

(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2018-95578

(P2018-95578A)

(43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
AO 1 N 25/26 (2006.01)	AO 1 N 25/26	4 H O 1 1
AO 1 N 47/16 (2006.01)	AO 1 N 47/16	Z
AO 1 P 3/00 (2006.01)	AO 1 P 3/00	
AO 1 P 7/04 (2006.01)	AO 1 P 7/04	
AO 1 N 51/00 (2006.01)	AO 1 N 51/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-240107 (P2016-240107)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年12月12日 (2016.12.12)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	▲柳▼澤 和幸
			東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	川中 秀夫
			兵庫県宝塚市高司四丁目2 番 1 号 住友化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 農薬複合粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 農業従事者が混和作業を行わなくても、農薬活性成分の効力が増強された農薬製剤を提供する。

【解決手段】 2 5 ℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、農薬活性成分の粒子表面に、酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程を有する、農薬複合粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記工程が、機械的粒子複合法により行われる、請求項 1 に記載の農薬複合粒子の製造方法。

【請求項 3】

農薬活性成分の粒子の粒径が、1～50 μm の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の農薬複合粒子の製造方法。

10

【請求項 4】

酸化亜鉛の粒子の粒径が、農薬活性成分の粒子の粒径の 5 分の 1 以下である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の農薬複合粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の農薬複合粒子の製造方法により製造された農薬複合粒子を製剤化する工程を有する、農薬製剤の製造方法。

【請求項 6】

25℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程を有する、農薬活性成分の効力増強方法。

20

【請求項 7】

25℃で固体の農薬活性成分及び酸化亜鉛からなり、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を有する農薬複合粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体の農薬活性成分粒子が酸化亜鉛で被覆されている農薬複合粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

これまでに、農薬活性成分の効力増強を目的として種々の検討がなされている。例えば、農薬活性成分と、分子内に特定のポリオキシアルキレン構造を有する化合物とを混和して施用することにより、農薬活性成分の効力を増強させる方法が知られている（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2009/028454 号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来の効力増強方法は、農業従事者が農薬活性成分と該化合物とを混和する必要があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、25℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合し、農薬活性成分の粒子表面に酸化亜鉛の粒子からなる層を形成させることによって、農薬活性成分の効力が増強されることを見出した。

【0006】

50

すなわち、本発明は以下の通りである。

〔１〕 ２５℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程を有する、農薬複合粒子の製造方法。

〔２〕 前記工程が、機械的粒子複合法により行われる、〔１〕に記載の農薬複合粒子の製造方法。

〔３〕 農薬活性成分の粒子の粒径が、１～５０μmの範囲である、〔１〕または〔２〕に記載の農薬複合粒子の製造方法。

〔４〕 酸化亜鉛の粒子の粒径が、農薬活性成分の粒子の粒径の５分の１以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の農薬複合粒子の製造方法。

〔５〕 〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の農薬複合粒子の製造方法により製造された農薬複合粒子を製剤化する工程を有する、農薬製剤の製造方法。

〔６〕 ２５℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程を有する、農薬活性成分の効力増強方法。

〔７〕 ２５℃で固体の農薬活性成分及び酸化亜鉛からなり、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を有する農薬複合粒子。

【発明の効果】

【０００７】

本発明の製造方法により製造された農薬複合粒子（以下、本複合粒子と記す）により、固体の農薬活性成分の効力を増強させることができる。また、本複合粒子は、その粒径が、被覆前の農薬活性成分の粒子の粒径とほぼ同じであり、被覆処理していない農薬活性成分と同様に製剤化することができる。本複合粒子、及び本複合粒子を製剤化して得られた農薬製剤は、農業従事者が施用時に効力増強成分を混和する必要がないため、農作業を省力化することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】本複合粒子の電子顕微鏡写真である。（試験例１）

【図２】本複合粒子の断面の電子顕微鏡写真である。（試験例２）

【図３】本複合粒子の酸化亜鉛層の厚さの分布を示した図である。（試験例２）

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本発明における農薬活性成分は２５℃で固体の農薬活性成分であり、その融点は７０℃以上であることが好ましい。農薬活性成分としては、殺虫活性成分、昆虫成長制御活性成分、殺菌活性成分、除草活性成分及び植物成長制御活性成分が挙げられる。

