

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5379169号
(P5379169)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 13/04 (2006.01)	B O 1 J 13/02 A
A O 1 N 25/28 (2006.01)	A O 1 N 25/28
A O 1 N 53/08 (2006.01)	A O 1 N 53/00 5 O 8 B
A O 1 P 7/04 (2006.01)	A O 1 P 7/04

請求項の数 26 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2010-550261 (P2010-550261)	(73) 特許権者	513046962
(86) (22) 出願日	平成21年3月13日 (2009.3.13)		イメリス ミネラルズ リミティド
(65) 公表番号	特表2011-514842 (P2011-514842A)		イギリス国, ビーエル24 2エスキュー
(43) 公表日	平成23年5月12日 (2011.5.12)		, コーンウォール, パー セント オース
(86) 国際出願番号	PCT/GB2009/000680		テル, パー ムーア ロード, パー ムー
(87) 国際公開番号	W02009/063257		ア センター
(87) 国際公開日	平成21年5月22日 (2009.5.22)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成24年2月17日 (2012.2.17)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	0804700.3	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロカプセルの製造方法であって、以下のステップ：

i) 液体で架橋剤の溶液を形成し；
 i i) 水媒体で、表面修飾された微粒子無機材料のスラリーを形成し；そして
 i i i) ステップ i) の溶液を、ステップ i i) のスラリーへと分散させ、ピカリング・エマルジョンを形成し、そして架橋されたマイクロカプセル壁を形成するように、前記架橋剤が、前記表面修飾された微粒子無機材料と反応を起こすか、又は反応することを含む、前記方法。

【請求項 2】

前記液体が、20 にて10 g / l 未満の水溶性を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記液体が、農薬である活性材料を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記農薬がラムダ - シハロトリンである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記液体が、芳香剤である活性材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記微粒子無機材料が、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム及びケイ素の少なくとも一つのオキシ化合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 7】

前記微粒子無機材料がシリカ、ケイ酸塩、大理石、粘土、若しくはタルクである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記微粒子無機材料がカオリン又は炭酸カルシウムである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記微粒子無機材料がカオリンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記微粒子無機材料が $10 \mu\text{m}$ 以下の中位径 (d_{50}) を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 11】

前記微粒子無機材料の粒子表面が、一般的構造 X - Y - Z の化学物質との反応によって、反応性基を有するように修飾されており、ここで X は、前記粒子表面に対して高い親和性を有する化学的部分であり；Z は反応性のある化学的部分であり；そして Y は、X 及び Z と共に連結する化学的部分である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

X がアルコキシシラン基である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

Z がアミン基である、請求項 11 又は 12 に記載の方法。 20

【請求項 14】

前記表面修飾された微粒子無機材料が、アミノシランで表面修飾されている粘土である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記架橋剤がポリイソシアネートである、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記架橋されたマイクロカプセル壁が、追加の架橋結合分子の添加を通じて修飾される、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記マイクロカプセルの形成が界面活性剤の非存在下で行われる、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 18】

架橋結合された微粒子無機材料壁を有し、且つ水媒体中で分散されるマイクロカプセル。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法により製造される、請求項 18 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 20】

前記マイクロカプセルのコア中にカプセル封入された農薬を含む、請求項 18 又は 19 に記載のマイクロカプセル。 40

【請求項 21】

前記マイクロカプセルのコア中にカプセル封入された芳香剤を含む、請求項 18 又は 19 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 22】

前記架橋結合された微粒子無機材料壁が、表面修飾されたカオリンを含む、請求項 18 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 23】

前記表面修飾されたカオリンが、アミノシランで表面修飾されている、請求項 22 に記載のマイクロカプセル。 50

【請求項 2 4】

カプセル封入された材料を外部環境から保護するための、請求項 1 8 ~ 2 3 のいずれか一項に記載のマイクロカプセルの使用。

【請求項 2 5】

カプセル封入された材料を紫外線光から保護するための、請求項 1 8 ~ 2 3 のいずれか一項に記載のマイクロカプセルの使用。

【請求項 2 6】

害虫を防除又は駆除するための、請求項 2 0 に記載のマイクロカプセルの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、マイクロカプセルを製造するための新規方法、及び当該方法によって製造されるマイクロカプセルに関する。それはまた、当該マイクロカプセルの使用方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

マイクロカプセルは、一般的に液体であるカプセル封入材料を覆う壁を含む、小さいカプセルである。それらは、カプセル封入材料を外部環境から、例えば空気又は光（特に紫外線放射）による分解から保護するために使用され得る。それらはまた、有害物質をマイクロカプセル内に隔離して、それらをより安全に取り扱う又は使用するために用いられ得る。マイクロカプセルは、農薬、特に殺昆虫剤、例えばラムダシハロトリンのために、それらを紫外線光による分解から保護するため、及び以下の制御放出適用を提供するために使用されることが知られている。

20

【0 0 0 3】

特定の既知のマイクロカプセルは、界面重合によって製造される。かかる方法において、カプセル封入されるために、溶液は最初に、水不溶性液体中で第一モノマー、例えばポリイソシアネートから形成される。当該溶液はまた、生物活性成分を含む。この溶液はその後、水中で界面活性剤と共に分散されてエマルションを形成する。好適な第二モノマー、例えばポリアミンが水へと添加され、そしてこれはエマルション滴の表面で第一モノマーと反応して架橋ポリマーを、本例においてはポリウレアを作り、そしてそれは当該液滴の周囲にマイクロカプセル壁を形成する。既知の第一及び第二モノマーはまた、ポリウレタン壁を製造するためのポリイソシアネート及びポリオールを含み、ポリアミド壁を製造するための多官能性酸ハロゲン化物及びポリアミンを含み、そしてポリエステル壁を製造するための多官能性酸ハロゲン化物及びポリオールを含む。

30

【0 0 0 4】

これらのタイプのマイクロカプセルには不利な点がある。ポリマーカプセル壁は、紫外線光から当該内容物を保護する能力が低い。同様に、エマルションを形成するために使用される界面活性剤は、それが泡を引き起こし得るため、マイクロカプセルの分散を後に処理するときに問題をもたらす。

【0 0 0 5】

40

一つの既知の手法において、光防護剤は、マイクロカプセル壁材の一部又は全てを形成してカプセルの保護物を提供し、それによりカプセル中に存在する任意の感光性活性成分を保護する。例えば、C A 2 1 3 3 7 7 9 は、リグノスルホネートなどが、タンパク質、例えば高被覆ゼラチン (h i g h b l o o m g e l a t i n) と組み合わせて使用されて、農業的に活性のある物質、例えば殺虫剤の、紫外線光による分解に対する抵抗性を改善するカプセル壁を形成し得る。これらの成分の相互作用によって形成されるカプセル壁は、その構造の不可欠な部分として、耐久性があり、かつ紫外線光防護力を有する。

【0 0 0 6】

M o y は、E P 5 3 9 1 4 2 A 1 において、液滴形成によって、又は界面重合法によってマイクロカプセルを製造するための、コロイド状の無機粒子、特にシリカ及び二酸化ジ

50

ルコニウムの粒子の使用について記載している。当該方法は、いわゆるピカリング・エマルション（ピカリング・エマルション）の形成に関し、そして熱硬化性マイクロカプセル壁は当該無機粒子を含む。Mo y は、表面修飾性粒子の使用を意図しておらず、架橋剤を使用してカプセル壁を形成することを意図していない。

【0007】

同時係属している国際出願PCT/GB2007/003374は、光防護性粒子に関し、そしてそれはマイクロカプセル壁へ化学的に結合されるが、光防護性粒子自体から形成されるマイクロカプセル壁を意図していない。

【発明の概要】

【0008】

10

本発明は、水媒体中で、架橋された微粒子無機壁（particulate inorganic wall）を有する、マイクロカプセルの水分散液を提供する。更なる態様において、当該水媒体中へ、任意の残余の架橋剤とさらに反応する物質を添加することによって、これらのマイクロカプセルはさらに修飾され得る。例えば、当該架橋剤がポリイソシアネートであるとき、ポリアミン、例えばジエチレントリアミンが添加され得る。これは、マイクロカプセルの微粒子無機壁において、さらなる架橋及びポリマー形成を引き起こし、そして例えば、所定の条件下でより長い放出時間を与えるため、当該カプセルの耐久性又は当該カプセル壁の浸透性を変更するために使用され得る。

【0009】

本発明は、非限定の実施例及び添付の図面と併せて検討されたとき、詳細な説明を参考にして、より良く理解されるだろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、実施例1の、粘土分散液の光学顕微鏡の画像である。

