

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5014134号
(P5014134)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.

C01G 3/02 (2006.01)

F 1

C01G 3/02

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-530316 (P2007-530316)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月30日 (2005.8.30)
 (65) 公表番号 特表2008-511536 (P2008-511536A)
 (43) 公表日 平成20年4月17日 (2008.4.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/030986
 (87) 國際公開番号 WO2006/028853
 (87) 國際公開日 平成18年3月16日 (2006.3.16)
 審査請求日 平成20年8月21日 (2008.8.21)
 (31) 優先権主張番号 60/606,622
 (32) 優先日 平成16年9月2日 (2004.9.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水酸化銅を安定化させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 水酸化銅(II)、水溶性オルトリン酸塩、および水を組み合わせて混合物を形成し、

(b) 混合物を乾燥させる

の連続した工程を含んでなる、水酸化銅(II)を安定化させる方法。

【請求項2】

水酸化銅(II)が、アンモニアの存在下で銅金属を酸素で酸化することによって調製される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法に従って調製される安定化水酸化銅(II)。

【請求項4】

請求項1に記載の方法に従って調製される安定化水酸化銅(II)と、界面活性剤、固体希釈剤または液体希釈剤の少なくとも1つとを含んでなる組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

水酸化第二銅としても知られており、化学式 $Cu(OH)_2$ を有する水酸化銅(II)は、テキスタイルおよび紙繊維の染色における媒染剤および顔料をはじめとして、触媒およびその他の銅化合物の調製において、船舶用塗料において、および殺菌・殺カビ剤およ

10

20

び殺バクテリア剤において多種多様な商業的に重要な用途を有する。

【0002】

周囲条件下でも水酸化銅(II)は、酸化銅(II)への分解に関して熱力学的に不安定である。この固有の不安定性は、水酸化銅(II)およびそれを含有する組成物の製造、流通、および保存を複雑にする。水酸化銅(II)の化学組成から酸化銅(II)への変化は漸進的または迅速であることができ、典型的に、水酸化銅(II)に特徴的な青色からより緑がかった色調、そして究極的に酸化銅(II)の黒色への変化を伴う。

【0003】

水酸化銅(II)は熱力学的に不安定であるが、顕著な分解が起きるかどうか、ならびに分解速度(すなわち分解動態)は、多様な条件によって影響される。温度を上げると、水酸化銅(II)から酸化銅(II)への分解を促進することがよく知られている。(非特許文献1)は、その他の点では一定条件下で、水酸化銅(II)の結晶が小さいほど、水酸化銅(II)から酸化銅(II)への転換がより高いことを報告する。H. B. ワイザー(Weiser)らはまた、第二銅塩溶液へのわずかに過剰なアルカリの添加によって調製された水酸化銅(II)ゲルが、室温であっても分解し、微量のアルカリでさえも分解を促進することを報告する。

10

【0004】

特許文献は、水酸化銅(II)の商業的製造の多様なプロセスを開示する。(特許文献1)、(特許文献2)、(特許文献3)、(特許文献4)は、リン酸塩が関与するプロセスを開示する。(特許文献5)および(特許文献6)は、炭酸塩が関与するプロセスを開示し、後者のプロセスは、水酸化銅に加えてかなりの炭酸銅を含んでなる生成物を提供する。(特許文献7)、(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)、および(特許文献11)は、アンモニアが関与するプロセスを開示する。(特許文献9)および(特許文献10)のプロセスは、アンモニアの存在下における銅金属の酸化を伴い、(特許文献12)は、アンモニアの全部または一部をアンモニウムイオンに置き換えた同様のプロセスを開示する。その他のプロセスは可溶性銅塩、典型的に硫酸銅(II)から開始する。(特許文献13)、(特許文献14)、および(特許文献15)は、オキシ塩化銅(II)から始まるプロセスについて述べる。(非特許文献2)は、安定剤としてのグリセロール存在下で、オキシ塩化銅(II)の水性懸濁液と水性水酸化ナトリウムとを接触させるプロセスを開示する。これらのプロセスのいずれも、別のプロセスによって調製された水酸化銅(II)を安定化させるのにはふさわしくない。

20

【0005】

商業的に使用される水酸化銅(II)を調製するプロセスはワイザー(Weiser)らによって述べられるゲルと異なる形態の製品を提供し、より大きな動力学安定性を有する。しかしこれらのプロセス反応温度は、室温をあまり大きく超えない温度に限定され、これらのプロセスの水酸化銅(II)製品の保存寿命は、特に室温を顕著に超える温度では限定されるかもしれない。(特許文献2)は、(特許文献4)のリン酸塩ベースのプロセスによって調製された結晶性水酸化銅が120°F(48.9)を超えない温度で無期限に安定であると述べる。(特許文献10)は、アンモニアベースの酸化プロセスでは、約87°F(31)を超える温度で酸化第二銅もまた形成され、これが140°F(60)を超える温度で製品になることを示唆する。(特許文献5)は、炭酸塩ベースのプロセス中の反応スラリーが32°Cを超える温度で分解するかもしれないと述べるが、より高温で生成物を乾燥させる例を開示し、60°Cで乾燥させた生成物はX線分析によって高度に非晶質であることが見いだされている。

30

【0006】

(特許文献4)、および(特許文献2)で開示されるリン酸塩ベースのプロセスでは、リン酸ナトリウムを使用して中間体としてリン酸ナトリウム銅(II)が形成され、次にそれを水酸化ナトリウムで処理して水酸化銅(II)が形成され、リン酸ナトリウムが再生する反応順序が提唱される。(特許文献2)は、母液から固体を分離し、洗浄、乾燥、および粉碎することで、反応混合物から乾燥固体生成物が得られると述べる。(特許文献

40

50

2) はまた、少なくとも一部の水酸化ナトリウムを水酸化カルシウムに置き換えることと、少量のリン酸塩をリン酸カルシウムとして生成物に含めることができると述べる。

【0007】

(特許文献1)は、実質的に3.5%以上の結合リン含量(PO_4 として発現する)を含有する水酸化銅を調製するプロセスについて述べる。結合リンの最小平均含量未満のあらゆる実質的逸脱は、酸化第二銅の形成をもたらすとされる。非晶質生成物は特許請求されていない。生成物は、リン酸ナトリウムおよび硫酸銅から形成されたスラリーに、水性硫酸銅および水酸化ナトリウム溶液の流れを添加して調製される。沈殿生成物を洗浄し、結合リン酸塩をはじめとする水溶性不純物を除去して、次に140°F(60°C)前後の温度で乾燥させる。

