

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/077948 A1

(51) 国際特許分類: A01N 25/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016351

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-367725

2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP

特願 2002-367726
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
100-8165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号
Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 河野 恵宣 (KAWANO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒
880-0922 宮崎県宮崎市本郷 2-1 4-2 5 Miyazaki
(JP). 幡手 泰雄 (HATATE, Yasuo) [JP/JP]; 〒891-0102
鹿児島県鹿児島市星ヶ峯 4-2 0-1 1 Kagoshima
(JP). 塩盛 弘一郎 (SHIOMORI, Koichiro) [JP/JP]; 〒
889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1 宮崎大学
内 Miyazaki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野 晶巳
(MIZUNO, Masami) [JP/JP]; 〒100-8165 東京都千代

田区 大手町 2 丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社内
Tokyo (JP). 鈴木 雅博 (SUZUKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒
100-8165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 日
本曹達株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大
手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AGRICULTURAL-CHEMICAL MICROCAPSULE PREPARATION MADE BY OIL/WATER LIQUID DRYING
AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: Oil/Water 液中乾燥法による農業マイクロカプセル製剤及びその製造方法

(57) Abstract: A process for easily producing microcapsules, characterized by comprising the following steps; and a composite microcapsule preparation produced by the process which contains an agricultural-chemical active ingredient in a large amount. (1) A step in which one or more agricultural-chemical active ingredients and polylactic acid or the like are dissolved in a solvent in which they are soluble and which is incompatible with water. (2) A step in which the solution obtained in the preceding step is emulsified/dispersed in water by means of a homomixer or homogenizer. (3) A step in which the solvent contained in the solution emulsified/dispersed is evaporated and removed by heating under vacuum to crystallize the agricultural-chemical active ingredients and polymer. (4) A step in which the composite microcapsule preparation thus formed by solidification is taken out by decantation and/or centrifugal separation.

[続葉有]



WO 2004/077948 A1



(57) 要約:

以下の工程からなることを特徴とする簡便なマイクロカプセルの製造方法および当該方法で製造された農薬活性成分の取り込み量の多い複合マイクロカプセル製剤。

(1) 1種あるいは2種以上の農薬活性成分とポリ乳酸等を、それらを溶解しうる水に相溶しない溶媒に溶かす工程。

(2) 全行程で得られた溶液をホモミキサーあるいはホモジナイザーを用いて水中に乳化・分散させる工程。

(3) 乳化・分散させた溶液中の溶媒を加温・減圧により蒸散させて農薬活性成分およびポリマーを結晶化させる工程。

(4) デカンテーションおよび／または遠心分離により、固形化した複合マイクロカプセル製剤を得る工程。

明 細 書

Oil/Water 液中乾燥法による農薬マイクロカプセル製剤及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、農薬活性成分、特にシクロヘキサジオン系除草剤、または、アゾール系殺菌剤のマイクロカプセル製剤、ならびにその製造方法に関する。

背景技術

- 10 医薬、農薬等のマイクロカプセル化技術については既に多くの方法が知られている。（例えば、非特許文献 1 を参照）

また、本発明の方法に類似のマイクロカプセル製剤の製造方法も知られている。（特許文献 1、特許文献 2 を参照）

- 15 しかし、シクロヘキサジオン系除草剤、または、アゾール系殺菌剤の製造効率がよく、マイクロカプセル製剤中の農薬活性成分濃度の高い、簡便なマイクロカプセル製剤の製造方法は知られていなかった。

非特許文献 1：「造粒の基礎 造粒の基礎と工学」、「造粒ハンドブック」（1991 年）、日本粉体工業技術協会編（株）オーム社発行 60～64 ページ

特許文献 1：特開平 6－65064 号公報参照

- 20 特許文献 2：特開 2002－301357 号公報

発明の開示

本発明の課題は、農薬活性成分のマイクロカプセルへの取り込み量が多く、簡便に製造できるマイクロカプセル製剤およびその製造方法を提供することである。

- 25 本発明は、以下の工程からなることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法および該方法により得られるマイクロカプセル製剤に関する。

