

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5207262号
(P5207262)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl.	F 1
AO 1 N 25/14 (2006. 01)	AO 1 N 25/14
AO 1 N 25/08 (2006. 01)	AO 1 N 25/08
AO 1 N 25/12 (2006. 01)	AO 1 N 25/12
AO 1 N 25/30 (2006. 01)	AO 1 N 25/30
AO 1 N 37/24 (2006. 01)	AO 1 N 37/24 1 O 1

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-178889 (P2001-178889)	(73) 特許権者	000000169
(22) 出願日	平成13年6月13日 (2001. 6. 13)		クミアイ化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-370903 (P2002-370903A)		東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号
(43) 公開日	平成14年12月24日 (2002. 12. 24)	(74) 代理人	100096415
審査請求日	平成20年5月2日 (2008. 5. 2)		弁理士 松田 大
前置審査		(72) 発明者	栗田 和典
			静岡県清水市北脇 8 8 - 3 4
		(72) 発明者	三角 裕治
			静岡県小笠郡菊川町加茂 1 8 0 9
		審査官	今井 周一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顆粒状水和剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径 $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$ で且つ 1 % 懸濁液の pH が $10 \sim 12$ である塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする顆粒状水和剤。

【請求項 2】

陰イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の顆粒状水和剤。

【請求項 3】

陰イオン性界面活性剤が、アルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩から選ばれる 1 種以上である請求項 2 に記載の顆粒状水和剤。

【請求項 4】

常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径 $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$ で且つ 1 % 懸濁液の pH が $10 \sim 12$ である塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分として配合することを特徴とする顆粒状水和剤の製造方法。

【請求項 5】

前記必須原料成分の常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径 $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$ で且つ 1 % 懸濁

10

20

液のpHが10～12である塩基性ホワイトカーボンとが、該固体農薬活性成分と、該塩基性ホワイトカーボンとを混合し、共に微粉碎して得られたものである請求項4記載の顆粒状水和剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水中での分散性と懸垂性に優れた新規な顆粒状水和剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

農薬は、多くの場合、粉剤、粒剤、水和剤、乳剤、SC、EWなどに加工され、施用されている。これらのうち粉剤と粒剤は、製剤をそのまま、あるいは散布機械を用いて、施用するが、乳剤、水和剤、SC、EWは、主に水などにより所定濃度に希釈して散布することが行われている。

10

【0003】

乳剤は、ほとんどが農薬活性成分を有機溶剤に溶解し、乳化剤などを加えて加工する。したがって、農薬活性成分が有機溶剤に可溶である場合に限り、製剤化が可能である。また、使用される有機溶剤は可燃性であることが多く、火災等の危険性を伴い、取扱い、輸送、貯蔵にも十分な配慮が必要とされている。また、有機溶剤の使用に伴う毒性や薬害の問題も有している。

【0004】

20

一方、水和剤は乳剤と異なり農薬活性成分を微粒子に粉碎し、あるいは高吸油性の微粉末に吸着せしめてから粉末状とし、分散性、湿展性を有する界面活性剤を配合し、加工されるものである。したがって、有機溶剤に可溶性でない農薬活性成分でも加工が可能であるばかりでなく、有機溶剤を必要としないために取扱い、輸送、貯蔵においても火災等の危険性がない。また、有機溶剤の使用に起因する毒性や薬害の問題も解消される。

しかし、従来的一般的水和剤には、次のような欠点がある。すなわち、農薬活性成分をはじめとして微粒子からなっているため、見掛け比重が小さくかさばること、散布液に希釈する際に微粉が舞い上がるため、作業者の健康上好ましくないこと、薬剤の分割計量作業に困難が伴うことなどの問題点がある。

SC、EWなどのフロアブル剤は、懸濁・乳濁状の製剤とすることにより、水和剤の計量性と粉立ちの欠点を解消した製剤であるが、比較的高粘度の液状製剤であるため、容器からの排出、容器への製剤の付着から使用済み容器の廃棄の問題点を有している。

