

(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2015-502969

(P2015-502969A)

(43) 公表日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K 8/84 (2006.01)</b>	A 6 1 K 8/84	4 C 0 8 3
<b>B 0 1 J 13/16 (2006.01)</b>	B 0 1 J 13/16	4 G 0 0 5
<b>A 6 1 K 8/11 (2006.01)</b>	A 6 1 K 8/11	
<b>A 6 1 Q 13/00 (2006.01)</b>	A 6 1 Q 13/00 1 0 0	
<b>A 6 1 Q 15/00 (2006.01)</b>	A 6 1 Q 13/00 1 0 2	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-548052 (P2014-548052)	(71) 出願人	501105842
(86) (22) 出願日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		ジボダン エス エー
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月20日 (2014.8.20)		スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/076560		マン ド ラ パルフュムリー 5 番
(87) 国際公開番号	W02013/092958	(74) 代理人	100102842
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		弁理士 葛和 清司
(31) 優先権主張番号	11290604.5	(72) 発明者	ジェフロワ、 セドリック
(32) 優先日	平成23年12月22日 (2011.12.22)		フランス国 エフ-8 6 0 0 0 ポワティ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		エ、アンパス ド ラ プティット ヴィ
		(72) 発明者	レット、 1
			シュライバー、 ソフィー、 ソニア
			フランス国 エフ-9 5 1 5 0 タヴェル
			ニー、リュ ド パリ 1 3 9 ビス
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 香料のカプセル化におけるまたは香料のカプセル化に関わる改善

## (57) 【要約】

香料含有オイルコアを取り囲み、カプセル化するポリマーシェルを含む、消費者製品を香り付けするのに適するコアシェルカプセルであって、カプセルの平均直径 ( D 5 0 ) が約 5 ~ 2 5 0 ミクロンであり、カプセルが、2 ミリニュートン ( m N ) 未満の破裂力のもとで、破裂し、コアに含まれる香料を放出するように適用されたものである、前記コアシェルカプセル。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

香料含有オイルコアを取り囲み、カプセル化するポリマーシェルを含むコアシェルカプセルであって、カプセルの平均直径（D50）が約5～250ミクロンであり、カプセルが、2ミリニュートン（mN）未満の破裂力のもとで、破裂し、コアに含まれる香料を放出するように適用されたものである、前記コアシェルカプセル。

**【請求項 2】**

香料含有オイルが、水との界面を形成することができ、オイル - 水界面での界面張力が、約5～40ミリニュートン（mN）、より特には10～35mN、さらに特には15～30mNである、請求項1に記載のカプセル。

10

**【請求項 3】**

界面重合のプロセスによって、香料含有オイル液滴のまわりのポリマーシェルの形成によって形成される、請求項1または2に記載のカプセル。

**【請求項 4】**

ポリマーシェルが合成ポリマーから形成される、請求項1～3のいずれか一項に記載のカプセル。

**【請求項 5】**

ポリマーシェルが、ポリウレア、ポリアミド、または有機および無機モノマーまたはオリゴマーの混合物から形成されるハイブリッドポリマーである、請求項1～4のいずれか一項に記載のカプセル。

20

**【請求項 6】**

ポリマーシェルが、架橋されたものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のカプセル。

**【請求項 7】**

消費者製品、特に家庭用またはパーソナルケア製品を香り付けするための、請求項1～6のいずれか一項に記載のカプセルの使用。

**【請求項 8】**

消費者製品、例えば、家庭用またはパーソナルケア製品の臭気物質特性を付与、促進、改善または改良する方法であって、請求項1～6のいずれか一項に記載のカプセルを該製品に加えることを含む、前記方法。

30

**【請求項 9】**

請求項1～6のいずれか一項に記載のカプセルを含むヒトまたは動物の皮膚または髪を芳香させるための消費者製品。

**【請求項 10】**

洗い流すまたは洗い流さない製品である、請求項9に記載の消費者製品。

**【請求項 11】**

デオドラント、例えば、ロール - オンまたはスティックデオドラントなどの脇の下のデオドラントまたは制汗剤エアロゾルスプレー、またはボディローション、またはボディスプレー、またはクリーム、またはコーミングクリームなどのヘアクリームまたはタルカム粉末である、請求項9または10に記載の消費者製品。

40

**【請求項 12】**

シャワーゲル、固体または液体石鹸、シャンプーまたはコンディショナーである、請求項9または10に記載の消費者製品。

**【請求項 13】**

カプセルが、2～75ミクロン、より特には、5～10ミクロンまたは10～15ミクロンまたは10～75ミクロンの平均直径（D50）を有する、請求項9～12のいずれか一項に記載の消費者製品。

**【請求項 14】**

洗い流す製品であり、カプセルが、5～10ミクロンの平均直径（D50）を有する、請求項9、10、12または13に記載の消費者製品。

50

## 【請求項 15】

ボディクリームまたはコーミングクリームから選択される、洗い流さない製品であり、カプセルが、10～15ミクロンの平均直径(D50)を有する、請求項9、10、11または13に記載の消費者製品。

## 【請求項 16】

ロール-オン型の脇の下のデオドラント製品から選択される、洗い流さない製品であり、カプセルが、10～15ミクロンの平均直径(D50)を有する、請求項9、10、11または13に記載の消費者製品。

## 【請求項 17】

エアゾルデオドラントである、洗い流さない製品であり、カプセルが、10～75ミクロンの平均直径(D50)を有する、請求項9、10、11または13に記載の消費者製品。

10

## 【請求項 18】

界面重合のプロセスによって香料含有オイル液滴の周りにポリマーシェルを形成する工程を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のカプセルを形成する方法。

## 【請求項 19】

香料含有オイルが、水と界面を形成することができ、オイル-水界面での界面張力が、約5～35ミリニュートン(mN)であるということに基づいて選択される、請求項18に記載の方法。

## 【請求項 20】

カプセル化される香料、および界面重合によるカプセルシェルの形成において反応物として好適な、モノマーまたはオリゴマーを含む、オイル相を形成する第一工程；

オイル相を水性連続相で分散(例えば、乳化)させ、ここで分散された液滴が、形成されるカプセルの実質的なサイズである、第二の工程；

オイル相に含まれるモノマーまたはオリゴマーのための反応物として適するモノマーまたはオリゴマーを、分散または乳化する水性相に添加し、分散させたオイル相の周りにカプセルシェルを形成させる2つの成分間の界面反応を生じさせる、第三の工程；および任意に、

