

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

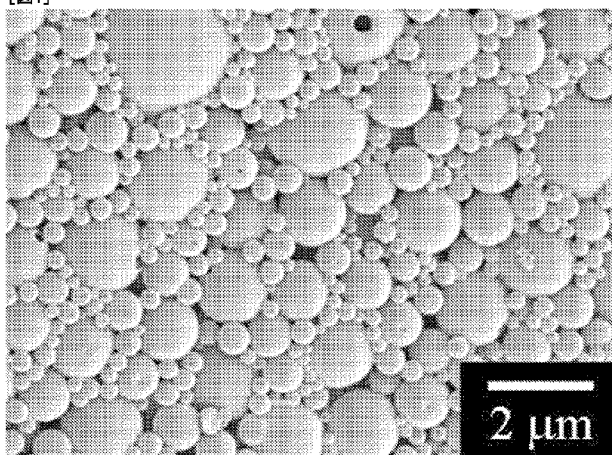
(10) 国際公開番号
WO 2010/104173 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 13/14 (2006.01) *C08F 4/00* (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054220
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 12 日(12.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-060057 2009 年 3 月 12 日(12.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目 1 番 1 号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 努 (ONO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目 1 番 1 号 国立大学法人岡山大学大学院環境学研究科内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 森 寿夫, 外 (MORI, Hisao et al.); 〒7100047 岡山県倉敷市大島 5 0 5 - 1 4 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MICROCAPSULE AND PROCESS FOR PRODUCING MICROCAPSULE

(54) 発明の名称: マイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a microcapsule which can be produced with high production efficiency. Also disclosed is a process for producing the microcapsule. Specifically disclosed is a microcapsule produced from a polymer having a surfactant bound to one end, wherein the surfactant has a hydrophilic group at one end and also has a 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical group bound to the other end via an alkyl group. The microcapsule is produced by polymerizing an oily monomer in an emulsion which is prepared by mixing and emulsifying the surfactant, the monomer and water and in which oil-in-water droplets are formed. Alternatively, a polymer having the surfactant bound to one end may be used in place of the monomer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/104173 A1



【課題】生産効率のよいマイクロカプセル、及びこのマイクロカプセルの製造方法を提供する。 【解決手段】一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端に2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤が片末端に結合したポリマーのマイクロカプセルである。このマイクロカプセルは、この界面活性剤と、油性であるモノマーと、水とを混合して乳化させることにより水中油滴が生成された乳濁液で、モノマーを重合させて生成する。また、モノマーに代えて、片末端に前記界面活性剤が結合されたポリマーを用いる。

明 細 書

発明の名称：マイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤が片末端に結合されたポリマーからなるマイクロカプセル、及びこのマイクロカプセルの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、マイクロカプセルは、感圧複写紙をはじめとして、医薬、農薬、香料、液晶、接着剤、インク等数多くの用途に用いられており、その製法としては、界面重合法、イン・サイチュ(in situ)法、コアセルベーション法、相分離法などが提案されている。

[0003] これらの中でも、in situ法は、マイクロカプセルの粒径やマイクロカプセルの壁の厚さを制御しやすく、しかも、マイクロカプセルの形成反応を容易に生じさせることができるため、研究開発が盛んに行われている。これまでに各種の材料を用いたマイクロカプセルの製造方法が提案されている。

[0004] 特に、このin situ法では、分散媒中または分散質中に溶解させたモノマーを重合させることによりマイクロカプセルの壁を形成する。モノマーが分散媒または分散質、もしくは分散媒と分散質の両方に均一に分布するために、マイクロカプセルの壁が形成されている界面においてモノマーの濃度が低くなりやすく、マイクロカプセルを効率よく生成できなくなるおそれがあった。

