

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6901499号  
(P6901499)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日(2021.6.21)

(51) Int.Cl.	F 1
B01J 13/18	(2006.01)
A61K 8/11	(2006.01)
A61K 8/84	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61Q 15/00	(2006.01)
	B01J 13/18
	A61K 8/11
	A61K 8/84
	A61Q 19/00
	A61Q 15/00

請求項の数 16 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-556420 (P2018-556420)	(73) 特許権者	511008850 シムライズ アーゲー
(86) (22) 出願日	平成29年4月22日 (2017.4.22)		ドイツ連邦共和国 37603 ニーダー
(65) 公表番号	特表2019-514675 (P2019-514675A)		ザクセン ホルツミンデン ミューレンフ
(43) 公表日	令和1年6月6日 (2019.6.6)		エルトシュトラーセ 1
(86) 國際出願番号	PCT/EP2017/059581	(74) 代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(87) 國際公開番号	W02017/186604	(74) 代理人	100122297 弁理士 西下 正石
(87) 國際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)	(72) 発明者	ベンヤミン・ロスト
審査請求日	令和2年3月4日 (2020.3.4)		ドイツ37619ボーデンヴェルダー、ザ
(31) 優先権主張番号	16167763.8		ールフェルトシュトラーセ5番
(32) 優先日	平成28年4月29日 (2016.4.29)	(72) 発明者	ラルフ・ペルトラム
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)		ドイツ37603ホルツミンデン、ヴィー
(31) 優先権主張番号	16197703.8		ゼンヴェーク23番
(32) 優先日	平成28年11月8日 (2016.11.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロカプセルの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの 1 , 2 - ジオールの存在下、工程 ( c ) においてエマルションが形成されることを特徴とする、以下の工程：

- ( a ) 少なくとも 1 つのプレポリマーを含む最初の水性製剤の供給、
- ( b ) カプセル化される活性物質を含む 2 番目の非水性製剤の供給、
- ( c ) 少なくとも 1 つの乳化剤及び / 又は安定剤の存在下における、エマルションを形成させるための、水相及び非水相の混合、
- ( d ) 工程 ( c ) 由来のエマルションにおいて存在する少なくとも 1 つのプレポリマーの、活性物質を封入したマイクロカプセルの分散液を得るための、ポリマー化、
- ( e ) 工程 ( d ) で得られたマイクロカプセルの硬化及び架橋、及び要すれば
- ( f ) 分散液からのマイクロカプセルの除去及び乾燥、

を含む、マイクロカプセルの製造のための工程。

## 【請求項 2】

要すればアルキル化されたモノ - 及びポリメチルチオ尿素又はモノ - 及びポリメチロールメラミン前縮合物、部分的にメチル化されたモノ - 及びポリメチロール - 1 , 3 , 5 - トリアミノ - 2 , 4 , 6 , - トリアジン前縮合物、モノ - 及びポリアルキロールベンゾグアナミン及びモノ - 及びポリアルキルールグリコールウリル前縮合物、ポリ - [ N - ( 2 , 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ ) ] ポリアミン、ジアルデヒド及びレゾルシノール並びにそれらの混合物により形成される群から選択されるプレポリマーが使用されることを

10

20

特徴とする、請求項 1 に記載の工程。

【請求項 3】

カプセル化される活性物質が、少なくとも 1 つのアロマ、少なくとも 1 つの香料又は少なくとも 1 つの生物起源の成分であることを特徴とする、請求項 1 及び / 又は 2 に記載の工程。

【請求項 4】

使用される乳化剤が、ペンタン - 1 , 2 - ジオール、ヘキサン - 1 , 2 - ジオール、オクタン - 1 , 2 - ジオール、デカン - 1 , 2 - ジオール、ドデカン - 1 , 2 - ジオール及びこれらの物質の 2 , 3 以上の混合物により形成される群から選択される 1 , 2 - ジオールであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の少なくとも 1 つに記載の工程。 10

【請求項 5】

使用される 1 , 2 - ジオールが、ヘキサン - 1 , 2 - ジオール及びオクタン - 1 , 2 - ジオールの混合物であることを特徴とする、請求項 4 に記載の工程。

【請求項 6】

前記ジオールが、重量にして 0 . 1 % ~ 1 0 % ( 乳化剤に基づく ) の量で使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の少なくとも 1 つに記載の工程。

【請求項 7】

スルホン化アクリルコポリマー、アクリルアミド及びアクリル酸のコポリマー、アルキルアクリラート及び N - ビニルピロリドンのコポリマー、ポリカルボン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルエーテル - 及びメチルビニルエーテル - 無水マレイン酸コポリマー、及びエチレン - 、イソブチレン - 又はスチレン - 無水マレイン酸コポリマー並びにそれらの混合物により形成される群から選択される安定剤が使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の少なくとも 1 つに記載の工程。 20

【請求項 8】

乳化剤及び安定剤が、各々重量 ( エマルションに基づく ) にして全量で 1 % ~ 1 0 % 使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の少なくとも 1 つに記載の工程。

【請求項 9】

アミン - ホルムアルデヒド前縮合物のポリ縮合が、エマルションの pH を 1 . 0 ~ 5 . 8 へ調製することで引き起こされることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 の少なくとも 1 つの請求項に記載の工程。 30

【請求項 10】

マイクロカプセルが、分散液の温度を 5 0 ~ 9 0 へ調製することで、硬化又は架橋することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 つに記載の工程 ( 温度範囲は、より多くのカプセルが製造工程を生き延び、壊れるカプセルがより少なくなるという効果を有する ) 。

【請求項 11】

メラミンを分散液へ加えることにより、マイクロカプセルが硬化することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 つに記載の工程。

【請求項 12】

全ての反応が攪拌の下で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の少なくとも 1 つに記載の工程。 40

【請求項 13】

ホルムアルデヒド捕捉剤が、カプセルの硬化の後に、分散液へ加えられることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の少なくとも 1 つに記載の工程。

【請求項 14】

マイクロカプセルの製造における、ペンタン - 1 , 2 - ジオール、オクタン - 1 , 2 - ジオール、デカン - 1 , 2 - ジオール、ドデカン - 1 , 2 - ジオール及びこれらの物質の 2 , 3 以上の混合物により形成される群から選択される 1 , 2 - ジオールの添加剤としての使用。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の工程によるマイクロカプセルの製造における、粒子径の制御のための 1, 2 - ジオールの添加剤としての使用。

【請求項 16】

マイクロカプセルの製造における、前記カプセルの平均径を減少させるためのヘキサン-1, 2 - ジオールの添加剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性物質のカプセル化の分野にあり、特に粒子の安定性と寸法に関するプロセス領域を改善するのに役立つ新規な方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

『カプセル』という用語は、一般的に当業者にとっては、皮膜形成ポリマーにより封入された、微細に分散した液相又は固相であると理解されており、その製造は、乳化及びコアセルベーション又は界面重合の後、封入される物質上でのポリマーの沈殿を含む。

【0003】

これに関連して特に興味深いのは、マイクロカプセルと呼ばれるもので、マイクロカプセルは、直径にして約 0.0001 ~ 5、好ましくは 0.001 ~ 0.5 及び特に 0.005 ~ 0.1 mm の範囲を有する。マイクロカプセルの最初の工業的生産は、1957 年であり、マイクロカプセル化した形態で色素を含むコピー用紙が、市場に初めて導入された。今日では多くの種類の利用可能なマイクロカプセルがあり、異なる幅広い分野において利用されている。1 つの重要な分野は、仕上げ作業又は洗浄工程途中のいずれかにおいて応用されている、マイクロカプセル化した活性物質を伴う、纖維や織物の修飾である。身につけた時に、カプセルが機械的ストレスにより壊れ、長期に亘り香料を放出する。

20

【0004】

最も重要なマイクロカプセルは、アミノ樹脂タイプのマイクロカプセルを含む。これらのカプセルは、単純化された条件において、激しい剪断及び乳化剤の存在下、いわゆるアミン - ホルムアルデヒド前縮合物といった、水溶性のモノマー、及び水に不溶な活性物質、例えば、香油、を含む O/W エマルションを最初に作ることにより製造される。縮合重合は、pH の変化、例えば、酸の添加により、pH を 3.5 に調節することで開始される。縮合重合物は、エマルション中の油滴上で分離され、徐々に油滴を封入する。縮合重合の結果として、マイクロカプセルの分散体が、エマルションから生じる。しかしながら、カプセルは、依然として、必要とされる分散安定性及び構造特性を与えない、柔軟で弾力性のある殻を有する。それゆえ、温度を約 60 まで上昇させ、壁内のポリマーの架橋及びカプセルの硬化を引き起こす、第 3 の工程が続く。この種の方法は、例えば、欧州登録特許第 2111214 (B1) 号 (GIVAUDAN) から公知である。

30

【0005】

ドイツ公開特許第 2303866 (A1) 号 (FUJI) は、マイクロカプセルの製造のための安定な濃縮混合物について明らかにしており、マイクロカプセルは、(a) エポキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩及び (b) 1 以上の有機溶媒を含み、これらの処方は、さらに 6 ~ 16 の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキルスルホハク酸塩、又はカルボキシアミド基が 8 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基により置換されたアルキルスルホスルシンアミド酸塩、及び成分 b) として水混和性の溶媒を含む。

