

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5478824号
(P5478824)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 J 3/12 (2006.01) C O 8 J 3/12 C E R Z

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-515813 (P2007-515813)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成17年6月2日(2005.6.2)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2008-502748 (P2008-502748A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成20年1月31日(2008.1.31)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/005917	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02005/123796		弁理士 粁 経夫
(87) 国際公開日	平成17年12月29日(2005.12.29)	(74) 代理人	100104145
審査請求日	平成20年5月23日(2008.5.23)		弁理士 宮崎 嘉夫
(31) 優先権主張番号	0413338.5	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成16年6月15日(2004.6.15)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100104385
(31) 優先権主張番号	0417073.4		弁理士 加藤 勉
(32) 優先日	平成16年7月30日(2004.7.30)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

染料、顔料及びレーキからなる群から選択される着色剤、ポリマー母材、前記母材の全体にわたり分布されている二次粒子及び両親媒性ポリマー安定剤を含むポリマー粒子であって、

該ポリマー母材は、アクリル酸、メタクリル酸及びエタクリル酸からなる群から選択されるエチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマー、及びスチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート及びステアリルメタクリレートからなる群から選択されるエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されており、

該二次粒子はスチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びイソボルニルメタクリレートからなる群から選択されるエチレン性不飽和疎水性モノマーから形成されている疎水性ポリマーからなり、該疎水性ポリマーは前記ポリマー母材と異なる場所のポリマー粒子。

【請求項 2】

前記ポリマー母材がメタクリル酸である第一モノマーとステアリルメタクリレートである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されたものである、請求項 1 に記載のポリマー粒子。

【請求項 3】

10

20

前記ポリマー母材が架橋されている、請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリマー粒子。

【請求項 4】

前記二次粒子が、前記ポリマー母材を形成するために使用される前記第二モノマーと同一である疎水性モノマーを含むモノマー又はモノマーブレンドから形成される、請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリマー粒子。

【請求項 5】

前記二次粒子がスチレン及びメチルメタクリレートから形成される、請求項 4 に記載のポリマー粒子。

【請求項 6】

染料、顔料及びレーキからなる群から選択される着色剤、ポリマー母材及び該母材の全体にわたり分布した二次粒子を含むポリマー粒子を製造する方法であり、

該ポリマー母材は、アクリル酸、メタクリル酸及びエタクリル酸からなる群から選択されるエチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマー、及びスチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート及びステアリルメタクリレートからなる群から選択されるエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されており、

前記二次粒子は、スチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びイソボルニルメタクリレートからなる群から選択されるエチレン性不飽和疎水性モノマーから形成されている疎水性ポリマーからなるところの方法であって、

該方法は、以下の工程

A) 前記第一モノマー及び第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されるポリマー塩の水性相を準備する工程、

B) 前記水性相中で前記二次粒子を形成するか又は前記二次粒子を前記水性相と混ぜ合わせ、続いて該水性相に着色剤を配合する工程、

C) エマルションを形成するための両親媒性ポリマー安定剤を含む水不混和液体相中で前記水性相からなる分散液を形成する工程、及び

D) 該分散液を脱水に付し、水が該水性相から蒸発されることにより、前記ポリマー母材の全体にわたって前記二次粒子が分布するポリマー粒子を形成するところの工程

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー粒子及びそれらを製造するための方法に関する。特に興味深いポリマー粒子は、有効成分とりわけ封入着色剤を含有する。

【背景技術】

【0002】

有効成分の封入は、多くの方法によって達成され得る。それらの技術のいくつかは中心コアの周りにポリマー状シェル又は有効成分を形成することを含む。他の方法は、有効成分が全体にわたり分布されたポリマー状物質の母材を製造することを含む。

カプセルを製造するための様々な方法が文献において提案されている。例えば疎水性液体をメラミンホルムアルデヒド予備縮合物を含有する水性媒体に分散すること、そして次に pH を減少させることによって、疎水性液体をカプセル化して、疎水性液体を取り囲んでいる不浸透性のアミノプラスチック樹脂シェル壁を生ずることが知られている。このタイプの方法の変形物は、特許文献 1、特許文献 2 及び特許文献 3 において記載され、これら文献においては前記カプセルが感圧無カーボン複写紙に使用するためのカプセル化したインクを提供するために好ましく使用される。

しかしながら、メラミンホルムアルデヒド樹脂ベースのカプセルは不浸透性かつ耐久性でもあるにもかかわらず、それらは高温でより不浸透性でないために不利点を被る傾向に

10

20

30

40

50

ある。加えてそれらにはホルムアルデヒドが発生する危険もある。

ポリマーシェルを形成するための典型的な技術は、例えば、特許文献 4、特許文献 5 及び特許文献 6、特許文献 7 並びに特許文献 8 に記載される。

【 0 0 0 3 】

特許文献 9 において、例えばゼラチンの水性溶液中に分散した酵素の液滴が水中に分散され、そして次に架橋されて、酵素含有ゼラチンの架橋粒子を与える。

特許文献 10 には、酵素又は他の生物学的に生成された物質のカプセル化方法：ポリマー状物質を該生物学的に生成された物質を含有する水性液体と混合し、この混合物を水不混和性液体に分散させ、その分散液を共沸させることによる該ポリマー状物質の母材中へのカプセル化方法が記載されている。生成物は、回収され得る比較的粗いビーズでも、前記水不混和性液体中の小さい粒子の安定な分散液でもあり得る。

