

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6899909号  
(P6899909)

(45) 発行日 令和3年7月7日(2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月17日(2021.6.17)

(51) Int.Cl.	F 1
B 01 J 13/18	(2006.01) B 01 J 13/18
A 01 N 25/28	(2006.01) A 01 N 25/28
C 11 D 3/50	(2006.01) C 11 D 3/50
C 11 B 9/00	(2006.01) C 11 B 9/00
C 09 J 201/00	(2006.01) C 09 J 201/00

請求項の数 15 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2019-534831 (P2019-534831)
(86) (22) 出願日	平成29年1月25日 (2017.1.25)
(65) 公表番号	特表2020-501899 (P2020-501899A)
(43) 公表日	令和2年1月23日 (2020.1.23)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2017/051481
(87) 國際公開番号	W02018/114056
(87) 國際公開日	平成30年6月28日 (2018.6.28)
審査請求日	令和2年1月21日 (2020.1.21)
(31) 優先権主張番号	PCT/EP2016/082399
(32) 優先日	平成28年12月22日 (2016.12.22)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	511008850 シムライズ アーゲー ドイツ連邦共和国 37603 ニーダー <sup>1</sup> ザクセン ホルツミンデン ミューレンフ <sup>2</sup> エルトシュトラーセ 1
(73) 特許権者	519224487 パピーアファブリーク・アウグスト・ケー <sup>3</sup> ラー・ソシエタス・エウロパエア ドイツ77704オーバーキルヒ、ハウプ <sup>4</sup> トシュトラーセ2番
(74) 代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロカプセル

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マイクロカプセルであって、

(a) コアであって、

(a 1) 少なくとも 1 つ、 2 つまたは 2 つを超える活性成分を含有し、

(a 2) そのうちの少なくとも 1 つが 25 % で液体であるコア、 および

(b) シェルであって、

(b 1) 前記シェルの壁材料が、 1 つ以上のポリマーと、 少なくとも 1 つのヒドロキシル官能基および少なくとも 1 つのアミノ官能基を含有する少なくとも 1 つの少なくとも 5 員の環式芳香族またはヘテロ芳香族成分とから形成され、

(b 2) 前記 2 つの基が、 前記芳香族またはヘテロ芳香族系の少なくとも 1 つの非置換原子によって互いに隔てられているシェル  
を含むか、 それらからなるマイクロカプセル。

## 【請求項 2】

マイクロカプセルであって、

(a) 少なくとも 1 つ、 2 つまたは 2 つを超える活性成分を含有するコア、 および

(b) シェル

を含むか、 それらからなり、

前記シェルの壁材料が、

(i) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体、 およびカルボニル化合物

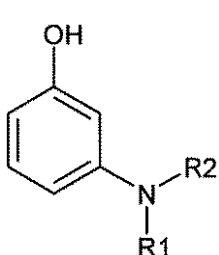
10

20

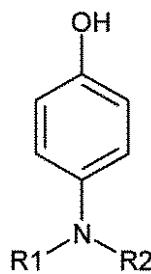
、ならびに

(i i) 式 (I a) および / または (I b) :

【化 1】



(Ia)



(Ib)

[式中、R 1 および R 2 は独立して水素、メチルまたはエチルを表す]  
の少なくとも 1 つのアミノフェノール成分から形成される 1 つ以上のアミノ樹脂から形成される、マイクロカプセル。

【請求項 3】

前記シェルを形成する前記壁材料が、天然、半合成または合成ポリマー材料およびそれらの混合物から選択される 1 つ以上のポリマーから構成されることを特徴とする、請求項 1 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 4】

前記尿素誘導体またはメラミン誘導体が、i ) 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン (メラミン) もしくはテトラヒドロイミダゾ [4 , 5 - d] イミダゾール - 2 , 5 (1 H , 3 H) - ジオン (グリコールウリル) 、グアナミン、ビスグアナミンまたはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項 2 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 5】

前記アミノフェノール成分が、化合物 (I a) または (I b) であるか (I a) と (I b) との混合物であり、(I a) と (I b) との混合物の場合、成分 (I a) : (I b) の比が 10 : 1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする、請求項 2 または 4 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 6】

前記アミノフェノール成分が 3 - アミノフェノールであることを特徴とする、請求項 2 、 4 及び 5 のいずれかに記載のマイクロカプセル。

【請求項 7】

マイクロカプセルの製造方法であって :

A ) 安定化剤および壁形成剤、ならびにカプセル化される活性成分を含むプレエマルジョンを提供する工程、

B ) 任意にアルコールを加えるか塩析することによって、温度および / または pH を変えることにより縮合を開始する工程、

C )

(c 1) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体を含有する分散剤を加えるか、または、

(c 2) 尿素および / またはメラミンおよびアルデヒドの対応する初期縮合物により後硬化し、

アミノフェノール成分 (I a) および / または (I b) を 50 ~ 100 の温度で加える工程、

D ) 尿素を加える工程、

E ) 反応混合物を冷却する工程、および任意に、

F ) 得られたカプセルを噴霧乾燥または噴霧ペレット化する工程、  
を含む製造方法。

10

20

30

40

50

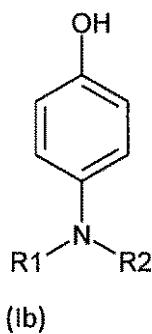
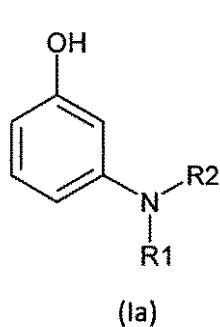
## 【請求項 8】

前記マイクロカプセルの製造時に 5 重量 % 未満のホルムアルデヒドが形成されることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

マイクロカプセルの壁材料を固めるための、マイクロカプセルの製造時の式 (I a) および / または (I b) :

## 【化 2】



10

のアミノフェノール成分の使用。

## 【請求項 10】

前記アミノフェノール成分が、化合物 (I a) または (I b) であるか (I a) と (I b) との混合物であり、(I a) と (I b) との混合物の場合、成分 (I a) : (I b) の比が 10 : 1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする、請求項 9 に記載の使用。

20

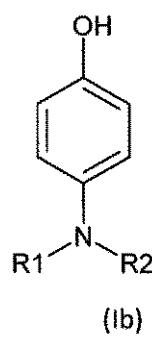
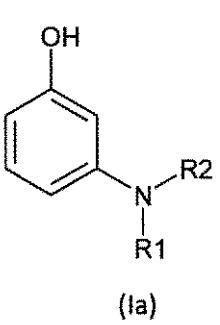
## 【請求項 11】

前記アミノフェノール成分が 3 - アミノフェノールであることを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の使用。

## 【請求項 12】

マイクロカプセルのシェルの安定性を高めるための式 (I a) および / または (I b) :

## 【化 3】



30

のアミノフェノール成分の使用。

## 【請求項 13】

40

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のマイクロカプセルを含む、洗浄浄化組成物、化粧品配合物または香料組成物。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のマイクロカプセルを含む、農薬。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のマイクロカプセルを含む、接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高い活性成分または活性物質添加量を有するカプセルの分野、ならびに化粧

50

品配合物、医薬組成物、家庭用および洗浄用製品および工業用組成物、例えば、接着剤およびコーティング組成物、塗料、コーティング、バインダー、プラスチック、紙、繊維製品、滑剤、建築材料、染料、有機および無機粉末、顔料分散剤、農薬、相転移材料、難燃剤などの材料、およびカプセルの製造でのカプセルの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

活性成分、特に香料または芳香剤または活性化粧品または医薬成分または農薬のカプセル化は、先行技術であり、多くの場合、カプセル化された材料を安定化し、それを媒体との反応から保護して、それにより活性成分の効果を維持し、それを制御された方法で放出する可能性を提供する。

10

【0003】

最大1cmの範囲の直径を有する巨視的粒子と同様に、マイクロカプセルは特に興味深い。マイクロカプセルとは、当業者には、少なくとも1つの連続的なシェルによって包まれた少なくとも1つの固体または液体コアを有する、約0.0001～約5、好ましくは0.005～0.5mmの範囲の直径を有する球状粒子を意味すると理解されている。さらに具体的には、マイクロカプセルはポリマーによって包まれた微分散した液相または固相であり、その製造では、ポリマーは、乳化と、例えばコアセルベーションまたは界面重合との後に、包まれる材料上に沈殿する。

【0004】

そのようなマイクロカプセルのシェルは、天然、半合成または合成材料からなってもよい。

20

【0005】

ゼラチンおよび多糖類、特にアラビアガムを使用した活性成分のカプセル化は、多数の財産権の対象となっている。最も古い刊行物は、1958年から1974年までのものであり、すなわち、米国特許第3,041,288号明細書、日本特許第50-027826 A号公報および日本特許第51-013387 A号公報である。

【0006】

先行技術のマイクロカプセルの例には、以下の市販品が挙げられる（それぞれ括弧内にシェル材料を記載する）：Hallcrest microcapsules（ゼラチン、アラビアガム）、Coletica Thalaspheres（海洋コラーゲン）、Lipotec milli capsules（アルギン酸、寒天）、Induchem Unispheres（ラクトース、微結晶セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース）；Unicerin C30（ラクトース、微結晶セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース）、Kobo Glycospheres（変性デンプン、脂肪酸エステル、リン脂質）、Softspheres（変性寒天）およびKuhs Probiol Nanospheres（リン脂質）、ならびにPrimaspheres and Primasplices（キトサン、アルジネート）およびPrimasys（リン脂質）。また、合成ポリマーMicronal（登録商標）（BASF）製のカプセル、500および560マイクロカプセル（Koebler SE）、Folco Smartcaps（登録商標）、Enfinit<sup>TM</sup>、Ensenza<sup>TM</sup>

30

【0007】

食品分野では、従来のカプセル化方法は、通常、水をベースとしているため、水溶性粒子のみを与える。しかし、事実上あらゆる食品が水を含有しているため、慣用の技術、例えば、噴霧乾燥、噴霧ペレット化または押出しは、食品が加熱されているか消費されている場合であっても、ごく限られた程度に限り必要な放出をもたらすことができる。

【0008】

マイクロカプセルに封入された物質および活性成分は、一般にコア材料と呼ばれる。

【0009】

適当な壁材料を選択することによって、制御された方法でマイクロカプセルの物理的および化学的特性に影響を及ぼすことが可能である。粉末形態で取り扱い、保存することに

40

50

より、製品が極めて使い勝手の良いものになる。

【0010】

様々な壁およびコア材料を使用することにより、様々な可能な用途がもたらされる。

【0011】

マイクロカプセルの成分および使用分野の例には、芳香剤（芳香剤マーケティング、芳香剤コーティング）、香料、カーボンコピー用紙などに用いられる染料（マイクロカプセル化の最初の工業的使用、1953年特許）、蓄光塗料、油および滑剤（機械的ストレス下での潤滑）、接着剤（加圧接着）、溶剤、洗剤、消毒剤、保存剤、洗浄組成物（酵素）、医薬品、食品補助剤（遅延放出、遅延）、殺虫剤（健康に対する悪影響が少ない良好な取扱い）、難燃剤、蛍光増白剤、反応性プラスチック（エポキシ樹脂、ポリウレタン）および自己治癒表面コーティングおよび固体材料、掘削助剤、潜熱蓄熱剤、腐食防止剤、触媒、架橋剤またはレオロジー助剤などの加工助剤、消泡剤ならびに界面活性剤の分野が挙げられる。

【0012】

従来技術の粒子に関する問題としては、カプセルシェルが挙げられることが多い。特に高添加量の香料または芳香剤を得ようとする場合、香料または芳香剤は、抽出用途配合物（例えば界面活性剤溶液）中で保存する場合に、使用される前にカプセルシェルから拡散することが多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第3,041,288号明細書

【特許文献2】日本特許第50027826A号公報

【特許文献3】日本特許第51013387A号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、本発明の目的は、活性成分または物質を含有し、その用途配合物中で少なくとも8週間の保存安定性を有する安定なカプセルを製造することである。本発明のさらなる目的は、カプセルが可能な限り幅広い使用可能性を有することができるよう可変の添加量を可能にし、また高い活性成分添加量を可能にするカプセルを開発することであり、これは、カプセルが、洗浄净化組成物、接着剤、コーティング組成物、農薬などの様々な分野だけでなく、化粧品および医薬品の分野からの活性成分をカプセル化することができ、それに対応して多種多様な異なる製品にカプセルを配合することができることを意味する。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、第一に、

(a) コアであって、

(a1) 少なくとも1つ、2つまたは2つを超える活性成分を含有し、

(a2) そのうちの少なくとも1つが25で液体であるコア、および

(b) シェルであって、

(b1) シェルの壁材料が、1つ以上のポリマーと、少なくとも1つのヒドロキシル官能基および少なくとも1つのアミノ官能基を含有する少なくとも1つの少なくとも5員の環式芳香族またはヘテロ芳香族成分とから形成され、

(b2) 2つの基が、芳香族またはヘテロ芳香族系の少なくとも1つの非置換原子によって互いに隔てられているシェル

を含むか、それらからなるマイクロカプセルを提供する。

【0016】

本発明は、第二に、

40

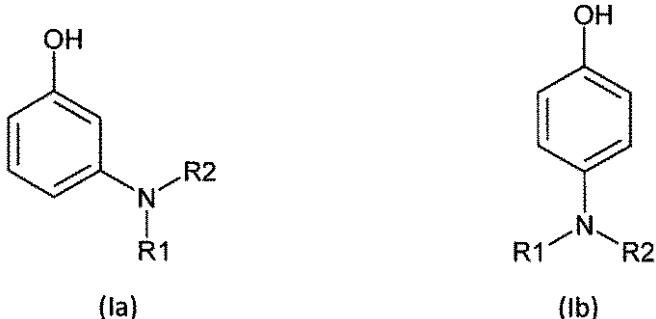
50

(a) 少なくとも 1 つ、 2 つまたは 2 つを超える活性成分を含有するコア、 および  
(b) シェル  
を含むか、 それらからなるマイクロカプセルに関し、  
シェルの壁材料は、

(i) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体、 およびカルボニル化合物  
ならびに

(ii) 式 (Ia) および / または (Ib) :

【化 1】



[式中、 R 1 および R 2 は独立して水素、 メチルまたはエチルを表す]  
の少なくとも 1 つのアミノフェノール成分  
から形成される 1 つ以上のアミノ樹脂から形成される。

【0017】

驚くべきことに、 壁材料が少なくとも 1 つのアミノフェノール成分 (Ia) もしくは (Ib) またはそれらの混合物から形成されているマイクロカプセルは、 例えば界面活性剤含有用途配合物中で特に保存安定性があることが見出された。

【0018】

本発明のカプセルのさらなる利点はそれらの安定性であり、 これにより、 使用要件に従って、 対応する媒体に所望の様々な活性成分および活性物質を導入し、 必要に応じてそれらを放出するために、 多種多様な異なる分野でカプセルを使用することが可能になる。

【0019】

カプセル化のための活性成分

したがって、 カプセル化される活性成分の選択は重要ではなく、 本質的に最終用途を追求することによってのみ導かれる。 これらは、 例えば染料であってもよい。 洗浄浄化組成物、 接着剤、 コーティング組成物、 例えば、 塗料およびコーティング、 バインダー、 プラスチック、 紙、 繊維製品、 滑剤、 建築材料、 染料、 有機および無機粉末、 顔料分散剤、 相転移材料、 難燃剤、 農薬などの材料の分野だけでなく、 化粧品および医薬品の分野からの材料から、 活性成分および成分をカプセル化することが好ましい。

【0020】

本発明のマイクロカプセルは、 好ましくは活性成分を含有するか、 芳香剤、 香油、 ビタミン、 ミネラル、 酸化防止剤、 アントシアニン、 コエンザイム 10、 接着剤、 ミネラルオイル、 ワックスおよびグリース、 殺生物剤、 殺菌剤、 除草剤、 殺虫剤、 防虫剤、 肥料、 分散染料および染料溶液またはプラスチック合成用モノマーからなる群から選択される活性成分を本方法によってカプセル化することが好ましい。

【0021】

芳香剤または香油が好ましい。

【0022】

香油

香油としては、 天然香料と合成香料の混合物が挙げられる。 天然香料は、 花 (ユリ、 ラベンダー、 バラ、 ジャスミン、 ネロリ、 イラン・イラン)、 幹及び葉 (ゼラニウム、 パチヨリ、 プチグレイン)、 果実 (アニスシード、 コリアンダー、 クミン、 ジュニパー)、 果

