

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4938765号
(P4938765)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 17/00 (2006.01)
D O 6 M 23/12 (2006.01)
D O 6 M 15/643 (2006.01)
B O 1 F 17/56 (2006.01)
B O 1 J 2/08 (2006.01)

C 1 1 D 17/00 Z B P
 D O 6 M 23/12
 D O 6 M 15/643
 B O 1 F 17/56
 B O 1 J 2/08

請求項の数 20 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-509446 (P2008-509446)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月3日 (2006.5.3)
 (65) 公表番号 特表2008-540720 (P2008-540720A)
 (43) 公表日 平成20年11月20日 (2008.11.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/062019
 (87) 国際公開番号 W02006/117385
 (87) 国際公開日 平成18年11月9日 (2006.11.9)
 審査請求日 平成19年11月28日 (2007.11.28)
 (31) 優先権主張番号 102005020551.8
 (32) 優先日 平成17年5月3日 (2005.5.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラッセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再分散可能な固形エマルジョン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水に不溶であり、かつ金属イオンの放出により水溶性になるシェル材料からなり、多価金属イオンにより安定化されたシェル中にカプセル化されているランドリーケア成分の水
 中油型エマルジョンからなる、再分散可能な固形エマルジョンであって、ランドリーケア
 成分が柔軟剤である、再分散可能な固形エマルジョン。

【請求項 2】

シェル材料が少なくとも1つの多糖である、請求項1記載の固形エマルジョン。

【請求項 3】

多糖が、酸基を遊離した形又は塩の形で含有している多糖である、請求項2記載の固形
 エマルジョン。

【請求項 4】

多糖が、アルギン酸塩、ペクチン類及びカラギナン類の中から選択されている、請求項
 2又は3記載の固形エマルジョン。

【請求項 5】

多糖が、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム又はアルギン酸アン
 モニウム、低エステル化又はアミド化されたペクチン、κ-カラギナン又はこれらからな
 る混合物から選択されている、請求項4記載の固形エマルジョン。

【請求項 6】

多糖が生分解可能である、請求項2から5までのいずれか1項記載の固形エマルジョン

10

20

。

【請求項 7】

シェルが多価金属イオンとして、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の中から少なくとも1つを含有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の固形エマルション。

【請求項 8】

ランドリーケア成分の割合が、エマルション全体を基準として、少なくとも30質量%である、請求項1から7までのいずれか1項記載の固形エマルション。

【請求項 9】

請求項1から8までのいずれか1項記載の再分散可能な固形エマルションの製造方法において、 10

a) ランドリーケア成分をまず最初に、乳化剤の存在又は不在で、水中に乳化させ、引き続いて

b) 処理工程 a) からのエマルションを水中のシェル材料の溶液と混合するか、又はシェル材料を処理工程 a) からのエマルション中に溶解させ、かつ、ついで

c) 処理工程 b) からの混合物を、多価の金属イオンを含有している溶液中へ導入することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項記載の再分散可能な固形エマルションの製造方法。

【請求項 10】

請求項1から8までのいずれか1項記載の再分散可能な固形エマルションの製造方法において、 20

a) シェル材料を水中に溶解させ、引き続いて

b) 処理工程 a) からの溶液中にランドリーケア成分を、乳化剤の存在又は不在で、乳化させ、かつ、ついで

c) 処理工程 b) から得られたエマルションを、多価金属イオンを含有する沈殿溶液中へ導入する

ことを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項記載の再分散可能な固形エマルションの製造方法。

【請求項 11】

処理工程 c) における沈殿溶液として、水又はアルコール／水混合物中の二価又は三価の金属塩の溶液を使用する、請求項9又は10のいずれか1項記載の方法。 30

【請求項 12】

処理工程 c) における沈殿溶液として、アルカリ土類金属塩の溶液を使用する、請求項11記載の方法。

【請求項 13】

処理工程 c) における沈殿溶液として、水／イソプロパノール混合物中の塩化カルシウムを使用する、請求項12記載の方法。

【請求項 14】

乳化剤として、場合により化学的に変性されていてよい、多糖を使用する、請求項9から13までのいずれか1項記載の方法。 40

【請求項 15】

処理工程 c) から得られた粒子を分離し、場合により洗浄し、乾燥させる、請求項9から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 16】

