

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5297571号  
(P5297571)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int.Cl. F I  
**BO1J 13/00 (2006.01)** BO1J 13/00 A  
**CO8G 12/12 (2006.01)** CO8G 12/12  
**CO8G 18/28 (2006.01)** CO8G 18/28

請求項の数 9 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2002-501568 (P2002-501568)	(73) 特許権者	500371307 シンジェンタ リミテッド
(86) (22) 出願日	平成13年6月4日(2001.6.4)		イギリス国 サリー ジーユー2 7ワイ エイチ, ギルドフォード, サリー リサー チ パーク, プリーストリー ロード, ユ アロピーアン リージョナル センター
(65) 公表番号	特表2004-512156 (P2004-512156A)	(74) 代理人	100064388 弁理士 浜野 孝雄
(43) 公表日	平成16年4月22日(2004.4.22)	(72) 発明者	シエアー, ハーバート, ベンソン 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, ジヤロッ ツ ヒル リサーチ センター, シンジエ ンタ リミテッド内
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/002466		
(87) 国際公開番号	W02001/094002		
(87) 国際公開日	平成13年12月13日(2001.12.13)		
審査請求日	平成20年5月14日(2008.5.14)		
(31) 優先権主張番号	60/209,717		
(32) 優先日	平成12年6月5日(2000.6.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

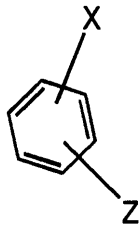
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規エマルジョン

(57) 【特許請求の範囲】

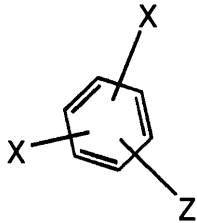
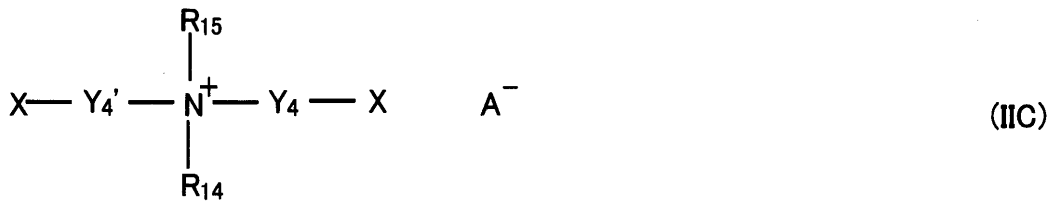
【請求項1】

連続相との界面に界面活性剤層を有する分散相液滴を含有してなるエマルジョンであって、前記の界面活性剤層がマイクロカプセル壁形成物質の壁形成部分と、下記の構造式 (IA)、(IB)、(IC)、(ID)、(IIA)、(IIB)、(IIC)、(IIIA)、(IIIB)、(IIIC)、(IIID) 又は (IVA) ;



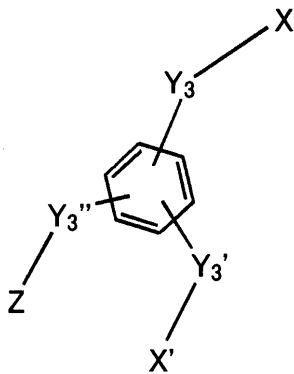
(ID)





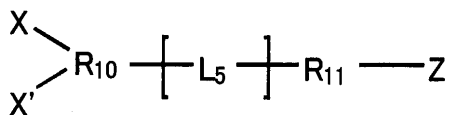
(IIIB)

10



(IIIC)

20



30

の化合物であるかスルホネート ポリエステル ポリオールである反応剤に存在する部分 - Xとの反応によって形成されるものであり且つ前記の壁形成物質の壁形成部分の実質的に全部を、前記反応剤の1個又はそれ以上の部分 - Xと、反応後に壁形成官能性がほとんど又は全く残らないように反応させたものである、

{但し前記のスルホネート ポリエステル ポリオールはスルホイソフタル酸ナトリウム、アジピン酸、シクロヘキサンジメタノール、メトキシ - ポリエチレングリコール(分子量750)及びトリメチロールプロパンを反応させてヒドロキシル価150~170を有する生成物を得ることによって調製されるものであり；

前記の構造式(IA)~(IVA)においてZは存在するならばスルホネート基、カルボキシルレート基、ホスホネート基、ホスフェート基、第四級アンモニウム塩、オキシエチレン基からなるか又はオキシエチレン基含有ポリマーからなり；

40

各々のX又はX'はそれぞれ独立してヒドロキシル基、チオール基、基 - NHA(基中、Aは水素原子であるか、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキル基である)又は基 - CO - ORであり、前記の基のRは水素原子であるか、あるいは炭素原子を1~30個有する炭化水素部分であってハロ基、アミノ基、エーテル基もしくはチオエーテル基又はこれらの組み合わせの1種又はそれ以上で結合又は置換されていてよい炭化水素部分であり；

前記の構造式(IA)の化合物において、Y<sub>1</sub>はXとZを結合する部分を表し且つ炭素原子を1~20個有する直鎖又は分枝鎖アルキル連鎖であるか；あるいはナフチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり；

前記の構造式(IB)の化合物において、R<sub>4</sub>はエンドキャップ基であって(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アル

50

キル基であり； $r$ 及び $s$ はそれぞれ独立して0~3000であり（但し、 $s$ は0ではなく $r+s$ の合計は7~3000である）且つE0及びP0はそれぞれランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表し；

前記の構造式（IC）の化合物において、 $R_4'$ は（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル基であるエンドキャップ基であり、 $r'$ 、 $s'$ 及び $t$ はそれぞれ独立して0~2000であり（但し、 $s'$ は0ではなく且つ $r'+s'+t$ の合計は7~3000である）且つE0及びP0はそれぞれオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表し；

前記の構造式（ID）の化合物において、 $X$ 及び $Z$ は前記で定義した意義を有するものであるか、又は $X$ 及び $Z$ が一緒に反応することができる隣り合った置換基である場合には、これらは反応条件下で開環することができる環状酸無水物を形成してもよく；

前記の構造式（IIA）の化合物において、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ独立して0~3000であり（但し、 $a$ は0でなく、 $a+b$ の合計は7~3000である）且つE0及びP0はランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキシプロピレン基をそれぞれ表し；

前記の構造式（IIB）の化合物において、 $a'$ 、 $b'$ 及び $c$ はそれぞれ独立して0~2000であり（但し、 $b$ は0でなく且つ $a'+b'+c$ の合計は7~3000である）且つE0及びP0はオキシエチレン基及びオキシプロピレン基それぞれを表し；

前記の構造式（IIC）の化合物において、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、直鎖又は分枝鎖（ $C_1 \sim C_{20}$ ）アルキル基、アリール基、又は（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキルアリール基であり〔前記の基のそれぞれのアリール基は、（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル基、ニトロ基又はハロゲン基で置換されていてもよい〕且つ $Y_4$ 及び $Y_4'$ は同一であっても異なってもよく、基- $R_8$ -又は- $R_7$ -（ $L_1$ ） $_n$ -〔基中、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して（ $C_1 \sim C_{10}$ ）直鎖又は分枝鎖アルキル結合基であってハロゲン原子又は（ $C_1 \sim C_4$ ）アルコキシ基で置換されていてもよい（ $C_1 \sim C_{10}$ ）直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ（ $L_1$ ） $_n$ はポリオキシアルキレン基であり； $n$ は2~20である〕

であり且つ $A^-$ は適当な陰イオンであり；

前記の構造式（IIIA）の化合物において、 $R_6$ は水素原子であるか、（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル基であってエーテル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル基であり且つ $Y_2$ 及び $Y_2'$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して基- $R_7$ -（ $L_1$ ） $_n$ -又は- $R_8$ -であり〔基中、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して（ $C_1 \sim C_{10}$ ）直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であってハロゲン原子又は（ $C_1 \sim C_4$ ）アルコキシ基で置換されていてもよい（ $C_1 \sim C_{10}$ ）直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ（ $L_1$ ） $_n$ はポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基又はポリオキシブチレン基であり； $n$ は2~20である〕；

前記の構造式（IIIB）の化合物において、 $X$ 及び $Z$ は前記で定義した意義を有するものであり；

前記の構造式（IIIC）の化合物において、 $Y_3$ 、 $Y_3'$ 及び $Y_3''$ はそれぞれ基-（ $L_2$ ）- $R_9$ であり〔基中、 $L_2$ はエステル結合基-C(O)-O-であり、 $R_9$ はオキシエチレン基、オキシプロピレン基もしくはオキシブチレン基又は重合度2~20のポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基もしくはポリオキシブチレン基である〕；

前記の構造式（IIID）の化合物において、 $R_{10}$ は（ $C_1 \sim C_8$ ）直鎖又は分岐鎖アルキル基であり且つ $X$ 及び $X'$ は同一であっても異なってもよく、前記アルキル鎖の同じ炭素原子又は異なる炭素原子に結合していてもよく、- $L_5$ -は基-（ $L_1$ ） $_n$ -又は- $R_8$ -の結合基〔基中、 $R_8$ 及び（ $L_1$ ） $_n$ は前記の式IIIAについて前記に定義した意義を有する〕であり且つ $R_{11}$ は（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル基であり；

前記の構造式（IVA）の化合物において、 $Y$ 及び $Y'$ はそれぞれ独立して直鎖又は分岐鎖（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル基、前記の式-（ $L_1$ ） $_n$ -で表されるポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレンポリマー鎖又は前記の基-（ $L_2$ ）- $R_9$ である}連続相との界面に界面活性剤層を有する分散相液滴を含有してなるエマルジョン。

#### 【請求項2】

-Zがスルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基又はホスフェート基である場合には、-Zは陰イオン-Z<sup>-</sup>を提供する塩として存在するものであり、

10

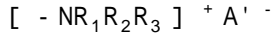
20

30

40

50

あるいは、-Zが第四級アンモニウム塩である場合には、-Zは次の式



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立して水素原子又は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基であり且つ $A'^-$ は適当な無機又は有機陰イオンである；但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のうちの一つは水素原子であることを条件とする〕を有するものであり、

あるいは、-Zがオキシエチレン基であるか又はオキシエチレン基含有ポリマーである場合には、-Zはオキシエチレンポリマーであるか又はオキシエチレン基/オキシプロピレン基の比が1よりも大きいランダム又はブロックオキシエチレン/オキシプロピレン・コポリマーである請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項3】

10

前記の壁形成物質がイソシアネート壁形成物質である請求項1又は2に記載のエマルジョン。

【請求項4】

前記のイソシアネート壁形成物質が、トリレンジイソシアネート及びその異性体、フェニレンジイソシアネート及びその異性体、ピフェニレンジイソシアネート及びその異性体、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート(PMPPI)、脂肪族ヘキサメチレンジイソシアネート及びその三量体(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、p-トリルイソシアネート、ドデシルイソシアネート及びヘキサデシルイソシアネート並びにかかるイソシアネート類の混合物である請求項3に記載のエマルジョン。

【請求項5】

20

前記の壁形成物質が尿素ホルムアルデヒドプレポリマーであり、そのメチロール(-CH<sub>2</sub>OH)基が( $C_4 \sim C_{10}$ )アルカノールとの反応によって部分的にエーテル化されているものである請求項1又は2に記載のエマルジョン。

【請求項6】

請求項1に記載の反応剤をマイクロカプセル壁形成物質と反応させることからなるエマルジョンの形成方法であって、前記の壁形成物質の壁形成部分の実質的に全部を、前記の反応剤の部分-Xと、反応後に壁形成官能性がほとんど又は全く残らないように反応させ、次いで得られた界面活性剤反応生成物を使用して次後に又は同時にエマルジョンを製造することからなるエマルジョンの形成方法。

【請求項7】

30

前記の反応剤と前記の壁形成物質との反応を有機相中で予備反応として行い、得られた界面活性剤を単離するか又は前記有機相に溶解した状態で使用し、その後に、得られた界面活性剤生成物を含有する油相を水に乳化させる請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記の反応剤と前記の壁形成物質とを乳化が行われた後に、有機相中で反応させる請求項6に記載の方法。

【請求項9】

水に分散させる油相に前記の壁形成物質を、場合によっては追加の界面活性剤の存在下で及び場合によっては前記の分散させた油相に含有させるべき物質の存在下で溶解し、同時に前記の反応剤を水性連続相に加え、その後に該反応剤と該壁形成物質とを連続相と分散相液滴の界面で反応させて界面活性剤を生成させる請求項6に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の技術分野

本発明は、ナノサイズ及びミクロンサイズのエマルジョン並びにその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、実質的に水不溶性の液状物質の乳化液滴であり且つその安定性界面がその中に組み込まれている界面活性剤を有するものであり、それによって多数の利点を有する界面を形成する乳化液滴に関する。また、本発明は、かかるエマルジョンの製造方法及び使用方法に関する。

【0002】

50

## 発明の背景

エマルジョンの使用は、化学技術、例えば製薬工業、特殊化学品工業及び農産業において周知である。農業においては、エマルジョンは除草剤、殺虫剤、殺菌剤、殺生物剤及び肥料の送達に適した配合物を提供する。農業用途以外の用途としては、染料、インキ、医薬、香料添加剤及び芳香剤の配合物が挙げられる。

### 【0003】

界面活性剤は、油の水への乳化プロセス（及びそれとは逆の水の油への乳化プロセス）を促進し且つこのようにして形成されたエマルジョンを物理的分解プロセスに逆らって安定化させるのに必要とされる。

### 【0004】

界面活性剤は、界面に比較的容易に吸着する（及び該界面から脱着する）ことができる。このプロセスはエマルジョンの不安定化を招き得；また、ミセル形成効果も系全体に諸成分の再分配を招き、オストワルド熟成及びその望ましくない相互作用を招く場合が多い。エマルジョンを安定化させるための多くのアプローチは全て、安定化メカニズムとして典型的な界面活性剤の吸着を用いる前記の効果の一つ又はそれ以上に依存している。

