(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3946249号
(P3946249)
(45)発行日　平成19年7月18日(2007.7.18)　(24)登録日　平成19年4月20日(2007.4.20)

(51)Int.Cl.		F I		
A01N 35/10	(2006.01)	A01N	35/10	
A01N 25/12	(2006.01)	A01N	25/12	
A01N 25/22	(2006.01)	A01N	25/22	
A01N 43/16	(2006.01)	A01N	43/16	Z
A01N 43/18	(2006.01)	A01N	43/18	Z

請求項の数 22　(全 14 頁)　最終頁に続く

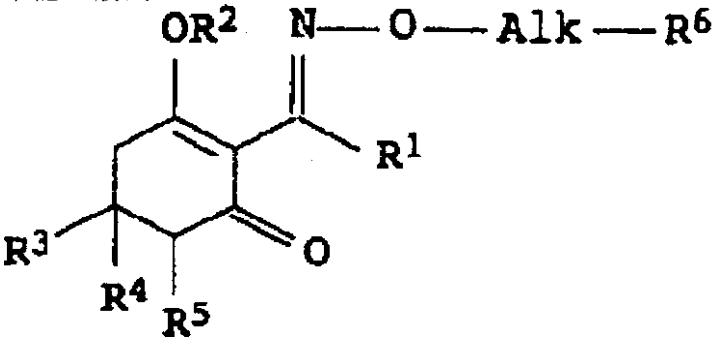
(21)出願番号　特願平8-528851
(86)(22)出願日　平成8年3月12日(1996.3.12)
(65)公表番号　特表平11-502824
(43)公表日　平成11年3月9日(1999.3.9)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/001046
(87)国際公開番号　WO1996/029869
(87)国際公開日　平成8年10月3日(1996.10.3)
審査請求日　平成15年2月28日(2003.2.28)
(31)優先権主張番号　19510887.6
(32)優先日　平成7年3月24日(1995.3.24)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ国、Ｄ－６７０５６、ルートヴィッヒスハーフェン
(74)代理人
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　ブラツ，マティアス
ドイツ国、Ｄ－６７１１７、リムブルガーホーフ、ザクセンヴェーク、１０
(72)発明者　イェーガー，カール－フリードリヒ
ドイツ国、Ｄ－６７１１７、リムブルガーホーフ、ヒェノファーシュトラーセ、７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シクロヘキセノンオキシムエーテル除草剤の安定な固体組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式Ｉ



Ｉ

｛式中、
R^1がエチルまたはプロピル、
R^2が水素または農業上使用可能カチオンの当量、
R^3が２－チオエチルプロピル、テトラヒドロ－３－チオピラニル、テトラヒドロ－４－チオピラニル、テトラヒドロ－３－ピラニル、テトラヒドロ－４－ピラニル、１－メチルチオシクロプロピル、５－イソプロピル－３－イソオキサゾリル、２，５－ジメチル－３－ピラゾリル、２，４，６－トリメチルフェニルまたは２，４，６－トリメチル－３－ブチリルフェニル、

R^4、R^5が互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、メチルまたはメトキシカルボニル、
ＡｌｋがＣＨ$_2$ＣＨ$_2$、ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）、ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ、ＣＨ$_2$ＣＨ＝Ｃ（Ｃｌ）またはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ、
R^6が水素、フェニル、ハロフェニル、ジハロフェニル、フェノキシ、ハロフェノキシまたはジハロフェノキシを意味する。｝で表される好ましくない植物の生長を制御するために使用するシクロヘキセノンオキシムエーテルを含有する、貯蔵安定性と水溶性とを有する栽培植物保護固体活性剤組成物を調製するための、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩以外の５を超過するｐＫ$_a$値の酸の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項２】
水溶性塩基性塩として、メタ硼酸塩、燐酸塩、燐酸水素塩、ピロ燐酸塩、メタ珪酸塩、オルト珪酸塩、テトラ硼酸塩、亜硫酸塩、トリポリ燐酸塩、ポリ燐酸塩、メタ燐酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、グアジニンアセタート、グアニジンカルボナートまたはこれらの混合物を使用する、請求項１に記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項３】
水溶性塩基性塩として、アルカリ金属メタ硼酸塩、アルカリ金属テトラ硼酸塩、アルカリ金属とアンモニウムのメタ珪酸塩、トリアルカリ金属とトリアンモニウムの燐酸塩、アルカリ金属とアンモニウムの燐酸水素塩、アルカリ金属ピロ燐酸塩、アルカリ金属トリポリ燐酸塩、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属ポリ燐酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、グアニジンカルボナート、グアニジンアセートまたはこれらの混合物を使用する、請求項１または２に記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

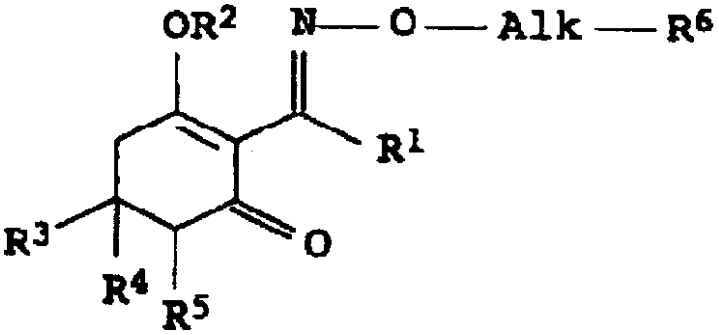
【請求項４】
栽培植物保護活性化合物として、セトキシディム、シクロキシディム、クレトディム、トラルコキシディム、ブトロキシディム、２－｛１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル）－５－（テトラヒドロピラニル－４）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２、２－｛１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）イミノブチル－５－（テトラヒドチオピラニル－３）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２のうちのいずれかのシクロヘキセノンオキシムエーテルまたはこれらの混合物を含有する栽培植物保護固体活性剤組成物を調製するための、請求項１から３のいずれかに記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項５】
さらに調剤助剤を含有する栽培植物保護固体活性剤組成物を調製するための、請求項１から４のいずれかに記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項６】
さらに他の栽培植物保護活性化合物を含有する栽培植物保護固体活性剤組成物を調製するための、請求項１から５のいずれかに記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項７】
５から９５重量％のシクロヘキセノンオキシムエーテルＩ、
５から９５重量％の水溶性塩基性塩、
０から９５重量％の調剤助剤、
０から９０重量％の他の栽培植物保護活性化合物、
を含有する栽培植物保護固体活性剤組成物を調製するための、請求項１から６のいずれかに記載の水溶性塩基性塩の使用方法。

