

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3848363号

(P3848363)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl.	F I
AO 1 N 25/04 (2006.01)	AO 1 N 25/04
AO 1 N 25/34 (2006.01)	AO 1 N 25/34 Z
B 6 5 D 81/28 (2006.01)	B 6 5 D 81/28 C

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平8-506274	(73) 特許権者	501008820
(86) (22) 出願日	平成7年7月6日(1995.7.6)		シンジェンタ リミテッド
(65) 公表番号	特表平10-503765		イギリス国サリー ジーユー2 7ワイエ
(43) 公表日	平成10年4月7日(1998.4.7)		イチ, ギルドフォード, サリー・リサーチ
(86) 国際出願番号	PCT/GB1995/001604		・パーク, プリーストリー・ロード, シン
(87) 国際公開番号	W01996/003871		ジェンタ・ヨーロッパ・リージョナル・
(87) 国際公開日	平成8年2月15日(1996.2.15)		センター
審査請求日	平成14年6月14日(2002.6.14)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	9415690.8		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成6年8月3日(1994.8.3)	(74) 代理人	100076691
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 増井 忠武
(31) 優先権主張番号	9509559.2	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成7年5月11日(1995.5.11)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル製剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性又は水分散性のバッグ内に含有される水分散性のゲル製剤を含むコンテナリゼーション系であって、前記水分散性のゲル製剤が成分：

a. 農薬；

b. $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の表面積を有し、親水性特徴を有する表面を有し、かつ成分 c と水素結合することができる活性部位を有する無機粒状フィラー；

c. 成分 b と相互作用してゲルを製造することができる極性基を有する活性剤であって、式： $\text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^{11} \text{R}^{12} \text{N}^+ \text{Y}^-$ の化合物 {式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は独立的にアルキルであり、 Y^- は適当なアニオンである} である活性剤；及び任意に、

d. 希釈剤

を含むコンテナリゼーション系。

【請求項 2】

無機粒状フィラーがフレーム加水分解済みシリカである、請求項 1 に記載のコンテナリゼーション系。

【請求項 3】

無機粒状フィラーの表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である、請求項 1 又は 2 に記載のコンテナリゼーション系。

【請求項 4】

農薬が殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤、相乗剤又は浸透剤である、請求項 1 ～ 3 のい

れかに記載のコンテナリゼーション系。

【請求項 5】

共通のシールで結合された 2 個の水溶性又は水分散性のバッグを形成し、1つのバッグは殺菌剤、除草剤又は殺虫剤を含む、請求項 1～4 のいずれかで定義された水分散性のゲル製剤を含有し、他方のバッグは補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む、請求項 1～4 のいずれかで定義された水分散性のゲル製剤を含有するコンテナリゼーション系。

【発明の詳細な説明】

本発明は、水分散性であり、農薬を調合するために特に有用であるゲル製剤に関する。

危険物 (hazardous material)、界面活性剤及びゲル化剤を含む製剤は、US 5 139 152 に開示されている。製剤を周囲温度で製造することが好ましいが、US 5 139 152 の全ての実施例は高温において製造された製剤に関する。E P-A-0 347 222 は水溶性又は水分散性物質のエンベロープ中の液体を開示している。

本発明は次の成分：a. 農薬；b. $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、フィラーの表面が親水性特徴を有する無機粒状フィラー；c. 成分 b と相互作用してゲルを製造することができる極性基を有する活性剤；及び任意に、d. 希釈剤を含むゲル製剤を提供する。無機粒状フィラーの使用は、ゲル製剤を水と混合する場合にゲル製剤を充分分散させる。本発明の製剤は、水溶性又は水分散性物質のサシェ (sachet) 中への封入 (containment) に適している。

極性基は、例えば、非イオン性ヒドロキシ又はアルコキシ（例えば、アルキレンオキシ、特に、エチレンオキシ又はプロピレンオキシ）基である。

1 態様では、活性剤は式： $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ の化合物であり、式中、p は 2 から 4 までの整数であり；n は 0 であるか、又は 1 から 200 までの整数であり； R^4 は水素又はメチルであり；R は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル（任意に、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニルアルケニル、フェニルアルキニル又はフェニルアルキルで置換される）、糖残基又は天然産物（例えば、リグニン又はセルロース）であり；上記 R 基は必要な場合には CO_2R^1 、 O_2CR^1 又は NR^1R^2 で置換される；X は水素、ヒドロキシ、アルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、フェニル、 CO_2T^1 又は NR^1R^2 であり；X の脂肪族基又は芳香族基は、任意に CO_2R^1 、 O_2CR^1 、 NH_2 、 NHR^1 又は NR^1R^2 で置換される； R^1 及び R^2 は独立的にアルキル、フェニル又はフェニルアルキルであり； T^1 は水素又はアルカリ金属である；又は、R は置換されたシロキシルアルキレニル基である。

式： $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ の化合物に関して、 CHR^4 基は同一又は異なる基を表し、 $\text{O}(\text{CHR}^4)_p$ 基は同一又は異なる基を表す。

或いは、式： $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ の化合物は、 $\text{R}-\text{G}-\text{X}$ として存在することができ、この場合、R 及び X は上記で定義した通りであり、G は OCH_2CH_2 、 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 及び $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ からなる群から独立的に選択される、1～200 個のアルキレニルオキシ (alkyleneyloxy) 基である。従って、前記化合物は、例えば、 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{30}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{X}$ 、 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{X}$ 又は $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{13}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{26}\text{X}$ である。

