

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-506968  
(P2015-506968A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

| (51) Int.Cl.                 | F I         | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| <b>CO7C 311/47</b> (2006.01) | CO7C 311/47 | 4H006       |
| <b>AO1N 25/32</b> (2006.01)  | AO1N 25/32  | 4H011       |
| <b>AO1P 13/00</b> (2006.01)  | AO1P 13/00  |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2014-556071 (P2014-556071)  
 (86) (22) 出願日 平成25年2月8日 (2013.2.8)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年8月8日 (2014.8.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/052534  
 (87) 国際公開番号 WO2013/117691  
 (87) 国際公開日 平成25年8月15日 (2013.8.15)  
 (31) 優先権主張番号 1202393.3  
 (32) 優先日 平成24年2月9日 (2012.2.9)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

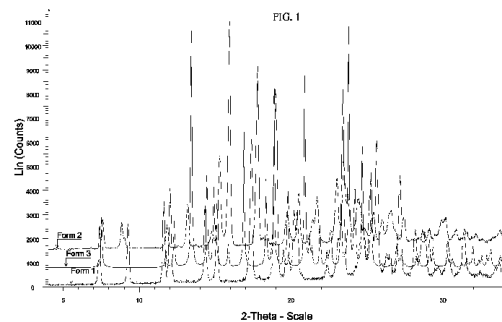
(71) 出願人 500371307  
 シンジェンタ リミテッド  
 イギリス国 サリー ジーユー2 7ワイ  
 エイチ, ギルドフォード, サリー リサー  
 チ パーク, プリーストリー ロード, ユ  
 アロピーアン リージョナル センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087871  
 弁理士 福本 積  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-(2-メトキシベンゾイル)-4-[ (メチルアミノカルボニル) アミノ] ベンゼンスルホンアミドの多形体

(57) 【要約】

本発明は、除草剤毒性緩和剤の固体、それらの調製のための方法、上記固体を含む組成物および毒性緩和剤としてのそれらの使用方法に関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の格子定数： $a = 19.38(5)$ 、 $b = 7.34(5)$ 、 $c = 22.95(5)$ 、 $\beta = 90.00$ 、 $\gamma = 90.00$ 、 $\delta = 90.00$ および体積 $= 3264.8(5)$ <sup>3</sup>を有する式 I の化合物の結晶多形体。

## 【請求項 2】

前記多形体が、 $2\theta$  角度で表される粉末 X 線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、前記粉末 X 線回折パターンが：

(a)  $9.0 \pm 0.2$  における少なくとも 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$  および  $18.0 \pm 0.2$  を含む群から選択される少なくとも 3 つの  $2\theta$  角度値

を含む、請求項 1 に記載の結晶多形体。

10

## 【請求項 3】

$216 \pm 5$  の融点を有する、請求項 1 または 2 に記載の結晶多形体。

## 【請求項 4】

式 I の化合物の結晶多形体であって、前記多形体が、 $2\theta$  角度で表される粉末 X 線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、前記粉末 X 線回折パターンが：

(a)  $9.0 \pm 0.2$  における少なくとも 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$  および  $18.0 \pm 0.2$  を含む群から選択される少なくとも 3 つの  $2\theta$  角度値

を含む結晶多形体。

20

## 【請求項 5】

$216 \pm 5$  の融点を有する、請求項 4 に記載の結晶多形体。

## 【請求項 6】

以下の格子定数： $a = 7.96(5)$ 、 $b = 23.56(5)$ 、 $c = 9.11(5)$ 、 $\beta = 90.00$ 、 $\gamma = 92.58(5)$ 、 $\delta = 90.00$ および体積 $= 1708.2(5)$ <sup>3</sup>を有する式 I の化合物の結晶多形体。

30

## 【請求項 7】

前記多形体が、 $2\theta$  角度で表される粉末 X 線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、前記粉末 X 線回折パターンが、

(a)  $16.9 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$  および  $23.8 \pm 0.2$  を含む群から選択される少なくとも 3 つの  $2\theta$  角度値

を含む、請求項 6 に記載の結晶多形体。

40

## 【請求項 8】

$202 \pm 5$  の融点を有する、請求項 6 または 7 に記載の結晶多形体。

## 【請求項 9】

式 I の化合物の結晶多形体であって、前記多形体が、 $2\theta$  角度で表される粉末 X 線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、前記粉末 X 線回折パターンが、

(a)  $16.9 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$  における 1 つの  $2\theta$  角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm$

50

0.2、22.6 ± 0.2 および 23.8 ± 0.2 を含む群から選択される少なくとも3つの2 角度値を含む結晶多形体。

【請求項10】

202 ± 5 の融点を有する、請求項9に記載の結晶多形体。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の多形体と、少なくとも1つの農学的に許容できる担体または希釈剤とを含む農業用組成物。

【請求項12】

少なくとも1つの除草剤をさらに含む、請求項11に記載の組成物。

10

【請求項13】

除草剤の有害な影響から有用な植物の作物を保護するための方法であって、前記有用な植物の場所に、請求項1～10のいずれか一項に記載の多形体または請求項11もしくは12に記載の組成物を施用する工程を含む方法。

【請求項14】

有用な植物の作物における雑草に対処するための方法であって、前記有用な植物、その種子もしくは苗または前記有用な植物の場所を、除草剤および請求項1～10のいずれか一項に記載の多形体で、同時にまたは別の時点で処理する工程を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、N-アシルスルファモイルフェニル尿素毒性緩和剤の固体、それらの調製のための方法、上記固体を含む組成物および毒性緩和剤としてのそれらの使用方法に関する。

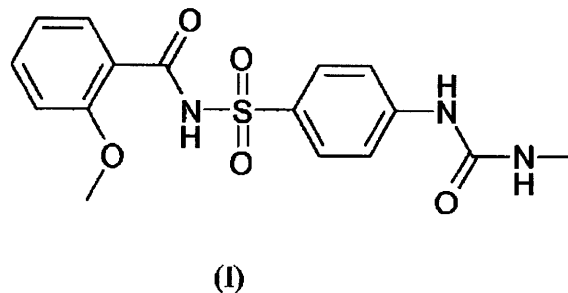
【背景技術】

【0002】

除草剤毒性緩和剤は、標的雑草種における活性を低下させずに、除草剤による被害から作物を選択的に保護する。除草剤毒性緩和剤は、作物と雑草種との間の除草剤選択性を向上させるために商業的に使用され、例えば、除草剤との混合物としてまたは種子処理剤として、種まきの前に作物の種子に施用され得る。米国特許第5,215,570号明細書には、特定のN-アシルスルファモイルフェニル尿素誘導体が、毒性緩和剤として作用し得ることが開示されている。特に、式(I)の化合物、N-(2-メトキシベンゾイル)-4-[(メチルアミノカルボニル)アミノ]ベンゼンスルホンアミドが開示される。

30

【化1】



40

【0003】

この毒性緩和剤は、例えば、アシルシクロヘキサジオン除草剤、スルホニル尿素除草剤、クロロアセトアニリド除草剤およびアリーロキシフェノキシプロピオン酸除草剤の植物毒性作用から栽培植物を保護するのに好適である。

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

この化合物の新規な固体、それらの組成物ならびにそれらの調製および使用の方法が、ここで発見された。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

したがって、本発明は、式(I)の毒性緩和剤の新規な結晶形に関する。

## 【0006】

本発明の一態様において、Form 1と表される式Iの化合物の結晶多形体が提供され、この多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、 $7.4 \pm 0.2$ 、 $9.3 \pm 0.2$ 、 $11.7 \pm 0.2$ 、 $12.0 \pm 0.2$ 、 $14.3 \pm 0.2$ 、 $15.1 \pm 0.2$ 、 $17.4 \pm 0.2$ および $19.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される、少なくとも3つ、少なくとも4つ、少なくとも5つ、少なくとも6つ、少なくとも7つまたは全ての2 角度値(度)を含む。これらの2 角度値は、実施例1aの方法を用いて得られる多形体Form 1の粉末X線回折パターンから導き出される。これらの値は、 $0.02^\circ$ の2 ステップサイズで $1.54056$  の波長を用いて生成された。

10

## 【0007】

別の態様において、Form 1と表される式Iの化合物の結晶多形体は、 $198 \pm 5$  の融点を有する。この融点は、 $10$  /分の加熱速度で、示差走査熱量測定(DSC)を用いて得られる。

20

## 【0008】

本発明のさらなる態様において、Form 2と表される式Iの化合物の結晶多形体が提供され、この多形体は、表1に示されるその単結晶の単位格子定数によって特徴付けられる。この多形体は、実施例1dの方法を用いて得られた。

## 【0009】

## 【表1】

30

表1

| 種類                  | 斜方晶   |
|---------------------|---|
| 空間群                 | Pbca  |
| 格子長(Å)              | a = 19.38(5)<br>b = 7.34(5)<br>c = 22.95(5)             |
| 格子角(°)              | $\alpha = 90.00$<br>$\beta = 90.00$<br>$\gamma = 90.00$ |
| 体積(Å <sup>3</sup> ) | 3264.8(5)   |
| Z                   | 8   |

40

表中、a、b、c=単位格子の縁部の長さであり; $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ =単位格子の角度であり;Z=格子当たりの分子数である。

## 【0010】

ここで、本発明の一態様において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、以下の格子定数を有する： $a = 19.38(5)$ 、 $b = 7.34(5)$ 、 $c = 22.95(5)$ 、 $\alpha = 90.00$ 、 $\beta = 90.00$ 、 $\gamma = 90.00$ および体積 =  $3264.8(5)$

50

)<sup>3</sup>。

【0011】

本発明の別の態様において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される、少なくとも3つ、少なくとも4つ、少なくとも5つ、少なくとも6つまたは全ての2 角度値

10

を含む。

【発明を実施するための形態】

【0012】

一実施形態において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも3つの2 角度値

20

を含む。

【0013】

別の実施形態において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも4つの2 角度値

30

を含む。

【0014】

別の実施形態において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも5つの2 角度値

40

を含む。

【0015】

別の実施形態において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および

(b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも6つの2 角度値

を含む。

【0016】

50

別の実施形態において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、  
 (a)  $9.0 \pm 0.2$ における少なくとも1つの2 角度値；および  
 (b)  $21.7 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および  
 (c)  $7.7 \pm 0.2$ 、 $11.9 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $15.0 \pm 0.2$ 、 $15.6 \pm 0.2$ 、 $16.1 \pm 0.2$ および $18.0 \pm 0.2$ を含む群から選択される全ての2 角度値を含む。

## 【0017】

これらの2 角度値は、実施例1dの方法を用いて得られる多形体Form 2の粉末X線回折パターンから導き出される。これらの値は、 $0.02^\circ$ の2 ステップサイズで $1.54056$ の波長を用いて生成される。

