(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4596736号
(P4596736)

(45)発行日　平成22年12月15日(2010.12.15)　(24)登録日　平成22年10月1日(2010.10.1)

(51)Int.Cl.		F I		
A01N 25/10	(2006.01)	A01N	25/10	
A01N 25/34	(2006.01)	A01N	25/34	C
A01N 43/40	(2006.01)	A01N	43/40	101B
A01N 43/54	(2006.01)	A01N	43/54	A
A01N 47/18	(2006.01)	A01N	47/18	101B

請求項の数 13　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-572803 (P2002-572803)
(86)(22)出願日	平成14年3月13日 (2002.3.13)
(65)公表番号	特表2004-524329 (P2004-524329A)
(43)公表日	平成16年8月12日 (2004.8.12)
(86)国際出願番号	PCT/GB2002/001146
(87)国際公開番号	WO2002/074080
(87)国際公開日	平成14年9月26日 (2002.9.26)
審査請求日	平成17年3月14日 (2005.3.14)
(31)優先権主張番号	0106469.0
(32)優先日	平成13年3月15日 (2001.3.15)
(33)優先権主張国	英国(GB)

(73)特許権者　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　100064388
弁理士　浜野　孝雄
(72)発明者　ノッツ，リチヤード，デービッド
イギリス国　ケント　エムイー１８　６エッチエヌ，ニヤー　メイドストーン，エルデイング，ハンプステッド　レーン，エルデイング　マニュフアクチヤーリング　アンド　テクノロジイ　センター，シンジエンタ　リミテッド内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固形製剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１種の農薬と、35℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもつ熱可塑性結合剤の少なくとも１種とを含有する溶融物を形成し、該溶融物を第一の工程で液滴に分割し且つこれらの液滴を第二の工程で冷却することにより固化させることによって前記溶融物をブリケット化することからなる農薬の固形製剤の製造方法において、前記熱可塑性結合剤がポリエチレングリコールであり、且つ前記の溶融物がさらに前記農薬用の液状不揮発性溶媒を含有するものであり、該溶媒がポリエチレングリコール脂肪酸エステル又はN-アルキルピロリドンであることを特徴とする農薬の固形製剤の製造方法。

【請求項２】

熱可塑性結合剤が50℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもつものである請求項１に記載の方法。

【請求項３】

熱可塑性結合剤が40℃～200℃の融点又はガラス転移温度をもつものである請求項１に記載の方法。

【請求項４】

熱可塑性結合剤が50℃～80℃の融点又はガラス転移温度をもつものである請求項３に記載の方法。

【請求項５】

熱可塑性結合剤が3400～10,000の範囲の平均分子量をもつポリエチレングリコールであ

る請求項１に記載の方法。
【請求項６】
溶媒が６～25の脂肪酸アルキル鎖長と、100～500のポリエチレングリコール分子量とを有するポリエチレングリコール脂肪酸エステルである請求項５に記載の方法。
【請求項７】
溶融物の温度が55℃～120℃である請求項１に記載の方法。
【請求項８】
農薬が120℃よりも低い融点をもつものである前記請求項のいずれかに記載の方法。
【請求項９】
農薬が低い水溶性をもつものである請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
農薬がテフルトリン、λシハロトリン、ピリミカーブ、アゾキシストロビン、ピコキシストロビン又はトラルコキシジムである請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
農薬が120℃よりも高い融点をもち且つ前記溶融物に溶解するか又は分散するものである請求項７に記載の方法。
【請求項１２】
農薬がチアメトキサムである請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
種子が固形製剤により被覆されており且つ農薬が該種子の保護剤である前記請求項のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、固形製剤に関し、特に固体農薬製剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
国際出願第WO99/21419号明細書には、作物保護に使用できる活性化合物又はかかる活性化合物複数個の組み合わせ１～80重量％と；70℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもつ少なくとも１種の熱可塑性結合剤20～99重量％と；添加剤０～20重量％（これらの成分全部の合計は100重量％である）からなる溶融物を調製し、次いで得られた熱可塑性溶融物を第一の工程で液滴に分割し且つ該液滴を第二の工程で冷却することにより固化させることによってブリケット化(briquetting)することによって得ることができる農薬の固形製剤が記載されている。高粘度の溶融物のRotoformer〔Rotoformerは、Sandvik Process Systems GMbH（ドイツ国シュッツトガルト所在）の登録商標である〕によるブリケット化は公知であり、例えば米国特許第4279579号明細書に記載されている。ブリケットは、高粘度の物質を１個又はそれ以上の開口を通過させながら又はその他の分割法によって小さな液滴様状態に分割し、次いでこれを例えば移動輸送体表面上で固体造形物に冷却する場合に形成される固体造形物（以下、「ボタン(すなわち、小粒)」という）である。例えば、Rotoformer によって形成されたボタンは、農薬に極めて有用な固体状態(solid presentation)である。その直径は、例えば１～35㎜の範囲内に容易に調節され、しかもそのようにして形成されたボタンは適当な熱可塑性結合剤を使用した場合には容易に分散する。前記ボタンは、よりいっそう正確な容量と効率的な包装を提供するばらつきのない大きさをもつ。このボタンは、一般に熱安定性であり、粉立ちがなく、しかも高処理法で形成できる。
【０００３】
国際出願公開第WO99/21419号明細書は、その適当な熱可塑性結合剤のリストの中にポリエチレングリコールを含んでいないし、しかもその第２頁第31～42行の記載には国際出願公開第WO93/25074号明細書を挙げて、ジウロンなどの化合物の結合剤としてポリエチレングリコールを使用してRotoformerによる製剤化を説明するために記載している。国際出願

公開第WO99/21419号明細書には、かかる溶融物は満足し得るものではなく、固化に際して「固溶体」をもたらさないことが述べられている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

低融点固体農薬の固体状提示物(solid presentation)は、その農薬成分の結晶化の問題を頻繁に招く。従って、低融点固体農薬の固体状提示物は、一見したところ満足できる固形製剤を製造することが可能であるかもしれないが、該固形製剤が商業習慣において典型的に貯蔵される時間的尺度にわたって結晶化を生じる場合が多い。一旦、小さい結晶が核となると、この小さい結晶は急速に成長し、固体状提示物の表面に移動する傾向がある。その結果、農薬を取り扱う人が農薬に暴露されることが極めて大きくなり、しかも本質的に希釈されない固体農薬が環境に放出される可能性が極めて大きくなり得る。また、農薬の大きな結晶の形成も、固形製剤が水に容易に溶解又は分散して許容し得る噴霧溶液を形成する能力を低下させ得る。