別の非常に好ましい態様では、 $(\text{CHR}^4)_p$ 基は、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 及び $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ からなる群から独立的に選択される。

さらに別の態様において、活性剤は、式： $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ の化合物であり、式中、 $(\text{CHR}^4)_p$ 基は CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 及び $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ からなる群から独立的に選択され；n は 0 であるか又は 1 から 200 までの整数であり；R は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル（任意に、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニルアルケニル、フェニルアルキニル又はフェニルアルキルで置換される）、糖残基又は天然産物（例えば、リグニン又はセルロース）であり；上記 R は必要な場合には CO_2R^1 、 O_2CR^1 又は NR^1R^2 で置換される；X は水素、ヒドロキシ、アルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、フェニル、 CO_2T^1 又は NR^1R^2 であり；X の脂肪族基又は芳香族基は任意に CO_2R^1 、 O_2CR^1 、 NH_2 、 NHR^1 又は NR^1R^2 で置換さ

10

20

30

40

50

れ； R^1 及び R^2 は独立にアルキル、フェニル又はフェニルアルキルであり； T^1 は水素又はアルカリ金属である；又は、 R は置換されたシロキシルアルキレニル基である。（従って、前記化合物は、例えば、 $R(OCH_2CH_2)_5(OCH(CH_3)CH_2)_{30}(OCH_2CH_2)_5X$ 、 $R(OCH_2CH_2)_{13}X$ 又は $R(OCH_2CH(CH_3))_{13}(OCH_2CH_2)_{26}X$ である。）

さらなる態様において、活性剤は、式： $R(O(CHR^4)_p)_nOH$ の化合物であり、式中、 CHR^4 基は同一又は異なる基を表し、 $O(CHR^4)_p$ 基は同一又は異なる基を表し、式中、 R は水素、 C_8-C_{24} アルキル、 C_8-C_{24} アルケニル、 C_8-C_{24} アルキニル又はフェニル（任意に、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル（ C_2-C_4 ）アルケニル、フェニル（ C_2-C_4 ）アルキニル又はフェニル（ C_1-C_4 ）アルキルで置換される）であり； R^4 は水素又はメチルであり； p は2から4までの整数であり； n は0であるか又は1から50までの整数である。

さらに別の態様では、活性剤は式： $R(O(CHR^4)_p)_nOH$ （式中、 p は2である）の化合物である。

別の態様では、活性剤は式： $R(O(CHR^4)_p)_nOH$ （式中、 n は10から50の整数である）の化合物である。

R はアルキル、アルケニル、又はフェニル（任意に、フェニル（ C_2-C_4 ）アルケニル、又はフェニル（ C_1-C_4 ）アルキルで置換される）であることが好ましい。

さらなる態様では、活性剤は式： $HO(CH_2CHOR^5)_mH$ （式中、 m は1から30までの整数であり； R^5 は水素又は COR^6 であり； R^6 は C_1-C_4 アルキルである）の化合物である。

成分bと相互作用することができる極性基を有する活性剤は、カチオン界面活性剤、特に、式 $R^9R^{10}R^{11}R^{12}N^+Y^-$ の化合物であり、式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、独立にアルキルであり、 Y^- は適切なアニオン（例えば、塩化物イオン、臭化物イオン又はヨウ化物イオン）を包含する。

アルキル基は、好ましくは、他に述べない限り、炭素数1～24、特に炭素数1～6、例えば炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖形を含む。アルキルは、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、又は n -ブチルである。

アルケニル及びアルキニル基は、好ましくは、炭素数6～24、特に炭素数10～20の直鎖又は分枝鎖形を含む。アルケニルは、例えば、リノレニル、リノリル、リコセノイル、エルシル、パルミトリル、オレイル又はウンデセニルである。

アルカリ金属は、例えば、ナトリウム又はカリウムである。

置換されたシロキシルアルキレニルは、 $(R^7SiO)_2R^8Si(CH_2)_qO(CHR^4)_pX$ （式中、 $(CHR^4)_p$ 及び X 部分は上記で定義した通りであり、 R^7 及び R^8 は、独立に C_1-C_6 アルキルであり、 q は1から10までの整数である）を包含する。

糖残基は、6-ヒドロキシ基が長鎖脂肪酸（例えば、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、セスキオレイン酸又はオクタデセン酸）によってエステル化されており、任意に、糖の他のヒドロキシ基の1つ以上が $G-X$ 〔式中、 X は上記で定義した通りであり、 G は OCH_2CH_2 、 $OCH_2CH(CH_3)$ 及び $OCH(CH_3)CH_2$ からなる群から独立に選択される1～200個のオキシアルキレニル基である〕によって置換される、フラノシド又はピラノシド（例えば、ソルボース、ソルビトース、グルコース、フルクトース又はマンノース）であることが好ましい。

アルキレニルは、1以上のメチレン（すなわち、 CH_2 ）基を含むアルキル鎖である。アルキレニル鎖は、任意にメチルで置換される。

式： $R(O(CHR^4)_p)_nX$ の活性剤は、例えば、商品名PLURONIC（BASFから）又はSYNPERONIC PE（ICIから）で販売される。式： $R(O(CHR^4)_p)_nX$ の活性剤は、SOPROPHOR BSU、SYNPERONIC NP15、SYNPERONIC A4、SYNPERONIC NPE 1800、BRIJ 96、SOPROPHOR S25、SOPROPHOR S40、PEG400、SPAN 20、SPAN 40、SPAN 60、SPAN 65、SPAN 80、S