形成されたカプセルに、続いて、例えば、カプセルを硬化するために温度、滞留時間および/または付加的な補助材料を含む、処理を行う、第四の工程

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、香料含有カプセルおよびそれを形成する方法に関する。本発明は、また、かかるカプセルを含有する消費者製品、特に、ヒトまたは動物の体に香り付けするために用いられる消費者製品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

香料含有カプセルは、技術的に知られている。カプセルは、いわゆる「コアシェル」カプセルであってもよく、香料および実際には、カプセル化されるべく所望の他の成分を含有するコアのまわりに形成される一般的な球形シェルからなるものである。シェルは、カプセルの外側の環境から香料を保護するバリア機能を有してもよいが、香料の放出を調節する手段としても働いてもよい。

40

## 【0003】

シェルの特質および組成は、香料がコアシェルカプセルから放出される方法に影響し得る。したがって、シェルは、水溶性または水膨潤性であってもよく、香料放出が、湿潤環境にカプセルがさらされるのに反応して動作してもよい。同様に、シェルが、温度感受性であるとき、カプセルは、上昇した温度に反応して、香料を放出してもよい。カプセルはまた、カプセルの表面に適用されるせん断力に反応して香料を放出してもよい。

50

## 【0004】

種々の方法が、コアシェルカプセルの生産のために知られている。かかる方法の1つは、界面重合である。界面重合は、典型的には、水性連続層において、オイル液滴（オイル液滴は、香料またはいずれカプセル化する他の材料を含むものである）の微細分散の形成と共に進む。分散された液滴は、将来のカプセルのコアを形成し、分散された液滴の大きさは、後のカプセルの大きさを直接的に決定する。

## 【0005】

カプセル壁形成材料（モノマーまたはオリゴマー）は、分散相（オイル液滴）および水性連続相の両方に含まれ、それらとともに、オイル液滴のまわりのポリマー壁を形成するために相界面で、反応し、それにより、液滴をカプセル化し、コアシェルカプセルを形成する。壁形成材料の適切な選択によって、ポリマー壁形成するにつれて架橋を形成することができる。架橋の程度は、カプセル壁の硬さ、脆弱性、および浸透性などの要因に影響し得る。

10

## 【0006】

界面重合は、配合者（formulator）に香料および他の成分をカプセル化するための便利で汎用的な手段を提供する。この汎用的なプロセスは、広範囲の大きさを有するカプセルを形成するのに用いることができる。しかし、比較的小さい、すなわち、約1～250ミクロン、より特には、2～50ミクロンの平均直径（D50）を有するカプセルは、調製するのがより困難となり得、一旦カプセル化された香料は、とくにカプセルが比較的薄いシェルを有するように意図されたものである場合には、そのような小さいカプセルからより漏出しやすい。

20

## 【0007】

取扱いおよび保管の間安定であって、消費者製品における使用の際には、香料を放出するために、圧縮によって破壊する、比較的小さい直径を有するコアシェルカプセルを提供する必要性が依然として存在する。また、そのようなコアシェルカプセルを形成する信頼できる方法の必要性もまた存在する。

## 【発明の概要】

## 【0008】

本出願人は、ここで、従来技術における問題を解決する、コアシェルカプセルおよびそれを形成する方法を提供する。

30

本発明は、第一の態様において、香料含有オイルコアを取り囲み、カプセル化するポリマーシェルを含むコアシェルカプセルを提供し、カプセルの平均直径（D50）が約1～250ミクロン、より特には、約2～50ミクロン、さらにより特には、約3～20ミクロンであり、カプセルが、2ミリニュートン（mN）未満、さらにより特には、1.5mN未満、さらにより特には、1.0mN未満、例えば、2mNから0.025mNの破裂力のもとで、破裂し、コアに含まれる香料を放出するように適用されたものである。

## 【0009】

カプセルを破壊するのに必要な破壊力は、微小操作（micro-manipulation）として当該技術分野で知られている技術によって測定することができる。微小操作技術の原理は、2つの平行な表面間の単一のマイクロカプセルを圧縮することである。単一のマイクロカプセルは、予めセットされた速さで、圧縮され固定され、圧縮され解放され、大きな変形または破壊へと圧縮される。同時にそれらにかけられた力、およびそれらの変形が決定され得る。当該技術は、カプセル試料の表面に垂直に置かれた、直径約10μmの微細なプローブを用いる。プローブは、与えられた速さで移動するようにプログラムすることができる3次元微小操作に備え付けられた、力変換器に接続される。全体のプロセスは、倒立顕微鏡で行われる。力対サンプリング時間の曲線から力およびマイクロカプセルの崩壊への変形およびその初期直径が得られる。

40

## 【0010】

微小操作の技術は、Zhang, Z., Saunders, R. and Thomas, C. R., Micromanipulation measurements of the bursting strength of single microcapsules, Journal of Micro

50

encapsulation 16(1), 117-124 (1999)により十分に説明され、かかる資料は、参照により本明細書に組み入れられる。

平均直径(D50)値は、レーザー回折によって測定される。レーザー回折法およびそれを測定する装置は、当該技術分野ではよく知られており、ここでは、詳細な議論は必要としない。

【0011】

本発明は、一態様において、本明細書において記載されているカプセルであって、0.2ミクロン未満のシェル厚みを有するカプセルを提供する。シェル厚みは、走査電子顕微鏡などの、顕微鏡を用いて視覚的に測定することができる。

本発明は、一態様において、ここで記載されているカプセルであって、界面重合のプロセスによって香料含有オイル液滴の周りにポリマーシェルの形成によって形成されたカプセルを提供する。

【0012】

本発明の一態様において、ポリマーシェルは、界面重合によってシェルを形成するために用いることができるいかなる材料から形成されてもよい。

本発明の一態様において、ポリマーシェルは、合成ポリマーから形成されてもよい。

本発明の一態様において、カプセルポリマーシェルは、ポリウレア、ポリアミド、有機および無機モノマーまたはオリゴマーの混合物から形成されるハイブリッドポリマーまたは、界面重合のプロセスによってコアのまわりに形成することができる他のあらゆるポリマーから形成される。

【0013】

ハイブリッドポリマーは、適切に官能化されたポリシロキサン、例えば、アミノポリシロキサンとイソシアネートの反応により形成されるポリマー、および特には、US 2011/0118161に記載されたハイブリッドポリマーであり、これは、全体として参照により本明細書に組み込まれる。