[0005] そこで、モノマーには、アクリロニトリルなどのように油溶性溶媒と水溶性溶媒のいずれにも相分離する非相溶性モノマーと、(メタ)アクリル酸などのように水溶性溶媒と相分離しない水溶性モノマーとを用いてマイクロカプセルを製造することが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-266433号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、非相溶性モノマーと水溶性モノマーを用いた場合でも、非相溶性モノマーを重合させて形成したマイクロカプセルの周囲では、水溶性モノマーを重合させながらマイクロカプセルの壁の厚さを調整することとなる。非相溶性モノマーの重合が生じている間は比較的効率よく重合が生じるが、その後、水溶性モノマーの重合が開始されると、水溶性モノマーの濃度が低くなることは従来のままであり、生産性の低下を完全に解消できているわけではなかった。

[0008] また、in situ法以外の既知のマイクロカプセルの製造方法でも、芯となる液滴の安定化のために多種類の試薬を用いたり、モノマーの重合反応の反応性を向上させるために繊細な工程管理を必要としたりするために、生産性を向上させることが困難であった。

[0009] 本発明者は、このような現状に鑑み、マイクロカプセルを効率よく生産可能とすべく研究開発を行う中で、本発明を成すに至ったものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のマイクロカプセルは、一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端に2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤を片末端に結合したポリマーからなるマイクロカプセルである。

[0011] また、本発明のマイクロカプセルは、油性であるモノマーと、水と、界面活性剤とを混合して乳化させることにより水中油滴が生成された乳濁液で、モノマーを球面状に重合させて生成する。界面活性剤は、一方の片末端に親水基を有するとともにアルキル鎖を介して他方の片末端に2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基を有するものを使用する。

[0012] また、本発明のマイクロカプセルでは、前記モノマーに代えて、片末端に前記界面活性剤が結合されたポリマーを用いているものである。

[0013] また、本発明のマイクロカプセルの製造方法では、油性であるモノマーと、水と、界面活性剤とを混合して乳化させることにより水中油滴を含有する乳濁液を生成する乳化工程と、乳濁液においてモノマーを重合させる重合工程とを有するマイクロカプセルの製造方法であって、界面活性剤を、一方の片末端に親水基を有するとともにアルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤としているものである。

[0014] さらに、本発明のマイクロカプセルの製造方法では、以下の点にも特徴を有するものである。

(1) 乳濁液中の界面活性剤の濃度を臨界ミセル濃度以下としていること。

(2) 重合工程では、乳濁液を125℃以上に加温してモノマーを重合させる一方で、125℃より低い温度として重合を停止させていること。

(3) 乳濁液には所定の油溶性薬剤を溶解させていること。

[0015] また、本発明のマイクロカプセルの製造方法では、前記モノマーに代えて、片末端に前記界面活性剤が結合されたポリマーを用いるものである。

発明の効果

[0016] 本発明は、一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤を用いる。本発明によれば、2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基によって促進されるラジカル重合反応により、モノマーの濃度の影響を大きく受けることなく重合反応を生じさせることができる。したがって、マイクロカプセルの製造効率を向上させることができる。

[0017] しかも、マイクロカプセルは、一種類のモノマーから生成できるので単層状態とすることができ、簡潔な構造のマイクロカプセルを提供できるだけでなく、使用する試薬の品種を少なくすることができ、工程管理が容易となることによっても生産性を向上させやすくすることができる。

[0018] あるいは、モノマーではなくポリマーを重合させてマイクロカプセルを生成した場合には、ポリマーの特性に応じた特性を有するマイクロカプセルを生

成することができ、高機能なマイクロカプセルを生成できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1に基づいて生成されたマイクロカプセルの電子顕微鏡写真である。

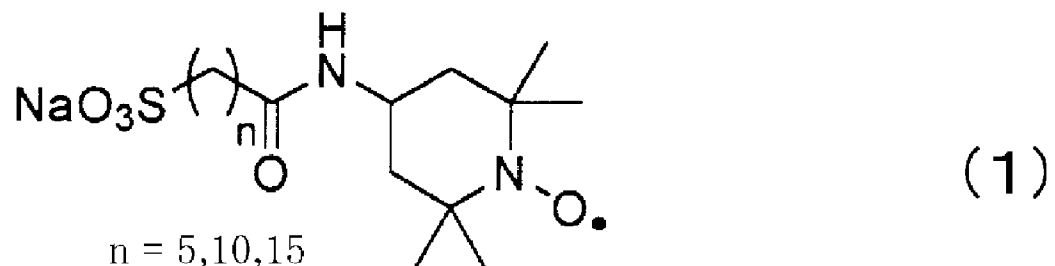
[図2]図1に示したマイクロカプセルの断面の電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例2に基づいて生成されたマイクロカプセルの電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明では、下記の一般式(1)に示すように、一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端にTEMPO誘導体と呼ばれている2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤を用いるものである。

