

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5623742号
(P5623742)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 47/32 (2006.01)	A 6 1 K 47/32
A 6 1 P 31/04 (2006.01)	A 6 1 P 31/04
A 6 1 K 31/4196 (2006.01)	A 6 1 K 31/4196
A 6 1 K 31/517 (2006.01)	A 6 1 K 31/517
A O 1 N 25/04 (2006.01)	A O 1 N 25/04 1 O 2
請求項の数 25 (全 42 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-530891 (P2009-530891)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年10月4日 (2007.10.4)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2010-505798 (P2010-505798A)		ア
(43) 公表日	平成22年2月25日 (2010.2.25)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/060553		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02008/040786		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成20年4月10日 (2008.4.10)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成22年9月29日 (2010.9.29)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	06121851.7	(74) 代理人	100096183
(32) 優先日	平成18年10月5日 (2006.10.5)		弁理士 石井 貞次
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 櫛型ポリマー及び活性成分製剤又は有効成分製剤を製造するためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) 少なくとも1種類の櫛型ポリマー、並びに

ii) 植物保護のための活性物質及び医薬活性物質からなる群から選択される少なくとも1種類の有機活性物質であって、25℃/1013mbarで10g/L未満の水溶解度を示すものを含む活性物質組成物であって、

前記櫛型ポリマーが、モノエチレン性不飽和モノマーMを共重合させることによって得られるものであり、ここで、該モノマーMは：

(a) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMa(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMaは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールとのエステル、及び、モノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールとのジエステルから選択される)、及び

(b) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMb(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMbは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールとのエステル、並びに、モノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールとのモノエステル及びジエステルから選択される)

を含み、さらに

10

20

(c) モノマーMa及びモノマーMbとは異なるモノエチレン性不飽和モノマーMcを含んでもよく、

モノマーMa及びMbの総量は、当該櫛型ポリマーを構成するモノマーMの少なくとも80重量%を構成し、前記活性物質組成物において、前記有機活性物質は400nm未満の平均粒径を有する、前記活性物質組成物。

【請求項2】

前記櫛型ポリマー中の前記ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールの分子量が200～2000の範囲内である、請求項1に記載の活性物質組成物。

【請求項3】

前記櫛型ポリマー中の前記ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールが、ポリ-C₂-C₄-アルキレングリコールモノ-C₁-C₁₀-アルキルエーテルである、請求項1又は2に記載の活性物質組成物。

10

【請求項4】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMbが、アクリル酸及びメタクリル酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールのエステルから選択される、請求項1～3のいずれかに記載の活性物質組成物。

【請求項5】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMaが、アクリル酸及びメタクリル酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールのエステルから選択される、請求項1～4のいずれかに記載の活性物質組成物。

20

【請求項6】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMbが、モノマーMの総量に基づいて、10～90重量%を構成するか、又は、前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMaが、モノマーMの総量に基づいて、10～90重量%を構成している、請求項1～5のいずれかに記載の活性物質組成物。

【請求項7】

前記櫛型ポリマー中の前記モノマーMが、さらに、20℃で60g/Lを超える水溶解度を有する1種類以上のモノマーMcも含み、前記モノマーMcが、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸から選択される、請求項1～6のいずれかに記載の活性物質組成物。

30

【請求項8】

前記櫛型ポリマー中の前記モノマーMcが、モノマーMの総量に基づいて、5～20重量%を構成している、請求項7に記載の活性物質組成物。

【請求項9】

前記櫛型ポリマーが2000～500000ダルトンの範囲の数平均分子量を有する、請求項1～8のいずれかに記載の活性物質組成物。

【請求項10】

前記櫛型ポリマーが、活性物質又は有効物質の1重量部に基づいて、0.3～10重量部の量で存在している、請求項1～9のいずれかに記載の活性物質組成物。

40

【請求項11】

固体形態にある、請求項1～10のいずれかに記載の活性物質組成物。

【請求項12】

前記活性物質が、殺菌活性物質及び殺虫活性物質から選択される、請求項1～11のいずれかに記載の活性物質組成物。

【請求項13】

前記活性物質が、ストロビルリン系、コナゾール殺菌剤及びそれらの混合物から選択される、請求項12に記載の活性物質組成物。

【請求項14】

前記活性物質が、エポキシコナゾールと、メトコナゾール、フルキンコナゾール及びブ

50

ロチオコナゾールからなる群から選択される少なくとも1種類のさらなる殺菌剤との混合物を含んでいる、請求項12に記載の活性物質組成物。

【請求項15】

前記活性物質が、エポキシコナゾールと、ストロビルリン系の群から選択される少なくとも1種類のさらなる殺菌剤との混合物を含んでいる、請求項12に記載の活性物質組成物。

【請求項16】

請求項1～15のいずれかに記載の組成物を製造する方法であって、少なくとも1種類の活性物質を前記櫛型ポリマーの溶液又は溶融物と混合することを含む、前記方法。

【請求項17】

25℃/1013mbarで10g/L未満の水溶解度を示す活性物質の水性調製物の製造における櫛型ポリマーの使用であって、ここで、該活性物質の粒径は400nm未満であり、該櫛型ポリマーは、活性物質の1重量部に基づいて、0.3～10重量部の量で使用され、

前記櫛型ポリマーが、モノエチレン性不飽和モノマーMを共重合させることによって得られるものであり、ここで、該モノマーMは：

(a) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMa(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMaは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールとのエステル、及び、モノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールとのジエステルから選択される)、及び

(b) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMb(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMbは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールとのエステル、並びに、モノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールとのモノエステル及びジエステルから選択される)

を含み、さらに

(c) モノマーMa及びモノマーMbとは異なるモノエチレン性不飽和モノマーMcを含んでもよく、

モノマーMa及びMbの総量は、当該櫛型ポリマーを構成するモノマーMの少なくとも80重量%を構成する、前記使用。

【請求項18】

前記櫛型ポリマー中の前記ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールの分子量が200～2000の範囲内である、請求項17に記載の使用。

【請求項19】

前記櫛型ポリマー中の前記ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールが、ポリ-C₂-C₄-アルキレングリコールモノ-C₁-C₁₀-アルキルエーテルである、請求項17又は18に記載の使用。

【請求項20】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMbが、アクリル酸及びメタクリル酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールのエステルから選択される、請求項17～19のいずれかに記載の使用。

【請求項21】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMaが、アクリル酸及びメタクリル酸とC₁-C₂₀-アルカノール、C₅-C₁₀-シクロアルカノール、フェニル-C₁-C₄-アルカノール又はフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールのエステルから選択される、請求項17～20のいずれかに記載の使用。

【請求項22】

前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノマーMbが、モノマーMの総量に基づいて、10～90重量%を構成するか、又は、前記櫛型ポリマー中の前記少なくとも1種類のモノ

10

20

30

40

50

ノマーMaが、モノマーMの総量に基づいて、10～90重量%を構成している、請求項17～21のいずれかに記載の使用。

【請求項23】

前記櫛型ポリマー中の前記モノマーMが、さらに、20℃で60g/Lを超える水溶解度を有する1種類以上のモノマーMcも含み、前記モノマーMcが、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸から選択される、請求項17～22のいずれかに記載の使用。

【請求項24】

前記櫛型ポリマー中の前記モノマーMcが、モノマーMの総量に基づいて、5～20重量%を構成している、請求項23に記載の使用。

10

【請求項25】

水性活性物質調製物を製造する方法であって、請求項1～9のいずれかに記載の活性物質組成物を水と混合することを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規櫛型ポリマー、それらを製造する方法、及び、水に不溶性であるか又は水に難溶性の活性物質又は有効物質を水相中において安定化させることにおけるそれらの使用に関する。本発明は、さらに、水不溶性の活性物質又は有効物質(特に、植物保護のための活性物質)の活性物質製剤又は活性物質調製物(preparation)の製造における櫛型ポリマーの使用にも関する。

20

【背景技術】

【0002】

活性物質、即ち、低濃度においてさえ既に生理学的作用を示し得る物質は、多くの場合、水性活性物質調製物の形態で施用される。かくして、例えば、植物保護においては、有害生物と闘うために使用される活性物質、即ち、植物保護活性物質、例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤及び除草剤、さらに、成長調節剤は、多くの場合、濃厚物として、例えば、水性濃厚物(例えば、懸濁液剤又はエマルジョン剤)として、さらにまた、固形濃厚物(例えば、粉末剤(powder)、粉剤(dust)又は顆粒剤)として、製剤及び販売される。これらの製剤は、施用に先立って、一般に、大量の水を添加することによって所望の使用レベルまで希釈される(「散布混合物(spray mixture)」)。さらにまた、医薬活性物質及び化粧品活性物質の場合、並びに、食品添加物(例えば、ビタミン類、プロビタミン類など)の場合、当該活性物質を水性媒体中で(例えば、液体食品中で、又は、輸液中で、さらにまた、体液中で)安定化又は可溶化させることができる製剤は、価値があるということが分かっている。有効物質、即ち、低施用量において確定した技術的作用を既に示す低分子量化合物(例えば、着色剤及び紫外線安定化剤)の場合にも、多くの場合、当該有効物質を水性媒体中で効率的に安定化又は可溶化させることができる製剤が必要である。

30

【0003】

主要な問題は、当該活性物質又は有効物質の水溶解度が概して低い(多くの場合、23℃/1013mbarで、10g/L未満)ということによって代表される。そのような活性物質の水性製剤及び、同様に、即時使用可能な(ready-for-use)水性調製物は、従って、活性物質が水性連続相中に乳化相又は分散相として存在している不均質系である。これらの本質的に準安定な系を安定化させるために、通常、乳化剤又は分散剤が使用される。しかしながら、これらの安定化作用は、多くの場合不十分であり、その結果、特にその水性製剤が高温条件下及び/又は温度の変異が大きな条件下又は凝固点の近くで比較的長期にわたって貯蔵された場合、活性物質の分離、例えば、活性物質のクリーム分離又は沈澱が起こり得る。この問題は、活性物質が結晶化する傾向を有している場合、特に顕著である。活性物質を濃厚形態で含んでいる製剤を水で希釈する場合、多くの場合、固体活性物質粒子も分離する。

40

【0004】

50

水不溶性活性物質の製剤を製造するために、多くの場合、有機溶媒が使用される。かくして、可溶化剤として、即ち、水相中における活性物質又は有効物質の溶解性を増大させるために、多くの場合、水混和性溶媒が使用される。同様に、使用温度で固体である活性物質を液相に変換するために、水不混和性溶媒が使用され、ここで、該液相は、容易に乳化され得る。固体活性物質の懸濁液とは対照的に、該活性物質は、エマルション中の溶媒の液滴中に分子レベルで溶解し、従って、施用に際しては、より容易に利用可能であり、多くの場合、より効果的である。しかしながら、比較的大量の有機溶媒を使用することは、周知のVOC問題に基づいて、健康及び作業中の安全の理由、環境上の見地、並びに、部分的には、毒物学的理由により、好ましくない。

【0005】

10

慣習的な水性活性物質製剤のさらなる不利点は、水相中に懸濁又は乳濁している活性物質粒子又は活性物質液滴の粒径(これは、一般に、数 μm である)が比較的大きいということである。一方では、製剤中の均質な分配を保証し、従って、取扱い性及び計量供給性の向上を保証するために、また、同時に、当該製剤中又は当該即時使用可能な組成物中に存在している活性物質の生物学的利用能を増大させるために、活性物質が極めて微細に分配された形態で存在している水性製剤又は水で希釈されたときに活性物質が微細に分配された形態に変換される水性製剤が好ましい。これに関連して、水で希釈されたときに、活性物質を含んでいる相の平均粒径が500nm未満(特に、300nm未満)である活性物質調製物を生じる製剤が好ましい。

水不溶性活性物質を水性ビヒクル中で可溶化又は安定化させるために両親媒性ブロックコポリマーを使用することが、何度か提案されている(例えば、W02005/121201及びその中で引用されている文献を参照されたい)。用語「可溶化」は、可溶化物質(補助剤)を使用することによって達成される水相中の水不溶性活性物質又は有効物質の安定で均質な分配(ここで、分散している活性物質相の粒子は、多くの場合、可視光を殆ど散乱しないほど、従って、当該混合物がおおよそ透明に見える程、小さい)を表現している。これに関連して、両親媒性ブロックコポリマーは、一般に、少なくとも1の親水性ポリマーブロックと少なくとも1の疎水性ポリマーブロックを有している。W02005/121201には、そのようなブロックコポリマーの製造について開示されているが、それは、比較的、費用がかかる。

20

【0006】

US 4,847,410及びUS 4,959,156では、アリルアルコールアルコキシレートと(メタ)アクリル酸のコポリマーの製造について開示されており、また、それらを分散剤として使用することが提案されている。

30

【0007】

W0 03/043420には、植物の処理においてアジュバントとしてコポリマーを使用することが開示されている。該コポリマーは、オレフィン及び/又はビニルエーテルと、さらに、エチレン性不飽和ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体及びさらなるモノマーで構成されている。

【0008】

DE 10338437には、(a)エチレン性不飽和ジカルボン酸から誘導された末端基を有する変性ポリオレフィン又はオリゴオレフィンと(b)オキシラン又はアジリジン誘導体を単独重合又は共重合させることによって得られるポリマーの反応によって得られるブロックコポリマーをベースとするアジュバントを含んでいる農薬活性物質の製剤が開示されている。

40

【0009】

W0 03/055944には、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(AMPS)をベースとするコポリマーを、植物保護用の水性懸濁製剤中で結晶化阻害薬として使用することが開示されている。

【0010】

EP 1681923には、少なくとも1種類の活性物質とオレフィン性不飽和スルホン酸をアクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドとラジカル重合させることによって得ることが可能な少なくとも1種類のランダムコポリマーを含んでいる活性物質製剤が開示され

50

ている。

【0011】

WO 06/000592には、植物保護組成物を製造するための可溶化剤として、エーテル基を含んでいるポリマーを使用することが開示されている。ここで、該ポリマーは、少なくとも1種類の疎水性モノマーと少なくとも1種類のアリルアルコールアルコキシレートとを共重合させることによって得ることが可能である。

【0012】

しかしながら、従来技術として開示されている上記ポリマーは、多くの場合、それらの可溶化特性に関して、水に不溶性であるか若しくは水に難溶性の活性物質に対して満足できるものではないか、又は、製造するのに費用がかかる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】 WO 2005/121201

【特許文献2】 US 4,847,410

【特許文献3】 US 4,959,156

【特許文献4】 WO 03/043420

【特許文献5】 DE 10338437

【特許文献6】 WO 03/055944

【特許文献7】 EP 1681923

20

【特許文献8】 WO 06/000592

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、水に不溶性であるか又は水に難溶性の活性物質を水性媒体中で効果的に可溶化させることができる物質を提供することである。これらの物質は、水相中で当該活性物質を効果的に安定化させる製剤の製造に適しているべきである。これらの物質は、特に、揮発性有機物質を含んでいないか又は揮発性有機物質を極僅かしか含んでいない水不溶性活性物質の利用可能な活性物質組成物を製造するのにも適しているべきである。さらに、これらの物質を用いて製造された当該活性物質製剤の高い安定性は、長期にわたって貯蔵した時に、電解質を添加したときに、及び、水で希釈したときに、分離プロセスに関して望ましい。加えて、該物質は、製造が容易であるべきである。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的は、驚くべきことに、モノエチレン性不飽和モノマーMを共重合させることによって得ることが可能な櫛型ポリマーによって達成され、ここで、該モノマーMは：

(a) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMa(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMaは、モノエチレン性不飽和 C_3 - C_8 -モノカルボン酸と C_1 - C_{20} -アルカノール、 C_5 - C_{10} -シクロアルカノール、フェニル- C_1 - C_4 -アルカノール又はフェノキシ- C_1 - C_4 -アルカノールとのエステル、及び、モノエチレン性不飽和 C_4 - C_8 -ジカルボン酸と C_1 - C_{20} -アルカノール、 C_5 - C_{10} -シクロアルカノール、フェニル- C_1 - C_4 -アルカノール又はフェノキシ- C_1 - C_4 -アルカノールとのジエステルから選択される)；及び、

40

(b) 少なくとも1種類のモノエチレン性不飽和モノマーMb(ここで、該モノエチレン性不飽和モノマーMbは、モノエチレン性不飽和 C_3 - C_8 -モノカルボン酸とポリ(C_2 - C_4 -アルキレンエーテル)オールとのエステル、並びに、モノエチレン性不飽和 C_4 - C_8 -ジカルボン酸とポリ(C_2 - C_4 -アルキレンエーテル)オールとのモノエステル及びジエステルから選択される)；

を含んでおり、モノマーMa及びMbの総量は、当該櫛型ポリマーを構成するモノマーMの少なくとも60重量%、特に、少なくとも70重量%、とりわけ、少なくとも80重量%を占めている。