10

20

30

40

50

PAN 83、及びSPAN 85を包含する。

式： $R^9R^{10}R^{11}R^{12}N^+Y^-$ の活性剤は、ARQUAD 16/50を包含する。

農薬なる用語は、例えば除草剤 {例えば、ベンゾー2, 1, 3-チアジジン-4-オン-2, 2-ジオキシド類 (例えばペンタゾン)、ホルモン除草剤 (例えば、フェノキシアルカン酸、例えばMCPA、MCPA-チオエチル、ジクロロプロブ、2, 4, 5-T、MCPB、2, 4-D、2, 4-DB、メコプロブ、トリクロピル、フルロキシピル又はクロピルアリド又はこれらの誘導体 (例えば、それらの塩、エステル又はアミド)、1, 3-ジメチルピラゾール誘導体 (例えば、ピラゾキシフェン、ピラゾレート又はベンゾフェナブ)、ジニトロフェノール類又はその誘導体 (例えば、ジノテルブ、ジノセブ若しくはそのエステル又はジノセブアセテート)、ジニトロアニリン類 (例えば、ジニトラミン、トリフラリン、エタルフルロリン、ペンジメタリン又はオリザリン)、アリアル尿素類 (例えば、ジウロン、フルメツロン、メトキシウロン、ネブロン、イソプロツロン、クロロトルロン、クロロキシウロン、リヌロン、モノリヌロン、クロルブロムロン、ダイムロン又はメタベンズチアズロン)、フェニルカルバモイルオキシフェニルカーバメート類 (例えば、フェンメジファム又はデスメジファム)、2-フェニルピリダジン-3-オン類 (例えば、クロリダゾン又はノルフルラゾン)、ウラシル類 (例えば、レナシル、プロマシル又はテルバシル)、トリアジン類 (例えば、アトラジン、シマジン、アジプロトリン、シナジン、プロメトリン、ジメタメトリン、シメトリン又はテルブトリン)、フォスフォロチオエート類 (例えば、ピペロフォス、ベンズリド又はブタミフォス)、チオカルバメート類 (例えば、プロスルフォカルブ、シクロエート、ベルノレート、モリネート、チオベンカルブ、ブチレート、EPTC、トリアレート、ジアレート、エスプロカルブ、チオカルバジル、ピリデート又はジメピペレート)、1, 2, 4-トリアジン-5-オン類 (例えば、メタミトロン又はメトリブジン)、安息香酸類 (例えば、2, 3, 6-TBA、ジカムバ又はクロラムベン)、アニリド類 (例えば、プレチラクロール、ブタクロール、アラクロール、プロパクロール、プロパニル、メタザクロール、メトラクロール、アセトクロール又はジメタクロール)、ジハロベンゾニトリル類 (例えば、ジクロベニル、プロモキシニル又はイオキシニル)、ハロアルカン酸除草剤 (例えば、ダラポン、TCA又はその塩)、ジフェニルエーテル類 (例えば、ラクトフェン、フルログリコフェン又はその塩若しくはエステル、ニトロフェン、ピフェノクス、アシフルロフェン又はその塩若しくはエステル、オキシフルオルフェン、フォメサフェン、クロルニトロフェン又はクロメトキシフェン)、アリアルオキシフェノキシプロピオネート類 (例えば、ジクロフォブ又はそのエステル (例えば、メチルエステル)、フルアジフォブ若しくはそのエステル、ハロキシフォブ若しくはそのエステル、キザロフォブ若しくはそのエステル、又はフェノキサプロブ若しくはそのエステル (例えば、エチルエステル)、シクロヘキサンジオン類 (例えば、アロキシジム又はその塩、セトキシジム、シクロキシジム、トラルコキシジム又はクレトジム)、スルホニル尿素類 (例えば、クロルスルフロロン、スルホメツロン、メトスルフロロン又はそのエステル、ベンスルフロロン又はそのエステル (例えば、DPX-M6313)、クロルイムロン又はそのエステル (例えば、エチルエステル)、ピリミスルフロロン又はそのエステル (例えば、メチルエステル)、2-[3-(4-メトキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジニル)-3-メチルウレイド-スルホニル]安息香酸又はそのエステル (例えば、メチルエステル)、(DPX-L5300)又はピラゾスルフロロン)、イミダゾリジジノン除草剤 (例えば、イマザキン、イマザメタベンズ、イマザピル又はイマゼタピル)、アリアルアニリド除草剤 (例えば、フラムプロブ又はそのエステル、ベンゾイルプロブ-エチル又はジフルフェニカン)、アミノ酸除草剤 (例えば、グリフォセート又はグルフォシネート又はその塩若しくはエステル、スルホセート又はピアラフォス)、オルガノアルセニカル除草剤 (例えば、メタンアルソン酸-ナトリウム (MASMA))、除草性アミド誘導体類 (例えば、ナプロパミド、プロピザミド、カルベタミド、テブタム、プロモブチド、イソキサベン、ナプロアニリド又はナプタラム)、除草性トリケトン類 (例えば、スルコトリオン)、種々な除草剤 (例えば、エトフメセート、シンメチリン、ジフェンゾコート又はその塩例えばメチル硫酸塩、クロマゾン、オキサジアゾン、プロモフェノキ

