

(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2013-510892

(P2013-510892A)

(43) 公表日 平成25年3月28日(2013.3.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>AO 1 N 25/00 (2006.01)</b>	AO 1 N 25/00 1 O 1	4 H O 1 1
<b>AO 1 N 25/30 (2006.01)</b>	AO 1 N 25/30	
<b>AO 1 N 25/04 (2006.01)</b>	AO 1 N 25/04 1 O 1	
<b>AO 1 N 43/653 (2006.01)</b>	AO 1 N 43/653 C	
<b>AO 1 P 3/00 (2006.01)</b>	AO 1 N 43/653 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-539216 (P2012-539216)	(71) 出願人	505066718
(86) (22) 出願日	平成22年11月8日 (2010.11.8)		コグニス・アイピー・マネージメント・ゲ
(85) 翻訳文提出日	平成24年7月12日 (2012.7.12)		ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/006792		・ハフツング
(87) 国際公開番号	W02011/060890		C o g n i s I P M a n a g e m e n t
(87) 国際公開日	平成23年5月26日 (2011.5.26)		t G m b H
(31) 優先権主張番号	EP09014325.6		ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル
(32) 優先日	平成21年11月17日 (2009.11.17)		ドルフ, ヘンケルストラーセ, 67
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100100158
			弁理士 鯨島 睦
		(74) 代理人	100138900
			弁理士 新田 昌宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーバメートを含んで成る殺生物剤

## (57) 【要約】

殺生物剤組成物であって、

- (a) カーバメート、
- (b) 殺生物剤、および随意に
- (c) 油成分 / 共溶媒、および / または
- (d) 乳化剤

を含んで成る殺生物剤組成物が提案されている。

該組成物は殺生物剤に対する高い溶解性および改良された乳化特性を示す。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

殺生物剤組成物であって、

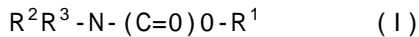
- (a) カーバメート、
- (b) 殺生物剤、および随意に
- (c) 油成分 / 共溶媒および / または
- (d) 乳化剤、

を含んで成る殺生物剤組成物。

## 【請求項 2】

該組成物が成分(a)として、一般式 (I) で表わされるカーバメート：

10



[ 式中、 $R^1$  は  $HO(CH_2)_n$  または  $CH_3(CH_2)_mOH$  を表し、 $m$  および  $n$  は共に 3 ~ 22 の整数をそれぞれ表し、 $R^2$  および  $R^3$  は独立に水素または 1 ~ 12 の炭素原子を有するアルキル基を表し、随意に環を形成してよい。]

を、含有して成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

該組成物が成分(a)として、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートから誘導されたカーバメートを含んで成ることを特徴とする、請求項1および / または2に記載の組成物。

20

## 【請求項 4】

該組成物が、除草剤、殺真菌剤、殺虫剤および植物成長調節剤から成る群から選択された殺生物剤（成分b）を含んで成ることを特徴とする、請求項1~4のいずれか 1 つに記載の組成物。

## 【請求項 5】

該組成物が、アゾール、オキシフルオフエン、プロパニル、クロルピリフォス、ピフェントリン、ノバルロン、フェンメディファム、デルタメスリン、アセトクロル、ラムダシハロトリン、グリフォセート及びそれらの塩、グルフォシネート及びそれらの塩、並びにそれらの混合物から成る群から選択された殺生物剤を含んで成ることを特徴とする、請求項1~5のいずれか 1 つに記載の組成物。

## 【請求項 6】

30

該油成分 / 共溶媒（成分c）が、6 ~ 18 の炭素原子を有する脂肪酸に基づくゲルベアルコール、直鎖状  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪酸の直鎖状または分岐状  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪族アルコールとのエステルまたは分岐状  $C_6 \sim C_{13}$  カルボン酸の直鎖状または分岐状  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪族アルコールとのエステル、 $C_6 \sim C_{22}$  脂肪酸のメチルエステル、直鎖状  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪酸の分岐アルコールとのエステル、 $C_{18} \sim C_{38}$  アルキルヒドロキシカルボン酸の直鎖状または分岐  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪族アルコールとのエステル、直鎖状および / または分岐状脂肪酸の多価アルコールおよび / またはゲルベアルコールとのエステル、 $C_6 \sim C_{10}$  脂肪酸に基づくトリグリセリド、 $C_6 \sim C_{18}$  脂肪酸に基づく液体モノ / ジ / トリグリセリド混合物、 $C_6 \sim C_{22}$  脂肪族アルコールおよび / またはゲルベアルコールの芳香族カルボン酸とのエステル、 $C_2 \sim C_{12}$  ジカルボン酸の 1 ~ 22 の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルコールまたは 2 ~ 10 の炭素原子を有しおよび 2 ~ 6 のヒドロキシル基を有するポリオールとのエステル、植物油、分岐状 1 級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖状および分岐状  $C_6 \sim C_{22}$  脂肪族アルコールカーボネート、6 ~ 18 の、好ましくは 8 ~ 10 の炭素原子を有する脂肪族アルコールに基づくゲルベカーボネート、モノプロピレングリコールの  $C_2 \sim C_{18}$  酸および安息香酸とのエステル、安息香酸の直鎖状および / または分岐状  $C_6 \sim C_{22}$  アルコールとのエステル、直鎖状または分岐状の、対称または非対称の、アルキル基当たり 6 ~ 22 の炭素原子を有するジアルキルエーテル、エポキシ化脂肪酸のポリオールとのエステルの開環生成物、シリコン油および / または脂肪族またはナフテン系炭化水素、鉱油およびそれらの混合物から成る群から選択されたことを特徴とする、請求項1~6のいずれか 1 つに記載の組成物。

40

## 【請求項 7】

50

該油成分がエステル構造を示すことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1つに記載の組成物。

【請求項8】

該油成分が、アジピン酸エステル、植物油のメチルエステルおよびアルキルエステルから成る群から選択されたことを特徴とする、請求項1～7のいずれか1つに記載の組成物。

【請求項9】

該乳化剤（成分d）が、ノニオン性および／またはアニオン性界面活性剤を表すことを特徴とする、請求項1～8のいずれか1つに記載の組成物。

【請求項10】

該組成物が、

(a) 0.1～99重量%のカーバメート、

(b) 1～99.1重量%の殺生物剤、

(c) 0～50重量%の油成分／共溶媒、および

(d) 0～15重量%の乳化剤

を、数値が随意に水と合わさって合計100重量%となる条件で含んで成ることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1つに記載の組成物。

【請求項11】

殺生物剤に対するグリーン溶媒または分散剤としてのカーバメートの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は農業化学品の領域に関し、および或るカーバメートを含んで成る殺生物剤組成物およびその殺生物剤に対する溶媒または分散剤としての使用に言及する。

【背景技術】

【0002】

< 本発明の背景 >

殺生物剤、および特に殺真菌剤、殺虫剤および除草剤の様な駆除剤は、農作物産生を保護し増加するために、農業に対する重要な補助剤である。多様な及びしばしば非常に特異的な必要に応じて、非常に異なる化学構造および挙動を示す多数の活性剤が存在する。それにも拘わらず、最先端の技術水準から、これらの活性剤の濃縮体、特に非常に低温または高温で長期間貯蔵されたときに十分な安定性を発現している濃縮体を調製することが依然として困難であることが良く知られている。実際の問題として、該溶液は分離するか結晶を形成するかのいずれかの強い傾向を示し、そのために、均一な製品を得るためには組成物中の活性剤を各使用に先だって再分散する必要がある。植物処置剤の水性剤形の散布に通常使用されるスプレー装置に於いて、幾つかのフィルターおよびノズルが存在するという事実のために、固体の活性化合物に基づく水性スプレー液体を散布中に、活性化合物の結晶化の結果としてこれらのフィルターおよびノズルの目詰まりに係する追加的問題が発生する。

【0003】

欧州特許出願EP 0453899 B1（バイエル）は、飽和 $C_6$ - $C_{20}$ 脂肪酸から誘導されたカーバメートの、殺真菌剤として適用することができるアゾール誘導体に対する結晶化禁止剤としての使用を開示している。ドイツ特許出願DE 4112873 A1は、殺真菌剤（トリフロリン）、乳酸ジメチルアミドおよび乳化剤を含んで成る組成物を開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

市場に見られる製品は通常、殺生物剤の制限された量および／または有害ラベルおよび好ましからざる環境毒性プロファイルを提示している。本発明に潜在する問題は、市場で入手可能な活性剤と同等またはより高い含量の新規な殺生物剤組成物を展開するための適切で新規な溶媒を特定することであった。新規な溶媒は安全で環境に優しい必要があり