【０００５】

本発明者らは、固体状提示物を国際出願公開第WO93/255074号及び同WO99/21419号明細書に記載のような方法を使用して形成した場合には、10日ほどの短い期間内に水不溶性の低融点固体農薬の結晶化が生じ得ることを認めた。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明によれば、少なくとも１種の農薬と、35℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもつ熱可塑性結合剤の少なくとも１種とを含有する溶融物を形成し、該溶融物を第一の工程で液滴に分割し且つこれらの液滴を第二の工程で冷却することにより固化させることによって前記溶融物をブリケット化するからなる農薬の固形製剤の製造方法において、前記の溶融物がさらに前記農薬用の液状不揮発性溶媒を含有することを特徴とする農薬の固形製剤の製造方法が提供される。

【０００７】

前記の溶融物を調製する方法は重要ではなく、前記の固体農薬と前記の固体結合剤とを一緒に混合し、次いで溶融された溶融物又は個々の予備溶融物を混合してもよいし又は一方の固体を他方の溶融物に加えてもよい。ある状況のもとでは、固体農薬を結合剤の溶融物に加えることが好ましいものであり得る。何故ならば、農薬は結合剤溶融物に部分的に溶解し得るし、又はその逆に結合剤溶融物が農薬の融点を低下させ得るからである。

【０００８】

本発明者らは、本発明の方法が農薬の結晶化が長期間にわたって認められない固体状提示物を提供するばかりではなく、該固体状提示物 例えばボタンが貯蔵中に不粘着性のままであり且つ有意な凝集がないことを認めた。このことは、高濃度の液状溶媒がボタン中に保持されること及び熱可塑性結合剤が国際出願公開第WO99/21419号明細書に記載の融点又はガラス転移温度よりも低い融点又はガラス転移温度をもち得ることからみて、特に意外なことである。また、液状溶媒成分の存在及び従来よりも低い融点又はガラス転移温度をもつ熱可塑性結合剤の可能性のある使用にもかかわらず、本発明者らは溶融物の固化に関連した問題にこれまで出会うことがなかったし、本発明の方法は実質的に不粘着性のボタンを提供する。溶融物の固化を伴なうこと及び熱を水などの溶媒の蒸発に供給する必要がないことが、本発明の方法の具体的な利点である。

【０００９】

経済上及び環境上の理由から、農薬用の液状不揮発性溶媒の極めて少量が溶融処理中に蒸発によって失われるだけであることが好ましいが、少なくともある一定の割合の溶媒が最終製品中に残るとすれば、溶媒は本明細書で使用される用語のように「不揮発性」である。溶媒は周囲条件下で液体であるべきであり、本発明の範囲はある特定の理論によって限定されると受け取られるべきではないが、農薬は前記固体状提示物の領域内の溶媒に溶解した状態で残ると思われるが、しかしさらにまた固体熱可塑性結合剤との複合相互作用

もあり得る。おそらくは、結晶化の防止に決定因子が存在するであろう。

【００１０】

本明細書で使用する「農薬」という用語は、作物保護又は公衆衛生有効成分あるいは作物保護又は公衆衛生有効成分の生物性能を高めるために使用される補助剤を包含する。この用語は、有効成分の混合物、補助剤の混合物、あるいは１種又はそれ以上の有効成分と１種又はそれ以上の補助剤との混合物を包含する。典型的な農薬としては、除草剤、植物生長調節剤、殺虫剤（この用語は、ダニ類又は線虫類の防除用薬剤を包含する）及び殺菌剤が挙げられる。前記のように、本発明は、低融点農薬、特に低水溶性をもつ低融点農薬に特に関係のある結晶の形成及び成長の問題を解決するか又は軽減する。このように、一つの態様において、本発明の方法は、120℃よりも低い融点、特に80℃よりも低い融点をもつ農薬に特に適しており、また特に低水溶性、例えば25℃の水に10mg/ml未満、例えば１mg/ml未満、特に0.1mg/ml未満の溶解度をもつかかる農薬に特に適している。かかる農薬の例としては、殺虫剤、例えばテフルトリン(融点43℃)、λシハロトリン(融点49℃)及びその構成異性体、ピリミカーブ(融点92℃)、ストロビルリン系殺菌剤、例えばアゾキシストロビン(融点116℃)、ピコキシストロビン(融点74℃)及びトラルコキシジム(融点106℃)が挙げられる。本発明の方法は、特に固体状提示物において結晶化の問題を特に起こしやすい有効成分であるλシハロトリンの固体状提示物の形成に適用できる。本明細書では、λシハロトリンについては、その構成異性体、特に(S)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル=(Z)-(1R,3R)-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート（γ-シハロトリン）が挙げられる。

【００１１】

しかし、本発明の方法の利点は、低融点農薬の使用に限定されない。120℃よりも高い融点をもつ農薬は、それにもかかわらず、はるかに低い温度で熱可塑性結合剤と溶媒とのの溶融物に溶解し得る。本発明者らは、例えば、チアメトキサムが139℃の融点を有するにもかかわらず、約65～70℃で維持された溶融物であってポリエチレングリコールと溶媒としてオレイン酸メチルとを含有する溶融物に容易に溶解し、この温度で透明液状溶融物を形成することを知見した。実際に、農薬が前記溶融物に溶解することは必須ではなく、該農薬は固体分散物の形で一部分として又は全体として存在してもよい。かかる提示物(presentation)の全てについて、本発明者らは溶媒を熱可塑性結合剤と組み合わせて存在させると、都合のよいボタン形成能を提供することを知見した。ポリエチレングリコールなどの低いガラス転移温度をもつ熱可塑性結合剤を使用すると、不粘着性ボタンが低い処理温度で都合よく形成させ得ることを知見した。

【００１２】

本発明の方法に使用し得る別の農薬の例は、当業者には思い浮かぶであろうし、例えばアセキノシル、殺ダニ剤、m.p.59.6；アクロニフェン、除草剤、m.p.81～82；アクリナトリン、殺ダニ剤、殺虫剤、m.p.82.5；AKH～7088、除草剤、m.p.57.7～58.1；アラクロール、除草剤、m.p.40.5～41.5；アラニカルブ、殺虫剤、m.p.46.8～47.2；アメトリン、除草剤、m.p.86.3～87.0；アミトラズ、殺ダニ剤、殺虫剤、m.p.86～88；アンシミドール、植物生長調節剤、m.p.110～111；アニロホス、除草剤、m.p.50.5～52.5； アザコナゾール、殺菌剤、m.p.112.6； アジンホス・エチル、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.50； アジンホス・メチル、殺虫剤、m.p.73；アゾキシストロビン、殺菌剤、m.p.116；ベンフルブタミド、除草剤、m.p.75；ベナラキシル、殺菌剤、m.p.78～80；ベンダイオカルブ、殺虫剤、m.p.124.6～128.7；ベンフルラリン、除草剤、m.p.65～66.5；ベンフレセート、除草剤、m.p.30.1；ベノキサコール、除草剤解毒剤、m.p.107.6；ベンスリド、除草剤、m.p.34.4；ベンスルタップ、殺虫剤、m.p.83～84；ベンゾキシメート、殺ダニ剤、m.p.73；ビフェナゼート、殺ダニ剤、m.p.120～124；ビフェノックス、除草剤、m.p.84～86；ビフェントリン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.68～70.6；ビオレスメトリン、殺虫剤、m.p.32；ビフェニル、殺菌剤、m.p.69～71；ブロモプロピレート、殺ダニ剤、m.p.77；ブロムコナゾール、殺菌剤、m.p.84；ブプリメート、殺菌剤、m.p.50～51；ブプロフェジン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.104.5～105.5；ブタフェナシル、除草剤、m.p.113；ブトラリン、除草剤、植物

