

明 細 書

発明の名称：シリカマイクロカプセル

技術分野

[0001] 本発明は、シリカマイクロカプセルに関する。

背景技術

[0002] 化粧品、医薬品、一般家庭品、印刷等の広範な事業分野において、香料や生理活性剤物質を内包した様々なマイクロカプセルが開発され、利用されている。マイクロカプセルを構成するシェルとしてはメラミン樹脂や、ポリウレタ／ウレタン樹脂等のアミノプラスト樹脂が用いられてきた。しかしながら、マイクロカプセルは環境への排出が避けられず、近年、マイクロプラスチックと呼ばれる懸念物質の一因となっている。このため、アミノプラスト樹脂に代わる環境調和性の高いマイクロカプセルの開発が望まれている。

[0003] その中で、シリカを構成成分としたシェルを有するシリカマイクロカプセル（以下、「シリカカプセル」ともいう）は、環境調和性が期待出来る材料として注目されている。しかし、化粧品、液体洗剤、柔軟仕上げ剤等の油剤を含む製剤や界面活性剤を高濃度で含む製剤に長期間、安定的に配合するためには、シェルの高い緻密性が要求される。また、製剤はその用途に応じて、様々なpHや粘度を有しており、広範な物性を有する製剤に配合できることも求められている。そこで、これまでに様々なシリカカプセルの検討が行われてきた。

[0004] 例えば、特開平4－265149号（特許文献1）では、疎水性物質を含有するミクロ包封体等の提供を目的として、コロイドシリカ又はヒュームドシリカを用いた、香料等の疎水性物質を含有する外部シリカ層を含むミクロ包封体が記載されている。

一方で、シリカを構成成分としたシェル、油溶性成分等をコア成分としたコアシェル型マイクロカプセルも検討されてきた。

米国特許第9532933号明細書（特許文献2）には、マイクロカプセ

ルシェル内にカプセル化されたコア材料を有するマイクロカプセル粒子組成物等が記載され、香料をコア材料として、カチオン性界面活性剤を乳化剤としてシリカカプセル粒子を形成させた後、該シリカカプセル粒子をポリエチレンイミン等で処理することにより、強固なシェルを有するシリカカプセル粒子組成物が得られることが記載されている。

特表2009-542667号（特許文献3）には、サンスクリーン成分等をコアとするマイクロカプセルの調製方法が記載され、カチオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を併用し、系外（ex-situ）エマルション重合によりテトラアルコキシシランを重合させることにより、マイクロカプセルからの油相の拡散又は浸出に対してより耐性のあるカプセルが得られることが記載されている。

特表2012-501849号（特許文献4）には、シリケートシェルマイクロカプセル及びコロイド状シリケート粒子の水性懸濁液にコロイド状シリケート封鎖剤を添加する、シリケートシェルマイクロカプセルの水性懸濁液の安定性を向上させる方法が記載されている。

特開2015-128762号（特許文献5）には、香料等の有機化合物からなるコア、コアを包接する第一シェルと、第一シェルを包接する第二シェルとを有するマイクロカプセルの製造方法が記載され、マイクロカプセルのシェルを2段階のゾルーゲル反応で形成することによりシェルの緻密性と強度を高めることが記載されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、シェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルであり、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、1級アルコールを含む、シリカマイクロカプセルに関する。

発明を実施するための形態

[0006] ここで、1級アルコールは、化粧品や医薬品等の有効成分や、柔らかくて

閾値が低い香り成分として調合香料の中に広く用いられ、マイクロカプセルの内包成分として重要な成分である。一般に、アルコール系香料は、エステル系香料と比べて香りが柔らかく、また、閾値が低いことから調合香料によく用いられているが、特に、1級アルコールは、香気に優れ、みずみずしい香りを付与することができ、嗜好性も高いことから好んで用いられる。

