(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3705857号
(P3705857)
(45)発行日　平成17年10月12日(2005.10.12)　(24)登録日　平成17年8月5日(2005.8.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I
A01N 25/04	A01N 25/04
A01N 25/08	A01N 25/08
A01N 25/10	A01N 25/10
A01N 25/22	A01N 25/22
A01N 25/30	A01N 25/30

請求項の数 7　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-50095
(22)出願日　平成8年3月7日(1996.3.7)
(65)公開番号　特開平9-241102
(43)公開日　平成9年9月16日(1997.9.16)
審査請求日　平成14年11月8日(2002.11.8)

(73)特許権者　000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町２丁目２番１号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(72)発明者　廣川　隆志
千葉県佐倉市大崎台１－２７－１　Ｂ－３１２
(72)発明者　佐藤　義弘
千葉県佐倉市大崎台３－４－５　３－２０４

審査官　柿澤　恵子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水懸濁状農薬製剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１種又は２種以上の水難溶性農薬原体、ヘテロポリサッカライドガム及び表面を疎水化処理した酸化ケイ素を含有することを特徴とする水懸濁状農薬製剤。

【請求項２】

表面を疎水化処理した酸化ケイ素が、酸化ケイ素表面のシラノール基をアルキル化したものである請求項１記載の水懸濁状農薬製剤。

【請求項３】

表面を疎水化処理した酸化ケイ素の平均粒子径が、０．５～１００ｎｍである請求項１又は２記載の水懸濁状農薬製剤。

【請求項４】

ノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする請求項１、２又は３記載の水懸濁状農薬製剤。

【請求項５】

ノニオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種である請求項４記載の水懸濁状農薬製剤。

【請求項６】

アニオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチ

レンアルキルアリールエーテル及び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のリン酸エステル化塩又は硫酸エステル化塩からなる群から選択される少なくとも１種である請求項４又は５記載の水懸濁状農薬製剤。
【請求項７】
水懸濁状農薬製剤の粘度が５０～３００ｍＰａ.ｓであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の水懸濁状農薬製剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水に難溶性の農薬原体を有効成分とし、低粘度でかつ長期にわたって安定な性状を保持する水懸濁状農薬製剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、水難溶性の農薬原体は、液剤化又は乳剤化が困難であることから、粉剤、水和剤等の製剤形態で使用されてきたが、粉剤は散布に際して周囲への飛散が多く、水和剤は水に希釈する際に粉立つという、使用者に対する安全衛生面で好ましくない面を有していた。そのため、近年微粒子化された農薬原体を水等に分散懸濁化した水懸濁状農薬製剤、即ちゾル剤又はフロアブル剤と呼ばれる液状の製剤品（以下これらをゾル剤と称する）が多く用いられるようになってきた。ゾル剤は、水和剤と同様に水に希釈して、又は原液の状態で散布されるため、水希釈時の粉立ちがないこと、計量が水和剤に比べて容易であることなど優れた製剤形態であり、種々の組成が検討されてきた。
【０００３】
例えば、（ａ）水難溶性の農薬活性成分に水、溶剤、界面活性剤及びカルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子を加えて水中に懸濁化した製剤（特公昭５８－２４４０１号）、（ｂ）ヘテロポリサッカライドガムを加えて水中に懸濁化した製剤（特開昭４９－１３３５３１）、（ｃ）ノニオン界面活性剤とヘテロ多糖類ガムを加えて水中に懸濁化した製剤（特開昭５２－１２８２２６）、（ｄ）界面活性剤及びコロイド状含水ケイ酸アルミニウムを加えて水中に懸濁化した製剤（特公昭５４－１１３６８号）、（ｅ）ヘテロポリサッカライドガムと酸化アルミニウム加えて水中に懸濁化した製剤（特開平１－２６８６０４）、（ｆ）ベントナイト鉱物質とヘテロポリサッカライドガムを加えて水中に懸濁した製剤（特公平７－８６０８１）、（ｇ）ベントナイト鉱物質とコロイド性酸化ケイ素を加えて水中に懸濁化した製剤（特公平７－１１６００１）等が知られている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、（ａ）～（ｅ）のゾル剤は、ゾル剤に要求される物理性状の諸条件を満たすことは困難であり、製剤品の保存安定性を良好にし、懸濁均一性を長期にわたって保時させるためには、高い粘性が必要であり、そのため保存容器への充填が容易ではなく、容器から製剤品を取りだした際の容器内残量が多くなり、また容器内残量の確認が容易でないとともに、計量が不正確となり、空中散布時等における原液散布に支障が生じる。一方、実用上問題がなくなるまで粘性を低下させると、保存安定性が悪くなり、沈降した粒子はやがて再分散不可能なハードケーキング層を形成するなどの問題点がある。また（ｆ）及び（ｇ）のゾル剤では、ベントナイト鉱物質の経時的増粘性等を改善するため、ヘテロポリサッカライドガム又はコロイド性酸化ケイ素を併用し、保存安定性を改善しているものの、ベントナイト鉱物質はイオン交換能を有することから、薬剤使用場面において希釈水の硬度が高い場合に水分散性が悪く、マグネシウム、カルシウムイオン等の金属イオンとの併用では著しく保存安定性を失い、カチオン性物質と併用した場合には凝集等を引き起こすという問題点がある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、これら従来技術の問題点を解決するため種々研究した結果、ゾル剤に要求