### 【0005】

水中油エマルジョン（EWと略記する）は、連続水性媒体に分散させた油滴の分散物からなる。かかる製品は、種々の工業において、例えば食品（例えば、マヨネーズ）、洗剤（例えば油分沈着物の除去）、医薬（例えば、薬物投与）、化粧品（例えば、スキンクリーム）及び農業製品（濃厚液として及び散布のために水に希釈した液として）において広く使用され且つ遭遇する。

### 【0006】

EWは、農業において、慣用の乳剤（ECと略記する）（単位有効成分当たり少ない溶媒が可能である場合がある）よりもより環境上魅力的な形態の油性系を処方する手段として重要であり、しかもまた水中油と懸濁剤（SC）との混合物からなるサスペンション・エマルジョン（SEと略記する）すなわちサスポエマルジョンの前駆物質としても重要である。かかるEW又はSE製品は、対応するEC製品よりも皮膚及び眼に対する毒性値を低く且つ高い引火点及びより良いHDPE容器適合性を有する傾向がある。

### 【0007】

EWは、希釈されていない状態のECと違って、動力学的な意味で安定であるにすぎない。これは、その系が本質的に熱力学的に不安定であり、また非自然発生的に（non-spontaneously）形成されるにすぎないものであり得るからである。これは、大きな油滴、すなわち1mlの容量をもつ油滴（これは平均で0.001mlに相当する多数の液滴それぞれに乳化される）を考えるならば、理解することができる。上記の嵩高な油がより小さい単位に細分化される結果として、その界面領域は極めて大きくなる。この大きな界面エネルギーは、界面張力と増大した表面積  $A$ （但し、 $A = A_2 - A_1$ であり、 $A_2$ は細分化された液滴の全面積であり、 $A_1$ は嵩高な油の全面積である）をもつ製品によって提供される大きな表面エネルギーによって達成される。吸収された分子が界面に存在しない場合には、界面張力  $\mu_{SL}$  は比較的大きく、従って界面を作り出すための界面自由エネルギー  $A \mu_{SL}$  は極めて大きいものであり得る。このように、界面自由エネルギーは乳化のプロセスを妨害する。

### 【0008】

しかし、乳化プロセスにおいては、小さな液滴が多数形成され、これはその系の全エントロピーの増大によって達成されることが言及されるべきである。このエントロピーの増大は、その値が界面自由エネルギーに比べて比較的小さいが、乳化プロセスを促進した。熱力学の第二法則から、乳化の界面自由エネルギーは次の式で表される：

$$G^{form} = A \mu_{SL} - T S^{Conf}$$

（式中、 $S^{Conf}$  は配置エントロピー用語である）。

### 【0009】

ほとんどの分散プロセスにおいて、 $A \mu_{SL} - T S^{Conf}$  であり、従って  $G^{form}$  は

10

20

30

40

50

大きく、しかも正の数(positive)である。このように、乳化のプロセスは非自然発生的であり、従って時間の経過と共に凝集及び/又は合体してその系の全エネルギーを低下させる傾向をもつ。

【 0 0 1 0 】

液滴の凝集及び/又は合体(coalescence)を防止するためには、液滴同士の間エネルギー障壁を作って、液滴同士が接近することを防止することが必要である。このエネルギー障壁は、いつも存在しているファンデルワールス引力に打ち勝つ反発力の生成の結果である。反発力と引力の間の均衡は、凝集と合体に逆らって系の安定性を決定する。粒子同士の間接近を防止するのに十分な障壁(すなわち、コロイド的な意味で安定性)を得るように配置できると仮定するならば、その他にどのような因子が液滴を連続相に均一に懸濁された状態にしておく役割を果たすのであろうか? 最も重要な因子の一つは比重であり、これは液滴と媒体との間の密度差と、液滴の大きさに応じてクリームの緻密層に液滴の分離を生じさせることができる。

10

【 0 0 1 1 】

連続媒体中に分散した液滴の分散物の構造が変化し得る5つの基本的な方法がある。これらを以下に要約する:

1. 液滴の大きさ(又は液滴の大きさの分布)が変化しないが、エマルジョン内部の平衡液滴濃度勾配が増大する。極限状況では、得られる結果は系の一端に液滴同士の密集した配置(array)(通常はランダムである)であり、その容積の残部は連続相液で占有される。この現象は系に作用する外力場、通常は、重力、遠心力又は静電気の場合によって生じる。“クリーミング”は液滴がエマルジョンの上部の濃厚層に集まる特殊な例である。並列効果(parallel effect)は、油相が、クリームが油相の密度が1.00よりも小さい場合に容器の上部に浮上するというよりもむしろ容器の底に沈降するような、1.00よりも大きい密度をもつ場合に認め得る。

20

【 0 0 1 2 】

2. また、基本的な液滴の大きさ又は分布が変化しないが、エマルジョン内の液滴の凝集物が集合する。個々の液滴はその同一性を保持する。この凝集のプロセスは液滴同士の間引力が存在することにより生じる。

【 0 0 1 3 】

3. 上記の凝集プロセスにおいて、エマルジョンのバルク中の凝集物中の凝集液滴、あるいは、沈降又はクリーミングによって生じる密集した配置の液滴は、凝集してより大きい液滴を形成する。これは初期の液滴サイズの分布に変化を生じる。ここでの限界状態(limiting state)は、エマルジョンの2種類の不混和性バルク(bulk)液体への完全な分離である。このように、液滴の合体は、凝集物又は密集した配置において接触している2種類の液滴を隔離している(連続相の)薄い液膜の消失を伴う。従って、ここで考慮すべき力は、一般に薄い液膜内で作用している力である。この力は複合及び変化させ得る。混合エマルジョン系、例えば液3の連続相に分散した液1の液滴と液2の液滴が存在する混合エマルジョン系では、液1の液滴と液2の液滴の間での合体は、液1と液2が互いに混和性である場合に生じるだけである。これらの液が不混和性である場合には、液滴の付着又は液滴の飲み込み(engulfment)が生じる。いずれの場合にも、接触している液滴同士の間薄い液膜が消失する。2種類の液滴が互いに接近する場合には、界面が変形し得ることから、界面の変動(fluctuation)を生じる。この変動の幅は、液滴の凝集が生じるような相当な程度まで増大し得る。しかし、この変動幅の増大は、変動が増大する間に膜の膨張をもたらす界面張力勾配によって妨害される。膜の膨張の結果、膜の残部よりも比較的高い界面張力をもつ領域が作成される。これは、界面の変動を弱める傾向をもつ界面張力において勾配を作る。このプロセスの駆動力はギブス弾性である。ギブス弾性が高ければ高いほど、液滴が合体する傾向が小さくなる。

30

40

【 0 0 1 4 】

液滴の合体を遅らせ得る別の因子は、多数の巨大分子膜、例えばタンパク質に関して役割を果たす表面粘度である。実際、かかる膜は粘弾性であり、膜における高粘度と、変動

50

の増大を防止する弾性との組み合わせにより合体を防止する。界面の弾性と粘度は、特に薄膜のドレイネッジ(drainage)が早い場合には、液滴の合体の防止について十分な判定基準であり得ないかもしれない。従って、上記のドレイネッジの速度(rate)と平衡薄膜厚とに関する情報を得て、エマルジョン安定性を評価することが必須である。

【 0 0 1 5 】

4 . エマルジョンの平均液滴サイズが、液滴が合体することなく大きくなり得る別の方法は、分散相と連続相のそれぞれを形成する2種類の液滴が完全に不混和性でない場合に生じる。これは実際には、液滴の対の全てがある限られた程度まで相互に混和することができる場合である。真の単分散エマルジョン系を用いて開始した場合には、この相互溶解性から生じる効果は生じないであろう。しかし、エマルジョンが多分散系である場合には、オストワルド熟成として知られているプロセスにより、小さい液滴を犠牲にして大きい液滴が生成するであろう。原則として、この系は、全ての液滴が同じ大きさに達する平衡状態に至るであろう(これは勿論、本発明者らがたった1個の大きい液滴を有する場合の状態であり得る)。オストワルド熟成のプロセスは、小さい液滴と大きい液滴の間の溶解度の相違により生じる。半径  $a$  をもつ粒子の溶解度  $S$  は  $2\mu/a$  に比例し(式中、 $\mu$  は界面張力である)、この場合には  $S$  が大きければ大きいほど液滴の半径は小さくなる。従って、半径  $a_1$  をもつ粒子と半径  $a_2$  をもつ粒子の2種類の粒子(但し、 $a_1 < a_2$ ) について、溶解度  $S_1$  は溶解度  $S_2$  よりも大きく、しかも下記の式の通りである。

【 0 0 1 6 】

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\mu}{p} \left( \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right)$$

(式中、 $M$  は密度  $p$  をもつ物質の分子量である)。従って、オストワルド熟成の駆動力は、溶解度  $S_1$  と  $S_2$  の間の差にある。これは、時間と共に小さい液滴が溶解する傾向があり且つ溶質がバルク溶液に拡散し、大きい粒子の表面に沈着することを意味する。これは、粒子サイズ分布のより粗い粒子方向への移動を生じる。これは、一方で沈降を加速し、他方では生体利用性の低下を生じるかも知れないという理由から、明らかに望ましくない。

【 0 0 1 7 】

5 . エマルジョンの構造が変化し得るさらに別のプロセスは、エマルジョンが“逆転”すること、例えば  $o/w$  エマルジョンが  $w/o$  エマルジョンに変化することである。これは、温度の変化又は複数の成分の一方の成分の濃度の変化によって、あるいは系に新たな成分を添加することによって引き起こし得る。これは、油の体積分率が、通常は最大パッキング・フラクション(packing fraction)である限界値  $c_r$  を超える場合に生じ得る。例えば、均一な球体の分散物については  $c_r$  は  $0.74$  であり、前記の  $c_r$  を越えるの増大は通常は逆転を生じる。多分散系に関しては、明らかに  $c_r$  は  $0.74$  を超え得る。

【 0 0 1 8 】

それ故、前記に挙げた4つの主要なプロセスは、沈降(クリーミング)、凝集、合体及びオストワルド熟成として要約することができる。確かに、実際の系においては、4つのプロセスの全てが同時に又は任意の順序で連続して生じると思われ、これはエマルジョンの貯蔵条件下の前記の4つの基本的プロセスに関する相対速度定数に依存するであろう。

【 0 0 1 9 】

エマルジョンの安定化のアプローチは、一般に静電的又は立体的な手段による液滴同士の間での反発作用を誘導しようとする試みの形をとり、これは通常は界面活性剤の使用を意味する。

【 0 0 2 0 】

最も良い界面活性剤(乳化剤)は2つの主要な基：すなわち、懸垂基(anchoring group) B (この基は、連続媒体中における最小溶解度と、油表面に対する高親和性とを持つように選択されねばならない)と、懸垂基 A (この基は、連続媒体による最大溶解度と、油表面に対する最大親和性とを持つように選択されねばならない)とからなるブロック又はグ

10

20

30

40

50

ラフト型の界面活性剤である傾向がある。

前記の基 A と基 B の比率は、最大吸着が生じるように適切に選択されねばならない。前記のブロック又はグラフト・コポリマーのミセル形成を最小限にして、吸着をより都合よくなるようにすべきであることは明らかである。前記の基 A の鎖の長さは、立体的に安定化された粒子に関する典型的なエネルギー相互作用 / 距離曲線において認められるエネルギー最小値が小さくなるような十分な長さをもつ吸着層を生じるために最適化されねばならない。基 A と基 B の種々の組み合わせを作成し得、その組み合わせば A - B ブロックコポリマー、A - B - A ブロックコポリマー及び B A<sub>n</sub> グラフトコポリマーが最も普通である。

【 0 0 2 1 】

また、ギブス弾性を高める物質を選択することも必須である。このような理由から、界面活性剤混合物、重合体 / 界面活性剤の組み合わせ、又は液晶相が安定なエマルジョンを製造するのに最も効果がある。

【 0 0 2 2 】

エマルジョンの沈降 / クリーミングを防止するためには、(a) 重力に打ち勝つための高い低剪断粘度と、(b) 網状構造 (ネットワーク) 全体の圧縮に打ち勝つのに十分な弾性 (モデュラス又は降伏応力) とをもつ系において “構造” (ゲル網状構造) を構築することが必須である。この両方は、媒体中で “弾性” 三次元網状構造を形成する第二の相を加えることによって達成できる。数種の系が利用でき、その中でキサントガム (微生物多糖)、ナトリウム・モンモリロナイト、微晶質セルロース及び微粉砕シリカ (ヒュームドシリカ) がおそらくは最も普通に使用される。キサントガムは、重合体鎖が重なり合う結果として、高弾性系を形成する。ナトリウム・モンモリロナイト及び微晶質セルロースは、薄い粘土板及び / 又は edge-to-face 凝集の周りの伸長した二重層の相互作用の結果として、ゲル構造を形成する。ヒュームドシリカは、鎖凝集体形成の結果として弾性網状構造を形成する。キサントガムと、ナトリウム・モンモリロナイト、微晶質セルロース又はシリカとの混合物を使用することが普通である。

【 0 0 2 3 】

その他の種々の方法を使用してエマルジョンにおいてゲル構造を構築し得る。その一つの例は、静電的に又は立体的に安定化された分散物の制御された凝集である。静電的に安定化された分散物に関しては、制御された凝集は、十分に深い二次最小値 (deep secondary minimum) (1 ~ 5 kT のオーダー) の形成を生じる電解質を添加することによって生成される。この方法は、電解質濃度がある限界値に到達した場合には凝集 (coagulation) が生じ得ることから、極めて注意深く適用しなければならない。立体的に安定化された分散物に関しては、制御された凝集は、吸着された層の厚みを減らすことによって達成し得る。別の制御された凝集方法は、立体的に安定化された懸濁物に遊離の非吸着性重合体を添加することによって誘導される方法である。遊離ポリマー (例えば、ポリエチレンオキシド) の臨界体積分率よりも上では、弱い凝集が生じる。これは、通常、枯渇凝集 (depletion flocculation) と呼ばれる。

