

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3679940号
(P3679940)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int.Cl.⁷

F I

A O 1 N 25/14

A O 1 N 25/14

A O 1 N 25/08

A O 1 N 25/08

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/30

A O 1 N 25/30

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-374674	(73) 特許権者	000242002
(22) 出願日	平成10年12月28日(1998.12.28)		北興化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-191406(P2000-191406A)		東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号
(43) 公開日	平成12年7月11日(2000.7.11)	(74) 代理人	100064388
審査請求日	平成14年1月15日(2002.1.15)		弁理士 浜野 孝雄
		(74) 代理人	100067965
			弁理士 森田 哲二
		(72) 発明者	鍋谷 佳彦
			神奈川県平塚市真田656-4
		(72) 発明者	秋山 正樹
			神奈川県厚木市戸田2385 北興化学寮
		(72) 発明者	米村 伸二
			神奈川県厚木市岡田1-8-11-205
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 農薬粒状水和剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤とを含有する混合物を造粒して成ることを特徴とする農薬粒状水和剤。

【請求項2】

用いる多孔質炭酸カルシウム系化合物は、水中で炭酸カルシウムに対して、リン酸またはリン酸塩より選れるリン酸系化合物を反応させて得られたところの、炭酸カルシウムを基剤として且つ表面に多数空孔を有する多孔質物質である請求項1に記載の粒状水和剤。

【請求項3】

農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤とを含有する混合物は、農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤との混合物であるか、もしくは農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤と、粘結剤、防腐防黴剤、農薬活性成分用の安定化剤、増量剤およびその他の添加剤の少くとも一つとの混合物である請求項1に記載の粒状水和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水中崩壊性および水中分散性が良好であり且つ物理性の経時的劣化がない新規な農薬粒状水和剤（以下「DF剤」という）に関するものである。

【0002】

10

20

【従来の技術】

従来より、水で希釈して散布する高濃度の農薬製剤として、乳剤、フロアブル剤、水和剤などがある。しかしそれらの従来の製剤の剤型には問題点がある。例えば乳剤は多量の有機溶媒を担体とするため、引火性、臭気毒性、刺激性などの安全性の問題があり、フロアブル剤は長期保存後の分散粒子凝集、沈降などの問題があり、また、水和剤については微粉末状の製剤であるため、製造時および薬液調製時の微粉末の飛散や、薬剤計量の煩雑さが問題となっている。そこで、これらの問題を解決すべく、水和剤を造粒して粒状化して粒状水和剤（ドライフロアブル剤、すなわち D F 剤）にする試みがなされている。

【0003】

例えば、農薬活性成分にアニオン界面活性剤およびベントナイトを添加して造粒した D F 剤（特開昭 62 - 263101 号）、微粒子化殺生剤に特定の分散剤を配合して成り特定の平均粒径と嵩密度を有する D F 剤（特開昭 62 - 212303 号）、常温で固体の農薬有効成分と分散剤、湿潤剤、体積中粒径が特定値以上のカオリン系クレーを担体とする D F 剤（特開平 3 - 264502 号）、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の水溶性結合物を配合し、農薬用生理活性物質、界面活性剤、担体からなる D F 剤（特開平 4 - 273801 号）、農薬活性成分および珪藻土からなり、好ましくは界面活性剤を含有する D F 剤（特開平 6 - 128102 号）等がある。

【0004】

また、多孔質炭酸カルシウムは表面が多孔質であるという特性を有することを利用して多孔質炭酸カルシウムを用いる発明も、例えば下記の ▲ 1 ▼ ~ ▲ 3 ▼ に示すとおり多くなされている。

