

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5934703号
(P5934703)

(45) 発行日 平成28年6月15日 (2016. 6. 15)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016. 5. 13)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 13/14 (2006. 01)

B O 1 J 13/14

A 6 1 K 9/50 (2006. 01)

A 6 1 K 9/50

A 6 1 K 8/11 (2006. 01)

A 6 1 K 8/11

C 1 1 D 3/20 (2006. 01)

C 1 1 D 3/20

C O 8 G 18/72 (2006. 01)

C O 8 G 18/72

W

請求項の数 18 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-515739 (P2013-515739)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月5日 (2011. 3. 5)
 (65) 公表番号 特表2013-537472 (P2013-537472A)
 (43) 公表日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/001098
 (87) 国際公開番号 W02011/160733
 (87) 国際公開日 平成23年12月29日 (2011. 12. 29)
 審査請求日 平成26年3月3日 (2014. 3. 3)
 (31) 優先権主張番号 10167305.1
 (32) 優先日 平成22年6月25日 (2010. 6. 25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505066718
 コグニス・アイピー・マネージメント・ゲ
 ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル
 ・ハフツング
 C o g n i s I P M a n a g e m e n t
 t G m b H
 ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル
 ドルフ, ヘンケルストラーセ, 67
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シェルおよび液状の水不溶性物質のコアを含有するマイクロカプセルの製造方法であって、保護コロイドの水溶液と、少なくとも2つの構造的に異なる少なくとも二官能性のジイソシアネート (A) および (B) の混合物の溶液とを、水不溶性液体中で、エマルジョンが形成されるまで混合し、次いで少なくとも二官能性のアミンを添加した後、マイクロカプセルが形成されるまで少なくとも60 の温度まで加熱する、ここで、該イソシアネート (B) は、アニオン変性イソシアネートであり、該イソシアネート (A) は、無電荷であり、かつ、ポリエチレンオキシド含有イソシアネートではない、製造方法。

【請求項 2】

ポリビニルピロリドンを保護コロイドとして使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

イソシアネート (A) は、ヘキサン 1, 6 -ジイソシアネート、ヘキサン 1, 6 -ジイソシアネートビウレット、ヘキサン 1, 6 -ジイソシアネートのオリゴマー、特にヘキサン 1, 6 -ジイソシアネートのトリマー、およびジシクロヘキサンメチレンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

イソシアネート (B) は、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を含有するアニオン変性ジイソシアネートの群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

10

20

使用する少なくとも二官能性のアミンはポリエチレンイミンである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

イソシアネート (A) : (B) の重量比は、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

マイクロカプセルのコア-シェル比 (w/w) は、20 : 1 ~ 1 : 10 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

(a) 水および保護コロイドからプレミックス (I) を製造し、
(b) 該プレミックスを 5 ~ 12 の範囲の pH に調整し、
(c) 液状の水不溶性物質と、イソシアネート (A) および (B) から、さらなるプレミックス (II) を製造し、
(d) 該 2 つのプレミックス (I) および (II) を、エマルジョンが形成されるまで混合し、
(e) 次いで、工程 (d) で得たエマルジョン中に、少なくとも二官能性のアミンを計量添加し、
(f) 次いで、該エマルジョンを、マイクロカプセルが形成されるまで、少なくとも 60 の温度まで加熱する、

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

工程段階 (b) において pH を 8 ~ 12 に調整する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

(a) 水および保護コロイドからプレミックス (I) を製造し、
(b) 該プレミックスを 5 ~ 12 の範囲の pH に調整し、
(c) 21 で液状の水不溶性物質とイソシアネート (A) から、さらなるプレミックス (II) を製造し、
(d) プレミックス (I) および (II) から攪拌によりエマルジョンを形成させ、これに、
(e) 第 2 のイソシアネート (B) を添加し、次いで、エマルジョンの pH を 5 ~ 10 に調整し、
(f) 次いで、工程 (e) で得たエマルジョン中に、少なくとも二官能性のアミンを計量添加し、
(g) 次いで、マイクロカプセルが形成されるまで、少なくとも 60 の温度まで加熱する、

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

工程 (e) において pH を 7.5 ~ 9.0 に調整する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

水不溶性液体の液状コア、および、少なくとも 2 つの異なる少なくとも二官能性のイソシアネート (A) および (B) ならびに少なくとも二官能性のアミンの反応生成物のシェルを含有する、香料不含マイクロカプセルであって、該イソシアネート (B) は、アニオン変性イソシアネートであり、ただし、マイクロカプセルの製造中におけるイソシアネート (A) および (B) の重量比は、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲であり、該イソシアネート (A) は、無電荷であり、かつ、ポリエチレンオキシド含有イソシアネートではない、マイクロカプセル。

【請求項 13】

1 ~ 50 μm の直径を有する、請求項 12 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 14】

水性分散体の形態で存在する、請求項 12 または 13 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 15】

ホルムアルデヒドを含有しない、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載のマイクロカプセル。

【請求項 16】

繊維製品、紙または不織布の仕上げ用の、請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載のマイクロカプセルの使用。

【請求項 17】

化粧品、医薬品、洗濯用および洗浄用組成物における、請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載のマイクロカプセルの使用。

【請求項 18】

請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載のマイクロカプセルを、分散体の総重量に基づいて 5 ~ 50 重量%含有する、水性分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロカプセルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロカプセルは、コアおよび該コアを取り囲む壁物質からなる紛体または粒子であり、ここで、該コアは固体、液体または気体物質であり、固形の、通常はポリマー性の壁物質で囲まれている。これらは固体であってよく、すなわち単一物質で構成されていてよい。マイクロカプセルは、平均して、1 ~ 1000 μm の直径を有する。

【0003】

マイクロカプセルを製造するためのシェル物質は、数多く知られている。シェルは、天然物質、半合成物質または合成物質のいずれかから構成されうる。天然シェル物質は、例えば、アラビアガム、寒天、アガロース、マルトデキストリン、アルギン酸またはその塩、例えばアルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸カルシウム、脂肪および脂肪酸、セチルアルコール、コラーゲン、キトサン、レシチン、ゼラチン、アルブミン、シェラック、多糖類、例えばデンプンまたはデキストラン、ポリペプチド、タンパク質加水分解物、スクロースおよびワックスである。半合成のシェル物質は、とりわけ化学変性セルロース、特にセルロースエステルおよびセルロースエーテル、例えば酢酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース、ならびにデンプン誘導体、特にデンプンエーテルおよびデンプンエステルである。合成シェル物質は、例えばポリアクリレート、ポリアミド、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンなどのポリマーである。

【0004】

シェル物質の種類および製造方法に応じて、マイクロカプセルは、直径、粒度分布、ならびに物理的および/または化学的特性に関する限り、それぞれの場合に異なる特性で形成される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、所望する通りの特性を有するマイクロカプセルを提供可能とするために、新規な製造方法の開発に対する継続的な要求が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明の第1の主題は、シェルおよび水不溶性液状物質でできたコアを含有するマイクロカプセルの製造方法であって、保護コロイドの水溶液と、少なくとも2つの構造的に異なる少なくとも二官能性のイソシアネート(A)および(B)の混合物の溶液を、水不溶性液体中で、エマルジョンが形成されるまで混合し、次いで、少なくとも二

10

20

30

40

50

官能性のアミンを添加した後、マイクロカプセルが形成されるまで少なくとも60の温度まで加熱する製造方法を対象とし、ここで、該イソシアネート(B)は、アニオン変性イソシアネートまたはポリエチレンオキシド含有イソシアネート、あるいはこのタイプの混合物から選択され、イソシアネート(A)は、無電荷であるがポリエチレン含有イソシアネートではない。

【0007】

本発明の方法は、標的とされる方法で、あらかじめ所定されたサイズおよび粒度分布を有するマイクロカプセルを製造することができるという利点を有し、特に10~60 μ mの直径を有する比較的小さなマイクロカプセルを生成することができる。さらに、より高い機械的安定性を有するカプセルが得られる。ここで、特にこれらのカプセルは、カプセルのシェルが液体成分に対して低い透過性を有するのみであると得られる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

原則として、保護コロイドの水溶液を常に製造し、このために、マイクロカプセルのコアを後に形成する水不溶性液体中にイソシアネート(A)および(B)を溶解させる。次いで、アミン成分を添加し、該混合物をエマルジョンが形成されるまで加熱する。イソシアネートとアミン成分との反応の温度は、少なくとも60(70がより好ましい)にすべきであるが、十分に早い反応進行を確保するために、好ましくは75~90、特に85~90である。

【0009】

ここで、温度を段階的に高めることが好ましくあり得(例えば、それぞれの場合に10度ずつ)、反応の完了後に分散体を室温(21)まで冷却する。反応時間は、通常、用いる量および温度によって異なる。しかしながら、通常、マイクロカプセルを形成するための高温は、約60分~6時間、または8時間までで設定される。

【0010】

本発明の教示によれば、エネルギーを導入して、例えば攪拌装置を用いて、アミンの添加を行うことも好ましい。

【0011】

本発明の方法においてエマルジョンを形成するために、当業者に既知の方法を用いて、例えば混合物が乳化するまで適当な攪拌装置を用いて攪拌してエネルギーを導入することにより、個々の混合物を乳化する。pHは、塩基水溶液を用いて調整することが好ましく、水酸化ナトリウム溶液(例えば5重量%濃度)を用いることが好ましい。

【0012】

少なくとも2つの構造的に異なるイソシアネート(A)および(B)を使用することが、本発明の方法に必須である。本発明の方法において、これらを、混合物の形態で、または、互いに別々に、保護コロイドを含有する水性プレミックス(1)に添加してよく、次いで、乳化させ、アミンと反応させる。(A)および(B)の両方の混合物を計量添加することも、個々のイソシアネート(A)および(B)を別々に異なる回数で計量添加することも考えられる。

【0013】

1つの好ましい態様において、本発明の方法を以下のようにして行う：

- (a) 水および保護コロイドからプレミックス(I)を製造し、
- (b) 該プレミックスを5~12の範囲のpHに調整し、
- (c) 液状の水不溶性物質とイソシアネート(A)および(B)から、さらなるプレミックス(II)を製造し、
- (d) 該2つのプレミックス(I)および(II)をエマルジョンが形成されるまで混合し、
- (e) 次いで、工程(d)で得たエマルジョン中に、少なくとも二官能性のアミンを計量添加し、
- (f) 次いで、マイクロカプセルが形成されるまで、エマルジョンを少なくとも60の

温度まで加熱する。

【0014】

工程(b)において、pHを8～12の値に調整することが有利でありうる。ここで、塩基水溶液、好ましくは水酸化ナトリウム水溶液が適当である。工程(d)、さらに工程(e)におけるエマルジョンの形成は、適当な攪拌装置を用いて確保されることが好ましい。