50

【0016】

従って、本発明は、本明細書中に記載されている櫛型ポリマー及びそれらの製造方法に関し、ここで、該製造方法は、モノマーMをラジカル共重合させることを含む。

【0017】

本発明による櫛型ポリマーは、有利には、水に難溶性であるか又は水に不溶性である活性物質及び有効物質を水相中で安定化させるのに適しており、従って、そのような活性物質及び有効物質の水性製剤の製造と、水で希釈したときに当該活性物質又は有効物質が水相中で極めて微細に分配される非水性製剤の製造の両方とも可能とする。本発明による櫛型ポリマーによって、及び、それらを使用することによって、それぞれの用途に関する活性物質又は有効物質の工業的に適切な量を安定的に可溶化させることが可能であり、その際、可溶化のために有機溶媒を必要とはしない。

10

【0018】

本発明の別の対象は、従って、水に難溶性であるか又は水に不溶性である活性物質及び/又は有効物質を水性媒体中で安定化させるための、ここで及び以下において記載されている櫛型ポリマーの使用である。

【0019】

本発明の対象は、さらにまた、水に不溶性であるか又は水に難溶性の活性物質及び有効物質の製剤を製造するための、本明細書中に記載されている櫛型ポリマーの使用である。

【0020】

本発明の対象は、さらにまた、水に難溶性であるか又は水に不溶性である少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質並びにここで及び以下において記載されている少なくとも1種類の櫛型ポリマーを含んでいる活性物質製剤又は有効物質製剤である。

20

【0021】

本発明のさらなる対象は、25°C/1013mbarでの水溶解度が10g/L未満である活性物質及び有効物質の水性調製物の製造における本発明の櫛型ポリマーの使用である。

【0022】

本発明のさらなる対象は、本発明による活性物質製剤を水と混合させるか又は水で希釈することを含む、水性活性物質調製物を製造する方法である

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明による活性物質製剤又は有効物質製剤は、水又は水性液体で希釈されると、当該活性物質又は有効物質の水性調製物を生成し、ここで、該水性調製物は、水性連続相と、明らかに1µm未満、典型的には500nm以下、多くの場合400nm以下、特に300nm以下、特に好ましくは250nm以下、200nm以下又は150nm以下、とりわけ100nm以下、例えば、5~500nmの範囲又は5~400nmの範囲、多くの場合10~300nmの範囲、好ましくは10~250nmの範囲、特に20~200nmの範囲又は20~150nmの範囲、特に好ましくは20~100nmの範囲の平均粒径を有する活性物質又は有効物質を含んでいる少なくとも1の相を含んでいる。ポリマーのタイプ及び活性物質又は有効物質の種類に応じて、並びに、濃度の比率に応じて、凝集体は、検出可能なバラバラの粒子の形態でもはや存在しないほど小さいことが可能である(粒径 <20nm、<10nm又は<5nm)。

30

40

【0024】

ここで及び以下において与えられている粒径は、動的光散乱によって測定可能な重量平均粒径である。動的光散乱についての方法は、例えば、「H. Wiese in D. Distler, Wassrige Polymerdispersionen [Aqueous Polymer Dispersions], Wiley-VCH, 1999, Chapter 4.2.1, p. 40ff」及びその中で引用されている文献、並びに、「H. Auweter and D. Horn, J. Colloid Interf. Sci., 105 (1985), 399」、「D. Lilge and D. Horn, Colloid Polym. Sci., 269 (1991), 704」又は「H. Wiese and D. Horn, J. Chem. Phys., 94 (1991), 6429」から、当業者にはよく知られている。

【0025】

本発明の意味における活性物質は、一般に、たとえ少量で施用されたときでさえ、生物

50

において作用又は反応を選択的に生じさせる、化学的に定義された物質である。有効物質(effect substance)は、一般に、たとえ少量で施用されたときでさえ、無生物にある種の特性を選択的に付与する、化学的に定義された物質である。当該無生物と接触している生物に対する作用は間接的に又は直接的にこの特性に起因し得るので、用語「活性物質」及び「有効物質」は、多くの場合、同じ意味で使用され、さらにまた、本出願に関しても、同じ意味で使用される。本発明の意味における活性物質又は有効物質は、特に、確定した分子組成(実験式)及び確定した分子量(ここで、該分子量は、典型的には2000ダルトン以下、特に1000ダルトン以下、好ましくは100~1000ダルトンの範囲、とりわけ150~500ダルトンの範囲)を有する有機化合物である。これに関連して、「難溶性(sparingly soluble)」は、当該活性物質又は有効物質の水溶解度が、25°C、1013mbarで、10g/L未満、多くの場合5g/L未満、特に1g/L未満、とりわけ0.1g/L未満であることを意味する。

10

【0026】

本発明による活性物質製剤又は有効物質製剤は、固体、ペースト状又は液体であり得る。

【0027】

用語「水性媒体」及び「水相」は、ここで及び以下において、水、水と当該混合物を基準として最大で10重量%までの水混和性有機溶媒の水性混合物、及び、固体を水又は水性混合物に溶解させた溶液を包含する。水混和性溶媒の例としては、以下のものを挙げることができる：C₃-C₄-ケトン、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン、環状エーテル、例えば、ジオキサン及びテトラヒドロフラン、C₁-C₄-アルカノール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール又はtert-ブタノール、ポリオール並びにそのモノメチルエーテル及びジメチルエーテル、例えば、グリコール、プロパンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はグリセロール、さらに、C₂-C₃-ニトリル、例えば、アセトニトリル及びプロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、ブチロラクトン、2-ピロリドン及びN-メチルピロリドン。

20

【0028】

用語「活性物質製剤」は、ここで及び以下において、用語「製剤」と同じ意味で、即ち、当該活性物質を濃厚形態で含み且つ施用するために、適切な場合には、水又は水性液体で所望の使用濃度に希釈される組成物という意味で使用される。

30

【0029】

本発明による製剤、及び、さらにまた、本発明による製剤を水で希釈することで得られる活性物質調製物は、相分離に関して極めて高い安定性を有していることによって特徴付けられる。それらは、高温下においてさえ及び/又は激しく温度が変動したとしても、数ヶ月という比較的長期間にわたって相分離することなく貯蔵することが可能である。さらに、濃厚製剤は、相分離現象(例えば、凝固、結晶化、フロキュレーション又は沈澱)を起こすことなく、問題なく水で希釈することも可能である。加えて、本発明による組成物(即ち、水性製剤及び水性活性物質調製物又は水性有効物質調製物)は、電解質に関して高い耐性を示す。さらに、極めて微細に分配していること(これは、当該活性物質及び/又は有効物質の凝集体の見掛けの粒径が極めて小さいことに相当する)によって、当該活性物質の活性又は当該有効物質の作用が、慣習的な製剤と比較して増大する。さらなる有利点は、本発明の活性物質製剤が、溶媒を殆ど用いなくても(当該活性物質製剤の重量に基づいた揮発性溶媒の含有量10重量%未満)、又は、溶媒を全く用いなくても(当該活性物質製剤の重量に基づいた揮発性溶媒の含有量1重量%未満)、製剤可能であるということである。

40

【0030】

本発明による櫛型ポリマーのさらなる有利点は、それら櫛型ポリマーの助力で、固体形態にある活性物質を製剤することが可能であること、及び、それらの固形製剤又はペースト状製剤を水で希釈することが可能であり、その際、当該活性物質が上記粒径で得られる

50

ということに見られる。

【0031】

本発明に関連して、表現「 C_1 - C_{20} -アルキル」は、1~20個の炭素原子を含んでいる直鎖又は分枝鎖のアルキル基に対して、例えば、 C_1 - C_4 -アルキルに対して、及び、ペンチル、ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、ヘプチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル、2-エチルヘキシル、1-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、1-メチルノニル、2-プロピルヘプチルなどに対して用いられる。 C_1 - C_4 -アルキルは、1~4個の炭素原子を含んでいる直鎖又は分枝鎖のアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロパン-1-イル又はtert-ブチルなどである。

10

【0032】

表現「シクロアルキル」は、本発明の意味において、置換されていない及び置換されているシクロアルキル基(好ましくは、 C_5 - C_7 -シクロアルキル基、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル又はシクロヘプチル)の両方を包含する。これらは、置換の場合、一般に、1、2、3、4又は5の置換基を有することが可能であり、好ましくは、1、2又は3の置換基を有することが可能であり、特に好ましくは、1の置換基を有することが可能である。好ましくは、これらの置換基は、アルキル、アルコキシ及びハロゲンから選択される。

【0033】

表現「フェニルアルキル」は、本発明の意味において、場合により置換されていてもよいフェニル基で置換されている直鎖又は分枝鎖のアルキル基(特に、直鎖アルキル基)を包含し、ここで、該フェニル基は、置換の場合、一般に、1、2、3、4又は5の置換基を有しており、好ましくは、1、2又は3の置換基を有しており、特に好ましくは、1の置換基を有しており、該置換基は、好ましくは、アルキル、アルコキシ、トリフルオロメチル、ジ(C_1 - C_4 -アルキル)アミノ、ニトロ、シアノ又はハロゲンから選択される。特に、フェニルアルキルにおけるフェニル基は、置換されていない。

20

【0034】

表現「フェノキシアルキル」は、本発明の意味において、場合により置換されていてもよいフェノキシ基でそのフェノキシ基の酸素原子を介して置換されている直鎖又は分枝鎖のアルキル基(特に、直鎖アルキル基)を包含し、ここで、該フェノキシ基は、置換の場合、一般に、1、2、3、4又は5の置換基を有しており、好ましくは、1又は2の置換基を有しており、該置換基は、好ましくは、アルキル、アルコキシ、カルボキシル、トリフルオロメチル、スルホネート(SO_3^-)、アミノ、 C_1 - C_4 -アルキルアミノ、ジ(C_1 - C_4 -アルキル)アミノ、ニトロ、シアノ又はハロゲンから選択される。特に、フェノキシアルキルにおけるフェノキシ基は、置換されていない。

30

【0035】

当該櫛型ポリマー(特に、当該櫛型ポリマー内のモノマーの種類及び構成量)及びその分子量に関して、並びに、さらにまた、当該製剤及び活性物質調製物又は有効物質調製物に関して、特に、製剤の型、活性物質又は有効物質の種類、本発明の製剤中のそれらの濃度、粒径、活性物質又は有効物質に対する櫛型ポリマーの質量比、添加剤の種類及び量などに関して、ここで及び以下において与えられている好ましい意味(又は、高い頻度で若しくは特別に与えられている意味)、特に好ましい意味及び特定の意味は、好ましくはたとえ任意の組合せにおいても(即ち、これらの意味の2つ以上の組合せ又はこれらの意味の全ての組合せにおいても)、基本的に、互いに独立して理解されるべきである。換言すれば、これらの意味の2つ以上の組合せ又はこれらの意味の全ての組合せは、本発明の好ましい実施形態、特に好ましい実施形態及び特定の実施形態を表している。

40

【0036】

3~8個の炭素原子を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸のエステルとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びイソクロトン酸のエステルなどがある。4~8個の炭素原子を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のジエステルとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸のジエステルなどがある。

50

【0037】

モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸のエステルが好ましく、これらの中で、特に、アクリル酸及びメタクリル酸のエステルが好ましい。

【0038】

モノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸のジエステルとしては、特に、フマル酸、イタコン酸及びマレイン酸のエステルなどを挙げることができる。

【0039】

好ましいモノマーMaは、アクリル酸とC₁-C₂₀-アルカノールのエステル、特に、アクリル酸とC₁-C₁₀-アルカノールのエステル(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート及びステアリルアクリレート)、アクリル酸とC₅-C₁₀-シクロアルカノールのエステル(例えば、シクロヘキシルアクリレート)、アクリル酸とフェニル-C₁-C₄-アルカノールのエステル(例えば、ベンジルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート及び1-フェニルエチルアクリレート)、アクリル酸とフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールのエステル(例えば、2-フェノキシエチルアクリレート)、メタクリル酸とC₁-C₂₀-アルカノールのエステル、好ましくは、メタクリル酸とC₁-C₁₀-アルカノールのエステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート及びステアリルメタクリレート)、メタクリル酸とC₅-C₁₀-シクロアルカノールのエステル(例えば、シクロヘキシルメタクリレート)、メタクリル酸とフェニル-C₁-C₄-アルカノールのエステル(例えば、ベンジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート及び1-フェニルエチルメタクリレート)、及び、メタクリル酸とフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールのエステル(例えば、2-フェノキシエチルメタクリレート)から選択されるモノマーである。

【0040】

特に好ましい実施形態では、モノマーMaは、モノマーMaの総量に基づいて、少なくとも80%まで(特に、排他的に)、アクリル酸及び/又はメタクリル酸とC₁-C₁₂-アルカノールのエステルを含んでいる。極めて特に好ましい実施形態では、モノマーMaは、モノマーMaの総量に基づいて、少なくとも80%まで(特に、排他的に)、アクリル酸及び/又はメタクリル酸とC₁-C₆-アルカノールのエステル、とりわけ、メチルアクリレート、メチルメタクリレート及び/又はブチルアクリレートを含んでいる。同様に極めて特に好ましい実施形態では、モノマーMaは、モノマーMaの総量に基づいて、少なくとも80%まで(特に、排他的に)、少なくとも1種類のモノマーMa(1)[ここで、モノマーMa(1)は、以下のものから選択される：アクリル酸及びメタクリル酸とC₁-C₅-アルカノールのエステル、特に、メチルアクリレート、メチルメタクリレート及び/又はブチルアクリレート]と少なくとも1種類のモノマーMa(2)[ここで、モノマーMa(2)は、以下のものから選択される：アクリル酸及びメタクリル酸とC₆-C₂₀-アルカノールのエステル、特に、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタクリレート及び/又はステアリルメタクリレート、並びに、アクリル酸及びメタクリル酸とフェノキシ-C₁-C₄-アルカノールのエステル、例えば、2-フェノキシエチルアクリレート及び2-フェノキシエチルメタクリレート]の混合物を含んでいる。

【0041】

好ましくは、モノマーMの総モノマー量に基づいたモノマーMaの割合は、10~90重量%、好ましくは、20~88重量%、特に、40~85重量%である。

【0042】

モノエチレン性不飽和モノマーMbは、ポリエーテル基を含んでいるエステルから選択され、ここで、該エステルは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸又はモノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸と1種類、又は、それぞれ2種類のポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールから形成される。

【0043】

モノマーMbの主成分であるポリ(アルキレンエーテル)オールは、直鎖又は分枝鎖であり、特に、直鎖である。分枝の程度及び末端基に応じて、当該エステルの主成分であるポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールは、モノオール及びポリオール(例えば、ジオール又はトリオール)のいずれであることも可能である。モノオール及びジオールが好ましくは、特に、モノオールが好ましい。

【0044】

ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールを形成する繰り返し単位の少なくとも50mol%が、特に、少なくとも80mol%が、特に好ましくは、少なくとも90mol%が、とりわけ、全てが、CH₂-CH₂-Oであるのが有利であるということが示されている。換言すれば、ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールにおいて、共重合されているエチレンオキシドの割合は、当該ポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オール内の全ての繰り返し単位の総量に基づいて、少なくとも50mol%、特に、少なくとも、80mol%、特に好ましくは、少なくとも90mol%、とりわけ、100mol%である。これら%の数字は、当該櫛型ポリマー内のポリエーテル基の総量に基づいた数平均値(number-average value)である。

10

【0045】

モノマーMbの主成分である好ましいポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールは、ポリ-C₂-C₄-アルキレングリコールモノ-C₁-C₁₀-アルキルエーテルから選択されるポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールである。

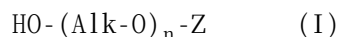
【0046】

20

特に、モノマーMbの主成分であるポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールは、200~10000の範囲内、特に、800~2000の範囲内の数平均分子量を有する。

【0047】

モノマーMbの主成分である好ましいポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールは、一般式(I)：



[式中、

Zは、水素、C₁-C₂₀-アルキル又はベンジル、特に、C₁-C₁₀-アルキル、とりわけ、メチル又はエチルであり；

nは、整数であって、その数平均値は、5~300、好ましくは、5~200、特に、10~100、とりわけ、15~50の範囲であり；

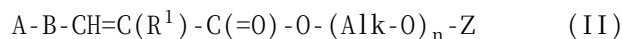
30

Alkは、C₂-C₄-アルキレン、特に、1,2-エタンジイル及び/又は1,2-プロパンジイルである(ここで、各繰り返し単位(Alk-O)_nにおけるAlkは、その都度、同一であることが可能であるか又は異なっていることが可能である)]

で表されるアルコールから選択されるポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オールである。

【0048】

好ましいモノエチレン性不飽和モノマーMbは、特に、一般式(II)：



[式中、

Zは、水素、C₁-C₂₀-アルキル又はベンジル、特に、C₁-C₁₀-アルキルであり；

40

Bは、化学結合又はCH₂、特に、化学結合であり；

nは、整数であって、その平均値は、当該櫛型ポリマーに基づいて、5~300、好ましくは、5~200、特に、10~100、とりわけ、15~50の範囲であり；

Alkは、C₂-C₄-アルキレン、特に、1,2-エタンジイル及び/又は1,2-プロパンジイルであり(ここで、それぞれの異なる繰り返し単位(Alk-O)_nにおけるAlkは、その都度、同一であることが可能であるか又は異なっていることが可能である)；

