(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-8917
(P2007-8917A)
(43)公開日　平成19年1月18日(2007.1.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
A01N 25/12	(2006.01)	A01N	25/12	4H011
A01N 25/10	(2006.01)	A01N	25/10	
A01N 43/32	(2006.01)	A01N	43/32	
A01N 47/12	(2006.01)	A01N	47/12 Z	
A01P 7/04	(2006.01)	A01P	7/04	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2006-142410 (P2006-142410)
(22)出願日　平成18年5月23日 (2006.5.23)
(31)優先権主張番号　特願2005-159943 (P2005-159943)
(32)優先日　平成17年5月31日 (2005.5.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見１丁目１１番２号
(71)出願人　392029074
日東化成工業株式会社
神奈川県横浜市緑区中山町１２２８番地
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100088926
弁理士　長沼　暉夫
(74)代理人　100102897
弁理士　池田　幸弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水溶性農薬殺虫成分を溶出コントロールした育苗箱水稲用粒剤

(57)【要約】
【課題】育苗箱水稲用粒剤において、農薬活性成分の水中溶解性が高く、その為に農薬活性成分が急激に水稲内に吸い込まれ薬害が発生する危険性がある農薬活性成分や水中溶出性が高いために早期に流れ出て残効が付与されない農薬活性成分を、薬害が無く、長期間の効力があり、更には施用時に水面で浮遊することなく散布ができる育苗箱水稲用粒剤を提供する。
【解決手段】粒剤中に、１、３－ジカルバモイルチオ－２－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）－プロパン塩酸塩（カルタップ塩酸塩）及び／又は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）の農薬殺虫活性成分３～３０重量％、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂５０～９３重量％、および水中溶出促進材料０．５～４２重量％を含有する育苗箱水稲用粒剤が、上記課題を解決できる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
粒剤中に、１、３－ジカルバモイルチオ－２－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）－プロパン塩酸塩及び／又は５－ジメチルアミノ－１，２，３－トリチアンシュウ酸塩の農薬殺虫活性成分３～３０重量％、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂５０～９３重量％、及び水中溶出促進材料０．５～４２重量％を含有する育苗箱水稲用粒剤。
【請求項２】
農薬殺虫活性成分５～２５重量％を含有する請求項１に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項３】
熱可塑性生分解性プラスチック樹脂６５～８７重量％を含有する請求項１又は２に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項４】
水中溶出促進材料１～２７重量％を含有する請求項１～３のいずれか一項に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項５】
水中溶出促進材料が鉱物質及び／又は有機物質である請求項１～４のいずれか一項に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項６】
水中溶出促進材料の平均粒子径が２０マイクロメートル～２００マイクロメートルである請求項１～５のいずれか一項に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項７】
熱可塑性生分解性プラスチック樹脂が、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン/ブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネート/アジペートからなる群から選ばれる１種以上の熱可塑性生分解性プラスチック樹脂である請求項１～６のいずれか一項に記載の育苗箱水稲粒剤。
【請求項８】
熱可塑性生分解性プラスチック樹脂がポリエチレンサクシネート及び／又はポリカプロラクトンである請求項７に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項９】
溶融させた熱可塑性生分解性プラスチック樹脂に、農薬殺虫活性成分及び水中溶出促進材料を添加して、溶融混合し、得られる混合物を造粒してなる、請求項１～８のいずれか一項に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【請求項１０】
熱可塑性生分解性プラスチック樹脂のマトリックッス中に、水中溶出促進材料が入り込んでその内部構造を粗くした構成を有する、請求項９に記載の育苗箱水稲用粒剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水溶性農薬殺虫成分を溶出コントロールした育苗箱水稲用粒剤に関する。更に詳細には、本発明は、水溶解度が高く、水稲に著しい薬害を発生する農薬活性成分である１、３－ジカルバモイルチオ－２－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）－プロパン塩酸塩（以下、カルタップ塩酸塩と略することもある）及び／又は５－ジメチルアミノ－１，２，３－トリチアンシュウ酸塩（以下、チオシクラムシュウ酸塩と略することもある）を水中溶出促進材料及び熱可塑性生分解性プラスチック樹脂を用いて水中への溶出をコントロールし、適切に薬効及び薬害をコントロールした育苗箱水稲用粒剤に関する。また、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂を用いた粒剤において、散布時に水面を浮遊する問題を解決し、かつ土壌に残留する危険を回避する技術にも関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、稲作作業者の高齢化や大規模機械化を背景にそれにあわせて農薬の散布方法に関