特許文献 11 において、液体の又は他の洗浄剤のための酵素のカプセル化のために主に意図された様々な組成物及び方法の記述がある。そこで記述される一種の生成物は、酵素を含有する母材ポリマーを含むコア、該コアの周りの油及び該油の周りのポリマーシェルを有する粒子を含む。

有効成分を含有する母材ポリマーの粒子は油中分散液として形成され得、及びこの分散液は次にカプセル化用ポリマー又はポリマーのブレンドの水性溶液中に分散され得、及び次に有効成分を含有する母材ポリマーの粒子を含有する油粒子の周りでポリマーの析出を起こさせ得る。

特許文献 12 は、水溶性塩と有効成分が全体にわたり分散又は溶解されている酸に比較的不溶性及び非膨潤であるポリマーの揮発性アミンとの溶液として取り入れられたポリマー粒子を形成するための方法を記載し、及び前記溶液は乾燥母材を形成するため及びアミンを揮発するために加熱され、そしてそれにより、酸に不溶であるポリマーを形成する。有効成分の放出は pH を注意深く調整することによって調節され得る。この方法は、比較的大きなサイズの原料、特に酵素、真菌類、孢子、バクテリア、細胞又は抗生物質の封入のために特に設計され、前記比較的大きなサイズの原料は適する放出機構としての pH 調整によって放出される。

特許文献 13 は、洗浄有効成分を含むポリマー母材を有する粒子を含む粒子状組成物を記載し、ここで該ポリマー母材はエチレン性不飽和疎水性モノマーとエチレン性不飽和置換アミンモノマーとのコポリマーである遊離塩基形態のカチオン性ポリマーから形成されている。前記母材粒子は遊離塩基ポリマー無機溶媒の溶液を形成するために有機溶媒中で溶解している間に遊離塩基モノマーと疎水性モノマーを重合することによって製造され得る。この後に揮発性酸の水性溶液の添加が続き、ここで該溶媒は該酸より高い揮発性を有する。前記溶媒は次にポリマーの塩形態の水溶液を残すために蒸留される。適する揮発酸は酢酸であり、その場合、適する溶媒は n - ブチルアセテートである。有効成分は、特にそれらが含有されるところの媒質の希釈によって放出され得る酵素を含む。

上述した文献のすべてが、後の工程で放出される有効成分の封入又はカプセル化に関係しており、そしてそれ故に物質、特に比較的小さいサイズの種の永久封入の達成するための方法のいかなる指示も与えない。

【 0 0 0 4 】

カプセル化された又は封入された着色剤を提供するための種々の技術が既知である。

特許文献 14 は無水塩基又は賦形剤中に分散した活性化可能な潜在顔料を有する化粧品調合物を記載する。粉末顔料又は液体キャリア分散剤は、マイクロサイズの粒子の安定した、乾燥した、易流動性の粉末を形成するためにマイクロカプセル化される。カプセル化の好ましい方法は、液滴形成によるもの、例えば、連続した外部水性相中で液体分散剤を乳化してマイクロサイズの液滴を形成することによるものであり、及びそれぞれの液滴上又は周りに析出物を形成し、それにより外壁又はシェルを形成するような方法でコロイド状物質の錯体が外部相に添加される。マイクロカプセルは、物理的力にさらされたとき破裂し、そして潜在顔料を放出するよう意図されている。

特許文献 15 は、化粧品の製造に有用な顔料粒子をカプセル化する方法に関する。

顔料粒子の湿潤性、分散性及び耐熱性を上げるためのビニルポリマーでのカプセル化方法を採用することがこの開示の対象である。前記カプセル化の方法は水性媒体における酸化還元又は遊離ラジカルのビニル重合を含む。

特許文献16は、ポリマー状シェル内にカプセル化された、液状、ゲル状、ワックス状又は低温融解性固体内にマイクロカプセル化された固体の非磁気性着色剤物質を記載する。固体着色剤物質表面の親油性を増加するシラン又はチタネートのカップリング剤が前記シェル上に吸収されている。

特許文献17は、脂肪族炭化水素溶媒の分散用液体において少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマーを重合することを含み顔料をカプセル化する方法に関する。これは重合モノマーのための活性溶媒の存在下において行われる。前記方法は約0.2から約6質量%までの重合可能なエチレン性不飽和酸、約0.2から約6質量%までのイミン、及び2個のポリマー状セグメントを含有する枝分かれしたコポリマーを含む約1から約40%までの分散安定剤を採用する。第一のセグメントは分散液体によって溶媒和され、そして第二のセグメントは第一のセグメントと異なる極性のアンカーポリマーであり、及び分散用液体によって比較的不可溶媒和であり、及びエチレン性不飽和モノマーの重合粒子とともに定着可能である。このアンカーポリマーは、擬似分散剤を形成するためにエチレン性不飽和モノマーと共重合可能である側基を含有する。

特許文献18は、樹脂に溶媒和した染料を取り入れること及び化粧品キャリアと混ぜることによって形成されている顔料を含む化粧品組成物に関する。顔料の存在量は、皮膚、ネイル又は髪の毛に適用された場合に魅力的な化粧効果をもたらすために十分な魅力的な量の顔料の存在をもたらすのに十分である。化粧品に許容可能ないかなる可溶染料も使用され得る。微粉末に粉碎され得ることを条件に、いかなる樹脂も使用され得る。溶媒和染料は、可塑化又は溶融樹脂に添加することによって；又は非重合化樹脂溶液並びに染料及び樹脂に対する相互溶剤中で染料を溶解し、次に該樹脂を重合することによって、又は該染料を樹脂と接触させることによって樹脂に取り入れられ得る。前記染料を含浸した樹脂粉末は、様々な化粧品組成物に使用されると言われる。

