

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4603797号
(P4603797)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int.Cl.

F I

A O 1 N 25/12 (2006.01)

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/30 (2006.01)

A O 1 N 25/30

A O 1 N 43/54 (2006.01)

A O 1 N 43/54

B

A O 1 N 43/70 (2006.01)

A O 1 N 43/70

A O 1 N 43/713 (2006.01)

A O 1 N 43/713

請求項の数 4 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-579562 (P2003-579562)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月24日 (2003.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/003542
 (87) 国際公開番号 W02003/082008
 (87) 国際公開日 平成15年10月9日 (2003.10.9)
 審査請求日 平成18年1月27日 (2006.1.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-97125 (P2002-97125)
 (32) 優先日 平成14年3月29日 (2002.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000169
 クミアイ化学工業株式会社
 東京都台東区池之端1丁目4番26号
 (74) 代理人 100161458
 弁理士 篠田 淳郎
 (74) 代理人 100096714
 弁理士 本多 一郎
 (74) 代理人 100124121
 弁理士 杉本 由美子
 (74) 代理人 100136560
 弁理士 森 俊晴
 (72) 発明者 尾崎 英介
 東京都台東区池之端一丁目4番26号 ク
 ミアイ化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状農薬組成物

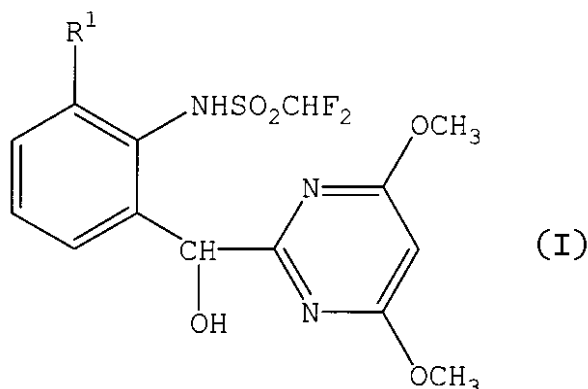
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有することを特徴とする粒状農薬組成物であって、

前記酸性農薬活性成分が、

ベンスルフロロンメチル、ピラゾスルフロロンエチル、アジムスルフロロンおよびイマゾスルフロロンからなる群から選ばれるスルホニルウレア系除草剤または
 一般式 (I)



(式中の R¹ は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホンイルアニリド誘導体又はその塩
であり、

前記カチオン界面活性剤が、ジ(C₈~C₂₂アルキル)ジメチルアンモニウムクロ
ライドであり、

前記塩基性物質が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナ
トリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボ
ン及び塩基性の酸性白土からなる群から選ばれる一種以上である、
粒状農薬組成物。

【請求項 2】

1 質量%水懸濁液とした際の pH が 5 以上である請求項 1 記載の粒状農薬組成物。

【請求項 3】

1 質量%水懸濁液とした際の pH が農薬活性成分の pKa 値以上である請求項 1 または
2 記載の粒状農薬組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基
性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含有しない農薬粒状物とを 1 : 9 ~ 9 : 1
の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、長期間薬効を発揮させるとともに、薬害を軽減又は防止し、環境負荷を低減
しうる粒状農薬組成物に関するものである。

【0002】

【背景技術】

従来より、農薬活性成分を含む粒状農薬組成物の薬害軽減や薬効持続を計るため、農薬
活性成分の溶出を制御しうる製剤法が種々研究されてきた。例えば、パラフィンワックス
、あるいは活性炭、粒状発泡体、粘土鉱物を組み合わせさせて配合し徐放化する方法(特許文
献 1 ないし 3 参照)や、スルホンウレア系化合物の薬害軽減にダイムロンを配合する方
法(特許文献 4、5 参照)などが提案されている。

【0003】

しかし、このような従来の徐放化方法は必ずしも効果的なものではなく、粒状農薬組成
物の調製法が煩雑であったり、農薬組成物の放出が不十分で、農薬活性成分の大半が有効
利用されずに農薬組成物中にそのまま残存してしまうなどの問題があった。また、或る農
薬活性成分の薬害を軽減するのにダイムロンのような他の農薬活性成分を加える方法では
、必要以上の農薬活性成分が環境中に放出されることとなり、結果的に環境に対する負担
が大きくなるなどの問題があった。

【0004】

【特許文献 1】

特開昭 63 - 35504 号公報

【特許文献 2】

特開昭 63 - 45201 号公報

【特許文献 3】

特開平 2 - 288803 号公報

【特許文献 4】

特開昭 62 - 161702 号公報

【特許文献 5】

特開平 3 - 72407 号公報

【0005】

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情の下、従来の粒状農薬組成物に伴う問題点を克服し、簡便な方法で調製することができ、且つ長期にわたり農薬活性成分の薬効を発揮させるとともに、環境負荷を低減し、農薬活性成分により引き起こされる薬害を軽減又は防止しうる粒状農薬組成物を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、粒状農薬組成物について鋭意研究した結果、その組成を、酸性農薬活性成分にカチオン界面活性剤と塩基性物質を配合したものとすることにより、前記の課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

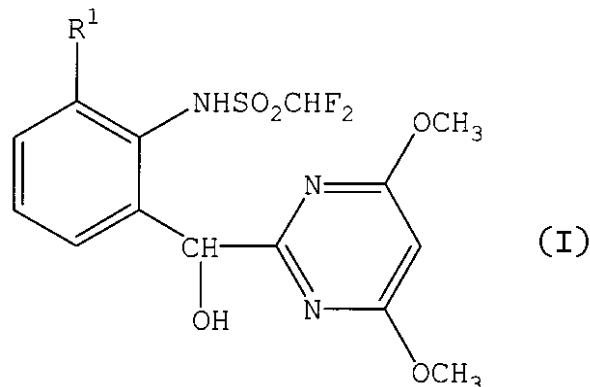
10

【0007】

すなわち、本発明によれば、以下の組成物が提供される。

(1) 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有することを特徴とする粒状農薬組成物であって、

前記酸性農薬活性成分が、
ベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチル、アジムスルフロンおよびイマゾスルフロ
ンからなる群から選ばれるスルホニルウレア系除草剤または
一般式 (I)



