

(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2008-24683

(P2008-24683A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
AO 1 N 25/04 (2006.01)	AO 1 N 25/04 1 O 2	4 H O 1 1
AO 1 P 7/02 (2006.01)	AO 1 P 7/02	
AO 1 P 7/04 (2006.01)	AO 1 P 7/04	
AO 1 N 53/08 (2006.01)	AO 1 N 53/00 5 O 8 A	
AO 1 N 53/04 (2006.01)	AO 1 N 53/00 5 O 8 C	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-202225 (P2006-202225)
 (22) 出願日 平成18年7月25日 (2006.7.25)

(71) 出願人 000250018
 住化エンビロサイエンス株式会社
 兵庫県西宮市上甲子園四丁目3番4号
 (74) 代理人 100074206
 弁理士 鎌田 文二
 (74) 代理人 100087538
 弁理士 鳥居 和久
 (74) 代理人 100112575
 弁理士 田川 孝由
 (74) 代理人 100084858
 弁理士 東尾 正博
 (72) 発明者 下川 亜矢子
 兵庫県西宮市津門飯田町2番123号 有
 恒薬品工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性懸濁農薬製剤

(57) 【要約】

【課題】特にピレスロイド系農薬製剤について、有機溶剤を全く使用せずに調製できる製剤形態とし、その水性懸濁製剤の結晶成長の防止を図り、その水性懸濁状態の長期の安定化を図って保管・流通および使用状態での品質が安定したピレスロイド系水性懸濁農薬組成物とすることである。

【解決手段】融点が25 以上のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分Aと、融点が25 未満のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分Bとを液相で混合し、農薬活性成分Aおよび農薬活性成分Bの合計量に対する農薬活性成分Bの配合割合(重量%)を $(B / (A + B)) = 8 \sim 99.9\%$ として、この混合液を水性分散媒に微分散させた懸濁液からなる水性懸濁農薬製剤とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

融点が 25 以上のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分 A と、融点が 25 未満のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分 B との混合物を水性分散媒に微分散させた懸濁液からなる水性懸濁農薬製剤。

【請求項 2】

農薬活性成分 A および農薬活性成分 B の合計量に対する農薬活性成分 B の配合割合（重量％）が、 $(B / (A + B)) = 8 \sim 99.9\%$ である請求項 1 に記載の水性懸濁農薬製剤。

【請求項 3】

農薬活性成分 A が、シフェノトリン、ペルメトリン、レスメトリン、トラロメトリン、フタルスリン、ピフェントリンおよびエトフェンブロックスからなる群から選ばれる 1 種以上のピレスロイド系農薬活性成分である請求項 1 または 2 に記載の水性懸濁農薬製剤。

10

【請求項 4】

農薬活性成分 B が、ブラレトリン、メトフルトリン、シクロプロトリン、フェノトリン、テラレトリン、アレスリン、プロフルトリン、イミプロトリンおよびエンペントリンから選ばれる 1 種以上のピレスロイド系農薬活性成分である請求項 1 または 2 に記載の水性懸濁農薬製剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

この発明は、水性懸濁型の農薬製剤に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な農薬組成物の製剤形態として、水和剤、粉剤、乳剤、水性懸濁剤等が挙げられ、このうち水和剤や粉剤は、製剤形成は容易であるが、水に希釈する際の粉立ちや散布に際して周囲に飛散しやすいという欠点があり、また乳剤は、乳化剤や有機溶剤を用いるので、有機溶剤に特有の臭気があり、また引火性等の点に問題を有するものである。

【0003】

これに対し、水性懸濁製剤は、水に難溶または不溶であり、かつ常温で液状または固形状の農薬活性成分（いわゆる、オイル分）を水等の水系媒体の中に分散させたものであり、基本的にはオイル分の粒子径が小さいほど保存安定性がよく、また水系媒体の粘度が高いほどオイル分と水系媒体との分離が生じにくいいため、保存安定性が高いものである。

