

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4107693号  
(P4107693)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int. Cl. F I  
**B O 1 J 13/00 (2006.01)** B O 1 J 13/00 B  
**B O 1 F 17/42 (2006.01)** B O 1 F 17/42  
**C O 8 L 101/00 (2006.01)** C O 8 L 101/00

請求項の数 19 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平9-27049	(73) 特許権者	000005315
(22) 出願日	平成9年2月10日(1997.2.10)		保土谷化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平9-271658		東京都港区芝公園二丁目4番1号
(43) 公開日	平成9年10月21日(1997.10.21)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成15年11月25日(2003.11.25)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	特願平8-24208	(74) 代理人	100072109
(32) 優先日	平成8年2月9日(1996.2.9)		弁理士 西館 和之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(72) 発明者	来住野 敦
			茨城県つくば市高野台2-20-1 ハイ ツつくばね

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体粒子水性懸濁液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体粒子を、1100以上の平均分子量を有する少なくとも1種の高分子界面活性化合物を含む高分子界面活性剤を含む水性処理液中において第1懸濁処理し、次に、この水性懸濁液に、該高分子界面活性化合物の平均分子量よりも、少なくとも400小さく、かつ1100以下の平均分子量を有する少なくとも1種の低分子界面活性化合物を含む低分子界面活性剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に、第2懸濁処理を施し、該固体粒子の周面上に、該高分子界面活性剤と該低分子界面活性剤を含む被覆層を形成せしめることを特徴とする、固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項2】

前記第1懸濁処理中又はその前、前記第1および第2懸濁処理の中間、或は前記第2懸濁処理中、又はその後、無機塩および有機塩から選ばれた1種以上からなる懸濁安定剤を、前記水性処理液に添加する、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項3】

前記固体粒子を、前記高分子界面活性剤を含む水性処理液に添加して、前記固体粒子に第1懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液に前記懸濁安定剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に中間懸濁処理を施し、次に、この水性懸濁液に、前記低分子界面活性剤を添加して、前記懸濁中間処理された粒子に、さらに第2懸濁処理を施すことを特徴とする、請求項2に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項4】

前記固体粒子に、前記高分子界面活性剤を含む水性処理液中において第1懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液に前記低分子界面活性剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に第2懸濁処理を施し、次に、この水性懸濁液に、前記懸濁安定剤を添加することを特徴とする、請求項2に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項5】

前記高分子界面活性化合物が1800以上の平均分子量を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項6】

前記高分子界面活性化合物がその1分子当り2個以上のイオン基を含む、請求項1、および5のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

10

【請求項7】

前記固体粒子が1000μm以下の平均粒径を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項8】

前記懸濁安定剤が、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニアの硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩、塩化物および酢酸塩から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項2～4のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項9】

前記懸濁安定剤の添加量が、前記固体粒子重量に対して、0.1～10重量%である、請求項2～4のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

20

【請求項10】

前記高分子界面活性剤が、1800～1,000,000の平均分子量を有する少なくとも1種の界面活性化合物からなる、請求項5に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項11】

前記低分子界面活性剤が100～1100の平均分子量を有する少なくとも1種の界面活性化合物からなる、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項12】

前記高分子界面活性剤が、ノニオン系高分子界面活性化合物、アニオン系高分子界面活性化合物、カチオン系高分子界面活性化合物、ノニオン系高分子界面活性化合物とアニオン系高分子界面活性化合物との混合物、又はノニオン系高分子界面活性化合物とカチオン系高分子界面活性化合物との混合物から選ばれた1種以上からなる、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

30

【請求項13】

前記ノニオン系高分子界面活性化合物が、ポリオキシプロピレン(重合数2～200)-ポリオキシエチレン(重合数2～400)ブロックポリマーから選ばれた1種以上からなる、請求項12に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項14】

前記低分子界面活性剤が、ノニオン系低分子界面活性化合物、アニオン系低分子界面活性化合物、カチオン系低分子界面活性化合物、ノニオン系低分子界面活性化合物とアニオン系低分子界面活性化合物との混合物、又はノニオン系低分子界面活性化合物とカチオン系低分子界面活性化合物との混合物から選ばれた1種以上からなる、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

40

【請求項15】

前記ノニオン系低分子界面活性化合物が、ポリオキシエチレン(重合数2～25)スチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(重合数2～25)アルキルアリルエーテル、およびポリオキシエチレン(重合数2～25)アルキルエーテルから選ばれた1種以上からなる、請求項14に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項16】

前記高分子界面活性剤がアニオン系高分子界面活性化合物およびノニオン系高分子界面活性化合物から選ばれた1種以上からなり、前記低分子界面活性剤がアニオン系低分子界

50

面活性化化合物およびノニオン系低分子界面活性化化合物から選ばれた1種以上からなる、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項17】

前記高分子界面活性剤が、カチオン系高分子界面活性化化合物およびノニオン系高分子界面活性化化合物から選ばれた1種以上からなり、前記低分子界面活性剤がカチオン系低分子界面活性化化合物およびノニオン系低分子界面活性化化合物から選ばれた1種以上からなる、請求項1に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【請求項18】

前記高分子および低分子界面活性剤の合計添加量が前記固体粒子の重量に対し、0.2～100重量%である、請求項1～2及び4のいずれか1項に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

10

【請求項19】

前記高分子界面活性剤の添加量が、前記固体粒子の重量に対し0.1～10重量%である、請求項18に記載の固体粒子水性懸濁液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体粒子水性懸濁液の製造方法に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は、固体粒子を水性媒体中に安定性よく懸濁し、かつ長期貯蔵後においても再懸濁性が良好な固体粒子水性懸濁液の製造方法に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