40

【0006】

欧州特許出願第 2669835 (A1) 号 (KOELHELER) は、マイクロカプセルの製造方法を提供している。これらのカプセルの特徴的な特徴は、少なくとも二つの極大を有する特異な粒子径分布であるということであり、粒子径の主極大は、5 ~ 100 μm の範囲かつ主極大の粒子径の 1/4 以下の粒子径を有するマイクロカプセルにより占められる体積は、マイクロカプセルの全体積の約 20 % 以上である。ここでカプセル壁は、メチル化されたメラミン - ホルムアルデヒド樹脂及び / 又は尿素 - ホルムアルデヒド樹脂及び

50

/又はアルデヒドと、チオ尿素、N-アルキル尿素、グアニジン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、カプリオノグアナミン、シアナミン、ジシアノジアミド及び/又はアルキル-/アリールスルホニアミド、との反応生成物から成り得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

マイクロカプセル化において、第1に重要な面は、粒子径分布に関する。エマルション法において、この分布が狭く作られるほど、より正確にカプセルの性質を調節することが可能となる。カプセルサイズの調節は、直接カプセルの破碎特性に影響を及ぼし、それゆえまた最終的な応用においての技術の感覚性能にも影響を及ぼす。

10

【0008】

第2に重要な面は、エマルションの安定化である。ここでは、適切な界面活性剤又は保護コロイドを、使用されるプレポリマーにかなうものとすることが必要である。誤った保護コロイドの選択により、欠陥のあるカプセル化が生じ得る。

【0009】

最後に、最小限の剪断力でエマルションを創ることができるのが望ましい。この理由は明白であり、というのも、形成された薄い膜は、高い剪断力の下では、壊れる可能性があり、それゆえ、生成物中における、ポリマーの固い粒の割合が上昇してしまうためである。搅拌器の形態により、さらに結果として生じる気泡のカプセル化を伴う、系への空気の高い導入となり得る。

20

【0010】

現在の問題一式とともに対処される複雑な課題は、それゆえ、カプセルの平均直径を縮小し、均一化するという趣旨の下、マイクロカプセルの、例えば、アミノ樹脂マイクロカプセルの、製造に関する先行技術を改善することである。言い換えれば、その目的はまさに、比較的小さい直径において比較的顕著な極大を有する、十分に単分散の粒子径分布である。求められている方法では、より高いエマルション安定性のために、より低い剪断力の消耗により、この方法における崩壊したカプセル由来の規律を乱すポリマー粒の放出が少なくなることも、また認められるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

30

本発明は、第一に、マイクロカプセル、例えば、アミノ樹脂マイクロカプセルの、製造方法に関するものであり、以下の工程：

- (a) 少なくとも1つのプレポリマーを含む第1の水性处方を提供する工程、
- (b) カプセル化される活性物質を含む第2の非水性处方を提供する工程、
- (c) 少なくとも1つの乳化剤及び/又は安定剤の存在下に水相及び非水相を混合してエマルションを形成させる工程、
- (d) 工程(c)由来のエマルション中に存在する少なくとも1つのプレポリマーを重合して活性物質を封入したマイクロカプセルの分散体を得る工程、
- (e) 工程(d)で得られたマイクロカプセルを硬化及び架橋させる工程、及び要すれば
- (f) 分散体からマイクロカプセルを取り除き、乾燥させる工程、

40

を含む。これらは、工程(c)におけるエマルションが、少なくとも1つの1,2-ジオールの存在下で形成される、という特徴を有する。

【発明の効果】

【0012】

驚くべき事に、O/Wエマルションが形成する間に1,2-ジオールを加えることにより、粒子径が明瞭に減少し、粒子径分布の平均がより小さくなることが発見された。同時に、エマルションの安定化が達成され、それゆえ搅拌速度を減少させることが結果として可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図1】アミノ樹脂マイクロカプセルの製造物における粒子径分布を示すグラフである。

【図2】アミノ樹脂マイクロカプセルの製造物における粒子径分布を示すグラフである。

【図3】2つのマイクロカプセルの分散体の外観を示す写真である。

【図4】本発明の水性マイクロカプセル分散体のミクロスケールでの写真である。

【図5】1, 2 - ジオールの添加なしに得られた水性マイクロカプセル分散体のミクロスケールでの写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、2つの図、図1及び図2により詳細に明らかにされる。

図1は、アミノ樹脂マイクロカプセルの製造物における粒子径分布を示すもので、1つは1重量%のSymDiol（登録商標）68（ヘキサン-1,2-ジオール：オクタン-1,2-ジオール 1:1）を加えたもの（左）、1つはジオールの添加がないものである（右）。極大がより顕著となり、より小さな粒子直径へとシフトしていることが見てとれる。

【0015】

同様の図が図2によって与えられる。左手の曲線は、また1重量%のSymdiol（登録商標）68を加えたもの、中央の曲線は、ペンタン-1,2-ジオール（Hydrolite（登録商標）5）を加えたもの、右手の曲線は何も加えていないものに相当する。

【0016】

先行技術における粒子径分布は、例えば、欧州登録特許第2111214（B1）号において示されている先行技術のものでは、10~80 μmである。ジオールを加えることにより、これを約10~35 μmまで減少させることが可能である。このより狭い分布により、感覚特性といった点において、より容易に最適化することが可能な、カプセル系の製造が可能である。カプセル系の安定化は、さらに最終的な応用において利点がある。Strockの法則によると、カプセルのサイズは、分離速度に影響を与える一つの因子である。例えば、より均一な分布により、より正確な洗剤中の香油の密度の調整が可能となる。それゆえ、応用する際のカプセルの分散がより均一なものになるほど、より安定な処方が可能となる。この場合、攪拌器の速度は、200~260 rpmまで減少させることができ、これは平均で約15%の減少に相当する。

【0017】

カプセルの直径はさらにまた以下の式による密度にも影響を与える。：

【0018】

$$V(p) = \{2r^2g(k - f)\} / 9$$

ここで、V(p)は沈降速度、gは重力因子、kはカプセル密度、fは液体密度、は液体粘度を表す。

【0019】

図3は、2つのマイクロカプセルの分散体を示す：左手の分散体は、標準法により製造したもので、平均で約50 μmの粒子直径を有する、右手の分散体は、1,2-ジオールを加えることにより製造されたもので、平均で約22 μmの粒子直径を有する。見てわかるように、本発明のサンプルにおけるマイクロカプセルは均一に分散しているのに対し、比較サンプルにおいては、マイクロカプセルは底に落下した。

【0020】

さらに、カプセル化における相分離法と呼ばれるものにおいては、ポリマ-の分離は安定なカプセル化を生み出すために必要不可欠な点である。その方法においては、沈殿の問題が、頻繁に、例えば、前縮合物の濃度が変化したときなどに生じる。このような沈殿問題は、粘度の上昇において現れる。ポリマ-の沈殿を生じさせ、バッチの重合を完結させてしまう可能性さえある。縮合物の沈殿は、確実にスラリー状の微粒子断片を増加させる。この事は、以下の理由により非常に不都合である：

- ・微粒子断片により、例えば、織物柔軟剤の洗剤における濁りが上昇し、利用者により品

10

20

30

40

50

質の低下とみなされる、

- ・沈殿したポリマーは、カプセル殻を必要とされる強度にするのに利用できない、及び
- ・微粒子断片は、応用する際に沈殿を生じさす可能性があり、さらに最終生成物における逆の視覚効果を確実なものとする。

【0021】

ジオールの添加により、最適化及び制御されたポリマーの分離がなされ、その結果として、殻厚を減少させることができる。より特には、前縮合物が、殻から完全に分離されない、というリスクが最小限になる。

【0022】

マイクロカプセル化の分野において、製造物の微生物学的安定性は、同様にして、非常に重要な因子である。利用される化学系に応じ、十分なホルムアルデヒドが、分散体を微生物の侵入から保護するために存在する。しかしながら、市場と法律は、ホルムアルデヒドの濃度を低減させることを要求しており、殻厚の減少により、さらにホルムアルデヒドを含む前縮合物の割合が減少する。この結果は、製造物が、微生物汚染を防ぐ程、十分には安定化されていないということである。この事は、ジオールの添加使用のさらなる利点である。というのも、ジオールは抗菌活性であるため、十分に安定化された製造物が、さらなる防腐剤を加える必要なく得られるためである。

10

【0023】

プレポリマー

【0024】

20

本発明における文脈において、好ましいプレポリマーは、アミン - ホルムアルデヒド前縮合物 (A F P) と呼ばれるものである。好ましい実施形態において、これらは縮合重合の結果として、最終的にカプセルの壁又は殻を形成し、活性物質を封入する素材を形成する。

【0025】

A F P のアミノ成分は、典型的には尿素又は特にメラミンである。しかしながら、縮合重合は熱的に支配され、その制御は時々困難である。好ましいA F Pは、それゆえメラミンと短鎖アルコールとのアルキル化生成物であり、特にいわゆる高次の又は部分的にアルコキシル化された及び場合によってはまた、B A S F の L u r a c o l l (登録商標) という名の、特に L u r a c o l l (登録商標) S D の水 - メタノールホルムアルデヒド溶液中において与えられる、アルキル化されたメラミンでさえある。