【００１０】

かかる殺虫活性成分及び昆虫成長制御活性成分としては、バチルス・チューリンゲンシスなどを利用した生物農薬；デルタメトリン、トラロメトリン、アクリナトリン、テトラメトリン、テフルスリン等のピレスロイド化合物；プロボキサール、イソプロカルブ、キシリルカルブ、メトルカルブ、チオジカルブ、XMC、カルバリル、ピリミカルブ、カルボフラン、メソミル、フェノキシカルブ、フェノブカルブ等のカーバメート化合物；アセフェート、トリクロルホン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、ピリダフェンチオン、アジンホスエチル、アジンホスメチル等の有機リン化合物；ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、ルフエヌロン、ヘキサフルムロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、シロマジン、ジアフェンチウロン、ヘキシチアゾクス、ノヴァルロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、４－クロロ－２－（２－クロロ－２－メチルプロピル）－５－（６－ヨード－３－ピリジルメトキシ）ピリダジン－３（２H）－オン、１－（２，６－ジフルオロベンゾイル）－３－〔２－フルオロ－４－（トリフルオロメチル）フェニル〕ウレア、１－（２，６－ジフルオロベンゾイル）－３－〔２－フルオロ－４－（１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロボキシ）フェニル〕ウレア、２－tert－ブチ

10

20

30

40

50

ルイミノー3-イソプロピル-5-フェニル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2H-1, 3, 5-チアジアゾン-4-オン、1-(2, 6-ジフルオロベンゾイル)-3-[2-フルオロ-4-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)フェニル]ウレア等のウレア化合物；イミダクロプリド、アセタミプリド、クロチアニジン、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、チアクロプリド等のクロロニコチル化合物；スピノサド等のスピノシン類；フルベンジアミド、クロラントラニリプロール、シアントラニリプロール等のジアミド化合物；フィプロニル、エチプロール等のフェニルピラゾール化合物、スピロテトラマト、スピロメシフェン、スピロジクロフェン等のテトラミックアシッド化合物；その他カルタップ、ブプロフェジン、チオシクラム、ベンスルタップ、フェナザキン、フェンピロキシメート、ピリダベン、ヒドラメチルノン、クロルフェナピル、フェンプロキシメート、ピメトロジン、ピリミジフェン、テブフェノジド、テブフェンピラド、トリアザメート、インドキサカーブ、スルフルラミド、ミルベメクチン、アベルメクチン、ハウ酸、パラジクロロベンゼン等が挙げられる。

10

【0011】

かかる殺菌活性成分としては、フェンピラザミン等のピラゾリノン化合物；マデストロビン；ベノミル、カルベンダジム、チアベンダゾール、チオファネートメチル等のベンズイミダゾール化合物；ジエトフェンカルブ等のフェニルカーバメート化合物；プロシミドン、イプロジオン、ピンクロゾリン等のジカルボキシイミド化合物；ジニコナゾール、プロベナゾール、エポキシコナゾール、テブコナゾール、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、フルシラゾール、トリアジメフォン等のアゾール化合物；メタラキシル等のアシルアラニン化合物；フラメトピル、メプロニル、フルトラニル、トリフルザミド等のカルボキシアミド化合物；トルクロホスメチル、フォセチルアルミニウム、ピラゾホス等の有機リン化合物；ピリメサニル、メパニピリム、シプロジニル等のアニリノピリミジン化合物；フルジオキシニル、フェンピクロニル等のシアノピロール化合物；ブラストサイジンS、カスガマイシン、ポリオキシニ、バリダマイシン等の抗生物質；アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、SSF-126等のメトキシアクリレート化合物；その他クロタロニル、マンゼブ、キャプタン、フォルベット、トリシクラゾール、ピロキロン、プロベナゾール、フサライド、シモキサニル、ジメトモルフ、ファモキサドン、オキシロニック酸、フルアジナム、フェリムゾン、ジクロシメット、クロベンチアゾン、イソバレジオン、テトラクロオロイソフタロニトリル、チオフタルイミドオキシビスフェノキシアルシン、3-アイオド-2-プロピルブチルカーバメイト、パラヒドロキシ安息香酸エステル、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、オリサストロビン、イソチアニル、チアジニル、チウラム等が挙げられる。

20

30

【0012】

かかる除草活性成分としては、アトラジン、メトリブジン等のトリアジン系化合物；フルオメツロン、イソプロチュロン等のウレア系化合物；プロモキシニル、アイオキシニル等のヒドロキシベンゾニトリル系化合物；ペンディメサリン、トリフルラリン等の2, 6-ジニトロアニリン系化合物；2, 4-D、ジカンバ、フルロキシピル、メコプロップ等のアリロキシアルカノイック酸系化合物；ベンスルフロンメチル、メツルフロンメチル、ニコスルフロン、プリミスルフロンメチル、シクロスルファミロン、イマゾスルフロン、プロピリスルフロン、スルホスルフロン等のスルホニルウレア系化合物；イマザピル、イマザキン、イマゼタピル等のイミダゾリノン系化合物；その他ビスピリバックナトリウム塩、ビスチオバックナトリウム塩、アシフルオルフェンナトリウム塩、サルフェントラゾン、パラコート、フルメツラム、トリフルスルフロンメチル、フェノキサプロップ-p-エチル、ジフルフェニカン、ノルフルラゾン、イソキサフルトール、グルフォシネートアンモニウム塩、グリフォセート、ペンタゾン、メフェナセツト、プロパニル、フルチアミド、フルミクロラックベンチル、フルミオキサジン、プロモブチド等が挙げられる。