【0015】

他の同様に好ましい態様は、以下であると考えられる：

- (a) 水および保護コロイドからプレミックス(I)を製造し、
- (b) 該プレミックスを5～12の範囲のpHに調整し、
- (c) 21 で液状の水不溶性物質とイソシアネート(A)から、さらなるプレミックス(II)を製造し、
- (d) プレミックス(I)および(II)から攪拌によりエマルジョンを形成させ、これに、
- (e) 第2のイソシアネート(B)を添加し、次いで、エマルジョンのpHを5～10に調整し、
- (f) 次いで、工程(e)で得たエマルジョン中に、少なくとも二官能性のアミンを計量添加し、
- (g) 次いで、マイクロカプセルが形成されるまで、少なくとも60 の温度まで加熱する。

【0016】

この方法において、アミンの添加前に、イソシアネート(A)および(B)を保護コロイドに別々に添加し、マイクロカプセルを与える反応を行う。ここで、工程(e)における混合のようなエマルジョンの形成は、ここで好ましくは、攪拌装置を用いて行うこともできる。

【0017】

工程(e)におけるpHを、好ましくは7.5～9.0の値に調整する。工程(b)については、この値を同様に8～12に調整してよい。この目的に対して適当であるのは、特に、塩基水溶液、好ましくは水酸化ナトリウム水溶液である。

【0018】

〔マイクロカプセル〕

本発明の教示に関連して、マイクロカプセルは、少なくとも2つの異なる少なくとも二官能性のイソシアネートと、アミン(好ましくはポリアミン)との反応生成物でできたシェルを有する。この反応は、イソシアネートとアミンとの重縮合であり、ポリ尿素誘導体をもたらす。

【0019】

本発明のマイクロカプセルは、水性分散体の状態で存在し、カプセルにおけるこれらの分散体の重量分率は、好ましくは、15～45重量%であり、好ましくは20～40重量%である。本発明のマイクロカプセルは、1～500 μm、好ましくは1～50 μm、または5～25 μmの範囲の平均直径を有する。

【0020】

本発明のマイクロカプセルは、水不溶性液体または固形分、例えば油を含有する。この油の割合は、カプセルの重量に基づいて、10～95重量%の範囲で変化してよく、70～90重量%の範囲が有利でありうる。本発明の方法の結果として、通常は、20：1～1：10、好ましくは5：1～2：1、特に4：1～3：1のコア/シェル比(w/w)を有するカプセルが得られる。

【0021】

本発明の方法により製造されるマイクロカプセルは、ホルムアルデヒドを含有しないことが好ましい。

【0022】

〔保護コロイド〕

イソシアネートとアミンとの反応中に、保護コロイドが存在せねばならない。これは、ポリビニルピロリドン（PVP）であることが好ましい。保護コロイドは、ポリマー系であり、懸濁液または分散体において、乳化した、懸濁した、または、分散した物質の凝集（アグロメレーション、凝固、フロキュレーション）を防止する。溶媒和する間に、保護コロイドは大量の水をバインドし、濃度に応じて高粘度の水溶液を生成する。本明細書に記載される本発明の方法に関連して、保護コロイドは乳化特性をも有してよい。保護コロイド水溶液は、同様に、攪拌しながら製造することが好ましい。

【0023】

保護コロイドは、必ずしもそうではないが、カプセルシェルの成分であり、カプセルの重量に基づいて、0.1～最大15重量%の量を有するが、好ましくは1～5重量%、特に1.5～3重量%の範囲の量が可能でありうる。

【0024】

〔イソシアネート〕

イソシアネートは、遊離状態のイソシアネート（HNCO）互変異性体とシアネートとのN-置換有機誘導体（R-N=C=O）である。有機イソシアネートは、イソシアネート基（-N=C=O）が有機基に結合した化合物である。多官能性イソシアネートは、分子中に2またはそれ以上のイソシアネート基を有する化合物である。

【0025】

本発明によれば、少なくとも二官能性、好ましくは多官能性のイソシアネートが使用され、すなわち少なくとも2個の反応性イソシアネート基を有するものであれば、あらゆる芳香族、脂環式および脂肪族イソシアネートが適当である。

【0026】

適当な多官能性イソシアネートは、平均して2～最大4個のNCO基を含有することが好ましい。ジイソシアネート、すなわち一般構造O=C=N-R-N=C=O〔式中、R'は、脂肪族基、脂環式基または芳香族基である〕を有するイソシアネートのエステルを使用することが好ましい。

【0027】

適当なイソシアネートは、例えば、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水素化MDI（H12MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシロールジイソシアネート（TMXDI）、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジ-およびテトラアルキル-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（TDI）の異性体、任意に混合物における、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチル-ヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-トリメチルシクロヘキサン、塩素化および臭素化ジイソシアネート、リン含有ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトフェニルパーフルオロエタン、テトラメトキシブタン-1,4-ジイソシアネート、ブタン1,4-ジイソシアネート、ヘキサン1,6-ジイソシアネート（HDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、フタル酸ビスイソシアナトエチルエステル、ならびに反応性ハロゲン原子を有するポリイソシアネート、例えば1-クロロメチルフェニル2,4-ジイソシアネート、1-ブromoメチルフェニル2,6-ジイソシアネート、3,3-ビスクロロメチルエーテル4,4'-ジフェニルジイソシアネートである。硫黄含有ポリイソシアネートは、例えば、2モルのヘキサメチレンジイソシアネートと1モルのチオジグリコールまたはジヒドロキシジヘキシル硫化物とを反応させることによって得られる。さらに適当なジイソシアネートは、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタン、1,2-ジイソシアナトドデカンおよびダイマー脂肪酸ジイソシアネートである。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

本発明の方法の基本的特徴の 1 つは、2 つの構造的に異なるイソシアネート (A) および (B) の必須となる使用である。

【 0 0 2 9 】

タイプ (A) の適当なイソシアネートは、少なくとも二官能性の化合物である (すなわち、少なくとも 2 個のイソシアネート基 - N = C = O を含有する化合物である) 。

【 0 0 3 0 】

通常の例は、ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I)、またはその誘導体、例えば H D I ビウレット (例えば、Desmodur N3200 として市販されている)、H D I トリマー (Desmodur N3300 として市販されている) あるいはジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (Desmodur W として市販されている) でありうる。トルエン 2, 4 - ジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートも同様に適当である。

10

【 0 0 3 1 】

タイプ (B) の第 2 のイソシアネートは、タイプ (A) のイソシアネートとは構造的に異なり、具体的には、タイプ (B) のイソシアネートは、アニオン変性イソシアネートまたはポリエチレンオキシド含有イソシアネート (あるいはこれら 2 つのイソシアネート種の所望の混合物) のいずれかである。

【 0 0 3 2 】

アニオン変性イソシアネートは、それ自体既知である。好ましくは、タイプ (B) のこれらのイソシアネートは、分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を含有する。アニオン性基として、1 以上のスルホン酸基が存在することが好ましい。好ましくは、タイプ (B) のイソシアネートを、ヘキサン 1, 6 - ジイソシアネート (H D I) のオリゴマー、特にトリマーから選択する。これらのアニオン変性イソシアネートの市販製品は、例えば、商標 Bayhydur (Bayer)、例えば Bayhydur XP で知られている。

20

【 0 0 3 3 】

(少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する) ポリエチレンオキシド含有イソシアネートも既知であり、例えば U S 5, 3 4 2, 5 5 6 に記載されている。これらのイソシアネートのいくつかは、水中で自己乳化性であり、これは、別の乳化工程を省くことができるかもしれないため、発明の方法に関して有利でありうる。

【 0 0 3 4 】

2 つのイソシアネート (A) および (B) の重量比は、1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 の範囲、特に 5 : 1 ~ 1 : 5 の範囲、特に 3 : 1 ~ 1 : 1 の範囲に調整することが好ましい。

30

【 0 0 3 5 】

タイプ (A) および (B) の異なるイソシアネートの混合物を使用することもできる。本発明の方法において、イソシアネート (A) および (B) の他に、さらなるイソシアネートを追加的に使用することもできる。

【 0 0 3 6 】

しかしながら、本発明の方法において、アニオン変性イソシアネートのみを成分 (B) として使用することが好ましい。

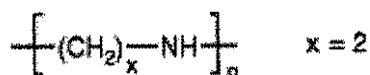
【 0 0 3 7 】

〔 アミン 〕

少なくとも二官能性のアミンは、好ましくはポリエチレンジイミン (P E I) であり、本発明の方法において、さらなる成分として用いられる。ポリエチレンジイミンは、通常、ポリマーであり、その主鎖に、2 個のメチレン基でそれぞれ互いに分離された N H 基がある。

40

【 化 1 】

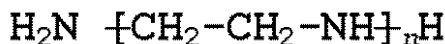


【 0 0 3 8 】

50

ポリエチレンジアミンは、高分子電解質および錯体形成ポリマーに属する。同様に高い割合の第一級アミノ基を有する、短鎖、直鎖状ポリエチレンジアミン、すなわち一般式：

【化 2】



[n = 2 : ジエチレントリアミン ; n = 3 : トリエチレンテトラミン ; n = 4 : テトラエチレンペンタミン]

で示される生成物は、ポリエチレンアミンまたはポリアルキレンポリアミンと称される場合もある。

【 0 0 3 9 】

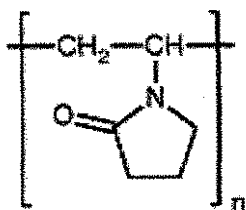
本発明の方法において、少なくとも 500 g / mol、好ましくは 600 ~ 3000 または 650 ~ 2500 g / mol、特に 700 ~ 5000 g / mol または 850 ~ 2500 g / mol の分子量を有するポリエチレンジアミンを使用することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

〔保護コロイド〕

本発明の方法において、PVP を保護コロイドとして使用する。PVP は、(ポリビドンとしても知られる) ポリビニルピロリドンの略語である。Roempp Chemie Lexikon、Online-edition 3.6、2010 によれば、ポリビニルピロリドンは [ポリ(1-ビニルピロリジン-2-オン)] であり、すなわち一般式：

【化 3】



に合致するポリマー (ビニルポリマー) である。

【 0 0 4 1 】

通常市販されているポリビニルピロリドンは、約 2500 ~ 750000 g / mol の範囲のモル質量を有し、K 値が記載されるという特徴を有し、K 値に応じて 130 ~ 175 のガラス転移温度を有する。それらは、白色吸湿性粉体として、または水溶液として供給される。

【 0 0 4 2 】

本発明の方法において、高分子量の、すなわち 400000 g / mol より高い、好ましくは 500000 g / mol ~ 2000000 g / mol の分子量を有する PVP を使用することが好ましい。ポリビニルピロリドンが、60 より大きい、好ましくは 75 より大きい、特に 80 より大きい K 値を有することがさらに好ましい。K 値について好ましい範囲は、65 ~ 90 である。