される物理性状を満足し、保存安定性に優れ、かつ実用上問題のない粘性に調整可能であり、薬剤使用場面において希釈水の硬度が高い場合でも水分散性のよい水懸濁状農薬製剤を提供し得ることを見い出し本発明を完成するに至った。

【０００６】

即ち本発明は、

（１）１種又は２種以上の水難溶性農薬原体、ヘテロポリサッカライドガム及び表面を疎水化処理した酸化ケイ素を含有することを特徴とする水懸濁状農薬製剤、

（２）表面を疎水化処理した酸化ケイ素が、酸化ケイ素表面のシラノール基をアルキル化したものである上記（１）記載の水懸濁状農薬製剤、

（３）表面を疎水化処理した酸化ケイ素の平均粒子径が、０．５～１００ｎｍである上記（１）又は（２）記載の水懸濁状農薬製剤、

（４）ノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする上記（１）、（２）又は（３）記載の水懸濁状農薬製剤、

（５）ノニオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種である上記（４）記載の水懸濁状農薬製剤、

（６）アニオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル及び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のリン酸エステル化塩又は硫酸エステル化塩からなる群から選択される少なくとも１種である上記（４）又は（５）記載の水懸濁状農薬製剤、

（７）水懸濁状農薬製剤の粘度が５０～３００ｍＰａ.ｓであることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれか１項記載の水懸濁状農薬製剤、

を提供するものである。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明に適用可能な農薬原体は水に難溶性であれば特に制限はなく、その配合量は、本水懸濁状農薬製剤中、通常１～６０重量％が好ましい。このような農薬原体としては、例えば、Ｏ－３－ｔｅｒｔ－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）、５－（２，４－ジクロロフェノキシ）－２－ニトロメチルベンゾアート（ビフェノックス）、２－ブロモ－Ｎ－（α，α－ジメチルベンジル）－３，３－ジメチルブタナミド（ブロモブチド）、［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）、［メチル＝α－（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（ベンスルフロンメチル）、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－ジメトキシピリジン－２－イル）尿素（イマゾスルフロン）、１－（α，α－ジメチルベンジル）－３－（パラトリル）尿素（ダイムロン）、１－｛［Ｏ－（シクロプロピルカルボニル）フェニル］スルファモイル｝－３（４，６－ジメトキシ－２－ピリミジニル）－尿素（ＡＣ　３２２，１４０）等の除草剤；

