(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3802558号
(P3802558)
(45)発行日　平成18年7月26日(2006.7.26)　(24)登録日　平成18年5月12日(2006.5.12)

(51)Int.Cl.		F I		
A01N 25/04	(2006.01)	A01N	25/04	101
A01N 25/22	(2006.01)	A01N	25/22	
A01N 33/18	(2006.01)	A01N	33/18	B
A01N 47/22	(2006.01)	A01N	47/22	B
A01N 53/08	(2006.01)	A01N	53/00	508C

請求項の数 13　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-509066
(86)(22)出願日　平成6年9月15日(1994.9.15)
(65)公表番号　特表平9-502967
(43)公表日　平成9年3月25日(1997.3.25)
(86)国際出願番号　PCT/GB1994/002014
(87)国際公開番号　WO1995/007613
(87)国際公開日　平成7年3月23日(1995.3.23)
審査請求日　平成13年9月5日(2001.9.5)
(31)優先権主張番号　9319112.0
(32)優先日　平成5年9月15日(1993.9.15)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者　505319762
チバ　スペシャリティー　ケミカルズ　ウォーター　トリートメンツ　リミテッド
イギリス国　ビーディー１２　０ジェーゼット　ウエストヨークシャー州、ブラッドフォード、ロー　ムーア、ピー・オー・ボックス３８（番地なし）
(74)代理人　100093528
弁理士　西川　繁明
(72)発明者　チェンバレン　ピーター
イギリス国　ビーティー１８　４ジェーティー、ウエスト　ヨークシャー州、シプレー、ムーアヘッド　レーン　４０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水中油型エマルション、その製造方法及びその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性液体の連続水相、及び水性液体に不混和性の疎水性液体である不連続油相から成り、水相中の水溶性安定化物質及び油相中の油溶性安定化物質によって安定化されている水中油型エマルションであって、

該水中油型エマルションは、該水性液体において該水相を基準にして１～１２重量％の水溶性安定化物質によって安定化され、かつ、該油相において全エマルションを基準にして０．３～１０重量％の油溶性安定化物質によって安定化されており、

該水溶性安定化物質が、部分加水分解ポリビニルアルコール、及びアクリル酸またはメタクリル酸の水溶性塩を共重合体１モル当たり０．０８～０．８モルとアルキル基の炭素数が１～４のアルキル（メタ）アクリレート及び／またはスチレンからなる水不溶性単量体との付加共重合体から選ばれる、複数の親水基及び疎水基を有し、該水性液体に溶解され、そこに優先的に溶ける水溶性重合体であり、

該油溶性安定化物質が、遊離酸としてアクリル酸またはメタクリル酸を共重合体１モル当たり０．１～０．８モルとアルキル基の炭素数が８～２４のアルキル（メタ）アクリレートからなる不溶性単量体との共重合体からなる、複数の親水基及び疎水基を有し、該疎水性液体に優先的に溶ける油溶性重合体であり、そして、

該油相が、芳香族溶剤、鉱油、炭化水素液体、液状ジエステル溶剤、シクロヘキサノン、ジブチルフタレート、及び塩素化炭化水素から選ばれた疎水性液体であって、該油相の量が該水中油型エマルションの少なくとも４０重量％である

ことを特徴とする水中油型エマルション。
【請求項２】
該水中油型エマルションが、０～２重量％の乳化剤を含有する請求項１記載の水中油型エマルション。
【請求項３】
該水中油型エマルション中の水性相に優先的に溶ける乳化剤の量が、０から前記水溶性安定化物質の量の半分未満の重量である請求項２記載の水中油型エマルション。
【請求項４】
初期粒径及び５４℃で１週間貯蔵した後の粒径が、０．５～５μｍの範囲である請求項１ないし３のいずれか１項に記載の水中油型エマルション。
【請求項５】
５４℃で１週間貯蔵した後の粒径が、初期粒径の１～１．２倍である請求項１ないし４のいずれか１項に記載の水中油型エマルション。
【請求項６】
粒子の少なくとも７０重量％が平均粒径の５０％以内の粒径である初期粒度分布、及び５４℃で１週間貯蔵した後の粒度分布を有する請求項１ないし５のいずれか１項に記載の水中油型エマルション。
【請求項７】
油相の量が、該水中油型エマルションの少なくとも４０重量％である請求項１ないし６のいずれか１項に記載の水中油型エマルション。
【請求項８】
油相が、活性成分または活性成分の溶液である請求項１ないし７のいずれか１項に記載の水中油型エマルション。
【請求項９】
活性成分が、サイズ剤、農用殺虫剤、及び化粧品から選択される請求項８記載の水中油型エマルション。
【請求項１０】
該水中油型エマルションが、油相に溶解された少なくとも４０％（該水中油型エマルションの重量に基づいて）の農用殺虫剤を含み、かつ０．５～５μｍの範囲の粒径を有するものである請求項９記載の水中油型エマルション。
【請求項１１】
農用殺虫剤が、クロルピリホスである請求項９記載の水中油型エマルション。
【請求項１２】
油相に農用活性成分を含有する請求項８ないし１１のいずれか１項に記載の水中油型エマルションを用意し、該水中油型エマルションを水で希釈して噴霧可能な組成物とし、その組成物を作物地域に噴霧することを特徴とする作物地域に活性成分を付与する方法。
【請求項１３】
前記水溶性重合体を含有する水性相中に、前記油溶性安定化物質の存在下に前記疎水性液体から成る油相を乳化することを特徴とする請求項１ないし１１のいずれか１項に記載の水中油型エマルションの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【発明が属する技術分野】
本発明は、一般に水中油型エマルションと言われる組成物に関する。これらは、連続水性相（「水」）と、水と不混和性の疎水性液体の不連続分散相（「油」）とから成る貯蔵安定性の不均質液体組成物である。
【従来の技術】
特に凝集を低減することによって、そのようなエマルションの初期生成を容易にし、かつ安定性を促進するために、それらに種々の添加剤を含有させることは、標準的行為である。例えば、１種またはそれ以上の乳化剤または界面活性剤を含有させることは、通常のことである。異なるＨＬＢ値の乳化剤を併用することは、通常のことである。互いに反応さ