10

20

30

40

50

皮（ベルガモット、レモン、オレンジ）、根（メース、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスタス、アイリス、カルマス）、木（マツ、サンダルウッド、グアヤックウッド、セダーウッド、ローズウッド）、ハーブ及び草（タラゴン、レモングラス、セージ、タイム）、針葉及び枝（スプルース、モミ、松、わい性松）、並びに樹脂及びバルサム（ガルバナム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、オリバナム、オポボナックス）からの抽出物である。適当なのはまた、動物性原料、例えばシベットおよびカストリウムである。代表的な合成香料化合物は、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコール、および炭化水素型の生成物である。エステル型の臭気化合物は、例えば、ベンジルアセテート、フェノキシエチルイソブチレート、p - t e r t - ブチルシクロヘキシルアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、フェニルエチルアセテート、リナリルベンゾエート、ベンジルホルメート、エチルメチルフェニルグリシネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、スチラリルプロピオネートおよびベンジルサリチレートである。エーテルには例えばベンジルエチルエーテルが含まれ、アルデヒドには例えば、8 ~ 18 個の炭素原子を有する直鎖状アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびブルグオナールが含まれ、ケトンには例えば、イオノン、- イソメチルオノンおよびメチルセドリルケトンが含まれ、アルコールには、アнетール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオールが含まれ、炭化水素には主に、テルペンとバルサムが含まれる。しかしながら、種々の臭気物質の混合物（これらが一緒になって心地よい香調を作り出す）を用いるのが好ましい。通常、芳香成分として使用される、揮発性が比較的低い精油も、香油として適当であり、それは例えば、セージ油、カモミール油、クローブ油、メリッサ油、ミント油、シナモンリーフオイル、シナノキの花の油、セイヨウネズ果実油、ベチベル油、オリバナム油、ガルバナム油、ラボラヌム (labolanum) 油およびラバンジン油である。ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラール、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、- ヘキシルシンナムアルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイサンブレンフォルテ、アンブロキサン、インドール、ヘジオン、サンデライス、レモン油、マンダリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコレート、シクロベルタール、ラバンジン油、クラリセージ油、- ダマスコン、ゼラニウムブルボン油、シクロヘキシルサリチレート、ベルトフィックスクール、イソ - E - スーパー、フィクソリド N P 、エベルニル、イラルデイン - 、フェニル酢酸、ゲラニルアセテート、ベンジルアセテート、ローズオキシド、ロミレート、イロチルおよびフロラメートを単独で、または混合物で用いることが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

さらに、本発明のさらなる好ましい実施形態は、前述の活性成分または活性物質を含むだけでなく、化粧品および洗浄浄化組成物について以下に記載される成分または活性成分または活性物質も含むカプセルの実施形態である。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 製造方法

本発明はさらに、マイクロカプセルの製造方法であって：

A ) 安定化剤および壁形成剤、ならびにカプセル化される活性成分を含むプレエマルジョンを提供する工程、

B ) 任意にアルコールを加えるか塩析することによって、温度および / または pH を変えることにより縮合を開始する工程、

C )

( c 1 ) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体を含有する分散剤を加えるか、

( c 2 ) 尿素および / またはメラミンおよびアルデヒドの対応する初期縮合物により後硬化 ( p o s t - h a r d e n i n g ) し、

好ましくは水性形態で、アミノフェノール成分 ( I a ) および / または ( I b ) を 5

10

20

30

40

50

0 ~ 100 の温度で加える工程、

D ) 好ましくは水性形態または固体形態で、尿素を加える工程、

E ) 反応混合物を冷却する工程、および任意に、

F ) 得られたカプセルを噴霧乾燥または噴霧ペレット化する工程、

を含む製造方法に関する。

【0025】

驚くべきことに、本発明の製造方法によって、特に、さらにホルムアルデヒド含有量が少ない保存安定性マイクロカプセルが得られることが見出された。ここで遊離アルデヒドの濃度は、好ましくは400 ppm未満、さらに好ましくは300 ppm未満、最も好ましくは100 ppm未満である。

10

【0026】

したがって、このように製造されたマイクロカプセルを様々な製品に配合することができる。

【0027】

したがって、好ましい実施形態は、製造時の組成全体を基準にして、マイクロカプセルの製造時に5重量%未満のホルムアルデヒドが形成される本発明の方法である。本発明の製造方法による遊離ホルムアルデヒドの限度は、マイクロカプセルの組成全体を基準にして、好ましくは0.001 ~ 5重量%、好ましくは0.01 ~ 3重量%、さらに好ましくは0.01 ~ 1重量%の範囲である。

【0028】

20

カプセル化

攪拌しながら、壁形成剤および安定化剤を水に溶解させる。10 ~ 100、好ましくは30 ~ 90 の範囲の温度に溶液を調整する。その後、コア材料を加え、この混合物中に乳化させる。カプセルが小さければ、さらに高い攪拌量およびさらに長い反応時間を使って形成され、その逆も同様である。有用な追加の添加剤は、酢酸、ギ酸、クエン酸またはその他の鉱酸、例えば、塩酸または硫酸などの酸を含み、それによって溶液のpHが約3 ~ 5の酸性範囲内に保たれる。混合物は泡を発生させる傾向を有することができるため、例えば、市販のシリコーン消泡剤を加えることが可能である。

【0029】

カプセルの硬化または架橋

30

カプセルは、顯著な安定性を有しないため所望の拡散密度もまた達成しない可撓性シェルをなお有する。この目的のために、シェルの硬化または架橋が行われる。

【0030】

硬化のために、メラミン水性分散剤を加え、約60 ~ 約70 で約30分 ~ 約1時間攪拌する。これに続いて約80 に加熱し、アミノフェノール水溶液を加え、約80 ~ 約90 で約30分 ~ 約1時間攪拌する。

【0031】

その後、溶液の形態または固体形態で尿素誘導体を加え、再び約80 ~ 約90 で約30分 ~ 約1時間攪拌する。これに続いて冷却する。

【0032】

40

本発明のカプセル分散剤は、好ましくは、使用要件に従って変動することができる非常に高い活性成分添加量を有する。したがって、好ましくは、本発明のカプセルは、カプセル分散剤の組成全体を基準にして、10 ~ 60重量%、好ましくは20 ~ 45重量%、最も好ましくは25 ~ 40重量%の活性成分添加量を有する。活性成分または活性物質の添加量は、カプセルの最終用途に応じて決まるため、使用分野に応じて変化する。使用要件に応じて添加量を対応して変化させ、調整することができる。

【0033】

前述の添加量範囲は、可能な例示的パラメータと見なされるべきであり、製造可能な添加量についていかなる制限も構成することを意図するものではない。

【0034】

50

好ましくは、本発明のカプセルは、1~1000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは2~80  $\mu\text{m}$ の平均直径を有してもよい。使用要件に応じてカプセルの大きさを対応して変化させ、調整してもよい。したがって、前述のカプセルの大きさの範囲は、可能な例示的パラメータと見なされるべきであり、製造可能なカプセルの大きさに関する制限も構成することを意図するものではない。

【0035】

本出願では、用語「カプセル」は用語「粒子」と同等である。2つの用語は同等であり、互換的であると見なされるべきである。

【0036】

さらに、本マイクロカプセルの周りに第2のシェルとして形成される壁材料を選択することが可能である。壁材料は、天然、半合成、合成ポリマー材料またはそれらの混合物から選択される1つ以上のポリマーから構成されてもよい。 10

【0037】

天然シェル材料は、例えば、アラビアガム、寒天、アガロース、マルトデキストリン、アルギン酸またはそれらの塩、例えば、アルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸カルシウム、脂肪および脂肪酸、セチルアルコール、コラーゲン、キトサン、レシチン、ゼラチン、アルブミン、シェラック、多糖類、例えば、デンプンまたはデキストラン、ポリペプチド、タンパク質加水分解物、スクロースおよびワックスである。

【0038】

半合成シェル材料は、化学修飾セルロース、特にセルロースエステルおよびエーテル、例えば、セルロースアセテート、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース、ならびにデンプン誘導体、特にデンプンエーテルおよびエステルを含む。合成シェル材料は、例えば、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、アミノ樹脂、フェノール樹脂またはポリビニルピロリドンなどのポリマーである。 20

【0039】

本マイクロカプセルを形成するための尿素誘導体またはメラミン誘導体は、好ましくは、2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン(メラミン)もしくはテトラヒドロイミダゾ[4,5-d]イミダゾール-2,5(1H,3H)-ジオン(グリコールウリル)、ベンゾグアナミンおよびアセトグアナミンなどのグアナミン、アジポ-およびグルタログアナミンなどのビスグアナミンまたはそれらの混合物から選択される。 30

【0040】

本マイクロカプセルの硬化に使用されるアミノフェノール成分は、好ましくは、化合物(Ia)もしくは(Ib)または(Ia)と(Ib)との混合物であり、(Ia)と(Ib)との混合物の場合、成分(Ia):(Ib)の比は10:1~1:5である。本マイクロカプセルを製造するためのアミノフェノール成分は、好ましくは3-アミノフェノールである。

【0041】

産業上の利用可能性

本マイクロカプセルを形成するために上述の尿素誘導体またはメラミン誘導体およびアミノフェノール成分が使用される本発明のカプセルの1つの利点は、それらの良好な保持能力であり、これは、本発明のカプセルが、界面活性剤含有用途配合物中に45%の温度で8週間保存した後に少なくとも30%~70%、好ましくは少なくとも40%~60%、12週間の保存後に好ましくは20%~60%、好ましくは30%~50%のカプセル内容物の保持を有することを意味する。 40

【0042】

好ましくは、本発明のカプセルは、医薬品もしくは化粧品または洗浄浄化組成物を製造するために使用される。特に皮膚上の使用に適した医薬品および化粧品が好ましい。軟膏、クリーム、ローション、ゲルおよびペーストならびにスプレーの形態の化粧品および医薬組成物がともに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0043】

軟膏、クリーム、ローション、ゲルおよびペーストとは、皮膚への塗布に適した半固体の塗布可能な配合物を意味すると理解されるのが好ましい。

## 【0044】

そのような配合物は、例えば、水性（親水性）成分および油性または脂肪性（親油性）成分に基づいてもよく、その一方は他方のエマルジョンの様式で分布される。

## 【0045】

それらは同様に、O/W型の親水性クリームまたはW/O型の親油性クリームであってよい。さらに、明確に相互分布したゲル型の親油性相と親水性相とからなる、O/W型またはW/O型に明確に割り当てることができないクリーム（両親媒性クリーム）がある。W/O/Wエマルジョン型の多重エマルジョンの構造もまた可能である。ここでも内面はエマルジョンの形態である。極小の水滴が再度内部油相に配合される。この型のエマルジョンは、W/OエマルジョンおよびO/Wエマルジョンの利点を組み合わせたものである。

10

## 【0046】

追加の配合物は好ましくは軟膏であり、これは一般に均質な外観の半固体配合物であり、皮膚上（例えば創傷軟膏として）または粘膜上への適用に適している。軟膏は通常、活性成分の局所投与または皮膚もしくは粘膜のケアおよび保護に役立つ。軟膏は、好ましくは、天然または合成物質から構成される疎水性または親水性基剤からなり、単相系（例えばワセリン）または多相系（例えば油中水型）であってよい。

20

## 【0047】

さらに、本発明のマイクロカプセルは、例えば、香料抽出物、オードパルファム、オードトワレ、アフターシェーブ、オーデコロン、プレシェーブ製品、スプラッシュコロン（splash cologne）および香り付きフレッシュアップワイプ（perfumed freshen-up wipe）の製造、ならびに酸性、アルカリ性および中性の浄化組成物、例えば床用クリーナー、窓ガラス用クリーナー、食器洗い用製品、浴室およびサニタリー用クリーナー、精練用クリーム、固体および液体トイレ用クリーナー、粉末および泡状のカーペット用クリーナー、液体洗浄組成物、粉末状洗浄組成物、洗濯前処理組成物、例えば、漂白剤、浸漬組成物および染み抜き剤、布地柔軟剤、洗浄用石鹼、洗浄用錠剤、消毒剤、表面消毒剤、および液体形態、ゲルタイプ、または固体担体に塗布された形態の空気清浄剤、例えばエアロゾルスプレー、ワックスおよび艶出し剤、例えば家具用艶出し剤、フロアワックス、靴用クリーム、およびパーソナルケア製品、例えば固体および液体石鹼、シャワージェル、シャンプー、シェービングソープ、シェービングフォーム、バスオイル、水中油型、油中水型および水中油中水型の化粧品エマルジョン、例えばスキンクリームおよびローション、フェイスクリームおよびローション、日焼け止めクリームおよびローション、アフターサンクリームおよびローション、ハンドクリームおよびローション、フットクリームおよびローション、脱毛クリームおよびローション、アフターシェーブクリームおよびローション、日焼けクリームおよびローション、ヘアケア製品、例えばヘアスプレー、ヘアジェル、ヘアセットローション、ヘアリング、パーマネントおよびセミパーマネントヘアカラー剤、コールドウェーブおよび直毛化製品などのヘアアレンジ製品、ヘアトニック、ヘアクリームおよびヘアローション、消臭剤および制汗剤、例えば腋下スプレー、ロールオン、消臭スティック、消臭クリーム、装飾用化粧品、例えばアイシャドウ、マニキュア、メーキャップ製品、口紅およびマスカラ、およびキャンドル、ランプオイル、線香、防虫剤、忌避剤および噴射剤の香り付けに使用してもよい。

30

## 【0048】

本発明のカプセルを洗浄浄化組成物（略してWCC）に使用することが好ましい。本発明の文脈中のWCCは、粉末、顆粒、錠剤などの固体形態、または液体、ゲルもしくはペースト形態であってよい。これらは、好ましくは、特に纖維製品の手動または機械洗浄にともに適した洗浄組成物である。これらは、工業用または家庭用の洗浄または浄化組成物であってもよい。浄化組成物はまた、例えば硬質表面の洗浄に使用されてもよい。

40

50

これらは、例えば、食器類の手動または機械洗浄に使用される食器洗い洗剤であってよい。これらはまた、家具表面、スラブ、タイル、壁および床敷物などの硬質表面を洗浄する従来の工業用または家庭用クリーナーであってよい。家庭用および商業的環境では、考えられる硬質表面には、食器類と同様に、特にガラス、セラミック、プラスチックまたは金属製の他のあらゆる硬質表面も挙げられる。

## 【0049】

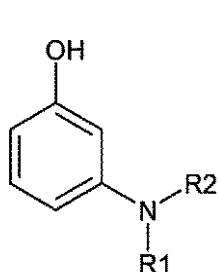
WCCは、慣用の成分、例えば界面活性剤、ビルダー、漂白剤、漂白活性化剤、増粘剤、酵素、電解質、pH調整剤、染料および芳香剤、発泡防止剤、再付着防止剤、蛍光増白剤、灰色化防止剤（graying inhibitor）、防しづめ剤、活性抗菌成分、保存剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、重金属錯化剤などを含んでもよい。

10

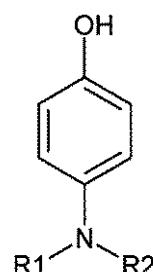
## 【0050】

本発明のさらなる態様は、マイクロカプセルの壁材料を固めるための、マイクロカプセルを製造するための式（Ia）および／または（Ib）のアミノフェノール成分の使用である。

## 【化2】



(Ia)



(Ib)

20

## 【0051】

化合物（Ia）もしくは（Ib）または（Ia）と（Ib）との混合物を使用することが好ましく、（Ia）と（Ib）との混合物の場合、成分（Ia）：（Ib）の比は10:1～1:5である。アミノフェノール成分として3-アミノフェノールを使用することが好ましい。

30

## 【0052】

マイクロカプセルの製造方法でのアミノフェノール成分の好ましい用途は、これらが後硬化工程で加えられることである。

## 【0053】

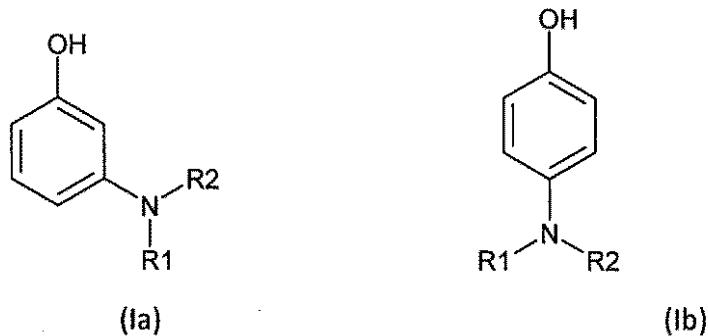
後硬化中に式（Ia）および／または（Ib）のアミノフェノール成分を使用したところ、驚くべきことに安定なカプセルシェルがもたらされた。比較すると、3-アミノフェノールは、特に、カプセルシェル中の様々な活性成分、特に芳香剤の保持能力に関して、最良の安定性を有した。

## 【0054】

したがって、本発明はさらに、マイクロカプセルのシェルの安定性を高めるため、特にカプセル中の活性成分、好ましくはマイクロカプセル中の芳香剤の保持能力を高めるための、式（Ia）および／または（Ib）のアミノフェノール成分の使用を提供する。

40

## 【化3】



10

## 【0055】

本発明はさらに、本発明のマイクロカプセルを含む洗浄浄化組成物、化粧品配合物（特にパーソナルケア組成物）、香料組成物、農薬または接着剤、およびこれらの製品を製造するためのマイクロカプセルの使用を提供する。

