌옥시드 기를 함유한다. 바람직한 실시양태에서, 계면활성제 c.26의 주쇄는, 중합된 형태의, 메타크릴산의 메틸 메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 옥시드 에스테르를 함유한다.

[0113] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 유화액은 하나 이상의 폴리에테르 기를 갖는 하나 이상의 중합체 계면활성제, 특히 하나 이상의 폴리에테르 기, 특히 하나 이상의 폴리- $C_2$ - $C_4$ -알킬렌에테르 기를 갖는 비이온성 중합체 계면활성제, 또는 하나 이상의 폴리에테르 기, 특히 하나 이상의 폴리- $C_2$ - $C_4$ -알킬렌에테르 기를 갖는 음이온성 중합체 계면활성제 또는 그의 혼합물을 포함한다. 하나 이상의 폴리에테르 기, 특히 하나 이상의 폴리- $C_2$ - $C_4$ -알킬렌에테르 기를 갖는 바람직한 중합체 계면활성제는 c.12, c.24 및 c.25 군의 중합체 계면활성제 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0114] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 유화액은 하나 이상의 폴리에테르 기, 특히 하나 이상의 폴리- $C_2$ - $C_4$ -알킬렌에테르 기를 갖는 하나 이상의 비이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.24 또는 c.25 군의 비이온성 중합체 계면활성제를 포함한다.

[0115] 본 발명의 마찬가지로 바람직한 실시양태에서, 유화액은 폴리에테르 측쇄를 갖는 하나 이상의 음이온성 중합체 계면활성제, 특히 카르복실레이트 기를 갖는 탄소 주쇄 및 폴리에테르 측쇄를 갖는 중합체인 음이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.12 군의 음이온성 중합체 계면활성제, 특히 중합된 형태의 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 옥시드 모노메틸에테르와 메타크릴산의 에스테르를 함유하거나 이것으로 이루어진 그라프트 또는 빗형 중합체, 예컨대 테르스퍼스<sup>®</sup>

2500 (헌츠만)으로서 상업적으로 입수가 가능한 CAS-NO. 1000934-04-1을 갖는 공중합체 또는 아틀록스<sup>®</sup>

4913 (유니케마)로서 상업적으로 입수가 가능한 CAS-No. 119724-54-8을 갖는 공중합체를 포함한다.

[0116] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 유화액은 하나 이상의 폴리에테르 기를 갖는 하나 이상의 비이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.24 또는 c.25 군의 비이온성 중합체 계면활성제, 및 비-중합체 비이온성 계면활성제, 음이온성 비-중합체 계면활성제 및 음이온성 중합체 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 계면활성제를 포함한다. 바람직하게는, 추가의 계면활성제는 c.6, c.7, c.8, c.9, c.12, c.14 및 c.15의 군으로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 유화액은 하나 이상의 비이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.24 또는 c.25 군의 비이온성 중합체 계면활성제, 및 음이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.12 군의 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 계면활성제를 포함한다. 본 발명의 또 다른 특정한 바람직한 실시양태에서, 유화액은 하나 이상의 비이온성 중합체 계면활성제, 특히 c.24 또는 c.25 군의 비이온성 중합체 계면활성제, 및 음이온성 비-중합체 계면활성제, 특히 c.6, c.7 또는 c.9 군의 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 추가의 계면활성제를 포함한다.

[0117] 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 제공되는 유화액을, 살충제 화합물의 수성 유화액의 제조를 위한 임의의 통상적인 공정을 사용하여, 제조할 수 있다.

- [0118] 바람직하게는, 첫 번째 단계 (a1)에서, 유기 살충제 화합물이 용융된 액적의 형태, 즉 살충제 화합물이 용융된 상태로 존재하는 액적의 형태로 존재하는 온도에서 유화액을 제공한다.
- [0119] 유기 살충제 화합물이 용융된 액적의 형태로 존재하는 온도는 일반적으로 살충제 화합물의 융점 (살충제 화합물이 상이한 융점을 갖는 상이한 다형체로서 존재할 수 있다면 가장 낮은 융점)보다 높지만, 제어되지 않은 고체화/결정화를 피하기 위해서는, 그의 융점보다 낮을 수도 있고, 그러나 바람직하게는 (가장 낮은) 융점보다 20 K 이상, 특히 10 K 이상 더 낮다. 종자 결정의 부재 하에서는 결정화가 느리고, 용융된 살충제 화합물은 계면활성제의 존재 하에서 유화되는 경우에 융점 저하를 나타낼 수 있기 때문에, 융점보다 약간 더 낮은 온도가 일반적으로 허용될 것이다. 바람직하게는, 유기 살충제 화합물이 용융된 액적의 형태로 존재하는 유화액의 온도는 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점과 관련하여 -20 내지 +50 K, 특히 -10 내지 +40 K의 범위이다. 피라클로스트로빈의 경우에, 피라클로스트로빈의 유화된 액적이 용융된 상태로 존재하는 온도는 일반적으로 45 내지 90℃, 특히 50 내지 80℃의 범위일 것이다.
- [0120] 이어서, 두 번째 단계 (a2)에서, 유화액을, 살충제 화합물의 결정질 형태의 (가장 낮은) 융점보다 훨씬 더 낮은 온도로 냉각시킨다. 이러한 온도는 일반적으로 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점보다 5 K 이상 또는 10 K 이상 더 낮고, 바람직하게는 그의 (가장 낮은) 융점보다 15 K 이상 더 낮고, 특히 20 K 이상 더 낮고, 예를 들어 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점보다 10 내지 60 K 더 낮고, 바람직하게는 15 내지 50 K 더 낮고, 특별히 20 내지 40 K 더 낮을 것이다. 피라클로스트로빈의 경우, 유화액을 바람직하게는 5 내지 50℃의 범위, 바람직하게는 10 내지 45℃의 범위, 특히 15 내지 40℃ 또는 15 내지 35℃의 범위의 온도로 냉각시킨다.
- [0121] 바람직하게는, 용융된 살충제 화합물을 하나 이상의 계면활성제를 함유할 수 있는 물에 유화시킴으로써, 살충제 화합물의 유화액을 제조한다. 바람직하게는, 물은 하나 이상의 상기에 언급된 계면활성제를 상기에 언급된 농도로 함유한다. 상기에 언급된 바와 같이, 용융된 살충제 화합물을 물에 유화시키는 온도를, 유화된 유기 살충제 화합물이 용융된 액적의 형태로 존재하도록 하는 것으로 선택한다. 따라서, 물을 원하는 온도로 예열할 수 있거나, 용융물을, 혼합 시 원하는 온도가 달성되는 온도로 가열한다. 물론, 고체 살충제 화합물을 하나 이상의 계면활성제 및 임의로 추가의 제제화 첨가제를 함유할 수 있는 물에 현탁시키고, 이 현탁액을 상기 살충제 화합물의 융점보다 높은 온도로 가열할 수도 있다.
- [0122] 용융물을 유화시키는 경우, 살충제 액적을 통상적으로는, 원하는 액적 크기를 달성하도록 분쇄한다. 평균 액적 크기, 즉 액적의 부피 평균 직경은, 동적광산란에 의해 측정된 바, 바람직하게는 0.5 내지 10 μm의 범위, 특히 1 내지 5 μm의 범위이다.
- [0123] 분쇄를 바람직하게는, 용융물의 유화 동안에 전단을 가함으로써, 달성한다. 전단을 가하기에 적합한 장치는 습식 분쇄에 적합한 임의의 장치를 포함한다 (예를 들어 문헌 [H.Mollet et al., "Formulation Technology" Wiley-VCH 2001, pp. 136-144] 참조). 그 예는 고-전단 혼합기, 예컨대 울트라-투락스(Ultra-Turrax) 장치, 및 용해기, 고정식 혼합기, 예를 들어 혼합 노즐을 갖는 시스템, 비드밀(bead mill), 진동밀(vibratory mill), 애지테이터(agitator) 비드밀, 유화 원심분리기, 콜로이드밀, 원추밀(cone mill), 순환 밀 (핀 분쇄 시스템을 갖는 애지테이터 볼밀), 디스크밀, 환형 챔버 밀, 이중원추밀, 스프로켓(sprocket) 분산기 또는 균질화기 및 기타 균질화기를 포함한다. 유체를 (예를 들어 초음파를 사용하여) 혼합물의 또 다른 진동 및 공동화에 난류 혼합 및 주입함으로써, 전단을 가할 수도 있다. 분쇄를, 유기 살충제 화합물이 용융된 액적의 형태로 존재하는 온도에서, 수행한다. 바람직하게는 분쇄를, 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점과 관련해서 -20 내지 +50 K, 특히 -10 내지 +40 K의 범위의 온도에서 수행한다. 피라클로스트로빈의 경우에, 분쇄를 45 내지 90℃, 특히 50 내지 80℃의 범위의 온도에서 수행한다.
- [0124] 이렇게 수득된 수성 유화액에, 살충제 화합물의 수성 현탁액을 첨가한다. 첨가를 바람직하게는 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점보다 5 K 이상 더 낮은, 흔히는 10 K 이상 더 낮은, 바람직하게는 15 K 이상 더 낮은, 특히 20 K 이상 더 낮은, 예를 들어 10 내지 60 K 더 낮은, 바람직하게는 15 내지 50 K 더 낮은, 특별히 20 내지 40 K 더 낮은 온도에서 수행한다. 피라클로스트로빈의 경우, 첨가를 바람직하게는 5 내지 50℃, 바람직하게는 10 내지 45℃의 범위, 특히 15 내지 40℃의 범위 또는 15 내지 35℃의 범위의 온도에서 수행한다.
- [0125] 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가되는 현탁액의 양은 바람직하게는, 수성 현탁액 내에 함유된 유기 살충제 화합물의 양이 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물의 1 중량부 당 0.01 내지 0.3 중량부, 특히 0.05 내지 0.2 중량부가 되게 하는 것으로 선택된다. 첨가를 바람직하게는, 수성 유화액과 수성 현탁액을 혼합함으로써, 수행한다. 혼합을 일반적으로는 적합한 혼합 장치를 사용하여 수행할 것이다. 혼합 장치의 유형은 별로 중요하지 않은데, 왜냐하면 결정화가 빠르게 일어나기 때문이다. 적합한 혼합 장치는 하나 이상