本発明の一態様において、ポリマーシェル材料は、架橋されている。

本発明は、一態様において、本明細書において記載されているカプセルであって、香料含有オイルが、水との界面を形成することができ、オイル-水界面での界面張力が、約5~40ミリニュートン(mN)、より特には、10~35mN、さらに特には、15~30mNである、カプセルを提供する。

【0014】

本発明のカプセルにおいてあらゆる種類の香料および他の成分をカプセル化することができるが、このオイル相と水の間形成される界面の界面張力を上記限界値内に収まるように香料含有オイル相に注意を払えば、香料の漏出の点でとくに安定な小さいコアシェルカプセルを調製することができる。

【0015】

香料含有オイル相が水との界面で示す界面張力は、カプセルシェル形成の間のカプセルシェルに影響を与え得るものであり、使用時のカプセルの性能に影響するものであると考えられる。オイル相(水との界面における)が、記載の範囲内の界面張力を示すことを確実とすることは、必要な強度および破裂特性、水不溶性を有し、多孔性を有さない、浸透性を有さない、カプセルの安定性および性能に寄与する厚みおよび強度を有するシェルを有するカプセルを提供することを確実にすることができる。カプセルシェルの安定性は、比較的小さい平均直径、すなわち、約3~約29ミクロン、を有するカプセルの場合にまたは消費者製品用途においてカプセルシェルの完全性を損ない得る、界面活性剤または他の剤を含む液体基剤に懸濁させるカプセルにとくに問題となり得る。

【0016】

したがって、本発明の一態様では、本明細書に記載のカプセルであって、界面重合のプロセスによって香料含有オイル液滴のまわりにポリマーシェルを形成することによって、形成されたカプセルを提供し、当該プロセスは、上記限界値を有する界面張力を有するオイル-水界面を形成する香料含有オイル相を生成する工程を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

液 - 液界面での界面張力の測定は、当該技術分野では、よく知られており、本明細書においては、詳細な議論は必要としない。2つの異なる密度の液体の分子間の相互作用は、界面の形成をもたらす。この界面を変形するために、エネルギーの入力を必要とし、この変形のために必要な操作は、界面張力として知られている。このパラメーターは、表面張力の原理に類似し、ここでは、軽い液体相が気体で置き換えられる。

## 【 0 0 1 8 】

界面張力測定は、Du Nouyリング法による、オイル / 水界面の張力を測定することによって測定された。測定は、張力計、例えば、KRUSS K100を用いて行ってもよい。

水相は、蒸留水、とくに80マイクロS / cmより低い導電率を示す蒸留水からなる。

10

## 【 0 0 1 9 】

当業者は、界面張力を測定する方法およびそのような測定に用いられる装置に精通している。上記K100のような張力計は、プローブ（またはDu Nouyリング法の場合は、リング）、プローブをつるす精密天秤および必要な垂直の動きを提供する電動のサンプルキャリアを含む。リングは、既知の外周を有し、プラチナイリジウム合金から作られる。てんびんは、表面または界面で接触するとすぐに力を測定することができる。リング外周に組み合わされたこの力は、IFTを算出するために必要な値を提供する。

## 【 0 0 2 0 】

測定の間、リングは高い密度相で始まり、液体が下降し、高い密度の液体の膜が、軽い相へと引っ張られ、薄膜を形成する。他の張力測定のように、薄膜は、最大の力に達するまで伸び、そして液体が最大力の割合によってさらに上昇し、そのサイクルを繰り返す。

20

## 【 0 0 2 1 】

そして、界面張力は、以下の式を用いて算出する。：

$$= ( F_{max} - F_v ) / ( L \cdot \cos \theta )$$

式中、

= 界面張力；  $F_{max}$  = 最大力；  $F_v$  = 上昇した液体の体積の重さ；  $L$  = 濡れた長さ、  
= 接触角である。

接触角は、より大きい張力のために、力のベクトルが接触角  $0^\circ$  となる動きの方向に平行となる最大力に達するまで、力が上昇するにつれ、減少しする。このときの  $\cos \theta$  は1の値である。

30

## 【 0 0 2 2 】

本明細書において定義するカプセルは、家庭用およびパーソナルケア製品において、これらに香りを与えるために用いることができる。

したがって、本発明の他の側面では、本明細書に記載のカプセルの、消費者製品、とくに家庭用またはパーソナルケア製品を香り付けするための使用を提供する。

本発明のさらなる他の側面では、消費者製品、例えば、家庭用またはパーソナルケア製品の臭気物質特性を付与、増強、改善または改良する方法もまた提供し、当該方法は上記カプセルを該製品に加えることを含む。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のカプセルは、圧縮下で破裂または破壊し得るものである。したがって、シェル表面での摩擦力の適用に反応して、例えば、ヒトの皮膚または衣類などの布地が、カプセル表面を軽くこするよう経験をするとき、フレグランスを放出する。

40

最近の刊行物WO2010/049235では、水不溶性で、いくぶん脆く、せん断感受性なものとして記載されたコア - シェルカプセルを含む制汗剤組成物が記載されている。フレグランスの放出は、主に、皮膚に対する衣服の動きなどの摩擦力を適用することにより、生じる。この文献に記載のカプセルは、架橋ゼラチンから形成される。

## 【 0 0 2 4 】

しかし、破壊可能なゼラチンカプセルを作る試みにもかかわらず、それらは、圧縮下では、明らかに破壊できない。コアに含まれる香料含有オイルは、シェルを介して分割する傾向があり、カプセルの内側の圧力を減少させる。そのようなものとして、ある期間にわ

50

たって、ゼラチンカプセルは、圧縮時には、スポンジのように振る舞う傾向がある。さらに架橋ゼラチンは、部分的に、水によって膨潤し、時間をかけて、そのまま (on neat) および湿気の存在下で、香料の拡散をもたらす。

【0025】

せん断力、例えば、ヒトまたは動物皮膚に対する皮膚の、または布地などの無生物表面に対する皮膚の摩擦力が与えられたときその香料を確実に放出する、本明細書において記載されたコア-シェルカプセルを含有する消費者製品、とくに、家庭用およびパーソナルケア製品の提供が、満たされていない要求を満たす。

