

(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2005-530524

(P2005-530524A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
A61L 9/01	A61L 9/01	4C080
A61K 7/46	A61L 9/01	4D052
B01D 53/28	A61L 9/01	4D077
B01F 17/42	A61K 7/46	4G005
B01F 17/52	B01D 53/28	4H059
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-577841 (P2003-577841)	(71) 出願人	501105842 ジボダン エス エー
(86) (22) 出願日	平成15年1月28日 (2003.1.28)		スイス国 1214 ヴェルニエ、シュ マンドラ パルフェムリー 5番
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月27日 (2004.9.27)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(86) 国際出願番号	PCT/CH2003/000066	(72) 発明者	シュデル, マルクス スイス国 ツェーハー-8050 チュー リッヒ、レジナーケギーホフ 7
(87) 国際公開番号	W02003/080010	(72) 発明者	ケレ, クリスチャン スイス国 ツェーハー-2502 ビエル 、リュウ ヌーヴ 20
(87) 国際公開日	平成15年10月2日 (2003.10.2)	(72) 発明者	タシ, マルク スイス国 ツェーハー-4665 オフト リンゲン、ヴィンケルシュトラーセ 19 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	02006960.5		
(32) 優先日	平成14年3月27日 (2002.3.27)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 芳香剤組成物

## (57) 【要約】

本発明は、水中油型エマルジョンを噴霧乾燥することにより生成した、マイクロカプセル封入された香料組成物に関し、ここで、カプセル封入材料は、ポリマー界面活性剤、例えばポリビニルアルコールである。カプセル封入材料は、追加の界面活性材料を含まない。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

乾燥エマルジョンの粒子からなる芳香剤組成物であって、前記粒子が、ポリマー界面活性材料のマトリックスからなり、この中に芳香含有油の液体小滴が分散されている、前記芳香剤組成物。

## 【請求項 2】

ポリマー界面活性剤が、以下のもの

I) ポリビニル化合物、例えばポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルアルコール)またはポリ(ビニルピロリドン); ポリカルボン酸、例えばポリ(アクリル酸)およびポリ(メタクリル酸); ポリスルホン酸、例えばポリ(スチレンスルホン酸); ポリエステル、例えばグリコールポリアクリレート; ポリアミド、例えばポリ(アクリルアミド); ポリウレタン、例えばイオン性基、例えばカルボン酸、スルホン酸もしくは第三アミンを含むポリウレタン; または非イオン性親水性基、例えばエチレンオキシドを含むポリウレタン; ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)およびポリアルキレングリコール誘導体から選択されたホモポリマー;

II) 重縮合物、例えばエトキシ化フェノール、ホルムアルデヒド樹脂、スルホン化芳香族ホルムアルデヒド樹脂、尿素またはメラミン、ホルムアルデヒド化合物、ポリアミド、ポリアミンおよびエピクロロヒドリン樹脂;

III) スチレンコポリマー、例えばスチレン-アクリル酸ポリマーまたはスチレン-エチレンオキシドポリマー、ポリビニルおよびマレイン酸化合物のコポリマー、例えばスチレン、無水マレイン酸ポリマーまたは酢酸ビニル、マレイン酸エステルポリマー、ポリビニル-ポリアルキレンコポリマー、例えば酢酸ビニル-エチレンポリマー、エチレン-アクリル酸-アクリル酸エステルポリマーまたはエチレン-アクリル酸-アクリロニトリルポリマー、ビニルコポリマー、例えば酢酸ビニルポリマー、アクリル酸-アクリロニトリルポリマー、アクリル酸-アクリルアミドポリマーから選択された、A が比較的水溶性が高く、または水膨潤性が高い部分であり、B が比較的水溶性が低く、または水膨潤性が低い部分である、A B コポリマー;

IV) 「A」が、水溶性または水膨潤性部分、例えばポリ(エチレンオキシド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルピロリドン)またはポリ(カプロラクトン)であり; および「B」が、比較的水溶性が低い、またはいくらか水に難溶である部分、例えばポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ラウリルメタクリレート)、ポリスチレン、ポリ(ヒドロキシステアリン酸)、ポリシロキサンであるポリマーから選択された、A B A ブロックコポリマー、

V) 「A」が、水溶性または水膨潤性部分、例えばビニルアルコール、酢酸ビニル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ビニルスルホネート、アクリル酸およびビニルアミンから選択され、「B」が、ビニルポリマー鎖またはシロキサン鎖から選択された、B (A)<sub>n</sub> グラフトまたは櫛形ポリマー、

VI) 天然のポリマー乳化剤、例えばセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロースおよび他の誘導体からなる群から選択された、請求項 1 に記載の芳香剤組成物。

## 【請求項 3】

ポリマー界面活性剤が、10,000 ダルトンより大きく、40,000 ダルトンより小さい分子量を有するポリビニルアルコールである、請求項 1 または 2 に記載の芳香剤組成物。