そこで、適用する製剤への配合の自由度の向上、及び粒径分布の制御の観点から、シリカカプセルの小粒径化も求められている。シリカカプセルのシェルをゾルーゲル反応で形成する場合には、界面活性剤を含む水相成分と、内包する有機化合物及び原料シリカ（シリカ前駆体）を含む油相成分とを乳化処理する工程を有するが、得られるシリカカプセルの粒径は、この乳化処理により得られる乳化液の乳化滴の粒径にも依存するため、より短時間で微細な乳化滴を形成でき、小粒径化したシリカカプセルの生産効率の向上も求められている。

本発明者らは、1級アルコールを内包成分に用いることにより、意外にもシリカカプセルを小粒径化することができることを見出し、本発明に至った。

本発明は、1級アルコールを含む有機化合物を内包するシリカマイクロカプセル、該シリカマイクロカプセルを含有する柔軟剤組成物、及び、小粒径化したシリカカプセルの生産効率に優れるシリカマイクロカプセルの製造方法に関する。

[0007] 本発明者らは、1級アルコールを含む有機化合物を含有するコアと、シリカを構成成分として含むシェルとを有するコアシェル型のシリカマイクロカプセルにより、小粒径化したシリカマイクロカプセルとすることができることを見出した。

すなわち、本発明は、下記の〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕 シェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルであり、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、１級アルコールを含む、シリカマイクロカプセル。

〔２〕前記〔１〕に記載のシリカマイクロカプセルを含有する、柔軟剤組成物。

〔３〕シェルと、該シェルの内部に１種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルの製造方法であって、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、１級アルコールを含み、

下記の工程１を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

工程１：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、１級アルコールを含む有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とするシェルと、を有するシリカカプセルを形成し、該シリカカプセルを含有する水分散体を得る工程

〔４〕シェルと、該シェルの内部に１種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルの製造方法であって、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、１級アルコールを含み、

下記の工程１及び工程２を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

工程１：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とする第一のシェルと、を有するシリカマイクロカプセル（１）を形成し、該シリカマイクロカプセル（１）を含有する水分散体を得る工程

工程２：工程１で得られたシリカマイクロカプセル（１）を含有する水分散体に、更にテトラアルコキシシランを添加してゾルーゲル反応を行い、第一のシェルを包接する第二のシェルを有するシリカマイクロカプセルを形成する工程

[0008] 本発明によれば、１級アルコールを含む有機化合物を内包するシリカマイ

クロカプセル、該シリカマイクロカプセルを含有する柔軟剤組成物、及び、小粒径化したシリカカプセルの生産効率に優れるシリカマイクロカプセルの製造方法を提供することができる。

[0009] [シリカマイクロカプセル]

本発明のシリカマイクロカプセル（シリカカプセル）は、シェルと、該シェルの内部に１種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカカプセルであり、該シェルが、シリカを構成成分として含み、該有機化合物が、１級アルコールを含む。

なお、本明細書において、内包される１級アルコールを含む有機化合物の長期間の保持性を「長期保持性」ともいう。また、小粒径化したシリカカプセルの生産効率を単に「生産効率」ともいう。

[0010] 本発明によれば、１級アルコールを含む有機化合物を内包するシリカカプセルを得ることができ、さらに、該シリカカプセルの生産効率を向上させることができる。その理由は定かではないが、次のように考えられる。

一方、本発明のシリカカプセルは、内包成分として１級アルコールを含むため、乳化滴が小粒径化されることにより、内包成分の量に対するシリカカプセルのシェル形成場である油水界面の面積が増大することとなり、シェル形成に寄与しない余剰のシリカ前駆体の量を抑制することができ、シェルの緻密性及び強度が高められることができ、１級アルコールを含む有機化合物を内包するシリカカプセルを得ることができると考えられる。そして、各種刺激因子に応じてシェルが破れることにより、１級アルコールのデリバリー性能を良好に発現することができ、内包成分の保持と放出とを制御することができると考えられる。

また、一般に、シリカカプセルの製造において、乳化処理時間と乳化滴のメジアン径 D_{50} との関係は、製造規模と乳化液の調製に用いられる攪拌手段に依存するが、攪拌手段の性能向上には限界がある。本発明においては、内包する有機化合物が１級アルコールを含むことにより、１級アルコールを含む油相成分と、水相成分とを乳化する際に、より短時間で効率的に微細な乳化