（1）1 種あるいは 2 種以上の農薬活性成分とスチレンーギビニルベンゼン共重合体、ポリイプシロンカプロラクタム、ポリ乳酸、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体の 1 種あるいは 2 種以上の皮膜形成ポリマーとの混合物を、それらを溶解

しうる水に相溶しない溶媒に溶かす工程。

(2) 前工程で得られた溶液をホモミキサーあるいはホモジナイザーを用いて水中に乳化・分散させる工程。

(3) 乳化・分散させた溶液中の溶媒を加温・減圧により蒸散させて農薬活性成分およびポリマーを結晶化させる工程。

(4) デカンテーションおよび／または遠心分離により、固形化した複合マイクロカプセル製剤を得る工程。

本発明方法は、農薬活性成分が、シクロヘキサンジオン系除草剤、または、アゾール系殺菌剤に適用でき、シクロヘキサンジオン系除草剤としては特にセトキシジム、アゾール系殺菌剤としては特にトリフルミゾールに好適に適用できる。

本発明方法においては、皮膜形成ポリマーとして、ポリイプシロンカプロラクタム、ポリ乳酸、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体等の生分解性ポリマーを用い、水に相溶しない溶媒として、例えば、酢酸エチルを用いる。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明に用いることのできる農薬活性成分としては、非極性溶媒への溶解度が高い固体農薬あるいは常温で液体の農薬で、水に難溶性、好ましくは水に対する溶解度10000ppm以下のものであれば特に制限はなく、2種類以上を併用しても良い。例えば、トリフルミゾール(triflumezole)等のアゾール系殺菌剤、セトキシジム(sethoxydim)等のシクロヘキサンジオン系除草剤等があり、これらの1種あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明に用いる水に相溶しない溶媒とは、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、イソオクタン、オクタン、ノナン、酢酸エチル、トルエン等があり、これらの1種あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明に用いる皮膜形成ポリマーとは、農薬活性成分を包み込む物質であり、スチレンービニルベンゼン共重合体、ポリイプシロンカプロラクタム、ポリ乳酸、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体であれば分子量、構造等の制限は特に無く、これらの1種あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明で用いることのできる吸油能の高い無機物あるいは有機物とは、液状の農薬活性成分を含浸できれば特に制限は無く、無機物としては酸化珪素、ベントナイト、活性炭、シリカゲル等が、有機物としてはデンプン、セルロース等があり、これらの1種あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

- 5 本発明に用いることのできる溶媒の乳化・分散剤とは、農薬活性成分及び皮膜形成ポリマーが溶解した溶媒を乳化・分散できれば特に制限は無く、水に相溶しない溶媒あるいは水に添加することができる。例えば、ポリオキシエチレンが付加したトリあるいはジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンが付加したアルコールエーテル、ポリオキシエチレンが付加したソルビタンオレエート等
- 10 のツイーン系界面活性剤、ソルビタンオレエート等のスパン系界面活性剤、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルムアルデヒド縮合物、フェノールスルホン酸ナトリウムのホルムアルデヒド縮合物、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合体やポリカルボン酸
- 15 ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等、ポリグリセノール縮合リシノレイン酸エステル、モノラウリン酸デカグリセリン、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、デキストリン、ペクチン、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の有機物及びリン酸カルシウム等の
- 20 無機物が挙げられ、1種または2種以上を混合して用いることができる。

また、本発明では、マイクロカプセル製剤製造時の泡立ちを少なくするために、シリコン系の界面活性剤、高級脂肪酸のナトリウム塩やカルシウム塩あるいは混合物、アセチレン系の界面活性剤等を添加することもできる。