【 0 0 4 3 】

〔水不溶性液状物質〕

本発明の上記方法を用いて製造したマイクロカプセルは、内部に、好ましくは水不溶性であり、21 で液状である (すなわち、21 で最大 10 g の物質を 1 L の水に溶解させることができる) 物質を含有する。これは、あらゆる種類の疎水性、水不溶性液体ならびにその任意のブレンドを含む。いずれの香料または香水も、このような物質から除外する。

【 0 0 4 4 】

この物質は、以下において「油」とも称される。油が本発明の方法において使用可能であるためには、これらの油が、好ましくは補助物質なしに、イソシアネートに溶解可能で

10

20

30

40

50

あるべきである。油がイソシアネートの十分な溶解性を確保しない場合、適当な溶解促進剤を用いることによりこの欠点を払拭するという選択がある。

【 0 0 4 5 】

上記の油の他に、本発明のマイクロカプセルは、マイクロカプセルにおける油中に溶解、分散、または乳化する液体原料または固体原料をさらに任意に有することもできる。

【 0 0 4 6 】

本発明に関して、用語「油」は、あらゆる種類の油体または油成分、特に植物油、例えばなたね油、ひまわり油、大豆油、オリーブ油など、変性植物油、例えばアルコキシ化ひまわり油またはアルコキシ化大豆油、合成(トリ)グリセリド、例えばC 6 - C 2 2 脂肪酸のモノ - 、ジ - およびトリグリセリドの工業用混合物、脂肪酸アルキルエステル、例えば植物油のメチルエステルまたはエチルエステル (Agnique (登録商標) ME 18 RD-F、Agnique (登録商標) ME 18 SD-F、Agnique (登録商標) ME 12C-F、Agnique (登録商標) ME1270、すべてCognis GmbH (ドイツ) の製品)、上記C 6 - C 2 2 脂肪酸に基づく脂肪酸アルキルエステル、鉱物油およびそれらの混合物を包含する。適当な疎水性担体の種類を示す例は、本発明においてこれらの例に限定されるものではないが、以下である: 6 ~ 1 8 個、好ましくは 8 ~ 1 0 個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベアルコール、直鎖状C 6 - C 2 2 - 脂肪酸と、直鎖状または分枝状C 6 - C 2 2 - 脂肪アルコールとのエステル、または、分枝状C 6 - C 1 3 - カルボン酸と、直鎖状または分枝状C 6 - C 2 2 - 脂肪アルコールとのエステル、例えばミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸ミリスチル、ステアリン酸ミリスチル、イソステアリン酸ミリスチル、オレイン酸ミリスチル、ベヘン酸ミリスチル、エルカ酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸セチル、イソステアリン酸セチル、オレイン酸セチル、ベヘン酸セチル、エルカ酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸ステアリル、ステアリン酸ステアリル、イソステアリン酸ステアリル、オレイン酸ステアリル、ベヘン酸ステアリル、エルカ酸ステアリル、ミリスチン酸イソステアリル、パルミチン酸イソステアリル、ステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ベヘン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ミリスチン酸オレイル、パルミチン酸オレイル、ステアリン酸オレイル、イソステアリン酸オレイル、オレイン酸オレイル、ベヘン酸オレイル、エルカ酸オレイル、ミリスチン酸ベヘニル、パルミチン酸ベヘニル、ステアリン酸ベヘニル、イソステアリン酸ベヘニル、オレイン酸ベヘニル、ベヘン酸ベヘニル、エルカ酸ベヘニル、ミリスチン酸エルシル、パルミチン酸エルシル、ステアリン酸エルシル、イソステアリン酸エルシル、オレイン酸エルシル、ベヘン酸エルシルおよびエルカ酸エルシルなど。直鎖状C 6 - C 2 2 - 脂肪酸と分枝状アルコール (特に 2 - エチルヘキサノール) とのエステル、C 1 8 - C 3 8 - アルキルヒドロキシカルボン酸と直鎖状または分枝状C 6 - C 2 2 - 脂肪アルコール (特に、ジオクチルマレート) とのエステル、直鎖状および / または分枝状脂肪酸と多価アルコール (例えばプロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオール) および / またはゲルベアルコールとのエステル、C 6 - C 1 0 - 脂肪酸に基づくトリグリセリド、C 6 - C 1 8 - 脂肪酸に基づく液体のモノ - / ジ - / トリグリセリド混合物、C 6 - C 2 2 - 脂肪アルコールおよび / またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸との、特に安息香酸とのエステル、C 2 - C 1 2 - ジカルボン酸と 1 ~ 2 2 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルコールまたは 2 ~ 1 0 個の炭素原子および 2 ~ 6 個のヒドロキシル基を有するポリオールとのエステル、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖状および分枝状C 6 - C 2 2 - 脂肪アルコールカーボネート、例えば、炭酸ジカプリリル (Cetiol (登録商標) CC)、6 ~ 1 8 個、好ましくは 8 ~ 1 0 個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖状および / または分枝状C 6 - C 2 2 - アルコールとのエステル、アルキル基あたり 6 ~ 2 2 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝状、対称または非対称ジアルキルエーテル、例えばジカプリリルエーテル、エポキシ化脂肪酸エステルのポリオールによる開環生成物、シリコーン油 (シクロメチコーン、シリコンメチコーングレード等)、脂肪族またはナフテン系炭化水素、例えばスクアラン、スクアレノールまたはジアル

10

20

30

40

50

キルシクロヘキサンおよび／または鉱物油である。

【 0 0 4 7 】

発明に関して、好ましい油は、例えば 6 ~ 18 個、好ましくは 8 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベアルコール、直鎖状 C 6 - C 22 脂肪酸と直鎖状または分枝状 C 6 - C 22 - 脂肪アルコールとのエステルまたは分岐状 C 6 - C₁₃ カルボン酸と直鎖状または分枝状 C 6 - C 22 脂肪アルコールとのエステル、例えばミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸ミリスチル、ステアリン酸ミリスチル、イソステアリン酸ミリスチル、オレイン酸ミリスチル、ベヘン酸ミリスチル、エルカ酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸セチル、イソステアリン酸セチル、オレイン酸セチル、ベヘン酸セチル、エルカ酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸ステアリル、ステアリン酸ステアリル、イソステアリン酸ステアリル、オレイン酸ステアリル、ベヘン酸ステアリル、エルカ酸ステアリル、ミリスチン酸イソステアリル、パルミチン酸イソステアリル、ステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ベヘン酸イソステアリル、オレイン酸イソステアリル、ミリスチン酸オレイル、パルミチン酸オレイル、ステアリン酸オレイル、イソステアリン酸オレイル、オレイン酸オレイル、ベヘン酸オレイル、エルカオレイル酸、ミリスチン酸ベヘニル、パルミチン酸ベヘニル、ステアリン酸ベヘニル、イソステアリン酸ベヘニル、オレイン酸ベヘニル、ベヘン酸ベヘニル、エルカ酸ベヘニル、ミリスチン酸エルシル、パルミチン酸エルシル、ステアリン酸エルシル、イソステアリン酸エルシル、オレイン酸エルシル、ベヘン酸エルシルおよびエルカ酸エルシルなどである。

【 0 0 4 8 】

直鎖状 C 6 - C 22 - 脂肪酸と分枝状アルコール（特に 2 - エチルヘキサノール）とのエステル、C 18 - C 38 - アルキルヒドロキシカルボン酸と直鎖状または分枝状 C 6 - C 22 - 脂肪アルコールとのエステル、C 6 - C 22 - 脂肪アルコール（特に、ジオクチルマレート）、直鎖状および／または分枝状脂肪酸と多価アルコール（例えばプロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオール）および／またはゲルベアルコールとのエステル、C 6 - C 10 - 脂肪酸に基づくトリグリセリド、C 6 - C 18 - 脂肪酸に基づく液体のモノ - ノジ - ノトリグリセリド混合物、C 6 - C 22 - 脂肪アルコールおよび／またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸との、特に安息香酸とのエステル、C 2 - C 12 - ジカルボン酸と 1 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルコールまたは 2 ~ 10 個の炭素原子および 2 ~ 6 個のヒドロキシル基を有するポリオールとのエステル、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖状および分枝状 C 6 - C 22 - 脂肪アルコールカーボネート、例えば、炭酸ジカプリリル（Cetiol（登録商標）CC）、6 ~ 18 個、好ましくは 8 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖状および／または分枝状 C 6 - C 22 - アルコール（例えばFinsolv（登録商標）TN）とのエステル、アルキル基 1 つあたりに 6 ~ 22 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝状、対称または非対称ジアルキルエーテル、例えばジカプリリルエーテル（Cetiol（登録商標）OE）、エポキシ化脂肪酸エステルのポリオールによる開環生成物、シリコン油（シクロメチコン、シリコンメチコンタイプ等）および／または脂肪族またはナフテン系炭化水素、例えばスクアラン、スクアレノールまたはジアルキルシクロヘキサンも好ましい油である。

【 0 0 4 9 】

さらなる適当な油または油成分は、UV フィルター物質でありうる。通常の油溶性 UV - B フィルターまたは広域スペクトル UV A / B フィルターは、例えば以下である：3 - ベンジリデンカンファーまたは 3 - ベンジリデンノルカンファーならびにそれらの導体、例えば 3 - (4 - メチルベンジリデン) - カンファー、3 - (4' - トリメチルアンモニウム) ベンジリデンボルナン - 2 - オンメチルサルフェート（Mexoryl SO）、3, 3' - (1, 4 - フェニレンジメチン) ビス(7, 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクル - [2.2.1]ヘプタン - 1 - メタンスルホン酸) および塩（Mexoryl SX）、3 - (4' - スルホ) ベンジリデンボルナン - 2 - オンおよび塩（Mexoryl SL）、N - {(2 および 4) - [2 - オキソボルン - 3 - イリデン]メチル}

ベンジル]アクリルアミドのポリマー (Mexoryl SW)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-メチル-3-(1,3,3,3-テトラメチル-1-(トリメチルシリルオキシ)ジシロキサニル)-プロピル)フェノール (Mexoryl SL)、4-アミノ安息香酸誘導体、好ましくは2-エチルヘキシル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-オクチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートおよびアミル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、ケイヒ酸エステル、好ましくは2-エチルヘキシル4-メトキシシンナメート、プロピル4-メトキシシンナメート、イソアミル4-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル2-シアノ-3,3-フェニルシンナメート(オクトクリレン)；サリチル酸エステル、好ましくはサリチル酸2-エチルヘキシル、サリチル酸4-イソプロピルベンジル、サリチル酸ホモメンチル；ベンゾフェノンの誘導体、好ましくは2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン；ベンザルマロン酸エステル、好ましくはジ-2-エチルヘキシル4-メトキシベンズマロネート；トリアジン誘導体、例えば2,4,6-トリアニリノ(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)-1,3,5-トリアジンおよび2,4,6-トリス[p-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン (Uvinul T 150) またはビス(2-エチルヘキシル)4,4'-[(6-[4-((1,1-ジメチルエチル)アミノカルボニル)フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)ジイミノ]ビスベンゾエート (Uvasorb (登録商標) HEB)；2,2-(メチレンビス(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (Tinosorb M)；2,4-ビス[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン (Tinosorb S)；プロパン-1,3-ジオン、例えば1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)-プロパン-1,3-ジオン；ケトトリシクロ(5.2.1.0)デカン誘導体、ジメチコジエチルベンザルマロネート (Parsol SLX)。