20

(式中の R¹ は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
 で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩
 であり、

前記カチオン界面活性剤が、ジ(C₈~C₂₂アルキル)ジメチルアンモニウムクロライドであり、

前記塩基性物質が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボン及び塩基性の酸性白土からなる群から選ばれる一種以上である、
 粒状農薬組成物。

30

(2) 1質量%水懸濁液とした際のpHが5以上である前記(1)記載の粒状農薬組成物

40

。(3) 1質量%水懸濁液とした際のpHが農薬活性成分のpK_a値以上である前記(1)または(2)記載の粒状農薬組成物。

(4) 前記(1)ないし(3)のいずれかに記載の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含有しない農薬粒状物とを1:9~9:1の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物。

【0008】

【発明を実施するための最良の形態】

本発明の粒状農薬組成物に用いられる酸性農薬活性成分の種類については特に制限されないが、通常、除草剤、植物成長調整剤、殺菌剤、殺虫剤等であり、中でもpK_a2~7

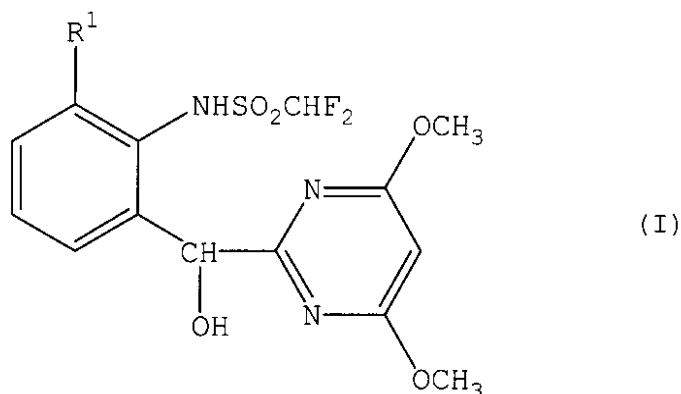
50

の範囲のものが好ましく、また、幾何異性体、光学異性体等も含まれる。

【 0 0 0 9 】

除草剤としては特に制限されないが、 pK_a 2 ~ 7 のものが好ましく、特にスルホニルウレア系化合物や、一般式 (I)

【 化 3 】



(式中の R^1 は水素原子、アルキル基又はアルコキシアリル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩を主成分とするものが特に好ましい。

【 0 0 1 0 】

スルホニルウレア系化合物の例としては、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - [1 - メチル - 4 - (2 - メチル - 2H - テトラゾール - 5 - イル) ピラゾール - 5 - イルスルホニル] 尿素 (アジメスルフロン)、1 - (2 - クロロイミダゾ [1, 2 - a] ピリジン - 3 - イルスルホニル) - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (イマゾスルフロン)、エチル = 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート (ピラゾスルフロンエチル)、メチル = - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - o - トルアート (ペンスルフロンメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (2 - エトキシフェノキシスルホニル) 尿素 (エトキシスルフロン)、1 - [2 - (シクロプロピルカルボニル) アニリノスルホニル] - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (シクロスルファミロン)、1 - (4, 6 - ジメトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 3 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) フェニルスルホニル] 尿素 (シノスルフロン)、メチル = 3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 2 - テノアート (チフェンスルフロンメチル)、2 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - N, N - ジメチルニコチンアミド (ニコスルフロン)、メチル = 3 - クロロ - 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート (ハロスルフロンメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルスルホニル) 尿素 (フラザスルフロン)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - エチルスルホニル - 2 - ピリジルスルホニル) 尿素 (リムスルフロン) などが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

ジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩の例としては、特開 2 0 0 0 - 4 4 5 4 6 号公報に記載されている化合物、例えば 2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - 6 - メトキシメチル - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - 6 - エチル - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリドなどが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

その他の除草剤の例としては、2 - メチル - 4 - クロロフェノキシチオ酢酸 - S - エチル (フェノチオール)、 - (2 - ナフトキシ) プロピオンアニリド (ナプロアニリド)、5 - (2 , 4 - ジクロロフェノキシ) - 2 - ニトロ安息香酸メチル (ピフェノックス)、S - (4 - クロロベンジル) - N , N - ジエチルチオカルバマート (ベンチオカーブ)、S - ベンジル = 1 , 2 - ジメチルプロピル (エチル) チオカルバマート (エスプロカルブ)、S - エチルヘキサヒドロ - 1 H - アゼピン - 1 - カーボチオエート (モリネート)、S - 1 - メチル - 1 - フェニルエチル = ピペリジン - 1 - カルボチオアート (ジメピペレート)、O - 3 - t e r t - ブチルフェニル = 6 - メトキシ - 2 - ピリジル (メチル) チオカルバマート (ピリブチカルブ)、2 - クロロ - 2 , 6 - ジエチル - N - (ブトキシメチル) アセトアニリド (ブタクロール)、2 - クロロ - 2 , 6 - ジエチル - N - (2 - プロポキシエチル) アセトアニリド (ブレチラクロール)、(R S) - 2 - ブロモ - N - (, - ジメチルベンジル) - 3 , 3 - ジメチルブチルアミド (プロモブチド)、2 - ベンゾチアゾール - 2 - イルオキシ - N - メチルアセトアニリド (メフェナセツト)、1 - (, - ジメチルベンジル) - 3 - (パラ - トリル) 尿素 (ダイムロン)、2 - メチルチオ - 4 , 6 - ビス (エチルアミノ) - s - トリアジン (シメトリン)、2 - メチルチオ - 4 , 6 - ビス (イソプロピルアミノ) - s - トリアジン (プロメトリン)、2 - メチルチオ - 4 - エチルアミノ - 6 - (1 , 2 - ジメチルプロピルアミノ) - s - トリアジン (ジメタメトリン)、2 , 4 - ジクロロフェニル - 3 - メトキシ - 4 - ニトロフェニルエーテル (クロメトキシニル)、5 - t e r t - ブチル - 3 - (2 , 4 - ジクロロ - 5 - イソプロポキシフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 (3 H) - オン (オキサジアゾン)、4 - (2 , 4 - ジクロロベンゾイル) - 1 , 3 - ジメチル - 5 - ピラゾリル - p - トルエンスルホナート (ピラゾレート)、2 - [4 - (2 , 4 - ジクロロベンゾイル) - 1 , 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ] アセトフェノン (ピラゾキシフェン)、(R S) - 2 - (2 , 4 - ジクロロ - m - トリルオキシ) プロピオンアニリド (クロメブロップ)、2 - [4 - [2 , 4 - ジクロロ - m - トルオイル] - 1 , 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ] - 4 - メチルアセトフェノン (ベンゾフェナップ)、S , S - ジメチル = 2 - ジフルオロメチル - 4 - イソブチル - 6 - トリフルオロメチルピリジン - 3 , 5 - ジカルボチオアート (ジチオピル)、2 - クロロ - N - (3 - メトキシ - 2 - テニル) - 2 , 6 - ジメチルアセトアニリド (テニルクロール)、ブチル = (R) - 2 - [4 - (4 - シアノ - 2 - フルオロフェノキシ) フェノキシ] プロピオナート (シハロホップブチル)、3 - [1 - (3 , 5 - ジクロロフェニル) - 1 - メチルエチル] - 2 , 3 - ジヒドロ - 6 - メチル - 5 - フェニル - 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン (オキサジクロメホン)、3 - (4 - クロロ - 5 - シクロペンチルオキシ - 2 - フルオロフェニル) - 5 - イソプロピリデン - 1 , 3 - オキサゾリジン - 2 , 4 - ジオン (ペントキサゾン)、1 - (ジエチルカルバモイル) - 3 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルスルホニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール (カフェンストロール)、メチル = 2 - [(4 , 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) オキシ] - 6 - [(E) - 1 - (メトキシイミノ) エチル] ベンゾエート (ピリミノバックメチル) などが挙げられる。