30

【0005】

そこで、近年、水和剤を粒状化する試みがなされている。

顆粒状水和剤は、農薬活性成分、界面活性剤、及び必要に応じてその他の補助剤を混合し、顆粒状に造粒したものであり、造粒法としては、押出造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法などが挙げられる。水和剤を粒状化することにより、水和剤の嵩高さ、粉立ち、計量性の欠点、フロアブル剤の粘度に起因する問題点は解消される。

顆粒状水和剤は、通常、数10～数1000倍の水で希釈し、微粒子の分散液としたものを圃場に散布する。顆粒状水和剤を水中に投入した後は、速やかに水中で崩壊し、農薬活性成分及び補助成分が均一で安定した懸濁状態を維持することが必要である。しかし、例えば、従来水和剤処方粒状化した場合、水中での崩壊分散性が悪く、均一な分散液が得られない。また、安定な懸濁状態を経時的に維持できないなどの問題点があった。

40

【0006】

これらの問題点を解決する方法として、特定の界面活性剤、あるいは複数の界面活性剤群を組合せて配合する方法（特開昭59-193803号、特開昭62-36302号、特開平5-43402号、特開平7-126106号、特開平8-34702号）、でん粉と水溶性無機塩を配合する方法（特開昭51-1649号）、糖類、ナフタレンスルホン酸系界面活性剤、リン酸アルカリ金属塩を配合する方法（特開昭57-163303号

50

）、不飽和カルボン酸の重合体、スチレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物塩及びリン酸アルカリ金属塩の１種又は２種以上を配合する方法（特開昭６１－２３６７０１号）、アニオン型界面活性剤及びベントナイトを配合する方法（特開昭６２－２６３１０１号）、界面活性剤と２～１０μmのカオリン系クレーを配合する方法（特開平３－２６４５０２号）などが提案されている。しかし、このような従来の顆粒状水和剤の水中崩壊分散性は、特に農薬活性成分の種類、性状に大きな影響を受け、必ずしも十分な水中崩壊性、分散性を示すものではなかった。

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明が解決しようとする課題は、農薬活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、顆粒状水和剤の水中分散性、懸垂性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明を概説すれば、本発明の第１の発明は、顆粒状水和剤に関する発明であって、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径２～７．５μmで且つ１％懸濁液のpHが１０～１２である塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする。

また、本発明の第２の発明は、顆粒状水和剤の製造方法に関する発明であって、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径２～７．５μmで且つ１％懸濁液のpHが１０～１２である塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分として配合することを特徴とする。

【０００９】

本発明者らは、上述したような、従来の顆粒状水和剤の問題点を解消するために検討を行った結果、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、焼成しないで微粉碎した体積中位径２～７．５μmで且つ１％懸濁液のpHが１０～１２である塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする顆粒状水和剤が、農薬活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、水中での崩壊分散性が良好であることを見出し、本発明を完成した。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の固体農薬活性成分が示す展延性とは、数mm程度の固体農薬活性成分粒子を金属製のへら等で押しつぶした場合に、碎けるだけでなく、圧着面に伸びる挙動を示したり、更に圧着面に固着する挙動を示すことであり、本発明で用いられる固体農薬活性成分は、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分であれば、殺虫剤、殺菌剤、除草剤又は植物成長調整剤などの一般に農薬として有用な化合物のいずれのものでもよい。例えば、殺虫剤であるスピノサド、DMTP、テブフェンピラド、ピリダフェンチオン、ジメチルビンホス、フェノチオカルブ、殺菌剤であるイプコナゾール、イソプロピル〔（Ｓ）－１－〔（Ｒ）－１－（６－フルオロベンゾチアゾール－２－イル）エチルカルバモイル〕－２－メチルプロピル〕カーバメート、メプロニル、ペンシクロン、フサライド、シモキサニル、ホルベット、メパニピリム、除草剤であるシメトリン、シハロホップブチル、フェントラザミド、アトラジン、フルチアセトメチル、ジチオピル、ピリミノバックメチル等を挙げることができるが、展延性は、農薬活性成分の純度、結晶型に大きく影響を受けるため、展延性有無の判定は注意を要する。このような常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す農薬活性成分を単独で、又は２種以上を混合して用いることができる。更に、このような常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す農薬活性成分とこれら以外の常温で展延性を示さない固体の農薬活性成分、あるいは常温で液体の農薬活性成分とを混合して用いることができる。混