【請求項８】
下記一般式Ｉ



I

｛式中、
R^1がエチルまたはプロピル、
R^2が水素または農業上使用可能カチオンの当量、
R^3が２－チオエチルプロピル、テトラヒドロ－３－チオピラニル、テトラヒドロ－４－チオピラニル、テトラヒドロ－３－ピラニル、テトラヒドロ－４－ピラニル、１－メチルチオシクロプロピル、５－イソプロピル－３－イソオキサゾリル、２，５－ジメチル－３－ピラゾリル、２，４，６－トリメチルフェニルまたは２，４，６－トリメチル－３－ブチリルフェニル、
R^4、R^5が互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、メチルまたはメトキシカルボニル、
ＡｌｋがＣＨ$_2$ＣＨ$_2$、ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）、ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ、ＣＨ$_2$ＣＨ＝Ｃ（Ｃｌ）またはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ、
R^6が水素、フェニル、ハロフェニル、ジハロフェニル、フェノキシ、ハロフェノキシまたはジハロフェノキシを意味する。｝で表されるシクロヘキセノンオキシムエーテル、および、５より大きいｐＫ$_a$値を有する酸の水溶性塩基性塩（ただし、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩およびアンモニウム塩を除く）を含有する、貯蔵安定性と水溶性とを有する栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項９】
R^2がナトリウムを意味し、
R^3がテトラヒドロ－３－チオピラニルを意味し、
R^4およびR^5が水素を意味し、
ＡｌｋがＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）を意味し、
R^6がｐ－クロロフェノキシを意味することを特徴とする、請求項８に記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１０】
栽培植物保護活性化合物として、セトキシディム、シクロキシディム、クレトディム、トラルコキシディム、ブトロキシディム、２－｛１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル）－５－（テトラヒドロピラニル－４）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２、２－｛１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）イミノブチル－５－（テトラヒドチオピラニル－３）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２のうちのいずれかのシクロヘキセノンオキシムエーテルまたはこれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項８に記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１１】
水溶性塩基性塩として、メタ硼酸塩、燐酸塩、燐酸水素塩、ピロ燐酸塩、メタ珪酸塩、オルト珪酸塩、テトラ硼酸塩、亜硫酸塩、トリポリ燐酸塩、ポリ燐酸塩、メタ燐酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、グアジニンアセタート、グアニジンカルボナートまたはこれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項８から１０のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１２】
水溶性塩基性塩として、アルカリ金属メタ硼酸塩、アルカリ金属テトラ硼酸塩、アルカリ金属メタ珪酸塩、トリアルカリ金属燐酸塩、アルカリ金属燐酸水素塩、アルカリ金属ピロ

燐酸塩、アルカリ金属トリポリ燐酸塩、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属ポリ燐酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、グアニジンカルボナート、グアニジンアセタートまたはこれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項８から１１のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１３】

さらに調剤助剤を含有することを特徴とする、請求項８から１２のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１４】

さらに他の栽培植物保護活性化合物を含有することを特徴とする、請求項８から１３のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１５】

５から９５重量％のシクロヘキセノンオキシムエーテルＩ、
５から９５重量％の水溶性塩基性塩、
０から９５重量％の調剤助剤、
０から９０重量％の他の栽培植物保護活性化合物、
を含有することを特徴とする、請求項８から１４のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１６】

他の栽培植物活性化合物としてグリホサートまたはその塩を含むことを特徴とする、請求項１４または１５に記載の栽培植物保護固体活性剤組成物。

【請求項１７】

シクロヘキセノンオキシムエーテルＩ、水溶性塩基性塩、必要に応じて調剤助剤、さらに必要に応じて他の栽培植物保護活性化合物を混合し、必要に応じて粉砕し、次いで塊状化もしくは圧搾する各工程を有することを特徴とする、請求項８から１６のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物を製造する方法。

【請求項１８】

シクロヘキセノンオキシムエーテルＩを有機溶媒に溶解させ、水溶性塩基性塩水溶液で抽出し、次いで水分を除去する各工程を有することを特徴とする、請求項８から１６のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物を製造する方法。

【請求項１９】

栽培植物保護固体活性剤組成物を、必要であれば水分除去後に粉砕し、次いで塊状化もしくは圧搾することを特徴とする、請求項１８に記載の方法。

【請求項２０】

塊状化するために、押出顆粒化法、ディスク顆粒化法、流動床顆粒化法またはミキサー顆粒化法のいずれかを使用することを特徴とする、請求項１７または１９に記載の方法。

【請求項２１】

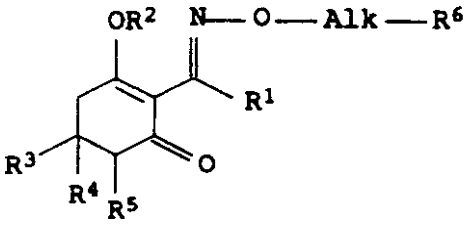
好ましくない植物の生長を制御するために、請求項８から１６のいずれかに記載の栽培植物保護固体活性剤組成物の除草有効量を溶解し、栽培植物、その周辺および／またはその種子に作用させることを特徴とする方法。