【 0 0 1 3 】

植物成長調整剤としては特に制限されないが、4 - クロロ - 2 - (- ヒドロキシベンジル) イソニコチンアニリド (イナベンフィド)、(2 R S , 3 R S) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4 , 4 - ジメチル - 2 - (1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イル) ペンタン - 3 - オール (パクロブトラゾール)、(E) - (S) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4 , 4 - ジメチル - 2 - (1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イル) ペンタ - 1 - エン - 3 - オール (ウニコナゾール)、カルシウム = 3 - オキシド - 5 - オキソ - 4 - プロピオニルシクロヘキサ - 3 - エンカルボキシラート (プロヘキサジオンカルシウム塩)、マレイン酸ヒドラジドコリンが挙げられる。これらのうち p K a 2 ~ 7 のものが特に好適に用いられる。

【 0 0 1 4 】

殺菌剤としては特に制限されないが、 O 、 O -ジイソプロピル-S-ベンジルチオホスフェート(IBP)、3-イソプロポキシ-2-メチルベンズアニリド(メプロニル)、 o -トリフルオロ-3-イソプロポキシ- o -トルアニリド(フルトラニル)、3,4,5,6-テトラクロロ-N-(2,3-ジクロロフェニル)フタルアミド酸(テクロフタラム)、1-(4-クロロベンジル)-1-シクロペンチル-3-フェニル尿素(ペンシクロン)、6-(3,5-ジクロロ-4-メチルフェニル)-3(2H)-ピリダジノン(ジクロメジン)、メチル-N-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシリル)-DL-アラニナート(メタラキシル)、(E)-4-クロロ- o -トリフルオロ-N-(1-イミダゾール-1-イル-2-プロポキシエチリデン)- o -トルイジン(トリフルミゾール)、カスガマイシン、バリダマイシン、3-アリルオキシ-1,2-ベンゾイソチアゾール-1,1-ジオキシド(プロベナゾール)、ジイソプロピル-1,3-ジチオラン-2-イリデン-マロネート(イソプロチオラン)、5-メチル-1,2,4-トリアゾロ[3,4-b]ベンゾチアゾール(トリシクラゾール)、1,2,5,6-テトラヒドロピロロ[3,2,1-ij]キノリン-4-オン(ピロキロン)、5-エチル-5,8-ジヒドロ-8-オキソ[1,3]ジオキソロ[4,5-g]キノリン-7-カルボン酸(オキソリニック酸)、(Z)-2-メチルアセトフェノン=4,6-ジメチルピリミジン-2-イルヒドラゾン-4,5,6,7-テトラクロロフタリド(フェリムゾン-フサライド)、3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド(イプロジオン)が挙げられる。これらのうち pK_a 2~7のものが特に好適に用いられる。

【0015】

殺虫剤としては特に制限されないが、 O 、 O -ジメチル- O -(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート(MEP)、(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチルチオホスフェート(ダイアジノン)、1-ナフチル-N-メチルカルバマート(NAC)、 O 、 O -ジエチル- O -(3-オキソ-2-フェニル-2H-ピリダジン-6-イル)ホスホロチオエート(ピリダフェンチオン)、 O 、 O -ジメチル- O -3,5,6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート(クロルピリホスメチル)、ジメチルジカルベトキシエチルジチオホスフェート(マラソン)、 O 、 O -ジメチル-S-(N-メチルカルバモイルメチル)ジチオホスフェート(ジメトエート)、 O 、 O -ジプロピル- O -4-メチルチオフェニルホスフェート(プロパホス)、 O 、S-ジメチル-N-アセチルホスホロアミドチオエート(アセフェート)、エチルパラニトロフェニルチオノベンゼンホスホナート(EPN)、2-sec-ブチルフェニル-N-メチルカルバマート(BPMC)、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル=N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバマート(カルボスルファン)、エチル=N-[2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ]-N-イソプロピル-アラニナート(ベンフラカルブ)、(RS)-シアノ-3-フェノキシベンジル=(RS)-2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)シクロプロパンカルボキシラート(シクロプロトリン)、2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジル=エーテル(エトフェンブロックス)、1,3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N,N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩(カルタップ)、5-ジメチルアミノ-1,2,3-トリチアンシュウ酸塩(チオシクラムシュウ酸塩)、S,S-2-ジメチルアミノトリメチレン=ジ(ベンゼンチオスルホナート)(ベンスルタップ)、2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-1,3,5,6-テトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジジン-4-オン(ブプロフェジン)が挙げられる。これらのうち pK_a 2~7のものが特に好適に用いられる。