合する常温で展延性を示さない固体の農薬活性成分、あるいは、常温で液体の農薬活性成分としては、殺虫剤、殺菌剤、除草剤又は植物成長調整剤などの一般に農薬として有用な化合物のいずれのものでも用いることができる。

【0011】

これらの農薬活性成分の顆粒状水和剤中での濃度については、特に限定されるものではないが、造粒性や生物活性の点から、通常85重量%以下、特に約5～70重量%が好ましい。

【0012】

本発明において、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子は、当該固体農薬活性成分単独をピンミル、ハンマーミル等により、衝撃式粉砕すること、あるいは、エアーミル等により、高速気流中で粉砕することにより得られ、体積中位径を1～15 μm とすることが好ましい。常温で展延性を示す農薬有効成分の粉砕時には、粉砕中の粉砕機内への粉砕物の固着から、粉砕性が悪化し、上記の望ましい体積中位径範囲に到達できない場合がしばしば見受けられるが、この場合は、適宜、ケイ藻土、ケイ砂等の粉砕助剤を添加することにより、粉砕性は改善される。また、粉砕助剤として、ホワイトカーボンも用いることができる。特に本発明による塩基性ホワイトカーボンが好ましく、粉砕中の粉砕機内への粉砕物の固着防止による、粉砕性の改善だけでなく、体積中位径1～15 μm に好適に粉砕された固体農薬活性成分微粒子の製造工程中、あるいは保存中の再凝集を防止し、顆粒状水和剤の水中崩壊分散性を向上させる。更に保存中の顆粒状水和剤の固結化防止効果も得られる。粉砕助剤として、塩基性ホワイトカーボンを用いる場合、粉砕後に体積中位径が2～7.5 μm となればよい。体積中位径は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置により、容易に測定できる。

【0013】

本発明において、塩基性ホワイトカーボンとは、非晶質二酸化ケイ素粉末のうち、1%懸濁液が通常pH8～14、好ましくはpH9～13、更に好ましくはpH10～12のものである。本発明の塩基性ホワイトカーボンの1次粒子の体積中位径は2～7.5 μm であるが、この体積中位径範囲より大きなものであっても粉砕等により、2～7.5 μm の粒径範囲のものを得ることができる。本発明に使用できる塩基性ホワイトカーボンとしては、具体的には、塩野義製薬株式会社のカープレックス#100、カープレックス#1120、株式会社トクヤマのトクシールAL-1、日本シリカ工業株式会社のニップシールNA、ニップシールG300、デグッサ(Degussa)社のDUROSIL、EXTRUSIL等を挙げることができる。

【0014】

本発明における塩基性ホワイトカーボンの顆粒状水和剤中での含有量は、通常0.1～50重量%であるが、製剤中の有効成分の濃度に応じて適宜変化させることが可能であり、好ましくは、約1～20重量%を添加する。

【0015】

本発明に用いられる界面活性剤としては、粒剤、顆粒状水和剤に使用されている通常の新イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤等のいずれをも用いることができ、これらを単独で、又は2種を併用、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

【0016】

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタンアルキルエステル、高級脂肪酸アルカノールアマイドなどいずれの非イオン性界面活性剤でもよく、上記非イオン性界面活性剤を単独で、又は2種以上を混合してもよい。

【0017】

陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩な

10

20

30

40

50

どのいずれでもよく、上記陽イオン性界面活性剤を単独で、又は２種以上を混合してもよい。

【００１８】

陰イオン性界面活性剤としては、例えばナフタレンスルホン酸重縮合物塩、アルケニルスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールスルホネート硫酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、高級脂肪酸アルカリ金属塩などが挙げられる。上記陰イオン性界面活性剤を単独で、又は２種以上を混合してもよい。

10

【００１９】

本発明で用いられる界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤が好ましく、特にアルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩から選ばれる１種以上を用いることが好適である。