【0050】

さらに、液状、直鎖状および/または分枝状および/または飽和または不飽和の炭化水素、または、所望の任意のそれらの混合物を、本発明に関する油として使用することができる。これらは、例えば、4～22個、好ましくは6～18個の炭素原子を有するアルカンまたはそれらの所望の任意の混合物であってよい。4～22個の炭素原子を有する不飽和炭化水素、または同一の炭素数の不飽和炭化水素、およびこれらの炭化水素の任意の所望の混合物も適当である。環式の炭化水素および芳香族、例えばトルエンおよびそれらの混合物も、本発明に関する油であってよい。シリコーン油も適当である。上記コア物質の全ての、所望の任意の混合物も適当である。

【0051】

他の液体、好ましくは水不溶性物質、例えば増粘剤、シリコーン消泡剤、油溶性腐食防止剤および類似の添加剤(極圧添加剤、イエローメタル不活性化剤など)、染料または油溶性薬剤、エモリエント、臭気吸収性化合物、化粧用油相、フィルム形成剤、パール化剤、ビタミン、染料、バイオサイドを、マイクロカプセル中に存在させて使用することもできる。これらのさらなる物質の任意の所望の混合物が、マイクロカプセル中に存在してもよい。このような物質が油溶性でない場合、物質を分散または乳化させるために添加剤を使用してもよい。別の方法では、例えばバイオサイドまたは染料のような多くの活性物質は、油性溶媒とのブレンドとしてのみ入手できる場合も多い。これらの組成物も、本発明に関して有用である。本発明のマイクロカプセルにおいて、バイオサイド、エモリエント、染料、およびUV-フィルターを使用することが最も好ましい。

【0052】

〔バイオサイド〕

バイオサイドは、医薬、農業、林業および蚊駆除などの分野において使用される、異なる形態の生命体を殺すことができる化学物質である。通常、バイオサイドは次の2つの下位群に分けられる：

・殺菌剤(fungicides)、除草剤、殺虫剤、除藻剤、軟体動物駆除剤、殺ダニ剤および殺鼠剤を包含する駆除剤、ならびに

・殺菌剤 (germicides)、抗生物質、抗細菌薬、抗ウィルス薬、抗真菌薬、抗原虫薬および抗寄生虫薬を包含する抗菌剤。

【 0 0 5 3 】

バイオサイドを他の物質 (通常は液体) に添加してよく、物質を生物的汚染および成長から保護する。例えば、ある種の第四級アンモニウム化合物 (クオート) を、プール用水または工業用水系に添加してよく、除藻剤として作用し、藻類の侵入および増殖から水を保護することができる。

【 0 0 5 4 】

駆除剤：米国環境保護庁 (EPA) は、駆除剤を「いずれかの有害生物を防止し、破壊し、撃退し、または軽減することを目的としたいずれかの物質または物質の混合物」として定義している。駆除剤は、ヒトと食物を争い、特性を破壊し、疾患を蔓延させ、または有害である昆虫、植物病原菌、雑草、軟体動物、鳥類、哺乳類、魚類、線形動物 (回虫) および微生物を含む有害生物に対して用いられる化学物質または生物学的薬剤 (例えばウィルスまたは細菌など) であってよい。以下の例では、本発明の農薬組成物に適当な駆除剤を示す。

【 0 0 5 5 】

殺菌剤 (fungicides)：殺菌剤は、有害生物駆除 (この場合は菌類の化学的駆除) の 3 つの主要な方法の 1 つである。殺菌剤は、庭園や作物に菌類が蔓延するのを防止するために使用される化合物である。殺菌剤は、真菌感染に対抗するためにも使用される。殺菌剤は、接触性または浸透性のいずれかであり得る。接触性殺菌剤は、菌類の表面に噴霧された場合に菌類を死滅させる。浸透性殺菌剤は、菌類が死滅する前に菌類に吸収させねばならない。本発明の適当な殺菌剤の例は、以下の種類を包含する：臭化 (3 - エトキシプロピル) 水銀、塩化 2 - メトキシエチル水銀、2 - フェニルフェノール、8 - ヒドロキシキノリン硫酸塩、8 - フェニル水銀オキシキノリン (8-phenylmercurioxyquinoline)、アシベンゾラル、アシルアミノ酸系殺菌剤、アシペタックス、アルジモルフ、脂肪族窒素系殺菌剤、アリルアルコール、アミド系殺菌剤、アムプロピルホス、アニラジン、アニリド系殺菌剤、抗生物質系殺菌剤、芳香族系殺菌剤、アウレロファンジン (aureofungin)、アザコナゾール、アジチラム、アゾキシストロビン、パリウムポリスルフィド、ベナラキシル、ベナラキシル - M、ベノダニル、ベノミル、ベンキノックス、ベントルロン、ベンチアバリカルブ、塩化ベンザルコニウム、ベンザマクリル、ベンズアミド系殺菌剤、ベンズアモルフ、ベンズアニリド系殺菌剤、ベンゾイミダゾール系殺菌剤、ベンゾイミダゾール前駆体殺菌剤、ベンズイミダゾリルカルバメート系殺菌剤、ベンゾヒドロキサム酸、ベンゾチアゾール系殺菌剤、ベトキサジン、ピナバクリル、ピフェニル、ピテルタノール、ピチオノール、ブラストサイジン - S、ボルドー液、ボスカリド、架橋ジフェニル系殺菌剤、プロムコナゾール、プピリメート、パーガンディ混合物、プチオベート、プチルアミン、カルシウムポリスルフィド、カプタホール、カプタン、カルバメート系殺菌剤、カルバモルフ、カルバニラート系殺菌剤、カルペンダジム、カルボキシニン、カルプロパミド、カルボン、チェシャント混合物 (Cheshunt mixture)、キノメチオネート、クロベンチアゾン、クロラニホルメタン、クロラニル、クロルフエナゾール、クロロジニトロナフタレン、クロロネブ、クロロピクリン、クロロタロニル、クロルキノックス、クロゾリネート、シクロピロクス、クリンバゾール、クロトリマゾール、コナゾール系殺菌剤、コナゾール系殺菌剤 (イミダゾール系)、コナゾール系殺菌剤 (トリアゾール系)、酢酸銅 (II)、炭酸銅 (II)、塩基性炭酸銅 (II) (basic)、銅殺菌剤、水酸化銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、オキシ塩化銅、硫酸銅 (II)、硫酸銅、塩基性硫酸銅 (basic)、クロム酸銅亜鉛 (copper zinc chromate)、クレゾール、クフラネブ、クプロバム、亜酸化銅、シアゾファミド、シクラフラミド、環状ジチオカルバメート系殺菌剤、シクロヘキシミド、シフルフェナミド、シモキサニル、シペンタゾール、シプロコナゾール、シプロジニル、ダゾメット、DBC P、デバカルブ、デカフェンチン、デヒドロ酢酸、ジカルボキシイミド系殺菌剤、ジクロフルアニド、ジクロン、ジクロロフェン、ジクロロフェニル、ジカルボキシイミド系殺菌剤、ジクロゾリン、ジクロブトラゾール、ジクロシメット

10

20

30

40

50

、ジクロメジン、ジクロラン、ジエトフェンカルブ、ピロ炭酸ジエチル、ジフェノコナゾール、ジフルメトリム、ジメチリモール、ジメトモルフ、ジモキシストロピン、ジニコナゾール、ジニトロフェノール系殺菌剤、ジノブトン、ジノカップ、ジノクトン、ジノペントン、ジノスルホン、ジノテルボン、ジフェニルアミン、ジピリチオン、ジスルフィラム、ジタリムホス、ジチアノン、ジチオカルバメート系殺菌剤、D N O C、ドデモルフ、ドジシン、ドダイン、D O N A T O D I N E、ドラゾキシロン、エジフェンホス、エポキシコナゾール、エタコナゾール、エテム (etem)、エタボキサム、エチリモール、エトキシキン、エチル水銀 2, 3 - ジヒドロキシプロピルメルカプチド、酢酸エチル水銀、臭化エチル水銀、塩化エチル水銀、リン酸エチル水銀、エトリジアゾール、ファモキサドン、フェナミドン、フェナミノスルフ、フェナパニル、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンフラム、フェンヘキサミド、フェニトロパン、フェノキサニル、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、フェンチン、ファーバム、フェリムゾン、フルアジナム、フルジオキシニル、フルメトベル、フルモルフ、フルオピコリド、フルオロイミド、フルオトリマゾール、フルオキサストロピン、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルスルファミド、フルトラニル、フルトリアホル、フォルペット、ホルムアルデヒド、ホセチル、フベリダゾール、フララキシル、フラメトピル、フラミド系殺菌剤、フルアニリド系殺菌剤、フルカルバニル、フルコナゾール、フルコナゾール - シス、フルフラール、フルメシクロックス、フロファナート、グリオジン、グリセオフルビン、グアザチン、ハラクリナート、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエン、ヘキサクロロフェン、ヘキサコナゾール、ヘキシルチオホス、ヒドラルガフェン、ヒメキサゾール、イマザリル、イミベンコナゾール、イミダゾール系殺菌剤、イミノクタジン、無機殺菌剤、無機水銀系殺菌剤、ヨードメタン、イブコナゾール、イプロベンホス、イプロジオン、イプロバリカルブ、イソプロチオラン、イソバレジオン、カスガマイシン、クレソキシム - メチル、石灰硫黄合剤、マンカップ、マンコゼブ、マンネブ、メベニル、メカルビンジド、メパニピリム、メプロニル、塩化第二水銀、酸化水銀、塩化第一水銀、水銀系殺菌剤、メタラキシル、メタラキシル - M、メタム、メタゾキシロン、メトコナゾール、メタスルホカルブ、メトフロキサム、臭化メチル、メチルイソチオシアネート、安息香酸メチル水銀、メチル水銀ジシアンジアミド、メチル水銀ペンタクロロフェノキシド、メチラム、メトミノストロピン、メトラフェノン、メトスルホバックス、ミルネブ、モルホリン系殺菌剤、ミクロブタニル、ミクロゾリン、N - (エチル水銀) - p - トルエンスルホンアニリド、ナーバム、ナタマイシン、ニトロスチレン、ニトロタール - イソプロピル、ヌアリモル、O C H、オクチリノン、オフレース、有機水銀系殺菌剤、有機リン系殺菌剤、有機スズ系殺菌剤、オリサストロピン、オキサジキシル、オキサチン系殺菌剤、オキサゾール系殺菌剤、オキシ銅、オキシコナゾール、オキシカルボキシ、ペフラゾエート、ペンコナゾール、ペンシクロン、ペンタクロロフェノール、ペンチオピラド、尿素フェニル水銀、酢酸フェニル水銀、塩化フェニル水銀、ピロカテコールのフェニル水銀誘導体、硝酸フェニル水銀、サリチル酸フェニル水銀、フェニルスルファミド系殺菌剤、ホスジフェン、フタリド、フタルイミド系殺菌剤、ピコキシストロピン、ピペラリン、ポリカルバメート、ポリマー - ジチオカルバメート系殺菌剤、ポリオキシ、ポリオキシリム、ポリスルフィド系殺菌剤、アジ化カリウム、カリウムポリスルフィド、チオシアン酸カリウム、プロベナゾール、プロクロラズ、プロシミドン、プロパモカルブ、プロピコナゾール、プロピネブ、プロキナジド、プロチオカルブ、プロチオコナゾール、ピラカルボリド、ピラクロストロピン、ピラゾール系殺菌剤、ピラゾホス、ピリジン系殺菌剤、ピリジニトリル、ピリフェノックス、ピリメタニル、ピリミジン系殺菌剤、ピロキロン、ピロキシクロル、ピロキシフル、ピロール系殺菌剤、キナセトール、キナザミド、キンコナゾール、キノリン系殺菌剤、キノン系殺菌剤、キノキサリン系殺菌剤、キノキシフェン、キントゼン、ラベンザゾール、サリチルアニリド、シルチオフアム、シメコナゾール、アジ化ナトリウム、ナトリウムオルトフェニルフェノキシド、ナトリウムペンタクロロフェノキシド、ナトリウムポリスルフィド、スピロキサミン、ストレプトマイシン、ストロビルリン系殺菌剤、スルホンアニリド系殺菌剤、硫黄、スルトロペン、T C M T B、テブコナゾール、テ