【請求項２２】

シクロヘキセノンオキシムエーテルＩとしての、２－｛１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）イミノブチル｝－５－（テトラヒドロ－チオピラニル－３）－３－ヒドロキシシクロヘキセノンのナトリウム塩。

【発明の詳細な説明】

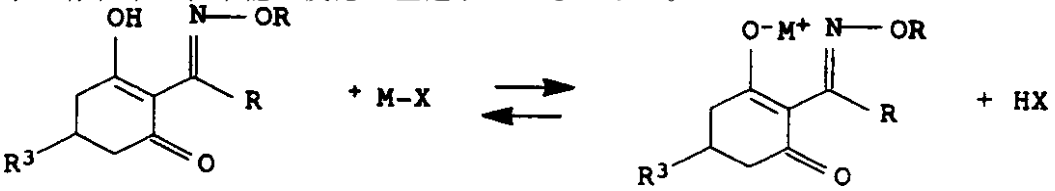
本発明は、下記一般式Ｉ



I

で表わされ、かつ式中の
R^1がエチルまたはプロピル、
R^2が水素または農業上使用可能カチオンの当量、
R^3が２－チオエチルプロピル、テトラヒドロ－３－チオピラニル、テトラヒドロ－４－チオピラニル、テトラヒドロ－３－ピラニル、テトラヒドロ－４－ピラニル、１－メチルチオシクロプロピル、５－イソプロピル－３－イソオキサゾリル、２，５－ジメチル－３－ピラゾリル、２，４，６－トリメチルフェニルまたは２，４，６－トリメチル－３－ブチリルフェニル、
R^4、R^5が互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、メチルまたはメトキシカルボニル、
ＡｌｋがCH_2 CH_2、CH_2 CH（CH_3）、CH_2 CH＝CH、CH_2CH＝C（Ｃｌ）またはCH_2 CH_2 CH＝CH、
R^6が水素、フェニル、ハロフェニル、ジハロフェニル、フェノキシ、ハロフェノキシまたはジハロフェノキシを意味する場合のシクロヘキセノンオキシムエーテル、および５より大きいpK_a値を有する酸の水溶性塩基性塩を含有する栽培植物保護活性剤組成物、その製造方法ならびにその除草剤としての用途に関する。
上記式Ｉのシクロヘキセノンオキシムエーテルは、除草剤として古くから公知であり、また少量であればこれら化合物は生長制御剤として作用する。
この式Ｉの除草作用を有するシクロヘキセノンオキシムエーテルは、ことにＤＥ－Ａ２４３９１０４号、同２８２２３０４号、同３８０８０７２号、同３８３８３０９号、ＥＰ－Ａ０４６８６０号、同０６６１９５号、同０７１７０７号、同０８８２９９号、同０８８３０１号、同１１５８０８号、同１２５０９４号、同１３７１７４号、同１４２７４１号、同１７７９１３号、同２２８５９８号、同２３０２３５号、同２３０２６０号、同２３８０２１号、同２４３３１３号、同２５４５１５号、同３１９８３５号、同４５６０６８号、同４５６０６９号、同４５６１１２号、同４５６１１８号各公報、ＵＳ－Ａ４４４０５６６号明細書、ＪＰ－Ａ５４／１９１９４５号公報、Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ Ｂｒｉｔ．Ｃｒｏｐ Ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ－Ｗｅｅｄｓ（１９８５）第１巻、９３－９８頁に記載されている。
シクロヘキセノンオキシムエーテルの金属塩も、ことに出願番号１９４５２１２．７号の独国旧特許出願に開示されている。
これら化合物は、一般的に、水に分散可能な粉末（ＷＰ）、水に分散可能な顆粒（ＷＧ）、乳化可能の濃縮物の形態で使用される。しかしながら、この種の調剤のあるものは、活性化合物がアルカリ金属塩として含有されている水溶性形態で市販されている。上述の乳化可能濃縮物は、実際に有効な化合物のほかに大量の有機溶媒を含有する状態で使用される点において好ましくない。さらに、この有効化合物は、微量の水ないし乳化剤の存在下に、有機溶媒中において不安定であり、分解する欠点がある（例えば、ＥＰ－Ａ３９４８４７号、同２６６０６８号参照）。
また上述の水分散性固体状調剤（ＷＰまたはＷＧ）は、有機溶媒を含有しないが、調剤形成のために高いコストを必要とする。融点が低いか、あるいは液状の有効化合物は、必要な粉末ないし顆粒を形成するために、担体材料に吸収させねばならない。さらに、助剤、担体を添加するため、調剤中の有効化合物は、ある程度沈殿させねばならないが、その結果、包装、輸送のコストが増大する。このような調剤の例は、ことにＥＰ－Ａ４８８６４５号公報中に見出される。
水溶性調剤も公知文献に記載されているが、この場合にも、溶液中において、シクロヘキ

セノンオキシムエーテルが化学的に不安定な状態で存在する。例えば、リチウム塩がＪＰ６２０８９６３５号に記載されている。
種々の二重分解による塩、ことに遷移金属塩を含有する調剤も多くの文献中に認められるが、これも最終的な使用の際に充分な安定性をもたらし得ない（ＪＰ５９１６３３６３、ＪＰ８１４４３８４、ＵＳ４７４１７６８、ＤＥ３９４１１６０）。
アルカリ金属塩の好ましい製造態様は、アルカリ金属水酸化物の水溶液を使用して、有機溶媒溶液から有効化合物を抽出することである。
そこで、本発明の目的は、式Ｉのシクロヘキセノンオキシムエーテルを含有する貯蔵安定性の良好な固体状組成物ないし調剤を開発し、その製造方法を提供することである。
しかるに上述の目的は、冒頭において規制された、栽培植物を保護するための有効化合物調剤により達成されることが、本発明者らにより見出された。
本発明により使用されるシクロヘキセノンオキシムエーテルは、pK_a値４から５の弱酸性を示す。中性範囲におけるその低い水溶性は、塩基性ｐＨ値を示す状態で著しく増大する。従って、シクロヘキセノンオキシムエーテルを水溶性塩基物質（酸受容体）と適当に組合わせることにより、水溶性混合物を得ることができる。
公知文献に記載されているアルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩のほかに、この目的に適合する塩基性、水溶性物質として、pK_a値が５以上の酸のアルカリ金属塩が挙げられる。この特定のシクロヘキセノンオキシムエーテルのpK_a値を考慮し、それぞれの場合に使用されるべきシクロヘキセノンオキシムエーテルのpK_a値より大きいpK_a値を使用する塩基性物質を選定するのが好ましい。
水の存在下に、下記の反応が生起するべきである。