30

【0004】

従って、一般的に水性懸濁製剤の保存安定性は、水系媒体の粘度を高くすることによって改善できる。特に、結晶性ピレスロイド系化合物の分散安定性については、このような化合物に溶解性の高い非水溶性の有機溶剤を配合して油滴状に分散させる方法が知られている（特許文献 1）。

【0005】

また、水性懸濁製剤が、結晶性の農薬活性成分を含む場合には、その使用時や保存状態での温度変化によって、溶解と再結晶が起こり、またその際に結晶が成長する。そして、結晶成長によって凝集や沈殿が起こると、薬剤の均質性や商品としての外観が悪化すると共に、使用時に用いる装置のフィルターやノズルを詰まらせる不都合も起こりやすくなる。

40

【0006】

特に、トリアゾール系製剤については、結晶成長を防止するために、所定の界面活性剤を採用することが知られている（特許文献 2）。

【0007】

【特許文献 1】特開 2002 - 37702 号公報

【特許文献 2】特表 2002 - 532395 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記した従来の水性懸濁剤は、少なくとも少量の有機溶剤で農薬活性成分を溶解してこれを水系媒体に懸濁させる必要があったが、このような有機溶剤は少量と言えども揮発して大気中に放出されるから、人体や環境への悪影響が懸念される。

【0009】

また、水性懸濁剤の結晶成長を防止する技術として、トリアゾール系剤については界面活性剤などの結晶成長防止剤が有効であるが、他の薬剤については必ずしも確実に有効な手段が知見されていない。

10

【0010】

特に結晶性ピレスロイド系化合物を配合した水性懸濁剤は比較的低温で保存中にも結晶が成長し、分離や沈降が生じるという問題点がある。

【0011】

また、結晶性ピレスロイド系化合物を分散させるには比較的多量の有機溶剤が必要であり、そのような有機溶剤の使用量を可及的に少なくし、農薬製品の濃度を高めて流通時に輸送効率を高め、使用時に取り扱い易くするためにも要望される。

【0012】

そこで、この発明の課題は、上記した問題点を解決して、特にピレスロイド系農薬剤について、有機溶剤を使用せず、これによる人体や環境への悪影響がない水性懸濁剤とすることである。

20

【0013】

また、この発明における他の課題としては、水性懸濁剤の結晶成長の防止を図り、その水性懸濁状態の長期の安定化を図り、保管・流通および使用状態で品質の安定したピレスロイド系水性懸濁農薬組成物とすることである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の課題を解決するために、この発明においては、融点が25 以上のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分Aと、融点が25 未満のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分Bとを液相で混合し、この混合液を水性分散媒に微分散させた懸濁液からなる水性懸濁農薬剤としたのである。

30

【0015】

上記したように構成されるこの発明の水性懸濁農薬剤は、融点が25 以上の農薬活性成分Aと、融点が25 未満である農薬活性成分Bの混合物が水性分散媒に微分散しているものであり、農薬活性成分Bの融点以上の温度環境では、混合物が液状の農薬活性成分Bに農薬活性成分Aが溶解した状態である。したがって、このような状態で得られる農薬活性成分Aと農薬活性成分Bの混合物は、農薬活性成分Bの融点以上であれば常温（15～25）、低温（例えば0～14）、常温を越える温度（26～100）などの温度条件でも保存、輸送などが可能である。

【0016】

40

このとき、農薬活性成分AおよびBは互いに他を溶媒として溶解した状態であり、特に有機溶媒を添加する必要がない。

そのため、この発明の水性懸濁農薬剤は、有機溶剤を使用しないことにより、有機溶剤による人体や環境への悪影響がない水性懸濁剤となる。

また、この発明の水性懸濁農薬剤は、農薬活性成分を有機溶剤で希釈することなく、高濃度に濃縮して製剤することが可能になり、製品の濃度を高めて輸送効率や取り扱い性を改善するものになる。

【0017】

また、農薬活性成分Aおよび農薬活性成分Bの合計量に対する農薬活性成分Bの配合割合（重量%）が、 $(B / (A + B)) = 8 \sim 99.9\%$ としたものでは、常温で液状の農

