

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-518479

(P2018-518479A)

(43) 公表日 平成30年7月12日(2018.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/04 (2006.01)	A 6 1 K 8/04	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/11 (2006.01)	A 6 1 K 8/11	4 H 0 5 9
A 6 1 K 8/92 (2006.01)	A 6 1 K 8/92	
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-563030 (P2017-563030)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月3日 (2016.6.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年1月24日 (2018.1.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/062660
 (87) 国際公開番号 W02016/193435
 (87) 国際公開日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 (31) 優先権主張番号 62/171,723
 (32) 優先日 平成27年6月5日 (2015.6.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 15173503.2
 (32) 優先日 平成27年6月24日 (2015.6.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 390009287
 ファイルメニツヒ ソシエテ アノニム
 FIRMENICH SA
 スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ
 ジュネ 1
 1, route des Jeunes,
 CH-1211 Geneve 8,
 Switzerland
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面上に高度の沈着物を有するマイクロカプセル

(57) 【要約】

本発明は、高い沈着特性を示しかつ例えば香料産業において有利に使用され得る界面重合によって形成されるマイクロカプセルに関する。これらのマイクロカプセルを含む付香組成物および付香された消費製品も本発明の対象である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのマイクロカプセルを含むコア - シェルマイクロカプセルスラリーであって、

a) 油性コア；

b) アニオン性または両親媒性バイオポリマーの存在下で界面重合により形成されたポリマーシェル；および

c) カチオン性ポリマーを含むコーティング

を有し、前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が 0.2 ~ 2.0 である、前記スラリー。

10

【請求項 2】

前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が 0.5 ~ 2.0 である、請求項 1 記載のスラリー。

【請求項 3】

前記アニオン性または両親媒性バイオポリマーが、アラビアガム、大豆タンパク質、カゼインナトリウム、ゼラチン、ウシ血清アルブミン、シュガービートペクチン、加水分解大豆タンパク質、加水分解セリシン、擬似コラーゲン、バイオポリマー SA - N、Pentacare - NA PF、アラビアガムと Revitalin との混合物およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 記載のスラリー。

20

【請求項 4】

前記カチオン性ポリマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとのコポリマー、ヒドロキシエチルセルロースのヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、ポリビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとの四級化コポリマー、グアーヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド官能化多糖、四級化キトサン、四級化タンパク質、コラーゲン、ケラチン、アミノシリコンならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のスラリー。

【請求項 5】

前記カチオン性ポリマーが、ラウルジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン、グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド、ポリクオタニウム PQ 10、ポリクオタニウム PQ 6、ポリクオタニウム PQ 7、アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 記載のスラリー。

30

【請求項 6】

前記油が香料を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のスラリー。

【請求項 7】

前記シェルがポリウレア系である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のスラリー。

【請求項 8】

前記シェルがポリウレタン系である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のスラリー。

40

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に規定されたスラリーを乾燥させることによって得られるマイクロカプセル粉末。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に規定されたマイクロカプセルスラリーまたは請求項 9 に規定されたマイクロカプセル粉末の製造方法であって、以下の工程：

a) 少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネートを油中に溶解して油相を形成する工程；

b) アニオン性または両親媒性バイオポリマーの水溶液を調製して水相を形成する工程

50

;

c) 前記油相を前記水相に加えて水中油型分散液を形成する工程、ここで平均液滴サイズは $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である；

d) 界面重合を引き起こしてスラリーの形のマイクロカプセルを形成するのに十分な条件を適用する工程；

e) カチオン性ポリマーを添加する工程；および

f) 任意にカプセルスラリーを乾燥してマイクロカプセル粉末を得る工程

を含み、

前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーを、前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が $0.2 \sim 20$ となるような量で添加する、前記製造方法。

10

【請求項 1 1】

工程 d) において、ポリアミンを前記分散液に添加する、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 2】

工程 d) において、ポリオールを前記分散液に添加する、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 3】

工程 d) を追加のポリアミンの不在下で実施する、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 4】

前記油が、前記マイクロカプセルスラリーの全質量に対して $20\ \text{質量}\% \sim 50\ \text{質量}\%$ の量で添加された香料またはフレーバーを含む、請求項 1 0 から 1 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 1 5】

前記バイオポリマーを、前記マイクロカプセルスラリーの全質量に対して $0.1\ \text{質量}\% \sim 5\ \text{質量}\%$ の量で使用する、請求項 1 0 から 1 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

前記カチオン性ポリマーを、前記スラリーにおいて $0.1\ \text{質量}\% \sim 5\ \text{質量}\%$ の量で使用する、請求項 1 0 から 1 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

付香組成物であって、

(i) 請求項 6 に規定された香料マイクロカプセルスラリーまたは請求項 9 に規定されたマイクロカプセル粉末、その際、前記油は香料を含む；

30

(ii) 香料担体および付香補助成分からなる群から選択される少なくとも 1 種の成分；および

(iii) 任意に香料補助剤

を含む、前記付香組成物。

【請求項 1 8】

ホームケアまたはパーソナルケア製品の形の消費者製品であって、請求項 6 に規定されたマイクロカプセルスラリー、または請求項 9 に規定されたマイクロカプセルスラリー粉末を含み、前記油が香料、または請求項 1 7 に規定された付香組成物を含む、前記消費者製品。

40

【請求項 1 9】

シャンプー、シャワージェル、リンスオフコンディショナーおよび石鹸バーからなる群から選択される、請求項 1 8 記載の消費者製品。

【請求項 2 0】

マイクロカプセルの表面への沈着の改善方法であって、前記表面を請求項 1 7 に規定された付香組成物または請求項 1 8 に規定された消費者製品で処理することを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

50

技術分野

本発明は、送達システム分野に関する。より詳細には、本発明は、基材に適用される際に特に高い沈着速度を有し、かつ有利には複数の産業、特に香料産業で使用され得る、界面重合によって形成されたマイクロカプセルに関する。これらのマイクロカプセルを含む付香組成物および付香された消費者製品も本発明の対象である。

【0002】

マイクロカプセルは、アニオン性または両親媒性バイオポリマーおよびカチオン性ポリマーを特定の相対的比率で含む。

【0003】

発明の背景

香料産業が直面する問題の1つは、発香性化合物の揮発性、特に「トップノート」の揮発性による、発香性化合物によってもたらされる嗅覚的利益の比較的急速な損失にある。この問題は一般的に、フレグランスを制御された方法で放出するために、送達システム、例えば、香料を含有するカプセルを用いて取り組まれている。

【0004】

消費者製品にうまく使用されるためには、香料送達システムは一定数の基準を満たさなければならない。第1の要件は攻撃的な媒体における安定性に関する。実際、送達システムは、特に洗剤などの界面活性剤ベースの製品に組み込まれる際に安定性の問題を抱える場合があり、前記システムは劣化しやすく、かつ香料保持能力の効率を失いやすい。また、カプセルの優れた安定性と良好な分散性を兼ね備えることも困難である。分散係数は非常に重要である。なぜなら、カプセルの凝集が、実質的な欠点であるカプセル含有製品の相分離のし易さを高めるからである。一方、香料は必要に応じて放出される必要があるため、香料送達システムは、消費者が最終製品を実際に使用している間、特に香気のパフォーマンスに関して機能しなければならない。例えば、香料産業が直面している別の問題は、基材をすぎ工程の後でもできる限り基材上に残るように、最終製品の使用が意図される処理のための基材、例えばテキスタイル、肌、髪または他の表面上に十分に沈着される送達システムを提供することである。この特定の問題に対処するため、カチオン性カプセルの使用が従来技術に記載されている。カチオン性カプセルもいくつかの用途でよりよく分散していることが知られている。

【0005】

例えば、国際公開第01/41915号(WO 01/41915)は、カチオン性電荷を有するカプセルの製造方法を開示している。このような方法は、多種多様なマイクロカプセルに適用できるとされており、特にポリウレタン-ポリウレアマイクロカプセルが挙げられる。それらの形成後、そのカプセルを、カチオン性ポリマーによる処理に適した培地に入れる。カチオン性ポリマーによる処理は、塩基性カプセルスラリーの精製後に行われ、その形成中にカプセル壁に組み込まれなかったアニオン性ポリマーまたは中性ポリマー、およびカプセル化プロセスに関与する他の遊離電荷化合物を除去する。特に、カプセルを希釈し、単離した後、水に再懸濁するか、またはさらに洗浄してアニオン性化合物をさらに除去する。精製工程の後、カプセルを激しく攪拌し、カチオン性ポリマーを加える。ポリビニルピロリドンの部分的に四級化されたコポリマーが、多くの他の適切なポリマーの中で、この目的のために挙げられている。記載された方法は、複数の工程をカプセル形成後に含むので、前記方法は時間がかかり、経済的に利益をもたらさない。

【0006】

米国特許出願公開第2006/0216509号明細書(US 2006/0216509)は、ポリウレアカプセルを正に荷電させる方法も開示している。この方法は、壁の形成中にポリアミンを添加することを含み、カプセルは培地のpHに応じて潜在電荷を有する。形成されると、カプセルは続いて酸の作用またはアルキル化によってカチオン化され、永久的な正電荷を帯びる。したがってカチオン性化合物はカプセル壁と反応し、このカプセル壁を化学的に変化させる。

【0007】

10

20

30

40

50

この出願人による国際公開第2009/153695号(WO2009/153695)は、特定の安定剤の使用に基づいて永久正電荷を有し、かつ基材上に良好な沈着を示す、ポリウレアマイクロカプセルの製造のための簡略化された方法を開示している。

【0008】

これらの従来技術の開示にもかかわらず、香料送達システムは、残留および洗い流し用途のために基材に沈着して基材に付着する能力を改善し、香料の放出と安定性に関して性能を発揮することが依然として求められている。

【0009】

本発明のマイクロカプセルは、この問題を、それらがカチオン性送達システムなどのこれまで知られていたものと比較して、沈着特性に関して劇的な改善を示すことを証明することで解決する。

10

【0010】

本発明は、バイオポリマーとカチオン性ポリマーとを特定の比率で組み合わせた、カプセル化香料および/または他の疎水性材料を送達するための新規なマイクロカプセルを提供する。上記の従来技術の文献はいずれもこのような組み合わせを教示していない。

【0011】

発明の概要

本発明は、高められた沈着特性を有するマイクロカプセルをもたらすことによって上記の問題を解決する。特に、特定の比率でのカチオン性沈着促進剤とアニオン性または両親媒性バイオポリマーからなる乳化剤との会合は、意外にも基板上のマイクロカプセルの沈着率を著しく向上させる。

20

【0012】

したがって、本発明の第1の対象は、少なくとも1つのマイクロカプセルを含むコア-シェルマイクロカプセルスラリーであって、前記マイクロカプセルは、

a) 油性コア；

b) 両親媒性またはアニオン性バイオポリマーの存在下での界面重合によって形成されたポリマーシェル；および

c) カチオン性ポリマーを含むコーティング

を有し、

前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が0.2 ~ 2.0である、前記マイクロカプセルスラリーである。

30

【0013】

本発明の第2の対象は、本発明において規定されるようにスラリーを乾燥させることによって得られるマイクロカプセル粉末である。

【0014】

本発明の第3の対象は、以下の工程を含むマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末の製造方法であって、以下の工程：

a) 少なくとも2個のイソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネートを油中に溶解して油相を形成する工程；

b) アニオン性または両親媒性バイオポリマーの水溶液を調製して水相を形成する工程；

40

c) 油相を水相に加えて水中油型分散液を形成する工程、ここで平均液滴サイズは1 μm ~ 500 μm、好ましくは5 μm ~ 50 μmである；

d) 界面重合を引き起こしてスラリーの形のマイクロカプセルを形成するのに十分な条件を適用する工程；

e) カチオン性ポリマーを添加する工程；および

f) 場合によりカプセルスラリーを乾燥してマイクロカプセル粉末を得る工程

を含み、

前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーを、前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が0.2 ~ 2.0となるような量で添加する、前

50

記製造方法である。

【0015】

本発明の第4の対象は、前記コアが香料を含む、上記に規定されたマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末を含む香料組成物である。

【0016】

本発明の第5の対象は、上記に規定されたマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末または付香組成物を含む消費者製品である。

【0017】

本発明の第6の対象は、上記に規定された付香組成物または消費者製品で前記表面を処理することを含む、マイクロカプセルの表面への沈着を改善する方法である。

10

【0018】

発明の詳細な説明

別段の記載がない限り、パーセンテージ(%)は組成物の質量パーセンテージを示すものである。

【0019】

「バイオポリマー」とは、生体によって生成される生体高分子を意味する。バイオポリマーは、1,000(1千)~1,000,000,000(10億)ダルトンの分子量分布を特徴とする。これらの高分子は炭水化物(砂糖系)またはタンパク質(アミノ酸系)または両方の組み合わせ(ガム)であってもよく、直鎖状または分枝鎖状であってもよい。

20

【0020】

本発明によれば、バイオポリマーは、化学誘導体化によって修飾されておらず、様々な特性を有する様々な官能基に化学的にグラフトする。一例として、カルボキシメチルセルロース(CMC)は本発明によるバイオポリマーではない。

【0021】

本発明の文脈では、生体高分子またはバイオポリマーは、優先的に表面活性物質であり、両親媒性またはアニオン性であるべきである、すなわち9より大きいpHで水中に負に荷電しているべきである。