10

## 【0018】

さらなる態様において、Form 2と表される本発明の結晶多形体は、 $216 \pm 5$ の融点を有する。この融点は、 $10$  /分の加熱速度で、示差走査熱量測定(DSC)を用いて得られる。

## 【0019】

本発明のさらに他の態様において、Form 3と表される式Iの化合物の結晶多形体が提供され、この多形体は、表2に示されるその単結晶の単位格子定数によって特徴付けられる。この多形体は、実施例1eの方法を用いて得られた。

20

## 【0020】

## 【表2】

表2

| 種類                  | 単斜晶  |
|---------------------|--|
| 空間群                 | $P2_1/n$   |
| 格子長(Å)              | $a = 7.96(5)$<br>$b = 23.56(5)$<br>$c = 9.11(5)$           |
| 格子角( $^\circ$ )     | $\alpha = 90.00$<br>$\beta = 92.58(5)$<br>$\gamma = 90.00$ |
| 体積(Å <sup>3</sup> ) | 1708.2(5)  |
| Z                   | 4  |

30

表中、a、b、c=単位格子の縁部の長さであり、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ =単位格子の角度であり；Z=格子当たりの分子数である。

40

## 【0021】

ここで、本発明の一態様において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、以下の格子定数を有する： $a = 7.96(5)$ 、 $b = 23.56(5)$ 、 $c = 9.11(5)$ 、 $\alpha = 90.00$ 、 $\beta = 92.58(5)$ 、 $\gamma = 90.00$ および体積 =  $1708.2(5)$  Å<sup>3</sup>。

## 【0022】

本発明の別の態様において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

(a)  $16.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

50

(b)  $18.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$ および $23.8 \pm 0.2$ を含む群から選択される、少なくとも3つ、少なくとも4つ、少なくとも5つ、少なくとも6つ、少なくとも7つ、少なくとも8つ、少なくとも9つ、少なくとも10個または全ての2 角度値を含む。

【0023】

一実施形態において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

10

(a)  $16.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$ および $23.8 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも3つの2 角度値

を含む。

【0024】

別の実施形態において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

20

(a)  $16.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$ および $23.8 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも6つの2 角度値

を含む。

【0025】

別の実施形態において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

30

(a)  $16.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$ および $23.8 \pm 0.2$ を含む群から選択される少なくとも9つの2 角度値

を含む。

【0026】

別の実施形態において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、2 角度で表される粉末X線回折パターンによって特徴付けられ、ここで、粉末X線回折パターンは、

40

(a)  $16.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(b)  $18.9 \pm 0.2$ における1つの2 角度値；および

(c)  $7.5 \pm 0.2$ 、 $12.3 \pm 0.2$ 、 $13.4 \pm 0.2$ 、 $14.4 \pm 0.2$ 、 $14.9 \pm 0.2$ 、 $15.8 \pm 0.2$ 、 $18.3 \pm 0.2$ 、 $20.9 \pm 0.2$ 、 $21.9 \pm 0.2$ 、 $22.6 \pm 0.2$ および $23.8 \pm 0.2$ を含む群から選択される全ての2 角度値

を含む。

【0027】

これらの2 角度値は、実施例1eの方法を用いて得られる多形体Form 3の粉末X線回折パターンから導き出される。これらの値は、 $0.02^\circ$ の2 ステップサイズで

50

1.54056 の波長を用いて生成される。

【0028】

別の態様において、Form 3と表される本発明の結晶多形体は、 $202 \pm 5$  の融点を有する。この融点は、10 / 分の加熱速度で、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて得られる。

【0029】

本発明の文脈において、多形体は、固体状態の2つ以上の結晶形で存在し得る化合物の特殊な結晶形である。化合物の結晶形は、3つの空間次元全てに広がる秩序正しく反復するパターンで配置される構成分子を含む(対照的に、非晶質固体は、分子の位置内に長距離秩序を有さない)。化合物の異なる多形体は、その結晶構造中に原子およびまたは分子の異なる配置を有する。化合物が、毒性緩和剤などの生物学的に活性な化合物である場合、結晶構造の相違は、異なる化学的、物理的および生物学的特性を有する異なる多形体をもたらし得る。影響され得る特性としては、結晶の形状、密度、硬度、色、化学安定性、融点、吸湿性、懸濁性、溶解速度および生物学的利用能が挙げられる。したがって、特定の多形体は、同じ化合物の別の多形体と比べて特定の使用においてより有利になる特性を有し得る：特に、上に挙げた物理的、化学的および生物学的特性は、毒性緩和剤などの植物処理剤の、製造方法および配合物の開発ならびに品質および有効性に大きな影響を与え得る。固体状態の化合物が、2つ以上の多形体として存在し得るかどうかを予測することはできず、これらの結晶形のいずれかの特性を予測することもできないことが留意される。特に、本発明の文脈において、式(I)の化合物が、時間とともに安定型になる準安定型として、式(I)の化合物の配合物中で生じる結晶化の量を減少させるForm 1およびForm 3と比較して、その安定性のために有利であるForm 2と表される安定した多形体として存在し得ることが分かった。このような結晶化は、配合物および/または大型結晶の粘稠化(thickening)および潜在的に固化につながることもあり、これは、施用装置、例えば、農業用散布機の噴霧ノズルの閉塞につながるため、問題となる。したがって、Form 2と表される多形体が好ましい。

10

20

【0030】

本発明は、直接(すなわち、式Iの化合物の他の固体から出発しない)または式Iの化合物の他の固体の転化による、本発明の多形体の調製のための方法にも関する。

【0031】

結晶の存在についての固相のアッセイは、当該技術分野において公知の従来の方法によって行われ得る。例えば、粉末X線回折技術を使用することが好都合であり、通常である。使用され得る他の技術としては、示差走査熱量測定(DSC)、熱重量分析(TGA)およびラマン分光法もしくは赤外分光法、NMR、ガスクロマトグラフィーまたはHPLCが挙げられる。単結晶X線回折が、結晶構造を特定するのに特に有用である。

30

【0032】

本発明の多形体は、そのままの形態で施用され得るが、より好ましくは、従来手段によって農薬組成物中に組み込まれる。したがって、さらなる態様において、本発明は、上に定義される本発明の多形体と、少なくとも1つの農学的に許容できる担体または希釈剤を含む農薬組成物を提供する。一実施形態において、本発明の組成物は、少なくとも1つの除草剤をさらに含む。好ましくは、少なくとも1つの除草剤対毒性緩和剤の混合比は、100:1~1:100、特に、20:1~1:20である。

40

【0033】

さらなる態様において、本発明は、除草剤の有害な影響から有用な植物の作物を保護するための方法であって、有用な植物の場所に、本発明の多形体を施用する工程を含む方法を提供する。

【0034】

さらに他の態様において、本発明は、有用な植物の作物における雑草に対処するための方法であって、有用な植物、その種子もしくは苗または有用な植物の場所を、除草剤および本発明の多形体で、同時にまたは別の時点で処理する工程を含む方法を提供する。

50

## 【0035】

農業に通常使用される、雑草/有用な植物の作物、またはその場所への任意の施用方法、典型的に、本発明の組成物の好適な希釈の後の、例えば、噴霧または全面散布 ( b r o a d c a s t ) 方法による施用が使用され得る。

## 【0036】

本明細書において使用される際の「植物」という用語は、苗、低木および高木を含む。

## 【0037】

本明細書において使用される際の「場所」という用語は、雑草が既に生育中であり得る領域だけでなく、雑草がまだ出芽していない領域、さらには有用な植物の作物の耕作地までも含む。耕作地は、作物が既に生育している土地およびこのような作物の耕作を目的とした土地を含む。

10

## 【0038】

本発明の組成物が使用され得るかまたは本発明の方法が適用される有用な植物の作物としては、かんきつ類の果物、ブドウ、堅果類、油ヤシ、オリーブ、仁果類、核果類およびゴムなどの多年生作物、ならびに穀物 (例えば、オオムギおよびコムギ)、綿花、ナタネ、トウモロコシ (スイートコーンを含む)、イネ、ソルガム、ダイズ、テンサイ、サトウキビ、ヒマワリ、観賞植物および野菜、特に、穀物およびトウモロコシなどの一年生の耕地作物が挙げられる。

## 【0039】

本発明の組成物および方法はまた、芝草、牧草、放牧地、公道用地 ( r i g h t s o f w a y ) などにおいて使用され得る。特に、それらは、ゴルフ場、芝生、公園、スポーツの競技場、レース場などにおいて使用され得る。

20

## 【0040】

植物は、従来 of の品種改良方法または遺伝子組み換えによって除草剤または除草剤の種類 (例えばALS-、GS-、EPSPS-、PPO-およびHPPD阻害剤) に対する耐性を与えられた植物も含むことが理解されるべきである。従来 of の品種改良方法によってイミダゾリノン、例えばイマザモックス ( i m a z a m o x ) に対する耐性を与えられた植物の一例は、Clearfield (登録商標) 夏ナタネ (キャノーラ) である。遺伝子組み換え方法によって除草剤に対する耐性を与えられた植物の例としては、例えば、Roundup Ready (登録商標) およびLiberty Link (登録商標) の商標名で市販されているグリホサート耐性およびグルホシネート耐性トウモロコシ種が挙げられる。

30

## 【0041】

植物はまた、遺伝子組み換え方法によって害虫に対する耐性を与えられた植物、例えばBtトウモロコシ (アワノメイガに耐性がある)、Bt綿花 (メキシコワタノミゾウムシに耐性がある) およびさらにBtジャガイモ (コロラドハムシに耐性がある) であることが理解されるべきである。Btトウモロコシの例は、NK (登録商標) ( Syngenta Seeds ) の Bt 176 トウモロコシ雑種である。殺虫剤耐性をコードし、1つ以上の毒素を発現する1つ以上の遺伝子を含むトランスジェニック植物の例は、KnockOut (登録商標) (トウモロコシ)、Yield Gard (登録商標) (トウモロコシ)、NuCOTIN33B (登録商標) (綿花)、Bollgard (登録商標) (綿花)、NewLeaf (登録商標) (ジャガイモ)、NatureGard (登録商標) およびProtexcta (登録商標) である。植物はまた、遺伝子組み換え方法によって害虫に対する耐性を与えられた植物、例えばBtトウモロコシ (アワノメイガに耐性がある)、Bt綿花 (メキシコワタノミゾウムシに耐性がある) およびさらにBtジャガイモ (コロラドハムシに耐性がある) であることが理解されるべきである。Btトウモロコシの例は、NK (登録商標) ( Syngenta Seeds ) の Bt 176 トウモロコシ雑種である。殺虫剤耐性をコードし、1つ以上の毒素を発現する1つ以上の遺伝子を含むトランスジェニック植物の例は、KnockOut (登録商標) (トウモロコシ)、Yield Gard (登録商標) (トウモロコシ)、NuCOTIN33B (登録商