의 교반기를 함유하는 표준 용기를 포함한다. 첨가/혼합을, 유화와 관련해서 상기에 언급된 분쇄 장치들 중 하나에서 수행할 수도 있다. 수성 현탁액을 유화액에 첨가한 후에 원하는 입자 크기가 달성될 때까지 분쇄를 계속하는 것이 필수적이지는 않지만 유리할 수는 있다. 그러나, 본 발명의 방법에서, 결정화 속도는 일반적으로 매우 빠를 것이고 일반적으로는 수초 또는 수분 이내에 완결될 것이다. 따라서 수성 현탁액을 유화액에 첨가한 후의 추가의 분쇄는 일반적으로 요구되지 않는다.

[0126] 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가되는 수성 현탁액 내에서 살충제 화합물은 본질적으로 결정질인 형태로 존재한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고, 수성 현탁액 내에 함유된 살충제는 피라클로스트로빈의 결정질 다형체, 특히 본질적으로, 즉 현탁액 내에 존재하는 피라클로스트로빈의 양을 기준으로 90 중량% 이상이 상기에 또는 WO 2006/136357에 기술된 바와 같은 변형체 IV인 결정질 형태이다.

[0127] 유화액에 첨가되는 수성 현탁액 내의 유기 살충제 화합물의 농도는 일반적으로 1 내지 60 중량%, 특히 5 내지 50 중량%, 특별히 10 내지 40 중량%이다.

[0128] 단계 (b)에서 유화액에 첨가되는 수성 현탁액 내에 존재하는 결정질 살충제 화합물의 부피 평균 입자 크기, 즉 유화액에 첨가되는 수성 현탁액 내의 결정질 살충제 화합물 입자의 부피 평균 직경은 0.2 내지 10  $\mu\text{m}$ , 특히 0.5 내지 8  $\mu\text{m}$ , 특별히 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 유리하다고 밝혀졌다.

[0129] 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가된 수성 현탁액은 하나 이상의 계면활성제를 함유할 수 있고 추가의 제제화 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 수성 현탁액 내에 함유된 계면활성제는 수성 유화액 내에 함유된 계면활성제와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 현탁액 내에 함유된 계면활성제는 유화액 내에 함유된 것과 유사하다. 바람직한 계면활성제 및 계면활성제 조합은, 수성 유화액과 관련하여 바람직한 계면활성제 및 계면활성제 조합으로서 언급된 것들이다. 수성 현탁액 내의 계면활성제의 농도는 수성 현탁액의 총중량을 기준으로 일반적으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 1 내지 10 중량%의 범위이다. 통상적으로, 살충제 대 계면활성제의 중량비는 2:1 내지 50:1, 특히 3:1 내지 20:1의 범위이다.

[0130] 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가되는 수성 현탁액 내에 함유된 결정질 살충제 화합물은 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물과 동일함은 물론이다. 그러나, 수성 현탁액은 하나 이상의 추가의 살충제 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 이러한 추가의 살충제 화합물은 하기에 기술되는 바와 같이 수용성이거나 제한된 수용해도를 가질 수 있다. 바람직하게는, 유화액 내에 함유된 살충제 화합물과 동일한, 현탁액 내에 함유된 결정질 살충제 화합물은, 현탁액 내에 함유된 살충제 화합물의 총량의 20 중량% 이상, 특히 40 중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0131] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 수성 유화액 내에 함유된 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고, 유화액에 첨가된 수성 현탁액 내에 함유된 살충제는 피라클로스트로빈의 결정질 다형체, 특히 본질적으로, 즉 현탁액 내에 존재하는 피라클로스트로빈의 양을 기준으로 90 중량% 이상이 상기에 또는 WO 2006/136357에 기술된 바와 같은 변형체 IV인 결정질 형태이다.

[0132] 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가될 수성 현탁액을 유기 살충제 화합물의 수성 현탁액의 제조를 위한 표준 절차를 사용하여 제조할 수 있다. 일반적으로는, 본질적으로 결정질인 고체 살충제 화합물을, 살충제 화합물 입자를 안정화시키는 하나 이상의 계면활성제를 함유할 수 있는 물에 현탁시키고, 이어서 현탁된 살충제 화합물을 원하는 입자 크기로 분쇄함으로써, 수성 현탁액을 제조할 것이다. 분쇄를, 유화액 액적의 분쇄에 대해 기술된 절차와 유사하게 수행할 수 있다.

[0133] 수성 유화액에 첨가될 수성 현탁액의 별도의 제조가 공정의 초기 상에서만 요구된다는 것이 본 발명에 따른 방법의 특정한 이점이다. 일단, 수성 현탁액을 살충제 화합물의 수성 유화액에 첨가하고 나면, 살충제 화합물 입자가 본질적으로 결정질인 살충제 화합물의 수성 현탁액이 형성된다. 살충제 화합물 입자의 입자 크기는 일반적으로 수성 유화액에 대해 주어진 범위일 것이다. 따라서, 이렇게 수득된 현탁액 (또는 그의 일부)을 본 발명의 방법의 추가의 실행 동안에 수성 유화액에 첨가될 현탁액으로서 사용할 수 있다. 따라서 본 발명의 방법을 단순 배치식 공정으로서 수행할 수 있을 뿐만 아니라, 단순히 수성 현탁액을 수성 유화액에 첨가할 때 형성된 수성 현탁액의 분취량을 취하고 이 분취량을 특허청구된 방법의 단계 (b)로 재순환시킴으로써 반-연속식 공정 또는 연속식 공정으로서 수행할 수 있다. 이러한 분취량은 단계 (b)에서 형성된 수성 현탁액 1 중량부 당 일반적으로 0.01 내지 0.3 중량부, 특히 0.05 내지 0.2 중량부일 것이다. 이로써 본 발명의 방법에서는 고체 결정질 살충제 화합물 물질의 지루한 제조 및 취급이 거의 완전히 회피된다.