【0022】

「四級化ポリマー」とは、本明細書ではカチオン性ポリマーが正に荷電していることを意味する。四級化ポリマーまたはポリクオタニウムの名称は、ポリマーを正に荷電させるポリマー中に四級アンモニウムカチオン官能基が存在することを示す。

30

【0023】

「ポリウレア系の」壁またはシェルとは、ポリマーが、アミノ官能性架橋剤またはイソシアネート基の加水分解のいずれかによって生成されたウレア結合を含み、界面重合中にイソシアネート基とさらに反応することができるアミノ基を生成することを意味する。

【0024】

「ポリウレタン系の」壁またはシェルとは、ポリマーが、ポリオールと反応して生成したウレタン結合を含むことを意味する。

【0025】

「油」とは、コア-シェルカプセルのコアを形成する約20の液体の有機相を意味する。本発明の実施形態のいずれか1つによれば、前記油は、香料、フレーバー、化粧品成分、殺虫剤、悪臭中和物質、殺菌剤、殺真菌剤、昆虫忌避剤または誘引剤、薬剤、農薬成分およびそれらの混合物の中から選択される成分または組成物を含む。

40

【0026】

「香料またはフレーバー」とも呼ばれる「香料またはフレーバー油」とは、単一の付香もしくは風味付け化合物または複数の付香もしくは風味付け化合物の混合物を意味する。

【0027】

明確にするために、本発明における「分散液」という表現は、粒子が様々な組成の連続相中に分散される系を意味し、特に懸濁液またはエマルジョンを含む。

50

【0028】

このようなカチオン性ポリマーを、特定の比率でアニオン性または両親媒性バイオポリマーと一緒に使用することに相関があった場合、送達システムのための沈着助剤としてのカチオン性ポリマーの既知の効果が意外にも大幅に向上し得ることが判明した。

【0029】

したがって、本発明の第1の対象は、少なくとも1つのマイクロカプセルを含むコア-シェルマイクロカプセルスラリーであって、前記マイクロカプセルは、

a) 油性コア；

b) アニオン性または両親媒性バイオポリマーの存在下で界面重合により形成されたポリマーシェル；および

c) カチオン性ポリマーを含むコーティング

を有し、前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が0.2~2.0である、前記スラリーからなる。

【0030】

好ましくは、前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比は0.25~5、より好ましくは0.5~2.0である。

【0031】

特定の実施形態によれば、コーティングはカチオン性ポリマーからなる。

【0032】

アニオン性または両親媒性バイオポリマーは、好ましくはアラビアガム、大豆タンパク質、ゼラチン(A型およびB型)、カゼインナトリウム、ウシ血清アルブミン、シュガービートペクチン、加水分解大豆タンパク質、加水分解セリシン、擬似コラーゲン、バイオポリマーSA-N、Pentacare-NA PF、アラビアガムとRevitalinとの混合物およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0033】

適切なアラビアガムとしては、特にAcacia Senegal、Acacia Seyalおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0034】

特定の実施形態によれば、バイオポリマーはカゼインナトリウムを含む。

【0035】

別の実施形態によれば、バイオポリマーはアラビアガムを含む。

【0036】

別の実施形態によれば、バイオポリマーはゼラチンを含む。

【0037】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは大豆タンパク質を含む。

【0038】

別の実施形態によれば、バイオポリマーはウシ血清アルブミンを含む。

【0039】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは、シュガービートペクチンを含む。

【0040】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは、加水分解大豆タンパク質を含む。

【0041】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは、プロランセリシン(INCI名:加水分解セリシン;製造元ランクセス)を含む。

【0042】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは擬似コラーゲン(INCI名:酵母エキス;製造元ロンザ)を含む。

【0043】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは、バイオポリマーSA-N(INCI名:ヒアルロン酸(および)アルブミン(および)硫酸デキストラン;製造元LipoChe

10

20

30

40

50

m i c a l s) を含む。

【 0 0 4 4 】

別の実施形態によれば、バイオポリマーは、P e n t a c a r e - N A P F (I N C I 名：加水分解小麦グルテン(および) C e r a t o n i a S i l i q u a (C a r o b) ガム(および) アクア(および) デキストラン硫酸ナトリウム(および) ビス - ヒドロキシエチルトロメタミン(および) フェノキシエタノール(および) エチルヘキシルグリセリン；製造元 D S M N u t r i t i o n a l P r o d u c t s , L L C) を含む。

【 0 0 4 5 】

特定の実施形態によれば、バイオポリマーは、アラビアガムおよび R e v i t a l i n (I N C I 名：糖タンパク質(および) グルタミン酸(および) パリン(および) スレオニン(および) アクア(および) フェノキシエタノール(および) エチルヘキシルグリセリン(および) メタ重亜硫酸ナトリウム；製造元 D S M N u t r i t i o n a l P r o d u c t s , L L C) を含む混合物である。

【 0 0 4 6 】

本発明の目的に適したカチオン性ポリマーとしては、四級化ポリマーが挙げられる。好ましくは、カチオン性ポリマーは、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとのコポリマー、ヒドロキシエチルセルロースのヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、ポリビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとの四級化コポリマー、グアーヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド官能化多糖、四級化キトサン、四級化タンパク質、コラーゲンおよびケラチン、アミノシリコーンならびにそれらの混合物からなる群から選択される。特定の実施形態によれば、四級化ポリマーは、カチオン性アクリルコポリマー(I N C I 名：アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドのカチオン性ホモポリマー(I N C I 名：ポリクオタニウム P Q 6)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとのカチオン性コポリマー(I N C I 名：ポリクオタニウム 7)、カチオン性ヒドロキシエチルセルロース(I N C I 名：ポリクオタニウム P Q 1 0)、カチオン性グアーガム、2 - ヒドロキシ - 3 - (トリメチルアンモニウム)プロピルエーテルクロリド、ラウルジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン、加水分解小麦タンパク質 P G - プロピルシラントリオール、ビニルアミン/ビニルアルコールコポリマー、またはカチオン性アミノ官能性シリコーン、P E G - 7 アモジメチコンおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態によれば、カチオン性ポリマーはカチオン性アクリルコポリマー(I N C I 名：アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー)からなる。特定の実施形態によれば：

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはカゼインナトリウムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーは大豆タンパク質からなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはゼラチン A 型からなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルア

10

20

30

40

50

ミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはゼラチンB型からなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはウシ血清アルブミンからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはシュガービートペクチンからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはセリシンからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーは擬似コラーゲンからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはバイオポリマーS A - Nからなるか；または

- カチオン性ポリマーがアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはペンタケアNA - PFからなるか；または

- カチオン性ポリマーはアクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはRevitalinとアラビアガムとの混合物からなるか；または

- カチオン性ポリマーはポリクオタニウムPQ6からなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーは、ポリクオタニウムPQ10からなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはカッシアヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーは加水分解小麦タンパク質PG - プロピルシアントリオールからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはPEG - 7アモジメチコンからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはビニルアミン/ビニルアルコールコポリマーからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはラウジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲンからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなるか；または

- カチオン性ポリマーはグアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドからなり、かつアニオン性バイオポリマーはアラビアガムからなる。

【0048】

特定の実施形態によれば、油性コアは香料またはフレーバーを含む。好ましい実施形態によれば、油性コアは香料を含む。

【0049】

香料またはフレーバーは、付香成分または風味付け成分だけでも、付香組成物または風味付け組成物の形のこれらの成分の混合物であってもよい。このような付香成分および風味付け成分の特定の例は、現在の文献、例えば、S. ArctanderによるPerfume and Flavour Chemicals, 1969（およびそれ以降の版）、ニュージャージー州モンクレア（米国）、さらには豊富な特許ならびに香料およびフレーバー産業に関する他の文献に見出される。それらは消費者製品の付香または風味付け、すなわち消費者製品への匂いまたは味の付与または調節の分野の当業者にはよく知られている。

【0050】

10

20

30

40

50

香料の場合、付香成分は香料産業で現在使用されている溶媒に溶解され得る。溶媒は好ましくはアルコールではない。このような溶媒の例は、フタル酸ジエチル、ミリスチン酸イソプロピル、アパリン（登録商標）、安息香酸ベンジル、クエン酸エチル、リモネンまたは他のテルペン、またはイソパラフィンである。好ましくは、溶媒は非常に疎水性であり、例えばアパリン（登録商標）のように立体障害性が高い。好ましくは、香料は30%未満の溶媒を含む。より好ましくは、香料は、20%未満、さらにより好ましくは10%未満の溶媒を含み、これらのパーセンテージは全て、香料の全質量に対して質量で定義されている。最も好ましくは、香料は実質的に溶媒を含まない。

【0051】

好ましい付香成分は、立体障害の高いものであり、特に以下の群のうちの1つからのものである：

- 群1：少なくとも1つの直鎖状または分枝鎖状のC₁～C₄アルキルまたはアルケニル置換基で置換されたシクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサノンまたはシクロヘキセノン環を含む付香成分；
- 群2：少なくとも1つの直鎖状または分枝鎖状のC₄～C₈アルキルまたはアルケニル置換基で置換されたシクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタノンまたはシクロペンテノン環を含む付香成分；
- 群3：少なくとも1つの直鎖状または分枝鎖状のC₅～C₈アルキルまたはアルケニル置換基でまたは少なくとも1つのフェニル置換基および任意に1つ以上の直鎖状または分枝鎖状のC₁～C₃アルキルまたはアルケニル置換基で置換されたシクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサノンまたはシクロヘキセノン環を含むフェニル環または付香成分を含む付香成分；
- 群4：少なくとも2つの縮合または連結したC₅および/またはC₆環を含む付香成分；
- 群5：カンフル様の環構造を含む付香成分；
- 群6：少なくとも1つのC₇～C₂₀環構造を含む付香成分；
- 群7：log P値が3.5を超え、かつ少なくとも1つのtert-ブチルまたは少なくとも1つのトリクロロメチル置換基を含む付香成分。

【0052】

これらの群のそれぞれからの成分の例は以下のものである：

- 群1：2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド（製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、イソシクロシトラール、メントン、イソメントン、Romascone（登録商標）（メチル2,2-ジメチル-6-メチレン-1-シクロヘキサンカルボキシレート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、ネロン、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、テルペニルアセテート、ジヒドロテルペニルアセテート、ジペンテン、ユーカリプトール、ヘキシラート、ローズオキシド、Perycorolle（登録商標）（(S)-1,8-p-メンタジエン-7-オール、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、1-p-メンテン-4-オール、(1RS,3RS,4SR)-3-p-メンタニルアセテート、(1R,2S,4R)-4,6,6-トリメチル-ピシクロ[3,1,1]ヘプタン-2-オール、Doremox（登録商標）（テトラヒドロ-4-メチル-2-フェニル-2H-ピラン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、シクロヘキシルアセテート、シクラノールアセテート、Fructalate（登録商標）（1,4-シクロヘキサンジエチルジカルボキシレート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、Koumalactone（登録商標）（(3ARS,6SR,7ASR)-ペルヒドロ-3,6-ジメチル-ベンゾ[B]フラン-2-オン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、Natactone（登録商標）（(6R)-ペルヒドロ-3,6-ジメチル-ベンゾ[B]フラン-2-オン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス）、2,4,6-トリメチル-4-フェニル-1,3-ジオキサン、2,4,6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；

- 群2：(E)-3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール(製造元：ジボダンSA、ベルニエ、スイス)、(1'R,E)-2-エチル-4-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-2-ブテン-1-オール(製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、Polysantol(登録商標)((1'R,E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-2-オール、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、フロイラモン、Hedione(登録商標)HC(メチル-シス-3-オキソ-2-ペンチル-1-シクロペンタンアセタート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、Veloutone(登録商標)(2,2,5-トリメチル-5-ペンチル-1-シクロペンタノン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、Nirvanol(登録商標)(3,3-ジメチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ペンタノール(製造元：ジボダンSA、ベルニエ、スイス)；
- 群3：ダマスコン、Neobutenone(登録商標)(1-(5,5-ジメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-4-ペンテン-1-オン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、ネクタラクトン((1'R)-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)、アルファ-イオノン、ベータ-イオノン、ダマセノン、Dynascone(登録商標)(1-(5,5-ジメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-4-ペンテン-1-オンと1-(3,3-ジメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-4-ペンテン-1-オンとの混合物、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、Dorinone(登録商標)ベータ(1-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-オン、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、Romandolide(登録商標)((1S,1'R)-[1-(3',3'-ジメチル-1'-シクロヘキシル)エトキシカルボニル]メチルプロパノエート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、2-tert-ブチル-1-シクロヘキシルアセテート(製造元：インターナショナルフレーバーアンドフレグランス、米国)、Limbanol(登録商標)(1-(2,2,3,6-テトラメチル-シクロヘキシル)-3-ヘキサノール、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、トランス-1-(2,2,6-トリメチル-1-シクロヘキシル)-3-ヘキサノール(製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、(E)-3-メチル-4-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-3-ブテン-2-オン、テルペニルイソブチラート、Lorysia(登録商標)(4-(1,1-ジメチルエチル)-1-シクロヘキシルアセテート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、8-メトキシ-1-p-メンテン、Helvetolide(登録商標)((1S,1'R)-2-[1-(3',3'-ジメチル-1'-シクロヘキシル)エトキシ]-2-メチルプロピルプロパノエート、製造元：フィルムニッヒSA、ジュネーブ、スイス)、パラtert-ブチルシクロヘキサノン、メンテンチオール、1-メチル-4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド、アリルシクロヘキシルプロピオネート、シクロヘキシルサリチラート、2-メトキシ-4-メチルフェニルメチルカーボネート、エチル2-メトキシ-4-メチルフェニルカーボネート、4-エチル-2-メトキシフェニルメチルカーボネート；
- 群4：メチルセドリルケトン(製造元：インターナショナルフレーバーアンドフレグランス、米国)、ベルジレート、ベチペロール、ベチペロン、1-(オクタヒドロ-2,3,8,8-テトラメチル-2-ナフタレニル)-1-エタノン(製造元：インターナショナルフレーバーアンドフレグランス、米国)、(5RS,9RS,10SR)-2,6,9,10-テトラメチル-1-オキサスピロ[4.5]デカ-3,6-ジエンおよび(5RS,9SR,10RS)アイソマー、6-エチル-2,10,10-トリメチル-1