せるために２種の界面活性剤を使用することが、米国特許第４，４７２，２９１号明細書に記載されている。これにおいて、粒径は、０．５μｍ以下である。
通常の乳化剤は、単一の疎水性部分と単一の親水性部分とから成る（例えば、エトキシル化脂肪アルコールは、脂肪アルキル疎水基とヒロドキシを末端基とするポリオキシエチレン親水基とから成る）。しかしながら、より複雑な構造を有する乳化剤が、特殊な目的のために知られている。
例えば、ヒドロキシステアリン酸を、それ自体、また、ポリエチレングリコールまたはポリエチレンイミンに縮合させることによって油溶性乳化剤を提供することが、英国特許第２，００１，０８３号明細書、英国特許第２，００２，４００号明細書、及び欧州特許第３３３５０１号明細書から公知である。得られた生成物は、ステアリン酸基またはいくつかのステアリン酸基の縮合物を含む末端基によって各末端で停止されたポリオキシエチレンまたはポリエチレンイミン主鎖を有するので、末端疎水基及び中心親水鎖を提供する分子を含有し得る。本発明者らは、油中水型エマルション及び懸濁液の連続相中に溶解したこれらの油溶性物質を使用した。
エチレンオキシドとプロピレンオキシド及び／またはブチレンオキシドとのブロック共重合体を乳化剤として使用することも公知である。本発明者らは、既存の乳化系は、必須成分として単一の疎水性部分と単一の親水性部分とを有するタイプの通常の乳化剤を使用することを常に必要としていると思っている。そのような乳化剤は、この単一の疎水性部分が油相中に物理的に吸引され、そして、単一の疎水性部分が水相中に物理的に吸引される結果として、安定性を促進するのに効果的であると考える。
乳化剤及び界面活性剤は、２相の界面に集中するが、エマルションの特性を、水相を粘性にすることによって変えることができることも知られている。例えば、全く親水性の、例えば高分子量ポリアクリル酸である水溶性重合体を水相全体に分散させて、水相を粘性にすることができる。
エマルションの形成が、通常の油中水型乳化剤（例えば、ソルビタンモノオレエート）を使用することによって促進され、また、エマルションの安定化が、連続相に溶解された油溶性安定剤重合体によって促進される水性重合体液滴の油中エマルション（即ち、油中水型エマルション）を提供することが、例えば欧州特許第１２６５２８号明細書から公知である。この重合体は、水不溶性のエチレン系不飽和単量体（例えばステアリルメタクリレート）とエチレン系不飽和カルボン酸（例えばメタクリル酸）との共重合によって生成することができ、あるいは、この重合体は、例えば、上記したようなポリエチレングリコール－ポリヒロドキシステアリン酸縮合生成物であってもよい。
異なる溶解性を有する異なる重合体を用いて、水中油中水型エマルションを製造することも公知である。例えば、高分子量のポラクサマー（Ｐｏｌａｘａｍｅｒ）として記載されている油性物質を油相中に配合し、そして、ポリアクリル酸等の水溶性重合体をケミカルアブストラクト１０５（２）１１９９９Ｖに記載されている系の水相中に配合する。
種々の他の高分子量界面活性剤が、種々の用途のために、文献、例えば、特開昭５１－０３９６９号公報及び欧州特許公開第５１６５０８号明細書に提案されている。
単一の親水性部分と単一の疎水性部分とを有する通常の乳化剤を使用することによって、広範な水性及び疎水性液体からかなり安定な水中油型エマルションを製造することがしばしば可能である。不適当な乳化剤を使用すると、不均質組成物が、安定なエマルションでなくなり、そのかわりに凝集し、かつ凝離するかもしれない。単一の親水性部分と単一の疎水性部分とを有する通常の乳化剤の量を増大させると、粒径を小さくし、かつエマルション安定性を増大することになる。しかしながら、特に連続相の量がどちらかといえば少ない、例えば連続水相の量より少ない（重量基準で）場合、得られるレオロジーが不十分となるかもしれないので、この粒径の縮小は、本質的に必ずしも望ましい結果とはならない。
一例として、本発明者らは、油相（クロルピリホスの油溶液）の量が水相の量より多いクロルピリホスの油溶液の水中エマルションを製造することを試みた。本発明者らは、クロルピリホス及び油のこれらの高い濃度では、通常の乳化剤の量を、その後、粒径が非常に

小さく（例えば、０．２μｍ以下）なるような程度まで増大することを有意に必要とし、かつ得られる組成物がペーストのような許容しえないレオロジーを有し、水と混合することが困難となることを見出した。
乳化剤の量を増大することによって伴う他の不都合は、通常は適切であると考えられる（例えば、単一の疎水基及び単一の親水基を含む）乳化剤のいくつかは、望ましくない環境作用、例えば、不適切な生分解性または発泡性を有すると時にはいわれることである。したがって、これらの量をできるだけ少なくするのが望ましい。
本発明者らは、通常の乳化剤に関し、その貯蔵に際し、それらがかなり広い粒度分布を有する（例えば、粒子の５０重量％未満が平均粒径の５０％内の粒径を有する）ことに気がついた。通常、分布は、特に貯蔵後に双峰分布である。本発明者らは、組成物が貯蔵安定性であるように見える場合でさえ、平均粒径が貯蔵に際しかなり増大する傾向にあり、また、粒度分布も貯蔵に際し増大することにも気がついた。
油相に農用成分を有する水中油型エマルションが国際公開第８９／０３１７５号明細書に記載されている。これらは、水性相中に界面活性剤を含んでおり、そして、そこに挙げられている界面活性剤は、例えば、エトキシル化アルコール、アニオン／非イオンブレンド、ブロック共重合体、非イオンエトキシル化アルコール、及びその他のタイプであると記載されている。水性ラテックスを含むことによって、エマルションが実質的に安定化されると述べられている。ラテックスがエマルションの油滴と結合して、エマルションの液滴とラテックス粒子の大きさの中間の大きさの多数の粒子を生じると述べられている。ラテックス粒子とエマルション液滴との平衡が生じ、安定化エマルションは、多分、油滴中にラテックスの重合体を有していると述べられている。適切な重合体には、ポリスチレン、スチレン－ブタジエン重合体、スチレン－ブチル重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル－エチレン重合体、アクリル－スチレン重合体、及びアクリル共重合体があると言われている。そこで重合体が平衡すると言われている油相は、芳香族炭化水素、鉱油、灯油、ポリブテン、ある種のアミドまたはエステル、及び塩素化炭化水素等の物質から選択することができる。
【発明が解決しようとする課題】
水中油型エマルションを安定化する既存の系は、特にエマルション中に比較的大量の乳化油相及び／または油相中に溶解された比較的大量の活性成分を有することが望ましい場合、なお改良の余地が残っている。容易に入手しうる物質、特に非常に原価効率の良い、容易に入手できる物質を用いて安定性の改善されたそのようなエマルションを提供することができるのが望ましい。
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、水性液体の連続水相、及び水相液体に不混和性の疎水性液体である不連続油相から成り、水相中の水溶性安定化物質、及び油相中の油溶性安定化物質によって安定化されている水中油型エマルションであって、該水中油型エマルションは、該水性液体において該水相を基準にして１～１２重量％の水溶性安定化物質によって安定化され、かつ、該油相において全エマルションを基準にして０．３～１０重量％の油溶性安定化物質によって安定化されており、該水溶性安定化物質が、部分加水分解ポリビニルアルコール、及びアクリル酸またはメタクリル酸の水溶性塩を共重合体１モル当たり０．０８～０．８モルとアルキル基の炭素数が１～４のアルキル（メタ）アクリレート及び／またはスチレンからなる水不溶性単量体との付加共重合体から選ばれる、複数の親水基及び疎水基を有し、該水性液体に溶解され、そこに優先的に溶ける水溶性重合体であり、該油溶性安定化物質が、遊離酸としてアクリル酸またはメタクリル酸を共重合体１モル当たり０．１～０．８モルとアルキル基の炭素数が８～２４のアルキル（メタ）アクリレートからなる不溶性単量体との共重合体からなる、複数の親水基及び疎水基を有し、該疎水性液体に優先的に溶ける油溶性重合体であり、そして、該油相が、芳香族溶剤、鉱油、炭化水素液体、液状ジエステル溶剤、シクロヘキサノン、ジブチルフタレート、及び塩素化炭化水素から選ばれた疎水性液体であって、該油相の量が該水中油型エマルションの少なくとも４０重量％であることを特徴とする水中油型エマルションが提供される。