10

20

30

40

50

、且つ、殺生物剤の化学構造に拘わらず、濃縮された殺生物剤組成物（平均で15 %を超える活性剤）を許容すべきである、即ち、換言すれば、新規な溶媒は広範な除草剤、殺虫剤および殺真菌剤に対して卓越した溶媒であることが必要である。最後に、本発明の他の目的は、特に不透明性および層形成に関して、優れた乳化安定性を与える特別の共溶媒および乳化剤の系で乳化可能な濃縮された製剤を設計することであった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

< 本発明の詳細な説明 >

本発明は殺生物剤組成物に関し、該組成物は、

- (a) カーバメート、
  - (b) 殺生物剤、および随意に
  - (c) 油成分および / または共溶媒
  - (d) 乳化剤
- を含んで成る。

10

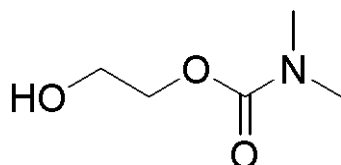
【発明を実施するための形態】

【0006】

驚くべきことに、カーバメート、特にカーボネートおよびアミン間の反応から得られたカーバメートが駆除剤にとって有効な溶媒 / 共溶媒であることが観察された。例えば、式(1) :

【化1】

20



(I)

で示されるエチレンカーボネートおよびジメチルアミンを反応させて得られるカーバメートは、広い範囲の殺生物剤を先端の技術水準から知られる溶媒より20% 良く溶解し又は分散させることができる。油成分、特にエステル構造を有する油成分、を共溶媒として組成物へ添加することは、乳化可能な濃縮物製剤へと導き、特に不透明性および層形成に関して、増加したエマルジョン挙動および安定性を示す。

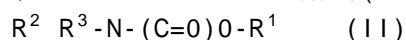
30

【0007】

< カーバメート >

本発明（成分a）によるカーバメート（成分a）は好ましくはカーボネートとアミンとの反応から誘導される。カーバメートの製造は技術水準からよく知られている。例えば、アミン(1.05 モル) を4つ口フラスコ中に充填し、反応の間中、窒素フローでバージする。45 の温度に到達後に、例えば、環状または脂環式カーボネート(1モル) を、フラスコの内容物を約120rpmで撹拌しながら滴々と滴下する。添加速度は反応温度が60 を超えない様に調整されなければならない。カーボネートの完全な添加の後、フラスコの内容物を60 まで加熱する。反応は、滴定で決定されるアミン価の方法で経過をフォローする。一定のアミン価が達成された後、過剰のアミンを真空蒸留で除去する。蒸留後、アミン価は約ゼロである。典型的には、カーバメートは一般式(II) :

40



[ 式中、 $R^1$  は $\text{HO}(\text{CH}_2)_n$  または $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ を表し、 $m$ および $n$ は独立に共に3~22の整数を表し、 $R^2$  および $R^3$  は独立に水素または1~12の炭素原子を持つアルキル基を表し、随意に環を形成してよい。] に従う。広範な数の異なる殺生物剤を長期間に亘り、且つ、低温および高温の両方において溶解または分散させる点に於いてベストな性能を発揮する最も好ましい種類は、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから誘導された、特にジメチルアミンまたはモルフォリンと反応させたときの、カーバメートである。

【0008】

50

## &lt; 殺生物剤 &gt;

本発明の文脈に於いて、殺生物剤（成分b）は植物保護剤であり、より具体的には、医薬、農業、森林学および蚊制御の様な分野で使用される、異なる形態の生物を殺すことのできる化学物質である。殺生物剤グループの下で数えられるものは、所謂、植物成長調節剤もある。通常、殺生物剤は2つのサブグループに分けられる：

## 【0009】

・駆除剤（pesticide）：これには、殺真菌剤（fungicides）、除草剤、殺虫剤、殺藻剤、軟体動物駆除剤、殺ダニ剤および殺鼠剤が含まれ（ここで、The Pesticide Manual、14版、BCPC 2006 が参考文献として含まれ、この文献は、活性成分の個々の作用様式についての情報を提供する。）および

・抗微生物剤：これには殺菌剤（germicides）、抗生物質、抗菌剤（antibacterials）、抗ウイルス剤、抗真菌剤（antifungals）、抗原虫剤および抗寄生虫剤が含まれる。

## 【0010】

殺生物剤はまた、該物質を生物学的侵襲および成長から保護するために他の物質（典型的には、液体）にも添加することができる。例えば、ある種の4級アンモニウム化合物（quats）をプールの水または工業用水系に、藻類の侵襲および成長から水を保護する殺藻剤として作用させるために添加することができる。

## 【0011】

## &lt; 駆除剤（pesticides） &gt;

米国環境保護庁（EPA）は駆除剤を「いずれかの害虫を予防し、破壊し、排除し、緩和することを意図した如何なる物質または物質の混合物」と定義している。駆除剤は、食物に関してヒトと競合し、財産を破壊し、病気を広げまたは迷惑である昆虫、植物病原菌、雑草、軟体動物、トリ、哺乳類、魚、線虫（nematodes、roundworms）および微生物を含む害虫（pest）に対して使用される化学物質または生物学的剤（例えば、ウイルスまたは細菌）であってよい。以下の例には、本発明による農業化学的組成物として適切な駆除剤が与えられている：

## 【0012】

[ 殺真菌剤（Fungicides） ] 殺真菌剤は害虫制御 - この場合には、菌の化学的制御、の3つの主要方法の一つである。殺真菌剤は、庭園および農作物中の菌の広がりを阻止するために使用される化学化合物である。殺真菌剤はまた、真菌感染と戦うためにも使用される。殺真菌剤は接触性または全身性のいずれかであり得る。接触性殺真菌剤は真菌の表面に散布されたときに真菌を殺す。全身性殺真菌剤は真菌が死ぬ前に真菌によって吸収されなければならない。本発明による適切な殺真菌剤の例は、以下の化学クラスおよび対応する例を包含する：

## 【0013】

・アミノピリミジン、例えば、ブピリメート、  
 ・アニリノピリミジン、例えば、シプロジニル、メバニピリム、ピリメタニル、  
 ・ヘテロ芳香族、例えば、ヒメキサゾール、  
 ・ヘテロ芳香族炭化水素、例えば、エトリジアゾール、  
 ・クロロフェニルニトロアニリン、例えば、クロロネブ、ジクロラン、クイントゼン、  
 テクナゼン、トルクロフォスメチル、  
 ・ベンズアミド殺真菌剤、例えば、ゾクサミド、  
 ・ベンゼンスルホンアミド、例えば、フルスルファミド、  
 ・ベンズイミダゾール、例えば、アシベンゾラル、ベノミル、ベンゾチアゾール、  
 カルベンダジム、フベリダゾール、メトラフェノン、プロベナゾール、チアベンダゾール、  
 トリアゾキサイド、およびベンズイミダゾール前駆体殺真菌剤、  
 ・カーバメート、例えば、プロパモカーブ、ジエトフェンカーブ、  
 ・カーボキサミド、例えば、ボスカリド、ジクロサイメート、エタボキサム、フルトラニル、  
 ペンチオピラド、チフルザミド、  
 ・クロロニトリル、例えば、クロロサロニル、

10

20

30

40

50

- ・ ケイ皮酸アミド、例えば、ジメソモルフ、フルモルフ、
- ・ シアノアセトアミドオキシム、例えば、シモキサニル、
- ・ シクロプロパンカルボン酸アミド、例えば、カルプロバミド、
- ・ ジカルボキシイミド、例えば、イプロジオン、オクティリノン、プロシミドン、ヴィンクロゾリン、
- ・ ジメチルジチオカーバメート、例えば、フェルバム、メタム、ティラム、ジラム、
- ・ ジニトロアニリン、例えば、フルアジナム、
- ・ ジチオカーバメート、例えば、マンコッパ、マンコゼブ、マネブ、メチラム、ナバム、プロピネブ、ジネブ、
- ・ ジチオラン、例えば、イソプロチオラン、