生長調節剤、m.p.61；ブトロキシジム、除草剤、m.p.80.8； カフェンストロール、除草剤、m.p.114～116；カルベタミド、除草剤、m.p.119；カルボキシン、殺菌剤、m.p.91.5～92.5； CGA 50439、殺ダニ剤、殺マダニ剤、m.p.44；クロルブロムロン、除草剤、m.p.95～97； クロルデン、殺虫剤、m.p.104～107； クロルフェナピル、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.100～101；クロルプロファム、除草剤、植物生長調節剤、m.p.41.4；クロルピリホス、殺虫剤、m.p.42～43.5；クロルピリホス・メチル、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.45.5～46.5；クロゾリネート、殺菌剤、m.p.112.6；シニドン-エチル、除草剤、m.p.112.2-112.7；クロジナホップ-プロパルギル、除草剤、m.p.59.5；クロキントセット-メキシル、除草剤解毒剤、m.p.69.4；コドレモン、昆虫フェロモン、m.p.32；クマホス、殺虫剤、m.p.95；シクロキシジム、除草剤、m.p.41；シフルトリン、殺虫剤、m.p.64～101； β-シフルトリン、殺虫剤、m.p.81～106；シハロホップ・ブチル、除草剤、m.p.50；シペルメトリン、殺虫剤、m.p.61～83； α-シペルメトリン、殺虫剤、m.p.78～81； β-シペルメトリン、殺虫剤、m.p.64～71； θ-シペルメトリン、殺虫剤、m.p.81～87；シプロコナゾール、殺菌剤、m.p.106～109；シプロジニル、殺菌剤、m.p.75.9；2,4-DB、除草剤、m.p.117～119；DDT、殺虫剤、m.p.108.5～109；デルタメトリン、殺虫剤、m.p.100～102；デスメディファム、除草剤、m.p.120；ジクロフルアニド、殺菌剤、m.p.106；ジクロルプロップ、除草剤、m.p.116～117.5；ジクロルプロップ-Ｐ、除草剤、m.p.121～123；ジクロホップ-メチル、除草剤、m.p.39～41；ジコホル、殺ダニ剤、m.p.78.5～79.5；ジエトフェンカルブ、殺菌剤、m.p.100.3；ジフェンコナゾール、殺菌剤、m.p.78.6；ジフルメトリン、殺菌剤、m.p.46.8～48.7；ジメピレート、除草剤、m.p.38.8～39.3；ジメタメトリン、除草剤、m.p.65；ジメチルビンホス、殺虫剤、m.p.69～70；ジニトラミン、除草剤、m.p.98～99；ジノブトン、殺ダニ剤、殺菌剤、m.p.61～62；ジフェニルアミン、殺菌剤、m.p.53～54；ジチオピル、除草剤、m.p.65；ドデモルフ、殺菌剤、m.p.71；エディフェンホス、殺菌剤、m.p.－25；EPN、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.34.5；エルゴカルシフェロール、殺鼠剤、m.p.115～118；エスフェンバレレート、殺虫剤、m.p.59.0～60.2；エタルフルラリン、除草剤、m.p.55～56；エトフメセート、除草剤、m.p.70～72；エチクロゼート、植物生長調節剤、m.p.76.6～78.1；エトベンズアニド、除草剤、m.p.92～93； エトフェンプロックス、殺虫剤、m.p.36.4～38.0；エトキサゾール、殺ダニ剤、m.p.101～102；エトリジアゾール、殺菌剤、m.p.19.9；ファムフル、殺虫剤、m.p.52.2～53.5；フェナミホス、殺線虫剤、m.p.49.2；フェナリモール、殺菌剤、m.p.117～119；フェナザキン、殺ダニ剤、m.p.77.5～80；フェンブコナゾール、殺菌剤、m.p.124～126；フェンクロラゾール・エチル、除草剤解毒剤、m.p.108～112；フェンクロリム、除草剤解毒剤、m.p.96.9；フェンフラム、殺菌剤、m.p.109～110；フェノブカルブ、殺虫剤、m.p.31～32；フェノチオカルブ、殺ダニ剤、m.p.40～41；フェノキサプロップ-P-エチル、除草剤、m.p.89～91；フェノキシカルブ、殺虫剤、m.p.53～54；フェンプロパトリン、殺ダニ剤、殺虫剤、m.p.45～50；フェンピロキシメート、殺ダニ剤、m.p.101.1～102.4；フェンチン、殺菌剤、殺藻剤、殺軟体動物剤、m.p.118～120；フェントラザミド、除草剤、m.p.79；フェンバレレート、殺虫剤、殺ダニ剤、殺マダニ剤、m.p.39.5～53.7； フラムプロップ-M、除草剤、m.p.72.5～86；フルアジナム、殺菌剤、m.p.115～117；フルアゾレート、除草剤、m.p.79.5～80.5；フルクロラリン、除草剤、m.p.42～43；フルフェナセット、除草剤、m.p.75～77；フルメトラリン、植物生長調節剤、m.p.101.0～103.0；フルミクロラック・ペンチル、除草剤、m.p.88.9～90.1；フルオログリコフェン-エチレン、除草剤、m.p.65；フルラゾール、除草剤解毒剤、m.p.51～53；フルレノール、除草剤、m.p.71；フルロクロルドン(Flurochlordone)、除草剤、m.p.40.9； フルロキシピル(-メチル)、除草剤、m.p.58.2～60；フルルクロミドール、植物生長調節剤、m.p.93.5～97；フルシラゾール、殺菌剤、m.p.53～55；フルチアセット・メチル、除草剤、m.p.105.0～106.5；フルトラニル、殺菌剤、m.p.104～105；フララキシル、殺菌剤、m.p.70～84；フリゾール、除草剤解毒剤、m.p.96.6-97.6；ハロキシホップ、除草剤、m.p.107～108； γ-HCH、殺虫剤、m.p.112.86； ヘプタクロル、殺虫剤、m.p.95～96；ヘキサコナゾール、殺菌剤、m.p.110～112；ヘキシチアゾックス、殺ダニ剤、m.p.108.0～108.5；ハイドロプレン、殺虫剤、m.p.液体；イマザリル、殺