50

薬活性成分 B の配合割合が 8 % 以上に調整されたことにより、0 近くの低温で長期間保管しても結晶成長を起さず、沈殿を生じない水性懸濁農薬製剤になる。

【0018】

また、農薬活性成分 A としては、シフェノトリン、ペルメトリン、レスメトリン、トラロメトリン、フタルスリン、ピフェントリンおよびエトフェンプロックスからなる群から選ばれる 1 種以上のピレスロイド系農薬活性成分を採用することが、結晶成長防止作用を確実に奏することが判明している。

【0019】

また、農薬活性成分 B として、プラレトリン、メトフルトリン、シクロプロトリン、フェノトリン、テラレトリン、アレスリン、プロフルトリン、イミプロトリンおよびエンペントリンから選ばれる 1 種以上のピレスロイド系農薬活性成分を採用することによっても結晶成長防止作用を確実に奏する水性懸濁農薬製剤になる。

10

【発明の効果】

【0020】

この発明は、融点が所定温度以上のピレスロイド系の農薬活性成分 A と、融点が所定温度未満のピレスロイド系の農薬活性成分 B との混合物を水性分散媒に微分散させた懸濁液からなる水性懸濁農薬製剤としたので、有機溶剤を全く使用せずに調製できる製剤形態となり、人体や環境への悪影響がない水性懸濁製剤となる利点がある。特にピレスロイド系農薬製剤について、その水性懸濁製剤の結晶成長の防止を図ることができ、またその水性懸濁状態の長期の安定化を図って保管・流通および使用状態での品質が安定したピレスロイド系水性懸濁農薬組成物となる利点がある。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

この発明でいう農薬活性成分は、その用途からみると、特に限定されるものではなく、例えば、殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、忌避剤、除草剤等があげられる。

【0022】

この発明で農薬活性成分に用いるピレスロイド系化合物は、天然に産せられる除虫菊 (*Chrysanthemum cinerariaefolium* Bocquillon) に含まれる有効成分であってもよく、またはピレトリンの誘導体である合成ピレスロイド化合物のいずれであってもよい。

【0023】

因みに、ピレスロイド類は、昆虫類、両生類、爬虫類の神経細胞上の受容体に作用し、脱分極を生じさせる神経毒である。

30

【0024】

このようなピレスロイド化合物の具体例を、特に融点を区別することなく一般名称と共に列挙すると、エトフェンプロックス〔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〕、フェンバレレ - ト〔(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (RS) - 2 - (4 - クロロフェニル) - 3 - メチルブチレ - ト〕、エスフェンバレレート〔(S) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (S) - 2 - (4 - クロロフェニル) - 3 - メチルブチレ - ト〕、フェンプロパトリン〔(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル 2, 2, 3, 3 - テトラメチルシクロプロパンカルボキシレ - ト〕、シペルメトリン〔(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (1RS) - シス, トランス - 3 - (2, 2 - ジクロロビニル) - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ - ト〕、ペルメトリン〔3 - フェノキシベンジル (1RS) - シス, トランス - 3 - (2, 2 - ジクロロビニル) - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ - ト〕、シハロトリン〔(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (z) - (1RS) - cis - 3 - (2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロ - 1 - エニル) - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ - ト〕、デルタメトリン〔(S) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (1R) - シス - 3 (2, 2 - ジブロモビニル) - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ - ト〕、シクロプロトリン〔(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (RS) - 2, 2 - ジクロロ - 1 - (4 - エトキ

