

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A) (11)特許出願公開番号

特開平9-315902

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 25/12			A 0 1 N 25/12	
43/16			43/16	A
43/40	101		43/40	101 A
47/12			47/12	A
57/28			57/28	F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 数)

(21)出願番号 特願平8-130418

(22)出願日 平成8年(1996)5月24日

(71)出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72)発明者 村井 順一

茨城県つくば市稲荷前8-6 モアリッシュェ

ルつくば稲荷前202号

(72)発明者 澤村 正壽

茨城県つくば市大字谷田部1144番地401

(74)代理人 弁理士 朝日奈 忠夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 農薬顆粒剤

(57)【要約】

【課題】固結、粉立ちがなく、取り扱いが容易な農薬顆粒剤の提供。

【解決手段】農薬活性成分および平均粒子径が約5~20nmの無水シリカを含有してなる農薬顆粒剤。

【効果】本発明の農薬顆粒剤は、長期保存時の固結が防止され、使用時には粉立ちが少ないので、取り扱い易い農薬顆粒剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】農薬活性成分および平均粒子径が約5～20 nmの無水シリカを含有してなる顆粒剤。

【請求項2】顆粒状水溶剤である請求項1記載の顆粒剤。

【請求項3】農薬活性成分が20℃における水に対する溶解度が約0.1 g/ml以上の水溶性農薬活性成分である請求項1記載の顆粒剤。

【請求項4】農薬活性成分がアセフェート、ニテンピラム、カルタップ塩酸塩またはバリダマイシンAである請求項1記載の顆粒剤。

【請求項5】農薬活性成分がアセフェートである請求項1記載の顆粒剤。

【請求項6】農薬活性成分の含有量が製剤全体に対して約10～95重量%である請求項1記載の顆粒剤。

【請求項7】無水シリカの含有量が製剤全体に対して約0.1～3重量%である請求項1記載の顆粒剤。

【請求項8】農薬顆粒剤の固結を防止するための無水シリカの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固結性が防止され、粉立ちが少ない農薬顆粒剤に関する。本発明の農薬顆粒剤は、長期保存の際にも固結性は防止され、使用時には粉立ちが少ないので取り扱い易い、優れた殺虫、殺菌、除草用などの農薬顆粒剤として用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、農薬製剤の分野では固結防止剤として、炭酸カルシウム、ラクトン、フェニルキシリルエタン等の高沸点溶媒等が用いられている(特開昭53-15425、特開昭59-216801、特開昭63-107903等)。特開平6-128102号公報には、農薬活性成分および珪藻土を含有する粒状水和剤が記載されている。また、特開平7-2612号公報には、アセフェートと合成珪酸の焼成品とを含有する農薬固形製剤が記載されている。しかし、いずれも公報にも平均粒子径が5～20 nmの無水シリカを含有する農薬顆粒剤および農薬顆粒剤の固結を防止するための無水シリカの使用に関する記載はない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の水溶剤は、粉末状のものは薬剤の計量時や薬液の調製時など粉立ちが問題となっており、また流動性に欠けるため、計量し難いなどの欠点があった。また、顆粒状のものでは長期保存時の際の固結が問題となっていた。液剤については、水に溶けた状態で分解し易い農薬活性成分には応用することができないという欠点があった。また、液体であるためガラス瓶やプラスチックボトル等の固形容器に入れる必要があり、容器の破損が生じたり、広い保管場所が必