【０００８】

２－メチル－３’－イソプロポキシベンズアニリド（メプロニル）、４，５，６，７－テトラクロロイソフタロニトリル（ＴＰＮ）、マンガニーズエチレンビス（ジチオカルバマート）（マンネブ）、ジメチル－４，４’－Ｏ－フェニレンビス（３－チオアロファナート）（チオファネートメチル）、８－オキシキノリン銅、水酸化第二銅、硫黄等の殺菌剤；ジメチル－２－クロロ－１－（２，４－ジクロロフェニル）ビニルホスファート（ジメチルビンホス）、１－ナフチルカルバマート（ＮＡＣ）、ｍ－トリルメチルカルバマート（ＭＴＭＣ）、３，４－キシリルメチルカルバマート（ＭＰＭＣ）、０，Ｓ－ジメチル＝Ｎ－アセチルホスホロアミドチオアート（アセフェート）、２－ｓｅｃ－ブチル－４，６－ジニトロフェニル－３－メチルクロトナート（ビナパクリル）、トリシクロヘキシルチンヒドロオキシド（プリクトラン）、Ｓ－４－フェノキシブチル＝Ｎ，Ｎ－ジメチルチオ

カルバマート（フェノチオカルブ）、２－ｓｅｃ－ブチルフェニル－Ｎ－メチルカルバマート（ＢＰＭＣ）、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（エトフェンプロックス）等の殺虫剤又は殺ダニ剤等が挙げられる。本発明の水懸濁状農薬製剤には、これらの農薬原体を１種以上用いることができ、除草剤、殺菌剤、殺虫剤等を複数種混合することも可能である。

【０００９】

本発明で使用されるヘテロポリサッカライドガムとは、２種以上の単糖より構成される多糖類を表わし、例えばキサンタンガム、ウエランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、ラムザンガム等が挙げられる。例えばキサンタンガムとは、微生物の発酵作用により生産される直鎖状高分子量の多糖類で、分子量は約２００万、構成単糖類はグルコース、マンノース、グルクロン酸からなる。

【００１０】

本発明で使用する表面を疎水化処理した酸化ケイ素（以下疎水性酸化ケイ素と称す）とは、酸化ケイ素表面の親水性のシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）を、化学修飾等により疎水化処理したものである。本発明において、疎水化処理は酸化ケイ素の少なくとも表面に施されていれば良く、酸化ケイ素内部のシラノール基全てが疎水化処理されていても良い。好ましくは、表面のみが疎水化処理されているものが良い。

【００１１】

疎水化処理としては、どのような方法を用いても良いが、例えば、シリコーンオイルにより疎水化する方法や、シラノール基をアルキル化する方法が挙げられる。より好ましくは炭素数１～３０のアルキルクロロシラン等でアルキル化することによって疎水化すれば良い。表面疎水基としては、例えば$(CH_3)_3Si$-、$(CH_3)_2Si$-、（-$Si(CH_3)_2$-O-）n、$C_8H_{17}Si$-等が挙げられる。また本発明で使用する疎水性酸化ケイ素は、１次粒子の平均粒子径が０．５～１００ｎｍと極めて微小な無定形の粒子である。このような疎水性酸化ケイ素を使用することにより、水懸濁状農薬製剤の水に対する撥水性を向上させ、水に対する分散性を高めることができる。

【００１２】

本発明で使用されるヘテロポリサッカライドガム及び疎水性酸化ケイ素の配合量は、本水懸濁状農薬製剤中、通常それぞれ０．０１～５重量％程度であり、製剤品の粘度が５０～３００ｍＰａ．ｓとなるようにそれぞれの配合量を調整すれば良い。

更に、ヘテロポリサッカライドガム及び疎水性酸化ケイ素の配合比は、重量比で、疎水性酸化ケイ素１に対し、ヘテロポリサッカライドガム０．０１～２の範囲において使用するのが好ましく、特に好ましいのは０．０５～１である。