さらに、本発明の方法によって、カプセルが実質的な漏出に影響されることなく、香料成分を非常に小さいカプセルにカプセル化することができる。

10

【0026】

小さいカプセルは、特定のパーソナルケア用途においてとくに魅力的である。本出願人は、驚くことに、洗い流す水または汗などの高湿度条件にさらされた後であっても、ヒトの皮膚にしっかりと付着していることを見出した。しかし、小さい直径のカプセルは、高湿度条件において用いることが望まれるにもかかわらず、単にカプセル化香料の所定の容量に対して、より多数のカプセルを提供し、長時間の芳香効果を促進するというだけの理由で、あらゆる用途および製品タイプにわたって有益である。

【0027】

本発明の具体的態様において、上記定義したカプセルを含む、ヒトまたは動物皮膚または髪を芳香させるためのパーソナルケア製品を提供する。

20

本発明の一態様において、洗い流すまたは洗い流さない製品である、上記定義したカプセルを含む、ヒトまたは動物皮膚または髪を芳香させるためのパーソナルケア製品を提供する。

【0028】

本発明の一態様において、洗い流さない製品は、デオドラント、例えば、ロール オンまたはスティックデオドラントなどの脇の下でのデオドラントまたは制汗剤エアロゾルスプレー、またはボディローション、またはボディスプレー、またはクリーム、またはコーミングクリームなどのヘアクリームまたはタルカム粉末であってもよい。

本発明の一態様において、洗い流す製品は、シャワーゲル、固体または液体石鹸、シャンプーまたはコンディショナーであってもよい。

30

【0029】

本発明の一態様において、製品は、1~75ミクロン、より特には、2~50ミクロン、さらに特には、3~20ミクロンまたは4~15ミクロンの平均直径(D50)を有するカプセルを含む。

洗い流す製品である本発明の一態様において、カプセルが、5~10ミクロンの平均直径(D50)を有する。

ボディクリームまたはコーミングクリームである、洗い流さない製品である本発明の一態様において、カプセルは、10~15ミクロンの平均直径(D50)を有する。

ロールオン型の脇の下デオドラント製品である、洗い流さない製品である本発明の一態様において、カプセルは、10~15ミクロンの平均直径(D50)を有する。

40

【0030】

エアロゾルデオドラント型である、洗い流さない製品である、本発明の一態様において、カプセルは、10~75ミクロンの平均直径(D50)を有する。

エアロゾル組成物を用いる際、カプセル平均直径(D50)は広い限界値内で変化してもよい。下限値では、平均直径は、スプレーの間の微細粒子の肺への浸透が考えられるために、10ミクロンよりも低くあるべきではない。上限値は、通常のスプレーノズルを粒子が自由に通行できること考慮して制御する。現在のところ、従来のノズルのためには、平均直径(D50)は、75ミクロンを超えるべきではない。

【0031】

本明細書において記載されたカプセルは、消費者製品および特には、パーソナルケア製

50

品に用いるあらゆる種類の香料成分をカプセル化するのに用いることができる。

香り付け成分は、一般論では、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペン系炭化水素、窒素含有または硫黄含有複素環化合物およびエッセンシャルオイルのような多様な化学分類に属し、およびかかる香り付け成分は、天然あるいは合成由来であり得る。これらの成分の多くは、S. Arctanderによる本である、Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA、またはその最近のもの、またはほかの類似の性質の書物などの参照文献にも、および香料分野での豊富な特許文献にも記載されている。かかる成分は、種々のタイプの香り付け化合物を制御された方法で、放出することで知られている化合物であることもまたできる。

#### 【0032】

本発明の消費者製品は、本明細書に記載の香り付けカプセルを含有することのほか、さらにカプセル化されていない形態で香料を、または本発明のカプセルとは異なる、他のカプセルでカプセル化された香料をさらに含有してもよい。例えば、消費者製品は、湿気にさらされた結果として香料を運搬する、香り付けされたカプセル化物を含有してもよい。

#### 【0033】

本発明の消費者製品は、かかる製品に通常用いられている、心地の良いにおいを提供する以外のあらゆる種類の成分を含有してもまたよい。例えば、かかる成分は、製品を加工する助剤としてふるまうものから選択されてもよく、または取扱いまたは貯蔵を改善してもよい。それはまた、かかる製品に望まれる、ヒトの皮膚または髪に色または風合いを与えるなどの、消費者利益を提供してもよい。それはまた、製品に含まれる1または2以上の成分に光耐性または化学的安定性を与える成分であってもよい。そのような製品に通常用いられる成分の性質および種類の詳細な記載は、完全なものであり得ることができないが、かかる成分は、当業者にはよく知られている。成分の例は、溶媒および共溶媒；界面活性剤および乳化剤；粘性およびレオロジー改質剤；増粘剤およびゲル化剤；保存料；顔料、染料および着色物質；体質顔料、フィラーおよび補強剤；熱および光の悪影響に対する安定剤、充填剤、緩衝剤、抗酸化剤などを含む。

#### 【0034】

さらに、本発明のカプセルは、カプセルが添加されている製品に臭気をプラスに与えるまたは改善するために、あらゆる近代の香料分野において用いることができる。

香料製品の成分の性質および種類は、ここではさらなる詳細な記載を必要としないが、いずれの場合も完全なものでなく、当業者は、一般的知識に基づき、およびかかる製品の性質および所望の効果にしたがって、それらを選択することができる。

#### 【0035】

適する製品の例は、芳香石鹸、シャワーまたはバスソルト、ムース、オイルまたはゲル、衛生製品またはシャンプーなどのヘアケア製品、ボディケア製品、デオドラントおよび制汗剤を含む。

パーソナルケア製品に組み込むことができるカプセルの割合は、広範囲で変化する。これらの値は、香り付けされる製品の性質および所望の嗅覚効果に依存する。しかし、典型的には、製品は、5重量%またはそれ以上までのカプセル化した香料を含んでもよい。

#### 【0036】

種々の方法が界面重合技術を用いるコアシェルカプセル製造のために知られている。プロセスは、通常、連続水性相における香料含有オイルの微細分散（通常、乳化）の形成によって進む。エマルジョン（または分散された粒子）の液滴は、将来のカプセルのコアを形成する。分散相粒子の大きさは、後のカプセルのサイズを直接決定する。オイル相の界面張力は、特に、小さい直径、すなわち、1~50ミクロン、さらに特に、2~40ミクロン、さらに特に、3~20ミクロンのD50有するカプセルを製造するのが望ましいときに、上記定義した範囲内で維持することができる。

#### 【0037】

界面重合のプロセスにおいてモノマーまたはオリゴマーは、カプセルシェルを形成するために反応しなければならない。反応性モノマーまたはオリゴマーは、分離相に含まれ、

10

20

30

40

50



連続および分散または非連続相間の界面で反応する。この方法では、相界面で互いに反応するため、生ずるポリマーは、すでに相界面に局在する。したがって、この種類の方法は、技術的に簡便で、再現可能な方法で行うことができる。