[化1]



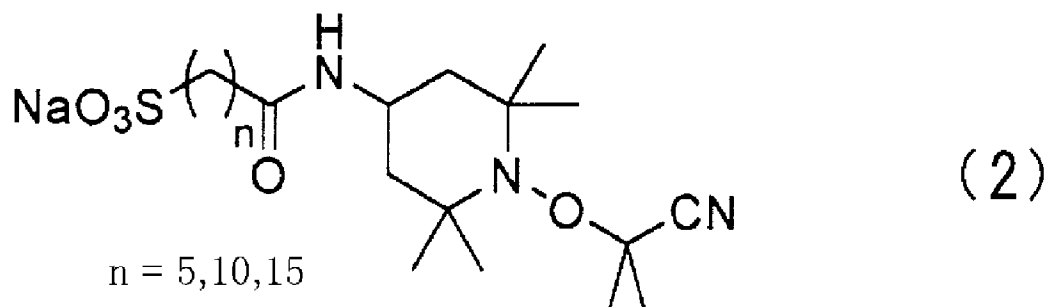
[0021] ここで、親水基としてスルホン酸基を用いているが、スルホン酸基に限定するものではなく、親水基であれば何でもよい。以下において、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル基をTEMPO誘導体と呼ぶ。

[0022] この界面活性剤では、ニトロキシド基を含むTEMPO誘導体がラジカルを安定的にキャッピングすることができるので、制御ラジカル重合を実現することができ、モノマーの濃度の影響を大きく受けることなく重合反応を生じさせることができる。

[0023] マイクロカプセルを生成する場合には、上記一般式(1)の界面活性剤を用いて油性であるモノマーと水とを乳化させることにより水中油滴を含有する乳濁液を生成し、モノマーを重合させてマイクロカプセルとしている。

- [0024] このように上記一般式（１）の界面活性剤を用いて水中油滴を生成し、この水中油滴を含有する乳濁液において水滴を芯として水滴の周囲にモノマーを重合させてマイクロカプセルを生成することにより、マイクロカプセルの内部がモノマーで充填されることがなく、中空状のマイクロカプセルを確実に形成できる。
- [0025] なお、モノマーの代わりに適宜のポリマーを用いてもよく、特に、ポリマーは、適宜のモノマーと上記一般式（１）の界面活性剤とを混合した混合溶液から生成して、片末端に上記一般式（１）の界面活性剤が結合されたポリマーとしてもよい。
- [0026] ここで、モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体などを用いることができ、少なくとも１種の芳香族ビニル単量体を用いてポリマーを形成してよい。
- [0027] あるいは、芳香族ビニル単量体を主成分とし、芳香族ビニル単量体と共重合しうる（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、及びジビニルベンゼンからなる群から選ばれた少なくとも１種をコモノマーとして、ポリマーを形成してよい。なお、コモノマーは、共重合体中の共重合しうるコモノマー成分単位として0～50wt%程度であることが望ましい。
- [0028] また、ポリマーは、分子量分布 M_w (重量平均分子量)/ M_n (数平均分子量)が、1.00～2.00程度であることが望ましい。
- [0029] モノマーを重合させる開始剤は、乳濁液に添加してもよいが、下記の一般式（２）に示すように、界面活性剤のTEMPO誘導体に重合開始基としてアルコキシアミンを結合させてもよい。

[化2]



[0030] このように界面活性剤のTEMPO誘導体に重合開始基を結合しておくことにより、水中油滴を含有する乳濁液の調整を容易としやすく、しかも制御ラジカル重合をより効果的に生じさせて、効率よくマイクロカプセルを生成できる。