【００１３】

本発明の水懸濁状農薬製剤は、上記農薬原体、ヘテロポリサッカライドガム及び疎水性酸化ケイ素を水性溶媒に懸濁又は一部溶解させたものである。水性溶媒としては、水又は水に他の溶媒を加えたものが使用される。水性溶媒の配合量は、本水懸濁状農薬製剤中、３０～９５重量％である。

【００１４】

本発明の水懸濁状農薬製剤には、界面活性剤を更に添加することが好ましい。添加する界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤の少なくとも一方を用いることが望ましい。特に、ノニオン界面活性剤が水難溶性農薬原体及び疎水性酸化ケイ素にヌレを与えると同時に、アニオン界面活性剤が系中に分散力を与え製剤安定性を更に向上させることができるため、ノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤を併用することがより好ましい。併用する場合のノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤の配合比率としては、重量比でノニオン界面活性剤１に対して、アニオン界面活性剤０．５～１の範囲が好ましい。

【００１５】

本発明で用いることのできるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリ

オキシプロピレンブロックポリマー及び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誘導体からなる群から選ばれるものが好ましい。

【００１６】

当該ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルとしては、フェニル基、ナフチル基、スチリル基等のアリール基を有するものが好ましく、またポリオキシエチレンの付加モル数が５～４０のものが好ましく、例えばポリオキシエチレン（１６モル）トリスチリルフェニルエーテル等が好適なものとして挙げられる。

【００１７】

ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルとしては、炭素数５～２０、より好ましくは８～１５の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するものが好ましく、またポリオキシエチレンの付加モル数１～３０のものが好ましく、更にフェニル基、ナフチル基、スチリル基等のアリール基を有するものが好ましく、例えばポリオキシエチレン（７モル）ノニルフェニルエーテル等が好適なものとして挙げられる。

【００１８】

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としては、好ましくは分子量が５００～２００００、より好ましくは１０００～１００００のもの等が挙げられる。また、当該ブロックポリマー中のポリオキシエチレンの比率は５～７０％が好ましく、より好ましくは２０～６５％であり、例えば分子量が約５０００で、ポリオキシエチレンの比率が約５０％の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等が好適なものとして挙げられる。

【００１９】

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誘導体としては、好ましくは上述の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の末端の水酸基が、不飽和又は飽和脂肪酸でエステル化されたものや、高級アルコール、アルキルフェノール又はアリールフェノールでエーテル化されたものが挙げられる。ここでいう不飽和又は飽和脂肪酸としては、炭素数５～２０、より好ましくは１０～１８の脂肪酸が挙げられ、高級アルコールとしては、炭素数５～２０、より好ましくは１０～１８の脂肪族アルコールが挙げられる。また、アルキルフェノールのアルキル基としては炭素数５～２０、より好ましくは８～１５の直鎖又分岐鎖のもので、ノニル基、ラウリル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリールフェノールのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、スチリル基等が挙げられる。当該ブロックポリマー誘導体の具体例としては、分子量が約３０００で、ポリオキシエチレンの比率が約３５％の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モノオレアート、分子量が約１０００で、ポリオキシエチレンの比率が約４０％の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モノラウリルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンノニ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トリスチリルフェニルエーテル等が好適に挙げられる。

これらのノニオン界面活性剤は、１種又は複数組み合わせて用いることができる。

【００２０】

本発明で用いられるアニオン界面活性剤は、上述のノニオン界面活性剤、即ち、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー及び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誘導体の、リン酸エステル化塩又は硫酸エステル化塩からなる群から選ばれるものが好ましい。