固体粒子（特に農薬成分粒子顔料粒子など）を水中に懸濁分散させた水性懸濁液の製造方法について下記のような先行技術が知られている。

【0003】

例えば、疎水性固体農薬を水または親水性媒質中で湿式粉碎して、親水性化された極微細粒子を媒質中に懸濁させる方法（特公昭46-20519号）、水に難溶性固体農薬または水に難溶性固体農薬と水溶性固体農薬とを同時に含む系と、界面活性剤、水溶性高分子および水とからなり、製剤粘度を20で200～500cpとした懸濁状農薬（特公昭58-2440号）、水または有機溶剤に不溶または難溶性農薬原体、界面活性剤、キサンタンガム、および水とからなる懸濁状農薬（特開昭57-58601号）、水不溶または難溶性の農薬原体、界面活性剤、水溶性バイオポリマー、および水からなる懸濁状農薬（特開平2-111703号）、除草剤原体や農薬殺生原体と界面活性剤とを含む水性懸濁製剤（特公平7-47521号、特公平7-47522号、特公昭64-7041号、特公昭63-58802号、特公平6-78202号）、除草活性成分あるいは農薬有効成分、および界面活性剤と、増粘剤、塩、粘土鉱物質、あるいは金属酸化物ゲルとを含む水性懸濁農薬製剤（特開平5-201801号、特開平6-9302号、特開平7-157401号）などが知られている。

30

【0004】

また、特開平6-316502号には、水難溶性の固体状生理活性成分を、1～9のHLBを有する非イオン性界面活性剤および10～20のHLBを有する非イオン界面活性剤を含有する液体媒体中に懸濁する方法および、液体媒体中にさらにベントナイトのような粘土質鉱物を添加する方法が開示されている。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、固体粒子を含む水性懸濁農薬を製剤した場合、その粒子の平均粒径が長期保存分散安定性に大きく影響し、従来は平均粒径が0.5～5μm程度に微細化されたものでなければ、その分散性を安定化させることは困難であるとされていた。このため、固体粒子の分散安定化のために、固体の微粒子化が必要であって、そのためにダイノミル、エアームル、ハンマーミル、エールミル、タワーミル、振動ミル、サンドミルなどの設置が必

50

要であり、これがコスト高の原因となっていた。また、懸濁液中の微細固体粒子の濃度が高くなると懸濁液系内の粘性が増し、懸濁粒子の平均粒径を0.5～5 μmに調整した微細粒子を含む水性懸濁液は粘稠液となり、その使用が困難になる。そのため、現実的に添加しうる水難溶性の微細固体粒子の濃度には限界がある。また従来の水性懸濁農薬の問題点をまとめた、理研シンポジウム「農薬開発における製剤上の諸問題」の要旨集(1983.1.26開催)P47～55にも指摘されている通り、微粉化された固体粒子はその表面積が大きく、このため水への溶解速度が速くなり、急激な有効成分濃度の上昇によって薬害を発生することがあり、また一方では加水分解速度が早くなるので、微細固体粒子の懸濁安定性は表面積の増大等に伴い、さらに不安定さをも増してしまう。そのため、従来の固体粒子水性懸濁液において、長期保存時の分散安定性、固体粒子の加水分解抑制および再分散懸濁性などのすべてを十分に満足できるものは未だ得られていない。

10

【0006】

一方、顔料、薬品、化粧品、染料、塗料、建材などの分野において、水性媒体中に固体粒子を懸濁して用いる場合、又はこの懸濁液を原料として使用する場合があるが、この固体粒子の大きさに拘りなく、長期間にわたって懸濁安定性が良好で、しかも、長期貯蔵のうちに固体粒子が沈降しても、容易に再懸濁することが可能な水性懸濁液を、容易にかつ安価に製造し得る方法は、未だ得られていないのである。

【0007】

本発明は、固体粒子の粒径に拘らず、懸濁安定性が高く、かつ再懸濁性に優れた固体粒子水性懸濁液を容易に、かつ低コストで製造し得る方法を提供しようとするものである。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、互に分子量の異なる2種以上の界面活性剤を巧みに利用して各種固体粒子に水性媒体中において懸濁処理を施すことによって、固体粒子の周面上に、前記2種の界面活性剤を含む被覆層を形成することにより、形成される懸濁複合粒子を前記固体粒子の大きさにかかわらず、従来技術において安定して懸濁可能とされていた期間の範囲をはるかに越える長期間にわたり、優れた懸濁安定性、再懸濁性、および使用取扱い容易性を有する水性懸濁液が容易に得られることを見いだした。また、水性懸濁化および微細化によって加水分解等による不安定さが増大するような固体粒子についても、本発明方法によって長期間にわたり保存することを可能とすることに成功した。勿論のことながら、本発明方法に供される固体粒子は水性媒体に対し、比較的低い溶解度を有するもの、きわめて低い溶解度を有するもの、又は全く溶解しないものである。

30

【0009】

本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法は、固体粒子を、1100以上の平均分子量を有する少なくとも1種の高分子界面活性化合物を含む高分子界面活性剤を含む水性処理液中において第1懸濁処理し、次に、この水性懸濁液に、該高分子界面活性化合物の平均分子量よりも、少なくとも400小さく、かつ1100以下の平均分子量を有する少なくとも1種の低分子界面活性化合物を含む低分子界面活性剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に、第2懸濁処理を施し、該固体粒子の周面上に、該高分子界面活性剤と該低分子界面活性剤を含む被覆層を形成せしめることを特徴とするものである。

40

本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法において、前記第1懸濁処理中又はその前、前記第1および第2懸濁処理の中間、或は前記第2懸濁処理中、又はその後、無機塩および有機塩から選ばれた1種以上からなる懸濁安定性を、前記水性処理液に添加してもよい。上記本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法において、前記固体粒子を、前記高分子界面活性剤を含む水性処理液に添加して、前記固体粒子に第1懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液に前記懸濁安定剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に中間懸濁処理を施し、次に、この水性懸濁液に前記低分子界面活性剤を添加して、前記懸濁中間処理された粒子に、さらに第2懸濁処理を施してもよい。上記本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法において、前記固体粒子に、前記高分子界面活性剤を含む水性処理液中において第1懸

50

濁処理を施し、次にこの水性懸濁液に前記低分子界面活性剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に、第2懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液に前記懸濁安定剤を添加してもよい。

上記本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法において、前記高分子界面活性化合物が1800以上の平均分子量を有することが好ましい。