## 【請求項 4】

ポリビニルアルコールが、70~100%の加水分解度を有する、請求項 3 に記載の芳香剤組成物。

## 【請求項 5】

いかなる多糖類乳化剤をも含まない、請求項 1~4 のいずれかに記載の芳香剤組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 6】

いかなる改質デンプン乳化剤をも含まない、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の芳香剤組成物。

## 【請求項 7】

いかなるコハク酸オクテニル改質デンプン乳化剤をも含まない、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の芳香剤組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の芳香剤組成物を含む、芳香物品。

## 【請求項 9】

脱臭剤組成物である、請求項 8 に記載の芳香物品。

10

## 【請求項 10】

湿気吸収剤である、請求項 8 に記載の芳香物品。

## 【請求項 11】

塩化カルシウムを含む、請求項 10 に記載の芳香物品。

## 【請求項 12】

石鹼である、請求項 8 に記載の芳香物品。

## 【請求項 13】

芳香物質をカプセル封入する方法であって、芳香物質を含む油相を、本質的に水および上記ポリマー界面活性剤からなる連続相中に分散させるかまたは乳化させる工程と、その後エマルジョンを噴霧乾燥して、水を除去する工程とを含む、前記方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、芳香物品および装置において用いることが意図される芳香剤組成物、並びに特に、水分に暴露された際に、芳香の活性化および拡散を適時に制御することができる組成物に関する。

## 【0002】

従来技術には、芳香剤組成物が、芳香剤組成物を当面の環境から保護し、芳香の制御された拡散のための手段として作用するマトリックス材料中にカプセル封入されたマイクロカプセルが、開示されている。

30

## 【0003】

このような組成物の特定の例は、US 4,803,195(Firmenich)に開示されている。ここには、水分、特に汗に暴露された際に長時間にわたり芳香の活性化および拡散を制御する、脱臭または制汗作用を有する芳香組成物が、開示されている。マイクロカプセルは、固体のフィルム形成ポリマー、例えば改質デンプンまたはポリビニルアルコール、および乳化剤から形成されている。乳化剤は、コハク酸オクテニル置換デンプン、脂肪酸のモノもしくはジグリセリド、脂肪酸およびソルビトールもしくは糖類から誘導されたエステル、またはこれらのアルコキシル化誘導体、あるいは酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸もしくは乳酸のエステルから選択された、低分子量(Mw)物質である。この文献には、フィルム形成ポリマーと乳化剤との特定の組み合わせにより、「再カプセル封入」のプロセスが可能になることが、教示されている。この「再カプセル封入」現象により、芳香の繰り返された活性化が、組成物を皮膚に多数回適用することを必要とせず、可能になる。活性化は、組成物の水分への暴露により、生じる。水分の源を除去すると、組成物は、芳香を再カプセル封入して、さらなる放出を回避する。

40

## 【0004】

またFirmenichのUS 5,508,259には、同様の組成物が開示されている。この組成物は、前記したフィルム形成ポリマーおよび乳化剤を含む。同様に、これは、いわゆる「再カプセル封入」現象を可能にする、フィルム形成ポリマーと乳化剤との組み合わせである。

## 【0005】

EP 480 520およびUS 5 733 272には、カプセル封入された芳香剤組成物が開示されてい

50

る。前者の文献は、カプセル封入材料として乳化剤N-LokまたはPurity Gum BE、これらは共にコハク酸オクテニル改質デンプンであり、National Starch and Chemical Companyから入手できる、を用いる。後者の文献には、カプセル封入材料として、多糖類、例えば改質デンプンが開示されている。

【0006】

これらの従来技術の組成物に関する問題は、これらが、慣用の乳化剤を用いることである。慣用の乳化剤はすべて、比較的分子量の物質であり、即ち、これらは、10,000ダルトンよりも顕著に低い分子量 $M_w$ を有する。これらの低分子量物質は、油-水界面から極めて迅速に脱着し得、分散された油相の可逆的な、または不可逆的な不安定化を、例えば合体、相逆転、オストワルト熟成、凝集、クリーミングまたは沈降により生じ得る。さらに、これらの従来技術の組成物は、乾燥条件下で再カプセル封入される前に、活性化されて芳香を放出する。低分子量の乳化剤を含む組成物は、定常的な水分の存在下または湿潤条件において、いくらか不安定であり得、大量の芳香材料の迅速な損失を来たすことがある。

10

【0007】

これらの配合物に関する尚他の問題は、ある開示された物質、例えば多糖類、特に改質デンプン、さらに特にコハク酸オクテニル置換デンプンが、高い相対湿度または周囲の製品もしくは体水分に暴露された際に、脱色される、例えば灰色または茶色の色調を帯びる傾向があることである。必然的に、これは、最終消費者には不快である。

【0008】

DE 1909861 A、US 3,772,215AおよびUS 4,906,488には、芳香剤が、水感受性の、例えば水膨潤性の、または水溶性のマトリックス中に導入された芳香剤送達系が、記載されている。これらの系において、芳香剤は、マトリックス材料内に、別個の分散相において保持されるよりはむしろ、本質的に、ポリマーマトリックスに分子的に溶解して、単一相を形成する。次に、送達系を、好適な消費者製品のベース中に導入することができる。このような一体式の系についての問題は、水分への暴露の際に、マトリックス材料が、単に溶解して、芳香を制御されていない方式で放出することである。これは、これらの構造内に遊離の水を含む多くのベースにおいて、特に問題であり得、この場合において、芳香は、製品から連続的に、自由に拡散する。