【００２１】

リン酸エステル化塩としては、ポリオキシエチレン（１０モル）トリスチリルフェニルエーテルリン酸エステル化塩、ポリオキシエチレン（５モル）ノニルフェニルエーテルリン酸エステル化塩、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンリン酸エステル化塩等が好適に挙げられ、また硫酸エステル化塩としては、ポリオキシエチレン（１２モル）トリスチリルフェニルエーテル硫酸エステル化塩、ポリオキシエチレン（４モル）ラウリルフェ

ニルエーテル硫酸エステル化塩、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン硫酸エステル化塩等が好適に挙げられる。尚、ここでいう塩としては、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アンモニウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。
これらは、１種又は複数組み合わせて用いることができる。
【００２２】
本発明においては、初期の目的を阻害しない範囲で上記界面活性剤以外の界面活性剤を添加し得る。当該界面活性剤としては、ポリオキシエチレンキャスターオイルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンエステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン界面活性剤が挙げられる。また、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、本農薬製剤に通常使用されるアニオン界面活性剤を添加することもできる。本水懸濁状農薬製剤中、界面活性剤は０．１～５重量％添加されていることが望ましい。
【００２３】
本発明においては、初期の目的を阻害しない範囲で上記ヘテロポリサッカライド及び疎水性酸化ケイ素以外に通常使用される増粘剤を添加し得る。当該増粘剤としては、合成水溶性高分子、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ベントナイト鉱物質等が挙げられ、合成水溶性高分子としては、例えばポリオール誘導体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の通常水懸濁状農薬製剤の増粘剤として使用されるものが挙げられる。
【００２４】
本発明の水懸濁状農薬製剤は、上記成分以外に、必要に応じて消泡剤、凍結防止剤等の添加剤を含んでもよい。消泡剤としては、例えばシリコン系のものが、また凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール等のジオール類や、グリコールエーテル類、尿素等が好適に使用される。
【００２５】
本発明の水懸濁状農薬製剤は、取り扱い及び使用を容易にするために、粘度は２０℃において５０～３００ｍＰａ．ｓとするのが良い。この範囲の粘度であれば、製剤品を取り出した際の容器内残量が少なくて無駄なく使用することができ、正確な計量が可能となり、また水中での分散性に優れると共に、空中散布時等における原液散布の際ノズル部分の通過性が良くて、一定量の薬剤散布が可能となるような低粘度な製剤にすることができる。尚、粘度は、Ｂ型回転粘度計（ＢＭ型、東京計器（株）製）を用いて測定した値であり、測定条件はロータＮｏ．３、ローター回転数６０ｒｐｍ、製剤品温度２０±０．４℃で粘度を測定した。
【００２６】
ゾル剤において表面を疎水化処理した酸化ケイ素を単独で使用した場合には、粘性が著しく低く、かつ保存安定性の良好な製剤は得られず、またヘテロポリサッカライドガムを単独で又はコロイド性酸化ケイ素との併用で使用した場合でも、取扱い上望ましい粘度範囲である５０～３００ｍＰａ．ｓ程度の粘度では、保存安定性の良好な製剤品は得られない。本発明では表面を疎水化処理した酸化ケイ素とヘテロポリサッカライドガムとを併用することにより、保存安定性に優れ、粘性が低く、かつ使用場面において希釈水質に影響されないという良好な物理性状が得られる。
【００２７】
次に、本発明の水懸濁状農薬製剤の製造法の概略を示す。
まず、ヘテロポリサッカライドガムを所定量の水性溶媒に加え、撹拌機にて分散させた後、界面活性剤、農薬原体及び疎水性酸化ケイ素を加える。更に必要に応じて更に凍結防止剤、消泡剤等を加え、撹拌機により混合分散させる。次にこの混合物を湿式粉砕機、例えばダイノミルＫＤＬ型（ＷＡＢ社製）、システムゼータＬＭＺ型（アシザワ（株）製）、パールミルＴＥＸ型（アシザワ（株）製）等を用いて農薬原体の大部分が１０μｍ以下、好ましくは０．１～７μｍの範囲の平均粒子径となるように湿式粉砕を行い、目的の製剤品（ゾル剤）を得る。