上記本発明の固体粒子水性懸濁液の製造方法において、前記高分子界面活性化合物はその1分子当り2個以上のイオン基を含むものがあってもよい。

上記本発明方法により調製された固体粒子水性懸濁液は、0.1~75重量%の前記固体粒子と、0.1~5重量%の前記高分子界面活性化合物と、0.1~25重量%の前記低分子界面活性化合物とを含むことが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の水性懸濁液製造方法に用いられる固体粒子の種類に特に限定はないが、例えば次のような固体粒子を例示することができる。

(1) 無機固体粒子

例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉛、鉛白、黄鉛、モリブデン赤、群青、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、ベンガラ、亜鉛華、リトボン、酸化クロム、真ちゅう粉末、アルミニウム粉末、ブロンズ粉末、黒鉛、および水酸化クロムなどの顔料、シリカゲル、セメント、モルタル、アルミナセメント、各種砂、各種粘土、およびアスファルトなどの粉末状土木建築材料、並びに硝酸銀、塩化第一水銀、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、パーライト、ベントナイト、活性白土、ゼオライト、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、イルメナイト、炭化ケイ素、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シリカ、酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、酸化セリウム、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭、石炭粉末、無水石膏、二水石膏、およびセラミックスなどの鉱物粉末および化学薬品粉末などを用いることができる。これらは化粧品、消臭材、脱臭剤、浴剤、液状融雪剤およびセラミック成形前組成物などの固体粉末原料として使用される、

(2) 有機固体粒子

水不溶性又は水難溶性樹脂、顔料、染料、医薬用化粧品用および工業用薬品、食料原料および農業用薬品が含まれる。上記樹脂としては、例えばポリスチレン、フッ素含有樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン）、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、およびフェノール化合物-ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、テフロン（登録商標）、シリコン樹脂、メタクリル酸メチル樹脂などが用いられる。前記顔料としては、例えば、アゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ペリレン・ペリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、アントラキノン系顔料、ジアンスラキノニル系顔料、アンスラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ピランスロン系顔料、建染染料系顔料、蛍光増白顔料、などを用いることができる。前記染料としては、分散染料、天然染料、浴剤可溶性染料、食用染料、および蛍光増白染料などを用いることができる。前記顔料および染料の具体例としては、ピグメントレッド49、ピグメントレッド53、ピグメントレッド3、ピグメントオレンジ5、ソルベントグリーン3、ソルベントバイオレット13、ピグメントイエロー1、ピグメントブルー15、ピグメントレッド57、バットレッド1、アシッドイエロー23、ピグメントイエロー12などをあげることができる。前記医薬用、化粧品用および工業用薬品としては、例えば、酢酸フェニル水銀、パラヒドロキシ安息香酸、塩化ベンザルコニウム、クロルヘキシジングルコネート、テトラサイクリン、セファレキシン、エリスロマイシン、クロラムフェニコール、アスピリン、フェニルブタゾン、塩酸ジフェンヒドラミン、リドカイン、プロテアーゼ、マクロライド系抗生物質、サイトカイン類、ホルモン製剤およびビタミン製剤などをあげることができる。前記食料材料としては、例えば、小麦粉、米粉、粉ミルクおよび澱粉などをあげる

10

20

30

40

50

ことができる。また前記農薬用薬品は、農薬、例えば殺虫剤、殺菌剤および除草剤など、並びに、生長促進剤、例えば肥料および生長ホルモン製剤などを包含する。上記無機および有機粒子状物質は、球状、繊維状、柱状、板状、又はフレーク状のいずれの形状であってもよい。

【 0 0 1 1 】

例えば農薬有効成分固体粒子としては、下記の化合物を例示することができる。

2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸 ( 2, 4 - D )、2 - メチル - 4 - クロロフェノキシ酢酸 ( MCP )、2 - メチル - 4 - クロロフェノキシ酪酸エチル ( MCPB )、2, 4 - ジクロロフェニル - 3 - メトキシ - 4 - ニトロフェニルエーテル ( クロメトキシニル )、メチル = 5 - ( 2, 4 - ジクロロフェニル ) - 2 - ニトロベンゾエート ( ビフェノックス )、2, 4, 6 - トリクロロフェニル - 4 - ニトロフェニルエーテル ( CNP )、2 - クロロ - N - ( 4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - アミノカルボニル ) ベンゼンスルホンアミド、メチル = 2 - [ 3 - ( 4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] ベンゾアート、メチル = 2 - [ 3 - ( 4, 6 - ジメチルピリミジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] ベンゾアート、エチル = 2 - [ 3 - ( 4 - クロロ - 6 - メトキシピリミジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] ベンゾアート、1 - ( 4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル ) - 3 - ( 3 - エチルスルホニル - 2 - ピリジルスルホニル ) 尿素、3 - ( 6 - メトキシ - 4 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 1 - [ 2 - ( 2 - クロロエキトシ ) フェニルスルホニル ] 尿素、メチル = 2 - [ 3 - ( 4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 3 - メチルウレイドスルホニル ] ベンゾアート、メチル = 3 - [ 3 - ( 4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] チオフェン - 2 - カルボキシラート、1 - ( 4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル ) - 3 - ( 3 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジニルスルホニル ) 尿素、2 - ( 4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル - カルバモイルスルファモイル ) - N, N - ジメチルニコチンアミド、3 - ( 4, 6 - ジメトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 1 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) - フェニルスルホニル ] 尿素、2 - [ 3 - ( 4, 6 - ピス ( ジフルオロメトキシ ) - ピリミジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] - 安息香酸 = メチル、メチル = 2 - [ ( 4 - エトキシ - 6 - メチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - ) カルバモイルスルファモイル ] ベンゾアート、メチル = 2 - [ 3 - ( 4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニルメチル ] ベンゾエート ( ベンスルフロニンメチル )、エチル = 5 - [ 3 - ( 4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル ) ウレイドスルホニル ] - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシレート ( ピラゾスルフロニンエチル )、N - ( 2 - クロロイミダゾール [ 1, 2 - a ] ピリジン - 3 - イル - スルホニル ) - N - ( 4, 6 - ジメトキシ - 2 - ピリミジル ) ウレア ( イマゾスルフロニン )、2, 4 - ビス ( エチルアミノ ) - 6 - メチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン ( シメトリン )、2, 4 - ビス ( イソプロピルアミノ ) - 6 - メチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン ( プロメトリン )、2 - ( 1, 2 - ジメチルプロピルアミノ ) - 4 - エチルアミノ - 6 - メチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン ( ジメタメトリン )、4 - ( 2, 4 - ジクロロベンゾイル ) - 1, 3 - ジメチル - 1 H - ピラゾール - 5 - イル - p - トルエンスルホネート ( ピラゾレート )、4 - ( 2, 4 - ジクロロベンゾイル ) - 1, 3 - ジメチル - 5 - フェナシルオキシ - 1 H - ピラゾール ( ピラゾキシフェン )、4 - ( 2, 4 - ジクロロ - 3 - メチルベンゾイル ) - 1, 3 - ジメチル - 5 - ( 4 - メチルフェナシルオキシ ) - 1 H - ピラゾール ( ベンゾフェナプ )、5 - tert - ブチル - 3 - ( 2, 4 - ジクロロ - 5 - イソプロポキシフェニル ) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 ( 3 H ) - オン ( オキサジアゾン )、2 - ( 2, 4 - ジクロロ - 3 - メチルフェノキシ ) - プロピオンアニリド ( クロメプロップ )、2 - ( 2 - ナフチルオキシ ) プロピオンアニリド ( ナプロアニリド )、3, 4 - ジクロロプロピオンアニリド ( プロパニル )、3 - イソプロピル - 1 H - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアジン - 4 - ( 3 H ) オン - 2, 2 - ジオキシド ( ベンタゾン )、3 - ( 3, 4 - ジクロロフェニル ) - 1, 1 - ジメチル尿素 ( ジウロン )、2, 3 - ジクロ