する技術革新が進み、省力散布製剤やその散布方法が検討されるようになっている。その中でも田植えと同時に農薬を処理することが可能となる水稲育苗箱の開発が進められている。水稲育苗箱で使用する農薬製剤は一般に農薬活性成分の徐放化処理が施されたものが用いられ、田植え後、約２ヶ月間にわたって、病害虫の防除が達成できることを目的としている。このために育苗箱処理法は省力的で有効な施用法である。

現在、様々な農薬殺虫有効成分が育苗箱処理法に適応され、その中で薬害がなく残効性のある育苗箱水稲用粒剤は有用であるが、水溶解度が高く、薬害の発生の懸念の強いカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩農薬活性成分は、現行の徐放性技術では薬剤放出のコントロールが難しく、課題となっている。

【０００３】

水中溶解性の高い農薬活性成分は、様々な方法で育苗箱処理として検討されている。例えば、ゴムラテックス、ワックスを含有した徐放性農薬組成物が特許文献１及び特許文献２に記載されているが、水溶解度が非常に高いカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩を用いる場合には、同様の材料を使用した粒剤では、水中への溶出が抑えられず薬害が発生し、ゴムラテックス、ワックスでは溶出制御が難しい。

【０００４】

そのため、ワックス類より薬剤溶出制御の効果の高い生分解性樹脂を利用した農薬製剤が検討されてきた。その一つとして特許文献３には、脂肪族ポリエステル結合ポリマーと吸油のある鉱物質に担持させたものが示されているが、生分解性樹脂の膜厚が十分でなく、カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩に関しては薬害抑制効果が十分でない。また、この手法では、製造上、クロロホルム等に溶解し吸油性のある鉱物質に担持させる必要があり、ポーラスな鉱物質内で薄い生分解性樹脂樹皮膜が形成される。同手法は水への溶解度が比較的低い農薬活性成分には適しているが、溶解度の高い活性成分には、製造時の亀裂や溶媒蒸発時に生じる気泡等からの活性成分の溶出が制御されにくい。また、製造法では活性成分をクロロホルム等の溶媒除去が必須であり、環境面でも適した技術とはいえない。

【０００５】

更に特許文献４では生分解性樹脂に、様々な生物活性成分を含有する成型品が示されているが、生分解性樹脂の水蒸気透過性やガスバリア性はその種類によって大きく異なり、また加温温度によっては製造時に分解することも考えられ、生分解性樹脂の最適化や製造時の工夫が必要である。特に水中への溶出・制御のコントロールが難しい。また生分解性樹脂含有量の高い製剤では、育苗箱水稲用粒剤としての施用時に施用量の１，２割ほどが水面を浮遊し、意図しない箇所への移動や、稲への付着によって薬害等も懸念される。また苗箱での施用後に、粒剤からの溶出が不十分となり、土壌残留や粒剤への高濃度の薬剤残存が大いに懸念される。

【０００６】

カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の水中への溶出コントロールには、水中への溶出制御を行う材料及び水中への溶出を促進する材料の組合せが特に重要である。水中への溶出を制御する材料としては、ワックス類では制御はできず、プラスチック等の樹脂である必要があり、水田へ施用することを考慮すると熱可塑性生分解性プラスチック樹脂が適応可能になる。

【０００７】

しかしながら、農薬殺虫活性成分及び熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の組合せのみでは、農薬殺虫活性成分の水中への溶出が制御しすぎるため、所望の薬効が望めない場合が多い。そのため適度に薬剤を水中へ溶出する技術が必要になる。また、殺虫活性成分及び熱可塑性生分解性プラスチック樹脂のみの製剤では、比重は熱可塑性生分解性プラスチック樹脂が１～２程度であり、そのまま水中へ問題なく沈降すると思われるが、実際は熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の疎水性度により、施用時に水をはじき、散布量の約１～２割程度が浮遊し、所望しない箇所への移動による散布ムラや場合によっては粒剤が稲体に接触し薬害を引き起こす可能性も考えられ、水中溶解性の高い農薬活性成分の薬害を