- [0134] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (b)를 통해, 살충제 화합물 입자가 본질적으로 결정질인 살충제 화합물의 수성 현탁액이 수득된다. 살충제 화합물 입자의 입자 크기, 즉 결정질 살충제 화합물 입자의 부피 평균 직경은 동적광산란에 의해 측정된 바 일반적으로 0.5 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특히 0.8 내지 8  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특별히 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0135] 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액 내의 유기 살충제 화합물의 농도는 수성 현탁액의 총중량을 기준으로 일반적으로 1 내지 60 중량%, 특히 5 내지 50 중량%, 특별히 10 내지 40 중량%이다.
- [0136] 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액은 일반적으로 수성 유화액 및 이러한 수성 유화액에 첨가된 살충제 화합물의 수성 현탁액 내에 함유된 하나 이상의 계면활성제를 함유할 것이다. 일반적으로, 방법의 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액은 하나 이상의 계면활성제를 현탁액의 총중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 1 내지 10 중량%의 양으로 함유한다. 통상적으로, 살충제 대 계면활성제의 중량비는 2:1 내지 50:1의 범위, 특히 3:1 내지 20:1의 범위이다. 수득된 현탁액의 안정성을 위해서는, 계면활성제를 살충제 화합물의 수성 유화액 내에 함유된 계면활성제와 관련해서 바람직하거나 특히 바람직한 계면활성제로서 언급된 계면활성제 또는 계면활성제 조합으로부터 선택하는 것이 유리하다는 것이 밝혀졌다.
- [0137] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액을 그대로 살충제 화합물의 수성 현탁액 농축물 제제로서 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액을, 상기 유기 살충제 화합물과 임의로 하나 이상의 추가의 제제화 첨가제 및/또는 하나 이상의 추가의 유기 또는 무기 살충제 화합물을 함유하는 안정한 제제, 특히 수성 현탁액 농축물을 제조하기 위한 베이스로서 사용할 수도 있다.
- [0138] 본원에서 사용된 바와 같은 "수성 현탁액 농축물"이라는 용어는, 살충제 화합물이 수성 상 내에 현탁된 입자의 형태로 존재하는 임의의 살충제 제제를 포함한다. 수성 상은 물, 또는 수성 상의 총부피를 기준으로 20 부피% 이하의 수-혼화성 용매, 예를 들어 본원에서 기술된 바와 같은 동결방지제와 물의 혼합물일 수 있다. 수성 상은 여기에 용해된 하나 이상의 계면활성제 및/또는 수성 상 내에서 고려되지 않은 하나 이상의 용해된 수용성 살충제 화합물을 함유할 수도 있다. 특히, 본원에서 사용된 바와 같은 "수성 현탁액 농축물"이라는 용어는 SC 제제가라고도 지칭되는 경작지 살포를 위한 수성 현탁액 농축물 뿐만 아니라 FS 제제가라고도 지칭되는 종자 처리를 위한 수성 현탁액 농축물 제제를 포함한다.
- [0139] 하나 이상의 추가의 제제화 첨가제를, 제제화 첨가제를 최종 제제 내에 균질하게 분포시키기 위해서, 바람직하게는 교반기 또는 고정식 혼합기와 같은 혼합 장치를 사용하여, 단순히 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액에 첨가할 수 있다. 제제화 첨가제를 그대로 또는 수성 현탁액 또는 용액의 형태로 첨가할 수 있다.
- [0140] 주로 임의의 통상적인 제제화 첨가제를 첨가할 수 있다. 통상적인 제제화 첨가제는 공지된 방식으로 활성 성분 에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어 동결방지제, 점도개질제 (증점제 또는 유동개질제), 소포제 (탈포제 (defoamer) 또는 탈포 작용제라고도 지칭됨), 살세균제, 착색제, 예컨대 염료 또는 안료, 및 결합제를 포함한다. 이러한 첨가제를, 본원에서 기술된 제조 방법의 단계 (b)를 수행하기 전 또는 수행한 후에, 수성 현탁액 농축물에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 첨가제들 대부분 또는 전부를, 본원에서 기술된 제조 방법의 단계 (b)를 수행한 후에, 첨가한다. 동결방지제 외의 첨가제의 양은 일반적으로 조성물의 총중량의 10 중량%를 초과하지 않고, 특히 5 중량%를 초과하지 않을 것이다.
- [0141] 적합한 동결방지제는 모노- 및 폴리올, 특히  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알칸올 및 다가  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알콜을 포함한다.  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알칸올의 예는 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올을 포함한다. 다가  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알콜의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판 디올, 1,3-프로판 디올, 글리세롤 및 1,4-부탄 디올을 포함한다. 바람직한 동결방지제는 다가  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알콜의 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 에틸렌 글리콜 및 1,3-프로판 디올로부터 선택된다. 최종 현탁액 농축물 내의 동결방지제의 농도는 일반적으로 최종 현탁액 농축물의 총중량을 기준으로 20 중량%를 초과하지 않을 것이며, 바람직하게는 최종 현탁액 농축물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 특히 0.5 내지 10 중량%, 특별히 1 내지 5 중량%의 범위이다.
- [0142] 적합한 증점제는 현탁액 농축물의 유동 거동에 영향을 주고 현탁액 농축물을 케이크화에 대해 안정화시키는 것을 도울 수 있는 화합물이다. 이와 관련해서, 예를 들어 다당류를 베이스로 하는 상업적인 증점제, 예컨대 메틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스 (클루셀(Klucel)<sup>®</sup>

등급), 크산탄 검 (예를 들어 켈코(Kelco)의 켈잔(Kelzan)<sup>®</sup>

등급 또는 로디아의 로도폴(Rhodopol)<sup>®</sup>

로서 상업적으로 입수가가능함), 합성 중합체, 예컨대 아크릴산 중합체 (카르보폴(Carbopol)<sup>®</sup>

등급), 폴리비닐 알콜 (예를 들어 쿠라레이(Kuraray)의 모위올(Mowiol)<sup>®</sup>

및 포발(Poval)<sup>®</sup>

등급) 또는 폴리비닐 피롤리돈, 규산 또는 층상규산염, 예컨대 소수성화될 수 있는 몬트모릴로나이트, 아타풀자이트(attapulgite) 및 벤토나이트 (바스프 에스이의 아타클레이(Attaclay)<sup>®</sup>

등급 및 아타플로우(Attaflow)<sup>®</sup>

등급; 또는 알 티 밴더빌트(R.T. Vanderbilt)의 비검(Veegum)<sup>®</sup>

등급 및 반 겔(Van Gel)<sup>®</sup>

등급으로서 상업적으로 입수가가능함)를 언급할 수 있다. 크산탄 검 및 층상규산염, 및 특별히 그의 혼합물이 바람직한 증점제이다. 최종 현탁액 농축물 내의 증점제의 농도는 최종 현탁액 농축물의 총중량을 기준으로 일반적으로 2 중량%를 초과하지 않을 것이며, 최종 현탁액 농축물의 총중량을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%, 특히 0.02 내지 1.5 중량%, 특별히 0.1 내지 1 중량%의 범위이다.

[0143] 소포제를 현탁액 농축물에 첨가할 수 있다. 적합한 소포제의 예는 예를 들어 실리콘 유화액 (예컨대, 예를 들어 로디아의 드류플러스(Drewplus)<sup>®</sup>

등급 실리콘(Silikon)<sup>®</sup>

SRE, 왁커(Wacker) 또는 로도르실(Rhodorsil)<sup>®</sup>

), 장쇄 알콜, 지방산, 유기플루오르 화합물 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0144] 살세균제를 첨가하여 현탁액 농축물을 미생물에 의한 공격에 대해 안정화시킬 수 있다. 적합한 살세균제는 예를 들어 이소티아졸론, 예컨대 아베시아(Avecia)(또는 아치(Arch))의 메르갈(Mergal)<sup>®</sup>

K10, 프록셀(Proxel)<sup>®</sup>

등급 또는 토르 케미(Thor Chemie)의 악티시드(Acticide)<sup>®</sup>

등급, 예컨대 악티시드<sup>®</sup>

MBS 또는 악티시드<sup>®</sup>

RS 및 롬 앤드 하스(Rohm & Haas)의 카톤(Kathon)<sup>®</sup>

등급, 예컨대 카톤<sup>®</sup>

MK라는 상표로서 판매되는 화합물을 베이스로 한다.