- オキサスピロ [4 . 5] デカ - 3 , 6 - ジエン、 1 , 2 , 3 , 5 , 6 , 7 - ヘキサヒドロ - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ペンタメチル - 4 - インデノン (製造元 : インターナショナルフレーバーアンドフレグランス、米国)、 H i v e r n a l (登録商標) (3 - (3 , 3 - ジメチル - 5 - インダニル) プロパナルと 3 - (1 , 1 - ジメチル - 5 - インダニル) プロパナルとの混合物、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 R h u b o f i x (登録商標) (3 ' , 4 - ジメチル - トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0 (2 , 7)] ウンデカ - 4 - エン - 9 - スピロ - 2 ' - オキシラン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 9 / 10 - エチルジエン - 3 - オキサトリシクロ [6 . 2 . 1 . 0 (2 , 7)] ウンデカン、 P o l y w o o d (登録商標) (ペルヒドロ - 5 , 5 , 8 A - トリメチル - 2 - ナフタレニルアセテート、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 オクタリノール、 C e t a l o x (登録商標) (ドデカヒドロ - 3 a , 6 , 6 , 9 a - テトラメチル - ナフト [2 , 1 - b] フラン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 (2 , 6)] デカ - 3 - エン - 8 - イルアセタートおよびトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 (2 , 6)] デカ - 4 - エン - 8 - イルアセタートならびにトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 (2 , 6)] デカ - 3 - エン - 8 - イルプロパノエートおよびトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 (2 , 6)] デカ - 4 - エン - 8 - イルプロパノエート、 (+) - (1 S , 2 S , 3 S) - 2 , 6 , 6 - トリメチル - ビシクロ [3 . 1 . 1] ヘプタン - 3 - スピロ - 2 ' - シクロヘキセン - 4 ' - オン ;
- 群 5 : カンフル、ボルネオール、イソボルニルアセタート、 8 - イソプロピル - 6 - メチル - ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタ - 5 - エン - 2 - カルバルデヒド、カンホピネン、セドランベル (8 - メトキシ - 2 , 6 , 6 , 8 - テトラメチル - トリシクロ [5 . 3 . 1 . 0 (1 , 5)] ウンデカン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、セドレン、セドレノール、セドロール、 F l o r e x (登録商標) (9 - エチリデン - 3 - オキサトリシクロ [6 . 2 . 1 . 0 (2 , 7)] ウンデカン - 4 - オンと 10 - エチリデン - 3 - オキサトリシクロ [6 . 2 . 1 . 0 (2 , 7)] ウンデカン - 4 - オンとの混合物、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 3 - メトキシ - 7 , 7 - ジメチル - 10 - メチレン - ビシクロ [4 . 3 . 1] デカン (製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス) ;
- 群 6 : C e d r o x y d e (登録商標) (トリメチル - 13 - オキサビシクロ - [10 . 1 . 0] - トリデカ - 4 , 8 - ジエン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 アンブレットリド L G ((E) - 9 - ヘキサデセン - 16 - オリド、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 H a b a n o l i d e (登録商標) (ペンタデセノリド、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 ムセノン (3 - メチル - (4 / 5) - シクロペンタデセノン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 ムスコン (製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 E x a l t o l i d e (登録商標) (ペンタデカノリド、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 E x a l t o n e (登録商標) (シクロペンタデカノン、 製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 (1 - エトキシエトキシ) シクロドデカン (製造元 : フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス)、 アストロトン、 4 , 8 - シクロドデカジエン - 1 - オン ;
- 群 7 : L i l i a l (登録商標) (製造元 : ジボダン S A、ベルニエ、スイス)、 ロシノール (r o s i n o l) 。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、香料は、上記で定義した群 1 ~ 7 から選択される成分を少なくとも 30 %、好ましくは少なくとも 50 %、より好ましくは少なくとも 60 % 含む。より好ましくは、前記香料は、上記で定義した群 3 ~ 7 からの成分を少なくとも 30 %、好ましくは少なくとも 50 % 含む。最も好ましくは、前記香料は、上記で定義した群 3、4、6 または 7 からの成分を少なくとも 30 %、好ましくは少なくとも 50 % 含む。

【 0 0 5 4 】

別の好ましい実施形態によれば、香料は、logP が 3 を上回る、好ましくは 3 . 5 を

10

20

30

40

50

上回る、さらにより好ましくは3.75を上回る成分を少なくとも30%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも60%含む。

【0055】

好ましくは、本発明で使用される香料は、第一級アルコールの自重の10%未満、第二級アルコールの自重の15%未満および第三級アルコールの自重の20%未満を含有する。有利には、本発明で使用される香料は、第一級アルコールを含有せず、15%未満の第二級および第三級アルコールを含有する。

【0056】

本発明によるマイクロカプセルのポリマーシェルは、アニオン性または両親媒性バイオポリマーの存在下で界面重合により形成される。

10

【0057】

一実施形態によれば、前記シェルはポリウレア系である。別の実施形態によれば、シェルはポリウレタン系である。

【0058】

本発明の別の対象は、上記スラリーを乾燥させて得られるマイクロカプセル粉末である。

【0059】

本発明の別の対象は、以下の工程を含む、上記で定義したマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末の製造方法であって、

- a) 油中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネートを溶解して油相を形成する工程；
- b) アニオン性または両親媒性バイオポリマーの水溶液を調製して水相を形成する工程；
- c) 油相を水相に加えて水中油型分散液を形成する工程、ここで平均液滴サイズは $1\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ である；
- d) 界面重合を引き起こして、スラリーの形でマイクロカプセルを形成するのに適した条件を適用する工程；
- e) カチオン性ポリマーを添加する工程；
- f) 必要に応じてスラリーを乾燥させてマイクロカプセル粉末を得る工程

20

を含み、

前記スラリー中の前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーとの間の質量比が0.2~2.0であるような量で前記バイオポリマーと前記カチオン性ポリマーが添加される、前記製造方法である。

30

【0060】

本発明によるカプセルにおける特許請求された割合のバイオポリマーとカチオン性ポリマーとの組み合わせの使用は、当該技術分野で知られたものと比較して沈着促進を著しく改善する。理論に束縛されるものではないが、乳化剤として使用されるバイオポリマーは、表面形状が良好でかつアニオン性荷電基の局所密度が高い機能的アンカリング部位をマイクロカプセル表面にもたらし、その結果、従来から使用されている変性または非変性ポリビニルアルコールコロイド安定剤と比較して、改善されたカチオン性沈着促進材料の結合をもたらすと考えられる。

40

【0061】

したがって、本発明による方法は、水相の調製において乳化剤として作用するアニオン性または両親媒性バイオポリマーの使用によって特徴付けられ、これは沈着促進材料、特にカチオン性ポリマーと組み合わせで0.2~2.0の質量比で使用される。

【0062】

本発明による方法は、油中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートを溶解することによる油相の調製を含む。本発明の実施形態のいずれか1つによれば、油は、香料、フレーバー、化粧品成分、殺虫剤、悪臭中和物質、殺菌剤、殺真菌剤、防虫剤または誘引剤、薬剤、農薬成分およびそれらの混合物からなる群から選択される疎水性材料を含有する。特定の実施形態によれば、油は、上記で定義した香料またはフレー

50

パーを含有する。

【0063】

本発明の好ましい実施形態によれば、本発明の方法では、10%～60%、より好ましくは20%～50%の量の油が使用され、これらのパーセンテージは、得られたマイクロカプセルスラリーの全質量に対して質量によって定義されている。

【0064】

本発明によって使用される好適なポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートおよびそれらの混合物が挙げられる。前記ポリイソシアネートは、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個のイソシアネート官能基を含むが、6個まで、またはたった4個のイソシアネート官能基を含んでもよい。特定の実施形態によれば、トリイソシアネート(3個のイソシアネート官能基)が使用される。

10

【0065】

一実施形態によれば、前記ポリイソシアネートは芳香族ポリイソシアネートである。「芳香族ポリイソシアネート」という用語は、本明細書では芳香族部分を含む任意のポリイソシアネートを包含するものを意味する。好ましくは、これはフェニル、トルイル、キシリル、ナフチルまたはジフェニル部分、より好ましくはトルイルまたはキシリル部分を含む。好ましい芳香族ポリイソシアネートは、ジイソシアネートのピウレット、ポリイソシアヌレートおよびトリメチロールプロパン付加物であり、より好ましくは上記の特定の芳香族部分のうちの一つを含むものである。より好ましくは、芳香族ポリイソシアネートは、トルエンジイソシアネートのポリイソシアヌレート(Bayerから商品名Desmodur(登録商標)RCとして市販)、トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(Bayerから商品名Desmodur(登録商標)L75として市販)、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(三井化学から商品名Takeinate(登録商標)D-110Nとして市販)である。最も好ましい実施形態では芳香族ポリイソシアネートは、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物である。

20

【0066】

別の実施形態によれば、前記ポリイソシアネートは脂肪族ポリイソシアネートである。「脂肪族ポリイソシアネート」という用語は、芳香族部分を全く含まないポリイソシアネートとして定義されている。好ましい脂肪族ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体、イソホロンジイソシアネートの三量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(三井化学から入手可能)またはヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット(Bayerから商品名Desmodur(登録商標)N100として市販)であり、これらの中でもヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットがさらに一層好ましい。

30

【0067】

別の実施形態によれば、少なくとも1つのポリイソシアネートは、少なくとも2つまたは3つのイソシアネート官能基を両方含む、少なくとも1つの脂肪族ポリイソシアネートと少なくとも1つの芳香族ポリイソシアネートとの混合物の形態、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットとキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物との混合物、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットとトルエンジイソシアネートのポリイソシアヌレートとの混合物およびヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットとトルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物との混合物である。最も好ましくは、これはヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットとキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物との混合物である。好ましくは、混合物として使用する場合、脂肪族ポリイソシアネートと芳香族ポリイソシアネートとのモル比は、80:20～10:90の範囲である。

40

【0068】

本発明による方法で使用される少なくとも1種のポリイソシアネートは、マイクロカプセルスラリーの質量の1質量%～15質量%、好ましくは2質量%～8質量%、より好ま

50

しくは2質量%～6質量%の量で存在する。

【0069】

少なくとも1つのポリソシアネートは、特定の実施形態では香料またはフレーバーを含有する油に溶解される。油は、付香または味に関するものに加えて追加の利益を提供する目的で香料やフレーバーと一緒に共封入されるべき油溶性の有益剤をさらに含有し得る。非限定的な例として、化粧品、皮膚ケア、悪臭中和、殺菌剤、殺真菌剤、医薬品または農薬成分、診断薬および/または防虫剤または誘引剤およびそれらの混合物などの成分が使用され得る。

【0070】

特定の実施形態によれば、油相は、ゾル-ゲル重合および界面重合に基づく界面でハイブリッド化された無機/有機膜を形成するシランまたはシランの組み合わせをさらに含む。特定の実施形態によれば、テトラエトキシシラン(TEOS)が使用される。

10

【0071】

本発明による方法は、水相の調製に両親媒性バイオポリマーのアニオンを使用することを含む。上記で定義されたそれらの材料としては、特にタンパク質や多糖類が挙げられる。バイオポリマーは、好ましくはマイクロカプセルスラリーの0.1質量%～5.0質量%、好ましくはマイクロカプセルスラリーの1質量%～2質量%の範囲の量で含まれる。

【0072】

本発明によるカプセルは、界面重合により形成された壁を有する。当業者は、界面重合を引き起こすための様々な方法をよく知っている。

20

【0073】

第1の実施形態によれば、本発明によるカプセルは、ポリウレア系カプセルである。特定の実施形態によれば、界面重合は、ポリアミン反応物の添加によって引き起こされる。好ましくは、反応物は、水溶性グアニジン塩およびグアナゾールからなる群から選択され、ポリソシアネートと一緒にポリウレア壁を形成する。別の実施形態によれば、ポリウレア系カプセルは、添加されたポリアミン反応物の非存在下で形成され、少なくとも1つのポリソシアネートの自己重合のみから、好ましくは触媒の存在下で生じる。

【0074】

第2の実施形態によれば、本発明によるカプセルは、ポリウレタン系カプセルである。この特定の実施形態によれば、界面重合はポリオール反応物の添加によって引き起こされる。好ましくは、反応物は、反応に利用可能な複数のヒドロキシル基を有するモノマーポリオールおよびポリマーポリオールならびにそれらの混合物からなる群から選択される。

30

【0075】

第3の実施形態によれば、本発明によるカプセルは、ポリウレア/ポリウレタン系である。この場合、界面重合は先の第1および第2の実施形態で述べた反応物の混合物を添加することによって引き起こされる。また、ポリウレア/ポリウレタン材料の生成には、アミノ基とヒドロキシル基の両方を有する架橋剤が使用され得る。さらに、ウレアとウレタンの両方の機能を有するポリソシアネートを使用して、ポリウレア/ポリウレタン材料を生成することができる。