【００２０】

本発明の水和剤中には通常鉱物質担体、水溶性担体、植物質担体等の製剤用の担体が含有される。鉱物質担体としては、例えばケイ藻土、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ベントナイト、酸性白土、アタパルジャイト、ゼオライト、セリサイト、セピオライト、ケイ酸カルシウム等が挙げられ、水溶性担体としては、例えば硫酸、尿素、デキストリン、乳糖、果糖、ショ糖、ブドウ糖、食塩、ボウ硝、炭酸ナトリウム、重曹、マレイン酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸、平均分子量６０００～２００００のポリエチレングリコール等が挙げられ、植物質担体としては、例えば小麦粉、木粉、デンプン、ヌカ、大豆粉、繊維作物粉砕物等が挙げられる。製剤用担体の本発明の水和剤中の含有量は、一般に０．１～９０重量％、好ましくは、０．５～７５重量％である。本発明の水和剤中には、必要に応じてその他の補助剤である、水溶性高分子、溶剤、吸収性微粉末、結合剤、粉砕助剤、分解防止剤、着色剤、消泡剤、効力増強剤、香料、ビルダーなどを含有してもよい。

20

【００２１】

本発明の水和剤は、例えば以下の方法で製造できるが、特にこれらのみに限定されるものではない。固体農薬活性成分のみ、これに適宜粉砕助剤、界面活性剤、担体等を加えたもの、あるいはすべての成分を、ジェットオーマイザー、ハンマーミル等の乾式粉砕機で粉砕して、固体農薬活性成分の体積中位径を好ましくは１～１５μmとし、その他、担体、補助剤等の成分を加え混合、混練した後、造粒機を用いて造粒し、乾燥して得られる。造粒は押出式造粒機、加圧式造粒機、流動層造粒機、かくはん式造粒機、転動造粒機などにより行うことができる。また、適量の水に農薬活性成分、界面活性剤、必要に応じて担体等のその他の成分を必要量加え、ボールミル、ダイノミル、サンドグライNDERなどの湿式粉砕機を用いて得られた水性懸濁液に更に必要に応じて界面活性剤、担体等のその他の成分を適量加えて混合し、これを噴霧造粒機で噴霧乾燥して得ることもできる。水性懸濁液の水量を少なく調製し、更に担体等のその他成分を加えて混合することにより、押出式造粒機、加圧式造粒機、かくはん式造粒機、転動造粒機で造粒可能な混練物を得ることもできる。

30

40

本発明における塩基性ホワイトカーボンとは、固体農薬活性成分の微粉砕時に粉砕助剤として添加することもでき、また、体積中位径２～７．５μmに粉砕したものを、例えば造粒前の混合、混練時に添加することもできる。

【００２２】

このようにして得られた本発明の水和剤は、（１）農薬活性成分の性状に係らず水中崩壊分散性に優れている。（２）農薬活性成分の性状に係らず懸垂性に優れている。（３）保存中の固化が防止される。などの利点を有し、農薬、例えば殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物成長調整剤として、広く用いることができる。

50

【実施例】

【0023】

次に本発明を実施例、比較例、及び試験例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。なお、部とあるのはすべて重量部を示す。以下の実施例、比較例で使用した固形農薬活性成分のうち、メプロニル、フェノチオカルブ、イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート、ホルベットは、常温で延展性及び融点以下の保存でも固結性が認められた。体積中位径は、特に測定法の記載がないものは、レーザー回折散乱粒度分布測定装置による測定値である。

【0024】

実施例 1

メプロニル 90 部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックス # 1120、1%懸濁液の pH 11.5、体積中位径 13 μm ）10 部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いメプロニルプレミックスを得た。メプロニルプレミックス中のメプロニル体積中位径を沈降法（農薬製剤学 第 1 版 昭和 40 年 1 月 20 日発行 著者：鈴木照麿 発行所：株式会社南江堂 55～56 頁記載の方法、以下、各例において同じ）で測定した結果、8.5 μm であった。また、このメプロニルプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.8 μm であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、メプロニルプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のメプロニルプレミックス 50 部、アルキル硫酸ナトリウム 1 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物 9 部、炭酸カルシウム 40 部を混合機を用いて混合した後、水約 10 部を加え、混練し、孔径 0.6 mm のスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48 メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0025】