抑え、しかも長期間にわたり効力が持続し、粒剤の浮遊のない育苗箱施用の製剤開発は困難であり、適当な溶出コントロールを可能とする農薬製剤の提案は見当たらなかった。

【０００８】

【特許文献１】特公平７－８０７２１号公報

【特許文献２】特開２００４－１０５１０号公報

【特許文献３】特開平５－８５９０２号公報

【特許文献４】特開平８－９２００６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、前記課題を解決するもので、水中溶解性の高いカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩成分を用いた水稲の育苗箱処理法で用いられる農薬粒剤において、薬害が効率よく抑制され、約２ヶ月程度の効力を担保し、施用時に水面に浮遊したり、所望した場所以外への粒剤の移動等がなく、徐放性に優れた育苗箱水稲用粒剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく水中溶解性の高いカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩である農薬活性成分と相性がよく、かつ薬害と効力のバランスのとれた薬剤の溶出コントロール設計がされた農薬粒剤を鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【００１１】

即ち、本発明は、粒剤中に、１、３－ジカルバモイルチオ－２－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）－プロパン塩酸塩及び／又は５－ジメチルアミノ－１，２，３－トリチアンシュウ酸塩の農薬殺虫活性成分３～３０重量％、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂５０～９３重量％、及び水中溶出促進材料０．５～４２重量％を含有する育苗箱水稲用粒剤に関する。

【発明の効果】

【００１２】

本発明育苗箱水稲用粒剤は、農薬殺虫活性成分の溶出が制御され、薬害が無く、長期の効力が担保され、更には施用時に水面で浮遊することなく散布ができる、という種々の優れた効果を有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下に、本発明の育苗箱水稲用粒剤についてより詳しく説明する。

本発明の育苗箱水稲用粒剤に使用される農薬殺虫成分は、１、３－ジカルバモイルチオ－２－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）－プロパン塩酸塩（カルタップ塩酸塩）及び／又は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）である。本発明に用いる際の農薬殺虫活性成分の粒剤中の含有量は、３～３０重量％であり、好ましくは５～２５重量％である。農薬殺虫活性成分の含有量が３重量％未満では、農薬殺虫活性成分の継続的な水中溶出性が担保されない危険性が強く、農薬殺虫活性成分の長期間の残効が達成されず、また、３０重量％を超えた含有量では農薬殺虫活性成分の水中溶出コントロールが困難になり、農薬殺虫活性成分によっては薬害や早期の水中溶出により、残効が短くなる可能性が強い。また、３０重量％を超えた含有量の育苗箱水稲用粒剤では、粒剤の施用量が例えば５重量％育苗箱水稲用粒剤に比較し、１／５程度になり、育苗箱に均等に粒剤を散布することが困難にもなり実用性が乏しくなる。

【００１４】

本発明の粒剤においては、カルタップ塩酸塩、チオシクラムシュウ酸塩以外にも、２０℃において水溶解度４～６０重量％程度の水中溶出性が高い農薬殺虫活性成分や農薬殺菌活性成分を併用することができる。具体的には例えば次のようなものが挙げられるがこれ

に限定されるものではない。例えば、農薬殺虫活性成分としては、カルタップ塩酸塩、チオシクラムシュウ酸塩以外のネライストキシン系殺虫剤、Ｎ－［（６－クロロ－３－ピリジニル）メチル］－Ｎ－エチル－Ｎ’－メチル－２－ニトロ－１，１－エテンジアミン（一般名：ニテンピラム）、（ＲＳ）－１－メチル－２－ニトロ－３－（テトラヒドロ－３－フリルメチル）グアニジン（一般名：ジノテフラム）、（Ｅ）－Ｎ－［（６－クロロ－３－ピリジル）メチル］－Ｎ’－シアノ－Ｎ－メチルアセトアミジン（一般名：アセタミプリド）、３－（２－クロロ－１，３－チアゾール－５－イルメチル）－５－メチル－１，３，５－オキサジアジナン－４－イリデン（ニトロ）アミン（一般名：チアメトキサム）等のネオニコチノイド系殺虫剤等が挙げられる。また、農薬殺菌活性成分としては、［５－アミノ－２－メチル－６－（２，３，４，５，６－ペンタヒドロキシシクロヘキシロキシ）テトラヒドロピラン－３－イル］アミノ－α－イミノ酢酸（一般名：カスガマイシン）等が挙げられる。本発明に用いる際には、カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の水中への溶出を所望の範囲に管理できればよく、本発明の組成の範囲内で有れば、これらの農薬殺虫活性成分や農薬殺菌活性成分を使用することができる。