【0016】

上記所定 pK_a の酸性農薬活性成分を用いる場合、該成分の pK_a は、例えば丸善(株)昭和33年1月20日発行、実験化学講座5(熱的測定および平衡)p469~p474に記載されている方法等で測定される。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤については、特に制限されないが、好ましくはアミン塩系、ピリジニウム塩系、第四級アンモニウム塩系などのものが挙げられる。

アミン塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩などが挙げられる。

【0018】

ピリジニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルピリジニウムクロライド、ミリスチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライドなどが挙げられる。

10

【0019】

第四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジコイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ステアリルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレートなどが挙げられる。

20

【0020】

カチオン界面活性剤として特に好適なものは、水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すもの、例えばジアルキルジメチルアンモニウムクロライドであって、そのアルキル部分が $C_8 \sim C_{22}$ であるもの、中でもジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジコイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどである。これらの界面活性剤は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

本発明に用いられる塩基性物質は、特に制限されないが、好ましくは1質量%水溶液あるいは1質量%水懸濁液としたときに、pHが7.5以上、中でも9~12であるものが好ましい。このようなものとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、それを含む化学物質や鉱物類などが挙げられ、さらに具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボン、塩基性の酸性白土などが挙げられる。これらの塩基性物質は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0022】

本発明の粒状農薬組成物には、必要に応じ農薬製剤に通常用いられる添加成分を含有させることができる。この添加成分としては、増量剤や補助成分などが用いられる。

40

【0023】

増量剤としては、鉱物質担体などの固体担体や、水溶性塩等が用いられ、具体的にはクレイ類、炭酸カルシウム、ベントナイト、タルク、珪藻土、酸性白土、けい砂、粒状炭酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ホワイトカーボン、塩化カリウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、尿素、硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

補助成分としては、例えば粒状組成物を調製する際の結合剤、具体的にはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、デキストリン、水溶性デンプン、キサンタンガム、グア-ガム、蔗糖、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム

50

、平均分子量 6 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のポリエチレングリコール、平均分子量 1 0 万 ~ 5 0 0 万のポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。また、酸性農薬活性成分及びカチオン界面活性剤を溶解させて担体に吸着させる際に用いる有機溶剤としては具体的には、アルキルナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - オクチルピロリドン、各種の多価アルコールなどが挙げられる。その他必要に応じ、安定剤、無機中空粒状体、プラスチック中空粒状体、植物細片等を用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、また、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の農薬粒状組成物中の各成分の組成割合については、通常、酸性農薬活性成分 0 . 0 1 ~ 5 0 質量 %、カチオン界面活性剤 0 . 1 ~ 2 0 %、塩基性物質 0 . 1 ~ 9 5 質量 % の範囲で選ばれるが、前記 3 成分の合計量が 1 0 0 % に達しない場合、残量は任意添加成分である。各成分の組成割合は、粒状農薬組成物の 1 質量 % 水懸濁液の p H が 5 以上、好ましくは p H 7 以上、より好ましくは p H 7 . 5 ~ 1 1 . 5 に調整されるように、特に粒状農薬組成物の 1 質量 % 水懸濁液の p H 値が農薬活性成分の p K a 値以上の値、中でも p K a 値より 2 ~ 6 大きい範囲の値を示すように選ばれる。

【 0 0 2 6 】

増量剤や補助剤も含有させる場合には、その含有割合は組成物全量に対し、通常増量剤 5 ~ 9 5 質量 %、補助剤 0 . 1 ~ 3 0 質量 % の範囲で選ばれる。

【 0 0 2 7 】

本発明の粒状農薬組成物は、粒径 0 . 0 1 ~ 5 mm、好ましくは 0 . 1 ~ 3 mm 又は直径 0 . 1 ~ 1 0 mm、好ましくは 0 . 5 ~ 7 mm、長さ 0 . 3 ~ 3 0 mm、好ましくは 1 . 5 ~ 2 0 mm の粒状物とするのがよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の粒状農薬組成物は、圃場での処理後、粒が崩壊して粒の分割、分散等により粒の原型を留めないタイプ（崩壊型）であっても、また、崩壊せず、粒の原型を留めるタイプ（非崩壊型）であってもよいが、非崩壊型が好ましく、特に水中に投下してから 1 5 ~ 3 0 分経過後においても崩壊が認められない、あるいはほとんど崩壊が認められず、粒の原型を留める非崩壊型が好ましい。

【 0 0 2 9 】

また、水面で拡散する崩壊型の水面浮遊粒剤中に、非崩壊型の本発明の粒状農薬組成物を配合し、農薬活性成分の溶出を徐放化した省力化農薬製剤とすることもできる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明は、上記の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含有しない農薬粒状物とを 1 : 9 ~ 9 : 1 の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物をも包含する。

【 0 0 3 1 】

本発明の粒状農薬組成物の製造方法については特に制限されないが、通常、以下に挙げるものが用いられる。

- ・全原料の混合物に適量の水を加えて混練後、一定の大きさの穴を開けたスクリーンから押出し造粒し乾燥する方法。

- ・酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤を有機溶剤に溶解し、塩基性の担体に吸着させるか、あるいは酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤を有機溶剤に溶解し、担体に吸着させ、次いで塩基性物質及び必要に応じ非徐放性農薬活性成分を被覆あるいは吸着させる方法。

- ・これら前述の方法で得られた徐放性粒状農薬組成物と、非徐放性農薬活性成分、補助剤等を混合し、適量の水を加えて混練後、徐放性粒状農薬組成物の粒径より目開き径の径の大きいスクリーンから押出造粒し乾燥する方法。