【 0 0 2 4 】

“安定な” エマルジョンを製造し且つかかるエマルジョンが劣化するプロセスをさらに十分に理解するために、多くの研究が行われている。

【 0 0 2 5 】

“安定な” エマルジョンを製造する試みとしては下記の 1 ~ 5 が挙げられる。

1 . 油相の密度を水性相の密度に釣り合わせる (クリーミング又は沈降を最小限にする) が、これは、温度による密度の変化と配合物中の有効成分の濃度低下を生じる限界とにより実際には達成することが困難である。

2 . 狭い粒度分布を有するエマルジョンの調製。これは、単分散エマルジョンはオストワルド熟成を行うことができず、処理中に達成できる分布が狭ければ狭いほど、系のオストワルド熟成の推進力が小さくなるという理由からである。

3 . 帯電安定性、立体安定性を達成するのに “最も良い” 界面活性剤の選択。

4 . コロイド安定剤例えばポリビニルアルコールの使用。

10

20

30

40

50

5. 液/液界面で吸着された固体粒子いわゆるピカリング(Pickering)エマルジョンによる安定化。

【0026】

これらのアプローチの幾つかは、単一の配合物において貯蔵安定性製品を得るために用いられるべきであり得ることが知見された。この場合でも、前記製品は動力学的に安定であるだけであり(すなわち、2~3年であってもよい限定された貯蔵寿命を有する)、所定の時間で分解するであろう。

【0027】

不安定化の重要なメカニズムはオストワルド熟成であるが、それは刊行された文献ではほとんど注目されていなかった。オストワルド熟成は、種々のサイズの液滴(又は粒子)同士の間の化学ポテンシャルの差により及びエマルジョン分布の形及びサイズ変化が時間と共により大きい値まで上方に(upfield)移動するような小さい粒子から大きい粒子へ油の移動により生じる。この移動は、油が連続相に溶解することによって水性相全体に存在すべきであるということが考えられている。実際に、水不溶性の油は、水中油エマルジョンとして調製された場合には“オストワルド”熟成を行わない。この事実は文献で認められている。

【0028】

しかし、最近まで、水溶解性が低く且つ急速にオストワルド熟成することが期待されない油が、実際には、エマルジョンを調製し且つ安定化させるために用いられる界面活性剤の選択に応じて迅速にオストワルド熟成を行うことができるとは認められているとは思われなかった。これは、おそらく小さい液滴から大きい液滴へのミセル移動によるものであると考えられる。従って、本発明者らは、大部分の実用的な界面活性剤で安定化されたエマルジョンにおいて、オストワルド熟成を効果的に得る2つのプロセス(少なくとも)：

(a) 分散した油の水相中の有限溶解性、

(b) 油の界面活性剤ミセルへの溶解能

を有する。

【0029】

これらのプロセスのいずれか(又は好ましくは両方)を防止することができるならば、その場合にはオストワルド熟成は生じないであろう。このことは、勿論、安定なエマルジョンがその場合に自動的に達成されるであろうということの意味しない。なぜならば、その他の要因、特に界面活性剤の種類及び量、共界面活性剤、製品貯蔵温度範囲が、配合物の定義全体において重要になるからである。しかし、オストワルド熟成を防止できるならば、これはエマルジョンの全ての製造業者及び使用者には大きな利益になるであろう。

【0030】

上記のことから、界面活性剤が界面に比較的容易に吸着することができる(且つ界面から脱着される)ことは明らかである。このプロセスは、エマルジョンの不安定化をもたらし得；さらにはミセル形成効果も系全体への成分の再分布をもたらすであろうし、オストワルド熟成及び他の望ましくない相互作用をもたらす場合もあり得る。エマルジョンを安定化させる多くのアプローチは全て、安定化メカニズムとして典型的な界面活性剤吸着を用いる前記の効果の一つ又はそれ以上に依存している。

【0031】

界面活性剤が脱着されないような方法で界面活性剤を結合させることができるならば、その場合にはより安定なエマルジョンを製造することができ、エマルジョンの加工と、悪条件下でのエマルジョンの使用について新しい可能性を開くことができる。

【0032】

利用するプロセスの種類に関わらず、最終エマルジョン製品は、その中に油滴を含有する液体として包装してもよいし、あるいは乾燥又は固体配合物、例えば農業用途のスプレータンクのような液体溶液に後で添加し得る油滴を含有する顆粒、テープ又は錠剤として包装してもよい。この液体は、水の他に種々の成分、例えば、湿潤剤、分散剤、乳化剤、保護コロイドもしくはコロイド安定剤及び界面活性剤を有する場合が多い。上記の保護コ

10

20

30

40

50

ロイドは、油滴の凝集を防止するのに役立つ。界面活性剤は、使用する界面活性剤の種類に応じて種々の機能を果たす。これらの機能としては、壁の透過性の変化、エマルジョンの分散促進、湿潤剤としての機能、泡の低減又は除去、適用される表面に対するエマルジョンの接着性の影響など挙げられる。主として、慣用の界面活性剤がエマルジョンの調製において遊離の結合されていない乳化剤として働く。

### 【0033】

#### 発明の概要

本発明者らは、マイクロカプセルの形成に慣用されている潜在的壁形成性物質と、界面変性化合物とを界面で反応させることによって、多数の利点を提供する界面活性剤を“その場”で製造できることを見出した。前記の壁形成性物質も界面変性化合物もそれ自体が界面活性剤性能をもつ必要がないが、一緒に反応して界面活性剤を形成する。

10

### 【0034】

これらの新規な界面活性剤は、油相で又は界面で一連の反応によって製造できる。前記界面活性剤は、反応剤としてオリゴマー化合物を用いる場合には、性質上、本質的に高分子であり得る。前記界面活性剤は、界面でその場で界面活性剤を形成することにより界面に結合され、その結果として非ミセル形成性であり、該界面が製剤が用いられる系に高い安定性と効率とを賦与する。

### 【0035】

上記の新規界面活性剤は、界面変性化合物と、マイクロカプセル製造に慣用されている壁形成性物質との反応によって製造される。しかし、本発明の目的は、分散液滴が、分散相液滴の内容物(すなわち、マイクロカプセル化用語における“芯物質”)の放出に対し有意な障壁を提供しないということにおいて実体のない界面活性剤物質の層によって安定化されているエマルジョンを提供するととにある。

20

### 【0036】

今般、マイクロカプセル化方法において壁変性特性をもつ化合物の1種又はそれ以上を、別の壁形成物質との反応によって、エマルジョン界面に組み込み、界面活性剤性能及びコロイド安定化性能をもつ安定なエマルジョン表面を作成できることが知見された。前記の壁変性化合物は界面活性を有していてもよいが、好ましい分子は、それ自体の中に又はそれ自体について弱い又は存在していない界面活性及びコロイド安定化特性を有する。また、この分子は典型的に官能基を1~4個有する。単独では油-水界面で壁形成物質に対して何らの界面活性を示し得ない界面変性化合物を含むことによって、エマルジョンは標準的に界面活性剤によって安定化される慣用のエマルジョンの特性を示し得る。これらの薬剤(agent)又は化合物は、界面に添加される薬剤の種類に応じてエマルジョンが、例えば特定の表面に多かれ少なかれ付着するようになるか、改良された分散性を示すか、又は保護コロイドとして機能し得るように、エマルジョンの性質を変化させるのに役立つ。

30

### 【0037】

本発明の新規な界面活性剤系は、下記の利点及び特徴の少なくとも一つ、好ましくはその全部を提供する。

### 【0038】

1. 下記に関するエマルジョンの改良された安定性:

40

- 1.1 凝集、凝結、液滴サイズの成長の防止、
- 1.2 改良された熱貯蔵安定性、
- 1.3 改良された耐共溶剤配合性、
- 1.4 改良された耐添加剤衝撃性、
- 1.5 改良された耐電解質性、
- 1.6 改良された製剤相溶性

2. 遊離の界面活性剤を有しないことにより生じる性質

- 2.1 低発泡、
- 2.2 オストワルド熟成プロセスが存在しない(又は最小限であること)
- 2.3 改良されたSE安定性(最小ミセル形成効果)

50

### 3. 粒度及びPSDの制御

#### 3.1 界面活性剤とより少ない小粒子とのより効率的な使用

4. 特定の油と末端使用要件に対して化学的性質を適合させる能力

5. 特定用途についての表面電荷及び電荷密度の制御。

#### 【0039】

これらの新規界面活性剤は、油相中で直接に又は界面で一連の反応によって製造できる。前記界面活性剤は、このようにして界面に結合され、非ミセル形成性であり、該界面活性剤が使用される系に対して高い安定性と効率を付与する

エマルジョンの油・水の界面に組み込まれた界面変性剤を有するエマルジョンは、種々の特性に影響を及ぼすことができる。これらの特性としては、エマルジョンの改良された安定性、例えば、エマルジョンの凝集防止、粒子サイズの成長の低下又は排除、改良された熱貯蔵安定性、及び改良された配合適合性が挙げられる。現在のエマルジョンと異なり、遊離の界面活性剤の濃度を下げるか又は界面剤を存在させないことによって、発泡が減少するか又は除かれ、またエマルジョンの大きさをよりよく制御することができる。伝統的なエマルジョン中の粒子サイズは、剪断と、エマルジョンを調製するのに使用される慣用の乳化剤(界面活性剤)の添加量とにより調節される。通常は界面で吸収によって働く高濃度の界面活性剤は、得られるエマルジョンの安定性に悪影響を及ぼす場合が多いものであり得る(例えば、ミセル-誘導オストワルド熟成によって)。本発明は、かかるエマルジョンの調製方法及びこのようにして形成されたエマルジョンの両方にある。

#### 【0040】

本発明の一つの要旨によれば、エマルジョン組成物であってその中に結合された界面変性剤の1種又はそれ以上を有するエマルジョン組成物が記載される。前記の界面変性剤は、本質的に陰イオン性、陽イオン性、両性、両親媒性、立体性、加水分解性、相溶性及び/又は高分子量である。帯電した界面変性剤は、イオン化した形とイオン化していない形の間でスイッチを入れることができるかもしれないし又はできないかもしれない。高分子薬剤の例としては、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂及び共重合体、グラフトポリマー、スターポリマー、オリゴマー、巨大モノマー及びこれらの配合物が挙げられる。

#### 【0041】

エマルジョンの表面にイオン性基が存在すると、隣り合った粒子同士の間で電荷反発力的手段が提供され、これは配合物のコロイド安定性を促進する。電荷反発力は、陽性基同士又は陰性基同士の間で存在し得る。コロイド安定化はまた、相互作用する粒子同士の間での立体安定剤を阻害することによって安定性を維持する非帯電親水性部分によって影響され得る。好ましい安定化方法は、エマルジョン製品の所望される用途に左右されるであろう。例えば、正荷電構造物は、負荷電生物学的物質に強く付着する。

#### 【0042】

本発明の別の要旨によれば、安定剤、例えばアルコール類、チオール類、アミン類及びイソシアネート反応種の1種又はそれ以上をエマルジョンの界面に導入する方法が記載される。

#### 【0043】

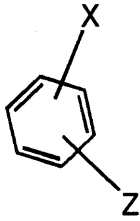
発明の詳細な説明

慣用のエマルジョンプロセスにおけるエマルジョン界面形成方法を変えることによって、エマルジョンの諸性質を変える変性された化学構造物を製造できることを知見した。本発明の方法は、界面変性化合物であってそれ自体の界面活性を示してもよいし又は示さなくてもよいが、エマルジョンの界面に組み込まれた場合に高められた特性をもつエマルジョンを提供する界面活性剤を形成する界面変性化合物を用いる。この新規界面活性剤は、界面変性化合物を、マイクロカプセルの製造に慣用されている壁形成物質と反応させることによって製造される。かかる壁形成物質は、慣用のマイクロカプセル化において分散相エマルジョン液滴と連続相の界面で重合してマイクロカプセル壁を形成するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーである。しかし、本発明の方法では、前記のモノマー、オリゴ

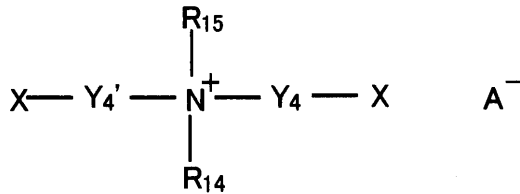
マー又はプレポリマーのポリマー形成部分の実質的に全部を、界面変性化合物の反応性部分と、界面活性剤を形成し且つ反応後に壁形成官能価がほとんど又は全く残らないように反応させる。その結果、分散した液滴は、分散相液滴の内容物(すなわち、マイクロカプセル化用語において“芯物質”)の放出に有意な障壁を提供しないということにおいて実体的な界面活性剤物質の層によって安定化される。

## 【 0 0 4 4 】

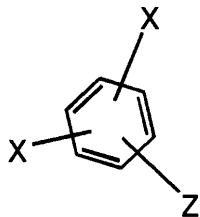
本発明によれば、連続相との界面に界面活性剤層を有する分散相液滴を含有してなるエマルジョンであって、前記の界面活性剤層がマイクロカプセル壁形成物質の壁形成部分と、下記の構造式 (IA)、(IB)、(IC)、(ID)、(IIA)、(IIB)、(IIC)、(IIIA)、(IIIB)、(IIIC)、(IIID) 又は (IVA) ;