【００１５】

本発明で使用する熱可塑性生分解性プラスチック樹脂は、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン／ブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネート／アジペートからなる群から選ばれる１種以上の熱可塑性生分解性プラスチック樹脂が好ましく、具体的には例えば、ポリエチレンサクシネート（代表的なものとしては、商品名ルナーレＳＥ－Ｐ、日本触媒社製）、ポリカプロラクトン(代表的なものとしては、商品名ＣＥＬＧＲＥＥＮ　ＰＨ７、ダイセル化学工業社製)、ポリカプロラクトン/ブチレンサクシネート(代表的なものとしては、ＣＥＬＧＲＥＥＮ　ＣＢＳ１７Ｘ、ダイセル化学工業社製)、ポリブチレンサクシネート(代表的なものとしては、商品名ビオノーレ１０００、昭和高分子社製))、ポリブチレンサクシネート/アジペート(代表的なものとしては商品名ビオノーレ３０００、昭和高分子社製)等が挙げられ、これらを任意に組み合わせて使用することもできる。これら熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の中でも、ポリエチレンサクシネート及び／又はポリカプロラクトンが好ましい。

【００１６】

これら熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の粒剤中の含有量は、５０～９３重量％であり、好ましくは６５～８７重量％である。熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の含有量が９３重量％を超えると水中へのカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の適切な溶出が著しく抑制され、薬害等の発生は抑制できるが、効力面では基礎活性や長期間の残効性が担保されない。また、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の含有量が５０重量％未満では、水中へのカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の溶出が適切に抑えることができず、活性成分による薬害の発生や短期間の効力発現だけになり、適切な育苗箱水稲用粒剤は期待できない。

【００１７】

本発明で使用する水中溶出促進材料は、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂のマトリックス中に入り込むことで内部構造を粗くし、水中へのカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の溶出を増強する効果のある材料で有れば、いずれの水中溶出促進材料でも使用することができる。水中溶出促進材料としては、鉱物質及び／又は有機物質が好ましい。具体的な水中溶出促進材料としては、例えば下記のものが挙げられるがこれに限定されるものではない。鉱物質としては、クレー、珪石、タルク、炭酸カルシウム、軽石、珪藻土、バーミキュライト、アタパルジャイト、アッシュメント（汚泥の焼成品）およびホワイトカーボンなどが挙げられ、一般的に農薬水和剤、粒剤に利用される、いわゆる増量剤や担体の一種または二種以上を使用できる。有機物質としては、ショ糖、コーンコブ等や農薬活性成分の安定性等を考慮して、酸化防止剤であるフェノール系酸化防止剤や、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、ビタミンＥ系酸化防止剤等や紫外線吸収剤である二酸化チタンなどの無機化合物系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾールやベンゾフ

ェノン系の有機化合物系紫外線吸収剤等やホワイトカーボンに吸着させた界面活性剤等も内部構造を粗くする効果が同様にあり、これらも使用できる。界面活性剤としては、農薬製剤に通常使用されるノニオン系イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が一般的に挙げられる。例えば、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ー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ブロックポリマー等のノニオン系イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフエート、リグニンスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤；アルキルベタイン、第四級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。

【００１８】

水中溶出促進材料の粒剤中の含有量は、０．５～４２重量％であり、好ましくは１～２７重量％であり、更に好ましくは５～２５重量％である。水中溶出促進材料の含有量が３５重量％を超えると水中溶出促進効果が高すぎ、カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩による薬害の発生や短期間の効力発現だけになり、適切な育苗箱水稲用粒剤は期待できない。また、水中溶出促進材料の含有量が０．５重量未満では、農薬殺虫殺菌活性成分の水中への溶出が著しく抑えられ、カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の水中での濃度が所望する害虫や菌等への効果発現レベルまで達成されない。また効果が発現しても１，２ヶ月の長期間は長続きしない。

水中溶出促進材料の粒子径は様々なものが使用できるが、そのなかでも粒子径が２０マイクロメートル～２００マイクロメートルが製造上、及び水中へのカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の溶出を促す作用を導き出すのに好ましい。

また、水中溶出促進材料は、粒剤中において、上記した熱可塑性生分解性プラスチック樹脂のマトリックス中に入り込んで内部構造を粗くするようなものが好ましく、そのようなものとしては、例えば、上記した熱可塑性生分解性プラスチック樹脂の融点よりも高い融点を有するものが好ましい。

