

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-508232

(P2008-508232A)

(43) 公表日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/72 (2006.01)	A 6 1 K 8/72	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/11 (2006.01)	A 6 1 K 8/11	
A 6 1 K 8/46 (2006.01)	A 6 1 K 8/46	
A 6 1 K 8/49 (2006.01)	A 6 1 K 8/49	
A 6 1 K 8/31 (2006.01)	A 6 1 K 8/31	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-523063 (P2007-523063)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成17年7月20日 (2005.7.20)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー
(85) 翻訳文提出日	平成19年1月30日 (2007.1.30)		ルディング インコーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/053499		C i b a S p e c i a l t y C h e m
(87) 国際公開番号	W02006/010728		i c a l s H o l d i n g I n c .
(87) 国際公開日	平成18年2月2日 (2006.2.2)		スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
(31) 優先権主張番号	10/903, 642		クシュトラーセ 1 4 1
(32) 優先日	平成16年7月30日 (2004.7.30)	(74) 代理人	100068618
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 粁 経夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100080908
			弁理士 館石 光雄
		(74) 代理人	100093193
			弁理士 中村 壽夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面外観の改善のためのカプセル化蛍光増白剤組成物

(57) 【要約】

【課題】表面外観の改善のためのカプセル化蛍光増白剤組成物の提供。

【解決手段】少なくとも1種の蛍光増白剤の有効量を含む微粒子であって、ここで前記蛍光増白剤は、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと50より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成された透明又は半透明なマトリックスポリマー中に封入され、該マトリックスの全体に二次粒子が分布され、該二次粒子は、50より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成された疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーは、該マトリックスポリマーとは異なるところの微粒子は、改善された耐粉碎性を示す。それらは、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物、例えば、肌の欠陥の出現を隠す又は減少させることにおいて有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の蛍光増白剤の有効量を含む微粒子であって、ここで前記蛍光増白剤は、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと 50 より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成された透明又は半透明なマトリックスポリマー中に封入され、該マトリックスの全体に二次粒子が分布され、該二次粒子は、50 より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成された疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーは、該マトリックスポリマーとは異なるところの微粒子。

10

【請求項 2】

1 ないし 60 ミクロンの粒子径を有する請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 3】

前記マトリックスポリマーと異なる疎水性ポリマーが、ポリマー状両親媒性安定剤である請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 4】

前記マトリックスポリマーが架橋されている請求項 1 に記載の微粒子。

【請求項 5】

前記蛍光増白剤が、4, 4' - ビス - (トリアジニルアミノ) - スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸化合物、4, 4' - ビス - (トリアゾリ - 2 - イル) スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸化合物、4, 4' - ジベンゾフラニル - ビフェニル化合物、4, 4' - (ジフェニル) - スチルベン化合物、4, 4' - ジスチリル - ビフェニル化合物、4 - フェニル - 4' - ベンズオキサゾリル - スチルベン化合物、スチルベニル - ナフト - トリアゾール化合物、4 - スチリル - スチルベン化合物、ビス - (ベンズオキサゾリ - 2 - イル) 誘導体、ビス - (ベンズイミダゾリ - 2 - イル) 誘導体、クマリン化合物、ピラゾリン化合物、ナフタルイミド化合物、トリアジニル - ビレン化合物、2 - スチリル - ベンズオキサゾール化合物又は - ナフトオキサゾール化合物、ベンズイミダゾール - ベンゾフラン化合物及びオキサニリド化合物、及び、それらの同じ又は異なる化合物に属する蛍光増白剤の混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の微粒子。

20

【請求項 6】

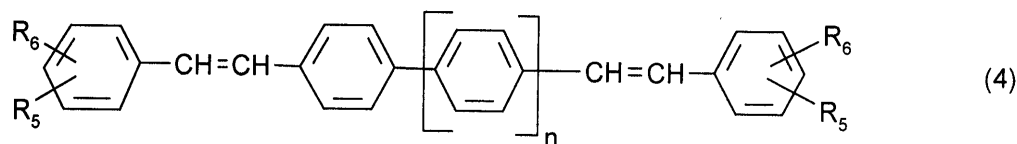
前記蛍光増白剤が、4, 4' - ビス - (トリアジニルアミノ) - スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸化合物及び 4, 4' - ジベンゾフラニル - ビフェニル化合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の微粒子。

30

【請求項 7】

前記蛍光増白剤が、式 (4)

【化 1】



(4)

40

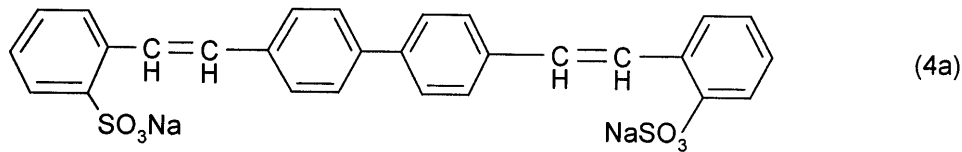
(式中、 R_5 及び R_6 は、独立して、 H 、 SO_3M 、 SO_2N (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) $_2$ 基、 O - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、 CN 、 Cl 、 COO (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、 CON (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) $_2$ 基又は $O(CH_2)_3N^+(CH_3)_2An^-$ を表わし、ここで、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム又は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わし、 An^- は、有機酸又は無機酸のアニオン又はその混合物を表わし、 n は 1 を表わす。) で表わされる 4, 4' - ジスチリル - ビフェニル化合物である請求項 6 に記載の微粒子。

50

【請求項 8】

前記蛍光増白剤が、式(4a)

【化 2】



で表わされる 4, 4' - ジスチリル - ビフェニル化合物である請求項 7 に記載の微粒子。

【請求項 9】

請求項 1 で定義された耐粉碎性微粒子、及び水以外の又は水に加えて、化粧品用として許容可能な担体又は補助剤を含む固体又は液体パーソナルケア組成物又は化粧品組成物。

【請求項 10】

前記耐粉碎性微粒子を 0.0001 ないし 10 質量% 含む請求項 9 に記載の固体又は液体パーソナルケア組成物又は化粧品組成物。

【請求項 11】

油中水又は水中油エマルジョンとして、アルコール配合物又はアルコール含有配合物として、イオン性又は非イオン性両親媒性脂質の小胞状分散液として、ゲル又は固体スティックとして調合される請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記パーソナルケア組成物又は化粧品組成物がシェービング製品、スキンケア製品、化粧用パーソナルケア製品又は光保護製品の形態である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記シェービング製品がアフターシェーブローション又はアフターシェーブクリームであり、前記スキンケア製品が肌用乳液、多目的乳液 (multi-emulsion)、スキンオイル又はボディパウダーであり、前記化粧用パーソナルケア製品がリップスティック形態の顔用化粧品、デイクリーム、顔用ローション又はクリームであり、前記光保護製品が日焼け用ローション、クリーム又はオイル、日焼け止め製品又はブレンディング製品である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 14】

更に、金属イオン封鎖剤、非カプセル化又はカプセル化着色剤、香料、増粘剤又は凝固剤 (網度調節剤)、皮膚軟化剤、非カプセル化又はカプセル化 UV 吸収剤、皮膚保護剤、抗酸化剤及び防腐剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の更なる成分を含む請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 15】

肌の欠陥の出現を隠す又は減少させる方法であって、有効量の請求項 1 に記載の耐粉碎性ポリマー状微粒子を有する固体又は液体パーソナルケア配合物又は化粧品配合物を肌の表面に適用することからなる方法。

【請求項 16】

前記パーソナルケア組成物又は化粧品組成物が、別々のポリマーマトリックス材料中に個々に封入されている異なるマイクロカプセル化蛍光増白剤を含有するポリマー状微粒子のブレンドを含む請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記パーソナルケア組成物又は化粧品組成物が、単一のポリマーマトリックス材料中に封入されている少なくとも 2 種の異なる蛍光増白剤のブレンドを含有するポリマー状微粒子を含む請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記パーソナルケア組成物又は化粧品組成物が、スキンケア製品、化粧用パーソナルケア製品又は光保護製品の形態である請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、カプセル化蛍光増白剤に関する。より詳細には、少なくとも1種の蛍光増白剤を含む耐粉碎性マイクロカプセル及びそれらの製造、少なくとも1種の蛍光増白剤の耐粉碎性マイクロカプセルを含む組成物及びパーソナルケア用途におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な用途において使用することができる改善された耐粉碎性を有する蛍光粒子を提供することが必要とされている。特に、封入された又はカプセル化された蛍光増白剤（FWA）を含む、長期間にわたり蛍光増白剤を保持し、かつ様々な環境にさらされても改善された耐粉碎性を示す製品を提供することが必要とされている。このような状況は、特に、FWAを永久的に保持することが一般的に困難であるところの油溶性及び水溶性蛍光増白剤を使用する場合にあてはまる。化粧品組成物において、FWAが永久的に保持されない場合、化粧品の持続的な視覚効果が損なわれ得る。

10

【0003】

米国特許第5,234,711号明細書は、インク配合物中に利用される顔料粒子のカプセル化法及び化粧品のためのそれらの使用を開示している。該化粧品は、特にアイライナーペンを対象とする。

【0004】

米国特許第5,382,433号明細書及び国際公開第98/5002号パンフレットは、マイクロカプセル化顔料粒子を含む化粧品スティックの使用を記載している。米国特許第5,382,433号明細書では、カプセル化顔料は液滴重合によってつくられる。上記国際出願は、化粧品組成物中に揮発性溶媒を包含することによって、該特許を拡張している。揮発性溶媒は、マイクロカプセル化された材料のザラザラの感じを最小化するために存在する。

20

【0005】

米国特許第5,234,711号明細書は、化粧品の製造において有用な顔料粒子のカプセル化法に関する。顔料粒子の湿潤性、分散性及び耐熱性を増加させるためにカプセル化プロセスを使用することがこの文献の目的である。カプセル化法は、水性媒体中でのレドックス又はフリーラジカルビニル重合を含む。

30

【0006】

欧州特許出願公開第225,799号明細書は、固体非磁性着色材料がポリマー状シェル内にカプセル化されるところの、液体、ゲル、ワックス又は低温で溶融する固体担体相中にマイクロカプセル化された固体非磁性着色材料を記載している。シラン又はチタネートカップリング剤はシェル上に吸収され、そしてそれは、固体着色材料の表面の親油性を増加させる。

