

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3826457号

(P3826457)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月14日(2006.7.14)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>CO1B</b>	<b>33/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	33/18	Z
<b>AO1N</b>	<b>25/26</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N	25/26	
<b>A61K</b>	<b>9/50</b>	<b>(2006.01)</b>	A61K	9/50	
<b>BO1J</b>	<b>2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	2/00	B
<b>CO5G</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO5G	3/00	Z

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-299707	(73) 特許権者	000002071
(22) 出願日	平成8年10月24日(1996.10.24)		チッソ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-130014		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(43) 公開日	平成10年5月19日(1998.5.19)	(72) 発明者	小田 治教
審査請求日	平成15年2月19日(2003.2.19)		福岡県北九州市小倉北区霧ヶ丘3-15-7
		(72) 発明者	松岡 英明
			熊本県水俣市桜ヶ丘8-7
		(72) 発明者	芦原 通之
			熊本県水俣市築地5-213
		審査官	西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性が改良された被覆粒状物質及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が100から500 m<sup>2</sup>/gである湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させてなる親水性が改良された被覆粒状物質。

【請求項2】

樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が100から500 m<sup>2</sup>/gである湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させることを特徴とする親水性が改良された被覆粒状物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は被覆粒状物質及びその製造方法に関する。更に詳しくは親水性が改良された被覆粒状物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】

溶出・放出制御、吸湿防止、固結防止、飛散防止等を目的とし、樹脂を有効成分とする被覆材で肥料や農薬、医薬などをはじめとする生物活性物質粒子を被覆した、様々な被覆粒状物質が開発され一部実用化されている。被覆粒状物質の使用場面はその用途によって様々なであるが、被覆肥料や被覆農薬などは水田や水耕栽培をはじめとして水中で使用される

場合も多い。これらの被覆粒状物質の被膜はその大部分が親水性の極めて乏しい樹脂を有効成分としていることから、水との親和性に乏しく撥水性が強いため、例えば水田等において用いる際に又は灌水時に浮上しやすいと云った欠点を有していた。またそればかりでなく、畑に施用した場合であっても、灌水や降雨によって土壌表面に露出しやすい欠点を有していた。

#### 【 0 0 0 3 】

樹脂を有効成分とする撥水性の強い被膜に親水性を付与し、浮上を防止する方法として、先ず界面活性剤を被膜表面に塗布する方法が採られたが、この方法では一度水中又は土壌中に入れると界面活性剤が流亡し、持続的親水効果は得られなかった。

樹脂を有効成分とする被膜に永続的な親水性を付与する技術として、特公昭 6 0 - 2 9 6 7 9 号公報においては、界面活性剤を樹脂被膜に分散させ更に被膜表面に微粉体を付着させた被覆肥料が開示されている。また、特公昭 6 0 - 2 0 3 5 9 号公報においては、樹脂被膜の表面に H L B が 6 から 1 6 の界面活性剤と微粉体を付着させた被覆肥料が開示され、特公昭 6 4 - 9 2 7 8 号公報においては、界面活性剤を樹脂被膜に分散させ更に被膜表面に S i O<sub>2</sub> ダストを付着させた被覆肥料が開示され、更に特公昭 6 3 - 2 3 1 6 0 号公報においては、樹脂被膜の表面に界面活性剤と S i O<sub>2</sub> ダストを付着させた被覆肥料が開示されている。これらの技術により、樹脂被膜の親水性が従来よりも長期に亘って維持できるようになった。

#### 【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記先行技術の長期間に亘る親水性の付与は、被覆肥料を熱風により噴流状態を維持しつつ、該熱風中に微粉体、若しくは S i O<sub>2</sub> ダストを分散させて付着する方法を用いたときにその卓効が認められた。しかしながら通常の防湿又は固結防止のための粉体付着方法、例えばコーティングドラム等で粉体を付着させた場合にはその親水性、更に親水性の永続性の点においても格段に劣っていた。