【００１９】

本発明の、農薬殺虫活性成分が溶出制御された育苗箱水稲用粒剤は、溶融させた熱可塑性生分解性プラスチック樹脂に、農薬殺虫活性成分及び水中溶出促進材料を添加して、溶融混合し、得られる混合物を造粒することにより製造することができる。より具体的には、以下の工程１から３により製造することができるが、類似の機械や工程にも適応することができ、これに限定されるものではない。

【００２０】

工程１：溶融混合

熱可塑性生分解性プラスチック樹脂を、溶融温度より少し高めに設定した、例えば６インチテストロール機（機械名、西村工機社製）にてロール状に溶融させ、カルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩の農薬活性成分及び水中溶出促進材料を、融点以上になった熱可塑性生分解性プラスチック樹脂に添加し、十分に均一混練した後、プレス機にてシート化する。尚、溶融加温温度は農薬活性成分の分解温度を考慮し、分解温度以下で溶融する。

【００２１】

工程２：成形

溶融混合の後、得られた均一な混合物を、例えばラボプラストミル（機械名、東洋精機製作所社製、成型機）にて加熱造粒する。造粒機の種類は、目的とする造粒物の形状、粒子径等を考慮して、適宜選択する。具体的には、粒状成型物を得るためには、所望する粒径に相応したスクリーンを備えた押し出し成型部品等が例示される。造粒する温度は、用いる熱可塑性生分解性プラスチック樹脂が溶融する温度以上で且つ含有するカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩が分解しない温度である。

【００２２】

工程３：冷却・破砕・篩別等

得られた成型物を放冷し、破砕が必要で有れば所望する粒径に相応したスクリーンを備えた破砕機等にて破砕し、必要により篩別して、目的とする形状、粒径の粒剤とする。粒状物として使用する場合、その平均粒径は３．０ｍｍ以下が好ましく、さらに好ましくは２．０ｍｍ以下０．５ｍｍ以上である。平均粒径が３．０ｍｍを超えると、育苗箱への散布の際に撒きむらが生じやすく、薬効・薬害的に好ましくない。平均粒径が０．５ｍｍより小さい場合には、粉立ちやハンドリングの問題があり好ましくない。

【００２３】

本発明の溶出制御された育苗箱水稲用粒剤は、水稲の育苗箱用粒剤とする際、例えば田植え前の水稲育苗箱に施用する。また、育苗箱用粒剤とする際、その施用量は、水稲育苗箱の大きさなどにより変動し得るが、例えば、３０ｃｍ×６０ｃｍの大きさの水稲育苗箱の場合の施用量は、水稲育苗箱当たり１０ｇ～２００ｇ程度であり、通常３０ｇ～５０ｇ程度であるが、特に限定されるものでなく粒剤中の農薬活性成分の含有量、育苗箱枚数等によって決めればよい。

【００２４】

以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。以下に実施例で農薬殺虫活性成分として供試したチオシクラムシュウ酸塩の純度は約８９％であった。製造に関しては、前記した工程１から３で記した製造機器を利用した。

【００２５】

実施例１

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びアッシュメント１０重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）８４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径0.8ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００２６】

実施例２

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びアッシュメント２５重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）６９．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００２７】

実施例３

チオシクラムシュウ酸塩１１．６重量部及びアッシュメント１０重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）７８．４重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００２８】

実施例４

チオシクラムシュウ酸塩２２．８重量部及びアッシュメント１重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）７６．２重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩２０．３％粒剤を得た。

【００２９】

実施例５

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びＤＬクレー１０重量部（商品名、日東製粉社製、

クレー、平均粒子径：約２５μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたＣＥＬＧＲＥＥＮ　ＰＨ５（商品名、ダイセル化学社製、ポリカプロラクトン樹脂）８４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３０】

実施例６

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びアッシュメント３０重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）６４重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３１】

実施例７

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びアッシュメント４重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）９０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３２】

実施例８

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びＤＬクレー４０重量部（商品名、日東製粉社製、クレー、平均粒子径：約２５μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）５４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３３】

実施例９

チオシクラムシュウ酸塩１１．６重量部、ＤＬクレー５重量部（商品名、日東製粉社製クレー、平均粒子径：約２５μｍ）を、１１０℃に熱し溶融させたCELGREEN PH7（商品名、ダイセル化学社製、ポリカプロラクトン樹脂）８３．４重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００３４】

実施例１０

チオシクラムシュウ酸塩１１．６重量部、ＤＬクレー１０重量部（商品名、日東製粉社製クレー、平均粒子径：約２５μｍ）を、１１０℃に熱し溶融させたCELGREEN PH7（商品名、ダイセル化学社製、ポリカプロラクトン樹脂）７８．４重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００３５】