10

【0008】

(特許文献3)は、 P_2O_5 として計算される少なくとも約2重量%の結合リン含量を有する水酸化銅-リン錯体を調製するためのプロセスについて述べる。錯体はpHが約10~11.5の間に維持されるように、硫酸銅およびリン酸と水酸化ナトリウムとを混合して調製される。形成された錯体は、112°F(44°C)の温度に0.5~10分でも保持すると酸化銅に分解すると述べられているので、85~110°F(29~43°C)の反応温度範囲が指定され、長い反応時間では85°F(29°C)未満の温度が推奨される。

20

【0009】

生成物を完全に洗浄し、次に約180°F(82°C)までの温度で乾燥させる。湿潤ケーキの形態の生成物は、比較的長期間にわたり150°F(66°C)までの温度で安定であると述べられる。

【0010】

(特許文献13)は、安定剤としてのリン酸イオン存在下で、オキシ塩化銅とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物とを接触させることを伴う水酸化銅(I)を調製するプロセスについて述べる。温度は、水酸化銅のいくらかが酸化物へ転換するのを避けるために、望ましくは35°Cを超えず、好ましくは20~25°Cであると述べられる。沈殿水酸化銅を回収して洗浄し、水性相内に再度懸濁し、酸性リン酸塩で処理してpHを7.5~9の値にする。次に水酸化銅を水性混合物から分離し、洗浄して水に懸濁し、または乾燥する。(特許文献14)は、殺菌・殺カビ剤として使用される水性混合物について述べる。いずれの参考文献も安定性データは提供しない。

30

【0011】

(特許文献15)は、リン酸銅を含有する水酸化銅を調製するプロセスについて述べる。このプロセスでは、高剪断搅拌システムを含んでなる連続反応器内で、オキシ塩化第二銅の水溶液と水性水酸化ナトリウムとを組み合わせる。反応塊を20~24°Cに保持して反応を完了し、次にオルトリリン酸水溶液で処理する。次に強力に搅拌される反応器内で、塩化第二銅水溶液を添加して反応混合物をpH 8~8.2にし、リン酸銅の沈殿を得る。真空濾過を使用して反応塊を収集し、軟化水で洗浄し、噴霧乾燥機を使用して乾燥させる。安定性に関する情報は開示されない。

40

【0012】

(特許文献16)は、水酸化銅(I)および化学量論的量のリン酸から、絵画用顔料として使用するための水酸化リン酸銅(I)を調製するプロセスについて述べる。濾過によって生成物を収集し、濾過ケーキを洗浄して、次に乾燥させる。

【0013】

保存および使用中に水酸化銅(I)の分解を最小化することは、殺菌・殺カビ剤および殺バクテリア剤をはじめとするその用途の多くのために重要である。植物防疫製品の安定性を評価するために、国連食糧農業機関は、14日間にわたり 54 ± 2 °Cで加熱することを伴う加速保存手順、方法M T 4 6について述べている((非特許文献3)を参照されたい)。手順中の高められた温度は、製品を高められた温度で保存または使用する場合の安定性を評価する役割を果たし、またより短期間で周囲条件での老化プロセスをシミュレ

50

ートする。水酸化銅(II)の酸化銅(H)への分解は、X線回折および比色分析測定をはじめとするいくつかの方法によって評価できる。

【0014】

水酸化銅(II)製品を調製してそれらの動力学安定性を評価するための効果的な方法を利用できるが、より良い貯蔵安定性と熱に対するより大きな抵抗性を有する水酸化銅(II)製品が、なおも必要である。特に望ましいのは、既知のプロセスによって調製された水酸化銅(II)製品を安定化させる(すなわち動力学安定性を増大させる)ための方法である。

【0015】

- | | |
|---|----|
| 【特許文献1】米国特許第2,924,505号明細書 | 10 |
| 【特許文献2】米国特許第3,428,731号明細書 | |
| 【特許文献3】米国特許第3,628,920号明細書 | |
| 【特許文献4】米国特許第Re 24,324号明細書 | |
| 【特許文献5】米国特許第4,490,337号明細書 | |
| 【特許文献6】米国特許第4,808,406号明細書 | |
| 【特許文献7】米国特許第1,800,828号明細書 | |
| 【特許文献8】米国特許第1,867,357号明細書 | |
| 【特許文献9】米国特許第2,525,242号明細書 | |
| 【特許文献10】米国特許第2,536,096号明細書 | |
| 【特許文献11】米国特許第3,635,668号明細書 | 20 |
| 【特許文献12】米国特許第4,944,935号明細書 | |
| 【特許文献13】米国特許第4,404,169号明細書 | |
| 【特許文献14】EP 80226 B1 | |
| 【特許文献15】国際公開第02/083566 A2号パンフレット | |
| 【特許文献16】DE 19543803 A1 | |
| 【非特許文献1】H. B. ワイザー(Weiser)ら著、J. Am. Chem. Soc. 1942年、64、503~508頁 | |
| 【非特許文献2】J. コモロウスカ-クリック(Komorowska-Kulick)、「シレジアン工科大学紀要(Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej)」、シリーズ:化学、2001年、142、59~66頁 | 30 |
| 【非特許文献3】「植物保護製品のためのFAO規格の開発および使用に関するマニュアル(Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products)」第5版、1999年1月、セクション3.6.2および5.1.5 | |

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、水酸化銅(II)を安定化させる方法に関し、この方法は、(a)水酸化銅(II)、水溶性リン酸塩、および水を組み合わせて混合物を形成し、(b)混合物を乾燥させる、の連続した工程を含んでなる。

【0017】

本発明はまた、前記方法に従って調製される安定化水酸化銅(II)、および前記方法に従って調製される安定化水酸化銅(II)と、界面活性剤、固体希釈剤または液体希釈剤の少なくとも1つとを含んでなる組成物にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

ここで言及される水溶性リン酸塩としては、オルトリン酸塩またはピロリン酸塩、トリメタリン酸塩またはヘキサメタリン酸塩などのオリゴマーを含むポリリン酸塩を含有する水溶性化合物が挙げられる。水溶性とは、20℃における水1リットルあたり少なくとも1gの溶解度を意味する。水溶性リン酸塩の例は、無水または含水であってもよいリン酸