【0076】

第4の実施形態によれば、本発明によるカプセルは、有機-無機ハイブリッドカプセルである。この特定の実施形態によれば、オルトケイ酸塩、シランまたはシランの組み合わせを、油相または水相から添加して、ハイブリッド無機/有機膜または表面コーティングを形成することができる。シランを油相中に懸濁させて内膜をケイ化させるか、または追加的に後乳化して急激な高分子カプセル膜の周囲にケイ化シェルを形成させることができる。エマルション液滴の中にまたはその上にアルコキシドを縮合させて高分子膜の内部にまたは外部に3Dシロキサン結合を形成・硬化させることによって内側から外側におよび外側から内側にゾルゲル重合が起こり得る。

40

【0077】

界面重合のプロセス条件は、当業者に周知であるので、本明細書ではこれ以上の説明は

50

不要である。

【0078】

本発明による方法は、カチオン性ポリマーの添加を含む。前記ポリマーは、分散液を形成した後、いつでも加えることができる。例えば、架橋の前後、カプセルスラリーの加熱時、または冷却後に、これをカプセルスラリーに加えることができる。スラリー条件およびpHは、当業者による標準的な実施に従って最適化することができる。適切なカチオン性ポリマーは上記に記載されている。カチオン性ポリマーは、好ましくは、マイクロカプセルスラリーの0.1質量%~5質量%、より好ましくはマイクロカプセルスラリーの0.5質量%~2質量%の量で存在する。

【0079】

本発明の特定の実施形態によれば、マイクロカプセルスラリーを噴霧乾燥などの乾燥に付して、マイクロカプセルをそのまま、すなわち粉末の形で提供することができる。このような乾燥を行うことが当業者に知られている標準的方法が適用可能であることが理解される。特に、スラリーは、好ましくはポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、デキストリン、天然または加工デンプン、アラビアガムのような植物ガム、ペクチン、キサントラン、アルギン酸塩、カラギナンまたはセルロース誘導体などのポリマー担体材料の存在下で噴霧乾燥されて粉末形態のマイクロカプセルを提供し得る。好ましくは、担体はアラビアガムである。一実施形態によれば、乳化されるものとして使用されるバイオポリマーは、更なる乾燥のための担体材料としても使用され、乳化剤または担体はまた、マイクロカプセルに加えて遊離香油をさらにカプセル化する能力を有する。特定の実施形態によれば、担体材料は、マイクロカプセルのコアからの香料と同じでも異なってもよい遊離香油を含有する。

【0080】

界面重合やマイクロカプセルの形成中に乳化剤として使用されるバイオポリマーは、驚くほど沈着促進ポリマーの効果を大幅に向上させる。したがって、マイクロカプセルを基材に塗布すると、下の例に示すように、既知のシステムよりも沈着パーセンテージはるかに高くなる。結果的に適用の際に使用中のフレグランス強度を通じて測定された嗅覚性能は大幅に向上した。したがってこれに限定されるものではないが、布地、皮膚および毛髪を含む表面上へのマイクロカプセルの沈着を改善する方法であって、前記表面を付香組成物または上記で定義したマイクロカプセルを含む付香された物品で処理することを含む方法もまた本発明の対象である。好ましくは処理された表面は髪または肌である。

【0081】

本発明の更なる対象は、

- (i) 上記で定義したマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末、その際、油は香料を含む；および
- (ii) 香料担体および香料補助成分からなる群から選択される少なくとも1種の成分、
- (iii) 任意に香料補助剤を含む付香組成物である。

【0082】

液体香料担体としては、非限定的な例として、乳化系、すなわち溶媒および界面活性剤系、または香料に一般的に使用される溶媒を挙げることができる。香料によく使用される溶剤の性質と種類の詳細な説明は網羅できない。しかしながら、最も一般的に使用されているジプロピレングリコール、フタル酸ジエチル、ミリスチン酸イソプロピル、安息香酸ベンジル、2-(2-エトキシエトキシ)-1-エタノールまたはクエン酸エチルなどの溶媒を非限定的に挙げることができる。香料担体と香料補助成分の両方を含む組成物については、以前に特定されたもの以外の適切な香料担体は、エタノール、水/エタノール混合物、リモネンまたは他のテルペン、イソパラフィン、例えばIsopar(登録商標)(製造元: Exxon Chemical)またはグリコールエーテルおよびグリコールエーテルエステル、例えば、Dowanol(登録商標)(製造元: Dow Chemical Company)として知られているものであってもよい。「香料補助成分」と

10

20

30

40

50

は、本明細書では、快楽効果を与えるためのまたは全体的な匂いを調節するための付香調製物または組成物において使用されかつ上記で定義したマイクロカプセルではない化合物を意味する。換言すれば、付香成分であると見なされるべき、このような補助成分は、単に匂いを有するものとしてではなく、組成物の匂いを肯定的なまたは心地良い方法で付与または変更することができるものとして当業者によって認識されなければならない。

【0083】

付香組成物中に存在する付香補助成分の性質および種類は、本明細書ではより詳細な説明を保証するものではなく、いずれの場合も網羅的ではなく、当業者は彼らの一般的な知識に基づいておよび意図する使用または用途および望ましい感覚刺激効果に応じてそれらを選択することができる。一般的には、これらの付香補助成分は、アルコール、ラクトン、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペノイド、窒素または硫黄複素環化合物および精油などの化学種に属し、また、前記付香補助成分は天然または合成由来のものでもよい。これらの補助成分の多くは、いずれの場合も、S. Arcanderによる書籍、Perfume and Flavor Chemicals、1969年、米国ニュージャージー州モントクレア、またはその最新版、または他の類似の性質の論文、ならびに香料分野の豊富な特許文献などの参照テキストに列記されている。前記補助成分は、制御された様式で様々な種類の付香化合物を放出することが知られている化合物であってもよいことも理解されている。

10

【0084】

「香料補助剤」とは、本明細書では、色、特定の耐光性、化学的安定性などの付加的な利点を付与できる成分を意味する。付香ベースに一般的に使用されている補助成分の性質と種類の詳細な説明は網羅できないが、前記成分が当業者によく知られていることは記載されるべきである。

20

【0085】

好ましくは、本発明による付香組成物は、0.1質量%～30質量%の上記で定義したマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末を含有する。

【0086】

本発明のマイクロカプセルは有利には現代香料のすべての分野、すなわち香水または機能性香料の分野において使用され得る。結果的に、本発明の別の対象は、付香成分として、上記で定義したマイクロカプセルまたは上記で定義した付香組成物を含む付香消費者製品によって表される。

30

【0087】

したがって、本発明のマイクロカプセルは、付香消費者製品において、そのまままたは本発明の付香組成物の一部として添加することができる。

【0088】

明確にするために、「付香消費者製品」とは、それが適用された表面（例えば、皮膚、毛髪、テキスタイルまたは家庭内表面）に少なくとも心地良い付香効果をもたらすことが期待される消費者製品を意味することが記載されなければならない。換言すれば、本発明による付香消費者製品は、機能性配合物、ならびに任意で所望の消費者製品、例えば、洗剤またはエアフレッシュナーに相当する付加的な利益剤、および嗅覚的有効量の少なくとも1種の本発明の化合物を含む付香された消費者製品である。

40

【0089】

香料消費者製品の成分の性質と種類は本明細書ではより詳細な説明を保証せず、いずれの場合も網羅的ではなく、当業者は自身の一般的な知識に基づいておよび前記製品の性質および所望の効果に応じてそれらを選択することができる。本発明のマイクロカプセルが導入され得る消費者製品の配合は、このような製品に関して豊富な文献に見出され得る。これらの配合は本明細書では詳細な説明を保証するものではなく、いずれの場合も網羅的ではないであろう。このような消費者製品を配合する当業者は、自身の一般的な知識および入手可能な文献に基づいて適切な成分を完全に選択することができる。

【0090】

50

特に、このような配合物の例は、ハンドブック、例えば、Handbook of detergents ; CT FA Cosmetic ingredient handbook、第 10 版またはより最新版 ; Formulating detergents and personal care products: a guide to product development (2000) ; Cosmetic formulation of skin care products (2006) ならびにボディケアおよびホームケア消費者製品の分野の豊富な特許文献に見出され得る。

【0091】

適切な香料消費者製品の非限定的な例としては、香料、例えば、香水 (fine perfume)、コロンまたはアフターシェーブローション ; 布地ケア製品、例えば液体または固体の洗剤、錠剤およびポッド、布地柔軟剤、乾燥機シート、ファブリックリフレッシャー、アイロン掛け水、または漂白剤 ; ボディケア製品、例えばヘアケア製品 (例えば、シャンプー、リーブオンまたはリンスオフヘアコンディショナー、スタイリング製品、ドライシャンプー、着色調製物またはヘアスプレー)、化粧品調製物 (例えば、バニシングクリーム、ボディローションまたは脱臭剤または制汗剤)、またはスキンケア製品 (例えば、付香された石鹸、シャワーまたはバスマース、ボディソープ、オイルまたはジェル、バスソルト、シェービングジェルまたはフォーム、クレンジングワイブまたは衛生用品) ; エアケア製品、例えば、エアフレッシュナーまたは「すぐに使用できる」粉末エアフレッシュナー ; またはホームケア製品、例えば、多目的洗浄剤、液体または粉末または錠剤の皿洗い製品、トイレットクリーナーまたは様々な表面を洗浄するための製品、例えば、テキスタイルまたは硬質表面 (床、タイル、石床等) を処理 / リフレッシュするためのスプレー & ワイブが挙げられる。好ましい実施形態によれば、消費者製品はシャンプーまたはリンスオフコンディショナーである。別の好ましい実施形態によれば、製品は付香された石鹸である。別の好ましい実施形態によれば、製品はボディソープである。

10

20

【0092】

好ましくは、消費者製品は、0.1 質量% ~ 15 質量%、より好ましくは 0.2 質量% ~ 5 質量% の本発明のマイクロカプセルスラリーまたはマイクロカプセル粉末を含み、これらのパーセンテージは、消費者製品の全質量に対する質量によって定義される。当然ながら、上記の濃度は、各製品において望ましい嗅覚効果に応じて適合され得る。

【0093】

本発明のカプセルは、それらの沈着がこれまで知られている送達システムよりずっと優れているので、リンスオフ用途において特に有用であることが判明した。

30

【0094】

本発明はここで実施例によりさらに説明されるだろう。特許請求された発明は、これらの実施例によって決して限定されるものではないことが理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図 1】図 1 は、異なるバイオポリマー、すなわちアラビアガム (カプセル B)、カゼインナトリウム (カプセル F) および大豆タンパク質 (カプセル G) を用いて合成された、本発明によるマイクロカプセルの顕微鏡写真である。

【図 2】図 2 は、対照カプセルと比較した、モデル界面活性剤系からの本発明によるマイクロカプセルの毛髪上への沈着のパーセンテージを示す。

40

【図 3】図 3 は、モデル界面活性剤混合物からのカプセル B 型マイクロカプセルのスラリーにおいて 1 質量% で使用される様々なカチオン性ポリマーの毛髪上への沈着のパーセンテージを示す。

【図 4】図 4 は、すすぎ後の毛髪見本 10 g における対照 (マイクロカプセル X) と比較した、本発明によるフレグランス充填マイクロカプセル (マイクロカプセル B) の嗅覚評価を示す。カプセル B およびカプセル X を 0.4% 相当の油分で標準的な透明シャンプーベース中に充填し、コーミング前後の乾燥した毛髪見本で評価した。

【図 5】図 5 は、すすぎ後の毛髪見本 10 g における本発明によるフレグランス充填マイクロカプセル (マイクロカプセル B、C、D) の嗅覚評価を示す。カプセルを 0.2% 相当の油分で標準的な透明シャンプーベース中に充填し、45 で 1 ヶ月間エイジングし、

50

コーミング前後の乾燥した毛髪見本で評価した。

【図6】図6は、すすぎ後の毛髪見本10gにおける本発明によるフレグランス充填マイクロカプセル(カプセルB、C、D)の嗅覚評価を示す。カプセルを0.2%相当の油分でリンスオフコンディショナーベース中に充填し、45で1ヶ月間エージングし、コーミング前後の乾燥した毛髪見本で評価した。

【図7】図7は、コーミング前後のリンスオフシャンプー配合物からのハイブリッドケイ化無機/有機マイクロカプセル(I、J、K、およびY)の嗅覚評価を示す。

【図8】図8は、カプセルBが充填された、様々な種類および充填量の、界面活性剤、コンディショナー、フィルム形成剤、緩和剤および構造化剤を含む複数のリンスオフクレンザーベース配合物を用いて洗浄した後の10gの毛髪見本の嗅覚評価を示す。

【図9】図9は、0.325%のカプセル化フレグランス油が充填されたシャワージェル配合物を適用し、すすいだ後の前腕上の対照カプセルXと比較したカプセルBの嗅覚評価を示す。

【図10】図10は、3つの異なる組成を有する噴霧乾燥したマイクロカプセル(カプセルE)の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図11】図11は、対照カプセル(カプセルX、Y、Z)と比較した、本発明によるマイクロカプセル(マイクロカプセルM~U)の、0.5%相当の油分が充填された標準的な透明シャンプーベースから毛髪上への沈着のパーセンテージを示す。