R¹は、水素又はメチル、特に、メチルであり；及び、

Aは、水素、C(O)OH又はC(O)O(Alk'-O)_mZ' [ここで、Alk'は、Alkについて既に与えられている意味の内の1つを有し、Z'は、Zについて既に与えられている意味の内の1つを有し、mは、nについて既に与えられている意味の内の1つを有する]であり、Aは、特に、水素

50

である]

で表されるエステルから選択されるモノエチレン性不飽和モノマーである。

【0049】

本発明による使用に鑑みて、基(Alk-0)_n又は基(Alk'-0)_mにおける繰り返し単位Alk-0の平均数(即ち、式(I)及び式(II)におけるn又はmの数平均)は、少なくとも5、特に、少なくとも10、とりわけ、少なくとも15で、200以下、特に、100以下、とりわけ、50以下であるのが有利であることが示されている。好ましくは、該値は、5~200の範囲、特に、10~100の範囲、とりわけ、15~50の範囲である。n又はmの平均値は、当該楕型ポリマー内の全てのポリエーテル基に基づいた数平均値である。

【0050】

10

基(Alk-0)_n又は基(Alk'-0)_mにおける個々の繰り返し単位Alk-0又はAlk'-0のアルキレン部分は、同一であることが可能であるか又は異なっていることが可能である。特に好ましくは、Alk-0又はAlk'-0は、1,2-エタンジイルであるか、又は、1,2-エタンジイルと1,2-プロパンジイルの混合物である。基(Alk-0)_n又は基(Alk'-0)_mが、互いに異なっている単位Alk-0又はAlk'-0を含んでいる場合、それらは、ランダムに又はブロック状に配置されていることが可能であり、ブロック状の配置が好ましい。

【0051】

基(Alk-0)_n又は基(Alk'-0)_mが異なる繰り返し単位Alk-0又はAlk'-0を含んでいる場合、平均して、当該基Alk-0又はAlk'-0の少なくとも50mol%(例えば、50~99mol%)、特に、少なくとも80mol%(例えば、80~99mol%)、とりわけ、少なくとも90mol%(例えば、90~98mol%)が、CH₂-CH₂-0であるのが有利であるということが示されている。これらの中で、残りの繰り返し単位Alk-0又はAlk'-0がCH(CH₃)-CH₂-0である混合物が好ましい。

20

【0052】

特に、モノマーMbは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オール of エステルから選択される。特に、モノマーMbは、アクリル酸及びメタクリル酸とポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オール of エステルから選択される。特に、モノマーMbは、アクリル酸及びメタクリル酸と好ましいものとして先に挙げられているポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)オール of エステルから選択され、とりわけ、アクリル酸及びメタクリル酸と好ましいものとして先に挙げられているポリ(C₂-C₄-アルキレンエーテル)モノオール of エステルから選択される。アクリル酸及びメタクリル酸と好ましいものとして先に挙げられているポリ-C₂-C₄-アルキレングリコールモノ-C₁-C₁₀-アルキルエーテル of エステルから選択されるモノマーMbが、極めて特に好ましい。ポリエーテルロールの分子量並びに繰り返し単位の種類及び数について上記で既に述べられていることは、もちろん、アクリル酸及びメタクリル酸の上記好ましいエステル及び極めて好ましいエステルにおいても当てはまる。

30

【0053】

モノマーMの総モノマー量に基づいたモノマーMbの割合は、典型的には、10~90重量%の範囲、好ましくは、12~80重量%の範囲、とりわけ、15~60重量%の範囲である。

【0054】

モノマーMa及びモノマーMbに加えて、楕型ポリマーを構成するモノマーMには、モノマーMa及びモノマーMbとは異なる付加的なモノマーMcも含ませることができる。モノマーMの総量に対するモノマーMcの割合は、好ましくは、40重量%以下、多くの場合、30重量%以下、特に、20重量%以下である。

40

【0055】

好ましい実施形態では、当顔モノマーは、5重量%~40重量%、特に、5重量%~30重量%、とりわけ、5重量%~20重量%のモノマーMc(ここで、モノマーMcは、モノマーMa及びモノマーMbとは異なっている)を含んでいる。

【0056】

モノマーMcは、好ましくは、モノエチレン性不飽和である。即ち、モノマーMcは、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を1つしか含んでいない。

50

【0057】

モノマーMcは、イオン性又はイオン化可能な(即ち、酸性又は塩基性の)モノマーMc^a及び中性のモノマーMc^bの両方を包含する。「イオン性(ionic)」は、モノマーMc^aが荷電状態で存在している官能基を含んでいることを意味する。イオン性基の例は、アニオン性基、例えば、カルボキシレート、スルホネート、ホスホネート及びホスフェート、並びに、カチオン性基、特に、第4級アンモニウム基及びプロトン化アミノ基(これは、第4級イミダゾリウム基、プロトン化イミダゾリウム基、第4級ピリジニウム基及びプロトン化ピリジニウム基を包含する)である。「イオン化可能な(ionizable)」は、モノマーMc^aが、プロトン化(塩基性のイオン化可能な基の場合)又は脱プロトン化(酸性のイオン化可能な基の場合)によって上記イオン性基に変換され得る官能基を含んでいることを意味する。

10

【0058】

好ましいモノマーMc^aは、アニオン性及び酸性のモノマーMc^aから選択され、特に、少なくとも1のカルボン酸基又は少なくとも1のスルホン酸基を含んでいるモノマーMc^aから選択される。

【0059】

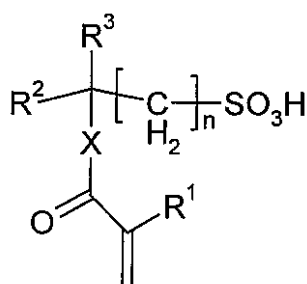
好ましいモノマーMc^aとしては、特に、以下のものを挙げることができる：少なくとも1のカルボン酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマー、特に、3~8個の炭素原子を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸など、並びに、さらにまた、前記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物(ここで、モノマーMcの割合は、モノマーMの総量に基づいて、一般に、20重量%以下であり、特に、10重量%以下である)。

20

【0060】

モノマーMc^aには、さらに、少なくとも1のスルホン酸基を含んでいるモノエチレン性不飽和モノマーも包含される。そのようなモノマーMc^aの例は、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸及び下記一般式(III)で定義されるモノマーである。

【化1】



III

30

【0061】

式(III)において、

nは、0、1、2又は3、特に、1又は2であり；

40

Xは、O又はNR⁵であり；

R¹は、水素又はメチルであり；

R²及びR³は、互いに独立して、水素又はC₁-C₄-アルキル、特に、水素又はメチルであり；及び、

R⁵は、水素又はC₁-C₄-アルキル、特に、水素である。

【0062】

一般式(I)で表されるモノマーMc^aの例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドエタンスルホン酸、2-メタクリルアミドエタンスルホン酸、2-アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸

50

及び2-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸である。好ましい実施形態では、当該櫛型ポリマーは、共重合されたスルホン酸基含有モノマーを全く含んでいない。

【0063】

モノマーMc^bには、モノマーMc^aとは異なってイオン性基又はイオン化可能な基を含んでいない、中性のモノエチレン性不飽和モノマーが包含される。これらの中で、特に、増大した水溶解度(特に、25℃及び1013mbarで、少なくとも60g/Lの溶解度)を示すモノマーMc^bが好ましい。増大した水溶解度を有するか又は水中での混和性さえ有するそのようなモノマーは、例えば、「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrylates", 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim, 1997」から、当業者には知られている。典型的なモノマーMc^bは、以下のものである：モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(特に、アクリル酸及びメタクリル酸)のヒドロキシ-C₂-C₄-アルキルエステル、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート又は4-ヒドロキシブチルメタクリレート、さらに、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸のアミド、例えば、アクリルアミド又はメタクリルアミド、さらに、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル、N-ビニラクトム、例えば、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクトム、脂肪族C₁-C₄-モノカルボン酸のN-ビニルアミド、例えば、N-ビニルホルムアミド又はN-ビニルアセトアミド、尿素基を有しているモノエチレン性不飽和モノマー、例えば、N-ビニル尿素及びN-アリル尿素、並びに、さらにまた、イミダゾリジン-2-オン誘導体、例えば、N-ビニルイミダゾリジン-2-オン、N-アリルイミダゾリジン-2-オン、N-ビニルオキシエチルイミダゾリジン-2-オン、N-アリルオキシエチルイミダゾリジン-2-オン、N-(2-アクリルアミドエチル)イミダゾリジン-2-オン、N-(2-アクリロイルオキシエチル)イミダゾリジン-2-オン、N-(2-メタクリルアミドエチル)イミダゾリジン-2-オン、N-(2-メタクリロイルオキシ

エチル)イミダゾリジン-2-オン(=ウレイドメタクリレート)、N-[2-(アクリロイルオキシアセトアミド)エチル]イミダゾリジン-2-オン、N-[2-(2-アクリロイルオキシアセトアミド)エチル]イミダゾリジン-2-オン、N-[2-(2-メタクリロイルオキシアセトアミド)エチル]イミダゾリジン-2-オンなど。モノマーMc^bは、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸のヒドロキシ-C₁-C₄-アルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル又はN-ビニラクトムから選択され、アクリル酸及びメタクリル酸のヒドロキシ-C₂-C₄-アルキルエステルが特に好ましい。極めて特に好ましい実施形態では、モノマーMc^bは、モノマーMcの総量に基づいて少なくとも80重量%の、少なくとも1種類の、アクリル酸及び/若しくはメタクリル酸のヒドロキシ-C₂-C₄-アルキルエステル並びに/又はN-ビニルカプロラクトムを含んでいる。

【0064】

好ましい実施形態では、モノマーMcは、モノマーMc^aから選択され、特に、20℃で60g/Lよりも大きな水溶解度を有するモノマーMc^aから選択され、とりわけ、少なくとも1のカルボン酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択される。特定の実施形態では、モノマーMcは、モノエチレン性不飽和C₃-C₈-モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和C₄-C₈-ジカルボン酸から選択され、特に、モノエチレン性不飽和C₃-C₆-モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和C₄-C₆-ジカルボン酸から選択される。

【0065】

同様に好ましい実施形態では、モノマーMcは、モノマーMc^bから選択され、特に、20℃で60g/Lよりも大きな水溶解度を有するモノマーMc^bから選択され、とりわけ、アクリル酸及びメタクリル酸のアミド、アクリル酸及びメタクリル酸のヒドロキシ-C₁-C₄-アルキルエステル並びにN-ビニラクトムから選択され、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のヒドロキシ-C₂-C₄-アルキルエステル並びにN-ビニルカプロラクトムが特に好ましい。

【0066】

さらにまた、本発明によれば、2000～500000ダルトンの範囲、多くの場合、5000～100000ダルトンの範囲、特に、10000～50000ダルトンの範囲の数平均分子量 M_n を有する櫛型ポリマーが好ましい。重量平均分子量は、一般に、2000～1000000ダルトンの範囲、多くの場合、3000～200000ダルトンの範囲、特に、4000～100000ダルトンの範囲、とりわけ、10000～50000ダルトンの範囲である。比率「 M_w/M_n 」は、多くの場合、1.1:1～10:1の範囲、特に、1.2:1～5:1の範囲である。当該櫛型ポリマーのモル質量 M_w 及びモル質量 M_n 並びに不均質性は、サイズ排除クロマトグラフィー(=ゲル浸透クロマトグラフィー、又は、GPC)によって測定される。校正用物質として、市販されているポリ(メチルメタクリレート)(PMA)標準ユニットを使用することができる。

【0067】

10

一般に、本発明の櫛型ポリマーは、 $-80^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲(多くの場合、 $-40^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ の範囲)のガラス転移温度 T_g を示す。用語「ガラス転移温度 T_g 」は、ここでは、「ASTM D 3418-82」に従って示差走査熱量測定法(DSC)により測定される「中点温度(midpoint temperature)」を意味するものと理解される(cf. 「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Weinheim, 1992, p. 169」、及び、さらにまた、「Zosel, Farbe und Lack, 82 (1976), pp. 125-134」; 「DIN 53765」も参照されたい)。

【0068】

これに関連して、フォックス式(Fox equation)(「T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II), 1, 123 [1956]」、及び、「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (1980), pp. 17-18」)を用いて当該櫛型ポリマーのガラス転移温度 T_g を当該ポリマーを構成するモノマーMのそれぞれのホモポリマーのガラス転移温度から推定することは、有益であるということが分かる。後者は、例えば、「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992), p. 169」又は「J. Brandrup and E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., J. Wiley, New York, 1989」から、知られている。

20

【0069】

本発明のさらなる対象は、本発明の櫛型ポリマーを製造する方法に関し、ここで、該方法は、モノマーMをラジカル重合させることを含む。

【0070】

30

本発明による製剤の中に存在させる櫛型ポリマーは、慣習的な方法に従ってモノマーMをラジカル重合させることにより製造することができる。該重合は、フリーラジカル重合によって実施することが可能であるか、又は、制御ラジカル重合法によって実施することが可能である。該重合は、1種類以上の開始剤を用いて、溶液重合として、乳化重合として、懸濁重合として、沈澱重合として又は塊状重合として、実施することが可能である。該重合は、バッチ式で、又は、半連続的に、又は、連続的に、実施することが可能である。

【0071】

反応時間は、一般に、1～12時間の範囲である。該反応を実施可能な温度範囲は、一般に、 20°C から 200°C まで、好ましくは、 40°C から 120°C までである。重合圧は2番目に重要であり、当該重合は、標準圧力又は僅かに負圧(例えば、 $>800\text{mbar}$)から正圧まで、例えば、 10bar までの範囲で実施することが可能である。より高い圧力又はより低い圧力も同様に用いることが可能である。

40

【0072】

ラジカル重合のための開始剤として、慣習的なラジカル形成物質を使用することができる。アゾ化合物の群、過酸化化合物の群及びヒドロペルオキシド化合物の群から選択される開始剤が好ましい。過酸化化合物としては、例えば、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルペルオキシイソブチレート又は過酸化カプロイルなどを挙げることができる。過酸化水素に加えて、ヒドロペルオキシドとしては、さらに、有機ペルオキシド、例えば、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチル ヒドロペルオ

50

キシド及びtert-アミルヒドロペルオキシドなどがある。アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)又は2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)などがある。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)が特に好ましい。上記開始剤は、モノマーMの量に基づいて、通常、0.02~5重量%の量、特に、0.05~3重量%の量で使用する。例えば、過酸化水素の場合、より多い量(例えば、30重量%までの量)を使用することも可能である。開始剤の最適な量は、もちろん、使用する開始剤系に左右され、当業者が日常的な実験において決定することができる。

【0073】

該開始剤は、反応容器の中に、部分的に又は完全に導入することができる。好ましくは、該開始剤の大部分、特に、該開始剤の少なくとも80%(例えば、80~100%)を、重合の経過中に重合容器に添加する。

【0074】

本発明の櫛型ポリマーの分子量は、少量の調節剤、例えば、重合するモノマーMに基づいて0.01~5重量%の調節剤を添加することによって、自明に調節することができる。適切な調節剤は、特に、有機チオ化合物、例えば、メルカプトアルコール、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトカルボン酸、例えば、チオグリコール酸若しくはメルカプトプロピオン酸、又は、アルキルメルカプタン、例えば、ドデシルメルカプタン、並びに、さらにまた、アリルアルコール及びアルデヒドである。

【0075】

当該櫛型ポリマーは、特に、有機溶媒又は溶媒混合物の中でラジカル溶液重合によって製造する。有機溶媒の例は、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール、双極性非プロトン性溶媒、例えば、N-アルキルラクタム、例えば、N-メチルピロリドン(NMP)若しくはN-エチルピロリドン、さらに、ジメチルスルホキシド(DMSO)、又は、脂肪族カルボン酸のN,N-ジアルキルアミド、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)若しくはN,N-ジメチルアセトアミド、又は、さらに、ハロゲン化されていてもよい芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素、例えば、ヘキサン、クロロベンゼン、トルエン若しくはベンゼン、並びに、それらの混合物である。好ましい溶媒は、イソプロパノール、メタノール、トルエン、DMF、NMP、DMSO及びヘキサンである。DMFが特に好ましい。さらにまた、当該櫛型ポリマーは、水と先に記載した溶媒及び溶媒混合物との混合物中で調製することもできる。これに関連して、これら混合物中の水の割合は、好ましくは、50体積%未満、特に、10体積%未満である。