20

【0009】

このような系（ポリマーマトリックスの溶解の際に芳香を放出することが予測される）は、系が、周囲の水分の源に周期的に、または連続的に暴露されるため、完全に、芳香の多数回の放出を提供することが意図される用途には、適しない。

30

【0010】

US 4,908,233Aには、マイクロカプセル封入された芳香剤組成物が開示されている。コアセルベーションプロセスにより形成したマイクロカプセルの特徴として、これらは、極めて薄いポリマー膜により包囲された芳香油溜めからなる。このような系は、しばしば、業界において、「リザーバー」装置と呼ばれる。これらは、一般的に、機械的に極めて不安定であると認識され、事実、この特性は、しばしば、ある風味または芳香送達用途におけるこれらの使用において、引き出され、ここで、送達は、機械的力により開始されると意図される。

40

【0011】

WO 94/19449には、上に水溶性が乏しい芳香剤の成分が吸収された、固体無機担体材料と、水溶性が高いほうの成分の芳香をカプセル封入する、水溶性または水感受性マトリックス材料との混合物からなる芳香剤担体系が、開示されている。無機充填剤の例は、二酸化ケイ素である。このような系において、芳香剤は解放孔を有する担体中に収納され、マトリックス材料が溶解すると、芳香剤が制御されずに蒸発する。さらに、ある芳香成分は、無機担体、例えば二酸化ケイ素の存在下で不安定な場合がある。さらに、配合物をより複雑にする二酸化ケイ素の使用およびその配合物を含む製品の貯蔵に関する害があり、消費者に許容されない場合が生じる。

50

## 【0012】

上記の溶解した芳香系にむしろ類似して、この担体系もまた、芳香をすべて、開放孔担体から水分と接触した後に放出し、このようにして、系が周囲の水分源に周期的に、または連続的に暴露されるため、これはまた、芳香の多数回の放出を提供することを意図した用途には、全く適しない。

## 【0013】

発明の概要

本発明は、周囲の水分源、例えば汗に暴露された際に、制御された方式で芳香を放出するのに適合しているが、低い湿度または乾燥した環境に暴露された際には、芳香の放出を効果的に抑制する、芳香担体系に関する。この系はまた、湿潤および乾燥条件のサイクルに暴露された際に、芳香の多数回の、および連続的な放出を提供するのに適している。

10

## 【0014】

以下に一層詳細に記載するように、本発明者らは、連続的なマトリックスタイプの装置中に分散された芳香剤を用い、マトリックス材料を賢明に選択することにより、前の段落において記載した方式で芳香を送達するのに顕著に適しており、同様の従来技術の装置の欠点を解消した芳香剤担体系を開発することが可能であることを見出した。

## 【0015】

従って、本発明は、第1の観点において、粒子がポリマー界面活性剤の連続相および、油の小滴を含む芳香剤からなる複数の分散相からなる、多粒子形態(multi-particulate form)での芳香剤組成物に関する。

20

## 【0016】

ポリマー界面活性剤(または巨大分子界面活性剤)を、以下に一層詳細に定義する。しかし、一般的に、これらは、分散相の周囲の構成された界面フィルムを形成することができる界面活性剤として、定義される。さらに、これらが、例えば約10,000ダルトンまたはこれ以上の高い分子量を有することにより、これらは、隣接する分散相の合体に対する立体的障壁を提供し、これにより、分散相を安定化する。これらの嵩により、これらが相対的に固定されるため、これらが、水の存在下で膨潤して、芳香の放出を可能にする一方、これらは、水に長時間暴露された後にも、これらの構造的保全性を、分散相界面において維持する。これは、油小滴界面の表面から迅速に脱着する傾向があり、これにより界面フィルム保全性を損ね、フィルムの「再カプセル封入」する能力に悪影響を与える、慣用の低分子量乳化剤とは、対照的である。これらの乳化剤を用いて形成した芳香剤配合物は、結果として、比較的短い耐用期間を有する。

30

## 【0017】

さらに、ポリマー界面活性剤を用いることにより、従来技術に関して上記の慣用の乳化剤を用いる必要が解消され、特に、多糖類、さらに特に改質デンプン、例えばコハク酸オクテニル置換デンプンを用いる必要がない。このような物質の回避は、この物質を用いることに関連する、付随する欠点を回避することができるという、追加された利点を有する。

## 【0018】

従って、本発明の特定の態様において、好ましくはいかなる多糖類乳化剤をも含まないかまたは実質的に含まない、特にいかなる改質デンプン乳化剤をも含まない、さらに特にいかなるコハク酸オクテニルで改質されたデンプン乳化剤をも含まないかまたは実質的に含まない、上記に定義した組成物が、提供される。