これにより形成される溶液として必要な条件は、形成されるその共役酸も水溶性であることである。
この水溶性のほかに、本発明によるシクロヘキセノンオキシムエーテル、その水溶性、塩基性塩（酸受容体）から成る調剤ないし組成物は、有効遊離化合物、またはシクロヘキセノンオキシムエーテルとアルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩から得られるそのアルカリ金属塩とくらべて、著しく改善された貯蔵安定性を有する。
貯蔵安定性は、市販可能、登録可能の農作物保護剤として、必須不可欠の要件である。
上述した有効成分としての化合物の水溶性および貯蔵安定性をもたらすのに適当な水溶性、塩基性塩は、メタボラート、燐酸塩、燐酸水素塩、ピロ燐酸塩、メタ珪酸塩、オルト珪酸塩、テトラ硼酸塩、亜硫酸塩、トリポリ燐酸塩、ポリ燐酸塩、メタ燐酸塩、くえん酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、グアニジンアセタート、グアニジンカルボナート、これらの混合物である。
以下の水溶性、塩基性塩、すなわち、アンモニウムおよびアルカリ金属のメタボラート、テトラ硼酸塩、メタ珪酸塩、オルト珪酸塩、燐酸塩、燐酸水素塩、ピロ燐酸塩、トリポリ燐酸塩、ポリ燐酸塩、亜硫酸塩、くえん酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトロトリアセタート、グアニジンカルボナート、グアニジンアセタートが好ましい。
これらの塩は無水物の形態、水化物の形態で使用することもできる。
アルカリ金属メタボラート、アルカリ金属テトラボラート、アルカリ金属アンモニウムメタシリカート、トリアルカリ金属およびトリアンモニウムホスファート、アルカリ金属およびトリアンモニウム水素燐酸塩、アルカリ金属ピロ燐酸塩、アルカリ金属のくえん酸塩、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトロトリアセタート、グアニジン炭酸塩、グアニジン酢酸塩がことに好ましく、これらの塩は無水物もしくは水化物であってもよい。
アルカリ金属はナトリウム、カリウムであるのが好ましい。従って、極めて好ましい塩は

、テトラナトリウムピロホスファート、ジカリウム水素燐酸塩、グアニジンカルボナート、テトラナトリウムＥＤＴＡ、トリナトリウムニトリロトリアセタート、ことにナトリウムメタボラート、ナトリウムメタシリカート、トリナトリウムホスファートであり、中でもナトリウムメタシリカートが極めて好ましいことが実証されている。
好ましい除草効果を有するシクロヘキセノン化合物を具体的に列挙すれば以下の通りである。
２－（Ｎ－エトキシブチリミドイル）－５－（２－エチルチオプロピル）－３－ヒドロキシ－２－シクロヘキセノン－１（ｓｅｔｈｏｘｙｄｉｍ）、
２－（１－アリルオキシイミノブチル）－４－メトキシカルボニル－５，５－ジメチル－３－オキソシクロヘキセノール（ａｌｌｏｘｙｄｉｍ）、
２－（Ｎ－エトキシブチリミドイル）－５－（２－フェニルチオプロピル）－３－ヒドロキシ－２－シクロヘキセノン－１、
５－（２，４，６－トリメチルフェニル）－３－ヒドロキシ－２－［１－（エトキシイミノ）プロピル］－２－シクロヘキセノン－１（ｔｒａｌｋｏｘｙｄｉｍ）、
２－（Ｎ－エトキシブチリミドイル）－３－ヒドロキシ－５－（テトラヒドロピラニル－３）シクロヘキセノン－１、
１－（１－エトキシイミノブチル）－３－ヒドロキシ－５－（テトラヒドロチオピラニル－３）－２－シクロヘキセノン－１（ｃｙｃｌｏｘｙｄｉｍ）、
２－［１－［（Ｅ）－３－クロロアリルオキシ］イミノプロピル］－５－（２－エチルチオプロピル）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２（ｃｌｅｔｈｏｄｉｍ）、
２－［１－（３－クロロアリルオキシイミノブチル）－５－（２－エチルチオ）プロピル］－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２（ｃｌｏｐｒｏｘｙｄｉｍ）、
２－［１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル］－５－（１，３－ジメチルピラゾリル－５）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２、
２－［１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル］－５－（１－チオメチルシクロプロピル）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２、
２－（１－エトキシイミノプロピル）－５－（２，４，６－トリメチル－３－ブチリフェニル）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２（ｂｙｔｒｏｘｙｄｉｍ）、
２－［１－（３－クロロアリルオキシ）－イミノプロピル）－５－（テトラヒドロピラニル－４）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２、
２－［１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）－イミノブチル－５－（テトラヒドロチオピラニル－３］－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２またはこれらの混合物。
ことに好ましい、除草有効作用を示すシクロヘキセノンは、上述したｓｅｔｈｏｘｙｄｉｍ、ｃｙｃｌｏｘｙｄｉｍ、ｃｌｅｔｈｏｄｉｍ、ｔｒａｌｋｏｘｙｄｉｍ、ｂｕｔｒｏｘｙｄｉｍ、２－［１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル］－５－（テトラヒドロピラニル－４）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２，２－［１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）－イミノブチル－５－（テトラヒドロチオピラニル－３）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２またはこれらの混合物である。
式Ｉのシクロヘキセノンオキシムエーテルは、その製造の間に、Ｅ／Ｚ異性体混合物およびエナンシオマーもしくはジアステレオマー混合物として得られる場合があり得る。これらの異性体混合物は、必要であれば、慣用の方法、例えばクロマトグラフィー、晶出などにより分離され得る。
シクロヘキセノンオキシムエーテルＩは、また複数種類の互変異性体の形態で得られる場合もあるが、もちろん、これらも本発明の対象となる。
本発明による組成物ないし調剤は、除草作用組成分として、シクロヘキセノンオキシムエーテルと、水溶性の塩基性塩を含有する。シクロヘキセノンオキシムエーテルの含有割合は、これらの合計量に対して５から９５％、ことに１０から８５％、塩基性塩の含有割合は、同じく５から９５％、ことに１５から９０％である。
実際上の使用に対応するためには、さらに若干の助剤を添加することが必要である。例え