40

50

標) (綿花)、Bollgard (登録商標) (綿花)、NewLeaf (登録商標) (ジャガイモ)、NatureGard (登録商標) およびProTecta (登録商標) である。植物作物またはその種子材料はいずれも、除草剤に対して耐性があると同時に、昆虫の摂食に対して耐性があり得る(「多重(stacked)トランスジェニック事象」)。例えば、種子は、殺虫性のCry3タンパク質を発現する能力を有することができると同時にグリホサートに対して耐性がある。形質は、植物中で形成される毒素、特に、(例えば、遺伝子Cry1A(A1)、Cry1A(b)、Cry1A(c)、Cry11A、Cry111A、CryIIIB2、Cry9c、Cry2Ab、Cry3BbおよびCry1Fおよびさらにそれらの組合せによって)パチルス・チューリングエンシス(Bacillus thuringiensis)に由来する遺伝物質によって植物中で形成される毒素によって、昆虫、クモ形類、線虫ならびにナメクジおよびカタツムリに対する植物の防御を向上させる形質を含む。形質はまた、全身獲得抵抗性(SAR)、システムイン(systemin)、フィアレキシン、誘導因子ならびに抵抗性遺伝子およびそれにより発現されるタンパク質および毒素による、真菌、細菌およびウイルスに対する植物の防御を向上させる形質を含む。

10

#### 【0042】

植物またはその種子材料はいずれも、除草剤に対して耐性があると同時に、昆虫の摂食に対して耐性があり得る(「多重」トランスジェニック事象)。例えば、種子は、殺虫性のCry3タンパク質を発現する能力を有することができる同時にグリホサートに対して耐性がある。

20

#### 【0043】

植物はまた、従来の品種改良方法または遺伝子組み換えによって得られ、いわゆる出力形質(例えば向上した貯蔵安定性、より高い栄養価および向上した風味)を含む植物であることが理解されるべきである。

#### 【0044】

必要に応じて、従来の方法と組み合わせた、遺伝子組み換え方法によって得られる植物および植物品種、およびそれらの部分は、本発明の多形体および組成物によって処理され得る。植物品種は、従来の品種改良、突然変異誘発または組み換えDNA技術によって得られた新規な特性(「形質」)を有する植物を意味することが理解される。これらは、品種、生物型または遺伝型であり得る。植物種または植物品種、それらの場所および生育条件(土壌、気候、生育期、養分)に応じて、本発明に係る処理により、相加効果を超える(superadditive)「相乗」効果が得られることもある。ここで、例えば、本発明にしたがって使用され得る物質および組成物の減少された施用量および/または活性スペクトルの拡大および/または活性の増大、向上した植物の成長、高温または低温に対する向上した耐性、乾燥または水または土壌中塩含量に対する向上した耐性、向上した開花性能、より容易な収穫、より早い成熟、より多い収穫高、収穫産物のより高い品質および/またはより高い栄養価、収穫産物の向上した貯蔵安定性および/または加工性が実現可能であり、これらは、実際に予期された効果を超える。本発明にしたがって処理されるべき好ましいトランスジェニック植物または植物品種(遺伝子組み換えによって得られる)は、遺伝子組み換えによって、特に有利で有用な形質をこれらの植物に与える遺伝物質を与えられた全ての植物を含む。このような形質の例は、向上した植物の成長、高温または低温に対する向上した耐性、乾燥または水または土壌中塩含量に対する向上した耐性、向上した開花性能、より容易な収穫、より早い成熟、より多い収穫高、収穫産物のより高い品質および/またはより高い栄養価、収穫産物の向上した貯蔵安定性および/または加工性である。このような形質のさらなる例は、昆虫、ダニ、植物病原性真菌、細菌および/またはウイルスなどの、動物および微生物有害生物に対する植物の向上した防御、およびさらに特定の除草的に活性な化合物に対する植物の向上した耐性である。挙げられるトランスジェニック植物の例は、穀物(コムギ、イネ)、トウモロコシ、ダイズ、ジャガイモ、テンサイ、トマト、エンドウマメおよび他の野菜類、綿花、タバコ、ナタネおよびさらに果物植物(果物のリンゴ、西洋ナシ、かんきつ類の果物およびブドウを含む)など

30

40

50

の重要な作物であり、トウモロコシ、ダイズ、ジャガイモ、綿花、タバコおよびナタネが特に重要である。

【0045】

本明細書において使用される際の「雑草」という用語は、任意の望ましくない植物を意味し、したがって、後述される農学的に重要な雑草だけでなく、自生作物を含む。

【0046】

本発明に係る組成物は、例えば、出芽前施用 (pre-emergent application)、出芽後施用 (post-emergent application) および種子粉衣 (seed dressing) などの、農業における全ての従来の施用方法に好適である。意図される用途に応じて、本発明の多形体は、作物の種子の前処理 (種子または苗の粉衣) に用いられ得るかまたは種まきの前または後に土壤に導入され得る。しかしながら、本発明の多形体はまた、植物の出芽前または出芽後に、それ自体でまたは除草剤とともに施用され得る。したがって、多形体による植物または種子の処理は、原理的に、除草剤の施用時とは関係なく行われ得る。除草剤および多形体 (例えば、タンクミックスとして) の同時施用による植物の処理が、一般に好ましい。施用される除草剤への多形体の施用量は、使用方法に大きく左右される。圃場の処理の場合、一般に、0.001~5.0kgの多形体/ha、好ましくは0.01~0.5kgの多形体/haおよび一般に0.005~2kgの除草剤/ha、ただし、好ましくは0.001~1kg/haが施用される。種子粉衣の場合、一般に0.001~10gの多形体/kg種子、好ましくは0.05~2gの多形体/kg種子が施用される。

10

20

【0047】

本発明の組成物 (本発明の多形体および好ましくは除草剤を含有する) は、例えば、後述されるような、担体、溶媒および表面活性物質などの製剤成分を用いて様々な方法で製剤化されるのが好ましい。

【0048】

製剤化された組成物は、様々な物理的形態であり得る。本発明の多形体を含有するが、除草活性成分を含有しない組成物の場合、これらは、例えば、散布剤 (dusting powder)、ゲル、水和剤、顆粒水和剤 (water-dispersible granule)、水分散性錠剤 (water-dispersible tablet)、発泡性ペレット (effervescent pellet)、水性分散液、油性分散液、サスポエマルジョン、カプセル懸濁剤、懸濁濃縮物、乳化性粒剤 (emulsifiable granule)、含浸ポリマーフィルムの形態または例えば、the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999から公知の他の形態であり得る。1つ以上の除草剤が、本発明の多形体と組み合わせられる場合、これらは、液体または固体状態で存在してもよく：命名法は、このような製剤が、化合物Iの毒性緩和剤の多形体ではなく除草活性成分の表示にしたがって命名されることを意味するため、他の製剤タイプも可能である。製剤化された組成物は、使用前に希釈される濃縮物の形態であり得るが、即時使用可能な (ready-to-use) 製剤も作製され得る。希釈は、例えば、水、液体肥料、微量栄養素、生物有機体、油または溶媒を用いて行われ得る。

30

40

【0049】

微粉化された固体、粒剤または分散体の形態の組成物を得るために、製剤化された組成物は、例えば、多形体および任意選択の除草剤を、製剤成分と混合することによって調製され得る。活性成分はまた、微粉化された固体、鉱油、植物由来もしくは動物由来の油、植物由来もしくは動物由来の変性油、有機溶媒、水、表面活性物質またはそれらの組合せなどの他の成分とともに製剤化され得る。活性成分はまた、ポリマーからなる微細なマイクロカプセルに含まれ得る。マイクロカプセルは、通常、0.1~500μmの直径を有する。典型的に、マイクロカプセルは、カプセル重量の約25~95重量%の量で、活性成分を含有する。活性成分は、モノリシックな固体の形態または固体もしくは液体分散体

50

中の微粒子の形態であり得る。封入膜は、例えば、天然もしくは合成ゴム、セルロース、スチレン/ブタジエンコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタンもしくは化学修飾ポリマーおよびでんぷんキサンタンゲン酸塩または他の公知のポリマーを含む。あるいは、活性成分が基体の固体マトリクス中に微粉化された粒子の形態に含まれるが、マイクロカプセル自体は封入されない微細マイクロカプセルが形成され得る。

#### 【0050】

本発明に係る組成物の調製に好適な製剤成分は、それ自体公知である。液体担体として、以下のものが使用され得る：水、トルエン、キシレン、石油エーテル、植物油、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酸無水物、アセトニトリル、アセトフェノン、酢酸アミル、2-ブタノン、炭酸ブチレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸のアルキルエステル（例えば酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル）、ジアセトンアルコール、1,2-ジクロロプロパン、ジエタノールアミン、p-ジエチルベンゼン、ジエチレングリコール、アビエチン酸ジエチレングリコール、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、二安息香酸ジプロピレングリコール、ジプロキトール(diproxitol)、アルキルピロリドン、2-エチルヘキサノール、炭酸エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ピネン、d-リモネン、乳酸エチル、エチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、グリセロール、グリセロールアセテート、グリセロールジアセテート、グリセロールトリアセテート、ヘキサデカン、ヘキシレングリコール、酢酸イソボルニル、イソオクタン、イソホロン、イソプロピルベンゼン、ミリスチン酸イソプロピル、乳酸、ラウリルアミン、酸化メシチル、メトキシプロパノール、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、ラウリン酸メチル、オクタン酸メチル、オレイン酸メチル、塩化メチレン、m-キシレン、n-ヘキサン、n-オクチルアミン、オクタデカン酸、オクチルアミン酢酸塩、オレイン酸、オレイルアミン、o-キシレン、フェノール、ポリエチレングリコール(PEG)、プロピオン酸、乳酸プロピル、炭酸プロピレン、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、p-キシレン、トルエン、リン酸トリエチル、トリエチレングリコール、キシレンスルホン酸、パラフィン、鉱油、トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、およびアミルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、N-メチル-2-ピロリドンなどの、より高い分子量のアルコール。水は、一般に、濃縮物を希釈するための最適な担体である。好適な固体担体は、例えば、タルク、二酸化チタン、葉ろう石粘土、シリカ、アタパルジャイト粘土、珪藻土、石灰石、炭酸カルシウム、ベントナイト、カルシウムモンモリロナイト、綿実殻(cottonseed husk)、小麦粉、ダイズ粉、軽石、木粉、粉碎したクルミ殻、リグニンおよび例えば、CFR 180.1001.(c)および(d)に記載されるような同様の物質である。