30

【0026】

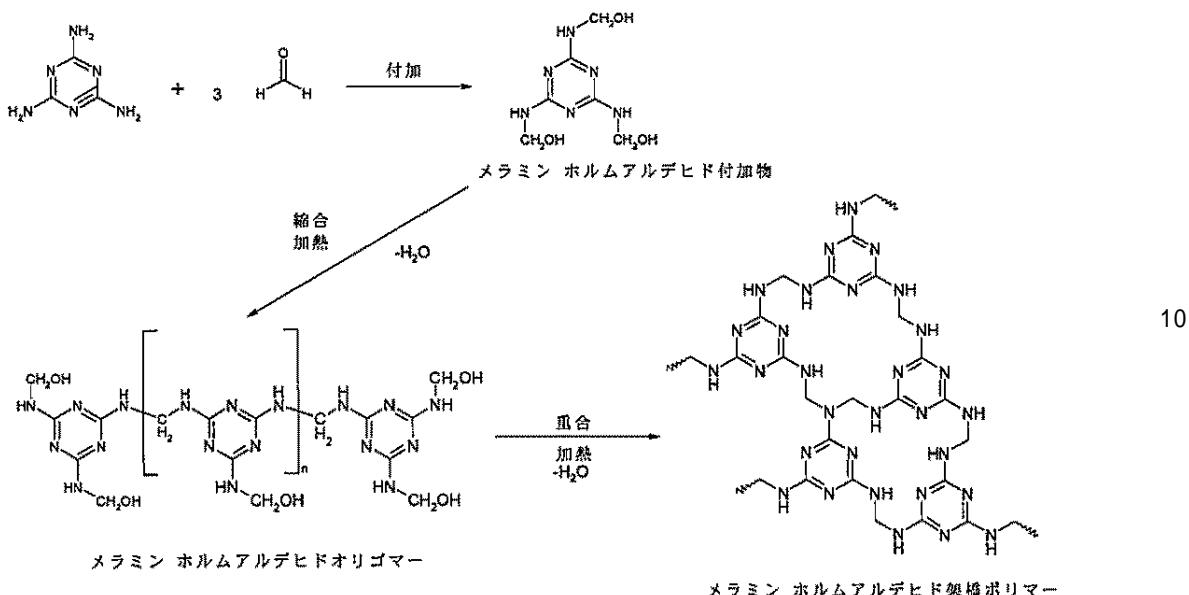
A F P のアミノ成分は、典型的には尿素又は特にメラミンである。しかしながら、縮合重合は熱的に支配され、その制御は時々困難である。好ましいA F Pは、それゆえメラミンと短鎖アルコールとのアルキル化生成物であり、特にいわゆる高次の又は部分的にアルコキシル化された及び場合によってはまた、B A S F の L u r a c o l l (登録商標) という名の、特に L u r a c o l l (登録商標) S D の水 - メタノールホルムアルデヒド溶液中において与えられる、アルキル化されたメラミンでさえある。

【0027】

メラミンとホルムアルデヒド間の反応は、例えば、J. Liebig により、早くも 1834 年に発見されており、工業的には 1936 年から利用されている。反応は、以下の式で描くことができる：

40

## 【化1】



## 【0028】

有用なプレポリマーは、好ましくは以下を含む：要すればアルキル化されたモノ- 及びポリメチロール尿素及び、例えば、URAC (Cytac Corp.) という名の、固体のモノ- 及びポリメチロールメラミン前縮合物であり、又はその他、CYMEL (Cytac Corp.) という名の、市販の、部分的にメチル化されたモノ- 及びポリメチロール- 1, 3, 5 - トリアミノ- 2, 4, 6 - トリアジン前縮合物である。また有用なのは、最後に、モノ- 及びポリアルキルオールベンゾグアナミン又はモノ- 及びポリアルキルオールグリコールウリル前縮合物である。これらの前縮合物は、アルキル基を有する場合、反応性が低下し、長期に亘る保存が可能となる。好ましい前縮合物は、ポリメチロールメラミン及びポリメチロール- 1 - (3, 5 - ジヒドロキシメチルベンジル) - 3, 5 - トリアミノ- 2, 4, 6 - トリアジンを含む。

## 【0029】

同様にして、ポリ [N - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ) ] ポリアミン、例えば、ジ [N - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ) ] 尿素、トリ [N - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ) ] メラミン、テトラ [N - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ) ] グリコールウリル及びジ - [N - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシ) ] ベンゾグアニジン並びにこれらの混合物を使用することが可能である。

## 【0030】

さらに好ましいプレポリマーは、ジアルデヒド及びレゾルシノールである。

## 【0031】

活性物質

## 【0032】

カプセル化される活性物質の性質は、十分に水溶性であれば、大部分は重要でなく、これは、縮合重合物が堆積し得る液滴表面上で、他にエマルションの形成がないためである。有用な活性物質は、好ましくは、例えば、アロマ、香料又はその他の生体起源の成分である。

## 【0033】

アロマ

## 【0034】

本発明の文脈において、カプセル化され得るアロマの典型的な例は、以下を含む：アセトフェノン、カプロン酸アリル、アルファ - イオノン、ベータ - イオノン、アニスアルデヒド、酢酸アニシル、ギ酸アニシル、ベンズアルデヒド、ベンゾチアゾール、酢酸ベンジ

10

20

30

40

50

ル、ベンジルアルコール、安息香酸ベンジル、ベータ-イオノン、酪酸ブチル、カプロン酸ブチル、ブチリデンフタリド、カルボン、カンフェン、カリオフィレン、シネオール、酢酸シンナミル、シトラール、シトロネロール、シトロネラール、酢酸シトロネリル、酢酸シクロヘキシル、シメン、ダマスコン、デカラクトン、ジヒドロクマリン、アントラニル酸ジメチル、アントラニル酸ジメチル、ドデカラクトン、酢酸エトキシエチル、エチルブチル酸、酪酸エチル、カプリル酸エチル、カプロン酸エチル、クロトン酸エチル、エチルフラネオール、エチルグアイアコール、イソ酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、乳酸エチル、メチル酪酸エチル、プロピオン酸エチル、ユーカリブトール、オイゲノール、ヘプチル酸エチル、4-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、ガンマ-デカラクトン、  
10 ゲラニオール、酢酸ゲラニル、酢酸ゲラニル、グレープフルーツアルデヒド、ジヒドロジヤスモン酸メチル(例えば、*Hedion*(登録商標))、ヘリオトロピン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、*trans*-2-ヘプタナー<sup>ル</sup>、*cis*-4-ヘプタナー<sup>ル</sup>、*trans*-2-ヘキサナー<sup>ル</sup>、*cis*-3-ヘキセノール、*trans*-2-ヘキセン酸、*trans*-3-ヘキセン酸、酢酸*cis*-2-ヘキセニル、酢酸*cis*-3-ヘキセニル、カプロン酸*cis*-3-ヘキセニル、カプロン酸*trans*-2-ヘキセニル、ギ酸*cis*-3-ヘキセニル、酢酸*cis*-2-ヘキシル、酢酸*cis*-3-ヘキシル、酢酸*trans*-2-ヘキシル、ギ酸*cis*-3-ヘキシル、パラ-ヒドロキシベンジルアセトン、イソアミルアルコール、イソ吉草酸イソアミル、酪酸イソブチル、イソブチルアルデヒド、イソオイゲノールメチルエーテル、イソプロピルメチルチアゾール、ラウリン酸、レブリン酸、リナロール、リナロールオキシド、酢酸リナリル、メントール、メントフラン、アントラニル酸メチル、メチルブタノール、メチルブチル酸、酢酸2-メチルブチル、カプロン酸メチル、ケイヒ酸メチル、5-メチルフルフラル、3,2,2-メチルシクロペンテノロン、6,5,2-メチルヘプテノン、ジヒドロジヤスモン酸メチル、ジャスモン酸メチル、酪酸2-メチルメチル、2-メチル-2-ペンテノール酸、チオ酪酸メチル、3,1-メチルチオヘキサノール、酢酸3-メチルチオヘキシル、ネロール、酢酸ネリル、*trans*,*trans*-2,4-ノナジエナール、2,4-ノナジエノール、2,6-ノナジエノール、2,4-ノナジエノール、ヌートカトン、デルタオクタラクトン、ガンマオクタラクトン、2-オクタノール、3-オクタノール、1,3-オクテノール、酢酸1-オクチル、酢酸3-オクチル、パルミチン酸、パラアルデヒド、フェナンドレン、ペントジエノン、酢酸フェニルエチル、フェニルエチルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソ吉草酸フェニルエチル、ピペロナール、プロピオンアルデヒド、酪酸プロピル、プレゴン、プレゴール、シネンサール、スルフロール、テルピネン、テルピネオール、テルピノール、8,3-チオメンタノン、4,4,2-チオメチルペントナノン、チモール、デルタ-ウンデカラクトン、ガンマ-ウンデカラクトン、バレンセン、吉草酸、バニリン、アセトイ<sup>ン</sup>、エチルバニリン、イソ酪酸エチルバニリン(=3-エトキシ-4-イソブチリルオキシベンズアルデヒド)、2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラノン及びそれらの誘導体(ここで好ましくは、ホモフラネオール)(=2-エチル-4-ヒドロキシ-5-メチル-3(2H)-フラノン)、ホモフロノール(=2-エチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラノン及び5-エチル-2-メチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラノン)、マルトール及びマルトール誘導体(ここで好ましくは、エチルマルトール)、クマリン及びクマリン誘導体、ガンマ-ラクトン(ここで好ましくは、ガンマ-ウンデカラクトン、ガンマ-ノナラクトン、ガンマ-デカラクトン)、デルタ-ラクトン(ここで好ましくは、4-メチルデルタデカラクトン、マッソイアラクトン、デルタデカラクトン、チュベロラクトン)、メチルソルベート、ジバニリン、4-ヒドロキシ-2(又は5)-エチル-5(又は2)-メチル-3(2H)-フラノン、2-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロペンテノン、3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノン、酢酸イソアミルエステル、酪酸エチルエステル、酪酸*n*-ブチルエステル、酪酸イソアミルエステル、3-メチル-酪酸エチルエステル、*n*-ヘキサン酸エチルエステル、*n*-ヘキサン酸アリルエステル、*n*-ヘキサン酸-*n*-ブチルエステル、*n*-オクタン酸エチルエステル、3-メチル-3-  
20  
30  
40  
50