10

## 【 0 0 1 4 】

- ・ グルコピラノシル抗生物質、例えば、ストレプトマイシン、ヴァリダマイシン、
- ・ グアニジン、例えば、ドジン、グアザチン、イミノクタジン、
- ・ ヘキソピラノシル抗生物質、例えば、カスガマイシン、
- ・ ヒドロキシアニリド、例えば、フェンヘキサミド、
- ・ イミダアゾール、例えば、イマザリル、オクスボコナゾール、ペフラゾエート、プロクロラーツ、トリフルミゾール、
- ・ イミダゾリノン、例えば、フェナミドン、
- ・ 無機化合物、例えば、ボルドー混合物、水酸化銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、銅オキシクロリド、硫酸銅(II)、硫酸銅、酢酸銅(II)、銅(II)カーボネート、酸化第一銅、イオウ、
- ・ イソベンゾフラノン、例えば、フタリド、
- ・ マンデル酸アミド、例えば、マンジプロバミド、
- ・ モルフォリン、例えば、ドデモルフ、フェンプロピモルフ、トリデモルフ、フェンプロピジン、ピペラリン、スピロキサミン、アルディモルフ、
- ・ 有機錫、例えば、フェンチン、
- ・ オキサゾリジノン、例えば、オキサジキシル、
- ・ フェニルアミド、例えば、ベナラクシル、ベナラクシル-M、フララクシル、メタラクシル、メタラクシル-M、オフラセ、
- ・ フェニルピラゾール、例えば、フィプロニル、
- ・ フェニルピロール、例えば、フルジオキシソニル、
- ・ フェニル尿素、例えば、ペンシクロン、
- ・ ホスホネート、例えば、ホセチル、
- ・ フタルアミド酸、例えば、テクロフタラム、
- ・ フタルイミド、例えば、カプタフォル、カプタン、フォルペート、
- ・ ピペラジン、例えば、トリフロリン、
- ・ プロピオアミド、例えば、フェノキサニル、
- ・ ピリジン、例えば、ピリフェノクス、
- ・ ピリミジン、例えば、フェナリモル、ナウリモル、
- ・ ピロロキノリン、例えば、ピロキロン、

20

30

40

## 【 0 0 1 5 】

- ・ キル (Qils)、例えば、シアゾファミド、
- ・ キナゾリノン、例えば、プロキナジド、
- ・ キノリン、例えば、キノキシフェン、
- ・ キノン、例えば、ジチアノン、
- ・ スルファミド、例えば、トリフルアニド、ジクロフルアニド、
- ・ ストロビルリン、例えば、アゾキシストロビン、ジモキシストロビン、フモキサドン、フルオキサストロビン、クレゾキシムメチル、メトミノストロビン、ピコキシストロビン、ピラクロストロビン、トリフロキシストロビン、オリサストロビン、
- ・ チオカーバメート、例えば、メタスルホカーブ、

50

- ・チオファネート、例えば、チオファネートメチル、
- ・チオフエンカルボキサミド、例えば、シルチチオフアム、
- ・トリアゾール殺真菌剤、例えば、アザコナゾール、ピテルタノール、プロムコナゾール、シプロコナゾール、ジフェノコナゾール、ジニコナゾール、エポキシコナゾール、フェンブコナゾール、フルキノコナゾール、フルシラゾール、フルトリアフォル、フルオリマゾール、ヘキサコナゾール、イミベンコナゾール、イブコナゾール、メトコナゾール、ミクロブタニル、ベンコナゾール、プロピコナゾール、プロチオコナゾール、シメコナゾール、テブコナゾール、テトラコナゾール、トリアジメホン、トリアジメノル、トリチコナゾール、キノコナゾール、
- ・トリアゾベンゾチダゾール、例えば、トリシクラゾール、
- ・バリンアミドカーバメート、例えば、イプロヴァリカーブ、ペンチアヴァリカーブ、
- ・フルオピコリド
- ・ペンタクロロフェノール

およびそれらの混合物。

【0016】

[ 除草剤 ]

除草剤は望まれない植物を殺すために用いられる駆除剤である。選択的除草剤は特定の標的を殺す一方、望まれる作物は比較的害さずに残しておく。これらの幾つかは雑草の生長を阻害することによって作用し、しばしば植物ホルモンに基づく。荒廃地を清浄にするために使用される駆除剤は非選択的であって、接触する全ての植物物質を殺す。除草剤は農業および庭園芝管理に広く用いられる。それは、道路および線路の保持のためのトータル植生管理 (TVC) プログラムに適用される。少量が、林業、牧場システム、および野生動物の生息環境として残された地域の管理で使用される。一般的に、多様な化学クラスおよび対応する例に代表される活性成分が用いられる：

【0017】

- ・アニリド、例えば、プロパニル、
- ・アリールオキシカルボン酸、例えば、MCPA-チオエチル、
- ・アリールオキシフェノキシプロピオネート、例えば、クロディナフォブ-プロバルギル、シハロフォブ-ブチル、ジクロフォブ、フルアジフォブ、ハロキシフォブ、キザロフォブ、
- ・クロロアセトアミド、例えば、アセトクロル、アラクロル、ブタクロル、ジメテナミド、メトラクロル、プロバクロル、
- ・シクロヘキサジエノンオキシム、例えば、クレトジム、セトキシジム、トラルコキシジム、
- ・ベンズアミド、例えば、イソキサベン、
- ・ベンズイミダゾール、例えば、ジカンバ、エトフメセート、
- ・ジニトロアニリン、例えば、トリフルラリン、ペンジメタリン、
- ・ジフェニルエーテル、例えば、アクロニフェン、オキシフルオフエン、
- ・グリシン誘導体グリフォセート、無耕焼き畑農業で用いられ、及び駆除剤の効果に対抗できるように遺伝子的に改変された農作物の雑草制御に用いられる、浸透性の非選択的除草剤 (どの様なタイプの植物も殺す)。
- ・ヒドロキシベンゾニトリル、例えば、プロモキシニル、
- ・イミダゾリノン、例えば、フェナミドン、イマザピック、イマザモックス、イマザビック、イマザピック、イマザピル、イマザキン、
- ・イソキサゾリジノン、例えば、クロマゾン、
- ・パラコート、例えば、ビピリジリウム、
- ・フェニルカーバメート、例えば、デスメディファム、フェンメディファム、
- ・フェニルピラゾール、例えば、ピラフルフェンエチル、
- ・フェニルピラゾリン、例えば、ピノキサデン、

【0018】

10

20

30

40

50

・ピリジンカルボン酸または合成オーキシシ、例えば、ピコラム、クロピラリド、およびトリクロピル、

・オキシ安息香酸ピリミジニル、例えば、ビスビルトバクナトリウム塩、

・スルホニル尿素、例えば、アミドスルフロ、アジメスルフロ、ベンスルフロメチル、クロルスルフロ、フラザスルフロ、フォラムスルフロ、フルビルスルフロメチルナトリウム、ニコスルフロ、リムスルフロ、スルホスルフロ、トリベヌロンメチル、トリフロキシスルフロナトリウム、トリフルスルフロ、トリトスルフロ、

・トリアゾロピリミジン、例えば、ペノクスラム、メトスラム、フロラスラム、

・トリケトン、例えば、メソトリオン、サルコトリオン、

・尿素、例えば、ジウロン、リヌロン、

・フェノキシカルボン酸、例えば、2,4-D、MCPA、MCPB、メコプロブス、

・トリアジン、例えば、アトラジン、シマジ、テトラブチラジン、

およびそれらの混合物。

【0019】

[殺虫剤]

殺虫剤は昆虫に対して、その全ての発現形態において使用される駆除剤である。殺虫剤は、昆虫の卵および幼虫に対して使用される殺卵剤および幼虫駆除剤を含む。殺虫剤は農業、医療、工業および家庭で使用される。以下に、適切な化学クラスおよび殺虫剤の例を挙げる：

【0020】

・アバメクチン、エマメクチン、

・アントラニル酸ジアミド、例えば、リナキシピル、

・合成オーキシシ、例えば、アベルメクチン、

・アミジン、例えば、アミトラズ、

・アントラニル酸ジアミド、例えば、リナキシピル、

・カーバメート、例えば、アルジカーブ、カーボフラン、カーバリール、メトミル、2-(1-メチルプロピル)フェニルカーバメート、

・塩素化された殺虫剤、例えば、カンフェクロル、DDT、ヘキサクロロシクロヘキサン、ガンマ-ヘキサクロロシクロヘキサン、メトキシクロロ、ペンタクロロフェノール、TDE、アルドリ、クロルダン、クロルデコン、フェルドリン、エンドスルファン、エンドリン、ヘプタクロル、ミレックス、