実施例 2

フェノチオカルブ 63.7 部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックス # 1120、1%懸濁液の pH 11.5、体積中位径 13 μm ）36.3 部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いフェノチオカルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、9.6 μm であった。また、このフェノチオカルブプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.6 μm であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のフェノチオカルブプレミックス 55 部、アルキル硫酸ナトリウム 1 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物 9 部、クレ-35 部を混合機を用いて混合した後、水約 30 部を加え、混練し、孔径 0.6 mm のスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48 メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0026】

実施例 3

フェノチオカルブ 63.7 部、塩基性ホワイトカーボン（日本シリカ工業株式会社ニップシール NA、1%懸濁液の pH 10.2、体積中位径 14.3 μm ）36.3 部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いフェノチオカルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、9.6 μm であった。また、このフェノチオカルブプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.9 μm であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のフェノチオカルブプレミックス55部、アルキル硫酸ナトリウム1部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物9部、塩化カリウム35部を混合機を用いて混合した後、水約25部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。フェノチオカルブ顆粒状水和剤中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、9.8μmであった。また、このフェノチオカルブ顆粒状水和剤中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.2μmであった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブ顆粒状水和剤をアセトンで繰り返し洗浄した後に、蒸留水で同様に繰り返し洗浄し、得られた残渣物の体積中位径である。

【0027】

10

実施例4

イソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート3.2部、ホルベット91.32部、塩基性ホワイトカーボン(塩野義製薬株式会社カープレックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径13μm)5.48部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート体積中位径、ホルベット体積中位径を沈降法で測定した結果、それぞれ、10.8μm、4.5μmであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.8μmであった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

20

上記のプレミックス54.75部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物8部、クレ-35.25部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0028】

実施例5

イソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート8.33部、TPN83.34部、塩基性ホワイトカーボン(塩野義製薬株式会社カープレックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径13μm)8.33部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート体積中位径、TPN体積中位径を沈降法で測定した結果、それぞれ、11.3μm、5.2μmであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.8μmであった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

30

40

上記のプレミックス60部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物8部、クレ-30部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0029】

実施例6

フェノチオカルブ63.7部、塩基性ホワイトカーボン[デグッサ(Degussa)社EXTRUSIL、1%懸濁液のpH10.2、体積中位径6.7μm]36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで、5回繰り返し、微粉碎を行いフェノチオカ

50

ルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、 $1.2\ \mu\text{m}$ であった。また、このフェノチオカルブプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、 $2.2\ \mu\text{m}$ であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のフェノチオカルブプレミックス55部、アルキル硫酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物2部、リグニンスルホン酸ナトリウム8部、クレー33部を混合機を用いて混合した後、水約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

10

【0030】

実施例7

イソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート75.0部、塩基性ホワイトカーボン(塩野義製薬株式会社カープレックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径 $13\ \mu\text{m}$)25.0部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル[(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート体積中位径を沈降法で測定した結果、 $6.5\ \mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、 $7.1\ \mu\text{m}$ であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

20

上記のプレミックス20部、アルキル硫酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物8部、クレー70部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0031】

比較例1

メプロニル90部、ホワイトカーボン(塩野義製薬株式会社カープレックス#80、1%懸濁液のpH6.2)10部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いメプロニルプレミックスを得た。メプロニルプレミックス中のメプロニル体積中位径を沈降法で測定した結果、 $8.8\ \mu\text{m}$ であった。また、このメプロニルプレミックス中のホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、 $7.6\ \mu\text{m}$ であった。ホワイトカーボン体積中位径は、メプロニルプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

30

上記メプロニルプレミックス50部、アルキル硫酸ナトリウム1部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物9部、炭酸カルシウム40部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

40

【0032】

比較例2

メプロニル90部、ケイ砂10部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いメプロニルプレミックスを得た。メプロニルプレミックス中のメプロニル体積中位径を沈降法で測定した結果、 $8.1\ \mu\text{m}$ であった。また、このメプロニルプレミックス中のケイ砂体積中位径を測定した結果、 $8.2\ \mu\text{m}$ であった。ケイ砂体積中位径は、メプロニルプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記メプロニルプレミックス50部、アルキル硫酸ナトリウム1部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム9部、炭酸カルシウム40部を混合機を用いて混合した後、水約