【0005】

▲ 1 ▼ 多孔質炭酸カルシウムの表面に銀を付着させて成る、飲料水の浄化剤（特公平 6 - 73665 号公報および特公平 7 - 29099 号公報）、▲ 2 ▼ 連鎖状の炭酸カルシウム微細粒子がビート状に凝集した多孔質構造を有し、しかも比容積 1.5ml / g 以上、空隙容積 1.0ml / g 以上、BET 法（多孔性構造をもった吸着剤の吸着表面積の決定法、ブルナウアー、エメット、テラーが提出。理化学辞典第 5 版、岩波書店、1085 頁参照）の比表面積 8 m² / g 以上であり且つ銀、銅、亜鉛等の金属およびこれらの水溶性化合物を前記の多孔質構造内に保有させた炭酸カルシウム粉末（特開平 7 - 17803 号公報）、および ▲ 3 ▼ 多孔質ガラスまたは多孔質炭酸カルシウムからなる担体にチオ硫酸銀錯塩を担持させた抗菌、抗ウイルス、抗カビ性複合体（特開平 7 - 206616 号公報）などが提案されている。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、従来の D F 剤は、まだ次のような欠点、すなわち（i）D F 剤を水中に投入したとき、容易には粒子が崩壊しない；（ii）崩壊後の分散性についても十分ではない；（iii）長期保存後の水中崩壊性および崩壊後の水中分散性が製造直後に比べて劣化するなど、物理性劣化を起すなどの諸問題がある。したがって、これらの欠点のない D F 剤の開発が現在望まれている。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の要望に合致した新規な D F 剤を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、本発明者らは農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤とを含有する混合物の造粒物より成る D F 剤を作製して試験したが、かかる新規な D F 剤は従来の D F 剤に比べて水中投入時の崩壊性および水中分散性に優れており、またその D F 剤の物理性の経時的劣化がなく、製造直後のものと同等の水中崩壊性、水中分散性を保持して、水中に投与すると、均一な懸濁液となることを見い出した。これらの知見に基いて本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、第 1 の本発明においては、農薬活性成分と多孔質炭酸カルシウム系化合物と界面活性剤とを含有する混合物を造粒して成ることを特徴とする農薬粒状水和剤が提供され

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 9 】

第 1 の本発明の農薬粒状水和剤（D F 剤）で用いられる農薬活性成分は、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調整剤などのように、一般に農薬として使用されるものであれば何れでもよい。これらの一種または二種以上を併用してもよい。これらの農薬活性成分としては例えば次のようなものがあげられる。

【 0 0 1 0 】

- (A) 殺虫剤 M E P、マラソン、N A C など。
- (B) 殺菌剤 無機銅、フサライド、カスガマイシン、およびイミベンコナゾールなど。
- (C) 除草剤 M C P A チオエチル、ピフェノックス、シメトリン、および D B N など。
- (D) 植物成長調整剤 インドール酪酸、ジベレリンなど。

10

なお、これらの農薬活性成分名は「農薬ハンドブック1992年版」（社団法人日本植物防疫協会発行）に記載の一般名である。

【 0 0 1 1 】

農薬活性成分の配合量は特に制限されないが、一般的には D F 製剤全量の 0.01 ~ 90 重量 % である。

【 0 0 1 2 】

第 1 の本発明 D F 剤に用いられる多孔質炭酸カルシウム系化合物は、特開平 7 - 223813 号公報に記載される公知の方法に準じて調製できる。すなわち、水中で炭酸カルシウムにリン酸またはリン酸塩であるリン酸系化合物を反応させて得られた炭酸カルシウム主剤の多孔質物質であり、その表面には空孔が多数存在する。この多孔質炭酸カルシウム系化合物では、炭酸カルシウム表面にリン酸カルシウムが定着反応し多孔質状態を形成しているものと考えられる。

20

【 0 0 1 3 】

第 1 の本発明に用いる多孔質炭酸カルシウム系化合物を調製するのに原料として用いられる炭酸カルシウムは、特に限定されない。その原料は重質炭酸カルシウム、合成炭酸カルシウムのいずれでもよい。またリン酸系化合物としてはリン酸、もしくは可溶性のリン酸塩が好ましい。例えば、 H_3PO_4 、 K_3PO_4 、 H_3PO_3 、 KH_2PO_2 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ などが挙げられる。またより好ましくは H_3PO_4 および K_3PO_4 である。

【 0 0 1 4 】

これらは 1 種または 2 種以上を併用して使用してもよく、リン酸系化合物の反応量は炭酸カルシウムに対して 1 ~ 55 重量 % 程度が好ましく、特により好ましくは 10 ~ 40 重量 % である。

30

このような多孔質炭酸カルシウム系化合物は、D F 製剤中に 2 重量 % 以上、好ましくは 5 ~ 80 重量 % の配合量で使用するのが望ましい。特に好ましくは 10 ~ 50 重量 % である。