・幼若ホルモンもどき、例えば、ピリプロキシフェン、

・ネオニコチノイド、例えば、イミダクロプリド、クロチアインジン、チアクロプリド、チアメトキサム、

【0021】

・有機リン化合物、例えば、アセフェート、アジフォスメチル、ベンスリド、クロルエトキシフォス、クロルピリフォスメチル、ジアジノン、ジクロヴォス(DDVP)、ジクロトフォス、ジメトエート、ジスルフォトン、ジトプロブ(dthoprop)、フェナミフォス、フェニトロチオン、フェンチオン、フォスチアザート、マラチオン、メタミドフォス、メチダチオン、メチルパラチオン、メビンフォス、ナレード、オメトエート、オキシデメトンメチル、パラチオン、フォレート、フォサロン、フォスメト、フォステブピリム、ピリミフォスメチル、プロフェノフォス、テルブフォス、テトラクロルピニフォス、トリブフォス、トリクロルフォン、

・オキサジアジン、例えば、イオドキサカーブ、

・植物毒素からの誘導化合物、例えば、デリス(ロテノン)、ピレトラム、ニーム(アザジラクチン)、ニコチン、カフェイン、

・フェロモン、例えば、セルーレ、メチルオイゲノール、

・ピレスロイド、例えば、アレスリン、ピフェントリン、デルタメスリン、パーメスリン、レズメスリン、スミスリン、テトラメスリン、トラロメスリン、トランスフルスリン、

、

10

20

30

40

50

- ・選択的摂食阻害剤、例えば、フロニカミド、ピメトロジン、
- ・スピノシン、例えば、スピノサード

およびそれらの混合物。

#### 【0022】

##### [植物成長調節剤]

植物ホルモン（フィトホルモンとしても知られている）は植物の生長を調節する化学物質である。植物ホルモンは植物内で生産され、極めて低濃度で生じるシグナル分子である。ホルモンは標的細胞内で局所的に、および植物の他の場所に移動したときは他の場所で、細胞内プロセスを調節する。植物は、動物とは違って、ホルモンを生産し及び分泌する腺を欠く。植物ホルモンは、種子成長、開花時期、花の性別、葉および果実の老化に作用して、植物を形成する。植物ホルモンは、どの組織が上方に成長し、どの組織が下方に成長するか、葉の形成および幹の成長、果実の成長および成熟、植物の寿命および植物の死さえにも作用する。ホルモンは植物の生長に決定的であり、ホルモンを欠けば、植物は大部分が識別不能な細胞の集団になるであろう。以下に、適切な植物成長調節剤を挙げる：

#### 【0023】

- ・アビグリシン、
- ・シアナミド、
- ・ジベリリン、例えば、ジベリリン酸、
- ・4級アンモニウム、例えば、クロルメクアットクロリド、メピクアットクロリド、
- ・エチレン発生剤、例えば、エテフォン、

#### 【0024】

##### [殺鼠剤]

殺鼠剤は、げっ歯類を殺すことを意図した害虫制御化学物質の範疇である。げっ歯類は毒では殺すことが難しい。なぜなら、彼らの摂食習慣はゴミ漁りとしての彼らの居場所を反映するからである。彼らは何かを少しだけ食べて、そして待ち、もし具合が悪く奈良なでれば、食べ続けるであろう。効果的な殺鼠剤は、致死量の濃度において味が無く、匂いが無くてはならず、且つ、遅効性でなければならない。以下に、適切な殺鼠剤の例を挙げる：

#### 【0025】

・抗凝血剤は、持続性の（致死量を摂取後、1~2週間後に、希にはそれより早く、死亡が生じる）、1回投与（第二世代）または多数回投与（第一世代）累積性の殺鼠剤と定義される。致命的な内出血が、抗凝血剤、例えば、プロディファコム、クマテトラリル、またはワルファリンの致死量の投与によって引き起こされる。これらの物質は有効量の投与に於いて抗ビタミンK剤であり、 $K_1$ -2, 3-エポキシド還元酵素を阻害し（この酵素は4-ヒドロキシクマリン/4-ヒドロキシチアクマリン誘導体によって選択的に阻害される。）および $K_1$ -キノン還元酵素を阻害し（この酵素はインダンジオン誘導体により選択的に阻害される。）、ビタミン $K_1$ をその供給源たる有機体から剥奪する。このことは、ビタミンKサイクルの崩壊に導き、本質的な血液凝固因子（主に凝固因子II（プロトロンビン）、VII（プロコンバーチン）、IX（クリスマス因子）およびX（スチュアート因子））の生産が不可能な結果に至る。この特異的な代謝崩壊に加えて、4-ヒドロキシクマリン/4-ヒドロキシチアクマリンおよびインダンジオン抗凝血剤の有毒な投与は小さな血管（毛細管）に障害を引き起こし、その透過性を増加させて、内出血の拡散を引き起こす（破綻性出血）。これらの効果は漸進的である；それらは数日間かけて進行し、何ら侵害受容性の知覚、例えば、痛み又は苦悶、を伴わない。中毒の最終段階において、消耗したげっ歯類は循環血液量減少ショックまたは極度の貧血で衰弱し、そして静かに死亡する。殺鼠性抗凝血剤は、いずれかの第一世代作用剤（4-ヒドロキシクマリン型：ワルファリン、クマテートラリル；インダンジオン型：ピンドン、ジファシノン、クロロファシノン）であり、一般的に高い濃度（通常、0.005~0.1%の間）および致死量を蓄積するための数日の連続した摂取を必要とし、一回の摂食では活性が弱い或不活性であり、第二世代より毒性が低く、第二世代作用剤は4-ヒドロキシクマリンの誘導体（ジフェナコム、プロジファコム、プロマ

10

20

30

40

50

ジオロンおよびフロクマリン)または4-ヒドロキシ-1-ベンゾチイン-2-オン(4-ヒドロキシ-1-チアクマリン、時々、間違って4-ヒドロキシ-1-チオクマリンと呼ばれる、理由はヘテロ環状化合物を見よ)、即ち、ジフェチアロンである。第二世代作用剤は第一世代作用剤より遙かにより毒性が高く、第二世代は一般的に餌中でより低濃度で適用され(通常、0.001~0.005%の程度で)、および一回の餌の摂取後で致命的であり、および第一世代抗凝血剤に対して耐性を持ったげっ歯類株に対しても有効である;この為に、第二世代抗凝血剤は時々「スーパーワルファリン」と呼ばれる。時々、抗凝血性殺鼠剤は抗生物質によって、最も普通には、スルホキノキサリンによって、増強される。この連携(例えば、ワルファリン0.05%+スルファキノキサリン0.02%、またはジフェナコウム0.005%+スルファキノキサリン0.02%など)の目的は、抗生物質/静菌剤がビタミンKの源を代表する腸管/消化管内共存細菌を抑制することである。かくして、共生細菌が殺され又はそれらの代謝が障害を受け及びそれらによりビタミンKの生産が減縮される。これは抗凝血剤の作用に論理的に寄与する効果である。スルファキノキサリン以外の抗生剤が使用されてよく、例えば、コトリモキサゾール、テトラサイクリン、ネオマイシンまたはメトロニダゾールである。殺鼠剤用餌に用いられる更なる相乗作用は抗凝血剤とビタミンD活性を持った化合物、即ち、コレカルシフェロールまたはエルゴカルシフェロール(以下を見よ)との連携作用である。用いられる典型的な処方は、例えば、ワルファリン0.025から0.05%+コルカリシフェロール0.01%である。幾つかの国では、固定された3成分殺鼠剤、即ち、抗凝血剤+抗生物質+ビタミンD、例えば、ジフェナコウム0.005%+スルファキノキサリン0.02%+コレカルシフェロール0.01%が用いられる第2世代抗凝血剤と抗生物質および/またはビタミンDとの連携は最も抵抗性群のげっ歯類に対してさえも効果的であると考えられているが、幾つかの第2世代抗凝血剤(即ち、プロディファコムおよびジフェチアロン)は、0.0025~0.005%の餌中濃度においてさえ非常に毒性が強いのので、何ら抵抗性のあるげっ歯類は存在せず、他の如何なる誘導体に対して抵抗性のあるげっ歯類でさえも、これらの最も毒性の強い抗凝血剤の適応によって間違いなく根絶することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

ビタミンK<sub>1</sub>はペットまたはヒトへの解毒剤として示唆され及び成功裏に使用されてきたが、彼らは事故又は意図的に(ペットへの毒攻撃、自殺の試み)抗凝固剤毒物に曝されたのであった。加えて、これらの毒の幾つかは肝臓機能を阻害することで及び毒作用の進行した段階で作用するから、幾つかの血液凝固因子も全身循環血量も欠損し、輸血が(随意に、凝固因子も存在して)うっかりそれらの毒物を摂取したヒトの生命を救うことができ、輸血は幾つかの古い毒に対しても有利である。