40

50

、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素カリウム、およびリン酸二水素アンモニウムである。

【0019】

発明の実施態様は、以下を含む。

実施態様1。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して少なくとも約0.1モル%の量である方法。

【0020】

実施態様2。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して少なくとも約0.3モル%の量である、実施態様1の方法。

【0021】

実施態様3。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して約0.3モル%～2モル%の量である、実施態様2の方法。

【0022】

実施態様4。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して約10モル%以下の量である方法。

【0023】

実施態様5。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して約5モル%以下の量である、実施態様4の方法。

【0024】

実施態様6。水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)に対して約2モル%以下の量である、実施態様5の方法。

【0025】

実施態様7。水溶性リン酸塩がアルカリ金属またはアンモニウムのリン酸塩である方法。

【0026】

実施態様8。水溶性リン酸塩がナトリウムまたはカリウムのリン酸塩である、実施態様7の方法。

【0027】

実施態様9。水溶性リン酸塩がリン酸水素ナトリウムである、実施態様8の方法。

【0028】

実施態様10。水溶性リン酸塩がリン酸水素カリウムである、実施態様8の方法。

【0029】

実施態様11。水溶性リン酸塩がリン酸二水素ナトリウムである、実施態様8の方法。

【0030】

実施態様12。(a)において、乾燥水酸化銅(II)粉末が水と水溶性リン酸塩との組み合わせに添加される方法。

【0031】

実施態様13。(a)において、水中の水酸化銅(II)スラリーが水と水溶性リン酸塩との組み合わせに添加される方法。

【0032】

実施態様14。(a)において、水酸化銅(II)が水と水溶性リン酸塩との組み合わせに高水分固体として添加される方法。

【0033】

実施態様15。(a)において、水溶性リン酸塩が水酸化銅(II)と水との混合物に添加される方法。

【0034】

実施態様16。(b)において、混合物が噴霧乾燥によって乾燥される方法。

【0035】

実施態様17。水酸化銅(II)が結晶性である方法。

【0036】

10

20

30

40

50

実施態様 18。水酸化銅（II）がアンモニアを使用するプロセスによって調製される方法。

【0037】

実施態様 19。水酸化銅（II）がアンモニアの存在下で銅金属を酸素で酸化することによって調製される、実施態様 18 の方法。

【0038】

実施態様 20。水酸化銅（II）がリン酸塩を使用するプロセスによって調製される方法。

【0039】

実施態様 21。水酸化銅（II）が炭酸塩を使用するプロセスによって調製される方法 10

。

【0040】

実施態様 22。乾燥させた混合物を回収することをさらに含んでなる方法。

【0041】

実施態様 23。回収乾燥混合物と、界面活性剤、固体希釈剤または液体希釈剤の少なくとも 1 つとを混合して、安定化水酸化銅（II）組成物を形成することをさらに含んでなる、実施態様 22 の方法。

【0042】

実施態様 24。回収乾燥混合物と、その他の生物学的に活性の化合物または作用物質の少なくとも 1 つとを混合して、多成分の有害生物防除剤を形成することをさらに含んでなる、実施態様 22 の方法。 20

【0043】

本発明の方法では、典型的に、好ましくは攪拌またはその他のかき混ぜをするための機械的手段を装着した、適切な大きさの容器または反応器内で、水酸化銅（II）、水・可溶性リン酸塩、および水を組み合わせる。材料は任意の順序で組み合わせができるが、水と水溶性リン酸塩との組み合わせに水酸化銅を添加して、混合を容易にしてもよい。水酸化銅を添加する前に、水溶性リン酸塩を水中で完全に溶解する必要はないが、事前の完全な溶解は、水溶性リン酸塩の全てが水酸化銅（II）を処理し、固体水溶性リン酸塩出発原料が残留しないことを確実にするので好ましい。添加中の反応器内容物のかき混ぜは、水酸化銅（II）結晶と水溶性リン酸塩水溶液との間の良好な接触を確実にするのを助ける。材料は、水の融点（例えば約 0 ）と約 50 の間の温度で組み合わせて混合できるが、方法は最も好都合な室温前後、すなわち約 20 ~ 25 でうまくいく。 30

【0044】

混合物を形成するのに必要な水の最小量は、選択された処理温度で、水溶性リン酸塩を溶解するのに必要な量である。水量に特定の上限はないが、最も満足できるのは、水酸化銅スラリーの粘度を低下させず、混合手段の操作が安全または効率的でなくなる、またはさらなる加工（例えば反応からのスラリーの移動、製粉器具の使用、乾燥器具の使用）が複雑になる、または効率が落ちる程度まで容積を増大させない水量である。実質的に水溶性リン酸塩を溶解するのに必要な量を超える水量は、典型的にわずかの利点しか提供しないので、添加される水量は、好ましくは水溶性リン酸塩を溶解するのに必要な量をわずかに超える。 40

【0045】

水酸化銅（II）装入量に対して少なくとも 0 . 1 モル%、好ましくは約 0 . 3 ~ 2 モル%、最も好ましくは約 0 . 7 モル% リン酸イオンの量の水溶性リン酸塩が、水に添加される。より大量の水溶性リン酸塩（例えば約 10 モル% まで）を使用できるが、より少量（例えば 2 モル% まで）が典型的に十分であり、したがって好ましい。ここで言及される適切な水溶性リン酸塩としては、オルトリリン酸塩またはピロリン酸塩、トリメタリン酸塩またはヘキサメタリン酸塩などのオリゴマーをはじめとするポリリン酸塩を含有する水溶性化合物が挙げられる。水溶性とは、20 の水に対するリットルあたり少なくとも 1 g の溶解性を意味する。水溶性リン酸塩の例は、無水または含水であってもよいリン酸、リ 50

ン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、カリウムリン酸水素およびリン酸二水素アンモニウムである。典型的に本方法中の水溶性リン酸塩はアルカリ金属またはアンモニウムのリン酸塩であり、好ましくは水溶性リン酸塩はナトリウムまたはカリウムのリン酸塩である。また典型的に、水溶性リン酸塩は、好ましくはリン酸二水素またはリン酸水素、最も好ましくはリン酸水素である、オルトリン酸塩の形態を含んでなる。好ましいのはリン酸水素ナトリウム(Na_2HPO_4)、リン酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4)、リン酸水素カリウム(K_2HPO_4)またはリン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)であり、より好ましいのはリン酸水素ナトリウムまたはリン酸水素カリウムであり、最も好ましいのはリン酸水素ナトリウムである。