【 0 0 1 5 】

第 1 の本発明の D F 剤で利用できる界面活性剤とは、一般に用いられるものであればよい。例えば、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤などがある。非イオン界面活性剤の例としては、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アリアルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、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レート、ポリオキシエチレンフェニルエーテルポリマー、ポリオキシエチレンアルキレンアリアルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレングリコール、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどがある。

40

【 0 0 1 6 】

陰イオン界面活性剤の例としては、リグニンスルホン酸塩（カルシウム、ナトリウム、アンモニウム塩など）、アルキルアリアルスルホン酸塩（カルシウム、ナトリウム、アンモニウム塩など）、ジアルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩（ナトリウム、カルシウム、アンモニウム塩など）、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート、 β -

50

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などがある。陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩アルキルベタイン、アミノオキサイドなどがある。界面活性剤の配合量は効果、経済性より製剤中に 0.1~30重量%が望ましい。

【0017】

また、第1の本発明のDF剤では、必要に応じて、DF剤の造粒物中に粘結剤、防腐防黴剤、農薬活性成分の安定化剤あるいは無機担体および有機担体などの増量剤およびその他の農薬慣用の添加剤の少くとも一つを追加して配合できる。

【0018】

第1の本発明のDF剤において製剤の中の造粒物の硬度が望まれる場合には粘結剤が配合される。粘結剤は慣用されている粘結剤のいかなるものでもよく、例えば天然物由来のものとしてはセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン、カルボキシメチルデンプン、プルラン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウム、デキストラン、マンナン、ペクチン、トラガントガム、マンニット、ソルビトール、アルギン酸プロピレングリコールエステル、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビアゴムあるいはキサンタンガム等の糖質系のものやゼラチン、カゼイン等の蛋白質系のものがあり、合成物質のものとしてはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、エチレン・プロピレンブロックポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、およびポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0019】

また第1の本発明のDF剤においては、粘結剤としてデンプン、デキストリンあるいはグルコース、フラクトース、マルトース、シュクロース、さらにはラクトースの如き単糖類、二糖類、寡糖類の糖類が使用できる。そして、粘結剤の種類および使用量は本発明の製剤の所望の崩壊性を考慮して決定されるべきであるが、粘結剤の配合量は、効果、経済性よりDF製剤中に 0.1~40重量%が望ましい。

【0020】

また配合できる防腐防黴剤としては、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、パラクロロ-メタキシレノール、パラオキシ安息香酸ブチルなどが挙げられ、農薬活性成分の安定化剤として酸化防止剤、紫外線防止剤、結晶析出防止剤などを必要に応じて添加してもよい。第1の本発明のDF剤に配合する可能な無機担体の例には、クレー、ベントナイト、タルク、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、ジークライト、セリサイト、酸性白土、珪石、ケイソウ土、軽石、ゼオライト、バーミキュライト、ホワイトカーボンなどがあり、有機担体の例には鋸屑、藁、パルプ、モミガラなどがある。

【0021】

第1の本発明の農薬粒状水和剤は以下に説明する方法によって容易に調製できる。すなわち、まず、使用される農薬活性成分を多孔質炭酸カルシウム系化合物および界面活性剤と所望の割合で混合し、しかも必要があれば、粘結剤、農薬活性成分の安定化剤、防腐防黴剤、無機担体あるいは有機担体などの一つまたはそれ以上と混合し、得られた粉体混合物を、例えば加水混練して押し出し造粒機により造粒した後、乾燥、整粒する。あるいは別の造粒法によって、例えば前記の粉体混合物に加水しながら転動造粒機にて造粒し乾燥、整粒することもできる。更に粉体混合物を水に分散させ噴霧造粒機により製造してもよいし、あるいは粉体混合物を流動させながら、粘結剤、水溶液あるいは有効成分などをスプレーして造粒する流動層造粒機によって製造してもよい。