ば除草有効化合物、解毒剤、水溶性塩、分散助剤、湿潤剤、結合剤、滑剤、吸湿性担体、発泡阻止剤、保恒剤、着色剤、ピグメント、さらに他の農業的に慣用されている助剤ないし表面活性剤である。
追加的水溶性塩として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが使用され得る。
追加的除草有効化合物としては、２，４－Ｄ、２，４－ＤＢ、アセトクロル、アシフルオルフェン、アクロニフェン、アラクロール、アリドクロール、アメトリン、アミドスルフロン、アミトロール、アニロホス、アスラム、アトラジン、アジムスルフロン、アジプロトリン、バーバン、ベナゾリン、ベンフルラリン、ベンフレサート、ベンスルフロン、ベンスリド、ベンタゾン、ベンゾフェナップ、ベンゾフルオール、ベンゾイルプロップ、ベンズチアズロン、ビフェノクス、ビスアラホス、ブロマシル、ブロモブチド、ブロモフェノキシム、ブロモキシニル、ブミナホス、ブタクロル、ブタミホス、ブテナクロル、ブチダゾール、ブトラリン、ブトゥロン、ブチラート、ブチラート、カフェンストロール、カルベタミド、クロラムベン、クロルブロムロン、クロルブファム、クロルフェナック、クロリダゾン、クロリムロン、クロルニトロフェン、クロルフェンプロップ、クロロクスロン、クロルプロファム、クロルスルフロン、クロルタル－ジメチル、クロルチアミド、クロルトルロン、シンメチリン、シノスルフロン、クロロジナホプ、クロマゾーン、クロメプロップ、クロピラリド、クミルロン、シアナジン、シクロアート、シクロスルファムロン、シクルロン、シハロホップ、シペルクワート、シプラジン、シプラゾール、ダラポン、デスメディファム、デスメトリン、ジ－アラート、ジカンバ、ジクロベニル、ジクロルプロップ、ジクロルプロップ－Ｐ、ジクロフォプ、ジエタチル、ジフェノクスロン、ジフェンゾクワート、ジフルフェカン、ジメフロン、ジメタクロル、ジメタメトリン、ジメテンアミド、ジニトラミン、ジノセブ、ジノテルブ、ジフェンアミド、ジプロペトリン、ジクワート、ジチオピル、ジウロン、ＤＮＯＣ、ジムロン、エグリナジン、エンドタール、ＥＰＴＣ、エスプロカルブ、エタルフルラリン、エタメトスルフラン、エチジムロン、エチオジン、エトフメサート、エトキシフェン、エトベンズアニド、フェオプロップ、フェノキサプロップ、フェノキサプロップ－Ｐ、フェンチアプロップ、フェヌロン、フラムプロップ、フラザスルフロン、フルアジホプ、フルアジフォプ、フルクロラリン、フルメトスラム、フルミクロラック、フルミノキサジン、フルミプロピン、フルオメトゥロン、フルオルベントラニル、フルオロクロリドン、フルオロジフェン、フルオログリコフェン、フルポキサム、フルプロパシル、フルオリドン、フルロキピル、フルルタモン、ホメサフェン、ホスアミン、ホサミン、フリルオキシフェン、グルホシナート、アンモニウム、グリホサート、ハロスルフロン、ハロオキシフォプ、ハロオキシフォプ－Ｐ、ヘキサジノン、イマザメタピル、イマザピル、イマザキン、イマゼタベンズ、イマゼタピル、イマゾスルフロン、イオキシニル、イソカルバミド、イソプロパリン、イソプロトゥロン、イソウロン、イソキサベン、イソキサピリホプ、カルブティラート、ラクトフェン、レナシル、リヌロン、マレイン酸ヒドラジド、ＭＣＰＡ、ＭＣＰＢ、メコプロプ、メコプロプ－Ｐ、メフェナセト、メフルウジド、メタミトロン、メタザクロル、メタベンズチアズロン、メタゾール、メタベンズロン、メトラクロル、メトスラム、メトクスロン、メトリブジン、メトスルフロン、ミノテルブ、モリナート、モノリド、モノリヌロン、モヌロン、ナプロパミド、ナプロアニリド、ナプタラム、ＮＣＣ３３０、ネブロン、ネカスルフロン、ニピラクロフェン、ニトラリン、ニトロフェン、ニトロフルオフェン、ノルフルラゾン、オルベンカルブ、オリザリン、オキサジアルギル、オキサジアゾン、オキシフルオルフェン、パラクアート、ペブラート、ペンジメタリン、ペルフロイドン、フェニソファム、フェンメディファム、ピクロラム、ピペロホス、ＰＰＧ－１０１３、プレチラクロル、プリミスルフロン、プロシアジン、プロジアミン、プロフルラリン、プロメトン、プロメトリン、プロピザミド、パロパクロル、プロパニル、プロパキザホプ、プロパジン、プロファム、プロスルフォカルバ、プロスルフロン、プリナクロル、ピラゾラート、ピラゾスルフロン、ピラゾキシフェン、ピリブティカルブ、ピリダート、ピリチオバク、キンクロラク、キンメラク、キザロホプ、キザロホプ－Ｐ、リムスルフロン、セクブメトン、シドゥロン、