40

## 【0019】

本発明はまた、前述の芳香剤を含む物品の製造に関する。

芳香剤組成物の製造方法は、本発明の尚他の観点を形成する。芳香剤組成物は、芳香物質を含有する分散油相、および水性のポリマー界面活性剤含有連続相を含むエマルジョンから製造され、粒子は、エマルジョンが業界において十分知られている手法、例えば噴霧乾燥を用いて乾燥する際に、形成される。

## 【0020】

50

エマルジョンから得られた多粒子形態は、芳香剤含有油小滴からなる極めて微細な分散相を確実にする、最も有効な方法を提供する。極めて微細に分散した相は、マトリックス中の油小滴の安定性を増大させ、表面油の発生および量を減少させる有効な方法であり、これにより、この方法では、極めて少量の芳香剤含有油を、これらの製造の結果として、粒子の表面上に呈することを意味する。

#### 【0021】

##### 発明の詳細

本発明において有用なポリマー界面活性剤を、ポリマー乳化剤またはコロイド安定化ポリマーとして業界において知られている、水溶性または水膨潤性合成ポリマーから選択することができる。

10

#### 【0022】

好適なポリマー界面活性剤の例は、以下のものである：

(1) ホモポリマー、例えば

- ポリビニル化合物、例えばポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルアルコール)またはポリ(ビニルピロリドン)；
- ポリカルボン酸、例えばポリ(アクリル酸)およびポリ(メタクリル酸)；
- ポリスルホン酸、例えばポリ(スチレンスルホン酸)；
- ポリエステル、例えばグリコールポリアクリレート；
- ポリアミド、例えばポリ(アクリルアミド)；
- ポリウレタン、例えばイオン性基、例えばカルボン酸、スルホン酸もしくは第三アミンを含むポリウレタン；または例えば非イオン性親水性基、例えばエチレンオキシドを含むポリウレタン；
- ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)および他のポリアルキレングリコール誘導体；

20

#### 【0023】

(2) 重縮合物、例えば

- エトキシ化フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、
- スルホン化芳香族ホルムアルデヒド樹脂、
- 尿素またはメラミン - ホルムアルデヒド化合物、
- ポリアミド、ポリアミンおよびエピクロロヒドリン樹脂、

30

#### 【0024】

(3) - スチレンコポリマー、例えばスチレン - アクリル酸ポリマーまたはスチレン - エチレンオキシドポリマー、

- ポリビニルおよびマレイン酸化合物のコポリマー、例えばスチレン - 無水マレイン酸ポリマーまたは酢酸ビニル - マレイン酸エステルポリマー、
- ポリビニル - ポリアルキレンコポリマー、例えば酢酸ビニル - エチレンポリマー、エチレン - アクリル酸 - アクリル酸エステルポリマーまたはエチレン - アクリル酸 - アクリロニトリルポリマー、
- 他のビニルコポリマー、例えば酢酸ビニルポリマー、アクリル酸 - アクリロニトリルポリマー、アクリル酸 - アクリルアミドポリマー

40

から選択された、A B コポリマー(ここで、Aは、比較的水溶性が高く、または水膨潤性が高い部分であり、Bは、比較的水溶性が低く、または水膨潤性が低い部分である)；

#### 【0025】

(4) - 「A」が、水溶性または水膨潤性部分、例えばポリ(エチレンオキシド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルピロリドン)またはポリ(カプロラクトン)から選択され；

- 「B」が、比較的水溶性が低い、またはいくらか水に難溶である部分、例えばポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ラウリルメタクリレート)、ポリスチレン、ポリ(ヒドロキシステアリン酸)、ポリシロキサンから選択された、A B A ブロックコポリマー、

50

## 【0026】

(5) - 「A」が、水溶性または水膨潤性部分、例えばビニルアルコール、酢酸ビニル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ビニルスルホネート、アクリル酸およびビニルアミンから選択され、

- 「B」が、ビニルポリマー鎖またはシロキサン鎖から選択された、

B(A)<sub>n</sub> グラフトまたは櫛形ポリマー、

## 【0027】

(6) 天然のポリマー乳化剤、例えばセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロースおよび他の誘導体。

## 【0028】

さらに、可塑剤を用いて、ポリマー界面活性剤が、芳香物質を放出する方式を改変することができる。好適な可塑剤は、例えば、トリアセチン、クエン酸トリエチル、ポリエチレングリコール、フタル酸ジエチル、クエン酸トリブチル、グリセリンまたは他の慣用の可塑剤およびこれらの混合物である。

## 【0029】

ポリマー界面活性剤は、高い分子量を有し、特に、これらは、10000ダルトンまたはこれ以上の分子量M<sub>w</sub>を有する物質である。

## 【0030】

好ましい態様において、ポリマー界面活性剤は、ポリビニルアルコール、例えば商業的に入手できる製品、例えばモウィオール(Mowiol)(登録商標)(ex Clariant SA, Switzerland)から選択されたものである。特に、70~100%、さらに特に80~95%の加水分解度を有するPVA、最高の乳化力は、88%の加水分解において達成される。