【0038】

本発明の具体的な態様では、コアシェルカプセルを形成するプロセスは、

カプセル化される香料、およびカプセルシェルの形成において反応物として好適なモノマーまたはオリゴマーを含む、オイル相を形成する第一工程；

オイル相を水性連続相で、分散（例えば、乳化）させ、ここで分散された液滴が、形成されるカプセルの実質的なサイズである、第二の工程；

オイル相に含まれるモノマーまたはオリゴマーのための反応物として適するモノマーまたはオリゴマーを、分散または乳化する水性相に添加し、カプセル壁の形成をもたらす2つの成分間の界面反応を生じさせる、第三の工程；および任意に、

形成されたばかりのカプセルに、例えば、カプセルを硬化するために温度、滞留時間および/または付加的な補助材料を含む、後続の処理を行う、第四の工程を含む。

【0039】

オイル相に含まれるモノマーまたはオリゴマーは、ポリ（イソシアネート）または塩化ジアシルなどの多官能性求電子剤であってもよい。したがって、水性相は、多官能性アミンなどの多官能性求核剤を含んでもよい。架橋カプセルシェルを有するように意図された場合、分散相または連続相における、少なくとも1つの成分は、三官能性でなければならない。

【0040】

第三の工程は、分散またはエマルジョンが形成された後、モノマーまたはオリゴマーを添加するように記載されているが、分散または乳化の前に水性相に、モノマーまたはオリゴマーを添加することもまたできる。

従来、保護コロイドを水性相に添加してもよく、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、乳化剤および/または安定剤である。これらの材料は、典型的には、分散相液滴の合体を防ぐために用いられる。

【0041】

本発明の具体的な態様では、カプセルシェルは、ポリウレアポリマーから形成される。当業者は、分散オイル相形成の一般的条件および続くシェル形成条件を、ポリアミド、メラミン、ポリアクリル酸などの他のカプセルおよびハイブリッドカプセルの調製に用いることができることは理解するが、界面重合のプロセスによって製造されるポリウレアカプセルのためのプロセスを、以下に提供する。

【0042】

ポリウレアカプセルは、次の一般的手順に従って調製することができる：水相を、以下に示すような界面活性剤および/または保護コロイドを加えた水から調製することができる。この相を、数秒から数分までの時間激しく攪拌する。疎水相を次に加えることができる。疎水相は、カプセル化すべき香料オイルおよびイソシアネートを含む。疎水相はまた、好適な溶媒も含んでよい。激しく攪拌した後、エマルジョンを得る。攪拌速度は、水相中の疎水相の液滴サイズに影響を与えるように調節することができる。

【0043】

重付加反応に影響を与えるために、イソシアネートに対して反応するアミンを含有する水溶液を次に加える。導入するアミンの量は、遊離のイソシアネート基をウレア基に変換するのに必要な化学量論に対して過剰量であってもよい。

重付加反応は、一般に約0～100の範囲の温度において、数分～数時間の範囲の間起こり得る。

【0044】

当業者は、ポリアミドを同様の様式で、イソシアネートをアミンのための好適な共反応物、例えば塩化アシルなどに置き換えることにより、形成できることを理解する。

界面重付加によるカプセル生成のための条件は、当該技術分野において知られており、ここではさらなる一般的議論は無用である。カプセル調製に関する具体的な説明は、以下の例において提供される。

【0045】

カプセル形成に有用なアミンとしては、イソシアネートまたはハロゲン化アシルと反応することができ、それぞれポリウレアまたはポリアミド結合を形成する、1または2以上の1級または2級アミン基を含有する化合物が挙げられる。アミンが1つのみのアミノ基を含む場合、化合物は、重合反応を通してネットワークを形成する1または2以上の追加の官能基を含む。

好適なアミンの例としては、1, 2 - エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ヒドラジン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、および1, 3 - ジアミノ - 1 - メチルプロパン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、およびビス(2 - メチルアミノエチル)メチルアミンが挙げられる。

【0046】

その他の有用なアミンとしては、ポリエチレンアミン( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ )<sub>n</sub>、例えばエチレンアミン、ジエチレンアミン、エチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン; BASF (Lupamineの異なるグレード) より販売されるポリビニルアミン( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ )<sub>n</sub>; BASFからLupasolグレードで販売されるポリエチレンイミン( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ )<sub>x</sub> - ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ )<sub>y</sub> - ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )<sub>z</sub>; ポリエーテルアミン(HuntsmanからのJeffamine); グアニジン、グアニジン塩、メラミン、ヒドラジンおよび尿素が挙げられる。

【0047】

特に好ましいアミンは、ポリエチレンイミン(PEI)、さらに特に、BASFから供給されるLupasol範囲からのPEI、よりさらに特にLupasol PR8515である。

ポリウレアマイクロカプセルの形成に有用なイソシアネートとしては、二および三官能化イソシアネート、例えば1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - メチルペンタン、1, 5 - ジイソシアナト - 3 - メチルペンタン、1, 4 - ジイソシアナト - 2, 3 - ジメチルブタン、2 - エチル - 1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 5 - ジイソシアナトペンタン、1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 3 - ジイソシアナトプロパン、1, 10 - ジイソシアナトデカン、1, 2 - ジイソシアナトシクロブタン、ビス(4 - イソシアナトシクロヘキシル)メタン、または3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル - 1 - イソシアナトシクロヘキサンが挙げられる。

【0048】

他の有用なイソシアネートとしてはまた、これらのイソシアネートモノマーに基づくオリゴマーが挙げられ、例えば1, 6 - ジイソシアナトヘキサンのホモポリマーである。これらのモノマーおよびオリゴマーは全て、Bayerにより商品名Desmodurとして販売されている。さらに挙げられるのは、変性イソシアネートおよび、特に、水分散性イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネートに基づく親水性脂肪族ポリイソシアネートである(BAYHYDURの名称で販売)。

【0049】

ポリアミドマイクロカプセルの形成に有用なハロゲン化アシルとしては、二および三官能性ハロゲン化アシル、通常は塩化アシルであり、例えばハロゲン化マロニル、ハロゲン化グルタリル、ハロゲン化アジポイル、ハロゲン化ピメロイル、ハロゲン化セバコイルを含む直鎖ハロゲン化物、またはハロゲン化フタロイル、イソフタロイルもしくはテレフタロイル、ベンゼントリカルボニルトリクロライドを含む環状ハロゲン化物などが挙げられる。