10

20

30

40

50

クロフタラム、テクナゼン、テコラム、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チアジフルア、チアゾール系殺菌剤、チシオフエン、チフルザミド、チオカルバメート系殺菌剤、チオクロルフェンフィム、チオメルサル、チオフアナート、チオフアナート - メチル、チオフエン系殺菌剤、チオキノックス、チラム、チアジニル、チオキシミド、チベド (tivedo)、トルクロホス - メチル、トルナフテート、トリルフルアニド、酢酸トリル水銀、トリアジメホン、トリアジメノール、トリアミホス、トリアリモル、トリアズブチル、トリアジン系殺菌剤、トリアゾール系殺菌剤、トリアゾキシド、トリブチルスズオキシド、トリクラミド、トリシクラゾール、トリデモルフ、トリフロキシストロビン、トリフルミゾール、トリホリン、トリチコナゾール、未分類の殺菌剤、ウンデシレン酸、ウニコナゾール、尿素系殺菌剤、バリダマイシン、バリンアミド系殺菌剤、ピンクロゾリン、ザリラミド、ナフテン酸亜鉛、ジネブ、ジラム、ゾキサミドおよびそれらの混合物。

10

【 0 0 5 6 】

除草剤：除草剤は、望ましくない植物を死滅させるために使用される駆除剤である。選択的な除草剤は特定の標的を死滅させる一方、所望の植物を相対的に無傷のままに残す。これらのいくつかは、雑草の成長を妨害することにより作用し、しばしば植物ホルモに基づく。荒地をきれいにするために使用される除草剤は、非選択的であり、それが接触したすべての植物体を死滅させる。除草剤は農業および造園の芝生管理において広く使用されている。それらは、幹線道路および鉄道を整備するための全体的な植生管理 (TVC) プログラムに適用される。林業、牧草系および野生生物生息地として割り当てられている領域の管理においては、より少ない量で使用される。以下に、数多くの適当な除草剤を示す：

20

- ・ 2, 4 - D は、芝生および無耕農業の農作物生産に用いられるフェノキシグループの広葉用除草剤である。現在主に、共力剤として作用する他の除草剤との混合物にて用いられ、世界中で最も広く用いられている除草剤であり、米国で三番目によく用いられている除草剤である。合成オーキシシン (植物ホルモン) の一例である。

- ・ アトラジンは、広葉雑草および草の制御のためにトウモロコシおよびモロコシに用いられるトリアジン系除草剤である。それは低コストであり、かつ、他の除草剤と共に用いられた場合に共力剤として作用するため今なお用いられており、また、光化学系 II 阻害剤である。

- ・ クロピラリドは、ピリジン系グループの広葉用除草剤であり、主として芝生、放牧地で用いられ、有害なアザミの制御に用いられる。堆肥中で生き残る能力で悪名高い。合成オーキシシンの別の例である。

30

- ・ ジカンバは、土壤中で活性を有する持続性の広葉用除草剤であり、芝生およびトウモロコシ (field corn) に用いられる。合成オーキシシンの別の例である。

- ・ グリホサートは、無耕農業のバーンダウンおよびその効果に抵抗するために遺伝子組換えされた作物の雑草制御に用いられる、浸透性の非選択的 (あらゆる種類の植物を死滅させる) 除草剤である。E P S P 阻害剤の一例である。

- ・ イマザビルは、陸生一年草および多年草ならびに広葉草本、木本種、ならびに水辺および抽水水生植物種を含む広範な雑草の制御に用いられる非選択的除草剤である。

- ・ イマザピックは、いくつかの一年草および多年草ならびにいくつかの広葉雑草の発芽前および発芽後制御の両方に用いられる選択的除草剤である。イマザピックは、タンパク質合成および細胞増殖に不可欠な分岐鎖アミノ酸 (バリン、ロイシン、およびイソロイシン) の産生を阻害することによって、植物を死滅させる。

40

- ・ メトラクロールは、トウモロコシおよびモロコシの一年草の制御のために広く用いられる発芽前除草剤である；これらの用途についてアトラジンに大きく取って代わった。

- ・ パラコートは、無耕農業のバーンダウンならびにマリファナおよびコカイン植栽の空中破壊に用いられる、非選択的接触性除草剤である。広範な商業利用がされている他の除草剤よりも人に対して急性毒性がある。

- ・ ピクロラムは、主として牧草地および野原の周辺 (edges of fields) の不必要な樹木を制御するために用いられるピリジン系除草剤である。合成オーキシシンの別の例である。

50

・トリクロピル。

【 0 0 5 7 】

殺虫剤：殺虫剤は、あらゆる発育型における昆虫に対して使用される駆除剤である。それらは、昆虫の卵および幼虫に対して用いられる殺卵剤および幼虫駆除剤を含む。殺虫剤は農業、医薬、産業および家庭で用いられる。以下に、適当な殺虫剤を挙げる：

・塩素系殺虫剤、例えば、カンフェクロール、D D T、ヘキサクロロシクロヘキサン、
- ヘキサクロロシクロヘキサン、メトキシクロル、ペンタクロロフェノール、T D E、アルドリン、クロルデン、クロルデコン、ディルドリン、エンドスルファン、エンドリン、ヘプタクロル、マイレックスならびにそれらの混合物など、

・有機リン化合物、例えばアセフェート、アジンホス - メチル、ベンスリド、クロルエトキシホス、クロルピリホス、クロルピリホス - メチル、ダイアジノン、ジクロルボス (D D V P)、ジクロトホス、ジメトエート、ジスルホトン、エトプロップ (dthoprop)、フェナミホス、フェニトロチオン、フェンチオン、ホスチアゼート、マラチオン、メタミドホス、メチダチオン、メチル - パラチオン、メビンホス、ナレド、オメトエート、オキシデメトン - メチル、パラチオン、ホレート、ホサロン、ホスメット、ホステブピリム、ピリミホス - メチル、プロフェノホス、テルブホス、テトラクロルビンホス、トリブホス、トリクロルホンならびにそれらの混合物など、

・カルバメート、例えばアルジカルブ、カルボフラン、カルバリル、メトミル、2 - (1 - メチルプロピル) フェニルメチルカルバメートならびにそれらの混合物など、

・ピレスロイド、例えば、アレスリン、ピフェントリン、デルタメトリン、ペルメトリン、レスメトリン、スミスリン、テトラメトリン、トラロメトリン、トランスフルトリンならびにそれらの混合物など、

・植物毒素由来化合物、例えばデリス (ロテノン)、除虫菊、ニーム (アザジラクチン)、ニコチン、カフェインならびにそれらの混合物など。

【 0 0 5 8 】

殺鼠剤：殺鼠剤は、げっ歯類を死滅させることを目的とする有害生物駆除の化学物質のカテゴリーである。げっ歯類は、その食性が彼らのスカベンジャーとしての立場を反映しているため、毒で死滅させることが困難である。彼らは何かのかけらを食べ、待ち、具合が悪くならなければ、食べ続けるようである。効果的な殺鼠剤は致死濃度で無味無臭でなければならず、遅延性の効果を有しなければならない。以下に、適当な殺鼠剤の例を挙げる。

【 0 0 5 9 】

・抗凝血剤は、慢性型の (致死量の摂取から 1 ~ 2 週間後に死に至り、それより早いのはまれである)、単回投与 (第二世代) または複数回投与 (第一世代) 用の累積性の殺鼠剤として定義される。プロジファクム、クマテトラリルまたはワルファリンなどの抗凝血剤の致死量によって、致死的な内出血が引き起こされる。有効量にあるこれらの物質は抗ビタミン K であり、酵素 $K_1 - 2, 3$ - エポキシド - レダクターゼ (この酵素は 4 - ヒドロキシクマリン / 4 - ヒドロキシチアクマリン誘導体によって優先的に遮断される) および K_1 - キノン - レダクターゼ (この酵素はインダンジオン誘導体によって優先的に遮断される) を遮断し、生物からその活性ビタミン K_1 源を奪う。これはビタミン K サイクルの破壊をもたらす、必須の血液凝固因子 (主として血液凝固因子 II (プロトロンビン)、VII (プロコンバーチン)、IX (クリスマス因子) および X (スチュアート因子)) の産生不能をもたらす。この特定の代謝破壊に加えて、中毒量の 4 - ヒドロキシクマリン / 4 - ヒドロキシチアクマリンおよびインダンジオン抗凝血剤は、小血管 (毛細血管) に損傷をもたらす、それらの透過性を増加させ、びまん性の内出血 (ヘモラギアス (haemorrhagias)) をもたらす。これらの効果は漸進的であり、それらは数日中に発症し、侵害受容性の知覚 (nociceptive perceptions)、例えば痛みまたは苦痛を伴わない。中毒の最終段階では、疲弊したげっ歯類は血液量減少性の循環性ショックまたは重度の貧血に陥り、静かに死に至る。殺鼠性の抗凝血剤は、いずれかの第一世代の薬剤 (4 - ヒドロキシクマリン型：ワルファリン、クマテトラリル；インダンジオン型：ピンドン、ジファシ