【0076】

本発明のさらなる対象は、

(i) 上記で記載した櫛型ポリマーの内の少なくとも1種類；及び

(ii) 25°C/1013mbarで10g/L未満の水溶解度を示す少なくとも1種類の有機活性物質及び/又は有効物質；

を含んでいる製剤に関する。

【0077】

本発明の活性物質製剤において、活性物質及び/又は有効物質と櫛型ポリマーの重量比が、1:10~3:1の範囲(特に、1:5~2:1の範囲)であるのが有利であるということが分かった。従って、当該櫛型ポリマーは、本発明の活性物質製剤の中に、活性物質又は有効物質の1重量部に基づいて、典型的には、0.3~10重量部の量で、特に、0.5~8重量部の量で、とりわけ、1~5重量部の量で、存在する。

【0078】

本発明の好ましい実施形態は、25°C/1013mbarで10g/L未満の水溶解度を示す少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質並びに本発明による少なくとも1種類の櫛型ポリマーを含んでいる固形又はペースト状の活性物質製剤に関する。当該製剤は、本質的に、水又は有機溶媒を含んでいないか又は少量(即ち、10重量%未満)しか含んでいない。これらの

組成物には、付加的な成分として、それぞれの施用目的に対して典型的な補助剤及び添加剤を含ませることができる。当該補助剤及び添加剤の割合は、固形又はペースト状の活性物質製剤の総重量に基づいて、典型的には、30重量%以下、特に、20重量%以下、とりわけ、10重量%以下である。これに関連して、「ペースト状」は、当該混合物が高い粘性を有し(即ち、濃厚であり)、少なくとも蜂蜜様の粘稠度を示すことを意味する。その粘度は、典型的には、少なくとも50Pa.s、特に、少なくとも100Pa.sである(25℃で、DIN 53019-2に従う)。

【0079】

固形又はペースト状の活性物質製剤の中の櫛型ポリマーの割合は、当該製剤の総重量に基づいて、典型的には、少なくとも20重量%、多くの場合、20~95重量%の範囲、特に、30~90重量%の範囲、とりわけ、40~85重量%の範囲である。活性物質又は有効物質の割合は、多くの場合、5~70重量%の範囲、特に、10~60重量%の範囲、とりわけ、15~50重量%の範囲である。他の成分(例えば、水、有機溶媒、補助剤及び添加剤)の割合は、固形又はペースト状の活性物質製剤の総重量に基づいて、典型的には、30重量%以下、特に、20重量%以下、とりわけ、10重量%以下である。

【0080】

本発明による製剤のさらなる実施形態は、液体製剤に関する。これらの液体製剤は、水に難溶性であるか又は水に不溶性である少なくとも1種類の活性物質又は有効物質、本発明の少なくとも1種類の櫛型ポリマー及び液体の溶媒又は希釈剤を含んでいる。

【0081】

水に加えて、適切な溶媒又は希釈剤は、さらに、有機溶媒(特に、水と混和性である有機溶媒)、及び、さらにまた、これら溶媒と水の混合物である。水混和性溶媒の例としては、以下のものを挙げることができる： C_3 - C_4 -ケトン、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン、環状エーテル、例えば、ジオキサン及びテトラヒドロフラン、 C_1 - C_4 -アルカノール、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール又は*tert*-ブタノール、ポリオールとそのモノメチルエーテル及びジメチルエーテル、例えば、グリコール、プロパンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はグリセロール、3~6個の炭素原子を有する環状炭酸エステル、例えば、炭酸エチレン(=1,3-ジオキソラン-2-オン)、さらに、 C_2 - C_3 -ニトリル、例えば、アセトニトリル及びプロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、ブチロラクトン、2-ピロリドン及び*N*-メチルピロリドン。

【0082】

水性媒体の重量に基づいて最大で10重量%までの1種類以上の水混和性有機溶媒を含んでいる水又は水性媒体は、好ましい希釈剤である。希釈剤として水又は水性媒体を含んでいる製剤は、水又は水性媒体を連続相として含み、並びに、少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質と本発明による少なくとも1種類の櫛型ポリマーで本質的に構成される少なくとも1の分散相を含んでいる。当該活性物質又は有効物質と当該櫛型ポリマーは、おそらく、これらの水性活性物質製剤中に、活性物質又は有効物質と本発明の櫛型ポリマーの凝集体の形態で存在している。活性物質又は有効物質を含んでいるこの相は、従って、活性物質又は有効物質と本発明の少なくとも1種類の櫛型ポリマーを含んでいる分散相を形成する。

【0083】

当該活性物質は、極めて微細に粉碎された形態で連続水相中に存在している。水相中において、当該活性物質は本発明の櫛型ポリマーと凝集体を形成すると考えられる。これらの凝集体は、一般に、1 μ m未満、多くの場合、500nm未満、特に、400nm未満、とりわけ、300nm未満、極めて特に、200nm未満の平均粒径を有する。

【0084】

液体活性物質製剤中の櫛型ポリマーの割合は、該製剤の総重量に基づいて、典型的には

、少なくとも5重量%、多くの場合、5～50重量%の範囲、特に、7～40重量%の範囲、とりわけ、10～35重量%の範囲である。活性物質又は有効物質の割合は、多くの場合、0.5～40重量%の範囲、特に、1～30重量%の範囲、とりわけ、5～25重量%の範囲である。希釈剤の割合は、典型的には、10～94.5重量%の範囲、特に、25～92重量%の範囲、とりわけ、30～85重量%の範囲である。別の補助剤及び添加剤の割合は、該液体活性物質製剤の総重量に基づいて、典型的には、10重量%以下、特に、5重量%以下である。

【0085】

本発明の活性物質製剤は、種々の方法で製造することができる。典型的には、本発明の活性物質製剤又は有効物質製剤の製造は、本発明の櫛型ポリマーと少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質を含んでいる均質な非水性混合物を製造又は調製することを含んでいる。

10

【0086】

本発明の好ましい第1の実施形態では、該方法は、本発明の少なくとも1種類の櫛型ポリマーと少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質を含んでいる均質な非水性混合物を調製することを含んでいる。この混合物は、それが液体成分を含んでいない場合、一般に、固形であるか又は高度に粘性であるか又はペースト状であり、ここで及び以下において、固形製剤又はペースト状製剤として記載されている。

【0087】

上記均質な非水性混合物を調製するために、該活性物質は、一般に、櫛型ポリマーの液体形態の中に、例えば、櫛型ポリマーの溶融物の中に、又は、好ましくは、有機溶媒中の櫛型ポリマーの溶液の中に、組み入れる。そのような組入は、活性物質と櫛型ポリマーの混合物、適切な場合には、活性物質と櫛型ポリマーと溶媒の混合物を、押し出すことによって実施することも可能である。溶媒を使用する場合、その溶媒は、その後、例えば蒸留によって(又は、押出の場合、例えば、さらに、ベント式押出機を用いることによって)、可能な最大限度まで、好ましくは、完全に除去する。当該櫛型ポリマー中に活性物質を含んでいる固体又は高粘性若しくはペースト状の溶液が得られる。これに適する溶媒は、本質的に、当該活性物質と当該櫛型ポリマーの両方を溶解させることが可能な溶媒、例えば、脂肪族ニトリル、例えば、アセトニトリル及びプロピオニトリル、脂肪族カルボン酸のN,N-ジアルキルアミド、例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド、N-アルキルラクタム、例えば、N-メチルピロリドン、上記脂肪族エーテル及び脂環式エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ハロゲン化炭化水素、例えば、ジクロロメタン又はジクロロエタン、脂肪族C₁-C₄-カルボン酸とC₁-C₆-アルカノールのエステル、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸ブチル、プロピオン酸メチル又は酪酸メチル、並びに、前記溶媒の混合物である。適切な場合には、この時点で、望ましい添加剤及び補助剤を自体公知の方法で組成物の中に組み入れることができる。

20

30

【0088】

この手順は、原則として、溶媒を含んでいる製剤の調製にも適している。その場合、一般に、溶媒を除去することを省くことが可能であるか、又は、均質な混合物を調製するために適切な場合には使用される溶媒は別の有機溶媒で置き換えられる。

【0089】

40

本発明による固形活性物質製剤は、本発明の液体製剤を乾燥させることによって、特に、水性活性物質製剤を乾燥させることによって、調製することができる。例えば、本発明による液体活性物質製剤、特に、水性活性物質製剤、さらに、有機溶媒中の活性物質又は有効物質と櫛型ポリマーの溶液は、乾燥させて、再分散可能な固体物質、例えば、粉末又は顆粒を得ることができる。即ち、乾燥中に水相又は有機溶媒が除去されることによって、乾燥条件に応じて微粉碎粉末又は粗粉碎顆粒が得られ、それら粉末又は顆粒は、水の中で粒径の有意な増大を起こすことなく、何の問題もなく溶解又は分散させることができる。

【0090】

従って、本発明の好ましい実施形態は、上記水性活性物質製剤を乾燥させることによ

50

て得られる固形活性物質製剤に関する。これに関連して、通常粒子形態で得られる固体物質が重要である。乾燥プロセスの種類に応じて、例えば、粉末又は顆粒が得られる。

【0091】

乾燥させるために、慣習的な方法を用いて、揮発性成分(即ち、水及び/又は有機溶媒)を除去する。特に、対流乾燥法、例えば、噴霧乾燥、噴霧流動床乾燥、気流乾燥、ミル乾燥(mill drying)、ベルト乾燥及びこれら乾燥法の混合形態、接触乾燥法、例えば、ドラム乾燥、オープン乾燥、薄膜乾燥、パドル乾燥機又はロータリー乾燥機中での乾燥、凍結乾燥及び放射乾燥などを挙げることができる。そのような乾燥方法は、例えば以下の文献から、当業者にはよく知られている：C. M. van't Land, "Industrial Drying Equipment", Marcel Decker Inc., 1991; O. Krischer, W. Kast and K. Kroll, "Trocknungstechnik" [Drying Techniques], Vol. 1 to 3, Springer-Verlag, 1978, 1959 and 1989; K. Masters, Spray Drying Handbook, Longman Scientific and Technical; H. Uhlmann/Lothar Morl, Wirbelschicht/Spruhgranulat [Fluidized-bed/spray granules], Springer-Verlag, 2000。水性活性物質製剤は、好ましくは、当該櫛型ポリマーのガラス転移温度より低い温度で、特に、 -20°C ～ 100°C の範囲内の温度で、乾燥させる。

10

【0092】

本発明の第2の実施形態では、水性活性物質製剤は、第1に櫛型ポリマーと少なくとも1種類の活性物質及び/又は有効物質を含んでいる均質な非水性混合物を製造し、次に、そのようにして得られた混合物を水又は水性媒体の中に分散させる(例えば、剪断力を加えることにより、例えば、攪拌して若しくは分散機を用いて剪断力を加えることにより分散させる)ことによって製造する。上記均質な非水性混合物の製造に関し、櫛型ポリマーと活性物質及び/又は有効物質を含んでいる均質な非水性混合物の製造について第1の実施形態に関連して先に述べたことは、同様にあてはまる。分散は、周囲温度に近い温度及び高温の両方で、例えば、 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度、特に、 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で、実施することができる。

20

【0093】

本発明のさらなる実施形態では、水性活性物質製剤の製造は、活性物質及び/又は有効物質を当該櫛型ポリマーの水溶液/水性分散液の中に組み入れることによって実施する。このためには、該手順は、一般に、該組み入れが、当該活性物質又は有効物質の融点よりも高い温度で、好ましくは、当該活性物質又は有効物質の溶融物が低い粘度を有する温度(即ち、当該活性物質又は有効物質の溶融物が $1\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲の粘度(25°C でDIN 53019-2に従う)を示す温度)で実施されるようなものである。該組み入れは、好ましくは、例えばUltraTurraxの中で、強力な剪断力を加えながら実施する。

30

【0094】

本発明の別の実施形態では、該水性活性物質製剤は、以下の段階(a)～段階(c)を含むプロセスによって製造する：

(a) 活性物質及び/又は有効物質(及び、適切な場合には櫛型ポリマー)を水の沸点よりも低い沸点を有する有機溶媒に溶解させた溶液を製造する；及び

(b) 活性物質及び/又は有効物質の該溶液を、水と混合させるか、又は、該櫛型ポリマーの水溶液と混合させる；及び

40

(c) 溶媒を除去する。

【0095】

これに関連して、活性物質の溶液に櫛型ポリマーを含ませて、その溶液を水と混合させるか、又は、活性物質の溶液に櫛型ポリマーの一部分のみを含ませるか若しくは櫛型ポリマーを含ませないで、その溶液を櫛型ポリマーの水溶液若しくは水性分散液と混合させるように、代替的に行うことも可能である。混合は、適切な攪拌容器内で行うことができる。その際、水又は導入すべき櫛型ポリマーの水溶液のいずれかと活性物質又は有効物質の溶液を攪拌容器に添加することが可能であるか、あるいは、活性物質又は有効物質の溶液を導入し、それに水又は櫛型ポリマーの水溶液を添加することが可能である。その後、有機溶媒を完全に又は部分的に除去し(例えば、蒸留によって除去し)、適切な場合には、水

50

を添加する。

【0096】

この実施形態の好ましい代替的な形態では、活性物質の溶液と水又は櫛型ポリマーの水溶液を混合領域の中に連続的に導入し、得られた混合物を混合領域から連続的に取り出し、その後、その混合物から溶媒を完全に又は部分的に分離させる。該混合領域は、どのように構成されていてもよい。原則として、液体流の連続的な混合を可能とする全ての装置 (item of equipment) がこれに適している。そのような装置は、例えば、「Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) in Ullmann's Encyclopedia, 5th ed. on CD-Rom, Wiley-VCH」から、知られている。該混合領域は、静的混合機若しくは動的混合機又はそれらのハイブリッドとして構成することができる。特に、ジェット混合機又はノズルを有する類似混合機も、混合領域として適している。好ましい実施形態では、該混合領域は、上記装置であるか、又は、「"Handbook of Industrial Crystallization" (A. S. Myerson, 1993, Butterworth-Heinemann, page 139, ISBN 0-7506-9155-7)」に記載されている類似した装置である。

10

【0097】

活性物質溶液と水又は本発明の櫛型ポリマーの水溶液の容積比は、広い範囲にわたってさまざまであることが可能であり、好ましくは、10:1~1:20の範囲、特に、5:1~1:10の範囲である。

【0098】

当然のことながら、当該溶媒は、所望の比率の量の本発明による櫛型ポリマーと当該活性物質を溶解させるのに適していなければならない。適する溶媒は、日常的な実験を通して当業者が決定することができる。適する溶媒の例は、 C_2 - C_4 -アルカノール、例えば、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール又はイソブタノール、上記で記載した脂肪族エーテル及び脂環式エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフラン、ケトン、例えば、アセトン又はメチルエチルケトン、ラクトン、例えば、 γ -ブチロラクトン、炭酸エステル、例えば、炭酸ジエチル、炭酸エチレン又は炭酸プロピレン、ラクタム、例えば、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン、*N*-エチルピロリドン又はカプロラクタム、脂肪族カルボン酸のアミド、例えば、アセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド又は *N,N*-ジメチルホルムアミド、ニトリル、例えば、アセトニトリル及びプロピオニトリル、ハロゲン化炭化水素、例えば、ジクロロメタン又はジクロロエタン、脂肪族 C_1 - C_4 -カルボン酸と C_1 - C_6 -アルカノールのエステル、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸ブチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどであり、上記有機溶媒の混合物も適している。

20

30

【0099】

活性物質及び/又は有効物質の含有量は、広い範囲にわたってさまざまであることができる。特に、本発明の櫛型ポリマーによって、当該製剤の総重量に基づいて少なくとも5重量%の量(例えば、5~50重量%の量、特に、5~40重量%の量)の活性物質を含んでいる「活性物質濃厚製剤(concentrate)」を製造することが可能である。

【0100】

有利には、本発明による製剤、特に、水性活性物質製剤及び固形又はペースト状の製剤は、溶媒無しで製剤することが可能であるか、又は、低含有量の溶媒を用いて製剤することが可能である。即ち、当該活性物質製剤中の揮発性有機成分の割合は、製剤の総重量に基づいて、多くの場合、10重量%以下、特に、5重量%以下、とりわけ、1重量%である。これに関連して、揮発性成分は、標準圧力下で200℃より低い沸点を有する成分である。

40

【0101】

多数の異なった活性物質及び有効物質を本発明の製剤中に製剤することができる。特に、本発明による櫛型ポリマーは、有機活性物質、特に、2000ダルトン以下(特に、1000ダルトン以下、例えば、100~1000ダルトンの範囲内、とりわけ、150~500ダルトンの範囲内)の分子量を有する低分子量活性物質の製剤に適している。本発明の特定の実施形態は、植物保護用活性物質の製剤、即ち、除草剤、殺菌剤、殺線虫剤、殺ダニ剤又は殺虫剤の

50

製剤に関し、さらに、植物の成長を調節する活性物質の製剤にも関する。

【0102】

特に、本発明に従って使用される活性物質は、殺虫活性及び/又は殺菌活性を有する活性物質である。

【0103】

本発明による櫛型ポリマーを用いて製剤して活性物質製剤を得ることが可能な殺菌活性物質の例としては、以下の有機化合物を挙げることができる：

- ・ ストロビルリン系、例えば、アゾキシストロビン、ジモキシストロビン、エネストロブリン(enestroburin)、フルオキサストロビン、クレソキシム-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、(2-クロロ-5-[1-(3-メチルベンジルオキシイミノ)エチル]ベンジル)カルバミン酸メチル、(2-クロロ-5-[1-(6-メチルピリジン-2-イルメトキシイミノ)エチル]ベンジル)カルバミン酸メチル、2-(オルト(2,5-ジメチルフェニルオキシメチル)フェニル)-3-メトキシアクリル酸メチル；