【0050】

用いることのできる保護コロイドまたは乳化剤のクラスとしては、マレイン酸 - ビニル共重合体、例えばビニルエーテルと無水マレイン酸またはマレイン酸との共重合体、リグ

10

20

30

40

50

ニンスルホン酸ナトリウム、無水マレイン酸/スチレン共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、ならびにプロピレンオキシド、エチレンジアミンおよびエチレンオキシドの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン化ソルビトールとドデシル硫酸ナトリウムの脂肪酸エステルが挙げられる。

【0051】

好適な溶媒としては、脂肪族炭化水素、塩素化脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、塩素化脂環式炭化水素、および芳香族または塩素化芳香族炭化水素が挙げられる。より具体的には、溶媒としてはシクロヘキサン、オクタデカン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、キシレン、トルエン、クロロベンゼンおよびアルキルナフタレンが挙げられる。

【0052】

上記本発明の態様は、単独で読み取ってもよく、または本発明の特定の態様を形成するために組み合わせて読み取ってもよい。

本発明およびその利点をさらに説明するために、以下に具体的な例および比較例を記すが、これらは説明のみを意図しており、限定的ではないことが理解される。

【0053】

例 1

ポリウレアカプセルの調製

Desmodur W (Bayer) および Bayhydur XP2547 (Bayer) をそれぞれ 12.6% および 3.4% のレベルで、香料オイル中に添加することで、オイル相を調製した。

水性相 (溶液 S1) を、水に Luviskol k90 (BASF) を、4.5% のレベルで添加することにより調製した。溶液の pH は、pH = 10 の緩衝液を 0.5% 添加することにより、10 に調整した。

水性相 (溶液 S2) を、水に Lupasol PR8515 (BASF) を、20% のレベルで添加することにより調製した。

カプセルを以下の手順にしたがって調製した。:

1000 rpm で動作する M I G 攪拌機付の 1 L 反応器内で、300 g のオイル相を 600 g の溶液 S1 と混合して、水中油型エマルジョンを形成した。30 分の混合後、100 g の溶液 S2 を 1 分間にわたって加えた。30 分後、スラリーを 70 °C まで加熱し (1 時間)、そして 70 °C で 2 時間保ち、次に 80 °C まで加熱し、80 °C で 1 時間保ち、次に 85 °C まで加熱して 85 °C で 1 時間保ち、次に 70 °C に冷却し、25 °C で最終冷却する前に、70 °C で 1 時間保った。

【0054】

例 2

例 1 の一般的な方法によって形成したポリウレアカプセルに香料 A ~ I をカプセル化した。カプセルは、ロール - オンデオドラント用途のためのものである。

10

20

30

【表 1】

カプセル	カプセル化した オイル	測定した IFT	平均粒径 (d50, $\mu\text{m}$ )	固形分 (%)
1	香料A	46	43	34.3
2	香料B	30	12	37.8
3	香料C	23	6	37.2
4	香料D	12	15	28.3
5	香料E	35	36	35.8
6	香料F	19	7	36.9
7	香料G	25	5	37.3
8	香料H	31	21	36.5
9	香料I	28	8	37.8

界面張力測定を上記方法に従って行った。

## 【0055】

粒径分布をMalvernによって供給されるMastersizer 2000を用いてレーザー回折技術を用いて測定する。技術は、粒子が光を通過するとき、コヒーレント光源からの光、この場合、レーザービームが粒子の大きさに直接関連する散乱光の角度で散乱する原理に基づく。粒子サイズの減少が、観察される散乱角の対数増加をもたらす。観察される散乱強度もまた粒子サイズに依存し、および断面積に対して、減少する。したがって、大きい粒子は、高い強度で狭い角度で光を散乱し、小さい粒子は、低い強度で広い角度で光を散乱する。検出器は、広い範囲の角度にわたって生じる散乱光パターンを測定するために用いられ、適切な光学モデルを用いてサンプルの粒子サイズ分布を決定する。

## 【0056】

粒子サイズの測定のために、サンプルをMastersizer 2000とともに供給されるMalvern Hydro2000 SMモジュール中にぬれ分散の測定のために置いた。供給されたソフトウェアを、測定した散乱光パターンを粒子サイズ分布へ変換するために用いた。用いた光学モデルパラメータは、屈折率および吸収率においてそれぞれ、1.47および0であった。サンプル測定は、5000測定スナップを用いて5秒間にわたって行った。

## 【0057】

香料カプセル化の効率は、カプセル分散系の固形分または乾燥重量を測定することによって決定される。この目的のために、赤外線てんびんが用いられる。そのようなてんびんは、Mettler-Toledoによって供給されるMoisture Analyzer HR83である。約2gのカプセル分散系をMettler-Toledoによって供給されるような、セルロースまたはガラス繊維支持体を用いることによるてんびん上に置く。てんびんが一定の変わらない重さを示すように、カプセル分散系を、乾燥状態まで120の温度で加熱する。この特定のてんびんの使用の意図は、水分測定を提供することであり、測定は、カプセル分散系から失われた水のレベル、固形分または乾燥重量を示す。理論固体量は、37.4%である。種々のカプセルオイルの固形分の値を下記表中に示す。

## 【0058】

固形分分析は、揮発性物質の蒸発後に残っている材料の測定である。シェルの完全性（多孔性）の評価および温度のストレス条件下での香料保持能力を提供する。それ自体は、経時的な漏出および安定性の指標である。例2のカプセルでは、固形分は、およそ37.4%（約25部香料および12部カプセル）と予測される。したがって、カプセル化した香料の期待量の10%より大きい量が失われたという意味で、カプセル1、4および5は

、性能が乏しかった。

【 0 0 5 9 】

例 3

カプセル 9 [ IFT 値 2.8 ; 粒子サイズ 8 ミクロン ] およびカプセル 4 [ IFT 値 1.2 ; 粒子サイズ 1.5 ミクロン ] のロール - オン水ベースデオドラント用途における 1 % 分散系の性能を確認するために 20 の対象者のパネルテストを用いた。

そのまま ( on neat ) ( サンプル開封時および適用前の消費者による認知 ) 、適用後 1 時間、適用後 5 時間における性能を評価した。10 時間測定を活性化 ( activation ) ( 摩擦 ) 前後、およびシャワー後さらに摩擦した際の 24 時間の時点で行った。