【0005】

本発明の目的の1つは、様々な条件下で長期にわたって保持され得る封入有効成分を含有するポリマー粒子を提供することである。封入又はカプセル化着色剤を含有する生成物を提供することは特に興味深いことであって、該生成物は該着色剤を長期にわたって、及びまた異なった環境にさらされたときでも保持する。これは永久に保持することは一般に難しいところの顔料、油溶性及び水溶性染料にあてはまる。化粧品組成物において前記染料又は顔料が永久に保持されない場合、これは化粧品の長期視覚効果を弱める。

特許文献19はこの問題を課題とし、並びにポリマー母材及びその全体にわたり分布された着色剤を含むポリマー粒子を提供する。ポリマー母材は、揮発性対イオンの塩であってエチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマー、及び50を超えガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能であるエチレン性疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成される。典型的な母材ポリマーはスチレンとアンモニウムアクリレートとから形成されているコポリマーを含む。前記ポリマー粒子は、非常に優れた保持特性を示し、及び様々な条件下で着色剤を保持することができる。しかしながら、それらの粒子は、それらは粗野に扱われたとき一定の条件下で割れ及び粉碎さえし得るという欠点があり、そしてこれは着色剤の損失を招く。

【0006】

本発明のさらなる目的は、耐粉碎であり及び粗野な扱いに耐え得る粒子を提供することである。1つの特定の態様は、有効成分、特に着色剤を含有する耐粉碎粒子を提供することである。

特許文献20は、表面が直径約0.1ミクロンの半球状の隆起で覆われている平均粒径10ないし100ミクロンを有する球状粒子を記載している。前記粒子は、アルファオレフィンと3個ないし8個の炭素原子を有するアルファベータエチレン性不飽和カルボン酸のコポリマーから形成され、ここで前記コポリマーは金属イオンとの中和によってイオン

10

20

30

40

50

化されたカルボン酸基を90パーセントまで有する。前記粒子はガラスのための透明な耐粉砕被膜の製造に有用である易流動性粉末を形成する。

【特許文献1】英国特許出願公開第2073132号明細書

【特許文献2】オーストラリア特許出願公開第27028/88号明細書

【特許文献3】英国特許出願公開第1507739号明細書

【特許文献4】英国特許第1,275,712号明細書

【特許文献5】英国特許第1,475,229号明細書

【特許文献6】英国特許第1,507,739号明細書

【特許文献7】独国特許第3,545,803号明細書

【特許文献8】米国特許第3,591,090号明細書

10

【特許文献9】米国特許第3,838,007号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第356,240号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第356,239号明細書

【特許文献12】米国特許第5,744,152号明細書

【特許文献13】国際公開第97/24178号パンフレット

【特許文献14】国際公開第91/06277号パンフレット

【特許文献15】米国特許第5234711号明細書

【特許文献16】欧州特許第225799号明細書

【特許文献17】米国特許第3876603号明細書

【特許文献18】欧州特許第445342号明細書

20

【特許文献19】国際公開第02/090445号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ポリマーに封入された着色剤を提供することであり、ここで前記粒子は粉砕せず、及びまた前記着色剤は長期間の使用後でさえ浸出ししない。1つの局面において、化粧品調合物に組み込むためのポリマー粒子に染料の溶液を封入する方法を提供することが望まれるだろう、そしてここで該染料は永久に封入されたままであり、及び適用の前、最中又は後に放出されない。

加えて着色剤のカプセル化又は封入は着色剤の視覚上の欠陥を生じ得る。これは特定の波長からの光をポリマーが吸収する結果であり得、又は時にはポリマー粒子の変則な形態の結果であり得る。粒子が耐粉砕性ではない場合にもこうしたことがある。粒子中の割れ目又は壊れた粒子がまた着色剤の視覚上の欠陥をもたらすだろう。

30

様々な用途に使用され得る改善した耐粉砕性を有する粒子を提供する必要がある。特に封入又はカプセル化着色剤を含有する生成物を提供することが必要であって、該生成物はより長期にわたって着色剤を保持し、そして異なる環境にさらされた場合に改善した耐粉砕性を示す。これはまた顔料、油溶性及び水溶性染料を用いた場合にもあてはまる。

加えて、また油溶性又は水溶性染料を様々な用途において顔料として使用し得る生成物に転換するための代替方法を提供することが目的である。

このように本発明のさらなる目的は、改善した視覚効果を生じる封入着色剤含有ポリマーを提供することである。

40

着色剤を保持する特性を組み合わせ、及び厳しい条件下でも耐粉砕性であり、及びまた素晴らしい視覚性状も示す粒子を提供することもまた可能である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

このように本発明に従い、我々は、エチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマー、及び50を超えガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能であるエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されているポリマー母材を含むポリマー粒子であって、二次粒子が前記母材の全体にわたり分布され、該二次粒子は50を超えガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可

50

能であるエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成されている疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーはポリマー母材と異なるところのポリマー粒子を提供する。