【図2】図2は、実施例2の、ピカリング・エマルションの光学顕微鏡の画像である。

【図2a】図2aは、スライドガラス上、空気中での乾燥時に、エマルション滴が崩壊すること示す、光学顕微鏡の画像である。

【図2b】図2bは、5重量%のSynperonic（商標）NP8を、ピカリング・エマルションへ添加した影響を示す、光学顕微鏡の画像である。

【図3】図3は、実施例3のマイクロカプセルの、光学顕微鏡の画像である。

30

【図3a】図3aは、図3の安定なマイクロカプセル分散液を示す。

【図3b】図3bは、Synperonic（商標）NP8の添加後における、図3のマイクロカプセルを示す。

【図4】図4は、実施例4のカプセルの、走査型電子顕微鏡の画像である。

【図5】図5は、実施例5のカプセルの、光学顕微鏡の画像である。

【図5a】図5aは、顕微鏡スライドガラス上、空気中での乾燥時に、安定なマイクロカプセル分散液を示す（実施例5）、光学顕微鏡の画像である。

【図5b】図5bは、Synperonic（商標）NP8の添加後における、崩壊しないカプセル分散液を示す（実施例5）、光学顕微鏡の画像である。

【図6a】図6aは、実施例6aの、光学顕微鏡の画像である。

40

【図6b】図6bは、実施例6bの、走査型電子顕微鏡の画像である。

【図6c】図6cは、実施例6cの、走査型電子顕微鏡の画像である。

【図6d】図6dは、実施例6dの、光学顕微鏡の画像である。

【図6e】図6eは、実施例6a～6dに従って製造された製剤の放出曲線を示す。

【図7】図7は、実施例11aの、走査型電子顕微鏡の画像である。

【図8】図8は、実施例11bの、走査型電子顕微鏡の画像である。

【図9】図9は、実施例11a及び11bに従って製造されたカプセルの比較試験の結果を示す。

【図10】図10は、実施例12に従って製造されたカプセルの、水への、フタル酸ジメチル[DMF]の放出速度を示す。

50

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 1 3 に従って製造されたカプセルの、それらの最初の分散液における光学顕微鏡の画像である。

【図 1 2】図 1 2 は、乾燥後の再分散から形成された分散液における、実施例 1 3 に従って製造されたカプセルの光学顕微鏡の画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、界面活性剤を必要とせず、そして内容物を、増大した、比較的高いレベルでの紫外線光からの保護を有するマイクロカプセルを提供する、マイクロカプセルの新規製造方法に関する；本発明は、各々のマイクロカプセル壁が架橋された壁となるように、架橋剤が、表面修飾された材料上の反応性官能基と反応するために使用される、マイクロカ
10
プセル壁を形成する、表面修飾された微粒子無機材料 (particulate inorganic inorganic material) の使用に関する。本発明によって、界面活性剤がまた、ピカリング・エマルジョン型システムと同一の剤形中で使用され得る。ピカリング・エマルジョンは通常、界面活性剤によって不安定化されるが、本発明において界面粒子の架橋は、これが生じることを防止し、そして界面活性剤は、一たび界面架橋が生じた場合に、当該システムへ安全に添加され得る。したがって、好適には補助剤が、本発明のマイクロカプセル組成物へと組み込まれ得る。

【0012】

本発明のマイクロカプセルは、制御放出適用（例えば、マイクロカプセルのコア内からの活性成分の制御放出）に好適である。制御放出速度は、本発明を通じて調整される。
20

【0013】

本発明の別の態様は、カプセルのコア内からの任意の活性成分の放出速度が、所望の放出速度プロファイルを与えるために変化され得るように、架橋システムが、追加の架橋結合分子（例えば、水分散性イソシアネート、又は多官能性架橋剤、例えばジエチレントリアミン [DETA]）の、外相（外部相又は連続相）への添加を通じて容易に修飾され得ることである。追加の架橋分子を使用する機会は、単層カプセル中に存在する層を強化することが可能であること、又は多層カプセルを形成することが可能であることを意味している。

【0014】

本発明のマイクロカプセルは、以下のステップ：
30

i) 液体で、架橋剤の溶液を形成し；

ii) 水媒体で、表面修飾された微粒子無機材料のスラリーを形成し；

iii) ステップ i) の溶液を、ステップ ii) のスラリーへと分散させ、ピカリング・エマルジョンを形成し、そして架橋されたマイクロカプセル壁を形成するように、前記架橋剤が、前記表面修飾された微粒子無機材料上の反応性官能基と反応を引き起こすか、又は反応することを含む方法によって製造され得る。

【0015】

ステップ (i) 及び (ii) は、任意の順番で行われ得る。

【0016】

スラリーは、液体中で固体の懸濁液であり；本発明において、ステップ ii) で形成されるスラリーは、水系媒体中の、架橋可能な、表面修飾された無機粒子の懸濁液である。追加の界面活性剤を使用することなく、ステップ i) の溶液を、ステップ ii) のスラリーへと分散させることが可能であることが明らかとなった。これは、表面修飾された無機材料の粒子が、溶液滴と水性連続相との間の接触面において蓄積し、そして対応する表面エネルギーを減少させる傾向にあるからである。この効果は、「ピカリング・エマルジョン」として知られている。ピカリング・エマルジョンと、架橋可能な微粒子無機材料及び架橋剤とのこの組み合わせの使用は、特に単純化された方法を可能とする。
40

【0017】

ステップ i) で使用される液体は、カプセル封入されるべき物質を含む。一つの実施形態において、特に室温で活性成分が固体であるか、又は高い粘性を有する場合、当該液体
50

は、カプセル封入されるべき活性成分を含み、場合により溶媒と共に含む。したがって、存在する場合、活性成分は液体、液体の一部であり得、当該液体中に溶解され、当該液体中に分散され、又は農薬と分子複合剤との固体複合体であり、そして液体中で分散され得る。当該液体は、好適には、水に実質的に不溶性であり、より好適には、20で10g/1未満の、最も好適には5g/1未満の水溶性を有する。当該液体は、溶液を形成するために、架橋剤を溶解させなければならない。

【0018】

マイクロカプセルのコア内に封入された任意の活性成分は、好適には10重量%未満で水に溶解しており、より好適には1重量%未満で水に溶解しており；そして最も好適には0.1重量%未満で水に溶解している。

10

【0019】

インク、香味剤、化粧品、香水、日焼け止め剤、芳香剤、接着剤、封止剤、相変化物質、殺生物剤、油田化学製品（腐食及びスケール阻害剤を含む）、難燃剤、食品添加物（ビタミン、材料、プロバイオティクス、及び抗酸化剤を含む）、洗剤中に含まれ得る活性剤、柔軟剤、並びに他の家庭用品（例えば、漂白剤、酵素及び界面活性剤）、繊維中に含まれ得る活性剤（例えば、防虫剤、抗菌剤、皮膚軟化剤、及び医薬として活性のある化合物）、塗装に含まれ得る活性剤（例えば、耐火剤、難燃剤、防汚剤、抗菌剤、殺生物剤、傷つきにくい、及び耐摩耗性化合物）、及び生物学的に活性のある化合物（例えば医薬品及び農薬）を含む、高範囲の活性材料（活性成分）がカプセル封入され得る。好適には、活性材料は、農薬、例えば除草剤、殺真菌剤、又は殺昆虫剤である。多くのかかる農薬は既知であり、そしてthe British Crop Protection Councilから2006年に刊行された、The Pesticide Manual第14版に記載されている。本発明はまた、分子複合化剤（molecular complexing agent）を有する農薬の固体複合体、例えば1-MCPと-シクロデキストリンとの複合体をカプセル封入するために好適である。本発明は、日光に曝されたときに分解される農薬、特にピレスロイド、例えば、デルタメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、アルファメトリン、ゼータ-シベルメトリン、フェンバレレート、エスフェンバレレート、アクリナトリン、アレトリン、ピフェントリン、ピオアレトリン、ピオレスメトリン、シクロプロトリン、ベータ-シフルトリン、シハロトリン、ベータ-シベルメトリン、シフェノトリン、エンペントリン、エトフェンプロックス、フェンプロパトリン、フルシトリネート、タウ-フルバリネート、フェノトリン、ブラレトリン、レスメトリン、テフルトリン、テトラメトリン、及びラムダ-シハロトリンのために；好適にはラムダ-シハロトリンのために最も有用である。

20

30

【0020】

好適には、本発明のマイクロカプセルは、建造物の壁材、又は石膏ボードに使用され得、そしてセメント組成物の改善に、及びセメント系材料を製造するための方法に使用され得る。

【0021】

活性成分は、好適には医薬化合物又は農薬であり；より好適にはそれは農薬である。

【0022】

好適には、農薬は、殺真菌剤、殺昆虫剤、除草剤、又は成長調整物質であり、害虫、例えば真菌、昆虫及び雑草を防除又は駆除するために使用される。農薬はまた、非農業的な場面（例えば、公衆衛生、及び専門的製造物目的、例えばシロアリ用の障壁、蚊帳、及び壁材）で使用され得る。

40

【0023】

さらに好適な適用が限定無しに含まれる：

【0024】

持続放出又は制御放出の用途は、例えば：医薬においては、酸抵抗性カプセル（胃内に低pHで経口送達される）、不安定な活性材料の保護、擬ゼロオーダーのカプセル壁を通じた放出、及びオストワルド熟成抵抗性エマルジョン製剤；化粧品；香水、例えば、トッ

50

ブ・ノートの蒸発の減速化、又は強い臭気の最小化；セルロースに対する親和性を有し、そして洗浄中に布地表面に捕捉されるカプセル；例えば酸化を防止するために光に対して安定化された香味剤；自己回復コーティング；例えば、損傷を修復する樹脂を放出する、カプセルの破裂；ノーカーボン・コピー紙；新しい、二重の風味の、そして質感のある食品、例えば口の中で溶け、そして新しい味を放出するカプセル；粘着剤；封止剤；栄養物（例えば、複合体分子の増大したバイオアベイラビリティ、及び高感度分子、例えばビタミン、プロバイオティクス、及び他の食品添加物）；光感受性又は熱感受性のトナーインク；例えば、透過特性を改善するための、繊維製品のコーティング；例えば、傷又は摩耗に対する抵抗性を改善するための防汚塗装；並びに建設資材、例えば壁材、石膏ボード、及びセメントである。乾燥したカプセルの例は、例えば、焼成時にセラミックを形成する、種々の無機物の混合；ポリマー又は塗料用の低密度賦形剤；断熱材；低密度支持剤；例えば、木質繊維合成物用の光強化粒子；例えば容易に浮選分離を行うことができる低密度の、再生利用可能な顔料；及び、例えば「ガードレール（crash barrier）」にエネルギーの吸着をもたらす、球体内の空間において使用される、エネルギー緩衝物（energy buffer）を含む。本発明のカプセルは、新規の大きさ又は形状であり得、例えば：平板形状又は棒形状のカプセルの創作であり；そして、導電性カプセルをもたらすか、又は金属性、例えばプラズモン吸収を有する金属性粒子の使用である。