40

50

シフェニル)シクロプロパンカルボキシレ-ト)、フルバリネ-ト(α -シアノ-3-フェノキシベンジルN-(2-クロロ- α , α , α -トリフルオロ-p-トリル)-D-バリネ-ト)、ピフェントリン(2-メチルピフェニル-3-イルメチル)、(Z)-(1RS)-cis-3-(2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロ-1-エニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ-ト、2-メチル-2-(4-プロモジフルオロメトキシフェニル)プロピル(3-フェノキシベンジル)エーテル、トラロメトリン[(1R-シス)3-{(1RS)(1, 2, 2, 2-テトラプロモエチル)}-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(S)- α -シアノ-3-フェノキシベンジルエステル)、シラフルオフエン[4-エトキシフェニル{3-(4-フルオロ-3-フェノキシフェニル)プロピル}ジメチルシラン]、d-フェノトリン[3-フェノキシベンジル(1R-シス, トランス)-クリサンテマ-ト)、シフェノトリン[(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(1R-シス, トランス)-クリサンテマ-ト)、d-レスメトリン[5-ベンジル-3-フリルメチル(1R-シス, トランス)-クリサンテマ-ト)、アクリナスリン[(S)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(1R-シス(Z))-2, 2-ジメチル-3-{3-オキソ-3-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルオキシ)プロペニル)シクロプロパンカルボキシレ-ト)、シフルトリン[(RS)- α -シアノ-4-フルオロ-3-フェノキシベンジル3-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ-ト)、テフルトリン[2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル(1RS-シス(Z))-3-(2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロ-1-エニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ-ト)、トランスフルスリン[2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル(1R-トランス)-3-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ-ト)、テトラメトリン[3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル(1RS)-シス, トランス-クリサンテマ-ト)、アレスリン[(RS)-3-アリル-2-メチル-4-オキソシクロペント-2-エニル(1RS)-シス, トランス-クリサンテマ-ト)、ブラレトリン[(S)-2-メチル-4-オキソ-3-(2-プロピニル)シクロペント-2-エニル(1R)-シス, トランス-クリサンテマ-ト)、エンペントリン[(RS)-1-エチニル-2-メチル-2-ペンテニル(1R)-シス, トランス-クリサンテマ-ト)、イミプロトリン[2, 5-ジオキソ-3-(プロ-2-イニル)イミダゾリジン-1-イルメチル(1R)-シス, トランス-2, 2-ジメチル-3-(2-メチルプロ-1-エニル)シクロプロパンカルボキシレ-ト)、d-フラメトリン[5-(2-プロピニル)フルフリル(1R)-シス, トランス-クリサンテマ-ト)、5-(2-プロピニル)フルフリル2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボキシレ-ト等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0025】

このうち融点が、25 以上のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分A(融点)として採用できるものは、シフェノトリン(40~50)、ペルメトリン(25~50)、レスメトリン(40~50)、トラロメトリン(138~148)、フタルスリン(40~80)、ピフェントリン(57~70.6)およびエトフェンプロックス(36.4~38.0)が挙げられる。

【0026】

また、融点が25 未満のピレスロイド系化合物からなる農薬活性成分Bとしては、前記のピレスロイド系化合物群から上記の融点を示した農薬活性成分A以外のものを採用できる。

【0027】

このような農薬活性成分Aおよび農薬活性成分Bの合計量に対する農薬活性成分Bの配合割合(重量%)は、 $(B / (A + B)) = 8 \sim 99.9\%$ の割合が好ましい。

【0028】

なぜなら、常温で液状の農薬活性成分Bの配合割合($(B / (A + B))$)が8%以上(実質的な限度からみて99.9%以下)に調整されたことにより、0 近くの低温で長期

間保管しても結晶成長を起さず、沈殿を生じない水性懸濁農薬製剤になるからである。特にこのような低温条件での保管を考慮しなくてよい場合には、農薬活性成分 B の配合割合 $(B / (A + B))$ を特に限定する必要はない。

【0029】

この発明の水性懸濁農薬製剤は、上記した農薬活性成分以外に水を含み、通常、非イオン界面活性剤、増粘剤を含むものであることが好ましい。

【0030】

この非イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルアリルエーテル型、ポリオキシエチレンラルリルエーテル等のアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類、ポリオキシエチレンラウ
10
リルアミン等のアルキルアミン型、ソルビタンモノオレートやポリオキシエチレンソルビタンオレート等の多価アルコール型、及びアルキルアリルエーテルホルマリン縮合物等があげられる。これらの非イオン界面活性剤は、1種のみならず2種以上を使用することができる。更に、必要に応じて HLB が 11 以上の非イオン界面活性剤を併用することもできる。