滴を形成することができるためか、小粒径化したシリカカプセルの生産効率を向上させることができると考えられる。

[0011] <コア>

本発明のシリカカプセルのコアは、1種以上の有機化合物を含む。

前記有機化合物は、シリカカプセルの小粒径化の観点から、1級アルコールを含む。

前記1級アルコールの炭素数は、前記と同様の観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、そして、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは14以下、より更に好ましくは12以下である。

[0012] 前記1級アルコールの親水性又は疎水性は、*n*-オクタノールと水との間の分配係数 P (*n*-オクタノール/水)の常用対数「 $\text{Log } P$ 」の計算値である $c \text{ Log } P$ 値を指標とすることができる。ここで、 $c \text{ Log } P$ 値は、A. Leo Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol.4 C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., P. 295, Pergamon Press, 1990に記載の方法で計算した「 $\text{Log } P (c \text{ Log } P)$ 」であり、プログラムCLOGP v4.01により計算した $c \text{ Log } P$ 値である。

前記1級アルコールの $c \text{ Log } P$ 値は、好ましくは1.0以上、より好ましくは2.0以上、更に好ましくは3.0以上であり、そして、好ましくは7.0以下、より好ましくは6.5以下、更に好ましくは6.0以下、より更に好ましくは5.5以下である。

[0013] 前記1級アルコールは、1級アルコールのデリバリー性能を良好に発現させる観点から、香料（調合香料中の香料成分）、抗菌剤、防腐剤、忌避剤（例えば、害虫忌避剤）、及び医薬品有効成分から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0014] 本発明において、前記1級アルコールは香料成分であることが好ましい。前記1級アルコールを芳香成分としてコアに内包することにより、本発明のシリカカプセルを柔軟剤組成物等へ含有させた場合においても、デリバリー

性、及び圧力の付与に応じた発香性に優れ、1級アルコール特有の香りのもたらす効果を享受できる。

[0015] 前記1級アルコールの具体例としては、例えば、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール（アルコールC-12）等の直鎖状の飽和脂肪族1級アルコール；シス-3-ヘキセノール等の直鎖状の不飽和脂肪族1級アルコール；テトラヒドロゲラニオール等の分岐鎖状の飽和脂肪族1級アルコールなどの直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族1級アルコール；4-イソプロピルシクロヘキサメタノール、サンダルマイソールコア等の飽和又は不飽和の環構造を含む脂肪族1級アルコール；ゲラニオール、ネロール、シトロネロール等のテルペン系1級アルコール；2-フェニルエチルアルコール、シンナミルアルコール、ベンジルアルコール、6-フェニル-1-ヘキサノール、パンプルフルール等の芳香族系1級アルコールなどの1級アルコールが挙げられる。

これらの中でも、前記1級アルコールは、シリカカプセルの小粒径化の観点からは、好ましくはテルペン系1級アルコール、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族1級アルコール、及び芳香族系1級アルコールから選ばれる1種以上、より好ましくはテルペン系1級アルコール及び芳香族系1級アルコールから選ばれる1種以上である。具体的には、テルペン系1級アルコールとしては、ゲラニオール、シトロネロール、ネロールが好ましく、脂肪族1級アルコールとしては、アルコールC-12、テトラヒドロゲラニオール、シス-3-ヘキセノールが好ましく、芳香族系1級アルコールとしては、2-フェニルエチルアルコール、6-フェニル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコールである。

また、前記1級アルコールは、香料としての処方の融通性の観点からは、ゲラニオール、シトロネロール、ネロール、2-フェニルエチルアルコール、及び、テトラヒドロゲラニオールから選ばれる1種以上が好ましい。

[0016] 前記1級アルコールは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。前記1級アルコールを2種以上用いる場合には、内包する有機化合