#### 【0051】

多数の表面活性物質が、製剤、特に、使用前に担体で希釈されるように設計された製剤において有利に使用され得る。表面活性物質は、アニオン性、カチオン性、非イオン性またはポリマーであってもよく、それらは、乳化剤、湿潤剤もしくは懸濁化剤としてまたは他の目的のために使用され得る。典型的な表面活性物質としては、例えば、ラウリル硫酸ジエタノールアンモニウムなどの硫酸アルキルの塩；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムなどのアルキルアリアルスルホネートの塩；ノニルフェノールエトキシレートなどのアルキルフェノール/アルキレンオキシド付加生成物；トリデシルアルコールエトキシレートなどのアルコール/アルキレンオキシド付加生成物；ステアリン酸ナトリウムなどの石鹸；ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホネートの塩；ナトリウムジ(2-エチルヘキシル)スルホサクシネートなどのスルホコハク酸塩

のジアルキルエステル；オレイン酸ソルビトールなどのソルビトールエステル；ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第四級アミン、ステアリン酸ポリエチレングリコールなどの、脂肪酸のポリエチレングリコールエステル；エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー；ならびにモノ-およびジ-アルキルリン酸エステルの塩；さらには、例えば、“McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981に記載されるさらなる物質が挙げられる。

#### 【0052】

このような製剤に通常使用され得るさらなる成分としては、結晶化抑制剤、粘度調整剤、懸濁化剤、染料、酸化防止剤、発泡剤、光吸収剤、混合助剤、消泡剤、錯化剤、中和剤またはpH調整物質および緩衝剤、腐食防止剤、香料、湿潤剤、吸収向上剤、微量栄養素、可塑剤、滑剤、潤滑剤、分散剤、増粘剤、不凍剤、殺菌剤、さらには液体および固体肥料が挙げられる。このような補助剤の例は、硫酸アンモニウムである。

10

#### 【0053】

本発明に係る製剤化された組成物は、植物由来または動物由来の油、鉱油、このような油のアルキルエステルまたはこのような油と油誘導体との混合物を含む添加剤をさらに含み得る。本発明に係る組成物中の油添加剤の量は、一般に、スプレー混合物を基準にして、0.01~10%である。例えば、油添加剤は、スプレー混合物が調製された後、所望の濃度でスプレータンクに加えられ得る。好ましい油添加剤は、鉱油または植物由来の油、例えば、ナタネ油、オリーブ油またはヒマワリ油、AMIGO（登録商標）（Rhône-Poulenc Canada Inc.）などの乳化植物油、植物由来の油のアルキルエステル、例えば、メチル誘導体、あるいは魚油または牛脂などの動物由来の油を含む。好ましい添加剤は、例えば、活性成分として、実質的に80重量%の魚油のアルキルエステルおよび15重量%のメチル化ナタネ油、およびさらに5重量%の慣例的な乳化剤およびpH調整剤を含有する。特に好ましい油添加剤は、 $C_{8-22}$ 脂肪酸のアルキルエステル、特に、 $C_{12-18}$ 脂肪酸のメチル誘導体を含み、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸のメチルエステルが重要である。それらのエステルは、ラウリン酸メチル（CAS-111-82-0）、パルミチン酸メチル（CAS-112-39-0）およびオレイン酸メチル（CAS-112-62-9）として公知である。好ましい脂肪酸メチルエステル誘導体は、Emery（登録商標）2230および2231（Cognis GmbH）である。それらのおよび他の油誘導体は、the Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000からも公知である。別の好ましい補助剤は、メチル化ナタネ油をベースとする補助剤であるAdigor（登録商標）（Syngenta AG）である。

20

30

#### 【0054】

油添加剤の施用および作用は、非イオン性、アニオン性またはカチオン性界面活性剤などの表面活性物質と組み合わせることによってさらに向上され得る。好適なアニオン性、非イオン性およびカチオン性界面活性剤の例は、国際公開第97/34485号パンフレットの7および8頁に挙げられている。好ましい表面活性物質は、ドデシルベンジルスルホネートタイプ、特に、そのカルシウム塩のアニオン性界面活性剤、およびさらに脂肪族アルコールエトキシレートタイプの非イオン性界面活性剤である。5~40のエトキシ化度を有するエトキシ化 $C_{12-22}$ 脂肪族アルコールが特に好ましい。市販の界面活性剤の例は、Genapolタイプ（Clariant AG）である。シリコーン界面活性剤、特に、例えば、Silwet L-77（登録商標）として市販されているポリアルキル-オキシド変性ヘプタメチルトリシロキサン、およびさらに過フッ素化界面活性剤も好ましい。全添加剤に対する表面活性物質の濃度は、一般に、1~30重量%である。油または鉱油またはその誘導体と、界面活性剤との混合物からなる油添加剤の例は、Edenor ME SU（登録商標）、Turbocharge（登録商標）（Syngenta

40

50

AG, CH)またはActipron C (BP Oil UK Limited, GB)である。

【0055】

必要に応じて、上述した表面活性物質は、それ自体で、すなわち、油添加剤なしで製剤に使用されることも可能である。

【0056】

さらに、油添加剤/界面活性剤混合物への有機溶媒の添加が、作用のさらなる向上に寄与し得る。好適な溶媒は、例えば、Solvesso (登録商標) (ESSO)またはAromatic Solvent (登録商標) (Exxon Corporation)である。このような溶媒の濃度は、総重量の10~80重量%であり得る。溶媒と混合して存在する油添加剤が、例えば、米国特許第4,834,908号明細書に記載されている。この文献に開示される市販の油添加剤は、MERGE (登録商標) (BASF Corporation)という名称で知られている。本発明にしたがって好ましいさらなる油添加剤は、SCORE (登録商標) (Syngenta Crop Protection Canada)である。

10

【0057】

上に挙げた油添加剤に加えて、本発明に係る組成物の作用を向上させるために、アルキルピロリドンの配合物 (例えば、Agrimax (登録商標)) がスプレー混合物に加えられることも可能である。合成ラテックスの配合物、例えばポリアクリルアミド、ポリビニル化合物またはポリ-1-p-メンテン (例えばBond (登録商標)、Courier (登録商標) またはEmerald (登録商標)) も使用され得る。プロピオン酸を含有する溶液、例えば、Eurogkem Pen-e-trate (登録商標) が、作用増強剤としてスプレー混合物に加えられることも可能である。

20

【0058】

本発明の製剤化された組成物は、一般に、0.1~99重量%、特に、0.1~95重量%の、多形体および除草剤と、1~99.9重量%の製剤補助剤とを含み、この製剤補助剤は、好ましくは、0~25重量%の表面活性物質を含む。市販の製品は、好ましくは、濃縮物として製剤化されるが、最終使用者は、通常、希釈製剤を用いるであろう。

【0059】

様々な方法および技術が、例えば、以下のものなどの、除草剤の有害な作用から作物を保護するための多形体または多形体を含有する組成物を使用するのに好適である。

30

【0060】

i) 種子粉衣

種子表面にわたる均一な分配が得られるまで容器中で振とうすることによる、水和剤として製剤化された多形体による種子の粉衣 (乾式粉衣)。100kgの種子当たり約1~500gの多形体 (4g~2kgの水和剤) が本明細書において使用される。多形体による処理は、標的作物のみに向けたものであるため、種子の粉衣または発芽した種子の処理が、当然ながら、好ましい施用方法である。一般に、100kgの種子当たり、1~1000gの多形体、好ましくは5~250gの多形体が使用され、方法に応じて、規定される限界濃度からの増減が可能であり (反復粉衣)、他の活性化合物または微量栄養素の添加も可能である。

40

【0061】

ii) タンクミックスとしての施用

多形体と除草剤との処理された液体混合物 (10:1~1:100の量の反比) が使用され、除草剤の施用量は、0.005~5.0kg/ヘクタールである。このようなタンクミックスは、種まきの前または後に施用される。

【0062】

iii) まき溝への施用

多形体は、水和剤としてまたは粒剤として、播種された開放まき溝 (open sown seed furrow) に導入される。まき溝が覆われた後、除草剤は、従来の方

50

法で、出芽前方法によって施用される。

【0063】

i v) 多形体の制御放出

多形体は、溶液に溶解された状態で、鋳物担体粒剤または重合された粒剤（尿素/ホルムアルデヒド）へと吸収され、乾燥される。多形体を所定の期間にわたって放出させるコーティングが、任意に塗布され得る（被覆粒剤）。

【0064】

特に、好ましい製剤は、以下の組成を有する（% = 重量パーセント；活性化合物の活性混合物は、式 I の化合物と除草剤との混合物を意味する）。

【0065】

粉剤

活性化合物の活性混合物：0.1 ~ 10%、好ましくは0.1 ~ 5%

固体担体：99.9% ~ 90%、好ましくは99.9 ~ 99%

【0066】

懸濁濃縮物

活性化合物の活性混合物：5 ~ 75%、好ましくは10 ~ 50%

水：94 ~ 24%、好ましくは88 ~ 30%

表面活性剤：1 ~ 40%、好ましくは2 ~ 30%

【0067】

水和剤

活性化合物の活性混合物：0.5 ~ 90%、好ましくは1 ~ 80%

表面活性剤：0.5 ~ 20%、好ましくは10 ~ 15%

固体担体：5 ~ 95%、好ましくは15 ~ 90%

【0068】

粒剤

活性化合物の活性混合物：0.1 ~ 30%、好ましくは0.1 ~ 15%

固体担体：99.5 ~ 70%、好ましくは97 ~ 85%

【0069】

本発明の多形体と除草剤との混合物の製剤の例（% = 重量%；EO = エチレンオキシド）

【0070】

【表3】

**製剤1.水和剤**

|                                 | a)  | b)  | c)  | d)  |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 活性化合物混合物                        | 5%  | 25% | 50% | 80% |
| リグノスルホン酸ナトリウム                   | 4%  | -   | 3%  | -   |
| ラウリル硫酸ナトリウム                     | 2%  | 3%  | -   | 4%  |
| ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム           | -   | 6%  | 5%  | 6%  |
| オクチルフェノールポリグリコールエーテル(7~8 モルのEO) | -   | 1%  | 2%  | -   |
| 高度に分散したケイ酸                      | 1%  | 3%  | 5%  | 10% |
| カオリン                            | 88% | 62% | 35% | -   |