## 【0056】

洗浄浄化組成物

ビルダー

液体洗浄浄化組成物中に存在してもよく、カプセル化されてもよいビルダーは、特にシリケート、ケイ酸アルミニウム（特にゼオライト）、カーボネート、有機コビルダー（organic cobuilder）、ホスフェート、有機ジカルボン酸およびポリカルボン酸の塩、ならびにこれらの物質の混合物である。

20

## 【0057】

適当な結晶性層状ケイ酸ナトリウムは、一般式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}^* \text{H}_2\text{O}$  を有し、式中、Mはナトリウムまたは水素であり、xは1.9~4の数であり、yは0~20の数であり、xの好ましい値は2、3または4である。特定された式の好ましい結晶シートシリケートは、Mがナトリウムでありxが2または3の値をとるものである。特に、-および-ナトリウムジシリケート  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5^* y \text{H}_2\text{O}$  がともに好ましい。

## 【0058】

1:2~1:3.3、好ましくは1:2~1:2.8、特に1:2~1:2.6の  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  率を有する非晶質ケイ酸ナトリウムを使用することも可能であり、これらは、遅延溶解性および二次洗浄力特性を有する。従来の非晶質ケイ酸ナトリウムと比較した溶解遅延は、様々な方法で、例えば表面処理、配合、圧縮の結果としてまたは過乾燥の結果としてもたらされてもよい。本発明の文脈では、用語「非晶質」はまた、「X線-非晶質」を意味すると理解される。これは、X線回折実験では、シリケートは結晶性物質に典型的であるようないかなる鋭いX線反射も示さないが、回折角の数度単位の幅を有する、最大限でも1つ以上の最大の散乱X線放射を示すことを意味する。しかし、電子線回折実験でシリケート粒子が不明瞭なまたは鋭い回折最大値を示す場合、特に優れたビルダー特性をもたらすことができる可能性さえあり得る。これは、生成物が数十から数百nmの大きさの微結晶領域を有すると解釈されるべきであり、最大50nmまで、特に最大20nmまでの値が好ましい。これらは、X線非晶質シリケートと呼ばれ、同様に従来の水ガラスと比較して溶解遅延を有する。圧縮非晶質シリケート、配合非晶質シリケートおよび過乾燥X線非晶質シリケートが特に好ましい。

30

## 【0059】

結合水を含有する使用可能な微細結晶性合成ゼオライトは、好ましくはゼオライトAおよび/またはPである。ゼオライトPとしては、ゼオライトMAP-TM (Crossfieldの市販品) が特に好ましい。しかし、ゼオライトXならびにA、Xおよび/またはPの混合物もまた好適である。また、本発明に関して商業的に入手可能であり、好ましく使用できるのは、例えば、ゼオライトXとゼオライトAとの共結晶物 (co-crys-tal-lizate) (約80重量%のゼオライトX) であり、これは、SASOLによって

40

50

VEGO BOND AX (登録商標) の商品名の下に販売されており、式  
 $n \text{Na}_2\text{O}^* (1-n) \text{K}_2\text{O}^* \text{Al}_2\text{O}_3 (2-2.5)^* \text{SiO}_2 (3.5-5.5)$   
 $)^* \text{H}_2\text{O}$  によって表すことができる (対応する)。

【0060】

ゼオライトは、噴霧乾燥粉末の形態で、またはその調製からなお湿っている未乾燥の安定化懸濁液などの形態で使用することができる。ゼオライトが懸濁液の形態で使用される場合、これは、2~5個のエチレンオキシド基を有するエトキシル化C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>脂肪アルコール、4~5個のエチレンオキシド基を有するC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>脂肪アルコールまたはエトキシル化イソトリデカノールのゼオライトを基準にして、安定化剤として非イオン性界面活性剤の少量の添加剤を例えば1~3重量%含んでもよい。適当なゼオライトは、  
 10 10 μm未満の平均粒径 (体積分布; 測定方法: コールターカウンター) を有し、好ましくは18~22重量%、特に20~22重量%の結合水を含有する。

【0061】

環境上の理由でそのような使用を避けるべきでない限り、一般に知られているホスフェートをビルダー物質として使用することももちろん可能である。特に適しているのは、オルトホスフェート、ピロホスフェートおよび特にトリポリホスフェートのナトリウム塩である。

【0062】

適当なビルダーは、有機コビルダー、特にポリカルボキシレート/ポリカルボン酸、高分子ポリカルボキシレート、アスパラギン酸、ポリアセタール、デキストリンおよびホスホネートである。  
 20

【0063】

高分子ポリカルボキシレートは、例えば、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸のアルカリ金属塩、例えば500~70000g/molの相対分子量を有するものである。本明細書の文脈では、高分子ポリカルボキシレートについて記載されているモル質量は、特定の酸型の重量平均モル質量M<sub>w</sub>であり、これは、原則としてUV検出器を用いてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定される。試験したポリマーとのその構造的類似性のために現実的なモル質量値を与える外部ポリアクリル酸標準に対して測定を行った。これらのデータは、ポリスチレンスルホン酸が標準として使用されるモル質量データとは明らかに異なる。ポリスチレンスルホン酸に対して測定されたモル質量は、一般に、  
 30 本明細書に記載されているモル質量よりも明らかに高い。

【0064】

適当なポリマーは、特に、好ましくは2000~20000g/molの分子量を有するポリアクリレートである。それらの優れた溶解性のために、この群から、2000~10000g/mol、さらに好ましくは3000~5000g/molのモル質量を有する短鎖ポリアクリレートが順次もたらされてもよい。

【0065】

ポリカルボキシレートコポリマー、特にアクリル酸とメタクリル酸とのコポリマー、およびアクリル酸またはメタクリル酸とマレイン酸とのコポリマーも適当である。特に適当なコポリマーは、50~90重量%のアクリル酸および50~10重量%のマレイン酸を含有するアクリル酸とマレイン酸とのコポリマーであることが見出された。遊離酸を基準としたその相対分子量は、一般に2000~70000g/mol、好ましくは20000~50000g/mol、特に30000~40000g/molである。  
 40

【0066】

また、特に好ましいのは、2つを超える異なるモノマー単位の生分解性ポリマー、例えば、モノマーとしてアクリル酸およびマレイン酸の塩ならびにビニルアルコールまたはビニルアルコール誘導体を含有するもの、またはモノマーとしてアクリル酸の塩および2-アルキルアリルスルホン酸の塩ならびに糖誘導体を含有するものである。

【0067】

さらに好ましいコポリマーは、モノマーとして、好ましくはアクリロレンおよびアクリ  
 50

ル酸 / アクリル酸塩またはアクリレインおよび酢酸ビニルを含むものである。

【0068】

さらに好ましいビルダー物質は、同様に、高分子アミノジカルボン酸、それらの塩またはそれらの前駆物質を含む。コビルダー特性とともに漂白安定化効果を有するポリアスパラギン酸ならびにその塩および誘導体が特に好ましい。

【0069】

さらに適当なビルダー物質は、ジアルデヒドと5~7個の炭素原子および少なくとも3個のヒドロキシル基を有するポリオールカルボン酸とを反応させることにより得ることができるポリアセタールである。好ましいポリアセタールは、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドおよびそれらの混合物などのジアルデヒドから、ならびにグルコン酸および / またはグルコヘプトン酸などのポリオールカルボン酸から得られる。

【0070】

追加の適当な有機ビルダー物質は、デキストリン、例えばデンプンの部分加水分解によって得ることができる炭水化物のオリゴマーおよびポリマーである。加水分解は、慣用の方法、例えば酸 - または酵素 - 触媒方法により行うことができる。加水分解生成物は、400~500000 g / モルの範囲の平均モル質量を有するものが好ましい。0.5~40、特に2~30の範囲のデキストロース当量 (DE) を有する多糖が好ましい。DEは、100のDEを有するデキストロースと比較した多糖の還元作用のための慣用の尺度である。3~20のDEを有するマルトデキストリンおよび20~37のDEを有するドライグルコースシロップ、または2000~30000 g / モルの範囲のさらに高いモル質量を有するいわゆる黄色デキストリンおよび白色デキストリンのいずれかを使用することが可能である。

【0071】

そのようなデキストリンの酸化誘導体は、それらと、サッカライド環 (s a c c h a r i d e r i n g) の少なくとも1つのアルコール官能基をカルボン酸官能基に酸化することができる酸化剤との反応生成物である。サッカライド環のC<sub>6</sub>で酸化された生成物は特に有利であってよい。

【0072】

好ましいデキストリンは、英国特許出願G B 9, 419, 091 B 1号明細書に記載されている。そのようなデキストリンの酸化誘導体は、サッカライド環の少なくとも1つのアルコール官能基をカルボン酸官能基に酸化することができる酸化剤との反応生成物である。この種の酸化デキストリンおよびその調製方法は、例えば、欧州特許出願E P 0 3 2 2 0 2 A号明細書、欧州特許出願E P 0 4 2 7 3 4 9 A号明細書、欧州特許出願E P 0 4 7 2 0 4 2 A号明細書および欧州特許出願E P 0 5 4 2 4 9 6 A号明細書、ならびに国際特許出願WO 1 9 9 2 / 0 1 8 5 4 2 A号パンフレット、国際特許出願WO 1 9 9 3 / 0 0 8 2 5 1 A号パンフレット、国際特許出願WO 1 9 9 4 / 0 2 8 0 3 0 A号パンフレット、国際特許出願WO 1 9 9 5 / 0 1 2 6 1 9 A号パンフレットおよび国際特許出願WO 1 9 9 5 / 0 2 0 6 0 8 A号パンフレットから知られている。サッカライド環のC<sub>6</sub>で酸化された生成物は特に有利であってよい。

【0073】

追加の適当なコビルダーはまた、オキシジサクシネート、および他のジサクシネートの誘導体、好ましくはエチレンジアミンジサクシネートである。エチレンジアミンN、N' - ジサクシネート (E D D S) は、好ましくはそのナトリウム塩またはマグネシウム塩の形態で使用される。これに関連して、例えば米国特許明細書U S 4, 524, 009号、米国特許明細書U S 4, 639, 325号、欧州特許出願E P 0 1 5 0 9 3 0 A号明細書および日本特許出願J P 1 9 9 3 / 3 3 9 8 9 6 A号明細書に記載されているようなグリセロールジサクシネートおよびグリセロールトリサクシネートもまた好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

さらに使用可能な有機コビルダーは、例えばアセチル化ヒドロキシカルボン酸およびその塩であり、これらは任意にラクトン形態であってもよく、少なくとも4個の炭素原子および少なくとも1個のヒドロキシル基ならびに2個以下の酸基を含有する。この種のコビルダーは、例えば国際特許出願WO 1995/020029 A号パンフレットに記載されている。

#### 【0075】

コビルダー特性を有する追加の物質クラスはホスホネートの物質クラスである。これらは、特にヒドロキシアルカン-およびアミノアルカンホスホネートである。ヒドロキシアルカンホスホネートの中では、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホネート(HEDP)がコビルダーとして特に重要である。これは好ましくはナトリウム塩として使用され、二ナトリウム塩は中性反応を与え、四ナトリウム塩はアルカリ性(pH 9)反応を与え。有用なアミノアルカンホスホネートは、好ましくはエチレンジアミンテトラメチレンホスホネート(EDTMP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネート(DTPMP)およびそれらの高級同族体である。それらは、例えば、EDTMPの六ナトリウム塩として、またはDTPMPの七ナトリウム塩および八ナトリウム塩として、中性反応性ナトリウム塩の形態で使用するのが好ましい。ホスホネートのクラスからのここで使用されるビルダーは、好ましくはHEDPである。アミノアルカンホスホネートは、さらに、顕著な重金属結合能を有する。したがって、特に洗浄浄化組成物が漂白剤も含む場合、組成物の製造に、アミノアルカンホスホネート、特にDTPMPを使用するか、記載のホスホネートの混合物を使用することが好ましくてもよい。

10

20

#### 【0076】

さらに、アルカリ土類金属イオンと錯体を形成することができるあらゆる化合物をコビルダーとして使用することが可能である。

#### 【0077】

##### 漂白剤および漂白触媒

カプセル化することができる漂白剤は、例えば、過炭酸ナトリウム、ペルオキシピロホスフェート、シトаратパーサイドレート(citrate perhydrate)、およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を発生する過酸塩または過酸、例えばパーセンゾエート、ペルオキソフタレート(peroxophthalate)、ジペルアゼライン酸、フタロイミノ過酸またはジペルドデカン二酸を含む。60以下の温度で洗浄する場合に改良された漂白作用を達成するために、洗浄浄化組成物に漂白活性化剤を配合することができる。使用される漂白活性化剤は、過加水分解条件下で、好ましくは1~10個の炭素原子、特に2~4個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキソカルボン酸、および/または任意に置換された過安息香酸を生成する化合物であってよい。好適な物質は、記載された数の炭素原子のO-および/またはN-アシル基および/または任意に置換されたベンゾイル基を有するものである。ポリアシル化アルキレンジアミン、特にテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、アシル化トリアジン誘導体、特に1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、アシル化グリコールウリル、特にテトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、N-アシルイミド、特にN-ノナノイルスクシニイミド(NOSI)、アシル化フェノールスルホネート、特にノナノイル-またはイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-またはイソ-NOB<sub>S</sub>)、カルボン酸無水物、特に無水フタル酸、アシル化多価アルコール、特にトリアセチン、エチレングリコルジアセテートおよび2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフランが好ましい。従来の漂白活性化剤に加えて、またはそれらの代わりに、いわゆる漂白触媒を纖維製品処理組成物に配合することも可能である。これらの物質は、漂白促進性遷移金属塩または遷移金属錯体、例えばMn-、Fe-、Co-、Ru-またはMo-サレン錯体または-カルボニル錯体である。漂白触媒として使用可能なものは、窒素含有三脚配位子を有するMn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、VおよびCu錯体、ならびにCo-、Fe-、Cu-およびRu-アミン錯体である。

30

40

#### 【0078】

50

## 増粘剤

液体洗浄浄化組成物は増粘剤を含んでもよい。本発明に従って増粘剤も同様にカプセル化されてもよく、例えば、ポリアクリレート増粘剤、キサンタンガム、ジェランガム、グアー種子粉、アルジネット、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、ベントナイト、ウェランガム、カラブ種子粉、寒天、トラガント、アラビアガム、ペクチン、ポリオース、デンプン、デキストリン、ゼラチンおよびカゼインを含む。他の使用可能な増粘剤は、変性デンプンおよびセルロースなどの変性天然物質であり、ここでの例は、カルボキシメチルセルロースおよび他のセルロースエーテル、ヒドロキシエチルおよび-プロピルセルロース、ならびに種子粉エーテルである。

【0079】

10

ポリアクリルおよびポリメタクリル増粘剤は、例えば、カルボキシビニルポリマーとも呼ばれる、ポリアルケニルポリエーテル、特にスクロース、ペンタエリスリトールまたはプロピレンのアリルエーテルで架橋されたアクリル酸の高分子量ホモポリマー (the International Dictionary of Cosmetic Ingredients from The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA) によるINCI名：カルボマー) を含む。そのようなポリアクリル酸は、とりわけ、Polygel (登録商標)、例えばPolygel DAの商品名の下に3V Sigmaから、およびCarbopol (登録商標) の商品名、例えばCarbopol 940 (分子量約4000000g / モル)、Carbopol 941 (分子量約1250000g / モル) またはCarbopol 934 (分子量約3000000g / モル) の下にB. F. Goodrichから入手可能である。さらに、これらは以下のアクリル酸コポリマーを含む：(i) 例えば、メタクリル酸、ブチルアクリレートおよびメチルメタアクリレートのコポリマー (Chemical Abstracts ServiceによるCAS名：25035-69-2) またはブチルアクリレートとメチルメタアクリレートとのコポリマー (CAS 25852-37-3) を含み、例えばAculyn (登録商標) およびAcusol (登録商標) の商品名の下にRoehm and Haasから、ならびにTegol (登録商標) ポリマー、例えばアニオン性非会合性ポリマーAculyn 22、Aculyn 28、Aculyn 33 (架橋)、Acusol 810、Acusol 820、Acusol 823 およびAcusol 830 (CAS 25852-37-3) の商品名の下にDegussa (Goldschmidt) から入手可能なアクリル酸、メタクリル酸、および好ましくはC1-4アルカノールと形成されるその単純なエステルの群からの2つ以上のモノマーのコポリマー (INCI アクリレート類コポリマー)；(ii) 例えばアクリル酸、メタクリル酸、および好ましくはC1-4アルカノールと形成されるそれらの単純なエステルの群からの1つ以上のモノマーとのC10-30アルキルアクリレートの (スクロースまたはペンタエリスリトールのアリルエーテルで架橋された) コポリマーを含み (INCI アクリレート/C10-30アルキルアクリレートクロスポリマー)、例えばCarbopol (登録商標)、例えば疎水化Carbopol ETD 2623 およびCarbopol 1382 (INCI アクリレート/C10-30アルキルアクリレートクロスポリマー) およびCarbopol Aqua 30 (以前のCarbopol EX 473) の商品名の下にB. F. Goodrichから入手可能な架橋高分子量アクリル酸コポリマー。