【発明の実施の形態】
油相は、油溶性安定剤及び油相中にある活性成分以外に溶解（または分散）物質を含むことができるが、本発明は、主として２相水中油型エマルションに関するものであるので、乳化水相を含まないのが好ましい。
本発明の水中油型エマルションの不連続相は、生成物がエマルションであるために、小さな寸法でなくてはならない。不連続相は、非常に小さな粒径を有するミクロエマルションであってよく、その場合は、粒子は、例えば、ある相互接続がありうるようなフィラメント状網目構造になりやすい、一方の方向に非常に小さな寸法（例えば０．１μｍ以下）を有し、また、他方の方向により長い寸法を有することができる。しかしながら、不連続相は、エマルションに関して通常の同一の形状、即ち実質的に球形を有する別々の粒子の乳化相であるのが好ましい。そのようなエマルションの粒径は、１０μｍ以下、そしてしばしば５μｍ以下であるべきである。本発明の安定化系は、微粒のミクロエマルション、例えば０．１μｍまでに適用することができるけれど、これらのミクロエマルションは、分散相の濃度が高い場合、例えば、それらの製造に必要なエネルギー及び／または最終組成物のレオロジーに関する不利を来しうる。したがって、粒径は、一般に０．１μｍ以上であり、通常は０．５μｍ以上である。０．５～５、好ましくは約１～３μｍの範囲の粒径が一般に好ましい。
ここに述べる粒径は全て、マルバーン・マスターサイザー（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ）１００２型等のレーザー光散乱技術によって測定した平均粒径である。上述の粒径は、粒径を製造後に可能な限り早急（例えば約１時間以内）に測定する場合に存在する初期寸法である。
本発明者らは、粒度分布が通常のエマルションにおけるより狭く、かつ、貯蔵に際しての粒径の変化が通常のエマルションにおけるより小さい場合に、改善されたエマルションが得られることを見出した。
好ましいエマルションは、１０μｍ以下、好ましくは５μｍ以下の初期粒径を有し、そして、５４℃で１週間後、好ましくは１か月後の粒径が、初期粒径の１～１．５倍、好ましくは１～１．１または１．２倍である。
好ましいエマルションは、双峰でなく、ガウスである粒度分布を有し、好ましくは、粒子の少なくとも７０重量％が、初期及び５４℃で少なくとも１週間、好ましくは１か月貯蔵した後の両方で、平均粒径の５０％以内の大きさである。少なくとも９０重量％が平均の６７％以内にあるのが好ましい。
定義した安定剤によって安定化された、好ましくは定義した粒度分布を有し及び／または貯蔵に際しての定義した粒度分布変化をするエマルションは、特に水相の量が比較的少ない場合に、顕著に改善された安定性を示す新規の物質である。
水溶性重合体は、油に溶解される水溶性重合体の量が非常に少なくなるように、水性液体に優先的に溶けねばならない。水溶性重合体は、実質的に油不溶性であるのが好ましい。逆に言えば、油溶性重合体は、水に溶解される量が非常に少なくなるように、油に優先的に溶けあるいは分散しなければならない。また、油溶性重合体は、実質的に水不溶性であるのが好ましい。
重合体の溶解性に言及する場合、本発明者らは、エマルションに使用するために供給される重合体の、他の相の存在しないエマルションのそれぞれの相に対する溶解性について言及するものである。例えば、水溶性重合体の水に対する溶解性は、供給された重合体が水性相を提供する成分に溶解するようなものでなくてはならない。例えば、水性相が使用中アルカリ性である場合、溶解性は、油の不在下にそのアルカリ相に対して決定すべきである。
水溶性相は、化学的または物理的に油相に吸引される複数の基を含んでいるべきである。最高の結果は、界面において多数の固着部位を提供するように非常に多数の基が存在する場合に生じるように思われる。中心に１種類の基が集中し、そして、重合鎖の各末端に他の種類の基が集中するかわりに、鎖に沿って反復する複数の親水基及び疎水基が存在するのが好ましい。

水溶性重合体は、親水基及び疎水基の種類及び量が重合体を水溶性にするのに十分である複数の反復親水基及び反復疎水基から成るのが好ましい。この重合体は、そこに沿って実質的に均一に反復する複数の親水単位及び疎水単位を有する重合主鎖を有しているのが好ましい。水溶性重合体は、水溶性単量体と水不溶性、油溶性単量体との共重合によって生成される重合体であるのが特に好ましい。
水溶性重合体は、以下に述べるようにポリエトキシ基を有しないのが好ましく、また、以下に述べるように５００以下の分子量であるのが好ましい。水溶性重合体を所望の親水基及び疎水基を提供する単量体の共重合によって生成するかわりに、部分的に加水分解したポリビニルアルコールを水溶性重合体として使用することも可能である。
ソルビタンモノオレエートまたは水中油型エマルションに使用される他の通常の油溶性界面活性剤等の公知の油溶性安定化物質を使用することができる。しかしながら、油溶性安定剤重合体を使用するのが好ましい。これは、疎水性液体に溶解または分散し、また、疎水性液体に優先的に溶けるべきである。
本発明の好ましい組成物は、高分子物質の実質的に連続する被膜で覆われたエマルション粒子を有している。この被膜は、界面で連続被膜を形成するのに十分に相溶性の水溶性及び水不溶性重合体の界面に集中することによって形成される。したがって、重合体は、被膜形成性であり、また、それらが界面で連続被膜を形成するように化学的及び物理的に相溶性であるべきである。この被膜は、油溶性及び水溶性重合体の両方から形成されているので、良好な安定性を与える。被膜は、通常の乳化剤を用いて得られる層より均質である。被膜は、活性成分が水と反応した場合に、油相中の活性成分を、それが水に暴露された時に生じる化学的失活から保護するのを手助けする保護被膜として作用するように十分に均質でありうる。したがって、水と接触して化学的に不安定となる活性成分に関し、向上した化学的安定性も本発明によって得ることができる。
油溶性安定剤重合体は、化学的または物理的に水相に吸引される複数の基を含んでいるのが好ましい。油溶性重合体が非常にわずかの水相に吸引される基を含んでいる場合（及び／または水溶性重合体が非常にわずかの油相に吸引される基を含んでいる場合）に、いくらかの利益を得ることが可能であるが、最高の結果は、油溶性重合体が大量の水性相に吸引される基を有している場合に生じるように思われる。したがって、油溶性重合体も、中心に１種類の基が集中し、そして、重合鎖の各末端に他の種類の基が集中するかわりに、鎖に沿って反復する複数の親水基及び疎水基から成るのが好ましい。
油溶性重合体は、親水基及び疎水基の種類及び量が重合体を優先的に水に溶けるようにするのに十分である複数の反復親水基及び反復疎水基から成るのが好ましい。この重合体は、そこに沿って実質的に均一に反復する複数の親水単位及び疎水単位を有する重合主鎖を有しているのが好ましい。
主鎖に沿って実質的に均一に反復する親水及び疎水単位を有する安定剤重合体を本発明で使用する場合、ブロック共重合体として分布することができ、よって、安定剤重合体類のいずれかまたは両方としてエチレンオキシドとプロピレンオキシド及び／またはブチレンオキシドとの共重合体である重合体を使用することが可能である。共重合体は、一般に反復エチレンオキシドブロック及び反復プロピレン及び／またはブチレンオキシドブロックを有するブロック共重合体である。エチレンオキシド単位またはブロックは、親水単位として作用し、一方他の単位またはブロックは、疎水単位として作用する。一方においてエチレンオキシド単位、及び他方においてプロピレンオキシド及び／またはブチレンオキシド単位の割合を選択することによって、油溶性であるが、水性相に吸引されるエチレンオキシド親水結合を有する重合体、あるいは水溶性であるが、油相に吸引されるプロピレンオキシド／ブチレンオキシド結合を有する重合体のいずれかを提供することが可能である。この種の物質は、プルロニック（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ）の商品名で販売されている。
重合体がブロック共重合体の場合、各種の反復基の数は、全く少なくてよく、例えば５以上、通常は１０以上でありうるが、固着部位の数を増大するように、もっと多く存在するのが好ましい。代表的に、各種の基は、３０以上、しばしば５０以上存在する。特にいずれか（好ましくは両方）の重合体における基が、単位が、鎖内の単位のブロックの故意の