の処分の問題等、環境に対しても好ましくないのが現状である。作業保護という観点から粉立ちのない、計量しやすい製剤とするためには、従来の粉末状水溶剤ではこれらの問題点を解決することは難しく、また、液剤では包装容器の処分が最大の問題である。したがって、粉立ちが少なく、計量、取り扱いが容易で、かつ保管・貯蔵にも便利な農薬顆粒剤の開発が望まれていた。とくに、水溶性農薬活性成分を含有する農薬顆粒剤は、長期保存した場合、加圧、加湿等により固結することがあり、固結防止の対策が必要とされる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、農薬活性成分に平均粒子径が5～20 nmの無水シリカを配合することにより、予想外にも固結が防止され、粉立ちが少ない農薬顆粒剤が得られることを知見した。さらに、本発明者らは、これらの知見に基づいて、さらに研究検討を行なった結果、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、(1)農薬活性成分および平均粒子径が約5～20 nmの無水シリカを含有してなる顆粒剤、(2)顆粒状水溶剤である上記(1)記載の顆粒剤、(3)農薬活性成分が20℃における水に対する溶解度が約0.1 g/ml以上の水溶性農薬活性成分である上記(1)記載の顆粒剤、(4)農薬活性成分がアセフェート、ニテンピラム、カルタップ塩酸塩またはバリダマイシンAである上記(1)記載の顆粒剤、(5)農薬活性成分がアセフェートである上記(1)記載の顆粒剤、(6)農薬活性成分の含有量が製剤全体に対して約10～95重量%である上記(1)記載の顆粒剤、(7)無水シリカの含有量が製剤全体に対して約0.1～3重量%である上記(1)記載の顆粒剤、および(8)農薬顆粒剤の固結を防止するための無水シリカの使用に関する。なお、本明細書中で用いられるTMは、登録商標を意味する。

【0006】本発明の農薬顆粒剤において、農薬活性成分としては、常温で固体であれば、殺虫剤、殺菌剤、除草剤などいずれの農薬活性成分であっても良く、1種または2種以上の農薬活性成分を用いることができる。これに該当する農薬活性成分の例を挙げると次の通りである。

〔殺虫剤〕ピリダフェンチオン、ジメトエート、PM P、C VMP、ジメチルビンホス、アセフェート、サリチオン、DEP、NAC、MTMC、MIPC、PH C、MPMC、XMC、ベンダイオカルブ、ピリミカルブ、メソミル、オキサミル、チオジカルブ、シベルメトリン、カルタップ塩酸塩、チオシクラム、ベンズルアズロン、プロプロフェジン、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタズ、ピリダベン、クロフェンテジン、ニテン

〔殺菌剤〕ジラム、チウラム、キャプタン、TPN、フサライド、トルクロホスメチル、ホセチル、チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダゾール、チアベンダゾール、ジエトフェンカルブ、イプロジオン、ビシクロゾリン、プロシミドン、フルオリミド、オキシカルボキシシン、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、メタラキシル、オキサジキシル、トリアジメホン、ヘキサコナゾール、トリホリン、プラストサイジンS、カスガマイシン、ポリオキシシン、バリダマイシンA、ミルディオマイシン、PCNB、ヒドロキシイソキサゾール、ダゾメット、ジメチリモール、ジクロメジン、トリアジン、フェリムゾン、プロベナゾール、イソプロチオラン、トリシクラゾール、ピロキロン、オキソリニック酸等。

【0007】〔除草剤〕MCP、MCPB、トリクロピル、ナプロアニリド、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックス、MCC、ピリプチカルブ、DCPA、プロモブチド、メフェナセット、ナプロバミド、ジフェナミド、プロピザミド、アシュラム、DCMU、リニユロン、ダイムロン、メチルダイムロン、テブチュウロン、ベンスルフロメチル、シマジン、アトラジン、シメトリン、アメトリン、プロメトリン、ジメタメトリン、メトリブジン、ベンタゾン、オキサジアゾン、ピラゾレート、ベンゾフェナップ、プロジアミン、グリホサート、ピアラホス、アロキシジム、イマゾスルフロン、アジムスルフロン、ピラゾスルフロンエチル、シノスルフロン等。

その他、常温で固体状の農薬活性成分であれば、これらに限定されるものではない。上記の農薬活性成分の中でも、20℃における水に対する溶解度が0.1g/ml以上の水溶性農薬活性成分が好ましく、例えば、アセフェート、ニテンピラム、カルタップ塩酸塩、バリダマイシンAなどが好ましく、特にアセフェートが好適である。