10

【0025】

ステップi)における使用に好適な溶液は、液体と架橋剤と一緒に攪拌することによって製造され得る。加熱及び機械的攪拌は、架橋剤の溶解を補助し、又は加速するために使用され得る。活性成分を、場合により含まれる任意の溶媒と混合させるために、又は当該溶媒に当該活性成分を溶解させるために、同様の技術が使用され得る。

20

【0026】

微粒子無機材料の例は、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム及びケイ素（又はかかる材料の誘導体）の少なくとも一つのオキシ化合物（すなわち、酸素系化合物）（又はかかる材料の誘導体）であり、例えば、シリカ、ケイ酸塩、大理石、粘土、及び、タルクである。微粒子無機材料は、天然に存在するか、又は反応器中で合成されるかのいずれかであり得る。微粒子無機材料は、限定されないが、カオリン、ベントナイト、アルミナ、石灰石、ボーキサイト、ジブサム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム（粉にされた、又は沈澱した）、パーライト、ドロマイト、珪藻岩、ハンタイト、マグネサイト、ペーマイト、パリゴルスカイト、雲母、バーミキュライト、ハイドロタルサイト、ヘクトライト、ハロイサイト、ギブサイト、カオリナイト、モンモリロナイト、イライト、アタパルジャイト、ラボナイト、及びセピオライトから選択された鉱物であり得；好適には、それは、カオリン、ベントナイト、アルミナ、石灰石、ボーキサイト、ジブサム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム（粉にされた、又は沈澱した）、パーライト、ドロマイト、珪藻岩、ハンタイト、マグネサイト、ペーマイト、セピオライト、パリゴルスカイト、雲母、バーミキュライト、イライト、ハイドロタルサイト、ヘクトライト、ハロイサイト、及びギブサイトから選択され得る。さらに好適な粘土（例えばアルミノケイ酸塩）は、粘土鉱物のカオリナイト、モンモリロナイト又はイライトの群を含むものを含む。他の具体的な例は、アタパルジャイト、ラボナイト及びセピオライトである。

30

40

【0027】

本発明の1つの態様において、微粒子無機材料はカオリン粘土である。カオリン粘土は、陶土、又は含水カオリンとも呼ばれ、そして主に鉱物性カオリナイト（ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ）、含水ケイ酸アルミニウム塩（又はアルミノケイ酸塩）である。

【0028】

Micromeritics Corporation, USA. から得られた、SEDIGRAPH（商標）、例えばSEDIGRAPH（商標）5100を使用する標準的希釈水性懸濁液を通じた試験において、微粒子無機材料の分散した粒子の沈澱速度を決定することによって測定されるように、微粒子無機材料は、好適には、中位径（ d_{50} ）が10 μm 以下である粒子サイズ分布を有する。好適には、微粒子無機材料は5 μm 以下のd

50

d_{50} を有する。より好適には、微粒子無機材料は $2\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有する。さらにより好適には、微粒子無機材料は $1\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有する。好適性を増大させるとき、微粒子無機材料は、 0.9 、 0.8 、 0.7 、 0.6 、 0.5 、 0.4 、又は $0.3\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有する。他の態様において、微粒子無機材料は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の、例えば $0.15\mu\text{m}$ 以下の、又は $0.12\mu\text{m}$ 以下の、又は $0.1\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有する。

【0029】

一つの態様において、微粒子無機材料の少なくとも約90重量%の粒子は、約 $2\mu\text{m}$ 未満であり、例えば少なくとも約95%又は98%は、約 $2\mu\text{m}$ 未満である。好適には、少なくとも約90重量%の粒子は約 $1\mu\text{m}$ 未満であり、例えば少なくとも約95%又は98%は約 $1\mu\text{m}$ 未満である。より好適には、少なくとも約75重量%の粒子は約 $0.25\mu\text{m}$ 未満であり、例えば少なくとも約80%又は82%は約 $0.25\mu\text{m}$ 未満である。別の態様において、微粒子無機材料は、(i)少なくとも約90重量%の、例えば少なくとも約95%又は98%の粒子が約 $2\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズ分布を有し；(ii)少なくとも約90重量%の、例えば少なくとも約95%又は98%の粒子が約 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズ分布を有し；そして(iii)少なくとも約75重量%の、例えば少なくとも約80%又は82%の粒子が約 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズ分布を有し；そしてかかる粒子サイズ分布の微粒子無機材料はまたは、当該範囲の末端よりも小さい d_{50} 値を有し、例えば少なくとも約98重量%の微粒子無機材料が約 $2\mu\text{m}$ 未満であり、少なくとも約98%が約 $1\mu\text{m}$ 未満であり、少なくとも約82%が約 $0.25\mu\text{m}$ 未満であり、そして微粒子無機材料の d_{50} 値は、 $0.12\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】

(例えば、 $2\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有する)より微細な微粒子無機材料に関して、当該材料は、重力沈降又は水簸、任意のタイプのハイドロサイクロン装置、又は例えば、ソリッドボウル・デカンタ遠心分離(solid bowl decanter centrifuge)、又はディスクノズル遠心分離(disc nozzle centrifuge)の使用のような方法を含む分別を通じて得られる。分別された微粒子無機材料は、当技術分野で既知の方法の一つ、例えばろ過(フィルタプレスを含む)、遠心分離、又はエバポレーションで脱水され得る。分別され、脱水された材料はその後、(例えば、噴霧乾燥により)熱乾燥され得る。

【0031】

表面修飾は、無機粒子表面が、架橋可能な反応性官能基を有するように(化学的に)修飾されたことを意味する。粒子表面は、一般的構造 $X-Y-Z$ (X は粒子表面に対して高い親和性を有する化学的部分(chemical moiety)であり； Z は所望の機能を有する(反応性)化学的部分であり；そして Y は、 X と Z とを共に連結させる化学的部分である)を有する、高範囲の化学薬品から選択される修飾剤を使用して修飾され得る。用語「高い親和性」は、粒子表面へ、化学的に結合されるか又は強く物理吸着されるかのいずれかである化学的部分に関し；好適には、化学的に結合される化学的部分に関する。

【0032】

X は、例えば、トリエトキシシラン、又はトリメトキシシランのようなアルコキシシラン基であり得、そしてそれは、当該粒子がそれらの表面上にシラノール(SiOH)基を有するときに特に有用である。 X はまた、(例えば、カルボン酸基又はアクリル酸基のような)酸基であり得、そしてそれは、当該粒子がそれらの表面上に塩基性基を有するときに特に有用である。

【0033】

Y は、 X と Z とを共に連結する化学基であり得、例えばポリアミド、ポリエステル、又はアルキレン鎖であり；より好適には、それはアルキレン鎖であり；そしてさらにより好適には、それは C_{2-6} アルキレン鎖、例えばエチレン又はプロピレンであり得る。

【0034】

反応性基 Z は、任意の基から選択され得、好ましくは Y とは異なり、そしてそれは、表

10

20

30

40

50

面修飾された微粒子無機材料を架橋するために、架橋剤と反応するために使用され得る。Zの例は、エポキシ基、カルボキシル基、不飽和の基、例えばアクリル基又はビニル基であり、そして好適にはアミン基である。

【0035】

表面修飾の好適な例は、粘土とアミノシラン、例えばアミノプロピルトリメトキシシランとの反応に依存する。シラン基は、粘土表面と結合した遊離のアミン基を与えるように、当該粘土と反応する。ポリマー系の範囲内における使用のために好適である機能性を有する表面を修飾することが可能である、広範囲のシランが存在する。

【0036】

反応性基Zは、架橋剤と反応してカプセル壁を形成する。架橋剤は、表面修飾粒子上の反応性基と反応する、少なくとも2つの反応性基を有する化合物である。粘土粒子上のアミン基と反応するために使用され得る架橋剤の例は、ポリイソシアネートである。ポリイソシアネートは、架橋剤の周知の群を提供し、そしてジイソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネート）；平均で2個超のイソシアネート基を有するイソシアネート（例えば、ポリメチレンポリフェニレンイソシアネート）；並びにジイソシアネートのプレポリマーを含む多くの他のもの、例えばBayerからDesmodur（商標）樹脂として販売されている、トリメチロールプロパン及び他の単純ポリオールとのそれらの反応産物を含む。

【0037】

エポキシ基；カルボキシル基；又は不飽和基、例えばアクリル基又はビニル基と反応するために使用され得る架橋剤の例は、当業者に周知である。

【0038】

一つの実施形態において、粘土は、当該粘土の重量に基づいて0.1～30%の範囲にある（好適には0.1～20重量%、そして最も好適には0.1～10重量%の範囲にある）好適な変性剤と反応する。