【図12】図12は、本発明によるフレグランス充填マイクロカプセル(マイクロカプセルY、M、N、OおよびB)の10gの毛髪見本上へのすすぎ後の嗅覚評価を示す。カプセルY、M、N、OおよびBを0.2%相当の油分で標準的な透明シャンプーベース中に充填し、コーミング前後の乾燥した毛髪見本で評価した。

【図13】図13は、様々な組成を有するカプセルについてのゼータ電位測定値(狭い負の棒グラフ)と沈着のパーセンテージ(広い正の棒グラフ)との間の相関を示す。

【0096】

実施例

実施例1

本発明によるポリウレタ系カプセル(A)の調製

【表1】

第1表：本発明によるカプセルAの組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takenate® D-110N ³⁾	3.7
グアナゾール	1.1
水	38.4
アラビアガム	0.7
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

1) 第2表に記載された付香組成物

2) 油沈着の定量化のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート/25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー、製造元 BASF)

10

20

30

40

【表 2】

第2表：香油の組成

成分	部
イソプロピルミリスレート	0.3
(Z)-3-ヘキセン-1-オールブチレート	0.6
デルタダマスコン	1.0
2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド	1.0
Habanolide ^{® 1)}	3.0
Hedione ^{® 2)}	5.0
ヘキシルシンナミックアルデヒド	12.0
Iso E Super ^{® 3)}	16.0
ベルジルアセテート	24.0
Lilial ^{® 4)}	37.0

10

1) フィルメニッヒ社の商標；ペンタデセノリド、製造元：フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス

2) フィルメニッヒ社の商標；メチル - シス - 3 - オキソ - 2 - ペンチル - 1 - シクロペンタンアセテート、製造元：フィルメニッヒ S A、ジュネーブ、スイス

20

3) I F F 社の商標；7 - アセチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - 1, 1, 6, 7 - テトラメチルナフタレン

4) ジボダン社の商標；3 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 2 - メチルプロパナール

【 0 0 9 7 】

カプセル合成のための一般的なプロトコル：

少なくとも1種のポリイソシアネート（例えば Takenate（登録商標）D - 1 1 0 N）を香油（Uvinul A Plusを含む）に溶解した。次に油相をバイオポリマー水溶液（例えば2%のアラビアガム水溶液）に加え、Ultra - Turrax T 25 分散機を用いて 2 4 0 0 0 r p m で 4 分間均質化して O / W エマルジョンを形成した。エマルジョンを、NaOH 溶液（水相として数える）を使用して pH 10 に調整した。このエマルジョンを、次に機械的オーバーヘッドスターラーを用いて 5 0 0 r p m で攪拌し、任意に反応物（例えば、グアナゾール溶液）を 1 時間かけてゆっくりと添加した。添加が完了したら、反応温度を 1 時間かけて徐々に 7 0 に上げ、7 0 で 2 時間維持した後、室温まで放冷した。

30

【 0 0 9 8 】

7 0 で 1 . 5 時間後、カチオン性ポリマー溶液を 3 0 分かけてゆっくり加えた。反応物を 7 0 でさらに 3 0 分間攪拌した後、室温まで放冷した。

【 0 0 9 9 】

実施例 2

40

本発明によるポリウレア系カプセル（B）の調製

実施例 1 に記載されたのと同様のプロトコルを適用して、下記の第 3 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジンを反応物として使用した。

【表 3】

第3表：カプセルBの組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takecate [®] D-110N ³⁾	3.7
炭酸グアニジン	0.5
水	39
アラビアガム	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

10

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 BASF)

【0100】

20

実施例 3

本発明によるポリウレア系カプセル (C) の調製

実施例 1 に記載されたのと同様のプロトコルを適用して、下記の第 4 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。界面重合は反応物の不在下で起こった。エマルジョンを加熱する前に DABCO (触媒) を加えた。

【表 4】

第4表：カプセルCの組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takecate [®] D-110N ³⁾	3.7
DABCO	0.07
水	39.4
アラビアガム	0.7
3 質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

30

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 BASF)

【0101】

40

実施例 4

本発明によるポリウレア系カプセル (D) の調製

実施例 1 に記載されたのと同様のプロトコルを適用して、下記の第 5 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。グリセロールを DABCO 触媒と一緒に反応物として使用した。

50

【表 5】

第5表：カプセルDの組成

成分	パーセンテージ	
香油 ¹⁾	27.9	
Uvinul A Plus ²⁾	1.5	
Takenate® D-110N ³⁾	3.7	
グリセロール	1.1	
DABCO	0.07	10
水	38.3	
アラビアガム	0.7	
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7	

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

20

【0102】

実施例 5

本発明によるポリウレタ系カプセル (E) の調製

実施例 1 と同様のプロトコルを適用して、下記の第 6 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。水相から反応物、架橋剤または触媒を加えなかった。カチオン性四級化ポリマー溶液を合成後のスラリーに加えた。

【表 6】

第6表：カプセルEの組成

成分	パーセンテージ	
香油 ¹⁾	27.9	
Uvinul A Plus ²⁾	1.5	
Takenate® D-110N ³⁾	3.7	
水	39.5	
アラビアガム	0.7	
3質量%のポリマー溶液 ⁴⁾	26.7	30

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

40

【0103】

実施例 6

本発明によるポリウレタ系カプセル (F) の調製

実施例 1 と同様のプロトコルを適用して、下記の第 7 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジン反応物として使用した。バイオポリマーとしてカゼインナトリウムを使用した。

50

【表 7】

第7表：カプセルFの組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takecate® D-110N ³⁾	3.7
炭酸グアニジン	0.5
水	39
カゼイン酸ナトリウム	0.7
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

10

1) 第2表からの付香組成物の定量のためのトレーサー

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【0104】

20

実施例 7

本発明によるポリウレア系カプセル(G)の調製

実施例1と同様のプロトコルを適用し、下記の第8表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジンを反応物として使用した。バイオポリマー乳化剤として大豆タンパク質を使用した。

【表 8】

第8表：本発明によるカプセル(G)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takecate® D-110N ³⁾	3.7
炭酸グアニジン	0.5
水	39
大豆タンパク質	0.7
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

30

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

40

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【0105】

実施例 8

本発明によるポリウレア系カプセル(H)の調製

実施例1と同様のプロトコルを適用し、下記の第9表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジンを反応物として使用した。そしてゼラチンB型をバイオポリマーとして使用した。

50

【表 9】

第9表：本発明によるカプセル(H)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	27.9
Uvinul A Plus ²⁾	1.5
Takenate® D-110N ³⁾	3.7
炭酸グアニジン	0.5
水	39
ゼラチンB型	0.7
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7

10

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【0106】

20

実施例9

本発明によるケイ化無機 / 有機ハイブリッドバイオポリマーカプセル (カプセルI、カプセルJ、カプセルK、カプセルL) の調製

実施例1と同様のプロトコルを適用し、下記の第10表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。ポリイソシアネート濃度を系統的に減少させ、油相中のテトラエトキシシランの量を増加させて置き換えて、カプセルI、JおよびKを形成した。炭酸グアニジンを、カプセルI、カプセルJおよびカプセルKの反応物として使用し、ハイブリッドケイ化ポリウレア - ウレタンを形成した。アラビアガムをこの系統のバイオポリマーとして使用した。1質量%のカチオン性ポリマー (Salcare (登録商標) SC60) をケイ化カプセルスラリーに加えた。

30

【0107】

さらに、水性相からシランを導入することによりハイブリッド無機 - 有機カプセルLを作り、ポリウレアシェルの外表面にシラン沈殿物を適用した。油相を、5.1gのTakenateを40.0gのフレグランス油 (5質量%のUvinul A + トレーサーを含む) に混合することにより調製し、水相を、1.0gのアラビアガム乳化剤を44.9gの18.2M-cmの脱イオン水に混合し、pHを2.0に調整することによって調製した。油相を、ホモジナイザーワンドを用いて18000rpmで均質化しながら、油相をピペットで水相に加えた。エマルションをジャケット付き反応器に移して設定し、オーバーヘッドスターラーにより400rpmで撹拌した。シラン (メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランおよびジメチルジエトキシシランを含む) の組み合わせを、15分かけてマイクロピペットによりゆっくりと連続的に反応器に加え、反応物を1時間撹拌した後、1400μLの50質量%のNaOH溶液を用いてpHを6.0にゆっくりと上げた。ジャケット付き反応器の温度を4時間かけて70に上げた。次にスラリーを室温に戻し、さらに24時間撹拌した後、反応器から排出させた。SEM-EDS元素分析と結像により確認したように、無機シェルコーティングを有機カプセル表面上でうまく成長させた。1質量%のカチオン性ポリマー (Salcare (登録商標) SC60) をケイ化カプセルスラリーに添加した。

40

【表 1 0】

第10表：本発明によるカプセル(I、J、K)の組成

相	成分	カプセル I	カプセル J	カプセル K
		%	%	%
油相	香油 ¹⁾	38.0	38.0	38.0
	Uvinul A Plus ²⁾	2.0	2.0	2.0
	Takecate® D-110N ³⁾	4.1	2.6	1.0
	テトラエトキシシラン (TEOS)	1.0	2.6	4.0
水相	DI 水	53.3	53.5	53.9
	アラビアガム	1.0	1.0	1.0
	炭酸グアニジン	0.6	0.4	0.1

10

- 1) 第 2 表からの付香組成物
- 2) 油沈着の定量のためのトレーサー
- 3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

【 0 1 0 8 】

実施例 1 0

対照カプセルの調製

比較のために、以下の対照カプセルを調製した：

乳化剤として（バイオポリマーの代わりに）PVOHポリビニルアルコールを含みかつカチオン性ポリマーを含まないカプセル X

20

【表 1 1】

第11表：カプセルX(対照X)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	38.0
Uvinul A Plus ²⁾	2.0
Takecate® D-110N ³⁾	5.1
炭酸グアニジン	0.7
水	5.0
2質量%のPVOH水溶液	49.2
カチオン性ポリマー	0.0

30

- 1) 第 2 表からの付香組成物
- 2) 油沈着の定量のためのトレーサー
- 3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

40

【 0 1 0 9 】

乳化剤としてのPVOHポリビニルアルコールおよびカチオン性ポリマーを含むカプセル Y

【表 1 2】

第12表：カプセルY(対照Y)の組成

成分	パーセンテージ	
香油 ¹⁾	27.9	
Uvinul A Plus ²⁾	1.5	
Takenate® D-110N ³⁾	3.7	
炭酸グアニジン	0.5	
水	39	10
PVOH	0.7	
3質量%のカチオン性ポリマー溶液 ⁴⁾	26.7	

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【0110】

乳化剤としてアラビアガムを含みかつカチオン性ポリマーを含まないカプセルZ

20

【表 1 3】

第13表：カプセルZ(対照Z)の組成

成分	パーセンテージ	
香油 ¹⁾	38.0	
Uvinul A Plus ²⁾	2.0	
Takenate® D-110N ³⁾	5.1	
炭酸グアニジン	0.7	30
水	5.0	
2質量%のアラビアガム水溶液	49.2	
カチオン性ポリマー	0.0	

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

【0111】

実施例 1 1

カプセルの特性および沈着の結果

カプセルの鏡検法：

マイクロカプセルを撮像するために、希薄カプセルスラリーを、アルミスタブに付着したカーボンテープ上で乾燥させ、次いでスパッタコーティングした。スタブを走査型電子顕微鏡 (J E O L 6 0 1 0 P L U S L A) に入れて分析した。カプセルB、カプセルF、およびカプセルGの画像を図1に示し、安定なマイクロカプセルを、様々な生体高分子乳化剤を用いて作ることができることを例示する。

40

【0112】

沈着試験：

沈着の定量のために、以下の手順を用いた。500mgのミニブラウンのコーカサス人

50

の毛髪見本を、140 mLのシリンジを用いて水道水(39) 40 mLで濡らし、覆うことを目指した。余分な水を一旦穏やかに絞って、UVトレーサー(Uvinul Aプラス)を充填したマイクロカプセルを含有するモデル界面活性剤混合物0.1 mLを、100 µLのポジティブディスプレイメント式ピペットを用いて適用した。界面活性剤混合物を、水平10回、垂直10回の通過で分配した。次に見本を水道水(39) 100 mLですすぎ、その際、50 mLを、見本の山を目標に両側に適用した。余分な水を穏やかに絞り、毛髪見本を次いで予め秤量した20 mLのシンチレーションバイアルにカットした。このプロセスを3回繰り返し、次いでカットした毛髪を含むバイアルを50 ~ 60 (100 Torr)の真空オープンで少なくとも5時間乾燥させた。乾燥プロセス後、バイアルを再び秤量し、バイアル中の毛髪の質量を測定した。対照も、マイクロカプセルを含有するモデル界面活性剤混合物0.1 mLを空のバイアルに加えて調製した。次に200 ブルーフェタノール4 mLを各バイアルに加え、それらを60分間超音波処理した。超音波処理後、試料を0.45 µmのPTFEフィルターでろ過し、UV検出器を使用してHPLCで分析した。モデル界面活性剤混合物からマイクロカプセルの沈着率を測定するために、毛髪試料から抽出されたUvinulの量を、対照の試料から抽出されたUvinulの量と比較した。

10

【表14】

第14表：モデル界面活性剤混合物

成分	活性物質のパーセンテージ
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(SLES)	12
ココミドプロピルベタイン(CAPB)	3
Salcare® SC 60 ¹⁾ ポリマー	0.5
水	84
マイクロカプセルスラリー(相当油)	0.5
pH調整剤(pH 5.5までのクエン酸)	***