農薬原体及び界面活性剤等の副原料を加える順序は、泡立ち等の工程上の都合により適宜変更しても良いが、ヘテロポリサッカライドガムは予め水性溶媒に十分分散又は溶解しておくことが好ましく、原体及び疎水性酸化ケイ素については界面活性剤を分散又は溶解後に加えるのが好ましい。

【００２８】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明は当該実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の「部」は「重量部」を表わす。

【００２９】

[実施例１]

キサンタンガム０．１５部を水７８．６５部に混合分散させ、これにポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル（ニューカルゲンＦＳ－１：竹本油脂（株）登録商標）０．６部及びポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル硫酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７２９０Ｐ：東邦化学工業（株）登録商標）１．０部を加えて混合溶解させた後、次にピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。

【００３０】

[実施例２]

ウエランガム０．１２部を水７５．９８部に混合分散させ、これにショ糖脂肪酸エステル（ニューカルゲンＦＳ－１００：竹本油脂（株）登録商標）０．８部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７６７８：東邦化学工業（株）登録商標）１．０部及びポリカルボン酸塩１部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素３部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。

【００３１】

［実施例３］

ラムザンガム０．１部及びベントナイト鉱物質（高純度モンモリロナイト）０．５部を水７８部に混合分散させ、これにポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレントリスチリルフェニルエーテル（ＳＰＲＯＰＨＯＲ　７９６／Ｐ：ローヌプーラン（株）登録商標）０．８部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル化塩（ＲＹ－３２１：松本油脂（株）登録商標）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。

【００３２】

［実施例４］

キサンタンガム０．１２部及び酸化ケイ素０．５部を水７８．１８部に混合分散させ、これに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（ニューカルゲン５０５０ＰＢ：竹本油脂（株）登録商標）０．６部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７６７８：同上）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。

【００３３】

［実施例５］

キサンタンガム０．１２部、酸化アルミニウム０．５部、酸化ケイ素０．５部及びベントナイト鉱物質０．５部を水７７．１８部に混合分散させ、これにポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ペネロールＮＰ－７：松本油脂（株）登録商標）０．６部、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リン酸エステル化塩（ニューカルゲンＦＳ－２００：竹本油脂（株）登録商標）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１

部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。
【００３４】
［実施例６］
キサンタンガム０．１部及びメチルセルロース０．１部を水７８．６部に混合分散させ、これにポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル（ＳＰＲＯＰＨＯＲ　ＢＳＵ：ローヌプーラン（株）登録商標）０．６部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７６７８：同上）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。
【００３５】
［実施例７］
キサンタンガム０．１部及びポリオール誘導体１部を水７７．７部に混合分散させ、これに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モノオレアート（ブリアン　Ｐ－３０３５－ＯＬ：松本油脂（株）登録商標）０．６部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７６７８：同上）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。
【００３６】
[実施例８]
キサンタンガム０．１５部を水７４．２５部に混合分散させ、これにポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル（ニューカルゲンＦＳ－１：竹本油脂（株）登録商標）０．６部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル硫酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７２９０Ｐ：同上）１．０部及びアルキルアリールスルホン酸ナトリウム共重合物１部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１０部、テニルクロール原体４部、ベンスルフロンメチル１．４部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。
【００３７】
[実施例９]
キサンタンガム０．１２部を水６７．６８部に混合分散させ、これにポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル（ニューカルゲンＦＳ－１：同上）０．６部及びポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル硫酸エステル化塩（ＳＯＲＰＯＬ　７２９０Ｐ：同上）１．０部を加えて混合溶解させた後、ピリブチカルブ原体１０部、ビフェノックス１部、ブロモブチド１２部、疎水性酸化ケイ素１．５部、変性シリコーンエマルジョン０．１部及びエチレングリコール６部を加え、湿式粉砕機にて粉砕し均質なゾル剤を得た。
【００３８】
［比較例１］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部をヘテロポリサッカライドガム０．２部に置き換えるとともに、水７８．６５部を８０．１部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００３９】
［比較例２］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部を疎水性酸化ケイ素３部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７７．３部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４０】
［比較例３］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部を酸化ケイ素３部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７７．３部としてピリブチカルブの均質なゾル剤