40

【0013】

かかる植物成長制御活性成分としては、マレイックヒドラジド、クロルメカット、エテフォン、ジベレリン、メピカットクロライド、チジアズロン、イナベンファイド、パクロ

50

ブトラゾール、ウニコナゾール等が挙げられる。

【0014】

本発明における農薬活性成分としては、フェンピラザミン、フルミオキサジン、クロチアニジン及びバチルス・チューリングエンシスを利用した生物農薬が好ましい。

【0015】

本発明における農薬活性成分の粒子の粒径は1～50 μm の範囲である。但し、農薬活性成分の粒子の粒径は、本複合粒子を製剤化するに際し、選択する製剤の形態（剤型）によって決定され、そのまま施用する剤型（例えば、粉剤及び粒剤）の場合、通常1～200 μm 、好ましくは3～100 μm 、さらに好ましくは5～50 μm の範囲であり、水と混合して施用する剤型（例えば、水性懸濁製剤及び水和剤）の場合、通常0.5～100 μm 、好ましくは1～50 μm 、さらに好ましくは1～25 μm の範囲である。本発明において、農薬活性成分の粒子の粒径とは、体積基準の頻度分布において累積頻度で50%となる粒径（体積メジアン径）を意味し、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて湿式測定により求めることができる。より具体的には、水中に農薬活性成分の粒子を分散させて該装置を用いて測定する。かかるレーザ回折式粒度分布測定装置としては、例えば、マルバーン社製のマスターサイザー2000が挙げられる。

10

本発明においては、農薬活性成分の粒子として、必要に応じ粉碎機を用いて粉碎された農薬活性成分粉末を用いる。粉碎機としては、例えば、ジェットミル及び遠心粉碎機が挙げられる。

【0016】

本発明における酸化亜鉛の粒子の粒径は、農薬活性成分の粒子の粒径の通常5分の1以下が好ましく、10分の1以下が特に好ましい。本発明において、酸化亜鉛は市販されているものを用いることができ、例えば、堺化学工業株式会社製の酸化亜鉛微粉末（ゴム用酸化亜鉛1種、2種、3種、微細酸化亜鉛；FINEX-50；NANOFINE-50）が挙げられる。

20

酸化亜鉛の粒子の粒径は、酸化亜鉛分散液の酸化亜鉛粒子の粒子径を動的光散乱法を用いて測定した粒径（体積メジアン径）であり、具体的にはZETASIZER Nano ZSP（Malvern Instruments社製）を用いて、溶媒屈折率：1.330、溶媒粘度：0.8872 cP、測定温度：25℃、平衡時間：20秒のパラメータの装置環境下で、酸化亜鉛分散液の粒子径を粒度分布として測定する。酸化亜鉛分散液は、酸化亜鉛微粉末をイオン交換水100 mLの入ったガラス製スクリー管に0.01%となるように分取し、このスクリー管に60秒間超音波を照射することにより調製する。

30

【0017】

本複合粒子の製造方法（以下、本複合粒子製造方法と記す）について以下に説明する。

本複合粒子製造方法は、25℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、農薬活性成分の粒子表面に、酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程（以下、本工程と記す）を有する。本工程は、機械的粒子複合法により行われる。機械的粒子複合法とは、粉碎機及び混合機等の機械を用いて複合粒子を作製する手法であり、核となる物質の粒子（以下、母粒子と記す）と、母粒子とは異なる物質であって、且つ母粒子より小さい粒子（以下、子粒子と記す）との混合物に、圧縮、剪断、摩擦及び衝撃等の機械的エネルギーを加えることにより、バインダーを用いることなく、母粒子を多数の子粒子で被覆し、複合粒子を作製する技術として知られている。該技術は、多数の文献に記載されており、かかる文献としては、例えば、「医薬品製剤開発のための次世代微粒子コーティング技術」（市川秀喜監修、株式会社シーエムシー出版、2012年12月3日、p.111-118）が挙げられる。機械的粒子複合法は、市販されている粒子複合法装置を用いることにより行うことができる。かかる市販されている粒子複合法装置としては、例えば、株式会社奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム（登録商標）、株式会社アーステクニカ製のクリプトロン等の高速衝撃式乾式粒子複合法装置、ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョン（登録商標）、特開2005-270955号公報に記