【0039】

ステップi i)における使用に好適な水媒体は、主に水、例えば80重量%超の水；好適には90%超の水を含む。場合により水媒体はまた、水混和性溶媒、不凍剤、又は追加の界面活性剤を含むが、先に記載した通り、これらは必須ではない。界面活性剤は、ピカリング・エマルジョンの形成を阻害し、そしてこの段階で界面活性剤を含むことが好ましくないことが分かった。

【0040】

ステップi i)における使用のために好適なスラリーは、メカニカルスターラー（例えばローター/ステーター、Ystral（商標）又はUltra Turrax（商標））を使用して、水媒体中の微粒子無機材料を攪拌することによって、又は超音波攪拌によって製造され得る。好適にはスラリーは、溶液がそれに加えられ、そして分散ステップが行われるまで攪拌される。

【0041】

ステップi i i)において、溶液は、従来手段によって、例えば超音波分散機、又は好適には高スピードメカニカル分散機、例えばローター/ステーター・ミキサー、Ystral（商標）又はUltra Turrax（商標）によって、スラリー中に分散され得る。当該分散工程は、30秒～20分の間の期間で行われ得る。

【0042】

分散ステップi i i)は、表面修飾された微粒子無機材料によって、ピカリング・エマルジョンとして安定化されている、スラリー中の溶液の分散をもたらす。このエマルジョンは、無機材料粒子によって囲まれ、及び安定化される溶液の液滴を含む。溶液中の架橋剤は、微粒子無機材料上の反応性官能基と反応して、架橋されたマイクロカプセル壁を形成する。この反応は、当該分散液を室温で静置することによって簡単になされ得る。代わりに、当該分散液は加熱され得る。時間及び最適温度は、所定の実験によって設定され得る。通常、当該微粒子無機材料が表面修飾されてその表面上にアミン基を有し、そして架

10

20

30

40

50

橋剤がポリイソシアネートであるとき、15～25 で1時間、当該分散液を攪拌することが反応を完了させるために十分である。

【0043】

無機粒子と溶液相との重量比は、1：0.1～1：40、好適には1：1～1：20である。

【0044】

架橋剤は、油相の0.1～30%w/wの比率で、より好適には0.5～20%、そして最も好適には1～10%で使用され得る。

【0045】

反応は、pH、温度、電解質の添加、又は触媒の使用によって制御され得る。

10

【0046】

当該工程は、水媒体中のマイクロカプセルの分散をもたらす。これらのマイクロカプセルは、残存する架橋剤とさらに反応するだろう材料を水媒体へと添加することによって、さらに修飾され得る。例えば、架橋剤がポリイソシアネートであるとき、ポリアミン、例えばジエチレントリアミンが添加され得る。これらは、マイクロカプセル壁においてさらなる架橋及びポリマー形成を引き起こし、そしてカプセルの耐久性又は当該カプセル壁の浸透性を改変して、例えば、所定の条件下におけるより長い放出時間をもたらすために使用され得る。

【0047】

マイクロカプセルは、乾燥によって、例えば噴霧乾燥によって単離されて粉末を形成し得るか、又は水媒体中の分散液として使用され得る。マイクロカプセルが単離されるとき、それらは乾燥されて使用され得るか、又はそれらは使用前に水中に再分散され得る。

20

【0048】

本工程に従って製造されたマイクロカプセルは新規である。本発明に従って、表面修飾、及び架橋された微粒子無機材料を含むことを特徴とする壁によって囲まれた、カプセル封入材料を含むマイクロカプセルが提供される。

【0049】

本発明は、以下の実施例によって説明される。実施例において使用される微粒子無機材料は、平板状の（いわゆる「ブロックな（blocky）」、平板な、又は平板様形状の）超微細カオリンであり、0.12 μ mの d_{50} を有し、そして当該粒子の少なくとも98重量%が1 μ m未満、そして当該粒子の少なくとも82重量%が0.25 μ m未満の粒子サイズ分布を有する。

30

【0050】

これらの実施例において、D[4,3]は、Malvern Mastersizer（商標）2000における希釈試料のレーザー光散乱によって得られる、関連のある粒子、カプセル、又は液滴の体積平均径である。

【実施例】

【0051】

実施例1

本実施例は、表面修飾粘土分散液の調製について説明する。粘土粒子（Imerysから取得可能な、USA産の超微細平板状カオリン）を、1.6重量%のアミノプロピルトリエトキシシランの添加によって表面修飾した。表面修飾粒子をその後、水に加えて、以下の条件下で作用する超音波プローブ（Ultrasonic Probe）（Sonics and Materials、マイクロチップと一緒に使ったVibra Cell（商標）-以下、超音波プローブと呼ぶ）を用いて分散させた：50%デューティ・サイクル（Duty cycle）、出力制御4；6分間。組成を表1に示す。

40

【0052】

【表 1】

表 1

成分	濃度 (%w/w)
粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン)	5
水	95
合計	100

10

【0053】

結果：粘土分散体の大きさ： $D[4, 3] = 4.4 \mu\text{m}$

図 1 は、実施例 1 の粘土分散体の光学顕微鏡画像である。

【0054】

実施例 2

本実施例は、単純なピカリング・エマルションの調製法について説明する。

【0055】

最初に Solvesso (商標) 200ND (Exxo からの芳香油) を、実施例 1 に従って製造された修飾カオリン分散液の連続相へ、二又の T10 ヘッドを有する Ystral (商標) 高剪断ミキサー (high shear mixer) (タイプ X1020) (以後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーと呼ぶ) を用いた、約 5000 rpm での高剪断混合 (high shear mixing) 下で滴下した。使用された成分濃度を表 2 に示す。

20

【0056】

その後、約 20000 rpm で 2 分間、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを操作して高剪断混合を行い、水中油型 [O/W] ピカリング・エマルションを製造した。

【0057】

【表 2】

30

表 2

成分	濃度 (%w/w)
[実施例 1 からの] 5% w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	85.7
Solvesso (商標) 200ND	14.3
合計	100

40

【0058】

結果：エマルション滴の大きさ： $D[4, 3] = 1.3 \mu\text{m}$

【0059】

図 2 は、実施例 2 のピカリング・エマルションの光学顕微鏡画像である。

【0060】

図 2 a は、スライドグラス上、空気中での乾燥時に、エマルション滴が崩壊すること示す、光学顕微鏡の画像であり；エマルションは破壊されている。

【0061】

図 2 b は、光学顕微鏡によって示される通り、5 重量%の Synperonic (商標

50

）NP 8を、ピカリング・エマルジョンへ添加することによって、4日後にエマルジョンが破壊されたことを示す。

【0062】

実施例3

本実施例は、単層カプセル懸濁液の調製について説明する。

【0063】

5% w/w Suprasec（商標）5025（ポリメチレンポリフェニレンイソシアネート；PMPI）の溶液を、Solvesso（商標）200ND中で調製した。その間に過剰の水を、実施例1に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ添加し、その後この分散液へ、Ystral（商標）高剪断ミキサーを用いて約5000rpmで混合しながら、Solvesso（商標）200NDとSuprasec（商標）5025の溶液を滴下した。使用された成分濃度を表3に示す。

【0064】

その後、Ystral（商標）高剪断ミキサーを用いて約20000rpmで2分間、高剪断混合することによって、水中油型〔O/W〕エマルジョンを調製し、それをその後、架橋反応が起こるようにマイクロカプセル系へと発展させた。

【0065】

【表3】

表3

成分	濃度（%w/w）
Solvesso（商標）200ND	38
Suprasec（商標）5025	2
5% w/w粘土（アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン）の水中分散液	50
水	10
合計	100

【0066】

結果：マイクロカプセルの大きさ： $D[4, 3] = 20 \mu m$

【0067】

図3は、実施例3のマイクロカプセルの光学顕微鏡画像である。少なくとも1日経過後、スライドグラス上、空気中での乾燥時に、マイクロカプセルは崩壊せず（安定なマイクロカプセル分散液を示す、図3aの光学顕微鏡画像を参照）、そしてそれは、当該壁が実施例2の単純エマルジョンと比べて、増大した機械的強度を有することを示している。5% w/wのSynperonic（商標）NP 8の添加によって、1週間後にエマルジョンは崩壊せず（Synperonic（商標）NP 8の添加後に撮られた、及び崩壊していないカプセル分散液を示す、図3bの光学顕微鏡画像を参照）、そしてそれは、表面修飾された粘土に固定された架橋が、表面修飾粘土を当該表面で、それが界面活性剤によって除かれないように固定したことを示している。ピカリング・エマルジョンは通常、（図2bに示されるように）界面活性剤と適合性がなく、当該粒子を架橋することによってそれらが界面活性剤と使用されることを可能とする。

【0068】

実施例4

本実施例は、二層カプセル懸濁液の調製について説明する。Bayhydur（商標）3100（水分散性のために、ポリエーテル鎖で修飾されたポリイソシアネート系ヘキサメチレンジイソシアネート（Bayer製））を水中で振盪により分散させ、その後生

じた Bayhydur (商標) 3100 溶液を、実施例 3 に従って製造された単層カプセル懸濁液へと、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で混合しながら滴下した。

【0069】

生じたカプセル懸濁液をその後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2000 rpm で 2 分間混合した。組成を表 4 に示す。

【0070】

【表 4】

表 4

成分	濃度 (%w/w)
(実施例 3 からの) 2% Suprasec (商標) 5025 を有する、38% Solvesso (商標) 200ND 0/W EW	80
Bayhydur (商標) 3100	2
水	18
合計	100