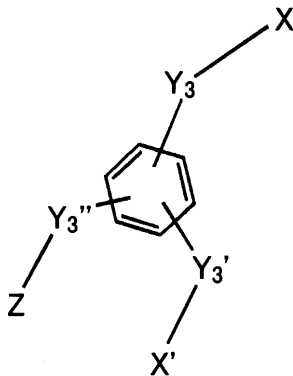
(ID)



(IIC)



(IIIB)



(IIIC)

10

20

30

40



の化合物であるかスルホネート ポリエステル ポリオールである反応剤に存在する部分 - Xとの反応によって形成されるものであり且つ前記の壁形成物質の壁形成部分の実質的に全部を、前記反応剤の1個又はそれ以上の部分 - Xと、反応後に壁形成官能性がほとんど又は全く残らないように反応させたものである、

{但し前記のスルホネート ポリエステル ポリオールはスルホイソフタル酸ナトリウム、アジピン酸、シクロヘキサンジメタノール、メトキシ - ポリエチレグリコール (分子量750) 及びトリメチロールプロパンを反応させてヒドロキシル価150~170を有する生成物を得ることによって調製されるものであり；

前記の構造式 (IA) ~ (IVA) においてZは存在するならばスルホネート基、カルボキシルレート基、ホスホネート基、ホスフェート基、第四級アンモニウム塩、オキシエチレン基からなるか又はオキシエチレン基含有ポリマーからなり；

各々のX又はX' はそれぞれ独立してヒドロキシル基、チオール基、基 - NHA (基中、Aは水素原子であるか、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキル基である) 又は基 - CO - ORであり、前記の基のRは水素原子であるか、あるいは炭素原子を1~30個有する炭化水素部分であってハロ基、アミノ基、エーテル基もしくはチオエーテル基又はこれらの組み合わせの1種又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい炭化水素部分であり；

前記の構造式 (IA) の化合物において、Y<sub>1</sub>はXとZを結合する部分を表し且つ炭素原子を1~20個有する直鎖又は分枝鎖アルキル連鎖であるか；あるいはナフチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり；

前記の構造式 (IB) の化合物において、R<sub>4</sub>はエンドキャップ基であって (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキル基であり；r及びsはそれぞれ独立して0~3000であり (但し、sは0ではなくr+sの合計は7~3000である) 且つE0及びP0はそれぞれランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表し；

前記の構造式 (IC) の化合物において、R<sub>4</sub>' は (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキル基であるエンドキャップ基であり、r'、s' 及びtはそれぞれ独立して0~2000であり (但し、s' は0ではなく且つr'+s'+tの合計は7~3000である) 且つE0及びP0はそれぞれオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表し；

前記の構造式 (ID) の化合物において、X及びZは前記で定義した意義を有するものであるか、又はX及びZが一緒に反応することができる隣り合った置換基である場合には、これらは反応条件下で開環することができる環状酸無水物を形成してもよく；

前記の構造式 (IIA) の化合物において、a及びbはそれぞれ独立して0~3000であり (但し、aは0でなく、a+bの合計は7~3000である) 且つE0及びP0はランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキシプロピレン基をそれぞれ表し；

前記の構造式 (IIB) の化合物において、a'、b' 及びcはそれぞれ独立して0~2000であり (但し、bは0でなく且つa'+b'+cの合計は7~3000である) 且つE0及びP0はオキシエチレン基及びオキシプロピレン基それぞれを表し；

前記の構造式 (IIC) の化合物において、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は同一であっても異なってもよく、水素原子、直鎖又は分枝鎖 (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>) アルキル基、アリール基、又は (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキルアリール基であり [前記の基のそれぞれのアリール基は、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルキル基、ニトロ基又はハロ基で置換されていてもよい] 且つY<sub>4</sub>及びY<sub>4</sub>' は同一であっても異なってもよく、基 - R<sub>8</sub> - 又は - R<sub>7</sub> - (L<sub>1</sub>)<sub>n</sub> - [基中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して (C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>) 直鎖又は分枝鎖アルキル結合基であってハロゲン原子又は (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>) アルコキシ基で置換されていてもよい (C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>) 直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub> はポリオキシアルキレン基であり；nは2~20である]

であり且つA<sup>-</sup>は適当な陰イオンであり；

前記の構造式(IIIA)の化合物において、 $R_6$ は水素原子であるか、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基であってエーテル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基であり且つ $Y_2$ 及び $Y_2'$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して基 $-R_7-(L_1)_n$  - 又は $-R_8-$ であり〔基中、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $(C_1 \sim C_{10})$ 直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であってハロゲン原子又は $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ基で置換されていてもよい $(C_1 \sim C_{10})$ 直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ $(L_1)_n$ はポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基又はポリオキシブチレン基であり； $n$ は2~20である〕

前記の構造式(IIIB)の化合物において、 $X$ 及び $Z$ は前記で定義した意義を有するものであり；

前記の構造式(IIIC)の化合物において、 $Y_3$ 、 $Y_3'$ 及び $Y_3''$ はそれぞれ $X$ 又は $Z$ (存在し得る場合)と環状構造の基との間の直接結合を表すか、あるいは基 $-(L_2)-R_9$ であり〔基中、 $L_2$ はエステル結合基 $-C(O)-O-$ であり、 $R_9$ はオキシエチレン基、オキシプロピレン基もしくはオキシブチレン基又は重合度2~20のポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基もしくはポリオキシブチレン基である〕；

前記の構造式(IIID)の化合物において、 $R_{10}$ は $(C_1 \sim C_8)$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基であり且つ $X$ 及び $X'$ は同一であっても異なってもよく、前記アルキル鎖の同じ炭素原子又は異なる炭素原子に結合していてもよく、 $-L_5-$ は基 $-(L_1)_n$  - 又は $-R_8-$ の結合基〔基中、 $R_8$ 及び $(L_1)_n$ は前記の式IIIAについて前記に定義した意義を有する〕であり且つ $R_{11}$ は $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基であり；

前記の構造式(IVa)の化合物において、 $Y$ 及び $Y'$ はそれぞれ独立して直鎖又は分岐鎖 $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル基、前記の式 $-(L_1)_n$  - で表されるポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレンポリマー鎖又は前記の基 $-(L_2)-R_9$ である}連続相との界面に界面活性剤層を有する分散相液滴を含有してなるエマルジョンが提供される。

#### 【0046】

典型的には、本発明の界面変性分子は、約2000以下の分子量をもつ。強イオン性基、例えばスルホン酸基を有する界面変性化合物については、該分子は約1000以下の分子量を有していてもよい。界面変性剤とすでに反応させてあるプレポリマーにおいては、約10,000よりも小さい分子量をもつことが好ましいものであり得る。

#### 【0047】

前記の式の $-X$ は、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基又はカルボン酸エステル基であることが好ましい。 $-X$ はアミノ基であることが特に好ましい。 $X$ がアミノ基である場合には、 $X$ は基 $-NHA$ 〔式中、 $A$ は水素原子又は $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基である〕であることが好ましい。 $X$ がカルボン酸エステル基である場合は、 $X$ は基 $-CO-OR$ (式中、 $R$ は水素原子であるか又は炭素原子を1~30個有する炭化水素部分であってハロ基、アミノ基、エーテル基又はチオエーテル基あるいはこれらの組み合わせの1種又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい炭化水素部分である)であることが適当である。イソシアネート壁形成系に関しては、 $R$ は水素原子であることが好ましい。アミノプラスト壁形成系に関しては、 $R$ は水素原子又は $(C_1 \sim C_{12})$ 直鎖又は分岐鎖アルキル基であることが好ましい。前記の構造式(IV)において、基 $-X-$ は壁形成物質と反応を行うことができるべきであり、アミノ結合基 $-NH-$ であることが好ましい。部分 $-X$ が2個以上存在する場合には、それぞれの $X$ は同一であっても異なってもよい。

#### 【0048】

本発明の表面変性化合物は、マイクロカプセルの表面で界面活性を付与することができる官能基( $Z$ として示す)を1個又はそれ以上有する。基 $Z$ の性質は、水中油系(これは本発明の好ましい系である)に関しては、マイクロカプセルの調製方法において連続水性相と強く相互作用するようなものである。しかし、本発明はまた、油中水系に関しても有用であり；そこでは基 $Z$ は有機連続相と強く相互作用しなければならない。 $Z$ は帯電していてもよいし又は帯電していてもなくてもよいが、本発明においては、 $Z$ は水中油系については親水性である。前記の式中の $-Z$ はスルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフェート基、第四級アンモニウム塩、ベタイン、オキシエチレン基又はオ

10

20

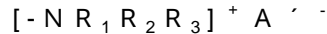
30

40

50

キシエチレン基含有ポリマーからなることが好ましい。-Zがスルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基又はホスフェート基である場合には、Zは遊離の酸の形であってもよいが、塩(すなわちZ陰イオン)、例えば、アルカリ金属塩の形で存在させることが好ましい。前記の

-Zが第四級アンモニウム塩(この表現は本明細書で使用する)である場合には、-Zは次の構造式：



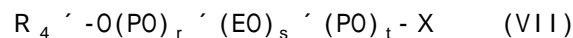
〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立して水素原子又は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基であり且つ $A^-$ は適当な無機又は有機陰イオン、例えばハロゲン陰イオン又は酢酸陰イオンである〕。 $R$ の1個は水素原子であることが好ましい。前記の-Zは、陽荷電種又は陰荷電種である場合は、pHに応じて荷電種からイオン化していない形に転化させてもよいし、その逆の場合であってもよいことが認められるであろう。従って、例えば、イオン化していない形の基-Zを含有する分子を組み込み、次いでそれをその後イオン化された形に転化させることが好都合であり得る。

【0049】

-Zがオキシエチレン基又はオキシエチレン基含有ポリマーである場合には、-Zはオキシエチレンポリマー又はランダムあるいはブロックオキシエチレン/オキシプロピレン・コポリマー、好ましくはオキシエチレン/オキシプロピレンの比が1よりも大きいコポリマーであることが好ましい。従って、典型的には、Zは次の形：



〔式中、 $R_4$ はエンドキャップ基、例えば( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基、特にメチル基であり、 $r$ 及び $s$ はそれぞれ独立して0~3000、さらに好ましくは0~2000であり(但し、 $s$ は0ではなく且つ $r+s$ の合計は約7~約3000、さらに好ましくは約10~約2000である)、且つEO及びPOはそれぞれランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表す〕を取り得る。前記の $r$ 及び $s$ は、それぞれ独立して0~100である(但し、 $r+s$ の合計は約10~約100である)。 $r$ 及び $s$ はそれぞれ独立して0~25であり且つ $r+s$ の合計が10~25であることがさらに好ましい。 $s$ は1より大きいことが好ましく、例えば $s$ は $r$ よりも少なくとも4倍大きいことが好ましい。-Zがオキシエチレン/オキシプロピレン基含有ブロックコポリマーを表す場合には、-Zは次の構造式：



〔式中、 $R_4'$ はエンドキャップ基、例えば( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基、特にメチル基であり、 $r'$ 、 $s'$ 及び $t$ はそれぞれ独立して0~2000であり(但し、 $s'$ は0ではなく且つ $r'+s'+t$ の合計は約7~約3000、さらに好ましくは約10~約2000である)且つEO及びPOはそれぞれオキシエチレン基及びオキシプロピレン基を表す〕を有し得る。 $s'$ は $r'+t$ の合計よりも大きいことが好ましく、例えば $s'$ は $r'+t$ の合計よりも少なくとも4倍大きいことが好ましい。 $r'$ 、 $s'$ 及び $t$ はそれぞれ独立して0~100であることが好ましい(但し、 $r'+s'+t$ の合計は約10~約100である)。

【0050】

Zが前記の構造式(II)の構造-Z-を有する場合には、Zは以下の式(IIA)に示すような式を有するオキシエチレン基含有ポリマーであること適当である。

【0051】

XとZの両方は、同時にカルボキシレートでないことが好ましい。

X及びZと一緒に反応することができる基、例えばカルボキシレート及び/又はスルホネートである場合には、X及びZは一緒になって壁変性反応の条件下で開環することができる環構造を形成し得ることが認められるであろう。

【0052】

官能基Xと官能基Zを結合する部分は、50~4000の分子量をもち、置換されていてもよいアリアル単位、炭化水素単位又は複素環単位、あるいはこれらの組み合わせであっても

10

20

30

40

50

よく、その内部に結合されたアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アセタール基、エステル基、チオエステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキサン基、もしくはホスホンアミド基又はこれらの組み合わせを有していてもよい。 $-CCH_3CH_2O-$  単位のようなある種のエーテル基は、前記の変性分子の油相への溶解性を促進することが知られている。官能基 X が 2 個以上存在する場合には、これらの基は原子 2 ~ 400 個、さらに好ましくは原子 2 ~ 150 個分離していてもよい。

#### 【 0 0 5 3 】

官能基 X と官能基 Z を結合する部分は、70 ~ 2000 の好ましい分子量を有し、特に典型的には下記の鎖又は基を単独で又は組み合わせで有する：

- ・ 炭素原子を総計 1 ~ 400 個、好ましくは 2 ~ 200 個、さらに好ましくは 2 ~ 100 有する直鎖又は分岐脂肪族鎖であって、環中に炭素原子を 3 ~ 14 個有する飽和又は不飽和脂肪族又は芳香族炭素環式基を 1 個又はそれ以上有していてもよい直鎖又は分岐脂肪族鎖の 1 個又はそれ以上（但し、前記の脂肪族炭素又は炭素環の炭素は、その内部にハロ基、アミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アセタール基、エステル基、チオエステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、尿素基、カーボネート基、シロキサン基もしくはホスホンアミド基又はこれらの組み合わせの 1 個又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい）。存在していてもよい環状構造の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

- ・ アルキル基、ハロ基、アミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アセタール基、エステル基、チオエステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、尿素基、カーボネート基、シロキサン基又はホスホンアミド基あるいはこれらの組み合わせの 1 個又はそれ以上で結合又は置換されていてもよいアルケニル基又はアルキニル基の 1 個又はそれ以上、