【0080】

30

40

50

好ましい使用のための追加の高分子増粘剤は、好気的条件下でザントモナスカンペストリスおよび他のいくつかの種から製造され、2~1500万g / モルのモル質量を有する微生物アニオン性ヘテロ多糖であるキサンタンガムである。キサンタンは、側鎖を有する-1,4-結合グルコース (セルロース) を有する鎖から形成される。サブグループの構造はグルコース、マンノース、グルクロン酸、アセテートおよびピルベートから成り、ピルベート単位の数はキサンタンガムの粘度を決定する。別の有用な増粘剤は特に脂肪アルコールである。脂肪アルコールは、分岐状または非分岐状であってよく、天然起源また

は石油化学起源のものであってよい。好ましい脂肪アルコールは、10～20個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素鎖長を有する。獣脂肪アルコール(*ta l l o w f a t alcohol*)またはココナツ脂肪アルコール(*coconut fat alcohol*)などの異なる炭素鎖長の混合物を使用することが好ましい。例には、*Lo r o l*(登録商標)*Spe z i a l*(C12-14-ROH)または*Lo r o l*(登録商標)*T e c h n i s c h*(C12-18-ROH)(いずれも*C o g n i s*製)が挙げられる。好ましい液体洗浄浄化組成物は、組成全体を基準にして、0.01～3重量%、好ましくは0.1～1重量%の増粘剤を含有する。使用される増粘剤の量は、増粘剤の種類および所望の増粘の程度に応じて決まる。

## 【0081】

10

## 酵素

洗浄浄化組成物は、カプセル化された形で酵素を含んでもよく、および/または洗浄浄化組成物中に直接酵素を含んでもよい。有用な酵素は、特に、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼまたは脂肪分解酵素、アミラーゼ、セルラーゼまたは他のグリコシルヒドロラーゼ、ヘミセルラーゼ、クチナーゼ、-グルカナーゼ、オキシダーゼ、ペルオキシダーゼ、ペルヒドロラーゼおよび/またはラッカーゼなどのヒドロラーゼのクラスからの酵素ならびに上記酵素の混合物である。これらのヒドロラーゼはいずれも、タンパク質、グリースまたはデンブンを含有する汚れおよび灰色変色などの汚れを除去する洗浄に寄与する。セルラーゼおよび他のグリコシルヒドロラーゼは、ピリングおよびミクロフィブリルの除去の結果として、色保持、および纖維製品の柔らかさの増大にさらに寄与することができる。また、漂白および/または染料移行の抑制にオキシドレダクターゼを使用することができる。特に良好に適しているのは、バチルススプチリス、バチルスリケニフォルミス、ストレプトミセスグリセウスおよびフミコーラインソレンスなどの細菌株または真菌から得られる酵素活性成分である。スプチリシン型のプロテアーゼ、特にバチルスレンタス(*B a c i l l u s l e n t u s*)から得られるプロテアーゼを使用することが好ましい。特に興味深いのは、例えばプロテアーゼおよびアミラーゼもしくはプロテアーゼおよびリパーゼもしくは脂肪分解酵素もしくはプロテアーゼおよびセルラーゼの、またはセルラーゼおよびリパーゼもしくは脂肪分解酵素の、またはプロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼもしくは脂肪分解酵素もしくはプロテアーゼ、リパーゼもしくは脂肪分解酵素およびセルラーゼの酵素混合物であるが、特にプロテアーゼおよび/またはリパーゼ含有混合物または脂肪分解酵素との混合物である。そのような脂肪分解酵素の例には既知のクチナーゼが挙げられる。場合によっては、ペルオキシダーゼまたはオキシダーゼも適していることが見出された。好適なアミラーゼは、特に-アミラーゼ、イソアミラーゼ、ブルラナーゼおよびベクチナーゼを含む。使用されるセルラーゼは、好ましくはセロビオヒドロラーゼ、エンドグルカナーゼおよびp-グルコシダーゼ(これらはセロビアーゼとも呼ばれる)、またはこれらの混合物である。様々なセルラーゼ型はそれらのCMCaseおよびアビセラーゼ活性のために異なるため、セルラーゼの特定の混合物によって所望の活性を確立することができる。

## 【0082】

20

担体に酵素を吸着させて、早期分解からそれらを保護することができる。洗浄浄化組成物中の直接的な酵素の割合、洗浄浄化組成物中の酵素液体配合物の直接的な割合、または洗浄浄化組成物中の直接的な酵素顆粒の割合は、例えば、約0.01～5重量%、好ましくは0.12～約2.5重量%であってよい。

## 【0083】

30

しかし、例えばアレルギーを有する消費者のための特別な洗浄浄化組成物の場合、洗浄浄化組成物が酵素を含有しないことが好ましくてもよい。

## 【0084】

40

## 電解質

無機塩の群からの使用される電解質は、広範囲の極めて様々な塩であってよい。好ましいカチオンは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属である;好ましいアニオンは、ハロ

50

ゲン化物およびスルフェートである。製造の観点からは、洗浄浄化組成物にNaClまたはMgCl<sub>2</sub>を使用することが好ましい。洗浄浄化組成物中の電解質の割合は、典型的には0.1~5重量%である。

【0085】

蛍光増白剤

処理された纖維製品布地の灰色化および黄変を排除するために、洗浄浄化組成物に蛍光増白剤（「増白剤」と呼ばれる）を加えることができる。これらの物質は纖維に付着し、目に見えない紫外線を目に見える長波の光に変換し、日光から吸収された紫外線をわずかに青みがかった蛍光として放出し、灰色化または黄変した洗濯物の黄色の色合いを以って純白とすることにより、明るく、擬似的な漂白効果をもたらす。本発明に従ってカプセル化することができる適当な化合物は、例えば、4,4'-ジアミノ-2,2'-スチルベンジスルホン酸（フラボン酸）、4,4'-ジスチリルビフェニル、メチルウンベリフェロン、クマリン、ジヒドロキノリノン、1,3-ジアリールピラゾリン、ナフトルイミド、ベンゾオキサゾール、ベンズイソオキサゾールおよびベンズイミダゾール系、ならびに複素環で置換されたピレン誘導体の物質クラスに由来する。蛍光増白剤は、通常、完成した洗浄浄化組成物を基準にして、0~0.3重量%の量で使用される。

10

【0086】

灰色化防止剤

灰色化防止剤は、液体中に懸濁している纖維から汚れを分離した状態に保ち、ひいては汚れの再付着を防ぐという課題を有する。この目的に適しているのは、水溶性コロイド、通常天然の有機物、例えばサイズ剤、ゼラチン、デンプンもしくはセルロースのエーテルスルホン酸の塩またはセルロースもしくはデンプンの酸性硫酸エステルの塩である。

20

【0087】

防しわ剤

個々の纖維は纖維方向を横切る曲げ、折り畳み、押し付けおよび押しつぶしに弱いため、特にレーヨン、スパンレーヨン、綿およびそれらの混合物から作られた纖維製品布地はしわになる傾向を有し得ることから、洗浄浄化組成物は、本発明に従ってカプセル化された合成防しわ剤を含有してもよい。これらは、例えば、通常エチレンオキシドと反応した脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールエステル、脂肪酸アルキロールアミドもしくは脂肪アルコールに基づく合成製品、またはレシチンもしくは変性リン酸エステルに基づく製品を含む。

30

【0088】

活性抗菌成分

洗浄浄化組成物は、微生物を防除するために、カプセル化された活性抗菌成分を含有してもよい。ここでは、抗菌スペクトルと作用機序とによって、静菌薬と殺菌薬、防カビ剤と殺菌剤などが区別される。これらの群からの重要な物質は、例えば、塩化ベンザルコニウム、アルキルアリールスルホネート、ハロフェノールおよび酢酸フェニル水銀である。

【0089】

酸化防止剤

酸素および他の酸化プロセスの作用によって引き起こされる洗浄浄化組成物および/または処理された纖維製品布地に対する望ましくない変化を防ぐために、洗浄浄化組成物は、本発明に従ってカプセル化される酸化防止剤を含有してもよい。この化合物クラスは、例えば、置換フェノール、ヒドロキノン、カテコールおよび芳香族アミン、ならびに有機スルフィド、ポリスルフィド、ジチオカルバメート、ホスファイト、ホスホネートおよびビタミンEを含む。

40

【0090】

発泡防止剤

処理された纖維製品布地の再湿潤性を改善し、処理された纖維製品布地のアイロン掛けを容易にするために、例えば、纖維製品処理組成物にシリコーン誘導体を使用することができる。これらはさらに、それらの発泡防止特性のために、洗浄浄化組成物のすすぎ落と

50

し性能を改善する。好ましいシリコーン誘導体は、例えば、アルキル基が1～5個の炭素原子を有しかつ全体的または部分的にフッ素化されているポリジアルキル-またはアルキルアリールシロキサンである。好ましいシリコーンはポリジメチルシロキサンであり、これは任意に誘導体化されていてもよく、次いでアミノ官能性または四級化されていてもよく、および/またはSi-OH、Si-Hおよび/またはSi-C1結合を有してもよい。25での好ましいシリコーンの粘度は100～100000mPasの範囲であり、シリコーンは洗浄浄化組成物全体を基準にして0.2～5重量%の量で使用されてもよい。

#### 【0091】

##### UV吸収剤

10

最後に、洗浄浄化組成物はまた、処理された纖維製品布地に付着して纖維の耐光性を向上させるUV吸収剤を含有してもよい。これらの所望の特性を有する化合物は、本発明に従ってカプセル化することができ、例えば、無放射不活性化の結果として有効な化合物、ならびに2および/または4位に置換基を有するベンゾフェノンの誘導体である。また、さらに適しているのは、置換ベンゾトリアゾール、任意に2位にシアノ基を有する3-フェニル置換アクリレート(ケイ皮酸誘導体)、サリチレート、有機ニッケル錯体、ならびにウンベリフェロンおよび内因性ウロカニン酸などの天然物である。

#### 【0092】

##### 重金属錯化剤

20

重金属によって触媒される特定の洗浄組成物成分の分解を回避するために、重金属を錯化する物質を使用することが可能である。本発明に従ってカプセル化される適当な重金属錯化剤は、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)のアルカリ金属塩またはニトリロ三酢酸(NTA)のアルカリ金属塩、ならびにポリマレートおよびポリスルホネートなどのアニオン性高分子電解質のアルカリ金属塩である。錯化剤の好ましいクラスはホスホネートのクラスであり、これは好ましい纖維製品処理組成物中に0.01～2.5重量%、好ましくは0.02～2重量%、特に0.03～1.5重量%の量で存在する。これらの好ましい化合物は、特に、通常アンモニウム塩またはアルカリ金属塩の形で使用される有機ホスホン酸化合物、例えば1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)(ATMP)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTMPまたはDETPMP)および2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸(PBS-AM)を含む。

30

#### 【0093】

##### 化粧品配合物

本発明のカプセルは、化粧品(特にパーソナルケア製品)および/または医薬組成物に活性成分および物質を導入するのに特に適している。香油、香料、香料物質、芳香剤が好ましい。

#### 【0094】

好ましくは、本発明のカプセル中に活性治療成分をカプセル化することが可能である。化粧品および医薬組成物は、好ましくはいくつかの助剤および添加剤を含む。これらの助剤および添加剤は、必要に応じて、本発明のカプセル内にカプセル化されてもよい。化粧品および/または医薬組成物中に存在してもよく、本発明のカプセル中にカプセル化することもできる典型的な助剤および添加剤は、例えば、穏やかな界面活性剤、油体、乳化剤、真珠光沢ワックス、冷却剤、増ちょう剤、増粘剤、過脂肪剤、安定化剤、ポリマー、シリコーン化合物、脂肪、ワックス、レシチン、リン脂質、紫外線防御因子、保水剤、活性生物成分、酸化防止剤、消臭剤、制汗剤、ふけ防止剤、フィルム形成剤、膨潤剤、防虫剤、自己日焼け剤、チロシン阻害剤(脱色剤)、ヒドロトロープ、可溶化剤、保存剤、香油、染料などである。

40

#### 【0095】

特に、活性冷却成分などの活性成分は、本発明のカプセル内へのカプセル化に適している。このようなカプセル化の場合に有利なことは、例えばクリーム、ペースト、スプレー

50

などの場合に、使用時にのみ、すなわち皮膚をこすった時にのみ冷却が開始されることである。本発明のカプセルは、例えばアフターサンクリームまたはアフターサンスプレーとしてそのように使用する場合に特に適している。

#### 【0096】

##### 油体

有用な油体の例としては、例えば、6～18個、好ましくは8～10個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベアルコール、直鎖状C<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪酸と直鎖状または分枝状のC<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールとのエステルまたは分枝状C<sub>6</sub>～C<sub>13</sub>カルボン酸と直鎖状または分枝状のC<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールとのエステル、例えば、ミリスチルミリステート、ミリスチルパルミテート、ミリスチルステアレート、ミリスチルイソステアレート、ミリスチルオレエート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルエルケート、セチルミリステート、セチルパルミテート、セチルステアレート、セチルイソステアレート、セチルオレエート、セチルベヘネート、セチルエルケート、ステアリルミリステート、ステアリルパルミテート、ステアリルステアレート、ステアリルイソステアレート、ステアリルオレエート、ステアリルベヘネート、ステアリルエルケート、イソステアリルミリステート、イソステアリルパルミテート、イソステアリルステアレート、イソステアリルイソステアレート、イソステアリルオレエート、イソステアリルベヘネート、イソステアリルオレエート、オレイルミリステート、オレイルパルミテート、オレイルステアレート、オレイルイソステアレート、オレイルオレエート、オレイルベヘネート、オレイエルケート、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルイソステアレート、ベヘニルオレエート、ベヘニルベヘネート、ベヘニエルケート、エルシルミリステート、エルシルパルミテート、エルシルステアレート、エルシルイソステアレート、エルシルオレエート、エルシルベヘネートおよびエルシルエルケートが挙げられる。さらに、下記化合物もまた適当である：直鎖状C<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪酸と分枝状アルコール（特に2-エチルヘキサノール）とのエステル、C<sub>18</sub>～C<sub>38</sub>アルキルヒドロキシカルボン酸と直鎖状または分枝状のC<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールとのエステル、特にジオクチルマレート、直鎖状および/または分枝状脂肪酸と多価アルコール（例えば、プロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオール）および/またはゲルベアルコールとのエステル、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>脂肪酸に基づくトリグリセリド、C<sub>6</sub>～C<sub>18</sub>脂肪酸に基づく液体モノノジノトリグリセリド混合物、C<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールおよび/またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸（特に安息香酸）とのエステル、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>ジカルボン酸と直鎖状または分枝状の1～22個の炭素原子を有するアルコールとのまたは2～10個の炭素原子および2～6個のヒドロキシル基を有するポリオールとのエステル、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖状および分枝状のC<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールカーボネート、例えば、ジカブリリルカーボネート（Cetiol（登録商標）CC）、6～18個、好ましくは8～10個の炭素原子を有する脂肪アルコールに基づくゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖状および/または分枝状C<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>アルコールとのエステル（例えばFinsolv（登録商標）TN）、直鎖状または分枝状、対称または非対称のアルキル基1つあたり6～22個の炭素原子を有するジアルキルエーテル、例えばジカブリリルエーテル（Cetiol（登録商標）OE）、エポキシ化脂肪酸エステルとポリオールとの開環生成物、シリコーン油（シクロメチコン、シリコーンメチコン型など）および/または脂肪族またはナフテン系炭化水素、例えば、スクアラン、スクアレン、またはジアルキルシクロヘキサンが考えられる。

#### 【0097】

##### 脂肪及びワックス

脂肪の典型的な例は、グリセリド、すなわち、高級脂肪酸の混合グリセロールエステルから実質的になる固体または液体の植物または動物製品であり、有用なワックスとしては、天然ワックス、例えばキャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、エスパルトグラスワックス、コルクワックス、グアルマワックス（guaruma wax）、米胚芽油ワックス、サトウキビワックス、オウリキュリワックス（ouricury wax）、モンタンワックス

、ミツロウ、シェラックワックス、鯨ろう、ラノリン(羊毛蠣)、尾脂(*uropygial grease*)、セレシン、オゾケライト(地蠣)、ワセリン、パラフィンワックス、マイクロワックス；化学修飾ワックス(硬蠣)、例えばモンタンエステルワックス、サゾールワックス、水素添加ホホバワックス、ならびに合成ワックス、例えばポリアルキレンワックスおよびポリエチレングリコールワックスが挙げられる。脂肪と同様に、例えばレシチンおよびリン脂質などの脂肪様物質も有用な添加剤である。用語「レシチン」は、脂肪酸、グリセロール、リン酸およびコリンからエステル化によって形成されるグリセロ-リン脂質を意味すると当業者に理解される。そのため、レシチンはしばしば、専門家の間では、ホスファチジルコリン(PC)とも称される。天然レシチンの例としては、ホスファチジン酸とも呼ばれ、1,2-ジアシル-sn-グリセロール-3-リン酸の誘導体である、セファリンが挙げられる。対照的に、リン脂質は、通常、一般的に脂肪の中に含まれる、リン酸とグリセロール(グリセロールホスフェート)のモノエステルおよび好ましくはジエステルであると理解される。さらに、スフィンゴシンまたはスフィンゴ脂質も有用である。