【0007】

欧州特許出願公開第445,342号明細書は、樹脂中に溶媒和染料（solvated dye）を配合することによって形成され、化粧品担体と混合される顔料を含む化粧品組成物に関する。存在する顔料の量は、肌、爪又は毛髪に適用された場合、魅力的な化粧品効果を与えるために十分な量である。あらゆる化粧品用として許容可能な可溶性染料が使用され得る。微細粉末に粉碎され得るという条件で、あらゆる樹脂が使用され得る。溶媒和染料は、弾性又は溶融樹脂に添加することによって、又は非重合樹脂及び該染料及び該樹脂のための共通溶媒の溶液中に溶解し、その後、該樹脂を重合することによって、又は樹脂と接触させることによって、樹脂中に配合され得る。染料含浸樹脂粉末は、様々な化粧品組成物中に使用可能であるといえる。

40

【0008】

国際公開第02/090445号パンフレットは、色の保持問題を扱い、かつマトリックスポリマー及び該マトリックスポリマーの全体に分布される着色剤を含むポリマー状粒

50

子を提供する。マトリックスポリマーは、揮発性対イオンの塩であり、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと50より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成される。典型的なマトリックスポリマーは、スチレンとアンモニウムアクリレートから形成されたコポリマーを含む。ポリマー状粒子は、良好な保持特性を示し、様々な条件下で色を保持することができる。しかしながら、これらの粒子は、ひどく扱われる場合、特定の条件下で破碎及び粉碎さえもされ得るという欠点を有し、そして該欠点により色の損失が生じ得る。

【0009】

米国特許出願公開第2002/0192260号明細書は、肌の欠陥の視覚認知を減少させるために、化粧品中に使用される光活性粒子を開示している。光活性粒子は、ナイロン、アクリル、ポリエステル、他のプラスチックポリマー、天然材料、再生セルロース、金属及び無機物等の様々な基材の粒子であり、セルライト、影、皮膚変色及びしわの視覚認知を減少させるため、光を拡散及び放射するための光活性粒子の形態で全単位を形成するように、該基材粒子に化学結合される蛍光増白剤を有する。光活性粒子の各々は、セルライト、影、皮膚変色及びしわの視覚認知を更に減少させるため、光の拡散を増加させるために、UV透過コーティング、例えばポリオキシメチレンウレアで更にカプセル化され得る。該開示の3頁、[0029]段落に従って、蛍光増白剤化合物は、ナイロン粒子から分離不可能であり、完全に光活性粒子の一部となるように、共有結合又はイオン結合によって基材（例えば、ナイロン球状粒子）に化学結合される。本発明において、蛍光増白剤（FWA）は、粒子に結合されない。

10

20

【0010】

同時係属中の米国特許出願公開第10/785,208号明細書は、化粧品組成物中における、国際公開第02/090445号パンフレットに記載されるように製造されたマイクロカプセル化着色剤のブレンドの使用を記載している。該ブレンドは、適用される場合、きめのある自然な色調をつくりだすか、または化粧品それ自体上に又はそれ自体中に同様の効果を与える。しかしながら、以下に示すように、該マイクロカプセルは、本発明に従って使用されるものと構造的に異なり、耐粉碎性が十分ではない。

【0011】

蛍光増白剤のカプセル化又は封入は、それらの視覚効果の減少をもたらし得る。これは、ポリマーが特定の波長の光を吸収する結果として、又は、ポリマー粒子の不規則形態の結果として起こり得る。これは、粒子が耐粉碎性でないことにもあてはまる。粒子の破碎又は破壊された粒子は、蛍光増白剤の視覚効果の減少をもたらし得る。

30

【0012】

カプセルをつくるための様々な方法は、文献で提案されている。例えば、メラミンホルムアルデヒド事前縮合物を含む水性媒体中に疎水性の液体を分散させることによって疎水性の液体をカプセル化し、その後、pHを減少させる方法が知られている。これは、疎水性の液体を囲む不浸透性のアミノプラスト樹脂のシェル壁をもたらす。この種の方法の変法は、英国特許出願公開第2073132号明細書、豪国特許出願公開第27028/88号明細書及び英国特許出願公開第1507739号明細書に記載され、そしてこれらの文献中では、カプセルは、好ましくは、感圧ノーカーボン複写紙における使用のためのカプセル化インクを提供するために使用される。

40

【0013】

しかしながら、メラミンホルムアルデヒド樹脂をベースとするカプセルが不浸透性で、かつ耐久性があるとしても、それらは、高温では不浸透性が低いという欠点を有する。更に、高温において、ホルムアルデヒドが放出されるという危険性もある。

【0014】

ポリマーシェルを形成するための典型的な技術は、例えば、英国特許第1,275,712号明細書、英国特許第1,475,229号明細書及び英国特許第1,507,739号明細書、独国特許第3,545,803号明細書及び米国特許第3,591,090

50

号明細書に記載されている。

【 0 0 1 5 】

欧州特許出願公開第 3 5 6 , 2 4 0 号明細書には、ポリマー状材料と生物学的に産生される物質を含む水溶液を混合し、その混合物を水非混和液中で分散させ、その分散液を共沸させることによって、ポリマー状材料のマトリックス中に酵素又は他の生物学的に産生される物質をカプセル化するための方法が開示されている。

【 0 0 1 6 】

生成物は、回収され得る比較的粗いビーズであり得るか、又は水非混和液中小さな粒子の安定な分散液であり得る。欧州特許出願公開第 3 5 6 , 2 3 9 号明細書には、液体又は他の洗剤のための酵素のカプセル化を主に対象とした様々な組成物及び方法が記載されている。該粒子は、洗浄中に酵素を放出するように設計される。

10

【 0 0 1 7 】

有効成分を含むマトリックスポリマーの粒子は、オイル中の分散液として形成され得、その後、この分散液はカプセル化ポリマー又はポリマーブレンドの水溶液中に分散され得る。その後、ポリマーの沈殿が、有効成分を含むマトリックスポリマーの粒子を含むオイル粒子の周囲で起こることによってもたらされ得る。

【 0 0 1 8 】

米国特許第 5 , 7 4 4 , 1 5 2 号明細書は、酸に比較的の不溶性かつ非膨潤性のポリマーの揮発性アミンの水溶性塩の溶液として導入され、該溶液の全体に有効成分が分散又は溶解され、その溶液を加熱することにより乾燥マトリックスを形成しかつアミンを揮発させ、それによって酸に不溶性のポリマーを形成するポリマー粒子を形成するための方法を記載している。有効成分の放出は、pH の慎重な調整によって制御され得る。

20

【 0 0 1 9 】

この方法は、特に、適当な放出機構として、pH 調整によって放出される比較的大きいサイズの成分、特に、酵素、菌類、孢子、細菌、細胞又は抗生物質の封入のために設計される。

【 0 0 2 0 】

国際公開第 9 7 / 2 4 1 7 8 号パンフレットは、洗浄有効成分を含むポリマーマトリックスを有する粒子を含む粒子状組成物であって、該ポリマーマトリックスがエチレン性不飽和疎水性モノマーとエチレン性不飽和置換アミンモノマーのコポリマーであるカチオン性ポリマーの遊離塩基形態をなすところの粒子状組成物を記載している。マトリックス粒子は、無機溶媒中に遊離塩基ポリマーの溶液を形成するために、有機溶媒中に溶解しながら、遊離塩基モノマーと疎水性モノマーを重合し、その後、該溶媒よりも低揮発性の酸の水溶液を添加することによってつくられ得る。その後、塩形態のポリマーの水溶液を除去するために、溶媒を留去する。適当な揮発性の酸は酢酸であり、その場合、適当な溶媒は n - ブチルアセテートである。有効成分は、特に、それらが含まれるところの媒体の希釈によって放出され得る酵素を含む。

30

【 0 0 2 1 】

上記文献の多くは、後の段階において放出される有効成分の封入又はカプセル化に関するため、材料、特に、比較的小さなサイズの種の永久的な封入を達成するための方法に関して何ら示唆していない。

40

【 0 0 2 2 】

米国特許第 5 , 2 3 4 , 7 1 1 号明細書は、化粧品の製造において有用な顔料粒子のカプセル化法に関する。顔料粒子の湿潤性、分散性及び耐熱性を増加させるためにカプセル化プロセスを使用することがこの文献の目的である。カプセル化法は、水性媒体中でのレドックス又はフリーラジカルビニル重合を含む。

【 0 0 2 3 】

上記従来技術は、パーソナルケア用途における特定の基材に結合しないマイクロカプセル化蛍光増白剤 (F W A s) の使用を記載していない。また、該従来技術は、少なくとも 1 種の蛍光増白剤を含む耐粉碎性マイクロカプセルも記載していない。

50

- 【特許文献 1】米国特許第 5, 2 3 4, 7 1 1 号明細書
- 【特許文献 2】米国特許第 5, 3 8 2, 4 3 3 号明細書
- 【特許文献 3】国際公開第 9 8 / 5 0 0 2 号パンフレット
- 【特許文献 4】米国特許第 5, 3 8 2, 4 3 3 号明細書
- 【特許文献 5】米国特許第 5, 2 3 4, 7 1 1 号明細書
- 【特許文献 6】欧州特許出願公開第 2 2 5, 7 9 9 号明細書
- 【特許文献 7】欧州特許出願公開第 4 4 5, 3 4 2 号明細書
- 【特許文献 8】国際公開第 0 2 / 0 9 0 4 4 5 号パンフレット
- 【特許文献 9】米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 9 2 2 6 0 号明細書
- 【特許文献 10】米国特許出願公開第 1 0 / 7 8 5, 2 0 8 号明細書
- 【特許文献 11】国際公開第 0 2 / 0 9 0 4 4 5 号パンフレット
- 【特許文献 12】英国特許出願公開第 2 0 7 3 1 3 2 号明細書
- 【特許文献 13】豪国特許出願公開第 2 7 0 2 8 / 8 8 号明細書
- 【特許文献 14】英国特許出願公開第 1 5 0 7 7 3 9 号明細書
- 【特許文献 15】英国特許第 1, 2 7 5, 7 1 2 号明細書
- 【特許文献 16】英国特許第 1, 4 7 5, 2 2 9 号明細書
- 【特許文献 17】英国特許第 1, 5 0 7, 7 3 9 号明細書
- 【特許文献 18】独国特許第 3, 5 4 5, 8 0 3 号明細書
- 【特許文献 19】米国特許第 3, 5 9 1, 0 9 0 号明細書
- 【特許文献 20】欧州特許出願公開第 3 5 6, 2 4 0 号明細書
- 【特許文献 21】欧州特許出願公開第 3 5 6, 2 3 9 号明細書
- 【特許文献 22】米国特許第 5, 7 4 4, 1 5 2 号明細書
- 【特許文献 23】国際公開第 9 7 / 2 4 1 7 8 号パンフレット
- 【特許文献 24】米国特許第 5, 2 3 4, 7 1 1 号明細書