【0009】

本発明のさらなる局面において、我々は、ポリマー母材及び該母材の全体にわたり分布した二次粒子を含むポリマー粒子を製造する方法であり、

該ポリマー母材はエチレン性不飽和イオン性モノマーである第一モノマー、及び50を超えるガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能であるエチレン性不飽和疎水性モノマーである第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されており、

前記二次粒子は、50を超えるガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能であるエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成されている疎水性ポリマーを含み、前記疎水性ポリマーは前記ポリマー母材と異なるところの方法であって、

該方法は、以下の工程

A) 前記第一モノマー及び第二モノマーを含むモノマーブレンドから形成されるポリマー塩の水性相を準備する工程、

B) 前記水性相中で前記二次粒子を形成するか、又は前記二次粒子を前記水性相と混ぜ合わせる工程、

C) 好ましくはエマルジョンを形成するための両親媒性ポリマー安定剤を含む水不混和液体相中で本質的に前記水性相からなる分散液を形成する工程、及び

D) 該分散液を水が水性粒子から蒸発されそれにより母材ポリマーの全体にわたり分布された前記二次粒子を含む固体粒子を形成するところの脱水に付す工程

を含む方法を提供する。

本発明の第一の局面による粒子、及び本発明の第二の局面による方法から生じる生成物は高い耐粉碎性を有する。

【0010】

好ましくはポリマー母材を形成するために使用される第一モノマーは揮発性対イオン成分の塩である。脱水工程(D)の間に塩の揮発性対イオン成分が望ましくは蒸発される。これは、対イオン成分の少なくとも一部が蒸発されたことを意味する。例えば、ポリマー母材がアンモニウム塩である場合、揮発性成分アンモニアは蒸発されるだろう。その結果として、蒸留工程の間に、母材ポリマーがその遊離酸又は遊離塩基の形態に転換されるだろう。

望ましくは、本発明の粒子は有効成分、例えばUV吸収剤、UV反射剤、難燃剤、活性染料トレーサ物質を含み得る。好ましくはポリマー粒子は着色剤を含む。着色剤は顔料、染料又はレーキから選択され得る。粒子を調製する方法において、有効成分、例えば、着色剤が母材ポリマーの全体にわたり分布し得るように有効成分(例えば着色剤)が水性相に溶解されるか、又は分散されることが特に望ましい。我々は、本発明のポリマー粒子が改善した視覚性能と一緒に改善した耐粉碎性を示すこと、及びさらに長期間の使用のもとでさえポリマー母材は着色剤のようないかなる封入有効成分を放出させないことを見出した。有効成分、特に着色剤がポリマー母材の全体にわたり分布されている粒子を提供することが特に好ましく、及びさらにポリマー母材が有効成分(着色剤のような)に不浸透性である必要がある。

ポリマー状生成物はポリマー母材が架橋されている場合、さらに強化され得る。この架橋は、前記方法において架橋工程を含む結果であり得る。これはポリマー中に自己架橋基、例えばメチロール官能基を有するモノマー反復単位を含むことによって達成され得る。しかしながら好ましくは架橋は、水性相ポリマーを有する架橋剤を含むことによって達成され得る。架橋剤は一般にポリマー鎖上で官能基と反応する化合物である。例えばポリマー鎖がアニオン基を含有する場合、適した架橋剤はアジリジン、ジエポキシド、カルボジアミド、シラン又は多価金属、例えばアルミニウム、亜鉛又はジルコニウムであり得る。1つの特に好ましい架橋剤はアンモニウムジルコニウム炭酸塩又は酸化亜鉛である。別の

10

20

30

40

50

特に好ましい架橋剤の類はポリマー鎖間、例えばシラン又はジエポキシドの共有結合を形成する化合物を含む。

架橋プロセスは望ましくは脱水工程の間起こる。このように架橋剤が含まれる場合、それは一般に脱水が始められるまで休止状態のままだろう。

【0011】

我々は、50 を超える、好ましくは60又は80 より高いガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能である疎水性ポリマーの特別な組み合わせから形成されるポリマーが着色剤又は他の有効成分に対する不浸透性に関してかなり改善した性能を示すことを見出している。疎水性モノマーという場合、我々はモノマーが水100 mLにつき5 g未満の水溶解性を有することを意味する。

10

【0012】

ポリマーに対するガラス転移温度(T_g)は、その温度未満では(1)分子全体の移行運動、及び(2)鎖の40ないし50個の炭素原子セグメントのコイルリング及びアンコイルリングの両方が停止する温度としてEncyclopedia of Chemical Technology, Volume 19, fourth edition, page 891において定義されている。従って、そのT_g未満では流動又はゴム弾性を示さないだろう。ポリマーのT_gは示差走査熱量測定法(DSC)を使用して決定され得る。従って、既知のT_gを有する参考試料及び試験試料は別々に、しかしながら線形温度プログラムに従い並行して加熱される。2つの加熱器は、同一の温度で2個の試料を維持する。これを達成するために2つの加熱器に供給された電力が監視され、そして両者間の差が基準温度の関数としてプロットされ、該差は温度の関数としての比熱の記録として解釈する。基準温度が上げられるか又は下げられ、及び試験試料が転移に近づいたとき、温度を保つために要求される熱量は転移が吸熱性であるか又は発熱性であるか次第で、より大きく又は小さくなるだろう。ガラス転移温度を示す典型的なプロットは図1に示される。