【0071】

活性化合物混合物は、補助剤と十分に混合され、得られた混合物は、好適なミルにおい

10

20

30

40

50

て十分に粉碎され、水和剤が得られ、これは、水で希釈されて、任意の所望の濃度の懸濁液が得られる。

【 0 0 7 2 】

【 表 4 】

| <b>製剤 2.被覆粒剤</b>   | a)    | b)  | c)  |    |
|--|-------|-----|-----|----|
| 活性化化合物混合物  | 0.1%  | 5%  | 15% |    |
| 高度に分散したケイ酸   | 0.9%  | 2%  | 2%  | 10 |
| 無機担体(直径 0.1~1mm)例えば、CaCO <sub>3</sub> または SiO <sub>2</sub> | 99.0% | 93% | 83% |    |

【 0 0 7 3 】

活性化化合物混合物は、塩化メチレンに溶解され、噴霧によって担体に適用され、次に、溶媒が、減圧下で蒸発される。

【 0 0 7 4 】

【 表 5 】

| <b>製剤 3.被覆粒剤</b>   | a)    | b)  | c)  |    |
|--|-------|-----|-----|----|
| 活性化化合物混合物  | 0.1%  | 5%  | 15% |    |
| ポリエチレングリコール(分子量 200)                                       | 1.0%  | 2%  | 3%  |    |
| 高度に分散したケイ酸   | 0.9%  | 1%  | 2%  |    |
| 無機担体(直径 0.1~1mm)例えば、CaCO <sub>3</sub> または SiO <sub>2</sub> | 98.0% | 92% | 80% | 30 |

【 0 0 7 5 】

微粉化された活性化化合物混合物は、ミキサー中で、ポリエチレングリコールで濡らされた担体に均一に適用される。このように、ほこりのない被覆粒剤が得られる。

【 0 0 7 6 】

【 表 6 】

| <b>製剤 4.押出粒剤</b> | a)    | b)  | c)  | d)  |    |
|------------------|-------|-----|-----|-----|----|
| 活性化化合物混合物        | 0.1%  | 3%  | 5%  | 15% | 40 |
| リグノスルホン酸ナトリウム    | 1.5%  | 2%  | 3%  | 4%  |    |
| カルボキシメチルセルロース    | 1.4%  | 2%  | 2%  | 2%  |    |
| カオリン             | 97.0% | 93% | 90% | 79% |    |

【 0 0 7 7 】

活性化化合物混合物は、補助剤と混合され、粉碎され、混合物は、水で濡らされる。混合物は、押し出され、次に、空気流中で乾燥される。

【 0 0 7 8 】

【表 7】

| <b>製剤 5.粉剤</b> | a)    | b)  | c)  |
|----------------|-------|-----|-----|
| 活性化化合物混合物      | 0.1%  | 1%  | 5%  |
| タルカム           | 39.9% | 49% | 35% |
| カオリン           | 60.0% | 50% | 60% |

10

【 0 0 7 9 】

即時使用可能な粉剤が、活性化化合物混合物を担体と混合し、好適なミルにおいて混合物を粉砕することによって得られる。

【 0 0 8 0 】

【表 8】

| <b>製剤 6.懸濁濃縮物</b>                 | a)   | b)   | c)   | d)   |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| 活性化化合物混合物                         | 3%   | 10%  | 25%  | 50%  |
| エチレングリコール                         | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   |
| ノニルフェノールポリグリコールエーテル(15 モルの<br>EO) | -    | 1%   | 2%   | -    |
| リグノスルホン酸ナトリウム                     | 3%   | 3%   | 4%   | 5%   |
| カルボキシメチルセルロース                     | 1%   | 1%   | 1%   | 1%   |
| 37%のホルムアルデヒド水溶液                   | 0.2% | 0.2% | 0.2% | 0.2% |
| シリコーン油エマルジョン                      | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% |
| 水                                 | 87%  | 79%  | 62%  | 38%  |

20

30

【 0 0 8 1 】

微粉化された活性化化合物混合物は、補助剤と均質混合され、懸濁濃縮物が得られ、この懸濁濃縮物から、任意の所望の濃度の懸濁液が、水による希釈によって得られる。

【 0 0 8 2 】

多形体および除草剤を個別に製剤化し、次に、適用の直前に、所望の混合比で、適用装置中で、水中の「タンクミックス」としてそれらを組み合わせることが、より実用的であることが多い。

40

【 0 0 8 3 】

本発明の組成物および製剤はまた、他の活性成分、例えば、他の除草剤、および/または殺虫剤、および/または殺ダニ剤、および/または殺線虫剤、および/または殺軟体動物剤、および/または殺真菌剤、および/または植物成長調節剤と組み合わせて使用され得る。このような混合物、ならびに雑草および/または望ましくない植物の成長を防除するためのこのような混合物の使用が、本発明のさらなる態様を形成する。

【 0 0 8 4 】

本発明の多形体、特に、Form 2 多形体が、少なくとも1つの除草剤と組み合わせられる場合、以下の除草剤が特に好ましい：アセトクロール、アシフルオルフェン、アシフ

50

ルオルフェン - ナトリウム、アクロニフェン、アクロレイン、アラクロル、アロキシジム、  
 アリルアルコール、アメトリン、アミカルバゾン、アミドスルフロソ、アミノシクロピ  
 ラクロール、アミノピラリド、アミトロール、スルファミン酸アンモニウム、アニコホス  
 、アシュラム、アトラジン、アビグリシン、アザフェニジン、アジムスルフロソ、BCP  
 C、ベフルブタミド、ベナゾリン、ベンカルバゾン、ベンフルラリン、ベンフレセート、  
 ベンスルフロソ、ベンスルフロソ - メチル、ベンスリド、ベソタゾン、ベソズフェソジソ  
 、ベソズピシクロソ、ベソズフェソップ、ピシクロピロン、ピフェソックス、ピアラホ  
 ス、ビスピリバック、ビスピリバック - ナトリウム、ホウ砂、プロマシル、プロモブチド  
 、プロモフェソキシム、プロモキシニル、ブタクロール、ブタフェソシル、ブタミホス、  
 ブトラリン、ブトロキシジム、ブチレート、カコジル酸、塩素酸カルシウム、カフェソス  
 トロール、カルベタミド、カルフェソトラソソ、カルフェソトラソソ - エチル、CDEA  
 、CEPC、クロルフルレソール、クロルフルレソール - メチル、クロリダソソ、クロリ  
 ムロン、クロリムロン - エチル、クロロ酢酸、クロロトルロン、クロルプロファミ、クロ  
 ルスルフロソ、クロルタール、クロルタール - ジメチル、シニドソ - エチル、シソメチリ  
 ソ、シソスルフロソ、シソアソリド、クレソジム、クロジソホップ、クロジソホップ - プ  
 ロパルギル、クロマソソ、クロメプロップ、クロピラリド、クロラソスラム、クロラソ  
 スラム - メチル、CMA、4 - CPB、CPMF、4 - CPP、CPPC、クレソール、ク  
 ミルロン、シアソミド、シアソジン、シクロエート、シクロスルファミロン、シクロキシ  
 ジム、シハロホップ、シハロホップ - ブチル、2, 4 - D、3, 4 - DA、ダイムロン、  
 ダラソソ、ダソメソ、2, 4 - DB、3, 4 - DB、2, 4 - DEB、デソメジファミ  
 、デソメソリン、ジカソバ、ジクロベニル、オソト - ジクロロベソゼソ、パラ - ジクロロ  
 ベソゼソ、ジクロルプロップ、ジクロルプロップ - P、ジクロホップ、ジクロホップ - メ  
 チル、ジクロスラム、ジフェソソコート、ジフェソソコートメチルサルフェート (di  
 fenzoquat metil sulfate)、ジフルフェソニカソ、ジフルフェソソピ  
 ル、ジメフロソ、ジメピペレート、ジメタクロール、ジメタメソリン、ジメテソミド、ジ  
 メテソミド - P、ジメチピソ、ジメチルアルシソ酸、ジソトラミン、ジソテルブ、ジフェ  
 ソミド、ジプロペソリン、ジクワソ、二臭化ジクワソ、ジチオピル、ジウロン、DN  
 OC、3, 4 - DP、DSMA、EBEP、エンドタール、EPTC、エソプロカルブ、  
 エタルフルラリン、エタメソスルフロソ、エタメソスルフロソ - メチル、エセフォソ、エ  
 トフメセート、エソキシフェソ、エソキシスルフロソ、エソベソザソド、フェソキシサプロ  
 ップ、フェソキシサプロップ - P、フェソキシサプロップ - エチル、フェソキシサプロップ - P  
 - エチル、フェソキシサスルホソ、フェソトラザミド、硫酸第一鉄、フラソプロップ - M、  
 フラザスルフロソ、フロラソスラム、フルアジホップ、フルアジホップ - ブチル、フルアジ  
 ホップ - P、フルアジホップ - P - ブチル、フルアソレート、フルカルバソソ、フルカル  
 バソソ - ナトリウム、フルセソスルフロソ、フルクロラリン、フルフェソセソ、フルフェ  
 ソンピル、フルフェソンピル - エチル、フルメソトラリン、フルメソスラム、フルミクロラッ  
 ク、フルミクロラック - ペソチル、フルミオキシジソ、フルミプロピソ、フルオメソソソ  
 、フルオログリコフェソ、フルオログリコフェソ - エチル、フルオキシサプロップ、フルボ  
 キサソ、フルプロパシル、フルプロパネート、フルピルスルフロソ、フルピルスルフロソ  
 - メチル - ナトリウム、フルレソール、フルリドソ、フルロクロリドソ、フルロキシピル  
 、フルルタモソ、フルチアセソ、フルチアセソ - メチル、ホメサフェソ、ホラソスル  
 フロソ、ホサミン、グルホシネート、グルホシネート - アンモニウム、グリホサート、ハ  
 ロスルフロソ、ハロスルフロソ - メチル、ハロキシホップ、ハロキシホップ - P、HC -  
 252、ヘキサジソソ、イマザメソベソズ、イマザメソベソズ - メチル、イマザモックス  
 、イマザピック、イマザピル、イマザキン、イマゼタピル、イマソスルフロソ、イソダソ  
 ファン、イソダジファミ、ヨードメソソ、ヨードスルフロソ、ヨードスルフロソ - メチル  
 - ナトリウム、イオキシニル、イソフェソカルバソソ、イソプロソソソソ、イソウロン、イ  
 ソキシサベソ、イソキシサクロソトル、イソキシサフルソトル、イソキシサピリホップ、カルブ  
 チレート、ラクトフェソ、レソシル、リソユロン、MAA、MAMA、MCPA、MCP  
 A - チオエチル、MCPB、メコプロップ、メコプロップ - P、メフェソセソ、メフル