10

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 2 4】

本発明の目的は、少なくとも 1 種の蛍光増白剤を含む耐粉碎性マイクロカプセルを提供することにある。また、本発明の他の目的は、少なくとも 1 種の蛍光増白剤の耐粉碎性マイクロカプセルを含み、それにより様々な環境にさらされても長期間にわたり F W A を保持する化粧品組成物を提供することにある。これは、F W A S を永久的に保持することが一般的に困難であるところの、F W A S が油性である場合、特に、F W A S が水性である場合、特に重要である。化粧品組成物において、F W A が永久的に保持されない場合、長期間の使用後、化粧品の視覚効果が損なわれ得る。

30

【課題を解決するための手段】

【0 0 2 5】

1 つの観点において、本発明は、少なくとも 1 種の蛍光増白剤の有効増白量を含む微粒子であって、ここで前記蛍光増白剤は、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと 5 0 より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成された透明又は半透明なマトリックスポリマー中に封入され、該マトリックスの全体に透明又は半透明な二次粒子が分布され、該二次粒子は、5 0 より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成された疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーは、該マトリックスポリマーとは異なるところの微粒子を提供する。個々の蛍光増白剤微粒子は、1 ないし 6 0 ミクロンの典型的な粒径を有する。

40

【0 0 2 6】

他の観点において、本発明は、少なくとも 1 種の蛍光増白剤の有効量を含む微粒子であって、ここで前記蛍光増白剤は、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと 5 0 より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎

50

水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成された１種以上の透明又は半透明な微粒子のマトリックスポリマー中に封入され、該マトリックスの全体に透明又は半透明な二次粒子が分布され、該二次粒子は、５０より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成された疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーは、該マトリックスポリマーとは異なるところの微粒子を含む耐粉碎性マイクロカプセルを含む個体又は液体化粧品組成物を提供する。

【００２７】

本発明はまた、前記微粒子の製造方法も提供する。本発明は、更に、少なくとも１種のカプセル化蛍光増白剤を含む前記耐粉碎性微粒子の有効増白量を有する固体又は液体パーソナルケア配合物の体の少なくとも一部、例えば肌の表面への適用を含む使用方法を提供する。

10

【００２８】

本発明の第一観点に従ったカプセル化粒子及び本発明の第二観点に従った方法により得られる生成物は、化粧品配合物に視覚性能の向上をもたらす。耐粉碎性微粒子は、体の少なくとも一部、例えば肌の表面に適用される場合、影、皮膚変色、しわ及びセルライト等の肌欠陥の出現及び認知を減少させるために、拡散により白色光を散乱及び再放出することができる。更に、ポリマーマトリックスはカプセル化蛍光増白剤を、長期間の使用下でも放出しない。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【００２９】

透明又は半透明なマトリックスポリマー内に封入された少なくとも１種の蛍光増白剤を含み、かつ該マトリックスの全体に分布された透明又は半透明な二次粒子を有する微粒子であって、ここで該マトリックスポリマーは、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマーと５０より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成され、該二次粒子は、５０より高いガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能なエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成された疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーは、該マトリックスポリマーとは異なるところの微粒子は、以下の工程

30

- A) 第一モノマー及び第二モノマー（マトリックスポリマー）及びFWAを含むモノマーブレンドから形成されたポリマー状塩の水相を準備すること、
- B) 水相中において二次粒子を形成すること、又は二次粒子と水相を組み合わせること、
- C) 好ましくは、乳濁液を形成するために両親媒性ポリマー状安定剤を含む水非混和液相中に水相を含む分散液を形成すること、及び
- D) 分散液を、水を水性粒子から蒸発させて脱水し、これによって、二次粒子及びマトリックスポリマーの全体に分布されたFWAを含む固体粒子を形成すること、を含む方法によって得られ得る。

【００３０】

好ましくは、マトリックスポリマーを形成するために使用される第一モノマーは、揮発性対イオン成分の塩である。脱水工程（D）中、該塩の揮発性対イオン成分は、望ましくは蒸発させられる。従って、蒸留工程中、マトリックスポリマーは、その遊離酸又は遊離塩基形態に転換され得る。

40

【００３１】

本発明において有用な微粒子は、少なくとも１種の蛍光増白剤を含む。微粒子の製造方法において、蛍光増白剤が透明又は半透明なマトリックスポリマーの全体に実質的に均一に分布され得るために、蛍光増白剤が上記A)工程の水相中に溶解又は微細に分散することが特に望ましい。

【００３２】

マトリックスポリマーが架橋される場合、ポリマー状生成物は、更に強化され得る。架

50

橋は、方法中に架橋工程を含む結果としてもたらされ得る。これは、ポリマー中に自己架橋基、例えばメチロール官能基を有するモノマー繰り返し単位を含むことによって達成され得る。

【0033】

しかし、好ましくは、架橋は、水相ポリマーと共に架橋剤を含むことによって達成される。架橋剤は、一般に、ポリマー鎖上の官能基と反応する化合物である。例えば、ポリマー鎖がアニオン基を含む場合、適当な架橋剤はアジリジン、ジエポキシド、カルボジアミド、シラン又は多価金属、例えばアルミニウム又はジルコニウムであり得る。好ましい架橋剤は、炭酸亜鉛及び炭酸ジルコニウムアンモニウムである。他の特に好ましい架橋剤類は、ポリマー鎖間に共有結合を形成する化合物、例えばシラン又はジエポキシドを含む。

10

【0034】

架橋プロセスは、望ましくは、脱水工程中に起こる。そのため、架橋剤を含む場合、それは、一般に、脱水が開始されるまで、休止状態のままであり得る。

【0035】

50 より高い、好ましくは60 以上の、より好ましくは80 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを形成可能な疎水性モノマーの特定の組み合わせから形成されたポリマーは、FWAに対する不浸透性に関して、顕著に改善された性能を示すことが発見された。疎水性モノマーとは、水100 mLに対して5 g未満の水溶性を有するモノマーを意味する。

【0036】

ポリマーのガラス転移温度(T_g)は、(1)全分子の転移挙動及び(2)40ないし50個の炭素原子セグメント鎖の伸縮が停止する温度以下の温度として、Encyclopedia of Chemical Technology, 第19巻, 第4版, 891頁に定義される。そのため、その T_g 以下の温度で、ポリマーは流動性又はゴム弾性を示し得ない。

20

【0037】

ポリマーの T_g は、従来技術でよく知られた方法により、示差走査熱量計(DSC)を使用して決定され得る。

【0038】

一般に、粒子の平均粒径は約200ミクロン未満である。通常、平均粒径はより小さく、例えば150又は100ミクロン未満であり、典型的には、平均粒径は、750ナノメートルないし200ミクロンであり得る。

30

【0039】

好ましくは、平均粒径は、10ないし150ミクロンの範囲であり、特に20ないし100ミクロンの範囲である。平均粒径は、文献においてよく記載される標準的な方法に従って、コールター粒径分析器によって決定される。

【0040】

理論に限定されることなく、イオン性モノマーと疎水性モノマーの特定の組み合わせが、FWAに対する不浸透性の改善を可能にする程度の親水性及び硬度を有するポリマーを提供すると考えられる。

40

【0041】

前記疎水性モノマーの特定の例は、スチレン、メチルメタクリレート、第三ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びイソボルニルメタクリレートを含む。

【0042】

ポリマーの浸透性を不利に増加させることなく、疎水性モノマーと少なくとも50 のガラス転移温度(T_g)を有するホモポリマーを形成不可能なエチレン性不飽和カルボン酸エステルを置き換えることができないことが発見された。好ましくはまた、 T_g は少なくとも60 、更には、少なくとも80 であるべきである。例えば、本発明の疎水性モノマーを他の(メタ)アクリル酸エステル、例えば2-エチルヘキシルアクリレートで置

50

換することは不適當であり得る。最良の結果は、一般に、非常に高い T_g を有するポリマーを形成可能なモノマーを使用することによって得られる。

【0043】

それ故、あまり好ましくない生成物は、疎水性モノマーとして、エチルアクリレート又はプロピルアクリレートを使用して製造され得る。

【0044】

イオン性モノマーは、アニオン基又はカチオン基を含み得るか、さもなくば、潜在的なイオン、例えば酸無水物の形態であり得る。好ましくは、イオン性モノマーは、エチレン性不飽和アニオン又は潜在的アニオンモノマーである。適当なアニオンモノマーは、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含む。好ましいアニオンモノマーは、カルボン酸又は酸無水物である。

10

【0045】

イオン性モノマーがアニオン、例えば、カルボン酸又は無水物である場合、揮発性の対イオンは、アンモニア又は揮発性のアミン成分であり得る。そのため、ポリマーは遊離酸形態において製造され、その後、水酸化アンモニウム又は揮発性のアミン、例えばエタノールアミンの水溶液で中和され得る。

【0046】

さもなくば、ポリマーは、アニオンモノマーのアンモニウム又は揮発性アミン塩と疎水性モノマーを共重合することによって製造され得る。

20

【0047】

一般に、マトリックスポリマーは、あらゆる適当な重合方法によって製造され得る。例えば、ポリマーは、例えば、欧州特許出願公開第697423号明細書又は米国特許第5,070,136号明細書に記載されるように、水性乳化重合によって容易に製造され得る。その後、ポリマーは、水酸化アンモニウム又は揮発性アミンの水溶液の添加によって中和され得る。

【0048】

典型的な重合方法において、疎水性モノマーとアニオンモノマーブレンドが適量の乳化剤を含む水相中に乳化される。典型的には、乳化剤は、水性エマルジョンを形成するために適当なあらゆる市販で入手可能な乳化剤であり得る。

30

【0049】

望ましくは、これらの乳化剤は、水非混和モノマー相中によりも、水相中により溶解性であり得るため、高い親水性・親油性バランス(HLB)を示し得る。モノマーの乳化は、モノマー/水相に激しい攪拌又は剪断を受けさせること、さもなくば、モノマー/水相をスクリーン又はメッシュに通すことを含む既知の乳化技術によって行われ得る。その後、適当な開始剤、例えばUV開始剤又は熱開始剤を使用することによって、重合が行われ得る。重合を開始するための適当な技術は、モノマーの水性エマルジョンの温度を70又は80以上に上げ、その後、モノマーの質量に基づき50ないし1000ppmの過硫酸アンモニウムを添加し得る。