【0046】

10

水酸化銅(II)は、乾燥粉末(例えば<5%水分)、水中のスラリー、または好ましくは高水分固体(例えば典型的に水酸化銅反応混合物の濾過によって得られるような湿潤ケーキ)のいずれかとして添加される。水酸化銅は、本方法のための出発原料として単離するのに十分安定した水酸化銅を与える任意のプロセスによって調製されてもよい。これらのプロセスとしては、例えば銅金属の酸素(例えば空気)による酸化などのアンモニア存在下での水酸化銅(II)の形成を伴うプロセス(すなわちアンモニアプロセス)、銅塩をリン酸塩、続いて塩基で処理することを伴うプロセス(すなわちリン酸塩プロセス)、オキシ塩化銅またはオキシ硫酸銅などの銅塩を水酸化物で処理することを伴うプロセスが挙げられる。水酸化銅(II)は、それが顕著に分解し始めていないことの指標として、青色でなくてはならない。好ましくは水酸化銅(II)は、ゲルまたは非晶質の固体ではなく結晶性材料である。本発明の方法で注目すべきは、アンモニアプロセス、特にアンモニア存在下での銅金属の酸素による酸化を伴うプロセスによって調製される水酸化銅(II)である。本発明の方法はまた、最も顕著にはリン酸塩が関与するプロセスをはじめとする、他のプロセスによって調製された水酸化銅(II)の安定性を顕著に改善できる。

【0047】

20

混合は機械的手段によって達成されてもよい。特別な器具は必要ないが、オーバーヘッドミキサーに取り付けられた分散ブレード羽根を使用することが好ましい。反応器内容物混合のための最小時間は、反応器の大きさおよび装入材料量に左右される。長時間の混合は、安定化方法に悪影響を与えない。

【0048】

30

処理工程に統いて、スラリーからの水の蒸発によって安定化固体水酸化銅(II)が得られる。乾燥は、好ましくは噴霧乾燥機を使用して達成される(すなわち噴霧乾燥)が、攪拌パン乾燥機、薄膜乾燥機、ドラム乾燥機、トレー乾燥機またはそれらの組み合わせも使用できる。乾燥条件は、水酸化銅粉末中の所望の水分レベルに左右される。水酸化銅から水を分離する手段としての濾過は、水酸化銅(II)の安定化に悪影響を及ぼすことが分かった、本発明の重要な側面は、水溶性リン酸塩水溶液が水酸化銅粒子上に蒸発することである。したがって本方法に従って、乾燥前に水酸化銅(II)および水溶性リン酸塩を含んでなるスラリーを濾過(または遠心分離などのその他の手段による固体の分離)することなく乾燥させる。したがって乾燥前のスラリーの濾過および濾過ケーキの水での洗浄(すなわちすすぎ)は、本方法に反する。

【0049】

40

安定化固体水酸化銅(II)の乾燥後、それは典型的に、殺菌・殺カビおよび殺バクテリア組成物の調製などの商業的に重要な用途で使用するために乾燥機から回収される(すなわち収集される)。乾燥安定化固体水酸化銅(II)は、概して、典型的に粉末である乾燥開始水酸化銅(II)と類似の物理特性を有する。乾燥安定化固体水酸化銅(II)粉末は、乾燥機の性質などの要因次第で凝集させて脆いケーキを形成でき、またはバラバラのいずれかができる。噴霧乾燥機は、概して安定化固体水酸化銅(II)をバラバラの粉末の形態で乾燥させる。乾燥機から乾燥固体を回収する方法は技術分野でよく知られており、最適方法は、乾燥機の構成および乾燥生成物の物理性質次第で当業者に

50

は明らかであろう。噴霧乾燥機は、乾燥粉末を収集し、それを狭い底部開口部に方向付ける役割をする円錐型の空隙を含んでなることが多い。次に粉末は、保存容器、ミキサー、製粉機、またはその他の加工機器に容易に誘導できる。殺菌・殺カビおよび殺バクテリア組成物の調製のために、典型的に、回収された乾燥水酸化銅（II）と、界面活性剤、固体希釈剤または液体希釈剤の少なくとも1つとを混合する。例えば液体希釈剤としての水との混合は、水性懸濁液組成物を形成する。多成分の有害生物防除剤は、回収された乾燥安定化固体水酸化銅（II）と、少なくとも1つのその他の生物学的に活性化合物または作用物質との混合によって形成できる。

【0050】

ひとたび水酸化銅（II）が処理されると、安定化に悪影響を及ぼすことなく、様々な製粉装置を使用してその粒度を低下させることができる。粒度を低下させる場合、水酸化銅（II）は好ましくはまだスラリー中にある内、すなわち（例えば噴霧乾燥による）水の蒸発に先だって製粉される。しかし乾燥水酸化銅（II）の製粉は、その安定性に悪影響を及ぼさない。

10

【0051】

本安定化方法は、不連続バッチで、または連続または半連続操作で実施できる。

【0052】

本方法は、水酸化銅（II）が高温に曝されたときに酸化銅に化学的に転換せず、その青色が実質的に劣化しないように、それを安定化できる顕著な利点を提供する。このような動態は、水酸化銅が単独で、または粉末として、または水との混合物としてのいずれかで加熱される場合に観察される。方法の別の利点は、水酸化銅が作られた後に、水酸化銅の安定化が達成できることである。これはあらゆる商業プロセスによって生成した水酸化銅に安定化方法が適用でき、それらのプロセス条件の修正を必要としないことから特に有用である。さらに本方法は水酸化銅（II）を安定化させながら、方法は例えば銅百分率、または粒度について水酸化銅（II）のアッセイを大きく変更しない。

20

【0053】

さらに詳しく説明することなく、当業者は前述の説明を使用して本発明を最大限に利用できるものと考えられる。したがって以下の実施例は単なる例証にすぎず、開示のいかなる制限も意図しないものとする。

【0054】

30

分析実施例

水酸化銅（II）の安定性は、望ましくは高温で測定されて、水酸化銅（II）が高温で保管され使用される場合の安定性が評価され、またより低温での老化時間の短縮が促進される。粉末水酸化銅（II）の安定性を評価するいくつかの試験手順についてここで述べる。これらの手順では、水酸化銅（II）はその分解中に失われる明るい青色を有して、酸化銅（II）は黒色であるので、水酸化銅（II）の分解が比色分析的に都合良く測定される。分析実施例1中の「オープン試験法」は、背景技術で引用されるFAO方法MT46のように、乾燥水酸化銅（II）粉末を54℃に加熱することを伴う。水酸化銅（II）はまた、水性スラリーまたは懸濁液として保管して使用してもよいので、分析実施例2「熱水試験法」および「熱水ランプ試験法」は、水酸化銅（II）の水性スラリーを加熱することを伴う。