接触乾燥器又は流動層乾燥器中で乾燥させる、請求項15記載の方法。

【請求項 17】

ランドリーケア剤における、請求項1から8までのいずれか1項記載の再分散可能な固形エマルションの使用。

【請求項 18】

ランドリーケア剤が、金属イオンを結合させる成分を含有する、請求項17記載の使用 50

。

【請求項 19】

金属イオンを結合させる成分が、ゼオライト類、EDTA及びその塩、ポリリン酸塩、ピロリン酸塩、カルボキシメチルオキシスクシナート類、ポリアクリラート、クエン酸塩及びニトリロ三酢酸塩から選択されている、請求項18記載の使用。

【請求項 20】

ランドリーケア剤が粉末洗剤である、請求項17又は18記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明の対象は、再分散可能な固形エマルションである。

【0002】

再分散可能な固形エマルションの使用は、溶剤からの独立性を可能にし、このことは特に、貯蔵技術的もしくは輸送技術的な観点から明らかな利点を包含する。しかしまた、液体製剤の場合にしばしば極めて際立っている、さもないと通常の安定性の問題は、固体製剤の選択肢により回避される。

【0003】

液体を粉末形へ変換するために、技術水準は多数の異なる方法を提供する。最も知られているのは、適した担持材料を用いる噴霧乾燥である。しかしまた、固体担持物質への吸着又は適したシェル材料でのカプセル化も可能である。

20

【0004】

しかし、噴霧乾燥並びに吸着は、全ての問題解決に適していない、それというのも、特にエマルションの場合に、エマルションでの担持材料の際立って少ない負荷が達成されることができに過ぎず、さらに、このエマルションは、担持材料の存在でしばしば不安定であるからである。さらに加えて、噴霧乾燥又は吸着により製造されたエマルション粉末は、しばしば、例えば加工又は貯蔵の際に生じるような中程度の力の作用下に既に、油成分を部分的に再び遊離する。

【0005】

疎水性液体又は油中水型エマルションをカプセル化する方法も十分知られている。英国特許(GB)第911,483号明細書からは、例えば、水溶液中のコアセルベーションによる油中の親水性液体のエマルションのカプセル化が知られている。しかしながら、そのような方法は、親水性液体又は水中油型エマルションのカプセル化に適していない、それというのも、親水性相は、水性のカプセル化溶液と混合されうるからである。

30

【0006】

さらに加えて、技術水準からカプセル化法が知られており、前記方法を用いて意図的にカプセル化された成分が、これを包囲する媒体の変更により遊離される。たいていの場合に、温度又はpH値の変更により、カプセル化された成分の遊離プロフィールが影響を受ける。国際公開(WO-A1)第03/091379号パンフレットからは、水分感受性マトリックス中にカプセル化されている疎水性ナノ粒子からなる組成物が知られている。これらのナノ粒子は、例えば、柔軟剤を含有していてよく、この柔軟剤は水との接触の際に外側のマトリックスから遊離される。しかしながら、この方法は、疎水性液体の水中油型エマルションには適していない、それというのも、水溶性マトリックスは、そのようなエマルションの水相と相溶性でないからである。

40

【0007】

既に刊行された米国特許出願公開(US-A1)第2004/0029760号明細書には、成分、例えば芳香剤のゆっくりで制御された遊離を可能にする組成物の形のランドリー助剤が記載されている。このためには、活性成分は多孔質担持材料上に吸着され、引き続いてこの担持材料はカプセル化材料でコーティングされる。この方法も、水中油型エマルションのカプセル化に適していない、それというのも、これらのエマルションは、多孔質材料の凝集なしには吸着されず、そのうえ、洗濯液中での遊離に必要であるような水溶性カプセル化材料

50

は、水をベースとする系のカプセル化に適していない。

【0008】

活性成分のナノ粒子からなり、そしてまたpH又は塩に感受性のマイクロカプセル中に閉じ込められている、制御された遊離を有する組成物は、米国特許出願公開(US-A1)第2003/0195133号明細書に記載されている。既に記載された方法と同じように、この方法も、専ら疎水性で水と混和性でない物質のカプセル化に適しているが、しかしながら水性エマルジョンのカプセル化に適していない。