【0050】

一般に、マトリックスポリマーは、200,000までの分子量を有する(標準的な工業パラメーターを使用して、GPCによって決定。)。好ましくは、ポリマーは、50,000以下、例えば2,000ないし20,000の分子量を有する。マトリックスポリマーが透明又は半透明であることは重要である。

40

【0051】

通常、マトリックスポリマーの最適分子量は、約8,000ないし12,000である。典型的には、モノマーブレンドは、少なくとも50質量%の疎水性モノマーを含み、残りはアニオンモノマーで構成され得る。しかしながら、一般に、疎水性モノマーは少なくとも60質量%の量であり得る。

【0052】

50

好ましい組成物は、疎水性の繰り返し単位を 65 ないし 90 質量%、例えば約 70 又は 75 質量%含む。

【0053】

特に好ましいマトリックスポリマーは、スチレンとアンモニウムアクリレートのコポリマーである。方法において、特に炭酸亜鉛又は炭酸ジルコニウムアンモニウムであるところの架橋剤を使用する場合、より好ましくは、該ポリマーが使用される。

【0054】

本発明の他の方法において、イオン性モノマーは、カチオン又は潜在的なカチオン、例えばエチレン性不飽和アミンであり得る。本発明のこの形態において、揮発性対イオン成分は揮発性の酸成分である。そのため、本発明のこの形態において、マトリックスポリマーは、アニオンモノマーがカチオン又は潜在的なカチオンモノマーに置き換えられること以外は、上記のアニオン性マトリックスポリマーと同様の方法で形成され得る。一般に、ポリマーが、遊離アミン及び疎水性モノマーのコポリマーの形態で製造される場合、それは、適当な揮発性の酸、例えば酢酸、蟻酸又は炭酸を含むことによって中和される。好ましくは、ポリマーは、揮発性のカルボン酸によって中和される。疎水性モノマーに対するカチオン又は潜在的なカチオンモノマーの使用量は、一般に、上記アニオンモノマーの使用量と同様である。

【0055】

本発明の方法における工程 C) は、水非混和液中に蛍光増白剤を含むマトリックスポリマーの水溶液を分散させることを含む。典型的には、水非混和液は、有機液又は有機液のブレンドである。好ましい有機液は、パラフィンオイルである。一つの態様において、有機液は、不揮発性パラフィンオイルと揮発性パラフィンオイルの混合物である。2つのオイルは同質量比で使用され得るが、一般に、不揮発性オイルを過剰に、例えば不揮発性オイルを 50 ないし 75 質量部以上、揮発性オイルを 25 ないし 50 質量部未満の量で使用する事が好ましい。

【0056】

本発明の第二観点に従った方法において、水非混和液中にポリマー状両親媒性安定剤を含むことが望ましい。両親媒性安定剤は、あらゆる適当な市販で入手可能な両親媒性安定剤、例えばハイパーマー（登録商標：HYPERMER）（ICI社製）であり得る。適当な安定剤は、国際公開第 97/24179 号パンフレットに記載される安定剤も含む。

【0057】

両親媒性安定剤に加えて、界面活性剤等の他の安定化材料を含むこともできるが、一般に、唯一の安定化物質が両親媒性安定剤であることが好ましい。

【0058】

本発明の方法において、脱水工程は、あらゆる慣用の方法によって達成され得る。望ましくは、脱水は、油中分散液を真空蒸留することによって行われ得る。一般に、これは、高温、例えば 30 以上の温度を必要とし得る。非常に高い温度、例えば 80 ないし 90 を使用することもでき得るが、一般に、60 又は 70 以下の温度を使用することが好ましい。

【0059】

真空蒸留の代わりに、噴霧乾燥によって脱水を行うことが望まれ得る。適当には、脱水は、国際公開第 97/34945 号パンフレットに記載された噴霧乾燥法によって達成され得る。

【0060】

脱水工程は、マトリックスポリマーの水溶液及びまた揮発性対イオン成分から水を除去し、ポリマーマトリックスの全体に分散される FWA を含み、水に不溶性かつ非膨潤性の乾燥ポリマーマトリックスをもたらす。

【0061】

蛍光増白剤は、不可視紫外線領域のスペクトルの光を吸収し、かつそれを可視部のスペクトル、特に青ないし青紫波長で再放出する物質である。これは、明るさを与え、裂け目

10

20

30

40

50

又はしわによる肌等の基質領域の黒ずみを相殺し得る。

【 0 0 6 2 】

本発明の微粒子は、内部に封入された１種以上の蛍光増白剤を有する。

【 0 0 6 3 】

本発明において使用される蛍光増白剤の選択は重要ではない。それは、油溶性又は水溶性であり得、４，４'-ビス-(トリアジニルアミノ)-スチルベン-２，２'-ジスルホン酸化合物、４，４'-ビス-(トリアゾリ-２-イル)スチルベン-２，２'-ジスルホン酸化合物、４，４'-ジベンゾフラニル-ビフェニル化合物、４，４'-(ジフェニル)-スチルベン化合物、４，４'-ジスチリル-ビフェニル化合物、４-フェニル-４'-ベンズオキサゾリル-スチルベン化合物、スチルベニル-ナフト-トリアゾール化合物、４-スチリル-スチルベン化合物、ビス-(ベンズオキサゾリ-２-イル)誘導体、ビス-(ベンズイミダゾリ-２-イル)誘導体、クマリン化合物、ピラゾリン化合物、ナフタルイミド化合物、トリアジニル-ピレン化合物、２-スチリル-ベンズオキサゾール化合物又は-ナフトオキサゾール化合物、ベンズイミダゾール-ベンゾフラン化合物及びオキサニリド化合物等の広い範囲の化学分類から選択され得る。それらの同じ又は異なる化合物に属する蛍光増白剤の混合物も使用され得る。

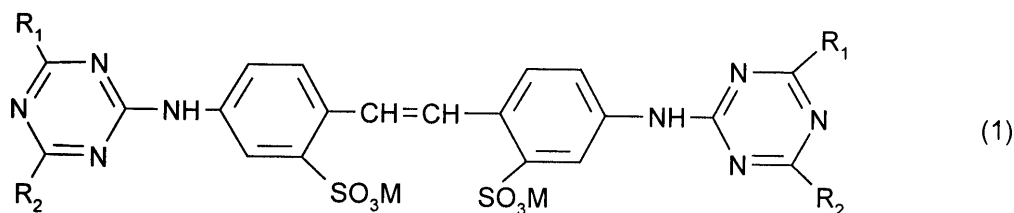
10

【 0 0 6 4 】

好ましい４，４'-ビス-(トリアジニルアミノ)-スチルベン-２，２'-ジスルホン酸化合物は、式

【化１】

20



(式中、 R_1 及び R_2 は、独立して、フェニル基、モノ又はジスルホン化フェニル基、フェニルアミノ基、モノ又はジスルホン化フェニルアミノ基、モルホリノ基、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素原子数１ないし４のアルキル) $_2$ 基、 $-OCH_3$ 、 $-Cl$ 、 $-NH-CH_2CH_2SO_3H$ 、 CH_2CH_2OH 又はエタノールアミノプロピオン酸アミド基を表わし； M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム又は炭素原子数１ないし４のアルキル基、炭素原子数１ないし４のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ-、ジ-、トリ-又はテトラ-置換されたアンモニウムを表わす。)を有するものを含む。好ましくは、 M は Na 、 Li 又は K を表わす。

30

【 0 0 6 5 】

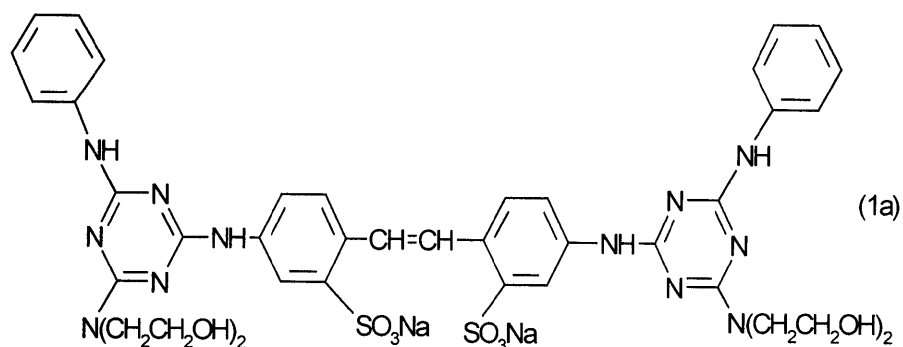
特に好ましい式(１)で表わされる化合物は、各 R_1 が２，５-ジスルホフェニル基を表わし、各 R_2 がモルホリノ基、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$ 又はエタノールアミノプロピオン酸アミド基を表わすか；又は、各 R_1 が３-スルホフェニル基を表わし、各 R_2 が $NH(CH_2CH_2OH)$ 又は $N(CH_2CH_2OH)_2$ を表わすか；又は、各 R_1 が４-スルホフェニル基を表わし、各 R_2 が $N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $N(CH_2CH(OH)CH_3)_2$ 、モルホリノ基又はエタノールアミノプロピオン酸アミド基を表わすか；又は、各 R_1 がフェニルアミノ基を表わし、各 R_2 がモルホリノ基、 $NH(CH_2CH_2OH)$ 、 $N(CH_2CH_2OH)CH_3$ 、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ 又はエタノールアミノプロピオン酸アミド基を表わし、かつ各場合において、スルホ基が SO_3M (式中、 M はナトリウムを表わす。)を表わすものを含む。