【0008】本発明の農薬顆粒剤においては、無水シリカとしては、四塩化ケイ素の酸水素塩中で高温(1000℃以上)加水分解により得られるSiO₂が用いられ、具体的にはアエロジル130、アエロジル200、アエロジル200V、アエロジル300CF、アエロジルR972(商品名、日本アエロジル製)等から選ばれ1種または2種以上のものが用いられる。これらの無水シリカの中でも、例えば、アエロジル200、アエロジル200Vなどが好ましく、特にアエロジル200などが好適である。また、これらの無水シリカとしては、例えば、平均粒子径が通常約5~20nm、好ましくは約7~15nm、より好ましくは約10~12nmのものなどが好ましい。

【0009】本発明の農薬顆粒剤には、その他、通常の農薬顆粒剤に用いられる添加剤を用いることができる。

剤、増量剤等を自由に使用することができ、これらは使用される農薬活性成分の種類に応じて選択すればよい。界面活性剤としては、通常非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤などの何れの界面活性剤を用いることができ、これらの1種または2種類以上を用いてもよい。非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキ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エーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、酸化エチレンと酸化プロピレンのブロック共重合体、高級脂肪酸アルカノールアמידなどが用いられる。陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などが用いられる。

【0010】陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸重縮合物金属塩、アルケニルスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リグニルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホネート硫酸塩などの高分子系化合物、ポリスチレンスルホン酸Na塩、ポリカルボン酸Na塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム、高級アルコールスルホン酸塩、高級アルコールエーテルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、高級脂肪酸アルカリ金属塩などが用いられる。本発明で用いられる界面活性剤としては、上記の中でも陰イオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤が好ましい。特に、非イオン性界面活性剤としては、HLB値が9~13の範囲のものが、水に対する溶解度や湿潤作用の点からみて好ましい。また、陰イオン性界面活性剤としては、ジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウムあるいはポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウムを主成分とする界面活性剤が好ましい。より具体的には、陰イオン界面活性剤としては、ジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウムを主成分とするニューカルゲンEP-70GTM(竹本油脂(株)製)、ネオコールSW-CTM(第一工業製薬(株)製)、サンモリンOT-70TM(三洋化成(株)製)、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウムを主成分とするディクスゾールWK、ディクスゾール60A(いずれも第一工業製薬(株)製)などが用いられる。HLB値が9~12の非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(例、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル[NP-85TM]、竹本油脂(株)製)や酸化エチレンと酸化プロピレンのブロック共重合体(例、ニューポールPE-64TM、三洋化成(株)製)などが用いられる。

しく用いられる。そのような水溶性結合剤としては、例えば、デキストリン、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、グルコース、スクロースなどが用いられ、特にデキストリンなどが好ましい。これらの水溶性結合剤を含有させることによって、本発明の農薬顆粒剤は、さらに水に対する崩壊分散性を損なうことなく顆粒強度を高めることができる。安定化剤としては、例えば、リン酸、PAP（イソプロピルアシッドフォスフェート）助剤などが用いられる。着色剤としては、例えば、シアニングリーン 10 G、エリオグリーンB400などが用いられる。防腐剤としては、例えば、ブチルパラベン、ソルビン酸カリなどが用いられる。増量剤としては、例えば、乳糖、重ソ一、硫酸、尿素、ショ糖などが用いられる。