20

1) アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー；製造元 BASF

30

【0113】

シャンプーまたはシャワージェルなどのパーソナルクレンジング配合物を代表するこの単純化したモデル界面活性剤混合物から毛髪見本への沈着を測定した。定量的沈着値を第15表に示す。

【0114】

モデル界面活性剤系(第14表)からの沈着結果を図2に示す。

【表 15】

第15表：モデル界面活性剤系から毛髪上への
対照カプセル(X, Y, Z)およびカプセル(A~H)の沈着

マイクロカプセル試料	沈着パーセント
X	0.20
Y	0.23
Z	1.1
A	11.0
B	15.5
C	13.7
D	14.4
E	10.8
F	12.4
G	10.0
H	8.6

10

20

【0115】

図2に示すこれらのデータは、カチオン性ポリマーを中性ポリビニルアルコール(PVOH)カプセルに添加すると、毛髪見本への沈着が0.2%から0.23%まで増加し、本発明によるカプセルは、沈着促進助剤(promoting deposition aid)を含有する従来技術のカプセルYの6.7倍まで沈着を増加させていることを実証する。

【0116】

沈着の実質的かつ驚くべき増加は、特定の比率のバイオポリマー乳化剤とカチオン性ポリマーとの特定の組み合わせに起因する。

【0117】

実施例12

様々なリンスオフベースでの沈着性能

実施例2に記載した本発明によるカプセルBを、カプセルAおよびカプセルY(対照)と一緒に様々な配合物ベースで試験した。これらのカプセルを様々なベースに懸濁させてから、24時間後に実施例11に記載した通りに沈着試験を行った。配合物に応じて0.2質量%または0.5質量%のいずれかに相当する遊離油で、カプセルを配合物中に充填した。

30

【0118】

結果を第16表に示す。本発明によるカプセルは、ヘアシャンプーやリンスオフコンディショナーなどの複合配合物をリンスオフした後、毛髪見本に非常によく沈着する。

【表 1 6】

第16表：すすいだ後の様々なリンスオフ配合物、例えばモデル界面活性剤混合物、ヘアシャンプーおよびリンスオフコンディショナーからのカプセルA、B、および対照カプセルYに関する毛髪見本における定量的沈着の結果

カプセル	沈着パーセント		
	モデル界面活性剤混合物 (第12表)	ヘアシャンプー (第18表)	リンスオフコンディショナー (第19表)
A	11	5.3	22.6
B	15.5	22	官能試験のみ
Y	0.23	1.5	4

10

【表 1 7】

第17表：リンスオフコンディショナーベース配合物

成分	パーセンテージ
水	92.5
セチルアルコール	3.0
アモジメチコンおよびトリデセス-6	1.2
ヒドロキシエチルセルロース	1.0
ベントリモニウムクロリド	1.0
セチルエステル	0.5
メチルパラベン	0.3
セテアリルアルコール	0.2
ミリスチルアルコール	0.2
クロルヘキシジンジヒドロクロリド	0.05
クエン酸 (20%水溶液)	q.s.

20

30

【表 1 8】

第18表：ヘアシャンプーベース配合物

成分	パーセンテージ
水	45
ラウレス硫酸ナトリウム	32
塩化ナトリウム(10%の水溶液)	15
ココミドプロピルベタイン	3.2
ココアンホジ酢酸2ナトリウム	2
グリセリン 85%	1
ポリクオタニウム10	0.3
ラウリン酸グリセリル	0.3
DMDMヒダントイン	0.2
メチルパラベンナトリウム	0.1
クエン酸(10%の水溶液)	q.s.

10

20

【0 1 1 9】

実施例 1 3

カチオン性ポリマーに応じたカプセルの沈着性能

実施例 2 に記載された本発明によるカプセル B を、カチオン性ポリマーの選択を変えることによってモデル界面活性剤混合物（第 1 4 表）から毛髪上への沈着を評価した。第 1 9 表に挙げた材料からの 1 . 0 質量%のポリマー活性物質を、それぞれの四級化ポリマーのカプセル B 型スラリーに加えた。カチオン性ポリマーで被覆したカプセルスラリーを、モデル界面活性剤混合物中に懸濁させてから 2 4 時間後に実施例 1 1 に記載した通りに沈着試験を行った。結果を第 1 9 表、図 3 に示す。最強の沈着促進剤は、カチオン性アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー、P Q 6 および P Q 1 0 ならびにカチオン性グアーであった。カチオン性ポリマーが添加されていない対照カプセル Z は、バイオポリマー乳化剤で作られた未修飾カプセルのベンチマークとなる。基礎をなすバイオポリマー官能化カプセルファンデーションは、異なる分子量および電荷置換度（カチオン性官能基）を有する異なるカチオン性または四級化ポリマーと十分に相互作用して沈着を増強する。

30

【表 19】

第19表：モデル界面活性剤混合物から毛髪上へのカプセルB型マイクロカプセルの沈着性能に影響を及ぼすカプセルスラリーの1質量%で使用されるカチオン性ポリマーのサンプリングポリマーを含まないベンチマークはカプセルZである。

カチオン性ポリマー INCI 名	供給者	供給者の商標	沈着 %
-	-	ポリマーなし	1.1
カッションヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドポリマー	Lubrizol	Sensomer CT 250	1.7
加水分解小麦タンパク質 PG-プロピルシラントリオール	Croda	Crodasone W	1.8
PEG-7 アモジメチコン	Lubrizol	Silsense A-21	1.9
ビニルアミン/ビニルアルコールコポリマー	Sekisui	Selvol Ultalux AD	2.1
ラウルジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン	Croda	Croquat L	2.2
グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド	Rhodia	Jaguar C 17	2.5
ポリクオタニウム PQ 10	Dow	Ucare Polymer JR 30M	3.8
ポリクオタニウム PQ 6	Lubrizol	Merquat 100	5.3
アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー	BASF	Salcare SC 60	17.1

10

【 0 1 2 0 】

20

実施例 1 4

シャンプーおよびリンスオフコンディショナーにおける嗅覚的性能および安定性
毛髪見本の処理および官能評価プロトコル

十分に撈拌しながらリンスオフベースに必要な量でカプセルを組み込み、試験前に室温で少なくとも 2 4 時間配合物中で放置する。清潔で乾燥した毛髪見本 1 0 g を 3 7 の温かい水道水で 3 0 秒間湿らせた。毛髪見本 1 つにつき 1 g のリンスオフ製品を適用し、手袋をした手で軽く擦り、毛髪見本中に均一に分散させた。毛髪見本をすすぐために、1 回の動作につき 3 回、毛髪見本をきれいな温水に浸漬して扇ぐことを含む連続的なピーカー洗浄を用いて毛髪見本に二重すすぎを行い、その後、毛髪見本の山の上に向けて温かい水をかけながら（流速 = 4 L / 分）、3 0 秒間すすいだ（見本の片側あたり 1 5 秒）。毛髪見本を絞らずに乾燥させる。試料の適用、分散およびすすぎを 2 回繰り返し、その後、毛髪見本を乾燥ラック上に置いて空気乾燥させる。毛髪見本を、2 4 時間後に以下のように 1 ~ 7 の強度スケールを用いて専門のパネリストによって評価する：1) 知覚できない；2) わずかに知覚できる；3) 弱い；4) 中程度；5) 持続性；6) 強い；7) 非常に強い。数字上の標準エラーは、通常、パネリストが知覚した平均フレグランス強度の標準偏差を示す。

30

【 0 1 2 1 】

カプセル B（沈着促進助剤が 0 . 8 % の S a l c a r e（登録商標）S C 6 0 である上記のカプセル B）の嗅覚評価を対照カプセル X の性能と比較する。カプセルを、第 1 8 表に報告した組成のシャンプーベース中に 0 . 4 % 相当の遊離油で投与した。バイオポリマーとカチオン性四級化ポリマーとの組み合わせは、図 4 に示すようにかなりの嗅覚的な増強をもたらす。カプセル B は、訓練されたパネリスト（n = 8）によって毛髪見本のコーミング前後で知覚されるかなり強いフレグランス強度を有する。本発明によるカプセルが、コーミング前とコーミング後の両方において、対照よりも高い付香強度を示すことが示される。

40

【 0 1 2 2 】

カプセル B は、ポリビニルアルコール乳化剤で作られた対照カプセル X と比較して、コーミング前後でフレグランス強度が大幅に向上した。バイオポリマーと四級化ポリマーとの組み合わせにより、強固で高性能の送達システムが得られる。

【 0 1 2 3 】

50

次に、カプセルB（沈着促進助剤が0.8%のSalcare（登録商標）SC60である上記カプセルB）の嗅覚評価を、第18表に報告した組成のシャンプーベースおよび第17表に報告した組成のリンソフコンディショナーベース中の未架橋ポリウレア-ウレタンカプセルCおよびポリウレタンカプセルDの性能と比較した。試料を45で1ヶ月間インキュベートした後、訓練されたパネリストによって0.2%相当の油負荷でリンソフ配合物中に充填されたカプセルの嗅覚評価を行った。この嗅覚評価は、安定性、沈着およびカプセル性能の指標となる。コーミング前後の毛髪見本におけるリンソフ配合物の官能評価は、カプセル安定性（複合配合物中の膜の漏れまたは浸透性）、親和性（すすぎ後の沈着および持続性）および活性化（コーミングまたは摩擦時に物理的に引き起こされる油負荷カプセルの破裂）に関する価値のある情報をもたらす。フレグランス強度デルタ（コーミング後の強度-コーミング前の強度）値を調べる際に、遊離香油または封入油のベンチマークに対して全体的な沈着およびカプセル性能を評価することができる。このことは特にエージングした試料に適している。なぜなら、コーミング後の高いフレグランス強度値は、リンソフ製品による高い親和性および活性化を示し、かつ安定性試験の間、油が安定なカプセルに封入されたままであることを証明するからである。図5および図6に示すように、様々な架橋および未架橋のカプセルは、毛髪見本をコーミングしてカプセルを破裂させた後に、強い嗅覚のインパクトで、同等に良好に機能する。

10

【0124】

カプセルを、0.2%相当の油分でシャンプーベース中に充填し、45で1ヶ月後に試験した。毛髪見本を、図5に示すように、7点のフレグランスの強度スケール（n=10）にてコーミング前後で評価した。

20

【0125】

カプセルを、0.2%相当の油分でリンソフコンディショナーベース中に充填し、45で1ヶ月後に試験した。毛髪見本を、図6に示すように、7点のフレグランス強度のスケール（n=12）にてコーミング前後で評価した。

【0126】

無機/有機ハイブリッドカプセルの嗅覚評価を、シラン濃度の増加に応じて行い、その結果を図7に示す。1質量%のSalcare（登録商標）SC60をスラリーに添加した後のカプセルI、JおよびKの沈着および嗅覚性能を、ポリビニルアルコールを乳化剤として使用するカプセルYと比較した。すべてのカプセルを、0.2%相当の油分で第18表に報告された組成を有するシャンプー中に投与し、毛髪見本10gで試験した。バイオポリマーとカチオン性四級化ポリマーとの組み合わせは、ケイ酸化ハイブリッドカプセルのカプセルI、JおよびKがすべてベンチマークのカプセルYよりも強い図7に示すように、コーミング前後で顕著な嗅覚的な増強をもたらす。

30

【0127】

合成したカプセルスラリーに1質量%のSalcare（登録商標）SC60ポリマーを加えてカプセルI、J、K、およびYを試験し、コーミング前後のフレグランス強度をシラン濃度の増加の関数としてプロットした。ケイ酸化無機/有機ハイブリッドカプセルは、ポリビニルアルコール安定化カプセルのベンチマークよりもはるかに良好に沈着して破裂する。

40

【0128】

実施例15

パラメトリックに変化するリンソフベース配合物におけるカプセルの嗅覚性能

リンソフベース配合物がカプセルの毛髪への沈着および性能に及ぼす影響を、n=29で大きなパネルを用いて決定した。第18表からの標準的な透明ヘアシャンプー配合物をパラメトリックに変性し、界面活性剤、コンディショニング剤およびフィルム形成剤または緩和剤の等級および充填量を変化させて広範囲のパーソナルクレンジング配合物を生成しても、カプセルBの強い沈着および活性化性能が維持されることを示した。これらの配合物を第20表に詳細に示す。カプセルBを0.2%相当の遊離油で配合物中に充填し、10gの毛髪見本を洗浄し、すすぎ、24時間乾燥させた。パネリストは、櫛を3回通

50

すことによる見本のコーミング前後のフレグランス強度を評価し、1～10の強度スケールでは、10が最も強い。さらに、遊離油を第18表の完全なシャンプー配合物中に充填し、参照として試験した。コーミング前後の遊離油試料の平均強度値を統計的に有意ではないと判断したが、カプセルBが充填された配合物のすべてがコーミング後に統計的に有意な上昇を示した。第20表の16個のパラメトリックに変化する配合物中のカプセルBの評価に関する官能結果を図8に示す。図8のエラーバーは、95%の信頼水準を示す。カプセルは、高い沈着および多様な配合成分との相溶性により、コーミング後のすべての配合物変種からの毛髪見本における嗅覚強度を、透明なヘアシャンプー配合物からの遊離油で処理した毛髪見本と比較して、統計的に有意に向上させる。