## 【0098】

## 真珠光沢ワックス

有用な真珠光沢ワックスとしては、例えば、以下が挙げられる：アルキレングリコールエステル、特にエチレングリコールジステアレート；脂肪酸アルカノールアミド、特にココナツ脂肪酸ジエタノールアミド；部分グリセリド、特にステアリン酸モノグリセリド；多塩基性の、任意にヒドロキシ置換されたカルボン酸と6～22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとのエステル、特に酒石酸の長鎖エステル；脂肪物質、例えば合計で少なくとも24個の炭素原子を有する、脂肪ケトン、脂肪アルデヒド、脂肪エーテルおよび脂肪カーボネート、特にラウロンおよびジステアリルエーテル。

## 【0099】

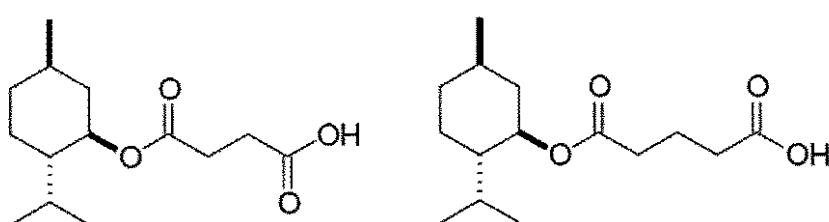
## 冷却剤

冷却剤は、皮膚に冷たい感覚をもたらす化合物である。一般に、これらは、メントール自体の親化合物と同様に、例えば以下からなる群から選択される：メントールメチルエーテル、メントングリセリルアセタール(FEMA GRAS 3807)、メントングリセリルケタール(FEMA GRAS 3808)、乳酸メンチル(FEMA GRAS 3748)、メントールエチレングリコールカーボネート(FEMA GRAS 3805)、メントールプロピレングリコールカーボネート(FEMA GRAS 3806)、メンチル-N-エチルオキサメート、モノメチルスクシネート(FEMA GRAS 3810)、モノメンチルグルタメート(FEMA GRAS 4006)、メントキシ-1,2-プロパンジオール(FEMA GRAS 3784)、メントキシ-2-メチル-1,2,-プロパンジオール(FEMA GRAS 3849)ならびにメンタンカルボン酸エステルおよびカルボキサミドWS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14およびWS-30ならびにこれらの混合物。

## 【0100】

これらの物質の第1の重要な代表は、モノメンチルスクシネート(FEMA GRAS 3810)である。スクシネートと類似のモノメンチルグルタレート(FEMA GRAS 4006)の両方が、ジカルボン酸およびポリカルボン酸に基づくモノメンチルエステルの重要な代表である：

## 【化4】



## 【0101】

これらの物質の使用例は、例えば、国際公開第2003/043431号パンフレット(Unilever)または欧州特許出願公開第1332772号明細書(IFF)に見出され得る

10

20

30

40

50

。

## 【0102】

本発明によれば好ましいメントール化合物の次の重要な群は、メントールおよびポリオール（例えばグリコール、グリセロールまたは炭水化物）の炭酸エステル、例えばメントールエチレングリコールカーボネート（FEMA GRAS 3805=Frescolat（登録商標）MGC）、メントールプロピレングリコールカーボネート（FEMA GRAS 3784=Frescolat（登録商標）MPC）、メントール2-メチル-1,2-プロパンジオールカーボネート（FEMA GRAS 3849）または対応する糖誘導体を含む。メントール化合物である乳酸メンチル（FEMA GRAS 3748=Frescolat（登録商標）ML）および特にメントングリセリルアセタール（FEMA GRAS 3807）またはFrescolat（登録商標）MGAの名称で市販されているメントングリセリルケタール（FEMA GRAS 3808）も同様に好ましい。これらの中で、Frescolat（登録商標）MGA、Frescolat（登録商標）ML、Frescolat（登録商標）MGCおよびFrescolat（登録商標）MPCの名称で本出願人によって市販されている、メントングリセリルアセタール/ケタール、乳酸メンチル、メントールエチレングリコールカーボネートおよびメントールプロピレングリコールカーボネートが、最も特に有利であることが判明している。10

## 【0103】

1970年代には、3位にC-C結合を有するメントール化合物の第1の開発がなされ、これらの化合物のいくつかの代表も同様に使用することができる。これらの物質は、一般にWS型と呼ばれる。親化合物は、ヒドロキシル基がカルボキシル基によって置換されたメントール誘導体である（WS-1）。全ての他のWS型、例えば、好ましい種WS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14およびWS-30は、この構造から誘導される。20

## 【0104】

## ボディ化剤および増粘剤

有用なボディ化剤は、12~22個、好ましくは16~18個の炭素原子を有する第1級脂肪族アルコールまたはヒドロキシ脂肪アルコール、ならびに部分グリセリド、脂肪酸またはヒドロキシ脂肪酸である。これらの物質と、同じ鎖長のアルキルオリゴグルコシドおよび/または脂肪酸N-メチルグルカミドおよび/またはポリグリセロールポリ-12-ヒドロキシステアレートとの組み合わせが好ましい。適当な増粘剤は、例えば、Aerosolタイプ（親水性シリカ）、多糖類である。シクロペンタシロキサン、ジステアルジモニウムヘクトライドおよびプロピレンカーボネートの混合物であるBentone（登録商標）ゲルVS-5PC（Rheox）などのベントナイトも特に有効であることが判明している。例えば、エトキシル化脂肪酸グリセリド、脂肪酸とポリオール、例えばペンタエリスリトールまたはトリメチロールプロパンのエステル、狭い同族体分布を有する脂肪アルコールエトキシレートまたはアルキルオリゴグルコシド、ならびに電解質、例えば塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムなどの界面活性剤も有用である。30

## 【0105】

## 過脂肪剤および安定剤

過脂肪剤としては、例えばラノリンおよびレシチンならびにポリエトキシル化またはアシル化ラノリンおよびレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリドおよび脂肪酸アルカノールアミドなどの物質を使用することができ、後者は泡安定剤としても同時に働く。40

## 【0106】

## UV光保護因子

UV光保護因子は、例えば、室温で液体または結晶形態であり（光保護フィルター）、かつ、紫外線を吸収し、吸収したエネルギーをより長波長の放射、例えば熱の形態で再び放出することができる有機物質を意味すると理解される。UV光保護因子は、通常、0.1%~5%、好ましくは0.2重量%~1重量%の量で存在する。UV-Bフィルターは、油溶性または水溶性であってよい。油溶性物質の例を以下に挙げる：

- ・3-ベンジリデンカンファーまたは3-ベンジリデンノルカンファーおよびその誘導体

50

- 、例えば3-(4-メチルベンジリデン)カンファー；  
 • 4-アミノ安息香酸誘導体、好ましくは4-(ジメチルアミノ)-安息香酸-2-エチルヘキシル、4-(ジメチルアミノ)-安息香酸-2-オクチルおよび4-(ジメチルアミノ)安息香酸アミル；  
 • ケイ皮酸のエステル、好ましくは4-メトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシル、4-メトキシケイ皮酸プロピル、4-メトキシケイ皮酸イソアミル、2-シアノ-3,3-フェニルケイ皮酸-2-エチルヘキシル(オクトクリレン)；  
 • サリチル酸のエステル、好ましくはサリチル酸-2-エチルヘキシル、サリチル酸-4-イソプロピルベンジル、サリチル酸ホモメンチル；  
 • ベンゾフェノンの誘導体、好ましくは2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4'-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン；  
 • ベンザルマロン酸のエステル、好ましくは4-メトキシベンザルマロン酸ジ-2-エチルヘキシル；  
 • トリアジンの誘導体、例えば2,4,6-トリアニリノ-(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)-1,3,5-トリアジンおよびオクチルトリアゾンまたはジオクチルブタアミドトリアゾン(Uvasorb(登録商標)HEB)；  
 • プロパン-1,3-ジオン、例えば1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)-プロパン-1,3-ジオン；  
 • ケトトリシクロ(5.2.1.0)デカン誘導体。  
 10  
 20

## 【0107】

通常のUV-Aフィルターは、特に、ベンゾイルメタンの誘導体、例えば1-(4'-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(Parsol(登録商標)1789)、2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシル(Uvianu1(登録商標)A Plus)、1-フェニル-3-(4'-イソプロピルフェニル)プロパン-1,3-ジオン、およびエナミン化合物である。勿論、UV-AおよびUV-Bフィルターを、混合物で使用することもできる。特に好ましい組合せは、ベンゾイルメタンの誘導体、例えば4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(Parsol(登録商標)1789)および2-シアノ-3,3-フェニルケイ皮酸2-エチルヘキシル(オクトクリレン)からなり、ケイ皮酸のエステル、好ましくは4-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシルおよび/または4-メトキシケイ皮酸プロピルおよび/または4-メトキシケイ皮酸イソアミルと組み合せる。  
 30

## 【0108】

上記の可溶性物質と同様に、不溶性光保護顔料、すなわち微細分散金属酸化物または塩もこの目的に有用である。適当な金属酸化物の例は、特に酸化亜鉛および二酸化チタン、さらに鉄、ジルコニウム、ケイ素、マンガン、アルミニウムおよびセリウムの酸化物ならびにそれらの混合物である。使用される塩は、シリケート(タルク)、硫酸バリウムまたはステアリン酸亜鉛であってよい。酸化物および塩は、スキンケアおよび皮膚保護エマルジョンならびに装飾用化粧品用の顔料の形で使用される。粒子は、100nm未満、好ましくは5~50nm、特に15~30nmの平均直径を有するべきである。それらは球形を有してもよいが、橢円形、または他の方法で球形から逸脱するものを有する粒子を使用することも可能である。顔料はまた、表面処理された、すなわち親水化または疎水化された形であってよい。典型的な例には、被覆二酸化チタン、例えば二酸化チタンT 805(Degussa)またはEusolex(登録商標)T 2000、Eusolex(登録商標)T、Eusolex(登録商標)T-ECO、Eusolex(登録商標)T-S、Eusolex(登録商標)T-Aqua、Eusolex(登録商標)T-45D(いずれもMerck)、Uvianul TiO<sub>2</sub>(BASF)が挙げられる。有用な疎水性コーティング剤は、特に、シリコーン、および特にトリアルコキシオクチルシランまたはシメチコンを含む。日焼け止め剤では、マイクロ顔料またはナノ顔料と呼ばれるもの  
 40  
 50

を使用することが好ましい。微粉化酸化亜鉛、例えばZ-COTE（登録商標）またはZ-COTE HP1（登録商標）を使用することが好ましい。

【0109】

生体有効成分および抗酸化剤

生体有効成分は、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、（デオキシ）リボ核酸およびその断片化物、-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、AHA酸、アミノ酸、セラミド、擬似セラミド、精油、植物抽出物、例えば、プラム抽出物、バンバラマメ抽出物およびビタミン複合体と理解される。

【0110】

抗酸化剤は、UV照射が皮膚に浸透すると開始される光化学反応連鎖を中断させる。その典型的な例は、アミノ酸（例えば、グリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン）およびその誘導体、イミダゾール（例えばウロカニン酸）およびその誘導体、ペプチド、例えばD、L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンおよびその誘導体（例えば、アンセリン）、カロテノイド、カロテン（例えば、-カロテン、-カロテン、リコ펜）およびその誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体（例えばジヒドロリポ酸）、オーロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール（例えば、チオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミンならびにそのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パルミトイール、オレイル、-リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル）ならびにその塩、ジラウリルチオジプロピオネット、ジステアリルチオジプロピオネット、チオジプロピオン酸およびその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩）ならびにスルホキシイミン化合物（例えば、ブチオニンスルホキシイミン、ホモシステインスルホキシイミン、ブチオニンスルホン、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-チオニンスルホキシイミン）、また非常に少量の許容量（例えばpmol～μmol/kg）の（金属）キレーター（例えば、-ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン）、-ヒドロキシ酸（例えば、クエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EGTAおよびその誘導体、不飽和脂肪酸およびその誘導体（例えば、-リノレン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸およびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールおよびその誘導体、ビタミンCおよび誘導体（例えば、パルミチン酸アスコルビル、Mgアスコルビルホスフェート、酢酸アスコルビル）、トコフェロールおよび誘導体（例えば、酢酸ビタミンE）、ビタミンAおよび誘導体（パルミチン酸ビタミンA）ならびにベンゾインのコニフェリルベンゾエート、ルチン酸およびその誘導体、-グリコシルルチン、フェルラ酸、フルリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアイアレシン酸、ノルジヒドログアイアレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、スーパーオキシドジスムターゼ、亜鉛およびその誘導体（例えば、ZnO、ZnSO<sub>4</sub>）、セレンおよびその誘導体（例えば、セレンメチオニン）、スチルベンおよびその誘導体（例えばスチルベンオキシド、トランス-スチルベンオキシド）、ならびに本発明に適した言及される有効成分の誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチドおよび脂質）である。

【0111】

脱臭剤および静菌剤

化粧品脱臭剤は、体臭を打ち消し、マスクまたは排除する。体臭はアポクリン汗に皮膚細菌が作用することによって発生し、悪臭を帯びた分解産物が形成される。したがって、脱臭剤は、静菌剤、酵素阻害剤、臭気吸収剤または臭気マスキング剤として作用する有効成分を含む。

【0112】

臭気吸収剤

10

20

30

40

50

適当な臭気吸収剤は、臭気形成化合物を吸収し、大部分を保持することができる物質である。これらは、個々の構成成分の分圧を低下させ、よってそれらが広がる速度も低下させる。それによって芳香が損なわれないことが重要である。臭気吸収剤は細菌に対して有効ではない。これらは、主成分として、例えば、リシノール酸の複合亜鉛塩または当業者には「固定剤 (fixative)」として知られている特別な、大抵は臭気に中性の香料、例えば、ラブダナムもしくはエゴノキ科の抽出物または特定のアビエチン酸誘導体を含む。臭気マスキング剤は、臭気マスキング剤としての機能に加えて、脱臭剤にその特定の香料特色を与える香料または香油である。香油としては、例えば、天然香料と合成香料の混合物が挙げられる。天然香料は、花、茎および葉、果実、果皮、根、木、ハーブおよび草、針葉および枝ならびに樹脂およびバルサムの抽出物である。動物の原料、例えばシベットおよび海狸香も適している。典型的な合成香料化合物は、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコールおよび炭化水素型の生成物である。エステル型の香料化合物は、例えば、酢酸ベンジル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸リナリル、酢酸フェニルエチル、安息香酸リナリル、ギ酸ベンジル、プロピオン酸アリルシクロヘキシル、プロピオン酸スチラリルおよびサリチル酸ベンジルである。エーテルには、例えば、ベンジルエチルエーテルが含まれ、アルデヒドには、例えば、8～18個の炭素原子を有する直鎖状アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびブルゲオナールが含まれ、ケトンには、例えば、イオノンおよびメチルセドリルケトンが含まれ、アルコールには、アネトール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオールが含まれ、炭化水素には、主としてテルペンおよびバルサムが含まれる。しかしながら、魅力的な香料特色を一緒に生み出す様々な香料の混合物の使用が好ましい。大部分が香味成分として使用される比較的揮発性の低い精油、例えばセージ油、カモミール油、クローブ油、メリッサ油、ハッカ油、シナモン葉油、リンデンプロッサム油、ジュニパーべリー油、ベチバー油、オリバナム油、ガルバナム油、ラブダナム油およびラバンジン油も香油として適している。単独でまたは混合物での、ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラール、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、-ヘキシルシンナムアルデヒド、ゲラニオール、ベンジル-アセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイサムブレンフォルテ (boisambrene Forte)、アンブロキサン (ambroxan)、インドール、ヘジオン、サンデリス (sandelice)、レモン油、マンダリン油、オレンジ油、アリルラミルグリコレート、シクロベルタル (cyclovertal)、ラバンジン油、クラリーセージ油、-ダマスコン、ゼラニウム油バー・ボン、シクロヘキシルサリチレート、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、エベルニル (evernyl)、イラルデインガンマ、フェニル酢酸、酢酸グランニル、酢酸ベンジル、ローズオキシド、ロミラト、イロチルおよびフロラマトの単独または混合物での使用が好ましい。

#### 【0113】

##### 制汗剤

制汗剤は、エクリン汗腺の活動に影響を及ぼすことによって発汗を減少させ、したがって、脇の下の湿気および体臭を打ち消す。制汗剤の水性または非水性配合物は、典型的には以下の原料を含む：