- ・ 原子 4 ~ 10 個の環サイズを有し且つ窒素原子、酸素原子、硫黄原子、スルホン基又はスルホキシド基の中から独立して選択される異種原子を 1 ~ 3 個有する複素環式基（例えばテトラヒドロフリル基、ピリジル基など）であって、アルキル基、ハロ基、アミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アセタール基、エステル基、チオエステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、尿素基、カーボネート基、シロキサン基又はホスホンアミド基あるいはこれらの組み合わせの 1 個又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい複素環式基の 1 個又はそれ以上、

- ・ 飽和又は不飽和脂肪族又は芳香族炭素環式基であって、その環（1 個又は複数）の中に炭素原子を 3 ~ 14 個有する飽和又は不飽和脂肪族又は芳香族炭素環式基の 1 個又はそれ以上（但し、前記の脂肪族又は芳香族炭素環炭素は、ハロ基、アミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アセタール基、エステル基、チオエステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、尿素基、カーボネート基、シロキサン基又はホスホンアミド基あるいはこれらの組み合わせの 1 個又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい）。環状構造の代表例としてはフェニル基、ナフチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

#### 【 0 0 5 4 】

任意の置換基であるアルキル基は、典型的には炭素原子を 1 ~ 8 個、好ましくは 1 ~ 6 個、さらに好ましくは 1 ~ 4 個、最も好ましくは 1 ~ 3 個有するものであり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基である。

#### 【 0 0 5 5 】

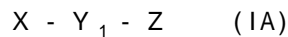
Z の性質及び / 又は官能基 X と官能基 Z を結合する部分の性質は、  
(i) 表面変性化合物の不連続油相への溶解性及びその連続水性相とカプセル化されるべき不連続油相の間の異なる溶解度、(ii) 選択される方法及び / 又は (iii) 以下に詳細に述べるような変性カプセルの特性に影響を及ぼす。

#### 【 0 0 5 6 】

前記の一般構造式 (I) ~ (IV) の官能基 X と官能基 Z とを結合する部分を次のような表面変性化合物により例証するが、それに限定されるものではない。

## 【0057】

好ましい構造式(I)は、次の式：



〔式中、 $Y_1$  はXとZを結合する部分を表し(但し、式中の直線はこの場合には結合を表す)且つ  $-X$  及び  $-Z$  は前記の意義を有する)を有する。〕

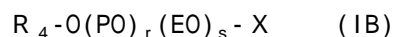
## 【0058】

前記の式(IA)において、 $Y_1$  はXとZを結合する部分について前記に挙げた結合基のいずれかであり得るが、炭素原子を1~20個、好ましくは2~10個有する直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であるか；あるいはフェニル基、ナフチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であるか；あるいは、Zがオキシエチレン基又はオキシエチレン基含有ポリマーである場合には、 $Y_1$  はXとZの間の直接結合であることが好ましい。

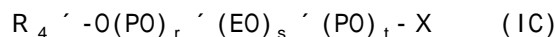
10

## 【0059】

前記の式(IA)は、Zがこのようなオキシエチレン基含有ポリマーである場合には、次の式：



〔式中、 $R_4$ 、 $r$  及び  $s$  は前記の構造式(VI)に関連して定義した意義を有する)を有する。  
- Zがブロックコポリマーである場合には、構造式(IA)は次の式：



〔式中、 $R_4'$ 、 $r'$  及び  $s'$  は前記の構造式(VII)に関連して定義した意義を有する)を有する。式(IA)で示され、式中のXが-OHである場合の化合物の例は、分子量350~2000のメトキシポリエチレングリコール〔 $MeO(EO)_nOH$ 〕である。

20

式(IA)で示される化合物であって、式中のXがアミノ基である場合の化合物の具体例は、JEFFAMINE XTJ-508〔 $MeO(EO)_n(PO)_mNH_2$ 〕(式中、 $n$ は32であり且つ $m$ は10である)である。その分子量は2000である。(JEFFAMINEはHuntsman社の商標である)。

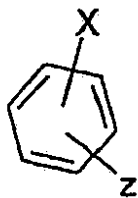
## 【0060】

上記の式(IA)で示される化合物であって、式中の $Y_1$ がアルキル結合基である場合の化合物の例としては、タウリンナトリウム塩( $H_2NCH_2CH_2SO_3Na$ )、2-メルカプトエタンスルホン酸( $HSCH_2CH_2SO_3H$ )、2-(ジメチルアミノ)-エタンチオール塩酸塩〔 $[(CH_3)_2N^+(H)CH_2CH_2SH]Cl^-$ 〕及び3-メルカプトプロピオン酸( $HSCH_2CH_2CO_2H$ )及びその塩が挙げられる。

30

## 【0061】

$Y_1$ がアリール基のような環状構造基である場合には、前記の式(IA)中の置換基X及びZは、環中の直接の置換基、例えば：



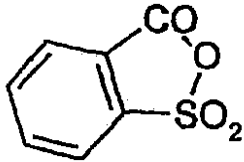
(ID)

40

であり得る。

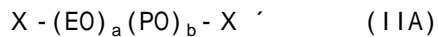
## 【0062】

X及びZがカルボキシレート基及び/又はスルホネート基のような一緒に反応することができる隣り合った置換基である場合には、これらは反応条件下で開環することができる環状酸無水物を形成していてもよい。かかる化合物の例は、2-スルホ安息香酸無水物である。



## 【 0 0 6 3 】

前記の構造式(II)において、2個の基Xが分子の末端基である場合には、  
- Z - はオキシエチレン基含有ポリマーであり得、基 - Z - とそれぞれの - X との間には  
直接結合が存在する。このような、一つの好ましい構造式(II)は、次の式：



〔式中、a、b及びcはそれぞれ独立して0～3000、好ましくは0～2000であり（但し、  
aは0でなく且つa + bの合計は約7～約3000、好ましくは約10～約2000である）且つEO  
及びPOはランダム又はブロック構造で配置されていてもよいオキシエチレン基及びオキ  
シプロピレン基を表す〕

を有する。a及びbはそれぞれ独立して0～200であることがさらに好ましい（但し、a  
+ bの合計は約10～約200である）。aはbよりも大きいことが好ましく、例えば、aは  
bよりも少なくとも4倍大きいことが好ましい。式中の - Z - がエチレンオキシド、プロ  
ピレンオキシドブロックコポリマーである場合には、前記化合物は次の式：



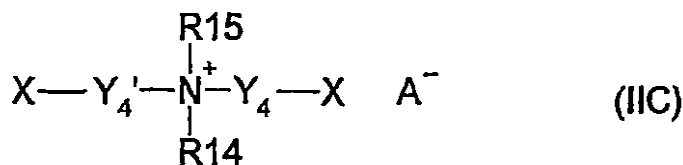
〔式中、a'及びb'はそれぞれ独立して0～2000であり（但し、b'は0でなく且つa'  
+ b' + c'の合計は約7～約3000、好ましくは約10～約2000である）且つEO及びPOは  
オキシエチレン基及びオキシプロピレン基それぞれを表す〕

を有する。b'はa' + c'の合計よりも大きい、例えばa' + c'の合計よりも少なくとも  
4倍大きいことが好ましい。a'、b'及びc'はそれぞれ独立して0～200である（但し、  
a' + b' + c'の合計は約10～約200である）。基X及び基X'は、同一であっても異なっ  
ていてもよいが、同一であることが都合がよい。上記の式(IIB)で示される化合物であっ  
て、式中の末端OH基が-NH<sub>2</sub>基に置換されている場合の化合物の例は、Huntsman社から市販  
されているJEFFAMINE ED2003

〔H<sub>2</sub>NCHMeCH<sub>2</sub>-(PO)<sub>a</sub>-(EO)<sub>b</sub>-(PO)<sub>c</sub>-NH<sub>2</sub>〕（式中、a + c = 2.5であり且つb = 41である）  
である。

## 【 0 0 6 4 】

また、前記の構造式(II)の - Z - は第四級アンモニウム塩であってもよい。従って、例  
えば別の好ましい構造式(II)は、次の式(IIC)を有する：



{ 式中、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は同一であっても異なってもよく、水素原子、直鎖又は分岐鎖  
(C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>)アルキル基；アリアル基、例えばフェニル基；又は(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアリ  
ール基、例えばベンジル基であり〔前記の基のそれぞれのアリアル基は慣用の置換基、例  
えば(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基、ニトロ基又はハロ基で置換されていてもよい〕且つY<sub>4</sub>及び  
Y<sub>4</sub>'は同一であっても異なってもよく、基 - R<sub>8</sub>- 又は - R<sub>7</sub>-(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-

〔基中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であ  
って、ハロゲン原子又はエーテル基、例えば(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基で置換されていても  
よい(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>はポリオキシアルキレ  
ン基、例えばポリオキシエチレン基、好ましくはポリオキシプロピレン基又はポリオキシ  
ブチレン基であり；nは2～20、好ましくは4～10である〕

10

20

30

40

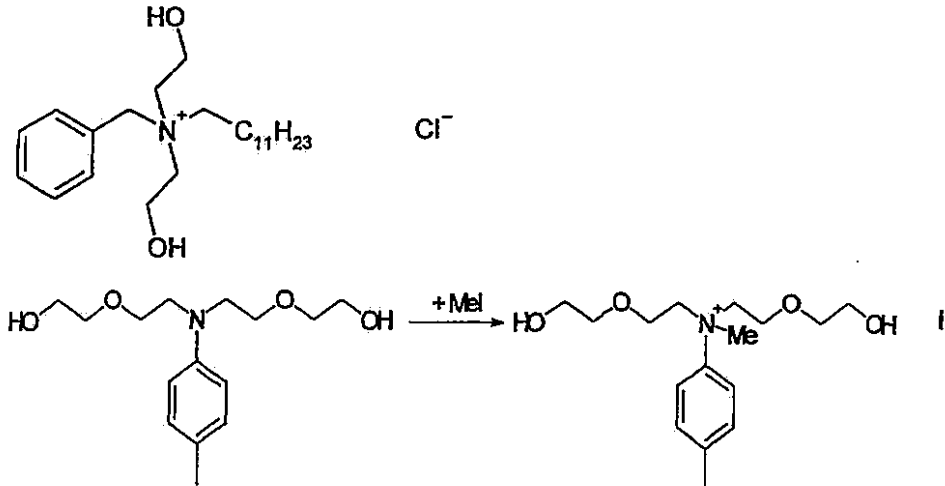
50

であり且つ A- は適当な陰イオンである}。

【 0 0 6 5 】

R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>の両方が同時に水素原子ではないことが好ましい。式(II C)で示される表面変性化合物の例は、以下に例示するようなベンゾオキシニウムクロリド又は以下に例示するようなアミノオキシエチレンジオールである。

【 0 0 6 6 】



10

20

【 0 0 6 7 】

2個の基 X が分子の両末端の基であり且つ Z が側基 (pendant group) である構造式 (III) は、次の形をとり得る：



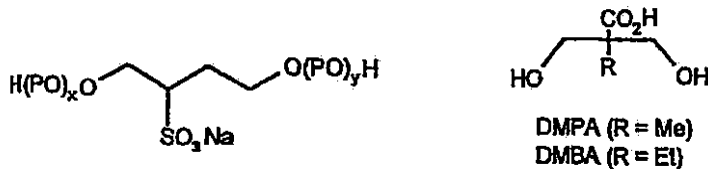
{ 式中、R<sub>6</sub> は水素原子であるか、好ましくはエーテル基、例えば (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル基であり且つ Y<sub>2</sub> 及び Y<sub>2</sub>' は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して基 -R<sub>7</sub>-(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>- 又は -R<sub>8</sub>-

{ 基中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して (C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>) 直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であってハロゲン原子又はエーテル基例えば (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルコキシ基で置換されていてもよい (C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>) 直鎖又は分岐鎖アルキル結合基であり且つ (L<sub>1</sub>)<sub>n</sub> はポリオキシアルキレン基、例えばポリオキシエチレン基、好ましくはポリオキシプロピレン基又はポリオキシブチレン基であり； n は 2 ~ 20、好ましくは 4 ~ 10 である } である}。

30

【 0 0 6 8 】

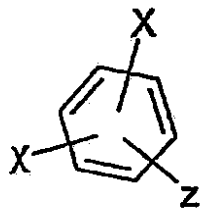
前記の式 (III A) で示される化合物は、(i) 1,4-ブタンジオール-3-スルホン酸ナトリウム、(ii) ジメチロールプロピオン酸 (“DMPA” と略記する) 及び (iii) ジメチロール酪酸 (“DMBA” と略記する) によって例示される。



40

【 0 0 6 9 】

X と Z を結合する部分がアリアル基のような環状構造基である場合には、前記の構造式 (III) の置換基 X 及び Z は、環における直接置換基、例えば：



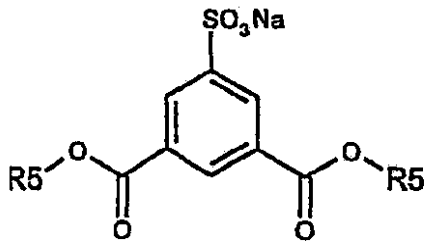
(III B)

であってもよい。

【 0 0 7 0 】

前記の式(III B)で示される化合物の例は、下記の5-ソジオスルホイソフタル酸エステル (SSIPAと略記する) によって例示される。

10



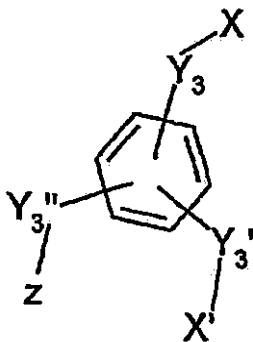
SSIPA

(式中、二つの基  $\text{R}_5$  は同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子、アミノ基、エーテル基又はチオエーテル基、あるいはこれらの組み合わせの1個又はそれ以上で結合又は置換されていてもよい炭素原子1~30個を有する炭化水素基である)。  $\text{R}_5$  は、( $\text{C}_6\text{~}\text{C}_{20}$ )直鎖又は分岐鎖アルキル基であることが好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