- 本発明のマイクロカプセル製剤製造に於いて使用される各成分の量は、農薬活
- 25 性成分の種類によって異なるが、通常、最終調製量に対して農薬活性成分は0.01～60重量%、好ましくは0.01～40重量%、農薬活性成分を包み込むための皮膜形成ポリマーは0.005～80重量%、好ましくは0.005～50重量%、農薬活性成分及び皮膜形成ポリマーを溶かす溶媒は0.005～80重量%、好ましくは0.01～50重量%、吸油能の有する無機物あるいは有機

物は0～60重量%、好ましくは0～40重量%、乳化・分散用界面活性剤は0～30重量%、好ましくは0～20重量%、消泡剤は0～10重量%、好ましくは0～5重量%である。

- 5 本発明の実施にあたっては、(1) 農薬活性成分1種あるいは2種以上とスチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリイプシロンカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体の1種あるいは2種以上の皮膜形成ポリマーとの混合物を水に相溶しない溶媒中に溶解させ、必要に応じて吸油能を有する無機物あるいは有機物に含浸させる(第1工程)、(2) 農薬活性成分とポリマーが溶解した溶媒、あるいはその含浸体をホモミキサーあるいはホモジナイザーで
- 10 水中に細かな粒として乳化・分散させる(第2工程)、溶液中に乳化・分散させた乳化粒子中の溶媒を加温・減圧により蒸散させ、農薬活性成分を取り込んだポリマーを微細に結晶化させる(第3工程) ことにより懸濁剤を製造する。次いで、(4) 懸濁剤から水をデカンテーションあるいは遠心分離等により取り除く(第4工程) ことにより、マイクロカプセル製剤を製造する。

15

実施例

次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例 1

- 20 セトキシジム 5 g、ポリイプシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g を酢酸エチル 100 g 溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで5分間乳化し(液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 r p m)、ホモジナイザー回転
- 25 数を 5000 r p m にして 40℃、700 mmH g で 3 時間減圧乾燥する事により酢酸エチルを完全に蒸発させセトキシジムをポリイプシロンカプロラクタムでカプセル化する。この懸濁剤からデカンテーションで固形成分のみを取り出しセトキシジム含量約 20% のマイクロカプセル製剤を製造した。

このマイクロカプセル製剤の組成は、セトキシジム 5 g、ポリ乳酸 20 g、モ

ノラウリン酸デカグリセリン 1 g であり、セトキシジム含量は約 20 % になる。

実施例 2

- トリフルミゾール 3 g、ポリイプシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g を酢酸エチル 74 g に溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで 5 分間乳化し（液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 rpm）、ホモジナイザー回転数を 5000 rpm にして 40℃、700 mmHg で 5 時間減圧乾燥することにより酢酸エチルを完全に蒸発させトリフルミゾールをポリイプシロンカプロラクタムでカプセル化する。この懸濁剤からデカンテーションで固形成分のみを取り出しトリフルミゾール含量約 12 % のマイクロカプセル製剤を製造した。このマイクロカプセル製剤の組成は、トリフルミゾール 3 g、ポリイプシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g であり、トリフルミゾール含量は約 12 % になる。

15 実施例 3

- トリフルミゾール 10 g、ポリイプシロンカプロラクタム 40 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g を酢酸エチル 150 g に溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで 5 分間乳化し（液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 rpm）、ホモジナイザー回転数を 5000 rpm にして 40℃、700 mmHg で 5 時間減圧乾燥することにより酢酸エチルを完全に蒸発させトリフミンをポリイプシロンカプロラクタムでカプセル化する。この懸濁剤からデカンテーションで固形成分のみを取り出しトリフミン含量約 20 % のマイクロカプセル化製剤を製造した。

- 25 このマイクロカプセル製剤の組成は、トリフルミゾール 10 g、ポリイプシロンカプロラクタム 40 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g であり、トリフルミゾール含量は約 20 % になる。