を得た。
【００４１】
［比較例４］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部をコロイド状ケイ酸アルミニウム３部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７７．３部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４２】
［比較例５］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部をカルボキシメチルセルロース０．５部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７９．８部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４３】
［比較例６］
実施例１の疎水性酸化ケイ素１．５部をコロイド性酸化ケイ素１．５部に置き換えてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４４】
［比較例７］
実施例１の疎水性酸化ケイ素１．５部をコロイド性酸化アルミニウム１．５部に置き換えてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４５】
［比較例８］
実施例１の疎水性酸化ケイ素１．５部をベントナイト鉱物質０．９部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７９．２５部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４６】
［比較例９］
実施例１のキサンタンガム０．１５部及び疎水性酸化ケイ素１．５部をベントナイト鉱物質３部及びコロイド性酸化ケイ素２部に置き換えるとともに、水７８．６５部を７５．３部としてピリブチカルブの均質なゾル剤を得た。
【００４７】
次に、前記実施例１～９及び比較例１～７で調製したゾル剤について行った試験例１～４を以下に示す。また各試験結果を表１、２に示す。
【００４８】
試験例１　保存安定性の測定
ゾル剤を５００ｍｌのガラス瓶に入れ、４０℃の恒温器に３カ月間静置保存し、ゾル剤の分離沈降性を測定した。測定は、液全体の高さに対する上澄液部の高さの割合（％）で算出した。また測定終了後ガラス棒を静かに入れ、ハードケーキング層の形成の有無を確認した。
保存安定性は上澄液部の割合が小さいほど良好であり、またハードケーキング層の形成はゾル剤として不適である。
【００４９】
試験例２　粘度測定
試験例１で用いたゾル剤の倒立を１０回繰り返し行った後、粘度を測定した。この場合ハードケーキング層を形成しているものについても同様の操作、つまりハードケーキング層をガラス棒で破壊、分散して測定した。
測定にはＢ型粘度計（ＢＭ型、東京計器（株）製）を用い、測定条件はローターＮｏ．３、ローター回転数６０ｒｐｍ、製剤温度２０±０．４℃とした。
【００５０】
試験例３　水中における分散性
２５０ｍｌメスシリンダーに水２５０ｍｌを入れ、ピペットにてゾル剤を滴下して分散状態を観察し、次の４段階の評価を行った。

◎・・・・・分散状態が極めて良好。薬剤は水の中で拡散するように分散する。
○・・・・・分散状態が良好。薬剤は水の中で一部拡散しながら液滴の形で水中を落ちていくが、底に着くまでには分散してしまう。
△・・・・・分散状態がやや悪い。薬剤の大部分が液滴の形で底まで落ちるが、メスシリンダーを振れば分散する。
×・・・・・分散状態が悪い。薬剤は液滴の形で底まで落ち、メスシリンダーを振っても容易に分散しない。
分散状態は良好なものほど好ましい。

【００５１】

試験例４　容器残量の測定

ゾル剤１００ｇを一般的な液状農薬保存用の１００ｍｌポリエチレン容器に入れ、容器残量の割合（％）を測定した。その方法はポリエチレン容器の倒立を１０回繰り返し行った後、容器を１０秒間倒立してゾル剤を取り出し、ポリエチレン容器の自重を引いた容器残量からその割合を算出した。
容器残量は少ないほど好ましい。