#### 【0027】

・金属リン化合物はげっ歯類を殺す手段として用いられてきて、1回投与の即効性殺鼠剤と考えられている(1回の餌摂取後、1~3日以内に通常死亡する)。食物およびリン化合物(通常、亜鉛リン化合物)から成る餌は、げっ歯類が食べることのできる場所に放置される。げっ歯類の消化系中にある酸はリン化合物と反応して有毒なホスフィンガスを発生する。この害虫制御法は、げっ歯類が幾つかの抗凝血剤に対して抵抗性である様な場所で、特に、家ネズミおよび野ネズミに対して使用可能性を有する;亜鉛リン化合物餌はまた大抵の第二世代抗凝血剤よりも安価であり、そのため、しばしば、げっ歯類による大規模侵襲の場合、その集団は適用された多量の亜鉛リン化合物餌によって当初減少させられ、および当初の即効性毒を生き延びた残りの集団は次いで抗凝血剤餌の長期の給餌によって根絶される。それとは逆に、抗凝血剤餌の毒性を生き延びた個々のげっ歯類は(残余の集団は)、彼らを非毒性の餌で1または2週間予備給餌し(これは、餌嫌いを克服しおよびげっ歯類を特定の食物を与えて特定の地域で給餌することにならすために、特にネズミを根絶するときには、重要である。)、および引き続いて予備給餌に用いた或る種類の毒入り餌を、全ての餌の消費が止むまで(通常、2~4日以内)適用することにより、根絶することができる。殺鼠剤を異なる作用モードで交替する方法は、もし、餌の受容性/食味が良ければ(即ち、げっ歯類が喜んでそれを食べるなら)、げっ歯類集団の該地域における事実上のまたは殆ど100%の根絶をもたらす。

## 【 0 0 2 8 】

・リン化合物はむしろ即効性のネズミ毒性であり、ネズミは、浸食された建物の中ではなく、通常、開放領域で死亡するという結果を来す。典型的な例はアルミニウムリン化合物（燻蒸剤のみ）、カルシウムリン化合物（燻蒸剤のみ）、マグネシウムリン化合物（燻蒸剤のみ）、および亜鉛リン化合物（餌中）である。亜鉛リン化合物は、げっ歯類の餌の中に、典型的には凡そ0.75～2%の量で添加される。餌は、強く刺激的なニンニク様匂い、加水分解によって遊離したホスフィン特有の匂いを有する。その匂いはげっ歯類を引きつける（又は、少なくとも排除しない）が、他の動物を排除する効果を有する；鳥は、しかしながら（特に、野生の七面鳥）はその匂いに感受性がなく、その餌を食べて巻き添えの被害を受けやすい。

10

## 【 0 0 2 9 】

・高カルシウム血症。カルシフェロール（ビタミンD）、コレカルシフェロール（ビタミンD<sub>3</sub>）およびエルゴカルシフェロール（ビタミンD<sub>2</sub>）は殺鼠剤として使用されるが、それらは、それらが哺乳類に対して有益であると同じ理由でげっ歯類に対して毒である：それらは、体中のカルシウムおよびホスフェート恒常性に影響する。ビタミンDは微量で本質的であり（毎日、体重キログラム当たり数IU単位、これは、ミリグラムの何分の一である。）、および多くの脂溶性ビタミンの様に、それらは所謂ビタミン過剰症の結果を招くから、大量投与は毒性であり、ビタミン過剰症は、簡単に言えば、ビタミンによる中毒である。もし中毒が十分にひどいなら（例えば、もし毒物の投与が十分に高ければ）、結果的に死に至る。殺鼠剤用餌を消費しているげっ歯類において、その餌は主に食物からのカルシウム吸収を増加することによってカルシウムレベルを上げて高カルシウム血症を引き起こし、骨マトリックス結合カルシウムをイオン化形態（主に1水素化カーボネートカルシウムイオン、部分的に血漿蛋白に結合している、 $[\text{CaHCO}_3]^+$ ）に代謝することによって、イオン化形態は血漿中に溶解して循環し、そして致死量の摂取後に遊離カルシウムレベルが十分に高まって、血管、腎臓、および肺が鉱質化/石灰化され（石灰質およびカルシウム塩/錯体の結晶の組織内での形成が、かくして組織を破壊する）、更に心臓障害（心筋は、心筋の収縮性並びに心房および心室間の興奮伝達の双方に影響する遊離カルシウムレベルに敏感である）および出血（毛細血管障害による）および恐らく腎臓障害に導く。殺鼠剤は1回投与、または累積性（使用される濃度に依存する；一般的な0.075%餌濃度は大部分のげっ歯類にとって餌の大部分の1回の摂取後に致命的である。）、亜慢性（通常、餌の摂取後、数日～1週間内に死が生じる）であると考えられる。適用濃度は、単独で使用されるときは、0.075%コレカルシフェロールおよび0.1%エルゴカルシフェロールである。カルシフェロールの毒性が抗凝血剤毒物と相乗的であるという、カルシフェロール毒性学の重要な特徴がある。このことは、同じ餌中の抗凝血剤およびカルシフェロールの混合物は、餌中の抗凝血剤およびカルシフェロールの毒性の合計より毒性が強いことを意味し、それ故、大きな高カルシウム血症効果が実質的に低い餌中のカルシフェロール含量によって達成することができ、その逆も同様である。もしカルシフェロールが存在すれば、より増強された抗凝血剤/出血性効果が観察される。この相乗作用はカルシフェロールが低い餌中で主に使用される、なぜなら、カルシフェロールの有効濃度は、大部分の抗凝血剤の有効濃度よりも、より高価であるからである。歴史的に最初のカルシフェロールの殺鼠剤餌への適用は、実際、1970年代初期に遡るSorex製品Sorex(登録商標) D（今日のSorex(登録商標) Dとは異なった処方）であって、ワルファリン0.025%+エルゴカルシフェロール0.1%を含有していた。今日、Sorex(登録商標) CDは0.0025%ジフェナコウム+0.075%コレカルシフェロールの組合せを含有する。カルシフェロール0.075～0.1%（例えば、Quintox(登録商標)、0.075%コレカルシフェロールを含有する）を単独で含有するか、またはカルシフェロール0.01～0.075%と抗凝血剤との組合せで含有している多くの他の商標製品が市販されている。

20

30

40

## 【 0 0 3 0 】

[ 殺ダニ剤、軟体動物駆除剤および殺線虫剤 ]

殺ダニ剤はダニを殺す駆除剤である。抗生物質殺ダニ剤、カーバメート殺ダニ剤、ホル

50

ムアミジン殺ダニ剤、ダニ成長調節剤、有機クロリン、パーメスリンおよび有機リン酸殺ダニ剤は全てこの範疇に属する。軟体動物駆除剤は例えば、蛾、ナメクジおよびカタツムリなどの軟体動物を制御するために用いられる駆除剤である。これらの物質は、メタアルデヒド、メチオカーブおよび硫酸アルミニウムを含む。殺線虫剤は寄生性線虫（蠕虫門）を殺すために使用される一種の化学的駆除剤である。殺線虫剤はニームノキの種ケーキからえられる；それはニームノキの油抽出後の残渣である。ニームノキは世界で幾つかの名前で知られているが、古代以来インドで最初に栽培された。