20

一般に粒子の平均粒径は約100ミクロンより小さい。通常、平均粒径は小さい、例えば70又は80ミクロンより小さく、しばしば40又は50ミクロンより小さい傾向があり、及び典型的には平均粒径は750ナノメートル及び40ミクロンの間であろう。好ましくは平均粒径は10ないし40ミクロンの範囲、通常10と30ミクロンの間である。平均粒径は文献に十分記載される標準手順に従いクーラー(Coulter)粒度分布測定装置によって測定される。

30

【0013】

学説に制限されることなく、イオン性モノマーと前記疎水性モノマーの特定の組み合わせが着色剤又は他の有効成分に対する不浸透性改善に関与すると思われる適度な疎水性及び硬度をポリマーにもたらす。疎水性ポリマーを含む二次粒子の存在は、本発明の粒子に改善した耐粉碎性をもたらすことに関与するように思われる。

典型的には、母材ポリマーを作るためのモノマーブレンドは、少なくとも50質量%の疎水性モノマーを含有し得、残部はイオン性モノマー又は潜在的にイオン性ポリマーからなる。一種以上のアニオン性モノマー又は一種以上のカチオン性モノマーがイオン性モノマーとして使用され得る。カチオン性モノマー及びアニオン性モノマーブレンドを使用することも可能であり得る。一般に、疎水性モノマーは少なくとも60質量%の量で存在し得る。

40

好ましい組成物は、65と90質量%の間、例えばほぼ70又は75%の疎水性ポリマーを含有する。

前記疎水性モノマーの具体例は、スチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びイソボルニルメタクリレートを含む。

ポリマーの浸透性を不利に増加させずに、疎水性モノマーを、少なくとも50 のガラス転移温度を有するホモポリマーを形成する能力のないエチレン性不飽和カルボン酸エステルと置き換えることは可能ではないことが見出されている。好ましくは、依然としてT_gが少なくとも60 又は少なくとも80 であるべきである。例えば、本発明の疎水性

50

モノマーを他の(メタ)アクリルエステル、例えば2-エチルヘキシルアクリレートに置き換えることは不適當である。最も良い結果は、一般に非常に高いTgのポリマーを形成することが可能であるモノマーの使用によって得られる。それゆえに好ましくない生成物は、疎水性モノマーとしてエチルアクリレート又はプロピルアクリレートを用いて生成されるだろう。

【0014】

イオン性モノマーはアニオン性もしくはカチオン性基を含有し得、又はもう1つの方法として場合によっては潜在的にイオン性、例えば酸無水物の形態であり得る。好ましくは、イオン性モノマーがエチレン性不飽和アニオン性又は場合によっては潜在的にアニオン性のモノマーである。適したアニオン性又は潜在的にアニオン性のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含む。好ましいアニオン性モノマーはカルボン酸又は無水酸である。

イオン性モノマーがアニオン性、例えばカルボン酸又は無水物であるとき、揮発性対イオンはアンモニウム又は揮発性アミン成分であり得る。一般には、揮発性アミン成分は低から中程度の温度で、例えば200 までの温度によって蒸発され得る液体であるだろう。好ましくは、100 未満の温度、減圧下で揮発性アミンを蒸発することが可能であろう。このようにポリマーは遊離酸形態で生成され、そして次に水酸化アンモニウム又は揮発性アミン、例えばエタノールアミン、メタノールアミン、1-プロパノールアミン、2-プロパノールアミン、ジメタノールアミン及びジエタノールアミンの水性溶液で中和され得る。もう1つの方法として、ポリマーはアニオン性モノマーのアンモニウム又は揮発性アミン塩を疎水性モノマーと共重合することによって調製され得る。

【0015】

一般に、母材モノマーはいずれかの適した重合方法によって調製され得る。例えばポリマーは、都合の良いことには例えば欧州特許出願公開第697423号明細書又は米国特許出願公開第5070136号明細書に記載されるような水性エマルジョン重合によって調製され得る。ポリマーは、次に水酸化アンモニウム又は揮発性アミン水性溶液の添加によって中和され得る。

典型的な重合方法において、疎水性モノマーとアニオン性モノマーブレンドは、適した量の乳化剤を含有する水性相へと乳化される。典型的には、乳化剤は水性エマルジョンを形成するために適したいずれの商業上入手可能な乳化剤でもあり得る。望ましくはそれらの乳化剤は、モノマー水不混和相より水性相においてより可溶である傾向があり、従って高い親水親油平衡(HLB)を示す傾向があるだろう。モノマーの乳化は、モノマー/水性相を強制的な攪拌又はせん断を受けさせること又はもう1つの方法としてモノマー/水性相をふるい又はメッシュに通すことを含む、既知の乳化技術によってもたらされ得る。重合は次に、適する開始剤系、例えばUV開始剤又は熱開始剤の使用によってもたらされ得る。適した重合開始の技術はモノマーの水性エマルジョンの温度を70又は80 より上に上げ、そして次にモノマーの質量に基いて過硫酸アンモニウムを50と1000 ppmの間で加えることだろう。

【0016】

一般に母材ポリマーは、200,000(工業標準パラメータを用いてGPCにより測定される)までの分子量を有する。好ましくは、ポリマーは50,000未満、例えば2,000ないし20,000の分子量を有する。通例、母材ポリマーの最適な分子量はおよそ6,000ないし12,000である。

特に好ましい母材ポリマーは、スチレンとアンモニウムアクリレートのコポリマーである。より好ましくは、このポリマーは方法が架橋剤を用いる場合に使用され、該架橋剤は特に炭酸ジルコニウムアンモニウム又は酸化亜鉛である。