カルボキサミド系

- ・ カルボキシアニリド系、例えば、ベナラキシル、ベノダニル、ボスカリド、カルボキシシ、メプロニル、フェンフラム、フェンヘキサミド、フルトラニル、フラメトピル、メタラキシル、オフラセ、オキサジキシル、オキシカルボキシシ、ペンチオピラド、チフルザミド、チアジニル、N-(4'-ブromoビフェニル-2-イル)-4-ジフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボキサミド、N-(4'-(トリフルオロメチル)ビフェニル-2-イル)-4-ジフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボキサミド、N-(4'-クロロ-3'-フルオロビフェニル-2-イル)-4-ジフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボキサミド、N-(3',4'-ジクロロ-4-フルオロビフェニル-2-イル)-3-ジフルオロメチル-1-メチルピラゾール-4-カルボキサミド、N-(3',4'-ジクロロ-5-フルオロビフェニル-2-イル)-3-ジフルオロメチル-1-メチルピラゾール-4-カルボキサミド、N-(2-シアノフェニル)-3,4-ジクロロイソチアゾール-5-カルボキサミド；適するカルボキシアニリド系は、さらに、以下のものである：ベナラキシル-M、ビキサフェン(bixafen)、イソチアニル、キララキシル(kiralaxyl)、テクロフタラム、2-アミノ-4-メチルチアゾール-5-カルボキシアニリド、2-クロロ-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)ニコチンアミド、N-(3',4'-ジクロロ-5-フルオロビフェニル-2-イル)-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-(3',4'-ジクロロ-5-フルオロビフェニル-2-イル)-3-トリフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-[2-(1,3-ジメチルブチル)フェニル]-5-フルオロ-1,3-ジメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-(4'-クロロ-3',5-ジフルオロビフェニル-2-イル)-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-(4'-クロロ-3',5-ジフルオロビフェニル-2-イル)-3-トリフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-(3',5-ジフルオロ-4'-メチルビフェニル-2-イル)-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-(3',5-ジフルオロ-4'-メチルビフェニル-2-イル)-3-トリフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-[2-(ビシクロプロピル-2-イル)フェニル]-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド、N-[2-(シス-ビシクロプロピル-2-イル)フェニル]-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド及びN-[2-(トランス-ビシクロプロピル-2-イル)フェニル]-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド；

- ・ カルボン酸モルホリド系、例えば、ジメトモルフ、フルモルフ；

- ・ ベンズアミド系、例えば、フルメトベル、フルオピコリド(ピコベンズアミド)、ゾキサミド；さらにまた、以下のものも適している：N-(3-エチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル)-3-ホルミルアミノ-2-ヒドロキシベンズアミド；

- ・ 他のカルボキサミド類、例えば、カルプロパミド、ジクロシメット、マンジプロパミド、N-(2-(4-[3-(4-クロロフェニル)プロブ-2-イニルオキシ]-3-メトキシフェニル)エチル)-2-メチルスルホニルアミノ-3-メチル-ブチルアミド、N-(2-(4-[3-(4-クロロフェニル)プロブ-2-イニルオキシ]-3-メトキシフェニル)エチル)-2-エチルスルホニルアミノ-3-

10

20

30

40

50

メチルブチルアミド；さらにまた、以下のものも適している：オキシテトラサイクリン、シルチオフアム又はN-(6-メトキシピリジン-3-イル)シクロプロパンカルボキサミド；

アゾール系

- ・ トリアゾール系、例えば、ビテルタノール、ブロムコナゾール、シプロコナゾール、ジフェノコナゾール、ジニコナゾール、エニルコナゾール、エボキシコナゾール、フェンブコナゾール、フルシラゾール、フルキンコナゾール、フルトリアホル、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、ペンコナゾール、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、トリアジメノール、トリアジメホン、トリチコナゾール；

- ・ イミダゾール系、例えば、シアゾファミド、イマザリル、ペフラゾエート、プロクロラズ、トリフルミゾール；

- ・ ベンゾイミダゾール系、例えば、ベノミル、カルベンダジム、フベリダゾール、チアベンダゾール；及び、その他：エタボキサム、エトリジアゾール、ヒメキサゾール；

窒素含有ヘテロシクリル化合物

- ・ ピリジン系、例えば、フルアジナム、ピリフェノックス、3-[5-(4-クロロフェニル)-2,3-ジメチルイソオキサゾリジン-3-イル]ピリジン；

- ・ ピリミジン系、例えば、ブピリメート、シプロジニル、フェリムゾン、フェナリモール、メパニピリム、ヌアリモール、ピリメタニル；

- ・ ピペラジン系、例えば、トリホリン；

- ・ ピロール系、例えば、フルジオキサニル、フェンピクロニル；

- ・ モルホリン系、例えば、アルジモルフ、ドデモルフ、フェンプロピモルフ、トリデモルフ；

- ・ ジカルボキシイミド系、例えば、イプロジオン、プロシミドン、ピンクロゾリン；

- ・ その他、例えば、アシベンゾラル-S-メチル、アニラジン、キャプタン、カプタホル、ダゾメット、ジクロメジン、フェノキサニル、ホルペット、フェンプロピジン、ファモキサドン、フェンアミドン、オクチリノン、プロベナゾール、プロキナジド、ピロキロン、キノキシフェン、トリシクラゾール、6-アリアル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン類、例えば、下記で定義されている式(IV)の化合物、例えば、5-クロロ-7-(4-メチルピペリド-1-イル)-6-(2,4,6-トリフルオロフェニル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン、2-ブトキシ-6-ヨード-3-プロピルクロメン-4-オン、N,N-ジメチル-3-(3-ブromo-6-フルオロ-2-メチルインドール-1-スルホニル)-[1,2,4]トリアゾール-1-スルホンアミド；

カーバメート系及びジチオカーバメート系

- ・ ジチオカーバメート系、例えば、ファーバム、マンゼブ、マンネブ、メチラム、メタム、プロピネブ、チウラム、ジネブ、ジラム；

- ・ カーバメート系、例えば、ジエトフェンカルブ、フルベンチアバリカルブ(flubenthiavalicarb)、イプロバリカルブ、プロパモカルブ、3-(4-クロロフェニル)-3-(2-イソプロポキシカルボニルアミノ-3-メチルブチルアミノ)プロピオン酸メチル、N-(1-(1-(4-シアノフェニル)エチルスルホニル)ブト-2-イル)カルバミン酸4-フルオロフェニル；

他の殺菌剤

- ・ グアニジン系、例えば、ドジン、イミノクタジン、グアザチン；

- ・ 抗生物質、例えば、カスガマイシン、ポリオキシシン、ストレプトマイシン、バリダマイシンA；

- ・ 有機金属化合物、例えば、フェンチン塩；

- ・ 硫黄含有ヘテロシクリル化合物、例えば、イソプロチオラン、ジチアノン；

- ・ 有機リン化合物、例えば、エジフェンホス、ホセチル、ホセチル-アルミニウム、イプロベンホス、ピラゾホス、トルクロホス-メチル、亜リン酸及びその塩；

- ・ 有機塩素化合物、例えば、チオフアネート-メチル、クロロタロニル、ジクロフルアニド、トリルフルアニド、フルスルファミド、フタリド、ヘキサクロロベンゼン、ペンシクロン、キントゼン；

- ・ ニトロフェニル誘導体、例えば、ビナパクリル、ジノカップ、ジノブトン；

・ その他、例えば、スピロキサミン、シフルフェナミド、シモキサニル、メトラフェノン。

【0104】

本発明による櫛型ポリマーを用いて製剤して活性物質製剤を得ることが可能な除草活性物質の例としては、以下のものを挙げることができる：

- ・ 1,3,4-チアジアゾール系、例えば、ブチダゾール及びシプラゾール；
- ・ アミド系、例えば、アリドクロル、ベンゾイルプロップ-エチル、プロモブチド、クロルチアミド、ジメピレート、ジメテナミド、ジフェナミド、エトベンザニド、フラムプロップ-メチル、ホサミン、イソキサベン、メタザクロール、モナライド、ナプタラム、プロナミド、プロパニル；
- ・ アミノリン酸系、例えば、ピラナホス、ブミナホス(buminafos)、グルホシネート-アンモニウム、グリホサート、スルホサート；
- ・ アミノトリアゾール系、例えば、アミトロール、アニリド類、例えば、アニロホス、メフェナセット；
- ・ アニリド系、例えば、アニロホス、メフェナセット；
- ・ アリールオキシアルカン酸系、例えば、2,4-D、2,4-DB、クロメプロップ、ジクロルプロップ、ジクロルプロップ-P、フェノプロップ、フルロキシピル、MCPA、MCPB、メコプロップ、メコプロップ-P、ナプロパミド、ナプロアニリド、トリクロピル；
- ・ 安息香酸系、例えば、クロラムベン、ジカンバ；
- ・ ベンゾチアジアジノン系、例えば、ベンタゾン；
- ・ 白化剤(bleacher)、例えば、クロマゾン、ジフルフェニカン、フルオロクロリドン、フルポキサム、フルリドン、ピラゾレート、スルコトリオン；
- ・ カーバメート系、例えば、カルベタミド、クロルブファム、クロルプロファム、デスメディファム、フェンメディファム、バーノレート(vernolate)；
- ・ キノリンカルボン酸系、例えば、キンクロラック、キンメラック；
- ・ ジクロロプロピオン酸系、例えば、ダラボン；
- ・ ジヒドロベンゾフラン系、例えば、エトフメセート；
- ・ ジヒドロフラン-3-オン系、例えば、フルルタモン；
- ・ ジニトロアニリン系、例えば、バナフィン(benefin)、ブトラリン、ジニトラミン、エタルフルラリン、フルクロラリン、イソプロパリン、ニトラリン、オリザリン、ペンジメタリン、プロジアミン、プロフルラリン、トリフルラリン；
- ・ ジニトロフェノール系、例えば、プロモフェノキシム、ジノセブ、酢酸ジノセブ、ジノテルブ、DNOC、酢酸メジノテルブ；
- ・ ジフェニルエーテル系、例えば、アシフルオルフェン-ナトリウム、アクロニフェン、ピフェノックス、クロルニトロフェン、ジフェノクスウロン、エトキシフェン(ethoxyfen)、フルオロジフェン、フルオログリコフェン-エチル、ホメサフェン、フリロキシフェン、ラクトフェン、ニトロフェン、ニトロフルオルフェン、オキシフルオルフェン；
- ・ ジピリジル系、例えば、シペルコート、ジフェンゾコートメチル硫酸、ジクワット又はパラコートジクロリド；
- ・ イミダゾール系、例えば、イソカルバミド；
- ・ イミダゾリノン系、例えば、イマザメタピル、イマザピル、イマザキン、イマゼタベンズ-メチル(imazethabenz-methyl)、イマゼタピル、イマザピック、イマザモックス；
- ・ オキサジアゾール系、例えば、メタゾール、オキサジアルギル、オキサジアゾン；
- ・ オキシラン系、例えば、トリジファン；
- ・ フェノール系、例えば、プロモキシニル、アイオキシニル；
- ・ フェノキシフェノキシプロピオン酸エステル系、例えば、クロジナホップ、シハロホップ-ブチル、ジクロホップ-メチル、フェノキサプロップ-エチル、フェノキサプロップ-P-エチル、フェンチアプロップ-エチル、フルアジホップ-ブチル、フルアジホップ-P-ブチル、ハロキシホップ-エトキシエチル、ハロキシホップ-メチル、ハロキシホップ-P-メチル、イソキサピリホップ、プロパキサホップ、キサロホップ-エチル、キサロホップ-

10

20

30

40

50

P-エチル、キザロホップ-テフリル；

- ・ フェニル酢酸系、例えば、クロルフェナック；
- ・ フェニルプロピオン酸系、例えば、クロロフェンプロップ-メチル；
- ・ ppi-活性物質(ppi=移植前混和(preplant incorporated))、例えば、ベンゾフェナ
ップ、フルミクロラック-ベンチル、フルミオキサジン、フルミプロピン、フルプロパシ
ル、ピラゾキシフェン、スルフェントラゾン、チジアジミン；
- ・ ピラゾール系、例えば、ニピラクロフェン；
- ・ ピリダジン系、例えば、クロリダゾン、マレイン酸ヒドラジド、ノルフルラゾン、
ピリデート；
- ・ ピリジンカルボン酸系、例えば、クロピラリド、ジチオピル、ピクロラム、チアゾ
ピル；
- ・ ピリミジルエーテル系、例えば、ピリチオバック酸、ピリチオバック-ナトリウム
、KIH-2023、KIH-6127；
- ・ スルホンアミド系、例えば、フルメツラム、メトスラム；
- ・ トリアゾールカルボキサミド系、例えば、トリアゾフェナミド(triazofenamide)；
- ・ ウラシル系、例えば、ブロマシル、レナシル、ターバシル；
- ・ さらに、ベナゾリン、ベンフレセート、ベンスリド、ベンゾフルオル、ベントゾン
、ブタミホス、カフェンストロール、クロルタル-ジメチル、シンメチリン、ジクロベニ
ル、エンドタール、フルオルベントラニル(fluorbentranil)、メフルイジド、ペルフルイ
ドン、ピペロホス、トプラメゾン及びプロヘキサンジオン-カルシウム(prohexandion-cal
cium)；
- ・ スルホニル尿素系、例えば、アミドスルフロン、アジムスルフロン、ベンスルフロ
ン-メチル、クロリムロン-エチル、クロルスルフロン、シノスルフロン、シクロスルファ
ムロン、エタメツルフロン-メチル、フラザスルフロン、ハロスルフロン-メチル、イマゾ
スルフロン、メトスルフロン-メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、プロスルフ
ロン、ピラゾスルフロン-エチル、リムスルフロン、スルホメツロン-メチル、チフェンス
ルフロン-メチル、トリアスルフロン、トリベヌロン-メチル、トリフルスルフロン-メチ
ル、トリトスルフロン；
- ・ シクロヘキサノン型の植物保護活性物質、例えば、アロキシジム、クレトジム、ク
ロプロキシジム、シクロキシジム、セトキシジム及びトラルコキシジム(シクロヘキサノ
ン型の極めて特に好ましい除草活性物質は、テブラロキシジムである(cf. AGROW, No.243
、11.3.95、page 21, cycloxydim))；

並びに

2-(1-[2-{4-クロルフェノキシ}プロピルオキシイミノ]ブチル)-3-ヒドロキシ-5-(2H-テト
ラヒドロチオピラン-3-イル)-2-シクロヘキセン-1-オン、及び、スルホニル尿素型：N-((
(4-メトキシ-6-[トリフルオロメチル]-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ)カルボニル)-2-
(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホンアミド。

【0105】

本発明による櫛型ポリマーを用いて製剤して活性物質製剤を得ることが可能な殺虫剤の
例としては、以下のものを挙げることができる：

- ・ 有機(チオ)リン酸エステル系、例えば、アセフェート、アザメチホス、アジンホス
-エチル、アジンホス-メチル、カズサホス、クロルエトキシホス、クロルフェンビンホス
、クロルメホス、クロルピリホス、クロルピリホス-メチル、クマホス、シアノホス、ジ
メトン-S-メチル、ダイアジノン、ジクロルボス/DDVP、ジクロトホス、ジメトエート、ジ
メチルビンホス、ダイスルホトン、EPN、エチオン、エトプロホス、ファミフル、フェ
ナミホス、フェントロチオン、フェンチオン、ホスチアゼート、ヘプテノホス、イソキサ
チオン、マラチオン、メカルバム、メタミドホス、メチダチオン、メチル-パラチオン、
メビンホス、モノクロトホス、ナレド、オメトエート、オキシジメトン-メチル、パラオ
キソン、パラチオン、パラチオン-メチル、フェントエート、ホレート、ホサロン、ホス
メット、ホスファミドン、ホレート、ホキシム、ピリミホス、ピリミホス-メチル、プロ

フェノホス、プロペタムホス、プロチオホス、ピラクロホス、ピリダフェンチオン、キナルホス、スルホテップ、スルプロホス、テブピリムホス、テメホス、テルブホス、テトラクロロビンホス、チオメトン、トリアゾホス、トリクロルホン、バミドチオン；