## 【0031】

好ましいポリビニルアルコールは、室温で、および水の30%(重量)溶液として、100s<sup>-1</sup>の剪断速度において測定して、約10,000Pa sより低く、一層好ましくは、約5,000Pa sより低い粘度を有する。このレベルよりも高い粘度を有するポリマーは、標準的な商業的に入手できる噴霧乾燥機、粉碎器またはノズル供給装置を用いる他の製造装置において用いるのが、ますます困難になる。ポリマーが所望の範囲内の粘度を有することを確実にするために、好ましくは、10,000ダルトンより大きいが、約40,000ダルトンより小さい分子量M<sub>w</sub>を有するポリビニルアルコールを用いる

## 【0032】

好ましい態様において、ポリビニルアルコールの粘度は、さらに、ポリマー鎖の酸化的崩壊により低下する。特に、ネイティブなポリマー中に存在する残留1,2-グリコール単位を、酸化的に切断する。このプロセスを、自体公知の方式で、温和な条件の下で、例えば20~30%水溶液中で約1~5%(重量)のレベルで過ヨウ素酸ナトリウムを用いて、室温で実施することができる。過ヨウ素酸ナトリウムでの1,2-グリコール切断は、室温でも事実上自発的に発生する。他の酸化剤、例えば過酸化物でのポリマー鎖の崩壊も用いることができるが、ほとんど一層過酷な条件下である。所定の粘度および反応条件を達成するために必要な過酸化物の量を、モウィオール(登録商標)(Clariant AG, Switzerland)について公的に入手できる文献にさらに記載されているように、各々の階級のポリビニルアルコールについて個別に決定しなければならない。

## 【0033】

ポリマー界面活性剤は、合計の芳香剤組成物の20~99%(重量)の量で存在することができる、これを、個別に、または2種もしくは3種以上のポリマー界面活性剤の混合物として、用いることができる。

## 【0034】

本発明の組成物において用いるための芳香物質を、天然の製品、例えばエッセンシャルオイル、絶対花精油(absolute)、レジノイド、樹脂、コンクリートおよび合成の香料成分、例えば飽和および不飽和化合物、脂肪族、炭素環式および複素環式化合物、または前述

10

20

30

40

50

のいずれかの前駆体を含む炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、酸、アセタール、ケタールおよびニトリルから選択することができる。用いることができる芳香剤組成物の他の例は、H 1 4 6 8 (米国法定発明登録)に記載されている。

#### 【0035】

芳香剤組成物中に導入することが可能である香料の量は、50重量%まで、いくつかの場合にはさらに80重量%まで、例えば乾燥物質に基づいて1~80%であることができ、高い香料保持は、 $10^2$  Pa ppmより大きい損失係数(Loss Factor)を有する極めて揮発性の高い成分でも、100%に近い。用語「損失係数」は、乾燥中の芳香物質の損失に関連するパラメーターを意味し、純粋な成分蒸気圧(Pa)と室温での水に対する溶解度(水溶解度: ppm)との積として定義される(例えばEP 1 208 754を参照)。商業的に入手できる芳香剤成分についての蒸気圧および水溶性データは、十分に知られており、従って所定の芳香剤成分についての損失係数を、容易に計算することができる。

10

#### 【0036】

あるいはまた、蒸気圧および水溶解度の測定を、業界において十分知られている手法を用いて、容易に実施することができる。芳香剤成分の蒸気圧を、既知の定量的ヘッドスペース分析手法のいずれかを用いて測定することができる。例えば、MuellerおよびLamparsky, *Perfumes: Art, Science and Technology*, 第6章、"The Measurement of Odors", 176~179頁(Elsevier 1991)を参照。芳香剤の水溶解度を、いくらか水に難溶性の物質の測定について、業界において知られている手法により、測定することができる。好ましい手法は、芳香剤成分を水に溶解した飽和溶液を生成することを含む。透析膜を有する管を、溶液中に配置して、平衡の後に理想化された溶液が管内に生成するようにする。管を除去し、この中の水溶液を、好適な有機溶媒で抽出して、芳香剤成分を取り出すことができる。最後に、抽出した芳香剤成分を濃縮し、例えばガスクロマトグラフィーを用いて測定することができる。芳香剤を測定する他の方法は、Gygax et al, *Chimia* 55 (2001) 401-405に開示されている。

20

#### 【0037】

本発明の組成物は、他の随意の添加剤、例えば静電防止剤、流動化剤および業界において一般的に知られている他の剤を含むことができる。添加剤は、合計の組成物の約1%(重量)までの量で存在することができる。

#### 【0038】

本発明の芳香剤組成物を、多粒子形態で、例えば噴霧乾燥した粉末として提供することができる。好ましくは、粒子の大きさは、0.01~2mmである。しかし、組成物の他の加工が考えられる。例えば、組成物を粒状化して、例えば配合物を、粗製の(coarse)材料と混合するべきである際に、ある用途に必要であり得る配合物の粒子の大きさを増大させることができる。あるいはまた、本発明の組成物を、マトリックス材料、例えば押し出しプロセスによる親水性ガラス状マトリックス材料中に分散させることができる。