#### 【 0 0 0 5 】

粒子を噴流状態に維持するための熱風は噴流塔下部の絞り部から噴出され、噴流塔上部のガス排出口から外部に排出される。通常の噴流被覆装置においてはガス排出口の先には、粒子表面に付着しなかった極少量の被覆材等の粉体回収のためのサイクロンやフィルターが設置されている。この噴流被覆装置を用いて熱風に粉体を分散させ被覆粒状物質表面に粉体を付着させる方法においては、粉体の大部分が被覆粒状物質に付着することなくガス排出口から塔外に排出されるため、極めて短時間にサイクロンの清掃やフィルターの交換が必要となり、生産効率の点から現実的な方法とは言い難い。

被覆工程の排出口と粉体付着工程の排出口を切り替えられるように噴流塔を改造する方法も考えられるが、設備にかかる費用が大きく操作が煩雑になる上、未付着粉体の回収工程が必要となることから、結局はコスト高、生産効率の低下を避けることは難しい。更に、この方法では前述のように熱風に分散した粉体の大部分が未付着のため、被覆粒状物質表面に付着させる粉体量の制御が極めて困難であり、付着操作終了の後付着量を実測してみないと粉体の付着量が把握できないと云った欠点を有していた。

このような事情から、コーティングドラムに代表される通常の防湿又は固結防止のための粉体付着方法で付着させても、永続的な親水性、浮上防止効果が得られる被覆粒状物質及びその製造方法が求められていた。

また、被膜に用いた樹脂が極性が小さく、親水性の非常に小さな（疎水性の強い）樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレンのみで、エチレン・酢酸ビニル共重合体のような極性の大きな樹脂（親水性の大きな樹脂）をブレンドしなかった場合には、噴流状態の被覆粒状物質に、熱風中に微粉体、若しくは S i O<sub>2</sub> ダストを分散させて付着する方法を用いたとしても、良好な浮上防止効果を得ることは出来なかった。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【 発明が解決しようとする課題 】

上記従来技術の問題点に鑑み本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が 1 0 0 から 5 0 0

10

20

30

40

50

m<sup>2</sup> / gである湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を好ましくは噴流流動法以外の方法で付着させたことを特徴とする被覆粒状物質及びその製造方法に、コーティングドラムに代表される通常の防湿又は固結防止のための粉体付着方法を用いた場合、或いは被膜に用いた樹脂が親水性の小さな樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレンのみであっても、極めて優れた被覆粒状物質の浮上防止効果と浮上防止効果の持続性が得られると云う顕著な効果があることを知見して本発明を完成させた。

以上の記述からも明らかなように本発明の目的は、特殊な粉体の付着方法を採用することなく、通常の粉体の付着方法で容易に永続的な浮上防止効果が得られ、更に被膜の樹脂成分が親水性の小さな樹脂のみで構成された場合であっても十分な浮上防止効果が得られる被覆粒状物質及びその製造方法を提供することにある。

10

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は以下に記載の1ないし2の構成を有する。

(1) 樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が100から500 m<sup>2</sup> / gである湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させてなる親水性が改良された被覆粒状物質。

#### 【0008】

(2) 樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が100から500 m<sup>2</sup> / gである湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させることを特徴とする親水性が改良された被覆粒状物質の製造方法。

20

#### 【0009】

以下に本発明構成の詳細を述べる。

本発明に用いることのできる粒状物質は、肥料や農薬、医薬などをはじめとする生物活性物質粒子であって特に限定するものではない。活性物質とは具体的には、尿素、硫酸、塩安、硝安、塩化加里、硫酸加里、硝酸加里、硝酸ソーダ、燐酸アンモニア、燐酸加里、燐酸石灰、キレート鉄、酸化鉄、塩化鉄、ホウ酸、ホウ砂、硫酸マンガン、塩化マンガン、硫酸亜鉛、硫酸銅、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、OMUP(クロチリデンジウレア)、IBDU(イソブチリデンジウレア)やオキザマイド等の肥料、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、殺鼠剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、植物成長調節剤、忌避剤、誘引剤等の農薬などが挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