物に含まれる1級アルコールの cLogP 値は、各1級アルコールの cLogP 値に各1級アルコールの体積比を乗じ、それらの和とすることで求めることができる。

[0017] 前記有機化合物は、前記1級アルコール以外の他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、好ましくは、前記1級アルコール以外の、香料、香料前駆体、油剤（例えば、保湿剤）、酸化防止剤、冷感剤、染料、色素、シリコン、溶媒、及び油溶性ポリマーから選ばれる1種以上、より好ましくは、前記1級アルコール以外の、香料、香料前駆体、油剤、酸化防止剤、及び溶媒から選ばれる1種以上、更に好ましくは、前記1級アルコール以外の、香料及び香料前駆体から選ばれる1種以上である。

[0018] 香料前駆体としては、水に反応して香料成分を放出する化合物、光に反応して香料成分を放出する化合物等が挙げられる。

水に反応して香料成分を放出する化合物としては、香料アルコール由来のアルコキシ成分を有するケイ酸エステル化合物、香料アルコール由来のアルコキシ成分を有する脂肪酸エステル化合物、香料アルデヒド又は香料ケトン由来のカルボニル成分とアルコール化合物の反応で得られるアセタール化合物もしくはヘミアセタール化合物、香料アルデヒド又は香料ケトン由来のカルボニル成分と1級アミン化合物との反応で得られる Schiff 塩基化合物、香料アルデヒド又は香料ケトン由来のカルボニル成分とヒドラジン化合物との反応で得られるヘミアミナル化合物又はヒドラゾン化合物が挙げられる。

光に反応して香料成分を放出する化合物としては、香料アルコール由来のアルコキシ成分を有する2-ニトロベンジルエーテル化合物、香料アルデヒドや香料ケトン由来のカルボニル成分を有する α -ケトエステル化合物、香料アルコール由来のアルコキシ成分を有するクマリン酸エステル化合物が挙げられる。これらの香料前駆体は、例えばポリアクリル酸の一部のカルボキシ基と香料アルコールとの反応生成物等のポリマーとして用いてもよい。

[0019] 前記有機化合物は、内包率を高める観点、及び長期保持性を向上させる観点から、適度な疎水性を有することが好ましい。前記有機化合物の親水性又

は疎水性を表す指標として、前記 cLogP 値を用いることができる。

前記有機化合物が複数の構成成分から構成される場合、該有機化合物の cLogP 値は、各構成成分の cLogP 値に各構成成分の体積比を乗じ、それらの和とすることで求めることができる。

前記有機化合物の cLogP 値は、好ましくは 1.0 以上、より好ましくは 2.0 以上、更に好ましくは 3.0 以上、より更に好ましくは 4.0 以上であり、そして、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.0 以下、更に好ましくは 1.0 以下、より更に好ましくは 0.7 以下である。

前記有機化合物の cLogP 値が 1.0 以上であることにより、後述する水中油滴によるゾルーゲル反応において、得られるシリカカプセル内への有機化合物の内包率が向上する。また、前記有機化合物が、複数の香料成分から構成される香料組成物のような場合であっても同様に、香料組成物の cLogP 値が 1.0 以上であることによって、ゾルーゲル反応で得られるシリカカプセル内への香料組成物の内包率を向上させることができる。

[0020] 本発明においては、油水界面張力が高い有機化合物はもちろんのこと、油水界面張力が比較的低い有機化合物であっても、シリカカプセルのコアとして内包することができる。

コアとして内包される有機化合物の油水界面張力は、コアシェル型のシリカカプセルの形成容易性の観点から、好ましくは 3 mN/m 以上、より好ましくは 4 mN/m 以上、更に好ましくは 5 mN/m 以上、より更に好ましくは 7 mN/m 以上であり、そして、好ましくは 40 mN/m 以下、より好ましくは 30 mN/m 以下、更に好ましくは 25 mN/m 以下、より更に好ましくは 20 mN/m 以下、より更に好ましくは 18 mN/m 以下である。

前記有機化合物の油水界面張力は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0021] 前記有機化合物中の 1 級アルコールの含有量は、1 級アルコールのデリバリー性能を良好に発現させる観点、及び生産効率を向上させる観点から、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 2 質量%以上、更に好ましくは 3 質

量%以上、より更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは40質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、内包率を高める観点、及び長期保持性を向上させる観点から、好ましくは100質量%以下である。