【 0 0 6 0 】

結果を以下にまとめる。 :

【 表 2 】

認識された強度	そのまま	1時間	5時間	10時間 (前/後)	シャワー後 24時間 (前/後)
カプセル9 (香料I含有)	7	6	4	2/3	1/2
フリーの香料I	7	6	3	1/1	0/0
カプセル4 (香料D含有)	7	6	4	1/2	0/0
フリーの香料D	7	6	3	1/1	0/0

いずれの場合も 10 段階強度スケールを香り付け性能の強度を評価するために用いた。カプセル化 9 を含む処方では、上述のように 95 % を上回る有意性を有するより優れた性能を示した。とくに、シャワー後ですら皮膚上にカプセルが残っていることは、注目すべきである。

【 0 0 6 1 】

例 4

以下の手順は、シャワーゲル製品における、コントロールされた実験室条件および家庭使用テスト ( HUT ) でのカプセル技術の性能測定に用いられる洗浄および評価方法を記載する。

サンプル調製

カプセルサンプルを基剤に添加し、混合物の下から上への動きをもたらす形状を有する機械的攪拌機を用いて攪拌した。プロペラ攪拌機または角度がついたタービン攪拌機が好ましい。

シャワーゲル基剤

ジボダン標準シャワーゲル基剤 ( DBA002 ) をこれらの評価に用いた。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

【表 3】

成分	供給者	INCI名	%W/W	
<u>相A</u>				
TEXAPON N 40	COGNIS	ラウレス硫酸ナトリウム	38.00	
DEHYTON K	HENKEL	ココミドプロピルベタイン	8.00	
EUPERLAN PK 3000	SIDOBRE SINNOVA	ジステアリン酸グリコール&ラウレス4 &ココミドプロピルベタイン	5.00	
脱イオン水		水	qsp 100	10
<u>相B</u>				
MERQUAT S	SCHMITT-JOURDAN	ポリクオタニウム-7	0.40	
NIPAGUARD DMDMH	NIPA	DMDM ヒダントイン	0.50	
PANTHENOL 75I	ROCHE	パンテノール	2.00	
<u>相C</u>				
塩化ナトリウム	PROLABO	塩化ナトリウム	1.20	
TRILON B	BASF	EDTA四ナトリウム	0.25	
脱イオン水		水	10.00	20
香料	GIVAUDAN	フレグランス	1.50	

pH=5.5から6.5

%界面活性物質=15.87%

## 【0063】

プロセス：

水を除く相Aを均質になるまで攪拌しながら混合する。2部に分けて水を添加する。相Bの成分を添加する。あらかじめ水に溶解した相Cの成分を添加する。pHを6で5.5に調整した。 30

洗浄手順（コントロールされた実験室条件）

試験前に、芳香されていないシャワーゲルでそれぞれのボランティアは、前腕を洗浄し、乾燥させた。それぞれのボランティアは、通常は、コントロールサンプルで一方の前腕を処理し、他方をテスト/カプセルサンプルで処理した。決まって、サンプルを初めに左前腕に適用した。ボランティアは、流水（ボランティアによって決められた一定の流れおよび温度）で前腕をぬらす。左前腕の外側へ製品2mlを適用するためにシリンジを用いた。ボランティアは、自由な手を用いて腕へ製品を4回、円を描くように、前腕の長さ芳香に上から下へとこする。この時点で、ボランティアは、少なくとも4人の評価者のグループによって評価されるために前腕を伸ばす。これを使用時の被覆（bloom）と記録する 40

## 【0064】

前腕を流水で再び濡らし、ボランティアは、さらに4回前腕をこする。最終的に、前腕を、泡および残留製品が取り除かれるように、（ボランティアによって決められた時間の間）流水下に保持した。ボランティアは、その領域をたたいて乾かすために、きれいなテリー織のタオル地のフランネルを用いた。腕をもう一度伸ばし、初期乾燥皮膚性能を評価した。

手順を右腕でも繰り返した。初期評価を一度完了すると、ボランティアは、自由に通常の自分の仕事にとりかかった。5時間後、前腕を摩擦前および後で、ボランティアを再び評価した。摩擦工程は、きれいなテリー織タオル地のフランネルを用いて、やさしく前腕 50

を上から下への動きで4回こすることによって行われた。

【0065】

洗浄手順 (HUT)

試験のために最低10のボランティアを必要とした。各々のボランティアには、家に帰るためのシャワーゲル30gサンプルおよび記入するためのアンケート調査が供給された。ボランティアは、日常の製品のかわりに、シャワーゲルサンプルを通常の日常の洗浄作業に用いる。種々の時点、典型的には、初期、30分、1時間、2時間、4時間および6時間で外側前腕を自己評価する。6時間評価の後、(与えられた)きれいなテリー織のタオル地のフランネルでやさしく前腕を上から下への動きで4回やさしくこすり、さらに自己評価した(摩擦後の6時間)。ボランティアは必要に応じて、またさらに12および24時間の時点で評価してもよい。

10

【0066】

皮膚の評価

製品の性能を、このような評価を経験し、訓練された評価者によって評価した。それぞれの評価者は個別に性能を記録し、統計的な有意性のために、結果を照合し、平均値をとり、分析した(95%の信頼区間(Tukey HSD))

標準的な0~10のスコアシステムを用いた:

- 0 - 全く臭気なし
- 2 - 臭気はほとんど知覚できない
- 4 - 弱い香りであるが知覚できる
- 6 - 容易に知覚できる
- 8 - 強い
- 10 - 非常に強い

20

【0067】

【表4】

粒子サイズ D(50)	サンプル	フレグランス強度スコア			
		被覆	初期	5時間	5時間 摩擦
19μm	カプセル1	5.9	2.4	1.9	2.9
14μm	カプセル2	5.7	2.3	1.9	2.9
5μm	カプセル3	5.7	3.2	1.9	4.6*
8μm	カプセル4	5.7	3.4	2.0	4.8*

30

\*パフォーマンス利益 (有意性  $p < 0.05$ ).