実施例 4

トリフルミゾール 10 g、ポリ乳酸 20 g、POE トリスチリルフェニルエー

テル 3 g、ジクロロエタン 200 g に溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで 5 分間乳化し（液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 rpm）、ホモジナイザー回転数を 5000 rpm にして 40℃、700 mmHg で 3 時間減圧乾燥することによりジクロロエタンを完全に蒸発させトリフルミゾールをポリ乳酸でカプセル化する。この懸濁剤からデカンテーションで固形成分のみを取り出しトリフルミゾール含量約 30% のマイクロカプセル製剤を製造した。

このマイクロカプセル製剤の組成は、トリフルミゾール 10 g、ポリ乳酸 20 g、POE トリスチリルフェニルエーテル 3 g であり、トリフルミゾール含量は約 30% になる。

比較例 1

セトキシジム 5 g、ポリイブシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g を酢酸エチル 100 g に溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで 5 分間乳化し（液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 rpm）、得られた懸濁液をスプレードライヤー装置（大河原化工機株式会社製 L-8 型）を用いて乾燥温度 100℃で噴霧乾燥し、セトキシジムがポリイブシロンカプロラクタムでカプセル化した固形製剤を製造した。

このマイクロカプセル製剤の組成は、セトキシジム 5 g、ポリ乳酸 20 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g であり、セトキシジム含量は約 20% になる。

比較例 2

トリフルミゾール 3 g、ポリイブシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g を酢酸エチル 74 g に溶かし有機相を製造する。次に、ポリビニルアルコール 4 g、モノラウリン酸デカグリセリン 1 g を水 500 g に溶かし水相を製造する。水相に有機相を加えホモジナイザーで 5 分間乳化し（液温 40℃、ホモジナイザー回転速度 500 rpm）、得られた懸濁液をスプレードライヤー装置（大河原化工機株式会社製 L-8 型）を用いて乾燥温

度 100℃で噴霧乾燥し、トリフルミゾールがポリイブシロンカプロラクタムでカプセル化した固形製剤を製造した。

このマイクロカプセル製剤の組成は、トリフルミゾール 3 g、ポリイブシロンカプロラクタム 20 g、ポリグリセリル縮合リシノレイン酸エステル 1 g であり、
5 トリフルミゾール含量は約 12%になる。

比較例 3

トリフルミゾール 3 g、パラフィンワックス 60 g、カルナバワックス 30 g、酸化珪素 1 g、タルク 7 g、ポリビニルアルコール 9 g を混合し、ワックスが溶解する温度 100℃で練り込み粘土状にする。この粘土を押し出し造粒装置（P
10 V-5）を用いて造粒し（押し出し径 0.7 mm）空冷により固化させ、トリフルミゾールがワックス成分で包まれた固形製剤を製造した。

比較例 4

トリフルミゾール 2 g、保護コロイド剤 スチレン無水マレイン酸コポリマー Na 塩 0.5 g を溶媒 SAS-296 8 g に溶解し、尿素が 2.5 g 溶けている水 86.5 g（尿素 2.5 g + 水 84 g）に添加し 10%クエン酸水で pH を
15 3 に調整した後、ホモジナイザー 5000 rpm で 10 分間乳化させる。この乳濁液に 37%のホルマリン水を 6.8 g（ホルマリン 2.5 g）を加え、液温を 70~75℃に上げホモジナイザー 10000 rpm で 2 時間 尿素-ホルマリン樹脂を乳化粒子表面で生成させる。反応後液温を 40℃に下げ 28%アンモニア水で pH 7.5 に調整する。この懸濁剤からデカンテーションで固形成分のみ
20 を取り出しトリフルミゾール含量約 13%のマイクロカプセル製剤を製造した。