[0031] 本発明のマイクロカプセルは、表面に、開始剤由来の電荷を安定的に有するという特徴を有しており、表面電位の制御を可能にすることができるという特徴をも有している。表面電位を制御するためには、親水基の構造を変えたTEMPO誘導体を同様に用いることができる。上記（１）（２）でスルホン酸基の代わりに例えば四級アンモニウム塩やピリジニウム基を用いれば表面電荷を正電荷にすることが可能である。正電荷を有する親水基であれば何でもよく、上記の官能機に限定されるものではない。また、スルホン酸基の代わりに例えば、ポリエチレングリコール基を用いれば表面電荷をほぼゼロにすることが可能である。非イオン性の親水基であれば何でもよく、ポリエチレングリコール基に限定されるものではない。

[0032] 本発明のマイクロカプセルの表面電荷は、通常−60mV〜+60mVであることが好ましく、より好ましくは−40mV〜+40mVである。表面電荷はゼータ電位測定装置によって測定できる。

[0033] 本発明のマイクロカプセルは、DDS（ドラッグデリバリーシステム）、徐放性薬剤、徐放性農薬などの用途に利用できる。また、本発明のマイクロカプセルは表面電荷を有するので、塗布面に応じた落ちない滲まない塗料、バインダーを用いた機能性樹脂の用途に利用できる。

[0034] 以下において、具体的な実施例を説明するが、本発明は実施例に限定される

ものでない。

実施例 1

[0035] (1) 界面活性剤の合成

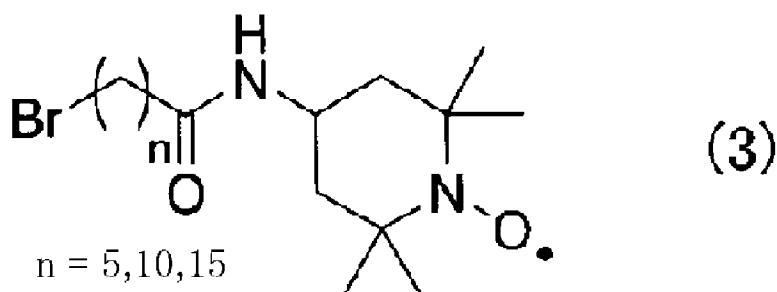
1-1) 界面活性TEMPO誘導体の合成

まず、スターラーチップを入れた50mlナス型フラスコに、4-アミノ-TEMPO [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$] と、ブロモカルボキシル酸 [Bromocarboxylic acid] と、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCNC}_6\text{H}_{11}$, DCC] と、4-ジメチルアミノピリジン [$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$, DMAP] と、クロロホルム [CHCl_3] をそれぞれ秤量した後、窒素置換を行って、室温下で18時間、700rpmで反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、減圧濃縮した。

[0036] 減圧濃縮で得られた残渣を酢酸エチルで希釈し、1Nの塩酸 [HCl] と、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と、飽和塩化ナトリウム水溶液 [brine] で2回ずつ洗浄した後、酢酸エチル相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾別し、濾液を減圧濃縮した。

[0037] 減圧濃縮で得られた粗生成物をシリカゲル上に吸着させ、カラムクロマトグラフィで精製して、下記の一般式 (3) に示すBr-TEMPOを得た。なお、カラムクロマトグラフィにおける展開溶媒は、ヘキサン/酢酸エチル、5~0.5/1、vol./vol. とした。

[化3]



[0038] 次いで、スターラーチップを入れた50mlナス型フラスコに、Br-TEMPOと、エタノールを秤量した後、さらに超純水に溶かした硫酸ナトリウム(無水) [Na_2SO_3] を加え、窒素置換を行って、環流下300rpmで20時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、減圧濃縮した。

[0039] 減圧濃縮で得られた残渣をシリカゲル上に吸着させ、カラムクロマトグラフィで精製して、上記の一般式（１）に示す $\text{NaSO}_3\text{-TEMPO}$ からなる界面活性 TEMPO 誘導体を得た。なお、カラムクロマトグラフィにおける展開溶媒は、クロロホルム/アセトニトリル、 $5\sim 1/1$ 、vol./vol.とした。