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/076560
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61K8/11 A61Q13/00 B01J13/16 C11D3/50 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 B01J C11D		
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, 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	EP 2 179 719 A1 (UNILEVER) 28 April 2010 (2010-04-28) paragraph [0028] - paragraph [0034]; claims; examples -----	1-20
X	US 2011/118161 A1 (LOOFT JAN) 19 May 2011 (2011-05-19) cited in the application paragraphs [0098], [0105]; claims; examples -----	1-20
X	US 2004/242133 A1 (MALDONADO ARELLANO RAUL ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) paragraph [0058]; claims; examples -----	1-20
X	EP 0 161 091 A2 (MINNESOTA MINING & MFG) 13 November 1985 (1985-11-13) page 4, line 4 - line 26; claims; examples -----	1-20
-/--		
<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 18 March 2013		Date of mailing of the international search report 25/03/2013
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 Hillebrecht, Dieter

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/076560
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/268802 A1 (DIHORA JITEN ODHAVJI ET AL) 3 November 2011 (2011-11-03) paragraph [0023] - paragraph [0030]; claims; examples -----	1-20
X	DE 10 2009 029292 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 10 March 2011 (2011-03-10) paragraphs [0028], [0058], [0119]; claims; examples -----	1-20
X	EP 2 221 039 A1 (UNILEVER) 25 August 2010 (2010-08-25) paragraph [0018] - paragraph [0030]; claims; examples -----	1-20
X	US 2011/105378 A1 (SMETS JOHAN ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) paragraph [0021]; claims; examples -----	1-20
X	US 2011/071064 A1 (LEI YABIN ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraph [0052]; claims; examples -----	1-20
X	US 2010/009893 A1 (CAVIN LAURENT ET AL) 14 January 2010 (2010-01-14) paragraph [0021]; claims; examples -----	1-20
X	US 2008/227675 A1 (STRUILLOU ARNAUD ET AL) 18 September 2008 (2008-09-18) paragraph [0056] - paragraph [0075]; claims; examples -----	1-20
X	EP 0 385 535 A1 (PROCTER & GAMBLE) 5 September 1990 (1990-09-05) page 5, line 1 - page 6, line 48; claims; examples -----	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2179719	A1	28-04-2010	AU 2009309891 A1	06-05-2010
			CA 2741631 A1	06-05-2010
			CN 102264339 A	30-11-2011
			EA 201170608 A1	30-12-2011
			EP 2179719 A1	28-04-2010
			EP 2340007 A1	06-07-2011
			JP 2012506844 A	22-03-2012
			US 2010104613 A1	29-04-2010
			WO 2010049235 A1	06-05-2010
US 2011118161	A1	19-05-2011	DE 102008002145 A1	03-12-2009
			EP 2310120 A1	20-04-2011
			US 2011118161 A1	19-05-2011
			WO 2009147119 A1	10-12-2009
US 2004242133	A1	02-12-2004	AT 304809 T	15-10-2005
			BR 0117077 A	17-08-2004
			CA 2453500 A1	23-01-2003
			CN 1529564 A	15-09-2004
			DE 60113567 T2	22-06-2006
			EP 1410753 A1	21-04-2004
			JP 2004533899 A	11-11-2004
			MX PA02007225 A	30-06-2003
			MX PA04000331 A	23-07-2004
			US 2004242133 A1	02-12-2004
WO 03005876 A1	23-01-2003			
EP 0161091	A2	13-11-1985	AU 573326 B2	02-06-1988
			AU 4085285 A	14-11-1985
			CA 1243259 A1	18-10-1988
			DE 3587330 D1	17-06-1993
			DE 3587330 T2	21-10-1993
			EP 0161091 A2	13-11-1985
US 2011268802	A1	03-11-2011	CA 2795617 A1	15-07-2010
			CN 102892492 A	23-01-2013
			EP 2563508 A2	06-03-2013
			KR 20130000417 A	02-01-2013
			US 2011268802 A1	03-11-2011
			WO 2010079468 A2	15-07-2010
DE 102009029292	A1	10-03-2011	DE 102009029292 A1	10-03-2011
			EP 2475758 A1	18-07-2012
			US 2012165239 A1	28-06-2012
			WO 2011029772 A1	17-03-2011
EP 2221039	A1	25-08-2010	AR 075434 A1	30-03-2011
			AU 2010215657 A1	01-09-2011
			EP 2221039 A1	25-08-2010
			US 2012076839 A1	29-03-2012
			WO 2010094546 A2	26-08-2010
US 2011105378	A1	05-05-2011	CA 2748524 A1	16-04-2009
			EP 2382301 A2	02-11-2011
			JP 2012516370 A	19-07-2012
			US 2010190674 A1	29-07-2010
			US 2011105378 A1	05-05-2011
			WO 2009047745 A2	16-04-2009

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2006)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011071064	A1	24-03-2011	NONE
US 2010009893	A1	14-01-2010	AT 505177 T 15-04-2011 CN 101605526 A 16-12-2009 EP 2111214 A1 28-10-2009 ES 2364998 T3 20-09-2011 JP 2010520928 A 17-06-2010 KR 20090119851 A 20-11-2009 US 2010009893 A1 14-01-2010 WO 2008098387 A1 21-08-2008
US 2008227675	A1	18-09-2008	EP 1893734 A1 05-03-2008 US 2008227675 A1 18-09-2008 WO 2006131846 A1 14-12-2006
EP 0385535	A1	05-09-1990	AU 638972 B2 15-07-1993 AU 5016390 A 30-08-1990 CA 2009047 A1 27-08-1990 DE 69027232 D1 11-07-1996 DE 69027232 T2 23-01-1997 EG 18744 A 28-02-1994 EP 0385535 A1 05-09-1990 ES 2087884 T3 01-08-1996 JP H03202142 A 03-09-1991 MA 21755 A1 01-10-1990 NZ 232680 A 26-08-1992 PT 93226 A 31-08-1990 TR 27499 A 07-06-1995 US 5112688 A 12-05-1992

## 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 15/00

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 ゲーダル, マーカス, ジェイムズ

イギリス国、シーティー 2 1 6 イーエヌ ケント, ハイス、セイント レオナルズ ロード 3 1

(72) 発明者 ファーデル, アッディ

フランス国 エフ - 7 5 0 1 6 パリ、リュ ド ラ ポンプ 8 2

(72) 発明者 ハリソン, イアン, マイケル

フランス国 エフ - 7 8 3 0 0 ポワシー、アヴェニュー モーリス ベルトー、6 9

F ターム(参考) 4C083 AB332 AC182 AC392 AC532 AC642 AC712 AC782 AC852 AD071 AD072

AD132 DD08 DD14 DD41 EE07 EE18 FF01 KK01 KK03

4G005 AA01 AB14 BA02 BB08 BB09 BB13 BB15 CA07 DB01X DB30X

DD39Z EA03 EA05