40

50

載の装置であるホソカワミクロン株式会社製のノビルタ（登録商標）NOB、及び株式会社徳寿工作所製のシータ・コンポーザ等の圧縮剪断式乾式粒子複合化装置が挙げられる。本工程は、ノビルタを用いて行うことが好ましい。

【0018】

本工程においては、母粒子として農薬活性成分粉末を、子粒子として酸化亜鉛粉末をそれぞれ用いる。農薬活性成分粉末と酸化亜鉛粉末とを所定割合で配合して得られる配合物を、粒子複合化装置で混合すると、農薬活性成分の粒子表面に酸化亜鉛の粒子が付着し、酸化亜鉛の粒子からなる層が形成される。農薬活性成分粉末と酸化亜鉛粉末との重量比は、農薬活性成分粒子の粒径及び真比重、並びに酸化亜鉛の粒径及び真比重によって変わり得るが、通常4：96～99.7：0.3、好ましくは16：84～99.4：0.6、さらに好ましくは25：75～99：1の範囲である。ここでいう真比重はピクノメータ法を用いて測定される。本工程においては、粒子複合化装置の混合容器内へ、農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末の全量を一度に投入してもよく、農薬活性成分粉末は全量投入し、酸化亜鉛粉末は分割して投入してもよい。粒子複合化装置の混合容器内へ、農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末の全量を一度に投入する場合、粒子複合化装置の混合容器内へ農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末をそれぞれ投入するか、ホソカワミクロン株式会社製のナウタミキサ（登録商標）等の混合機を用いて農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末を予め混合して得られる混合物を投入することもできる。農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末の全量を、粒子複合化装置の混合容器内へ投入した後、粒子複合化装置を作動させて混合することにより、本複合粒子を得ることができる。

粒子複合化装置の混合容器内へ、農薬活性成分粉末は全量投入し、酸化亜鉛粉末は分割して投入する場合、まず、粒子複合化装置の混合容器内へ農薬活性成分粉末全量と、酸化亜鉛粉末の一部を投入し、粒子複合化装置を作動させて混合し、複合粒子を得る工程（以下、工程1と記す）を実施する。次に、酸化亜鉛粉末の一部を添加し、粒子複合化装置を作動させて工程1で得られた複合粒子と酸化亜鉛粉末とを混合し、該複合粒子を酸化亜鉛で被覆する工程（以下、工程2と記す）を繰り返し実施することにより本複合粒子を得ることができる。また、工程1を実施した後、得られた複合粒子の一部を装置から取り出し、取り出した複合粒子と同量の酸化亜鉛を工程2において添加することもできる。

【0019】

粒子複合化装置で混合する際の混合強度は、通常0.001～0.25kW/g、好ましくは0.005～0.05kW/gの範囲である。本発明において、混合強度とは、混合時の粒子複合化装置の動力（kW）を、粒子複合化装置の混合容器内への粉末の投入量（g）で除することにより求められる値である。また、混合時間は、通常0.5～20分、好ましくは3～15分の範囲である。

【0020】

本複合粒子の比表面積の値は、農薬活性成分粉末及び酸化亜鉛粉末を単純に混合して得られる混合物の比表面積の値の通常2分の1～20分の1、好ましくは2分の1～10分の1の範囲である。本発明において、比表面積とは、BET法により求められる値を意味する。具体的には、BELPREP-VAC II（日本BEL製）を用いて、約25℃で約12時間真空脱気を行うことで前処理した粉体粒子表面を、BELSORP-mini（日本BEL製）を用いて窒素吸着法の定容法にて測定することにより得た吸着脱離等温線をBET法（BETの式を用いる解析方法）により解析することによって求められる。

【0021】

図1及び図2は、本複合粒子の電子顕微鏡写真である。図1に示すように、本複合粒子は、1個の農薬活性成分の粒子表面に、多数の酸化亜鉛の粒子からなる層（以下、酸化亜鉛層と記す）で覆われている。農薬活性成分の粒子表面は、必ずしもその全てが酸化亜鉛で覆われていなくてもよい。本発明においては、農薬活性成分の粒子表面の50%以上が酸化亜鉛で覆われていることが好ましく、100%が覆われていることがさらに好ましい。