50

10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0033】

比較例3

フェノチオカルブ63.7部、ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックス#80、1%懸濁液のpH6.2）36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いフェノチオカルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、9.5μmであった。また、このフェノチオカルブプレミックス中のホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、9.0μmであった。ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

10

上記のフェノチオカルブプレミックス55部、アルキル硫酸ナトリウム1部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物9部、クレー35部を混合機を用いて混合した後、水約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0034】

比較例4

フェノチオカルブ63.7部、ケイ砂36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いフェノチオカルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、8.7μmであった。また、このフェノチオカルブプレミックス中のケイ砂体積中位径を測定した結果、9.7μmであった。ケイ砂体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

20

上記のフェノチオカルブプレミックス55部、アルキル硫酸ナトリウム1部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物9部、クレー35部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

30

【0035】

比較例5

フェノチオカルブ63.7部、ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックスFPS-1、1%懸濁液のpH6.4、体積中位径3.1μm）36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで、5回繰り返し、微粉碎を行いフェノチオカルブプレミックスを得た。フェノチオカルブプレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、0.9μmであった。また、このフェノチオカルブプレミックス中のホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、1.8μmであった。ホワイトカーボン体積中位径は、フェノチオカルブプレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

40

上記のフェノチオカルブプレミックス55部、アルキル硫酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物2部、リグニンスルホン酸ナトリウム8部、クレー33部を混合機を用いて混合した後、水約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0036】

比較例6

イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート75.0部、ケイ砂25.0部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉碎を行いプレミックスを得た。

50

プレミックス中のイソプロピル〔(S)－1－〔(R)－1－(6－フルオロベンゾチアゾール－2－イル)エチルカルバモイル〕－2－メチルプロピル〕カーバメート体積中位径を沈降法で測定した結果、6.9 μmであった。また、このプレミックス中のケイ砂体積中位径を測定した結果、8.4 μmであった。ケイ砂体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス20部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物8部、クレー70部を混合機を用いて混合した後、水約10部を加え、混練し、孔径0.6 mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒する。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

【0037】

試験例1

実施例、及び比較例により得られた製剤約50 gをアルミラミネート袋に入れ、ヒートシールで密封し、54℃で14日間保存した、製造直後、及び上記保存サンプルについて以下に示す方法で水中崩壊分散性、懸垂率、粉末度を測定した。25℃の恒温水槽中に3度硬水250 mlの入った250 ml 容有栓シリンダーを設置した。各々の顆粒状水和剤250 mgを該シリンダー内に入れ、2秒に1回の割合でシリンダーの倒立を繰り返し、顆粒状水和剤が完全に崩壊、分散するまでのシリンダーの倒立回数を水中崩壊分散性として表した。次いでこのシリンダーを25℃の恒温水槽中に静置し、15分後にシリンダー中央部から各々25 ml サンプリングして、高速液体クロマトグラフィーにて農薬活性成分を分析して懸垂率を求めた。また、各々の顆粒状水和剤10 gを200 ml ビーカーに秤量し、これに上水道水100 mlを加えた後、5分間かくはんした。得られた、懸濁液を300メッシュのふるいに入れ、更に水道水を十分に流したあと残渣を回収して乾燥した。この残渣の重量よりふるいを通過した割合を計算して粉末度として表した。

懸垂率は下記の式より求める。

【0038】

$$\text{懸垂率 (\%)} = [(B \times 10) / A] \times 100$$

A：最初の試料中の有効成分量

B：採取した検液中の有効成分量

【0039】

【表1】

	水中崩壊分散性 (回)		懸垂率 (%)		粉末度 (%)	
	製造直後	54℃× 14日	製造直後	54℃× 14日	製造直後	54℃× 14日
実施例1	5	4	95.0	98.1	99.8	99.8
実施例2	5	6	93.2	92.4	99.8	97.0
実施例4	2	2	99.5	98.9	99.5	99.2
実施例5	2	2	99.2	99.0	99.0	98.7
実施例6	5	5	99.5	99.5	99.9	99.9
比較例1	10	10	87.1	73.5	95.2	87.3
比較例3	12	12	75.0	57.4	93.2	78.7
比較例4	10	18	89.0	58.8	99.5	66.7
比較例5	12	14	86.8	62.0	99.9	80.2