[0145] 본 발명의 조성물은, 특히 이러한 조성물이 종자 처리를 목적으로 한다면, 임의로 착색제, 예컨대 안료 또는 염료를 포함할 수도 있다. 종자 처리 제제에 적합한 안료 또는 염료는 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 80, 피그먼트 옐로우 1, 피그먼트 옐로우 13, 피그먼트 레드 112, 피그먼트 레드 48:2, 피그먼트 레드 48:1, 피그먼트 레드 57:1, 피그먼트 레드 53:1, 피그먼트 오렌지 43, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 5, 피그먼트 그린 36, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 화이트 6, 피그먼트 브라운 25, 베이직 바이올렛 10, 베이직 바이올렛 49, 애시드 레드 51, 애시드 레드 52, 애시드 레드 14, 애시드 블루 9, 애시드 옐로우 23, 베이직 레드 10, 베이직 레드 108이다.

[0146] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액을, 특히 이러한 조성물이 종자 처리를 목적으로 한다면, 통상적인 결합제, 예를 들어 수성 중합체 분산액, 수용성 수지, 예를 들어 수용성 알키드 수지, 또는 왁

스와 함께 제제화할 수 있다.

- [0147] 더욱이, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액을 추가의 살충제 제제와 제제화할 수 있다. 추가의 살충제 조성물의 본질은 본질적으로 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액 내에 함유된 살충제 화합물에 따라 좌우될 것이다. 마찬가지로, 추가의 살충제 화합물의 농도 및 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액 내에 함유된 제1 살충제 화합물 대 추가의 살충제 화합물의 중량비는 공지된 방식으로 제1 및 제2 살충제 화합물의 유형에 따라 좌우될 것이다.
- [0148] 살충제 화합물은 단계 (b)에서 수득된 수성 현탁액 내에 함유된 살충제 화합물을 위한 공-살충제로서 적합한 임의의 유기 또는 무기 살충제 화합물일 수 있다. 추가의 살충제 화합물은 수용성이거나 본원에서 정의된 바와 같은 제한된 수-용해도를 가질 수 있는데, 후자가 바람직하다.
- [0149] 추가의 살충제 화합물을 고체 물질로서, 예를 들어 분말로서 첨가할 수 있다. 이 경우에는 수득된 혼합물을 일반적으로 이렇게 수득된 혼합물의 추가의 분쇄 단계에 적용할 것이다. 분쇄를 바람직하게는, 수성 현탁액과 추가의 살충제 화합물의 혼합물에 전단을 가함으로써 달성한다. 전단을 가하기에 적합한 장치는 상기에 언급된 임의의 고-전단 장치, 예를 들어 고-전단 혼합기, 예컨대 울트라-투라스 장치, 및 용해기, 고정식 혼합기, 예를 들어 혼합 노즐을 갖는 시스템, 비드밀, 진동밀, 아지테이터 비드밀, 콜로이드밀, 원추밀, 순환 밀 (핀 분쇄 시스템을 갖는 아지테이터 볼밀), 디스크밀, 환형 챔버 밀, 이중원추밀, 스포켓 분산기 또는 균질화기 및 기타 균질화기를 포함한다. 분쇄를, 제1 및 임의의 추가의 유기 살충제 화합물이 고체 입자의 형태로 존재하는 온도에서, 수행한다. 바람직하게는 분쇄를, 임의의 살충제 화합물의 (가장 낮은) 융점 보다 10 K 이상 낮은 온도에서 행한다.
- [0150] 추가의 살충제 화합물을 액체로서, 예를 들어 수성 용액 또는 현탁액으로서 첨가할 수도 있다. 이 경우에는 수득된 혼합물을 추가의 분쇄 단계에 적용할 필요는 없지만 그럴 수는 있다. 일반적으로, 최종 제제 내에 하나 이상의 추가의 살충제 화합물을 함유하는 액체 조성물의 균질한 분배를 달성하기 위해서, 하나 이상의 추가의 살충제 화합물을 함유하는 액체의 첨가를, 교반기 또는 고정식 혼합기와 같은 혼합 장치를 사용하여 수행한다. 추가의 살충제 화합물을 함유하는 액체는 하나 이상의 계면활성제 및/또는 제제화 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0151] 추가의 제제화 첨가제를, 추가의 살충제 화합물의 첨가 동안에 또는 첨가 후에 첨가할 수도 있다.
- [0152] 수성 현탁액 농축물 제제 내의 임의의 유기 살충제 화합물의 총 농도는, 수성 현탁액의 총중량을 기준으로, 일반적으로 1 내지 60 중량%, 특히 5 내지 55 중량%, 특히 10 내지 50 중량%이다. 제1 (결정질) 살충제 화합물 및 하나 이상의 추가의 살충제 화합물의 상대적인 양은 일반적으로 20:1 내지 1:20, 특히 10:1 내지 1:10 (중량비)이다.
- [0153] 이렇게 수득된 제제는, 하나 이상의 추가의 살충제 화합물의 수-용해도에 따라, 본질적으로 결정질인 현탁된 입자 형태의 제1 살충제 화합물 및 고체 입자 또는 용해된 형태로 존재할 수 있는 하나 이상의 추가의 살충제 화합물을 함유하는 수성 현탁액의 형태 (즉, 수성 현탁액 농축물의 형태)를 갖는다. 살충제 화합물 입자의 입자 크기, 즉 임의의 고체 화합물 입자의 부피 평균 직경은 일반적으로 동적광산란에 의해 측정된 바, 0.5 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특히 0.8 내지 8  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특별히 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0154] 상기에 언급된 바와 같이, 추가의 살충제 화합물은 제1 살충제 화합물과의 공-제제화에 적합한 것으로 공지된 임의의 살충제 화합물로부터 선택될 수 있다. 추가의 살충제 화합물은 일반적으로 유기 살충제 화합물, 특히 유기 살진균제 화합물, 유기 살곤충제 화합물 및 유기 제초제 화합물의 군으로부터 선택될 것이다.
- [0155] 본 발명의 목적에 적합한 추가의 살충제는 유기 살진균제, 특히 아졸 살진균제, 예컨대 메트코나졸, 에폭시코나졸, 트리티코나졸, 플루킨코나졸, 프로티오코나졸, 디페노코나졸 또는 시프로코나졸; 아미드 살진균제, 예컨대 카르복신, 옥시카르복신, 시아조파미드, 보스칼리드, 이소피라잠, 빅사펜, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세닥산, 이소티아닐, N-(3',4',5'-트리플루오로비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드(속명: 플룩사피록사드), N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드 또는 기타 살진균제, 예컨대 디티아논, 피리메타닐, 메티람, 만코제브, 캅탄, 폴페트, 클로로탈로닐 또는 티오파나트-메틸; 살곤충제, 특히 페닐피라졸 살곤충제, 예컨대 피프로닐 또는 클로란트라닐리프롤, 피레트로이드 살곤충제, 예컨대  $\alpha$ -시페르메트르린, 네오니코티노이드, 예컨대 클로티아니딘, 티아메톡삼 또는 이미다클로프리드, 추가의 살충제, 예컨대 아바멕틴, 테플루벤주론 또는 메타플루미존; 제초제, 예컨대 글리포세이트, 글루포시네이트, 이마조목스, 이마자피르, 이마자픽, 이마제타피르 또는 디캄바; 및 성장억제

제 또는 성장지연제, 예컨대 메피쿠아트 또는 클로르메쿠아트; 및, 가능한 경우, 상기에 언급된 화합물의 염을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다.