10

20

30

40

50

シム、バルバン、トリジファン、フルクロリドン、キンクロラク、ジチオピル又はメフ
 アナセト)又は接触除草剤(例えば、ビピリジリウム除草剤例えば活性エンティティ(en
 tity)がパラコート又はジコートである除草剤)};殺虫剤{例えば、ピレスロイド(例
 えば、ペルメトリン、エスフェンバレレート、デルタメトリン、シハロトリン特にラムダ
 シハロトリン、ビフェントリン、フェンプロパトリン、シフルトリン、テフルトリン、
 魚類に安全なピレスロイド、例えばエトフェンプロックス、天然ピレトリン、テトラメト
 リン、s-ビオアレトリン、フェンフルトリン、プラレトリン又は5-ベンジル-3-フ
 リルメチル-(E)-(1R,3S)-2,2-ジメチル-3-(2-オキシチオラン-
 3-イリデンメチル)シクロプロパンカルボキシレート)、有機リン酸塩(例えば、プロ
 フェノフォス、スルプロフォス、メチルパラチオン、アジンフォス-メチル、デメトン-
 s-メチル、ヘプテノフォス、チオメトン、フェナミフォス、モノクロトフォス、プロフ
 ェノフォス、トリアゾファス、メタアミドフォス、ジメトエート、ホスファミドン、マラ
 チオン、クロロピリフォス、フォサロン、テルブフォス、フェンスルフォチオン、フェノ
 フォス、ホレート、ホキシム、ピリミフォス-メチル、ピリミフォス-エチル、フェニト
 ロチオン又はジアジノン)、殺虫性カルバメート(例えば、ピリミカルブ、クロエトカル
 ブ、カルボフラン、フラチオカルブ、エチオフエンカルブ、アルジカルブ、チオフロッ
 クス、カルボスルファン、ベンジオカルブ、フェノブカルブ、プロポクスール(propoxur)
 又はオキサミル)、ベンゾイル尿素類(例えば、トリフルムロン又はクロルフルアズロン
)、有機スズ化合物(例えば、シヘキサチン、フェンブタチンオキシド又はアゾシクロチ
 ン)、殺虫性マクロライド(例えば、アベルメクチン又はミルベマイシン、例えばアバメ
 クチン、イベルメクチン又はミルベマイシン)、殺虫性ホルモン又はフェロモン、有機塩
 素化合物(例えば、ベンゼンヘキサクロリド、DDT、クロルダン又はジェルドリン)、
 殺虫性アミジン(例えば、クロルジメフォルム又はアミトラズ)、イミダクロプリド、カ
 ルタップ、ブプロフェジン、クロフェンテジン、フルベンジミン、ヘキシチアゾックス、
 テトラジフォン、モチリシド(motilicide)類(例えば、ジコフォール(dicofol)又は
 プロバルギト(propargite)、ダニ駆虫剤(例えば、プロモプロピレート、クロロベンジ
 レート)又は昆虫成長調節剤(例えば、ヒドラメチルロン、シロマジン、メトプレン、ク
 ロロフルアズロン又はジフルベンズロン)};殺菌剤{例えば、(RS)-1-アミノプ
 ロピルホスホン酸、(RS)-4-(4-クロロフェニル)-2-フェニル-2-(1H
 -1,2,4-トリアゾル-1-イルメチル)ブチロニトリル、(Z)-N-ブト-2-
 エニルオキシメチル-2-クロロ-2',6'-ジエチルアセトアニリド、1-(2-シ
 アノ-2-メトキシイミノアセチル)-3-エチル尿素、4-(2,2-ジフルオロ-1
 ,3-ベンゾジオキソル-4-イル)ピロール-3-カルボニトリル、4-ブromo-2-
 シアノ-N,N-ジメチル-6-トリフルオロメチルベンズイミダゾール-1-スルホン
 アミド、5-エチル-5,8-ジヒドロ-8-オキソ(1,3)-ジオキソール-(4,
 5-q)キノリン-7-カルボン酸、 α -[N-(3-クロロ-2,6-キシリル)-2
 -メトキシアセタミド]-g-ブチロラクトン、N-(2-メトキシ-5-ピリジル)シ
 クロプロパンカルボキサミド、アラニカルブ、アルジモルフ、アムプロピルフォス、アニ
 ラジン、アザコナゾール、BAS490F、ベナラキシル、ベノミル、ビロキサゾール、
 ビナバクリル、ビテルタノール、プラスチックジンS、ブロムコナゾール、ブピリメート、
 ブテナクロル、ブチオベート、カプタフォール、カプタン、カルベンダジム、カルベンダ
 ジムクロルヒドレート、カルボキシシン、キノメチオネート、クロルベンズチアゾン、クロ
 ロネブ、クロロタロニル、クロロゾリネート、クロジラコン、銅含有化合物(例えばオキ
 シ塩化銅、オキシキノリン酸銅、硫酸銅、銅タレート(copper tallate)及びボルドー液
 (Bordeaux mixture))、シクロヘキシミド、シモキサニル、シプロコナゾール、シプロ
 ジニル、シプロフラム、デバカルブ、ジ-2-ピリジルジスルフィド1,1'-ジオ
 キシド、ジクロロフルアニド、ジクローン、ジクロブトラゾール、ジクロメジン、ジクロ
 ラン、ジデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジエトフェンカルブ、ジフェノコナゾー
 ル、0,0-ジ-イソプロピル-s-ベンジルチオホスフェート、ジメフルアゾール
 、ジメトコナゾール、ジメトモルフ、ジメチリモル、ジニコナゾール、ジノカップ(dino