10

20

30

40

50

ロエトキシメトキシベンズアニリド (HW-52)、および3,5-キシリル-N-メチルカーバメート (XMC) など。

【0012】

上記の固体粒子は、必要に応じて1種だけ単独で、あるいは2種以上混合して用いることができ、混合する場合の配合比は任意に選択することができる。また、本発明方法に供される固体粒子の粒径には制限はないが、1000 μm以下であることが好ましく、例えば3~500 μmの平均粒径を有しているものを用いることができる。本発明方法に用いられる固体粒子の添加量には特に制限はないが、使用時の簡便性、経済性の面から最終製品水性懸濁液の重量に対し0.1~75重量%であることが好ましい。

【0013】

本発明で用いられる高分子界面活性化合物の種類については、それが1100以上の平均分子量を有し、この平均分子量が低分子界面活性剤の平均分子量よりも400以上大きいものであってかつ本発明に有効である限り、特に限定はないが、例えば、下記化合物をあげることができる。これらの高分子界面活性化合物の平均分子量は1800以上であることが好ましく、2,000~1,000,000であることがより好ましく、さらにより好ましくは3000~700,000である。

また、本発明に用いられる高分子界面活性化合物は、その1分子当たり2個以上のイオン基 (アニオン基又はカチオン基) を有するものであってもよい。

【0014】

高分子界面活性化合物の例

- (1) アクリル酸重合物のアルカリ金属塩、アミン塩およびアンモニア塩
- (2) 無水マレイン酸とアクリル酸との共重合体、およびこれらのアルカリ金属塩、アミン塩、およびアンモニア塩
- (3) イタコン酸とアクリル酸との共重合体、およびこれらのアルカリ金属塩、アミン塩および、アンモニア塩
- (4) ポリオキシプロピレン (以下、POPと略す) - ポリオキシエチレン (以下、POEと略す) ブロックポリマー
- (5) カチオンモノマーとノニオンモノマーとの共重合体 (例えばアルキルビニルピリジニウムとアルキルビニルアルコールのアルキレンオキシド付加物との共重合体)
- (6) ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩
- (7) メラミン - スルホン酸ホルマリン縮合物
- (8) スルホン化スチレン - 無水マレイン酸共重合体のアルカリ金属塩
- (9) ポリエポキシコハク酸のナトリウム塩
- (10) ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物
- (11) ポリビニルアルコール
- (12) 脂肪酸デキストリン
- (13) カルボキシメチルセルロース
- (14) エチレンジアミン - POP・POE ブロックポリマー
- (15) アルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミドと (メタ) アクリル酸アルキルアクリルアミドもしくはアクリロニトリルとの共重合体
- (16) リニア多糖類の陽イオン性誘導体とオレフィン単量体のグラフト共重合体
- (17) ポリ4 - ビニルピリジン型陽イオン界面活性剤

【0015】

これらの高分子界面活性化合物は、2種以上の混合物を用いてもよいが、その際、同種イオン性のもの、または同種イオン性のものとノニオン性のものとの組み合わせを用いることが好ましい。上記高分子界面活性化合物のうち、特に好ましいものは上記(4)に示されるPOP (重合数2~200) - POE (重合数2~400) ブロックポリマーである。

【0016】

本発明の水性懸濁液製造方法には、低分子界面活性剤として平均分子量が1100以下で

10

20

30

40

50

あって、かつ、高分子界面活性化合物のそれよりも400以上小さい低分子界面活性化合物を使用すればよいが、そのとき、低分子界面活性剤のイオン性とそれと併用される高分子界面活性剤のイオン性とが、互に悪影響を及ぼさないことが好ましい。一般に低分子界面活性化合物の平均分子量は、100～1100であることが好ましく、より好ましくは300～1100である。

【0017】

例えば、使用される高分子界面活性剤にアニオン性高分子界面活性剤化合物が含まれている場合には、低分子界面活性剤として、アニオン性低分子界面活性化合物、またはノニオン性低分子界面活性化合物、あるいはアニオン性低分子界面活性化合物とノニオン性低分子界面活性化合物との組み合わせを用いることが好ましい。また、高分子界面活性剤がカチオン性高分子界面活性化合物を含む場合には、低分子界面活性剤として、カチオン性低分子界面活性化合物、またはノニオン性低分子界面活性化合物、あるいはカチオン性低分子界面活性化合物とノニオン性低分子界面活性化合物との組み合わせを用いることが好ましい。上記好ましい条件を満たす限り、2種以上の低分子界面活性剤を併用しても何ら問題は無い。