[0156] 피라클로스트로빈이 제1 살충제 화합물인 경우에, 피라클로스트로빈과 공-제제화될 수 있는 적합한 살충제 화합물은 예를 들어 유기 살진균제, 특히 아졸 살진균제, 예컨대 메트코나졸, 에폭시코나졸, 트리티코나졸, 플루퀴코나졸, 프로티오코나졸, 디페노코나졸 또는 시프로코나졸; 아마이드 살진균제, 예컨대 카르복신, 옥시카르복신, 시아조파미드, 보스칼리드, 이소피라잠, 빅사펜, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세답산, 이소티아닐, N-(3',4',5'-트리플루오로비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드, N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드 또는 기타 살진균제, 예컨대 디티아논, 피리메타닐, 메티람, 만코제브, 캅탄, 폴페트, 클로로탈로닐 또는 티오파나트-메틸; 살곤충제, 특히 페닐피라졸 살곤충제, 예컨대 피프로닐 또는 클로란트라닐리프롤, 피레트로이드 살곤충제, 예컨대  $\alpha$ -시페르메트린, 네오니코티노이드, 예컨대 클로티아니딘, 티아메톡삼 또는 이미다클로프리드, 추가의 살충제, 예컨대 아바멕틴, 테플루벤주론 또는 메타플루미존; 제초제, 예컨대 글리포세이트, 글루포시네이트, 이마조목스, 이마자피르, 이마자픽, 이마제타피르 또는 디캄바; 및 성장억제제 또는 성장지연제, 예컨대 메피쿠아트 또는 클로르메쿠아트; 및, 가능한 경우, 상기 화합물의 염을 포함한다.

[0157] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고, 추가의 살충제 화합물은 상기에 언급된 바와 같은 아마이드 살진균제의 군, 특히 펜플루펜, 세답산, 펜티오피라드, 플룩사피록사드 및 N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-1-메틸-3-디플루오로메틸-1H-피라졸-4-카르복사미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0158] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 상기에 언급된 코나졸 살진균제의 군, 특히 메트코나졸, 에폭시코나졸 및 에폭시코나졸과 피프로닐의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0159] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 메트코나졸이다. 본 발명의 또 다른 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 에폭시코나졸이다. 본 발명의 추가의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 보스칼리드이다. 본 발명의 추가의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 플룩사피록사드이다. 본 발명의 추가의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 피프로나일과 에폭시코나졸의 혼합물이다. 본 발명의 추가의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 디티아논이다. 본 발명의 추가의 특정한 실시양태에서, 제1 살충제 화합물은 피라클로스트로빈이고 추가의 살충제 화합물은 클로로탈로닐이다.

[0160] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액 농축물은, 상온 또는 승온 또는 변동하는 온도에서 현저한 양의 조립 물질의 형성 또는 케이크화 없이 수주일 또는 수개월 또는 심지어는 수년 동안 저장될 수 있는, 물리적 및 화학적으로 안정한 제제이다. 현탁액 농축물은 오랫동안 저장된 후에도 희석에 대해 안정하고, 즉 물로써 희석될 때에 활성 성분의 현저한 분리 또는 크림 형성을 보이지 않는다. 이론에 얽매어려는 것은 아니지만, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액 농축물의 안정성은, 결정질 물질을 분쇄하는 단계를 포함하는 표준 절차에 의해 수득된 수성 현탁액 농축물 내의 살충제 화합물 입자와 대조적으로, 결정질 살충제 화합물 입자가 보다 규칙적인 형태를 갖는 덕분일 수 있다.

[0161] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액 농축물을, 각각의 살충제 화합물의 기타 제제를 사용하는 임의의 분야에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 수성 현탁액 농축물 내에 함유된 살충제 화합물이 피라클로스트로빈인 경우에, 현탁액 농축물을, 다양한 경작 식물, 예컨대 밀, 호밀, 보리, 라이미, 귀리, 벼, 옥수수, 잔디, 바나나, 목화, 대두, 커피, 사탕수수, 덩굴 식물, 과일 및 관상 식물, 및 채소, 예컨대 오이, 콩, 토마토, 감자 및 조롱박, 및 이러한 식물의 종자 상의 다수의 유해 진균을 퇴치하는데 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 수성 현탁액 농축물을 기타 제제와의 탱크-혼합 파트너로서 사용할 수 있음은 물론이다. 예를 들어, 수성 현탁액 농축물 내에 함유된 살충제 화합물이 피라클로스트로빈인 경우에, 현탁액 농축물을 WO 2006/136357에서 언급된 다수의 상이한 살충제 화합물 제제 또는 상기에서 언급된 하나 이상의 추가의 살충제와 함께 적용할 수 있다.

[0162] 하기 예에서 본 발명이 추가로 설명될 것이다.

[0163] <물질>

- [0164] 계면활성제 1: 17의 HLB 값을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜 블록 프로필렌 글리콜) 부틸에테르 (유니케마의 아틀록스® G5000).
- [0165] 계면활성제 2: 나프탈렌 포름알데히드 축합물의 나트륨 염 (모르웨트® D425, 약조 노벨).
- [0166] 계면활성제 3: 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 (메톡시폴리에틸렌 글리콜)메타크릴레이트의 빗형 중합체, 프로필렌 글리콜/물의 1:1 혼합물 중 33 % 용액 (예를 들어 유니케마의 아틀록스® 4913으로서 상업적으로 입수가능함).
- [0167] 계면활성제 4: 폴리(에틸렌 글리콜 블록 프로필렌 글리콜 블록 폴리에틸렌 글리콜)(플루로닉 PE 10500).
- [0168] 계면활성제 5: 페놀술포닉 우레아 포름알데히드 축합물의 나트륨 염 (웨틀 D1, 바스프 에스이).
- [0169] 계면활성제 6: 에톡실화 트리스티릴페놀의 반(semi)-황산염의 암모늄 염 (소-프로포르 4D384)
- [0170] 증점제 1: 크산탄 검, 켈잔® S (켈코).
- [0171] 증점제 2: 액체 아타폴자이트 현탁액 (21 % b.w.: 바스프 에스이의 아타플로우® FL).
- [0172] 증점제 3: 2 % b.w.의 프로필렌 글리콜 및 0.5 % b.w.의 살세균제를 함유하는 물 중의 크산탄 검 (로도폴® 23)의 1 % b.w. 수용액.
- [0173] 탈포제: 드류플러스® L768 (애쉬랜드(Ashland)).
- [0174] <분석>
- [0175] 수성 유화액 및 현탁액의 입자 크기를, 맬버른 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하여 레이저 광산란을 통해 적당한 희석물 상에서 측정하였다. 프라운호퍼(Fraunhofer) 모델을 사용하여 샘플의 산란 패턴을 해석함으로써 입자 크기 분포를 계산한다.
- [0176] 25°C에서 Cu-K $\alpha$  방사선을 사용하고 0.02°의 증분을 사용하여 2 $\theta$  = 4° - 35°의 범위의 반사 형태(reflection geometry)에서 시멘스(Siemens)의 D-5000 회절계를 사용하여 현탁액으로부터 활성 성분을 분리한 후 X-선 분말 회절 패턴을 취하였다. 수득된 2 $\theta$  값을 사용하여 언급된 먼간 거리 d를 계산하였다.
- [0177] -5 내지 +80°C의 범위에서 5 K/min의 가열 속도를 사용하고 네취(NETZSCH)의 시물태뉴어스 썬열 애널리저 STA 449 C 쥬피터(Simultaneous Thermal Analyzer STA 449 C Jupiter)를 사용하여 DSC를 통해 용점 및 융합열을 측정하였다. 샘플의 양은 5 내지 10 mg이었다. 용융 피크를 적분함으로써, 샘플의 융합열 (줄/그램)과, 용융개시점이라고 불리는, 샘플이 용융되기 시작하는 변곡점 둘 다를 제공하였다.
- [0178] 가열판(hot stage)이 장착된 통상적인 편광현미경을 사용하여 살충제 화합물 물질의 결정화도를 관찰하였다.
- [0179] 내부 표준 보정 및 피크 면적비를 사용하고 L-칼럼 ODS® 칼럼 (150 × 4.6 mm, df = 5 마이크로미터)을 사용하여 역상 HPLC를 통해 활성 성분을 측정하였다. 55°C의 칼럼 온도에서 약 280 nm의 파장을 사용하여 주입 부피 약 2  $\mu$ l를 분리하였다. 이동상은 아세토니트릴, 메틸-t-부틸 에테르, 물, 이소프로필 알콜, 메탄올 및 인산으로 이루어진 구배물이다.
- [0180] <이액(syneresis)>
- [0181] 현탁액 농축물은, 숙성되면, 상분리되어, 분산상의 우유같은 층에 의해 지지된 연속상의 투명층을 최상부에 형성할 수 있다. 이러한 과정은 이액 (저장된 현탁액 농축물에서 액체 연속상의 추출)이라고 불린다. 분리

물질(%)은 이액(%)의 척도이다. 이는 이액 액체 (최상부 상의 투명 액체)의 부피를 총 샘플 부피로 나누는 것을 %로 나타낸 것이다. 10 % 이하의 이액값을 갖는 샘플은 허용가능한 것으로 간주된다. 1 % 미만의 이액값을 갖는 샘플은 최소의 분리를 보여주었고 탁월한 것으로 간주된다.