【表20】

10

第20表：様々な種類および充填量の界面活性剤、コンディショナー、膜形成剤、緩和剤および構造化剤を含むリンスオフクレンザーベース配合物のパラメトリック変性
 配合物は、第18表からの標準的な透明ヘアシャンプー配合物の延長である。

リンスオフクレンザー ベース配合物	水	UCARE POLYMER JR-400 ポリクオタニウム-10	ヒドロキシエチルセルロース	アモジメチコン	Quatermin 60W (セトモニウムクロリド)	JAGUAR C-17 (ヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド)	TEXAPON NSO IS (70%) ラウレス硫酸ナトリウム	TEGO BETAINE F50 (38%) ココamidプロピルベタイン	AMPHOTENSID GB 2009 (39%) ココアンホジ酢酸2ナトリウム
ベース A	82.4	0.1	-	-	-	-	12.3	3.2	2
ベース B	87.3	0.1	-	-	-	-	9.6	2	1
ベース C	75.0	0.1	-	-	-	-	17.4	4.5	3
ベース D	76.3	0.1	-	-	-	-	19.1	4.5	-
ベース E	77.0	0.1	-	-	-	-	19.9	-	3.0
ベース F	66.9	0.1	-	-	-	-	23.1	6.0	4.0
ベース G	82.5	-	-	-	-	-	12.3	3.2	2
ベース G 高	82.3	0.2	-	-	-	-	12.3	3.2	2
ベース H 低	82.0	0.1	0.4	-	-	-	12.3	3.2	2
ベース H 高	81.4	0.1	1.0	-	-	-	12.3	3.2	2
ベース I 低	80.4	0.1	-	2.0	-	-	12.3	3.2	2
ベース I 高	78.4	0.1	-	4.0	-	-	12.3	3.2	2
ベース J 低	81.4	0.1	-	-	1.0	-	12.3	3.2	2
ベース J 高	79.4	0.1	-	-	3.0	-	12.3	3.2	2
ベース K 低	82.3	0.1	-	-	-	0.1	12.3	3.2	2
ベース K 高	82.2	0.1	-	-	-	0.2	12.3	3.2	2

20

30

40

【0129】

実施例16

付香された石鹸バーにおける性能

実施例2に記載された本発明によるカプセルBを、植物ノームベースの石鹸ベース中

50

に3%のスラリーで配合し、洗浄後にきれいな前腕で時間の関数として試験した。時間の関数としての官能分析を第21表に示し、1~7のフレグランス強度スケールを用いて、四級化された沈着促進ポリマーを含まないベンチマークカプセルZの性能と比較する。典型的には、フレグランス送達システムのための非常に挑戦的なベースである石鹼ベースを第22表に示す。第21表に見られるように、カプセルBは、強いデルタ値(摩擦後シグナル-摩擦前シグナル)を示し、これは長時間持続する直線的なフレグランスバーストをもたらす安定した高沈着フレグランスマイクロカプセルの存在を示す。対照的に、対照カプセルZに関してシグナルはパネリストによって感知されなかった。

【表21】

第21表：3%のカプセルスラリーを充填した植物石鹼バーからパネリストの前腕に沈着したフレグランス充填マイクロカプセルの嗅覚評価

摩擦前と摩擦後の強度測定(1~7のスケール)は、カチオン性ポリマーを含まないカプセルZと比較したカプセルBの安定性、沈着性および強靭性を示し、全く対照的に、時間の関数として石鹼ベースからの皮膚において検出可能なシグナルを示さなかった。

試料	官能分析	時間				
		洗浄後	t = 1 時間	t = 2 時間	t = 4 時間	t = 6 時間
カプセル B	摩擦前	3.3	2.3	1.6	1.4	1.5
	摩擦後	4.4	3.6	3	2.3	2.2
	デルタ	1.1	1.3	1.4	0.9	0.7
カプセル Z	摩擦前	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	摩擦後	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	デルタ	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

【表22】

第22表：植物/パーム石鹼ベース配合物

成分	パーセンテージ
水	13.0
パーム脂肪酸ナトリウム	68.6
パーム核脂肪酸ナトリウム	17.2
テトラナトリウム EDTA	0.2
テトラナトリウムエチドロナート	0.1
塩化ナトリウム	0.5
グリセリン	0.5

【0130】

実施例17

シャワージェルから皮膚上におけるカプセルの性能

実施例2に記載した本発明によるカプセルBを、第23表に示すシャワージェル配合物中に0.325%相当の油分で導入し、指定された皮膚領域を洗浄した後に前腕で試験し、製品用途の部位を擦る前と後に、時間の関数として1~7のフレグランス強度スケールを用いてフレグランス強度を評価した。カプセルBの性能は、ポリビニルアルコールを使

用して作られたカプセルXに対するベンチマークであった。時間の関数としての官能分析を図10に示し、1～7のフレグランス強度スケール（n = 4、パネリスト）を用いて四級化された沈着促進ポリマーを含まないベンチマークカプセルZの性能と比較する。

【0131】

バイオポリマーと四級化された沈着促進ポリマーとを組み合わせたカプセルBのフレグランス強度は、ベンチマークポリビニルアルコール（PVOH）安定化マイクロカプセルと比較して、前腕を擦った8時間後までのすべての時点で極めて強力である。強いフレグランス強度シグナルは、シャワーゲルのすすぎ直後ならびに前腕を処理した8時間後に達成される。

【表23】

10

第23表：シャワーゲル配合物

成分	パーセンテージ
水	49.4
パレス硫酸ナトリウム	35.0
コカミドプロピルベタイン	8.0
Carbopol Aqua SF-1 ポリマー	6.0
水酸化ナトリウム(20%の水溶液)	1.0
クエン酸(40%の水溶液)	0.5
メチルクロロイソチアゾリノン	0.1
テトラナトリウム EDTA	0.1

20

【0132】

実施例18

乾燥したカプセル粉末の生成

Buechi 190 Mini Spray Dryerを使用して、実施例5の未架橋のポリウレタン型カプセルEの試料を合成し、乾燥させて、様々な粉末配合物および二重送達システム（封入油 + 遊離油）を生成した。25%の油を含有するカプセルスラリーを、担体としてアラビアガムを使用して、より多くの沈着促進ポリマーを添加しておよび添加せずに、最後にアラビアガム担体により容易に安定化された追加の遊離油を添加して乾燥させた。無水ベースを含む様々な製品に組み込むのに適した3種類の粉末を生成するために使用される配合物を第24表に示し、乾燥粉末の画像を図10に示す。

30

【0133】

噴霧乾燥粉末1はカプセルEスラリーを含有しかつアラビアガムを担体として使用する。噴霧乾燥粉末2は、沈着促進ポリマー溶液をさらに含み、かつ噴霧乾燥粉末3は、アラビアガム担体を利用して、予め作られたカプセルと一緒にフレグランス油を安定化して封入し、二重放出粉末送達システムを考案する。

【表 2 4】

第24表：アラビアガム担体中のカプセルの噴霧乾燥用配合物

過剰な沈着促進ポリマーを加えて、遊離油をアラビアガム担体により容易に安定化して、
二重放出粉末送達システムを作ることができる。

成分	質量 (g)		
	粉末 1	粉末 2	粉末 3
カプセルスラリー	20	20	20
アラビアガム	20	20	20
3 質量%の Salcare® SC-60 ¹⁾ ポリマー溶液	0	10	10
フレグランス油	0	0	5
水	100	100	100

10

1) アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー ; 製造元 B A S F

【 0 1 3 4 】

実施例 1 9

本発明によるポリウレア系カプセル (M) の調製

20

実施例 1 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 2 5 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジン反応物として使用した。ゼラチン A 型をバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 2 5】

第25表：本発明によるカプセル(M)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takenate® D-110N ³⁾	3.4
炭酸グアニジン	0.5
水	35.5
ゼラチン(A型)	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁴⁾	33.3

30

1) 第 2 表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物 ; 製造元 : 三井化学、
7 5 % のポリイソシアネート / 2 5 % の酢酸エチル

40

4) S a l c a r e (登録商標) S C 6 0 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー ; 製造元 B A S F)

【 0 1 3 5 】

実施例 2 0

本発明によるポリウレア系カプセル (N) の調製

実施例 1 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 2 6 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジン反応物として使用した。ウシ血清アルブミンをバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 2 6】

第26表：本発明によるカプセル(N)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takecate® D-110N ³⁾	3.4
炭酸グアニジン	0.5
水	35.5
ウシ血清アルブミン	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁴⁾	33.3

10

1) 第 2 表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) S a l c a r e (登録商標) S C 6 0 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【 0 1 3 6】

20

実施例 2 1

本発明によるポリウレア系カプセル(O)の調製

実施例 1 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 2 7 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジンを反応物として使用した。シュガービートペクチンをバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 2 7】

第27表：本発明によるカプセル(O)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takecate® D-110N ³⁾	3.4
炭酸グアニジン	0.5
水	35.5
シュガービートペクチン	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁴⁾	33.3

30

1) 第 2 表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) S a l c a r e (登録商標) S C 6 0 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【 0 1 3 7】

実施例 2 2

本発明によるポリウレア系カプセル(P)の調製

実施例 1 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 2 8 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。炭酸グアニジンを反応物として使用した。S e r i c i n をバイオポリマー乳化剤として使用した。

50

【表 2 8】

第28表：本発明によるカプセル(P)の組成

成分	パーセンテージ	
香油 ¹⁾	25.3	
Uvinul A Plus ²⁾	1.3	
Takenate® D-110N ³⁾	3.4	
炭酸ガアニジン	0.5	
水	35.5	10
Sericin ⁴⁾	0.7	
3質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3	

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Purolan Sericin (INCI名：加水分解セリシン；製造元ランクセス)

5) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元BASF) 20

【0138】

実施例23

本発明によるポリウレア系カプセル(Q)の調製

実施例5と同様のプロトコルを適用し、下記の第29表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。反応物、架橋剤または触媒を水相から加えなかった。擬似コラーゲンをバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 2 9】

第29表：本発明によるカプセル(Q)の組成

30

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takenate® D-110N ³⁾	3.4
水	36.0
擬似コラーゲン ⁴⁾	0.7
3質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3

1) 第2表からの付香組成物 40

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) 擬似コラーゲン (INCI名：酵母エキス；製造元ロンザ)

5) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元BASF)

【0139】

実施例24

本発明によるポリウレア系カプセル(R)の調製

実施例5と同様のプロトコルを適用し、下記の第30表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。

50

ロカプセルを調製した。反応物、架橋剤または触媒を水相から加えなかった。バイオポリマー SA-N をバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 3 0】

第30表：本発明によるカプセル(R)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takecate [®] D-110N ³⁾	3.4
水	36.0
バイオポリマー SA-N ⁴⁾	0.7
3質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3

10

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) バイオポリマー SA-N (INCI名：ヒアルロン酸(および)アルブミン(および)硫酸デキストラン；製造元 Lipo Chemicals)

20

5) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド / アクリルアミドコポリマー；製造元 BASF)

【0140】

実施例 25

本発明によるポリウレア系カプセル(S)の調製

実施例5と同様のプロトコルを適用し、下記の第31表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。反応物、架橋剤または触媒を水相から加えなかった。Pentacare-NA PF をバイオポリマー乳化剤として使用した。

【表 3 1】

第31表：本発明によるカプセル(S)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takecate [®] D-110N ³⁾	3.4
水	36.0
Pentacare-NA PF ⁴⁾	0.7
3質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3

30

1) 第2表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) Pentacare-NA PF (INCI名：加水分解小麦グルテン(および) Ceratonia Siliqua (Carob) ガム(および) アクア(および) デキストラン硫酸ナトリウム(および) ビス-ヒドロキシエチルトロメタミン(および) フェノキシエタノール(および) エチルヘキシルグリセリン；製造元 DSM Nutritional Products, LLC)

40

5) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド)

50

ドノアクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【 0 1 4 1 】

実施例 2 6

本発明によるポリウレア系カプセル (T) の調製

実施例 5 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 3 2 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。反応物、架橋剤または触媒を水相から加えなかった。加水分解大豆タンパク質をバイオポリマー乳化剤として使用した。

【 表 3 2 】

第32表：本発明によるカプセル(T)の組成

10

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takenate® D-110N ³⁾	3.4
水	36.0
加水分解大豆タンパク質 ⁴⁾	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3

1) 第 2 表からの付香組成物

20

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

4) 加水分解大豆タンパク質 (I N C I 名：加水分解大豆タンパク質；製造元：V e g e T e c h C o m p a n y)

5) S a l c a r e (登録商標) S C 6 0 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリドノアクリルアミドコポリマー；製造元 B A S F)

【 0 1 4 2 】

実施例 2 7

本発明によるポリウレア系カプセル (U) の調製

30

実施例 5 と同様のプロトコルを適用し、下記の第 3 3 表に報告した組成を有するマイクロカプセルを調製した。反応物、架橋剤または触媒を水相から加えなかった。R e v i t a l i n P F をアラビアガムと 1 : 1 で混合し、この混合物をバイオポリマー乳化剤として使用した。

【 表 3 3 】

第33表：本発明によるカプセル(U)の組成

成分	パーセンテージ
香油 ¹⁾	25.3
Uvinul A Plus ²⁾	1.3
Takenate® D-110N ³⁾	3.4
水	36.0
Revitalin PF ⁴⁾ /アラビアガム	0.7
3 質量%のポリマー溶液 ⁵⁾	33.3

40

1) 第 2 表からの付香組成物

2) 油沈着の定量のためのトレーサー

3) キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物；製造元：三井化学、75%のポリイソシアネート / 25%の酢酸エチル