また、前記の基  $\text{X}$  と基  $\text{Z}$  は、前記の環状構造基に結合基によって結合されていてもよく、例えば前記の構造式(III)で示される化合物は、次の式(III C) :



III C

〔式中、 $\text{Y}_3$ 、 $\text{Y}_3'$  及び  $\text{Y}_3''$  は、それぞれ基  $\text{X}$  又は  $\text{Z}$  (存在し得る場合)と環状構造基との間の直接結合を表すか、あるいは前記の複数の結合基の - つを表し得る〕

を有していてもよい。具体的には、 $\text{Y}_3$ 、 $\text{Y}_3'$  及び  $\text{Y}_3''$  は、それぞれ前記の  $\text{Y}_2$  について定義した定義を有し得る。また、 $\text{Y}_3$ 、 $\text{Y}_3'$  及び  $\text{Y}_3''$  は、それぞれ次の基  $-(\text{L}_2)\text{-R}_9$

40

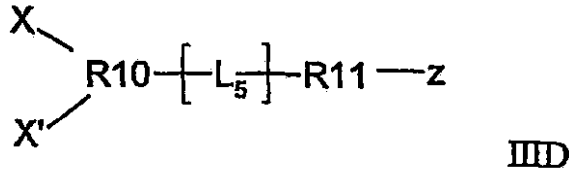
〔基中、 $\text{L}_2$  はエステル結合基  $\text{-C(=O)-O-}$  であり、 $\text{R}_9$  はオキシエチレン基、オキシプロピレン基もしくはオキシブチレン基又は重合度2~20のオポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基もしくはポリオキシブチレンである〕であってもよい。一つの態様において、 $\text{Y}_3''$  は基  $\text{Z}$  と前記アリール環の間の直接結合を表し、 $-\text{Y}_3-$  及び  $-\text{Y}_3'-$  は共に、前記の基  $-(\text{L}_2)\text{-R}_9$  (基中、 $\text{R}_9$  はオキシエチレン基である) であり、且つ  $\text{X}$  は  $\text{-OH}$  である。前記の式(III C)で示される化合物の例は、下記の(iv) 5-ソジオスルホイソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル) (“EG-SSIPA” と略記する) である。



【 0 0 7 2 】

前記の構造式(III)で示される化合物の別の好ましい一群は、次の式(IIID)：

10

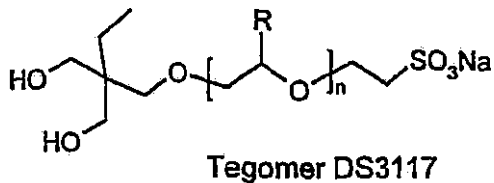


{ 式中、 $R_{10}$ は( $C_1 \sim C_8$ )直鎖又は分岐鎖アルキル基であり且つ2つの基X及びX'は同一であっても異なってもよく、前記アルキル鎖の同じ炭素原子又は前記アルキル鎖の異なる複数の炭素原子に結合していてもよく、結合基- $L_5$ -は基-( $L_1$ ) $_n$ -又は- $R_8$ -

20

〔基中、 $R_8$ 及び( $L_1$ ) $_n$ は式IIIAに関して前記に定義した意義を有する〕であり且つ $C_{11}$ は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基である}

を有する。前記の式(IIID)で示される化合物の例として、Goldschmidt社から供給されるスルホン化ジオール Tegomer DS3117を挙げ得る。

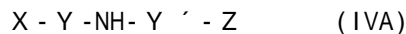


$n=20 \sim 25$ ;  $R=H$ 又は $CH_3$ ：

30

【 0 0 7 3 】

前記の構造式(IV)において、基-X-は結合基であり、前記の壁形成物質と反応することができる。構造式(IV)中の基-X-は、-NH-であることが好ましい。従って、前記の構造式(IV)で示される化合物の一般式は、次の式(IVA)：

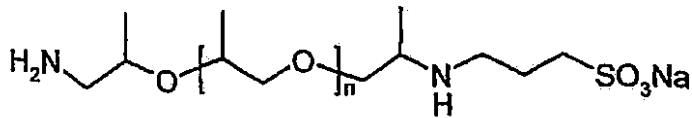


(式中、Y及びY'は前記の結合基であり得るか、又はZがオキシエチレン基含有ポリマーである場合にはZ-と-NH-の間の直接結合を表す)である。前記の基-X-及び-NH-それぞれと、壁形成物質との反応性は必ずしも同じである必要はなく且つ、関連する基に応じて、壁形成物質との主反応は末端基-Xを介するか又は基-NH-を介するかいずれかであり得る。ある状況では、基-NH-と壁形成物質の間では反応があり得なく、かかる場合には基-NH-は基-X-とみなすべきではなく、むしろXとZを一緒にする部分における内部アミノ結合基とみなすべきである。Y及びY'の好ましい構造としては、それぞれ直鎖又は分岐鎖( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル基、ポリオキシエチレン基、あるいはさらに好ましくは前記の式-( $L_1$ ) $_n$ -で表されるポリオキシプロピレン又はポリオキシブチレンポリマー鎖あるいは前記の基-( $L_2$ )- $R_9$ あるいは基- $R_{12}$ -( $L_2$ )- $R_9$ 〔基中、 $R_9$ 及び $L_2$ は前記の意義を有し且つ $R_{12}$ は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基である〕が挙げられる。前記の式(IVA)で示される化合物は、例えば下記の(i)~(iii)の化合物である：

40

(i) Rasching社から市販されているPolyEPS 520

50



Raschig Poly-EPS 520-Na

〔前記の式(IVA)において、-Y-がポリオキシプロピレン基であり且つY´がC<sub>3</sub>アルキル基である化合物〕；

(ii) Jeffamine 1000M (Huntsman社から市販されている)とエチルヒドロキシエチルアクリレートとのマイケル付加物〔MeOEO<sub>n</sub>PO<sub>m</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(但し、nは約18であり且つmは約3である)〕〔前記の式(IVA)において、Zが基-NH-と直接結合したメチルキヤップドポリエチレン基含有ポリマーであり且つY´が前記の基-R<sub>12</sub>-(L<sub>2</sub>)-R<sub>9</sub>(基中、R<sub>9</sub>はオキシエチレン基である)である化合物〕；

10

(iii) Jeffamine M1000のエトキシ化付加物〔MeOEO<sub>n</sub>PO<sub>m</sub>NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)H〕〔前記の式(IVA)において、Zが基-NH-と直接結合したメチルキヤップしたポリエチレン基含有ポリマーであり且つYがポリオキシエチレン基である化合物)。

## 【0074】

前記の構造式(V)は、スルホイソフタル酸ナトリウム、アジピン酸、シクロヘキサンジメタノール、メトキシポリエチレングリコール(分子量750)及びトリメチロールプロパンを反応させて150~170の範囲内のヒドロキシル価をもつ生成物を得ることによって調製されるスルホン化ポリエステルポリオールによって例証される。前記生成物の構成組成は使用する条件に応じて変化させ得る。当業者には、前記の反応は複数の分子の混成混合物を生成するので、構造式(V)はスルホン化ポリエステルポリオールの正確な表示として採用されるべきないことが認められるであろう。しかし、典型的には、前記スルホン化ポリエステルポリオールは、少なくとも2個の末端-OHを有するであろうが、スルホン酸基は基-Zを提供する。しかし、構造の部分変化(variation)は、部分-Xの個数が絶対数又は正確な整数よりもむしろ平均であり、特に平均して基-Xは正確に3個ではあり得ないことを意味し得る。

20

## 【0075】

前記の壁形成物質は、マイクロカプセル壁形成に慣用されている壁形成性モノマー、オリゴマー又はプレポリマーであり得る。例としては、種々様々なイソシアネート重合先駆物質、非イソシアネート先駆物質及び場合によってはエーテルか尿素ホルムアルデヒドプレポリマーが挙げられる。非イソシアネート先駆物質の例としては、ポリエステルポリチオエステル及びポリアミド(前記の基-Xと反応する壁形成部分が-COClである)、ポリスルホンアミド(前記の基-Xと反応する壁形成部分が-SO<sub>2</sub>Clである)、ポリホスホンアミド(前記の基-Xと反応する壁形成部分が-POCl<sub>2</sub>である)、ポリカーボネート(前記の基-Xと反応する壁形成部分が-OCOCiである)及びポリシロキサン(前記の基-Xと反応する壁形成部分が-SiRR´Clである)の先駆物質が挙げられる。

30

## 【0076】

しかし、前記の壁形成物質はイソシアネート壁形成物質(前記の基-Xと反応する壁形成部分がイソシアネートである)又はエーテル化されていてもよい尿素ホルムアルデヒドプレポリマー(前記の基-Xと反応する壁形成部分がメチロール又はエーテル化メチロールである)であることが好ましい。

40

## 【0077】

マイクロカプセルの慣用の壁形成法に適したイソシアネートは、当業者には周知であり、本発明の方法に使用し得る。また、壁形成物質それ自体は本発明には必要ではないことから、慣用のカプセル化に限定された用途だけに見出されるある種の一官能価イソシアネートを使用してもよい。

## 【0078】

従って、適当なイソシアネートとしては、特に、芳香族イソシアネート、例えばトリレ

50

ンジイソシアネートの異性体、フェニレンジイソシアネートの異性体及び及び誘導体、ピフェニレンジイソシアネートの異性体及び及び誘導体、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート(PMPPIと略記する)；脂肪族非環状イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HMDIと略記する)；環状脂肪族イソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート(IPDIと略記する)及びHMDI三量体が挙げられる。また、p-トリルイソシアネート、アルキルイソシアネート例えばドデシルイソシアネート又はヘキサデシルイソシアネートのような一官能価イソシアネートを、これらの系に使用して前記の界面反応によって界面に結合された界面活性剤を首尾よく製造できる。また、アルキレングリコール部分ウレタン反応によって得られるような鎖延長イソシアネートもこの方法の良好な効果に使用し得る。イソシアネートの混合物を使用してもよい。

10

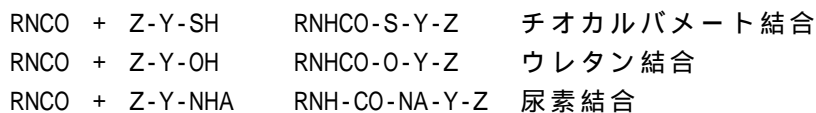
## 【0079】

本発明の界面変性化合物は、壁形成物質(この場合にはイソシアネート)と反応することができる官能基(-Xと命名する)を1個又はそれ以上有する。前記の部分Xとイソシアネートの反応は、下記に単純化のために前記の式(IA)について例証する。従って、残りの式についての反応もこの反応に対応する。例えば、カルボン酸はイソシアネートと反応して混成酸無水物を生成し、これは迅速に二酸化炭素を脱離してカルボン酸アミドを生成する：



## 【0080】

チオール基、ヒドロキシル基及びアミノ基は、イソシアネートと反応してそれぞれチオカルバメート結合、ウレタン結合及び尿素結合を生成する：



20

## 【0081】

前記に挙げた種類の官能基を使用して、本発明のマイクロカプセル壁に界面変性化合物を導入し得るが、下記に記載のようにより遅い反応が所望されない限りはヒドロキシル基及びアミノ基が特に好ましい。前記の好ましい基は、方法及び下記に詳細に説明するような界面の界面活性剤層の所定の性質を基準として選択される。

## 【0082】

前記官能基とイソシアネートの反応性は、選択される方法に影響を及ぼす。例えば、アミンとの反応は極めて早く、水性相の界面変性化合物と油性相の壁形成物質とから部分改変(modification)を可能にする。これに対して、アルコール又はチオールとの反応はそれよりも遅く、水性相から導入された場合にはその結果として壁形成の可能性と共にイソシアネートの加水分解を可能にし得る。従って、これらの分子とイソシアネートの反応は、油相中でより容易に達成される。

30

## 【0083】

前記のように、前記のモノマー、オリゴマー又はプレポリマーのポリマー形成部分の実質的に全部は、界面活性剤が形成され且つ反応後に壁形成官能性がほとんど又は全く残らないように、界面変性化合物の反応性部分と反応させる。従って、一般的に、界面変性化合物と、壁形成物質のイソシアネート基との反応の化学量論は、実質的に1:1、すなわち、壁形成物質中に存在する壁形成イソシアネート部分それぞれについて対応する界面変性化合物の対応反応性基-Xが存在する。所望ならば、過剰量の界面変性化合物を使用してもよいが、そのようにすることに特別な利点はない。同様に、非イソシアネート系においては、前記の界面変性化合物と前記の壁形成基との反応の化学量論は、実質的に1:1、壁形成物質中に存在する壁形成部分それぞれについて対応する界面変性化合物の対応反応性基-Xが存在する。

40

## 【0084】

ある場合には(特に、マイクロカプセル壁を壁形成イソシアネートに対する水のさようによって又は自己縮合反応によって形成し得る場合)、(a)界面変性化合物と壁形成物質

50

との反応及び(b)壁形成物質の壁形成反応との間に競争があってもよいことが認められるであろう。例えば、前記のように、ゆっくり反応する界面変性化合物を水性相を介して加える場合には、イソシアネート基の全部が界面変性化合物と反応してしまう前に、イソシアネートの有意な加水分解と、その後のある種の壁形成が起こり得る。反応条件は、界面変性化合物と壁形成物質の反応が優先するように選択することが好ましい。例えば、壁形成反応を慣用的に高められ温度で行う場合には、界面変性化合物との反応は、それよりも低い温度、例えば周囲温度で、該低い温度で反応することができる界面変性化合物を使用して行うことが適当である。