【0040】

試験例 2

内径 6 cm のガラス製ビーカーに、実施例、比較例で得られた製剤 20 g を入れ、水平にした試料の上に 25 g/cm^2 の圧力になるように重りを載せた。室温に 1 カ月放置し、重りを取り除いた後、製剤の固結化状態を肉眼観察した。得られた結果を表 2 に示す。

【0041】

【表 2】

供試剤	固結化程度
実施例 1	固結化なし
実施例 2	固結化なし
実施例 4	固結化なし
実施例 5	固結化なし
実施例 6	固結化なし
比較例 4	試料の全体が固結化
比較例 5	試料の一部が弱い固結化

10

【0042】

20

試験例 3

内径 6 cm のガラス製ビーカーに、実施例 1、7、比較例 2、6 に示されたプレミックス製剤 20 g を入れ、水平にした試料の上に 25 g/cm^2 の圧力になるように重りを載せた。室温に 1 カ月放置し、重りを取り除いた後、製剤の固結化状態を肉眼観察した。得られた結果を表 3 に示す。

【0043】

【表 3】

供試剤	固結化程度
実施例 1	固結化なし
実施例 7	固結化なし
比較例 2	試料全体が弱い固結化
比較例 6	試料全体が弱い固結化

30

【0044】

試験例 4

試験例 3 で固結化状態を観察した後のプレミックスを用い、実施例 1、7、比較例 2、6 に示された方法で製剤化した試料について以下に示す方法で水中崩壊分散性、懸垂率、粉末度を測定した。25℃の恒温水槽中に 3 度硬水 250 ml の入った 250 ml 容有栓シリンダーを設置した。各々の顆粒状水和剤 250 mg を該シリンダー内に入れ、2 秒に 1 回の割合でシリンダーの倒立を繰り返し、顆粒状水和剤が完全に崩壊、分散するまでのシリンダーの倒立回数を水中崩壊分散性として表した。次いでこのシリンダーを 25℃の恒温水槽中に静置し、15 分後にシリンダー中央部から各々 25 ml サンプリングして、高速液体クロマトグラフィーにて農薬活性成分を分析して懸垂率を求めた。また、各々の顆粒状水和剤 10 g を 200 ml ビーカーに秤量し、これに上水道水 100 ml を加えた後、5 分間かくはんした。得られた、懸濁液を 300 メッシュのふるいに入れ、更に水道水を十分に流したあと残渣を回収して乾燥した。この残渣の重量よりふるいを通過した割合を計算して粉末度として表した。

40

50

懸垂率は試験例 1 で用いた式より求める。

【0045】

【表 4】

	水中崩壊性 (回)	懸垂性 (%)	粉末度 (%)
実施例 1	5	96.7	99.8
実施例 7	6	97.4	99.6
比較例 2	10	84.3	91.2
比較例 6	13	83.8	92.1

10

【発明の効果】

【0046】

本発明の顆粒状水和剤組成物は、従来のものに比べ、農薬活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、分散性、懸垂性の向上が図れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
A 0 1 N	47/24	(2006.01)	A 0 1 N	47/24	Z
A 0 1 N	47/12	(2006.01)	A 0 1 N	47/12	1 0 1
A 0 1 P	3/00	(2006.01)	A 0 1 P	3/00	
A 0 1 P	7/04	(2006.01)	A 0 1 P	7/04	

(56)参考文献 特開平03-163006 (JP, A)
特開平11-269016 (JP, A)
特開平08-283108 (JP, A)
米国特許第05523276 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 N	2 5 / 1 4
A 0 1 N	2 5 / 0 8
A 0 1 N	2 5 / 1 2
A 0 1 N	2 5 / 3 0
A 0 1 N	4 7 / 1 2