10

20

30

40

50

イジド、メソスルフロ、メソスルフロ - メチル、メソトリオン、メタム、メタミホップ、メタミトロン、メタザクロール、メタゾスルフロ、メタベンズチアズロン、メタゾール、メチルアルソン酸、メチルダイムロン、メチルイソチオシアネート、メトベンズロン、メトブロムロン、メトラクロール、S - メトラクロール、メトスラム、メトクスロン、メトリブジン、メトスルフロ、メトスルフロ - メチル、MK - 616、モリネート、モノリニユロン、モノスルフロ、モノスルフロ - エステル、MSMA、ナプロアニリド、ナプロパミド、ナブタラム、NDA - 402989、ネブロン、ニコスルフロ、ニピラクロフェン、n - メチルグリホサート、ノナン酸、ノルフルラゾン、オレイン酸（脂肪酸）、オルベンカルブ、オルソスルファミロン、オリザリン、オキサジアルギル、オキサジアゾン、オキサスルフロ、オキサジクロメホン、オキシフルオルフェン、パラコート、二塩化パラコート、ペブレート、ペンジメタリン、ペノキススラム、ペンタクロロフェノール、ペンタノクロール、ペントキサゾン、ペトキサミド、石油、フェンメジファミン、フェンメジファミン - エチル、ピクロラム、ピコリナフェン、ピノキサデン、ピペロホス、亜ヒ酸カリウム、カリウムアジド、プレチラクロール、プリミスルフロ、プリミスルフロ - メチル、プロジアミン、プロフルアゾール、プロホキシジム、プロヘキサジオン - カルシウム、プロメトン、プロメトリン、プロパクロール、プロパニル、プロパキサホップ、プロパジン、プロファミン、プロピソクロール、プロボキシカルバゾン、プロボキシカルバゾン - ナトリウム、プロピザミド、プロスルホカルブ、プロスルフロ、ピラクロニル、ピラフルフェン、ピラフルフェン - エチル、ピラスルホトール、ピラゾリネート、ピラゾスルフロ、ピラゾスルフロ - エチル、ピラゾキシフェン、ピリベンゾキシム、ピリブチカルブ、ピリダホル、ピリデート、ピリフタリド、ピリミノバック、ピリミノバック - メチル、ピリミスルファン、ピリチオバック、ピリチオバック - ナトリウム、ピロキサスルホン、ピロックススラム、キンクロラック、キンメラック、キノクラミン、キザロホップ、キザロホップ - P、キザロホップ - エチル、キザロホップ - P - エチル、リムスルフロ、サフルフェナシル、セトキシジム、シデュロン、シマジン、シメトリン、SMA、亜ヒ酸ナトリウム、アジ化ナトリウム、塩素酸ナトリウム、スルコトリオン、スルフェントラゾン、スルホメツロン、スルホメツロン - メチル、スルホセート、スルホスルフロ、硫酸、タール油、2, 3, 6 - TBA, TCA, TCA - ナトリウム、テブタム、テブチウロン、テフリルトリオン、テンボトリオン、テブラロキシジム、テルバシル、テルブメトン、テルブチラジン、テルブトリン、テニルクロール、チアザフルロン、チアゾピル、チフェンスルフロ、チエンカルバゾン、チフェンスルフロ - メチル、チオベンカルブ、チオカルバジル、トブラメゾン、トラルコキシジム、トリアファモン、トリ - アレート、トリアスルフロ、トリアジフラム、トリベヌロン、トリベヌロン - メチル、トリカンバ、トリクロピル、トリエタジン、トリフロキシスルフロ、トリフロキシスルフロ - ナトリウム、トリフルラリン、トリフルスルフロ、トリフルスルフロ - メチル、トリホップ、トリホップ - メチル、トリヒドロキシトリアジン、トリネキサバック - エチル、トリトスルフロ、[ 3 - [ 2 - クロロ - 4 - フルオロ - 5 - ( 1 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 2, 4 - ジオキソ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロピリミジン - 3 - イル ) フェノキシ ] - 2 - ピリジルオキシ ] 酢酸エチルエステル ( CAS 登録番号 353292 - 31 - 6 )、4 - アミノ - 3 - クロロ - 6 - ( 4 - クロロ - 2 - フルオロ - 3 - メトキシフェニル ) - 2 - ピリジンカルボン酸 ( CAS 登録番号 943832 - 60 - 8 ) および 4 - ヒドロキシ - 3 - [ [ 2 - ( 3 - メトキシプロピル ) - 6 - ( ジフルオロメチル ) - 3 - ピリジニル ] カルボニル ] - ビシクロ [ 3 . 2 . 1 ] オクタ - 3 - エン - 2 - オン。

【 0085 】

特に好ましい組合せは、Form 2 の多形体ならびにアメトリン、アトラジン、ビシクロピロン、シノスルフロ、クロジナホップ - プロバルギル、クロマゾン、ジカンバ、ジメタクロール、ジクワット、フルアジホップ - p - ブチル、ホメサフェン、グリホサート、メソトリオン、モリネート、ナプロパミド、S - メトラクロール、ニコスルフロ、パラコート、ピノキサデン、プレチラクロール、プリミスルフロ、プロメトリン、プロ

スルホカルブ、プロスルフロン、ピリデート、ピリフタリド、トラルコキシジム、トリアスルフロンおよびトリフロキシスルフロン - ナトリウムである。

【0086】

本発明の多形体および別の除草剤を含む組成物が、上に明確に開示されているが、当業者は、本発明が、三元混合物 (three-way)、および上記の二元混合物 (two-way mixture) を含むさらなる複数の組合せに及ぶことを理解するであろう。

【0087】

誤解を避けるために、上で明記されていない場合でも、混合相手も、例えば、The Pesticide Manual, Thirteenth Edition, British Crop Protection Council, 2003に記載されているように、任意の好適な農芸化学的に許容できるエステルまたは塩の形態であり得る。

10

【0088】

本発明の様々な態様および実施形態が、実施例および以下の図によってここでより詳細に例示される。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】Form 1、Form 2およびForm 3として示されるN-(2-メトキシベンゾイル)-4-[(メチルアミノカルボニル)アミノ]ベンゼンスルホンアミドの多形体の粉末X線回折パターンを示し、ここで、Form 2および3の回折トレースは、単結晶構造から予測されるものであり、Form 1の回折トレースは、粉末X線回折分析によって得られる。

20

【図2】(a) Form 2、(b) Form 3および(c) 2日後に分析された50のスラリーの粉末X線回折パターンを示す。

【図3】(a) Form 1、(b) Form 2、(c) Form 3および(d) 2日後に分析された50のスラリー(e) 2日後に分析された60のスラリーの粉末X線回折パターンを示す。

【図4】(a) Form 2、(b) 8日後に分析された60のスラリーおよび(c) 8日後に分析された50のスラリーの粉末X線回折パターンを示す。

【図5】(a) Form 2 (b) Form 3、(c) 8日後に分析された60のスラリーおよび(d) 8日後に分析された50のスラリーの粉末X線回折パターンを示す。

30

【実施例】

【0090】

1. 多形体の調製

式(I)の化合物を、米国特許第5,215,570号明細書に記載されているように調製した。

【0091】

1a. 多形体Form 1の調製

米国特許第5,215,507号明細書に記載されているように調製された式(1)の化合物を、氷水に取り入れ、沈殿した生成物を、分離し、乾燥させると、多形体Form 1が得られる。

40

【0092】

1b. 多形体Form 2の調製

55mlのアセトンを、4.6gの多形体Form 1に加え、加熱還流した(56)。3mlの水を加えたところ、淡黄色の溶液が形成され、それをゆっくりと冷ました。得られた結晶を、ろ過によって単離し、乾燥させた。DSC分析により、215の融点を有する多形体Form 2の存在を確認した。

【0093】

1c. Form 1からForm 2へのシーディングされたスラリーの転化

50

300 gの多形体Form 1を、1500 gの30%の水/アセトンとともに攪拌し、60 °Cまで加熱した。このスラリーに、3 gの多形体Form 2をシーディングした。Form 1からForm 2への転化を、1時間後にDSCによって監視したところ、Form 1は、DSCによって検出されなかった。結晶を、60 °Cで、減圧下でろ過によって収集し、フィルタ上で水分を吸い取り、次に、真空オープン中40 °Cで一定重量になるまで乾燥させた。オープン乾燥を4時間行ったところ、200 gの多形体Form 2が、(DSCによって評価した際に)97%の純度で生成された。

#### 【0094】

1 d . 単結晶分析用の多形体Form 2の結晶の調製

0.5 gの多形体Form 2および2 gの50%の酢酸エチル/アセトニトリルを混合した。得られた溶液を、120日間放置しておいた。この間に、溶媒の水位が低下し、結晶が見えるようになった。バイアルから蓋を外し、残りの溶媒を蒸発させてから、結晶を収集し、分析した。

10

#### 【0095】

1 e . 多形体Form 3の調製

0.2 gの多形体Form 1を、45 °Cで、15~20 mlのアセトンに溶解させた。水を加えたところ、25%の水の水/アセトン組成物が得られた。得られた沈殿物を45 °Cで攪拌した。30分後に取った試料は、多形体Form 1の存在を示した。5、7および20日後に取った試料は、多形体Form 3の存在を示す。

20

#### 【0096】

2 . 多形体の分析

上に詳述された方法による調製の後、試料を、粉末X線回折および/または単結晶X線回折および/または示差走査熱量測定(DSC)による分析にかけた。

#### 【0097】

固体材料の粉末X線回折分析を、Briker D8粉末回折計を用いて行った。試料を、Perspex試料ホルダに取り付け、試料を平らにならした。試料ホルダを回転させ、パターン強度に応じて25~30分間の走査時間で、X線を、4°~34°2θから収集した。

#### 【0098】

単結晶強度データを、グラフィトモノクロメータによって、Cu K $\alpha$ 線( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )を用いて、Oxford Xcalibur PX Ultra回折計において収集した。結晶を、データ収集のために、室温でNVH油中に取り付けた。CRYSTALSソフトウェアパッケージを用いてデータを解析した。

30

#### 【0099】

Mettler Toledo DSC 820 pr DSC 1を用いて、DSCを行った。約5 mgの試料充填を使用し、これを、DSC 820において10 °C/分の速度で25 °Cから250 °CまでまたはDSC 1において10 °C/分の速度で40 °Cから250 °Cまで加熱した。試料の加熱中に形成されたガスの流出を可能にするために、DSCるつぼの蓋に孔を空けた。

#### 【0100】

3 . 多形体の安定性

それぞれ約0.1 gのForm 1、Form 2およびForm 3を、溶液から固体(スラリー)が出るまで50 °Cおよび60 °Cで10 mlのエタノールに加えた。攪拌しながら温度を維持し、2日後および8日後に結晶形を調べた。