【0085】

しかし、少ない割合の壁形成がイソシアネート(又は別の系における別の壁形成部分)と界面変性化合物の反応と競争して生じるエマルジョンは、本発明からは除外されない。一般的に、全エマルジョン液滴/マイクロカプセルに対する界面活性剤/壁の層の重量比は、直接の尺度ではないが、壁形成の度合いをよく示す。一般的に、この場合は、全エマルジョン液滴/マイクロカプセルに対する界面活性剤/壁の層重量比〔界面活性剤/壁の層+液滴/マイクロカプセルの顔内容物(content)〕は、1重量%よりも小さいであろう。

10

【0086】

官能基(-X)が2個以上存在する場合には、架橋反応を生じることができる。

【0087】

例えば、官能基(-X)が2個存在する場合には、二官能価イソシアネートとの反応は、直鎖が伸張した界面変性分子を生じるであろう。

20

【0088】

特に基(-X)又はイソシアネートが比較的反応しない場合には、触媒を使用してイソシアネートと界面変性化合物の間の反応を促進させ得る。かかる反応が均質な油相中で行われる達成される場合には、ジブチル錫ジラウレートのような触媒が適している。かかる反応が水中油エマルジョンの界面で達成される場合には、相間移動触媒、例えば米国特許第4,140,516号明細書に記載の触媒が適当である。

【0089】

また、本発明のエマルジョンの形成に利用される好ましい壁形成物質としては、エーテル化されていてもよい尿素ホルムアルデヒド樹脂(尿素ホルムアルデヒドプレポリマー)が挙げられる。前記の物質は、エーテル化されており且つそのメチロール基(-CH<sub>2</sub>OH)がアルコール、好ましくは(C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>)アルカノール、さらに好ましくはn-ブタノールとの反応によりエーテル化されている尿素-ホルムアルデヒドプレポリマー又は樹脂からなることが好ましい。前記プレポリマー中のメチロール基の約50~約98%、最も好ましくは約70~約95%がエーテル化されていることが好ましい。

30

【0090】

本発明で使用するのに適したエーテル化された尿素ホルムアルデヒドプレポリマーとしては、例えばAmerican Cyanamid社からBeetleという登録商標で、Solutia社からResimeneという登録商標で、及びReichold Chemicals社からBeckamineという登録商標で市販されている尿素ホルムアルデヒドプレポリマーが挙げら

40

【0091】

アミノプラスト系に関しては、本発明の界面変性剤は、メチロール基及びエーテル化されたメチロール基と反応することができる官能基(-Xとして示す)の1個又はそれ以上を含有する。前記界面変性剤と、壁形成性の尿素ホルムアルデヒドプレポリマーとの反応を、下記に単純化のために上記の式(IA)について例証する。従って、残りの式についての反応もこの反応に対応する。

【0092】

例えば、界面変性剤のヒドロキシル基は、前記プレポリマー中のメチロール基又はエーテル基と反応してエーテル結合を形成すると思われる：

50



〔式中、Rは水素原子(メチロール基を形成する)又は(C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル基(エーテル基を形成する)である〕。しかし、ある条件下ではこの反応は可逆的であり得、新しいエーテル結合を有する生成物 NH<sub>2</sub>-O-R<sup>1</sup>-Z は製造条件下では十分に安定性ではないものであり得ることが注目される。

【0093】

界面変性剤のアミノ基は、前記プレポリマー中のメチロール基又はエーテル基と反応してアミノ結合を形成すると思われる：



〔式中、Rは水素原子又は(C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル基である〕。この反応は、前記のエーテル生成反応よりも可逆的ではなく且つ生成物はより安定性であると思われる。

10

【0094】

界面変性剤のチオール基は、前記プレポリマー中のメチロール基又はエーテル基と反応してチオエーテル結合を形成すると思われる：



この反応は、前記のエーテル生成反応よりも可逆的ではなく且つ生成物はより安定性であると思われる。従って、一般に、アミノプラスト系を使用する場合には、-Xはアミノ基又は特にチオール基であることが好ましい。

【0095】

前記の界面変性剤の官能基と前記プレポリマーとの反応性は、方法の選択及び界面変性化合物の選択に影響を及ぼす。例えば、チオールとの反応は、アルコールとの反応よりも可逆的ではなく、水性相の薬剤と油相の壁形成物質とから部分改変を可能にする。

20

【0096】

前記のイソシアネート系と同様に、界面変性化合物と、壁形成物質のメチロール基(又はエーテル基)との反応の化学量論は、実質的に1:1である、すなわち、壁形成物質中に存在する壁形成メチロール部分又はエーテル部分それぞれについては対応する界面変性化合物の対応反応性基-Xが存在する。

【0097】

しかし、混成尿素-ホルムアルデヒドプレポリマーに関しては、壁形成物質に存在するどの壁形成メチロール部分又はエーテル部分も、対応する反応性基-Xと反応させることができないものであり得ること及び残りのメチロール部分又はエーテル部分が壁形成反応に参与しそうなことが認められるであろう。実際に、本発明のエマルジョンが壁形成条件(例えば、尿素-ホルムアルデヒド樹脂の場合には、熱及びpH調整)に一度も暴露されない場合には、潜在的(potential)壁形成部分がかかる条件が適用されない限りは残るかもしれない。従って、壁形成物質の壁形成部分の実質的に全部が、界面変性化合物の基-Xの1個又はそれ以上と反応後に壁形成官能性がほとんど又は全く残らないように反応すべきであるが、壁形成条件がエマルジョンに一度も適用されない状態は、壁形成物質と界面変性化合物の反応後に壁形成官能性が残らない状態であるとみなされ且つまたその未反応部分、例えば尿素ホルムアルデヒドプレポリマーのメチロール部分又はエーテル部分は、壁形成条件がエマルジョンに適用されない限り及び適用されるまでは壁形成部分であるとみなされるべきではない。

30

40

【0098】

乳化させるべき物質の性質は本発明の範囲には重要ではなく、分散相として乳化に適した物質を使用してもよい。しかし、本発明の利点は、特定の分散相物質及び用途に特に関連性がある。例えば、本発明のエマルジョンは、エマルジョン安定性、凝集及び再分散性が問題を呈する傾向がある用途に具体的な利用性が認められるであろう。分散物質は典型的には液体であり、農業用製品の場合には、1種又はそれ以上の農薬からなってもよく、又は農業用製品の場合には、インキ、染料、生物活性剤、医薬又はその他の製品からなってもよい。農業用製品については、前記分散相は、有効成分として農薬、例えば殺虫剤、除草剤、殺菌剤及び殺生物剤の1種又はそれ以上を含有してなる典型的には水不

50

混和性の有機溶液であってもよい。農薬は、液体であってもよいし、水不混和性の溶媒に溶解されている固体状農薬であってもよいし、又は別の農薬を含有していてもよい有機溶液に懸濁された固体であってもよい。また、有機溶液はその中に懸濁又は溶解された光安定性保護剤を含有していてもよい。

【0099】

乳化に適した農薬を使用してもよいが、単なる例としては、適当な除草剤の例は、s-トリアジン類、例えばアトラジン、シマジン、プロジン、シプロジン；スルホニルウレア類、例えばクロロスルフロン、クロリムロンエチル、メトスルフロン-メチル、チアメツロン-メチル；ホラムスルフロン、ヨードスルホルン (iodosulforn) 及びトリケトン類、例えばスルコトリオン (sulcotrione) である。別の適当な化合物は、殺菌剤 (E)-メチル-2-[2-(6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イルオキシ)フェニル]-3-メトキシプロパノエートである。

【0100】

適当な殺虫剤の例としては、ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、フェンバレレート、シフルトリン、レスメトリン、アレスリン、エトフェンプロクス、テフルトリン及び -シハロトリンが挙げられる。

【0101】

前記固体を懸濁する液体は、第二の除草剤、特にチオカルバメート又はハロアセトアニリド、好ましくはアセトクロールであるのが適している。ハロアセトアニリド類、特に -クロロアセトアニリド類として一般的に知られているサブクラスは、除草剤の周知の分類であり、多数の作物及び非作物に使用され且つ提案されている。この分類のよく知られているものとしては、 -クロロ-6'-エチル-N-(2-メトキシ-1-メチルエチル)-アセトアニリド (メトラクロール)、N-プトキシメチル- -クロロ-2',6'-ジエチルアセトアニリド (ブタクロール)、 -クロロ-2',6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセトアニリド (アラクロール)、2-クロロ-N-(エトキシメチル)-6'-エチル-o-アセトトルイジド (アセトクロール) 及び -クロロ-N-イソプロピルアセトアニリド (プロバクロール) が挙げられる。このタイプの化合物の多くは、多数の特許明細書に記載されている。

【0102】

チオールカルバメート類は周知の分類の除草剤であり、モリネート (S-エチル=ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カルボチオエート)；ブチレート (S-エチル=ジイソブチルチオカルバメート)；EPTC (エチル=ジプロピルチオールカルバメート)；トリアレート (2,3,3-トリクロロアリルジイソプロピルチオールカルバメート)；ジアレート (シス-1-トランス-2,3-ジクロロアリルジイソプロピルチオールカルバメート)；及びバーナレート (S-プロピル=イソプロピルチオールカルバメート) が挙げられる。前記液体が除草剤である場合には、本発明のマイクロカプセルは、生物活性化合物を0.1~55重量%含有することが好ましい。

【0103】

また、前記液体は、水不混和性であり且つマイクロカプセルの器壁を形成するのに使用される前記のモノマー、オリゴマー又はプレポリマーを溶解するのに十分な極性である有機溶媒であってもよい。適当な溶媒は当業者には周知である。例として、かかる溶媒の例は、芳香族化合物、例えばキシレン類又はナフタレン類、特に Solvesso 200；脂肪族化合物、例えば脂肪族又は環式脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン及びシクロヘキサン；アルキルエステル類、例えば酢酸アルキルエステル、例えば Exxate 700 又は Exxate 1000 及び例えばフタル酸アルキルエステル、例えばフタル酸ジエチル及びフタル酸ジブチル；ケトン類、例えばシクロヘキサノン又はアセトフェノン；塩素化炭化水素類；アルコール類、例えばイソプロピルアルコール；並びに植物油である。除草剤用の解毒剤 (セーフナー) を存在させてもよいし、多数のかかるセーフナー又は解毒剤は当該技術において周知である。

【0104】

ハロアセトアニリド系除草剤と共に使用する好ましい種類としては、ジクロロアセトア

10

20

30

40

50

ミド類、例えばジクロロミド(N,N-ジアリル-ジクロロアセトアミド)；  
2,2,5-トリメチル-3-ジクロロアセチルオキサゾリジン(R-29148)、N-ジクロロアセチル  
-1-オキサ-4-アザスピロ[4,5]デカン(AD-67)；4-ジクロロアセチル-2,3-ジヒドロ-3-メ  
チル-1,4-ベンゾオキサジン(CGA-154281)；1-(ジクロロアセチル)ヘキサヒドロ-3,3,8a  
-トリメチルピロロ-[1,2-a]-ピリミジン-6(2H)-オン及びN-(1,3-ジオキサラン-2-イル  
メチル)-N-(2-プロペニル)-2,2-ジクロロアセトアミド(PPG-1292)が挙げられる。これ  
らのジクロロアセトアミド類及びその他のジクロロアセトアミド類は、例えば、米国特許  
第4,124,372号；

同第4,256,481号；同第4,294,764号；同第4,448,960号；同第4,601,745号；

同第4,618,361号；同第4,708,735号及び同第4,900,350号各明細書に記載されている。セ  
ーフナー又は解毒剤の別の公知の種類としては、ある種のオキシム誘導体(例えば、米国  
特許第4,070,389号及び同第4,269,775号明細書)、チアゾールカルボン酸及び誘導体(例  
えば、米国特許第4,199,506号明細書)、ハロアシルテトラヒドロイソキノリン(例えば、  
米国特許第4,755,218号明細書)、アリアルシクロプロパンカルボニトリル(例えば、米国  
特許第4,859,232号明細書)及び1,8-ナフタル酸、その酸無水物及び誘導体が挙げられる  
。セーフナー又は解毒剤が含有される場合には、これらは通常は有機又は水不混和性の相  
に含有させ得るであろう。

#### 【0105】

光安定性保護剤を本発明に使用する場合には、該光安定性保護剤は、二酸化物チタン、  
酸化亜鉛又はこれらの混合物であることが好ましい。一般的に、光安定性保護剤は、有機  
層に対して約0.1～約50重量%、好ましくは約1～約10重量%の量で使用する。二酸化物  
チタンと酸化亜鉛の混合物は、これらの物質を約1：10～約10：1の重量比で含有する  
であろう。

#### 【0106】

本発明に適した生理活性物質であって紫外線による劣化又は分解に暴露され、従って保  
護剤を必要とする生理活性物質としては、ピレスロイド類及びピレトリン類が挙げられる  
。紫外線による分解に感受であることが知られている多数のピレスロイドとしては、ペル  
メトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、フェンバレレート、シフルトリン、レスメ  
トリン、アレスリン、エトフェンブロックス、及びシハロトリンが挙げられる。紫外  
線による劣化又は分解に感受であることが知られているその他の生理活性物質としては  
、除草剤トリフルラリン、アイオキシニル及びナプロパミド、殺虫剤ピリミホス・メチル  
及びクロルピリホス並びに殺菌剤アゾキシストロピンが挙げられる。本発明のマイクロカ  
プセルは、紫外線感受性の生理活性物質を1種又はそれ以上含有していてもよい。