【0017】

本発明の方法の別のバージョンにおいて、イオン性モノマーはカチオン性又は潜在的に

10

20

30

40

50

カチオン性、例えばエチレン性不飽和アミンであり得る。本発明のこの形態において、揮発性対イオン成分は揮発性酸成分である。このように本発明のこの形態において、母材ポリマーは、アニオン性モノマーがカチオン性又は潜在的にカチオン性のモノマーによって置換されることを除いて前述のアニオン性母材ポリマーと類似の方法において形成される。一般にポリマーが遊離アミンと疎水性モノマーとのコポリマーの形態において調製される場合、それは適する揮発性酸、例えば酢酸、ギ酸、プロパン酸、ブタン酸又は炭酸さえも含むことによって中和される。好ましくはポリマーは揮発性カルボン酸によって中和される。

【 0 0 1 8 】

適するカチオン性又は潜在的にカチオン性のモノマーは、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド又はアリルアミン及び他のエチレン性不飽和アミン及びそれらの酸付加塩を含む。典型的に前記ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートは、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノブチルメタクリレート、ジエチルアミノブチルアクリレート及びジエチルアミノブチルメタクリレートを含む。典型的に、前記ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、ジメチルアミノメチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミノブチルメタクリレート、ジエチルアミノブチルアクリレート及びジエチルアミノブチルメタクリルアミドを含む。典型的に、前記アリルアミンはジアリルアミン及びトリアリルアミンを含む。

【 0 0 1 9 】

二次粒子は、50 を超えるガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能であるエチレン性不飽和疎水性モノマー及び所望により他のモノマーから形成されている疎水性ポリマーを含み、該疎水性ポリマーはポリマー母材とは異なる。エチレン性不飽和疎水性モノマーは、母材ポリマーを形成するために使用される第二モノマーに関し上記で定義されたいずれのモノマーでもあり得る。好ましくは、疎水性モノマーはポリマー母材を形成するために使用される第二モノマーと同じである。前記疎水性モノマーの具体的な例は、スチレン、メチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びイソボルニルメタクリレートを含む。好ましくは疎水性モノマーがスチレンである。

前記疎水性モノマーは単独で重合され得るか、又はもう1つの方法として上記で定義された一種以上の他の疎水性モノマーと重合化され得る。50 を超えるガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能な疎水性モノマーではない他のモノマーを含むことが可能であるが、但しそのようなモノマーがいかなる有害効果ももたらさないことが条件である。他のモノマーは疎水性モノマーの形態、例えば2-エチルヘキシルアクリレート又はステアリルアクリレートのようなアクリル又はメタクリル酸の長鎖アルキル及びエステルであり得る。典型的に、そのようなモノマーが含まれる場合、それらは二次粒子のために使用されるモノマーの質量に基づき20質量%以下の量で存在すべきである。好ましくは、それらのモノマーは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満の量で存在するだろう。

【 0 0 2 0 】

もう1つの方法として他のモノマーは親水性モノマーであり得る。親水性モノマーは非

10

20

30

40

50

イオン性、例えばアクリルアミドであり得、又はそれはイオン性、例えば母材ポリマーを形成するために使用される第一モノマーに関して定義された通りであり得る。一般に、そのようなモノマーは、ポリマーが疎水性であるためにより少ない割合で使用される傾向にある。そのようなモノマーが含まれる場合、それらは二次粒子に対し使用されるモノマーの質量に基づき20質量%以下の量で存在すべきである。好ましくは、それらのモノマーは10質量%未満、及びより好ましくは5質量%未満の量で存在するだろう。

特に好ましくは二次粒子が50 を超えるガラス転移温度のホモポリマーを形成することが可能である一種以上のエチレン性不飽和疎水性モノマーからもっぱら形成されている疎水性ポリマーを含むことである。特に適する疎水性ポリマーはスチレンとメチルメタクリレートのコポリマー及びスチレンのホモポリマーである。スチレンとメチルメタクリレートのポリマーは、少なくとも40質量%のスチレン及び60質量%までのメチルメタクリレートを含まるだろう。好ましくは、コポリマーは50:50ないし95:5、及びより好ましくは60:40ないし80:20、より好ましくは70:30ないし75:25の間のスチレンとメチルメタクリレートの質量比を有するだろう。

一般に、二次粒子は1ミクロン未満、及び通常750nm未満の平均粒径を有するだろう。好ましくは、二次粒子は50ないし500nmの範囲における平均粒径を有するだろう。二次粒子はいかなる慣用の方法によっても調製され得る。典型的に、粒子は水性エマルジョン重合によって調製され得る。好ましくは、粒子は例えば欧州特許出願公開第531005号明細書又は欧州特許出願公開第449450号明細書において記載されるような先行技術において文書化されているいずれかの典型的なマイクロエマルジョン重合方法に従う水性マイクロエマルジョン重合によって調製される。

典型的には、二次粒子は、連続水性相(20と80質量%の間)、モノマーを含む分散した油相(10と30質量%の間)、及び界面活性剤及び/又は安定剤(10と70質量%の間)を含むマイクロエマルジョンを形成することによって調製され得る。一般に界面活性剤及び/又は安定剤は、主に水性相において存在する。好ましい界面活性剤及び/又は安定剤はポリマー母材を形成するために使用されるポリマーの水性溶液である。特に好ましい界面活性剤/安定剤は、母材ポリマーに関し上記で定義されたようなアンモニウムアクリレートとスチレンのコポリマーである。