菌剤、m.p.52.7；イマザメタベンズメチル、除草剤、m.p.113～153；イミベンコナゾール、殺菌剤、m.p.89.5～90；インダノフェン、除草剤、m.p.60.0～61.1；4-インドール-3-イル酪酸、植物生長調節剤、m.p.123～125；インドキサカルブ、殺虫剤、m.p.88.1；イプコナゾール、殺菌剤、m.p.88～90；イソプロカルブ、殺虫剤、m.p.93～96；0-(メトキシアミノチオホスホリル)サリチル酸イソプロピル、殺虫剤、m.p.45～46；イソプロチオラン、殺菌剤、植物生長調節剤、m.p.54～54.5；イソウロン、除草剤、m.p.119～120；キノプレン、昆虫成長調節剤、m.p.115～116；ラクトフェン、除草剤、m.p.44～46；リニュロン、除草剤、m.p.93～95；MCPA、除草剤、m.p.119～120.5；MCPA-チオエチル、除草剤、m.p.41～42；メフェンピル-ジエチル、除草剤解毒剤、m.p.50～52；メプロニル、殺菌剤、m.p.92～93；メタザクロル、除草剤、m.p.85；メトコナゾール、殺菌剤、m.p.110～113；メタベンズチアズロン、除草剤、m.p.119～121；メチダチオン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.39～40；メチオカルブ、殺軟体動物剤、殺虫剤、殺ダニ剤、鳥類忌避剤、m.p.119；メトキシクロル、殺虫剤、m.p.89；メチルダイムロン、除草剤、m.p.72；メトベンズロン、除草剤、m.p.101～102.5；メトブロムロン、除草剤、m.p.95.5～96；メトミノストロビン、殺菌剤、m.p.87～89；モノリニュロン、除草剤、m.p.80～83；マイクロブタニル、殺菌剤、m.p.63～68；ナプロパミド、除草剤、m.p.74.8～75.5；ネブロン、除草剤、m.p.102～103；ニトピリン、殺細菌剤、硝化阻害剤、m.p.62.5～62.9；ニトロタル・イソプロピル、殺菌剤、m.p.65；ノナン酸、除草剤、植物生長調節剤、m.p.12；オキサベトリニル、除草剤解毒剤、m.p.77.7；オキサジアゾン、除草剤、m.p.87；オキソポコナゾール・フメレート、殺菌剤、m.p.123.6～124.5；オキシフルオルフェン、除草剤、m.p.85～90；メチルパラチオン、殺虫剤、m.p.35～36；ペンジメタリン、除草剤、m.p.54～58；ペンタノクロール、除草剤、m.p.85～86；ペントキサゾン、除草剤、m.p.104；ペルメトリン、殺虫剤、m.p.34～35；2-フェニルフェノール、殺菌剤、m.p.57； ホサロン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.42～48；ホスメット、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.72.0～72.7； ピコリナフェン、除草剤、m.p.107.2～107.6；ピンドン、殺鼠剤、m.p.108.5～110.5；ポリナクチン、殺ダニ剤、m.p.111～112；プロクロラズ、殺菌剤、m.p.46.5～49.3；プロジアミン、除草剤、m.p.122.5～124；プロメトン、除草剤、m.p.91～92；プロメトリン、除草剤、m.p.118～120；プロパクロール、除草剤、m.p.77；プロパニル、除草剤、m.p.91.5；プロパキザロホップ、除草剤、m.p.66.3；プロファム、除草剤、植物生長調節剤、m.p.87.0～87.6；プラゾリネート、除草剤、m.p.117.5～118.5；ピラゾホス、殺菌剤、m.p.51～52；ピラゾキシフェン、除草剤、m.p.111～112；ピリブチカルブ、除草剤、殺菌剤、m.p.85.7～86.2；ピリダベン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.111～112；ピリアフェンチオン、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.54.5～56.0；ピリフェノックス、殺菌剤、m.p. 液体；ピリメタニル、殺菌剤、m.p.96.3； ピリミジフェン、殺ダニ剤、殺虫剤、m.p.69.4～70.9；ピリミノバック・メチル、除草剤、m.p.105；キノキシフェン、殺菌剤、m.p.106～107.5；キザロホップ、除草剤、m.p.91.7～92.1；キザロホップ-P、除草剤、m.p.76.1～77.1；レスメトリン、殺虫剤、m.p.56.5；シルチオファム、殺菌剤、m.p.86.1～88.3；シメトリン、除草剤、m.p.82～83； ピノサット、殺虫剤、m.p.84～99.5； スルフェントラゾン、除草剤、m.p.121～123；硫黄、殺菌剤、殺ダニ剤、m.p.114.5；テブコナゾール、殺菌剤、m.p.105；テブフェンピラド、殺ダニ剤、m.p.61～62；テクナゼン、殺菌剤、植物生長調節剤、m.p.99；テメホス、殺虫剤、m.p.30.0～30.5；テプラロキシジム、除草剤、m.p.74；テルブメトン、除草剤、m.p.123～124；テルブトリン、除草剤、m.p.104～105；テトラクロルビンホス、殺虫剤、殺ダニ剤、m.p.94～97；テトラメトリン、殺虫剤、m.p.68～70；テニルクロール、除草剤、m.p.72～74；チアゾピル、除草剤、m.p.77.3～79.1；トルクロホス・メチル、殺菌剤、m.p.78～80；トリルフルアニド、殺菌剤、m.p.93；トラルコキシジム、除草剤、m.p.106；トリアジメホン、殺菌剤、m.p.78～82；トリアレート、除草剤、m.p.29～30；トリアゼメート、殺虫剤、m.p.54；トリエタジン、除草剤、m.p.102～103；トリフロキシストロビン、殺菌剤、m.p.72.9；トリフルラリン、除草剤、m.p.48.5～49；トリメタカルブ、殺虫剤、殺軟体動物剤、m.p.105～114；ピンクロゾリン、殺菌剤、m.p.108；ビタミンB3、殺鼠剤、m.p.84～85； ＸＭＣ、殺虫剤、m.p.99； キシリルカルブ、殺虫

剤、m.p.79～80 が挙げられる。

【００１３】

当業者は、農薬に適した溶媒を選択できるであろう。溶媒は使用される溶融温度で安定であり且つ均質な溶融物が形成されるように熱可塑性結合剤と相溶性であることが望ましい。溶媒は、最終的固体状提示物に所望の農薬配合量を提供するために十分に農薬を溶解することが好ましい。溶媒の選択は、例として農薬λシハロトリンを具体的に挙げて例証するが、リストアップされた溶媒は本発明の方法で使用するのに適した種々様々な農薬と幅広い適合性を有する。