40

#### 【0101】

図1に見られるように、2日後に50 °Cおよび60 °Cで、Form 2およびForm 3が依然として存在していた。Form 1の痕跡はなかった。

#### 【0102】

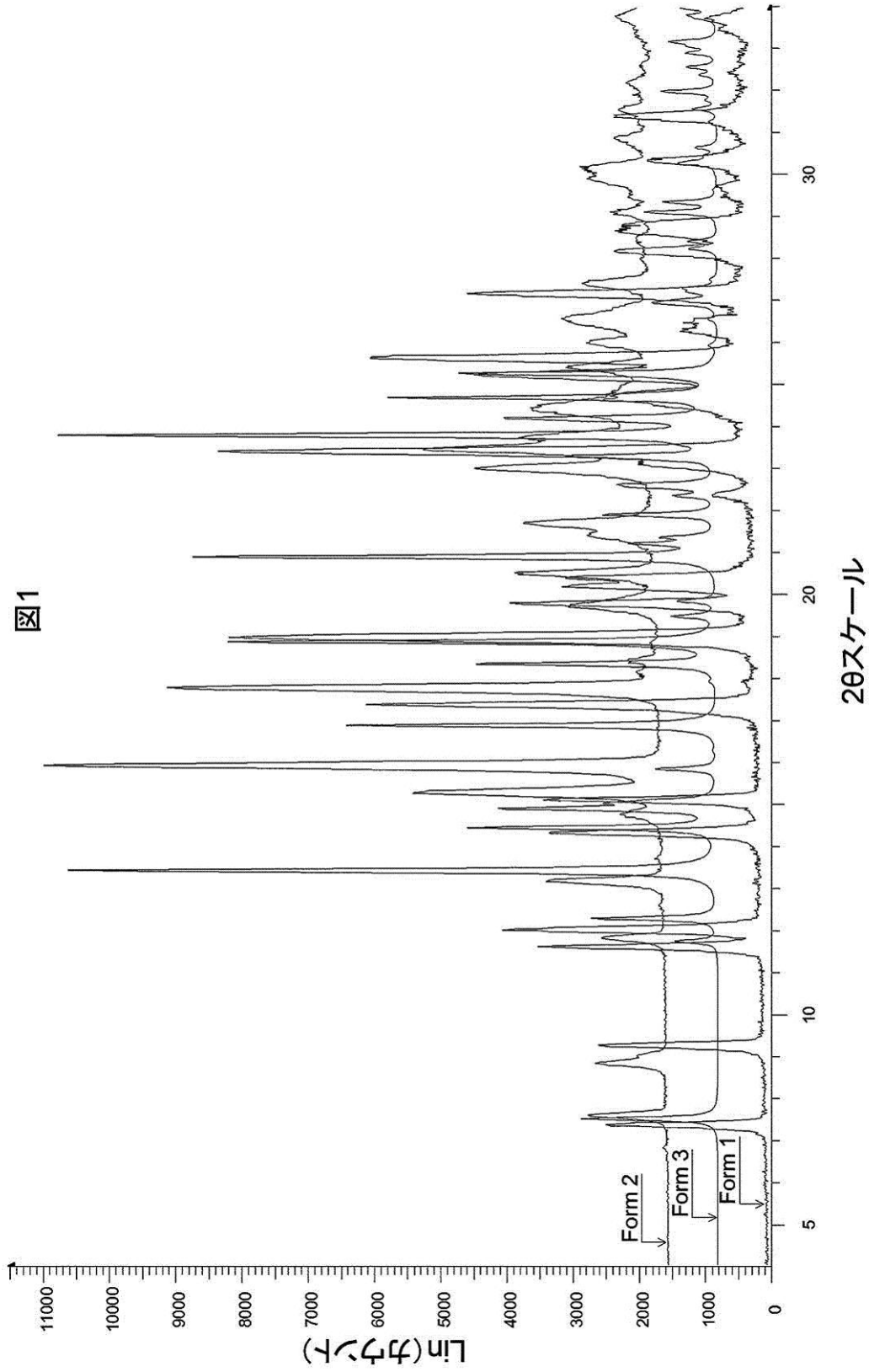
合計で8日間にわたるさらなるスラリー化により、両方の温度でForm 2への完全な転化が示された(図3を参照)。

50

## 【 0 1 0 3 】

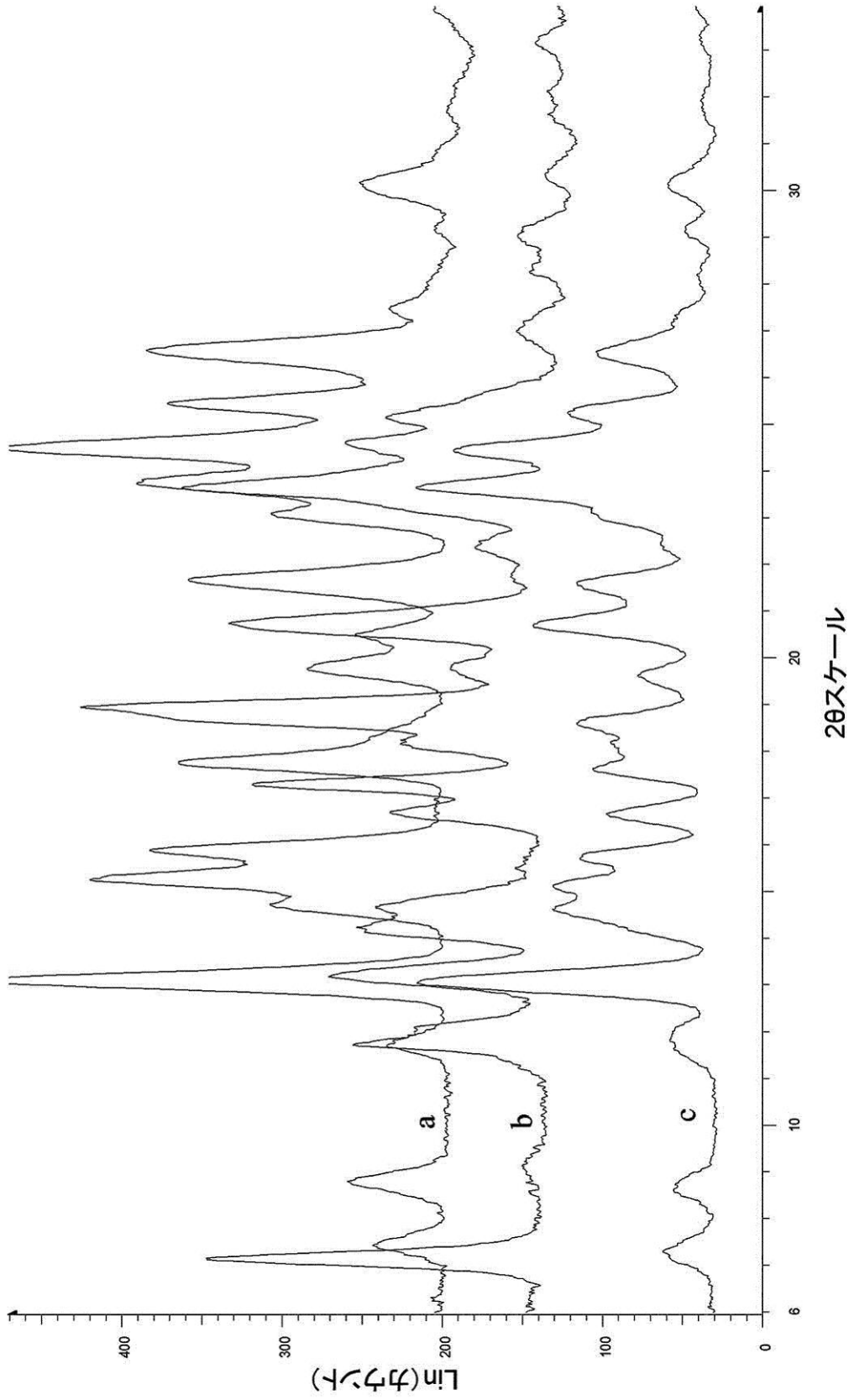
本発明が、その好ましい実施形態および実施例を参照して記載されてきたが、本発明の範囲は、それらの記載される実施形態のみに限定されない。当業者に明らかであるように、上述した本発明に対する変更および改変が、添付の特許請求の範囲によって規定され、限定される、本発明の趣旨および範囲から逸脱せずに行われ得る。本明細書に引用される全ての刊行物は、それぞれの個々の刊行物が、参照により援用されることが具体的にかつ個別に示されるのと同程度に、あらゆる目的のために、全体が参照により本明細書に援用される。