フェニルグリシド酸エチル、2 - *trans* - 4 - *cis* - デカジエン酸エチル、4 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プタノン、1 , 1 - ジメトキシ - 2 , 2 , 5 - トリメチル - 4 - ヘキサン、2 , 6 - ジメチル - 5 - ヘプテン - 1 - アール及びフェニルアセトアルデヒド、2 - メチル - 3 - (メチルチオ) フラン、2 - メチル - 3 - フランチオール、ビス (2 - メチル - フリル) ジスルフィド、フルフリルメルカプタン、メチオナール、2 - アセチル - 2 - チアゾリン、3 - メルカプト - 2 - ペンタノン、2 , 5 - ジメチル - 3 - フランチオール、2 , 4 , 5 - トリメチルチアゾール、2 - アセチルチアゾール、2 , 4 - ジメチル - 5 - エチルチアゾール、2 - アセチル - 1 - ピロリン、2 - メチル - 3 - エチルピラジン、2 - エチル - 3 , 5 - ジメチルピラジン、2 - エチル - 3 , 6 - ジメチルピラジン、2 , 3 - ジエチル - 5 - メチルピラジン、3 - イソプロピル - 2 - メトキシピラジン、3 - イソブチル - 2 - メトキシピラジン、2 - アセチルピラジン、2 - ペンチルピラジン、(E , E) - 2 , 4 - デカジエナール、(E , E) - 2 , 4 - ノナジエナール、(E) - 2 - オクテナール、(E) - 2 - ノネナール、2 - ウンデセナール、12 - メチルトリデカナール、1 - ペンテン - 3 - オン、4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン、グアイアコール、3 - ヒドロキシ - 4 , 5 - ジメチル - 2 (5H) - フラノン、3 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 5 - エチル - 2 (5H) - フラノン、シンナムアルデヒド、シンナミルアルコール、サリチル酸メチル、イソプレゴール及び(ここでは明確に述べられていない)構造異性体、鏡像異性体、位置異性体、ジアステレオ異性体、*cis* / *trans* 異性体又はこれらの物質のエピマー。  
10

## 【0035】

20

香料

## 【0036】

天然原料由来の抽出物、例えば、エッセンシャルオイル、コンクリート、アブソリュート、樹脂、レジノイド、バルサム、チンキ、例えば、アンプラチンキ、アミリス油、アンゼリカ種子油、アンゼリカ根油、アニス油、バレリアン油、バジル油、ツリーモスアブソリュート、ベイ油、ヨモギ油、ベンゾイン樹脂、ベルガモット油、ミツロウアブソリュート、バーチタール油、ビターアーモンド油、セイボリー油、ブッコリーフ油、カブレウワ油、カデ油、ショウブ油、ショウノウ油、カナンガ油、カルダモン油、カスカリラ油、カッシア油、カッシアアブソリュート、カストリウムアブソリュート、ニオイヒバ葉油、セダーウッド油、シスタス油、シトロネラ油、レモン油、コバイババルサム、コバイババルサム油、コリアンダー油、コスタス根油、クミン油、イトスギ油、ダバナ油、ディル油、ディル種子油、オードブルアブソリュート、オークモスアブソリュート、エレミ油、エストラゴン油、ユーカリシトリオドロ油、ユーカリ油、フェンネル油、松葉油、ガルバナム油、ガルバナム樹脂、ゼラニウム油、グレープフルーツ油、グアイアクウッド油、グルュンバルサム、グルュンバルサム油、ヘリクリサムアブソリュート、ヘリクリサム油、ジンジャー油、アヤメ根アブソリュート、アヤメ根油、ジャスミンアブソリュート、カラマス油、カメリア油ブルー、カミエリア油ローマン、ニンジン種子油、カスカリラ油、松葉油、スペアミント油、クミン油、ラブダナム油、ラブダナムアブソリュート、ラブダナム樹脂、ラバンジンアブソリュート、ラバンジン油、ラベンダーアブソリュート、ラベンダー油、レモングラス油、ロベージ油、蒸留ライム油、圧搾ライム油、リナロール油、リツエアキュベバ油、ローレルリーフ油、マシ油、マジョラム油、マンダリン油、マソイアバーカ油、ミモザアブソリュート、ムスク種子油、ムスクチンキ、クラリセージ油、ナツメグ油、ミルラアブソリュート、ミルラ油、ミルテ油、クローブリーフ油、クローブフラワー油、ネロリ油、オリバナムアブソリュート、オリバナム油、オポポナックス油、オレンジプロッサムアブソリュート、オレンジ油、オレガノ油、パルマローザ油、パチョリ油、エゴマ油、ペルーバルサム油、パセリリーフ油、パセリ種子油、プチグレン油、ハッカ油、コショウ油、オールスパイス油、パイン油、ポレイ油、ローズアブソリュート、ローズウッド油、バラ油、ローズマリー油、ダルメシアンセージ油、スパニッシュセージ油、サンダルウッド油、セロリ種子油、スペイクラベンダー油、スターアニス油、エゴノキ油、タゲテス油、ファーニードル油、ティーツリー油、テレピン油、タイム油、トルーバルサ  
30  
40  
50

ム、トンカアブソリュート、チューベローズアブソリュート、バニラ抽出物、バイオレットリーフアブソリュート、バーベナ油、ベチベル油、ジュニパーベリー油、ワイン酵母油、ベルモット油、冬緑油、イラン油、ヒソブ油、シベットアブソリュート、シナモンリーフ油、シナモンバーク油、及びそれらの画分又はそれらから単離された成分、

## 【0037】

芳香族炭化水素、例えば、3-カレン、*a*-ピレン、ベータ-ピネン、アルファ-テルピネン、ガンマ-テルピネン、*p*-シモール、ビサボレン、カンフェン、カリオフィレン、セドレン、ファルネセン、リモネン、ロンギホレン、ミルセン、オシメン、バレンセン、(E, Z)-1, 3, 5-ウンデカトリエン、

## 【0038】

脂肪族アルコール、例えば、ヘキサノール、オクタノール、3-オクタノール、2, 6-ジメチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、2-メチルオクタノール、(E)-2-ヘキサノール、(E)-及び(Z)-3-ヘキセノール、1-オクテン-3-オール、3, 4, 5, 6, 6-ペントメチル-3/4-ヘプテン-2-オール及び3, 5, 6, 6-テトラメチル-4-メチレンヘプタン-2-オールの混合物、(E, Z)-2, 6-ノナジエノール、3, 7-ジメチル-メトキシオクタン-2-オール、9-デセノール、10-ウンデセノール、4-メチル-3-デセン-5-オール、

## 【0039】

脂肪族アルデヒド及びそれらのアセタール、例えば、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール、トリデカナール、2-メチルオクタナール、2-メチルノナナール、(E)-2-ヘキセナール、(Z)-4-ヘプテナール、2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール、10-ウンデセナール、(E)-4-デセナール、2-ドデセナール、2, 6, 10-トリメチル-5, 9-ウンデカジエナール、ヘプタナールジエチルアセタール、1, 1-ジメトキシ-2, 2, 5-トリメチル-4-ヘキセン、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、

## 【0040】

脂肪族ケトン及びそれらのオキシム、例えば、2-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、5-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノンオキシム、2, 4, 7-テトラメチル-6-オクテン-3-オン、

## 【0041】

脂肪族含硫黄化合物、例えば、3-メチルチオヘキサノール、酢酸3-メチルチオヘキシル、3-メルカプトヘキサノール、酢酸3-メルカプトヘキシル、酪酸3-メルカプトヘキシル、酢酸3-アセチルチオヘキシル、1-メンテン-8-チオール、

## 【0042】

脂肪族ニトリル、例えば、2-ノネノニトリル、2-トリデセノニトリル、2, 12-トリデセノニトリル、3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエノニトリル、3, 7-ジメチル-6-オクテノニトリル、

## 【0043】

脂肪族カルボン酸及びそれらのエステル、例えば、ギ酸(E)-及び(Z)-3-ヘキセニル、アセト酢酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、酢酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、酢酸3-メチル-2-ブテニル、酢酸(E)-2-ヘキセニル、酢酸(E)-及び(Z)-3-ヘキセニル、酢酸オクチル、酢酸3-オクチル、酢酸1-オクテン-3-イル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸(E)-及び(Z)-3-ヘキセニル、クロトン酸ヘキシル、イソ吉草酸エチル、2-メチルペンタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸アリル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸アリル、オクタン酸エチル、(E, Z)-2, 4-デカジエン酸エチル、2-オクチン酸メチル、2-ノニン酸メチル、2-イソアミルオキシ酢酸アリル、3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン酸メチル、

## 【0044】

脂環式テルペンアルコール、例えば、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、リナ

10

20

30

40

50

ロール、ラバンジュロール、ネロリドール、ファルネソール、テトラヒドロリナロール、テトラヒドロゲラニオール、2,6-ジメチル-7-オクテン-2-オール、2,6-ジメチルオクタン-2-オール、2-メチル-6-メチレン-7-オクテン-2-オール、2,6-ジメチル-5,7-オクタジエン-2-オール、2,6-ジメチル-3,5-オクタジエン-2-オール、3,7-ジメチル-4,6-オクタジエン-3-オール、3,7-ジメチル-1,5,7-オクタトリエン-3-オール、2,6-ジメチル-2,5,7-オクタトリエン-1-オール、及びそれらのギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、イソ酪酸エステル、イソ吉草酸エステル、ペンタン酸エステル、ヘキサン酸エステル、クロトン酸エステル、チグリン酸エステル、及び3-メチル-2-ブテン酸エステル、