【００５２】

【表１】

実施例NO.	製剤直後			４０℃　３カ月後			
	粘度(mPa.s)	分散性	容器残量(%)	粘度(mPa.s)	分散性	保存安定性(%)	容器残量(%)
1	２２０	◎	３．３	２１５	◎	2	３．０
2	２００	◎	２．８	２００	◎	1	３．１
3	１６０	◎	２．４	１６３	◎	3	２．１
4	１０５	◎	１．９	１０５	◎	5	１．７
5	９５	◎	１．４	９８	◎	0	１．４
6	２３０	○	３．０	２２８	○	0	３．０
7	２５０	○	３．４	２５０	○	0	３．３
8	２００	◎	２．８	２００	◎	1	２．８
9	１９０	◎	２．９	１８９	◎	1	２．６

【００５３】

【表２】

比較例NO.	製剤直後			４０℃　３カ月後			
	粘度(mPa.s)	分散性	容器残量(%)	粘度(mPa.s)	分散性	保存安定性(%)	容器残量(%)
1	２３５	△	３．５	２１５	△	７７	３．５
2	２４	◎	１．２	２４	◎	８０*	１５．２
3	２５	◎	１．１	２６	◎	７８*	１４．９
4	２８	◎	１．５	２４２	△	５凝集	３．２
5	３６０	×	４．４	３９２	×	０	４．９
6	２００	○	３．３	２１３	△	７２	３．２
7	１９５	○	３．３	２０５	△	３０	３．２

＊　ハードケーキングの発生を示す

【００５４】
表１、２に示す結果より、実施例のゾル剤は比較例のものより優れた保存安定性及び分散性を示し、粘度が低くて取扱性が良いことがわかる。
【００５５】
次に、前記実施例１及び比較例８、９で調製したゾル剤について行った試験例５、６を以下に示す。また各試験結果を表３に示す。
【００５６】
試験例５　３０度硬水中における分散性
２５０ｍｌメスシリンダーに３０度硬水２５０ｍｌを入れ、ピペットにてゾル剤を滴下して分散状態を観察し、試験例３と同様の評価を行った。
【００５７】
試験例６　カチオン性物質との併用
ゾル剤１００ｇを１００ｍｌのポリエチレン製のカップに入れ、カチオン性物質としてポリオキシエチレン（１５モル）ヤシアルキルアンモニウムクロリド１０ｇを加えてゾル剤の物性に影響がないか調べた。
【００５８】
【表３】

	硬水中での分散性		カチオン性物質と併用した状態
	分散性	分散状態	
実施例１	◎	均一分散	均一分散
比較例８	△	一部凝集	著しく凝集
比較例９	×	凝集	一部凝集

【００５９】
表３に示す結果より、実施例のゾル剤はベントナイト鉱物質を併用した比較例８及び９に比べ硬水中での分散性及びカチオン性物質との併用に優れていることがわかる。
【００６０】
【発明の効果】
▲１▼長期間保存しても沈降分離をほとんど生じることがなく、また分散不可能なハードケーキング層を形成することがない。
▲２▼粘性が低い。そのため、製造現場において、
ａ．湿式粉砕効率が向上することにより生産性が向上する。
ｂ．保存容器への充填包装が容易である。
使用現場において、
ｃ．正確な計量により安定した防除効果が得られる。
ｄ．容器中の薬液残量の確認が容易である。
ｅ．水中での分散性がよく、散布液調製が容易である。
ｆ．空中又は直播き散布における原液散布において、散布装置内の目づまり等がなく、安定した薬剤散布が可能である。
ｇ．使用後、容器中の薬液残量が少ない。
▲３▼長期にわたって安定した粘性特性を有する。
▲４▼希釈水の硬度が高い場合でも水分散性が良い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
Ａ０１Ｎ 47/22 Ａ０１Ｎ 47/22 Ｂ

(56)参考文献 特開平０７－１５７４０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１０４００２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０６２８０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２９３６０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２６７７０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２７０２０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０６８５０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A01N 25/04
A01N 25/08
A01N 25/30