- [0182] <결정화-억제 활성 성분 혼합물에 대한 예비 시험>
- [0183] 피라클로스트로빈 (예를 들어 하기에 기술된 참조 실시예 1)의 통상적인 현탁액 농축물을 현미경 슬라이드 상에서 70°C의 온도에서 용융시키고, 25°C로 복구시켰다. 이렇게 하여 고체 무정형 피라클로스트로빈의 막을 형성하였다. 변형체 I 및 변형체 IV의 종자 결정을 무정형 층 상에 흘뿌리고, 결정을 15 분 간격으로 관찰하였다. 결정은 4 시간 초과 기간 동안 성장하였고, 성장하는 결정은 초기 종자 결정의 형상을 가졌음을 볼 수 있었다. 이는 (피라클로스트로빈의 경우에) 최종 결정 구조는 종자 결정 유형에 의해 확립된다는 것을 보여준다.
- [0184] <제조 절차>
- [0185] 표준 습식 분쇄 공정에 따른 현탁액 농축물의 제조 (참조 실시예)
- [0186] 참조 실시예 1
- [0187] 55 그램의 물에, 3 그램의 계면활성제 2 및 2 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 40 그램의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고 고-전단 혼합기를 사용하여 분산시켰다. 약 2.0 μm의 입자 크기가 달성될 때까지, 40 % 슬러리를, 90 % 비드 로딩으로 0.8 mm 비드를 사용하는 아이거 미니(Eiger Mini) 50 비드밀에 통과시켰다.
- [0188] 참조 실시예 2
- [0189] 40 kg의 물에, 10 kg의 프로필렌 글리콜 및 5 kg의 계면활성제 2를 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 45 kg의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고 고-전단 혼합기를 사용하여 분산시켰다. 2.0 μm의 입자 크기가 달성될 때까지, 45 % 슬러리를, 70 % 비드 로딩으로 1.0 mm 비드를 사용하는 드rais(Drais) 5 리터 비드밀에 통과시켰다.
- [0190] 참조 실시예 3
- [0191] 55 그램의 물에, 7 그램의 에틸렌 글리콜, 5 그램의 계면활성제 2 및 3 그램의 계면활성제 4를 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 30 그램의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고 고-전단 혼합기를 사용하여 분산시켰다. 2.0 μm의 입자 크기가 달성될 때까지, 30 % 슬러리를, 80 % 비드 로딩으로 0.8 mm 비드를 사용하는 디노밀(Dynomi11) 비드밀에 통과시켰다.
- [0192] 참조 실시예 4
- [0193] 16.4 그램의 물에, 1.1 그램의 계면활성제 3 및 1.1 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 10.0 그램의 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고, 1 μm의 최종 입자 크기가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 아이거 매체밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 이렇게 하여 피라클로스트로빈이 그의 결정질 변형체 IV로서 존재하는 수성 현탁액을 제조한다.
- [0194] 이러한 공정을 보다 큰 규모로 반복하고, 이렇게 수득된 현탁액을, 첨가된 추가의 제제화 첨가제로써 21 내지 25 중량%의 활성 성분 농도로 희석하여, 표 2에 명시된 최종 현탁액 농축물을 수득하였다.
- [0195] 참조 실시예 5
- [0196] 16.4 그램의 물에, 1.1 그램의 계면활성제 2 및 1.1 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 10.0 그램의 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고, 1 μm의 최종 입자 크기가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 아이거 매체밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 이렇게 하여 피라클로스트로빈이 그의 결정질 변형체 IV로서 존재하는 수성 현탁액을 제조한다.
- [0197] 이러한 공정을 보다 큰 규모로 반복하고, 이렇게 수득된 현탁액을, 첨가된 추가의 제제화 첨가제로써 21 내지 25 중량%의 활성 성분 농도로 희석하여, 표 2에 명시된 최종 현탁액 농축물을 수득하였다.
- [0198] <본 발명의 방법에 따른 현탁액 농축물의 제조>
- [0199] 실시예 1:

- [0200] 97.9 그램의 물에, 6.3 그램의 계면활성제 1 및 6.3 그램의 계면활성제 3을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 60.6 그램의 용융된 피라클로스트로빈을 첨가하고, 약 3 μm의 피라클로스트로빈 유화액이 형성될 때까지 혼합물을 콜로이드밀을 통해 펄핑하였다. 형성 직후 및 24 시간 후에 유화액을 현미경으로 관찰해본 결과, 유화액 내에 함유된 피라클로스트로빈은 완전히 무정형이었고 24 시간 이상 동안 무정형으로서 존재함이 밝혀졌다.
- [0201] 이 유화액에, 28.6 그램의 참조 실시예 4의 수성 현탁액을 첨가하고 유리 용기에서 혼합하였다. 15 초 후에, 현미경 샘플을 통해, 완전한 결정화가 이루어졌음이 판명되었다. DSC 측정에 의한 융합열의 측정을 통해, 결정질 물질은 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 암시되었다. 분리된 피라클로스트로빈의 P-XRD를 통해, 결정질 물질은 본질적으로 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 확인되었다.
- [0202] 실시예 2:
- [0203] 97.9 그램의 물에, 6.3 그램의 계면활성제 1 및 6.3 그램의 계면활성제 3을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 60.6 그램의 용융된 피라클로스트로빈을 첨가하고, 약 3 μm의 피라클로스트로빈 유화액이 형성될 때까지 혼합물을 콜로이드밀을 통해 펄핑하였다. 형성 직후 및 24 시간 후에 유화액을 현미경으로 관찰해본 결과, 유화액 내에 함유된 피라클로스트로빈은 완전히 무정형이었고 24 시간 이상 동안 무정형으로서 존재함이 밝혀졌다.
- [0204] 이 유화액에, 28.6 그램의 참조 실시예 4의 수성 현탁액을 첨가하고 혼합물을 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 15 초 후에, 현미경 샘플을 통해, 완전한 결정화가 이루어졌음이 판명되었다. DSC 측정에 의한 융합열의 측정을 통해, 결정질 물질은 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 암시되었다. 분리된 피라클로스트로빈의 P-XRD를 통해, 결정질 물질은 본질적으로 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 확인되었다. 이렇게 수득된 현탁액을, 첨가된 추가의 제제화 첨가제로써 21 내지 25 중량%의 활성 성분 농도로 희석하여, 표 2에 명시된 최종 현탁액 농축물을 수득하였다.
- [0205] 실시예 3:
- [0206] 하기와 같이 수정된, 실시예 2에 대해 기술된 방법을 사용하여, 실시예 3을 수행하였다. 참조 실시예 4의 현탁액 대신에 참조 실시예 5의 현탁액을 사용하고, 계면활성제 3 대신에 동량의 계면활성제 2를 사용하였다. 이렇게 수득된 현탁액을, 첨가된 추가의 제제화 첨가제로써 21 내지 25 중량%의 활성 성분 농도로 희석하여, 표 2에 명시된 최종 현탁액 농축물을 수득하였다.