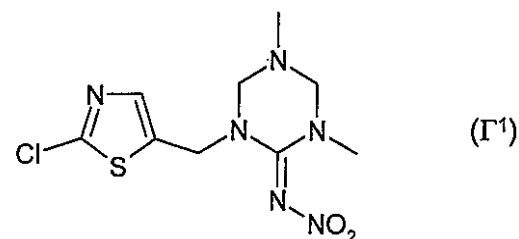
・ カーバメート系、例えば、アラニカルブ、アルジカルブ、ベンジオカルブ、ベンフラカルブ、ブトカルボキシム、ブトキシカルボキシム、カルバリル、カルボフラン、カルボスルファン、エチオフエンカルブ、フェノブカルブ、フェノキシカルブ、ホルメタネート、フラチオカルブ、イソプロカルブ、メチオカルブ、メソミル、メトルカルブ、オキサミル、ピリミカーブ、プロボクスル、チオジカルブ、チオファノックス、トリアザメート、トリメタカルブ、XMC、キシリルカルブ；

・ ピレスロイド系、例えば、アクリナトリン、アレスリン、d-シス-トランス-アレスリン、d-トランス-アレスリン、ピフェントリン、ピオアレスリン、ピオアレスリン S-シクロペンチル、ピオレスメトリン、シクロプロトリン、シフルトリン、ベータ-シフルトリン、シハロトリン、ラムダ-シハロトリン、ガンマ-シハロトリン、シフェノトリン、シペルメトリン、アルファ-シペルメトリン、ベータ-シペルメトリン、シータ-シペルメトリン、ゼータ-シペルメトリン、デルタメトリン、エムペントリン、エスフェンバレレート、エトフェンプロックス、フェンプロパトリン、フェンバレレート、フルシトリネート、フルメトリン、タウ-フルバリネート、ハルフェンプロックス、イミプロトリン、ペルメトリン、フェノトリン、プラレトリン、プロフルトリン、ピレトリン I及びII、レスメトリン、RU 15525、シラフルオフエン、テフルトリン、テトラメトリン、トラロメトリン、トランスフルトリン、ジメフルトリン、ZXI 8901；

・ 節足動物成長調節剤： (a) キチン合成阻害薬、例えば、ベンゾイル尿素系、例えば、ビストリフルロン、クロルフルアズロン、ジフルベンズロン、フルシクロクスロン、フルフェノクスロン、ヘキサフルムロン、ルフエヌロン、ノバルロン、ノビフルムロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、ブプロフェンジン、ジオフェノラン、ヘキシチアゾクス、エトキサゾール、クロフェンテジン； (b) エクジソン拮抗薬、例えば、クロマフェノジド、ハロフェノジド、メトキシフェノジド、テブフェノジド、アザディラクチン； (c) 幼若ホルモン類似体(mimic)、例えば、ピリプロキシフェン、ハイドロプレレン、キノプレレン、メトプレレン、フェノキシカルブ； (d) 脂質生合成阻害薬、例えば、スピロジクロフェン、スピロメシフェン、スピロテトラマト；

・ ニコチン受容体作動薬/拮抗薬、例えば、アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、イミダクロプリド、ニテンピラム、チアクロプリド、チアメトキサム、ニコチン、ペンスルタップ、カルタップ塩酸塩、チオシクラム、チオスルタップ-ナトリウム；

式(Γ¹)：



【0106】

で表されるチアゾール化合物；

・ GABA拮抗薬、例えば、アセトプロール、クロルダン、エンドスルファン、エチプロール、ガンマ-HCH(リンデン)、フィプロニル、バニリプロール(vaniliprole)、ピラフルプロール(pyrafluprole)、ピリプロール(pyriprole)、式(Γ²)：

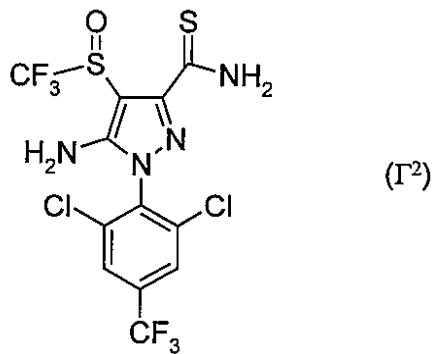
10

20

30

40

【化 3】



10

【0107】

で表されるフェニルピラゾール化合物；

- ・ 大環状ラクトン系、例えば、アバメクチン、エマメクチン、エマメクチン安息香酸塩、ミルベメクチン、レピメクチン、スピノサド；

- ・ METI I 化合物、例えば、フェナザキン、フェンピロキシメート、フルフェネリム、ピリダベン、ピリミジフェン、ロテノン、テブフェンピラド、トルフェンピラド；

- ・ METI II 及び III 化合物、例えば、アセキノシル、フルアクリピリム、ヒドラメチルノン；

- ・ 脱共役化合物、例えば、クロルフェナピル、DNOC；

20

- ・ 酸化的リン酸化の阻害薬、例えば、アゾシクロチン、シヘキサチン、ジアフェンチウロン、酸化フェンブタズ、プロパルギット、テトラジホン；

- ・ 各種オキシダーゼの阻害薬、例えば、ピペロニルブトキシド；

- ・ ナトリウムチャンネル遮断薬化合物、例えば、インドキサカルブ、メタフルミゾン；

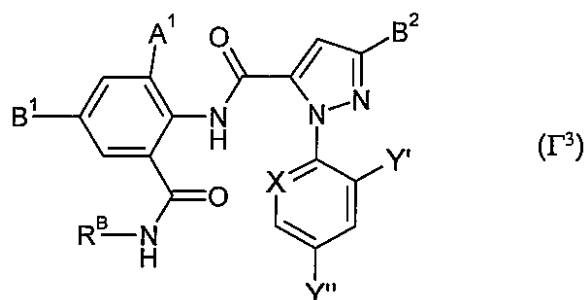
- ・ 微生物ディスラプター、例えば、バシルス・ツリンギエンシス subsp. イスラエレンシス (*Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*)、バシルス・スファエリクス (*Bacillus sphaericus*)、バシルス・ツリンギエンシス subsp. アイザワイ (*Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*)、バシルス・ツリンギエンシス subsp. クルスタキ (*Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*)、バシルス・ツリンギエンシス subsp. テネブリオニス (*Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis*)；

30

- ・ さらなる殺虫剤、例えば、アミトラズ、ベンクロチアズ、ベンゾキシメート、ピフェナゼート、プロモプロピレート、カルタップ、キノメチオネート、クロロピクリン、フロニカミド、臭化メチル、ピリダリル、ピメトロジン、リナキシピル、硫黄、酒石酸アンチモニルカリウム、チオシクラム、トリブホス、フルベンジアミド、シエノピラフェン、フルピラゾホス、シフルメトフェン、アミドフルメト、NNI-0101、N-R'-2,2-ジハロ-1-R'-シクロプロパンカルボキサミド 2-(2,6-ジクロロ- α, α, α -トリフルオロ-p-トリル)ヒドラゾン又はN-R'-2,2-ジ(R''')プロピオンアミド 2-(2,6-ジクロロ- α, α, α -トリフルオロ-p-トリル)ヒドラゾン[ここで、R'はメチル又はエチルであり、ハロは塩素又は臭素であり、R''は水素又はメチルであり、R'''はメチル又はエチルである]、式(I³)；

40

【化 4】



【0108】

50

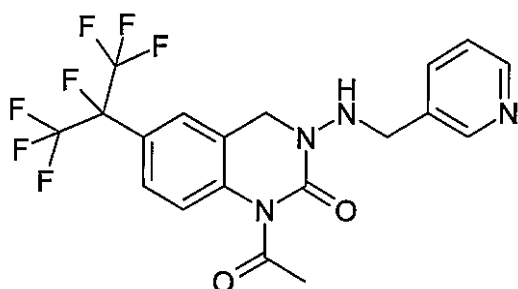
[式中、 A^1 は、 CH_3 、 Cl 、 Br 又は I であり、 X は、 $C-H$ 、 $C-Cl$ 、 $C-F$ 又は N であり、 Y' は、 F 、 Cl 又は Br であり、 Y'' は、 F 、 Cl 又は CF_3 であり、 B^1 は、水素、 Cl 、 Br 、 I 又は CN であり、 B^2 は、 Cl 、 Br 、 CF_3 、 OCH_2CF_3 又は OCF_2H であり、 R^B は、水素、 CH_3 又は $CH(CH_3)_2$ である]
で表されるアントラニルアミド類、及び、マロノニトリル類、例えば、JP 2002 284608、WO 02/89579、WO 02/90320、WO 02/90321、WO 04/06677、WO 04/20399又はJP 2004 99597に開示されているマロノニトリル類；

・ マロノニトリル系、例えば、

$CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ 、 $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_5CF_2H$ 、
 $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2C(CF_3)_2F$ 、 $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$ 、
 $CF_2H(CF_2)_3CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ 、 $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_3$ 、
 $CF_3(CF_2)_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ 、
 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル)-2-(3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル)マ
 ロノジニトリル、及び、 $CF_2HCF_2CF_2CF_2CH_2C(CN)_2CH_2CH_2CF_2CF_3$ ；

・ フッ素化キナゾリノン系、例えば：

【化5】

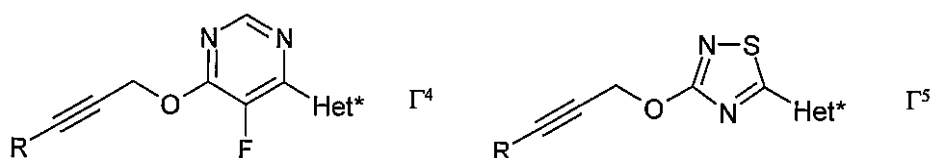


【0109】

1-アセチル-3-[(ピリジン-3-イルメチル)アミノ]-6-(1,2,2,2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-3,4-ジヒドロ-1H-キナゾリン-2-オン；

・ さらに、式(Γ^4)で表されるピリミジニルアルキニルエーテル又は式(Γ^5)で表されるチアジアゾリルアルキニルエーテル：

【化6】



【0110】

上記式中、 R は、メチル又はエチルであり、 Het^* は、3,3-ジメチルピロリジン-1-イル、3-メチルピペリジン-1-イル、3,5-ジメチルピペリジン-1-イル、4-メチルピペリジン-1-イル、ヘキサヒドロアゼピン-1-イル、2,6-ジメチルヘキサヒドロアゼピン-1-イル又は2,6-ジメチルモルホリン-4-イルである。これらの化合物は、例えば、JP 2006 131529に開示されている。

【0111】

本発明の好ましい実施形態は、水に不溶性であるか若しくは水に難溶性の殺菌剤の活性物質製剤を製造するための本発明による櫛型ポリマーの使用、又は、水に不溶性であるか若しくは水に難溶性の殺菌剤を水性媒体中で可溶化するための本発明による櫛型ポリマーの使用に関する。

【0112】

好ましい実施形態では、製剤する活性物質は、以下のものから選択される：

・ ストロビルリン系、例えば、アゾキシストロビン、ジモキシストロビン、フルオキサストロビン、クレソキシム-メチル、メトミノストロビン、オリサストロビン、ピコキシストロビン、ピラクロストロビン及びトリフロキシストロビン、特に、ピラクロストロ

10

20

30

40

50

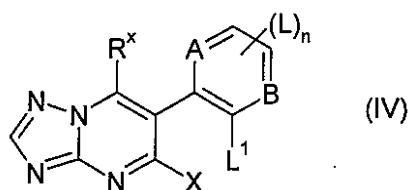
ビン；

- ・ コナゾール殺菌剤、特に、プロクロラズ、シプロコナゾール、エポキシコナゾール、フルキンコナゾール、ヘキサコナゾール、メトコナゾール、ペンコナゾール、プロピコナゾール、プロチオコナゾール、テブコナゾール及びトリチコナゾール、特に、エポキシコナゾール、メトコナゾール、フルキンコナゾール又はプロチオコナゾール；

- ・ 6-アリアル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン類、特に、下記で定義されている一般式(IV)で表される活性物質から選択されるもの；及び、

- ・ 一般式(IV)：

【化 7】



【0113】

で表される活性物質；

- ・ 上記活性物質の混合物。

【0114】

式(IV)において、可変部分は以下の意味を有する：

R^x は、 $NR^{14}R^{15}$ 、場合により置換されていてもよい C_1 - C_8 -アルキル、 C_2 - C_6 -アルケニル、 C_3 - C_6 -シクロアルキル、 C_3 - C_6 -シクロアルケニル、フェニル又はナフチルから選択され、その際、挙げられている最後の4種類の基は、場合により置換されていてもよく；

R^{14} 及び R^{15} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_1 - C_8 -ハロアルキル、 C_3 - C_{10} -シクロアルキル、 C_3 - C_6 -ハロシクロアルキル、 C_2 - C_8 -アルケニル、 C_4 - C_{10} -アルカジエニル、 C_2 - C_8 -ハロアルケニル、 C_3 - C_6 -シクロアルケニル、 C_2 - C_8 -ハロシクロアルケニル、 C_2 - C_8 -アルキニル、 C_2 - C_8 -ハロアルキニル又は C_3 - C_6 -シクロアルキニルから選択され；又は、

R^{14} は、 R^{15} 及びそれらが結合している窒素原子と一緒に、5員～8員のヘテロシクリル（ここで、該ヘテロシクリルは、Nを介して結合しており、及び、該ヘテロシクリルは、適切な場合には、O、N及びSからなる群から選択される1個、2個又は3個のさらなるヘテロ原子を環員として含んでおり、及び、該ヘテロシクリルは、場合により置換されていてもよい）であり；

n は、1、2、3又は4であり；

Aは、CH、C-L又はNであり；

Bは、CH、C-L又はNであり；

Lは、Lが複数存在している場合は互いに独立して、ハロゲン、シアノ、 C_1 - C_6 -アルキル、 C_1 - C_4 -ハロアルキル、 C_1 - C_6 -アルコキシ、 C_1 - C_4 -ハロアルコキシ及び C_1 - C_6 -アルコシカルボニルから選択され；

L^1 は、水素、ハロゲン、 C_1 - C_6 -アルキル及び C_1 - C_6 -ハロアルキルから選択され；

Xは、ハロゲン、 C_1 - C_4 -アルキル、シアノ、 C_1 - C_4 -アルコキシ又は C_1 - C_4 -ハロアルキルから選択される。

【0115】

式(IV)で表される化合物の特に好ましい例は、5-クロロ-7-(4-メチルピペリジン-1-イル)-6-(2,4,6-トリフルオロフェニル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン、6-(3,4-ジクロロフェニル)-5-メチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、6-(4-(tert-ブチル)フェニル)-5-メチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-メチル-6-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-メチル-6-オクチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-エチル-6-オクチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-2,7-ジアミン、6-エチル-5-オ

10

20

30

40

50

クチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-エチル-6-オクチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-エチル-6-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、6-オクチル-5-プロピル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-メトキシメチル-6-オクチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、6-オクチル-5-トリフルオロメチル-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン、5-トリフルオロメチル-6-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミン及びこれらの農業上適切な塩である。

【0116】

本発明による活性物質製剤のさらなる実施形態では、これら活性物質製剤は、少なくとも2種類の活性物質の組合せ、特に、少なくとも2種類の殺菌剤の組合せを含んでいる。とりわけ、該活性物質組合せは、以下のものである：少なくとも1種類のコナゾール殺菌剤(特に、エポキシコナゾール)と少なくとも1種類のストロビルリン(特に、ピラクロストロビン)と、適切な場合には、さらなる活性物質(例えば、フェンプロピジン)の組合せ；2種類の異なったコナゾール殺菌剤の組合せ、特に、エポキシコナゾールとエポキシコナゾール以外の少なくとも1種類のさらなるコナゾール殺菌剤の組合せ、特に、エポキシコナゾールとプロクロラズ、シプロコナゾール、フルキンコナゾール、ヘキサコナゾール、メトコナゾール、ペンコナゾール、プロピコナゾール、プロチオコナゾール、テブコナゾール及びトリチコナゾールから選択されるコナゾール殺菌剤(特に、メトコナゾール、フルキンコナゾール及びプロチオコナゾールから選択されるコナゾール殺菌剤)の組合せ；及び、少なくとも1種類の6-アリール-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン(特に、一般式(IV)で表される活性物質、とりわけ、5-クロロ-7-(4-メチルピペリジン-1-イル)-6-(2,4,6-トリフルオロフェニル)-[1,2,4]トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン)と少なくとも1種類の別の殺菌活性物質(特に、1種類以上のコナゾール殺菌剤)の組合せ。

【0117】

本発明の好ましいさらなる実施形態は、殺虫剤、特に、アリールピロール系(例えば、クロルフェナピル)、ピレスロイド系(例えば、ピフェントリン、シフルトリン、シクロプロトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、エスフェンバレレート、エトフェンプロックス、フェンプロパトリン、フェンバレレート、シハロトリン、ラムダ-シハロトリン、ベルメトリン、シラフルオフエン、タウ-フルバリネート、テフルトリン、トラロメトリン、アルファ-シベルメトリン、ゼータ-シベルメトリン及びベルメトリン)、ネオニコチノイド系及びセミカルバゾン系(例えば、メタフルミゾン)の殺虫剤の活性物質製剤を製造するための、本発明による櫛型ポリマーの使用に関する。

【0118】

本発明の好ましい実施形態は、従って、殺虫剤(特に、アリールピロール系、ピレスロイド系、ネオニコチノイド系及びメタフルミゾン)を水相中で安定化又は可溶化させるための、本発明による櫛型ポリマーの使用にも関する。