【0009】

これまで、技術水準からは、例えば柔軟剤であるような、疎水性液体の水中油型エマルジョンが固体の形へ変換されることができ、その結果、一方では機械的に安定な粒子が得られるが、しかしながら他方では制御された条件下でエマルジョンの完全な回復を伴う溶解が行われる適した系は知られていない。特に有利であるのは、たいてい水に不溶の物質からなり、かつこの理由からこれまでしばしば液状エマルジョンの形で使用されなければならないランドリーケア剤(Waeschepflegemittel)用のそのような系であろう。このための著名な例は、これまで専ら液体の形で入手可能である柔軟剤エマルジョンである。重大な欠点として、液体柔軟剤の場合に、これらの用量の形に、大きな割合の不活性成分、例えば水、アルコール、分散助剤又は安定剤が添加されなければならないように思われる。液体柔軟剤の取扱いが、古典的な洗濯粉とは明らかに相違することがさらに加わり、このことは用量及び取扱いを全体として不都合にする。

【0010】

液体を粉末形へ変換する技術水準からの挙げた方法の単純な応用可能性は、ランドリー助剤及び特に柔軟剤の場合に極めて難しい、それというのも、シェル材料は、一方では、典型的には洗濯液であるような水性系中に、固体粉末形の内容物が洗浄過程において実際に所望の量で遊離されることを保証するために、可溶でなければならないからである。しかし、他方では、シェル材料は、カプセル化すべき水中油型エマルジョンの連続した水相中に溶解してはならない。

【0011】

技術水準の知られた欠点から、本発明には、ランドリーケア剤及び典型的には柔軟剤を、一方では無駄な不活性成分、例えば水、分散助剤及び安定剤を放棄し、しかし他方では再分散可能な固形エマルジョンの取扱いを容易にする剤形で提供することが可能になる、水中油型エマルジョン成分からなる再分散可能な固形エマルジョンを提供するという課題が課された、それというのも、これは、例えばその他のランドリー添加剤のように、粉末としても計量供給されることができ、かつその場合に、そのうえ、できるだけ高い割合の活性物質を含有するからである。

【0012】

この課題は、多価金属イオンにより安定化されており、水に不溶であり、かつ金属イオンの放出により水溶性になるシェル中にカプセル化されている水中油型エマルジョン成分からなる再分散可能な固形エマルジョンを用いて解決された。

【0013】

意外にも、水に不溶である機械的に安定な粒子が提供されることによって課題設定が満たされただけでなく、それらのシェルが、特に、常用の洗浄媒体中に、油成分のエマルジョンが固体粒子の極めて低い水割合にもかかわらず完全に回復されるそのような条件下に溶解する剤形が得られたことが示された。さらに加えて、その都度活性物質での生成物の極めて高い負荷(75%をはるかに上回るまで)が達成されることができることが示されており、このことは生態学的にだけでなく、経済的にも極めて有利である。同様に、天然起源の生分解可能な物質に基づくシェル材料が使用されることができるとは生態学的に有利であることがわかり、それにより、例えば洗濯廃液による、環境負荷は、さらに減少されることができると示されている。

【0014】

これまで知られており、特にランドリーケア剤の場合に大きな欠点を有していた技術水

10

20

30

40

50

準から出発して、確認された利点の全てが予想されることはできなかった。

【0015】

特に、本発明による固形エマルションは、エマルション成分がランドリーケア成分、及び好ましくは柔軟剤であるものが有利であることがわかっている。しかしまた、繊維保護添加剤、芳香剤、ヘアカラーリング剤、ヘアコンディショニング剤又はヘアブリーチ又はヘアセットのための薬剤も可能である。

【0016】

シェル材料に関して、多糖類、しかもとりわけ酸基を遊離した形又は塩の形で有するものが極めて有利であることがわかった。ここでは、特に、アルギン酸塩又はペクチン類及び特に好ましくはアルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム又はアルギン酸アンモニウム、低エステル化又はアミド化されたペクチン、カラギナン又はこれらからなる混合物が好まれうる。しかしながら、ゲルを形成しながら多価金属イオンと可逆的に反応する全ての水溶性ポリマーが原則的に適している。

10

【0017】

既に示したように、本発明による再分散可能な固形エマルションは、特に、シェル材料が生分解可能な多糖類である場合にその利点を発揮し、このことは本発明により同様に顧慮される。