10

【0018】

アニオン性低分子界面活性化合物の種類には、特に限定がないが、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、およびラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸等のアルキルアリールスルホン酸、およびその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、およびポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、などのポリエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、およびスルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸塩、ラウリルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸、およびポリオキシエチレンフェニルエーテルリン酸等の有機リン酸化合物及びその塩、などを用いることができる。

20

【0019】

カチオン性低分子界面活性剤化合物としては、例えば塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム等のハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化トリ(ポリオキシエチレン)ステアリルアンモニウム等のハロゲン化アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、塩化ステアリルペンタエトキシアンモニウム、並びに、クロロ-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース等を用いることができる。

30

【0020】

ノニオン性低分子界面活性剤化合物としては、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ミスチン酸ジエタノールアミド、ミスチリン酸ジエタノールアミド、およびポリオキシエチレンステアリン酸アミド等のアルキロールアミド、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、およびポリオキシエチレンジニルフェニルエーテル等の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ラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、およびポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル、モノカプリル酸デカグリセリン、モノステアリン酸グリセリン、モノカプリル酸ソルピタン、モノラウリル酸ソルピタン、モノバルミチン酸ソルピタン、モノステアリン酸ソルピタン、ジステアリン酸ソルピ

40

50

タン、トリオレイン酸ソルピタン、セスキオレイン酸ソルピタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルピタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルピタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルピタン、およびトリオレイン酸ポリオキシエチレンソルピタン等のソルピタン脂肪酸エステル、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルピット、およびテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルピット等のソルピット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（ブロック体）ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、およびエチレンジアミンテトラポリオキシエチレンポリオキシプロピレン等のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、並びにポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルポリマーなどがある。

10

## 【0021】

これら低分子界面活性化合物のうち、好ましいものはPOE（重合数2～25）スチリルフェニルエーテル、POE（重合数2～25）アルキルアリアルエーテル、およびPOE（重合数2～10）アルキルエーテルの1種、または2種以上の組み合わせ、あるいはそれらと他の低分子界面活性化合物の1種以上との組み合わせである。そのうち特に好ましいものは、POE（重合数2～25）スチリルフェニルエーテル、POE（重合数2～15）アルキルアリアルエーテル、およびPOE（重合数2～10）アルキルエーテルの1種、または2種以上の組み合わせである。

## 【0022】

本発明方法において水性懸濁媒体は、懸濁安定剤を含んでいてもよい。特に高分子界面活性剤に含まれる高分子界面活性化合物がノニオン性である場合、および1分子当りのイオン基の数が1個だけの場合には、懸濁安定剤を添加することが好ましい。懸濁安定剤として用いられる無機塩および有機塩の種類には、それが本発明方法に有効である限り特に限定はないが、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、およびアンモニアの硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物および酢酸塩から選ぶことができる。このような無機および有機塩は、1種単独で用いてもよく、或は2種以上併用してもよい。

20

## 【0023】

本発明に用いられる無機および有機塩の例としては、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムおよび酢酸アンモニウムなどがあげられる。このうち、特に好ましいものは硫酸マグネシウムである。

30

本発明方法において、高分子界面活性化合物が1分子当り2個以上のイオン基を有するときは、上記懸濁安定剤の使用を省略することができる。

## 【0024】

本発明の水性懸濁液製造方法により、固体粒子からなる芯粒子の周面には、前記高分子界面活性剤、低分子界面活性剤および必要により懸濁安定剤を含む被覆層が形成され、すなわち、複合粒子が形成される。このような複合粒子の粒径は、固体粒子の平均粒径に応じて適宜の値をとることができるが、一般に平均粒径1000 $\mu$ m以下、例えば6～550 $\mu$ mであることが好ましい。本発明方法により得られる水性懸濁液中に懸濁している複合粒子は、例えば100～1000 $\mu$ mというような大粒径を有しているものであっても、水中に安定して懸濁し、また沈澱しても、攪拌により、容易に再懸濁することができる。このような複合粒子の特性の機構については、上記組成の被覆層において、懸濁固体粒子からなる芯粒子の周面上に、高分子界面活性剤からなる吸着層が形成され、この高分子界面活性剤吸着層が、さらに低分子界面活性剤および必要により懸濁安定剤の作用により安定化されているものと思われる。上記高分子界面活性剤吸着層の、低分子界面活性剤による安定化の機構は高分子界面活性剤吸着層と水性媒体との界面に低分子界面活性化合物

40

50

および懸濁安定剤化合物が浸入して2層構造を有する被覆層を形成し、これらのインターラクションによって、粒子の懸濁状況が安定するものと思われる。また、高分子および低分子界面活性剤の一部分は、固体粒子に付着せずに懸濁水性媒体中に存在し、これらも、複合粒子の安定化に貢献しているものと思われる。このような二重構造を有する複合被覆層により安定化された懸濁粒子は、互いに付着し合わない状態に保持されているので、懸濁複合粒子の二次凝集、および沈降を長期間にわたって防止し、また懸濁複合粒子が沈降しても、攪拌により、これを容易に再分散し得るのである。勿論、本発明方法により得られる水性懸濁液において、水性媒体中には、それに添加された高分子量および低分子量の界面活性剤および懸濁安定剤のうちの、固体粒子に付着していない部分が含有されている。上記の懸濁複合粒子は擬似マイクロカプセルとも考えられるものであり、固体粒子水性懸濁液が有している前記種々特徴の中には、この擬似マイクロカプセル的特性に起因しているものもある。

10

## 【0025】

本発明の水性懸濁液製造方法において、水性懸濁液中に、補助添加剤としては、分散補助剤、粘度調整剤、防腐防ばい剤、凍結防止剤、消泡剤、懸濁している固体粒子の安定化剤、賦形剤などを添加してもよい。