形成なしに、鎖の長さに沿って実質的に均一に分布されるという意味で、交互またはランダム共重合体である場合に、最高の結果が得られる。これによって、所望の溶解性を維持しながら、固着部位の数を最大限にすることが可能となる。
水溶性安定剤重合体（及び好ましくは安定剤重合体類それぞれ）が、エチレン系不飽和単量体の付加重合によって製造され、その結果、その又は各重合体が、その親水及び疎水特性を提供する側基を有する炭化水素主鎖を有しているのが好ましい。親水基は、水溶性単量体として導入され、また、疎水基は、油溶性単量体として導入されるのが好ましい。
水溶性単量体または単量体類は、２０℃において１００グラムの水中少なくとも１０グラム、通常は少なくとも５０グラムの脱イオン水に対する溶解性を有しているのが好ましい。油溶性単量体または単量体類は、２０℃において１００グラムの水中１０グラム未満、通常は５グラム未満の脱イオン水に対する溶解性を有しているのが好ましい。
使用に際し、各重合体が、２相の界面に集中するのが望ましい。これは、親水基及び疎水基の適切な選択、及び特に親水性及び疎水性共単量体及びそれらの割合の適切な選択によって促進することができる。界面における各重合体は、界面で多数の固着点を与える傾向があるので、反対の相に吸引される複数の反復基を有する重合体を使用することによって、界面の各側から多数の固着部位を提供することが最適化される。その結果、これによって２相の相互作用が最適化され、安定化の改善が達成される。
相互作用は、物理的効果だけが頼りである。例えば、油溶性疎水重合体中の親水側基は、油相から水相に延びる傾向があり、そして水溶性重合体中の疎水基は水相から油相に延びる傾向がある。したがって、本発明は、このように、それらの安定化効果を達成する重合体の用法を包含する。
重合体が、エチレン系不飽和単量体の付加重合体である場合、それらの単量体は、アクリル（メタクリルを含む）、アリルまたは他のビニル単量体であり得る。適切な油溶性、水不溶性単量体には、アルキル（メタ）アクリレート、スチレン、アルキルスチレン、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル及びアクリロニトリルがある。不溶性単量体は、アルキル（メタ）アクリレートから成るのが特に好ましい。不溶性単量体を水溶性重合体中に組み込む場合、アルキル基は、しばしばC_{1-4}アルキルであるが、油溶性重合体中に組み込むための不溶性単量体の一部または全部として、高級アルキル（メタ）アクリレートが一般に使用される。具体的には、C_8－C_{24}アルキルアクリレート、あるいはより一般には、メタクリレートを水不溶性重合体中に組む込む。
適切な水溶性単量体には、エチレン系不飽和カルボン酸及びそれらの水溶性塩、（メタ）アクリルアミド、及びエチレン系不飽和カルボン酸のヒロドキシアルキルエステル及びエチレン系不飽和ホスフェート、スルホネート及びアミン、並びに他の通常の水溶性単量体がある。適切なアミン単量体は、ジアルキルアミノアルキル（メタ）－アクリレート及び－アクリルアミドである。
カルボン酸単量体は、一般に水溶性重合体中に水溶性塩の形で存在し、そして、水不溶性重合体中に遊離酸の形で存在する。同様に、アミノ基は、通常、油溶性重合体中に遊離塩基の形で存在し、そして、水溶性重合体中に四級または酸付加塩の形で存在する。
各種の単量体の割合は、関連相に対して所望の溶解性を与えるように選択される。一般に、親水性単量体の量は、５～８０モル％の範囲であり、残りは疎水性単量体である。
初期重合の間に全側基を重合体中に組み込むかわりに、またはそれに加えて、後反応によって添加することができるが、あまり好ましくはない。例えば、ポリエチレングリコールを予生成した重合体中のカルボン酸基に反応させて、式ＡｎＯＨ（式中、ＡはCH_2CH_2Oを表わし、ｎは整数である）の反復側基、及び最終ヒロドキシル基を、例えばメトキシによって置き換えることができる対応化合物を得ることができる。予生成した重合体は、例えば、そこにポリエチレングリコールを反応させることができる（メタ）アクリル酸及びアルキル（メタ）アクリレートの共重合体でありうる。あるいはまた、ポリエチレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステルを用いて、側基ＡｎＯＨを初期重合の間に組み込むこともできる。
重合体を会合重合体（例えば、レオビス（Ｒｈｅｏｖｉｓ）の商品名でアライド・コロイ

ド社から入手できる）として公知の重合体に似るように、長鎖疎水側基を初期重合の間に組み込むことも可能であるが、その重合体及びその量は、大きな粘性化を避けるようなものであるべきである。そのような重合体は、水溶性（アルカリ水溶液に対し）であるが、その鎖にぶら下がった反復疎水基を有している。これらの疎水基は、例えば、鎖に直接またはカルボキシル結合を介して結合されたC_{8-30}の脂肪族または芳香族炭化水素基でありうる。これらの重合体は、側基が式ＡｎＲ（式中、Ａは、CH_2CH_2Oを表わし、ｎは、２～１００であり、そしてＲは、C_{8-30}の脂肪族または芳香族基である）を有するように、ポリエチレンオキシド上にそのようなC_{8-30}基を含んでいるのが好ましい。ｎは、一般に１０～３０であり、Ｒは、一般にC_{8-24}アルキルまたはアルカリールまたはアラルキルである。

ポリエトキシ側基を有する後反応させた重合体または会合または他の重合体を使用することが可能であるが、重合体及び単量体が、上記した単量体によって提供されるような、通常の短い側基を有する重合体を使用するのが大いに好ましい（例えば、入手性、有効性、コスト及び平易性のために）。例えば、単量体は、ポリエトキシ結合を有していないのが好ましく、特に、水溶性単量体は、ポリエトキシ結合を有していないのが好ましい。単量体、特に水溶性単量体は、アニオンまたは非イオン単量体に関し、５００以下、しばしば２５０以下、通常１５０以下の分子量を有しているのが好ましい。

所望の末端基を直接提供する単量体の共重合によって重合体を生成するかわりに、例えば、重合体中の側基のあるものを加水分解することによって、例えばポリ酢酸ビニルの部分加水分解、例えば５０～９０％の加水分解、さらに９５％までの加水分解によって、単量体を供給することも可能である。本発明者らは、これを部分加水分解ポリビニルアルコールと言う。

親水及び疎水基の共重合によって生成された２種の重合体を使用する場合に、最高の結果が得られるが、重合体の少なくとも一方が天然重合体または同様の構成の重合体であることも可能である。しかしながら、重合体が、界面に集中するような溶解性を有しているのがさらに好ましい。例えば、本発明である程度使用することができる水溶性重合体には、デンプン類、セルロース類及びポリビニルアルコールがある。

安定剤の好ましい組合せは、所望の親水基及び疎水基を与える水溶性及び水不溶性（油溶性）単量体の共重合によって生成された水溶性共重合体（または部分加水分解ポリビニルアルコール）と親水性及び疎水性単量体から生成され、それらの親水基及び疎水基が重合主鎖に沿って規則正しく及びでたらめに分配されている油溶性重合体（即ち、ブロック共重合体を含まない）との使用である。

他の好ましい組合せは、前の通りの反復親水基及び疎水基の水溶性付加共重合体を、親水性及び疎水性ブロックのブロック共重合体または親水性主鎖に末端疎水基を縮合した重合体である油溶性重合体と共に使用することである。