【００１４】

λシハロトリン市販の有効な固体状提示物は、一般に約2.5％～約５％の有効成分を含有する。より高配合量、例えば約10重量％を含有する固体状態に対する商業的要求が存在するが、これはこれまで達成することが困難であった。本発明の方法を使用すると、最終製品中にλシハロトリンが少なくとも10％、多くの場合には20％以上の配合量を得ることができる。本発明の方法において溶融物中に過剰量の溶媒、例えば40％～50重量％の溶媒を使用すると、粘着性の製品をもたらすであろう。従って、これは使用できる溶媒の量について上限を設け、しかも溶媒中の農薬の溶解度に応じて溶融物中及び得られるボタン中の農薬の最大濃度を決定するであろう。このように、固体製品中に例えば10％の配合量のλシハロトリンが必要とされ且つ溶融物又は最終製品中の溶媒含有量が20重量％であるならば、この場合にはλシハロトリン10部を溶媒20部に溶解しなければならず、30部中に10部、すなわち33％の所望の溶解度を与える。溶媒中の農薬の溶解度の限界で操作することは必須ではなく、前記の農薬の濃度が所望される場合には、前記の溶解度限界を使用してもよい。かかる溶融物から得られるボタンが有効成分の結晶化を示さないことは驚くべきことである。ある場合には、例え溶媒中の農薬の溶解度限界を超えてもよいとしても、溶媒の組み合わせた溶解力及び溶融熱可塑性結合剤の結果として均質な溶融物がまだ得られるかもしれない。上記で認められるように、過剰量の農薬を溶融物中に分散固体として存在させることもできる。

【００１５】

異性体の望ましくないエピ化が高いpHで起こるかもしれず、溶媒は約７未満のpHをもつものであることが好ましいというλシハロトリンの使用の別の特徴がある。所望ならば、この溶媒系は、クエン酸などの適当な酸性化剤を加えることによって例えば約６よりも低いpHに酸性化してもよい。本発明者らは、クエン酸が溶融物中に溶けるか又は溶解して均質な溶融物系を形成することを知見した。

【００１６】

溶媒は周囲温度で液状であるべきであり、高分子溶媒が指定される場合には、その分子量は該溶媒が周囲温度で液状であるようなものであるべきである。複数の溶媒の混合物を使用してもよい。本発明の方法で使用するのに適した溶媒としては、リン酸エステル、炭酸プロピレン、フタル酸エステル、脂肪酸のメチルエステル、ポリプロピレングリコール、ポリスチレングリコール脂肪酸エステル、エトキシル化脂肪酸メチルエステル、N-アルキルピロリドン及び流動パラフィンが挙げられる。かかる溶媒は、例えば農薬としてλシハロトリンを使用する場合に特に適している。適当なリン酸エステルとしては、クレジルジフェニルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート及びトリブトキシエチルホスフェートが挙げられる。かかる溶媒中のλシハロトリンの溶解度(重量％)は、一般に10℃で20％～40％程度である。

【００１７】

適当な炭酸プロピレンとしては4-メチル-ジオキソラノン-2-オンが挙げられる。適当なフタル酸エステルの例としては、フタル酸ベンジルブチルが挙げられる。適当な脂肪酸のメチルエステルの例としては、オレイン酸メチル、ラウリン酸メチル及び大豆メチルが挙げられる。適当なポリエチレングリコール脂肪酸エステルとしては、PEG-300 モノペラルゴネート、PEG 200 モノオレエート、PEG-300 モノオレエート、及びPEG-400 モノオレエートが挙げられる。N-アルキルピロリドンの例としては、N-メチルピロリドン、N-オクチ

ルピロリドン及びN-ドデシルピロリドンが挙げられる。

【００１８】

溶媒は水混和性、水不混和性又は水分散性であってもよい。本発明者らはN-アルキルピロリドンなどの水混和性溶媒を使用して非常に満足のゆく結果を得ているが、水不混和性溶媒、特に水に容易に分散し得る溶媒は、前記ボタンを噴霧の準備に水に容易に分散させる場合に農薬含有エマルジョンを生成し得ると思われる。この点で、特に適した溶媒は、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルであり、これは水に容易に分散し且つ自己乳化系を形成する。本発明者らは、溶媒としてポリエチレングリコール脂肪酸エステルを使用して形成したボタンが、該ボタンを水に溶解した場合に極めて微細なエマルジョン液滴(１ミクロンよりも小さい平均直径)を形成し、狭いサイズ分布を有することを認めた。その結果、前記ボタンは水に容易に分散し、形成されたエマルジョンは優れた安定性を有し、同時に農薬は溶媒中に溶液として効率的に及び均一に分散する。適当なポリエチレングリコール脂肪酸エステルは、脂肪酸アルキル鎖長６～25、例えば８～20と、ポリエチレングリコール分子量100～500、例えば200～400とを有する。

【００１９】

国際出願公開第WO99/21419号明細書には、適当な熱可塑性結合剤が、分解することなく熱可塑的に処理でき且つ活性化合物及びその他の添加剤が一緒に常温流れになり易い固体形態を与えない高分子量結合剤又は低分子量結合剤であることが記載されている。かかる熱可塑性結合剤は、70℃よりも高い融点又はガラス転移温度、好ましくは80℃～約200℃の融点又はガラス転移温度をもつことが記載されている。かかる結合剤はまた、本発明の方法でも有効であり、従って適当な結合剤の例は、ポリビニルピロリドン(PVP)；N-ビニルピロリドン(NVP)とビニルエステル、特に酢酸ビニルとの共重合体；酢酸ビニルとクロトン酸との共重合体；部分加水分解ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシアルキルアクリレート)(例えば、$C_{1\sim}$ 又は$C_{2\sim}$ アルキル)；ポリ(ヒドロキシアルキルメタクリレート))(例えば、$C_{1\sim}$ 又は$C_{2\sim}$ アルキル)；ポリアクリレート及びポリメタクリレート；メタクリル酸メチルとアクリル酸との 共重合体；セルロースエーテル、特にメチルセルロース及びエチルセルロース；ヒドロキシアルキルセルロース、特にヒドロキシプロピルセルロース；フタル酸セルロース、特に酢酸フタル酸セルロース及びフタル酸ヒドロキシプロピル-メチルセルロース；並びにマンナン、特にガラクトマンナンである。熱可塑性結合剤の混合物も使用し得る。