10

20

30

40

50

ノン、クロロファシノン)であり、一般的に、致死量を蓄積するためにより高濃度(通常0.005~0.1%)を数日間にわたって継続的に摂取することを必要とし、単回摂取では活性が弱いまたは不活性であり、かつ、第二世代の薬剤、すなわち4-ヒドロキシクマリンの誘導体(ジフェナコウム、プロジファクム、プロマジオロンおよびフロクマフェン)または4-ヒドロキシ-1-ベンゾチン-2-オン(4-ヒドロキシ-1-チアクマリン、時に誤って4-ヒドロキシ-1-チオクマリンと呼ばれる、理由についてはヘテロ環化合物を参照のこと)、すなわちジフェチアロンよりも毒性が弱い。第二世代の薬剤は第一世代の薬剤よりもはるかに毒性が強く、一般的に餌中により低濃度で適用され(通常0.001~0.005%のオーダー)、餌の単回摂取で致死性であり、第一世代の抗凝血剤に対して耐性を持つようになったげっ歯類の系統に対しても効果的であり、それゆえ、第二世代の抗凝血剤は時に「スーパーワルファリン」と呼ばれる。時には、抗凝血性殺鼠剤は、抗生物質、最も一般的にはスルファキノキサリンによって増強される。この組み合わせ(例えばワルファリン0.05%+スルファキノキサリン0.02%、またはジフェナコウム0.005%+スルファキノキサリン0.02%など)の目的は、抗生物質/静菌剤がビタミンK源である腸内(intestinal/gut)の共生微生物叢を抑制することである。それゆえ、共生細菌は死滅させられるか、またはそれらの代謝機能が損なわれ、それらによるビタミンKの産生が減少するが、これは抗凝血剤の作用に論理的に寄与する効果である。スルファキノキサリン以外の抗生物質、例えばコトリモキサゾール、テトラサイクリン、ネオマイシンまたはメトロニダゾールが用いられてもよい。殺鼠性の餌に用いられるさらなる相乗作用は、抗凝血剤と、ビタミンD活性を有する化合物、すなわちコレカルシフェロールまたはエルゴカルシフェロール(下記参照のこと)の組み合わせの相乗作用である。用いられる典型的な処方は、例えば、ワルファリン0.025~0.05%+コレカルシフェロール0.01%である。いくつかの国では、さらに固定した3成分殺鼠剤、すなわち抗凝血剤+抗生物質+ビタミンD、例えばジフェナコウム0.005%+スルファキノキサリン0.02%+コレカルシフェロール0.01%がある。第二世代の抗凝血剤と抗生物質および/またはビタミンDの組み合わせは、最も耐性が強いげっ歯類の系統に対してさえ効果的であると考えられるが、もっとも、いくつかの第二世代の抗凝血剤(すなわちプロジファクムおよびジフェチアロン)は、餌中の濃度0.0025~0.005%でさえ非常に毒性が強いいため、耐性を有する既知のげっ歯類の系統は存在せず、他の誘導体に対して耐性を有するげっ歯類でさえ、これらの最も毒性が強い抗凝血剤の適用によって確実に駆除される。

【0060】

ビタミンK₁は、誤って、または意図的に(ペットに対する毒攻撃、自殺未遂)抗凝血性の毒に曝露されたペットまたはヒト用の解毒剤として提案され、うまく用いられている。さらに、これらの毒のいくつかは肝機能を阻害することによって作用し、中毒の進行段階では、いくつかの血液凝固因子および循環血液の全容量が欠乏しているため、輸血(任意に凝固因子が存在している)は不注意にそれらを摂取した人の生命を救いうるが、これはいくつかのより古い毒に対して有効である。

【0061】

・金属リン化合物はげっ歯類を死滅させる手段として用いられており、単回投与用の即効性の殺鼠剤(通常は単回の餌摂取から1~3日以内に死に至る)であると考えられている。食物およびリン化合物(通常はリン化亜鉛)からなる餌を、げっ歯類が食べることができる場所に放置する。げっ歯類の消化器系中の酸がリン化合物と反応し、有毒なホスフィンガスが生じる。この害虫駆除方法は、げっ歯類が抗凝血剤のいくつかに対して耐性を有している場合に使用することができ、特にハツカネズミおよび野ネズミの駆除に使用できる;リン化亜鉛入りの餌もほとんどの第二世代の抗凝血剤より安価であり、それゆえ時には、げっ歯類が大量に侵入した場合、多量のリン化亜鉛入りの餌を適用することによって彼らの集団は最初に減少し、次いで最初の即効性の毒を切り抜けて生き残った集団の残りは抗凝血剤入りの餌の長期の摂取によって根絶される。逆に、抗凝血剤入りの毒餌を切り抜けて生き残った個々のげっ歯類(残りの集団)は、1または2週間、前もって彼らに

10

20

30

40

50

無毒性の餌を与え（pre-baiting）（これは餌嫌いを克服し、特定の食物を提供することによって特定の場所で摂食することにげっ歯類を慣れさせるために重要であり、特にラットを根絶させる際に重要である）、次いで、餌の全ての消費が終わるまで（通常2～4日以内）、前もって与えた餌（pre-baiting）に用いられたものと同じ種類の毒餌を適用することによって根絶することができる。異なる作用様式を有する殺鼠剤を次々に用いるこれらの方法は、餌の許容性／嗜好性が良好であれば（すなわち、げっ歯類が容易にそれを餌にすれば）、その場所のげっ歯類集団の事実上またはほぼ100%の根絶を提供する。

【0062】

・リン化合物はかなり即効性の殺鼠剤であり、その結果、ラットは通常、彼らがはびこっているビルではなく空地で死ぬ。典型例は、リン化アルミニウム（燻蒸剤のみ）、リン化カルシウム（燻蒸剤のみ）、リン化マグネシウム（燻蒸剤のみ）およびリン化亜鉛（餌中）である。リン化亜鉛は典型的には、げっ歯類の餌に約0.75～2%の量にて加えられる。該餌は、加水分解によって遊離したホスフィンに特徴的な強い、刺激性のニンニク様の匂いを有する。匂いはげっ歯類を引き付ける（または、少なくとも、不快にさせない）が、他の哺乳類を不快にさせる効果を有する。しかしながら、鳥類（特に野生の七面鳥）は匂いに敏感ではなく、該餌を摂食し、それゆえ巻き添え被害を被る。

【0063】

・高カルシウム血症

カルシフェロール（ビタミンD）、コレカルシフェロール（ビタミンD₃）およびエルゴカルシフェロール（ビタミンD₂）は殺鼠剤として用いられるが、これらは哺乳類にとって有益であるのと同じ理由でげっ歯類に対して毒性がある：それらは体内のカルシウムおよびリン酸エステルの恒常性に影響する。ビタミンDの必要量は少量であり（1日当たり体重1キログラムにつき数IUであり、これは1ミリグラムのほんの何分の1かにすぎない）、ほとんどの脂溶性ビタミンと同様に、それらは容易にいわゆるビタミン過剰症、すなわち、簡単に言うと、ビタミンによる中毒をもたらすため、大用量で毒性となる。中毒が非常に重篤である場合（すなわち、毒物の用量が十分に高い場合）、それは最終的に死をもたらす。殺鼠性の餌を消費するげっ歯類において、カルシウムレベルを上昇させることによって高カルシウム血症をもたらされるが、主として食物からのカルシウム吸収を増加させ、骨基質に固定したカルシウムをイオン化形態（主として部分的に血漿タンパク質に結合した炭酸一水素カルシウムカチオン、 $[CaHCO_3]^+$ ）に動員し、血漿中に溶解して循環し、致死量の摂取後、遊離カルシウムレベルが十分に上昇し、それによって血管、腎臓、胃壁および肺が石灰化／カルシウム沈着し（組織内でカルシウム沈着、カルシウム塩／錯体の結晶が形成し、それゆえ組織に損傷を与える）、さらに心臓障害をもたらし（心筋は、心筋収縮性および心房と心室の間の興奮の伝播の両方に影響する遊離カルシウムレベルの変動に敏感である）、出血し（毛細血管損傷のため）、腎不全をもたらす可能性もある。単回投与、または累積投与（用いられる濃度に依存する；通常0.075%の餌濃度は、餌の大部分の単回摂取の後、ほとんどのげっ歯類に致死性である）、亜慢性投与（通常、餌の摂取後、数日から1週間以内で死に至る）が考えられる。単独で用いられる場合、適用される濃度は0.075%コレカルシフェロールおよび0.1%エルゴカルシフェロールである。抗凝血性の毒物と相乗的であるというカルシフェロール毒物学の重要な特徴がある。これは、同一餌中の抗凝血剤およびカルシフェロールの混合物は、餌中の抗凝血剤およびカルシフェロールの毒性の合計よりも毒性が強いため、大幅に低い餌中のカルシフェロール含量によって強力な高カルシウム血症の効果を達成することができることを意味し、その逆もまた同じである。カルシフェロールが存在する場合、より顕著な抗凝血性／出血性効果が観察される。カルシフェロールの効果的な濃度は、ほとんどの抗凝血剤の効果的な濃度よりも高価であるため、この相乗作用は、ほとんどは低カルシフェロールの餌中で用いられる。殺鼠性の餌におけるカルシフェロールの歴史的に最初の適用は、実際、1970年代前半にさかのぼり、ワルファリン0.025%+エルゴカルシフェロール0.1%を含有するSorex社製品のSorexa（登録商標）D（今日のSorexa（登録商標）Dと異なる処方をもつ）であった。今日、Sorexa（登録商標）CDは、0.002

10

20

30

40

50

5 % ジフェナコウム + 0.075 % コレカルシフェロールの組み合わせを含有する。カルシフェロール 0.075 ~ 0.1 % (例えば 0.075 % コレカルシフェロールを含有する Quintox (登録商標)) を単独で、またはカルシフェロール 0.01 ~ 0.075 % と抗凝血剤の組み合わせを含有する多数の他のブランド製品が市販されている。

【0064】

殺ダニ剤、軟体動物駆除剤および殺線虫剤：殺ダニ剤は、ダニを死滅させる駆除剤である。抗生物質系殺ダニ剤、カルバメート系殺ダニ剤、ホルムアミジン系殺ダニ剤、ダニ増殖調整剤、有機塩素、ペルメトリンおよび有機リン酸エステル系殺ダニ剤は、全てこのカテゴリーに属する。軟体動物駆除剤は、軟体動物、例えば蛾、ナメクジおよびカタツムリなどを制御するために用いられる駆除剤である。これらの物質は、メタアルデヒド、メチオカルブおよび硫酸アルミニウムを含む。殺線虫剤は、寄生線虫（虫の門の一つ）を死滅させるために用いられる化学駆除剤の1種である。殺線虫剤は、ニームの木のシードケーキから得られ、これは、油抽出後のニームシードの残渣である。ニームの木は、世界中でいくつかの名前で知られているが、最初に栽培されたのはインドであり、古代から栽培されている。