一方の相中の重合体と他方の相（その相に重合体を含む）の親水または疎水特性との間の物理的吸引だけに頼って満足の行く結果を得ることができるが、一方の相中の重合体と他方の相との化学的吸引に頼るのが本発明において特に好ましい。この吸引は、重合体と他の相の大量の液体間で、あるいは２相中の重合体間に起こりうる。

特に、重合体類の少なくとも一方がイオン化された、あるいは非イオンの形で存在することができる側基を含んでいるのが好ましい。この場合、非イオン化基を含むエチレン形不飽和単量体の溶解性は、イオン化基を含む対応する単量体の溶解性より油に対して非常に高く、また、水に対して非常に低い。

特に、油溶性重合体は、三級アミンまたはカルボン酸基を含んでいるのが好ましい。カルボン酸基は、アンモニウムまたはナトリウムもしくは他のアルカリ金属塩の形に転化することができ、また、アミン基は、四級アンモニウムまたはハロゲン化水素塩の形に転化することができる。

水相に溶解したアルカリまたはアミンに頼って、この分散液内での転化を行うことが時には申し分ない。その場合、油溶性重合体は、水不溶性のエチレン系不飽和単量体とイオン化可能なエチレン系不飽和単量体との共重合体であってよく、また、水溶性重合体は、水

溶性単量体と水不溶性単量体との都合のよいブレンドの共重合体であってよい。しかしながら、水溶性重合体は、油溶性重合体中のイオン化可能な基をイオン化することができるイオンを有するイオン化基を含んでいるのが好ましい。
本発明の好ましい組成物において、水不溶性重合体は、エチレン系不飽和カルボン酸またはエチレン系不飽和三級アミン基（非イオン化形の）のアルキル（メタ）アクリレートまたは他の水不溶性、油溶性単量体または単量体類と共重合された重合体であり、そして水溶性重合体は、水不溶性単量体と、それぞれエチレン系不飽和カルボン酸塩または三級アミンハロゲン化水素塩または四級アンモニウム塩である水溶性単量体との共重合体である。
カルボン酸基を使用する組合せにおいて、油溶性重合体を水に対してより可溶性に、また、油に対してより不溶性にするように、油溶性重合体によって界面に供給された遊離酸基が、水溶性重合体から（または水相から）のイオンによって部分的にイオン化されているように思われる。水溶性重合体におけるイオン化カルボン酸基は、界面で油溶性重合体からの遊離カルボン酸基とのイオン交換によって遊離酸の形に部分的に転化されることによって、水溶性重合体を水に対してより不溶性にするのが好ましい。同様な機構が、油溶性重合体中に三級アミノ基を含む重合体、及び水溶性重合体中に四級アンモニウムまたはハロゲン化水素付加塩を含む重合体に対して生じる。
本発明で使用するために好ましい油溶性重合体安定剤は、（メタ）アクリル酸（遊離酸として）または他のカルボン酸単量体と脂肪アルキル（メタ）アクリレートであるのが好ましい不溶性単量体との共重合体であり、必要に応じて、スチレンまたはアルキルメタクリレート等の他の水不溶性単量体と共重合されるメタクリル酸と、C_{12-24}アルキルメタクリレートとの共重合体が最も好ましい。単量体類中のメタクリル酸または他の遊離酸の量は、重合体１モル当たり、一般に０．１～０．８モル、しばしば約０．２５～０．４モルである。
本発明で使用するために好ましい水溶性重合体は、ポリビニルアルコール、または（メタ）アクリル酸アンモニウム、ナトリウムまたは他の水溶性塩と、必要に応じてアクリルアミド等の他の適切な単量体とブレンドされるアルキル（メタ）アクリレート（ここで、アルキルは、一般にC_{1-4}アルキル、通常はメチルまたはエチルである）及び／またはスチレンまたは他の適切な不溶性単量体との共重合体である。酸の量は、一般に、重合体１モル当たり０．０８～０．８モルである。
界面に安定剤重合体を良好に集中させることを確実にする他の方法は、化学的に相互作用する重合体類を使用することである。例えば、一方の重合体がアニオン性であり、そして、他方の重合体がカチオン性である場合、それらは界面で錯体を形成する傾向がある。一例として、アニオン性水溶性重合体（ナトリウム塩または遊離酸として）は、カチオン性油溶性重合体（遊離三級アミンまたは四級アンモニウム塩またはハロゲン化水素塩として）と錯体を形成する傾向がある。
水溶性重合体の分子量は、全く低いのが好ましく、例えば１，０００から百万までの範囲、代表的には１０，０００から１００，０００までの範囲である。水溶性重合体及びその量は、水溶性重合体を使用しても水性相の粘度が著しく上昇しないようなものであるのが好ましい。
代表的に、油溶性重合体の分子量は、１０，０００から百万までの範囲である。代表的に、油溶性重合体は、ブルックフィールド粘度計を用いて２０℃で測定した場合に５～２０，０００ｃｐｓの溶液粘度を示す。
好ましい重合体類は、実質的に線状重合体であり、特にそれらを製造する物質が、有意量（例えば、故意添加）の架橋剤または架橋または他の巨大非線状分子の形成を生じやすい他の物質を含まないのが好ましい。
重合体類は、それぞれ通常のように重合することによって製造することができる。例えば、水溶性重合体は、通常のように水溶液（ゲルを含む）重合によってまたは逆相乳化または粒状重合によって製造することができる。油溶性重合体は、有機溶剤重合によって製造することができるが、より一般的には、水中油乳化重合によって製造されるラテックスと

して供給される。
各安定剤の適切な量は、水相及び油相の含有率及び量、並びに使用している特定の重合体に依存する。
水溶性重合体の量は、一般に、全エマルションの少なくとも１重量％、通常は少なくとも２重量％であるが、通常は１２重量％以下、好ましくは５重量％以下である。水相に基づいて、水溶性重合体の量は、しばしば少なくとも３％、通常は少なくとも５％である。この量は、水性相の２０重量％までででよく、通常は１５重量％以下である。
油溶性重合体は、一般に全エマルションの少なくとも０．３重量％、しばしば少なくとも１重量％である。この量は、全エマルションの約１０重量％まで、一般に約５重量％未満でありうる。油相の重量に基づいて、油溶性重合体の量は、しばしば少なくとも０．５重量％、通常は少なくとも１．５重量％である。この量は、約１５重量％までででよく、通常は約８重量％以下である。
水溶性重合体の量（重量基準で）は、一般に油溶性重合体の重量の０．５～１０倍、しばしば約１～５倍である。
エマルションは、エマルションの種々の成分を都合のよい通常の方法で組合せることによって通常のように製造することができる。本発明の組成物を製造する好ましい方法は、その相に所望の高分子安定剤を含む相それぞれを前もって生成し、その後、攪拌しながら徐々に分散相を連続相となる相に添加することである。攪拌は、シルバーソン（Ｓｉｌｖｅｒｓｏｎ）ミキサーまたは他の適切なホモジナイザーまたは高速攪拌機で可能である。
連続水性相の少なくとも３３重量％、一般に少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも６６重量％は、一般に水である。水の量は、例えば水性相の９８重量％と多くすることができるが、通常は９０重量％以下である。水性相は、組成物の特性を改質する、特に凍結防止性を付与するためにアルコールまたはグリコールをしばしば含んでいる。例えば、組成物は、２５重量％までのアルキレングリコール、一般にプロピレングリコールまたはエチレングリコールを凍結防止剤として含みうる。連続水性相に含みうる他の成分（高分子安定剤は別として）は、通常の粘性化剤である。
水中油型エマルションを提供する典型的な理由は、所望の場所に油相を配送する手段を提供することにあり、その油相は、標準的に活性成分と称することができる商業的に有用な物質を含むかまたはそれから成る。活性成分が、油である場合、油相は、この活性成分（高分子安定剤と共に）だけから成ることができる。
しかしながら、油相は、油溶性活性成分の有機溶剤溶液であることが多く、得られた溶液は、疎水性であり、油相として作用する。このために適切な有機溶剤は、液状炭化水素、他の疎水性溶剤、液状ジエステル溶剤、シクロヘキサノン、ジブチルフタレート、及び油溶性活性成分を溶解または分散することができる他の通常のビヒクルである。油相は、一般に油溶性安定剤重合体と共に活性成分だけ、または活性成分と溶媒から成る。公知のように、特性を改質するために所望ならば、他の成分を含むことができる。油相は、標準的に水を含まない。
上述のように、水相及び油相のいずれかまたは両方が、他の添加剤を含んでもよいので、いずれかのまたは両方の相に、例えば、１つまたは２つの親水基、及び１つまたは２つの疎水基を有する通常の乳化剤を含有させることが可能である。しかしながら、エマルションは、水溶性乳化剤または界面活性剤の不在下に形成することができ、また、好ましくは形成されるのが本発明の重要な利点である。そのような界面活性剤が存在する場合、その量は、一般に重量基準で水溶性安定剤重合体の量より少なく、通常は水溶性安定剤重合体の量の半分より少ない。
指摘したように、油溶性重合体の不在下に油溶性界面活性剤を使用することが可能であるが、好ましくは油溶性重合体、最も好ましくは、上述のように親水基及び疎水基を含有する重合体を安定剤の一部または全部として使用する。これらの状況下に、エマルションを油溶性乳化剤の不在下に生成するのが好ましいが、そのような物質が存在する場合は、その量は、一般に油溶性重合体の量より少なく、通常は油溶性重合体の量（重量基準で）の半分より少ない。