【0031】

上記増粘剤としては、アラビアガム、ポリビニルアルコール、キサンタンガム、CMC、カラギナン、トラガントガムやシリカ系増粘剤等があげられる。

【0032】

前記した農薬活性成分の水性懸濁農薬組成物全体に対する配合比は、0.0001
20
～0.5重量%がよく、0.01～0.5重量%が好ましい。0.0001重量%より少ないと、農薬の活性が十分に期待できない。0.5重量%より多いと、保存安定性が十分に得られない場合があるからである。

【実施例】

【0033】

実施例および比較例で使用した原材料を列挙すると以下の通りである。

(1) 農薬活性成分 A

(i) シフェノトリン (一般名)

(ii) ペルメトリン (一般名)

(2) 農薬活性成分 B

(i) フェノトリン (一般名)

(ii) メトフルトリン (一般名)

(3) 非イオン界面活性剤 ソルビタンモノオレート (HLB 値 4.3) 竹本油脂社製

(4) 防腐・防カビ剤 デヒドロ酢酸ナトリウム

(5) 増粘剤 ポリビニルアルコール

(6) 精製水

30

【0034】

[実施例 1～9、比較例 1～5]

表 1 に示す割合 (重量%) で農薬活性成分 A、B を常温で混合し、さらに精製水と、界面活性剤、防腐・防カビ剤、増粘剤を攪拌混合して微分散状態の水性懸濁農薬組成物を得
40
た。なお、表中の A、B は、それぞれ農薬活性成分 A、B を示している。

【0035】

得られた水性懸濁農薬組成物を 0℃ の冷蔵状態で 1～2 週間静置し、結晶生成の有無を光学顕微鏡で観察し、結晶析出の有 (+)、無し (-) を表中に記号で示した。

【0036】

【表 1】

項目	番 号	実施例									比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
(A) シフェントリン		4.00	4.50	4.60	—	—	4.70	4.75	4.80	4.90	4.95	—	—	—	—
(A) ペルメトリン		—	—	—	4.50	4.60	—	—	—	—	—	4.70	4.75	4.80	4.90
(B) フェントリン		1.00	0.50	0.40	—	—	0.30	0.25	0.20	0.10	0.05	—	—	—	—
(B) メトフルトリン		—	—	—	0.50	0.40	—	—	—	—	—	0.30	0.25	0.20	0.10
ソルビタンモノオレート		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
デヒドロ酢酸ナトリウム		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ポリビニルアルコール		8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97	8.97
精製水		80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73	80.73
(B/A+B)値(%)		20.0	10.0	8.0	10.0	8.0	6.0	5.0	4.0	2.0	1.0	6.0	5.0	4.0	2.0
保管試験(0°C,1週間)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
保管試験(0°C,2週間)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+

10

【 0 0 3 7 】

表 1 の結果からも明らかなように、比較例 1 ～ 5 は、1 ～ 2 週間の間に結晶の析出が見られた。

20

【 0 0 3 8 】

一方、実施例は、いずれも 1 ～ 2 週間の間に低温 () の保管状態で結晶の析出がなく、また分散安定性やその他の点でも不利な点は認められなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 0 1 N 53/06 (2006.01)	A 0 1 N 53/00 5 0 4 B	
A 0 1 N 53/02 (2006.01)	A 0 1 N 53/00 5 0 8 Z	
A 0 1 N 31/14 (2006.01)	A 0 1 N 53/00 5 0 4 E	
	A 0 1 N 53/00 5 0 6 Z	
	A 0 1 N 53/00 5 0 2 C	
	A 0 1 N 53/00 5 0 4 F	
	A 0 1 N 53/00 5 0 2 A	
	A 0 1 N 31/14	

(72)発明者 上野 高秀

兵庫県西宮市津門飯田町 2 番 1 2 3 号 有恒薬品工業株式会社内

(72)発明者 竹中 太一

兵庫県西宮市津門飯田町 2 番 1 2 3 号 有恒薬品工業株式会社内

F ターム(参考) 4H011 AC02 AC04 BA06 BB15 BC06 BC19 DA15 DD05 DH02 DH25