30

#### 【0039】

本発明の芳香剤組成物は、消費者製品、例えばパーソナルケアおよび家庭ケア製品、並びに特に、使用の際に水分と接触する前述の製品、例えば脱臭剤、石鹼および洗剤またはおむつ、湿気吸収剤、エアフレッシュナーおよび関連する空気浄化製品中に導入するのに適している。

40

#### 【0040】

特に好ましい態様において、芳香剤組成物を、湿気吸着剤、例えばCaCl<sub>2</sub>などと、空気浄化装置および室内脱臭装置において、並びに水分が、悪臭を伴って発生する家庭内の使用のために、例えばクロゼット、洋服ダンス、服装の物品、例えば靴、および廃棄物瓶において混合することができる。

#### 【0041】

本発明の芳香製品または物品において用いられる芳香剤組成物の量は、これを用いる特定の用途により、および芳香剤組成物における芳香剤添加量に依存して変化し得るが、典型的には、芳香製品または物品の重量を基準として、0.05~20%で選択することができる。

50

できる。

【0042】

本発明の芳香剤組成物を、好ましくは、芳香剤含有分散油相並びに、本質的に水および上記に定義したポリマー界面活性剤マトリックス材料からなる連続相からなるエマルジョンを乾燥することにより、形成する。

【0043】

乾燥工程を、好ましくは、それ自体が公知の方法において実施する。例えば、エマルジョンを、それ自体が公知の方法により噴霧乾燥し、噴霧冷却し、顆粒化し、凝集させ、または押し出すことができる。好ましい製造方法を、例に開示する。

【0044】

当業者は、乾燥工程により、すべての水が系から除去される必要はなく、実際に、いくらかの残留水分が、「乾燥した」粒子中に保持されることを認識する。比較的迅速な加工時間を確実にし、並びに従って高いカプセル封入効率および芳香油の良好な保持を確実にするために、乾燥により除去されるべき水の量が、およそ80%よりも低いことが好ましい。

【0045】

エマルジョン系を用いることにより、ポリマー界面活性剤により包囲された小滴を含む、極めて微細な芳香剤を形成することが可能である。このようにして、極めて高い芳香剤添加量および極めて低い表面油を達成することが可能である。

【0046】

乾燥工程により、水が除去されて、芳香剤組成物が粒子状形態で提供される。粒子は、機械的に極めて頑丈な、ポリマー界面活性剤の連続的マトリックスからなり、油小滴の凝集を防止するにあたり極めて有効である。

【0047】

好ましくは、芳香剤組成物の少なくとも1重量%、および好ましくは80重量%までが、液体芳香油小滴により形成する。液体芳香油対固体ポリマーマトリックスの質量分率を、標準的なパルスNMR手法、またはさらにE. Dickinson, *Advances In Food Colloids*, Blackie Academic and Professional, 1996、145~175頁に記載されている磁気的画像化手法により、測定することができる。このように、これは、正確な相分離分散相および本発明の粒子のマトリックス相特性が達成されたか否かを決定するための、極めて強力な手法である。

【0048】

ここで、本発明の態様を例示する作用を有する一連の例が続く。

例1:

本発明のカプセル封入物の製造:

10.0kgのポリビニルアルコールであるモウィオール(登録商標)4-88(Clariant AG, Switzerland)を、90.0kgの高温脱イオン水(70 )に溶解して、10%ポリビニルアルコール溶液を得た。周囲の室温に冷却した後に、11.3kgの典型的なエアフレッシュナー香料(Givaudan Vernier SA, Switzerland)を加え、ウルトラツラックス(Ultra-Turrax)T-52(IKA GmbH, Germany)を最大速度で5分間用いて均質化した。得られたエマルジョンは、約80重量%の水含量および、オリンパスBX50光学顕微鏡(オリンパス、日本)で測定して0.8μmの香料小滴の大きさを有していた。エマルジョンの動的粘度は、モジュラーコンパクトレオメーター(Modular Compact Rheometer)MCR 300(Physica, Germany)で測定して、47mPa·s(剪断速度:100s<sup>-1</sup>)であった。

【0049】

このエマルジョンを、さらに、好ましくは150 の入口温度および70 の出口温度において、33kg/hの水蒸発能力(1,500m<sup>3</sup>/hの空気処理量)を有し、さらに、3.0バールの空気圧で作動する2つの流体ノズルを備えた、標準的な噴霧乾燥ユニットを用いて、噴霧乾燥した。

10

20

30

40

50

## 【0050】

得られた粉末は、53.0重量%の香料の理論的な正味重量と比較して、標準的なHPLC手順により測定して、51.2重量%の合計油含量(0.6重量%の表面油含量)を有しており、HPLC合計油測定に関連して、97%の香料油回収率(初期保持)が得られた。オックスフォード(Oxford)MQA6005(Oxford Instruments IAG, UK)を用いたパルスNMR方法により測定された合計油含量は、53重量%の合計油含量をもたらし(Karl-Fischerにより測定して3重量%の残留水分含量について補正して)、100%に近い香料が、ポリマーマトリックス中に分散した液体小滴として存在することを反映した。