【００２０】

国際出願公開第WO99/21419号明細書には、その適当な熱可塑性結合剤のリストの中にポリエチレングリコールが含まれていないし、またその第２頁第31～42行の記載には国際出願公開第WO93/25074号明細書が挙げられ、ジウロンなどの化合物の結合剤としてポリエチレングリコールを使用してRotoformerによる製剤化を説明するために記載されている。国際出願公開第WO99/21419号明細書には、かかる溶融物は満足のゆくものではなく、しかも固化の際に「固溶体」を生じなかったことが記載されている。また、ポリエチレングリコールは、その分子量に応じて、上記の国際出願公開第WO99/21419号明細書で指定されている70℃よりも低い融点又はガラス転移温度を有し得る。本発明者らは、国際出願公開第WO99/21419号明細書の記載からみて、ポリエチレングリコール及び実際に70℃よりも低い融点又はガラス転移温度をもつポリエチレングリコールでさえも、本発明の方法で使用するための優れた熱可塑性結合剤であり且つ国際出願公開第WO99/21419号明細書で示唆されている不都合又は低い融点又はガラス転移温度から生じることが予測される不都合を全く示さないことを意外にも見出した。実際に、λシハロトリンなどの低融点農薬と一緒に使用した場合に、約50℃～約80℃の融点又はガラス転移温度をもつポリエチレングリコールの使用は、比較的低温の溶融物の形成を可能にし、その結果として商業生産においてコストの節約を生じる。かかる比較的低い溶融温度はまた、農薬がそれよりも高い温度で分解する傾向をもつ場合には極めて望ましい。このようにλシハロトリンは100℃を越える温度で分解する傾向をもつので、約50℃～約90℃の範囲の溶融温度が極めて適している。低い溶融温度にもかかわらず、本発明者らは、このようにして形成されたボタンが付着してい

る支持体(substrate)から容易に剥離され、50℃で加熱すると依然として非粘着性であることを知見した。しかし、熱可塑性結合剤は、周囲温度で固体でなければならず、従って35℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもたなければならないことが理解されるであろう。熱可塑性結合剤は、40℃よりも高い融点又はガラス転移温度、好ましくは50℃よりも高い融点又はガラス転移温度をもつことが望ましい。

【００２１】

従って、全体として、本発明で使用される熱可塑性結合剤は、40℃～200℃、好ましくは50℃～200℃の融点又はガラス転移温度を有していてもよいが、該熱可塑性結合剤が50℃～80℃の融点又はガラス転移温度をもつ場合には、本発明の特有の利点が極めて明白である。

【００２２】

従って、特に適した熱可塑性結合剤としては、約3400～約10,000の範囲の平均分子量をもつポリエチレングリコール(55℃～65℃の融点又はガラス転移温度に対応する)が挙げられ、約8,000の分子量をもつポリエチレングリコール(62℃の融点又はガラス転移温度)が特に好ましい。ポリエチレングリコールは、農薬用の溶媒として使用されるポリエチレングリコール脂肪酸エステルと特に相溶性である。

【００２３】

本発明の方法で使用し得る別の熱可塑性結合剤としては、ポリエトキシル化脂肪酸及びアルコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシド・ブロック共重合体、ポリエトキシル化アルキルフェノール並びに長鎖脂肪酸、例えばステアリン酸(融点又はガラス転移温度67℃)が挙げられる。

【００２４】

本発明の方法では、前記溶融物は、該溶融物を第一の工程で液滴に分割し、次いでこれらの液滴を第二の工程で冷却することにより固化させることによってブリケットすなわち「ボタン」を形成する。前記のブリケット化は、粘稠溶融物を１つ又はそれ以上の開口を通過させることによって適切に行われるが、該溶融物を液滴に分割する方法のいずれを使用してもよい。このブリケット化法を達成するのに適した方法は当業者には公知であり、その例は本明細書に挙げた国際出願公開第WO99/21419号明細書及び参考文献に記載されている。このブリケット化に適した装置は、商業的に入手できる。本発明のブリケット化プロセスを行うのに都合のよい商業的に入手できる装置は、Sandvik Process Systems GMbHから供給されるRotoformerである。 該溶融物を第一の工程で液滴に分割するための別の方法は、当業者には思い浮かぶであろうし、例えば回転ディスク法が挙げられる。

【００２５】

本発明の方法で使用される典型的な小規模法では、農薬 例えばλシハロトリン(11.2重量％)を適当ならば予め溶融し、溶媒としてEMEREST 2634（20.0重量％ － PEG-300モノペラルゴネート）及び界面活性剤としてTERGITOL XD (1.0重量％)を含有する配合物に加える。得られた配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持する。最後に、熱可塑性結合剤としてポリエチレングリコール(65.7重量％、分子量8000)、必要ならば酸性化剤としてクエン酸(2.0重量％)、及び所望ならば染料(0.1重量％、ワキソリンブルー)を加えて、溶融配合物を形成する。約20リットルの溶融物を、75℃に維持された保持容器に加える。得られた溶融物を、Sandvik Process Systems製のRotoformer上で、下記の条件：すなわち、ベルト速度：19m／分、スクリーンピッチ：５mm、細孔サイズ：1.2 mm、入口温度：59℃の条件下で処理してボタンを形成する。これにより、次の特性：すなわち、直径：3.6mm、重量：９mgをもつボタンが生成する。使用される溶融温度は、農薬及び熱可塑性結合剤の性質に左右されるであろう。熱可塑性結合剤の融点又はガラス転移温度は、農薬、溶媒及び存在する場合にはその他の添加剤の存在によって低下させ得ることが認められるであろう。しかし、所定の系について溶融温度の選択は、常用の最適化の事項である。溶融温度は、ポリエチレングリコールを熱可塑性結合剤として使用する場合には、典型的には55℃～120℃、さらに具体的は約65℃～80℃の範囲であろう。上記において明らかなように、高融点農薬であってもこれらの温度で溶融物の均質溶液の形態で又は不均質分散

物として処理し得る。

【００２６】

本発明の製剤には、慣用の添加剤を該添加剤が溶融物の他の成分と相溶性であるということを条件として含有させてもよい。特に、固形ボタンの水への溶解又は分散を促進させ且つこのようにして形成される水性エマルジョン又は分散物を安定化させる界面活性剤又は分散剤を含有させることが望ましいものであり得る。また、補助剤を加えてもよい。該補助剤の主な目的は、農薬の生物効果を高めることにある。多数の適当な湿潤剤、分散剤及び 補助剤が当該技術において知られている。好ましい界面活性剤としては、TERGITOL XD（エチレンオキシド／プロピレンオキシド・ブロック共重合体)、LUBROL 17A17（脂肪アルコールエトキシレート）、MORWET D425（スルホン化アルキルナフタレンホルムアルデヒド縮合物、ナトリウム塩）、EMPICOL LZ（ラウリル硫酸ナトリウム）が挙げられる。