#### 【 0 0 3 1 】

##### [ 抗微生物剤 ]

以下の例には、本発明による農業化学品組成物として適切な抗微生物剤が挙げられている。使われている大部分の殺菌性消毒剤は以下のものを適用している：

10

#### 【 0 0 3 2 】

- ・ 活性塩素（即ち、次亜塩素酸塩、クロラミン、ジクロロイソシアヌレートおよびトリクロロイソシアヌレート、湿潤塩素、二酸化塩素、など）、
- ・ 活性酸素（過氧化物、例えば、過酢酸、過硫酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウムおよび尿素過水和物）、
- ・ ヨウ素（ヨウ素ポビドン（ポビドン-ヨウ素、Betadine）、ルゴール液、ヨードチンキ、ヨウ化ノニオン性界面活性剤）、
- ・ 濃縮アルコール（主に、エタノール、1-プロパノール又はn-プロパノールとも呼ばれる、および2-プロパノール又はイソプロパノールとも呼ばれる、およびそれらの混合物；さらに、2-フェノキシエタノールおよび1-および2-フェノキシプロパノールが使用される。））、
- ・ フェノール性物質（例えばフェノール（「石炭酸」とも呼ばれる。）、クレゾール（液体カリウム石けんと組み合わせられて「リゾール」と呼ばれる。）、ハロゲン化（塩素化、臭素化）フェノール、例えばヘキサクロロフェン、トリクロサン、トリクロロフェノール、トリプロモフェノール、ペンタクロロフェノール、ジプロモールおよびそれらの塩））、
- ・ カチオン性界面活性剤、例えば幾つかの4級アンモニウムカチオン（例えば、塩化ベンザルコニウム、臭化または塩化セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、塩化ジドデシルジメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゾチオニウム）およびその他、非4級塩化合物、例えばクロロヘキシジン、グルコプロタミン、オクテニジンジヒドロクロリド、など）、
- ・ 強酸化剤、例えばオゾンおよび過マンガン酸塩溶液；
- ・ 重金属およびその塩、例えばコロイド銀、硝酸銀、塩化水銀、フェニル水銀塩、硫酸銅、酸塩化銅など。重金属およびその塩は最も毒性があって、環境汚染型の殺微生物剤であり、それ故に、その使用は強く抑制されまたは禁止されている；さらにまた、
- ・ 適切に濃縮された強酸（リン酸、硝酸、硫酸、アミド硫酸、トルエンスルホン酸）および

20

30

- ・ アルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム） $\text{pH} < 1$ または $\text{pH} > 13$ 、特に高められた温度で（約60℃）、細菌を殺す。

40

#### 【 0 0 3 3 】

消毒剤として（即ち、ヒトまたは動物の身体、皮膚、粘膜、傷などに使用することができる殺菌剤として）、上記消毒剤の僅かしか適切な条件で（主に、濃度、 $\text{pH}$ 、温度およびヒト/動物に対する毒性で）使用できるに過ぎない。それらの中でも重要なものは以下の通りである：

#### 【 0 0 3 4 】

- ・ 適切に希釈された幾つかの塩素調剤薬（例えば、Daquin液、次亜塩素酸ナトリウムまたはカリウムの0.5%溶液、ベンゼンスルホクロラミドナトリウム（クロラミンB）の $\text{pH} 7 \sim 8$ に $\text{pH}$ 調整された、または0.5～1%の溶液）、幾つかの
- ・ ヨウ素調剤薬、例えば多様な剤形（軟膏、溶液、傷貼付剤）でのヨードポビドン、か

50

ってはルゴール液とも呼ばれた、

- ・過酸化物、例えば尿素過水和物溶液およびpH緩衝された0.1～0.25%の過酢酸溶液、
- ・消毒性添加物を伴った又は伴わないアルコール、主に皮膚消毒に使用される、
- ・有機弱酸、例えばソルビン酸、乳酸およびサリチル酸
- ・幾つかのフェノール性化合物、例えばヘキサクロロフェン、トリクロサンおよびジブ

ロモル、および

- ・カチオン活性化化合物、例えば0.05～0.5%ブズアルコニウム、0.5～4%クロロヘキシジン、0.1～2%オクテニリジン溶液。

#### 【0035】

殺菌性抗生物質は細菌を殺す；静菌静抗生物質は細菌の成長もしくは再産生を遅らせるだけである。ペニシリンは殺菌剤であり、例えばセファロsporinである。アミノグルコシド系抗生物質は殺菌的態様（溶菌に導く細胞壁前駆体の破壊による）または静菌的態様（30リボソームサブユニットに結合して、不正確な蛋白質合成に導く転写の忠実性を減じることによる）の両方で作用することができる。本発明による他の殺菌性抗生物質には、フルオロキノロン、ニトロフラン、バンコマイシン、モノバクタム、コトリモキサゾール、およびメトロニダゾールを含む。好ましい活性剤は浸透性の又は部分的に浸透性の作用態様を持った剤であり、例えばアゾキシストロピンである。

10

#### 【0036】

全体として好ましい剤は、アゾール、オキシフルオフェン、プロバニル、クロルピリフォス、ピフェントリン、ノバルロン、フェンメディファム、デルタメスリン、アセトクロル、ラムダシハロトリン、グリフォセートおよびその塩、グルフォシナートおよびその塩、並びにこれらの剤の混合物から成る群から選択された殺生物剤である。

20

#### 【0037】

[油成分 / 共溶媒]

適切な油成分（成分 c）は、例えば、6～18、好ましくは8から10の炭素原子を有する脂肪族アルコールに基づくゲルベアルコール、直鎖状 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪酸と直鎖状もしくは分岐状 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪族アルコールとのエステル、または分岐状 $C_6 \sim C_{13}$ カルボン酸と直鎖状もしくは分岐状 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪族アルコールとのエステル、例えば、ミリスチルミリステート、ミリスチルパルミテート、ミリスチルステアレート、ミリスチルイソステアレート、ミリスチルオレエート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルエルケート、セチルミリステート、セチルパルミテート、セチルステアレート、セチルイソステアレート、セチルオレエート、セチルベヘネート、セチルエルケート、ステアリルミリステート、ステアリルパルミテート、ステアリルステアレート、ステアリルイソステアレート、ステアリルオレエート、ステアリルベヘネート、ステアリルエルケート、イソステアリルミリステート、イソステアリルパルミテート、イソステアリルステアレート、イソステアリルイソステアレート、イソステアリルオレエート、イソステアリルベヘネート、イソステアリルオレエート、オレイルミリステート、オレイルパルミテート、オレイルステアレート、オレイルイソステアレート、オレイルオレエート、オレイルベヘネート、オレイルエルケート、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルイソステアレート、ベヘニルオレエート、ベヘニルベヘネート、ベヘニルエルケート、エルシルミリステート、エルシルパルミテート、エルシルステアレート、エルシルイソステアレート、エルシルオレエート、エルシルベヘネートおよびエルシル エルケートがある。以下のエステルもまた適切である：直鎖状 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪酸と分岐アルコール、特に2-エチルヘキサノールとのエステル、 $C_{18} \sim C_{38}$ アルキルヒドロキシカルボン酸と直鎖状または分岐状 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪族アルコールとのエステル、特にジオクチルマレエート、直鎖状および / または分岐状脂肪酸とポリヒドロキシアルコール（例えば、プロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオール）および / またはゲルベアルコールとのエステル、 $C_6 \sim C_{10}$ 脂肪酸に基づくトリグリセリド、 $C_6 \sim C_{18}$ 脂肪酸に基づく液状モノ / ジ / トリグリセリド混合物、 $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪族アルコールおよび / またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸、特に安息香酸、とのエステル、 $C_2 \sim C_{12}$ ジカルボン酸と1～22の炭素原子を有する直鎖状

30

40

50

もしくは分岐状アルコール (Cetiol (登録商標) B) または2~10の炭素原子および2~6の水酸基を有するポリオールとのエステル; 植物油、分岐状の1級アルコール、置換シクロヘキサノン、直鎖状および分岐状の $C_6 \sim C_{22}$ 脂肪アルコールカーボネート、例えば、ジカプリルカーボネート (Cetiol (登録商標) CC)、6~18、好ましくは8~10の炭素原子を有する脂肪族アルコールに基づくゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖状および/または分岐状 $C_6 \sim C_{22}$ アルコール (例えばCetiol (登録商標) AB) とのエステル、アルキル基当たり6~22の炭素原子を有する直鎖状または分岐状の、対象または非対称の、ジアルキルエーテル、例えば、ジカプリリルエーテル (Cetiol (登録商標) OE)、エポキシ化脂肪酸エステルとポリオールとの開環生成物、シリコンオイル (シクロメチコン、シリコンメチコン等級、など)、脂肪族またはナフテン系炭化水素、例えば、スクアラン、スクアレンまたはジアルキルシクロヘキサン、および/または鉱油。

10

#### 【0038】

好ましい油成分/共溶媒はエステル構造をしめす。特に好ましいのは、アジペート (Cetiol (登録商標) B)、Agnique (登録商標) DiME 6)、植物油のメチルエステル (Agnique (登録商標) ME 18RD-F、Agnique (登録商標) ME 12C-F)、アルキルエステル (Agnique (登録商標) Ae 3-2EH =2エチルヘキシルラクテート) - 全ての製品は市場に於いてCognis GmbH、Dusseldorf、から入手可能である。

#### 【0039】

##### [ 乳化剤 ]

適切な乳化剤 (成分 d) は、ノニオン性およびアニオン性界面活性剤およびそれらの混合物を含む。ノニオン性界面活性剤は例えば以下を含む:

20

#### 【0040】

・2~30モルのエチレンオキシドおよび/または0~5モルのプロピレンオキシドの、直鎖状 $C_{8-22}$ 脂肪族アルコールへの、 $C_{12-22}$ 脂肪酸への及びアルキル基に8~15の炭素原子を含むアルキル基含有アルキルフェノールへの付加生成物;

・エチレンオキシド1~30モルのグリセロールへの付加生成物の $C_{12/18}$ 脂肪酸モノエステルおよびジエステル;

・6~22の炭素原子およびそのエチレンオキシド付加生成物を含有する飽和および不飽和脂肪酸のグリセロールモノおよびジエステル及びソルビタンモノおよびジエステル;

・15~60モルのエチレンオキシドのヒマシ油および/または水素化ヒマシ油への付加生成物;

30

・ポリオールエステルおよび特に、ポリグリセロールエステル、例えば、ポリグリセロールポリリシノリエート、ポリグリセロールポリ-12-ヒドロキシステアレートまたはポリグリセロールジメレートイソステアレート。これらのクラスの幾つかからの混合物もまた適切である;

・エチレンオキシド2~15モルの、ヒマシ油および/または水素化ヒマシ油への付加生成物;

・部分エステル based on 直鎖状、分岐状、不飽和または飽和 $C_{6/22}$ 脂肪酸、リリノレイン酸および12-ヒドロキシステアリン酸、及びグリセロール、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、糖アルコール (例えば、ソルビトール)、アルキルグルコシド (例えば、メチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド) およびポリグルコシド (例えば、セルロース);

40

・モノ、ジおよびトリアルキルホスフェートおよびモノ、ジおよび/またはトリPEGアルキルホスフェートおよびそれらの塩;

・羊毛ワックスアルコール;

・ポリシロキサン/ポリアルキルポリエーテルコポリマーおよび対応する誘導体;

・ペンタエリスリトール、脂肪酸、クエン酸および脂肪族アルコールの混合エステル、および/または $C_{6-22}$ 脂肪酸、メチルグルコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル、

・ポリアルキレングリコール。

50

## 【 0 0 4 1 】

エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの脂肪族アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、脂肪酸のグリセロールモノおよびジエステルおよびソルビタンモノおよびジエステルへのまたはヒマシ油への付加生成物は、商業的に入手可能な製品として知られている。それらは、平均アルコキシ化度が、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの量と付加反応が行われた基質の量との間の比に対応する同族体混合物である。エチレンオキシドのグリセロールへの付加生成物の $C_{12/18}$ 脂肪酸モノエステルおよびジエステルは化粧品配合物に対する脂質層増強剤として知られている。好ましい乳化剤を以下により詳細に示す：

## 【 0 0 4 2 】

10

## [ 部分グリセリド ]

適切な部分グリセリドの典型的な例は、ヒドロキシステアリン酸モノグリセリド、ヒドロキシステアリン酸ジグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリド、イソステアリン酸ジグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、リシノレイン酸モノグリセリド、リシノレイン酸ジグリセリド、リノレイン酸モノグリセリド、リノレイン酸ジグリセリド、リノレニック酸モノグリセリド、リノレニック酸ジグリセリド、エルシク酸モノグリセリド、エルシク酸ジグリセリド、酒石酸モノグリセリド、酒石酸ジグリセリド、クエン酸モノグリセリド、クエン酸ジグリセリド、マリックモノグリセリド、マリック酸ジグリセリドおよび製造工程からの少量のトリグリセリドを依然として含むかも知れないそれらの工業的混合物である。1~30、および好ましくは5~10モルのエチレンオキシドの前記部分グリセリドへの付加生成物もまた適切である。

20

## 【 0 0 4 3 】

## [ ソルビタンエステル ]

適切なソルビタンエステルは、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンセスキイソステアレート、ソルビタンジイソステアレート、ソルビタントリイソステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノエルケート、ソルビタンセスキエルケート、ソルビタンジエルケート、ソルビタントリエルケート、ソルビタンモノリシノレエート、ソルビタンセスキリシノレエート、ソルビタンジリシノレエート、ソルビタントリリシノレエート、ソルビタンモノヒドロキシステアレート、ソルビタンセスキヒドロキシステアレート、ソルビタンジヒドロキシステアレート、ソルビタントリヒドロキシステアレート、ソルビタンモノタータレート、ソルビタンセスキタータレート、ソルビタンジタータレート、ソルビタントリタータレート、ソルビタンモノサイトレート、ソルビタンセスキサイトレート、ソルビタンジサイトレート、ソルビタントリサイトレート、ソルビタンモノマレエート、ソルビタンセスキマレエート、ソルビタンジマレエート、ソルビタントリマレエートおよびそれらの工業混合物である。1~30、および好ましくは5~10モルのエチレンオキシドの、前記ソルビタンエステルへの付加生成物もまた適切である。

30

## 【 0 0 4 4 】

## [ アルキル (アルケニル) オリゴグリセリド ]

同じように好ましい乳化剤を代表するアルキルまたはアルケニルオリゴグリセリドは、5または6炭素原子を含むアルドースまたはケトース、好ましくはグルコース、から誘導されてよい。従って、好ましいアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリセリドは、アルキルまたはアルケニルオリゴグリセリドである。これらの物質はまた、一般的に「アルキルポリグリセリド」(APG)としても知られている。本発明によるアルキル (アルケニル) オリゴグリセリドは、式 (III)：

40



[ 式中、 $R^4$ は6~22炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基、Gは5または6炭素原子を有する糖単位で、pは1~10の数である。] に対応する。一般式(II)中の指数pはオリゴマー化度 (DP度)、即ち、モノおよびオリゴグリセリド、の分布を示し、1~10の数である。所与の化合物中のpは常に整数でなければならず、就中、1~6の値を想定してよい。

50

方、或るアルキルオリゴグリセリドについてのp値は分析的に決定される計算量であり、大部分は端数である。1.1~3.0の平均オリゴマー化度pを有するアルキル（アルキレニル）オリゴグリセリドが好ましくは使用される。平均オリゴマー化度が1.7以下の、より具体的には、1.2および1.4の間の値を有するアルキル（アルキレニル）オリゴグリセリドが、適用の観点から好ましい。アルキルまたはアルケニル基 $R^5$ は、4~22、および好ましくは8~16炭素原子を含む1級アルコールから誘導されてよい。典型的な例は、ブタノール、カプロイックアルコール、カプリリックアルコール、カプリックアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラシルアルコール、ガドレニルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコールおよびそれらの工業的混合物、例えば、工業用脂肪酸メチルエステルの水素化又はRoelenのオキシ合成から得られるアルデヒドの水素化で形成される様な混合物である。1~3のDPを有する水素化 $C_8 \sim C_{16}$ ココナツ油アルコールに基づくアルキルオリゴグリセリドが好ましい。アルキルオリゴグリセリドのアルコキシ化生成物、例えば、1~10モルのエチレンオキシドおよび/または1~5モルのプロピレンオキシドの、1.2および1.4の間のDPを有する $C_8 \sim C_{10}$ または $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルオリゴグリセリドへの付加物もまた適切である。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

##### [アルキル化植物油]

適切な乳化剤は、3~80モルのエチレンオキシドでエトキシ化された、ヒマシ油、速乾性種子油、大豆油（Agnique CSO 35、Agnique CSO 35、Agnique CSO 35）である。

#### 【0046】

##### [アルコキシ化コポリマー]

典型的なコポリマーは、エトキシ化およびプロポキシ化された $C_2 \sim C_{22}$ の直鎖状または分岐状アルコールのブロックおよび/またはランダムコポリマーである。

#### 【0047】

##### [その他の乳化剤]

典型的なアニオン性乳化剤は、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩（例えばAgnique（登録商標）ABS 60Cまたは65C）の様なアルキルベンゼンスルホネート、ジオクチルスルホサクシネートまたはポリアクリレートの様なアニオン性ポリマーである。他の適切な乳化剤は、双性イオン界面活性剤である。双性イオン界面活性剤は、分子中に少なくとも1つの4級アンモニウム基および少なくとも1つのカルボキシレートおよび1つのスルホネート基を含む界面活性化合物である。特に適切な双性イオン界面活性剤は所謂ベタインであり、例えば、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネート、および8~18炭素原子をアルキルまたはアシル基中に含む2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリンおよびココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートである。CTFA名称「ココアミドプロピルベタイン」で知られている脂肪酸アミド誘導体が特に好ましい。両性界面活性剤もまた適切な乳化剤である。両性界面活性剤は、 $C_8/18$ アルキルまたはアシル基に加えて、少なくとも1つの遊離アミノ基および少なくとも1つの-COOHまたは-SO<sub>3</sub>H基を分子中に含み、内部塩を形成することができる界面活性剤である。適切な両性界面活性剤の例は、凡そ8~18炭素原子をアルキル基中に含む、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノブチリック酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸およびアルキルアミノ酢酸である。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネートおよび $C_{12/18}$ アシルサルコシンである。