図2に本複合化粒子の切断面を示す。農薬活性成分の粒子表面はほぼ多数の酸化亜鉛粒子

で覆われており、酸化亜鉛の微粒子が層を作り農薬活性成分の表面を覆っている。
通常、農薬活性成分の粒子表面の100%が覆われ、且つ酸化亜鉛層が一定の厚さを有することが好ましい。酸化亜鉛層の平均厚さは、通常0.01~100 μ m、好ましくは0.05~50 μ m、より好ましくは0.1~20 μ mの範囲である。

酸化亜鉛層の平均厚さは、以下のように求められる。本複合粒子を樹脂に包埋させ、ミクロトームを用いて断面を作製し、走査電子顕微鏡を用いて観察される該断面のデジタル画像において、農薬活性成分の粒子を灰色、酸化亜鉛層を白色、本複合粒子外側の包埋樹脂部分を黒色に三値化したのち、白色部と灰色部との境界の画素を起点として、起点から白色部と黒色部との境界の画素への最短の距離を画像解析により求め、この操作を全ての起点で実施する。数十~100個程度の本複合粒子について同様の画像解析を実施して得られた数千~数万点の距離の数平均値が、酸化亜鉛層の平均厚さである。

また、本複合粒子の粒径は、農薬活性成分の粒子の粒径の1.0~1.5倍である。本複合粒子は、その粉末度が2%以下であることが好ましい。本発明において、粉末度とは次の方法で求めた値である。まず、本複合化粒子を含有する製剤をイオン交換水で100倍に希釈し、マグネティックスターラー等で攪拌して得た分散液を目開き300 μ mの篩に通し、残渣量が一定になるまで水道水で洗浄する。ついで該篩上の残渣をシャーレに移し、水を蒸発させた後、残渣の重量を計量する。試験に使用した複合化粒子の重量に対する該残渣重量の比率(%)が粉末度である。

【0022】

本複合粒子における酸化亜鉛の含有量は、通常0.3~96重量%、好ましくは0.6~84重量%、さらに好ましくは1~75重量%である。また、本複合粒子における農薬活性成分と酸化亜鉛との重量比は、農薬活性成分粒子の粒径及び真比重、並びに酸化亜鉛の粒径及び真比重によって変わり得るが、通常4:96~99.7:0.3、好ましくは16:84~99.4:0.6、さらに好ましくは25:75~99:1の範囲である。

【0023】

本発明の農薬製剤の製造方法は、本複合粒子を製剤化する工程を有する。本複合粒子は、複合化されていない固体の農薬活性成分と同様に製剤化することができる。また、複合化の際に所望の粒径に調整されているため、製剤化の際には粉碎する必要がある。製剤化は公知の方法により行われる。本複合粒子、並びに固体の不活性担体、結合剤及び界面活性剤等の製剤助剤を混合し、水和剤、粉剤、DL(ドリフトレス)粉剤、粒剤、微粒剤、微粒剤F、顆粒水和剤、ジャンボ剤及び錠剤等の固形製剤に製剤化することができる。また、本複合粒子、並びに水及び有機溶媒等の分散媒、並びに界面活性剤等の製剤助剤を混合し、水性懸濁製剤、水性乳濁製剤及びオイルフロアブル等の液体製剤に製剤化することができる。

本複合粒子を製剤化して得られる農薬製剤は、従来の農薬製剤と同様に使用することができる。水田、畑地、果樹園、芝地、非農耕地等の場所に施用することができる。該製剤を所望により水と混合し、上記場所に生育する植物や上記場所の土壤に散布してもよい。該製剤を水と混合して得られる薬液の散布方法としては、公知の散布機等を用いた土壤表面散布や茎葉散布等が挙げられる。また、該薬液は、種子処理、育苗箱処理等に使用することもできる。

【0024】

本発明の効力増強方法は、25℃で固体の農薬活性成分の粒子と、酸化亜鉛の粒子とを混合することにより、農薬活性成分の粒子表面に、酸化亜鉛の粒子からなる層を形成する工程を有する。本発明の農薬活性成分の効力増強方法によれば、用いる農薬活性成分の効力を増強することができる。

【0025】

本複合粒子は、25℃で固体の農薬活性成分及び酸化亜鉛からなり、該農薬活性成分の粒子表面に、該酸化亜鉛の粒子からなる層を有する。本複合粒子の粒径は、被覆前の農薬活性成分の粒子の粒径とほぼ同じであるため、被覆処理していない25℃で固体の農薬活性成分と同じ様に取扱い製剤化することができる。