40

【 0 0 6 6 】

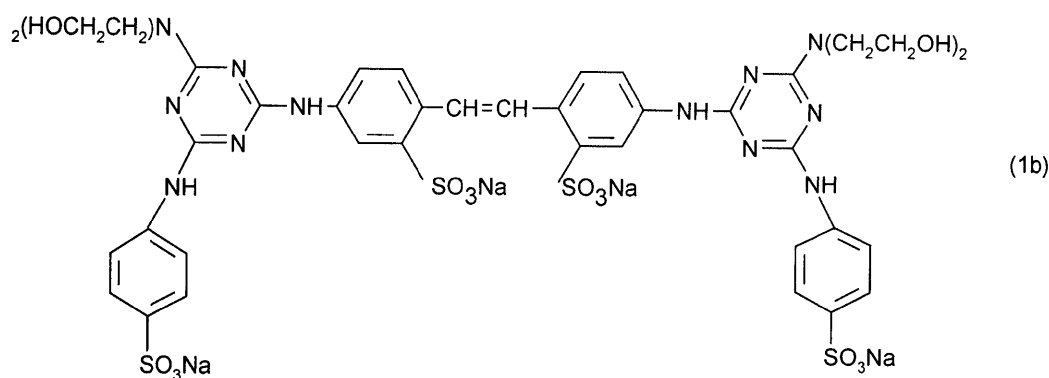
式

【化 2】



及び

10



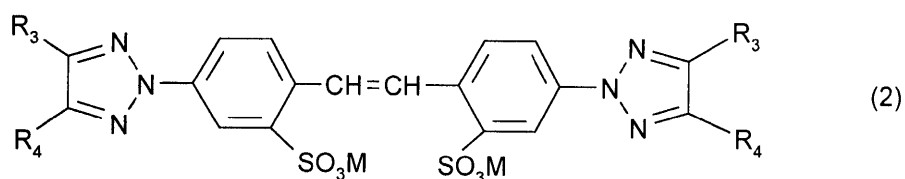
20

で表わされる化合物が特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

好ましい 4, 4' - ビス - (トリアゾリ - 2 - イル) スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸化合物は、式

【化 3】



30

(式中、 R_3 及び R_4 は、独立して、H、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、フェニル基又はモノスルホン化フェニル基を表わし；M は、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。) を有するものである。好ましくは、M は Na、Li 又は K を表わす。

【 0 0 6 8 】

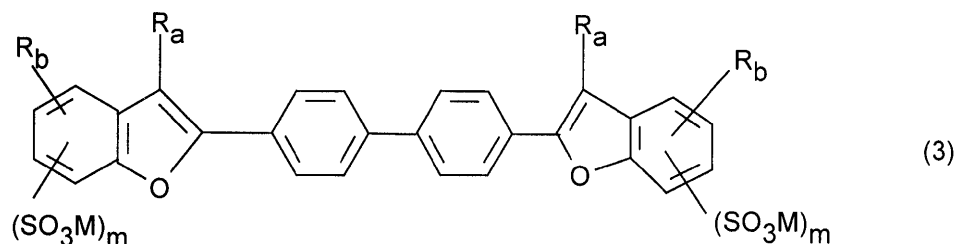
特に好ましい式 (2) で表わされる化合物は、 R_3 がフェニル基を表わし、 R_4 が H を表わし、M がナトリウムを表わすものである。

40

【 0 0 6 9 】

好ましい 4, 4' - ジベンゾフラニル - ビフェニル化合物は、式

【化 4】



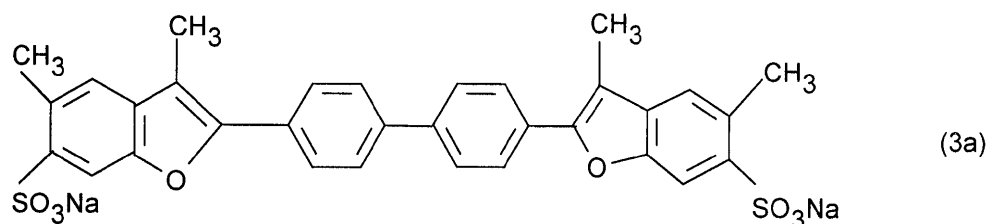
(式中、 R_a 及び R_b は、独立して、H又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、 M は、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。) で表わされるものを含む。好ましくは、 M はNa、Li又はKを表わす。

10

【0070】

特に好ましいものは、式

【化 5】



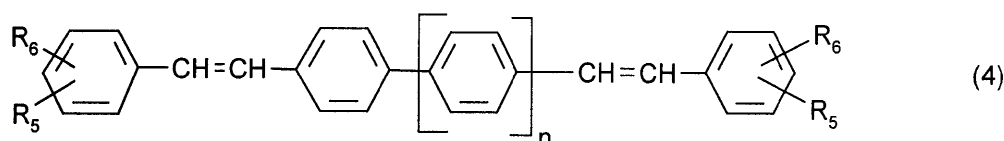
20

で表わされる化合物である。

【0071】

好ましくは、使用される4,4'-ジスチリル-ビフェニル化合物は、式

【化 6】



30

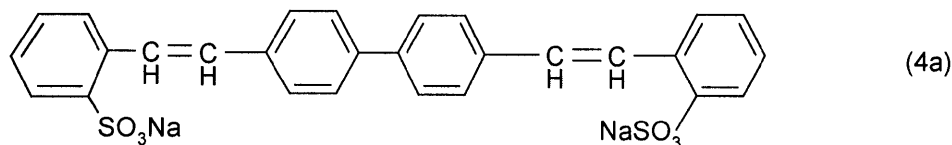
(式中、 R_5 及び R_6 は、独立して、H、 SO_3M 、 SO_2N (炭素原子数1ないし4のアルキル) $_2$ 基、O - (炭素原子数1ないし4のアルキル)基、CN、Cl、COO (炭素原子数1ないし4のアルキル)基、CON (炭素原子数1ないし4のアルキル) $_2$ 基又はO(CH $_2$) $_3$ N $^+$ (CH $_3$) $_2$ AN $^-$ を表わし、ここで、 M は、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わし、AN $^-$ は、有機酸又は無機酸のアニオン又はその混合物を表わし、 n は1を表わす。) で表わされるものである。好ましくは、 M はNa、Li又はKを表わし、AN $^-$ はホルメート、アセテート、プロピオネート、グルコレート、ラクテート、アクリレート、メタンホスホネート、ホスフィット、ジメチル又はジエチルホスフィットアニオン又はその混合物を表わす。

40

【0072】

特に好ましい式(4)で表わされる化合物は、各 R_6 がHを表わし、各 R_5 が2 - SO_3M 基(式中、 M はナトリウムを表わす。)を表わすか、又は各 R_5 がO(CH $_2$) $_3$ N $^+$ (CH $_3$) $_2$ AN $^-$ (式中、AN $^-$ はアセテートを表わす。)を表わすものを含む。特に好ましいものは、式(4a)

【化 7】



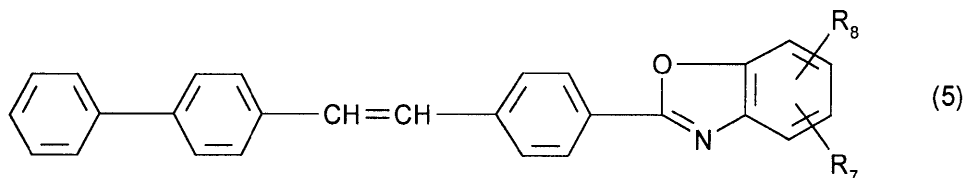
で表わされる化合物である。

【0073】

好ましい 4 - フェニル - 4' - ベンズオキサゾリル - スチルベン化合物は、式

【化 8】

10



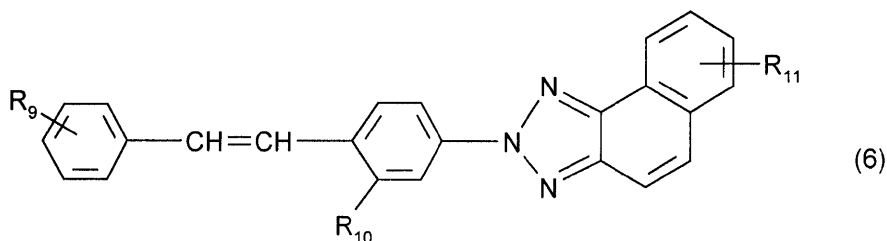
(式中、 R_7 及び R_8 は、独立して、H、Cl、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は SO_2 - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わす。) を有する。

【0074】

好ましくは、使用される スチルベニル - ナフトトリアゾール化合物は、式

20

【化 9】



(式中、 R_9 は、H 又は Cl を表わし； R_{10} は、 SO_3M 、 SO_2N (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)₂ 基、 SO_2O - フェニル基又は CN を表わし； R_{11} は、H 又は SO_3M を表わし；M は、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。) で表わされるものである。好ましくは、M は Na、Li 又は K を表わす。

30

【0075】

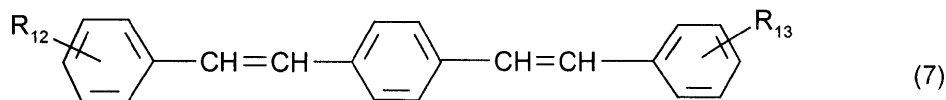
特に好ましい式 (6) で表わされる化合物は、 R_9 及び R_{11} が H を表わし、 R_{10} が 2 - SO_3M (式中、M は Na を表わす。) を表わすものである。

【0076】

好ましくは、使用される 4 - スチリル - スチルベン化合物は、式

40

【化 10】



(式中、 R_{12} 及び R_{13} は、独立して、H、 SO_3M 、 SO_2N (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)₂ 基、O - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、CN、Cl、COO (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、CON (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)₂ 基又は $O(CH_2)_3N^+(CH_3)_2An^-$ を表わし、ここで、 An^- は、有機酸又は無機酸のアニオン、特にホルメート、アセテート、プロピオネート、グルコレート、ラクテート、アクリレート、メタンホスホネート、ホスフィット、ジメチル又はジエチルホスフィットアニ

50

オン、又はその混合物を表わし、Mは、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。) で表わされるものを含む。好ましくは、MはNa、Li又はKを表わす。

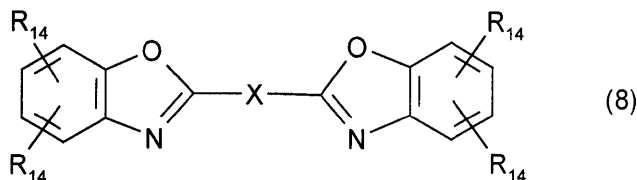
【0077】

特に好ましい式(7)で表わされる化合物は、 R_{12} 及び R_{13} の各々が、2 - シアノ基又は2 - SO_3M (式中、Mはナトリウムを表わす。) 又は $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ (式中、 An^- はアセテートを表わす。) を表わすものである。