40

【0055】

分析実施例1

オープン試験法

「オープン試験」法として同定されるこの試験では、一定量の水酸化銅（II）粉末をガラス容器に入れて、蓋をして密封する。例えばフロリダ州フォートローダーデールのカラー・インストゥルメンツ（Color Instruments, Inc. (Ft. Lauderdale, FL)）からのカラーポート（Colorport）（商品番号34707X）などの比色計を使用して、ガラス容器内の粉末の色を測定し、（その開発が国際照明委員会によって資金援助される）CIELAB色モデルに従った「b」値を記録

50

する。CIELAB色モデルでは、青色物質の「*b*」値は負の数である。青色が強いほど負の数が大きくなる。密封したガラス容器をオープンに入れて、54の温度に保つ。色を測定するのに先だって容器内容物を混合するように留意しながら、追加的測定のために容器を周期的に取り出す。

【0056】

分析実施例2

熱水試験法

ここで「熱水試験」として同定されるこの試験では、適切な大きさのガラス容器内で一定量の水酸化銅(I)粉末と水とを混合する。典型的な割合は、5gのCu(OH)₂対100gの水である。スラリーを混合しながら5~15分間少なくとも70に加熱して、少なくとも30分間混合しながらこの温度に保持する。代案としては90までより高い温度を使用できる。高温への曝露中ずっとスラリーの色を観察する。所望の曝露時間が過ぎた後、スラリーを冷却してガラス容器に移し、蓋をして密封する。次に分析実施例1で述べられるような比色計でスラリーの色を測定する。10

【0057】

分析実施例3

熱水ランプ試験法

ここで「熱水ランプ試験」として同定されるこの試験では、分析実施例2で述べられるようにして形成されたスラリーを増大する温度、すなわち70で30分、続いて即座に80で30分、続いて即座に90で30分に曝すことを行なう。このバリエーションでは、混合はボルテックス発生によって達成され、冷却管を使用して水の蒸発損失を最小化する。色の測定は、分析実施例1および2で述べられるようにして達成される。20

【実施例】

【0058】

本方法の実施例

実施例1

リン酸水素ナトリウムおよび噴霧乾燥機によってアンモニアプロセスから調製される水酸化第二銅を処理する方法

プラスチック容器にリン酸水素ナトリウム(Na₂HPO₄、3.5g、24.7mモル)、続いて水(415g)を装入した。プラスチック容器の内容物を透明な溶液が得られるまで混合した。次にプラスチック容器内に、市販の水酸化銅粉末を挿入した(アンモニア存在下で銅金属を酸化するプロセスによって調製された水酸化銅(I)結晶を含んでなる市販の技術等級、350g、3.59モル)。(したがってリン酸塩量は水酸化銅に対して0.69モル%であり、PO₄の約0.67重量%およびP₂O₅の0.50重量%当量でもあった。)例えばインディアナ州ニューオルバニーのインディコ(Indco, Inc. (New Albany, IN)からの「デザインE」分散ブレードである分散ブレードを使用して、容器内容物を500rpmで15分間混合した。得られたスラリーを50メッシュのワイヤふるいを通してふるいわけし、最小量の凝集塊を除去した。ふるいわけしたスラリーを30mL/分でコペンハーゲンのGEA二口(GEA Nirko(Copenhagen))からの噴霧乾燥機に供給した。噴霧乾燥機のおよその寸法は、直径3フィート(0.91m)×高さ6フィート(1.83m)であった。噴霧乾燥プロセス中に、噴霧乾燥機の出口温度は70~95の範囲であった。青色粉末が生成され、水分計による測定で水分レベルは1.0%であり、3回の測定の平均として計算される平均「*b*」値は-8.07であった。3040

【0059】

処理水酸化銅粉末および未処理水酸化銅技術粉末の双方に、分析実施例2で述べられるような熱水試験を行った。70で5分後、未処理水酸化銅技術粉末および水からなるスラリーは、既に暗緑色(すなわち「*b*」>0)になった。67.9~71.4で30分後、処理水酸化銅および水からなるスラリーは、青いままであった。冷却後、スラリーの「*b*」値は-5.53であった。50

【0060】

分析実施例1で述べられるように、処理水酸化銅粉末および未処理水酸化銅技術粉末の双方に、オープン試験を行った。3回の測定の平均として、平均「b」値を計算した。表1は、オープン内時間の関数として2つの水酸化銅粉末に対する平均「b」値を列挙する。

【0061】

【表1】

表1

未処理および処理水酸化銅に対するオープン加熱の効果

10

未処理水酸化銅		処理水酸化銅	
時間(日)	「b」値	時間(日)	「b」値
0	-8.15	0	-8.07
7	-5.61	6	-7.81
12	-4.02	11	-7.60
18	9.92	17	-7.56
27	9.25	26	-7.36

20

【0062】

表1に見られるように、本安定化方法によって処理された水酸化銅(II)は、26日間にわたる54のオープン内での加熱中に、青色のわずかな減少しか起こらない。対照的に未処理水酸化銅(II)は54で迅速に分解して劣化する。

【0063】

実施例2

水酸化第二銅をリン酸水素ナトリウムおよび真空オープンで処理する方法

1000mLガラス丸底フラスコに、リン酸水素ナトリウム(Na_2HPO_4 、2.0g、14.1ミリモル)、続いて水(200g)を装入した。透明な溶液が得られるまで、フラスコ内容物を磁気攪拌棒で攪拌した。次にフラスコに156gの水酸化銅(II)湿潤ケーキを装入した(およそ36重量%の水、アンモニア存在下で銅金属を酸化するプロセスを使用して製造工場から得られた)。(したがってリン酸塩量は水酸化銅に対して1.38モル%であり、 PO_4 の約1.3重量%および P_2O_5 の2.0重量%当量でもあった。)滑らかなスラリーが得られるまで、内容物を磁気攪拌棒で再度攪拌した。次にフラスコを密封し、周囲温度で2日間保存した。次に青色スラリーをガラスから造られた乾燥トレー内に注いだ。少量の水を使用して移動を助けた。45~50に加熱される真空オープンにトレーを入れて、2.4psi~4.9psi(16.7~33.6kPa)の減圧に保持した。乾燥プロセスの間中ずっと、窒素ガスのわずかな流れをオープンに通過させて水の除去を助けた。およそ24時間後、トレーをオープンから取り出して、-11.32の「b」値を有する乾燥薄青色ケーキの粉末として生成物を取り出した。処理粉末のX線回折分析は水酸化銅と一致する。