[0040] １－２）アルコキシアミン（重合開始基）の合成

スターラーチップを入れた50mlナス型フラスコに、 $\text{NaSO}_3\text{-TEMPO}$ と、アゾビスイソブチロニトリル $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4, \text{AIBN}]$ と、エタノールを秤量した後、窒素置換を行って、環流下300rpmで6時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、減圧濃縮した。

[0041] 減圧濃縮で得られた残渣をシリカゲル上に吸着させ、カラムクロマトグラフィで精製して、上記の一般式（２）に示す $\text{NaSO}_3\text{-TEMPO-IBN}$ を得た。なお、カラムクロマトグラフィにおける展開溶媒は、クロロホルム/アセトニトリル、 $5\sim 1/1$ 、vol./vol.とした。

[0042] 上述した方法によって、一般式（２）で表される界面活性剤が合成でき、特に、 $n=15$ の場合には、アルコキシアミンの合成前の臨界ミセル濃度（CMC）が0.024wt%であって、CMCが0.19wt%であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）よりも高い界面活性を有することが確認された。なお、界面活性の評価は、ペンダントドロップ（Pendant Drop）法で行った。なお、 $n=10$ の場合のCMCは0.92wt%であり、 $n=5$ の場合には計測できなかった。 $n=15$ の場合で、アルコキシアミンの合成後ではCMCは0.022wt%であって、アルコキシアミンが合成された界面活性剤を、以下において「15-SO₃-TEMPO-IBN」と称することとする。

[0043] （２）マイクロカプセルの生成

２－１）乳化工程

8gの水と、1.6mgの15-SO₃-TEMPO-IBNと、150mgのステレンと、7.5mgのヘキサデカンとを混合し、ホモジナイザーで10,000rpm、90秒の攪拌処理を行い、水中油滴を含有する乳濁液を生成した。ヘキサデカンはオストワルドライピング現象を防止するための安定剤である。

- [0044] 本実施形態では、モノマーとしてスチレンを用いているが、メタクリル酸やジビニルベンゼンなどを用いてもよく、適宜のモノマーを用いてよい。
- [0045] 水とスチレンの配合比率は、水中油滴を安定的に生成可能な比率であればいくらかでもよく、少なくとも水がスチレンよりも多くなっていればよい。
- [0046] 15-S03-TEMPO-IBNは、CMC以下としており、本実施形態では、0.020wt%としている。
- [0047] 乳濁液の生成のためにホモジナイザーを用いたが、均質な乳濁液の生成ができるのであれば、マイクロリアクターなどの適宜の攪拌手段を用いてもよい。
- [0048] 2-2) 重合工程
乳化工程で生成された乳濁液を耐圧反応器内に收容し、耐圧反応器内を0.4MPaの窒素雰囲気とし、さらに乳濁液を125℃以上に加熱して乳濁液中のスチレンを重合させた。反応時間は24時間とした。本実施形態では、窒素雰囲気としているが、不活性ガス雰囲気であればよい。
- [0049] 24時間後、乳濁液を氷浴で125℃以下に急速冷却して重合反応を停止させた。なお、乳濁液を125℃以下に冷却できれば氷浴を用いる必要はなく、適宜の方法で冷却してよい。
- [0050] 乳濁液に対してエタノール洗浄を行い、遠心分離処理を行ってマイクロカプセルを回収した。図1は、回収されたマイクロカプセルの電子顕微鏡写真であり、図2は、そのうちの1つのマイクロカプセルの断面の電子顕微鏡写真である。生成されたマイクロカプセルは、ナノスケールからマイクロスケールの粒径であって、図2に示すように中空状となっていた。生成されたマイクロカプセルを構成する高分子の分子量は1,000~10万程度であった。ゼータ電位測定装置によって測定したマイクロカプセルの表面電荷は約-40mVであった。
- [0051] マイクロカプセルの大きさは、界面活性剤の濃度を調整したり、ホモジナイザーの出力を調整したりすることにより調整できる。なお、マイクロカプセルの壁の厚さは、重合時間を長くしても大きな変化はなく、約100nm程度であ