10

## 【0045】

脂環式テルペンアルデヒド及びケトン、例えば、ゲラニアール、ネラール、シトロネラール、7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール、7-メトキシ-3,7-ジメチルオクタナール、2,6,10-トリメチル-9-ウンデセナール、ゲラニルアセトン、及びゲラニアール、ネラール、及び7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナールのジメチル及びジエチルアセタール、

## 【0046】

環式テルペンアルコール、例えば、メントール、イソブレゴール、 $\alpha$ -テルピネオール、テルピネオール-4、メンタン-8-オール、メンタン-1-オール、メンタン-7-オール、ボルネオール、イソボルネオール、リナロールオキシド、ノポール、セドロール、アンブリノール、ベチベロール、グアイアオール、及びそれらのギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、イソ酪酸エステル、酪酸エステル、イソ吉草酸エステル、ペンタン酸エステル、ヘキサン酸エステル、クロトン酸エステル、チグリン酸エステル、及び3-メチル-2-ブテン酸エステル、

20

## 【0047】

環式テルペンアルデヒド及びケトン、例えば、メントン、イソメントン、8-メルカブトメンタン-3-オン、カルボン、カンファー、フェンチョン、 $\alpha$ -イオノン、ベータ-イオノン、 $\alpha$ -n-メチルイオノン、ベータ-n-メチルイオノン、 $\alpha$ -イソメチルイオノン、ベータ-イソメチルイオノン、 $\alpha$ -イロン、 $\alpha$ -ダマスコン、ベータ-ダマスコン、ベータ-ダマセノン、?-ダマスコン、d-ダマスコン、1-(2,4,4-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-オン、1,3,4,6,7,8a-ヘキサヒドロ-1,1,5,5-テトラメチル-2H-2,4a-メタノナフタレン-8(5H)-オン、ヌートカトン、ジヒドロヌートカトン、 $\alpha$ -シネンサール、ベータ-シネンサール、アセチル化シダーウッド油(メチルセドリルケトン)、

30

## 【0048】

環式アルコール、例えば、4-tert-ブチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、3-イソカンフィルシクロヘキサノール、2,6,9-トリメチル-(Z2,Z5,E9)-シクロドデカトリエン-1-オール、2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-オール、脂環式アルコールの群から、例えば、 $\alpha$ ,3,3-トリメチルシクロヘキシルメタノール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)ブタノール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-ジメチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペント-1-イル)-2-ブテン-1-オール、1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシル)ペンタン-3-オール、1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシル)ヘキサン-3-オール、

40

## 【0049】

50

環式及び脂環式エーテル、例えば、シネオール、セドリルメチルエーテル、シクロドデシルメチルエーテル、(エトキシメトキシ)シクロドデカン、a - セドレンエポキシド、3a, 6, 6, 9a - テトラメチルドデカヒドロナフト[2, 1 - b]フラン、3a - エチル - 6, 6, 9a - トリメチルドデカヒドロナフト[2, 1 - b]フラン、1, 5, 9 - トリメチル - 13 - オキサビシクロ[10.1.0]トリデカ - 4, 8 - ジエン、ローズオキシド、2 - (2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 5 - メチル - 5 - (1 - メチルプロピル) - 1, 3 - ジオキサン、

## 【0050】

環式ケトン、例えば、4 - tert - ブチルシクロヘキサン、2, 2, 5 - トリメチル - 5 - ペンチルシクロペントノン、2 - ヘプチルシクロペントノン、2 - ペンチルシクロペントノン、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - シクロペントン - 1 - オン、3 - メチル - cis - 2 - ペンテン - 1 - イル - 2 - シクロペントン - 1 - オン、3 - メチル - 2 - ペンチル - 2 - シクロペントン - 1 - オン、3 - メチル - 4 - シクロペントデセノン、3 - メチル - 5 - シクロペントデセノン、3 - メチルシクロペントデカノン、4 - (1 - エトキシビニル) - 3, 3, 5, 5 - テトラメチルシクロヘキサン、4 - tert - ペンチルシクロヘキサン、5 - シクロヘキサデセン - 1 - オン、6, 7 - ジヒドロ - 1, 1, 2, 3, 3 - ペンタメチル - 4 (5H) - インダノン、9 - シクロヘプタデセン - 1 - オン、シクロペントデカノン、シクロヘキサデカノン、

## 【0051】

脂環式アルデヒド、例えば、2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセンカルボアルデヒド、2 - メチル - 4 - (2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - プテナール、4 - (4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル) - 3 - シクロヘキセンカルボアルデヒド、4 - (4 - メチル - 3 - ペンテン - 1 - イル) - 3 - シクロヘキセンカルボアルデヒド、

## 【0052】

脂環式ケトン、例えば、1 - (3, 3 - ジメチルシクロヘキシル) - 4 - ペンテン - 1 - オン、1 - (5, 5 - ジメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 4 - ペンテン - 1 - オン、2, 3, 8, 8 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - 2 - ナフタレニルメチルケトン、メチル2, 6, 10 - トリメチル - 2, 5, 9 - シクロドデカトリエニルケトン、tert - ブチル2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イルケトン、

## 【0053】

環式アルコールのエステル、例えば、酢酸2 - tert - ブチルシクロヘキシル、酢酸4 - tert - ブチルシクロヘキシル、酢酸2 - tert - ペンチルシクロヘキシル、酢酸4 - tert - ペンチルシクロヘキシル、酢酸デカヒドロ - 2 - ナフチル、酢酸3 - ペンチルテトラヒドロ - 2H - ピラン - 4 - イル、酢酸デカヒドロ - 2, 5, 5, 8a - テトラメチル - 2 - ナフチル、酢酸4, 7 - メタノ - 3a, 4, 5, 6, 7, 7a - ヘキサヒドロ - 5 - 又は6 - インデニル、プロピオン酸4, 7 - メタノ - 3a, 4, 5, 6, 7, 7a - ヘキサヒドロ - 5 - 又は - 6 - インデニル、イソ酪酸4, 7 - メタノ - 3a, 4, 5, 6, 7, 7a - ヘキサヒドロ - 5 - 又は - 6 - インデニル、酢酸4, 7 - メタノオクタヒドロ - 5 - 又は - 6 - インデニル、

## 【0054】

脂環式カルボン酸のエステル、例えば、3 - シクロヘキシルプロピオン酸アリル、シクロヘキシルオキシ酢酸アリル、ジヒドロジャスモン酸メチル、ジャスモン酸メチル、2 - ヘキシル - 3 - オキソシクロペントンカルボン酸メチル、2 - エチル - 6, 6 - ジメチル - 2 - シクロヘキセンカルボン酸エチル、2, 3, 6, 6 - テトラメチル - 2 - シクロヘキセンカルボン酸エチル、2 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - 酢酸エチル、

## 【0055】

芳香族炭化水素、例えば、スチレン及びジェフェニルメタン、

## 【0056】

10

20

30

40

50

芳香脂環式アルコール、例えば、ベンジルアルコール、1 - フェネチルアルコール、2 - フェネチルアルコール、3 - フェニルプロパノール、2 - フェニルプロパノール、2 - フェノキシエタノール、2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロパノール、2 , 2 - ジメチル - 3 - ( 3 - メチルフェニル ) プロパノール、1 , 1 - ジメチル - 2 - フェネチルアルコール、1 , 1 - ジメチル - 3 - フェニルプロパノール、1 - エチル - 1 - メチル - 3 - フェニルプロパノール、2 - メチル - 5 - フェニルペンタノール、3 - メチル - 5 - フェニルペンタノール、3 - フェニル - 2 - プロペン - 1 - オール、4 - メトキシベンジルアルコール、1 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) エタノール、

## 【0057】

芳香脂環式アルコール及び芳香脂環式カルボン酸のエステル、例えば、酢酸ベンジル、10 プロピオン酸ベンジル、イソ酪酸ベンジル、イソ吉草酸ベンジル、酢酸 2 - フェネチル、プロピオン酸 2 - フェネチル、イソ酪酸 2 - フェネチル、イソ吉草酸 2 - フェネチル、酢酸 1 - フェネチル、酢酸 a - トリクロロメチルベンジル、酢酸 a , a - ジメチルフェネチル、酪酸 a , a - ジメチルフェネチル、酢酸シンナミル、イソ酪酸 2 - フェノキシエチル、酢酸 4 - メトキシベンジル、

## 【0058】

芳香脂環式エーテル、例えば、2 - フェネチルメチルエーテル、2 - フェニチルイソアミルエーテル、2 - フェネチル 1 - エトキシエチルエーテル、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタール、ヒドラトラップアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドグリセロールアセタール、2 , 4 , 6 - トリメチル - 4 - フェニル - 1 , 3 - ジオキサン、4 , 4 a , 5 , 9 b - テトラヒドロインデノ [ 1 , 2 - d ] - m - ジオキシン、4 , 4 a , 5 , 9 b - テトラヒドロ - 2 , 4 - ジメチルインデノ [ 1 , 2 - d ] - m - ジオキシン、