粒子は活性物質の1種以上の粒状物であっても良く、更には活性物質の1種以上とベントナイト、ゼオライト、タルク、クレー、ケイソウ土等の不活性担体からなる粒状物であっても良い。更には前述の活性物質粒子を樹脂や無機物で被覆したものであっても構わない。

#### 【0010】

上記粒状物質を被覆する被覆材は樹脂を有効成分とする。熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の何れであっても使用することができる。これらを含む被覆材組成物としては、例えば特公昭54-3104号公報、特開昭54-97260号公報、特公平1-39995号公報に示されているポリオレフィン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系樹脂の一種若しくは二種以上を含む熱可塑性樹脂がある。同様に使用し得る熱硬化性樹脂としては、例えば特公昭40-28927号公報に示されている比較的軟質の脂肪油・ジシクロペンタジエン共重合体等が挙げられる。

40

#### 【0011】

更に、被覆材として必須成分ではないものの、必須の成分である樹脂と混合して用いることができる成分としては次に述べるフィラーがある。該フィラーとしては種々の樹脂組成物に物性改良若しくは増量剤として常用される無機充填剤がある。例えばタルク、炭酸カルシウム、酸化鉄のような金属酸化物である。また、無機充填剤ではないが硫黄の粉末などを用いることもできる。

#### 【0012】

また、必須ではないが被膜の溶出速度調節剤として前述の先行技術同様、被膜に界面活性

50

剤を含有させても良いし、被膜の表面に界面活性剤を付着させても良い。溶出速度調節剤としての界面活性剤としてはHLBが6から20のものが好ましく、更に好ましくは9から16の範囲のものである。この界面活性剤は非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤の何れも用いることができる。非イオン性の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールと脂肪酸のエステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸モノエステル類、ポリオキシエチレンアミン類などが挙げられる。また、イオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコールサルフェート類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類などを挙げる事ができる。

#### 【0013】

本発明は上記組成からなる被覆粒状物質の表面に、比表面積が100から500 $\text{m}^2/\text{g}$ である湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させた被覆粒状物質であり、該微粉体を用いれば顕著な浮上防止効果を得ることができる。該微粉体の比表面積が100 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満では十分な浮上防止効果を得ることは困難であり、また比表面積が500 $\text{m}^2/\text{g}$ を越えるものを得ることは相当な困難を伴う。通常、比表面積が大きいほど浮上防止効果及びその持続性が良好になる傾向があることから、効果の面からは比表面積の大きい該微粒子を用いることが推奨される。

#### 【0014】

本発明によって浮上防止効果が得られる原因は今のところ不明であるが、一般に湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素は、その粒子表面にシラノール基を約8個/ $\text{nm}^2$ 有しており、この粒子表面のシラノール基の親水性が浮上防止効果の一因ではないかと推測される。現に、湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素であっても、表面物性の改良のために焼成処理を施したのも一部存在するが、これらのものは粒子表面のシラノール基が約2個/ $\text{nm}^2$ にまで減少しており、このシラノール基の少ない無晶形二酸化ケイ素を用いても、浮上防止効果は得られない。云うまでもないことであるが、乾式法によって合成された二酸化ケイ素を用いても浮上防止効果は得られない。

#### 【0015】

該微粉体の有効な使用量は被覆粒状物質に対して0.01wt%以上である。0.01wt%以下の場合には浮上防止効果が不十分であり、また通常0.7wt%以上付着させることは困難である。

#### 【0016】

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で本発明に必須の該微粉体以外の微粉体を併用しても差し支えない。本発明に必須の該微粉体以外の微粉体としては、活性炭粉末、ケイソウ土、酸化鉄、クレイ、ベントナイト等を挙げることが出来る。