30

【0064】

乾燥させた水酸化銅粉末に、分析実施例2で述べられるような熱水試験を行った。70以上で30分後、処理水酸化銅および水からなるスラリーは青色のままであった。冷却後、スラリーの「b」値は-4.89であった。

40

【0065】

実施例3

リン酸水素ナトリウムおよび噴霧乾燥機によってリン酸塩プロセスから調製された水酸化

50

第二銅を処理する方法

プラスチック容器にリン酸水素ナトリウム (Na_2HPO_4 、3.0 g、21.1ミリモル)、続いて水(400 g)を装入した。透明な溶液が得られるまで、プラスチック容器内容物を混合した。次にプラスチック容器内に市販の水酸化銅粉末を挿入した(リン酸塩プロセスによって調製された水酸化銅(II)結晶を含んでなる市販の技術等級、150 g、3.59モル、3つの別個のロットからの各50 g)。(したがってリン酸塩の量は水酸化銅に対して1.37モル%であり、 PO_4 の約1.32重量%および P_2O_5 の1.96重量%当量でもあった。)例えばインディアナ州ニューオルバニーのインディコ(Indco, Inc. (New Albany, IN)からの「デザインE」分散ブレードなどの分散ブレードを使用して、容器内容物を500 rpmで15分間混合した。得られたスラリーを50メッシュワイヤふるいを通してふるい分けし、最小量の凝集塊を除去した。ふるい分けしたスラリーを実施例1で述べられるように、30 mL / 分でコペンハーゲンのGEAニロ(GEA Niilo (Copenhagen))からの噴霧乾燥機に供給した。3回の測定の平均として-10.59の平均「b」値を有する青色粉末が生じた。

【0066】

処理水酸化銅粉末および未処理水酸化銅技術粉末の双方に、分析実施例2で述べられるような熱水試験を行った。70 °で15分後、未処理水酸化銅技術粉末および水からなるスラリーは、既に暗緑色(すなわち「b」>0)になった。70 °以上で30分後、処理水酸化銅および水からなるスラリーは、青いままであった。冷却後スラリーの「b」値は、3回の測定の平均として-9.11であった。

【0067】

調合物 / 用途

本方法に従って調製された安定化水酸化銅(II)は、水酸化銅(II)が使用されてもよいあらゆるやり方で使用できる。本方法で調製された水酸化銅(II)は、安定化されているために、殺菌・殺カビ剤および殺バクテリア剤中で活性成分として特に有用である。殺菌・殺カビ剤および殺バクテリア剤製品中では、水酸化銅(II)は概して、液体希釈剤、固体希釈剤または界面活性剤の少なくとも1つを含んでなる農業的に適切なキャリアと共に、調合物または組成物として使用される。調合物または組成物成分は、水酸化銅(II)およびその他のあらゆる活性成分の物理特性や、適用様式、土壤タイプ、水分、および温度などの環境要因と一致するように選択される。有用な調合物としては、場合によりゲルに増粘できる懸濁液などの液体が挙げられる。有用な調合物としては、水分散性(「湿潤性」)であることができる、ダスト、粉末、顆粒、ペレット、タブレット、フィルム(種子コーティングをはじめとする)などの固体がさらに挙げられる。活性成分を(マイクロ)カプセル化して、さらに懸濁液または固体調合物に形成できる。代案としては、活性成分の調合物全体をカプセル化(または「上塗り」)できる。カプセル化は活性成分の放出を制御または遅延できる。噴霧できる調合物は、適切な媒体中で增量して、ヘクタールあたり約1リットルから数百リットルの散布量で使用できる。高力価組成物は、主としてさらなる配合のために中間体として使用される。

【0068】

調合物は、典型的に、100重量%に加算される以下のよその範囲内で、有効量の水酸化銅(II)および任意のその他の活性成分、希釈剤、および界面活性剤を含有する。

【0069】

【表2】

	重量%		
	活性成分	希釈剤	界面活性剤
水分散性および水溶性顆粒、タブレットおよび粉末	0.001-90	0-99.999	0-15
懸濁液、乳液、溶液 (乳化可能濃縮物を含む)	1-50	40-99	0-50
ダスト	1-25	70-99	0-5
顆粒およびペレット	0.001-99	5-99.999	0-15
高強度組成物	90-99	0-10	0-2

【0070】

典型的な固体希釈剤については、ワトキンズ (Watkins) ら著「殺虫剤ダスト希釈剤およびキャリアのハンドブック (Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers)」第2版、Dorland Books、Caldwell、New Jersey で述べられる。典型的な液体希釈剤については、マーズデン (Marsden) 著「溶剤ガイド (Solvents Guide)」第2版、Interscience、New York、1950年で述べられる。「マカッチャンの洗剤および乳化剤年鑑 (McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual)」、Allured Publ. Corp.、Ridgewood、New Jersey、ならびにSisley and Wood、「表面活性剤百科事典 (Encyclopedia of Surface Active Agents)」、Chemical Publ. Co., Inc.、New York、1964年は界面活性剤と推奨用途を列挙する。全調合物は、フォーム、固化、腐蝕、微生物の生育などを低下させる少量の添加剤、または粘度を増大させる増粘剤を含有できる。