試験例 1：マイクロカプセル化製剤収率の測定

マイクロカプセル製剤製造において 100%回収された場合の仕込み量（A）と実際の製造に置いて回収された量（B）より収率を算出した。

25 収率（%）= B / A × 100

試験例 2：マイクロカプセル中の農薬活性成分含量測定

製造したマイクロカプセル化固形製剤 10 g をメタノール 100 ml に浸漬し、セトキシジムまたはトリフルミゾールをマイクロカプセル中から超音波で 30 分間抽出する。抽出されたセトキシジムまたはトリフルミゾールを HPLC で分析

し、マイクロカプセル中のセトキシジムまたはトリフルミゾール含量を算出した。

試験例 3 : マイクロカプセル化率の測定

製造したマイクロカプセル化固形製剤 10 g をヘキサン 100 ml 中に浸漬し約 30 秒間スパチュラで緩く攪拌する。攪拌後 5 分間静置しマイクロカプセル剤が沈降したのを確認した後上澄みを HPLC で分析し、ヘキサン中に溶け込んだ
5 原体量を測定し、マイクロカプセル化率を算出する。

$$\begin{aligned} \text{マイクロカプセル化率 (\%)} = \\ (\text{マイクロカプセル製剤中の原体量} - \text{ヘキサン中に溶け込んだ原体量}) \\ \div \text{マイクロカプセル製剤中の原体量} \times 100 \end{aligned}$$

10 試験例 4 : 製剤希釈物性の測定

リグニンスルホン酸 Na 10 g、アルキルナフタレンスルホン酸 Na 塩のホルムアルデヒド縮合物 5 g、アルキルナフタレンスルホン酸 Na 2 g とクレー 73 g の混合物とジェットミル粉碎し粉体径 7 ミクロン程度の水和剤ベースを製造する。実施例及び比較例で製造したマイクロカプセル化固形製剤 10 g と水和剤ベ
15 ース 90 g を乳鉢で混合し水和剤を製造する。この水和剤を水道水で 1000 倍希釈し、希釈物性（測定項目；自己分散性、初期分散性、懸濁安定性、起泡性）について測定した。

〈評価方法〉

・自己分散性；200 ml の水道水（250 ml メスシリンダー）に水和剤を 0.25 g
20

投下した時の薬剤の分散状態。雲状に分散 ◎ > ○ > △ > × 全く分散しない

・初期分散性；薬剤投下 30 秒後にメスシリンダーを倒立させ、完全に薬剤が分散するの

25 に必要な倒立回数。

・懸濁安定性；メスシリンダー 30 回倒立後の径時的な沈降量（ml）。

・起泡性；メスシリンダー 30 回倒立 1 分後の泡高（ml）。

上記試験例 1 ～ 3 の結果を下記表 1 ～ 表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
回収率 (%)	100	39
マイクロカプセル化率 (%)	90	35
自己分散性	◎	○
初期分散性 (個)	1	1
起泡性 (ml)	4	3
懸濁安定性 (ml)		
1 h r	0.01	0.35
2 h r	0.06	0.56
24 h r	0.20	0.77

5 表 2

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4
回収率 (%)	100	100	100	35	95	73
マイクロカプセル化率 (%)	88	92	90	22	92	32
自己分散性	◎	◎	◎	△	×	○
初期分散性 (個)	1	1	1	2	>30	3
起泡性 (ml)	3	5	5	2	1	3
懸濁安定性 (ml)						
1 h r	0.01	0.01	0.01	0.20	0.21	0.02
2 h r	0.05	0.07	0.05	0.38	0.55	0.11
24 h r	0.18	0.22	0.20	0.65	0.75	0.35

産業上の利用の可能性

本発明により、マイクロカプセル中の農薬活性成分濃度が高く、希釈物性の良い農薬のマイクロカプセル化製剤を効率良く製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 以下の工程からなることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

5 (1) 1種あるいは2種以上の農薬活性成分とスチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリイプシロンカプロラクタム、ポリ乳酸、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体の1種あるいは2種以上の皮膜形成ポリマーとの混合物とを、それらを溶解しうる水に相溶しない溶媒に溶かす工程。