## 【0026】

分散補助剤としては、例えばステアリン酸マグネシウムなどをあげることができる。粘度調整剤としては、例えばキサンタンガム、グアーガム、トラガントガム、アラビアガム、カゼイン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルスターチ  
ナトリウム塩、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸とその誘導体、コロイド性含水ケイ酸マグネシウム、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム・マグネシウムなどがあるが、これらに限定されるものではなく、また、これらの単独あるいは2種以上を配合して使用することもできる。

20

## 【0027】

防腐防ばい剤としては例えばp-クロロ-m-キシレノール、p-クロロ-m-クレゾール、p-オキシ安息香酸ブチル、ソルビタン酸、ソルビン酸カリウムなどがあり、これらを単独あるいは2種以上を併用して用いることもできる。

30

凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メタノールなどがあるが、これらに限定されるものではなく、これらの1種あるいは2種以上を併用することが出来る。

## 【0028】

消泡剤としては、一般に用いられているシリコン系、脂肪酸系、鉱物油系のものが用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0029】

懸濁している固体粒子の安定化剤として、酸化防止剤、紫外線防止剤などを併用してもよい。

40

## 【0030】

固体粒子が用いられる場合、その賦形剤として、一般に用いられているものを含んでもよく、例えばカープレックス(商標、塩野義製薬製)、アエロジル(商標、日本アエロジル株式会社製)などをあげることができる。

## 【0031】

本発明方法において、固体粒子に対して、高分子界面活性剤を含む水性懸濁処理液による第1懸濁処理と、この処理液にさらに低分子界面活性剤を添加し、この処理液による第2懸濁処理が施される。このとき、第1懸濁処理工程中、又はその前、又は第1および第2懸濁処理工程の中間、又は、第2懸濁処理工程中、又はその後、懸濁安定剤を添加してもよい。このような本発明方法の好ましい実施態様を下記に示す。

50

## 【 0 0 3 2 】

本発明の水性懸濁液製造方法の一実施態様において、高分子界面活性剤を含む水性処理液に、固体粒子を添加して、これに第1懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液中に懸濁安定剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子に中間懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液中に低分子界面活性剤を添加して、前記中間懸濁処理された粒子にさらに第2懸濁処理を施す。

## 【 0 0 3 3 】

また、本発明方法の他の実施態様において、第1懸濁処理の前に、前記懸濁安定剤を水性処理液に添加してもよい。

## 【 0 0 3 4 】

さらに本発明方法の別の実施態様において、前記固体粒子に、前記高分子界面活性剤を含む水性処理液中において、第1懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液中に前記低分子界面活性剤を添加して、前記第1懸濁処理された粒子にさらに第2懸濁処理を施し、次にこの水性懸濁液中に、前記懸濁安定剤を添加して、これにさらに懸濁後処理を施す。

## 【 0 0 3 5 】

上記懸濁処理の条件には格別の限定はなく、水性処理液の沸騰温度未満の温度であればよいが一般には20 ~ 80 程度の温度が好ましく、これらの懸濁処理のすべてが、40 以下の温度で施されることがより好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の水性懸濁液製造方法において、添加成分を攪拌、混合する際に、攪拌機器の種類、攪拌速度、攪拌羽根の形状、攪拌時間、液温などを様々に変更することにより、使用目的に応じて固体粒子の粒径を適宜に調整し、かつ被覆層の量を変化させて、得られる複合粒子の平均粒径を適宜に調節することができる。攪拌機器にも制限はなく、例えばホモミキサー、ホモジナイザー、ダイノミル、エアーミルなどを用いることができる。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の水性懸濁液中に懸濁している複合粒子の平均粒径は、測定機器により容易に測定することができる。測定機器としては、例えばコールターLS130型レーザー式粒径測定機（商標、株式会社日科機社製）を用いることができる。

## 【 0 0 3 8 】

本発明方法による水性懸濁液の調製には、特殊な方法、装置を必要とせず、通常の水懸濁液で使用している微粉化のための簡便な調製方法を用いることができる。このような本発明方法の具体例を下記に示す。水中に懸濁液全重量に対し0.1 ~ 75重量%の固体粒子を懸濁した液に対し、先ず高分子界面活性剤を添加し、これを沸騰点未満の温度、例えば20 ~ 80 に保ちながら、例えばホモミキサーなどで3000 ~ 15000 rpm で3 ~ 20分間攪拌し、第1懸濁処理する。次に、固体粒子重量に対し0.1 ~ 10重量%、好ましくは0.1 ~ 10重量%の、無機塩、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸カリウム、および硝酸ナトリウムおよび有機塩、例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムなどから選ばれる1種以上からなる懸濁安定化剤を添加する。このとき、必要に応じて懸濁液に消泡剤、粘度調整剤、防腐防ばい剤、凍結防止剤、および懸濁している固体粒子の安定化剤などの1種以上を添加してもよい。前記懸濁安定化剤は、あらかじめこれを水溶液にしておくと、添加操作が容易であるが、これを固体のまま加えてもよい。添加後、懸濁液を、例えばホモミキサーなどで3000 ~ 15000 rpm で3 ~ 20分間攪拌し、懸濁中間処理する。次に、この懸濁液に、さらに低分子界面活性剤を添加し、例えばホモミキサーなどで3000 ~ 15000 rpm で3 ~ 20分間攪拌し第2懸濁処理する。これによって目的の水性懸濁液が得られる。

## 【 0 0 3 9 】

または、下記の調製法を用いることができる。水性懸濁液全重量の0.1 ~ 75重量%の固体粒子を水中に懸濁した液に対し、まず、固体粒子の重量に対し0.1 ~ 100重量