【0022】

第1の本発明のDF剤における造粒物の粒径は、取扱上の便宜、製剤の水中崩壊性を考慮して、一般的には粒径が 0.1~10mmの範囲であるように適宜調整するのがよい。

【0023】

【発明の実施の形態】

次に実施例および比較例を示して本発明を更に具体的に説明する。なお、各実施例、比較

10

20

30

40

50

例に示した No. は表中の No. に相当する。また部とあるのはすべて重量部を意味する。

【0024】

実施例 1

塩基性塩化銅85.0部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム（界面活性剤）5.0部、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（界面活性剤）1.0部、メチルセルロース（粘結剤）4.0部および多孔質炭酸カルシウム系化合物5.0部をハンマーミル（不二パウダル株式会社製の商品名、以下でも同じ）で混合した。得られた粉末の混合物100部に対して水12部を添加し、双腕ニーダー（不二パウダル株式会社製の商品名、以下でも同じ）で混練混合する。次にその混練物を0.6mm径のスクリーンを付けた押し出し造粒機（日本薬業株式会社製、以下でも同じ）で造粒した。更に造粒物を流動層乾燥機（不二パウダル株式会社製、以下でも同じ）で乾燥後、篩分し、粒径0.35～1.0mmの造粒物よりなるDF剤を得た。

10

【0025】

なお、上記の多孔質炭酸カルシウム系化合物は、炭酸カルシウム100gを25の水900mlに加えてスラリーとし、これにリン酸30gを投入して反応させて得たものを（脱水）乾燥させたものを用いた。次の実施例2, 3でも同じものを用いた。

【0026】

実施例 2

カスガマイシン4.4部、フサライド56.0部、リグニンスルホン酸ナトリウム5.0部、カルボキシメチルセルロース3.0部、多孔質炭酸カルシウム系化合物11.6部およびクレー20.0部をハンマーミルで混合した。この粉末混合物100部に対して水16部を添加し、双腕ニーダーで混練混合する。次に、その混練物を0.6mm径のスクリーンを付けた押し出し造粒機で造粒し、更に得られた造粒物を流動層乾燥機で乾燥後、篩分し粒径0.35～1.0mmの造粒物よりなるDF剤を得た。

20

【0027】

実施例 3

イミベンコナゾール30.0部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.0部、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤5.0部、デンプンの加水分解物5.0部、多孔質炭酸カルシウム系化合物20.0部およびクレー39.0部をハンマーミルで混合した。この混合物100部に対して水20部を添加して、双腕ニーダーで混練混合する。次に、その混練物を0.6mm径のスクリーンを付けた押し出し造粒機で造粒し、更に流動層乾燥機で乾燥後、篩分した。粒径0.35～1.0mmの造粒物よりなるDF剤を得た。

30

【0028】

実施例 4

M E P（殺虫剤）10部を多孔質炭酸カルシウム系化合物80部に吸油させ、リグニンスルホン酸ナトリウム6部、ラウリル硫酸ナトリウム2部およびクレー2部を添加し、ハンマーミルで混合した。この混合物を転動造粒機にて水20部を加水しながら造粒し、更に流動層乾燥機で乾燥後、篩別し、粒径0.35～1.0mmの造粒物よりなるDF剤を得た。

なお、上記の多孔質炭酸カルシウム系化合物は、炭酸カルシウム100gを20の水900mlに加えてスラリーとし、これにリン酸20gとリン酸カリウム20gを順次投入して、反応させたものを乾燥（脱水）させたものを用いた。次の実施例5でも同じものを用いた。

40

【0029】

実施例 5

M E P 40.0部をホワイトカーボン30.0部に吸油させ、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル8.0部、ラウリル硫酸ナトリウム2.0部、デンプンの加水分解物5.0部、多孔質炭酸カルシウム系化合物10.0部、およびクレー5.0部を添加し、ハンマーミルで混合した後、この混合物100部に対して水15部を添加し、双腕ニーダーで混練混合する。次に0.6mm径のスクリーンを付けた押し出し造粒機で造粒し、更に流動層乾燥機で乾燥後、篩別し、粒径0.35～1.0mmのDF剤を得た。