【0071】

界面活性剤としては、例えばポリエトキシル化アルコール、ポリエトキシル化アルキルフェノール、ポリエトキシル化ソルビタン脂肪酸エステル、スルホコハク酸ジアルキル、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホネート、オルガノシリコン、NN-ジアルキルタウレート、リグニンスルホネート、ナフタレンスルホネートホルムアルデヒド縮合物、ポリカルボン酸エステル、グリセロールエステル、ポリオキシエチレン / ポリオキシブロピレンブロックコポリマー、およびアルキルポリグリコシドが挙げられ、そこでは重合度 (D.P.) と称されるグルコース単位数が1~3の範囲であることができ、アルキル単位はC₆~C₁₄の範囲であることができる (Pure and Applied Chemistry 72, 1255~1264頁参照)。固体希釈剤としては、例えばベントナイト、モンモリロナイト、アタパルガイト、およびカオリンなどの粘土、デンプン、糖、シリカ、滑石、珪藻土、尿素、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウムが挙げられる。液体希釈剤としては、例えば水、N,N-ジメチルホルムアミドと、ジメチルスルホキシドと、N-アルキルピロリドンと、エチレングリコールと、ポリプロピレングリコールと、炭酸プロピレンと、二塩基酸エステルと、パラフインと、アルキルベンゼンと、アルキルナフタレンと、グリセリンと、トリアセチンと、オリーブ、ヒマシ、アマニ、キリ、ゴマ、コーン、ピーナツ、綿実、ダイズ、菜種およびココナツの油と、脂肪酸エステルと、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、イソホロン、および4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトンと、酢酸ヘキシリ、酢酸ヘプチル、および酢酸オクチルなどの酢酸エステルと、メタノール、シクロヘキサンオール、デカノール、ベンジルおよびテトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコールと

20

30

40

50

が挙げられる。

【0072】

本発明の有用な調合物はまた、消泡剤、フィルム形成剤、および染料などの配合助剤として当業者によく知られている材料も含有してもよい。消泡剤としては、ロドルシリ(R h o d o r s i l)（登録商標）416などのポリオルガノシロキサンを含んでなる分散性液体が挙げられる。フィルム形成剤としては、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルピロリドン・酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールコポリマーおよびワックスが挙げられる。染料としては、プロリズド(Pro - l i z e d)（登録商標）着色剤レッドのような分散性液体着色剤組成物が挙げられる。当業者は、これが配合助剤の非網羅的な一覧であることを理解するであろう。配合助剤の適切な例としては、ここに列挙されたものと、MC Publishing Companyから出版された「マカッチャン2001(McCutcheon's 2001)」第2巻「機能性材料(Functional Materials)」、および国際公開第03/024222号パンフレットで列挙されたものが挙げられる。
10

【0073】

ダストおよび粉末は混合によって、そして通常は、ハンマーミルまたは流体・エネルギー・ミル内におけるように、粉碎によって調製できる。懸濁液は通常、湿式磨碎によって調製され、例えば米国特許第3,060,084号明細書を参照されたい。顆粒およびペレットは、活性物質を予備成形された顆粒キャリア上に噴霧して、または凝集技術によって調製できる。ブラウニング(Browning)著「凝集(Agglomeration)」、Chemical Engineering、12月4日、1967年、147~48頁、「ペリーの化学技術者ハンドブック(Perry's Chemical Engineer's Handbook)」第4版、McGraw-Hill、New York、1963年、8~57頁とそれ以降、および国際公開第91/13546号パンフレットを参照されたい。ペレットは米国特許第4,172,714号明細書で述べられるようにして調製できる。分散性および水溶性顆粒は米国特許第47144,050号明細書、米国特許第3,920,442号明細書、およびDE 3,246,493で教示されるようにして調製できる。タブレットは米国特許第5,180,587号明細書、米国特許第5,232,701号明細書、米国特許第5,208,030号明細書で教示されるようにして調製できる。フィルムはGB 2,095,558、および米国特許第3,299,566号明細書で教示されるようにして調製できる。
20

【0074】

配合技術に関するさらに詳しい情報については、T.ブルックス(Brooks)およびT.R.ロバーツ(Roberts)編「農薬化学および生物科学、食物・環境チャレンジ(Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge)」から、T.S.ウッズ(Woods)著「配合者の道具箱-現代農業のための製品形態(The Formulator's Toolbox-Product Forms for Modern Agriculture)」第9回国際農薬化学会議議事録(Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry)、英国化学会、Cambridge、1999年、120~133頁を参照されたい。また米国特許第3,235,361号明細書の6欄16行から7欄19行と実施例10~41、米国特許第3,309,192号明細書の5欄43行~7欄62行と実施例8、12、15339、41、52、53、58、132、138~140、162~164、166、167および169~182、米国特許第2,891,855号明細書の3欄66行から5欄17行と実施例1~4、クリングマン(Klingman)著「科学としての雑草防除(Weed Control as a Science)」、John Wiley and Sons, Inc.、New York、1961年、81~96頁、ハンス(Hance)ら著「雑草防除ハンドブック(Weed Control Handbook)」第8版、Blackwell Sc
30
40
50

scientific Publications、Oxford、1989年、および「配合技術における進歩(Developments in formulation technology)」PJB Publications、Richmond、UK、2000年も参照されたい。

【0075】

以下の実施例では、全百分率は重量を基準とし、全調合物は従来の方法で調製された。安定化水酸化銅(II)とは、本方法に従って安定化された水酸化銅(II)を指す。

【0076】

【表3】

10

実施例A

高強度濃縮物

安定化水酸化銅(II)	98.5%
シリカエーロゲル	0.5%
合成非晶質微細シリカ	1.0%.

【0077】

【表4】

20

実施例B

湿潤性粉末

安定化水酸化銅(II)	65.0%
ドデシルフェノールポリエチレングリコールエーテル	2.0%
リグニンスルホン酸ナトリウム	4.0%
アルミノケイ酸ナトリウム	6.0%
モンモリロナイト(焼成)	23.0%

30

【0078】

【表5】

実施例C

顆粒

安定化水酸化銅(II)	10.0%
アタパルジヤイト顆粒(低揮発分、0.71/0.30mm、U.S.S No.25～50シーブ)	90.0%

【0079】

40

【表6】

実施例D水性懸濁液

安定化水酸化銅 (II)	25.0%	
含水アタパルガイト	3.0%	
粗リグニンスルホン酸カルシウム	10.0%	
リン酸二水素ナトリウム	0.5%	10
水	61.5%	

【0080】

【表7】

実施例E押出ペレット

安定化水酸化銅 (II)	25.0%	
無水硫酸ナトリウム	10.0%	20
粗リグニンスルホン酸カルシウム	5.0%	
アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム	1.0%	
カルシウム／マグネシウムベントナイト	59.0%	