## 【0059】

芳香族及び芳香脂環式アルデヒド、例えば、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3 - フェニルプロパノール、ヒドラトラップアルデヒド、4 - メチルベンズアルデヒド、4 - メチルフェニルアセトアルデヒド、3 - ( 4 - エチルフェニル ) - 2 , 2 - ジメチルプロパノール、2 - メチル - 3 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) プロパノール、2 - メチル - 3 - ( 4 - tert - ブチルフェニル ) プロパノール、3 - ( 4 - tert - ブチルフェニル ) プロパノール、シンナムアルデヒド、a - ブチルシンナムアルデヒド、a - アミルシンナムアルデヒド、a - ヘキシリシンナムアルデヒド、3 - メチル - 5 - フェニルペンタナール、4 - メトキシベンズアルデヒド、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンズアルデヒド、4 - ヒドロキシ - 3 - エトキシベンズアルデヒド、3 , 4 - メチレンジオキシベンズアルデヒド、3 , 4 - ジメトキシベンズアルデヒド、2 - メチル - 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパノール、2 - メチル - 3 - ( 4 - メチレンジオキシフェニル ) プロパノール、

## 【0060】

芳香族及び芳香脂環式ケトン、例えば、アセトフェノン、4 - メチルアセトフェノン、4 - メトキシアセトフェノン、4 - tert - ブチル - 2 , 6 - ジメチルアセトフェノン、4 - フェニル - 2 - ブタノン、4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - ブタノン、1 - ( 2 - ナフタレニル ) エタノン、ベンゾフェノン、1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 6 - ヘキサメチル - 5 - インダニルメチルケトン、6 - tert - ブチル - 1 , 1 - ジメチル - 4 - インダニルメチルケトン、1 - [ 2 , 3 - ジヒドロ - 1 , 1 , 2 , 6 - テトラメチル - 3 - ( 1 - メチルエチル ) - 1 H - 5 - インデニル ] エタノン、5 ' , 6 ' , 7 ' , 8 ' - テトラヒドロ - 3 ' , 5 ' , 5 ' , 6 ' , 8 ' , 8 ' - ヘキサメチル - 2 - アセトナフトン、

## 【0061】

芳香族及び芳香脂環式カルボン酸及びそれらのエステル、安息香酸、フェニル酢酸、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ヘキシル、安息香酸ベンジル、酢酸メチルフェニル、酢酸エチルフェニル、酢酸ゲラニルフェニル、フェニル酢酸フェニルエチル、ケイヒ酸メチル、フェノキシ酢酸アリル、サリチル酸メチル、サリチル酸イソアミル、サリチ

10

20

30

40

50

ル酸ヘキシル、サリチル酸シクロヘキシル、サリチル酸c i s - 3 - ヘキセニル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸フェニルエチル、2 , 4 - ジヒドロキシ - 3 , 6 - ジメチル安息香酸メチル、3 - フェニルグリシド酸エチル、3 - メチル - 3 - フェニルグリシド酸エチル、

## 【0062】

含窒素芳香族化合物、例えば、2 , 4 , 6 - トリニトロ - 1 , 3 - ジメチル - 5 - t e r t - ブチルベンゼン、3 , 5 - ジニトロ - 2 , 6 - ジメチル - 4 - t e r t - ブチルアセトフェノン、ケイヒ酸ニトリル、5 - フェニル - 3 - メチル - 2 - ペンテン酸ニトリル、5 - フェニル - 3 - メチルベンタン酸ニトリル、アントラニル酸メチル、N - メチルアントラニル酸メチル、アントラニル酸メチルと7 - ヒドロキシ - 3 , 7 - ジメチルオクタナール、2 - メチル - 3 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) プロパナール又は2 , 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセンカルボアルデヒドとのシップ塩基、6 - イソプロピルキノリン、6 - イソブチルキノリン、6 - s e c - ブチルキノリン、インドール、スカトール、2 - メトキシ - 3 - イソプロピルピラジン、2 - イソブチル - 3 - メトキシピラジン、4 - ( 4 , 8 - ジメチル - 3 , 7 - ノナジエニル ) ピリジン、

## 【0063】

フェノール、フェニルエーテル及びフェニルエステル、例えば、エストラゴール、アネトール、オイゲノール、オイゲニルメチルエーテル、イソオイゲノール、イソオイゲニルメチルエーテル、チモール、カルバクロール、ジフェニルエーテル、ベータ - ナフチルメチルエーテル、ベータ - ナフチルエチルエーテル、ベータ - ナフチルイソブチルエーテル、1 , 4 - ジメトキシベンゼン、酢酸オイゲニル、2 - メトキシ - 4 - メチルフェノール、2 - エトキシ - 5 - ( 1 - プロペニル ) フェノール、フェニル酢酸p - クレジル、複素環化合物の群から、例えば、2 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ - 2 H - フラン - 3 - オン、2 - エチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 2 H - フラン - 3 - オン、3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 4 H - ピラン - 4 - オン、2 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 4 H - ピラン - 4 - オン、

## 【0064】

ラクトン、例えば、1 , 4 - オクタノリド、3 - メチル - 1 , 4 - オクタノリド、1 , 4 - ナノリド、1 , 4 - デカノリド、8 - デセン - 1 , 4 - オリド、1 , 4 - ウンデカノリド、1 , 4 - ドデカノリド、1 , 5 - デカノリド、1 , 5 - ドデカノリド、1 , 15 - ペンタデカノリド、c i s - 及びt r a n s - 1 1 - ペンタデセン - 1 , 15 - オリド、c i s - 及びt r a n s - 1 2 - ペンタデセン - 1 , 15 - オリド、1 , 16 - ヘキサデカノリド、9 - ヘキサデセン - 1 , 16 - オリド、1 0 - オキサ - 1 , 16 - ヘキサデカノリド、1 1 - オキサ - 1 , 16 - ヘキサデカノリド、1 2 - オキサ - 1 , 16 - ヘキサデカノリド、1 , 12 - ドデカン二酸エチレン、1 , 13 - トリデカン二酸エチレン、クマリン、2 , 3 - ジヒドロクマリン、オクタヒドロクマリン。

## 【0065】

生物起源の成分

## 【0066】

生物起源の成分は、生体活性を有する活性物質を意味するものと理解され、例えば、トコフェロール、酢酸トコフェロール、パルミチン酸トコフェロール、アスコルビン酸、カルニチン、カルノシン、カフェイン、( デオキシ ) リボ核酸及びその断片生成物、- グルカン、レチノール、ビサボロール、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、A H A 酸、アミノ酸、セラミド、ブソイドセラミド、精油、植物抽出物、ビタミン複合体である。

## 【0067】

ジオール

## 【0068】

本発明によるエマルジョン形成においてさらに使用できる1 , 2 - ジオールは、エマルジョンを安定化させ及びそうする際に比較的より小さい液滴の形成及びそれゆえまた対応

10

20

30

40

50

するマイクロカプセルの形成を促進し、保護コロイドに対する挙動においても同様である。

【0069】

1, 2 - ジオールは、ペンタン - 1, 2 - ジオール、ヘキサン - 1, 2 - ジオール、オクタン - 1, 2 - ジオール、デカン - 1, 2 - ジオール、ドデカン - 1, 2 - ジオール、及び 2、3 以上のこれらの物質の何らかの所望の混合物であり得る。好ましいのは、ヘキサン - 1, 2 - ジオール及びオクタン - 1, 2 - ジオール (Symdeo (登録商標) 68, Symrise AG) の混合物使用である。代わりに、1 つ又は両方の成分を完全に又は部分的にペンタン - 1, 2 - ジオール (Hydrolite (登録商標) 5) に置き換えてよい。

10

【0070】

好ましくは、ジオールは、エマルションに対し、約 1 重量% ~ 約 10 重量%、好ましくは約 2 重量% ~ 約 5 重量% 加えられる - 各々の場合において、そのエマルションに基づく。

【0071】

乳化剤

【0072】

本発明による方法の文脈において、乳化剤、好ましくは W/O 乳化剤が、必要とされ、乳化剤は水相中において油滴の均一な分散を可能とするものである。

【0073】

有用な乳化剤の例は、以下の群の内の少なくとも 1 つに由来する非イオン性界面活性剤を含む：

- 2 ~ 30 モルのエチレンオキシドの及び / 又は 0 ~ 5 モルのプロピレンオキシドの、アルキル基において 8 ~ 22 の炭素原子を有する直鎖脂肪族アルコール、12 ~ 22 の炭素原子を有する脂肪酸、8 ~ 15 の炭素原子を有するアルキルフェノール及びアルキル残基において 8 ~ 22 の炭素原子を有するアルキルアミンへの付加生成物、

- アルキル (アルケニル) 残基において 8 ~ 22 の炭素原子を有するアルキル及び / 又はアルケニルオリゴグリコシド及びそれらのエトキシリ化類縁体、

- 1 ~ 15 モルのエチレンオキシドのヒマシ油及び / 又は硬化ヒマシ油への付加生成物、

- 15 ~ 60 モルのエチレンオキシドのヒマシ油及び / 又は硬化ヒマシ油への付加生成物、

- グリセロール及び / 又はソルビタンの、12 ~ 22 の炭素原子を有する不飽和、直鎖又は飽和、分岐鎖脂肪酸及び / 又は 3 ~ 18 の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル及びそれらの 1 ~ 30 モルのエチレンオキシドとの付加物、

- ポリグリセロール (平均自己縮合度 2 ~ 8)、ポリエチレングリコール (分子量 400 ~ 5000)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖アルコール (例えば、ソルビトール)、アルキルグリコシド (例えば、メチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグリコシド) 及びポリグリコシド (例えば、セルロース) の、12 ~ 22 の炭素原子を有する飽和及び / 又は不飽和、直鎖又は分岐鎖脂肪酸及び / 又は 3 ~ 18 の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル及びそれらの 1 ~ 30 モルのエチレンオキシドとの付加物、