## 【0051】

## 例2:

比較試料(試料1)の調製:

試料1を、上記の本発明の試料の手順と同様の手順により調製した。ここで、本発明の試料と同一のエアフレッシュナー香料で均質化する前に水に溶解したマトリックス材料および乳化剤を、本発明の試料に用いた。さらに、試料1について、回転噴霧器並びに170の入口温度および80~84の出口温度を有するニロモービルマイナー(Niro Mobile Minor)(Niro A/S, Denmark)を用いた。

## 【0052】

## 【表1】

表1: 試料1カプセル封入物の調製

試料	マトリックス材料 マルトデキストリンDE=6 [g]	乳化剤 カプスル <sup>(登録商標)</sup> [g]	香料 [g]	水 [g]
1	693	189	490	1280

- カプスル<sup>(登録商標)</sup>: 改質デンプン乳化剤(National Starch and Chemicals Ltd., UK)
- 香料: 上記で用いたものと同一のエアフレッシュナー香料
- 試料1 US 4,803,195 (Firmenich) に基づく

## 【0053】

## 【表2】

表2: 試料1カプセル封入物の特性

試料	合計油 NMR [重量%]	理論的正味重量 [重量%]	初期保持 [%]	残留水分含量 [重量%]
1	30	36	83	4

## 【0054】

比較により、例の本発明の組成物は、53%の合計油; 53%の理論的正味重量; 97%の初期保持; および3%の残留水分含量を有する。これらのデータは、明らかに、本発明の組成物が、はるかに高い正味重量、はるかに高い保持およびはるかに減少された表面油を与えることを示す。

## 【0055】

## 例3:

10

20

30

40

50

適用試験：

a) 貯蔵試験：

カプセル封入物（本発明の試料および試料1）を0.4重量%の香料レベルで含む湿気吸収剤製品および香料またはカプセル封入物を含まないブランクに用いた、20.0gの標準CaCl<sub>2</sub>顆粒を、100mlの瓶中に入れ、10.0gの脱イオンH<sub>2</sub>Oを加えた。開放瓶を、気候チャンバ(climate chamber)中に3日間、37 および70%湿度において置いた。3日後、着色を、視覚的に検査した（表3を参照）。

【0056】

【表3】

表3：貯蔵試験の視覚的評価

10

カプセル	合計油 [重量%]	着色	好ましさ
試料（本発明）	53	白色	1番目
CaCl <sub>2</sub> ブランク	-	白色	1番目
試料 1	30	黄橙	最悪

20

【0057】

b) 香料放出試験：

カプセル封入物と0.4重量%の香料レベルで混合した、20gのCaCl<sub>2</sub>顆粒を、約2m<sup>3</sup>の密閉気候室中に、25 および60~70%相対湿度で、開放箱中に置いた。7日後、室中の空気を、専門家により嗅覚的に評価し、一方表4に示す以下の結果が、見出された：

【0058】

【表4】

表4：適用試験の嗅覚的評価

30

カプセル	正味重量 [重量%]	強度	品質	好ましさ
試料 （本発明）	53	極めて強	未変化の香料	1番目
試料 1	31	強	未変化の香料	2番目

【0059】

40

さらに、香料業者は、本発明の試料を「フレッシュ」と表し、一方、試料1を「湿潤」と表した。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/CH 03/00066
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/46 A61L9/05		
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) IPC 7 A61K A61L		
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.
X	EP 0 480 520 A (QUEST INT) 15 April 1992 (1992-04-15) claims 1,2,5-9,11 examples 1,2 page 2, line 34-39 page 3, line 4-6,34 ---	1,2,7-9, 13
X	DE 19 09 861 A (ALFRED KRAEMMER CHEM PHARM FAB) 9 July 1970 (1970-07-09) claim 1 example page 2, paragraphs 3,4 page 4, paragraph 3 ----- -/--	1-8
<input checked="" 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  13 May 2003		Date of mailing of the international search report  20/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Haus, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 772 215 A (GOULD F ET AL) 13 November 1973 (1973-11-13) claims examples 2-5,7,8,14 column 1, line 26,27 column 1, line 63 -column 2, line 5 column 3, line 51-56 ----	1,2,5-8, 12,13
X	US 4 908 233 A (TAKIZAWA MASAHIRO ET AL) 13 March 1990 (1990-03-13) claim 1 examples 1-5,12 column 4, line 33-50 ----	1-9,12
X	US 4 906 488 A (PERA IVO E) 6 March 1990 (1990-03-06) example 2 ----	1-9,12
X	WO 94 19449 A (PERRING KEITH DOUGLAS ;BIRCH RICHARD ARTHUR (GB); NESS JEREMY NICH) 1 September 1994 (1994-09-01) claims 1,2,6 examples 1-3 page 9, line 36 -page 10, line 22 ----	1-13
X	US 5 733 272 A (TRINH TOAN ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31) claims 1,5,16-19 column 6, line 55 -column 7, line 4 column 9, line 15 -column 10, line 5 ----	1,2, 8-10,13
P,X	EP 1 208 754 A (GIVAUDAN SA) 29 May 2002 (2002-05-29) examples 3,5 paragraph '0125! ----	1-8,13
A	US 4 209 417 A (WHYTE DAVID D) 24 June 1980 (1980-06-24) claim 1 examples I-IV ----	1-13
A	US 4 803 195 A (HOLZNER GUENTER) 7 February 1989 (1989-02-07) cited in the application claims column 3, line 21-55 column 2, line 53-61 ----	1-13
A	DE 196 24 419 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 2 January 1998 (1998-01-02) the whole document -----	10,11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00066