**표 2**

| 밀 베이스    | 참조 실시예 4 | 실시예 2    | 참조 실시예 5 | 실시예 3    |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 피라클로스트로빈 | 21.0%    | 25.0%    | 21.0%    | 23.0%    |
| 계면활성제 1  | 3.8%     | 3.8%     | 3.8%     | 3.8%     |
| 계면활성제 2  | 0.0%     | 0.0%     | 3.8%     | 3.8%     |
| 계면활성제 3  | 3.8%     | 3.8%     | 0.0%     | 0.0%     |
| 프로필렌 글리콜 | 2.5%     | 2.5%     | 2.5%     | 2.5%     |
| 중점제 1    | 0.2%     | 0.2%     | 0.2%     | 0.2%     |
| 중점제 2    | 0.4%     | 0.4%     | 0.4%     | 0.4%     |
| 탈포제      | 0.1%     | 0.1%     | 0.1%     | 0.1%     |
| 물        | 100 % 까지 | 100 % 까지 | 100 % 까지 | 100 % 까지 |

- [0207]
- [0208] 모든 양은 중량%로 표시되어 있다.
- [0209] 제제를 40℃ 및 50℃에서 각각 4 주일 동안 저장하였다. 이후에, 제제를 융합열, 용융개시점, 활성 성분 함량 및 입자 크기에 대해 분석하고, 이것을 초기 값과 비교하였다. 그 결과가 하기 표 3 내지 6에 제시되어 있다.

표 3

참조 실시예 4에 따른 제제

|                         | 초기 값 | 40 °C에서 4 주일 | 50 °C에서 4 주일 |
|-------------------------|------|--------------|--------------|
| AI 함량 [%] <sup>1)</sup> | 21.0 | 21.0         | 21.0         |
| 용융개시점 [°C]              | 53.0 | 54.0         | 54.8         |
| 융합열 [J/g]               | 76.7 | 76.7         | 76.2         |
| 이액 [%]                  | 0    | ~0.01        | ~0.01        |
| D <sub>50</sub> [μm]    | 1.70 | 2.10         | 2.89         |

[0210]

<sup>1)</sup> 중량%로 표시된 활성 성분의 농도

[0211]

표 4

실시예 2에 따른 제제

|                         | 초기 값 | 40 °C에서 4 주일 | 50 °C에서 4 주일 |
|-------------------------|------|--------------|--------------|
| AI 함량 [%] <sup>1)</sup> | 25.1 | 25.2         | 25.2         |
| 용융개시점 [°C]              | 52.8 | 52.8         | 53.0         |
| 융합열 [J/g]               | 76.1 | 75.3         | 75.9         |
| 이액 [%]                  | 0    | 0.01         | ~0.01        |
| D <sub>50</sub> [μm]    | 2.61 | 2.50         | 2.73         |

[0212]

표 5

참조 실시예 5에 따른 제제

|                         | 초기 값 | 40 °C에서 4 주일 | 50 °C에서 4 주일 |
|-------------------------|------|--------------|--------------|
| AI 함량 [%] <sup>1)</sup> | 20.9 | 20.7         | 21.0         |
| 용융개시점 [°C]              | 52.0 | 52.4         | 54.9         |
| 융합열 [J/g]               | 75.3 | 75.9         | 77.0         |
| 이액 [%]                  | 0    | 10           | 10           |
| D <sub>50</sub> [μm]    | 1.41 | 1.75         | 2.54         |

[0213]

표 6

실시예 3에 따른 제제

|                         | 초기 값 | 40 °C에서 4 주일 | 50 °C에서 4 주일 |
|-------------------------|------|--------------|--------------|
| AI 함량 [%] <sup>1)</sup> | 23.2 | 23.0         | 23.2         |
| 용융개시점 [°C]              | 51.1 | 51.9         | 54.8         |
| 융합열 [J/g]               | 71.0 | 71.4         | 71.0         |
| 이액 [%]                  | 0    | 10           | 10           |
| D <sub>50</sub> [μm]    | 1.66 | 2.19         | 2.64         |

[0214]

표 3 내지 6에 요약된 결과는, 본 발명의 방법에 의해 수득된 제제가 통상적인 방법에 의해 제조된 현탁액 농축물과 유사한 안정성을 갖는다는 것을 보여준다.

[0215]

실시예 4: 피라클로스트로빈 및 메트코나졸을 함유하는 수성 현탁액 농축물의 제조

[0216]

(a) 21.2 그램의 물에, 2.2 그램의 계면활성제 3 및 2.2 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 13.8 그램의 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고, 1.5 μm의 최종 입자 크기 (부피 평균 직경)가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 비드밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써, 분쇄되지 않은 물질 및 깨진 비드를 제거하였다. 이렇게 하여 피라클로스트로빈이 그의 결정질 변형체 IV로서 존재하는 35 % b.w. 수성 현탁액을 제조

[0217]

한다.

- [0218] (b) 191 그램의 물에, 19.6 그램의 계면활성제 3 및 19.6 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 0.4 g의 탈포제를 첨가하고, 혼합물을 65 내지 75°C로 가열하였다. 이 용액에 124 g의 용융된 피라클로스트로빈 (70 내지 85°C)을 첨가하고, 10 마이크로미터 미만의 피라클로스트로빈 유화액이 형성될 때까지, 혼합물을 콜로이드밀을 통해 펌핑시켰다. 유화액을 35 내지 40°C로 냉각시키면서 혼합물을 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이 유화액에, 39.4 그램의 단계 (a)의 수성 현탁액을 23 내지 40°C에서 첨가하고, 혼합물을 15 분 동안 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이렇게 수득된 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써, 큰 물질을 제거하였다.
- [0219] 현탁액의 현미경 샘플을 통해, 완전한 결정화가 이루어졌음이 판명되었다. DSC 측정에 의한 융합열의 측정을 통해, 결정질 물질은 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 암시되었다. 분리된 피라클로스트로빈의 P-XRD를 통해, 결정질 물질은 본질적으로 피라클로스트로빈의 변형체 IV이었음이 확인되었다. 이렇게 수득된 현탁액은 35 중량%의 피라클로스트로빈을 함유하였고, 피라클로스트로빈 입자의 부피 평균 직경은 2.3  $\mu\text{m}$  미만이었다.
- [0220] (c) 80 그램의 물에, 8.2 그램의 계면활성제 3 및 8.2 그램의 계면활성제 1을 용해시키고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 0.15 g의 탈포제를 첨가하였다. 이어서 51.9 그램의 메트코나졸을 교반을 병행하면서 첨가하고, 1.5  $\mu\text{m}$ 의 최종 입자 크기 (부피 평균 직경)가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 비드밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써, 분쇄되지 않은 물질 및 깨진 비드를 제거하였다. 이렇게 하여 메트코나졸의 35 % b.w. 수성 현탁액을 제조한다.
- [0221] (d) 217 g의 물에, 15 g의 액체 증점제 2, 0.5 g의 탈포제 및 31 g의 프로필렌 글리콜을 첨가하고 균질해질 때까지 교반하였다. 이어서 200 g의 증점제 3 (1% 용액)를 교반을 병행하면서 첨가하였다. 이어서 390 g의 단계 (b)에서 수득된 수성 피라클로스트로빈 현탁액 및 146.9 g의 단계 (c)에서 수득된 수성 메트코나졸 현탁액을 병행하여 교반하면서 첨가하고 혼합물이 균질해질 때까지 교반을 계속하였다. 이렇게 수득된 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써 큰 물질을 제거하였다.
- [0222] 수득된 제제는 13.6 중량%의 피라클로스트로빈 및 5.1 중량%의 메트코나졸을 함유하였다. 20°C에서 2# 스피들을 사용하여 STM-35.0에 따라 측정된 제제의 점도는 500 내지 1000 cps이었다. 입자의 부피 평균 직경은 2  $\mu\text{m}$  미만이었다. 제제는 54°C에서 3 개월 초과 동안 입자 크기가 약간만 증가하고 안정하게 존재하였다. 제제는 -10°C에서 3 개월 초과 동안 해혼합(demixing) 없이 안정하게 존재하였다.
- [0223] 실시예 5: 피라클로스트로빈 및 에폭시코나졸을 함유하는 수성 현탁액 농축물의 제조
- [0224] (a) 41.4 그램의 물에, 4.1 그램의 계면활성제 4, 2.8 그램의 계면활성제 5 및 0.1 그램의 탈포제를 첨가하고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서 37.2 g의 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고, 1.5  $\mu\text{m}$ 의 최종 입자 크기 (부피 평균 직경)가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 비드밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써, 분쇄되지 않은 물질 및 깨진 비드를 제거하였다. 이렇게 하여 피라클로스트로빈이 그의 결정질 변형체 IV로서 존재하는 40 % b.w. 수성 현탁액을 제조한다.
- [0225] (b) 248 그램의 물에, 23.5 그램의 계면활성제 4, 16.0 그램의 계면활성제 5 및 1.1 그램의 탈포제를 첨가하고, 이어서 균질해질 때까지 혼합하고, 혼합물을 65 내지 70°C로 가열하였다. 이 용액에 195.8 g의 용융된 피라클로스트로빈(70 내지 85°C)을 첨가하고, 10 마이크로미터 미만의 피라클로스트로빈 유화액이 형성될 때까지, 혼합물을 콜로이드밀을 통해 펌핑시켰다. 유화액을 40°C로 냉각시키면서 혼합물을 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이 유화액에, 85.6 그램의 단계 (a)의 수성 현탁액을 40°C에서 첨가하고 혼합물을 15 분 동안 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이렇게 수득된 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과하여 큰 물질을 제거하였다. 이렇게 수득된 현탁액은 40 중량%의 피라클로스트로빈을 함유하였고 피라클로스트로빈 입자의 부피 평균 직경은 2.3  $\mu\text{m}$  미만이었다.
- [0226] (c) 570.2 g의 단계 (b)에서 수득된 수성 피라클로스트로빈 현탁액에, 144 g의 에폭시코나졸 및 130.5 g의 물을 교반을 병행하면서 첨가하고 혼합물을 25°C에서 15 분 동안 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이어서 2  $\mu\text{m}$ 의 최종 입자 크기 (부피 평균 직경)가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 0.6 내지 0.8 mm 비드를 사용하는 비드밀을 통해 혼합물을 두 번 통과시켰다. 이 현탁액에, 3.4 g의 탈포제, 67.6 g의 프로필렌 글리콜 및 0.22 g의 증점제, 0.18 g의 살세균제 (악티시드 MBS) 및 80.3 g의 물을 첨가하고 균질해질 때까지 혼합물을