【0012】本発明の農薬顆粒剤における農薬活性成分の含有量は、製剤全体に対して、通常約5～95重量%、好ましくは約10～95重量%、より好ましくは約30～95重量%、さらに好ましくは約50～95重量%である。無水シリカは、製剤全体に対して、通常約0.1～3重量%、好ましくは約0.3～3重量%、さら 20 に好ましくは約0.5～2重量%の範囲で用いられる。界面活性剤は、製剤全体に対して、通常約10重量%以下、好ましくは約5重量%以下の範囲で加えてもよい。結合剤は、製剤全体に対して、通常約20重量%以下、好ましくは約10重量%以下の範囲で加えてもよい。着色剤は、製剤全体に対して、通常約0.3重量%以下、好ましくは約0.1重量%以下の範囲で加えてもよい。その他、安定化剤、防腐剤などの添加剤は、製剤全体に対して、通常約10重量%以下の範囲で加えてもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の農薬顆粒剤は、通常の農薬顆粒剤の製造に用いられる湿式押出造粒法または乾式造粒法により製造することができる。このうち、湿式造粒法によるものは、通常、100重量部の製剤固形分に対して通常約1～10重量部の水を用いて押出造粒することにより製造することができる。乾式造粒法の場合は、水を用いることなく圧密のみにより製造することができる。具体的には、湿式造粒法の場合、農薬活性成分、無水シリカおよび必要に応じ界面活性剤、結合剤等を混練機等によって均一に混合する。例えば、配合され 40 る成分のうち固形成分を適度に混合し、そこへ液体成分を滴下し、さらに混合を続ける。また、この際、固形成分が塊のような場合には、粗粉碎等によって適度な粉末に粉碎し、混合操作を容易にしておくことが好ましい。適度な粉末の粒子としては、約1～100 μ mの粒子径である。次いで、この混合物に適量の水を加え、さらに混練機で練る。この練合は、練合物が滑らかな粘りを生じ、後工程の押出造粒に適した程度まで行なう。そして、この練合物を通常の湿式押出造粒機で顆粒化後、乾

【0014】一方、乾式造粒法の場合、農薬活性成分、無水シリカを混合機によって均一に混合する。混合されたものを乾式造粒機で顆粒化する。乾式造粒法によるものは、湿式造粒法によるものと比較し、水中崩壊性、水中分散性が劣るが、界面活性剤、結合剤を必要とせず、かつ練合、乾燥工程がないという利点がある。必要により、造粒物を整粒し、所望の農薬顆粒剤を得る。整粒は、目開きが300 μ mを通過せず、1700 μ mを通過する範囲で行われる。得られた顆粒は、その長径が約0.5～5.0mmの範囲のものが好ましい。このようにして得られる本発明の農薬顆粒剤の嵩密度としては、通常約0.1～1.2g/mlの範囲であるのが好ましく、特に約0.5～1.0g/mlの範囲が好ましい。本発明の農薬顆粒剤の使用量は、含まれる農薬活性成分の種類、含量などによって異なるが、通常、10アールあたり約100～5000g、好ましくは約200～4000gである。本発明の農薬顆粒剤は、通常顆粒状水溶剤として用いられる。なお、無水シリカは通常水に溶解しないので、ここでいう水溶剤とは、製剤全体に対して97重量%以上溶解している状態のことをいう。本発明の農薬顆粒剤の使用方法は、一般に農薬散布に用いられる公知の方法を用いることができる。例えば、本発明の農薬顆粒剤を通常水に用時溶解希釈して使用する。例えば、約100～20000倍程度（約1g/100ml～1g/20000ml）に希釈して用いるのが好ましい。本発明の農薬顆粒剤は湿気を避けるため、防湿性の容器などに保存するのが好ましい。このような容器としては、たとえば、プラスチック瓶、ポリエチレン瓶、ポリエチレンラミネートアルミ箔包装、ポリエチレン製の袋 30 などが簡便である。

【0015】

【実施例】以下に、参考例、実施例および試験例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、ここにおいて用いられる%および部は特に記載がない限り全て重量%および重量部を示す。

【参考例1】アセフェート50%を含む顆粒Aの製造50部のアセフェート、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、0.1部のシアニンググリーンG、49.4部の乳糖を十分混合した後100重量部の製剤固形分に対し6部の水を加え練合機（菊水製作所、KM-1.5）によって室温下、滑らかな粘りを生じるまで練合した。その練合物を0.8mm径のスクリーンを用い、押出造粒機（菊水製作所、RG-5M）にて円柱状の顆粒に造粒した。得られた顆粒を60℃で1時間乾燥してアセフェート50%を含む顆粒Aを得た。