【実施例】

【0026】

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

【0027】

参考製造例 1

フェンピラザミン（純度：98.4%、住友化学株式会社製）を縦型ジェットミル（JOM-0101型ジェット粉碎装置、株式会社セイシン企業製）を用い、空気圧を変えて乾式粉碎することにより、粒径が5.0 μm のフェンピラザミン粉末（以下、フェンピラザミン粉末Aと記す）、及び粒径が6.0 μm のフェンピラザミン粉末（以下、フェンピラザミン粉末Bと記す）を得た。

10

【0028】

製造例 1

フェンピラザミン粉末B 9.6 gと酸化亜鉛粉末（ゴム用微細酸化亜鉛、堺化学工業株式会社製）2.4 gとを粒子複合化装置（ノビルタNOB-MINI、ホソカワミクロン株式会社製）の混合容器内へ投入し、動力87~187Wで10分間混合し、複合粒子1aを得た。該混合容器内から複合粒子1a 2.0 gを取り出し、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.0 gを加え、動力55~60Wで10分間混合し、本発明の農薬複合粒子（1）（以下、農薬複合粒子（1）と記す）を得た。

農薬複合化粒子（1）のフェンピラザミン含量は54.9%（W/W）であった。また、前述のZETASIZER Nano ZSPを用いて酸化亜鉛粉末の粒子の粒径を測定したところ、460 nmであった。

20

【0029】

製造例 2

フェンピラザミン粉末A 9.6 gと酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.4 gとを粒子複合化装置（前述に同じ）の混合容器内へ投入し、動力78~257Wで10分間混合し、複合粒子2aを得た。該混合容器内から複合粒子2a 2.0 gを取り出し、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.0 gを加え、動力70~78Wで10分間混合し、本発明の農薬複合粒子（2）（以下、農薬複合粒子（2）と記す）を得た。

【0030】

製造例 3

クロチアニジンを、縦型ジェットミル（前述に同じ）を用いて乾式粉碎し、粒径3.5 μm のクロチアニジン粉末を得た。該クロチアニジン粉末9.6 gと酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.4 gとを粒子複合化装置（前述に同じ）の混合容器内へ投入し、動力257~284Wで10分間混合し、複合粒子3aを得た。該混合容器内から複合粒子3a 2.0 gを取り出し、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.0 gを加え、動力214~239Wで10分間混合し、本発明の農薬複合粒子（3）（以下、農薬複合粒子（3）と記す）を得た。

30

【0031】

製造例 4

バチルス・チューリングエンシス（*Bacillus thuringiensis*、以下、BTと記す）のクラスター系生菌を、縦型ジェットミル（前述に同じ）を用いて乾式粉碎し、粒径21 μm のBT粉末を得た。該BT粉末9.6 gと酸化亜鉛粉末（前述に同じ）2.4 gとを粒子複合化装置（前述に同じ）の混合容器内へ投入し、動力148~158Wで10分間混合し、本発明の農薬複合粒子（4）（以下、農薬複合粒子（4）と記す）を得た。

40

【0032】

製剤例 1

脱イオン水14.2重量部にマグネシウムアルミニウムシリケート（商品名：VEEGUM（登録商標）R、バンダービルト社製）0.4重量部を加え、室温で15分間攪拌した。ここにザンサンガム（商品名：KELZAN（登録商標）S、C Pケルコ社製）0.

50

2重量部及びプロピレングリコール5重量部を加えて混合し、混合物を得た。該混合物を60℃で60分間攪拌することにより得られた分散液を室温まで冷却してから、該分散液に防腐剤（商品名：プロキセルGXL、ロンザ社製）0.2重量部を加えて粘度調整液を得た。該粘度調整液20重量部、農薬複合粒子（1）18.2重量部、リグニンスルホン酸ナトリウム（商品名：REAX（登録商標）85A、MeadWestvaco社製）5重量部、及び脱イオン水56.8重量部を混合して水性懸濁剤（1）を得た。

【0033】

製剤例2

農薬複合粒子（2）35重量部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（Mowet（登録商標）EFW、AkzoNobel社製）5重量部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（Mowet（登録商標）D-425、AkzoNobel社製）15重量部及びロウ石（商品名：勝光山クレース、勝光山鉱業所製）、45重量部を乳鉢を用いて混合し、水和剤（1）を得た。

10

【0034】

製剤例3

農薬複合粒子（3）30重量部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（前述に同じ）5重量部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（前述に同じ）15重量部及びロウ石（前述に同じ）、50重量部を乳鉢を用いて混合し、水和剤（2）を得た。