【００２７】

その他の典型的な添加剤としては、水溶性又は分散性の充填剤、着色剤及び安定剤、例えば酸化防止剤及び光安定剤が挙げられる。溶融温度でそれ自体が溶融するか又は溶融物に溶解し、それによって均質な溶融物系を形成する添加剤を使用することに利点があり得る。しかし、これは、本発明の必須要件ではなく、溶融物中に微細固体として分散し、従って得られる固体生成物中に分散する分散性充填剤などの添加剤を使用してもよい。かかる充填剤は、通常、得られた固体生成物をいったん水に加えると、水に溶解するよりもむしろ分散するであろう。

【００２８】

ある用途については、低融点農薬の制御された結晶化が実際には望ましいものであり得る。すなわち、例えばλシハロトリンなどの殺虫剤が壁及び家具などの表面に対する保護用途に使用されるべきである場合には、λシハロトリンの小さな結晶を充填剤と組み合わせて存在させると、製品が固体表面に付着することを促進し、多孔質表面内への吸収を制限する。このようにして、何ヶ月もの期間にわたって長期表面活性を維持し得る。本発明者らは、充填剤の使用は限定されるが有効な結晶化を促進し得るが、本発明の方法全部はボタンの水への分散性を制限するであろう過剰結晶化を防止すると考える。

所望ならば、前記ボタンの水における分散性は、ガス発生剤や酸媒体を含有させることによって高め得る。典型的なガス発生剤としては、クエン酸などの酸媒体存在下のアルカリ金属炭酸水素塩が挙げられる。かかる系は溶融物中で安定であるが、水の存在下で炭酸ガスを発生し、それによってボタンの分散性を促進する。

【００２９】

大部分の用途については、前記ボタンは噴霧液タンク中で水に溶解され、慣用の噴霧装置を使用して施用されるであろう。しかし、本発明はそのように噴霧に限定されず、土壌に、例えば水田に直接に施用又は散布される徐放性ボタンを包含する。一般的に、かかる用途に使用される熱可塑性結合剤は、典型的にはより高い分子量に関連してさらに低い水溶性を持つであろう。かかる用途において、農薬はカプセル化熱可塑性結合剤から環境中の水の作用下で徐々に拡散する。

【００３０】

緩慢分散性ボタンの用途としては、例えば土壌施用殺虫剤及び害虫用誘引物質を該害虫に対して有効な農薬と組み合わせて含有するボタンの散布が挙げられる。

【００３１】

本発明は、種子と該種子用の農薬保護剤例えばチアメトキサムとを含有するボタンを形成するのに使用し得る。かかる方法には、溶融温度は、種子の生存可能性が危うくされないよう十分に低いものであるべきである。例えば、かかる用途には熱可塑性結合剤としてポリエチレングリコールを使用することができる。 本発明者らは、溶媒を存在させるとかかる系において別の利点が提供され且つ期待されることを見出した。すなわち、溶媒を存在させると、十分に形成された且つ規則正しい形状のボタンが生成するが、これに対して溶媒の不存在下では、ボタンが沈着した支持体から捻じ曲がる(curl up)傾向がある。また、溶媒もボタンが沈着する支持体プレートから剥離することを促進し得る。また、本

発明者らは、溶媒の存在下で、種子がボタンの端部に組み込まれ、それによって発芽用の水分への接近を可能にする傾向があることを見出した。本発明者らは、ステアリン酸などの長鎖脂肪酸が、種子と一緒に使用するのに特に適した熱可塑性結合剤であり且つ発芽の有意な遅延を示さないことを見出した。流動パラフィンは、ステアリン酸と一緒に使用するのに適した溶媒の具体例である。所望ならば、種子は、種子と、ボタンを形成する熱可塑性結合剤との間の密着性を高めるために、充填剤で被覆してもよい。

【実施例】

【００３２】

本発明を以下の実施例により例証する。実施例において、部及び％は全て明記しない限りは重量基準である。

【００３３】

実施例１

予め溶融したλシハロトリン(5.6g)、N-オクチルピロリドン(10.0g － 溶媒)、TERGITOL XD (0.5g、エチレンオキシド、プロピレンオキシドブロック共重合体 － 非イオン性界面活性剤)、LUBROL 17A17（2.5g、脂肪アルコールエトキシレート － 補助剤）及びクエン酸(1.0g － 酸性化剤)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(30.4g、分子量8000 － 熱可塑性結合剤)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。

【００３４】

得られたボタンの水中分散時間を、標準試験により下記のようにして測定した：－

標準分散時間試験

固体の分散時間は、0.5～0.75インチのヘッドスペースを残して20℃±１℃の水道水を満たした試験管（約８インチ×１インチの外形寸法をもち、水密栓を有する）に、ボタン３個を滴下することによって測定した。この試験管を、前記ボタンが試験管の底に留まらせないが、重力の影響下で媒体を通って沈降するように、ゆっくり転倒した。ボタンが完全に分散するのに要した時間を記録した。

【００３５】

前記の標準試験方法によって測定されるように、ボタン試料（直径５～６㎜、円筒高さ１～２㎜）の分散時間は約６分であった。

Malvern社製のMastersizer Ｓを使用して測定すると、得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズ(Ｄ４、３)は2.7ミクロンであり、液滴の91％が５ミクロン未満であった。

前記のボタン10gをPET容器に入れ、45℃に維持したオーブン中で17時間貯蔵し、次いで室温に冷却した場合には、ケーキング又は粘着は認められなかった。ボタンは水に分散し、得られたエマルジョンは、標準昆虫種に対して試験すると優れた生物効果を示した。

これらのボタンの水中分散時間 及び得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズは、室温で５ヶ月間貯蔵後も変化がなかった。光学顕微鏡下での経時ボタンの検査は、有効成分の結晶化の徴候を示さなかった。貯蔵をさらに５ヶ月間継続した後でも、結晶化の徴候はなかった。

【００３６】

比較１

溶媒(N-オクチルピロリドン)を除き且つPEG 8000の量をさらに多い量(当量)に代えた以外は、実施例１に記載の製剤化方法を反復した。

得られたボタンは、実施例１に記載の初期特性に極めて類似している初期特性を有していた。しかし、このボタンは、室温で貯蔵のわずか10日後には、水分散性の顕著な低下を伴なって有効成分の結晶化の徴候を示した。

【００３７】

実施例２

予め溶融したλシハロトリン(5.6g)、溶媒としてEMEREST 2634（10.0g、PEG-300モノペラルゴンエート）、TERGITOL XD（0.5g、非イオン性界面活性剤）及びクエン酸(1.0g)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(32.9g、分子量8000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を室温に冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。

５～６㎜のボタン試料について標準試験によって測定した水中分散時間は、5.5分であった。

Malvern社製のMastersizer Ｓを使用して測定すると、得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズ(Ｄ４、３)は0.86ミクロンであり、液滴の100％が５ミクロン未満であった。