10

20

30

40

50

%、好ましくは0.1～10重量%の懸濁安定化剤を添加する。このとき、懸濁液に必要な応じて消泡剤などを添加してもよい。懸濁安定化剤は、あらかじめ水溶液にしておいて加えてもよく、或は、固体のまま加えてもよい。添加後、混合液を、例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌して固体粒子に懸濁前処理を施す。次に、この懸濁液中に、高分子界面活性剤を添加し、懸濁液を例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌し、前懸濁処理された固体粒子に第1懸濁処理を施す。次に、この懸濁液にさらに低分子界面活性剤を添加し、この懸濁液を、例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌して、これに第2懸濁処理を施す。これにより、目的の複合粒子含有水性懸濁液が得られる。

#### 【0040】

または、下記の調製法を用いてもよい。水性懸濁液全重量の0.1～75重量%の固体粒子を水と混合懸濁し、この混合液に対し、先ず高分子界面活性剤を添加し、得られた混合液を、例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌し、固体粒子に第1懸濁処理を施す。次に、この懸濁液に低分子界面活性剤を添加し、懸濁液を、例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌して第1懸濁処理された粒子に第2懸濁処理を施す。次に固体粒子の重量の0.1～100重量%、好ましくは0.1～10重量%の懸濁安定化剤を懸濁液中に添加する。このとき、懸濁液中に、必要に応じて消泡剤などを添加してもよい。懸濁安定化剤は、あらかじめ水溶液にしておいて加えてもよく、固体のまま加えてもよい。添加後、懸濁液を、例えばホモキサーなどで3000～15000rpmで3～20分間攪拌してこれに懸濁後処理を施して、目的の水性懸濁液を得ることができる。

#### 【0041】

本発明方法において、高分子界面活性剤と低分子界面活性剤の合計量は、固体粒子の添加量に応じて適宜に設定すればよいが、好ましくは固体粒子の重量の0.2～100重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。また高分子界面活性剤の添加量は、固体粒子の重量に対し0.1～10重量%であることが好ましい。

#### 【0042】

また、固体粒子の水への懸濁性を高める目的で、添加しようとする低分子界面活性剤の50重量%以下を、固体粒子の水中懸濁時にあらかじめ添加しておいてもよい。

#### 【0043】

##### 【実施例】

本発明を下記実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例中の「部」は、すべて「重量部」を示す。

#### 【0044】

##### 実施例1

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマー(分子量:2917)からなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル(分子量:1015)1部および平均粒径50 $\mu$ mの3,4-ジクロロプロピオンアニリド粒子15部、および3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素粒子15部を加え、この混合物を、ホモキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して第1懸濁処理し、次にこの固体粒子懸濁液に、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部、およびカープレックス0.4部を加え、この懸濁液をホモキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁処理し、次にこの懸濁液にPOE(重合数6)アルキルアリアルエーテル(分子量:485)0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル(分子量:573)0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩(分子量:652)1.4部および、POE(重合数6)アルキルエーテル(分子量:450)0.5部からなる低分子界面活性剤(平均分子量566)3部を加え、ホモキサーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理し、平均粒径20 $\mu$ mの複合粒子の均一な水性農薬懸濁液を得た。この水性懸濁液100mlを120ml容量の沈降管に

10

20

30

40

50

入れ、50 において、1ヶ月間静置し、その懸濁状況を測定した沈降度(%)〔=(沈降物層の高さ)/(全懸濁液の高さ)〕は1%であり、この沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

【0045】

実施例2

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、および粒径0.5~2.5 $\mu\text{m}$ の二酸化チタン粒子30部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して第1懸濁処理し、次に、この懸濁液にPRONAL EX300(商標、消泡剤、東邦化学工業(株)製)1部、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部およびアエロジル200(商標、賦形剤、日本アエロジル(株)製)0.4部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁処理し、次に、この懸濁液に、POE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、およびPOE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子量界面活性剤(平均分子量566)を加え、ホモミキサーより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理して、粒径0.5~1.0 $\mu\text{m}$ の二酸化チタンを含み、粒径0.6~5 $\mu\text{m}$ の複合粒子の均一な水性懸濁液を得た。この水性懸濁液は50において1週間の静置後において、沈降度1%であり、この沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

10

20

【0046】

実施例3

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、およびサリチル酸メチル(液体)30部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して第1懸濁処理し、それによって、サリチル酸メチルを平均粒径30 $\mu\text{m}$ の粒子状に分割し懸濁させた。次に、得られた懸濁液に、PRONAL EX300(前記に同じ)、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部およびカープレックス(前記に同じ)0.4部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁処理し、次にこの懸濁液にPOE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、およびPOE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子量界面活性剤(平均分子量566)を加え、ホモミキサーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理し、サリチル酸メチル粒子を含有し、平均粒径が25 $\mu\text{m}$ の複合粒子の均一な懸濁液を得た。この水性懸濁液は50において1ヶ月間静置した後において、沈降度5%以下であり、沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

30

【0047】

実施例4

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、およびPOE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、平均粒径3 $\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子30部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で19分間攪拌処理し、次に、この懸濁液中に、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸ナトリウム1部、およびエチレングリコール4部を加え、ホモミキサーにより10000rpm、40以下の条件下で19分間攪拌して中間懸濁処理し、次に、この懸濁液に、POE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、およびPOE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子量界面活性剤(平均分子量566)を加え、ホモミキサーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌し

40

50

て第2懸濁処理し、平均粒径15 $\mu$ mの複合粒子の均一なシリカ懸濁液を得た。この懸濁液を50において1週間静置した後において、沈降度は1%であり、沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

【0049】

#### 実施例6

水58.2部に、1分子当り多数のカチオン基を有するカチオン性高分子界面活性化合物(分子量:40,000)からなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、および平均粒径55 $\mu$ mの3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素粒子30部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で10分間攪拌して第1懸濁処理し、この懸濁液にPOE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、およびPOE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子界面活性剤(平均分子量566)を加え、ホモキサナーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第1懸濁処理し、さらに、この懸濁液にステアリン酸マグネシウム0.4部、塩化カルシウム1部、エチレングリコール4部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で10分間攪拌して懸濁後処理し、平均粒径35 $\mu$ mの複合粒子の均一な水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を、50において1ヶ月間静置したところ、沈降度は1%であり、その沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