【 0 0 3 2 】

【 実施例 】

以下、本発明を実施例および試験例にて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により

10

20

30

40

50

何ら制限されるものではない。なお、各例において部は質量部を表わす。

実施例で用いた塩基性物質はいずれも 1 質量%水溶液、あるいは 1 質量%水懸濁液で pH が 7.5 以上のものである。

また、実施例 1、3、5～8、10、12～25 で用いたカチオン界面活性剤は、いずれも水中でゲル化するものである。

【0033】

実施例 1

ベンスルフロンメチル (pKa 5.03) 0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、化でんぶん 3 部、クレー 89.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0.5 質量%含有する、直径 1.1～1.3 mm、長さ 3～7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 8.28) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0034】

参考例 1

ピラゾスルフロンエチル (pKa 3.91) 0.5 部、クレー 10 部、水酸化ナトリウム 0.2 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ラウリルアミン塩酸塩 2 部、ポリビニルアルコール 5 部、ナトリウムベントナイト 10.0 部、クレー 72.3 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、ピラゾスルフロンエチルを 0.5 質量%含有する、直径 1.1～1.3 mm、長さ 3～7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 10.51) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0035】

実施例 3

一般式 (I) で R¹ がメトキシメチル基である化合物 (以下化合物 A と称する。pKa 5.75) 0.5 部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 94.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量%含有する、直径 1.1～1.3 mm、長さ 3～7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 9.08) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0036】

参考例 2

ベンスルフロンメチル (pKa 5.03) 0.3 部、アジムスルフロン (pKa 3.60) 0.06 部、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 5 部、塩基性ホワイトカーボン 5 部、ポリアクリル酸ナトリウム 2 部、クレー 87.64 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0.3 質量%、アジムスルフロンを 0.06 質量%含有する、直径 1.1～1.3 mm、長さ 3～7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 10.28) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0037】

実施例 5

化合物 A (pKa 5.75) 0.5 部、化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 96.5 部

を高速撹拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 20 部と、実施例 3 の化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物 80 部を混合機で混合し、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混合粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH 8.44) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0038】

実施例 6

化合物 A (pKa 5.75) 0.5 部、化でんぷん 3 部、炭酸カルシウム 96.5 部を高速撹拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 50 部と、実施例 3 の化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物 50 部を混合機で混合し、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混合粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH 8.90) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0039】

実施例 7

化合物 A (pKa 5.75) 0.5 部、化でんぷん 3 部、炭酸カルシウム 96.5 部を高速撹拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 80 部と、実施例 3 の化合物 A 0.5 質量% を含有する粒状農薬組成物 20 部を混合機で混合し、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混合粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH 9.06) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0040】

実施例 8

一般式 (I) で R¹ がエチル基である化合物 (以下化合物 B と称する。PKa 6.17) 0.5 部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 5 部、塩基性ホワイトカーボン 5 部、ポリアクリル酸ナトリウム 2 部、クレ-87.5 部を高速撹拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH 10.41) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0041】

参考例 3

ベンスルフロンメチル (pKa 5.03) 0.5 部、セチルピリジニウムクロライド 10 部、N-メチル-2-ピロリドン 8 部を混合し、ベンスルフロンメチル溶液を得た。1% 水懸濁液の pH が 7 ~ 10 である、粒度 16 ~ 35 メッシュ (1000 ~ 425 μm) の塩基性の酸性白土 81.5 部に先に調製したベンスルフロンメチル溶液を吸着させ、ベンスルフロンメチルを 0.5 質量% 含有する、粒径 0.4 ~ 1.1 mm の粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH 7.69) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0042】

実施例 10

ポリビニルアルコール 3 部、炭酸カルシウム 85.5 部を高速撹拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーン

10

20

30

40

50

より押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、基剤を得た。これとは別に、フェントラザミド2部、塩基性ホワイトカーボン2部を均一に混合してハンマーミルで粉碎し、フェントラザミド含有粉末を得た。さらに、化合物A (pKa 5.75) 0.5部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2.0部、リン酸トリブチル5部を混合し、化合物A溶液を得た。先に調製した基剤に、化合物A溶液を吸着させ、次いでフェントラザミド含有粉末で被覆し、化合物A 0.5質量%、フェントラザミド2質量%を含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 9.45)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0043】

10

参考例4

ペントキサゾン2.5部、炭酸カルシウム2部を均一に混合しハンマーミルで粉碎し、ペントキサゾン含有粉末を得た。イマゾスルフロン (pKa 4.00) 0.5部、セチルトリメチルアンモニウムクロライド5部、ジメチルスルホキシド5部、ジメチルナフタレン10部を混合し、イマゾスルフロン溶液を得た。さらに、1%水懸濁液のpHが9~10である、粒度12~42メッシュ(1400~355μm)の粒状ペントナイト75部に先に調製したイマゾスルフロン溶液を吸着させ、次いでペントキサゾン含有粉末で被覆し、イマゾスルフロン0.5質量%、ペントキサゾン2.5質量%を含有する、粒径0.3~1.5mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 7.96)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

【0044】

実施例12

ベンスルフロンメチル (pKa 5.03) 2部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド4部、ポリビニルアルコール3部、塩基性ホワイトカーボン2部、炭酸カルシウム15部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径0.6mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、直径0.5~0.7mm、長さ1~6mmのベンスルフロンメチル含有基剤を得た。このベンスルフロンメチル含有基剤とともに、酵素変性デキストリン2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム5部、ラウリル硫酸ナトリウム2部、水分を85質量%含有するプラスチック中空体14部、無水硫酸ナトリウム62.9部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径5mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを0.5質量%含有する、直径3~7mm、長さ3~20mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 8.85)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、直径3~7mm、長さ3~20mmの粒状農薬組成物は、水中に投入後直ちに崩壊したが、カチオン界面活性剤のジステアリルジメチルアンモニウムクロライドを含有する、直径0.5~0.7mm、長さ1~6mmのベンスルフロンメチル含有基剤は非崩壊型であった。