- ペンタエリスリトール、脂肪酸、クエン酸及び脂肪族アルコールの混合エステル及び / 又は 6 ~ 22 の炭素原子を有する脂肪酸、メチルグルコール及びポリオール、好ましくはグリセロール又はポリグリセロール、の混合エステル。

- モノ、ジ - 及びトリアルキルリン酸塩及びモノ、ジ - 及び / 又はトリ - PEG アルキルリン酸塩及びそれらの塩、

- ラノリンアルコール、

- ポリシロキサン - ポリアルキル - ポリエーテルコポリマー又は対応する誘導体、

- ブロックコポリマー、例えば、ジポリヒドロキシステアリン酸 PEG - 30、

- ポリマー乳化剤、例えば、Goodrich 社から Pemulen 生成物 (TR - 1、

20

40

50

TR - 2 ) 又は Cognis 社から Cosmedia (登録商標) SP、  
 ・ポリアルキレングリコール及び  
 ・カルボン酸グリセロール。

## 【0074】

特に好適な乳化剤は、この後、より特に明らかにされる：

## 【0075】

アルコキシラート。脂肪族アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール又はヒマシ油に対するエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドの付加生成物は、既知の市販の生成物である。これらは、付加反応が行われる基質に対するエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドの物質量の比に相当する平均アルコキシル化度を有する、同族体混合物である。エチレンオキシドのグリセロールへの付加生成物である C<sub>12</sub> / C<sub>8</sub> 脂肪酸モノ- 及びジエステルは、化粧料用の再脂化剤として既知である。 10

## 【0076】

アルキル及び / 又はオリゴグリコシド。アルキル及び / 又はアルケニルオリゴグリコシド並びにその調製及び使用は、先行技術から公知である。特に、それらは、グルコース又はオリゴ糖を 8 ~ 18 個の炭素原子を有する第一級アルコールと反応させることによって調製される。グリコシド残基に関しては、環状糖残基がグリコシド的に脂肪族アルコールに結合しているモノグリコシドと、好ましくは約 8 までのオリゴマー化度を有するオリゴマーグリコシドとの両方が、好適である。オリゴマー化度は、そのような工業的製品に典型的な均一分布に対する基礎を形成する統計的平均値である。 20

## 【0077】

部分グリセリド。好適な部分グリセリドの典型的な例は、ヒドロキシステアリン酸モノグリセリド、ヒドロキシステアリン酸ジグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリド、イソステアリン酸ジグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、リシノール酸モノグリセリド、リシノール酸ジグリセリド、リノール酸モノグリセリド、リノール酸ジグリセリド、リノレン酸モノグリセリド、リノレン酸ジグリセリド、エルカ酸モノグリセリド、エルカ酸ジグリセリド、酒石酸モノグリセリド、酒石酸ジグリセリド、クエン酸モノグリセリド、クエン酸ジグリセリド、リンゴ酸モノグリセリド、リンゴ酸ジグリセリド及びそれらの工業的混合物であり、これらはまた、製造方法由来の少量のトリグリセリドを含み得る。同様にして好適なのは、上記部分グリセリドに対する 1 ~ 30 、好ましくは 5 ~ 10 モルのエチレンオキシドの付加生成物である。 30

## 【0078】

ソルビタンエステル。好適なソルビタンエステルは、モノイソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、ジイソステアリン酸ソルビタン、トリイソステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ジオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノエルカ酸ソルビタン、セスキエルカ酸ソルビタン、ジエルカ酸ソルビタン、トリエルカ酸ソルビタン、モノリシノール酸ソルビタン、セスキリシノール酸ソルビタン、ジリシノール酸ソルビタン、トリリシノール酸ソルビタン、モノヒドロキシステアリン酸ソルビタン、セスキヒドロキシステアリン酸ソルビタン、ジヒドロキシステアリン酸ソルビタン、トリヒドロキシステアリン酸ソルビタン、モノ酒石酸ソルビタン、セスキ酒石酸ソルビタン、ジ酒石酸ソルビタン、トリ酒石酸ソルビタン、モノクエン酸ソルビタン、セスキクエン酸ソルビタン、ジクエン酸ソルビタン、トリクエン酸ソルビタン、モノマレイン酸ソルビタン、セスキマレイン酸ソルビタン、ジマレイン酸ソルビタン、トリマレイン酸ソルビタン及びそれらの工業的混合物を含む。同様にして好適なのは、前記ソルビタンエステルに対する 1 ~ 30 、好ましくは 5 ~ 10 モルのエチレンオキシドの付加生成物である。 40

## 【0079】

ポリグリセロールエステル。好適なポリグリセロールエステルの典型的な例は、ジポリヒドロキシステアリン酸ポリグリセリル - 2 (Dehymul (登録商標) PGPH) 、ジイソステアリン酸ポリグリセロール - 3 (Lameform (登録商標) TGI) 、 50

イソステアリン酸ポリグリセリル-4 (Isolan (登録商標) GI 34)、オレイン酸ポリグリセリル-3、ジイソステアリン酸ジイソステアロイルポリグリセリル-3 (Isolan (登録商標) PDI)、ジステアリン酸ポリグリセリル-3メチルグルコース (Tego Care (登録商標) 450)、ポリグリセリル-3ミツロウ (Cera Bellina (登録商標))、カプリン酸ポリグリセリル-4 (カプリン酸ポリグリセロール T 2010/90)、ポリグリセリル-3セチルエーテル (Chimexane (登録商標) NL)、ジステアリン酸ポリグリセリル-3 (Cremophor (登録商標) GS 32) 及びポリリシノール酸ポリグリセリル (Admul (登録商標) WOL 1403)、ダイマー酸イソステアリン酸ポリグリセリル、並びにそれらの混合物である。さらに好適なポリオールエステルの例は、要すれば1~30モルのエチレンオキシドと反応させた、トリメチロールプロパン又はペンタエリトリトールのラウリン酸、ヤシ脂肪酸、獸脂脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸などのモノ、ジ-及びトリエステルである。  
10

#### 【0080】

アニオン性乳化剤。典型的なアニオン性乳化剤は、12~22の炭素原子を有する脂肪族脂肪酸、例えば、パルミチン酸、ステアリン酸又はベヘン酸、及び12~22の炭素原子を有するジカルボン酸、例えば、アゼライン酸又はセバシン酸である。

#### 【0081】

両性及びカチオン性乳化剤。さらに、双性界面活性剤は、乳化剤としても使用され得る。双性界面活性剤とは、少なくとも1つの第四級アンモニウム基及び少なくとも1つのカルボン酸エステル及び1つのスルホン酸エステル基を分子中に有する界面活性物質の化合物を指す。特に好適な双性界面活性剤は、いわゆるベタイン、例えば、N-アルキル-N、N-ジメチルアンモニウムグリシナート、例えば、ココアルキルジメチルアンモニウムグリシナート、N-アシルアミノプロピル-N、N-ジメチルアンモニウムグリシナート、例えば、ココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシナート、アルキル基又はアシル基に各々8~18個のC原子を有する2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン、及びココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシナートである。特に好ましいのは、CTFA名コカミドプロピルベタインで既知の脂肪酸アミド誘導体である。同様にして好適な乳化剤は、両性界面活性剤である。両性界面活性剤は、分子内の1つのC<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基又はアシル基に加えて、少なくとも1つの遊離アミノ基及び少なくとも1つの-COOH基又は-SO<sub>3</sub>H基を含み、内部塩を形成することができる界面活性剤化合物を意味すると理解される。好適な両性界面活性剤の例は、アルキル基中に各々約8~18個のC原子を有する、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸及びアルキルアミノ酢酸である。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオナート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオナート及びC<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>アシルサルコシンである。最後に、カチオン性界面活性剤はまた乳化剤としても好適であり、特に好ましいのは、エステルクワット型のカチオン性界面活性剤、好ましくはメチル四級化ジ脂肪酸トリエタノールアミンエステル塩である。  
30  
40

#### 【0082】

乳化剤は、約0.5重量%~約10重量%及び好ましくは約1重量%~約5重量%の量を加え得る。各々の場合において、エマルションに基づく。

#### 【0083】

安定剤及び保護コロイド

#### 【0084】

好ましくは、エマルションは、さらに安定剤又は保護コロイドを含む。好適な例は、特に、スルホナート基を有するアクリルコポリマー、例えば、LIPASOL (登録商標) PA140又はLUPASOL (登録商標) VFR (BASF) を含む。同様にして  
50

好適なのは、アクリルアミド及びアクリル酸のコポリマー、アルキルアクリラート及びN-ビニルピロリドンのコポリマー、例えば、LUVISCOL (登録商標) K15、K30又はK90 (BASF)、ポリカルボン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルエーテル-及びメチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマー、及びエチレン-、イソブチレン-又はスチレン-無水マレイン酸コポリマーである。