【0016】

【参考例2】アセフェート50%を含む顆粒Bの製造50部のアセフェート、0.5部の界面活性剤NP-8

ンG、2.0部の酸化チタン、44.4部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し7部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート50%を含む顆粒Bを得た。

【0017】

【参考例3】アセフェート50%を含む顆粒Cの製造
50部のアセフェート、0.2部の界面活性剤デクスゾールWK、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のホワイトカーボン（カープレックスCS-5（塩野義製薬製））、47.7部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し9部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート50%を含む顆粒Cを得た。

【0018】

【参考例4】アセフェート95%を含む顆粒Dの製造
95部のアセフェート、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、1.0部のデキストリン、0.1部のシアニングリーンG、3.4部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し8部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート95%を含む顆粒D

【0019】

【実施例1】ニテンピラム10%を含む顆粒Eの製造
10部のニテンピラム、0.5部の界面活性剤デクスゾールWK、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、87.4部の重ソーを十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し5部の水を加え以下参考例1と同様の手順でニテンピラム10%を含む顆粒Eを得た。

【0020】

【実施例2】アセフェート25%、カルタップ塩酸塩25%を含む顆粒Fの製造
25部のアセフェート、25部のカルタップ塩酸塩、0.5部の界面活性剤NP-85、0.3部のリン酸、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、47.1部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し5部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート25%、カルタップ塩酸塩25%を含む顆粒Fを得た。

【0021】

【実施例3】アセフェート50%を含む顆粒Gの製造
50部のアセフェート、0.2部の界面活性剤デクスゾールWK、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、47.7部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し6部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート50%を含む顆粒Gを得た。

【0022】

【実施例4】カルタップ塩酸塩75%を含む顆粒Hの製

75部のカルタップ塩酸塩、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、0.3部のリン酸、0.1部のシアニングリーンG、1.0部のアエロジル200、23.1部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し4部の水を加え以下参考例1と同様の手順でカルタップ塩酸塩75%を含む顆粒Hを得た。

【0023】

【実施例5】カルタップ塩酸塩50%、バリダマイシンA5%を含む顆粒Iの製造
50部のカルタップ塩酸塩、5部のバリダマイシン、0.5部の界面活性剤NP-85、0.3部のリン酸、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、0.05部のブチルパラベン、42.05部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し4部の水を加え以下参考例1と同様の手順でカルタップ塩酸塩50%、バリダマイシンA5%を含む顆粒Iを得た。

【0024】

【実施例6】アセフェート95%を含む顆粒Jの製造
95部のアセフェート、0.2部の界面活性剤デクスゾールWK、0.1部のシアニングリーンG、0.5部のアエロジル200、4.2部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し4部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート95%を含む顆粒Jを得た。

【0025】

【実施例7】アセフェート50%を含む顆粒Kの製造
50部のアセフェート、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、47.4部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し6部の水を加え以下参考例1と同様の手順でアセフェート50%を含む顆粒Kを得た。

【0026】

【実施例8】ニテンピラム10%、バリダマイシンA5%を含む顆粒Lの製造
10部のニテンピラム、5部のバリダマイシン、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、0.1部のシアニングリーンG、1.0部のアエロジル200、0.05部のブチルパラベン、83.35部の重ソーを十分混合した後、100重量部の製剤固形分に対し3部の水を加え以下参考例1と同様の手順でニテンピラム10%、バリダマイシンA5%を含む顆粒Lを得た。

【0027】

【実施例9】アセフェート75%を含む顆粒Mの製造
75部のアセフェート、0.5部の界面活性剤ニューポールPE-64、1.0部のデキストリン、0.1部のシアニングリーンG、2.0部のアエロジル200、21.4部の乳糖を十分混合した後、100重量部の製剤固形

Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.