【0035】

20

製剤例4

農薬複合粒子（4）1.25重量部、流動パラフィン（商品名：ドリレスC、三共株式会社）0.13重量部、湿式法シリカ（商品名：トクシールNP、トクヤマサイアムシリカ製）0.07重量部、乾式クレース（商品名：DLクレース、林化成株式会社製）98.55重量部をジュースミキサーを用いて混合し、粉剤（1）を得た。

【0036】

参考製造例2

フェンピラザミン粉末B56重量部と酸化亜鉛粉末（前述に同じ）44重量部とをポリエチレン袋内に入れ、該ポリエチレン袋を激しく振り動かして混合し、比較用のフェンピラザミン及び酸化亜鉛の混合物（1）（以下、比較混合物（1）と記す）を得た。

30

【0037】

参考製剤例1

フェンピラザミン粉末A21重量部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（前述に同じ）5重量部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（前述に同じ）15重量部及びロウ石（前述に同じ）59重量部をジュースミキサーを用いて混合し、比較用の水和剤（1）（以下、比較水和剤（1）と記す）を得た。

【0038】

参考製剤例2

フェンピラザミン粉末A20重量部、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）16重量部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（前述に同じ）5重量部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（前述に同じ）15重量部及びロウ石（前述に同じ）44重量部をジュースミキサーを用いて混合し、比較用の水和剤（2）（以下、比較水和剤（2）と記す）を得た。

40

【0039】

参考製剤例3

製造例3で得られたクロチアニジン粉末20重量部、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）10重量部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（前述に同じ）5重量部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（前述に同じ）15重量部及びロウ石（前述に同じ）50重量部をジュースミキサーを用いて混合し、比較用の水和剤（3）（以下、比較水和剤（3）と記す）を得た。

50

【0040】

参考製剤例 4

製造例 4 で得られた BT 粉末 1 重量部、酸化亜鉛粉末（前述に同じ）4 重量部、流動パラフィン（前述に同じ）0.13 重量部、湿式法シリカ（前述に同じ）0.07 重量部、乾式クレー（前述に同じ）94.8 重量部をジュースミキサーを用いて混合し、比較用の粉剤（1）（以下、比較粉剤（1）と記す。）を得た。

【0041】

試験例 1

農薬複合粒子（1）を、走査電子顕微鏡（型番：S-5500、株式会社日立製作所製）を用いて観察した。農薬複合粒子（1）の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

10

【0042】

試験例 2

農薬複合粒子（1）をエポキシ樹脂に包埋させ、ウルトラミクロトーム（型番：Leica EM UC7、ライカマイクロシステムズ株式会社製）及びダイヤモンドナイフを用いて粒子断面を作製した。該粒子断面を、走査電子顕微鏡（前述に同じ）を用いて観察した。農薬複合粒子（1）の断面の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。また、観察された粒子断面のデジタル画像において、農薬複合粒子（1）では 25 個の本複合粒子について農薬活性成分の粒子を灰色、酸化亜鉛層を白色、本複合粒子外側の包埋樹脂部分を黒色に三値化したのち、それぞれの粒子の白色部と灰色部との境界の画素を起点として、起点から白色部と黒色部との境界の画素への最短の距離を画像解析により求め、この操作を全ての起点で実施した。全ての粒子に同様の画像解析を実施して得られた 22189 点（農薬複合粒子（1））の距離の数平均を取得することで計測した農薬複合粒子（1）の酸化亜鉛層の厚さの分布を図 3 に示す。

20

【0043】

試験例 3

農薬複合粒子（1）並びに比較混合物（1）を、それぞれ BELPREP-VAC II（日本 BEL 製）を用いて、約 25℃ で約 12 時間真空脱気を行うことで前処理した後、BELSORP-mini（日本 BEL 製）を用いて窒素吸着法の定容法にて測定した吸着脱離等温線から BET 法により、比表面積を算出した。結果を表 1 に示す。

【0044】

30

【表 1】

	比表面積(m ² /g)
農薬複合粒子(1)	1.12
比較混合物(1)	5.26

【0045】

試験例 4

水和剤（5）0.2 g を、イオン交換水 20 mL の入った 100 mL 容量のビーカーへ投入後、マグネティックスターラーで攪拌して分散させた。該分散液を目開き 300 μm の篩に通した後、残渣量が一定になるまで水道水で洗浄した。該篩上の残渣をシャーレに移し、水を蒸発させた後、残渣の重量を計量した。該残渣量は篩に通した水和剤に含有される農薬複合粒子の量の 0.02 % であった。

40

【0046】

試験例 5

水和剤（1）並びに比較水和剤（1）及び（2）をそれぞれ活性成分の濃度が 50 ppm になるように水と混合して薬液をそれぞれ得た。該薬液 50 mL をスプレーガンにてきゅうり葉面に散布した。散布翌日から一週間温室で管理後、菌核病菌含有のジャガイモ煎汁寒天培地を該葉面上に接種した。これを処理区とする。