【0085】

好ましい安定剤は、LUPASOL (登録商標) シリーズ、特にLURACOLL (登録商標) タイプの AFPとの組み合わせからの前記代表である。

【0086】

安定剤の使用量は、約1重量%から約10重量%の範囲であってよく、特に約2重量% ~ 約5重量%である (エマルションに基づく)。 10

【0087】

方法手順

【0088】

本発明による方法の特徴的な特徴は、全反応シーケンスが激しい攪拌の下で行われることである。

【0089】

本発明による方法の文脈において、水性のエマルションがはじめに調製され、エマルションは、アミン-ホルムアルデヒド前縮合物、活性物質及びジオール成分、及び要すれば乳化剤及び/又は安定剤を含む。これらの成分を激しく混合し、混合物中における水の割合は、約50重量% ~ 60重量%、活性物質を伴う充填剤、すなわち、例えば、香油といったものは30重量% ~ 40重量%である。ジオール、乳化剤及び安定剤は、前記の量で使用される。エマルションは、ここまでで、室温又はわずかに昇温させた温度 (最高で35) 及び激しい剪断の下、形成される。 20

【0090】

縮合重合はpHの変化によって引き起こされる。この目的に対し、酸、例えば、ギ酸又は酢酸を、溶液に対して加え、約1.0 ~ 4.0、好ましくは約3.0 ~ 3.5のpHにする。同時に、攪拌力を、例えば、約600 ~ 900 rpmに減少させ、形成したカプセルが再度壊れないようにする。縮合重合物は、微細に分散した油滴上に堆積し、それらを封入し始める。最終的に、エマルションは、マイクロカプセル分散体へと変換される。 30

【0091】

縮合重合の終焉後、なお柔軟なカプセルは、分散体中において、カプセル殻の成分の架橋により、強固なものとしなければならない。これは温度の変化、すなわち、逐次的に50 ~ 70へと上昇させることにより引き起こされる。さらなるメラミンを溶液へ加えることがさらに望ましく、メラミンは、殻へと取り込まれ、殻を強化する。

【0092】

分散体は、除かれる未反応のホルムアルデヒドを含むことがあり、それはヒトの肌に触れさせるさらなる使用に対しては、容認できないものである。最後に、少量のホルムアルデヒド捕捉剤、例えば、アミン及び特に尿素が、分散中へと加えられる。

【0093】

水性の分散体は乾燥し得る。しかしながら、それをアルカリ性のpHに調節し、分散体中におけるカプセルの均一な分布を促進し、沈殿を弱める増粘剤と混合することは、通常のことである。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明はさらに、マイクロカプセルの製造における、ペンタン-1,2-ジオール、ヘキサン-1,2-ジオール、オクタン-1,2-ジオール、デカン-1,2-ジオール、ドデカン-1,2-ジオール及び2、3以上のこれらの物質の何らかの混合物により形成される群から選択される1,2-ジオールの添加剤としての使用、及び特に上で概説した本発明の方法によるマイクロカプセルの製造において、粒子径を制御するための添加剤と 50

しての使用、に関する。

【0095】

好みしい1, 2 - ジオール及びそれらの量に関しては、前記所見が参考となり、ここでまた応用することが可能で、繰り返しの必要はない。

【実施例】

【0096】

<実施例1>

高速の攪拌器、温度計、滴下漏斗を備えた1 L三口フラスコを、はじめに

24 g の安定剤 (Lupasol (登録商標) PA140、水中、20重量%強、BASF)、

10

27 g のメトキシ - メチロール化メラミン - ホルムアルデヒド前縮合物 (Luracol 1 (登録商標) SD、水中、70重量%強、BASF)、

4 g のヘキサン - 1, 2 - ジオール及びオクタン - 1, 2 - ジオール (SymDiol (登録商標) 68、Symrise) の1:1の混合物、

160 g の純水、

で満たした。

溶液を徐々に35に加熱し、850 rpmの速度で攪拌した。次に、滴下漏斗を通じて、180 g の水に不溶性の香油 (TomCap) をO / エマルションが形成されるまで滴下した。メラミン - ホルムアルデヒド前縮合物の縮合重合及びエマルション中の香料油滴上のポリマーの沈殿を引き起こすため、8 g の10重量%強のギ酸を溶液に加え、pHを3.5にした。設定された温度で、溶液の攪拌を30分間続けた。

20

【0097】

縮合重合の最中において、なお柔軟な殻を与えられたマイクロカプセルは、分離し、一定の攪拌により水相中に分散した。カプセルを硬化させるために、カプセルの成分を架橋した。これは反応温度を約30分間の間に35 ~ 60に徐々に昇温し、一方、攪拌速度は1000 rpmにまで上昇させることで達成された。終焉に向け、33 g のメラミン分散体を加え、殻をさらに硬化させた。分散体をさらに4時間攪拌した。次に、35 g の、40重量%強の尿素水溶液を、除去されるホルムアルデヒドを捕捉するために加え、攪拌をより低速でさらに1時間続けた。

【0098】

30

得られたカプセル分散体を、NaOHで約pH8に調節し、カチオン性ポリマーの増粘剤を加えることにより安定化させ、粒子が沈殿しないようにした。カプセルの油成分の含有量は、35.8重量%であった。

【0099】

図4は、水性マイクロカプセル分散体のミクロスケールでの写真を示し、図5は、1, 2 - ジオールの添加なしに得られたものである点を除けば、同じ分散体である。本発明における分散体は、著しくより小さな粒子及びより少ないポリマー粒を含むことをみることができる。

【0100】

<実施例2>

40

例1の試料に対し、ヨーロッパ薬局方 2011、5.1.3 (=DAB V III. 14) による無菌試験を行った。植菌の後、微生物総数の決定を2、7、14及び28日の間隔で行った。結果は表1に編集してある。:

【0101】

【表 1】

生成物 1 g当たりのコロニー形成単位 植菌後:

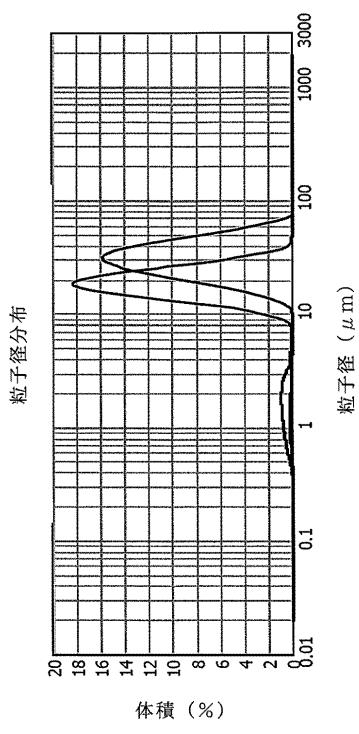
培養時間 (日)	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida lbermani</i>	<i>Aspergillus brasiliensis</i>
0	3.4 E + 05	5.3 E + 05	4.2 E + 05	4.3 E + 05	4.3 E + 05
2	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
7	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
14	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
28	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

10

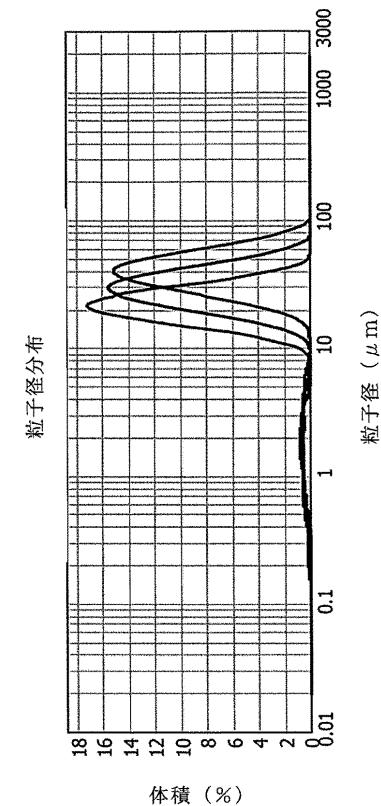
【0102】

全ての試験微生物における減少は、皮膚へ使用するための調合に対する、ヨーロッパ薬局方における要求の A 基準（推奨される有効性）を満たした。

【図 1】



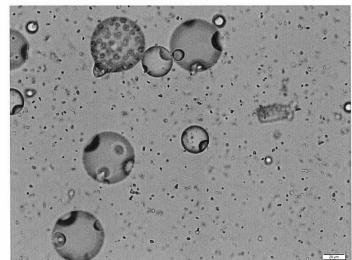
【図 2】



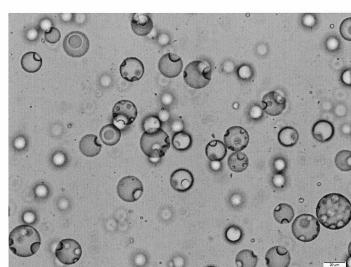
【図3】



【図5】



【図4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
A 6 1 Q 13/00 (2006.01) A 6 1 Q 13/00 1 0 2  
B 0 1 F 17/38 (2006.01) B 0 1 F 17/38

(72)発明者 ダニエラ・グレゴール  
ドイツ37603ホルツミンデン、モーツアルトシュトラーセ5番  
(72)発明者 ヤン・ペーター・エベッケ  
ドイツ37620ハレ、ハーメルナー・シュトラーセ14番  
(72)発明者 ザビーネ・ランゲ  
ドイツ37603ホルツミンデン、ダンツィガー・シュトラーセ20番

審査官 山本 悅司

(56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0201927(US, A1)  
特表2010-520928(JP, A)  
米国特許出願公開第2015/0210965(US, A1)  
特表2010-529250(JP, A)  
特開昭48-079179(JP, A)  
国際公開第2013/125291(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 13 / 0 2 - 1 3 / 2 2  
B 0 1 F 1 7 / 3 8  
A 6 1 K 8 / 1 1  
A 6 1 Q 13 / 0 0、15 / 0 0、19 / 0 0  
C 1 1 D 3 / 5 0  
C 1 1 B 9 / 0 0