【0021】

マイクロエマルジョンにおけるモノマーの重合は、適した開始剤系、例えばUV開始剤又は熱開始剤によってもたらされ得る。適した重合開始技術は、例えば、モノマーの水性エマルジョンの温度を70又は80 を超えるまで上昇し、そして次にモノマーの質量に基づき50と1000ppmの間の過硫酸アンモニウム又はアゾジイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を加えることである。もう1つの方法として、適する過酸化物、例えば室温で硬化する過酸化物、又は光開始剤も使用し得る。重合が約室温で、例えば光開始剤を用いて行われることが好ましい。

一般に、二次粒子は2,000,000(工業標準パラメータを使用したGPCによって測定された)までの分子量を有するポリマーを含む。好ましくはポリマーは、500,000未満、例えば5,000ないし300,000の分子量を有する。通常、ポリマー状二次粒子に対する最適な分子量は100,000と200,000の間である。

二次粒子が、コアがポリマー状シェルに囲まれた疎水性ポリマーからなるところのコアシェル構造を有することが好ましい。より好ましくは二次粒子は疎水性ポリマーを含むコア及び母材ポリマーを含むシェルを含む。母材ポリマーのシェルが疎水性ポリマーのコアの周り及び重合の間に形成されることが特に好ましい。

【0022】

前に示したように、本発明の粒子は有効成分、例えばUV吸収剤、UV反射剤、難燃剤、活性染料トレーサ物質又は好ましくは着色剤を含み得る。

粒子は一種以上の着色剤を含有し得、該着色剤はいかなる着色剤、例えば染料、顔料又はレーキでもあり得る。典型的に適する着色剤は、CTFA及びFDAによって化粧品の使用に認められている、レーキ、酸化鉄、二酸化チタニウム、硫化鉄のようないずれかの

10

20

30

40

50

本発明に従う粒子を得る方法において、本発明は、水不混和性液体にポリマー状両親媒性安定剤を含むことが望ましい。両親媒性安定剤は、いかなる適した商業上入手可能な両親媒性安定剤、例えばHYPERMER（登録商標）（ICIから入手可能）でもあり得る。適する安定剤は、国際公開第97/24179号パンフレットにおいて記載される安定剤を含む。界面活性剤のような、両親媒性安定剤に加えて他の安定化物質を含むことが可能だが、一般に唯一の安定化物質が両親媒性安定剤であることが好ましい。

本発明の方法において、脱水工程はいかなる都合の良い方法によっても達成され得る。望ましくは、脱水は油中の分散剤に減圧蒸留を受けさせることによってもたらされ得る。一般にこれは高い温度、例えば30以上の温度を要するだろう。より高温な例えば80ないし90を用いることが可能であり得るが、一般には60又は70未満の温度を使用することが好ましい。

10

減圧蒸留の代わりに噴霧乾燥による脱水をもたらすことが望まれ得る。適切にはこれは国際公開第97/34945号明細書において記載される噴霧乾燥方法によって達成され得る。

脱水工程は母材ポリマーの水性溶液から水を、及びまた揮発性対イオン成分を除去し、その結果水中において不溶性かつ非膨潤物である乾燥ポリマー母材を生じ、ここには二次粒子及び所望によりポリマー母材の全体にわたり分布される有効成分（例えば着色剤）を含有する。

本発明の粒子は、様々な産業上の用途において、例えばインク、紙及び化粧品組成物のようなパーソナルケア組成物及び他のパーソナルケア調合物の製造に使用され得る。

20

以下の実施例は本発明の説明である。

【実施例】

【0024】

実施例1

顔料60質量%及び架橋母材ポリマー40質量%を含む黄色に着色された耐粉碎マイクロビーズを以下のように調製した：

水性相を、14質量%のスチレン-アクリル酸コポリマー（65/35質量%モノマー比、分子量6000）で安定化された32質量%のスチレン-メチルメタクリレートコポリマー（モノマー比70/30質量%、分子量200,000）マイクロエマルジョンを含有する46%のポリマーマイクロエマルジョン488gを水790gで希釈し、そして次に高速攪拌機の下で黄色10号アルミニウムレーキ粉末（元キングフィッシャー製）313g及び二酸化チタン56gを粉碎することによって調製した。生じた水性顔料分散剤に、50%の炭酸ジルコニウムアンモニウム水性溶液19gを加えた。

30

別に、油相を、イソパラ（Isopar）G溶媒（エクソンモービルから入手可能）1800gで20%の両親媒性安定剤（90質量%のステアリルメタクリレート、10質量%のメタクリル酸、分子量40,000）を希釈することによって調製した。上記水性相を、20ミクロンの平均水性液滴粒子径を有する油中水エマルジョンを形成するために高速せん断ホモジナイザー下でこの油相に加えた。形成したエマルジョンを減圧蒸留のために設定された1リットルの反応装置に移した。エマルジョンを60まで温め、そして次に水/イソパラG溶媒混合物を除去するために減圧蒸留を受けさせた。さらなる水が蒸留物に集まらなくなるまで減圧蒸留を100で続けた。次に、反応器の内容物をジルコニウム架橋剤とカルボキシル化支持樹脂との間の架橋反応を達成するためにさらに1時間そのままの状態にした。