【0050】

#### 実施例7

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、および粒径0.5~5.0 $\mu$ mの炭酸カルシウム(商標:炭カルスーパー1500、丸尾カルシウム(株)(重質法)製)30部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌混合し、この懸濁液にPRONAL EX300(前記に同じ)1部、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部、およびカープレックス(前記に同じ)0.4部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁し、さらに、この懸濁液にPOE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、およびPOE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子界面活性剤を加え、ホモキサナーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理し、粒径0.5~5.0 $\mu$ mの炭酸カルシウムを含有し、粒径0.6~10 $\mu$ mの複合粒子の均一な水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を50において、30日間静置したところ、沈降度は5%以下であった。この沈降物は沈降管の3回以下の倒立により完全に懸濁した。

【0051】

#### 実施例8

水58.3部に、POE(重合数20)-POP(重合数70)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、および平均粒径50 $\mu$ mのDCMU(3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素)30部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して第1懸濁処理し、次に、この懸濁液にPRONAL EX300(前記に同じ)1部、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部、およびカープレックス(前記に同じ)0.4部を加え、ホモキサナーにより10000rpm、40以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁処理し、さらに、この懸濁液にPOE(重合数11)アルキルアリアルエーテル1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、POE(重合数15)アルキルエーテルからなる低分子界面活性剤を加え、ホモキサナーにより5000rpm、40以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理し、粒径20~30 $\mu$ mのDCMUを含有する均一な複合粒子の水性懸濁液を得た。この

懸濁液を50 において、30日間静置したときの、沈降度は5%以下であり、この沈降物は沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

【0052】

実施例9

水58.2部に、POE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマーからなる高分子界面活性剤1部、POE(重合数14)スチリルフェニルエーテル1部、およびAspirin粉末(粒径:20~30 $\mu$ m)30部を加え、ホモミキサーにより1000rpm、40 以下の条件下で30分間攪拌して第1懸濁処理し、次に、この懸濁液にPRONAL EX300(前記に同じ)1部、ステアリン酸マグネシウム0.4部、硫酸マグネシウム1部、エチレングリコール4部、およびカープレックス(前記に同じ)0.4部を加え、ホモミキサーにより1000rpm、40 以下の条件下で30分間攪拌して中間懸濁処理し、さらに、この懸濁液にPOE(重合数6)アルキルアリアルエーテル0.8部、POE(重合数8)アルキルアリアルエーテル0.3部、アルキルベンゼンスルホン酸塩1.4部、POE(重合数6)アルキルエーテル0.5部からなる低分子界面活性剤を加え、ホモミキサーにより500rpm、40 以下の条件下で5分間攪拌して第2懸濁処理し、粒径20~30 $\mu$ mの、Aspirinを含有する複合粒子の均一な水性懸濁液を得た。この懸濁液を50 において、30分間静置したときの、沈降度は5%以下であった。この沈降物は沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

10

【0053】

実施例10

58.2部の水に、1部のPOE(重合数5)-POP(重合数30)ブロックポリマー、1部のPOE(重合数14)-スチリルフェニルエーテル、および30部のカーボンブラック(商標:#556 IK85、白石カルシウム(株)製、平均粒径0.25 $\mu$ m)を添加し、この混合物を、ホモミキサー中において、10,000rpm、40 以下において、30分間攪拌処理して、カーボンブラックを懸濁した。得られた第一懸濁液に、1部のPRONAL EX300(商標、消泡剤、東邦化学工業(株)製)、0.4部のステアリン酸マグネシウム、1部の硫酸マグネシウム、4部のエチレングリコール、および0.4部のアエロジル200(商標、賦形剤、日本アエロジル(株)製)を添加して、この混合物をホモミキサー中において、10,000rpm、40 以下において、30分間攪拌した。得られた中間懸濁液に、0.8部のPOE(重合数6)-アルキルアリアルエーテル、0.3部のPOE(重合数8)-アルキルアリアルエーテル、1.4部のアルキルベンゼンスルホン酸塩、および0.5部のPOE(重合数6)-アルキルエーテルを添加し、この混合物をホモミキサー中において、500rpm、40 以下において5分間混合して、第2懸濁液を得た。この懸濁液中のカーボンブラック複合粒子は0.32 $\mu$ mの平均粒径を有していた。このカーボンブラック複合粒子懸濁液を50 において、30日間静置したところ、その沈降度は5%以下であった。この沈降物は、沈降管の3回以下の倒立により完全に再懸濁した。

20

30

【0054】

比較例1

実施例1と同様の懸濁処理を行った。但し中間懸濁処理において硫酸マグネシウム1部を用いず、ステアリン酸マグネシウムの添加量を2部とした。得られた水性懸濁液中の粒子の平均粒径は20 $\mu$ mであった。この水性懸濁液を50 において1時間放置したところ、ハードケーキングが発生し、これを振盪しても再懸濁は不可能であった。

40

【0055】

比較例2

実施例1と同様の懸濁処理を行った。但し実施例1の第2懸濁処理(すなわち、低分子界面活性剤の添加及びホモミキサーによる攪拌)を施さなかった。得られた水性懸濁液の粒子の平均粒径は30 $\mu$ mであったが、この水性懸濁液を50 において、1時間放置したところ、ハードケーキングが発生し、これを振盪しても、再懸濁することができなかつ

50

た。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明方法により、各種固体粒子、例えば徐放性農薬、顔料、化粧品、染料、塗料、医薬、建材などを、それがかなり大きな粒径を有するものであっても、水性媒体中に安定に、かつ再懸濁容易に懸濁することができ、これらの材料の実用範囲を拡大することができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 安斉 達雄  
茨城県つくば市高野台2 - 20 - 1 ハイツつくばね
- (72)発明者 相沢 志保子  
茨城県北相馬郡藤代町櫛木426 - 21

審査官 橋本 憲一郎

- (56)参考文献 特公平01 - 039719 (JP, B2)  
特開平07 - 206429 (JP, A)  
特開昭63 - 197539 (JP, A)  
特開平05 - 197186 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00-9/72  
A61K 47/00-48  
A61Q 1/00-99/00  
B01F 17/00-56  
B01J 13/00-02