10

20

30

40

50

cap)、ジピリチオン、ジタリムフォス、ジチアノン、ドデモルフ、ドジン (dodine)、
 ドクアジン、エジフェンフォス、エポキシコナゾール、エタコナゾール、エチリモール、
 エトキシキン、エチル (Z) -N-ベンジル-N- ([メチル (メチルチオエチリデンア
 ミノ-オキシカルボニル) アミノ] チオ) - β -アラニネート、エトリジアゾール、フェ
 ナミノスルフ、フェナパニル、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンフラム、フェ
 ンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチンアセテート、フェン
 チンヒドロキシド、フェルバム、フェリムゾーン、フルアジナム、フルジオキシニル、フル
 オロイミド、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルオラニル、フルトリアフォル
 (flutriafol)、ホルベット (folpet)、フベリダゾール、フラメトピル、フララキシ
 ル、フルコナゾール-シス、グアザチン、ヘキサコナゾール、ヒドロキシイソキサゾール、
 ヒメキサゾール、I C I A 5 5 0 4、イマザリル、イミベンコナゾール、イブコナゾール
 、イプロベンフォス、イプロジオン、イソプロパニル プチルカルバメート、イソプロチ
 オラン、カスガマイシン、マンコゼブ、マネブ、メパニピリム、メプロニル、メタラキシ
 ル、メトコナゾール、メトフロキサム、メトリラム、メトリラム亜鉛、メトスルホバクス
 (metsulfovax)、ミクロブタニル、N T N 0 3 0 1、ネオアソジン、ジメチルジチオカ
 ルバミン酸ニッケル、ニトロタルーイソプロピル、ヌアリモル (nuarimol)、オフラス (o
 furace)、有機水銀化合物、オキサジキシル、オキシリン酸、オキシカルボキシン、ペ
 フラゾエート、ペンコナゾール、ペンシクロン、フェナジンオキシド、ホセチルーA 1、
 亜リン酸、フタリド、ポリオキシシンD、プロベナゾール、プロクロラズ、プロシミドン、
 プロパモカルブ、プロパモカルブ塩酸塩、プロピコナゾール、プロピネブ、プロピオン酸
 、プロチオカルブ、ピラカルボリド、ピラゾフォス、ピリフェノックス、ピリメタニル、
 ピロキロン、ピロキシフル (pyroxyfur)、ピロールニトリン、第4級アンモニウム化合
 物、キンコナゾール、キノメチオネート、キントゼン、ラベナゾール、ナトリウム ペン
 タクロロフェネート、ストレプトマイシン、硫黄、テブコナゾール、テクロフタラム、テ
 クナゼン、テトラコナゾール、チアベンダール、チシオフエン、チフルザミド、2- (チ
 オシアノメチルチオ) ベンゾチアゾール、チオフエネート-メチル、チラム、チミベンコ
 ナゾール、トルクロフォス-メチル、トリフルアニド、1, 1'-イミノジ (オクタメチ
 レン) -ジグアニジンの三酢酸塩、トリアジメフォン、トリアジメノール、トリアズブチ
 ル、トリアゾキシド、トリシクラゾール、トリデモルフ、トリホリン、トリフルミゾール
 、トリチコナゾール、バリダマイシンA、ババム、ビンクロゾリン、X R D-5 6 3、ジ
 ネブ又はジラム}、又は植物成長調節剤 {例えば、アブシンシン酸、ジケグルラク、フェ
 ンペンテゾール、パクロブトラゾール又はジベレリン類 (例えば、G A 3、G A 4 又はG
 A 7)} のような有効成分を包含する。農薬なる用語は、補助剤、相乗剤又は浸透剤を包
 含する。

10

20

30

したがって、さらなる態様では、本発明は成分：[a. 殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤
 、相乗剤又は浸透剤；b. $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の表面積を有する無機粒状フィ
 ラー、前記フィラーの表面は親水性特徴を有する；c. 成分bと相互作用してゲルを形成
 することができる極性基を有する活性剤；任意に、d. 希釈剤] を含むゲル製剤を提供す
 る。

無機粒状フィラーが活性剤と水素結合することができる活性部位 (特に、単離ヒドロキシ
 基) を有することが好ましい。無機粒状フィラーは例えばシリカ、好ましくはフレイム加
 水分解済み (flame hydrolysed) シリカ (即ち、ヒュームドシリカ) である。

40

無機粒状フィラーが $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $100 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、とりわけ $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の表面積を有することが好ましい。

希釈剤は好ましくは植物油又はその誘導体 (例えば、メチルオレエート、大豆油、やし油
 又はヒマワリ種子油)、炭化水素 (例えば、S O L V E S S O 1 5 0 又は2 0 0) 又は
 その誘導体 (例えば、シクロヘキサノン)、塩素化溶剤 (例えば、塩素化芳香族化合物、
 例えばクロロトルエン)、パラフィン油 (例えば、I S O P A R M)、ピロリドン (例
 えば、N-メチル-2-ピロリドン) 又はラクトン (例えば、 γ -ブチロラクトン) であ
 る。

50

1 態様では、本発明は、1～90重量%（好ましくは10～80重量%）の農薬と、1～50重量%（好ましくは5～25重量%）の、極性基を有する活性剤と、1～20重量%（好ましくは2～10重量%又は1～4重量%）の無機粒状フィラーと、必要な場合には、2～80重量%（好ましくは5～50重量%）の溶媒とを含むゲル製剤を提供する。