実施例１１

カルタップ塩酸塩１０．８重量部（純度９５％）、ＤＬクレー１０重量部（商品名、日東製粉社製クレー、平均粒子径：約２５μｍ）を、１２０℃に熱し溶融させたCELGREEN PH7（商品名、ダイセル化学社製、ポリカプロラクトン樹脂）７９．２重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのカルタップ塩酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００３６】

比較例１

チオシクラムシュウ酸塩６重量部（純度８９％、日本化薬社製：以下省略）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシ

ネート樹脂）９４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３７】

比較例２

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及びアッシュメント５０重量部（商品名、クニミネ社製、水道局汚泥の焼成品、平均粒子径：約８０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）４４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３８】

比較例３

チオシクラムシュウ酸塩６重量部及び珪砂７０重量部（商品名、竹折砿業所社製、、平均粒子径：約１５０μｍ）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）２４．０重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩５．３％粒剤を得た。

【００３９】

比較例４

チオシクラムシュウ酸塩１１．６重量部（純度８９％、日本化薬社製：以下省略）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）８８．４重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００４０】

比較例５

チオシクラムシュウ酸塩２２．８重量部（純度８９％、日本化薬社製：以下省略）を、約１３０℃に熱して溶融させたルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）７７．２重量部に溶融機にて混合溶融し、スクリーン径０．８ｍｍの加温押出造粒機にて押出し、篩別し、粒径約１．０ｍｍのチオシクラムシュウ酸塩１０．３％粒剤を得た。

【００４１】

比較例６

チオシクラムシュウ酸塩３．３７重量部（純度８９％、日本化薬社製：以下省略）及びルナーレＳＥ－Ｐ（商品名、日本触媒社製、ポリエチレンサクシネート樹脂）１０重量部をクロロホルム（試薬）１００重量部に溶解させ、ゼオライト０５１（商品名、ゼオライト系鉱物質担体、関東ベントナイト鉱業社製、平均粒子径　５００μｍ～１０００μｍ）８６．６３重量部の入ったミキサーにいれ、攪拌しながら４０℃以下に加熱・減圧して、クロロホルムを除去し、チオシクラムシュウ酸塩３％粒剤を得た。

【００４２】

比較例７

カルタップ塩酸塩４．２重量部（純度９５％）、ニューポールＰＥ－６４（商品名、三洋化成社製、界面活性剤）０．５重量部、８５％リン酸２．０重量部、コーンアルファ（アルファ化澱粉、結合剤）２．０重量部、酸性白土＃１０（商品名、水澤化学社製、酸性白土）９１．３重量部をポリ袋で混合し、水道水２０重量部を添加し混練した。次いでスクリーン径０．８㎜の押出造粒機ＥＸＤＳ－６０型（機械名、不二パウダル社製、造粒機）で造粒後、流動層乾燥機ＭＤＤ－４００Ｎ（機械名、不二パウダル社製、乾燥機）にて乾燥し、粒径０．８㎜のカルタップ塩酸塩４％粒剤を得た。

【００４３】

試験例１

水稲育苗箱処理の薬害・効力及び水中溶出性試験

上記の実施例１～７ならびに比較例１～６で得られた粒剤について、水稲を利用した薬害及び効力試験を実施した。また各粒剤から放出される農薬活性成分の水中への溶出率を測定した。

【００４４】

（１）薬害及び効力試験

土壌３０ｇ、水１７ｍｌを入れたカップの中央部分に粒剤５０ｍｇを処理し、２葉期の稲５本を植えた後、ガラス温室にそれぞれ置いた。処理１４日後、５０日後に、ツマグロヨコバイ３齢幼虫１０頭を放虫し、５日後に生死を調査した。３連制で実施。薬害は達観調査を目視で実施した。稲の枯れや成育状況を観察し、無処理の稲との比較で少しでも異常が観察された場合は薬害とした。