【 図 1 】

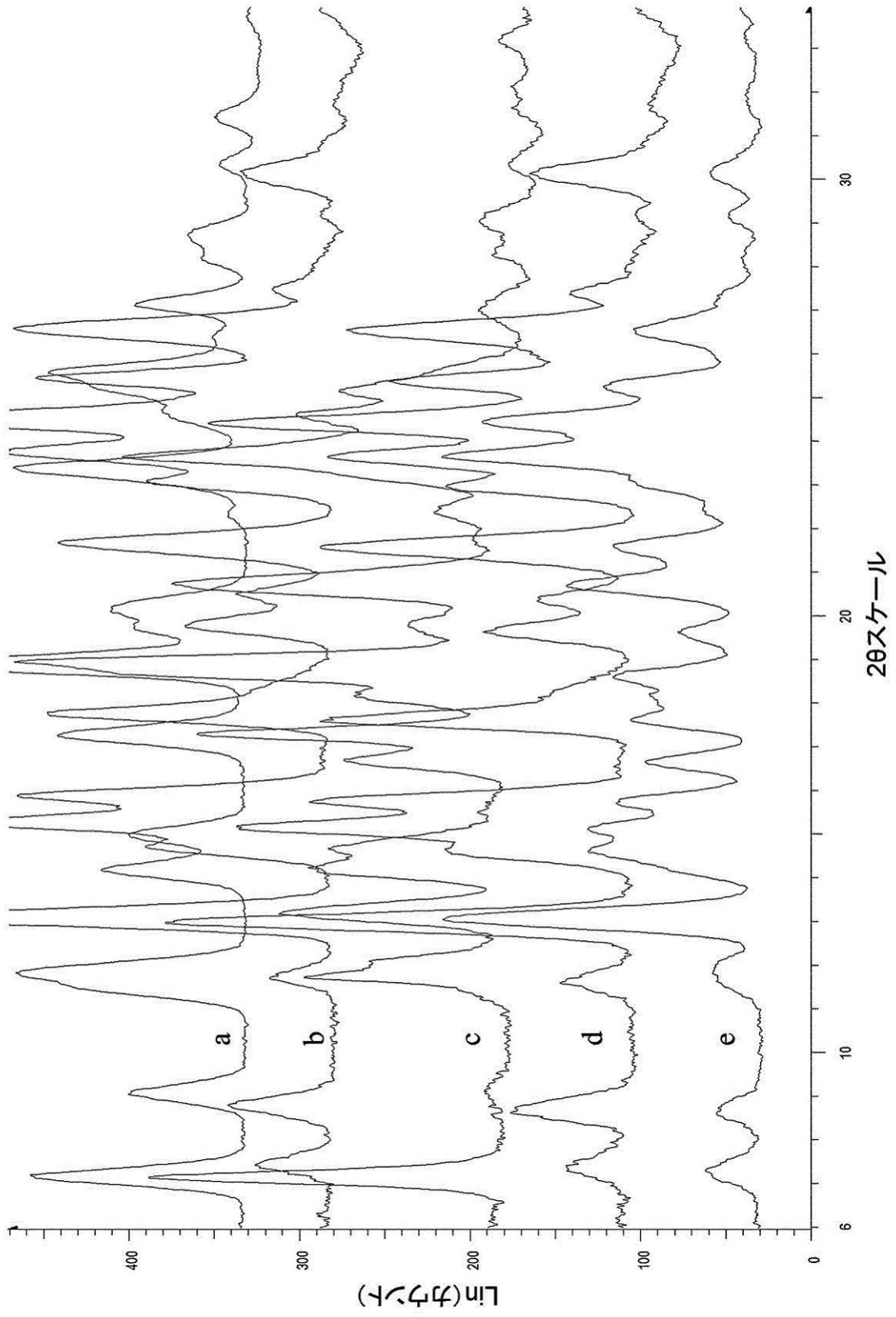


【 図 2 】

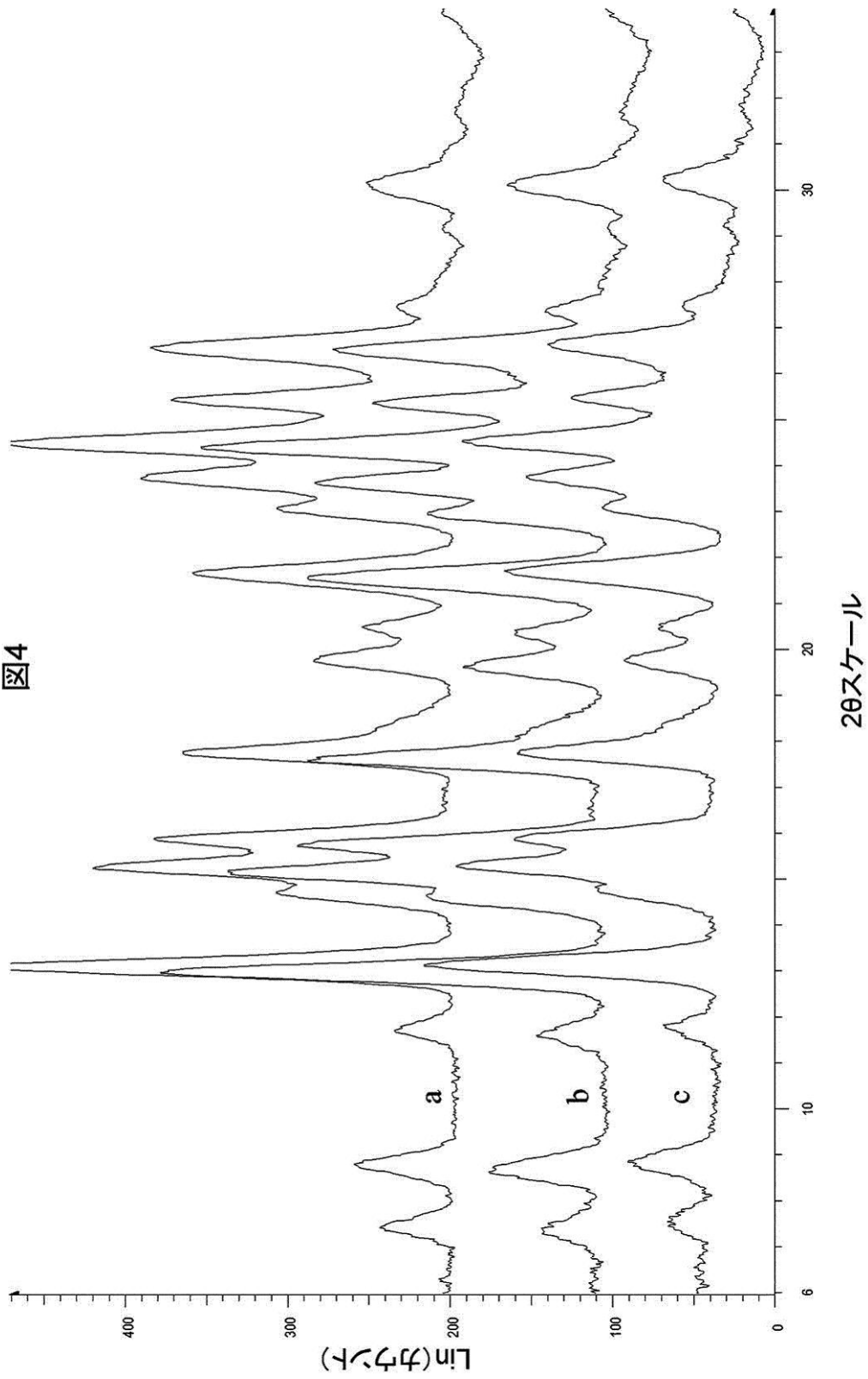
図2



【 図 3 】

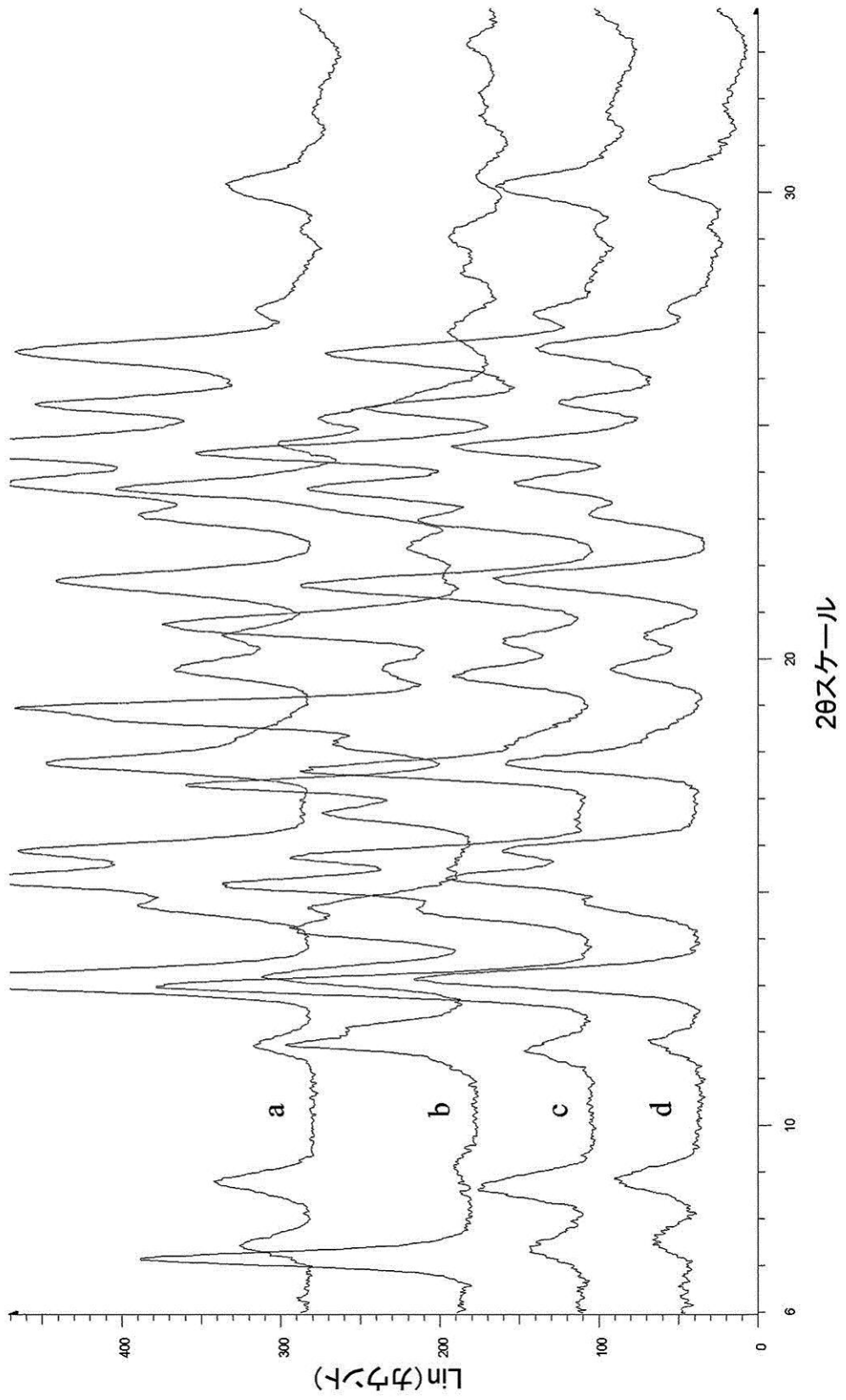


【 図 4 】



【 図 5 】

図5



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2013/052534 |
|---|

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C07C311/47 A01N47/30 A01P13/00<br>ADD.   |   |  |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C07C A01N A01P  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                              |
| X   | US 5 215 570 A (BURCKHARDT URS [CH] ET AL)<br>1 June 1993 (1993-06-01)<br>cited in the application<br>column 20, table 1, compound 1.028<br>claims 33-36<br>abstract<br>----- | 1-14   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search   |   | Date of mailing of the international search report |
| 15 April 2013   |   | 22/04/2013   |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br>Fitz, Wolfgang           |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052534

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5215570                             | A                | NONE                    |                  |
| -----                                  |                  |                         |                  |

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100117019

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100150810

弁理士 武居 良太郎

(74)代理人 100192201

弁理士 岡部 佐知子

(72)発明者 イアン ケビン ジョーンズ

イギリス国, パークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ ブラックネル, ジェロッツ ヒル インターナショナル リサーチ センター

(72)発明者 ニール ジョージ

イギリス国, パークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ ブラックネル, ジェロッツ ヒル インターナショナル リサーチ センター

(72)発明者 ジョン ホーン

イギリス国, パークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ ブラックネル, ジェロッツ ヒル, インターナショナル リサーチ センター, シンジェンタ リミテッド

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB01

4H011 AB01 BA03 BC14