#### 【0017】

被覆粒状物質に対する本発明に必須の該微粉体の付着方法は特に限定するものではない。コーティングドラムに代表されるような通常の防湿若しくは固結防止のための粉体被覆法を用いても、十分な浮上防止効果を得ることができる。云うまでもないことであるが、前述の先行技術に開示のように、噴流を形成している熱風中に該微粉体を分散させる方法であっても構わない。

該微粉体の被覆粒状物質表面への付着時の温度等は特に限定するものではないが、付着を効率よく行うためには、被膜の融着等が起こらない範囲で被覆粒状物質の表面温度を上げた状態で付着を行う方法が推奨される。この際の温度は特に限定されるものではないが、被膜に用いた樹脂の融点の5 以下の温度である。

被覆される粒状物質(生物活性物質)の溶出制御において、全溶出期間を長期に設定したい場合や、特開平6-87684号公報に開示のような、施用後一定期間溶出が抑制された期間(以後誘導期間と記述)と、一定期間経過後速やかな溶出を行う期間(以後溶出期間と記述)とを有するいわゆる時限溶出型の溶出パターンにおいて、長期の誘導期間を設定したい場合には、被膜に用いる樹脂は極性が小さく、親水性の非常に小さな(疎水性の強い)樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンなどを多量に若

10

20

30

40

50

しくは樹脂成分の全量を用い、エチレン・酢酸ビニル共重合体のような極性の大きな樹脂（親水性の大きな樹脂）をブレンドしなかった場合には、噴流状態の被覆粒状物質に、熱風中に公知の微粉体、若しくは $SiO_2$ ダストを分散させて付着する方法を用いたとしても、良好な浮上防止効果を得ることは出来なかった。このような場合においても本発明に必須の該微粉体は非常に有効である。

#### 【0018】

##### 【発明の効果】

本発明は、樹脂を有効成分とする被覆材を用いて粒状物質を被覆した被覆粒状物質の表面に、比表面積が $100$ から $500\text{ m}^2/\text{g}$ である湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素微粉体を付着させたことを特徴とする被覆粒状物質及びその製造方法であり、通常 10

の防湿又は固結防止のための粉体付着方法を用いた場合、或いは被膜に用いた樹脂が親水性の極めて小さな樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレンのみであっても、極めて優れた被覆粒状物質の浮上防止効果と浮上防止効果の持続性が得られる極めて優れた効果を有する。

本発明の効果は、特殊な粉体の付着方法を採用することなく、通常の粉体の付着方法で容易に浮上防止効果が得られ、更に被膜の樹脂成分が親水性の小さな樹脂のみで構成された場合であっても十分な浮上防止効果が得られる被覆粒状物質及びその製造方法を提供できたことにある。

#### 【0019】

##### 【実施例】

実施例1～7、比較例1～4

##### A. 被覆粒状肥料サンプルの製造

本実施例において用いた噴流カプセル化装置を図1に示す。1は噴流塔で塔径 $250\text{ mm}$ 、高さ $2000\text{ mm}$ 、窒素ガス噴出口径 $50\text{ mm}$ 、円錐角 $50$ 度で肥料投入口2、排ガス出口3を有する。噴流用窒素ガスはブローア8から送られ、オリフィス流量計7、熱交換器6を経て噴流塔に至るが、流量は流量計、温度は熱交換機で管理され、排気は排ガス出口3から塔外に導き出される。カプセル化処理に使用される粒状肥料は肥料投入口2から所定の熱風を( $N_2$ ガス)を通し乍ら投入し噴流を形成させる。熱風温度は $T_1$ 、カプセル化中の粒子温度は $T_2$ 、排気温度は $T_3$ の温度計により検出される。 $T_2$ が所定の温度になったら、カプセル化液を一流体ノズル4を通して噴霧状で噴粒に向かって吹き付ける 30