- ・収斂有効成分、
- ・油成分、
- ・ボディ化剤 (bodying agent)。

#### 【0114】

さらに、慣用的な油溶性補助物質が、より少量で制汗剤中に存在し得る。このような油溶性補助物質は、例えば、以下である：

- ・抗炎症性、皮膚保護性または香りのある精油、
- ・合成皮膚保護有効成分、および/または
- ・油溶性香油。

10

20

30

40

50

## 【0115】

## ふけ防止剤

有用なふけ防止活性成分としては、以下が挙げられる：ピロクトンオラミン (Pirocton Olamin) (1-ヒドロキシ-4-メチル-6-(2,4,4-トリメチルペンチル)-2-(1H)-ピリジノンモノエタノールアミン塩)、Baypival (登録商標) (climbazole)、Ketoconazol (登録商標) (4-アセチル-1-{4-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-2-(1H-イミダゾール-1-イルメチル)-1,3-ジオキシラン-4-イルメトキシフェニル}ピペラジン、ケトコナゾール、エルビオール、セレンジスルフィド、コロイド状硫黄、硫黄ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエート、硫黄リシノールポリエトキシレート、硫黄タールジスチレート、サリチル酸 (または、ヘキサクロロフェンと組み合わせて)、ウンデシレン酸、モノエタノールアミドスルホスクシネートNa塩、Lamepon (登録商標) UD (タンパク質ウンデシレン酸縮合物)、亜鉛ピリチオン、アルミニウムピリチオンおよびマグネシウムピリチオン/ジピリチオンマグネシウムスルフェートである。

## 【0116】

## 昆虫忌避剤

有用な昆虫忌避剤としては、以下が挙げられる：N,N-ジエチル-m-トルアミド、ペンタン-1,2-ジオールまたはエチルブチルアセチルアミノプロピオネート。

## 【0117】

## 口腔およびデンタルケア用成分

口腔およびデンタルケア組成物とは、口腔およびデンタルクリーニングおよびケアに役立つ製品を意味すると理解される。これらの例には、練り歯磨き、歯磨きジェルなどが挙げられる。

## 【0118】

練り歯磨きまたは歯磨きクリームとは、一般に、水、増粘剤、保水剤、研磨剤または洗浄体、界面活性剤、甘味料、香料、口腔および歯の障害を防ぐための活性消臭成分および活性成分から構成されるゲルまたはペースト形態の配合物を意味すると理解される。本発明の練り歯磨きでは、あらゆる慣用の洗浄体、例えば白亜、リン酸二カルシウム、不溶性メタリン酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム、ピロリン酸カルシウム、微細化合成樹脂、シリカ、酸化アルミニウムおよび酸化アルミニウム三水和物を使用することが可能である。

## 【0119】

本発明の練り歯磨きに適した好ましい洗浄体は、特に、練り歯磨きの15～40重量%の量の微細化キセロゲルシリカ、ヒドロゲルシリカ、沈降シリカ、酸化アルミニウム三水和物および微細化-m-酸化アルミニウムまたはこれらの洗浄体の混合物である。有用な保水剤は、主に、最大50重量%の量の低分子量ポリエチレングリコール、グリセロール、ソルビトールまたはこれらの生成物の混合物である。既知の増粘剤の中では、増粘微細化ゲルシリカおよび親水コロイド、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロピルグラー、ヒドロキシエチルデンプン、ポリビニルピロリドン、高分子量ポリエチレングリコール、植物ゴム、例えばトラガント、寒天、カラギーンモス、アラビアガム、キサンタンガムおよびカルボキシビニルポリマー (例えば、Carbopol (登録商標) 型) が適している。口腔およびデンタルケア組成物は、メントフランおよびメントール化合物の混合物に加えて、特に界面活性物質、好ましくはアニオン性および非イオン性の高発泡界面活性剤、例えば既に上述した物質であるが、特にアルキルエーテル硫酸塩、アルキルポリグルコシドおよびそれらの混合物。

## 【0120】

追加の慣用の練り歯磨き添加剤は以下の通りである：

- ・保存剤および抗菌剤、例えばメチル、エチルまたはプロピルp-ヒドロキシベンゾエート、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、プロモクロロフェン、サリチル酸フェニル、チモールなど；

10

20

30

40

50

- 活性スケール防止成分、例えば米国特許第3,488,419号明細書、ドイツ特許第2224430 A1号明細書およびドイツ特許第2343196 A1号明細書などから既知の1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、1-ホスホノプロパン-1,2,3-トリカルボン酸などのようなオルガノホスフェート；
- 他の虫歯防止剤、例えば塩化ナトリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化スズ；
- 甘味料、例えばサッカリンナトリウム、シクラミン酸ナトリウム、スクロース、ラクトース、マルトース、フルクトースまたはApartment（登録商標）（L-アスパルチル-L-フェニルアラニンメチルエステル）、ステビア抽出物またはそれらの甘味成分、特にレバウジオシド（ribaudioside）；
- 追加の香料、例えばユーカリ油、アニス油、フェンネル油、キャラウェイ油、酢酸メチル、シンナムアルデヒド、アネトール、バニリン、チモールならびにこれらおよび他の天然および合成香料の混合物；
- 顔料、例えば二酸化チタン；
- 染料；
- 緩衝物質、例えば一級、二級もしくは三級アルカリ金属リン酸塩またはクエン酸／クエン酸ナトリウム；
- 創傷治癒および炎症抑制物質、例えばアラントイン、尿素、アズレン、カモミール活性成分およびアセチルサリチル酸誘導体。

## 【0121】

化粧品配合物の好ましい実施形態は、研磨剤、保水剤、粘度調整剤および任意に追加の慣用の成分を含有し、0.5～2重量%の量のメントフランおよびメントール化合物の混合物を含有する水性ペースト状分散剤の形態の練り歯磨きである。

## 【0122】

流動挙動を改善するために、例えばエタノール、イソプロピルアルコールまたはポリオールなどのヒドロトロープも使用することができる。これらの物質は主に、最初に記載された担体に相当する。ここで考慮されるポリオールは、好ましくは2～15個の炭素原子および少なくとも2個のヒドロキシル基を有する。ポリオールは、さらなる官能基、特にアミノ基を含有することができる、または窒素で修飾することができる。典型的な例は以下である：

- グリセロール；
- アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールならびに平均分子量100～1000g/molのポリエチレングリコール；
- 1.5～10の自己縮合度を有する市販のオリゴグリセロール混合物、例えば40質量%～50重量%のジグリセロール含量を有する市販の工業用ジグリセロール混合物；
- メチロール化合物、例えば特にトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール；
- 低級アルキルグルコシド、特にアルキル部分に1～8個の炭素原子を有するもの、例えばメチルおよびブチルグルコシド；
- 5～12個の炭素原子を有する糖アルコール、例えば、ソルビトールまたはマンニトール；
- 5～12個の炭素原子を有する糖、例えば、グルコースまたはスクロース；
- アミノ糖、例えば、グルカミン；
- ジアルコールアミン、例えばジエタノールアミンまたは2-アミノプロパン-1,3-ジオール。

## 【0123】

適当な防腐剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラフィン、ペンタンジオールまたはソルビン酸、およびSurfacine（登録商標）名で知られる銀錯体、ならびに、Kosmetikverordnung [German Cosmetics Act]のannex 6、part Aおよびpa

10

20

30

40

50

rt Bで挙げられたさらなる物質種である。

【0124】

香油は天然および合成香料の混合物を含む。天然香料に含まれるものは、例えば、花(ユリ、ラベンダー、バラ、ジャスミン、橙花、イランイラン)、幹および葉(ゼラニウム、パチョリ、プチグレン)、果実(アニス、コリアンダー、クミン、ジュニパー)、果皮(ベルガモット、レモン、オレンジ)、根(ナツメグ、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスタス、アヤメ、ショウブ)、木(マツ、ビャクダン、グアヤクウッド、シダーウッド、ローズウッド)、ハーブおよび草(タラゴン、レモングラス、セージ、タイム)、針状葉および枝(トウヒ、モミ、マツ、ハイマツ)、樹脂およびバルサム(ガルバヌム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、オリバナム、オポポナックス)の、抽出物である。動物性原料、例えばシベットおよびビーバーを使用してもよい。典型的な合成香料化合物は、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコール、および炭化水素型の生成物である。エステル型の香料化合物の例は、ベンジルアセテート、フェノキシエチルイソブチレート、p-t-ブチルシクロヘキシルアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、フェニルエチルアセテート、リナリルベンゾエート、ベンジルホルメート、エチルメチルフェニルグリシネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、スチラリルプロピオネート、およびベンジルサリチレートである。エーテルに含まれる例は、ベンジルエチルエーテルであり、アルデヒドに含まれる例は、8~18個の炭素原子を有する直鎖アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアール、およびブルゴナールである。適切なケトンの例は、イオノン、-イソメチリオノン、およびメチルセドリルケトンである。適切なアルコールは、アнетール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコール、およびテルピネオールである。炭化水素に含まれる例は主に、テルペンおよびバルサムである。しかしながら、ともに調和的な香りをもたらす異なった香料化合物の混合物を使用することが好ましい。他の適切な香油は、比較的揮発性の低い精油であり、これはたいてい芳香成分として用いられる。その例はセージ油、カモミール油、クローブ油、メリッサ油、ミント油、シナモン葉油、ライム花油、杜松子油、ベチベル油、オリバナム油、ガルバヌム油、ラダナム油、およびラベンジン油である。以下のものを単独で、または混合物として使用することが好ましい:ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラール、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、ヘキシルシンナムアルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイサンブレン・フォルテ (boisambrene forte)、アンブロキサン、インドール、ヘジオン、サンデリス、レモン油、マンダリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコレート、シクロベルタール、ラベンジン油、クラリセージ、-ダマスコン、ゼラニウム油バーボン、シクロヘキシルサリチレート、ヴェルトフィックス・クール (Vertofix coeur)、イソ-E-スーパー、フィクソリドNP (Fixolide NP)、エヴェルニル、イラルデイン-、フェニル酢酸、ゲラニルアセテート、ベンジルアセテート、ローズオキシド、ロミレート (romilat)、イロチル (irotyl)、およびフロラメート (floramat)。

【0125】

有用な芳香としては、例えば以下が挙げられる:ペパーミント油、スペアミント油、アニス油、スターアニス油、キャラウェイ油、ユーカリ油、フェンネル油、レモン油、ウィンターグリーン油、クローブ油、メントールなど。

【0126】

防腐剤

適当な防腐剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペンタンジオールまたはソルビン酸、およびSurfacine(登録商標)名で知られる銀錯体、ならびに、Kosmetikverordnung [German Cosmetics Act]のannex 6、part Aおよびpart Bで挙げられたさらなる物質種である。

【0127】

10

20

30

40

50

## 香油、芳香、芳香物質、芳香剤

好ましく使用される芳香剤または香油は、全く何ら限定されない。例えば、使用される芳香剤は、個々の臭気化合物、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコール、炭化水素、酸、カルボン酸エステル、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、飽和および／または不飽和炭化水素タイプの、合成または天然化合物の両方、又はこれらの混合物であってよい。使用される芳香剤アルデヒドまたは芳香剤ケトンは、通常、心地よい芳香剤性をもたらすために使用される、常套のあらゆる芳香剤アルデヒドおよび芳香剤ケトンであってよい。適当な芳香剤アルデヒドおよび芳香剤ケトンは、当業者に通常知られている。芳香剤ケトンとしては、望ましい芳香剤または新鮮な感覚を付与し得るあらゆるケトンが包含され得る。異なるケトンの混合物を使用することも可能である。例えばケトンは以下からなる群から選択され得る：ブッコキシム、イソジャスモン、メチル ナフチルケトン、ムスクインダノン、トナリド／ムスクプラス、- ダマスコン、- ダマスコン、- ダマスコン、イソ - ダマスコン、ダマスセノン、ダマロース、メチルジヒドロジャスモネット、メントン、カルボン、カンファー、フェンコン、アロファイオネン、- イオノン、ジヒドロ - - イオノン、- メチルイオノン（通称）、フルラモン、ジヒドロジャスモン、シスジャスモン、イソ - E - スーパー、メチルセドレニルケトンまたはメチルセドリロン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、p - メトキシアセトフェノン、メチル - - ナフチルケトン、ベンジルアセトン、ベンゾフェノン、p - ヒドロキシフェニルブタノン、セロリケトンまたはリブスコン、6 - イソプロピルデカヒドロ - 2 - ナフトン、ジメチルオクテノン、フレスコメンテ、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、メチルヘプテノン、2 - (2 - (4 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル) - シクロペンタノン、1 - (p - メンテン - 6 (2) - イル) - 1 - プロパノン、4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル) - 2 - プタノン、2 - アセチル - 3 , 3 - ジ - メチル - ノルボルナン、6 , 7 - ジヒドロ - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ペンタメチル - 4 (5H) - インダノン、4 - ダマスコール、ダルシニル（dulciny1）またはカシオン（cassione）、ゲルソン（gelsone）、ヘキサロン（hexalone）、イソシクレモン（isocyclemone）E、メチルシクロシトロン、メチルラベンダーケトン、オリボン（orivone）、p - tert - ブチルシクロヘキサン、ベルドン（verdone）、デルフォン（delphone）、ムスコン、ネオブテノン、プリカトン（plicatone）、ベロウトン（veloutone）、2 , 4 , 4 , 7 - テトラメチル - オクタ - 6 - エン - 3 - オン、テトラメラン（tetrameran）、ヘジオンおよびそれらの混合物。ケトンは、好ましくは - ダマスコン、- ダマスコン、イソ - ダマスコン、カルボン、- メチルイオノン、イソ - E - スーパー、2 , 4 , 4 , 7 - テトラメチル - オクタ - 6 - エン - 3 - オン、ベンジルアセトン、- ダマスコン、ダマセノン、ジヒドロジャスモン酸メチル、メチルセドリロン、ヘジオンおよびそれらの混合物から選択される。

## 【0128】

適当な芳香剤アルデヒドは、芳香剤ケトンと同様に、所望の臭気または新鮮な感覚を付与する、任意の所望のアルデヒドであってよい。また、これらは個々のアルデヒドまたはアルデヒド混合物であってよい。適当なアルデヒドは、例えば以下である：メロナール、トリプラール、リグストラール（ligustral）、アドキサール、アニスアルデヒド、シマル（cymal）、エチルバニリン、フロルヒドラル（florhydral）、フロラロゾン（flora lozone）、ヘリオナール、ヘリオトロピン、ヒドロキシシトロネラール、コアボン（koavone）、ラウリルアルデヒド、カントキサール、リラール（lyral）、リリアール、アドキサール、アニスアルデヒド、クマールメチルノニルアセトアルデヒド、シトロネラール、シトロネリルオキシ - アセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ブルゲオナール、p - tert - ブシナール、フェニルアセトアルデヒド、ウンデシレンアルデヒド、バニリン；2 , 6 , 10 - トリメチル - 9 - ウンデセナール、3 - ドデセン - 1 - アール、- n - アミルシンナムアルデヒド、4 - メトキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - プロパナール、2 - メチル - 3 - (パラ - メトキシ - フェニル) プロパナール、2 - メチル - 4 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 (1) - シクロヘキ