【0119】

さらに、本発明の櫛型ポリマーは、医薬活性物質及びプロドラッグの活性物質製剤(特に、水性活性物質製剤)の製造にも適している。そのような医薬活性物質としては、以下のものを挙げることができる：ベンゾジアゼピン類、抗高血圧薬、ビタミン類、細胞増殖抑止薬、特に、タキソール、麻酔薬(anesthetic)、神経遮断薬、抗鬱薬、抗生物質、抗真菌薬、殺菌薬、化学療法薬、泌尿器科関連薬(urologic)、血小板凝集阻害薬、サルファ薬、鎮痙薬、ホルモン類、免疫グロブリン類、血清、甲状腺治療薬、精神薬理学的薬剤(psychopharmacological agent)、抗パーキンソン病薬及び他の抗運動過剰症薬(antihyperkinetic agent)、眼病用薬(ophthalmic)、神経障害薬(neuropathy preparation)、カルシウム代謝調節薬、筋弛緩薬、麻酔薬(narcotic)、抗高脂肪血症薬、肝臓治療薬、冠状動脈薬(coronary agent)、強心薬、免疫療法薬(immunotherapeutic)、調節ペプチド及びその阻害薬、睡眠薬、鎮静薬、婦人科関連薬(gynecological agent)、抗痛風薬、線維素溶解薬、酵素製剤及び輸送タンパク質、酵素阻害薬、催吐薬、循環促進薬(circulation-promoti

ng agent)、利尿薬、診断薬、コルチコイド類、コリン作動薬(cholinergic)、胆管治療薬(bile duct therapeutic)、抗喘息薬、気管支拡張薬(broncholytic)、ベータ受容体遮断薬、カルシウム拮抗薬、ACE阻害薬、抗動脈硬化薬(antiarteriosclerotic)、抗炎症薬(antiinflammatory)、抗凝血薬、抗低血圧薬(antihypotensive)、抗低血糖症薬(antihypoglycemic)、抗高張薬(antihypertonic)、抗線維素溶解薬、抗癲癇薬、鎮吐薬、解毒薬、抗糖尿病薬、抗不整脈薬、抗貧血薬(antianemic)、抗アレルギー薬、駆虫薬、鎮痛薬、強壮薬、アルドステロン拮抗薬、並びに、減量薬(slimming agent)。適切な医薬活性物質の例は、特に、US 2003/0157170の段落[0105]～段落[0131]において挙げられている活性物質である。

【0120】

10

さらに、本発明の櫛型ポリマーは、化粧品活性物質の製剤(特に、水性製剤)、特に、化粧品用の油及び脂肪(cosmetic oil and fat)、例えば、ピーナッツ油、ホホバ油、ココナッツ油、扁桃油、オリーブ油、パーム油、ヒマシ油、ダイズ油若しくは小麦胚芽油、精油、例えば、パイン油(mountain pine oil)、ラベンダー油、ローズマリー油、トウヒ葉油、松葉油、ユーカリ油、ハッカ油、セージ油、ベルガモット油、テレピン油、メリッサ油、杜松油、レモン油、アニス油、カルダモン油及び樟脳油などや、又は、それら油の混合物の製剤(特に、水性製剤)を製造するのにも適している。

【0121】

さらに、本発明の櫛型ポリマーは、補助食品(food supplement)の製剤(特に、水性製剤)、例えば、水不溶性ビタミン類及びプロビタミン類、例えば、ビタミンA、ビタミンAアセテート、ビタミンD、ビタミンE、トコフェロール誘導体(例えば、酢酸トコフェロール)、補酵素Q10及びビタミンKなどの製剤(特に、水性製剤)を製造するのにも適している。

20

【0122】

従って、本発明の櫛型ポリマーは、上記活性物質を水相中で安定化させるのにも適している。

【0123】

本発明による活性物質製剤として製剤することが可能な有効物質の例は、以下のものである：

染料：例えば、DE-A 10245209に開示されている染料、並びに、「Colour Index」に従って分散染料(disperse dye)及び油溶性染料(solvent dye)として記載される化合物(これらは、分散染料(dispersion dye)としても記載される)。適切な分散染料(dispersion dye)のリストは、例えば、「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4th edition, Vol. 10, pp. 155-165」の中に見られる(以下のものも参照されたい：Vol. 7, p. 585ff - Anthraquinone Dyes ; Vol. 8, p. 244ff - Azo Dyes ; Vol. 9, p. 313ff - Quinophthalone Dyes)。ここで、この文献及びその中で挙げられている化合物について特に参照する。本発明による適切な分散染料(dispersion dye)及び油溶性染料には、さまざま発色団を有する極めて多種多様な染料、例えば、アントラキノン染料、モノアゾ染料及びジアゾ染料、キノフタロン(quinophthalone)染料、メチン染料及びアザメチン染料、ナフタルイミド染料、ナフトキノロン染料及びニトロ染料などが包含される。本発明による適切な分散染料(dispersion dye)の例は、以下の「Colour Index」のリストの分散染料(dispersion dye)である：C.I. Disperse Yellow 1-228、C.I. Disperse Orange 1-148、C.I. Disperse Red 1-349、C.I. Disperse Violet 1-97、C.I. Disperse Blue 1-349、C.I. Disperse Green 1-9、C.I. Disperse Brown 1-21、C.I. Disperse Black 1-36。本発明による適切な油溶性染料の例は、以下の「Colour Index」のリストの化合物である：C.I. Solvent Yellow 2-191、C.I. Solvent Orange 1-113、C.I. Solvent Red 1-248、C.I. Solvent Violet 2-61、C.I. Solvent Blue 2-143、C.I. Solvent Green 1-35、C.I. Solvent Brown 1-63、C.I. Solvent Black 3-50。本発明による適切な染料は、さらに、以下のものである：ナフタレンの誘導体、アントラセンの誘導体、ペリレンの誘導体、テリレン(terylen)の誘導体又はクォーテリレン(quarternarylene)の誘導体、並びに、ジケトピロロピロール染料、ペリノン染料、クマリン染料、イソインドリン染料、イソインドリノン染料、ボル

30

40

50

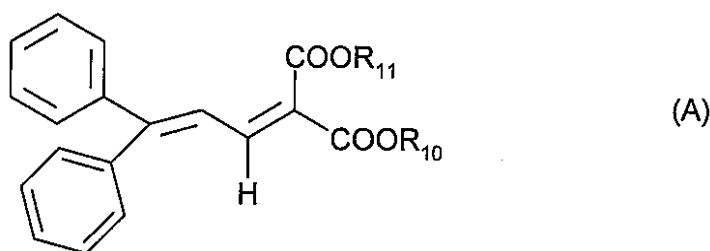
フィリン染料、フタロシアニン染料及びナフタロシアニン染料；及び、
紫外線吸収剤：特に、下記(a)～(g)の群から選択される化合物：

- (a) 4,4-ジアリールブタジエン類；
- (b) 桂皮酸エステル類；
- (c) ベンゾトリアゾール類；
- (d) ヒドロキシベンゾフェノン類；
- (e) ジフェニルシアノアクリレート類；
- (f) オキサミド類；
- (g) 2-フェニル-1,3,5-トリアジン類。

【0124】

群(a)の4,4-ジアリールブタジエンとしては、例えば、式(A)で表される化合物などがある。

【化8】



【0125】

上記化合物は、EP-A-916335から知られている。R₁₀置換基及び/又はR₁₁置換基は、好ましくは、C₁-C₈-アルキル及びC₅-C₈-シクロアルキルを表す。

【0126】

群(b)の桂皮酸エステルとしては、例えば、以下のものがある：4-メトキシ桂皮酸2-イソアミル、4-メトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル、α-(メトキシカルボニル)桂皮酸メチル、α-シアノ-β-メチル-p-メトキシ桂皮酸メチル、α-シアノ-β-メチル-p-メトキシ桂皮酸ブチル及びα-(メトキシカルボニル)-p-メトキシ桂皮酸メチル。

【0127】

群(c)のベンゾトリアゾールとしては、例えば、以下のものがある：2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-(sec-ブチル)-5'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ(tert-アミル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-(tert-ブチル)-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブ

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

群(g)の2-フェニル-1,3,5-トリアジンとしては、例えば、以下のものがある：2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン類、例えば、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-トリデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-(ブチルオキシ)プロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-(オクチルオキシ)プロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-(ドデシルオキシ/トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-(ドデシルオキシ)プロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)

ル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1,3,5-トリアジン、及び、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン。

【0132】

本発明の組成物は、固形形態又は液体形態で製剤することが可能である。その実施形態に応じて、本発明の組成物には、補助剤及び/又は担体、例えば、植物保護組成物又は材料物質(material)を保護するための組成物において標準的な補助剤及び/又は担体も含ませることができる。そのような補助剤としては、特に、慣習的な表面-活性物質及び別の添加剤並びに植物保護及び材料物質の保護において標準的な担体などがあり、これらは、固体又は液体であることが可能である。該表面-活性物質としては、特に、界面活性剤、特に、湿潤特性を有する界面活性剤などを挙げることができる。上記別の補助剤(添加剤)としては、特に、増粘剤、消泡剤、防腐剤、不凍剤、安定化剤、固化防止剤又は易流動性補助剤(free-flow aid)及びバッファーなどがある。

【0133】

原則として使用可能な慣習的な表面-活性物質は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤であり、高分子界面活性剤を包含する(ここで、これら界面活性剤の分子量は、典型的には、2000ダルトン以下であり、特に、1000ダルトン以下である(数平均))。

【0134】

該アニオン性界面活性剤としては、例えば、以下のものがある：カルボキシレート、特に、脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩、例えば、ステアリン酸カリウム(これは、通常、石けんとしても記載される)；グルタミン酸アシル；サルコシネート、例えば、ラウロイルサルコシンナトリウム；タウレート(taurates)；メチルセルロース；リン酸アルキル、特に、一リン酸アルキルエステル及び二リン酸アルキルエステル；スルフェート、特に、アルキルスルフェート及びアルキルエーテルスルフェート；スルホネート、別のアルキルスルホネート及びアルキルアリアルスルホネート、特に、アリアルスルホン酸及びアルキル-置換アリアルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸(例えば、リグニンスルホン酸及びフェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸及びジブチルナフタレンスルホン酸)のアルカリ金属塩、アルカリ土類及びアンモニウム塩、又は、ドデシルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、アルキルメチルエステルスルホネート、スルホン化ナフタレン及びその誘導体とホルムアルデヒドの縮合生成物、ナフタレンスルホン酸、フェノール-及び/若しくはフェノールスルホン酸とホルムアルデヒド若しくはホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物、又は、モノ-若しくはジアルキルコハク酸エステルスルホネート；並びに、タンパク質加水分解物及びリグニンスルファイト廃液。上記スルホン酸は、有利には、その中性塩の形態で、又は、適切な場合には、その塩基性塩の形態で使用する。

【0135】

該非イオン性界面活性剤としては、例えば、以下のものがある：

- ・ 脂肪アルコールアルコキシレート及びオキシアルコールアルコキシレート、特に、アルコキシ化の程度が通常2~100(特に、3~50)であるエトキシレート及びプロポキシレート、例えば、C₈-C₃₀-アルカノール又はアルケノール若しくはアルカジエノールのアルコキシレート、例えば、イソトリデシルアルコール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール又はステアリルアルコールのアルコキシレート、並びに、これらのC₁-C₄-アルキルエーテル及びC₁-C₄-アルキルエステル、例えば これらの酢酸エステル；
- ・ アルコキシ化された動物及び/又は植物の脂肪及び/又は油、例えば、トウモロコシ油エトキシレート、ヒマシ油エトキシレート又は獣脂エトキシレート；
- ・ グリセロールエステル、例えば、モノステアリン酸グリセロール；
- ・ アルキルフェノールアルコキシレート、例えば、エトキシ化イソオクチルフェノ

ール、エトキシ化オクチルフェノール若しくはエトキシ化ノニルフェノール、又は、トリブチルフェノールポリオキシエチレンエーテル；

- ・ 脂肪アミンアルコキシレート、脂肪酸アミドアルコキシレート及び脂肪酸ジエタノールアミドアルコキシレート、特に、そのエトキシレート；

- ・ 糖界面活性剤、ソルビトールエステル、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル(モノオレイン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン)、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド又はN-アルキルグルコンアミド；

- ・ アルキルメチルスルホキシド；

- ・ アルキルジメチルホスフィンオキシド、例えば、テトラデシルジメチルホスフィンオキシド。

10

【0136】

該両性界面活性剤としては、例えば、以下のものがある：スルホベタイン、カルボキシベタイン、及び、アルキルジメチルアミンオキシド、例えば、テトラデシルジメチルアミンオキシド。

【0137】

ここで例として挙げるべきさらなる界面活性剤は、過フッ素化界面活性剤、シリコーン界面活性剤、リン脂質(例えば、レシチン又は化学修飾レシチン)又はアミノ界面活性剤(例えば、グルタミン酸N-ラウロイル)である。

【0138】

特に別途規定されていない限り、上記界面活性剤のアルキル鎖は、通常6〜30個(特に、8〜20個)の炭素原子を有する、直鎖基又は分枝鎖基である。

20

【0139】

一実施形態では、本発明の水性組成物は、慣習的な表面-活性物質を10重量%以下しか含まず、好ましくは、5重量%以下しか含まず、特に、3重量%以下しか含まず、例えば、0.01〜5重量%又は0.1〜3重量%の慣習的な表面-活性物質含んでいる(ここで、いずれの場合にも、活性物質と櫛型ポリマーの総量に基づいている)。

【0140】

しかしながら、用途に応じて、本発明の活性物質製剤は、表面-活性物質を用いて製剤するのが有利なこともあり得る。その場合の慣習的な表面-活性物質の割合は、活性物質と櫛型ポリマーの総量に基づいて、多くの場合、0.1〜60重量%の範囲、特に、0.5〜50重量%の範囲内にあり、又は、製剤される製剤の総重量に基づいて、0.1〜60重量%の範囲、特に、0.5〜50重量%の範囲、とりわけ、0.5〜30重量%の範囲内にある。

30

【0141】

たとえ本発明組成物の1つの有利点がある揮発性有機物質の含有量が低いことであっても、ある種の用途については、本発明の組成物に有機溶媒、油及び脂肪(好ましくは、環境に優しいか又は生体適合性を有する溶媒又は油及び脂肪、例えば、上記水混和性溶媒、又は、水と混和しないか若しくは極めて僅かしか混和しない溶媒、油若しくは脂肪)を混合することが望ましいこともあり得る。そのようなものとしては、例えば、以下のものがある：

- ・ パラフィン油、芳香族炭化水素及び芳香族炭化水素混合物、例えば、キシレン、Solvesso 100、Solvesso 150、又は、Solvesso 200など；

40

- ・ フェノール及びアルキルフェノール、例えば、フェノール、ヒドロキノン、ノニルフェノールなど；

- ・ 5個以上の炭素原子を有するケトン、例えば、シクロヘキサノン、イソホロン、イソフェロン(isopherone)、アセトフェノン、又は、アセトナフトン；

- ・ 5個以上の炭素原子を有するアルコール、例えば、アセチル化ラノリンアルコール、セチルアルコール、1-デカノール、1-ヘプタノール、1-ヘキサノール、イソオクタデカノール、イソプロピルアルコール、オレイルアルコール、又は、ベンジルアルコール；

- ・ カルボン酸エステル、例えば、アジピン酸ジアルキルエステル、例えば、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジアルキルエステル、例えば、フタル酸ビス(2-エ

50

チルヘキシル)、酢酸アルキルエステル(さらにまた、分枝鎖アルキル基)、例えば、酢酸エチル及びアセト酢酸エチル、ステアリン酸エステル、例えば、ステアリン酸ブチル又はモノステアリン酸グリセロール、クエン酸エステル、例えば、アセチルクエン酸トリブチル、さらに、オクタン酸セチル、オレイン酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、テトラデカン酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、安息香酸メチル、又は、乳酸エステル、例えば、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル及び乳酸2-エチルヘキシル；

- ・ 植物油、例えば、パーム油、ナタネ油、ヒマシ油(ricinus oil)及びその誘導体(例えば、酸化されたもの)、ココナッツ油、タラ肝油、トウモロコシ油、ダイズ油、アマニ油、オリーブ油、ピーナッツ油、ベニバナ油、ゴマ油、グレープフルーツ油、メボウキ油、杏仁油、ジンジャー油、ゼラニウム油、オレンジ油、ローズマリー油、マカデミアナツツ油、オニオン油、マンダリン油、トール油、又は、ヒマワリ油；

- ・ 硬化植物油、例えば、硬化パーム油、硬化ナタネ油、又は、硬化ダイズ油；
- ・ 動物油、例えば、ラード油、又は、魚油；
- ・ 中鎖脂肪酸又は長鎖脂肪酸のジアルキルアミド、例えば、ハルコミド(hallcomide)；及び