前記有機化合物に含まれる1級アルコールが香料成分であって、該有機化合物が1級アルコール以外の他の成分を含む場合、該有機化合物中の他の成分の含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲であり、かかる他の成分が発揮する機能に応じた量である。例えば、前記有機化合物が調合香料の場合には、該有機化合物中の他の成分の含有量は求められる香りに応じた量となる。本発明においては、1級アルコールを高い内包率でシリカカプセルに内包することができるため、1級アルコールの種類や量の制約を受けることなく調合することができる。

[0022] <シェル>

本発明のシリカカプセルのシェルは、シリカを構成成分として含む。

本発明のシリカカプセルのシェルは、アルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含むことが好ましい。

本発明のシリカカプセルのシェルは、シリカカプセルの小粒径化の観点、内包率を高める観点、及び長期保持性を向上させる観点、1級アルコールのデリバリー性能を発現させる観点、並びに生産効率を向上させる観点から、アルコキシシランを前駆体としたゾルーゲル反応により形成されてなるものが好ましい。

本発明において「ゾルーゲル反応」とは、アルコキシシランが加水分解及び重縮合反応により、ゾル及びゲル状態を経てシェルの構成成分であるシリカを形成する反応を意味する。具体的には、例えばテトラアルコキシシランが加水分解され、シラノール化合物が脱水縮合反応及び脱アルコール縮合反応によりシロキサンオリゴマーを生成し、更に脱水縮合反応が進行することによりシリカが形成される反応である。

[0023] また、本発明のシリカカプセルのシェルは、本発明の効果を阻害しない範囲で、シリカ以外の無機重合体を構成成分として含んでもよい。本発明において無機重合体とは、無機元素を含む重合体をいう。該無機重合体としては、無機元素のみからなる重合体、主鎖が無機元素のみから構成され側鎖又は置換基として有機基を有する重合体等が挙げられる。

前記無機重合体は、好ましくは金属元素又は半金属元素を含む金属酸化物であり、更に好ましくは金属アルコキシド〔 $M(OR)_x$ 〕を前駆体として、前述のシリカのゾルーゲル反応と同様の反応により形成されてなる重合体である。ここで、Mは金属又は半金属元素であり、Rは炭化水素基である。

金属アルコキシドを構成する金属又は半金属元素としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。

[0024] 前記アルコキシシランは、シリカカプセルの小粒径化の観点、有機化合物の内包率を高める観点、及び長期保持性を向上させる観点、1級アルコールのデリバリー性能を良好に発現させる観点、並びに生産効率を向上させる観点から、好ましくはテトラアルコキシシランである。

前記テトラアルコキシシランとしては、ゾルーゲル反応を促進する観点から、好ましくは炭素数1以上4以下のアルコキシ基を有するものであり、より好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及びテトライソプロポキシシランから選ばれる1種以上であり、更に好ましくはテトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランから選ばれる1種以上であり、より更に好ましくはテトラエトキシシランである。

[0025] [シリカマイクロカプセルの製造方法]

本発明のシリカカプセルのシェルは、好ましくは下記の工程Iにより製造される。

工程I：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1級アルコールを含む有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とするシェルと、を有するシリカカプセルを形成し、該シリカカプセルを

含有する水分散体を得る工程

[0026] 〔工程Ⅰ〕

工程Ⅰは、カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1級アルコールを含む有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とするシェルと、を有するシリカカプセルを形成し、該シリカカプセルを含有する水分散体を得る工程である。

[0027] 工程Ⅰにおけるカチオン性界面活性剤として、アルキルアミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩等が挙げられる。アルキルアミン塩及びアルキル第4級アンモニウム塩のアルキル基の炭素数は、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、更に好ましくは14以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは18以下である。

アルキルアミン塩としては、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン酢酸塩が挙げられる。

第4級アンモニウム塩としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジアルキルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0028] アルキルトリメチルアンモニウム塩としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等のアルキルトリメチルアンモニウムクロライド；ラウリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド等のアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

ジアルキルジメチルアンモニウム塩としては、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のジアルキルジメチルアンモニウムクロライド；ジステアリルジメチルアンモニウムブロマイド等のジアルキルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩としては、アルキルベンジルジ

メチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤は、これらの中でも、好ましくは第4級アンモニウム塩であり、より好ましくは炭素数10以上22以下のアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩であり、更に好ましくは炭素数10以上22以下のアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウムクロライドであり、より更に好ましくはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、及びセチルトリメチルアンモニウムクロライドから選ばれる1種以上であり、より更に好ましくはセチルトリメチルアンモニウムクロライドである。

[0029] 工程Iにおいて、本発明の効果を阻害しない範囲で、カチオン性界面活性剤に加えて、更に他の乳化剤を含んでもよい。他の乳化剤としては、高分子分散剤、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

[0030] 工程Iにおいて水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量は、乳化滴の分散安定性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.4質量%以上であり、そして、乳化液の分散安定性に寄与しない余剰の乳化剤による乳化剤ミセルの形成を抑制し、カプセル化効率を向上させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以下である。

[0031] 工程Iで得られる乳化液の総量中の油相成分の量は、製造効率の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、安定な乳化液を得る観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である。

[0032] 工程Iにおけるテトラアルコキシシランの添加量は、ゾルーゲル反応を促進させ、十分に緻密なシェルの形成する観点から、工程Iの有機化合物の量

に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは12質量%以上、更に好ましくは14質量%以上であり、そして、過剰のテトラアルコキシシランが有機化合物中に残存することを抑制する観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である。

ここで、工程1におけるテトラアルコキシシランの添加量は、工程1の有機化合物の量を100質量%としたときの割合である。

工程1における水相成分及び油相成分の合計量中の有機化合物及びテトラアルコキシシランの合計量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、安定な乳化液を得る観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である。

[0033] 工程1は、好ましくは下記の工程1-1～1-4を含む。

工程1-1：カチオン性界面活性剤を含む水相成分を調製する工程

工程1-2：前記有機化合物とテトラアルコキシシランを混合し、油相成分を調製する工程

工程1-3：工程1-1で得られた水相成分と工程1-2で得られた油相成分とを混合及び乳化し、乳化液を得る工程

工程1-4：工程1-3で得られた乳化液を、1段階目のゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とするシェルとを有するシリカカプセルを形成する工程

[0034] 前記乳化液の調製に用いられる攪拌手段は特に限定されないが、強い剪断力を有するホモジナイザー、高圧分散機、超音波分散機等を使用することができる。また、ホモミキサー、「ディスパー」（商品名、プライミクス株式会社製）、「クレアミックス」（商品名、エムテクニク株式会社製）、「キャピトロン」（商品名、大平洋機工株式会社製）等を使用することもできる。

水相成分及び油相成分の混合及び乳化時の温度は、製造安定性の観点から、好ましくは 5°C 以上、より好ましくは 8°C 以上、更に好ましくは 10°C 以上、より更に好ましくは 15°C 以上であり、そして、好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 40°C 以下、更に好ましくは 35°C 以下、より更に好ましくは 30°C 以下である。

攪拌手段の回転数等及び水相成分及び油相成分の混合及び乳化の時間は、乳化液の乳化滴のメジアン径 D_{50} が後述する範囲となるように適宜調整することが好ましい。

[0035] 工程 I の乳化液における乳化滴のメジアン径 D_{50} は、シリカカプセル外環境に対する比表面積を少なくし、長期保持性を高める観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、そして、シリカカプセルの小粒径化の観点、及び、シリカカプセルの物理的強度の観点から、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。

乳化滴のメジアン径 D_{50} は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0036] 工程 I におけるゾルーゲル反応の初期 pH は、テトラアルコキシシランの加水分解反応と縮合反応のバランスを保つ観点、及び親水性の高いゾルの生成を抑制し、カプセル化の進行を促進する観点から、好ましくは 3.0 以上、より好ましくは 3.3 以上であり、更に好ましくは 3.5 以上であり、そして、シリカシェルの形成と乳化滴の凝集の併発を抑制し、緻密なシェルを有するシリカカプセルを得る観点から、好ましくは 4.5 以下、より好ましくは 4.3 以下、更に好ましくは 4.1 以下である。