10

20

30

40

50

セン - 1 - イル) ブタナール、3 - フェニル - 2 - プロペナール、シス / トランス - 3 , 7 - ジメチル - 2 , 6 - オクタジエン - 1 - アール、3 , 7 - ジメチル - 6 - オクテン - 1 - アール、[ ( 3 , 7 - ジメチル - 6 - オクテニル ) オキシ ] アセトアルデヒド、4 - イソプロピルベンジルアルデヒド、1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 8 , 8 - ジメチル - 2 - ナフトアルデヒド、2 , 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒド、2 - メチル - 3 - ( イソプロピルフェニル ) プロパナール、デシリアルデヒド、2 , 6 - ジメチル - 5 - ヘプテナール；4 - ( トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 ( 2 , 6 ) ] - デシリデン - 8 ) - ブタナール；オクタヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデンカルボキシアルデヒド；3 - エトキシ - 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、パラ - エチル - , - ジメチルヒドロシンナムアルデヒド、- - メチル - 3 , 4 - ( メチレンジオキシ ) - ヒドロシンナムアルデヒド、3 , 4 - メチレンジオキシベンズアルデヒド、- - n - ヘキシリシンナムアルデヒド、m - シメン - 7 - カルボキシアルデヒド、- メチルフェニルアセトアルデヒド、7 - ヒドロキシ - 3 , 7 - ジメチルオクタナール、ウンデセナール、2 , 4 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒド、4 - ( 3 ) ( 4 - メチル - 3 - ペンテニル ) - 3 - シクロヘキセンカルボキシアルデヒド、1 - ドデカナール、2 , 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - カルボキシアルデヒド、4 - ( 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル ) - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒド、7 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルオクタン - 1 - アール、2 - メチルウンデカナール、2 - メチルデカナール、1 - ノナナール、1 - オクタナール、2 , 6 , 1 0 - トリメチル - 5 , 9 - ウンデカジエナール、2 - メチル - 3 - ( 4 - tert プチル ) ブロパナール、3 - ( 4 - エチルフェニル ) - 2 , 2 - ジメチルプロパナール、3 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルプロパナール、メチルノニルアセトアルデヒド、2 - フェニルプロパン - 1 - アール、3 - フェニルプロパ - 2 - エン - 1 - アール、3 - フェニル - 2 - ペンチルプロパ - 2 - エン - 1 - アール、3 - フェニル - 2 - ヘキシリプロパ - 2 - エナール、3 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) - 2 - メチルプロパン - 1 - アール、3 - ( 4 - tert - プチルフェニル ) - 2 - メチル - プロパナール、3 - ( 3 , 4 - メチレンジオキシ - フェニル ) - 2 - メチルプロパン - 1 - アール、3 - ( 4 - エチルフェニル ) - 2 , 2 - ジメチルプロパナール、3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタン - 1 - アール、2 , 6 - ジメチルヘプタ - 5 - エン - 1 - アール、ジヒドロシンナムアルデヒド、1 - メチル - 4 - ( 4 - メチル - 3 - ペンテニル ) - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒド、5 - または 6 - メトキシヘキサヒドロ - 4 , 7 - メタノインダン - 1 - または - 2 - カルボキシアルデヒド、3 , 7 - ジメチルオクタン - 1 - アール、1 - ウンデカナール、1 0 - ウンデセン - 1 - アール、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンズアルデヒド、1 - メチル - 3 - ( 4 - メチルペンチル ) - 3 - シクロヘキセンカルボキシアルデヒド、7 - ヒドロキシ - 3 , 7 - ジメチル - オクタナール；トランス - 4 - デセナール、2 , 6 - ノナジエナール、p - トリルアセトアルデヒド；4 - メチルフェニルアセトアルデヒド、2 - メチル - 4 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル ) - 2 - プテナール、オルト - メトキシシンナムアルデヒド、3 , 5 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセンカルボキシアルデヒド、3 , 7 - ジメチル - 2 - メチレン - 6 - オクテナール、フェノキシアセトアルデヒド；5 , 9 - ジメチル - 4 , 8 - デカジエナール、ペオニーアルデヒド ( peony aldehyde ) ( 6 , 1 0 - ジメチル - 3 - オキサ - 5 , 9 - ウンデカジエン - 1 - アール ) 、ヘキサヒドロ - 4 , 7 - メタノインダン - 1 - カルボキシアルデヒド、オクタナール、2 - メチルオクタナール、- - メチル - 4 - ( 1 - メチルエチル ) ベンゼンアセトアルデヒド、6 , 6 - ジメチル - 2 - ノルピネン - 2 - プロピオンアルデヒド、パラ - メチルフェノキシアセトアルデヒド、2 - メチル - 3 - フェニル - 2 - プロペン - 1 - アール、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサナール、ヘキサヒドロ - 8 , 8 - ジメチル - 2 - ナフトアルデヒド、3 - プロピル - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] - ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボアルデヒド、9 - デセナール、3 - メチル - 5 - フェニル - 1 - ペンタナール、メチルノニルアセトアルデヒド、1 - p - メンテン - q - カルボキシアルデヒド、シトラールま

10

20

30

40

50

たはその混合物、リリアールシトラール、1 - デカナール、n - ウンデカナール、n - ドデカナール、フロリドラル (chlorhydral) 、2 , 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒド、4 - メトキシベンズアルデヒド、3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ - ベンズアルデヒド、3 - エトキシ - 4 - ヒドロ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、および、3 , 4 - ジメトキシベンズアルデヒド、並びにそれらの混合物。上記の例に見られるように、芳香剤アルデヒドおよび芳香剤ケトンは、脂肪族、脂環式、芳香族、エチレン性不飽和構造またはこれらの構造の組み合わせを有してもよい。ヘテロ原子または多環式構造がさらに存在してもよい。該構造は、ヒドロキシリル基またはアミノ基などの適当な置換基を有していてもよい。アルデヒドおよびケトンから選択されるさらなる適当な芳香剤は、以下が参照される : Steffen Arctander 、それぞれ 1960 および 1969 出版、再版 2000 ISBN : Aroma Chemicals Vol. 1 : 0 - 931710 - 37 - 5 , Aroma Chemicals Vol. 2 : 0 - 931710 - 38 - 3 。

#### 【0129】

エステル型の適当な臭気化合物は、例えば、ベンジルアセテート、フェノキシエチルイソブチレート、p - tert - ブチルシクロヘキシリアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート (DMBCA) 、フェニルエチルアセテート、ベンジルアセテート、エチルメチルフェニルグリシネート、アリルシクロヘキシリプロピオネート、スチアリルプロピオネート、ベンジルサリチレート、シクロヘキシリサリチレート、フロラメート (floramate) 、メルセート (melusate) およびジャスマシクレート (jasmacylate) である。炭化水素型の臭気化合物は例えば、リモネンおよびピネンなどのテルペンである。エーテル型の適当な芳香剤は、例えば、ベンジルエチルエーテルおよびアンブロキサンである。適当な芳香剤アルコールは、例えば、10 - ウンデセン - 1 - オール、2 , 6 - ジメチルヘプタン - 2 - オール、2 - メチルブタノール、2 - メチルペントノール、2 - フェノキシエタノール、2 - フェニルプロパノール、2 - tert - ブチルシクロヘキサノール、3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサノール、3 - ヘキサノール、3 - メチル - 5 - フェニルペントノール、3 - オクタノール、1 - オクテン - 3 - オール、3 - フェニルプロパノール、4 - ヘプテノール、4 - イソプロピルシクロヘキサノール、4 - tert - ブチルシクロヘキサノール、6 , 8 - ジメチル - 2 - ノナノール、6 - ノネン - 1 - オール、9 - デセン - 1 - オール、- メチルベンジルアルコール、- テルピネオール、アミルサリチレート、ベンジルアルコール、ベンジルサリチレート、- テルピネオール、ブチルサリチレート、シトロネロール、シクロヘキシリサリチレート、デカノール、ジヒドロミルセノール、ジメチルベンジルカルビノール、ジメチルヘプタノール、ジメチルオクタノール、エチルサリチレート、エチルバニリン、アネトール、オイゲノール、グラニオール、ヘプタノール、ヘキシリサリチレート、イソボルネオール、イソオイゲノール、イソブレゴール、リナロール、メントール、ミルテノール、n - ヘキサノール、ネロール、ノナノール、オクタノール、パラメンタン - 7 - オール、フェニルエチルアルコール、フェノール、フェニルサリチレート、テトラヒドログラニオール、テトラヒドロリナロール、チモール、トランス - 2 - シス - 6 - ノナジエノール、トランス - 2 - ノネン - 1 - オール、トランス - 2 - オクテノール、ウンデカノール、バニリン、および、シンナムアルコール；2 種以上の芳香剤アルコールが存在する場合、それらは互いに独立に選択してよい。

#### 【0130】

芳香剤および香油はまた、植物源から得られるもののような天然芳香物質混合物であってもよく、その例には、マツ、柑橘、ジャスミン、パチョリ、バラまたはイランイラン油が挙げられる。同様に適しているのは、クラリーセージ油、カモミール油、クローブ油、バーム油、ミント油、シナモン葉油、ライム花油、ジュニパーベリー油、ベチベル油、オリバナム油、ガルバナム油およびラブダナム油、ならびにオレンジ花油、ネロリ油、オレンジ皮油およびビャクダン油である。精油、例えばアンゼリカ根油、アニス油、アルニカ花油、バジル油、ベイ油、シャンパカ花油、モミ油、モミ球果油、エレミ油、ユーカリ油、フェンネル油、松葉油、ガルバナム油、ゼラニウム油、ショウガ葉油、グアヤク油、ガ

10

20

30

40

50

ージヤンバルサム油、ムギワラギク油、芳油、ショウガ油、アヤメ油、カユブテ油、ショウブ油、カモミール油、樟脳油、カナガ油、カルダモン油、カシア油、松葉油、コパイババルサム油、コリアンダー油、スペアミント油、キャラウェイ油、クミン油、ラベンダー油、レモングラス油、ライム油、マンダリン油、メリッサ油、アンブレッド種子油、没薑油、クローブ油、ネロリ油、ニアウリ油、オリバナム油、マヨラナ油、パルマローザ油、パチョリ油、ペルーバルサム油、プチグレン油、コショウ油、ペペーミント油、ピメント油、松油、ローズ油、ローズマリー油、ビャクダン油、セロリ油、スパイク油、スターーアニス油、ターペンタイン油、ニオイヒバ油、タイム油、バーベナ油、ベチベル油、ジュニペーベリー油、ヨモギ油、冬緑油、イランイラン油、ヒソップ油、シナモン油、シナモン葉油、シトロネラ油、柑橘油およびイトスギ油。

10

## 【0131】

芳香剤として同様に適しているのは芳香剤前駆体（プロドラッグ）と呼ばれるものである。このクラスの化合物は、例えば加水分解による化学結合の切断によって所望の臭気分子および/または芳香分子を放出する化合物を含む。芳香剤前駆体を形成するためには、典型的には、担体、好ましくは揮発性の低いまたは中程度の担体に所望の芳香剤原料を化学的に結合させる。この組合せは、材料への優れた付着を伴う、さらに揮発性が低くさらに疎水性の強い芳香剤前駆体をもたらす。続いて、芳香剤は、芳香剤原料と担体との間の結合の切断によって、例えばpHの変化（例えば、着用中の発汗による）、大気湿気、保管中または物干しロープ上の乾燥中の熱および/または日光の結果として放出される。

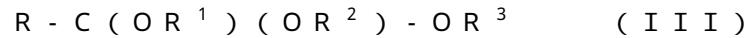
## 【0132】

20

芳香剤前駆体に使用するための芳香剤原料は、典型的には、アルコール、アルデヒドおよび/またはケトン基を含有する飽和または不飽和揮発性化合物を含む。本明細書で有用な芳香剤原料は、既に上述されている任意の心地良い香りの物質または物質の混合物を含む。

## 【0133】

使用することができる特に有利な芳香剤前駆体は、式（I I I）に従い、



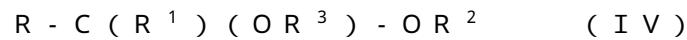
式中、Rは水素、直鎖状C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル、分岐状C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、環式C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、分岐状環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、直鎖状C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、分岐状C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、分岐状環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリールおよびそれらの混合物であり；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は独立して、直鎖状、分岐状または置換のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル；直鎖状、分岐状または置換のC<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル；置換または非置換の環式C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル；置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリール、置換または非置換のC<sub>2</sub> - C<sub>40</sub>アルキレンオキシ；置換または非置換のC<sub>3</sub> - C<sub>40</sub>アルキレンオキシアルキル；置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>アルキレンアリール；置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>32</sub>アリールオキシ；置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>アルキレンオキシアリール；C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>オキシアルキレンアリールおよびそれらの混合物である。特に（好ましくは水不溶性の）マイクロカプセル中のこのような物質の使用は、本発明の好ましい実施形態に相当する。

30

## 【0134】

40

使用することができるさらに特に有利な芳香剤前駆体は、好ましくは式（I V）に従うアセタールまたはケタールであり、



式中、Rは直鎖状C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、分岐状C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、分岐状環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、直鎖状C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、分岐状C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、分岐状環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリールおよびそれらの混合物であり；R<sup>1</sup>は水素またはRであり；R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して、直鎖状C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、分岐状C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、環式C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、分岐状環式C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>ア

50

ルキル、直鎖状  $C_6 - C_{20}$  アルケニル、分岐状  $C_6 - C_{20}$  アルケニル、環式  $C_6 - C_{20}$  アルケニル、分岐状環式  $C_6 - C_{20}$  アルケニル、 $C_6 - C_{20}$  アリール、置換の  $C_7 - C_{20}$  アリールおよびそれらの混合物からなる群から選択される。特に(好ましくは水不溶性の)マイクロカプセル中でのこのような物質の使用は、本発明の好ましい一実施形態に相当する。

#### 【0135】

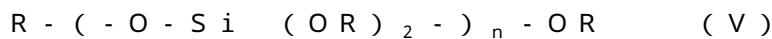
使用することができるさらに特に有利な芳香剤前駆体は、式(V)に従い、



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立して、直鎖状、分岐状または置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル；直鎖状、分岐状または置換の  $C_2 - C_{20}$  アルケニル；置換または非置換の環式  $C_5 - C_{20}$  アルキル；置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  アリール、置換または非置換の  $C_2 - C_{40}$  アルキレンオキシ；置換または非置換の  $C_3 - C_{40}$  アルキレンオキシアルキル；置換または非置換の  $C_6 - C_{40}$  アルキレンアリール；置換または非置換の  $C_6 - C_{32}$  アリールオキシ；置換または非置換の  $C_6 - C_{40}$  アルキレンオキシアリール； $C_6 - C_{40}$  オキシアルキレンアリール；およびそれらの混合物である。特に(好ましくは水不溶性の)マイクロカプセル中でのこのような物質の使用は、本発明の好ましい一実施形態に相当する。

#### 【0136】

使用される芳香物質がケイ酸エステル混合物を含むことが特に好ましい。ケイ酸エステルは、例えば式(V)によって記載され、



式中、各Rは、H、直鎖または分岐状、飽和または不飽和、置換または非置換の  $C_1 - C_6$  炭化水素ラジカルならびに芳香剤アルコールラジカルおよび/または殺生物剤アルコールラジカルを含有する群から独立して選択され、mは1~20の範囲の値を採用し、nは2~100の範囲の値を採用する。この式のケイ酸エステルは、好ましくは少なくとも1つの芳香剤アルコールラジカルおよび/または殺生物剤アルコールラジカルを含む。

#### 【0137】

ケイ酸エステル混合物はカプセル化された形態で使用されてもよいが、カプセル化されていない形態で使用されてもよい。ケイ酸エステル混合物が存在することの効果は、多くの場合、心地良さおよび強度の両方に關して達成可能な芳香剤の印象をなあさらに改善することができる。芳香剤の印象は、(すなわち心地良さに關して)質的に優れているだけではなく、長持ちする。

#### 【0138】

ケイ酸エステル混合物はまた、マイクロカプセル中に存在してもよい。マイクロカプセル中のケイ酸エステル混合物が、好ましくは、カプセル化された芳香物質の総量の少なくとも2重量%、カプセル化された芳香物質の量を基準にして重量%を構成する場合、これは、乾燥後に所望の心地良い臭気効果をさらに改善する本発明の好ましい実施形態である。

#### 【0139】

特に好適な芳香剤前駆体は、少なくとも1つの第一級および/または第二級アミン基、例えばアミノ官能性ポリマー、特にアミノ官能性シリコーン、ならびにケトン、アルデヒドおよびそれらの混合物から選択される芳香剤成分を含む化合物の反応生成物である。有用な香料は、例えば、ペパーミント油、スペアミント油、アニス油、スターアニス油、キャラウェイ油、ユーカリ油、フェンネル油、レモン油、冬緑油、クローブ油、メントールなどを含む。

#### 【0140】

香料物質は、例えば：アセトフェノン、カプロン酸アリル、-イオノン、-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、酢酸ベンジル、ベンジルアルコール、安息香酸ベンジル、-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、

10

20

30

40

50

シネオール、酢酸シンナミル、シトラル、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、エチル酪酸、酪酸エチル、カプリン酸エチル、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、エチルグアヤコール、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、ユーカリプトール、オイゲノール、ヘプチル酸エチル (ethyl heptylate)、4-(p-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、-デカラクトン、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、ジヒドロジャスモン酸メチル (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、トランス-2-ヘプテナール、シス-4-ヘプテナール、トランス-2-ヘキセナール、シス-3-ヘキセノール、トランス-2-ヘキセン酸、トランス-3-ヘキセン酸、シス-2-酢酸ヘキセニル、シス-3-酢酸ヘキセニル、シス-3-ヘキセニルカプロン酸、トランス-2-ヘキセニルカプロン酸、シス-3-ギ酸ヘキセニル、シス-2-酢酸ヘキシル、シス-3-酢酸ヘキシル、トランス-2-酢酸ヘキシル、シス-3-ギ酸ヘキシル、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、イソブ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、リナロール酸化物、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、メチル酪酸、酢酸2-メチルブチル、カプロン酸メチル、ケイ皮酸メチル、5-メチルフルフラール、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、ジヒドロジャスモン酸メチル、ジャスモン酸メチル、2-メチル酪酸メチル、2-メチル-2-ペンテノン酸 (pentenolic acid)、チオ酪酸メチル、3,1-メチルチオヘキサノール、3-酢酸メチルチオヘキシル、ネロール、酢酸ネリル、トランス,トランス-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、ノートカトン、オクタラクトン、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、1-酢酸オクチル、3-酢酸オクチル、パルミチン酸、パラアルデヒド、フェランドレン、ペンタンジオン、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、ブレゴン (pulegone)、ブレゴール、シネンサール、スルフロール (sulphur)、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-チオメチルペンタノン、チモール、-ウンデカラクトン、-ウンデカラクトン、バレンセン、吉草酸、バニリン、アセトイン、エチルバニリン、エチルバニリンイソ酪酸 (=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)-フランおよびその誘導体 (ここでは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)-フラン) および 5-エチル-2-メチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラン)、マルトールおよびマルトール誘導体 (ここでは好ましくはエチルマルトール)、クマリンおよびクマリン誘導体、-ラクトン (ここでは好ましくは-ウンデカラクトン、-ノナラクトン、-デカラクトン)、-ラクトン (ここでは好ましくは4-メチルデカラクトン、マッソイアラクトン (massoia lactone)、デカラクトン、ツベロラクトン (tuberolactone) )、ソルビン酸メチル、ジバニリン、4-ヒドロキシ-2(または5)-エチル-5(または2)-メチル-3(2H)-フラン、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-フェニルグリシド酸エチル、2-トランス-4-シス-デカジエン酸エチル