- ・ 植物油エステル、例えば、ナタネ油メチルエステル。

【0142】

適切な増粘剤は、水性組成物に擬塑性流動性(即ち、静止時における高粘性及び攪拌状態における低粘性)を付与する化合物である。これに関連して、例えば、多糖、例えば、キサントラン(Kelco社製Kelzan(登録商標)；Rhone-Poulenc社製Rhodopol(登録商標)23；又は、R.T. Vanderbilt社製Veegum(登録商標))、及び、さらにまた、無機層状鉱物(inorganic layered mineral)、例えば、Attaclay(登録商標)(Engelhardt社製)などを挙げることで、好ましくは、キサントランを使用する。

【0143】

本発明による分散液に適した消泡剤として、例えば、シリコーンエマルション(例えば、Wacker社製Silicone(登録商標)SRE、又は、Rhodia社製Rhodorsil(登録商標))、長鎖アルコール、脂肪酸、フルオロ有機化合物及びこれらの混合物が考慮される。

【0144】

微生物による感染に対して本発明の組成物を安定化させるために、殺細菌薬を添加することができる。これに関連して、それらは、典型的には、イソチアゾロン化合物、例えば、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾール-3-オン、2-メチルイソチアゾール-3-オン又は2-オクチルイソチアゾール-3-オンなどであり、これらは、例えば、Proxel(登録商標)の商品名でArch Chemical Inc.社から、Acticide(登録商標)RSの商品名でThor Chemie社から、及び、Kathon(登録商標)MKの商品名でRohm & Haas社から、入手することができる。

【0145】

適切な不凍剤は、有機ポリオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール又はグリセロールなどである。これらは、水性製剤中において、当該水性活性物質製剤の総重量に基づいて、通常、20重量%以下、例えば、1~20重量%、特に、2~10重量%の量で使用する。

【0146】

適切な場合には、本発明による活性物質製剤には、当該製剤のpH又は希釈された施用形態のpHを調節するために、製造された製剤の総量に基づいて、1~5重量%のバッファーを含有させることができる。使用するバッファーの量及び種類は、当該活性物質及び樹型ポリマーの化学的特性及び量に依存する。バッファーの例は、無機弱酸又は有機弱酸のアルカリ金属塩、例えば、リン酸、ホウ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、フマル酸、酒石酸、シュウ酸及びコハク酸などのアルカリ金属塩である。

【0147】

易流動性補助剤の例は、特に、シリカ、とりわけ、熱分解法シリカ(pyrogenic silica)及び沈降シリカ、並びに、さらにまた、炭酸カルシウム及びステアリン酸マグネシウムで

10

20

30

40

50

ある。易流動性補助剤を存在させる場合、その量は、当該組成物の総重量に基づいて、典型的には、5重量%以下、特に、2重量%以下、例えば、0.1~5重量%又は0.2~2重量%である。

【0148】

植物保護又は材料物質の保護のための製剤(特に、殺菌剤の製剤)において慣習的に使用され、典型的には化学的に不活性である全ての液体物質及び固形物質は、原則的に、担体として適している。液体担体は、特に、水、及び、さらにまた、水と水混和性有機溶媒の混合物である。固形担体は、例えば、以下のものである：シリケート及びアルミノシリケート、例えば、膠塊粘土、黄土、粘度及びアルミナ、例えば、フィロケイ酸塩及びテクトケイ酸塩、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、ソーコン石、ベントナイト、タルク、カオリン、アタパルジャイト、さらにまた、非晶質のシリケート及びシリカ、例えば、シリカゲル、キーゼルグール(kieselguhr)、例えば、ケイ藻土(diatomaceous earth)の形態にあるもの、沈降シリカ、合成されたシリケート及びアルミノシリケート、例えば、ゼオライト、さらにまた、石灰石、石灰、チョーク、苦灰石、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、粉碎された合成物質、肥料、例えば、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム又は尿素、並びに、植物生成物、例えば、穀粉(cereal meal)、樹皮粉(tree bark meal)、木粉及び堅果殻粉(nutshell meal)、セルロース粉末、並びに、別の固形担体。好ましくは、該固形担体は、水に溶解し得るか又は分散し得る。

10

【0149】

存在している活性物質又は有効物質の種類に応じて、本発明による活性物質製剤又は有効物質製剤は、それぞれの当該活性物質又は有効物質の慣習的な製剤に本質的に類似した方法で使用することができる。例えば、少なくとも1種類の殺虫活性物質、殺ダニ活性物質又は殺線虫活性物質を含んでいる活性物質製剤は、有害な節足動物(例えば、昆虫又はコナダニ)又は線虫と闘うために使用することができる。本発明による活性物質製剤が少なくとも1種類の殺菌活性物質を含んでいる場合、その製剤は、有害な菌類と闘うために使用することができる。本発明による活性物質製剤が除草活性物質を含んでいる場合、その製剤は、イネ科雑草などと闘うために使用することができる。

20

【0150】

当該活性物質の種類に応じて、本発明による組成物は、特に、植物を有害な生物(例えば、昆虫、コナダニ又は線虫)による攻撃から保護するために使用するか、又は、植物病原性菌類などによる感染から保護するために使用するか、又は、種子処理若しくは材料物質の保護の場合は、例えば、リグノセルロース物質(例えば、木材)を有害な昆虫(例えば、木材を破壊する甲虫、シロアリ及び蟻など)による攻撃から保護するために又は木材を変色させる菌類若しくは木材腐朽菌による感染から保護するために使用する。

30

【0151】

もちろん、本発明による組成物は、化粧品においても、又は、医薬においても、又は、工業的用途においても、使用することができる。

【0152】

以下の実施例により本発明について例証するが、それら実施例は、限定するものと理解されるべきではない。

40

【実施例】

【0153】

分析：

ガラス転移温度は、10K/分の加熱速度で、Mettler社製のDSC装置DSC30を使用して測定した。

【0154】

分子量は、30℃(カラム温度)で、RI検出器及びPL社製5µm Mixed-Dカラムを使用するゲル浸透クロマトグラフィー(Agilent社製Series 1100 apparatus)によって測定した。0.5%の臭化リチウムを含んでいるジメチルホルムアミドを溶離液として使用した。流速は、1m

50

L/分であった。校正は、ポリメチルメタクリレート校正セットを用いて実施した。

【0155】

櫛型ポリマーの製造

製造実施例1～製造実施例6において、メタクリル酸とメチルポリエチレングリコール(その後、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)のエステルを使用した。ここで、該エステルは、1100ダルトンの分子量(数平均)を有していた。これは、ポリエーテル鎖の中に平均して約23のエチレンオキシド繰り返し単位が存在していることに相当する。

【0156】

製造実施例1～製造実施例3

一般的な製造手順1：

反応容器当たり15mLのジメチルホルムアミド(DMF)をChemspeed(登録商標) AutoPlant A 100 合成反応器の中に入れ、95℃に加熱した。これに、温度を維持しながら、攪拌しながら以下のものを同時に計量供給した：フィード1(180分間)、及び、フィード2(フィード1と同時に開始して、195分間)。フィードの供給が完了した後、95℃でさらに60分間、後重合を行った。

【0157】

製造実施例1：櫛型ポリマーK1

フィード1： 7.0gのメチルメタクリレートと3.5gのn-ブチルアクリレートと10.5gのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(49mL)。

【0158】

フィード2： 0.63gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(6mL)。

【0159】

製造実施例2：櫛型ポリマーK2

フィード1： 3.5gのラウリルアクリレートと7.0gのメチルメタクリレートと10.5gのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(49mL)。

【0160】

フィード2： 0.63gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(6mL)。

【0161】

製造実施例3：櫛型ポリマーK3

フィード1： 14.0gのメチルメタクリレートと7.0gのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(49mL)。

【0162】

フィード2： 0.63gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(6mL)。

【0163】

製造実施例4～製造実施例6

一般的な製造手順2：

Chemspeed(登録商標) Accelerator™ SLT100 合成反応器内で、反応容器当たり6.72mLのモノマー溶液1を0.21mLの開始剤溶液2で処理した。その後、その内容物を振盪しながら95℃で4時間加熱した後、追加の0.07mLの開始剤溶液2を添加した。当該重合は、95℃で2時間で完了した

製造実施例4：櫛型ポリマーK4

モノマー溶液1： 300mgのメチルメタクリレートと150mgの1-ビニル-2-ピロリドンと450mgのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(8.64mL)。

【0164】

開始剤溶液 2 : 100mgの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(1.00mL)。

【0165】

製造実施例 5 : 櫛型ポリマーK5

モノマー溶液 1 : 300mgのメチルメタクリレートと300mgのN-ビニルカプロラクタムと300mgのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(8.64mL)。

【0166】

開始剤溶液 2 : 100mgの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(1.00mL)。

【0167】

製造実施例 6 : 櫛型ポリマーK6

モノマー溶液 1 : 150mgのアクリル酸と450mgの2-フェノキシエチルアクリレートと300mgのポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートからなる混合物をDMFに溶解させたもの(8.64mL)。

【0168】

開始剤溶液 2 : 100mgの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)をDMFに溶解させたもの(1.00mL)。

【0169】

表 1 に挙げられている櫛型ポリマーK7～櫛型ポリマーK11の実施例は、製造手順 1 を用いて得た。

【表 1】

表 1 :

実施例	モノマー Ma		モノマー Mb		モノマー Mc		M _w
	種類	量	種類	量	種類	量	
K7	B	50	A	50	-	-	
K8	B	67	A	33	-	-	
K9	C	50	A	33	D	17	
K10	B	50	A	33	D	17	
K11	B	33	A	50	D	17	

示されている量は、モノマーMの総量を基準とした重量%である。

- A ポリエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート
 B メチルメタクリレート
 C ブチルアクリレート
 D アクリル酸

【0170】

本発明による活性物質製剤の製造固形活性物質製剤のための一般的な製造手順

DMF(70g)中の本発明の櫛型ポリマー(30g)の溶液に、活性物質又は活性物質混合物(総量10g)を溶解させた。減圧下に80℃で溶媒を除去して、結晶質成分を含まない均質な固形物質を得た。

【0171】

表 2 に挙げられている活性物質製剤は、上記一般的な製造手順を用いて得た。

【表 2】

表 2:

実施例	活性物質 1	量	活性物質 2	量	ポリマー	量
Z1	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	エホ°キシコナゾ°ール	10	K7	75
Z2	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	エホ°キシコナゾ°ール	10	K8	75
Z3	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	エホ°キシコナゾ°ール	10	K9	75
Z4	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	エホ°キシコナゾ°ール	10	K10	75
Z5	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	エホ°キシコナゾ°ール	10	K11	75
Z6	メトコナゾ°ール	25	-	-	K7	75
Z7	メトコナゾ°ール	25	-	-	K8	75
Z8	メトコナゾ°ール	25	-	-	K9	75
Z9	メトコナゾ°ール	25	-	-	K10	75
Z10	メトコナゾ°ール	25	-	-	K11	75
Z11	エホ°キシコナゾ°ール	25	-	-	K7	75
Z12	エホ°キシコナゾ°ール	25	-	-	K8	75
Z13	エホ°キシコナゾ°ール	25	-	-	K9	75
Z14	エホ°キシコナゾ°ール	25	-	-	K10	75
Z15	エホ°キシコナゾ°ール	25	-	-	K11	75
Z16	ホ°スカリト°	25	-	-	K7	75
Z17	ホ°スカリト°	25	-	-	K8	75
Z18	ホ°スカリト°	25	-	-	K9	75
Z19	ホ°スカリト°	25	-	-	K10	75
Z20	ホ°スカリト°	25	-	-	K11	75
Z21	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	メトコナゾ°ール	10	K7	75
Z22	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	メトコナゾ°ール	10	K8	75
Z23	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	メトコナゾ°ール	10	K9	75
Z24	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	メトコナゾ°ール	10	K10	75
Z25	ヒ°ラクロストロビ°ン	15	メトコナゾ°ール	10	K11	75
Z26	エホ°キシコナゾ°ール	14	メトコナゾ°ール	11	K7	75
Z27	エホ°キシコナゾ°ール	14	メトコナゾ°ール	11	K8	75
Z28	エホ°キシコナゾ°ール	14	メトコナゾ°ール	11	K9	75
Z29	エホ°キシコナゾ°ール	14	メトコナゾ°ール	11	K10	75

10

20

30

40

実施例	活性物質 1	量	活性物質 2	量	ポリマー	量
Z30	エポキシコナゾール	14	メトコナゾール	11	K11	75
Z31	CMPTP	25	-	-	K7	75
Z32	CMPTP	25	-	-	K8	75
Z33	CMPTP	25	-	-	K9	75
Z34	CMPTP	25	-	-	K10	75
Z35	CMPTP	25	-	-	K11	75
Z36	CMPTP	14	エポキシコナゾール	11	K7	75
Z37	CMPTP	14	エポキシコナゾール	11	K8	75
Z38	CMPTP	14	エポキシコナゾール	11	K9	75
Z39	CMPTP	14	エポキシコナゾール	11	K10	75
Z40	CMPTP	14	エポキシコナゾール	11	K11	75

示されている量は、活性物質とポリマーの量の合計を基準とした重量%である。

CMPTP 5-クロロ-6-(2,4,6-トリフルオロフェニル)-7-(4-メチルピペリジン-1-イル)-[1,2,4]トリアゾール[1,5-a]ピリミジン

【0172】

活性物質濃度が64ppmになるまで製剤Z1～製剤Z40を水で希釈して、光学的に無色透明の溶液を得た。それに応じて、全ての被験物の平均粒径は、100nm未満であった。

【0173】

性能試験

殺菌効果についての研究

それぞれの活性物質製剤は、活性物質の濃度64ppmの原液として調製し、その後、水で希釈して、下記(表3)に記載されている活性物質濃度とした。

【0174】

ポットで生育させた品種「Kanzler」のコムギ実生の葉に、赤さび病(*Puccinia recondita*)の胞子の懸濁液を用いて接種した。次いで、そのポットを、20～22℃の温度で高い空気湿度(90～95%)のチャンバーの中に24時間配置した。この24時間の間に、胞子が発芽し、発芽管が葉肉内に入り込んだ。翌日、その感染植物に、下記に記載されている活性物質濃度の水性懸濁液を液体が流れ落ちるようになるまで噴霧した。その懸濁液は、上記で記載されているように調製した。噴霧による被膜が乾燥した後、その被験植物を、20～22℃の温度で相対湿度65～70%の温室内で、7日間栽培した。次いで、葉の表面上におけるさび病菌の発生の程度を測定した。

【0175】

生物学的試験の結果は、表3にまとめて記載してある。表3の結果は、本発明の楕型ポリマーによって安定化された活性物質混合物が、低施用量において、市販製品と比較して優れた殺菌活性を有していることを示している。

【表 3】

表 3:

	感染 [%]	感染 [%]	感染 [%]	感染 [%]	感染 [%]	感染 [%]
製 剤 : 施用量 [ppm]	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	慣習的な サスボ [®] エマルジョン ¹⁾
63	0	1	0	0	0	3
32	0	7	4	3	3	17
16	6	17	10	20	17	50

10

1) 慣習的なサスボエマルジョン製剤:

1 L の水性製在中

4.7重量%のエポキシコナゾール

12.5重量%のピラクロストロビン

29.2%重量%の芳香族溶媒

約12%重量%の脂肪アルコールエトキシレート

約4重量%のフェノールスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物, ナトリウム塩

増粘剤

殺生剤

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 0 1 N	43/653	(2006.01)	A 0 1 N 43/653 G
A 0 1 N	47/24	(2006.01)	A 0 1 N 47/24 G
A 0 1 N	43/40	(2006.01)	A 0 1 N 43/653 C
A 0 1 P	3/00	(2006.01)	A 0 1 N 43/40 1 0 1 D
			A 0 1 P 3/00

(74)代理人 100122389

弁理士 新井 栄一

(72)発明者 コルツェンブルク, セバスティアン

ドイツ連邦共和国 6 7 1 2 5 ダンスタットーシャウエルンハイム ポンマーンシュトラッセ
7

(72)発明者 ドンボ, ペーター

ドイツ連邦共和国 6 5 2 0 7 ヴィスバーデン, シュニテルヴェグ 1 4

(72)発明者 オエター, ギュンター

ドイツ連邦共和国 6 7 2 2 7 フランケンタール, ハンスーフォンーマレーヌーシュトラッセ
2 1

(72)発明者 ブラッツ, マティアス

ドイツ連邦共和国 6 7 1 3 3 マクスドルフ, クルプファルツシュトラッセ 4 1

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 国際公開第2004/100664 (WO, A1)

国際公開第2004/100665 (WO, A1)

特表2006-508159 (JP, A)

特表2006-509028 (JP, A)

特開昭61-152605 (JP, A)

特表2001-521951 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 9/00 - 9/72

A 6 1 K 47/00 - 47/48

A 0 1 N 25/04

A 0 1 N 43/40

A 0 1 N 43/653

A 0 1 N 47/24

A 0 1 P 3/00

A 6 1 K 31/4196

A 6 1 K 31/517

A 6 1 P 31/04