Bohlin VORレオメーターを用いて、低い剪断条件下で本発明のゲル製剤の弾性と粘度とを測定することができる。この場合に、25℃に維持された製剤サンプルにシノソイダルに変化する歪み（strain）（1Hzの周波数で）が加えられる。生ずる応力（これも経時的にシノソイダルに変化する）を観察する。最大応力の最大歪みに対する比は複素弾性率（ G^* ）として知られる。応力と歪みの波形の間の位相角シフト（ δ ）を用いることによって、複素弾性率を2成分（貯蔵（弾性記憶）弾性率（ G' ）と損失（粘度）弾性率（ G'' ））に分割することができる。貯蔵弾性率と損失弾性率とは、それぞれ、振動サイクルにおける貯蔵されるエネルギーと失われるエネルギーとの尺度である。損失弾性率と貯蔵弾性率との相対的大きさ（ $G''/G' = \tan \delta$ ）はゲルの弾性に関する情報を与える。 $\tan \delta$ の値が低ければ低いほど、ゲル化度は大きくなる。同様に、ゲルはそれらの非ニュートン流れ挙動によって特徴づけられるが、これは例えば降伏値と剪断減粘性とを表す。降伏値はHaake Rotovisco RV20を用いて高剪断条件下で測定されることができる。

さらに他の態様では、本発明は2～1000Paの範囲内、好ましくは10～200Paの範囲内の貯蔵弾性率（ G' ）を有する、前述したようなゲル製剤を提供する。

別の態様では、本発明は1未満、好ましくは0.5未満、特に0.2未満の $\tan \delta$ （損失弾性率と貯蔵弾性率との比）を有する前述したようなゲル製剤を提供する。（レオロジー的測定は25℃の温度において実施される。振動測定は1Hz（6.28rad/s）の周波数で行われる歪み運動曲線（strain sweep）測定によって判定される線形粘弾性領域内で実施される。

既述した成分の他に、本発明のゲル製剤は接着剤、消泡剤、緩衝剤、デオドラント、分散剤、染料、催吐剤（emetic）、乳化剤、可塑剤、防腐剤、着臭剤、香料、緩和剤、さらなる溶媒、安定剤、相乗剤、増粘剤又は湿潤剤を含むこともできる。

本発明のゲル製剤が水溶性又は水分散性のサシェに封入される予定である場合には、ゲルに可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤は好ましくは0.1～5重量%（特に、0.3～3重量%、例えば0.3～0.75重量%）の範囲内で存在する。適当な可塑剤はグリコール（例えば、エチレングリコール）、グリセリン、水、PEG200及びジブチルフタレートを含む。

さらなる態様では、本発明は本発明のゲルを含有する水溶性又は水分散性のバッグを含むコンテナリゼーション（containerisation）系を提供する。

水溶性又は水分散性のバッグは多様な材料から製造されることができるが、好ましい材料はポリエチレンオキシド、メチルセルロース、又は特にポリビニルアルコール（PVA）である。PVAは一般に部分的に又は完全にアルコール分解された又は加水分解された、例えば40～100%、特に80～100%アルコール分解された又は加水分解されたポリ酢酸ビニルフィルムである。PVAフィルムが2種類以上の厚さのフィルム、表面修飾フィルム又は同時押しフィルムのラミネート（例えば、WO94/29188に記載される）であることが好ましい。

水溶性又は水分散性のバッグは、標準方法（熱成形又は垂直形—充填—シーリング）によって、形成され充填されることができる。

別の態様では、コンテナリゼーション系は、本発明のゲルを保持する水溶性又は水分散性のバッグと、やはり本発明のゲルを保持する第2水溶性又は水分散性のバッグとを含むバッグ—イン—バッグ（bag-in-bag）配置を含む。このバッグ—イン—バッグ配置を用いて、例えば、内側バッグに殺菌剤、除草剤又は殺虫剤を含む本発明のゲルを含め、外側バッグに補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む本発明のゲルを含めることができる。

さらなる態様では、コンテナリゼーション系は共通のシールで結合された2個の水溶性又は水分散性のバッグを形成し、1つのバッグは殺菌剤、除草剤又は殺虫剤を含む本発明の

10

20

30

40

50

ゲルを含み、他方のバッグは補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む本発明のゲルを含む。

別の態様では、コンテナリゼーション系は、本発明のゲルを保持する第1水溶性又は水分散性バッグと、農薬組成物（例えば、殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む液体、顆粒、粉末又はゲル組成物）を保持する第2水溶性又は水分散性バッグとを含むバッグ—イン—バッグ配置を含む。

さらなる態様では、コンテナリゼーション系は、農薬組成物（例えば、殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む液体、顆粒、粉末又はゲル組成物）を保持する第1水溶性又は水分散性バッグと、本発明のゲルを保持する第2水溶性又は水分散性バッグとを含むバッグ—イン—バッグ配置を含む。

別の態様では、コンテナリゼーション系は、共通のシールで結合された2個の水溶性又は水分散性のバッグを形成し、1つのバッグは、殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む本発明のゲルを含有し、他方のバッグは農薬組成物（例えば、殺菌剤、除草剤、殺虫剤、補助剤、相乗剤又は浸透剤を含む液体、顆粒、粉末又はゲル組成物）を含有する。

さらに他の態様では、コンテナリゼーション系は、本発明のゲルを保持する第1水溶性又は水分散性バッグと、この第1水溶性又は水分散性バッグを囲む第2水溶性又は水分散性バッグとを含むバッグ—イン—バッグ配置を含む。この系の利点は、第2バッグが第1バッグから漏出する物質のバリヤーになることである。

使用時に、コンテナリゼーション系は水と混合されて、農薬の噴霧可能な溶液又は分散液を生じることができる。

本発明のゲル製剤はゲルの全ての成分を周囲温度において混合することによって簡単に製造されることができる。それ故、他の態様では、本発明は上記で定義したようなゲル製剤の製造方法を提供する。