った。

- [0052] このように、乳化工程と重合工程の2ステップでマイクロカプセルを生成でき、マイクロカプセルの製造効率を向上させることができる。
- [0053] 特に、マイクロカプセルは、一種類のモノマーから生成できるので単層状態とすることができ、簡潔な構造のマイクロカプセルを提供できるだけでなく、使用する試薬の品種を少なくすることができ、工程管理が容易となることによっても生産性を向上させやすくすることができる。
- [0054] なお、必要に応じて複数種類のモノマーを混合した乳濁液を生成してマイクロカプセルを生成してもよい。
- [0055] 本実施例では、重合工程での重合反応の開始及び停止を温度によって制御できるので、工程管理をさらに容易とすることができる。
- [0056] また、乳濁液または乳濁液を生成するために用いた油には、所定の油性薬剤をあらかじめ溶解させておくことにより、油性薬剤入りのマイクロカプセルを容易に生成できる。この場合、油性薬剤は、重合工程での圧力条件及び温度条件で分解しないものでなければならない。

実施例 2

- [0057] 本実施例では、実施例1の場合と15-S03-TEMPO-IBNの配合量が異なるだけであり、15-S03-TEMPO-IBNをCMC以上配合しているものである。
- [0058] すなわち、本実施例では、乳化工程において、5gの水と、31mgの15-S03-TEMPO-IBNと、273mgのスチレンと、13mgのヘキサデカンとを混合し、ホモジナイザーで10,000rpm、90秒の攪拌処理を行い、水中油滴を含有する乳濁液を生成した。すなわち、15-S03-TEMPO-IBNを0.62wt%とした。
- [0059] この乳濁液に対して実施例1の場合と同じ重合工程を施してマイクロカプセルを生成し、エタノール洗浄を行い、遠心分離処理を行ってマイクロカプセルを回収した。図3は、回収されたマイクロカプセルの電子顕微鏡写真である。
- [0060] 15-S03-TEMPO-IBNの配合量をCMC以上とすると、粒径が200nm以下で、中空ではなく内部が詰まった粒体が多数発生する一方で、粒径の大きなマイクロ

カプセルを生成することができる。ゼータ電位測定装置によって測定したマイクロカプセルの表面電荷は約-40mVであった。

- [0061] すなわち、15-S03-TEMP0-IBNの配合量をCMC以下とした場合には、小粒径の内部の詰まった粒体の生成を抑えながら、比較的小径のマイクロカプセルであって、粒形のばらつきの小さい中空のマイクロカプセルを効率よく生成できる一方で、15-S03-TEMP0-IBNの配合量をCMC以上とした場合には、小粒径の内部の詰まった粒体とともに、粒径の大きい中空のマイクロカプセルを同時に生成することができる。