。被覆液は液タンク9で攪拌しておき、粉体使用の場合は粉体が被覆液中に均一に分散されているように攪拌しておく。所定の被覆率に達したらブローア8を止め、被覆された肥料を抜き出し口5より排出する。

#### 【0020】

本製造例では下記の基本条件を維持しつつ所定の被覆率になるまで被覆を行なった。実施例に用いた被膜組成は下記3種類の内の何れかを用いた。何れの被膜組成を用いたかは表1に示した。

一流体ノズル：開口 $0.8\text{ mm}$ フルコン型

熱風量： $4\text{ m}^3/\text{min}$

熱風温度： $100 \pm 2$

肥料投入量： $10\text{ kg}$

供試溶剤：トルエン

被覆液濃度：固形分 $1.5$ 重量%

被覆液供給量： $0.1\text{ kg}/\text{min}$

\*被覆液はポンプ12より送られてノズルに至るが、 $80$ 以下に温度が低下しないように配管を二重管にして蒸気を流しておく。

#### 【0021】

- 被膜組成 - (単位：重量部)

組成 1

低密度ポリエチレン(MI=22 d=0.918)

: 4 5

50

エチレン・酢酸ビニル共重合体( V A c =15wt % MI=7.0)	: 4	
タルク( 平均粒径 1 0 μ m)	: 5 0	
界面活性剤( ヘキサオキシエチレンノニルフェニルエーテル)	: 1	
組成 2		
低密度ポリエチレン(MI=22 d=0.918)	: 4 5	
エチレン・酢酸ビニル共重合体( V A c =15wt % MI=7.0)	: 5	
タルク( 平均粒径 1 0 μ m)	: 5 0	
組成 3		
低密度ポリエチレン(MI=22 d=0.918)	: 5 0	
タルク( 平均粒径 1 0 μ m)	: 5 0	10

## 【 0 0 2 2 】

## B . 浮上防止処理

本実施例において用いた微粉体付着装置を図 2 に示す。2 1 は最大径 9 0 c m の回転パンである。2 2 は回転パンを転動させ、回転パン内の粒子を流動状態にするための動力機である。更に本微粉体付着装置には熱風を発生させるための熱交換機 2 3、流量計 2 4、及びプロアー 2 5 を有する。浮上防止処理は本微粉体付着装置に、実施例 1 に示した被覆法により被覆した被覆肥料サンプル、及び所定量の微粉体を投入し、熱風の温度及び風量を調節することにより、微粉体付着処理中の被覆粒状肥料サンプルの表面温度計 T<sub>4</sub> を 8 0 の温度に維持しつつ、微粉体の付着処理を 1 0 分間行った。温度条件及び用いた微粉体を表 1 に示す。尚、付着操作中の回転パンの回転速度は 1 5 r p m で行った。

20

## 【 0 0 2 3 】

## C . 浮上防止効果の確認試験

微粉体付着後の付着処理品各 5 g を直径 1 5 . 5 m m、高さ 3 c m のシャーレに入れ適量の水を該シャーレ壁に沿って静かに注水し、浮上した肥料粒子の粒数の割合( 浮上率) を求めた。更に浮上防止効果の永続性を確認する目的で、上記測定を行った後 5 分間放置後、シャーレ内の水を全量除き、再度静かに注水する操作を 1 0 0 回反復した。1 回目及び 1 0 0 回目の浮上率を表 1 に示す。

## 【 0 0 2 4 】

## 【 表 1 】

試験区	被膜組成	微粉体		浮上率(%)	
		種類	付着量* <sup>1</sup>	1回目	100回目
比較例1	①	微粉体①* <sup>2</sup>	0.3	18	100
実施例1	①	微粉体②* <sup>3</sup>	0.3	0	0
比較例2	①	微粉体①* <sup>2</sup>	0.6	14	100
実施例2	①	微粉体②* <sup>3</sup>	0.6	0	0
比較例3	②	微粉体①* <sup>2</sup>	0.3	45	100
実施例3	②	微粉体②* <sup>3</sup>	0.3	0	0
比較例4	③	微粉体①* <sup>2</sup>	0.3	82	100
実施例4	③	微粉体②* <sup>3</sup>	0.3	0	0
実施例5	③	微粉体③* <sup>4</sup>	0.3	1	16
実施例6	③	微粉体④* <sup>5</sup>	0.3	0	4
実施例7	③	微粉体⑤* <sup>6</sup>	0.3	0	0