10

20

【0071】

結果：当該カプセルは、乾燥の間、及び走査型電子顕微鏡における試験の間、図 4 に示す通り損傷を受けず、そしてそれは優れた機械的強度を有した。Bayhydur (商標) 3100 は、カプセル壁の外側に付着した球体として見られる。当該カプセルは、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2000 rpm で 2 分間の、高剪断混合に耐えるために十分に強固であった。

【0072】

実施例 5

本実施例は、ジエチレントリアミンを有する単層カプセル懸濁液の調製について説明しており；それは実施例 3 と同様であるが、第二の架橋剤を有する。

30

【0073】

25 % w/w のジエチレントリアミン (DETA) の水溶液を調製し、その後この DETA 水溶液を、実施例 3 に従って製造された単層カプセル懸濁液へと、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で混合しながら滴下した。カプセル懸濁液をその後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2000 rpm で 2 分間混合した。組成を表 5 に示す。

【0074】

【表 5】

表 5

成分	濃度 (%w/w)
2% Suprasec (商標) 5025 を有する、38% Solvesso (商 標) 200ND O/W 分散液 (実施例 3)	94.7
ジエチレントリアミン 25% w/w 水 溶液	5.3
合計	100

10

【0075】

結果：カプセルの大きさ： $D[4, 3] = 21 \mu m$

【0076】

図 5 は、実施例 5 のカプセルの光学顕微鏡画像である。

【0077】

スライドガラス上での乾燥の間、及び乾燥プラス走査型電子顕微鏡 (SEM) における試験の間のいずれにおいても当該カプセルは損傷を受けず、そのことは、それらが優れた機械的強度を有することを示している。SEM 条件下でカプセルの崩壊を生じなかったという事実は、第二の架橋剤の存在が、カプセルの機械的強度を、実施例 3 のものと比較して増大させたことを示す。当該カプセルは、それらが Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて 20000 rpm で 2 分間の、高剪断混合に耐える程度に十分に強固であった。

20

【0078】

図 5 a は、顕微鏡スライドガラス上、空気中での乾燥時における、安定なマイクロカプセル分散液を示す (実施例 5)、光学顕微鏡の画像である。

【0079】

図 5 b は、Synperonic (商標) NP8 の添加後における、崩壊しないカプセル分散液を示す (実施例 5)、光学顕微鏡の画像である。

30

【0080】

実施例 6

本実施例は、ポリマー安定化エマルジョンに対する、架橋していないピカリング・エマルジョンと、架橋したピカリング・エマルジョンの放出速度を比較した。

【0081】

実施例 6 a

本実施例は、単純なピカリング・エマルジョンの調製について説明する。

【0082】

50 重量% のフタル酸ジメチルの Solvesso (商標) 200ND 溶液を、実施例 1 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で高剪断混合しながら、一晩かけて滴下して分散させ、その後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 20000 rpm で 2 分間、高剪断混合することによって、O/W エマルジョンを調製した。組成を表 6 a に示す。

40

【0083】

【表 6】

表 6 a

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	20
フタル酸ジメチル	20
5% w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	50
水	10
合計	100

10

【0084】

結果：液滴の大きさ： $D[4, 3] = 43 \mu\text{m}$

【0085】

図 6 a は、実施例 6 a の光学顕微鏡画像である。

【0086】

実施例 6 b

20

本実施例は、超音波工程によって調製された、フタル酸ジメチルを含有する、ジエチレントリアミンを有する、単層カプセル懸濁液の調製について説明する。10% w/w Suprasec (商標) 5025、45% w/w フタル酸ジメチル、及び 45% w/w Solvesso (商標) 200ND 溶液を、実施例 1 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、超音波プローブを用いた攪拌下で滴下して分散させ；その後、O/W エマルションを、以下の条件下で、超音波プローブを用いて 2 分間、高剪断混合することによって調製した：50% デューティ・サイクル、出力制御 4。このエマルションへ、25% w/w のジエチレントリアミン溶液を、超音波プローブを用いて混合しながら添加した。全組成を表 6 b に示す。

【0087】

30

【表 7】

表 6 b

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	17.1
フタル酸ジメチル	17.1
Suprasec (商標) 5025	3.8
5% w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	47.4
水	9.5
ジエチレントリアミン 25% w/w 水溶液	5.1
合計	100

40

【0088】

結果：カプセルの大きさ： $D[4, 3] = 146 \mu\text{m}$ (この大きさは非常に大きく、その理由は、図 6 b に見られる通り、カプセルが共に粘着しているからである)。図 6 b は

50

、実施例 6 b の走査型電子顕微鏡画像である。

【 0 0 8 9 】

実施例 6 c

本実施例は、実施例 2 の高剪断 Y s t r a l (商 標) (又 は U l t r a T u r r a x (商 標)) 工程を用いて調製される、フタル酸ジメチルを含有する、ジエチレントリアミンを有する、単層カプセル懸濁液の調製について説明する。

【 0 0 9 0 】

1 0 % w / w S u p r a s e c (商 標) 5 0 2 5 、 4 5 % w / w フタル酸ジメチル、及び 4 5 % w / w S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D 溶液を、実施例 1 に従って製造された表面修飾力オリン分散液へ、Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いて約 5 0 0 0 r p m で高剪断混合しながら滴下して分散させ；その後、Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いて約 2 0 0 0 0 r p m で 2 分間、高剪断混合することによって、O / W エマルジョンを調製した。2 5 % w / w ジエチレントリアミン溶液をその後、Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いて約 5 0 0 0 r p m で混合しながら当該エマルジョンへ滴下し、そして Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いて約 2 0 0 0 0 r p m で 2 分間高剪断混合することによって O / W エマルジョンを調製した。全組成は表 6 b に示したものと同一である；実施例 6 b と 6 c との違いは製造工程にあり；各々、超音波工程、及び Y s t r a l 工程である。

【 0 0 9 1 】

結果：カプセルの大きさ：D [4 , 3] = 3 3 μ m

【 0 0 9 2 】

図 6 c は、実施例 6 c の走査型電子顕微鏡画像である。

【 0 0 9 3 】

実施例 6 d

本実施例は、M o w i o l (商 標) 4 - 8 8 エマルジョンの製造について説明する。

【 0 0 9 4 】

5 0 重量 % のフタル酸ジメチルの S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D を、2 % w / w の M o w i o l (商 標) 4 - 8 8 エマルジョン (8 8 % の加水分解されたポリ (ピニルアセテート) 、 M W 約 2 8 , 0 0 0 ダルトン) 溶液へと、Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いた高剪断混合をしながら滴下して分散させた。O / W エマルジョンをその後、Y s t r a l (商 標) 高剪断ミキサーを用いた高剪断混合によって、その速度を調節して調製し、約 2 0 μ m の液滴サイズとした。全組成を表 6 d に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 8】

表 6 d

成分	濃度 (%w/w)
S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D	20
フタル酸ジメチル	20
2 % M o w i o l (商 標) 4 - 8 8 水溶液	60
合計	100

【 0 0 9 6 】

結果：液滴の大きさ：D [4 , 3] = 1 7 μ m

【 0 0 9 7 】

図 6 d は、実施例 6 d の光学顕微鏡画像である。

【 0 0 9 8 】

実施例 6 e

本実施例は、実施例 6 a ~ 6 d に従って製造された製剤の放出速度データを提供する。

【 0 0 9 9 】

実施例 6 a ~ 6 d に記載された約 1 ~ 1 . 5 g の各々 4 つの製剤を、水で 1 0 倍希釈した。これらの溶液の各々を透析管へ入れ、そして密閉した。各々の透析管を約 1 0 0 m l の水中に置かれ、その後恒温室 (2 0 (+ / - 2)) 中のローラー上に置かれた。P e r k i n E l m e r (商標) U V 分光光度計を用いて、2 7 6 n m にて、好適な間隔で水相の U V 吸収を測定した。本工程は、時間と共に水へフタル酸ジメチル (D M P) を放出することを可能とした。以下の図 6 e で示される放出曲線は、早い放出が、フタル酸ジメチルに関して、P V A 安定化エマルジョン (実施例 6 d) から、及び未反応の粘土安定化エマルジョン (実施例 6 a) から見られたことを示す。粘土が S u p r a s e c (商標) 5 0 2 5 (実施例 6 b) と、又はジエチレントリアミン (実施例 6 c) と反応したときに、放出速度が著しく減少した。

10

【 0 1 0 0 】

実施例 7

本実施例は、あらかじめ分散された表面修飾粘土スラリーの調製について説明する。

【 0 1 0 1 】

(実施例 1 に記載された) 3 0 g の表面修飾粘土粒子を、等しい重量の水を添加する前に、3 0 秒間 (J & K ミルを用いて) かけて凝集を解離させた。当該スラリーを、F l a c k - T e k 分散ユニットを 3 0 秒間使用して均質化した。当該スラリーをその後、以下の実施例における使用のために水で希釈して、所望の濃度である 5 0 重量 % とした。

20

【 0 1 0 2 】

実施例 8

実施例 8、9、及び 1 0 は、高剪断 Y s t r a l (商標) 工程で調製される、S o l v e s s o 2 0 0 N D に溶解された、殺虫剤、ラムダ - シハロトリンを含む単層カプセル懸濁液の調製について説明する。S u p r a s e c (商標) 5 0 2 5、ラムダ - シハロトリン、及び S o l v e s s o (商標) 2 0 0 N D 溶液を、実施例 7 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、Y s t r a l (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2 0 0 0 r p m で高剪断混合しながら滴下して分散させ；その後 Y s t r a l (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2 0 0 0 r p m で 1 分間、高剪断混合することによって O / W エマルジョンを調製した。2 5 % w / w のジエチレントリアミン溶液を当該エマルジョンへ、Y s t r a l (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5 0 0 0 r p m で混合しながらその後添加し、その後 Y s t r a l (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 2 0 0 0 r p m で 2 分間混合することによって、O / W エマルジョンを調製した。このエマルジョンは、単層カプセル分散液を形成した。全組成を表 7 に示す。