30

【0045】

40

実施例13

化合物B (pKa 6.17) 1部、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド3部、N-メチル-2-ピロリドン5部を混合し、化合物B溶液を得た。1%水懸濁液のpHが7~10である、粒度16~35メッシュ(1000~425μm)の塩基性の酸性白土20部に先に調製した化合物B溶液を吸着させ、粒径0.4~1.1mmの化合物B含有基剤を得た。この化合物B含有基剤とともに、化合物B 1部、ポリアクリル酸ナトリウム0.5部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム5部、ジオクチルスルホサクシナート2部、無機中空体20部、安息香酸ナトリウム42.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径5mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Bを2質量%含有する、直径3~

50

7 mm、長さ3～20 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.34）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、直径3～7 mm、長さ3～20 mmの粒状農薬組成物は、水中に投入後直ちに崩壊したが、カチオン界面活性剤のジオレイルジメチルアンモニウムクロライドを含有する、粒径0.4～1.1 mmの化合物B含有基剤は非崩壊型であった。

【0046】

実施例14

化合物A（pKa 5.75）0.5部、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド1部、化でんぷん3部、炭酸カルシウム95.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.44）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10

【0047】

実施例15

化合物A（pKa 5.75）0.5部、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド3部、化でんぷん3部、炭酸カルシウム93.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.68）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

【0048】

実施例16

化合物A（pKa 5.75）0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末とともに、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぷん3部、クレー89.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.51）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

30

【0049】

実施例17

化合物B（pKa 6.17）0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末とともに、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぷん3部、クレー89.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.93）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

40

【0050】

実施例18

化合物B（pKa 6.17）0.5部、炭酸カルシウム1部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぷん3部、1重量%水懸濁液とした際のpHが4.2であるクレー93.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物

50

Bを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH4.28）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0051】

実施例19

化合物B（pKa6.17）0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、1重量%水懸濁液とした際のpHが4.2であるクレー89.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH5.81）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10

【0052】

実施例20

化合物B（pKa6.17）0.5部、炭酸カルシウム10部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、クレー84.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH8.62）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

【0053】

実施例21

化合物A（pKa5.75）0.5部、炭酸カルシウム1部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、1重量%水懸濁液とした際のpHが4.2であるクレー93.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH4.07）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

30

【0054】

実施例22

化合物A（pKa5.75）0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、クレー89.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH8.51）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

40

【0055】

参考例5

トリシクラゾール（pKa1.6）2部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、クレー88部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、トリシクラゾールを2質量%含有する、直径1.1～1

50

、3 mm、長さ3 ~ 7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.17）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0058】

比較例 1

ベンスルフロンメチル0.5部、炭酸カルシウム10.0部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、化でんぶん3部、クレー84.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル0.5質量%とアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2質量%を含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.35）を得た。

10

【0059】

比較例 2

ピラズスルフロンエチル0.5部、パラフィン（融点68 ~ 70）2部、塩基性ホワイトカーボン1部を80で混合溶解し、室温に冷却後ハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、ナトリウムベントナイト25部、タルク68.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、ピラズスルフロンエチルを0.5質量%含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 9.35）を得た。

20

【0060】

比較例 3

ベンスルフロンメチル0.5部、ナトリウムベントナイト15部、活性炭5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、タルク76.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを0.5質量%含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 7.89）を得た。

【0061】

30

比較例 4

ベンスルフロンメチル0.5部、N - メチル - 2 - ピロリドン8部を混合し、ベンスルフロンメチル溶液を得た。1%水懸濁液のpHが7 ~ 10である、粒度16 ~ 35メッシュ（1000 ~ 425 μm）の塩基性の酸性白土類天然基剤91.5部に先に調製したベンスルフロンメチル溶液を吸着させ、ベンスルフロンメチルを0.5質量%含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.39）を得た。

【0062】

比較例 5

ベンスルフロンメチル0.5部、ダイムロン4.5部、ナトリウムベントナイト25部、化でんぶん3部、タルク67部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル0.5質量%、ダイムロン4.5質量%を含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 9.12）を得た。

40

【0063】

比較例 6

化合物A0.5部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、化でんぶん3部、炭酸カルシウム94.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.85）を得た。

50

【 0 0 6 4 】

比較例 7

ベンスルフロンメチル 2 部、ポリビニルアルコール 3 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 1 5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 0 . 6 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル含有基剤を得た。得られたベンスルフロンメチル含有基剤とともに、酵素変性デキストリン 2 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、水分を 8 5 部含有するプラスチック中空体 1 4 部、無水硫酸ナトリウム 6 6 . 9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 2 質量 % 含有する粒状組成物 (1 質量 % 水懸濁液の pH 8 . 8 9) を得た。

10

【 0 0 6 5 】

比較例 8

化合物 B 2 部、ポリビニルアルコール 3 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 1 5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 0 . 6 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、化合物 B 含有基剤を得た。得られた化合物 B 含有基剤とともに、酵素変性デキストリン 2 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、水分を 8 5 部含有するプラスチック中空体 1 4 部、無水硫酸ナトリウム 6 6 . 9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、化合物 B を 2 質量 % 含有する粒状組成物 (1 質量 % 水懸濁液の pH 9 . 8 0) を得た。

20

【 0 0 6 6 】

比較例 9

ベンスルフロンメチル (p K a 5 . 0 3) 0 . 5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末とともに、化でんぷん 3 部、クレ- 9 1 . 5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1 . 2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0 . 5 質量 % 含有する、直径 1 . 1 ~ 1 . 3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量 % 水懸濁液の pH 9 . 0 1) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、3 0 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

30

【 0 0 6 7 】

比較例 1 0

化合物 A (p K a 5 . 7 5) 0 . 5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末とともに、化でんぷん 3 部、クレ- 9 1 . 5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1 . 2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、化合物 A を 0 . 5 質量 % 含有する、直径 1 . 1 ~ 1 . 3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量 % 水懸濁液の pH 8 . 6 8) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、3 0 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

40

【 0 0 6 8 】

比較例 1 1

化合物 A (p K a 5 . 7 5) 0 . 5 部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、化でんぷん 3 部、1 重量 % 水懸濁液とした際の pH が 4 . 2 であるクレ- 9 4 . 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉砕した。得られた粉末を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1 . 2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 6 0 で静置乾燥して、化合物 A を 0 . 5 質量 % 含有する、直径 1 . 1 ~ 1 . 3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量 % 水懸濁液の pH 4 . 5 4) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、3 0 分後に粒の崩壊性の有無を