試験結果は表１に記載した。

【００４５】

（２）チオシクラムシュウ酸塩の水中溶出率試験

５％粒剤を１ｇ、５．３％粒剤を０．９４４ｇ、１０％粒剤を０．５ｇ、１０．３％粒剤を０．４８５ｇ、２０％粒剤を０．２５ｇ、２０．３％粒剤を０．２４６ｇそれぞれ（チオシクラムシュウ酸塩が全て水に溶解した場合の濃度が約５００ｐｐｍ設定になる設定）を計量し、１００ｍｌの三角フラスコに入れ、次いで蒸留水１００ｍｌを加え、ＲＥＣＩＰＲＯ　ＳＨＡＫＥＲ　ＳＲ－２ｗ（商品名、ＴＡＩＴＥＣ社製、振とう機）にて２８０回／分の振とうを５分間実施し、Ｎｏ．５Ｃ濾紙（商品名、ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製、濾紙）で濾過後、濾液をＨＰＬＣに注入し、水へ溶解したチオシクラムシュウ酸塩濃度を測定した。

試験結果は表２に記載した。

【００４６】

【表１】

表１：薬害及び効力試験結果

供試サンプル	薬害発生株率 薬害発生株数/ 全株数	ツマグロヨコバイ 死虫率 １４日後	ツマグロヨコバイ 死虫率 ５０日後
実施例１	０％	９７％	８７％
実施例２	０％	８２％	７７％
実施例３	０％	８８％	８２％
実施例４	０％	７８％	７５％
実施例５	０％	８０％	８８％
実施例６	５％	８５％	９０％
実施例７	０％	６５％	７０％
実施例８	１０％	６５％	７０％
比較例１	０％	７％	１５％
比較例２	７５％	６０％	１３％
比較例３	１００％	５２％	２２％
比較例４	０％	５％	７％
比較例５	０％	１０％	１２％

評価方法：薬害発生株率＝（中重度薬害株数／供試株数）×１００

薬害状況は、成育抑制及び薬剤特有の枯れより判断した。

【００４７】

【表２】

表２：チオシクラムシュウ酸塩の水中溶出率試験

供試サンプル	水中溶出濃度
実施例１	４．９ppm
実施例２	５．３ppm
実施例３	５．２ppm
実施例４	４．９ppm
実施例５	４．５ppm
実施例６	７．２ppm
実施例７	３．９ppm
実施例８	１０．５ppm
比較例１	１．８ppm
比較例２	４４．８ppm
比較例３	８１．２ppm
比較例４	１．３ppm
比較例５	１．５ppm
比較例６	８３．３ppm

【００４８】

表１より、実施例６で極微少な薬害が発生したが、すぐに薬害は成長と共になくなり問題は無かった。その他の実施例では薬害はなく、高い薬剤効力が担保されていることがわかる。表２では４ｐｐｍ～１１ｐｐｍ程度の水中への溶出がみられた。これは同程度の水中への溶出が薬害を制御し、且つ適度な薬効を担保する薬剤溶出が行われていることがわかる。これに対し、比較例１，４，５では、表１より、薬害が制御されてはいるが、薬効が担保されていない。この原因は表２から読みとれる。水中への溶出が農薬殺虫活性成分であるチオシクラムシュウ酸塩の効力発現には不十分である２ｐｐｍ以下であり、十分な薬剤の水中への供給がなされていないことがいえる。これは熱可塑性生分解性プラスチック樹脂と農薬殺虫活性成分の組合せでは活性成分溶出を促す構造が形成されず、粒剤内部構造が緻密過ぎることが示唆される。その反対に、比較例２，３，６の粒剤では表１より薬害が発生している。また表２より水中への溶出量が極端に高くなっている。これはチオシクラムシュウ酸塩、水中溶出促進材料及び熱可塑性生分解性プラスチック樹脂で構成される粒剤の内部構造が、特に水中溶出促進材料によって粗くなり、それに伴い水中溶出が極端に助長されたといえる。興味深いことに本発明品のカルタップ塩酸塩及び／又はチオシクラムシュウ酸塩、熱可塑性生分解性プラスチック樹脂及び水中溶出促進剤の組合せの範囲の粒剤では、農薬殺虫活性成分であるチオシクラムシュウ酸塩の水中溶出量を約４ｐｐｍ～１１ｐｐｍ程度に抑えられるが、本発明以外の範囲の組合せでは水中溶出量が極端に増加し、薬害の原因となる傾向がみられる。また残効面でも同様の傾向があり、長い期間にわたり薬害がなく効力を担保できることが見受けられた。

【００４９】

試験例２

水中沈降性試験

本発明の育苗箱水稲用粒剤について、水面での浮遊状況を簡易的に測定した。粒剤２０粒を井戸水５００ｍｌの満たされた５００ｍｌビーカーに投じ、投下直後及び１０分後に浮遊状況をカウントし、以下の式で表される浮遊率を調べた。尚、浮遊していた粒剤でも