非高分子界面活性剤及び乳化剤の合計量は、通常全エマルションの２重量％以下、一般に１重量％以下、好ましくは０．５重量％以下であり、そして、エマルションは、そのような乳化剤を実質的に含んでいないのが好ましい。界面で表面効果を及ぼすために存在する唯一の添加剤は、定義した重合体であり、特に、好ましくはエチレン系不飽和親水性単量体及び疎水性単量体の定義した共重合体であり、最も好ましくは（メタ）アクリル酸とアルキル（メタ）アクリレート及び／またはスチレンとの共重合体である。

全エマルションの重量に基づいた乳化油相の量は、標準的に少なくとも３０％である。本発明の利点は、非常に高含有量の油相を得ることが可能であることであるので、その量は、通常少なくとも４０重量％、一般に少なくとも５０重量％である。少なくとも６０重量％、例えば７０重量％まで、あるいはさらに７５重量％までの量も達成することができる。標準の乳化系では、系全体または上層としてのいずれかで油粒子の一部または全部が凝集して、油層及び／または油中水型エマルションを形成して、実質的にエマルションの凝離を招く危険性なしに、エマルション中にそのような大量の油相を含有させることは不可能である。

本発明の好ましい組成物は、通常の乳化剤を実質的に含まない、上述の重合体類、特にカルボン酸を含む線状付加共重合体によって安定化された水中油型エマルションである。このエマルションにおいては、平均粒径が、約０．５～３μｍであり、油相の量が、少なくとも４０重量％、一般に約５０～６５重量％または７０重量％であり、そして、５４℃で７日間貯蔵した後の平均粒径が、初期平均粒径の１～１．２倍であり、また、初期及び貯蔵後の粒度分布が上記のように狭いのが好ましい。

液相中に存在しうる適切な活性成分は、油かまたは油に溶けるいずれかの水不溶性物質であり、香料、殺虫剤、サイズ剤、及び保湿油（例えば化粧品用）等の物質がある。その物質が液体の場合、溶剤なしで使用することができるが、それが固体の場合は、溶液として配合する。溶剤の量をできるだけ少なくして、油相中の活性成分の濃度をできるだけ高くするのが一般に望ましい。代表的に、活性成分の濃度は、油相の少なくとも３０～４０重量％、通常は少なくとも５０重量％である。例えば、活性成分が液体または非常に少量の溶剤と混合させた際に溶液に形成することができる物質である場合、その濃度は、例えば、７０重量％または７５重量％まで、あるいはそれ以上にすることができる。組成物中の活性成分の量は、一般に全組成物の少なくとも２０重量％であり、好ましくは５０重量％または６０重量％、あるいはさらにそれ以上と多い。しばしば、その量は、全組成物の３０～５０重量％の範囲である。

適切なサイズ剤は、ケテンダイマー系サイズ剤である。比較的高含有量、例えば２０重量％以上、代表的には少なくとも３０重量％、例えば４０重量％までのケテンダイマーを有するケテンダイマー系サイズ剤の水中油型エマルションを形成することが、本発明によって初めて可能となる。本発明の前は、安定エマルションに配合することができたケテンダイマーの最大量は、一般に約１０重量％であり、より多くの量を配合しようと試みても、油相の「クリーミング」が一般に生じてしまう。本発明の濃縮ケテンダイマーエマルションも、通常の貯蔵の間エマルションの実質的な化学的失活を生じることなく、化学的に安定であるという利点を有している。したがって、本発明は、重要な態様として、反応性サイズ剤の水中油型エマルション、それらの製造、及びそれらのエマルションを使用する抄紙方法を提供することを包含する。それらを使用する一般的方法は、濃縮エマルションをミルに送達し（よって、従来技術で必要とするより少ない容量を取扱う）、エマルションを通常の使用濃度、代表的に約１重量％に希釈し、そして、これを通常のように抄紙工程に利用することである。

本発明の他の重要な態様は、農業用殺虫剤及び他の活性成分の配送に関する。

水不溶性殺虫剤を、便利な高濃度の、しかし、水で容易に希釈して噴霧可能な組成物にすることができる組成物として調製するのが困難であるので、それらの便利な配合物を提供するのに重大な問題がある。

この問題は、濃縮有機溶液中で晶析しやすい化合物で特に顕著になる。なぜならば、結晶化を防止するのに十分な有機希釈剤を含有させる必要があり、また、そのような物質の水

中油型エマルションは、通常低濃度でしかそれを有しないので、この問題は、例えばクロルピリホスの配合物で生じる。これは、塩素化炭化水素及び／またはキシレン溶液として供給することができるが、塩素化炭化水素を含まない有機溶剤、好ましくは脂肪族炭化水素等の脂肪族溶剤に溶解させた、高含有量のクロルピリホスを有する形で供給するのが望ましい。結晶化を防止するために、クロルピリホスの溶液中に少なくとも２０％、例えば約３０～４０％の溶剤を含むことが一般に必要である。

標準の乳化系に関し、粒径が約０．１μｍであり、また組成物のレオロジーが、濃厚でクリーム状のために許容しえなくなるような大量の通常の界面活性剤を使用する以外は、通常の乳化剤を使用して、適当に高い濃度のクロルピリホスを有し、かなり安定である組成物を得ることが不可能である。同様の問題が、他の農薬及び他の水不溶性活性成分の配合物で存在する。

本発明によって、クロルピリホスまたは他の農薬を、水で容易に希釈して噴霧可能な組成物とすることができ、かつ、高濃度クロルピリホスまたは他の農薬を有する水中油型エマルションとして調製することがここに可能となる。例えば、この濃度は、全エマルションの４０重量％以上、しばしば４５～５０重量％、またはそれ以上にすることができる。粒径は、容易に０．５～５μｍ、好ましくは１～３μｍの範囲にすることができる。