【0018】

本発明の発明の本質となる特徴は、エマルション成分のシェルが多価金属イオンにより安定化されていることであると見なすべきであり、それにより、シェルだけでなく、エマルション全体も水に不溶である。適した多価金属イオンとして、本発明は、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の系列の少なくとも1つの金属イオンを意図する。これらの金属イオンは、まず最初にシェル中に安定に存在し、かつ水性媒体中で及び多価金属イオンを結合することのできる適した化合物の存在ではじめてシェルから離れる。洗濯液の場合に、これは、洗剤中に存在する成分により行われることができる。典型的には、これらの成分は、硬水軟化剤、例えばゼオライト類、EDTA及びそれらの塩、ポリリン酸塩、ピロリン酸塩、カルボキシメチルオキシスクシナート類、ポリアクリレート、クエン酸塩又はニトリロ三酢酸塩であってよい。

20

【0019】

本発明は、再分散可能な固形エマルション中の油成分の割合が少なくとも30質量%であることも意図し、その場合に、エマルション全体を基準として>50質量%及び特に>75質量%の割合が好ましいとみなされる。

30

【0020】

再分散可能な固形エマルション自体に加えて、本発明は、その製造方法も包含する。その場合に、処理工程a)において、油成分はまず最初に水中に乳化され、これは、場合により適した乳化剤の存在で、行うことができる。引き続いて、処理工程b)において、処理工程a)からのエマルションは、水中のシェル材料の溶液と混合される。ついで、処理工程c)において、処理工程b)から得られた混合物は、多価金属イオンを含有する溶液中へ導入される。

40

【0021】

選択的に、処理工程a)において、水中のシェル材料の溶液が製造され、引き続いて処理工程b)において、油成分が処理工程a)からの溶液中に、場合により適した乳化剤を添加しながら、乳化され、最後に処理工程c)において、処理工程b)からのエマルションが、多価金属イオンを含有している沈殿溶液中へ導入されることのできる。

【0022】

同様に、処理工程a)において、水中の油成分のエマルションが、場合により乳化剤を使用しながら、製造され、処理工程b)において、シェル材料が処理工程a)からのエマルション中に溶解され、そしてまた処理工程c)において、処理工程b)において得られた溶液が多価金属イオンを含有する沈殿溶液中へ導入されることによる方法が可能である。

50

【0023】

このようにして、エマルションは、多価金属イオンの添合により安定化され、水に不溶であるシェル材料中でカプセル化される。

【0024】

好ましくは、処理工程c)において、沈殿溶液として、水中又はアルコール／水混合物中の二価又は三価の金属塩の溶液が使用される。水／イソプロパノール混合物中のアルカリ土類金属塩の溶液が特に適している。

【0025】

処理工程a)が乳化剤の存在で実施されるべきである場合には、本発明によれば、場合により化学的に変性されていてよい、多糖類が使用されることができる。この場合にヒドロコロイドが特に適している。

10

【0026】

本発明による方法のさらなる利点は、粒子の大きさが、沈殿溶液中へ滴加するのに使用される方法の適した選択により、相対的に大きな範囲にわたって変えることができることにある。粒度を通して、付加的に溶解速度も制御されることもできる。液滴の発生は、特定の方法に限定されておらず、そのために、空気流による噴霧、振動励起又はいわゆるジェットカッターによる励起されたジェット分解であるような、技術水準から適した方法が、適性に依拠して採用されることができる。

【0027】

こうして処理工程c)から得られた粒子は、沈殿溶液から固液分離する知られた方法により分離されることができる。代表的に、本明細書においては、場合により加圧又は減圧を用いて実施されることができ、しかしまた沈降又は遠心分離を挙げることができる。場合により、分離された固体は、乾燥前に洗浄されることができ、そのためには、通常、水、アルコール又はこれらからなる適した混合物が使用される。しかしまた、洗浄溶液に、粒子の癒着を防止する物質の添加も可能である。このためには、例えば、表面活性物質、例えばリン脂質、界面活性剤、ポリソルベート又は類似のもの、しかしまた不溶性付着防止剤、例えばシリカが考慮に値する。生成物の乾燥のためには、常用の方法及び装置が使用されることができ、その場合に接触乾燥器又は流動層乾燥器が好まれうる、それというのも、いずれにせよ、依然として湿った状態での得られた粒子の低い機械的安定性が顧慮されるべきだからである。