【0065】

抗菌剤：下記の例に、本発明の農薬組成物に適切な抗菌剤を与える。主に用いられる殺菌性の消毒剤 (disinfectants) は、下記を用いる：

- ・ 活性塩素 (すなわち、次亜塩素酸塩、クロラミン、ジクロロイソシアヌレートおよびトリクロロイソシアヌレート、湿塩素、二酸化塩素など)、
- ・ 活性酸素 (過酸化剤、例えば過酢酸、過硫酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウムおよび尿素過水和物など)、
- ・ ヨウ素 (ヨードポビドン (ポビドン - ヨウ素、ペタジン)、ルゴール液、ヨードチンキ、ヨウ素化非イオン性界面活性剤)、
- ・ 濃縮アルコール (主としてエタノール、n - プロパノールとも呼ばれる 1 - プロパノール、およびイソプロパノールとも呼ばれる 2 - プロパノール、ならびにその混合物；さらに、2 - フェノキシエタノールならびに 1 - および 2 - フェノキシプロパノールが用いられる)、
- ・ フェノール性物質 (例えばフェノール (「石炭酸」とも呼ばれる)、クレゾール (液体カリウム石けんと組み合わせて「ライソール (Lysol) 」と呼ばれる)、ハロゲン化 (塩素化、臭素化) フェノール、例えばヘキサクロロフェン、トリクロサン、トリクロロフェノール、トリプロモフェノール、ペンタクロロフェノール、ジブロモール (Dibromol) およびその塩など)、
- ・ カチオン性界面活性剤、例えばいくつかの第四級アンモニウムカチオン (例えば、塩化ベンザルコニウム、臭化または塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゼトニウム) など、第四級以外の化合物、例えばクロルヘキシジン、グルコプロタミン、二塩酸オクテニジンなど)、
- ・ 強酸化剤、例えばオゾンおよび過マンガン酸塩溶液など；
- ・ 重金属およびそれらの塩、例えばコロイド銀、硝酸銀、塩化水銀、フェニル水銀塩、硫酸銅、酸化銅クロライドなど。重金属およびそれらの塩は、最も毒性が強く、環境的に危険な殺菌剤であり、それゆえ、それらの使用は強く抑制または禁止されている；さらに、
- ・ 適切に濃縮された強酸 (リン酸、硝酸、硫酸、アミド硫酸、トルエンスルホン酸) および
- ・ アルカリ (水酸化ナトリウム、カリウム、カルシウム) は pH < 1 または > 13 の間で、特に高温 (60 以上) 以下で細菌を死滅させる。

【0066】

消毒剤 (antiseptics) (すなわち、ヒトまたは動物の体、皮膚、粘膜、傷などに用いることができる殺菌剤) として、上記の消毒剤 (disinfectants) のうち、適切な条件下 (主として濃度、pH、温度およびヒト/動物に対する毒性) で用いることができるものはほとんどない。それらの中で重要なものは以下である：

- ・いくつかの適切に希釈した塩素製剤（例えばデーキン液、0.5%次亜塩素酸ナトリウムまたはカリウム溶液、pH 7～8に調整した、または0.5～1%のベンゼンスルホンクロルアミドナトリウム（クロラミンB）の溶液）、
- ・いくつかのヨウ素製剤、例えば様々なガレヌス（galenics）（軟膏剤、液剤、絆創膏）中のヨードポビドン、過去にはさらにルゴール液など、
- ・過酸化剤、例えば尿素過水和物溶液およびpH緩衝0.1～0.25%過酢酸溶液、
- ・主として皮膚消毒に用いられる、消毒添加剤を含むまたは含まないアルコール、
- ・弱有機酸、例えばソルビン酸、安息香酸、乳酸およびサリチル酸など、
- ・いくつかのフェノール性化合物、例えばヘキサクロロフェン、トリクロサンおよびジブロモール（Dibromol）など、ならびに
- ・カチオン活性化化合物、例えば0.05～0.5%ベンザルコニウム、0.5～4%クロルヘキシジン、0.1～2%オクテニジン溶液など。

【0067】

殺菌性抗生物質は、細菌を死滅させ、静菌性抗生物質は、それらの増殖または繁殖を遅延させるだけである。ペニシリンは、セファロsporinのような殺菌剤である。アミノグリコシド系抗生物質は、殺菌の様式（細胞壁前駆体を破壊することによって溶菌をもたらす）および静菌の様式（30Sリボソームサブユニットに結合し、翻訳の忠実性を減少させることによって不正確なタンパク質合成をもたらす）の両方で作用することができる。本発明に用いられる他の殺菌性抗生物質は、フルオリキノロン、ニトロフラン、バンコマイシン、モノバクタム、コトリモキサゾール、およびメトロニダゾールを含む。好ましいバイオサイドは、オキシフルオルフェン、グリホサート、テブコナゾール（tebucanazol）、デスメジファム、フェンメジファム、エトフメセートおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0068】

〔エモリエント〕

本発明のマイクロカプセルは、エモリエントを含有してもよい。エモリエントは、皮膚を柔らかくし、鎮静させ、養い、コートし、なめらかにし、潤し、または浄化する物質である。エモリエントは、通常、例えば鎮静し、潤し、かつなめらかにするなどの、いくつかの上記目的を達成する。適当なエモリエントは、たいてい上記の油から選択される。本発明において有用なエモリエントは、石油系脂肪酸エステル型、アルキルエトキシレート型、脂肪酸エステルエトキシレート、脂肪アルコール型、ポリシロキサン型、またはこれらのエモリエントの混合物でありうる。

【0069】

〔染料〕

本発明のマイクロカプセルは、染料、好ましくは化粧用の目的に適当かつ認可された染料を含有してもよい。例としては以下が挙げられる：コチニールレッドA（C.I.16255）、パテントブルーV（C.I.42051）、インジゴチン（C.I.73015）、クロロフィリン（C.I.75810）、キノリンイエロー（C.I.47005）、二酸化チタン（C.I.77891）、インダンスレンブルーRS（C.I.69800）およびマッダーレーキ（C.I.58000）。これらの染料は、通常、全体としての混合物に基づいて、0.001～0.1重量%の濃度で使用される。

【0070】

前記の化合物の他に、本発明のマイクロカプセルは、任意の所望の油ブレンド、ならびに油と水の乳化状態でのブレンドを含有してもよい。あらゆる種類のエマルジョン（油中水型もしくは水中油型、または多層エマルジョン）が可能である。

【0071】

この目的のためには乳化剤が必要である。本発明のマイクロカプセルは、1種以上の乳化剤も含有しうる。適当な乳化剤は、例えば、次の群の少なくとも1つから選択される非イオン性界面活性剤である：直鎖状C約6～22脂肪アルコールへの、C約12～22脂肪酸への、アルキル基において8～15個の炭素原子を含有するアルキルフェノールへの、およびアルキル基において8～22個の炭素原子を含有するアルキルアミンへの、エチ

10

20

30

40

50

レンオキシド 2 ~ 30 mol および / または プロピレンオキシド 0 ~ 5 mol 付加生成物 ; アルキル基において 8 ~ 22 個の炭素原子を含有するアルキルオリゴグリコシドおよびそのエトキシ化類似体 ; ヒマシ油および / または 水素添加ヒマシ油へのエチレンオキシド 1 ~ 15 mol の付加生成物 ; ヒマシ油および / または 水素添加ヒマシ油へのエチレンオキシド 15 ~ 60 mol の付加生成物 ; グリセロールおよび / または ソルビタンと、12 ~ 22 個の炭素原子を含有する不飽和、直鎖状または飽和、分枝状脂肪酸および / または 3 ~ 18 個の炭素原子を含有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、ならびにそれらのエチレンオキシド 1 ~ 30 mol の付加生成物 ; ポリグリセロール (平均自己縮合度 2 ~ 8)、ポリエチレングリコール (分子量 400 ~ 5,000)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖アルコール (例えばソルビトール)、アルキルグルコシド (例えばメチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド) およびポリグルコシド (例えばセルロース) と、12 ~ 22 個の炭素原子を含有する飽和および / または 不飽和、直鎖状または分枝状脂肪酸、および / または、3 ~ 18 個の炭素原子を含有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、ならびにそれらのエチレンオキシド 1 ~ 30 mol の付加生成物 ; ペンタエリスリトール、脂肪酸、クエン酸および脂肪アルコールの混合エステル、および / または、6 ~ 22 個の炭素原子を有する脂肪酸の混合エステル、メチルグルコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロール、モノアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリアルキルホスフェートおよびモノ-PEG-アルキルホスフェート、ジ-PEG-アルキルホスフェートおよび / または トリ-PEG-アルキルホスフェートならびにそれらの塩、羊毛脂アルコール、ポリシロキサン / ポリアルキル / ポリエーテルコポリマーおよび対応する誘導体、ブロックコポリマー、例えばポリエチレングリコール-30 ジポリヒドロキシステアレート ; ポリマー乳化剤、例えば Goodrich の Pemulen タイプ (TR-1、TR-2) ; ポリアルキレングリコールおよびグリセロールカーボネートならびにエチレンオキシド付加生成物。

【0072】

マイクロカプセルのコアから (すなわち油および / またはさらなる物質はコア中に存在する) シェル中へ移行することができる成分も、同様に、可能である。

【0073】

本発明は、さらに、本発明の上記方法により製造可能な、本発明の分散体の総重量に基づいて 5 ~ 50 重量 %、好ましくは 15 ~ 40 重量 % のマイクロカプセルを含有する水性分散体を提供する。さらに好ましい範囲は、20 ~ 35 重量 % である。これらの水性分散体は、上記の方法から直接得られることが好ましい。

【0074】

本発明の方法により得られる本発明のマイクロカプセル分散体は、油の種類に応じて、数多くの異なる用途で使用することができる。マイクロカプセルを、あらゆる種類の不織布、ワイプなど (例えば化粧用または清浄用のウェットワイプまたはドライワイプ)、ならびにフィニッシングペーパー (壁紙、トイレトペーパーまたは書籍およびニュースレター用紙を含む) の仕上げ用、おむつまたはサニタリーナプキンならびに同様の衛生製品おまたは繊維製品の仕上げ用、例えば染料または殺虫剤を有する紙または繊維製品を仕上げるために、または化粧品組成物中の紙または繊維製品を仕上げるために、例えばマイクロカプセルの形態で UV フィルターを含むサンスクリーン組成物を製造するために使用することが好ましい。他の使用は、おむつまたはサニタリーナプキンならびに同様の衛生製品を仕上げることに関する。さらに、マイクロカプセルをマッサージオイルまたはクリーム、あるいは個人用潤滑剤、坐薬において使用してよく、例えば抗炎症活性を有する上記製品を提供するために使用してよい。