また、薬液の散布を行わないこと以外は処理区と同様の操作を行った。これを無処理区

50

とする。

その後、きゅうりを多湿下に3日間置いた後、きゅうりの葉面に形成された病斑直径を計測した。その結果、比較水和剤(1)及び(2)をそれぞれ散布した葉面では、それぞれ無処理区の32%及び61%の直径の病斑が認められたが、水和剤(1)を散布した葉面では無処理区の8%の病斑が認められた。

【0047】

試験例6

水和剤(2)及び比較水和剤(3)をそれぞれ活性成分の濃度が1000ppmになるように展着剤(商品名:シンダイン)5000倍希釈液(イオン交換水使用)と混合して薬液を得た。該薬液25mLをスプレーガンにてポット植えのキャベツ6株に散布した。散布処理後からガラスハウス内で管理した。これを処理区とする。

また、薬液の散布を行わないこと以外は処理区と同様の操作を行った。これを無処理区とする。

7週間後に寄生しているネギアザミウマを全て数えた。その結果、無処理区で50頭、比較水和剤(3)を散布した処理区で37頭の寄生が認められたのに対し、水和剤(2)を散布した処理区では7頭の寄生が認められた。

【0048】

試験例7

粉剤(1)及び比較粉剤(1)それぞれ3120mgを手動小型粉剤散布機にてポット植えのキャベツ6株に散布した。散布処理後からガラスハウス内で管理した。これを処理区とする。

また、薬剤の散布を行わないこと以外は処理区と同様の操作を行った。これを無処理区とする。

1週間後に各株1枚の葉を切り取り、500mLプラスチックカップ内にコナガ2令幼虫10頭とともに収容し、7日後にコナガの死虫(中毒含む)率を調べた。その結果、死虫(中毒含む)率は無処理区で16.7%、比較粉剤(1)を散布した処理区で50%であったのに対し、粉剤(1)を散布した処理区では80%であった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

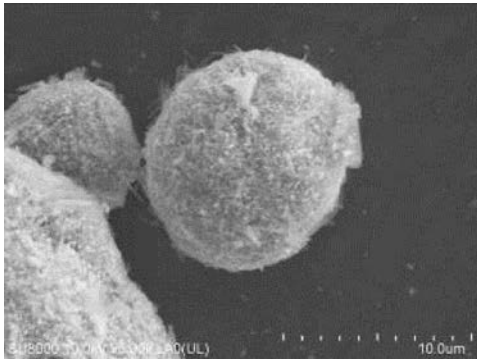
本複合粒子は容易に製剤化することができる。本複合粒子を製剤化して得られた農薬製剤は、農業従事者が、施用時に効力増強成分を混和しなくても、農薬活性成分の効力を向上させることができる。

10

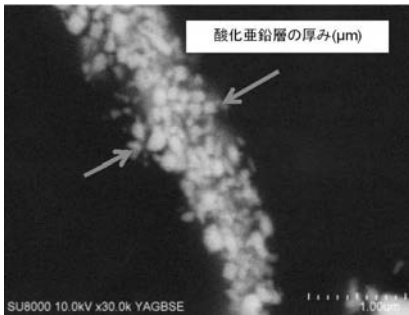
20

30

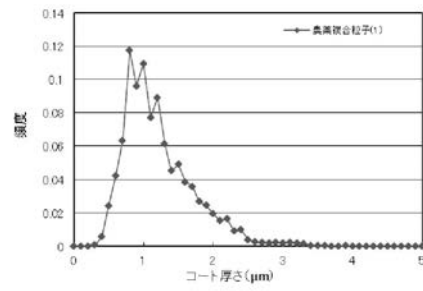
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
A O 1 N 63/02 (2006.01)		A O 1 N 63/02	E	
A O 1 N 25/00 (2006.01)		A O 1 N 25/00	1 O 1	
A O 1 N 59/16 (2006.01)		A O 1 N 59/16	Z	

(72)発明者 矢野 貴明
千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 住友化学株式会社内

(72)発明者 ▲廣▼富 大
兵庫県加西市岸呂町636番地の2 住友化学株式会社内

(72)発明者 坂元 法久
兵庫県宝塚市高司四丁目2番1号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4H011 AA01 AB01 AC01 AC04 BA01 BA02 BB11 BB13 BB21 BC01
BC03 BC07 BC18 BC19 BC20 DA02 DA04 DA15 DC05 DF04
DH14