下記実施例は本発明を説明するものである。SOLV ESSO、SOPROPHOR、SYNPERONIC、BRIJ、AEROSIL、ATLOX、RHODAFAC、TURBOCHARGE及びTENSIOFIXは商標又は商品名である。

実施例 1

成 分	量 (重量%)
(A) フルアジフォープ—ブチル	62.5 Λ
(B) メチルオレエート	100になるまで
(C) ヒュームドシリカ (表面積200m ² /g)	2.5
(D) SOPROPHOR BSU	12.0
(E) SOPROPHOR FL	1.5
(F) エチレングリコール	0.8
(G) BRIJ 93	1.0
(H) BRIJ 96	6.0

Λ : 存在する実際の有効成分量

(A) と (B) とを混合し、生じた混合物中に (C) を高剪断ミキサーを用いてブレンドした。生じた混合物に、次に (D)、(E)、(F)、(G) 及び (H) を逐次加えた。混合物は顕著に濃厚になりゲルを生成した、このゲルは水分散性であり、良好なエマルジョン安定性を示し、高剪断条件下で下記レオロジー特徴を有した：

見かけの粘度 (mPa, D = 300 s⁻¹) : 304 (25℃)

降伏値 (Pa : Casson) : 6.5

実施例 2

フルアジフォプーPーブチル（62.5重量%、存在する実際の有効成分量）とメチルオレエート（構成（make-up）成分）とを含む油性（oil based）混合物中にシリカ粉末（2.5重量%、表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ を有するヒュームドシリカ）を高剪断混入した。次に、SOPROPHOR BSU（12重量%）を分散液中にブレンドした。製剤の顕著な濃厚化が生じた。

実施例 3

溶媒のメチルオレエートを芳香族有機溶媒（SOVLESSO200）に代えた以外は、実施例2の操作を繰り返した。ゲル製剤が得られた。

実施例 4

SOPROPHOR BSUの代わりにSYNPERONIC NP15を用いた以外は実施例2の操作を繰り返した。ゲル製剤が得られた。 10

実施例 5

SOPROPHOR BSUの代わりにSYNPERONIC A4を用いた以外は実施例2の操作を繰り返した。ゲル製剤が得られた。

実施例 6

フルアジフォプーPーブチル（62.5重量%、存在する実際の有効成分量）とメチルオレエート（構成成分）とを含む油性混合物中にシリカ粉末（2.5重量%、表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ を有するヒュームドシリカ）を高剪断混入した。次に、SOPROPHOR BSU（14重量%）と、BRIJ96（3重量%）を分散液中にブレンドした。製剤の顕著な濃厚化が生じた。次に、アニオン乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸アミン塩（3重量%）をこの分散液にブレンドした。得られたゲルは水分散性であり、水中で希釈したときに（5%v/v希釈）、良好なエマルジョン安定性を示した。得られたゲルの一部（50g）をポリビニルアルコールフィルムから形成された水溶性サシェ中に充填し、さらに、ポリエチレンバッグでオーバーパックし、周囲条件下で貯蔵した。 20

実施例 7

フルアジフォプーPーブチル（62.5重量%、存在する実際の有効成分量）中にシリカ粉末（2.5重量%、表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ を有するヒュームドシリカ）を高剪断ブレンダーを用いて分散させた。次に、SYNPERONIC A4（12重量%）、水（構成成分）及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（n-ブタノール中に70%）（3.5重量%）を分散液中にブレンドした。製剤の顕著な濃厚化が生じた。 30
得られたゲルの一部（50g）はポリビニルアルコールフィルムから形成された水溶性サシェ中に充填した。周囲条件下での50日間の貯蔵後に、サシェは漏出又は浸透の徴候を示さなかった。

実施例 8

成 分	量（重量%）	
(A) ラムダ シハロトリン	25.0A	
(B) メチルオレエート	100になるまで	
(C) ヒュームドシリカ（表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ）	4.0	40
(D) SOPROPHOR BSU	4.2	
(E) SYNPERONIC A4	0.8	
(F) エチレングリコール	0.8	
(G) RHODAFAC 2283	3.2	

A：存在する実際の有効成分量

(A) と (B) とを混合し、生じた混合物中に (C) を高剪断ミキサーを用いてブレンド 50

した。生じた混合物に、次に (D)、(E)、(F) 及び (G) を逐次加えた。混合物は顕著に濃厚になりゲルを生成した、このゲルは水分散性であり、良好なエマルジョン安定性を示し、低剪断条件下で下記レオロジー特徴を有した：

複素弾性率 G^* : 83 Pa

弾性記憶弾性率 G' : 81 Pa

粘性弾性率 G'' : 15 Pa

$\tan \delta$: 0.19

実施例 9

TURBOCHARGE (ZENECA 社から入手可能；95 重量%；溶媒系中に非イオン界面活性剤を含み、この非イオン界面活性剤は補助剤及び活性剤の役割を有する) と、シリカ粉末 (5 重量%、表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するヒュームドシリカ) とを高剪断ブレンダーを用いて完全に混合した。下記レオロジー特徴を有する粘稠なチキソトロップ剤が得られた：

複素弾性率 G^* : 40 Pa

弾性記憶弾性率 G' : 39 Pa

粘性弾性率 G'' : 12 Pa

$\tan \delta$: 0.31

実施例 10

成 分	量 (重量%)
(A) アセトクロル	75.0 Δ
(B) AEROSIL COK 84 シリカ	2.5
(C) ポリエチレングリコール (MW 400)	8.0
(D) SYNPERONIC NPE 1800	6.0
(E) ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (n-ブタノール中に 70%)	2.0