手で軽く触る程度で沈降する粒は沈降した粒とした。
浮遊率＝（浮遊粒剤数／２０粒）×１００
試験結果は表３に記載した。
【００５０】
【表３】

表３：水中沈降性試験結果

供試サンプル	浮遊率 投下直後	浮遊率 １０分後
実施例１	０％	０％
実施例２	０％	０％
実施例３	０％	０％
実施例４	０％	０％
実施例５	０％	０％
実施例６	０％	０％
実施例７	０％	０％
実施例８	０％	０％
比較例１	２０％	２０％
比較例２	０％	０％
比較例３	０％	０％
比較例４	２５％	２０％
比較例５	１５％	１５％

【００５１】
表３より、比較例１，４，５の粒剤では浮遊性があり、育苗箱での施用時及び本田への移植の際に粒剤の浮遊が大きく懸念され、場合によっては水稲への付着による薬害や粒剤の対象害への流出による環境汚染や薬効不足も懸念される。
【００５２】
試験例３
施用後の粒剤中のチオシクラムシュウ酸塩残存量
試験例１で実施した水稲育苗箱処理の薬害・効力試験後に、土壌から粒剤もしくは土壌をとりだし、粒剤中に残存しているチオシクラムシュウ酸塩の残存量を分析した。
試験結果は表４に記載した。
【００５３】
【表４】

表４：チオシクラムシュウ酸塩残存量試験結果

供試サンプル	粒剤の施用前含量	施用後５０日後の粒剤中の残存含量	残存率
実施例１	５．３％	０．２％	０．４％
比較例１	５．３％	２．１％	４０％

【００５４】
表４より水中溶出促進材が適度に含まれていない粒剤では、粒剤からのチオシクラムシュウ酸塩の放出が十分でなく（比較例１）、約半分ほど放出されずに残存されていること

がわかる。残存された薬剤は土壌への残留等の問題もあることから粒剤設計上避けるべき課題である。

【００５５】

試験例４

水田圃場での効力および薬害試験

実施例１０で得られた粒剤ならびに比較例７の粒剤について、圃場にて薬害および効力試験を実施した。

試験場所：埼玉県

稲品種：キヌヒカリ

１区あたりの試験面積：２０平方メートル

処理方法：定植当日に苗箱に所定量の粒剤を散布し、田植機にて本田に移植した。

調査方法：定植５７日後に各区８株を任意に土毎抜き取り、株ごとに１／１００００アールのポットに移した。さらにその９日後（定植６６日後）に、コブノメイガ３齢幼虫を１株あたり５頭放虫し、放虫６日後に生存虫数を調査した（１区８連制）。

試験結果は表５に示した。

【００５６】

【表５】

表５．試験結果：定植６６日後

供試サンプル	苗箱処理量 ｇ／箱	死虫率％	薬害
実施例１０	３０	９４％	無
実施例１０	５０	７７％	無
比較例７	８０	４３％	初期発生

【００５７】

表５より、実施例１０は比較例７よりも高い効果を示した。また薬害も観察されていないことから、本発明の実施例１０は長期間にわたり有効成分を放出した結果、市販品に比較し、長期の残効性を保持したことが強く示された。

【００５８】

以上の試験例から総合的に判断すると、本発明の育苗箱水稲用粒剤が適切な育苗箱水稲用粒剤であるといえる。

フロントページの続き

(72)発明者　小川　一輝
埼玉県上尾市小敷谷字堀込２２５番地１号
(72)発明者　吉沢　寛治
埼玉県上尾市小敷谷字堀込２２５番地１号
(72)発明者　谷垣内　弘毅
埼玉県上尾市小敷谷字堀込２２５番地１号
(72)発明者　三宅　孝明
埼玉県上尾市小敷谷字堀込２２５番地１号
(72)発明者　大熊　暁美
埼玉県上尾市小敷谷字堀込２２５番地１号
(72)発明者　芹田　俊雄
神奈川県横浜市緑区中山町１２２８番地
(72)発明者　山本　和正
神奈川県横浜市緑区中山町１２２８番地
(72)発明者　鵜飼　紀夫
神奈川県横浜市緑区中山町１２２８番地
(72)発明者　宮田　智行
神奈川県横浜市緑区中山町１２２８番地

Ｆターム(参考) 4H011 AC01 BA01 BB08 BB13 BC19 BC20 DA02 DC05 DC06 DC09
DD01 DF03 DG05 DH04 DH06 DH27 DH29