40

この熱処理工程の後、反応器の内容物を25に冷却し、そして形成した着色マイクロビーズをろ過により単離し、そして90でオープン乾燥した。

最終生成物は20ミクロンの平均粒径を有する自由流動黄色マイクロビーズであった。

【0025】

実施例2

赤く着色されたマイクロビーズを、赤色7号カルシウムレーキ粉末（元キングフィッシャー製）313gが黄色10号アルミニウムレーキ粉末の代わりに使用されることを除い

50

ては実施例 1 に記載される同様の方法で調製した。

実施例 3

青く着色されたマイクロビーズを、青色 1 号アルミニウムレーキ粉末（元キングフィッシャー製）313g が黄色 10 号アルミニウムレーキ粉末の代わりに使用されることを除いては実施例 1 に記載される同様の方法で調製した。

実施例 4

この実施例は、この発明によって得られる着色されたマイクロビーズの耐粉碎性を説明する。実施例 1 の黄色マイクロビーズ 30g をミリスチン酸イソプロピル 270g に添加した。その結果生じるマイクロビーズスラリーを 75℃ まで温め、そして次に高速せん断混合機を用いて 6,000rpm で 30 分間均質化した。この処理の後に混合物を室温まで冷却し、そしてマイクロビーズを光学顕微鏡の下で試験した。図 2 は本発明に従い作成した着色粒子を示す。

【0026】

実施例 5

水性相を、46% のポリマーマイクロエマルジョン（スチレン - アクリル酸コポリマーで安定化されたスチレン - メチルメタクリレートコポリマーマイクロエマルジョン）200g を水 100g で希釈することによって調製した。この中に青色 1 号アルミニウムレーキ粉末（元キングフィッシャー製）31g を高速せん断混合機の下で分散した。結果として生じた分散液に水 80g 中酸化亜鉛水和物 20g を含むスラリーを添加した。

別に、油相を、イソパラ G（エクソンモービル製）600g で 20% の両親媒性安定剤（ステアリルメタクリレート（90 質量%） - メタクリル酸コポリマー（10 質量%）からなる）44g を希釈することによって調製した。

20 ミクロンの平均粒径を有する油中水滴エマルジョンを形成するためにホモジナイザーを使用して水性相を油相に分散した。このエマルジョンを蒸留のために用意された一連の装置に移した。このエマルジョンを減圧蒸留のために 1 リットルの反応装置に移した。エマルジョンを 50℃ まで温め、そして水が蒸留物中にそれ以上集まらなくなるまで減圧蒸留、及び加熱（最大温度 100℃）を受けさせた。この後、反応器の内容物を架橋反応を完了するために更なる時間の間約 100 分でそのままの状態にした。これが完了した後、反応塊を 25℃ まで冷却し、着色したビーズを回収するためにろ過した。最後にビーズを 20 ミクロンの平均粒径を有する易流動性青色粉末を生成するために 90℃ でオープン乾燥した。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】図 1 は、ポリマーのガラス転移温度を示す典型的なプロットを示す。

【図 2】図 2 は、本発明に従い製造した黄色マイクロビーズの光学電子顕微鏡写真を示す。

。

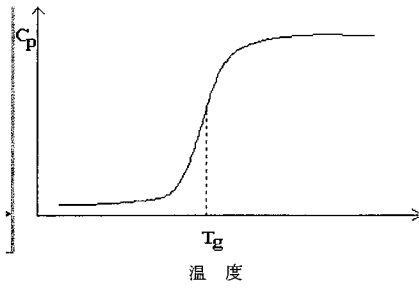
10

20

30

【 図 1 】

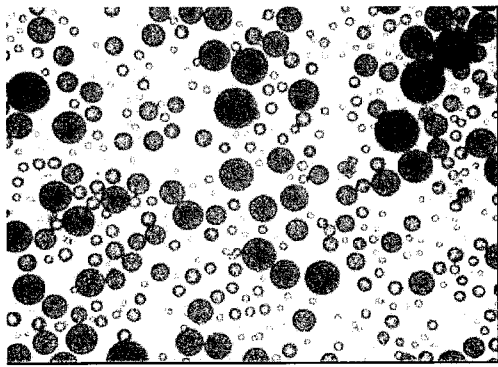
図 1



【 図 2 】

図 2

黄色マイクロビーズの光学顕微鏡写真



フロントページの続き

- (74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
- (74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏
- (74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
- (72)発明者 エルダー、スチュワート、トッド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07405、バトラー、ストニーブルック コート 20
- (72)発明者 アンドリアノフ、クリスティーナ、リジア
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07506、ホーゾン、サードアベニュー 104
- (72)発明者 ミストリー、キショー、クマー
イギリス国、ウェストヨークシャー、ビーディー14 6エルアール、ブラッドフォード、クレイトン、パスチャーレーン 143
- (72)発明者 プレストン、ジャニン、アンドレア
イギリス国、ウェストヨークシャー、エルエス13 3エスエヌ、リーズ、ブラムレイ、マクラレン フィールズ 9
- (72)発明者 バクスター、マーク、クリストファー
イギリス国、ウェストヨークシャー、ビーディー8 9イーワイ、ブラッドフォード、ウィートレイ レーン、リジェンシーコート6

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開昭59-152451(JP,A)
国際公開第02/090445(WO,A1)
特開平02-043225(JP,A)
特開昭59-152450(JP,A)
特開2003-055468(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/00 - 3/28