#### 【0048】

〔殺生物剤組成物〕

殺生物剤の性質に応じて、プロダクトは以下の組成を示してよい：

- (a) 約0.1 重量%～約99 重量%、好ましくは約15 重量%～約70 重量%、および最も好ましくは約20 重量%～約45 重量%のカーバメート、  
 (b) 約1 重量%～約99.1 重量%、好ましくは約5 重量%～約75 重量%、および最も好ましくは約15 重量%～約40 重量%の殺生物剤、  
 (c) 0～約50 重量%、好ましくは約5 重量%～約30 重量%、およびより好ましくは約10 重量%～約25 重量%の油成分 / 共溶媒、および  
 (d) 0～約15 重量%、および好ましくは約5 重量%～約10 重量%の乳化剤。

【0049】

上記の数値は随意に水と一緒に becoming 100 重量%になるという条件である。組成物は、水で希釈されて約0.5～約5、好ましくは約0.5～約1%の、濃縮物で表される活性物質を含んで成る末端ユーザーのための水性配合物を与える濃縮物を表す。

【実施例】

【0050】

実施例1～4

<安定性>

幾つかの乳化可能な濃縮物（「EC」）を、殺生物剤、カーバメート、共溶媒および乳化剤を混合することによってデザインしおよび調合した。濃縮物を、引き続き水中5%に希釈した。異なる水硬度中で、および20 で24時間貯蔵した5重量%エマルジョンの特性を分析した。エマルジョンの安定性を時間の関数として決定した。層形成に関する限り、(++)は「層形成なし」および(+)は「約1 mlの層形成」を意味する。不透明性に関しては、(++)は不透明な白色エマルジョンを意味し、(+)は微かに不透明なエマルジョンを意味する。

【0051】

【表1】

表1. 殺生物剤組成物の安定性				
組成 [重量%]	1	2	3	4
テブコナゾール	20	20	20	20
エチレンカーボネート+DMAからのカーバメート	35	40	–	–
プロピレンカーボネート+DMAからのカーバメート	–	–	35	40
ジブチルアジペート	–	10		10
2-エチルヘキシルラクテート	35	20	35	20
サッカロース誘導体	10	–	10	
Agnique(登録商標) MBL 510	–	6	–	7
Agnique(登録商標) MBL 520	–	4	–	3
外観	清澄	清澄	清澄	清澄
エマルジョン特性				
– 自然に	++	++	+	++
– 1時間後の層形成	++	++	++	++
– 1時間後の不透明性	++	++	+	+
– 2時間後の層形成	+	+	++	++
– 2時間後の不透明性	++	++	+	+
– 24時間後の層形成	+	+	+	+

実施例は、優れた乳化挙動が、最適化された溶媒混合物および乳化剤系の結果として得

られることを示している。

【 0 0 5 2 】

実施例5～11、比較実施例C1

< 溶解性 >

2つの殺真菌剤、1つの除草剤 および2つの殺虫剤の、異なるジアルキルアミド中、25での溶解度を試験した。各殺生物剤に対する最小標的溶解度を含む結果を、表2に示した。

EC = エチレンカーボネート

PC = プロピレンカーボネート

DMA = ジメチルアミン

10

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

表2. 殺生物剤の溶解度 [重量%]			
実施例 No.	溶媒	テブカノゾ ール	エポキシコ ナゾール
5	EC+DMAからのカーバメート	27	12
6	PC+DMAからのカーバメート	27	9
7	EC+ブチルアミンからのカーバメート	20	－
8	EC+プロピルアミンからのカーバメート	23	－
9	PC+ブチルアミンからのカーバメート	20	－
10	BC+DMAからのカーバメート	30	－
11	BC+ピロリドンからのカーバメート	40	－
C1	2-エチルヘキシルラクテート	25	8

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 4 】

30

本発明の最終実施態様は、カーバメートの使用、特にエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから誘導されるカーバメートの、殺生物剤のための溶媒または分散媒としての使用に関する。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/006792

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/02 A01N43/653  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/15686 A (BAYER AG [DE]; WIRTH WOLFGANG [DE]; WANGERMANN KLAUS [DE]; BOTTA ARTUR) 15 June 1995 (1995-06-15) page 7, lines 12-20 page 16, line 21 - page 19, line 5 claims 1-8 -----	1-11
X	EP 0 453 899 A (BAYER AG [DE]) 30 October 1991 (1991-10-30) cited in the application claims 1-3 -----	1-11
X	EP 1 961 301 A (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 27 August 2008 (2008-08-27) claims 1-10 -----	1-11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2011

Date of mailing of the international search report

06/05/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kamdzhilov, Yavor

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/006792

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/069822 A (PHIBRO TECH INC [US]; POMPEO MICHAEL P [US]; HODGE ROBERT L [US]) 12 June 2008 (2008-06-12) claims 1-44 -----	1-11
X	FR 2 910 000 A (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]) 20 June 2008 (2008-06-20) claims 1-14 -----	1-11
X	EP 0 453 915 A (BAYER AG [DE]) 30 October 1991 (1991-10-30) claims 1-6 -----	1-11
X	DE 43 31 416 A1 (BAYER AG [DE]) 14 June 1995 (1995-06-14) claims 1-8 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/006792

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9515686	A	15-06-1995	AU 1067995 A DE 4341985 A1	27-06-1995 14-06-1995
EP 0453899	A	30-10-1991	AU 638327 B2 BR 9101691 A CA 2041168 A1 DE 4013522 A1 DE 59100762 D1 DK 0453899 T3 ES 2062597 T3 HU 58454 A2 JP 2963233 B2 JP 4225901 A US 5206225 A ZA 9103161 A	24-06-1993 26-11-1991 28-10-1991 31-10-1991 10-02-1994 07-03-1994 16-12-1994 30-03-1992 18-10-1999 14-08-1992 27-04-1993 29-01-1992
EP 1961301	A	27-08-2008	AU 2008217237 A1 CA 2678656 A1 CN 101616580 A WO 2008101620 A2 JP 2010519263 T US 2010323891 A1	28-08-2008 28-08-2008 30-12-2009 28-08-2008 03-06-2010 23-12-2010
WO 2008069822	A	12-06-2008	NONE	
FR 2910000	A	20-06-2008	AU 2007336240 A1 CA 2672830 A1 CN 101646646 A EA 200970597 A1 EP 2102148 A1 WO 2008074837 A1 JP 2010513404 T KR 20090090399 A US 2010113279 A1 ZA 200904270 A	26-06-2008 26-06-2008 10-02-2010 30-12-2009 23-09-2009 26-06-2008 30-04-2010 25-08-2009 06-05-2010 28-04-2010
EP 0453915	A	30-10-1991	AU 635415 B2 BR 9101663 A CA 2041143 A1 DE 4013523 A1 DE 59100597 D1 DK 0453915 T3 ES 2060234 T3 HU 58455 A2 JP 5105602 A ZA 9103162 A	18-03-1993 10-12-1991 28-10-1991 31-10-1991 23-12-1993 18-04-1994 16-11-1994 30-03-1992 27-04-1993 29-01-1992
DE 4331416	A1	14-06-1995	AU 1240995 A WO 9515690 A1 ZA 9409788 A	27-06-1995 15-06-1995 01-01-1995

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード ( 参考 )

A 0 1 P 3/00

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100157174

弁理士 佐藤 洋

(74)代理人 100162684

弁理士 呉 英燦

(72)発明者 ステファニー・メルル

フランス、エフエール - 7 7 5 1 5 ラ・セル・シュル・モラン、リュ・デ・カメリア 1 7 番

(72)発明者 シンディー・ミュンツェンベルク

ドイツ 4 0 2 3 9 デュッセルドルフ、ブレームシュトラーセ 1 1 番

(72)発明者 ヘレナ・ヴィートホフ

ドイツ 4 0 2 2 1 デュッセルドルフ、ハンマー・ドルフシュトラーセ 4 2 番

F ターム(参考) 4H011 AA01 BA01 BA05 BB09 BC06 BC13 DA16 DG16