【0030】

50

比較例 1

実施例 1 の多孔質炭酸カルシウム系化合物の 5.0部をクレー 5.0部に置き換えて、実施例 1 に準じて調製し、D F 剤を得た。

【 0 0 3 1 】

比較例 2

実施例 2 の多孔質炭酸カルシウム系化合物の11.6部を炭酸カルシウム11.6部に置き換えて、実施例 2 に準じて調製し、D F 剤を得た。

【 0 0 3 2 】

比較例 3

実施例 3 の多孔質炭酸カルシウム系化合物の20.0部をクレー 20.0部に置き換えて、実施例 3 に準じて調製し、D F 剤を得た。 10

【 0 0 3 3 】

比較例 4

実施例 4 の多孔質炭酸カルシウム系化合物の80部をホワイトカーボン20部に、クレー 2部を62部に置き換えて、実施例 4 に準じて調製し、D F 剤を得た。

【 0 0 3 4 】

比較例 5

実施例 5 の多孔質炭酸カルシウム系化合物の 100部を炭酸カルシウム10.0部に置き換えて、実施例 5 に準じて調製し、D F 剤を得た。

【 0 0 3 5 】

20

次に、本発明の D F 剤で得られた効果を立証するための試験例を示す。

試験例 1 . 水中分散性試験

100ml容量の有栓シリンダーに、20 の 3 ° 硬水99.9mlを入れ、D F 剤 0.1 g を投入する。この時、水中での粒の崩壊の仕方について観察して、次の 3 段階に分けて評価した。本試験は、D F 剤を調製した直後（試験 A ）と、D F 剤を 40 の恒温室に90日間放置後に取り出した後（試験 B ）との 2 系列について行った。試験例 2 , 3 についても同様である。結果は後記の表 1 に示すとおりである。

【 0 0 3 6 】

なお、評価基準は次のとおりである。

A : 投入直後から崩壊が始まり、シリンダー底部に到達するまでに最初の粒径30% 以下 30
まで崩壊する。

B : 粒がシリンダーの底部に到達するまでに最初の粒径の30 ~ 70% まで崩壊する。

C : 粒は、最初の粒径の70% 以上の大きさのままシリンダー底部に到達する。

試験例 2 . 崩壊性試験法

100ml容量の有栓シリンダーに、20 の 3 ° 硬水の99.9mlを入れ、D F 剤 0.1 g を投入し、シリンダー底部に到達してから 1 分後にシリンダーを転倒し、すべての粒が崩壊するまでの転倒回数を計測した。

結果については表 1 に示すとおりである。

【 0 0 3 7 】

試験例 3 . 平均粒子径

40

コールターカウンター (Coulter Electronics Inc. 製) 粒度分布測定機で測定し、平均粒子径を、粒子の体積中粒径として求めたものである。

結果については表 1 に示すとおりである。

【 0 0 3 8 】

表 1

実施例 No.	農 薬 活 性 成 分 (部)	多孔質炭酸 カルシウム 系化合物 (部)	調製直後の物理性 (試験 A)			40℃90日後の物理性 (試験 B)		
			水 中 分 散 性	崩 壊 性	平均 粒子 径 (μm)	水 中 分 散 性	崩 壊 性	平均 粒子 径 (μm)
1	塩基性塩化銅	85.0	5.0	2	3.0	A	2	3.1
2	カスガマイシン フサライド	4.4 56.0	11.6	3	4.5	A	3	4.5
3	イミベンコナゾール	30.0	20.0	2	4.7	A	3	4.9
4	MEP	10.0	80.0	3	6.0	A	3	6.0
5	MEP	40.0	10.0	3	5.5	A	3	5.6
1	塩基性塩化銅	85.0	—	8	3.3	C	22	9.2
2	カスガマイシン フサライド	4.4 56.0	—	12	4.8	C	30	10.3
3	イミベンコナゾール	30.0	—	11	5.1	C	33	11.5
4	MEP	10.0	—	10	6.2	C	29	9.8
5	MEP	40.0	—	15	6.0	C	41	11.3

【0039】

【発明の効果】

本発明のDF剤においては、下記のような効果もたらされる。

【0040】

第1に、本発明の農薬粒状水和剤は水中へ投入した場合に水中崩壊性と水中分散性が極めて良好である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

第 2 に、本発明の農薬粒状水和剤は、長期間保存した後でも物理性の劣化がほとんどなく、製剤直後と同程度に水中への崩壊性と水中分散性が良好である。

フロントページの続き

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 2 3 8 1 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 1 5 8 0 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 1 9 8 1 0 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 3 4 7 0 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 2 6 1 0 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

A01N 25/08- 25/14

A01N 25/30