30

【 0 1 0 3 】

【表 9】

表 7

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	18
ラムダーシハロトリン	18
Suprasec (商標) 5025	4
実施例 7 の 50% 粘土ペーストを水で希釈することによって調製された、5% w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	50
水	10

10

【0104】

実施例 9

実施例 9 は、架橋された粘土粒子及び追加のポリウレア結合層の両方を含むカプセル製造物の例である。実施例 8 のエマルションを用い、それを表 8 に示した量のジエチレントリアミン (架橋剤) で処理し、そして低剪断で混合して製造物を均一化した。

20

【0105】

【表 10】

表 8

成分	濃度 / g
ジエチレントリアミン [25% w/w 水溶液]	5
実施例 8 からの製造物	100

30

【0106】

実施例 10 は、架橋された粘土粒子及び追加のポリウレタン結合層の両方を含むカプセル製造物の例である。実施例 8 のエマルションを用い、それを表 9 に示した量の、グリセロール (架橋剤)、及び DABCO (触媒) で処理し、そして低剪断で混合して製造物を均一化した。

【0107】

【表 11】

40

表 9

成分	濃度 / g
グリセロール	1
DABCO [20% w/w 水溶液]	0.5
実施例 8 からの製造物	50

【0108】

DABCO は、(+ -) - (E) - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - プテン - 1 - オンである。

50

【 0 1 0 9 】

実施例 8、9、及び 10 は、一晩の静置において変化しない流体分散液を速やかに提供した。さらなる架橋は、50、2 時間の試料の加熱によって影響されたが、製造物の物理学的特性は変化しなかった。

【 0 1 1 0 】

さらに成分を添加されたこれらの製造物の適合性を試験するために、イソパラフィン系油 (Isopar (商標) M) の水中油型エマルジョンを調製した。Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて高剪断混合しながら、5 % w/w の Gohsenol (商標) GL05 (88 % の加水分解されたポリビニルアセート) へと滴下して分散させた。Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて、その速度を調節しながら高剪断混合することによって、O/W エマルジョンをその後調製し、約 10 μ m の液滴サイズとした。全組成を表 10 に示す。

10

【 0 1 1 1 】

【表 1 2】

表10

成分	濃度 / g
Isopar M	32
5% Gohsenol (商標) GL05 水溶液	50

20

【 0 1 1 2 】

実施例 8、9、及び 10 の各々の試料の等しい用量をその後、等用量の Isopar M エマルジョンと各々独立して混合した。直後の場合と 24 時間静置した場合の両方で、全ての試料は流体のままであり、そしてそのことは、水中油型エマルジョンを添加された本発明の製造物の適合性を実証している。

【 0 1 1 3 】

実施例 11

本実施例は、ピカリングカプセル内に封入されたとき、ラムダ - シハロトリンの光安定性において見られる向上のデータを提供する。

30

【 0 1 1 4 】

実施例 11 a

本実施例は、高剪断 Ystral (商標) 工程で調製される、ラムダ - シハロトリンを含む、ジエチレントリアミンを有する単層カプセル懸濁液の調製について説明する。10 % w/w の Suprasec (商標) 5025、47.5 % w/w のラムダ - シハロトリン、及び 47.5 % w/w の Solvesso (商標) 200ND 溶液を、実施例 7 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で高剪断混合しながら滴下して分散させ；その後 Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 20000 rpm で 2 分間、高剪断混合することによって O/W エマルジョンを調製した。25 % w/w のジエチレントリアミン (DETA) 水溶液を調製し、その後この DETA 水溶液を、単層カプセル懸濁液へ、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で混合しながら滴下した。このカプセル懸濁液をその後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 20000 rpm で 2 分間混合した。全組成を表 11 に示す。

40

【 0 1 1 5 】

【表 1 3】

表 1 1

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	17
ラムダーシハロトリン	17
Suprasec (商標) 5025	3.8
(実施例 7 からの) 5 % w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	47.4
水	9.5
ジエチレントリアミン 25 % w/w 水溶液	5.3
合計	100

10

【0 1 1 6】

結果：大きさ： $D[4, 3] = 31.7 \mu m$

【0 1 1 7】

20

図 7 は、実施例 1 1 a の走査型電子顕微鏡画像である。

【0 1 1 8】

実施例 1 1 b

本実施例は、超音波工程によって調製された、ラムダ - シハロトリンを含有する、ジエチレントリアミンを有する、単層カプセル懸濁液の調製について説明する。10 % w/w Suprasec (商標) 5025、45 % w/w ラムダ - シハロトリン、及び 45 % w/w Solvesso (商標) 200ND 溶液を、実施例 7 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、超音波プローブを用いた攪拌下で滴下して分散させ；その後、O/W エマルションを、以下の条件下で、超音波プローブを用いて 2 分間、高剪断混合することによって調製した：50 % デューティ・サイクル、出力制御 4。このエマルションは、単層カプセル分散液を形成した。このエマルションへ、25 % w/w のジエチレントリアミン溶液を、超音波プローブを用いて混合しながら添加した。全組成を表 1 2 に示す。

30

【0 1 1 9】

【表 1 4】

表 1 2

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	17
ラムダーシハロトリン	17
Suprasec (商標) 5025	3.8
(実施例 7 からの) 5 % w/w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	47.4
水	9.5
ジエチレントリアミン 25 % w/w 水溶液	5.3
合計	100

10

【0120】

図 8 は、実施例 11b の走査型電子顕微鏡画像である。

【0121】

20

結果：カプセルの大きさ： $D[4, 3] = 171 \mu m$ (これは、当該装置中のカプセルの凝集のために大きく、電子顕微鏡写真は当該カプセルの大きさがより小さくなることを示す)。

【0122】

実施例 11c

各々のカプセルによって提供される、紫外線による光分解に対するラムダ - シハロトリンの保護度を決定するために、実施例 11a 及び 11b のカプセルの各々を、市販のカプセル (Karate Zeon (商標)) に対する比較試験で評価した。

【0123】

各々のカプセルのタイプに関して、マイクロカプセルの試料を、スライドガラス上に広げ、そして (疑似日光である) キセノンランプへ 3 日間曝した。紫外線光へ暴露を開始したときにおける製剤中に存在するラムダ - シハロトリンの量を決定するために、及び 3 日間の種々の時期において残存する当該量を決定するために、標準的な技術を使用して、当該マイクロカプセルを分析した。

30

【0124】

当該結果を図 9 に示す。本発明のカプセルは、ラムダ - シハロトリンに対して、現在市販されている製造物よりも明らかに優れた紫外線保護を提供する。

【0125】

実施例 12

本実施例は、高剪断 Ystral (商標) 工程を用いて調製される、(揮発性有機分子の例である) フタル酸ジメチルを含有する、ジエチレントリアミンを有する、単層カプセル懸濁液の調製について説明する。10 % w/w Suprasec (商標) 5025、47.5 % w/w フタル酸ジメチル、及び 47.5 % w/w Solvesso (商標) 200ND 溶液を、実施例 7 に従って製造された表面修飾カオリン分散液へ、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で高剪断混合しながら滴下して分散させ；その後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 20000 rpm で 2 分間、高剪断混合することによって、O/W エマルションを調製した。このエマルションは、単層カプセル分散液を形成した。当該組成物を表 13 に示す。

40

【0126】

【表 15】

表 13

成分	濃度 (%w/w)
Solvesso (商標) 200ND	18
フタル酸ジメチル	18
Suprasec (商標) 5025	4
(実施例7からの) 5% w/w 粘土の 水中分散液	50
水	10
合計	100

10

【0127】

25% w/w のジエチレントリアミン (DETA) の水溶液を調製し、その後種々の量のこの DETA 水溶液を、当該単層カプセル懸濁液へと、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 5000 rpm で混合しながら滴下し、種々の範囲の DETA 濃度 (0 ~ 1.3 重量%) で最終的な分散液を得た。各々のカプセル懸濁液をその後、Ystral (商標) 高剪断ミキサーを用いて約 20000 rpm で 2 分間混合した。全組成を表 14 に示す。

20

【0128】

【表 16】

表 14

DETA の量	0%	0.25%	0.5%	1%	1.3%
	濃度 %w/w	濃度 %w/w	濃度 %w/w	濃度 %w/w	濃度 %w/w
4% Suprasec (商標) 5025 を有する、36% (Solvesso (商標) 200ND / フタル酸ジメチル) 0/W EW	100	99.01	98	96.01	94.7
ジエチレントリアミン 25% w/w 水溶液	0	0.99	2	3.99	5.3
全体	100	100	100	100	100
サイズ: D [4, 3] (μm)	21	37	40	33	30