本発明は、これらの農業用濃縮物、及び希釈し、その後処理すべき所望の作物地域に噴霧することによるそれらの用法を提供することを包含する。農薬は、例えば、殺虫剤、殺真菌剤、除草剤、または殺線虫剤でありうる。特に好ましい農薬は、クロルピリホス、ペンタナクロール、シペルメトリン、クロルプロファム、プロファム及びトリフルラリンである。好ましい農用組成物は、０．５～２．５μｍ、しばしば約１～２μｍの範囲の粒径、及び２，０００ｃｐｓ以下、しばしば５００～１５０００ｃｐｓ（ブルックフィールド粘度計で測定）の範囲の粘度を有している。

本発明のエマルションは、全て２，０００ｃｐｓ以下、好ましくは１，２００ｃｐｓ以下の粘度を有しているのが一般に好ましい。以下にいくつかの実施例を挙げる。これらの実施例において、シルバーソン、マルバーン、アロックス（Ａｌｌｏｘ）、ハイパーマー（Ｈｙｐｅｒｍｅｒ）、及びソルベッソ（Ｓｏｌｖｅｓｓｏ）は商標名である。

【実施例】

実施例１

水性相を４４グラムの水、１７グラムの３０％水溶性重合体溶液及び１０グラムのプロピレングリコールから形成し、凍結防止剤とする。１０グラムの２０％油溶性高分子安定剤溶液を、４０グラムのソルベッソ１００及び８０グラムのクロルピリホスの混合物である１２０グラムの油相に溶解することによって油相を形成する。水溶性重合体は、６０％のエチルアクリレート、２５％のメチルメタクリレート及び１５％のメタクリル酸の共重合体のアンモニウム塩であり、油溶性重合体は、有機溶剤溶液として供給される２モルのステアリルメタクリレートと１モルのメタクリル酸との共重合体である。

油相をシルバーソンミキサーを用いて水性相に徐々に添加し、安定な低粘度水中油型エマルションを得る。得られたエマルションは、４８０ｇ／ｌのクロルピリホスを含んでおり、８４０ｃｐｓの粘度及び最初に形成した時と５４℃で１週間貯蔵した後の両方で、約１．５μｍの粒径を有している。詳細にいうと、初期平均粒径は、１．４９μｍと測定され、また、１週間貯蔵後の平均粒径は、１．５４μｍと測定された。粘度分布は、平均の５０％以内に８０重量％があるガウス分布であった。油溶性重合体を省略した場合、貯蔵後の分布が約２μｍと１５μｍにピークを有する双峰分布となった。

実施例２

異なる量（全組成物に基づく重量％）の油溶性重合体（ＯＳＰ）及び水溶性重合体（ＷＳＰ）を用いて、実施例１の工程を繰り返した。ＷＳＰの量が０％の場合、実際的な水中油型エマルションを形成することができなかった。そのかわり、生成物は、望ましくない油中水型エマルションが相分離した生成物のいずれかであった。水中油型エマルションに２種類の一連の試験を行った。その結果を表１に示す。

一方の一連の試験は、初期エマルション及び５４℃で８日間及び１か月間貯蔵した後の平

均粒径を測定することにあった。もう一方の一連の試験は、初期エマルションを３回の凍結融解サイクルにかけ、その後に平均粒径を測定することからなるものであった。結果を以下の表１に示す。表１において、各組合せの重合体の量の最初の値は、初期エマルションの平均粒径（ミクロン）であり、二番目の値は、８日間貯蔵した後の平均粒径であり、三番目の値は、１か月貯蔵後の平均粒径であり、そして四番目の値（括弧中）は、３回の凍結融解サイクル後の値である。粒径測定は、全てＭＳ１５調製タンクを取り付けたマルバーン・マスターサイザー１００２型を用いて行う。各試料を４オンス瓶に入れ、それを５４℃のオーブンに入れる。

【表１】

O.S.P.の量	W.S.P.の量			
	1％	2％	3％	4％
3％	4.50	1.96	1.43	1.03
	4.48	1.96	1.48	1.23
	4.89	1.98	1.48	1.21
	(4.60)	(1.95)	(1.49)	(1.11)
2％	3.03	1.81	1.30	0.92
	3.26	1.88	1.37	1.46
	3.47	1.85	1.36	1.44
	(3.32)	(1.84)	(1.37)	(1.07)
1％	2.12	1.58	1.10	0.76
	2.50	1.65	1.50	1.57
	2.59	1.67	1.51	1.60
	(2.28)	(2.64)	(1.33)	(1.46)
0％	1.96	1.34	0.94	0.63
	7.17	2.88	2.20	2.30
	12.75	3.16	2.06	2.88
	(2.67)	(1.89)	(1.76)	(1.76)

実施例３

異なる量（全組成物に基づいた乾燥重量）の異なる水溶性及び油溶性重合体を用いて一連の組成物を生成した。それぞれの場合に、エマルションを等重量の油相（油溶性重合体を含有するソルベッソ１００から成る）及び水相（水溶性重合体を含有する水から成る）から生成した。各試験において、２．５％の油溶性重合体を油に溶解し、そして、４％の水溶性重合体を水に溶解する（それぞれのパーセントは、全組成物に基づいているので、例えば、水中の水溶性重合体の濃度は８％であった）。

水性相を８オンスの瓶に入れ、有機相をシルバーソンミキサーで全速力で混合しながら２０～３０秒かけて添加した。びんを回転させながら、シルバーソンでさらに２分間混合を続けた。その後、初期組成物について、及び３日間貯蔵した後に、粒径を測定した。

各例において、油溶性重合体の乾量は、全エマルションに基づいて２．５重量％であり、水溶性重合体の量は、全エマルションに基づいて４重量％であった。

初期粒径及び３日後の粒径を測定した。試験した重合体の組合せ、及び初期及び３日後の粒径を以下にリストする。このリストにおいて、重合体Ａは、２モルのステアリン酸と１モルの遊離酸としてのメタクリル酸との共重合体であり、油溶性である。重合体Ｂは、６０％のエチルアクリレート、２５％のメチルメタクリレート及び１５％のアンモニウム塩としてのメタクリル酸の水溶性共重合体である。重合体Ｂの代わりに使用することができる重合体は、重合体Ｃ、即ち２７％のエチルアクリレート、２７％のメチルアクリレート、３５％のメチルメタクリレート及び１１％のアンモニウム塩としてのアクリル酸の共重合体、及び重合体Ｄ、即ち６８％のスチレン及び３２％のアンモニウム塩としてのアクリル酸の共重合体である。

Ａ＋ポリアクリル酸ナトリウム　－　相分離

Ａ＋ブチルアクリレート－ポリアクリル酸ナトリウム　－　３．１１／３．８５

Ａ＋アトロックス４９１３（酸基に反応したポリエチレングリコール側基を有するポリメタクリル酸－アクリレート共重合体）　－　２．３８／３．６１

Ａ＋アトロックスＧ５０００（ポリアルキレングリコールエーテル）　－　０．８６／０．８５

Ａ＋部分加水分解（８７％）ポリビニルアルコール、ゴーセノールＧＬ０５　－　２．０７／２．３１

Ａ＋Ｂ　１．８１／２．０５

ハイパーマーＤ４７８（非イオン）＋Ｂ　１．２５／１．２１

ハイパーマー２２９６（非イオン）＋Ｂ　０．９２／０．９３

ポリ１２－ヒロドキシステアリン酸とポリエチレンイミンとの縮合物＋Ｂ　１．４１／１．６１

Ａ＋アクリルアミド－ジアセトンアクリルアミド共重合体　３．７１／４．３９

Ａ＋ポリビニルピロリドン　４．３０／５．５４

これらの試験は、所望の高含有量の活性成分を有する組成物の安定性の真の表示を与えるために適切に弁別することはできないが、そのような組成物を選択することができる有用な予行スクリーンとなることを強調する。