【0075】

本発明は、さらに、水不溶性液体または疎水性物質の液状コア、および、少なくとも 2 つの異なる少なくとも二官能性のジイソシアネート (A) および (B) ならびに少なくとも二官能性のアミンの反応生成物のシェルを含有する、好ましくはホルムアルデヒド不含である、香料不含マイクロカプセルを提供する、ここで、該イソシアネート (B) は、ア

10

20

30

40

50

ニオン変性イソシアネートまたはポリエチレンオキシド含有イソシアネートまたはこの種の混合物であり、ただし、マイクロカプセルの製造中におけるイソシアネート（Ａ）および（Ｂ）の重量比は、１０：１～１：１０の範囲である。好ましくは、上記重量比を調整してよく、３：１～１：１の比が特に重要であると考えられうる。

【００７６】

これらのマイクロカプセルは、１～５０μm、好ましくは２～４５μmの直径を有することが好ましい。これらは、水性分散体の状態で存在してよく、ここで、カプセルの画分は１～９０重量％であってよいが、５～５０重量％であることが好ましい。

【実施例】

【００７７】

６種のマイクロカプセル分散体を、本発明の方法を用いて製造した。比較のために、アニオン変性イソシアネート（Ｂ）を添加せずにマイクロカプセル分散体を製造し、それぞれの場合にカプセルの粒径を測定した。

【００７８】

〔粒径測定〕

実施例における上記粒径測定は、静的レーザー回折を用いて行った。示された d_{50} および d_{99} 値は、粒子の体積分布に基づく。

【００７９】

比較例（イソシアネートタイプ（Ｂ）なし、本発明によらない）

タイプ（Ａ）の１つのイソシアネートのみを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス（Ｉ）を、PVP K90、５０gおよび水１１６０gから製造し、水酸化ナトリウム水溶液（５重量％濃度）を用いてpHを１０．０に調整した。プレミックスIIを、Myritol（登録商標）318（カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド）、５００gおよびDesmodur（登録商標）W（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）９０gから製造した。２つのプレミックスを混ぜ合わせ、Mig攪拌装置を用いて、３０分、室温、１０００rpmの速度で乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（５重量％濃度）を用いてエマルジョンのpHを８．５に調整した。次いで、室温で、１０００rpmで攪拌しながら、水１６０g中Lupasol（登録商標）PR8515（ポリエチレンイミン）４０gの溶液を１分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：６０分で６０℃まで加熱、６０分間この温度を維持、次いで、７０℃で６０分、８０℃で６０分、そして最後に８５℃で６０分。次いで、混合物を室温まで冷却し、３４％の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布： $d_{50}=26\mu\text{m}$ および $d_{90}=53\mu\text{m}$ を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

【００８０】

実施例１：

タイプ（Ａ）および（Ｂ）の２つの異なるイソシアネートを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス（Ｉ）を、PVP K90、５０gおよび水１１６９gから製造し、水酸化ナトリウム水溶液（５重量％濃度）を用いてpHを１０．０に調整した。プレミックスIIを、Myritol（登録商標）318（カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド）５００g、Desmodur（登録商標）W（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）５８gおよびBayhydur（登録商標）XP 2547（アニオン性HDIオリゴマー）３９gから製造した。これらの２つのプレミックスを混ぜ合わせ、Mig攪拌装置を用いて、３０分、室温、１０００rpmの速度で乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（５重量％濃度）を用いてエマルジョンのpHを８．５に調整した。次いで、室温で、１０００rpmで攪拌しながら、水１４７g中、Lupasol（登録商標）PR8515（ポリエチレンイミン）３７gの溶液を１分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：６０分で６０℃まで加熱、６０分間この温度を維持、次いで、７０℃で６０分、８０℃で６０分、そして最後に８５℃で６０分。次いで、混合物を室温まで冷却し、３４％の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布： $d_{50}=6\mu\text{m}$ および $d_{90}=10\mu\text{m}$ を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

【 0 0 8 1 】

実施例 2 :

タイプ (A) および (B) の 2 つの異なるイソシアネートを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス (1) を、P V P K 9 0、5 0 g および水 1 1 6 9 g から製造し、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いて p H を 1 0 . 0 に調整した。プレミックス I I を、Myritol (登録商標) 318 (カプリル酸 / カプリン酸トリグリセリド) 5 0 0 g およびDesmodur (登録商標) W (ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート) 5 8 g から製造した。これらの 2 つのプレミックスを混ぜ合わせ、攪拌により予備乳化した。次いで、この予備エマルジョンにBayhydur (登録商標) XP 2547 (アニオン性 H D I オリゴマー) 3 9 g を添加し、M i g 攪拌装置を用いて、3 0 分間、室温、1 0 0 0 r p m の速度で混合物を乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いてエマルジョンの p H を 8 . 5 に調整した。次いで、室温で、1 0 0 0 r p m で攪拌しながら、水 1 4 7 g 中、Lupasol (登録商標) PR8515 (ポリエチレンイミン) 3 7 g の溶液を 1 分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：6 0 分で 6 0 °C まで加熱、6 0 分間この温度を維持、次いで、7 0 °C で 6 0 分、8 0 °C で 6 0 分、そして最後に 8 5 °C で 6 0 分。次いで、混合物を室温まで冷却し、3 4 % の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布：d 5 0 = 9 μ m および d 9 0 = 1 6 μ m を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

10

【 0 0 8 2 】

実施例 3 :

タイプ (A) および (B) の 2 つの異なるイソシアネートを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス (I) を、P V P K 9 0、4 0 g および水 1 1 4 6 g から製造し、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いて p H を 1 0 . 0 に調整した。プレミックス I I を、Myritol (登録商標) 318 (カプリル酸 / カプリン酸トリグリセリド) 5 0 0 g およびDesmodur (登録商標) W (ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート) 9 4 g から製造した。これらの 2 つのプレミックスを混ぜ合わせ、攪拌により予備乳化した。次いで、Bayhydur (登録商標) XP 2655 (アニオン性 H D I オリゴマー) 2 0 g をこの予備エマルジョンに添加し、M i g 攪拌装置を用いて、3 0 分、室温、1 0 0 0 r p m の速度で混合物を乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いてエマルジョンの p H を 8 . 5 に調整した。次いで、室温で、1 0 0 0 r p m で攪拌しながら、水 1 2 0 g 中Lupasol (登録商標) G 100 (ポリエチレンイミン) 8 0 g の溶液を 1 分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：6 0 分で 6 0 °C まで加熱、6 0 分間この温度を維持、次いで、7 0 °C で 6 0 分、8 0 °C で 6 0 分、そして最後に 8 5 °C で 6 0 分。次いで、混合物を室温まで冷却し、3 5 % の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布：d 5 0 = 4 μ m および d 9 0 = 8 μ m を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

20

30

【 0 0 8 3 】

実施例 4 :

タイプ (A) および (B) の 2 つの異なるイソシアネートを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス (I) を、P V P K 9 0、5 0 g および水 1 1 3 4 g から製造し、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いて p H を 1 0 . 5 に調整した。プレミックス I I を、Eutanol (登録商標) G (オクチルドデカノール) 3 0 0 g、Fitoderm (スクアラン) 3 0 0 g およびDesmodur (登録商標) N 3300 (H D I トリマー) 4 5 g から製造した。これらの 2 つのプレミックスを混ぜ合わせ、攪拌により予備乳化した。次いで、Bayhydur (登録商標) XP 2547 (アニオン性 H D I オリゴマー) 3 1 g をこの予備エマルジョンに添加し、M i g 攪拌装置を用いて、3 0 分、室温、1 0 0 0 r p m の速度で混合物を乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量 % 濃度) を用いてエマルジョンの p H を 8 . 7 に調整した。次いで、室温で、1 0 0 0 r p m で攪拌しながら、水 1 1 2 g 中Lupasol (登録商標) PR8515 (ポリエチレンイミン) 2 8 g の溶液を 1 分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：6 0 分

40

50

で60 まで加熱、60分間この温度を維持、次いで、70 で60分、80 で60分、そして最後に85 で60分。次いで、混合物を室温まで冷却し、38%の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布： $d_{50} = 8 \mu m$ および $d_{90} = 20 \mu m$ を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

【0084】

実施例5：

タイプ(A)および1つのタイプ(B)の2つのイソシアネートを用いて、マイクロカプセルを以下のようにして製造した：プレミックス(I)を、PVP K90、50gおよび水1130gから製造し、水酸化ナトリウム水溶液(5重量%濃度)を用いてpHを10.0に調整した。プレミックスIIを、Myritol(登録商標)318(カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド)500g、Desmodur(登録商標)W(ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)50g、Desmodur(登録商標)N3300(HDIトリマー)50gおよびBayhydur(登録商標)XP2547(アニオン性HDIオリゴマー)30gから製造した。これらの2つの予備エマルジョンを混ぜ合わせ、Mig攪拌装置を用いて、30分、室温、1000rpmの速度で乳化した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液(5重量%濃度)を用いてエマルジョンのpHを8.5に調整した。次いで、室温、1000rpmで攪拌しながら、水152g中Lupasol(登録商標)FG(ポリエチレンイミン)38gの溶液を1分かけて添加した。次いで、反応混合物に次の温度プログラムを施した：60分で60まで加熱、60分間この温度を維持、次いで、70 で60分、80 で60分、そして最後に85 で60分。次いで、混合物を室温まで冷却し、33%の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布： $d_{50} = 8 \mu m$ および $d_{90} = 14 \mu m$ を有する所望のマイクロカプセル分散体を得た。

【0085】

実施例6：

実施例1と同様にして、Myritol(登録商標)318、500gの代わりにEusolex 2292(オクチルメトキシシンナメート)350gおよびEusolex 9020(ブチルメトキシジベンゾイルメタン)150gを含有する油体を用いることにより、マイクロカプセルを製造した。34%の不揮発性成分の画分および次の値の粒度分布： $d_{50} = 4 \mu m$ および $d_{90} = 20 \mu m$ を有するマイクロカプセル分散体を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 M 23/12 (2006.01) D 0 6 M 23/12

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 ヴォルフガング・デヌエル

ドイツ40591デュッセルドルフ、ゲルベルシュトラッセ37番

(72)発明者 ユッタ・ホッツ

スイス、ツェーハー - 8006チューリッヒ、オッティケルシュトラッセ7番

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平03 - 202144 (JP, A)
特表2009 - 527352 (JP, A)
特表2007 - 502203 (JP, A)
特開平05 - 208130 (JP, A)
特表2005 - 528200 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 9 / 7 2

4 7 / 0 0 - 4 7 / 4 8

A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0

B 0 1 J 1 3 / 0 2 - 1 3 / 2 2

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4

C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0