【0081】

殺菌・殺カビ性および殺バクテリア性組成物中では、本安定化水酸化銅 (II) はまた、1つもしくはそれ以上のその他の殺虫剤、殺菌・殺カビ剤、抗線虫剤、殺バクテリア剤、殺ダニ剤、成長調節剤、不妊化剤、情報化学物質、忌避物質、誘引剤、フェロモン、摂食刺激物質またはその他の生物学的に活性の化合物または作用物質と混合して、さらに広い農業保護スペクトルを与える多成分有害生物防除剤を形成できる。本発明化合物がそれと共に配合できる、このような農業保護剤の例としては以下が挙げられる。アバメクチン、アセフェート、アジンホス-メチル、ビフェントリン、ブプロフェジン、カルボフラン、クロルフェナピル、クロルピリホス、クロルピリホス-メチル、シフルトリン、-シフルトリン、シハロトリン、-シハロトリン、デルタメトリン、ジアフェンチウロン、ジアジノン、ジフルベンズロン、ジメトエート、エスフェンバレレート、フェノキシカルブ、フェンプロバトリン、フェンバレレート、フィプロニル、フルシリネート、-フルバリネート、ホノホス、イミダクロプリド、インドキサカルブ、イソフェンホス、マラチオン、メタアルデヒド、メトアミドホス、メチダチオン、メトミル、メトブレン、メトキシクロル、モノクロトホス、オキサミル、パラチオン、パラチオン-メチル、ペルメトリン、ホレート、ホサロン、ホスマート、ホスファミドン、ピリミカルブ、プロフェノホス、ロテノン、スルプロホス、テブフェノジド、テフルトリン、テルブホス、テトラクロルビンホス、チオジカルブ、トラロメトリン、トリクロルホン、およびトリフルムロンなどの殺虫剤、アシベンゾラル、アゾキシストロビン、バイノミナル、プラストサイジン-S、ボルドー液(三塩基性硫酸銅)、ボスカリド/ニコビフェン、ブロムコナゾール、ブチオベート、カルプロパミド(KTU 3616)、カプタホール、カプタン、カルベンダジム、クロロネブ、クロロタロニル、クロトリマゾール、オキシ塩化銅、銅塩、シモキサン、シプロコナゾール、シプロジニル(CGA 219417)、(5)-3,5-ジクロロ-N-(3-クロロ-1-エチル-1-メチル-2-オキソプロピル)-4-メチルベンズアミド(RH 7281)、ジクロシメト(S-2900)、ジクロメジン、ジ

30
40
50

クロラン、ジフェノコナゾール、(S)-3,5-ジヒドロ-5-メチル-2-(メチルチオ)-5-フェニル-3-(フェニルアミノ)-4H-イミダゾール-4-オン(RP-407213)、ジメトモルフ、ジモキシストロビン(SSF-126)、ジニコナゾール、ジニコナゾール-M、ドジン、エコナゾール、エジフェンホス、エポキシコナゾール(BAS-480F)、ファモキサドン、フェナリモール、フェンブコナゾール、フェンカルアミド(SZX0722)、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、酢酸トリフェニルすず、水酸化トリフェニルすず、フルアジナム、フルジオキソニル、フルメトベル(RPA-403397)、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトラニル、フルトリアホール、フォルペット、ホセチル-アルミニウム、フララキシル、フラメトビル(S-82658)、ヘキサコナゾール、イマザリル、6-ヨード-3-プロピル-2-プロピルオキシ-4(3H)-キナゾリノン、イプロコナゾール、イプロベンホス、イプロジオン、イソコナゾール、イソプロチオラン、カスガマイシン、クレスキシム-メチル、マンコゼブ、マネブ、メフェノキサム、メプロニル、メタラキシル、メトコナゾール、メトミノストロビン/フェノミノストロビン(SSF-126)、ミコナゾール、ミクロブタニル、ネオ-アソジン(メタンアルソン酸第二鉄)、ヌアリモール、オキサジキシル、ペンコナゾール、ペンシクリン、ピコキシストロビン、プロベナゾール、プロクロラズ、プロパモカルブ、プロピコナゾール、ピラクロストロビン、ピリフェノキス、ピリメタニル、プロクロラズ、ピリフェノキス、ピロキロン、キノキシフェン、スピロキサミン、イオウ、テブコナゾール、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チフルズアミド、チオファネート-メチル、チラム、トリアジメホン、トリアジメノール、トリアリモール、トリシクラゾール、トリフロキシストロビン、トリホリン、トリチコナゾール、ウニコナゾール、バリダマイシン、およびビンクロゾリンなどの殺菌・殺カビ剤、アルドキシカルブおよびフェナミホスなどの抗線虫剤、ストレプトマイシンなどの殺バクテリア剤、アミトラズ、キノメチオネット、クロロベンジレート、シヘキサチン、ジコホル、ジエノクロル、エトキサゾール、フェナザキン、フェンブタチンオキシド、フェンブロパトリン、フェンピロキシメート、ヘキシチアゾキス、プロバルギット、ピリダベン、およびテブフェンピラドなどの殺ダニ剤、およびバチルス・チューリングエンシス(Bacillus thuringiensis)、バチルス・チューリングエンシス(Bacillus thuringiensis)内毒素、バキュロウイルス(baculovirus)、および昆虫病原性細菌、ウィルスおよび菌・カビなどの生物剤。これらの様々な混合相手と本発明の化合物との重量比は、典型的に100:1~1:100の間、好ましくは30:1~1:30の間、より好ましくは10:1~1:10の間、最も好ましくは4:1~1:4の間である。
10
20
30

【0082】

場合によっては、同様の制御スペクトルであるが、異なる作用様式を有するその他の殺菌・殺カビ剤との組み合わせが、抵抗性管理のために特に有利であろう。

【0083】

植物疾患制御は、通常、本方法に従って安定化された有効量の水酸化銅(I)を(例えば配合された組成物として)感染の前または後のいずれか、好ましくは感染前に、根、茎、葉、果実、種子、塊茎などの保護される植物の部分、または球根、またはその中で保護される植物が生育する培地(土壤または砂)に塗布して達成される。化合物はまた、種子に塗布して種子および苗を保護できる。

フロントページの続き

(72)発明者 オバー・ホルザー, マシュー・リチャード
アメリカ合衆国デラウェア州 19810 ウィルミントン・ストーンクロツプロード 101

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平08-104519(JP, A)
特開昭62-207716(JP, A)
特公昭39-008808(JP, B1)
特開平04-264012(JP, A)
米国特許第04404169(US, A)
欧州特許出願公開第00080226(EP, A1)
国際公開第2002/076378(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G3/00-3/14
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)
WPI
CiNii