請求の範囲

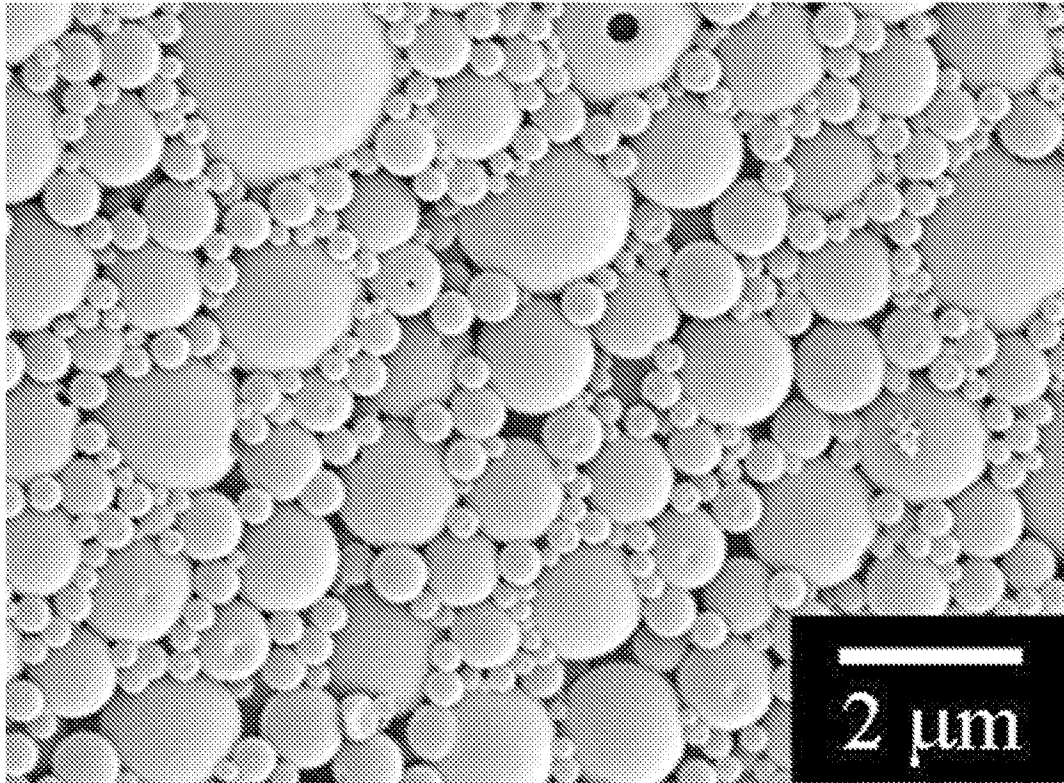
- [請求項1] 一方の片末端に親水基を有し、アルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤が片末端に結合したポリマーからなるマイクロカプセル。
- [請求項2] 油性であるモノマーと、水と、界面活性剤とを混合して乳化させることにより水中油滴が生成された乳濁液で、前記モノマーを重合させて生成したマイクロカプセルであって、
前記界面活性剤は、一方の片末端に親水基を有するとともにアルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤として、球面状に前記モノマーを重合させたマイクロカプセル。
- [請求項3] 前記モノマーに代えて、片末端に前記界面活性剤が結合されたポリマーを用いた請求項2に記載のマイクロカプセル。
- [請求項4] 表面電荷が -60mV ～ 60mV である請求項1～3のいずれかに記載のマイクロカプセル。
- [請求項5] 油性であるモノマーと、水と、界面活性剤とを混合して乳化させることにより水中油滴を含有する乳濁液を生成する乳化工程と、
前記乳濁液において前記モノマーを重合させる重合工程と
を有するマイクロカプセルの製造方法であって、
前記界面活性剤を、一方の片末端に親水基を有するとともにアルキル鎖を介して他方の片末端に2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシラジカル基を有する界面活性剤としているマイクロカプセルの製造方法。
- [請求項6] 前記乳濁液中の前記界面活性剤の濃度は、臨界ミセル濃度以下としている請求項5に記載のマイクロカプセルの製造方法。
- [請求項7] 前記重合工程では、前記乳濁液を 125°C 以上に加温して前記モノマーを重合させる一方で、 125°C より低い温度として重合を停止させている請求項5または請求項6のいずれかに記載のマイクロカプセルの製

造方法。

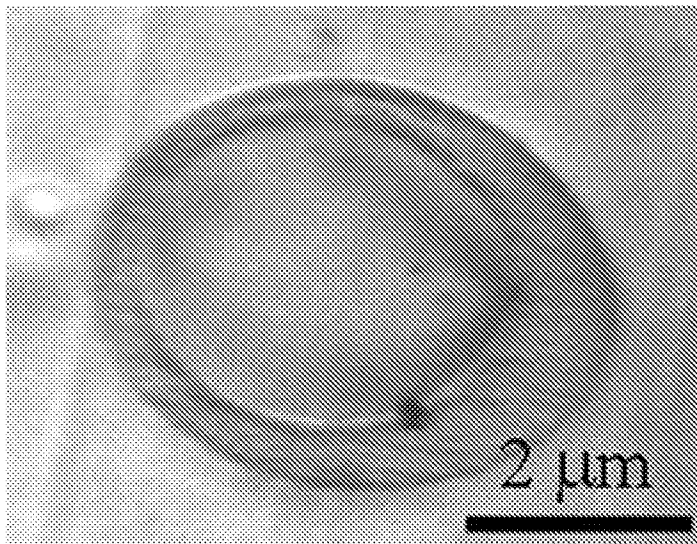
[請求項8] 前記乳濁液には、所定の油溶性薬剤を溶解させている請求項5～7のいずれか1項に記載のマイクロカプセルの製造方法。