30

【0129】

約 1 ~ 1.5 g の各々のこれらの製剤を、水で 10 倍希釈した。これらの希釈液の各々を透析管へ入れ、そして密閉した。各々の透析管を約 100 ml の水中に置かれ、その後恒温室 (20 (+/- 2)) 中のローラー上に置かれた。Perkin Elmer (商標) UV 分光光度計を用いて、276 nm にて、好適な間隔で水相の UV 吸収を測定した。本工程は、時間と共に水へフタル酸ジメチル (DMP) が放出されることを可能とし；図 10 に示すように、DETA の荷重の増大は、当該カプセルからの DMP の放出速度を減少させ、そしてそれは、当該放出速度が、製剤中に使用される DETA の荷重量によって容易に制御させることを示す。

40

【0130】

実施例 13

50

本実施例は、高剪断 Y s t r a l (商 標) 工 程 を 用 い て 調 製 さ れ る 、 メ フ ェ ノ キ サ ム (m e f e n o x a m) を 含 有 す る 、 ジ エ チ レ ン ト リ ア ミ ン を 有 す る 、 単 層 カ プ セ ル 懸 濁 液 の 調 製 に つ い て 説 明 す る 。 当 該 カ プ セ ル 分 散 液 は 、 乾 燥 さ せ て 乾 燥 保 管 物 と し た 後 に お い て 、 優 れ た 再 分 散 特 性 を 示 す こ と が 分 か っ た 。 5 % w / w S u p r a s e c (商 標) 5 0 2 5 、 4 7 . 5 % w / w メ フ ェ ノ キ サ ム 、 及 び 4 7 . 5 % w / w S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D 溶 液 を 、 実 施 例 7 に 従 っ て 製 造 さ れ た 表 面 修 飾 カ オ リ ン 分 散 液 へ 、 Y s t r a l (商 標) 高 剪 断 ミ キ サ ー を 用 い て 約 5 0 0 0 r p m で 高 剪 断 混 合 し な が ら 滴 下 し て 分 散 さ せ ; そ の 後 、 Y s t r a l (商 標) 高 剪 断 ミ キ サ ー を 用 い て 約 2 0 0 0 0 r p m で 2 分 間 、 高 剪 断 混 合 す る こ と に よ っ て 、 O / W エ マ ル シ ョ ン を 調 製 し た 。 こ の エ マ ル シ ョ ン は 、 単 層 カ プ セ ル 分 散 液 を 形 成 し た 。 2 5 % w / w の ジ エ チ レ ン ト リ ア ミ ン (D E T A) の 水 溶 液 を 調 製 し 、 そ の 後 こ の D E T A 水 溶 液 を 、 単 層 カ プ セ ル 懸 濁 液 へ と 、 Y s t r a l (商 標) 高 剪 断 ミ キ サ ー を 用 い て 約 5 0 0 0 r p m で 混 合 し な が ら 滴 下 し た 。 こ の カ プ セ ル 懸 濁 液 を そ の 後 、 Y s t r a l (商 標) 高 剪 断 ミ キ サ ー を 用 い て 約 2 0 0 0 0 r p m で 2 分 間 混 合 し た 。 全 組 成 を 表 1 5 に 示 す 。

【 0 1 3 1 】

【 表 1 7 】

表 1 5

成分	濃度 (%w/w)
S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D	18
メフェノキサム	18
S u p r a s e c (商 標) 5 0 2 5	1.9
5 % w / w 粘土 (アミノシラン修飾された、超微細平板状カオリン) の水中分散液	47.4
水	9.5
ジエチレントリアミン 2 5 % w / w 水溶液	5.2
合計	100

【 0 1 3 2 】

結果 : カプセルの大きさ : $D [4 , 3] = 1 3 . 7 \mu m$

【 0 1 3 3 】

この製剤は、乾燥時に安定であるカプセルを与え、そして水性分散液中の当該カプセルは、室温で9カ月超安定であった。この分散液の試料は、ドラフト中プラスチックトレイにて3日間乾燥させることができ、その後それが、緩やかな振盪により、水中で速やかに再分散することが分かった。図 1 1 は、それらの元の分散液中のカプセルを示し、そして図 1 2 は、乾燥後の再分散から形成された分散液中のそれらを示す。当該カプセルは、蒸発を通じてより多くの S o l v e s s o (商 標) 2 0 0 N D の 幾 ら か を 消 失 す る が 、 当 該 カ プ セ ル は 基 本 的 に 損 傷 を 受 け ない ま で あり、そして容易な再分散を示した。