【0078】

好ましいビス - (ベンズオキサゾリ - 2 - イル) 誘導体は、式
【化11】

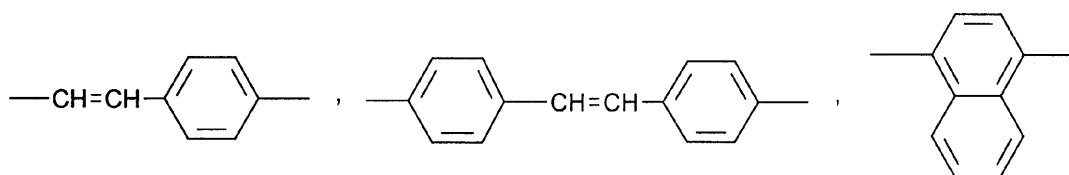
10



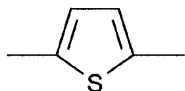
(式中、各 R_{14} は、独立して、H、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - フェニル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基又は COO - 炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、Xは、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は式

20

【化12】



又は

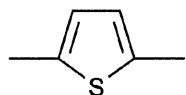


30

で表わされる基を表わす。) で表わされるものを含む。

【0079】

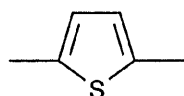
特に好ましい式(8)で表わされる化合物は、 R_{14} がHを表わし、Xが
【化13】



を表わすか；又は、各環中の1つの基 R_{14} が2 - メチル基を表わし、他の R_{14} がHを表わし、Xが $-\text{CH}=\text{CH}-$ を表わすか；又は、各環中の一つの基 R_{14} が2 - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ を表わし、他の R_{14} がHを表わし、Xが

40

【化14】

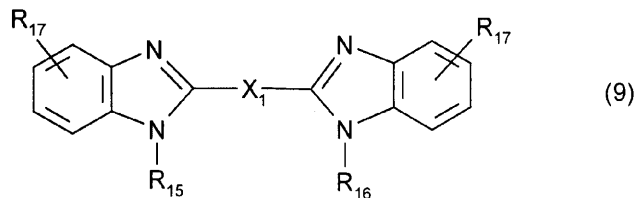


を表わすものである。

【0080】

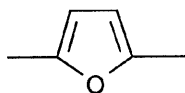
好ましいビス - (ベンズイミダゾリ - 2 - イル) 誘導体は、式

【化 15】



(式中、 R_{15} 及び R_{16} は、独立して、H、炭素原子数1ないし4のアルキル基又は CH_2CH_2OH を表わし； R_{17} は、H又は SO_3M を表わし； X_1 は、 $-CH=CH-$ 又は式

【化 16】



10

で表わされる基を表わし；Mは、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ -、ジ -、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。) で表わされるものを含む。好ましくは、MはNa、Li又はKを表わす。

【0081】

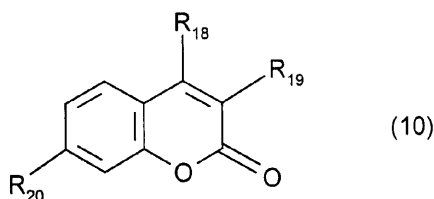
特に好ましい式(9)で表わされる化合物は、 R_{15} 及び R_{16} が、それぞれ、Hを表わし、 R_{17} が SO_3M (式中、Mはナトリウムを表わす。)を表わし、 X_1 が $-CH=CH-$ を表わすものである。

20

【0082】

好ましいクマリン化合物は、式

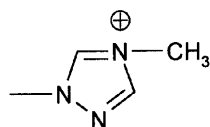
【化 17】



30

[式中、 R_{18} は、H、Cl又は CH_2COOH を表わし、 R_{19} は、H、フェニル基、 COO -炭素原子数1ないし4のアルキル基又は式

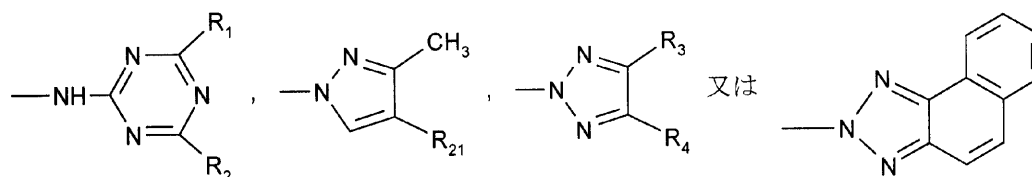
【化 18】



で表わされる基を表わし、 R_{20} は、O-炭素原子数1ないし4のアルキル基、N(炭素原子数1ないし4のアルキル)₂基、 $NH-CO$ -炭素原子数1ないし4のアルキル基又は式

40

【化 19】



(式中、 R_1 及び R_2 は、独立して、フェニル基、モノ又はジスルホン化フェニル基、フェニルアミノ基、モノ又はジスルホン化フェニルアミノ基、モルホリノ基、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素原子数1ないし4

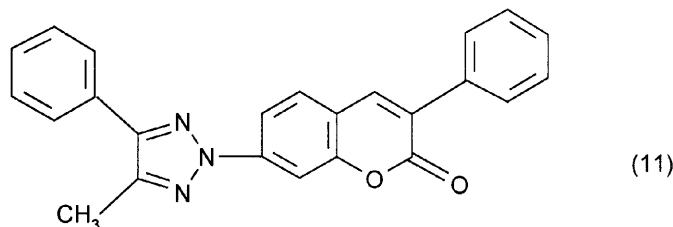
50

のアルキル)₂基、-OCH₃、-Cl、-NH-CH₂CH₂SO₃H又は-NH-CH₂CH₂OHを表わし、R₃及びR₄は、独立して、H、炭素原子数1ないし4のアルキル基、フェニル基又はモノスルホン化フェニル基を表わし、R₂₁は、H、炭素原子数1ないし4のアルキル基又はフェニル基を表わす。)で表わされる基を表わす。]で表わされるものを含む。

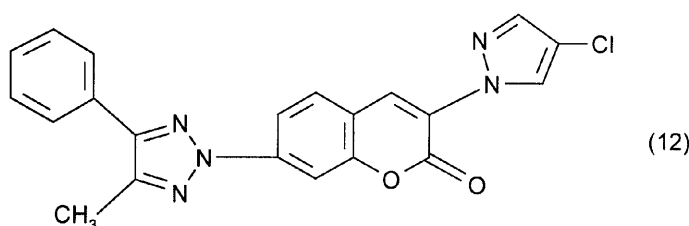
【0083】

特に好ましい式(10)で表わされる化合物は、式

【化20】



又は



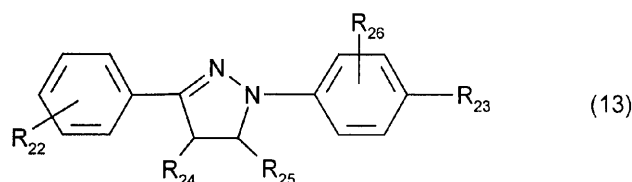
を有するものである。

【0084】

好ましくは、使用されるピラゾリン化合物は、

式

【化21】

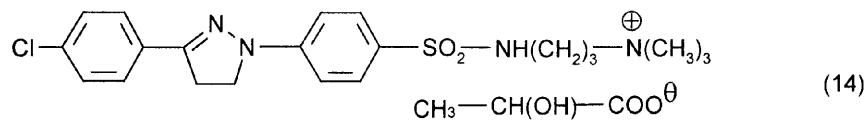


(式中、R₂₂は、H、Cl又はN(炭素原子数1ないし4のアルキル)₂基を表わし、R₂₃は、H、Cl、SO₃M、SO₂NH₂、SO₂NH-(炭素原子数1ないし4のアルキル)基、COO-炭素原子数1ないし4のアルキル基、SO₂-炭素原子数1ないし4のアルキル基、SO₂NHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃又はSO₂CH₂CH₂N⁺H(炭素原子数1ないし4のアルキル)₂An⁻を表わし、R₂₄及びR₂₅は、同じであるか又は異なり、それぞれ、H、炭素原子数1ないし4のアルキル基又はフェニル基を表わし、R₂₆は、H又はClを表わし、An⁻は、有機酸又は無機酸のアニオンを表わし、Mは、H、Na、Li、K、Ca、Mg、アンモニウム又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ-、ジ-、トリ-又はテトラ-置換されたアンモニウムを表わす。)を有するものである。好ましくは、MはNa、Li又はKを表わす。

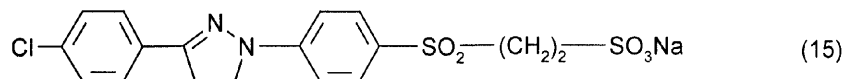
【0085】

特に好ましい式(13)で表わされる化合物は、R₂₂がClを表わし、R₂₃がSO₂CH₂CH₂N⁺H(炭素原子数1ないし4のアルキル)₂An⁻(式中、An⁻は、ホスフィットを表わす。)を表わし、R₂₄、R₂₅及びR₂₆がそれぞれHを表わすもの；又は、式

【化 2 2】



又は



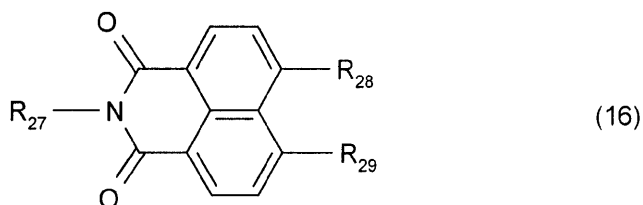
10

を有するものである。

【0086】

好ましいナフタルイミド化合物は、式

【化 2 3】



20

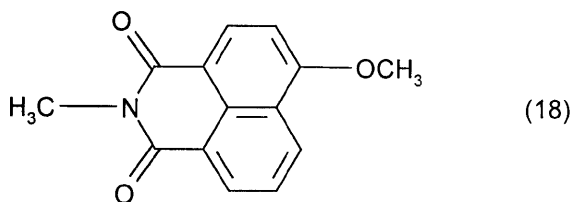
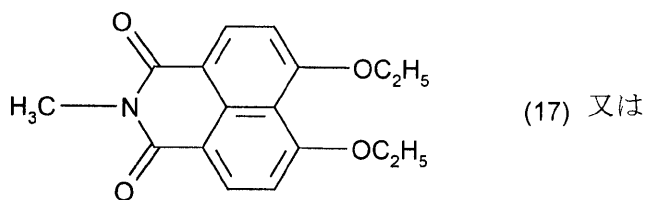
[式中、 R_{27} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{An}^-$ (式中、 An^- は、有機酸又は無機酸のアニオンを表わす。) を表わし、 R_{28} 及び R_{29} は、独立して、O - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、 SO_3M 又は $\text{NH}-\text{CO}-$ 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし ; M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ - 、ジ - 、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウムを表わす。] で表わされるものである。好ましくは、 M は Na 、 Li 又は K を表わす。