シマジン、シメリトリン、スルコトリオン、スルファート、スルフェントラゾン、スルホメトゥロン－メチル、スルホサート、テブチウロン、テルバシル、テルブカルブ、テルブクロル、テルブメトン、テルブチラジン、テルブトリン、チアゾピル、チジアジミン、チフェンスルフロン－メチル、チオベンカルブ、チオカルバジル、リリアラート、トリアスルフロン、トリアゾフェンアミド、トリベヌロン、トリクロピル、トリジファン、トリエタジン、トリフルラリン、トリフルスルフロン、トリメトゥロン、ヴェルノラート、キシラクロルまたはこれらの混合物が挙げられる。これらの補助除草剤は水溶性でも水不溶性でもよい。

水不溶性化合物の場合には、上記の補助除草剤化合物は微細粉末として使用される。あるいは水分散性の顆粒として追加的に添加することもできる。水溶性補助除草剤化合物の場合には、遊離酸もしくはその塩の形態で存在し得る。

使用され得る分散助剤ないし湿潤剤としては、ことにアルキルアリールスルホナート、フェニルスルホナート、アルキルスルホナート、アルキルスルファート、アルキルアリールエーテルスルファート、アルキルポリグリコールエーテルスルファート、ポリアリールフェニルエーテルホスファート、アルキルスルホスクシナート、オレフィンスルホナート、パラフィンスルホナート、石油スルホナート、タウリド、サルコシド、脂肪酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、リグノスルホン酸、スルホン化ナフタレンまたはホルムアルデヒドおよびフェノールとホルムアルデヒドの縮合生成物、亜硫酸リグニン廃液、そのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン塩、アルキルフェノールアルコキシラート、アルコールアルコキシラート、脂肪アミンアルコキシラート、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル、ひまし油アルコキシラート、脂肪酸アルコキシラート、脂肪酸アミドアルコキシラート、脂肪酸アミドアルコキシラート、脂肪酸ポリジエタノールアミド、ラノリンエトキシラート、ＥＯ／ＰＯブロック共重合体、脂肪酸ポリグリコールエステル、イソトリデシルアルコール、脂肪酸アミド、メチルセルロース、脂肪酸エステル、シリコーンオイル、アルキルポリグリコシド、グリセロール脂肪酸エステル、アルキルホスファート、４級アンモニウム化合物、アミンオキシド、ベタイン、これらの混合物が挙げられる。これらの分散剤および湿潤剤はすべて公知であり、詳細は例えばハンゼル、フェルラーク社刊「テンズィート、タッシェンブーフ」（表面活性剤ハンドブック）参照。

使用され得る結合剤としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、スターチ、ビニルピロリドン／ビニルアセタート共重合体、これらの混合物が挙げられる。

使用され得る滑剤としては、ステアリン酸銀、ステアリン酸ナトリウム、タルク、ポリエチレングリコール、これらの混合物が挙げられる。

また使用され得る吸収性担体材料としては、珪酸、シリカゲル、タルク、カオリン、粘度、ライムストーン、チョーク、ドロマイト、珪藻土、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、合成材料粉末のような鉱物質材料、硫酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素のような人工肥料、木材、堅果類の粉末、セルロース粉末、雲母、バーミキュライト、合成珪酸、合成珪酸カルシウム、これらの混合物が挙げられる。

適当な消泡剤は、例えばシリコーン乳濁液、長鎖アルコール、脂肪酸、弗素有機化合物、これらの混合物である。

本発明による栽培植物保護活性化合物調剤には、９５重量％までの濃度で、補助調剤を添加使用することもできる。これが本発明調剤の組成分である場合には、５から９５重量％の割合で使用される。

さらに、他の栽培植物保護有効化合物を９０重量％までの割合で追加的に添加、使用され得る。これが本発明調剤の組成分である場合には、１０から９０重量％の割合で使用するのが適当である。上述した重量％は、すべて調剤全体の重量に対するものである。