[請求項9] 前記モノマーに代えて、片末端に前記界面活性剤が結合されたポリマーを用いる請求項5～8のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

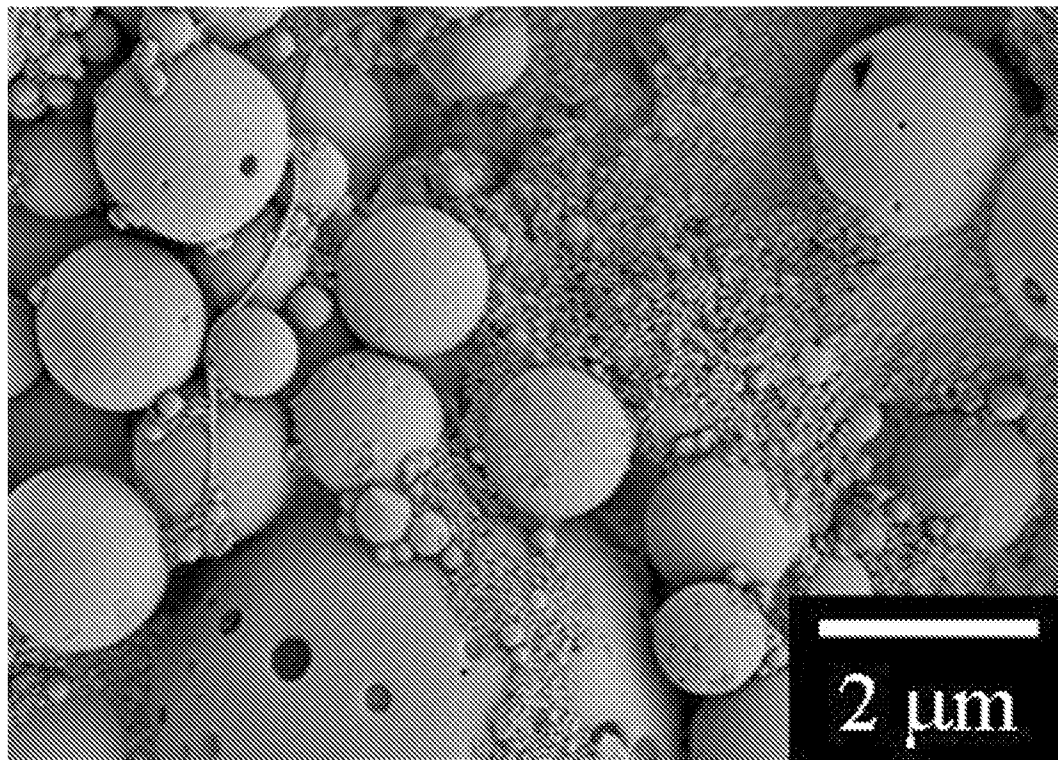
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J13/14 (2006.01) i, C08F2/24 (2006.01) i, C08F4/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J13/14, C08F2/24, C08F4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Kohei OURA et al., "Kaimen Kasseino o Yusuru TEMPO Yudotai no Gosei Oyobi Fukinso Jugo eno Oyo", Abstracts of 73th Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, (2008), page 614	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 April, 2010 (07.04.10)

Date of mailing of the international search report

20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J13/14(2006.01)i, C08F2/24(2006.01)i, C08F4/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J13/14, C08F2/24, C08F4/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 0 年 1 9 9 6－2 0 1 0 年 1 9 9 4－2 0 1 0 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号
X	大浦浩平他, ” 界面活性能を有するTEMP O誘導体の合成及び不均相重合への応用”, 第73回化学工学会年会研究発表講演要旨集(2008), p614		1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 7 . 0 4 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 2 0 . 0 4 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 小川 知宏 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 6 8	4 Q 3 3 4 4