【図 1】

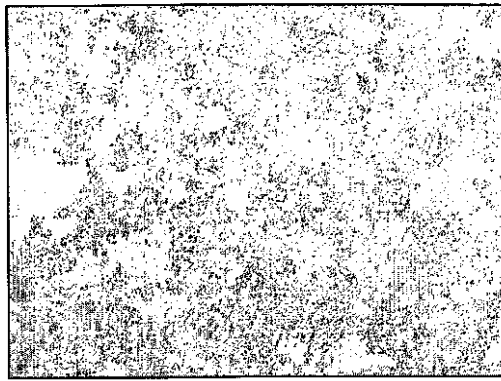


FIG. 1

20μm

【図 2】

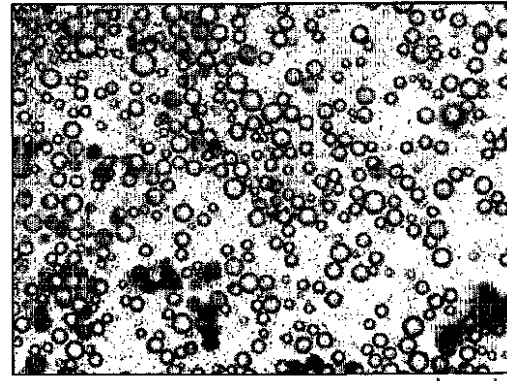


FIG. 2

50μm

【図 2 a】



FIG. 2a

100μm

【図 2 b】



FIG. 2b

20μm

【図 3】

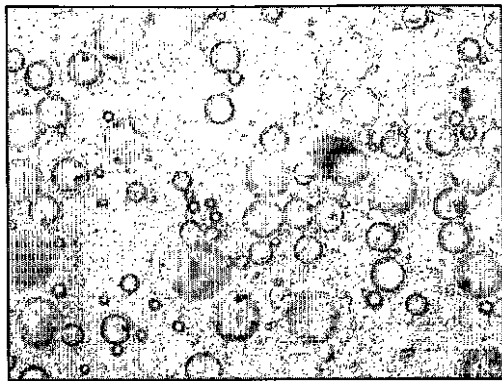


FIG. 3

20μm

【図 3 a】

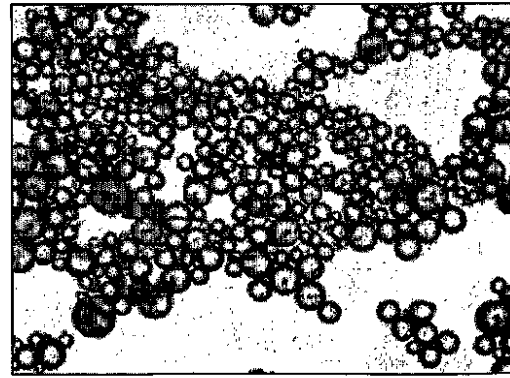


FIG. 3a

50μm

【図 3 b】

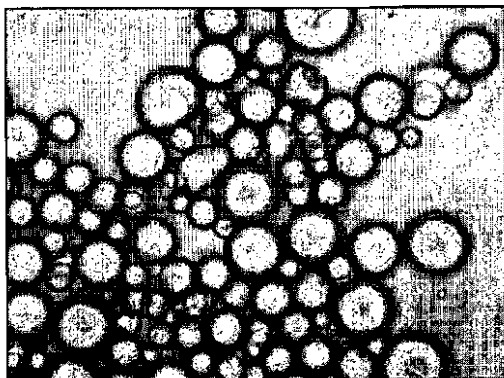


FIG. 3b

20μm

【図 4】



FIG. 4

20μm

【図 5】

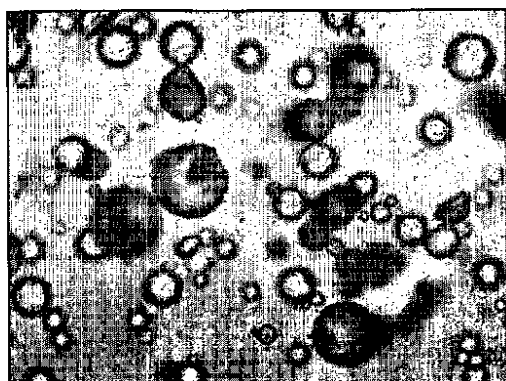


FIG. 5

20μm

【図 5 a】

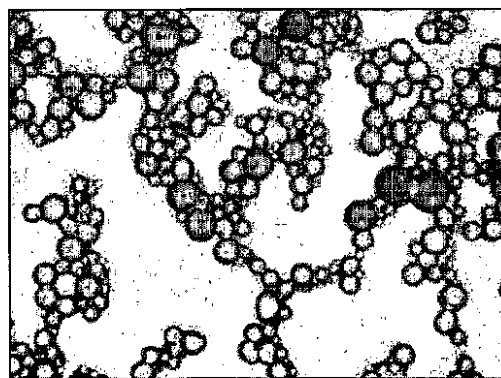


FIG. 5a

50μm

【図 5 b】

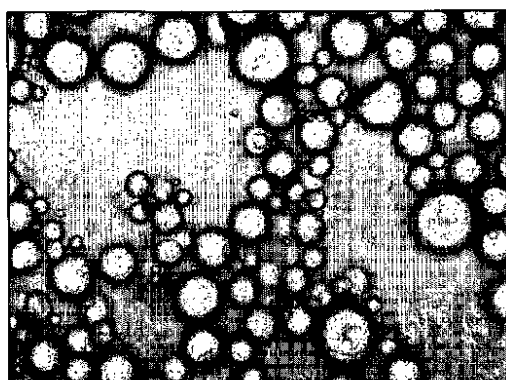


FIG. 5b

20μm

【図 6 a】

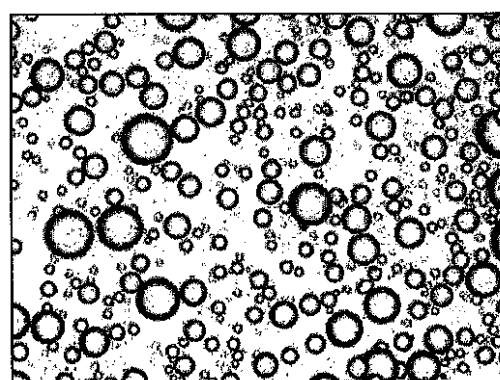


FIG. 6a

100μm

【図 6 b】

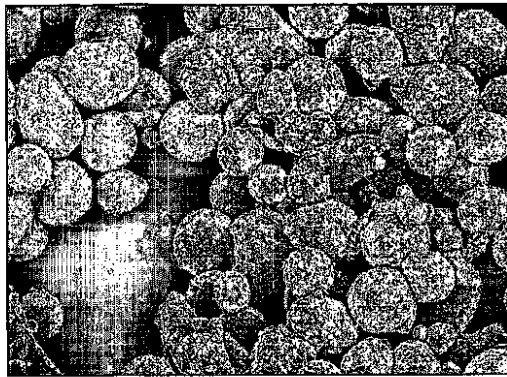


FIG. 6b

20μm

【図 6 c】

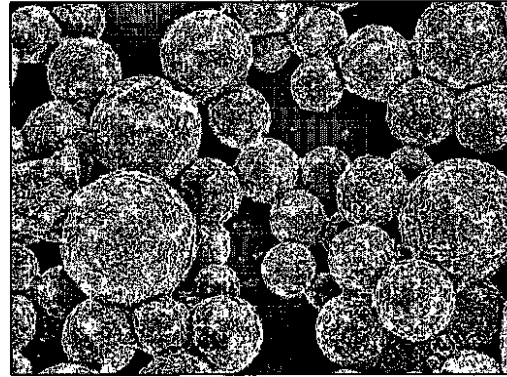


FIG. 6c

20μm

【図 6 d】

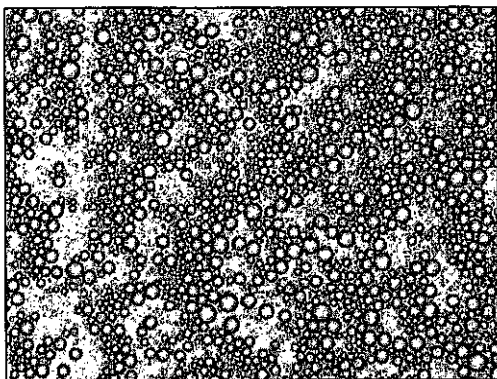


FIG. 6d

100μm

【図 6 e】

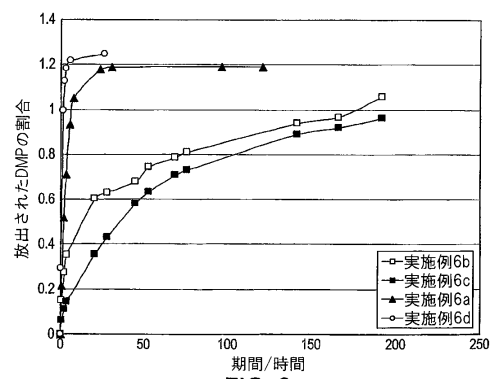
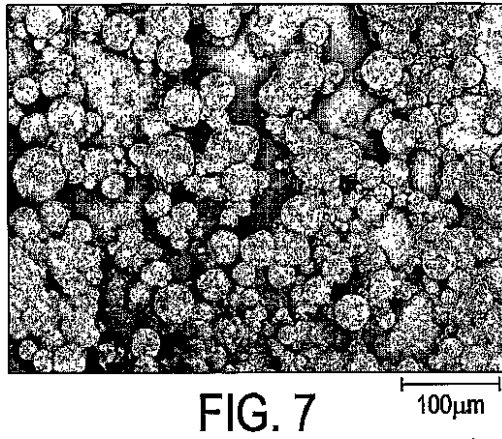
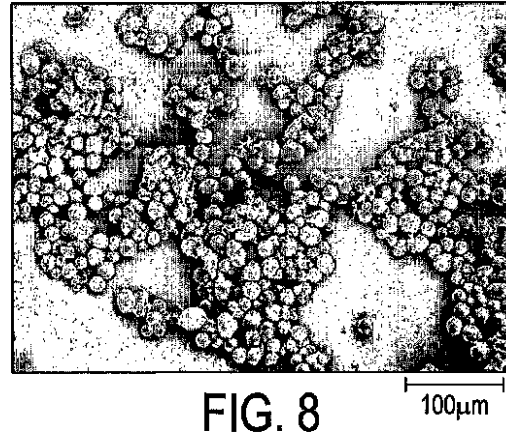


FIG. 6e

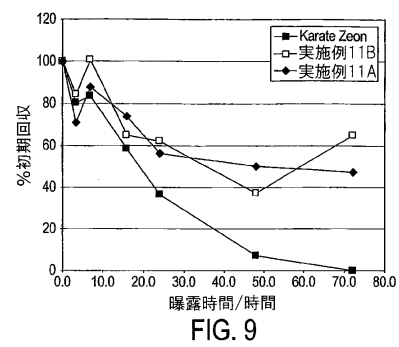
【図 7】



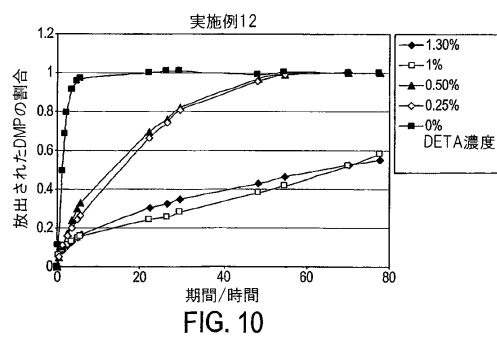
【図 8】



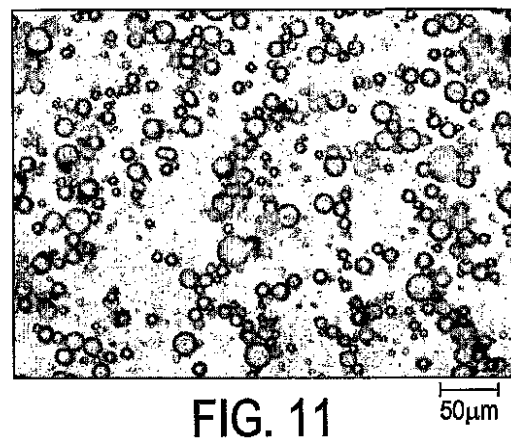
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

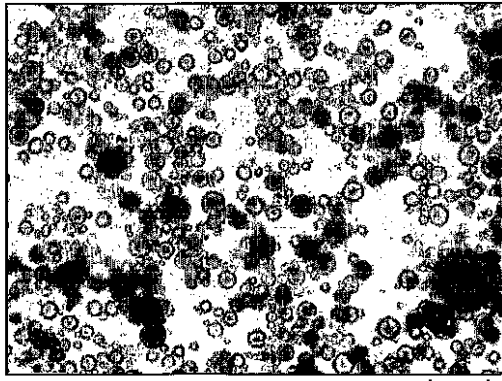


FIG. 12

50μm

フロントページの続き

(74)代理人 100117019

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100150810

弁理士 武居 良太郎

(74)代理人 100164563

弁理士 佐々木 貴英

(72)発明者 マルクイーン, パトリック ジョセフ

イギリス国, パークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 テイラー, フィリップ

イギリス国, パークシャー アールジー 4 2 6 イーワイ, ブラックネル, ジェロッツ ヒル インターナショナル リサーチ センター, シンジエンタ リミテッド

(72)発明者 ギティンス, デイビッド イアン

イギリス国, セイント オステル ピーエル 2 4 2 エスキュー, パー ムーア センター

審査官 八次 大二朗

(56)参考文献 特開平 0 6 - 1 7 0 2 1 4 (J P , A)

特開昭 5 1 - 1 3 3 4 1 9 (J P , A)

特開昭 6 2 - 1 4 0 6 4 1 (J P , A)

CHEN Tao, Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization, ADVANCED MATERIALS, 2 0 0 7 年, Vol.19, No.17, p.2286-2289

BON Stefan A. F., Pickering Stabilization as a Tool in the Fabrication of Complex Nano patterned Silica Microcapsules, Langmuir, 2 0 0 7 年 8 月 1 5 日, Vol.23, No.19, p.9527-9530

NONOMURA Yoshimune, Pickering Emulsions and Microcapsules Stabilized by Solid Particles and Biological Lipids, Chemistry Letters, 2 0 0 8 年, vol.37, No.12, p.1196-1197

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B 0 1 J 1 3 / 0 4

A 0 1 N 2 5 / 2 8

A 0 1 N 5 3 / 0 8

A 0 1 P 7 / 0 4

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)