本発明による固体状調剤は、当業者に周知の種々の方法で製造され得る。

適当な固体状調剤は、粉末、顆粒、ブリケット、タブレットその他の形態で形成され得るが、粉末、次いで顆粒が好ましい。粉末、顆粒は、噴霧処理するために、水溶性もしくは

水分散性であるのが好ましい。顆粒の平均粒度は２００μｍから２ｍｍ程度である。
これらの調剤は、一般的に親水性であり、また施用者を保護するために、水溶性フィルムから成る袋で包装されるのが好ましい。さらに、水蒸気（湿気）が透過しないように、ポリエチレン、ポリエチレン被覆した紙、アルミニウムフォイルで上記の袋を被覆するのが特に好ましい。
上記の水溶性フィルム構成材料としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース誘導体が適当である。
好ましくない植物（いわゆる雑草のみでなく、例えば麦を栽培している場合に前年度の耕作物、例えばとうもろこしが自生した場合のとうもろこしも含まれる）の生長は、除草効果を有する本発明化合物を含有する調剤を、植物自体、その周辺、その種子に施与することにより制御される。
以下に示す調剤製造方法が本発明による除草剤組成物に適する。
（ａ）有効化合物が固体の場合
（１）有効化合物、塩基性塩、各種助剤を混合し、必要に応じて粉砕し、次いで顆粒化する。
押出顆粒化、ディスク顆粒化、流動床顆粒化、ミキサ顆粒化が適当である。生成顆粒は必要に応じて乾燥される。
（２）有効化合物、塩基性塩、各種助剤を混合し、必要に応じて圧搾する。
（ｂ）有効化合物が油状体または固体の場合
（１）有機溶媒中に溶解されているシクロヘキセノンオキシムエーテルを、水性相において、塩基性塩水溶液により抽出し、次いで水分を除去する。
適当な溶媒は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化されたこれら炭化水素、エーテル、カルボン酸エステル、カルボキシアミド、ケトン、アルコールである。
水の除去のためには、噴霧乾燥、真空乾燥、流動床乾燥、凍結乾燥が適当である。
これにより得られる固体は、前述（ａ）項の処理に附される。
これにより得られる水溶液は、吸収性担体材料に噴霧され、あるいはこれと混合され得る。例えばブロードキャスティング顆粒が、このようにして得られる。
調剤組成例
（ａ）試験方法
それぞれの場合の調剤中の有効化合物含有量を定量的ＨＰＬＣにより測定し、％で表示する。
（貯蔵寿命試験）
それぞれの調剤試料を、密閉ガラス容器中の特定温度下に、特定時間貯蔵し、次いでこの試料を検査して、貯蔵開始時の数値（零値）と比較する。有効化合物が零値に対する割合（％）として示される。
（溶解挙動試験）
各調剤２ｇを、磁石攪拌器により約１０００ｒｐｍで攪拌される１００ミリリットルのＣＩＰＡＣ標準水Ｄに添加し、全固体試料が分離もしくは溶解されるまでの時間を測定する。
（ｂ）調剤組成例
調剤試験のために以下の有効化合物を使用した。
（化合物Ａ）セトキシディム（ｓｅｔｈｏｘｙｄｉｍ）
（化合物Ｂ）シクトキシディム（ｃｙｃｌｏｘｙｄｉｍ）
（化合物Ｃ）２－［１－（３－クロロアリルオキシ）イミノプロピル）－５－（テトラヒドロピラニル－４］－３－ヒドロキシシクロヘキセノン－２
（化合物Ｄ）２－［１－（２－ｐ－クロロフェノキシプロピルオキシ）イミノブチル－５－（テトラヒドロチオピラニル－３）－３－ヒドロキシシクロヘキセノン
対比例１
５１．４ｇの化合物Ｃ（含有量９７％）を、ＩＫＡ実験室ミル（Ｍ２０型）で６０秒間にわたり、１部の炭酸水素ナトリウムおよび１部の炭酸ナトリウムの混合物（４８．６ｇ）

と混合した。この混合物は５分以内に水に溶解した。有効化合物含有量は４９．３％であった。

実施例１

５１．４ｇの化合物Ｃ（含有量９７％）を、同じ実験室ミルで、同じく６０秒間にわたり、ナトリウムメタシリカート（４８．６ｇ）と混合した。この混合物は５分以内に水に溶解し、澄明溶液を形成した。有効化合物含有量は４２％であった。

実施例２

５１．４ｇの化合物と４８．６ｇのトリナトリウムホスファートドデカヒドラートを同様にして混合した。この場合の有効化合物含有量４６％であった。

室温における貯蔵安定性を実験し、以下の結果を得た。

	化合物Ｃの相対的含有率（%）	
	１カ月経過後	３カ月経過後
対比例 1	91	68
実施例 1	100	95
実施例 2	99	78

対比例２

５００ｇの有効化合物Ｃを１０００ｇのトルエンに溶解させ、この溶液を、６５０ｇの水に溶解させた５８．５ｇの水酸化ナトリウム溶液と１時間にわたり混合した。相分離後、均質水性相を濾別し、乾燥し、実験室用流動床顆粒化装置において、１２０℃の乾燥空気流導入口で顆粒を得た。有効化合物含有量は８６．８％であった。この顆粒も水中に投入して極めて迅速に、かつ完全に溶解した。

対比例３

９２．３ｇの有効化合物Ｄを９０ｇのトルエンに溶解させ、この溶液を、７．６６ｇの水酸化ナトリウム水溶液（水１００ｇ）と１時間にわたり混合した。相分離後、均質水性相を濾別し、ＭＴＢエーテルで洗浄し、４０℃の乾燥温度で真空下に乾燥して、固体生成物を得た。その有効化合物含有分は８７．１％であって、これも水中に投入して、極めて迅速に、かつ完全に溶解した。

対比例４

有効化合物Ｄの３０％濃度トルエン溶液を２．５％濃度のＮａＯＨで抽出し、水性相を補集し、７０℃の真空乾燥炉で乾燥した。固体状組成物の有効化合物含有量は８４．６％であり、これも水に可溶性であり、２分間に澄明溶液が形成された。

実施例３

化合物Ａのｔ－ブチルメチルエーテル５０％濃度溶液５０ミリリットルを、１０．２ｇのメタシリカート（５０ミリリットル）溶液と振とうしながら混合し、水性相分離後、エーテル相を３０ミリリットルの水で洗浄し、合併水性相を７０℃、真空下に蒸発処理に附した。得られた固体渣は、水中に投入後、２分以内に溶解し、澄明な溶液を形成した。

実施例４

Ｓｏｌｖｅｓｓｏ１５０中におけるｃｙｃｌｏｘｙｄｉｍ（化合物Ｂ）の溶液（４３０ｇ／リットル）５０ミリリットルを、１７．７ｇのナトリウムメタシリカートの水溶液（水１８０ミリリットル）で抽出した。水性相分離後、有機相を、７０℃、真空下において蒸発処理に附した。得られた残渣は、２分内に溶解し、澄明溶液を形成した。有効化合物含有分５７％。