実施例４

等量の油相及び水相を有する、クロルプロファムとプロファムを含有する水中油型エマルションを以下の処方に従って調製した。

	1.	2.
クロルプロファム（９８％）	３４．２９	３４．２９
プロファム（９８．５％）	４．６７	４．６７
Ａ（２１．４％溶液）	２１．６４	２８．０４
ソルベッソ１００	３９．４０	３３．００
Ｂ（３０％溶液）	１８．９０	１３．３３
プロピレングリコール	７．５０	７．５０
水	７３．６０	７９．１７

有機相をシルバーソンミキサーを用いて約２０秒かけてゆっくり水性相に混合し、シルバーソンで２分間全速力で混合を続けた。次に、ＭＳ１５調製タンクを取り付けたマルバーン・マスターサイザー１００２型を用いて粒径を測定した。

処方１の粒径は、１．１９ミクロンであり、処方２の粒径は１．６４ミクロンであった。これらの両試料を５４℃で２１日間貯蔵しても粒径になんらの変化もなかった。

実施例５

クロルプロファムを含有する水中油型エマルションを以下の処方に従って調製した。

クロルプロファム（９８％）	６０．００
Ａ（２１．４％溶液）	２７．７５
ソルベッソ１００	３２．２５
Ｂ（３０．０％溶液）	２０．００
プロピレングリコール	１５．００

水　４５．００
試料の調製は、実施例４に記載した通りであった。生成物の粒径は、０．７６ミクロンであった。試料を５４℃で１４日間貯蔵しても、粒径になんらの変化もなかった。

実施例６

シペルメトリンを含有する水中油型エマルションを調製した。使用した油溶性重合体は、ポリ１２－ヒドロキシステアリン酸とポリエチレンイミンとの縮合物であった。試料を以下の処方に従って調製した。

シペルメトリン（９２％）	４３．４８
油溶性重合体（６０％溶液）	１０．００
ソルベッソ１００	１６．５２
Ｂ（３０．０％溶液）	２６．６６
プロピレングリコール	１５．００
水	８８．３４

試料の調製は、実施例４に記載した通りであった。生成物の粒径は、１．６７ミクロンであった。試料を５４℃で２８日間貯蔵しても、粒径になんらの変化もなかった。

実施例７

好ましい油溶性安定剤は、高分子であるが、試料を、有機相に標準の油溶性乳化剤を用いて調製することができる。有機相にソルビタンモノオレエートを含有する（高分子物質を含まない）試料を、以下の処方に従って調製した。

シペルメトリン（９２％）	４３．４８
ソルビタンモノオレエート	４．００
ソルベッソ１００	２２．５２
Ｂ（３０．０％溶液）	２０．００
プロピレングリコール	１５．００
水	９５．００

試料の調製は、実施例４に記載した通りであった。生成物の粒径は、１．０７ミクロンであった。試料を５４℃で２８日間貯蔵しても、粒径になんらの変化もなかった。

実施例８

フェンバレレートを含有する試料を、実施例７に示したものに類似する処方を用いて調製した。試料を、以下の処方に従って調製した。

フェンバレレート（９３％）	４２．８０
ソルビタンモノオレエート	４．００
ソルベッソ１００	１３．３３
Ｂ（３０．０％溶液）	１３．３３
プロピレングリコール	１５．００
水	１１１．５４

試料の調製は、実施例４に記載した通りであった。生成物の粒径は、１．３８ミクロンであった。試料を５４℃で２１日間貯蔵しても、粒径になんらの変化もなかった。

実施例９

ワックスとして、ケテンダイマー系サイズ剤をソルベッソ１００に溶解して、７０℃でＡＫＤの５０％ソルベッソ１００溶液を製造した。共重合体Ａの溶液をこの温溶液で生成した。次に、シルバーソンミキサーを用いて周囲温度で３分間高剪断混合（１０，０００ｒｍｐ）しながら、得られた温溶液を８９％のメチルエチル（メタ）アクリレートと１１％のアクリル酸アンモニウム塩との水溶性重合体を含有する等重量の水性相に注入した。

一例において、油溶性重合体の量は、１％であり、また、水溶性重合体の量は、２．９％であった。平均粒径測定の結果は、０．９５μｍであった。もう一つの例において、油溶性重合体の量は、１．３％であり、また、水溶性重合体の量は、２．６％であった。

２５％のケテンダイマーを含有する両生成物を通常のように使用して、重合体を、そこに１０％未満のケテンダイマーを有する通常の希釈エマルションとして供給する場合に期待されるのと同様のサイズ性能を与えることができた。

実施例１０

油溶性重合体として重合体Ａ及び水溶性重合体として重合体Ｂを使用して、化粧品を調製した。

	%
ステアリン酸	２．００
鉱油	５．００
セチルアルコール	２．００
全重合体	０．９０（活性）
脱イオン水	１００になる量

ステアリン酸、鉱油、セチルアルコール及び必要量の重合体Ａをきれいな乾燥ビーカー中で秤量し、７０℃に加熱した。別のビーカーで、水及び重合体Ｂを７０℃に加熱した。クリーム状物が乳化され、温度が約４０℃に低下するまで（代表的に１０分間）、急速に攪拌しながら油相を水相に添加した。配合物を室温まで冷却させ、２４時間熟成させた後、高温（４５℃）及び凍結－融解条件下に安定性を調べた。

【表２】

添加量（％、活性）		凍結－融解安定性	45℃での安定性
重合体Ａ	重合体Ｂ		
0.90	0.00	x	x
0.78	0.12	x	＋
0.61	0.19	＋	＋
0.43	0.47	＋	＋
0.26	0.64	＋	＋
0.00	0.90	＋	＋

注：＋＝エマルションがこれらの条件下に安定
　　ｘ＝エマルションがこれらの条件下に不安定

実施例１１

同じ重合体を使用して他の化粧品を調製した。

	%
グリセリルトリカプレート／カプリレート	２１．００
ステアリン酸	４．００
セチルアルコール	１．００
全重合体	２．６０（活性）
カルボマー（２％溶液）	１０．００
脱イオン水	１００になる量

グリセリルトリカプレート／カプリレート、ステアリン酸、セチルアルコール及び必要量の重合体Ａをきれいな乾燥ビーカー中で秤量し、７０℃に加熱した。別のビーカーで、水、カルボマー溶液及び重合体Ｂを７０℃に加熱した。クリーム状物が乳化され、温度が約４０℃に低下するまで（代表的に１０分間）、急速に攪拌しながら油相を水相に添加した。エマルションを室温まで冷却させ、２４時間熟成させた後、高温（４５℃）及び凍結－融解条件下に安定性を調べた。

【表３】

添加量（%、活性）		凍結－融解安定性	45℃での安定性
重合体A	重合体B		
2.60	0.00	x	x
2.27	0.33	+	+
1.75	0.85	+	+
1.25	1.35	+	x
0.74	1.86	+	x
0.00	2.60	+	x

注：＋＝エマルションがこれらの条件下に安定
　　x＝エマルションがこれらの条件下に不安定

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
A01N 57/16	***(2006.01)***	A01N	57/16	102B
A61K 8/06	***(2006.01)***	A61K	7/00	N
B01F 17/52	***(2006.01)***	B01F	17/52	

(72)発明者 ハーデン エレアノール
イギリス国 ビーティー16 1エルピー ウエスト ヨークシャー州、ビングレー、ハーデン、ファーベック 3

審査官 冨永 保

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A01N 25/04
B01F 17/52
A61K 8/06
CA(STN)
REGISTRY(STN)