50

4) Revitalin (登録商標) PF (INCI名: グリコプロテイン(および)グルタミン酸(および)パリンおよびスレオニン(および)アクア(および)フェノキシエタノール(および)エチルヘキシルグリセリン(および)メタ重亜硫酸ナトリウム、製造元 DSM Nutritional Products, LLC)

5) Salcare (登録商標) SC60 (アクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー; 製造元 BASF)

【0143】

実施例 28

本発明によるマイクロカプセル(M~U)のリンソフシャンプー(第18表)から毛髪見本上への沈着を、実施例11に記載のプロトコルを用いて測定し、対照のマイクロカプセルX、Y、Zと比較した。カプセルを、0.5質量%相当の遊離油で配合物中に充填した。定量的沈着値を第34表に示す。バイオポリマー乳化剤とカチオン性ポリマーとを組み合わせることで、対照のマイクロカプセルに比べて沈着が大幅に改善される。

10

【0144】

リンソフシャンプー(第18表)の沈着結果を図11に示す。

【表34】

第34表: モデル界面活性剤系から毛髪上への対照カプセル(X,Y,Z)およびカプセル(M-U)の沈着

マイクロカプセル試料	沈着パーセント
X	0.12
Y	0.20
Z	0.22
M	5.95
N	6.89
O	12.47
P	6.60
Q	1.12
R	3.42
S	5.19
T	12.36
U	15.14

20

30

【0145】

実施例 29

カプセルM、N、OおよびBの嗅覚評価を対照カプセルYの性能と比較した。カプセルを、0.2%相当の遊離油で第18表に報告した組成のシャンプーベース中に投与した。バイオポリマーとカチオン性四級化ポリマーとの組み合わせは、図12に示すようにならりの嗅覚的な増強をもたらす。カプセルM、N、O、およびBは、訓練されたパネリスト(n=12)による毛髪見本のコーミングの前後で知覚されるかなり強いフレグランス強度を有する。本発明によるカプセル剤は、対照と比較して、コーミング前とコーミング後の両方でより高い香りの強さを示すことが示されている。

40

【0146】

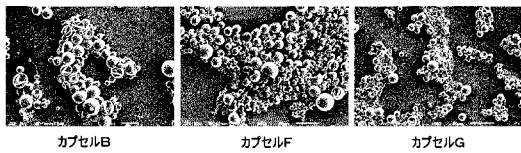
実施例 30

本発明によるマイクロカプセル(M、N、O、AおよびF)の沈着およびゼータ電位を測定し、対照マイクロカプセルXと比較した。Malvern ZetaSizer N

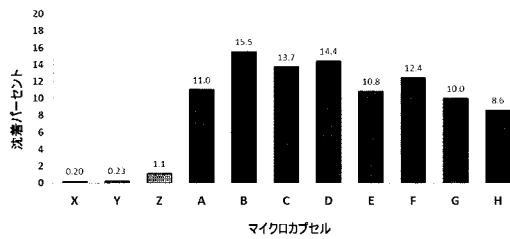
50

ano ZS-90を使用して、1mMのKCL、pH5.5で、天然のカプセル（カチオン性ポリマーの添加前）についてゼータ電位を測定し、報告した。すべてのカプセルは、カチオン性ポリマーSalcare SC60の添加後、+40mVのほぼ同一のゼータ電位を有すると測定されたが、これはプロットには示されていない。カチオン性ポリマー添加後のカプセルで、リンスオフシャンプーから毛髪見本への沈着を（実施例11に記載のプロトコルを用いて）測定した。カプセルを、0.5質量%相当の遊離油で配合物中に充填した。ゼータ電位（mV、二次y軸）の値と洗浄後の毛髪に沈着したカプセルの割合（沈着パーセンテージ、一次y軸）の両方を、図13の同じグラフに示す。これらのデータは、ゼータ電位の大きさと沈着パーセンテージの間には相関がなく、かつ様々な構造や配座を有するアニオン性または両性のバイオポリマーを、カチオン性ポリマーと組み合わせることで賢明に選択することが性能向上のために必要であることを強調している。換言すれば、ゼータ電位の大きさは、驚くことに沈着の唯一の要因ではない。実際に、ゼータ電位については、対照カプセルX、カプセルM（ゼラチンA）およびカプセルH（ゼラチンB）は類似しているが、すすいだ後の毛髪への沈着パーセンテージについては、カプセルMおよびカプセルHは、対照カプセルXの少なくとも50倍を上回る。

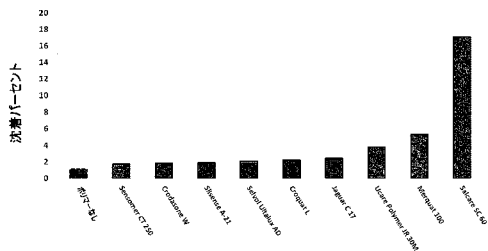
【 図 1 】



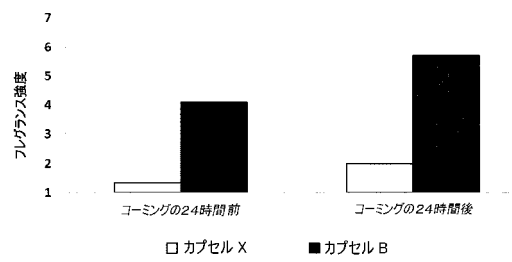
【 図 2 】



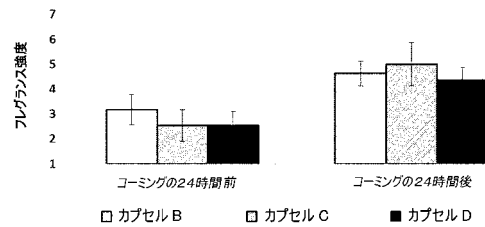
【 図 3 】



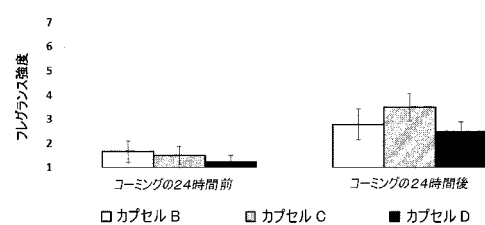
【 図 4 】



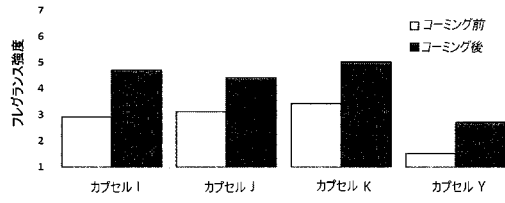
【 図 5 】



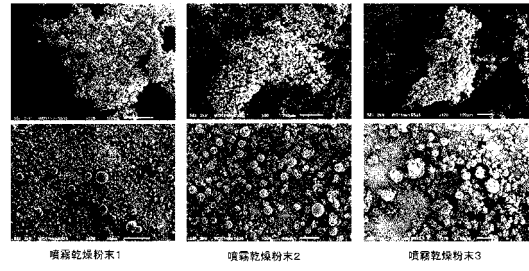
【 図 6 】



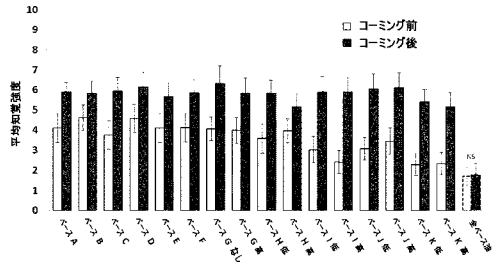
【 図 7 】



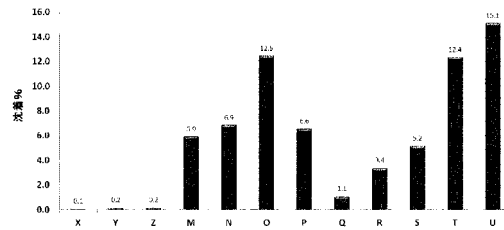
【 図 10 】



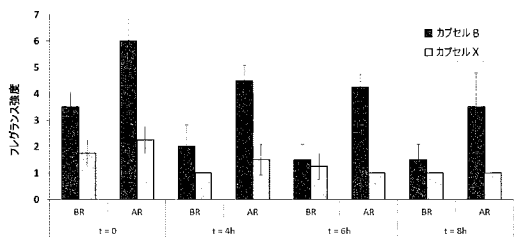
【 図 8 】



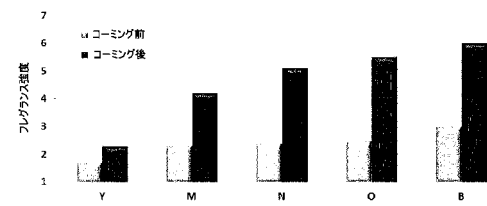
【 図 11 】



【 図 9 】



【 図 12 】



【 図 13 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/062660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61K8/11 A61Q13/00 A61K8/84 A61K8/81 A61K8/73 A61K8/65 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K A61Q Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/023961 A1 (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC [US]; LEI YABIN [US]; XU LI [US]; POPPLEW) 19 February 2015 (2015-02-19) paragraph [0011] - paragraph [0029]; claims; examples 46,52,54,55,58; table 16 paragraph [0042] - paragraph [0086] paragraph [0115] - paragraph [0124] paragraph [0133]; claims; examples 20,28-29	1-20
Y	----- WO 2014/044840 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]) 27 March 2014 (2014-03-27) page 2, paragraph 6 - page 14, paragraph 3; claims; examples 1,8,9 ----- -/--	3,5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 July 2016		22/07/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Loloiu, Teodora

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/062660

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/056904 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; CHIEFFI ANDRE [GB]; MARTIN JULIAN DAVID [GB]; S) 12 May 2011 (2011-05-12)	1,2,4,6, 7,17,18, 20
Y	page 4, line 20 - page 7, line 31; claims; examples 1,2	3,5

A	US 2005/112152 A1 (POPPLEWELL LEWIS M [US] ET AL) 26 May 2005 (2005-05-26) paragraphs [0001], [0083] - paragraph [0149]; examples 1,4	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/062660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015023961 A1	19-02-2015	CN 105722495 A	29-06-2016
		EP 3033066 A1	22-06-2016
		WO 2015023961 A1	19-02-2015

WO 2014044840 A1	27-03-2014	CN 104661740 A	27-05-2015
		EP 2897723 A1	29-07-2015
		JP 2015536811 A	24-12-2015
		US 2015250689 A1	10-09-2015
		WO 2014044840 A1	27-03-2014

WO 2011056904 A1	12-05-2011	AR 078889 A1	07-12-2011
		AR 078890 A1	07-12-2011
		BR 112012011580 A2	28-06-2016
		CA 2778251 A1	12-05-2011
		CN 102597203 A	18-07-2012
		CN 102597205 A	18-07-2012
		CN 102612553 A	25-07-2012
		CN 105107438 A	02-12-2015
		EP 2496678 A1	12-09-2012
		EP 2496681 A1	12-09-2012
		EP 2496682 A1	12-09-2012
		HK 1212281 A1	10-06-2016
		JP 2013509988 A	21-03-2013
		JP 2015155540 A	27-08-2015
		US 2011107524 A1	12-05-2011
		US 2011110993 A1	12-05-2011
		US 2011111999 A1	12-05-2011
		US 2014249069 A1	04-09-2014
		US 2015191682 A1	09-07-2015
		WO 2011056904 A1	12-05-2011
WO 2011056934 A1	12-05-2011		
WO 2011056935 A1	12-05-2011		

US 2005112152 A1	26-05-2005	AT 399846 T	15-07-2008
		CN 1689693 A	02-11-2005
		ES 2308120 T3	01-12-2008
		US 2005112152 A1	26-05-2005
		US 2005153135 A1	14-07-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
A 6 1 Q 13/00 (2006.01)	A 6 1 Q	13/00	1 0 2
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)	A 6 1 Q	5/02	
A 6 1 Q 19/10 (2006.01)	A 6 1 Q	19/10	
A 6 1 Q 5/12 (2006.01)	A 6 1 Q	5/12	
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B	9/00	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72) 発明者 ヒューダ ジェリ

アメリカ合衆国 ニュージャージー プレインズボロ プレインズボロ ロード 2 5 0 フィル
メニッヒ インコーポレイテッド

(72) 発明者 ヴァレリー ノルマン

アメリカ合衆国 ニュージャージー プレインズボロ プレインズボロ ロード 2 5 0 フィル
メニッヒ インコーポレイテッド

(72) 発明者 クリストファー ハンセン

アメリカ合衆国 ニュージャージー プレインズボロ プレインズボロ ロード 2 5 0 フィル
メニッヒ インコーポレイテッド

F ターム(参考) 4C083 AA031 AB032 AB332 AC072 AC111 AC121 AC122 AC171 AC172 AC182
AC212 AC302 AC342 AC352 AC422 AC482 AC532 AC541 AC542 AC581
AC582 AC622 AC642 AC692 AC712 AC742 AC782 AC842 AC852 AC862
AC902 AC912 AD071 AD072 AD112 AD131 AD132 AD161 AD162 AD211
AD212 AD282 AD321 AD331 AD332 AD351 AD352 AD371 AD372 AD411
AD412 AD421 AD422 AD431 AD432 AD441 BB11 BB33 BB34 BB41
CC01 CC02 CC23 CC31 CC33 CC38 DD14 DD17 EE06 EE07
EE21 KK03
4H059 BC10 BC23 CA54 DA09 EA36