교반하였다.

- [0227] 수득된 제제는 22.8 중량%의 피라클로스트로빈 및 14.4 중량%의 에폭시코나졸을 함유하였다. 20℃에서 2# 스피들을 사용하여 STM-35.0에 따라 측정된 제제의 점도는 500 내지 1000 cps이었다. 입자의 부피 평균 직경은 2 μm 미만이었다.
- [0228] 실시예 6: 피라클로스트로빈 및 플록사피록사드를 함유하는 수성 현탁액 농축물의 제조
- [0229] 하기 성분들을, 교반을 병행하면서, 하기 순서대로 적합한 용기에 첨가하였다:
- [0230] 1. 59.0 g 프로필렌 글리콜
- [0231] 2. 18.0 g 계면활성제 2
- [0232] 3. 18.0 g 계면활성제 5
- [0233] 4. 50.0 g 계면활성제 4의 18 %w/w 수용액
- [0234] 5. 410.5 g 탈염수
- [0235] 혼합물을 70℃로 가열하였다. 이어서 (100 % 순도를 기준으로) 160.3 g의 용융된 (약 75℃) 피라클로스트로빈을 약 20 분 동안의 고-전단 혼합 (10000 내지 15000 rpm) 하에서 첨가하였다. 이어서 형성된 유화액을 40℃로 냉각시키면서 고-전단 혼합을 여전히 계속하였다. 혼합물의 온도가 40℃가 되면, 유화액에 즉시, 피라클로스트로빈 및 플록사피록사드를 함유하고 하기에 주어진 총 조성을 갖는 약 116 g의 이전 실행의 최종 제제 (총 제제의 10 %w/w)로 종자를 뿌렸다. 수분 이내에 결정화가 시작되었고 20℃의 온도가 달성될 때까지 고-전단 혼합과 함께 냉각을 계속하였다. 결정화를 현미경을 사용하여 모니터링하였다. 30 분 후에, 2 μm 미만의 D<sub>50</sub> 및 20 μm 미만의 D<sub>90</sub>의 입자 크기 분포를 달성하였다. 이어서 (100 % 순도를 기준으로) 299.7 g의 공업용 플록사피록사드를 첨가하고 혼합을 추가의 30 분 동안 계속하였다.
- [0236] 이어서 현탁액을, 0.75 내지 1 mm 직경의 유리 비드를 사용하여, 적합한 비드밀을 통해 통과시켰다. 규정된 입자 크기 분포가 달성될 때, 분쇄를 종결하였다.
- [0237] 마지막으로, 20 g의 물에 용해된 2.5 g의 크산탄 검 및 4 g의 프로필렌 글리콜을, 크산탄 검이 균질하게 분산될 때까지, 교반을 병행하면서 첨가하였다. 이어서 2 g의 악티시드 MBS 및 5 g의 실리콘 SRE (탈포제)를 교반을 병행하면서 첨가하였다. 교반을 추가의 5 분 동안 계속하였다.
- [0238] 그 결과의 제제는 하기 조성을 가졌다:
- [0239] 최종 조성:
- [0240] 플록사피록사드 167 g/l
- [0241] 피라클로스트로빈 333 g/l
- [0242] 1,2-프로필렌 글리콜 70 g/l
- [0243] 악티시드 MBS 2 g/l
- [0244] 계면활성제 2 20 g/l
- [0245] 계면활성제 4 10 g/l
- [0246] 계면활성제 5 20 g/l
- [0247] 탈포제 5 g/l
- [0248] 탈염수 1 l 가 되게 하는 양
- [0249] 실시예 7: 피라클로스트로빈을 함유하는 수성 현탁액 농축물의 제조
- [0250] (a) 60 그램의 물을 함유하는 반응 용기에서, 10.5 그램의 계면활성제 3, 3.7 그램의 계면활성제 6 및 0.6 g의 탈포제 및 35.6 g의 글리세린을 교반을 병행하면서 첨가하고 균질해질 때까지 혼합물을 교반하였다. 이어서 60 그램의 변형체 IV의 결정질 피라클로스트로빈을 첨가하고, 1.5 μm의 최종 입자 크기 (부피 평균 직경)가 달성될 때까지, 80 % 로딩으로 1 mm 유리 비드를 사용하는 비드밀에서 슬러리를 분쇄하였다. 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써, 분쇄되지 않은 물질 및 깨진 비드를 제거하였다. 이렇게 하여 피라클

로스트로빈이 그의 결정질 변형체 IV로서 존재하는 35 % b.w. 수성 현탁액을 수득하였다.

[0251]

(b) 600 그램의 물을 함유하는 반응 용기에서, 70 그램의 계면활성제 3, 24.6 그램의 계면활성제 6 및 4 g의 탈포제를 교반을 병행하면서 첨가하고 균질해질 때까지 혼합물을 교반하였다. 이어서 혼합물을 65 내지 70°C로 가열하였다. 이 용액에, 402 g의 용융된 피라클로스트로빈 (70 내지 85°C)을 첨가하고, 10  $\mu\text{m}$  미만의 액적 크기를 갖는 피라클로스트로빈 유화액이 형성될 때까지, 혼합물을 콜로이드밀을 통해 펌핑시켰다. 유화액을 40°C로 냉각시키면서 혼합물을 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이 유화액에, 110 그램의 단계 (a)의 수성 현탁액을 40°C에서 첨가하고, 혼합물을 추가의 15 분 동안 콜로이드밀을 통해 계속 통과시켰다. 이렇게 수득된 현탁액을 100 메쉬 체를 사용하여 여과하여 큰 물질을 제거하였다. 이렇게 수득된 현탁액은 33 중량%의 피라클로스트로빈을 함유하였고 피라클로스트로빈 입자의 부피 평균 직경은 2.3  $\mu\text{m}$  미만이었다. 현탁액은 조립화되지 않고서 수개월 동안 안정하게 존재하였다.