(2) 前工程で得られた溶液をホモミキサーあるいはホモジナイザーを用いて水中に乳化・分散させる工程。

10 (3) 乳化・分散させた溶液中の溶媒を加温・減圧により蒸散させて農薬活性成分およびポリマーを結晶化させる工程。

(4) デカンテーションおよび／または遠心分離により、固化した複合マイクロカプセル製剤を得る工程。

15 2. (2) 工程において、溶媒に乳化・分散剤を添加することによって製造する1記載の製造方法。

3. 農薬活性成分が、シクロヘキサンジオン系除草剤である請求の範囲1または2記載の製造方法。

4. シクロヘキサンジオン系除草剤がセトキシジムである請求の範囲3記載の製造方法。

20 5. 農薬活性成分が、アゾール系殺菌剤である請求の範囲1または2記載の製造方法。

6. アゾール系殺菌剤がトリフルミゾールである請求の範囲5記載の製造方法。

25 7. 皮膜形成ポリマーとして、ポリイプシロンカプロラクタム、ポリ乳酸または、ポリ乳酸とグリコール酸の共重合体を、水に相溶しない溶媒として酢酸エチルまたはジクロロエタンを用いることを特徴とする請求の範囲1乃至6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. 請求の範囲1乃至7のいずれか1項に記載の方法で製造された複合マイクロカプセル製剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N25/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-25204 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Full text (Family: none)	1-8
Y	US 3960757 A (Toyo Jpzp Co., Ltd.), 01 June, 1976 (01.06.76), Full text & GB 1413186 A & DE 2332640 A	1-8
Y	US 4389330 A (Stolle Research and Development Corp.), 21 June, 1983 (21.06.83), Full text & JP 57-93912 A & DE 3136606 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 January, 2004 (19.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5665394 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text & JP 7-278018 A & EP 668073 A2	1-8
Y	WO 96/10397 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 11 April, 1996 (11.04.96), Full text & JP 8-151322 A & EP 800385 A1 & US 6113941 A	1-8
Y	WO 96/39134 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 12 December, 1996 (12.12.96), Full text & JP 9-263545 A & EP 831808 A1 & US 5910492 A	1-8
Y	JP 10-203966 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-25204 A (日本曹達株式会社) 1998. 01. 27 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	US 3960757 A (Toyo Jpzp Co., Ltd.) 1976. 06. 01 全文 & GB 1413186 A & DE 2332640 A	1-8
Y	US 4389330 A (Stolle Research and Development Corporation) 1983. 06. 21 全文 & JP57-93912 A & DE 3136606 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5665394 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.) 1997. 09. 09 全文 & JP 7-278018 A & EP 668073 A2	1-8
Y	WO 96/10397 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 1996. 04. 11 全文 & JP 8-151322 A & EP 800385 A1 & US 6113941 A	1-8
Y	WO 96/39134 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 1996. 12. 12 全文 & JP 9-263545 A & EP 831808 A1 & US 5910492 A	1-8
Y	JP 10-203966 A (武田薬品工業株式会社) 199 8. 08. 04 全文 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

以下の工程からなることを特徴とする簡便なマイクロカプセルの製造方法および当該方法で製造された農薬活性成分の取り込み量の多い複合マイクロカプセル製剤。

(1) 1種あるいは2種以上の農薬活性成分とポリ乳酸等を、それらを溶解しうる水に相溶しない溶媒に溶かす工程。

(2) 全行程で得られた溶液をホモミキサーあるいはホモジナイザーを用いて水中に乳化・分散させる工程。

(3) 乳化・分散させた溶液中の溶媒を加温・減圧により蒸散させて農薬活性成分およびポリマーを結晶化させる工程。

(4) デカンテーションおよび／または遠心分離により、固形化した複合マイクロカプセル製剤を得る工程。