【0087】

特に好ましい式 (1 6) で表わされる化合物は、式

30

【化 2 4】



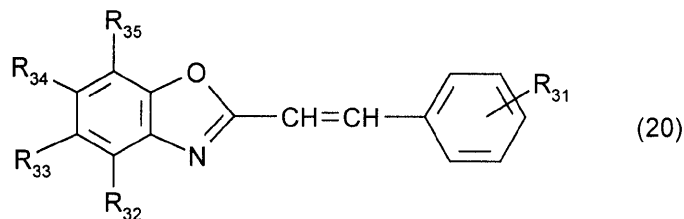
40

を有するものである。

【0088】

好ましい 2 - スチリル - ベンズオキサゾール誘導体又は - ナフトオキサゾール誘導体は、式

【化 2 5】

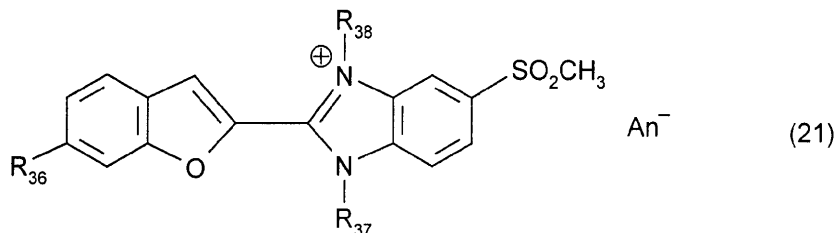


(式中、 R_{31} は、 CN 、 Cl 、 COO - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わし； R_{32} 及び R_{33} は、縮合ベンゾ環を形成するために必要とされる原子を表わすか、又は R_{33} 及び R_{35} は、独立して、 H 又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし； R_{34} は、 H 、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又はフェニル基を表わす。)を有するものを含む。

【0089】

好ましいベンズイミダゾール - ベンゾフラン誘導体は、式

【化 2 6】



(式中、 R_{36} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基を表わし； R_{37} 及び R_{38} は、独立して、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし； An^- は、有機酸又は無機酸のアニオンを表わす。)を有するものを含む。

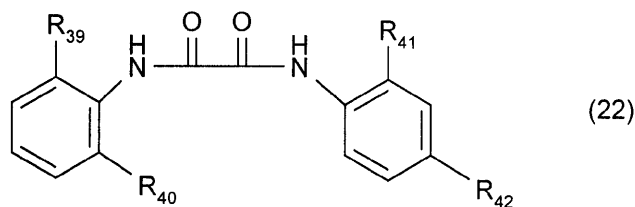
【0090】

特に好ましい式(21)で表わされる化合物は、 R_{36} がメトキシ基を表わし、 R_{37} 及び R_{38} がそれぞれメチル基を表わし、 An^- がメタンスルホネートを表わすものである。

【0091】

好ましいオキサニリド誘導体は、式

【化 2 7】



[式中、 R_{39} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基を表わし、 R_{41} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - SO_3M 又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ - SO_3M (式中、 M は、 H 、 Na 、 Li 、 K 、 Ca 、 Mg 、アンモニウム又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基又はその混合物によってモノ - 、ジ - 、トリ - 又はテトラ - 置換されたアンモニウム、好ましくは Na 、 Li 又は K を表わす。)を表わし、 R_{40} 及び R_{42} は、同じであり、それぞれ、水素原子、第三ブチル基又は SO_3M (式中、 M は、 R_{41} で定義した通りである。)を表わす。]を有するものを含む。

【0092】

上記式で表される化合物は本質的に既知であり、既知の方法によって製造され得る。

【0093】

蛍光増白剤が、濃縮形態において緑色又は青みがかった色を示し得ることは注目すべき

10

20

30

40

50

ことである。これは、適量の蛍光増白剤の混合物、特により赤みがかった色を有する蛍光増白剤を含む混合物を使用することによって弱められ得る。それ故、同じ又は異なる化学分類の蛍光増白剤の混合物が有利に使用され得る。

【0094】

上記ポリマー状微粒子は、改善された視覚性能と共に改善された耐粉砕性を示すことが発見された。更に、ポリマーマトリックスは、長期間の使用下でさえも、封入された蛍光増白剤を放出しない。蛍光増白剤がマトリックスポリマーの全体に分布され、かつここで、該マトリックスポリマーが蛍光増白剤に対して不浸透性であるところの粒子を提供することが特に望ましい。

【0095】

本発明に従ったパーソナルケア組成物又は化粧品組成物は、組成物の総質量に基づいて0.0001ないし10質量%、例えば0.001ないし8質量%、特に0.005ないし5質量%の上記した蛍光増白剤含有ポリマー状微粒子、並びに水以外の又は水に加えて、化粧品用として許容可能な担体又は補助剤を含む。水は化粧品用として許容可能であり、大抵の場合において存在し得るとはいえ、用語「化粧品用として許容可能な担体又は補助剤」は、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物において慣用的に使用される水以外の少なくとも1種の物質を言及することを意図する。

【0096】

0.1ないし60ミクロン、例えば5ないし40ミクロン、特に10ないし30ミクロンの平均径を有する上記ポリマー状微粒子が好ましい。

【0097】

使用用途に依存して、好ましい平均径は変化し得る。例えば、本発明の一つの態様は、10ないし30ミクロンの好ましい粒径範囲を有する上記蛍光増白剤含有ポリマー状微粒子を含む液状の顔用化粧品配合物であり得る。他の態様は、1ないし10ミクロンの好ましい粒径を有する上記蛍光増白剤含有ポリマー状微粒子を含むリップスティック配合物であり得る。

【0098】

本発明に従ったパーソナルケア製品又は化粧品は、油中水又は水中油エマルジョンとして、アルコール配合物又はアルコール含有配合物として、イオン性又は非イオン性両親脂質の小胞状分散液として、ゲル又は固体スティックとして調合される。好ましくは、化粧品は液体形態である。

【0099】

油中水又は水中油エマルジョンとして、化粧品用として許容可能な補助剤は、好ましくは、5ないし50%の油相、5ないし20%の乳化剤及び30ないし90%の水を含む。油相は、化粧品配合物に適当なあらゆる油、例えば、1種以上の炭化水素油、ワックス、天然油、シリコンオイル、脂肪酸エステル又は脂肪アルコールを含み得る。例は、鉱油、ヒマシ油、シクロメチコン、ジメチコン、ジメチコンコポリオール、フェニルトリメチコン、トリメチルペンタフェニルトリシロキサン、カプリル/カプリントリグリセリド、イソステアリルステアロイルステアレート、オクチルドデシルエルケート、トリイソステアリルシトレート、トリイソステアリルトリリノレート、ペンタエリトリルテトライソノナノエート、イソプロピルミリステート、イソプロピルパルミテート、オクチルパルミテート、ジイソステアリルマレート、ジエチルセバケート及びジイソプロピルアジペートである。

【0100】

化粧液は、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセロール又はソルビトール等のモノ-又はポリオールを含み得る。

【0101】

本発明に従った化粧品配合物は、様々な化粧品を含み得る。特に、以下の製品が例えば考慮される：

- シェービング製品、例えばアフターシェーブローション又はアフターシェーブクリーム

10

20

30

40

50

;

- スキンケア製品、例えば肌用乳液、多目的乳液又はスキンオイル及びボディパウダー；
- 化粧用パーソナルケア製品、例えばリップスティック、デイクリーム、顔用ローション及びクリームの形態の顔用化粧品；及び、
- 光保護製品、例えば日焼けローション、クリーム及びオイル、日焼け止め製品及びブレットニング製品。

【0102】

パーソナルケア製品又は化粧品の形態に依存して、パーソナルケア配合物又は化粧品配合物は、上記ポリマー状微粒子に加えて、更なる成分、例えば金属イオン封鎖剤、非カプセル化又はカプセル化着色剤、香料、増粘剤又は凝固剤（稠度調節剤）、皮膚軟化剤、非カプセル化又はカプセル化UV吸収剤、皮膚保護剤、抗酸化剤及び防腐剤を含み得る。

10

【0103】

ここで使用される用語‘‘香料’'又は‘‘香水’'は、繊維に魅力的な香りを与えることができる芳香材料を言及し、化粧品組成物の悪臭を無効にするため及び／又は該組成物に魅力的な香りを与えるために化粧品組成物に通常使用される慣用の材料を含む。香料は、好ましくは、室温において液状であるが、固体香料、特に、放出を調節するためにシクロデキストリン／香料含有複合体も有用である。ここで使用を考慮される香料は、アルデヒド、ケトン、エステル等の、液状又は固体のパーソナルケア組成物又は化粧品組成物に魅力的な香りを付与するために慣用的に使用される材料も含む。天然由来の植物オイル及び動物オイルもまた、通常、香料の成分として使用される。従って、本発明において有用な香料は、比較的単純な組成を有し得るか、又は、天然及び合成化学成分の複合混合物を含み得、その全てが繊維に適用された場合、魅力的な匂い又は香りを与える。パーソナルケア組成物又は化粧品組成物において使用される香料は、一般に、匂い、安定性、価格及び商業的入手性の通常の要求を満たすように選択される。用語‘‘香水’'は、ここでは、香料によって付与される香りよりもむしろ、香料自体を意味するものとして使用される。

20

【0104】

更なる慣用の添加剤として、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物はまた、封鎖性を有する成分を少なくとも1種含み得る。

【0105】

金属イオン封鎖剤は、金属イオンを封鎖する（キレート）よう作用する。前記金属イオン封鎖剤は、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物の総質量に基づき、0.5質量%までの量、より好ましくは0.005質量%ないし0.25質量%の量、最も好ましくは0.01質量%ないし0.1質量%の量で存在し得る。

30

【0106】

本発明に従った組成物は、従来技術でよく知られた方法によって、パーソナルケア配合物中に少なくとも1種の蛍光増白剤を含む上記したポリマー状微粒子を物理的にブレンドすることによって製造され得る。実施例で、いくつかのこのような方法を説明する。