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0480520	A	15-04-1992	AT 115398 T	15-12-1994
			AU 640051 B2	12-08-1993
			AU 8565691 A	16-04-1992
			CA 2052965 A1	12-04-1992
			DE 69105904 D1	26-01-1995
			DE 69105904 T2	04-05-1995
			EP 0480520 A1	15-04-1992
			ES 2066340 T3	01-03-1995
			JP 4264018 A	18-09-1992
			US 5711941 A	27-01-1998
DE 1909861	A	09-07-1970	DE 1909861 A1	09-07-1970
US 3772215	A	13-11-1973	US 3681248 A	01-08-1972
			JP 51006726 B	02-03-1976
			JP 53039275 B	20-10-1978
			US 3576760 A	27-04-1971
			US 3660071 A	02-05-1972
US 4908233	A	13-03-1990	JP 61254243 A	12-11-1986
			JP 61254245 A	12-11-1986
			DE 3615514 A1	13-11-1986
			US 4777089 A	11-10-1988
US 4906488	A	06-03-1990	NONE	
WO 9419449	A	01-09-1994	AT 159284 T	15-11-1997
			AU 6203594 A	14-09-1994
			DE 69406272 D1	20-11-1997
			DE 69406272 T2	19-03-1998
			WO 9419449 A1	01-09-1994
			EP 0684984 A1	06-12-1995
			ES 2110223 T3	01-02-1998
			JP 8506991 T	30-07-1996
			US 5876755 A	02-03-1999
US 5733272	A	31-03-1998	AU 693091 B2	25-06-1998
			AU 6447094 A	24-10-1994
			CA 2157465 A1	13-10-1994
			EP 0691857 A1	17-01-1996
			JP 8508423 T	10-09-1996
			NZ 263688 A	27-05-1998
			SG 54200 A1	16-11-1998
			WO 9422500 A1	13-10-1994
EP 1208754	A	29-05-2002	EP 1208754 A1	29-05-2002
			AU 1373102 A	03-06-2002
			WO 0241709 A1	30-05-2002
US 4209417	A	24-06-1980	NONE	
US 4803195	A	07-02-1989	CH 675966 A5	30-11-1990
			AU 609356 B2	26-04-1991
			AU 1196788 A	25-08-1988
			BR 8800690 A	04-10-1988
			CA 1299108 A1	21-04-1992
			DE 3871544 D1	09-07-1992
			DE 3871544 T2	03-12-1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00066

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4803195	A		EP 0279328 A2	24-08-1988
			ES 2033948 T3	01-04-1993
			JP 2574365 B2	22-01-1997
			JP 64000012 A	05-01-1989
			ZA 8801101 A	12-08-1988
DE 19624419	A	02-01-1998	DE 19624419 A1	02-01-1998
			EP 0813905 A2	29-12-1997
			JP 10071330 A	17-03-1998
			US 5951970 A	14-09-1999

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 13/04	B 0 1 F 17/42	
// C 1 1 B 9/00	B 0 1 F 17/52	
	B 0 1 J 13/02	A
	C 1 1 B 9/00	Z

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, PT, 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, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ボウミースターズ, ジョニー

スイス国 ツェーハー - 8 6 1 8 チューリッヒ、ツェルグリアッカーシュトラッセ 5

F ターム(参考) 4C080 AA04 BB02 BB03 BB10 CC01 HH10 JJ01 JJ09 KK03 LL03  
MM31 MM32 NN24 NN25 NN26 NN27 NN28 QQ03  
4D052 AA09 CA09 HA12  
4D077 AB10 AB13 AB20 AC03 BA01 BA02 DD03Y DD04Y DD15Y DD16Y  
DD18Y DD19Y DD24Y DD25Y DD29Y DD38Y DD43Y DD45Y DD46Y DD56Y  
DD65Y DE08Y DE09Y DE10Y DE17Y DE24Y  
4G005 AA01 AB14 BA14 BB05 DB01X DB13Z DD04Z DD05Z DD15Z DD16Z  
DD24Z DD27Z DD33Z DD34Z DD37Z DD38Z DD47Z DD57Z DD58Z DD59Z  
DD63Z DD65Z DD70Z DE08Z EA03 EA05  
4H059 CA53 DA09 DA16 DA24 EA11 EA31