20

30

【0028】

最後に、本発明はさらに、ランドリーケア剤における再分散可能な固形エマルションの使用も含む。これに関連して、これらのケア剤が、液体環境中で金属イオンを結合することができる成分と組み合わせられる場合が有利でありうる。ここでは、特に錯化剤、例えばポリリン酸塩、ゼオライト類及びその他の硬水軟化剤を挙げることができ、これらは、いわゆる"ビルダー"として、いずれにせよたいいていの場合に洗濯粉の常用の成分である。このようにして、水性環境中で、シェル材料中に安定化された多価金属イオンの遊離は、促進されることができる。洗濯液については、このことは、例えば、本発明による再分散可能な固形エマルションと混合されている市販の洗濯粉の成分が、固形エマルションのシェル中で規定された多価金属イオンを遊離させることに寄与し、それによりシェル自体が水溶性になり、こうして時間及び媒体に依存してまず最初にカプセル化されたエマルション成分が水性媒体中へ放出されることを意味する。エマルション成分が柔軟剤である場合には、この柔軟剤はそこでその所望の作用を紡織繊維上で発揮することができる。

40

【0029】

要約すれば、本発明を用いて、特に、これまで単に液体製剤としてのみ用意されていた柔軟剤エマルションを、目下固体粉末形で提供することが可能になることが確認されることができる。このようにして、柔軟剤自体がより良好に、貯蔵されることができ、計量供給されることができ、場合により粉末洗剤と共に配合されることができる。さらに加えて、そのほかに通常必要とされる不活性成分の省略により生態学的バランスが明らかに改善されることができる。

50

【0030】

次の例は、本発明の利点を説明する。

【実施例】

【0031】

例 1

アミノ官能性ポリジメチルシロキサン 10g を、2% グァー溶液 90ml 中に乳化させた。このエマルジョンを、水中のアルギン酸ナトリウムの 1% 溶液の同体積と混合した。引き続き、この混合物を 50% イソプロパノール中の CaCl_2 の 0.1M 溶液中へ滴加し、凝固したゲル球をろ過により分離し、ついで流動層乾燥器中で 100°C で 2 質量% の残留水分まで乾燥させた。得られた粗大粉末は蒸留水中で数時間の期間にわたって変化を示さなかったが、しかしながら 0.1M EDTA 溶液中に、エマルジョンを完全に再形成しながら迅速に溶解した。

10

【0032】

例 2

オレンジ油 10g を、2% アラビアゴム溶液 90ml 中に乳化させた。このエマルジョンを、水中のアルギン酸ナトリウムの 1% 溶液の同体積と混合した。引き続き、この混合物を、0.1M CaCl_2 溶液中へ滴加し、凝固したゲル球をろ過により分離し、流動層乾燥器中で 60°C で 2 質量% の含水量まで乾燥させた。得られた粗大粉末は水に不溶であるが、しかしながら 0.1M EDTA 溶液中に迅速に溶解し、その際に曇ったエマルジョンが生じる。

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 3/12 (2006.01) C 1 1 D 3/12
C 1 1 D 3/33 (2006.01) C 1 1 D 3/33
C 1 1 D 3/37 (2006.01) C 1 1 D 3/37
C 1 1 D 3/38 (2006.01) C 1 1 D 3/38
C 1 1 D 3/50 (2006.01) C 1 1 D 3/50
- (74)代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679
 弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ハンス ヘニング ヴェンク
 ドイツ連邦共和国 エッセン モルトケプラッツ 3 4
- (72)発明者 ゲオルク シック
 アメリカ合衆国 ヴァージニア チェスター ローズ アーバー コート 6 0 0 1
- (72)発明者 カトリン ヨーン
 ドイツ連邦共和国 ハンブルク ブラムフェルダー ショセー 9 7

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特開昭50-097584 (JP, A)
 特開平06-199625 (JP, A)
 国際公開第03/084516 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C11D 1/00-19/00
 B01F 17/00-17/56
 B01J 2/08
 B01J 13/02-13/20
 D06M 10/00-16/00
 D06M 19/00-23/18
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)