#### 【0107】

本発明で使用する液体は、紫外線による劣化に感受性の液状生理活性物質であってもよ  
いし、又は通常はそのように感受性ではない生理活性物質(しかし、その中に光感受性で  
ある第二の生理活性物質が懸濁されている)であってもよいし、あるいは水と不混和性で  
あり且つ紫外線感受性の生理活性物質を懸濁又は溶解している有機溶媒であってもよい。  
前記液体は、いずれの場合にも、マイクロカプセルの器壁を形成するのに使用される1種  
又は複数のプレポリマーを溶解するのに十分に極性であるべきである。

#### 【0108】

また、本発明のエマルジョンは、懸濁液の水性相(又は両方の水性相)に溶解又は懸濁  
している少なくとも2種の物質を含有するサスポエマルジョンに変化させ得る。かかる組  
み合わせ製品は、蔵安定性又は貯蔵可能であり、例えば不混和性の複数の農薬を一緒に施  
用し得る組み合わせ農薬製品の製造であってもよい。

#### 【0109】

当業者は、農薬以外の分野、例えば限定されないがカプセル化された染料、インキ、医  
薬、風味剤及び芳香剤において本発明のエマルジョンを製造するために、慣用の方法を容  
易に適用できるであろう。一般的には水中油技術がより適しているが、本発明はまた水中  
油エマルジョン技術を包含する。油相、例えば農薬用途のマイクロカプセルと関連した前

10

20

30

40

50

記の油相に、慣用の溶媒を使用してもよい。

【 0 1 1 0 】

前記界面変性化合物と前記壁形成物質の反応は、有機相において予備反応として行ってもよい。得られた界面活性剤は単離してもよいし又は有機相に溶解して使用してもよく、例えば面活性剤生成物を含有する油相をその後に水に乳化させてもよい。所望ならば、イソシアネート基全部が完全に反応することを確実にするために、反応の経過を、例えばイソシアネート基の赤外線検出によって監視してもよい

【 0 1 1 1 】

分散相に含有させるべき物質、例えば農薬は、有機相に、界面変性化合物と壁形成物質の反応を行う前に又は好ましくは反応の後に加えてもよい。

10

【 0 1 1 2 】

別法として、界面変性化合物と壁形成物質は、乳化を行った後に有機層中で反応させてもよい。

【 0 1 1 3 】

別法として、壁形成物質は、水に分散している油相に溶解してもよい(場合によっては追加の界面活性剤の存在下で且つ場合によっては任意の物質、例えば分散させた油相に含有させるべき農薬の存在下で)、これと同時に界面変性化合物が水性連続相に加えらる。その後、界面変性化合物と壁形成物質は、連続相と分散相液滴との界面で反応して界面活性剤を形成する。

【 0 1 1 4 】

20

エマルジョン形成の例証

実施例で用いた粗原料のリスト：

Solvesso 200 (Exxon社製)、

Solvesso 100 (Exxon社製)、

オレイン酸メチル (Cognis社製)、

Suprasec 2211 (PAPIの商業グレード)、

Suprasec 5025 (PAPIの商業グレード)、

トリルジイソシアネート (Aldrich社製)、

トリルイソシアネート (Aldrich社製)、

ドデシルイソシアネート (from Aldrich)、

30

Jeffamine M-1000 (Huntsman Chemicals社製のアルコキシル化アミン)、

Jeffamine M-2070 (Huntsman Chemicals社製のアルコキシル化アミン)、

Hyvis 07 (BP Chemicals社製の市販ポリイソブチレン)、

Jayflex DINP (Exxon社製のフタル酸ジイソノニル)、

Poly EPS-520 Na (Raschigas社製の特許明細書に記載のもの)、

-シハロトリン (Syngenta社製の殺虫剤)、

フルアジホップ-p-ブチル (Syngenta社製の除草剤)、

ピコキシストロピン (Syngenta社製の殺菌剤)

【 0 1 1 5 】

1. イソシアネート-PEG-Me 界面活性剤

40

油(例えば、界面活性剤を製造するために反応させる成分を含有するSolvesso)を水に加え、剪断してエマルジョンを得ることによって、エマルジョンを調製した。

界面活性剤は、適当なイソシアネート(油相の2重量%)と適当なメチルキャップPEG(ポリエチレングリコール)(イソシアネートに対して1モル当量)とを含有する油相(表1に記載のSolvesso 200又はオレイン酸メチル)の溶液を室温で攪拌することによって調製した。上記の2成分を反応させるのに要した時間は、イソシアネートの性質に依存していた。いずれの場合にも、50重量%のEWの内部相を用いてエマルジョン10gを製造した。前記の油相を水にミキサー Ystral X1020を使用して低剪断(800rpm)下に加え、その後高剪断(3000 rpm)下で2分間混合してエマルジョンを製造した。

【 0 1 1 6 】

50

## 比較例

- (a) Solvesso 200 (Exxon社から市販されている芳香族溶媒)、  
 (b) Suprasec 2211 (Huntsman chemicals社製の市販グレードPAPI)及びSolvesso 200  
 (c) PEG-Me 350 (Aldrich社から市販されているもの)及びSolvesso 200  
 (d) オレイン酸メチルに溶解したPEG-Me 550 (Aldrich社から市販されているもの)

前記の比較例のそれぞれにおいて、反応性成分を油相に対して2重量%で加えた。これらの油相を水に加え、乳化を試みたが、生成物は全て極めて不安定であった。残りの実施例は、イソシアネートと、メチルキャップしたPEG (種々の分子量をもつ)とを反応させてその場で界面活性剤を製造する例を例証する(水に加えた油を乳化させる能力によって例証される)。

【0117】

表1

PEG-Me	溶媒	イソシアネート	攪拌時間	油相重量%	初期エマルジョンの生成	長期安定性	液滴/ $\mu\text{D}$ (v, 0.5)
比較例(a)	Solvesso 200	—	0	50	無	—	—
350 [比較例(c)]	Solvesso 200	—	0	50	無	—	—
比較例(b)	Solvesso 200	Suprasec 2211	0	50	無	—	—
350	Solvesso 200	Suprasec 2211	24	50	有	有	1.59
550	Solvesso 200	Suprasec 2211	20	50	有	有	1.31
750	Solvesso 200	Suprasec 2211	20	50	有	有	1.09
350	Solvesso 200	トリジンイソシアネート	65	50	有	有	22.51
550	Solvesso 200	トリジンイソシアネート	65	50	有	有	1.21
750	Solvesso 200	トリジンイソシアネート	65	50	有	有	1.03
550 [比較例(d)]	オレイン酸メチル	—	—	50	無	—	—
350	オレイン酸メチル	Suprasec 2211	48	50	有	クリミク	2.63
550	オレイン酸メチル	Suprasec 2211	24	50	有	クリミク	2.35
550	オレイン酸メチル	トリジンイソシアネート	48?	50	有	クリミク	1.82

前記の反応させた成分は、全て良好な性質のエマルジョンを製造した。比較例は全て、水に加えた場合に油を乳化させることができなかった。

【0118】

## 2. イソシアネート - アミンで界面で製造された界面活性剤

イソシアネート(油相の2重量%)を油に溶解し、これをモル当量のアミンを含有している水に加えて、得られた混合物を剪断するに従って生成するエマルジョンの界面で界面活性剤を生成させることによって、エマルジョンを製造した。いずれの場合も、EW(特に明記しない限りは)の50重量%の内部相を用いてエマルジョン10gを製造した。得られた油相をミキサーUltra Turraxを使用して低剪断下で水に加え、その後にミキサーの最大剪断速度で1分間高剪断混合して最終エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの体積平均直径 $\{D(v, 05)\}$ を、粒度分布測定装置 Malvern Mastersizer を使用して測定した。エマルジョン(記載した場合)を周囲温度で1ヶ月間貯蔵した後にこのエマルジョン評価することによって長期安定性を測定した。

10

【0119】

比較例：

- (a) Jeffamine M-1000 (水性相に溶解)とSolvesso 200、
- (b) Jeffamine M-2070 (水性相に溶解)とSolvesso 200、
- (c) Jeffamine D-400 (水性相に溶解)とオレイン酸メチル、
- (d) Jeffamine M-2070 (水性相に溶解)とオレイン酸メチル、
- (e) Jeffamine M-2070 (水性相に溶解)と、(“オストワルド熟成”が抑制された状態で乳化を達成するために) Solvesso 200 に溶解したHyvis 07 (油相に対して5%)、
- (f) Jeffamine D-400 (水性相に溶解)とDNIP

【0120】

20

アミン	油相	イソシアネート	油相の%	初期エマルジョンの生成は?	長期安定性は?	D(v, 0.5) /ミクロン
Jeffamine M1000	Solvesso 200	Suprasec 2211	50	有	有	5.21
Jeffamine M1000 比較例(a)	Solvesso 200	無し	50	有	無	> 50 乳化せずと分類
Jeffamine M2070	Solvesso 200	Suprasec 2211	50	有	有	6.20
Jeffamine M2070 比較例(b)	Solvesso 200	無し	50	無	無	—
Jeffamine M2070	オレイン酸メチル	トリレンジイソシアネート	50	有	有	1.95
Jeffamine M2070	Solvesso 200	トデシルイソシアネート	50	有	有	5.30
Jeffamine M2070	オレイン酸メチル	トデシルイソシアネート	50	有	有	2.46
Jeffamine M2070	Solvesso 200	p-トリルイソシアネート	50	有	有	4.48
Jeffamine M2070	オレイン酸メチル	p-トリルイソシアネート	50	有	有	2.09
Jeffamine M2070 比較例(d)	オレイン酸メチル	無し	50	有	有	1.88
Jeffamine M2070 比較例(c)	オレイン酸メチル	無し	50	有	有	3.03

10

20

30

アミン	油相	イソシアネート	油相の%	初期エマルジョンの生成は？	長期安定性は？	D(v, 0.5) /ミクロン
Jeffamine M400 比較例(f)	Jayflex DINP	無し	50	無	無	
Jeffamine M2070	Jayflex DINP	Suprasec 2211	50	有	有	1.08
Jeffamine M2070 比較例(d)	Jayflex DINP	無し	50	有	有	2.49
Jeffamine M2070 比較例(e)	19 : 1 Solvesso 200 : Hyvis 07	無し	50	有	有	1.90
PolyEPS-520 Na(1 モル当量)	Solvesso 200	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	20
PolyEPS-520 Na(2 モル当量)	Solvesso 200	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	3.5
Jeffamine M1000	λ-シロトリン (Solvesso 100 に 75 重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	2.7
Jeffamine M1000	λ-シロトリン (Solvesso 100 に 75 重量%溶解)	トデシルイソシアネート	50	有	試験せず	6.0
Jeffamine M1000	フルアジホップ-p-ブチル (Solvesso 200 に 50 重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	3.0

10

20

30

アミン	油相	イソシアネート	油相の%	初期エマルジョンの生成は？	長期安定性は？	D(v, 0.5) /ミクロン
PolyEPS-520 Na	入-シカトリン (Solvesso 100に75重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	3.0
PolyEPS-520 Na	フルアジホップ-p-ブチル (Solvesso 200に50重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	2.0
PolyEPS-520 Na	ピコキシストロビン (Solvesso 200に25重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	50	有	試験せず	7.0
PolyEPS-520 Na	ピコキシストロビン (Solvesso 200に25重量%溶解)	ドデシルイソシアネート	20	有	試験せず	6.0
PolyEPS-520 Na	ピコキシストロビン (Solvesso 200に20重量%溶解)	p-トリルイソシアネート	20	有	試験せず	6.0
PolyEPS-520 Na 比較例(f)	Solvesso 200	無し	50	乳化しなかった		

## 【0121】

これらの実施例は、界面活性剤を存在させないが、反応性イソシアネートを非界面活性剤アミンと一緒に油-水の界面で反応させ、このようにして界面で結合された界面活性剤を形成し且つ連続水性相に利用し得る遊離の界面活性剤を含有していない安定なエマルジョンを形成する能力を例証する。前記の実施例は、非イオン性界面活性剤種及び陰イオン界面活性剤種に関する調製と使用とを例証する。別の種類の界面活性剤は、当業者の能力の範囲内にある。前記の比較例は、M-2070がわずかに乳化特性を有する(DNIPを用いた場合)が遊離塩基としての特性も有する(D-400を用いた場合)ことを示し、これらは残存する遊離のオレイン酸メチルと反応してこれらの比較例〔(c)及び(d)〕において乳化剤として機能する石鹼を製造できる。しかし、水溶性が低く、遊離の酸を有していないD-400を使用すると〔比較例(f)〕、乳化を示さない。このように、反応性成分(例えば、油相と共にイソシアネートとアミン)の組み合わせれば有用な生成物をもたらす。

## 【0122】

本発明は特定の態様について記載するものであるが、その詳細は発明を限定するものと考えられるべきではなく、本発明の精神及び範囲から離れることなく種々の均等物、変化

10

20

30

40

50

及び改変を再構築し得ることが認められるであろう。また、かかる均等の態様が本発明の範囲に含まれることが理解される。

## フロントページの続き

- (72)発明者 マルクイーン, パトリック, ジョセフ  
イギリス国 バークシャー アールジー42 6イーワイ, ブラックネル, ジヤロツツ ヒル リ  
サーチ センター, シンジエンタ リミテッド内
- (72)発明者 グリーン, ニコラス, デービッド  
イギリス国 バークシャー アールジー42 6イーワイ, ブラックネル, ジヤロツツ ヒル リ  
サーチ センター, シンジエンタ リミテッド内
- (72)発明者 ピーター, キヤサリン, ジュリア  
イギリス国 バークシャー アールジー42 6イーワイ, ブラックネル, ジヤロツツ ヒル リ  
サーチ センター, シンジエンタ リミテッド内

審査官 福井 美穂

- (56)参考文献 特開平11-193305(JP, A)  
特開平01-168716(JP, A)  
特開平11-000549(JP, A)  
特開2000-136228(JP, A)  
特開平09-227335(JP, A)  
特開平05-262849(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 13  
CAplus/REGISTRY(STN)