前記のボタン10gをPET容器に入れ、45℃に維持したオーブン中で17時間貯蔵し、次いで室温に冷却した場合には、ケーキング又は粘着は認められなかった。

【００３８】

ボタンは水に分散し、得られたエマルジョンは、標準昆虫種に対して試験すると優れた生物効果を示した。

これらのボタンの水中分散時間 及び得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズは、室温で５ヶ月間貯蔵後も変化がなかった。光学顕微鏡下での経時ボタンの検査は、有効成分の結晶化の徴候を示さなかった。赤外線顕微鏡を使用した前記ボタンの検査は、有効成分は前記ボタン内に完全に含有されていること及び前記ボタンの外面には有効成分が存在していないことを明らかにした。

【００３９】

実施例３

λシハロトリン(1.1g)、N-メチルピロリドン(2.0g) 及びクエン酸 (0.2g)を含有する配合物に、予め溶融した重合体 SYNPERONIC PE F127 (6.7g、エトキシル化ポリプロピレンオキシドエチレンオキシド／プロピレンオキシド・ブロック共重合体、分子量12000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、該金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。得られたボタンは水に容易に分散した。10ヶ月貯蔵後に結晶化は認められなかった。

【００４０】

実施例４

予め溶融したポリエチレングリコール(2.0g、分子量6000)とSYNPERONIC PE F127(4.0g)とを一緒にして混成熱可塑性結合剤系を形成し、これをアゾキシストロビン(2.5g)、N-メチルピロリドン(0.5g)及びTERGITOL XD (1.0g) を含有する配合物に加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。

得られたボタンは水に比較的ゆっくりと分散した。

【００４１】

実施例５

本実施例は、２種類の農薬の混合物の使用を例証する。予め溶融したλシハロトリン(0.6g)、EMEREST 2634(1.0g)、TERGITOL XD (0.1g)及びクエン酸(0.2g)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(6.3g、分子量8000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。ピリミカルブ(1.8g)を混合し、透明な溶融物を得た。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレー

ト上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。得られたボタンは残留物を生じることなく水に分散した。

【００４２】

実施例６

予め溶融したテフルリン(0.55g)、EMEREST 2634（1.0g、PEG-300モノペラルゴネート）及びTERGITOL XD（0.05g、エチレンオキシド、プロピレンポリオキシド・ブロック共重合体)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(3.4g、分子量8000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に貯蔵した。

得られたボタンは水分散性であった。Malvern社製のMastersizer Ｓを使用して測定すると、得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズ(Ｄ４、３)は 2.75ミクロンであり、液滴の87％が５ミクロン未満であった。優れた液滴サイズ分布は、テフルリンの結晶化が生じなかったことを示す。

【００４３】

実施例７

本実施例は、λシハロトリンが過飽和溶液を形成するように溶媒の量を減らした使用を例証する(実施例２と比較)。予め溶融したλシハロトリン(5.6g)、EMEREST 2634（7.5g、PEG-300モノペラルゴネート)、TERGITOL XD（0.5g)及びクエン酸(1.0g)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(35.4g、分子量8000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記金属プレートから剥離させ、次いでPET容器に室温で11ヶ月間貯蔵した。貯蔵後には、前記ボタンは水に容易に分散した。Malvern社製Mastersizer Ｓを使用して測定すると、得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズ(Ｄ４、３)は 0.8ミクロンであり、液滴の98％が５ミクロン未満であった。溶媒の量を減らして使用したにもかかわらず、優れた液滴サイズ分布により、結晶化が生じなかったことが示される。

【００４４】

実施例８

本実施例は、農薬の高装填量の使用（最終ボタン中の農薬λシハロトリンの量は、実施例２及び７の10重量％と比べて20重量％である）を例証する。予め溶融したλシハロトリン(20g)、EMEREST 2634（20.0g、PEG-300 モノペラルゴネート)、TERGITOL XD（1.0g)及びクエン酸(2.0g)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(57.0g、分子量8000)を加えた。最終配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温に冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器中に室温で10ヶ月間貯蔵した。

貯蔵後には、前記ボタンは水に容易に分散し、Malvern社製のMastersizer Ｓを使用して測定すると、得られた水中油型エマルジョンの平均液滴サイズ(Ｄ４、３)は1.2ミクロンであり、液滴の100％が５ミクロン未満であった。

【００４５】

実施例９

本実施例は、組成物における充填剤の使用を例証する。予め溶融したλシハロトリン(11.2g)、N-メチルピロリドン(5.0g)、TERGITOL XD（1.0g)及びクエン酸(2.0g)を含有する配合物に、予め溶融したポリエチレングリコール(65.8g、分子量8000)を加えた。得られた配合物を十分に混合し、65℃～70℃の温度で保持した。次いで、得られた溶融物にシリカ粉末(7.5g、Degussa FK320) と 陶土(7.5g)を加えて攪拌し、十分に混合して均質な

分散物を得た。滴下ピペットを使用して、得られた溶融物の液滴をステンレススチール製プレート上に付着させた。この液滴（典型的には直径５～６㎜）を、室温で冷却してボタンを形成させ、上記の金属プレートから剥離させ、次いでPET容器中に貯蔵した。

得られたボタンは、水に容易に分散して素焼きセラミックタイルとチャバネゴキブリの両方に噴霧するのに使用される分散物を生成した。

【００４６】

実施例10

オレイン酸メチル(20.0g)を、予め溶融したポリエチレングリコール(68.0g、分子量8000)に加えた。得られた溶融物にチアメトキサム(12.0g)を加え、混合し、溶融物の温度を透明液が形成されるまで65℃～70℃に維持した。この溶融物の液滴を、滴下ピペットを使用して、ステンレスチール板上に一列に置いた種々の種子(キャベツ、レタス及びトマト)上に付着させた。室温に冷却すると、得られたボタンは、種子が半球の片側に埋め込まれるように非対称的に農薬を含有していた。被覆された種子を上記金属板から剥離させ、PET容器中で貯蔵した。

【００４７】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
A01N 51/00	***(2006.01)***	A01N 51/00	
A01N 53/06	***(2006.01)***	A01N 53/00	506Z
A01N 53/08	***(2006.01)***	A01N 53/00	508C
A01P 15/00	***(2006.01)***	A01P 15/00	

(72)発明者 ランダム，ロウエナ，ロサンティ
イギリス国 ケント エムイー１８ ６エッチエヌ，ニヤー メイドストーン，エルデイング，ハンプステッド レーン，エルデイング マニュファクチヤーリング アンド テクノロジイ センター，シンジエンタ リミテッド内
(72)発明者 ヴアン デル ドリフト，エリック
オランダ国 エヌエル－１６０１ ビーケー エンクイツエン，ウエステインデ ６２，シンジエンタ シーズ ベスローテム ベンノットシヤップ内

審査官 田名部 拓也

(56)参考文献 特表２００１－５２０９７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７９６０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A01N 25/10