Δ : 存在する実際の有効成分量

(A) と (B) とを高剪断ミキサーを用いて混合した。次に、生じた分散液に (C)、(D) 及び (E) を加え、混合物を高剪断混合した。得られたゲルは水分散性であり、良好なエマルジョン安定性を示し、下記 (低剪断) レオロジー特徴を有した：

複素弾性率 G^* : 82 Pa

弾性記憶弾性率 G' : 81 Pa

粘性弾性率 G'' : 13 Pa

$\tan \delta$: 0.16

実施例 11

成 分	量 (重量%)	
(A) トラルコキシジム	10.0	Λ
(B) ATLOX 4848	5.0	
(C) ATLOX 4849	2.0	
(D) エチレングリコール	1.0	
(E) AEROSIL A200シリカ	2.5	
(F) モノクロトルエン	50.0	10
(G) SOVESSO 150	100になるまで	

Λ：存在する実際の有効成分量

成分を高剪断ブレンダーを用いて混合して、水分散性であり、良好なエマルジョン安定性を示し、下記レオロジー特徴を有するゲルを製造した：

複素弾性率 G^* ：30 Pa

弾性記憶弾性率 G' ：30 Pa

粘性弾性率 G'' ：1.4 Pa

$\tan \delta$ ：0.05

実施例 12

成 分	量 (重量%)	
(A) ヘキサコナゾール	20.0	Λ
(B) AEROSIL A200シリカ	4.5	
(C) SYNPERONIC NP15	12.0	
(D) エチレングリコール	1.0	
(E) ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム		30
(n-ブタノール中に70%)	1.0	
(F) シクロヘキサノン	100になるまで	

Λ：存在する実際の有効成分量

成分を高剪断ブレンダーを用いて混合して、水分散性であり、良好なエマルジョン安定性を示し、下記レオロジー特徴を有するゲルを製造した：

複素弾性率 G^* ：22 Pa

弾性記憶弾性率 G' ：22 Pa

粘性弾性率 G'' ：4 Pa

$\tan \delta$ ：0.18

実施例 13

下記表は、ゲル化製剤を得るために活性剤とシリカの両方が存在することの必要性を実証する。

10

20

30

40

製剤	G*	G'	G''	Tan δ
	(Pa)	(Pa)	(Pa)	
A	0.72	0.07	0.71	9.86
B	1.03	0.41	0.95	2.29
C	169	168	15.7	0.09

製剤A中の成分(重量%)：フルアジフォープーブチル(存在する実際の有効成分量) 62.5；AERSIL A200シリカ 2.5；及びメチルオレエート 100になるまで。

製剤B中の成分(重量%)：フルアジフォープーブチル(存在する実際の有効成分量) 62.5；SOPROPHOR BSU 13.0；及びメチルオレエート 100になるまで。

製剤C中の成分(重量%)：フルアジフォープーブチル(存在する実際の有効成分量) 62.5；AERSIL A200シリカ 2.5；SOPROPHOR BSU 13.0；及びメチルオレエート 100になるまで。

製剤A、B及びCは高剪断ブレンダーを用いて成分を混合することによって製造した。

実施例 14

成分	量(重量%)
(A) フルアジフォープーブチル	62.5A
(B) AERSIL A200シリカ粉末	2.0
(C) BRIJ 96	1.0
(D) SYNPERONIC A4	3.0
(E) TENSIOFIX HVO90	5.0
(F) エチレングリコール	1.0
(G) SOPROPHOR 4D384	1.5
(H) AEROSOL OT-8	2.5
(I) メチル化カノーラ油	100になるまで

A：存在する実際の有効成分量

(A)と(I)との混合物に(B)を加え、生じた混合物を、凝塊が無くなるまで、高剪断混合した。次に、(C)、(D)、(E)及び(F)を加え、混合物を高剪断混合した。混合物の顕著な濃厚化が生じた。最後に、(G)と(H)とを加え、均質なゲルが得られるまで高剪断混合した。得られたゲルは下記レオロジー特徴を有した：

複素弾性率G*：57Pa

弾性記憶弾性率 G' : 56 Pa

粘性弾性率 G'' : 9.8 Pa

$\tan \delta$: 0.17

実施例 15

SOPROPHOR BSUの代わりにARQUAD 16/50 [セチルトリメチルアンモニウムブロミド (イソプロピルアルコール中50%)] を用いた以外は、実施例2の操作を繰り返した。ゲル製剤が得られた。

実施例 16

SOPROPHOR BSUの代わりに水を用いた以外は実施例2の操作を繰り返した。ゲル製剤が得られた。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 ランダム, ロウェナ・ロシャンシ

イギリス国ケント エムイー9 8ジェイエイ, ニア・シッティングボーン, タンズトール, ラークライズ (番地なし)

(72)発明者 ソーム, ルパート・ハインリッヒ

イギリス国ケント ティーエム12 5ディーユー, トンブリッジ, イースト・ペックハム, アドルステッド・ロード 1

審査官 柿澤 恵子

(56)参考文献 特開平05-155705 (JP, A)

特開平05-262388 (JP, A)

特開平04-225903 (JP, A)

特開昭52-139718 (JP, A)

特開昭57-169406 (JP, A)

特開昭62-201803 (JP, A)

特開昭60-104002 (JP, A)

特開昭54-092630 (JP, A)

特公昭56-034561 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 25/04