10

20

30

40

50

、4-(p-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、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-アールおよ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-3-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-ペントノン、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-ペンチルピリジン、(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、ゲアヤコール、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、イソプレゴールならびに(ここでは明記しないが)これらの物質の立体異性体、エナンチオマー、位置異性体、ジアステレオマー、シス/トランス異性体またはエピマーを含む。  
10

#### 【0141】

心地良い芳香剤のノートをともに作り出す(上述の様々な芳香剤クラスからの)様々な芳香剤の混合物を使用することが好ましい。この場合、少なくとも1つの芳香剤の総量は、組成物の総量に基づいて、混合物中の全香料の総量である。  
20

#### 【0142】

##### 染料

例えば、例えばドイツ国研究評議会の着色材料委員会(Farbstoffkommission of the Deutsche Forschungsgemeinschaft)の刊行物「化粧品着色剤(Kosmetische Farbmittel)」、Verlag Chemie、ワインハイム、1984、81~106頁に列挙されているような、化粧用途に適しており、認可された物質を染料として使用することができる。例には、コチニールレッドA(C.I.16255)、パテントブルーV(C.I.42051)、インジゴチン(C.I.73015)、クロロフィリン(C.I.75810)、キノリンイエロー(C.I.47005)、二酸化チタン(C.I.77891)、インダンスレンブルーRS(C.I.69800)およびマダーレイク(C.I.58000)がある。ルミノールも発光染料として存在することができる。これらの染料は、慣習的に、全混合物基準で0.001~0.1重量%の濃度で使用される。  
30

#### 【0143】

好ましい態様において、接着剤および農薬の成分が本発明のカプセル中にカプセル化される。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

##### [1]マイクロカプセルであって、

###### (a)コアであって、

(a1)少なくとも1つ、2つまたは2つを超える活性成分を含有し、

(a2)そのうちの少なくとも1つが25で液体であるコア、および

###### (b)シェルであって、

(b1)前記シェルの壁材料が、1つ以上のポリマーと、少なくとも1つのヒドロキシル官能基および少なくとも1つのアミノ官能基を含有する少なくとも1つの少なくとも5員の環式芳香族またはヘテロ芳香族成分とから形成され、

(b2)前記2つの基が、前記芳香族またはヘテロ芳香族系の少なくとも1つの非置換原子によって互いに隔てられているシェルを含むか、それらからなるマイクロカプセル。

##### [2]マイクロカプセルであって、

20

30

40

50

(a) 少なくとも 1 つ、 2 つまたは 2 つを超える活性成分を含有するコア、 および

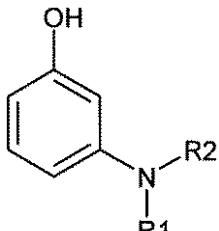
(b) シェルを含むか、 それからなり、

前記シェルの壁材料が、

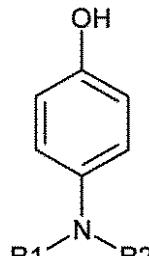
(i) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体、 およびカルボニル化合物

、

(ii) 式 (Ia) および / または (Ib) :



(Ia)



(Ib)

10

[式中、 R1 および R2 は独立して水素、 メチルまたはエチルを表す]

の少なくとも 1 つのアミノフェノール成分から形成される 1 つ以上のアミノ樹脂から形成される、マイクロカプセル。

[3] 前記シェルを形成する前記壁材料が、 天然、 半合成または合成ポリマー材料およびそれらの混合物から選択される 1 つ以上のポリマーから構成されることを特徴とする、 前記 [1] および / または [2] に記載のマイクロカプセル。

20

[4] 前記尿素誘導体またはメラミン誘導体が、 i ) 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン (メラミン) もしくはテトラヒドロイミダゾ [4 , 5 - d] イミダゾール - 2 , 5 (1H , 3H) - ジオン (グリコールウリル) 、 ベンゾグアナミンおよびアセトグアナミンなどのグアナミン、 アジポ - およびグルタログアナミンなどのビスグアナミンまたはそれらの混合物であることを特徴とする、 前記 [1] ~ [3] のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセル。

[5] 前記アミノフェノール成分が、 化合物 (Ia) または (Ib) であるか (Ia) と (Ib) との混合物であり、 (Ia) と (Ib) との混合物の場合、 成分 (Ia) : (Ib) の比が 10 : 1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする、 前記 [1] ~ [4] のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセル。

30

[6] 前記アミノフェノール成分が 3 - アミノフェノールであることを特徴とする、 前記 [1] ~ [5] のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセル。

[7] マイクロカプセルの製造方法であって：

A ) 安定化剤および壁形成剤、 ならびにカプセル化される活性成分を含むプレエマルジョンを提供する工程、

B ) 任意にアルコールを加えるか塩析することによって、 温度および / または pH を変えることにより縮合を開始する工程、

C )

40

(c1) 少なくとも 1 つの尿素誘導体またはメラミン誘導体を含有する分散剤を加えるか、 または、

(c2) 尿素および / またはメラミンおよびアルデヒドの対応する初期縮合物により後硬化し、

好ましくは水性形態で、 アミノフェノール成分 (Ia) および / または (Ib) を 50 ~ 100 の温度で加える工程、

D ) 好ましくは水性形態または固体形態で尿素を加える工程、

E ) 反応混合物を冷却する工程、 および任意に、

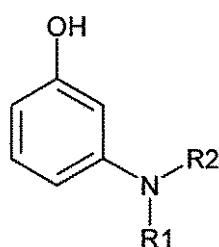
F ) 得られたカプセルを噴霧乾燥または噴霧ペレット化する工程、 を含む製造方法。

(8) 前記マイクロカプセルの製造時に 5 重量 % 未満のホルムアルデヒドが形成されるこ

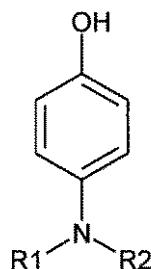
50

とを特徴とする、前記〔7〕に記載の方法。

〔9〕マイクロカプセルの壁材料を固めるための、マイクロカプセルの製造時の式(Ⅰa)および/または(Ⅰa)：



(Ia)



(Ib)

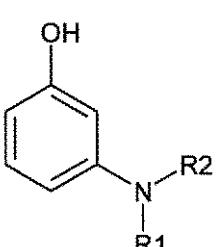
10

のアミノフェノール成分の使用。

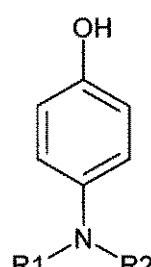
〔10〕前記アミノフェノール成分が、化合物(Ⅰa)または(Ⅰb)であるか(Ⅰa)と(Ⅰb)との混合物であり、(Ⅰa)と(Ⅰb)との混合物の場合、成分(Ⅰa):(Ⅰb)の比が10:1~1:5であることを特徴とする、前記〔9〕に記載の使用。

〔11〕前記アミノフェノール成分が3-アミノフェノールであることを特徴とする、前記〔9〕および/または〔10〕に記載の使用。

〔12〕マイクロカプセルのシェルの安定性を高めるための式(Ⅰa)および/または(Ⅰa)：



(Ia)



(Ib)

20

のアミノフェノール成分の使用。

〔13〕前記〔1〕~〔6〕のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセルを含むか、前記〔7〕および/または〔8〕のうちの少なくとも一項に記載の方法によって得られる、洗浄浄化組成物、化粧品配合物または香料組成物。

〔14〕前記〔1〕~〔6〕のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセルを含むか、前記〔7〕および/または〔8〕のうちの少なくとも一項に記載の方法によって得られる、農薬。

〔15〕前記〔1〕~〔6〕のうちの少なくとも一項に記載のマイクロカプセルを含むか、前記〔7〕および/または〔8〕のうちの少なくとも一項に記載の方法によって得られる、接着剤。

30

#### 【実施例】

##### 【0144】

本発明は、以下の実施例を参照して、さらに容易に理解されるであろう。しかし、これらの実施例は単に本発明を説明するためのものであり、本発明の保護範囲に関して限定的に解釈することはできない。

##### 【0145】

#### 実施例1

##### マイクロカプセルの製造

硬化時に、レゾルシノール(ＫI、本発明によらない)、次いで4-アミノフェノール(ＫII)、次いで3-アミノフェノール(ＫIII)を用いてマイクロカプセルを製造

40

50

した。

【0146】

これは、31.5 g の Lupasol PA 140 および 36.56 g の Luracol 11 SD の水性混合物を攪拌し、その混合物を 35 ℃ に加熱することによって行う。続いて、180 g の芳香剤油を加え、攪拌を続け、さらに 30 分間乳化を行い、それに対応して粒径を調整した。次いで、反応混合物が 3.0 ~ 3.7 の pH を有するまでギ酸を加える。その後、混合物を徐々に 60 ℃ (1000 rpm) に加熱し、メラミン分散剤を加える。続いて、攪拌を 1 時間続け、次いで混合物を 80 ℃ に加熱する。反応混合物にアミノフェノールの水溶液 (8.4 g の 3-アミノフェノールおよび 42 g の水) を加え、混合物を 80 ℃ で 1 時間攪拌する。次いで pH を確認し、尿素水溶液を加え、混合物を 80 ℃ ~ 900 rpm で 80 ℃ で 1 時間攪拌する。これに続いて冷却し、任意に水酸化ナトリウム溶液および増粘剤を用いて後処理する。

【0147】

実施例 2

カプセルの安定性および保持能力

カプセルを 1 % の濃度で布地柔軟剤配合物 (約 15 % のエステルクワット) に配合してから、この混合物を 45 ℃ で保存することにより、実施例 1 で製造されたカプセルの安定性を決定した。続いて、GC ヘッドスペース測定を用いて、布地柔軟剤配合物中に拡散した芳香物質の濃度を決定した。次いで、これらの結果を用いて、カプセル内に存在する香油の残留含有量を計算した。結果を表 1 に示す。

【0148】

【表 1】

安定性 (%) および保持能力の結果

評価 (保存後)	製造直後	1 週間	4 週間	8 週間	12 週間	ホルムアルデヒド濃度 [ppm]
標準、100%WB	100	94	71	32	0	460
尿素を含まない標準、100%WB	100	97	81	46	0	1890
レゾルシノール、メラミン添加後 9.0 g	99	97	88	69	54	72
3-アミノフェノール、メラミン添加後 9.0 g	100	98	93	89	85	50
4-アミノフェノール、メラミン添加後 9.0 g	100	83	38	0	0	232
3-アミノフェノールと 4-アミノフェノール (10:1) の混合物、メラミン添加後 9.0 g	100	85	60	40	32	105

【0149】

実施例 3

カプセルの保持能力

個々の芳香剤化合物について、実施例 1 で製造されたカプセルの保持能力も同様に決定した。結果を表 2 に要約する。

【0150】

10

20

30

40

50

【表2】

カプセルの保持能力 (%単位)

評価 (保存後)	製造直後	1週間	4週間	8週間	12週間
試験した芳香剤 2-メチル酪酸エチル					
3-アミノフェノール	100	91	70	49	48
4-アミノフェノール	100	33	<1	<1	-
レゾルシノール	100	96	60, 6	-	-
標準*	100	89	-	-	-
標準**	100	96	23	-	-
試験した芳香剤 フェニルエチルアルコール					
3-アミノフェノール	92	66	66	66	50
4-アミノフェノール	78	<1	<1	-	-
レゾルシノール	88	3	-	-	-
標準*	87	-	-	-	-
標準**	92	-	-	-	-
試験した芳香剤 p-クレゾールメチルエーテル					
3-アミノフェノール	100	72	30	30	39
4-アミノフェノール	100	<1	<1	-	-
レゾルシノール	100	71	-	-	-
標準*	100	20	-	-	-
標準**	100	60	-	-	-
試験した芳香剤 アニスアルデヒド					
3-アミノフェノール	100	79	78	77	60
4-アミノフェノール	91	<1	-	-	-
レゾルシノール	98	36	-	-	-
標準*	95	-	-	-	-
標準**	98	27	-	-	-
試験した芳香剤 酢酸フェニル					
3-アミノフェノール	100	96	79	72	58
4-アミノフェノール	100	34	<1	-	-
レゾルシノール	100	96	50	-	-
標準*	100	90	-	-	-
標準**	100	95	-	-	-

【0151】

40

ここで使用された使用された芳香剤混合物は、表3による組成の芳香剤混合物であった。

。

【0152】

10

20

30

【表3】

芳香剤混合物（重量%単位）

物質	割合
AGRUMEX HC	6. 15
アルデヒドC6	0. 15
アルデヒドC8	0. 08
アルデヒドC9	1. 23
ウンデシレンアルデヒドC11	3. 08
アルデヒドC12 MNA	2. 92
AMAROCIT (登録商標)	1. 54
AMBROCENIDE (登録商標) T 40	0. 08
ANETHOL SUPRA 21. 5 CELSIUS	0. 31
アニスアルデヒド純粹	0. 62
ベンズアルデヒドDD	0. 15
酢酸ベンジル	0. 62
カロン	0. 08
CASSIX 150	0. 15
シトロネリルプロピオネート	0. 15
クマリン	0. 62
CYCLABUTE	1. 54
CYMOL PARA SUPRA	1. 08
DAMASCONE DELTA	0. 77
デセナール トランス-2	0. 31
DYNASCONE	0. 15
酪酸エチル	0. 15
ヘプチル酸エチル	3. 08
2-メチル酪酸エチル	4. 62
天然ユーカリプトール	1. 85
GALBASCOME	0. 15
ヘリオトロビン/ピペロナール	0. 15
HERBAFLORAT	3. 08
ヘキシルシナムアルデヒド $\alpha$	0. 77
イオノン $\beta$	0. 23
ISO E SUPER	0. 77
酢酸イソボルニル	18. 00
樟脑DL	2. 31
KOAVONE	0. 31
クレゾールメチルエーテルバラ	3. 08
LIGUSTRAL	1. 54
マンザネット	0. 38
NECTARYL	4. 62
ネロリンヤラヤラ結晶	1. 85
オレンジ油 (ブラジル)	3. 08
ORYCLON (登録商標) SPECIAL	13. 85
PEONILE	0. 92
PHARAONE 10% DPG	0. 15
酢酸フェニルエチル	0. 15
フェニルエチルアルコール	2. 31
ローズオキシドL	0. 08
酢酸スチレンイル (STYRENYL ACETATE)	2. 31
テルビネン $\alpha$	0. 23
テルビネオール純粹	0. 31
テトラヒドロリナロール	6. 15
ウンデセナールトランス-2	0. 23
VERTOCITAL	1. 54

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100172605  
弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 クラウス・ユリシュ  
ドイツ 7 7 6 5 4 オッフェンブルク、モレンマット 10 番

(72)発明者 ミヒヤエル・ホルン  
ドイツ 7 7 6 5 4 オッフェンブルク、モーツアルトシュトラーセ 14 番

(72)発明者 クラウディア・マイアー  
ドイツ 7 7 8 3 9 リヒテナウ、ヘルラーシュトラーセ 6 番

(72)発明者 ラルフ・ベルトラム  
ドイツ 3 7 6 0 3 ホルツミンデン、ヴィーゼンヴェーク 23 番

(72)発明者 パトリック・オット  
ドイツ 3 7 6 0 3 ホルツミンデン、キースペルク 15 番

審査官 山本 悅司

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 6 8 9 4 8 (JP, A)  
特開平 0 2 - 0 4 2 4 4 4 (JP, A)  
特開昭 6 3 - 2 3 2 8 3 8 (JP, A)  
特表 2 0 1 1 - 5 1 6 6 1 8 (JP, A)  
特表 2 0 1 0 - 5 2 0 9 2 8 (JP, A)  
特開平 0 9 - 0 1 1 4 0 3 (JP, A)  
特開平 0 6 - 3 3 0 0 1 2 (JP, A)  
米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 0 2 9 9 9 (US, A1)  
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 5 7 3 1 5 (US, A1)  
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 1 0 9 6 5 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	1 3 / 0 2 - 1 3 / 2 2
A 0 1 N	2 5 / 2 8
C 0 9 J	2 0 1 / 0 0
C 1 1 B	9 / 0 0
C 1 1 D	3 / 5 0
G 0 3 F	7 / 0 0 4
G 0 3 G	9 / 0 8