## 【0025】

\*1 付着量単位：wt%

\*2 ケイソウ土 平均粒径5 $\mu$ m\*3 シオノギ製薬製 含水無晶形二酸化ケイ素 比表面積：429m<sup>2</sup>/g  
商品名：カープレックス#67\*4 シオノギ製薬製 含水無晶形二酸化ケイ素 比表面積：109m<sup>2</sup>/g  
商品名：カープレックス#1120\*5 シオノギ製薬製 含水無晶形二酸化ケイ素 比表面積：260m<sup>2</sup>/g  
商品名：カープレックスFPS-101\*6 シオノギ製薬製 含水無晶形二酸化ケイ素 比表面積：411m<sup>2</sup>/g  
商品名：カープレックスFPS-3

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に使用した被覆粒状肥料製造装置のフローシートである。

10

20

30

40

50

【図2】本発明の実施例に使用した微粉体。

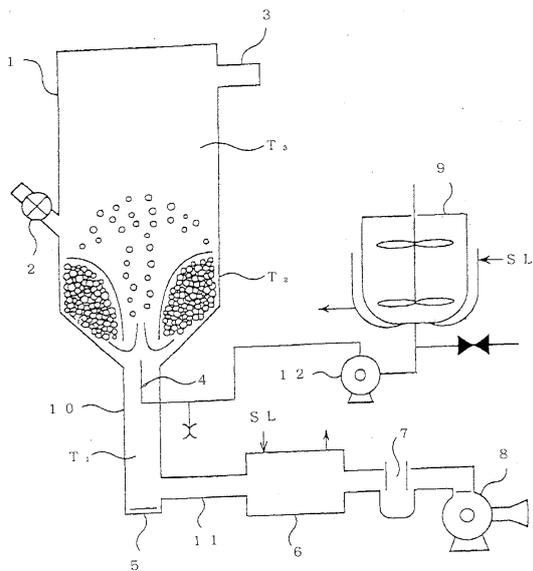
【符号の説明】

- 1 噴流塔
- 2 肥料投入口
- 3 排ガス出口
- 4 一流体ノズル
- 5 肥料抜き出し口
- 6 熱交換器
- 7 オリフィス流量計
- 8 ブロアー
- 9 液タンク
- 10 肥料抜き出し管
- 11 窒素ガス導入管
- 12 ポンプ
- T<sub>1</sub> 温度計
- T<sub>2</sub> 温度計
- T<sub>3</sub> 温度計
- 21 回転パン
- 22 動力機
- 23 熱交換器
- 24 流量計
- 25 ブロアー
- T<sub>4</sub> 温度計

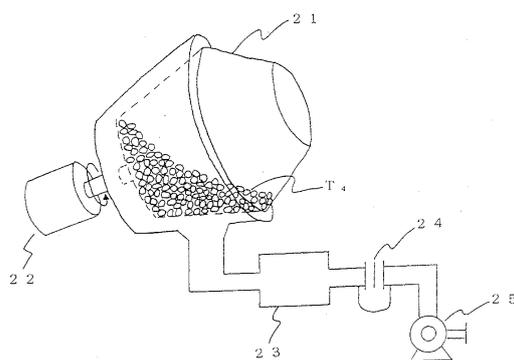
10

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-001606(JP,A)  
特開平07-232911(JP,A)  
特開昭56-084391(JP,A)  
特開昭56-004636(JP,A)  
特公昭63-023160(JP,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C01B 33/00-33/193