50

観察した結果、非崩壊型であった。

【0069】

比較例12

化合物B (pKa 6.17) 0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、クレ-91.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 8.72)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10

【0070】

比較例13

化合物B (pKa 6.17) 0.5部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2部、化でんぶん3部、1重量%水懸濁液とした際のpHが4.2であるクレ-94.5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 4.77)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

【0071】

比較例14

トリシクラゾール (pKa 1.6) 2部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、クレ-90部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、トリシクラゾールを2質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 8.79)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

30

【0072】

比較例15

EDDP (pKa 10.5) 2部、炭酸カルシウム5部、ホワイトカーボン1部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、クレ-89部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、EDDPを2質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 8.32)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

【0073】

比較例16

PHC (pKa 11.5) 2部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、化でんぶん3部、クレ-90部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60で静置乾燥して、PHCを2質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 9.27)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

40

【0074】

試験例1 (水中溶出試験)

内径15cmのガラス容器に3度硬水900mlを入れ水深5cmとした。これに実施

50

例 1、8、10、比較例 1～6、8 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 1 k g 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析により水中の活性成分濃度を測定し、粒状物中の全含有量に対する割合を水中溶出率として求めた。その結果を表 1 に示す。

【0075】

【表 1】

	農薬活性成分	水中溶出率（％）				
		1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 1	ベンスルフロンメチル	42	56	64	76	82
実施例 8	化合物 B	25	32	40	45	50
実施例 10	化合物 A	19	23	31	35	41
	フェントラザミド	32	78	97	100	100
比較例 1	ベンスルフロンメチル	98	100	100	100	100
比較例 2	ピラゾスルフロンエチル	12	9	11	15	9
比較例 3	ベンスルフロンメチル	4	0	3	0	0
比較例 4	ベンスルフロンメチル	100	100	100	100	100
比較例 5	ベンスルフロンメチル	97	100	100	100	100
	ダイムロン	27	51	68	82	94
比較例 6	化合物 A	100	100	100	100	100
比較例 8	化合物 B	99	100	100	100	100

【0076】

表 1 より、各実施例の粒状農薬組成物は、その農薬活性成分である除草剤のスルホニルウレア系化合物又はジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩について、その水中溶出率が、処理 1 日後から 35 日後までのすべての試験において、比較例 2 及び 3 を除く比較例に対して低く推移していることから、徐放化されていることが分る。

また、比較例 2 及び 3 では、水中濃度は低いまま推移し、農薬活性成分の溶出は初期のごく一部だけにとどまり、継続しなかった。従って粒状農薬組成物中の農薬活性成分の多くが未利用のまま残存している点で、これらは明らかに劣る。

【0077】

試験例 2（水中溶出性：カチオン界面活性剤添加量の影響）

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 3、14、15、比較例 6 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 1 k g 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。その結果を表 2 に示す。

【0078】

【表 2】

	カチオン界面活性剤含有割合	水中溶出率 (%)				
		1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 14	1%	33	48	56	67	71
実施例 3	2%	24	31	42	46	50
実施例 15	3%	12	18	22	29	33
比較例 6	—	99	97	100	100	100

10

【 0 0 7 9 】

表 2 より、粒状農薬組成物中のカチオン界面活性剤の含有割合が多くなるに従い化合物 A の水中溶出率が抑制され、カチオン界面活性剤無添加の比較例 6 に対して低く推移することが分る。

【 0 0 8 0 】

試験例 3 (水中溶出性：徐放性の制御)

内径 1 5 c m のガラス容器に 3 度硬水 9 0 0 m l を入れ水深 5 c m とした。これに実施例 3、5、6、7、比較例 6 の各粒状農薬組成物を 1 0 アール当り 1 k g 相当となるように添加した。処理 1、3、7、2 1、3 5 日後に採水し、H P L C 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。その結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 8 1 】

【表 3】

	水中溶出率 (%)				
	1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 3	20	28	38	42	47
実施例 5	33	41	49	55	60
実施例 6	58	62	67	71	72
実施例 7	82	86	90	91	95
比較例 6	100	100	99	100	100

30

【 0 0 8 2 】

表 3 より、比較例の非徐放性粒状農薬組成物と比べ、実施例の粒状農薬組成物は、化合物 A の徐放性を制御しうることが分る。

40

【 0 0 8 3 】

試験例 4 (水中溶出性)

縦 7 5 c m、横 3 5 c m のコンテナに 3 度硬水 9 L を入れ水深 5 c m とした。これに実施例 1 2、1 3、比較例 7、8 の粒状農薬組成物を 1 0 アール当り 0 . 2 5 k g 相当となるように施用処理した。処理 1、3、7、2 1、3 5 日後に採水し、H P L C 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率として求めた。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 4】

	農薬活性成分	水中溶出率 (%)				
		1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 12	ベンスルフロンメチル	48	58	65	71	74
実施例 13	化合物 B	58	62	70	78	85
比較例 7	ベンスルフロンメチル	100	100	100	100	100
比較例 8	化合物 B	100	100	100	100	100

10

【0085】

表 4 より、実施例では比較例と比べ水中濃度が低く推移し、農薬活性成分が徐放化されていることが分る。

【0086】

試験例 5 (生物効果試験：水稻)

100 cm²のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち、タイヌビエ (*Echinochloa oryzoides*)、コナギ (*Monochoria vaginalis*) 及びホタルイ (*Scirpus juncoides*) の各種子を 0.5 cm の深さに播種した。さらに 2 葉期の水稻を移植深度 2 cm で 2 本移植し、水深 5 cm に湛水した。移植翌日に実施例 3、5、6、7、比較例 6 で得られた各粒状農薬組成物を、有効成分量が 5 g / 10 アールとなるように秤量し、プラスチックポットに均一に施用処理した。このプラスチックポットの植生を温室内で育成し、28 日後に以下の評価基準に従って除草効果及び薬害度を判定した。その結果を表 5 に示す。