【0107】

本発明に従った耐粉碎性微粒子は、体の少なくとも一部、例えば肌の表面に適用される場合、影、皮膚変色、しわ及びセルライト等の肌欠陥の出現及び認知を減少させるために、拡散により白色光を散乱及び再放出することができる。従って、本発明は、更に、肌の欠陥の出現を隠す又は減少させる方法であって、有効量の本発明に従った耐粉碎性ポリマー状微粒子を有する固体又は液体パーソナルケア配合物又は化粧品配合物を肌の表面に適用することからなる方法に関する。

40

【0108】

本発明の方法の一つの態様において、パーソナルケア配合物又は化粧品配合物は、配合物の総質量に基づき0.0001ないし10質量%、例えば0.001ないし8質量%、特に0.005ないし5質量%の上記ポリマー状微粒子を含む。

【0109】

50

本発明の方法の一つの態様において、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物は、別々のポリマーマトリックス材料中に個々に与えられる異なるマイクロカプセル化蛍光増白剤を含む上記ポリマー状微粒子のブレンドを含む。他の態様において、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物は、単一のポリマーマトリックス材料中に埋め込まれる少なくとも2種の異なる蛍光増白剤のブレンドを含む上記ポリマー状微粒子を含む。

【0110】

本発明の方法の一つの態様において、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物は、油中水又は水中油エマルジョンとして、アルコール配合物又はアルコール含有配合物として、イオン性又は非イオン性両親媒性脂質の小胞状分散液として、ゲル又は固体スティックとして調合される。

【0111】

本発明の方法の様々な態様において、パーソナルケア組成物又は化粧品組成物は、シェービング製品、スキンケア製品、化粧用パーソナルケア製品又は光保護製品の形態である。

【0112】

以下の実施例に本発明の特定の態様を記載するが、本発明はこれに限定されない。開示した態様に対する多くの変更が、本発明の精神又は範囲から外れることなく、この開示に従ってつくられ得ることを理解すべきである。それ故、これらの実施例は、本発明の範囲を限定することを意図しない。むしろ、本発明の範囲は、添付した特許請求の範囲及びそれらに対応する記載によってのみ決定されるべきである。これらの実施例において、記載される全ての部は、特に記載がない限り、質量に対するものである。

【実施例】

【0113】

実施例1

FWA 1 質量%を含む耐粉碎性FWAマイクロビーズを以下のようにして製造した：
スチレンアクリル酸コポリマー（モノマー比（質量%）：65 / 35、分子量：6,000）14 質量%及びスチレン-メチルメタクリレートコポリマー（モノマー比（質量%）：70 / 30、分子量：200,000）32 質量%を含む46%ポリマーマイクロエマルジョン300gを水150gで希釈し、その後、式（4a）で表わされるジナトリウムジスチリルピフェニルジスルホネート粉末（チバ スペシャルティ ケミカルズ社製チノパル CBS-X (Tinopal CBS-X)）1.5gを高速ミキサーを用いて粉碎することによって、水相を製造した。結果として得られた水性FWA分散液に50%の炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液20gを添加した。

【0114】

別に、20%両親媒性安定剤（ステアрилメタクリレート90質量%、メタクリル酸コポリマー10質量%、分子量：40,000）80gをイソパーG溶媒（Isopar G solvent）（エクソノモービル社製）1200gで希釈することによって、オイル相を製造した。高剪断ホモジナイザー下で、上記水相をこのオイル相に添加し、10ミクロンの平均水滴粒径を有する油中水エマルジョンを形成した。形成したエマルジョンを真空蒸留のために設けた4L反応器に移した。エマルジョンを60℃まで温め、その後、真空蒸留し、水/イソパーG溶媒混合物を除去した。蒸留液中に更なる水が回収されなくなるまで、真空蒸留を100℃まで続けた。その後、反応器の内容物を更に1時間維持し、ジルコニウム架橋剤とカルボキシ化対応樹脂（carboxylated supported resin）間の架橋反応を完了させた。

【0115】

該熱処理工程後、反応器の内容物を25℃まで冷却し、形成した蛍光マイクロビーズを濾過によって単離し、80℃においてオープン乾燥させた。生成物を脱イオン水で洗浄し、乾燥させた。

最終生成物は、10ミクロンの平均粒径を有する自由流動性の蛍光マイクロビーズであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 6 】

配合例 1 : F W A 0 . 0 4 % を含む水中油クリーム

【 表 1 】

相	成分	対照クリーム 量 [質量%]	FWA 試験クリーム 量 [質量%]
A	脱イオン水	82.95	80.95
	ヒドロキシエチルセルロース	0.70	0.70
	メチルパラベン, USP	0.30	0.30
B	炭素原子数 12 ないし 15 の アルキルオクタノエート	3.00	3.00
	トリオクチルドデシルシトレート	2.00	2.00
	エチルヘキシルパルミテート	3.00	3.00
	グリセリルステアレート	1.00	1.00
	ステアリン酸	2.00	2.00
	ソルビタンオレエート	0.80	0.80
	ポリソルベート 80	0.15	0.15
	プロピルパラベン, USP	0.10	0.10
	脱イオン水	2.00	2.00
	トリエタノールアミン	0.70	0.70
D	実施例 1 のカプセル化 FWA	0.00	2.00
E	脱イオン水	1.00	1.00
	ジアゾリジニルウレア	0.30	0.30

10

20

30

【 0 1 1 7 】

適当な容器中で、A 相の水及びヒドロキシエチルセルロースを、ホモジナイザーを使用して 60 分間混合し、75 - 80 に加熱した。その後、上記と同じ温度に維持しながら、A 相のメチルパラベンを添加し、約 5 分間混合した。B 相の成分を 75 - 80 において前溶解し、別の容器中で混合した。均一な液体溶液を得た後、高速ホモジナイザーを使用して、B 相を A 相に添加した。エマルジョンを、75 - 80 において 15 - 20 分間均一化した。ホモジナイザーを使用しながら、C 相を容器へ添加した。加熱工程を停止し、混合物を徐々に冷却した。60 - 65 において、ライトニングミキサーを使用して、D 相を添加した。45 において、E 相を容器へ添加した。室温に達した時点で、混合を停止した。

40

全面的に良好な性質を有する O / W クリームが得られた。

【 0 1 1 8 】

配合例 2 : 液状化粧品 - 水中油ファンデーション

【表 2】

相	成分	量 [質量%]
A	脱イオン水	53.88
	10%水酸化ナトリウム溶液	1.30
	ジメチコンコポリオール	0.10
B	80% 二酸化チタン/タルク	7.50
	80% 鉄黄/タルク	2.25
	80% 弁柄/タルク	1.38
	80% 黒色酸化鉄/タルク	0.25
	タルク	0.72
C	ブチレングリコール	4.00
	マグネシウム アルミニウム シリケート	1.00
D	ブチレングリコール	2.00
	セルロースガム	0.10
E	メチルパラベン	0.10
F	ジ-PPG-3 ミリスチルエーテルアジペート	14.00
	ジオクチルマレエート	4.00
	ステアレス-10	2.00
	ステアレス-2	0.50
	セチルアルコール	0.62
	ジセチルホスフェート, セテス-20 ホスフ ェート, セテアリルアルコール	4.00
	プロピルパラベン	0.10
G	実施例 1 のカプセル化FWA	0.02
H	DMDM ヒダントイン	0.18
	総量	100.00

10

20

30

40

【0119】

適当な容器中で、A相を、ホモジナイザーを使用して、75 - 80 に加熱し、よく混合した。予め粉碎したB相をA相に添加し、1時間均一化した。予め混合したC相を添加した。予め混合したD相を添加し、75 - 80 の温度に維持しながら、混合物を30分間均一化した。E相を同条件下で添加した。別の容器において、F相を、透明及び均一になるまで溶解した。ホモジナイザーを使用して、F相を混合物に15分間添加した。混合物を40 - 45 に冷却した。その後、G相及びH相を添加した。その後、混合物を室温まで冷却した。

全面的に良好な性質を有する液状O/W化粧品ファンデーションが得られた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/053499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61K8/11	A61K8/81	A61Q1/02 A61Q19/02
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) A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/170189 A1 (VICTOR BRUCE H) 11 September 2003 (2003-09-11) claims 1-5,9,11,16,19,20; examples 1,8-12	1-18
A	US 2003/103924 A1 (REINEHR DIETER ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) claims 1-10,12; examples 2,6	1-18
A	US 2004/136933 A1 (MISTRY KISHOR KUMAR ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application paragraph '0019!; claims; examples	1-18
A	WO 00/26290 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 11 May 2000 (2000-05-11) claims; examples	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 November 2005		Date of mailing of the international search report 29/11/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pregetter, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/053499

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003170189 A1	11-09-2003	BR 0210100 A	08-06-2004
		CA 2448822 A1	12-12-2002
		CN 1536982 A	13-10-2004
		EP 1404282 A2	07-04-2004
		FR 2829026 A1	07-03-2003
		JP 2004532878 T	28-10-2004
		WO 02098349 A2	12-12-2002
		US 2003152537 A1	14-08-2003
		US 2003147821 A1	07-08-2003
US 2003103924 A1	05-06-2003	AU 2363501 A	25-06-2001
		WO 0143714 A1	21-06-2001
		JP 2003516954 T	20-05-2003
US 2004136933 A1	15-07-2004	BR 0209362 A	08-06-2004
		CA 2444715 A1	14-11-2002
		CN 1507476 A	23-06-2004
		WO 02090445 A1	14-11-2002
		EP 1387867 A1	11-02-2004
		JP 2004531609 T	14-10-2004
		MX PA03010086 A	10-03-2004
		NO 20034853 A	30-10-2003
		ZA 200307622 A	21-04-2004
WO 0026290 A	11-05-2000	AU 1040100 A	22-05-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00	
A 6 1 Q 9/02	(2006.01)	A 6 1 Q 9/02	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(72)発明者 エルダー, スチュワート トッド

アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 4 0 5, バトラー, ストニーブルック コート 2 0

(72)発明者 アンドリアノフ, クリスティーナ リギア

アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 5 0 6, ホーソーン, サード アベニュー 1 0 4

F ターム(参考) 4C083 AB032 AB172 AB232 AB242 AB432 AC072 AC122 AC242 AC352 AC422

AC442 AC482 AC542 AC682 AC791 AC792 AC841 AC842 AC851 AC852

AC902 AD011 AD042 AD132 AD152 AD262 AD282 CC05 CC12 CC19

DD14 DD32 DD33 EE12 EE13 EE16 EE17