実施例５

ナトリウムメタボラート水化物（４８．６ｇ）と化合物Ｃ（５１．４ｇ）を、ＩＫＡユニバーサルミル（Ｍ２０型）中で混合し、７．２ミリリットルの水で連続的に処理し、この材料を、スクリーンサイズ０．８８ｍｍのバスケット押出ベンチ装置（フリッツパトリック社のＫＡＲ７５型）で押出処理した。顆粒を６０℃で乾燥した。その有効化合物含有量

は５５％であって、顆粒は水中投入後４分以内に完全に溶解した。

実施例６

ナトリウムホスファートドデカヒドラート（５８．９ｇ）と化合物Ｃ（４１．１ｇ）の混合物を、水３．８ミリリットルを添加し、実施例５と同様に押出処理した。この顆粒は有効化合物５２％を含有し、水中に投入後３分以内に溶解して、澄明溶液を形成した。

実施例７

ナトリウムメタシリカート（４８．６ｇ）と、化合物Ｃ（５１．４ｇ）の混合物に水２５ｇを添加し、実施例５と同様に押出し、顆粒化した。その有効化合物含量は４５％であって、この顆粒も水に投入後、２分以内に溶解し、澄明溶液を形成した。

実施例８

化合物Ｃ（７２％）とナトリウムメタシリカート（２８％）の混合物を、ユニバーサルミルＩＫＡ（Ｍ２０型）で混合し、２２．５ｇの水を添加してペースト状にした。この材料を実施例５と同様に押出処理し、得られた顆粒を６０℃で乾燥した。その有効化合物含有量は６４％であり、この顆粒も２分内に溶解し、澄明な溶液を形成した。

実施例９

２１７．５ｇの有効化合物Ｃを２００ｇのトルエンに溶解させ、この溶液を、８２．５ｇのナトリウムメタシリカートの水溶液（水３００ｇ）と１時間にわたって混合し、分離漏斗で相分離後、均一水性相を濾別し、乾燥し、実験室流動床顆粒化装置（Ｎｉｒｏ　Ａｅｒｏｍａｔｉｃ社、Ｃｏｍｂｉ　Ｃｏａｔｅｒ）により１２０℃の乾燥空気流導入温度で顆粒を形成した。その有効化合物含有量は６４．２％であり、これもまた水中に投入して、迅速かつ完全に溶解した。

実験例１０

１６．０ｇのナトリウムメタシリカートおよび８４．８２ｇの有効化合物を混合し、１００ｇの水中において反応させて、水溶液を形成した。これを７０℃で真空乾燥炉中で乾燥させ、固体生成物を得た。その有効化合物含有量は、７３．７％であった。この固体生成物も水中に投入すると、迅速かつ完全に溶解した。

実施例１１

７９．８％の有効化合物Ｄを１００ｇのトルエン中に溶解させ、ナトリウムメタシリカート２０．８ｇの水溶液（水１００ｇ）と１時間反応させた。しばらく静置した後で、下方の２水性相を分離漏斗で分離し、真空乾燥炉中で７０℃において乾燥し、有効化合物含有量７８．７％の固体生成物を得た。これも、水中に投入すると、迅速かつ完全に溶解した。

実施例１２

８８．７５ｇの有効化合物Ｄを１００ｇのトルエンに溶解させ、これをナトリウムメタシリカート１１．６ｇの水溶液（水１００ｇ）と１時間混合し、反応させた。しばらく静置して３相が形成された。下方の２水性相を分離漏斗で分離し、真空乾燥炉中において７０℃で乾燥し、有効化合物含有量８８．４％の固体生成物を得た。これも水中に投入すると迅速かつ完全に溶解した。

実施例１３

化合物Ｃ（７．６ｇ）とベンタゾンナトリウム塩（８４．７ｇ、含有量割合約８５％）を、ＩＫＡユニバーサルミル中で、ナトリウムメタシリカート（７．７ｇ）と緊密に混合した。得られた材料を８．５ミリリットルの水で湿潤させ、押出し、顆粒化した。この顆粒は水によく溶解し、１分内に澄明な溶液を形成した。有効化合物含有割合は６．８％であった。

実施例１４

８４．７ｇのナトリウムベンタゾン、７．６ｇの化合物Ｃ、７．７ｇのナトリウムボラート、６ミリリットルの水を混合し、実施例１３と同様に押出し、顆粒化した。この顆粒も水によく溶解し、１分以内で澄明溶液を形成した。有効化合物Ｃの含有割合は６．５％であった。

	20℃	30℃	40℃	50℃
対比例				
2	100	99	88	42
3	100	98	88	40
4	100	96	80	19
実施例				
4	100	100	96	96
5	100	100	98	83
6	100	99	99	87
7	100	100	100	99
8	100	100	100	100
9	100	100	100	78
10	100	100	99	77
11	99	99	99	85
12	99	99	99	90

組成物ないし調剤中の生成化合物の貯蔵寿命ないし貯蔵安定性を、特定温度における３０日の貯蔵期間後において測定した。有効化合物の当初含有量に対する相対的含有量（％）を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
A01N 43/76	***(2006.01)***	Ａ０１Ｎ	43/76
A01P 13/00	***(2006.01)***	Ａ０１Ｐ	13/00

(72)発明者　ベルクハウス，ライナー
ドイツ国、Ｄ－６７３４６、シュパイァ、ロートケールヒェンヴェーク、２５
(72)発明者　ツィーグラー，ハンス
ドイツ国、Ｄ－６７１１２、ムターシュタット、プファルツリング、９１

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　国際公開第９４／００４４８９（WO，Ａ１）
特表平０６－５０９７９３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A01N 35/10
A01N 25/12
A01N 25/22
A01N 43/16
A01N 43/18
A01N 43/76
A01P 13/00