20

【0087】

【表 5】

	除草効果			薬害
	タイヌビエ	コナギ	ホタルイ	水稻
実施例 3	4.5	5.0	5.0	0
実施例 5	5.0	5.0	5.0	0
実施例 6	5.0	5.0	5.0	0.5
実施例 7	5.0	5.0	5.0	0.5
比較例 6	5.0	5.0	5.0	1.5

30

40

【0088】

表 5 より、実施例の粒状農薬組成物は、優れた除草効果を示し、水稻に対する薬害もほとんどないのに対し、比較例 6 では、水稻に対する薬害がかなり認められる。

【0089】

除草効果 (生育抑制率) 及び薬害度の評価基準

5 : 90% 以上

4 以上 5 未満 : 70% 以上 90% 未満

3 以上 4 未満 : 50% 以上 70% 未満

50

2 以上 3 未満 : 3 0 % 以上 5 0 % 未満

1 以上 2 未満 : 1 0 % 以上 3 0 % 未満

0 以上 1 未満 : 1 0 % 未満

【 0 0 9 0 】

試験例 6 (生物効果試験 : 残効性試験)

2 0 0 c m²のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち水深 5 c mに湛水し、実施例 5、6、7、比較例 6 で得られた各粒状農薬組成物を、有効成分量が 2 . 5 g / 1 0 アールとなるように秤量し施用処理した。処理直後から 1 日に 2 c mの割合で 3 日間、プラスチックポット底部より漏水させ、漏水後に水深が 5 c mとなるようにプラスチックポット上部より入水する。処理後 0、2 0、4 0 日目に、タイヌビエ、コナギ、ホタルイの種子を播種し、播種後 3 0 日目に雑草の生育を観察した。除草効果の評価基準は試験例 5 のそれに従った。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 6】

	除草効果								
	タイヌビエ			コナギ			ホタルイ		
	0 日	20 日	40 日	0 日	20 日	40 日	0 日	20 日	40 日
実施例 5	4.3	4.5	4.0	4.7	4.9	4.5	4.7	4.9	4.8
実施例 6	4.5	4.5	3.5	4.9	4.8	4.5	4.8	4.9	4.5
実施例 7	4.8	4.5	3.7	4.9	4.3	3.5	4.9	4.8	4.5
比較例 6	4.3	3.5	3.0	4.8	4.3	3.0	4.8	4.8	3.7

【 0 0 9 2 】

表 6 より、実施例の粒状農薬組成物は、比較例に比べ優れた残効性を示すことが分る。

【 0 0 9 3 】

試験例 7 (水中溶出性)

内径 1 5 c mのガラス容器に 3 度硬水 9 0 0 m l を入れ水深 5 c mとした。これに実施例 1、1 6、1 7、比較例 9、1 0、1 2 の各粒状農薬組成物を 1 0 アール当り 1 k g 相当となるように添加した。処理 1、3、7、2 1、3 5 日後に採水し、H P L C 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。その結果を表 7 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 7】

	活性成分	水中溶出率 (%)				
		1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 1	ベンズスルホンメチル	55	60	69	82	87
実施例 16	化合物 A	15	30	32	48	53
実施例 17	化合物 B	11	28	25	35	44
比較例 9	ベンズスルホンメチル	92	99	100	100	100
比較例 10	化合物 A	97	100	100	100	100
比較例 12	化合物 B	100	99	100	98	100

【 0 0 9 5 】

表 7 より、酸性農薬活性成分の pK_a が 2 ~ 7 の場合は水中溶出率が抑制され、特にジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体である化合物 A、化合物 B の水中溶出率が強く抑制された。

【 0 0 9 6 】

試験例 8 (水中溶出性)

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 18、19、20、21、22、比較例 11、13 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 1 kg 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。その結果を表 8 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 8】

	活性成分	水中溶出率 (%)				
		1 日	3 日	7 日	21 日	35 日
実施例 18	化合物 B	54	68	68	71	75
実施例 19	化合物 B	42	59	55	61	65
実施例 20	化合物 B	12	10	24	40	45
実施例 21	化合物 A	39	54	47	52	75
実施例 22	化合物 A	9	18	21	40	42
比較例 13	化合物 B	82	87	95	100	96
比較例 11	化合物 A	79	84	96	96	100

【 0 0 9 8 】

表 8 より、塩基性物質の含有量が高くなるほど水中溶出率が抑制され、1 重量 % 水懸濁液とした際の粒状農薬組成物 pH が、酸性農薬活性成分の pK_a より高い場合には水中溶出率が抑制された。

【 0 0 9 9 】

【産業上の利用可能性】

本発明の粒状農薬組成物は、簡便な方法で調製することができ、かつ農薬活性成分の溶出を適度に徐放化させ、それにより長期にわたり農薬活性成分の薬効を発揮させるとともに、環境中への農薬活性成分の放出速度を低減させることにより環境負荷を低減させ、農薬活性成分により引き起こされる薬害、例えば対象作物に対する薬害等を軽減又は防止するという顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 0 1 N 43/90 (2006.01)		A 0 1 N 43/90	1 0 4
A 0 1 N 47/22 (2006.01)		A 0 1 N 47/22	G
A 0 1 N 47/36 (2006.01)		A 0 1 N 47/36	1 0 1 E
A 0 1 N 57/14 (2006.01)		A 0 1 N 57/14	F
A 0 1 P 13/00 (2006.01)		A 0 1 P 13/00	

(72)発明者 栗田 和典
東京都台東区池之端一丁目4番26号 クミアイ化学工業株式会社内

(72)発明者 大川 哲生
東京都台東区池之端一丁目4番26号 クミアイ化学工業株式会社内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開2002-161011(JP,A)
特開平06-256121(JP,A)
特開平05-065201(JP,A)
特開平11-269016(JP,A)
特開平01-211504(JP,A)
特開平07-215804(JP,A)
特開昭63-022502(JP,A)
特開2000-044546(JP,A)
特開平11-269015(JP,A)
特開平10-273405(JP,A)
特開平10-251107(JP,A)
特開平05-117119(JP,A)
特開2000-247821(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 25/00-65/48

JSTPlus/JST7580(JDreamII)