[0037] 前記有機化合物を含む油相成分の酸性、アルカリ性の強さに応じて、所望の初期 pH に調整する観点から、任意の酸性又はアルカリ性の pH 調整剤を用いてもよい。

前記乳化液の pH が所望の値以下となることもある。その場合には、後述

するアルカリ性のpH調整剤を用いて調整することが好ましい。

すなわち、工程1-4は、好ましくは、下記の工程1-4'であってもよい。

工程1-4' : 工程1-3で得られた乳化液のpHを、pH調整剤を用いて調整し、1段階目のゾルーゲル反応を行い、コアとシェルとを有するシリカカプセルを形成し、該シリカカプセルを含有する水分散体を得る工程

[0038] 酸性のpH調整剤として、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、クエン酸等の有機酸、陽イオン交換樹脂等を水やエタノール等に加えた液などが挙げられ、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸である。

アルカリ性のpH調整剤として、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタンなどが挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムである。

[0039] 工程1におけるゾルーゲル反応の反応温度は、水相として含まれる水の融点以上、沸点以下であれば任意の値を選択することができるが、ゾルーゲル反応における加水分解反応と縮合反応のバランスを制御し、緻密なシェルを形成する観点から、温度を一定範囲にするのが好ましい。該範囲としては、好ましくは5℃以上60℃以下、より好ましくは10℃以上50℃以下、更に好ましくは15℃以上40℃以下である。

工程1におけるゾルーゲル反応の反応時間は、反応系内が所定の反応温度になったときを反応開始と規定した場合、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは5時間以上、より更に好ましくは10時間以上であり、そして、好ましくは50時間以下、より好ましくは40時間以下、更に好ましくは30時間以下である。

[0040] また、本発明のシリカカプセルのシェルは、有機化合物の内包率を高める観点、及び長期保持性を向上させる観点、並びに1級アルコールのデリバリー性能を良好に発現させる観点からは、前記シェルが、アルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含む内殻と、該内殻の外側

に更にアルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含む外殻とを有することが好ましい。かかるシリカカプセルの具体的な一例としては、工程１で得られるシリカカプセル（１）（以下、シリカカプセル（１）という）として、該シリカカプセル（１）を含有する水分散体に更にシリカ前駆体としてテトラアルコキシシランを添加し、ゾルーゲル反応を２段階で行うことにより形成されてなるシリカを構成成分として含むことが好ましい。すなわち、この場合の本発明のシリカカプセルは、下記の工程１及び工程２を含む方法により製造することが好ましい。

工程１：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、１級アルコールを含む有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とする第一のシェルと、を有するシリカカプセル（１）を形成し、該シリカカプセル（１）を含有する水分散体を得る工程

工程２：工程１で得られたシリカカプセル（１）を含有する水分散体に、更にテトラアルコキシシランを添加してゾルーゲル反応を行い、第一のシェルの包接する第二のシェルを有するシリカカプセルを形成する工程

なお、本明細書において、工程１及び工程２を行う場合において、「第一のシェルの包接する」とは、工程１で形成したシリカカプセル（１）の第一のシェルの包接することを意味し、シリカカプセル（１）を包接することをも含む。

[0041] 工程２により、工程１で形成されたシリカカプセルに更にシェルが形成されることとなり、工程２で得られるシリカカプセルは、全体としてシェルの厚みが増大したシリカカプセルとなり、工程１で形成されたシェルの内殻とし、工程２で形成されたシェルの外殻とするシェルを有するシリカカプセルとなると考えられる。

また、以下において、工程１及び工程２を行う場合において、工程１より形成される第一のシェルの「第一シェル」、工程２より形成される第二のシェルの「第二シェル」ともいう。

[0042] [工程 2]

本発明のシリカカプセルのシェルが、ゾルーゲル反応を２段階で行うことにより形成されてなるシリカを構成成分として含む場合には、本発明のシリカカプセルの製造方法は、工程１に加えて、さらに工程２を含む。

工程２は、工程１で得られたシリカカプセル（１）を含有する水分散体に、更にテトラアルコキシシランを添加してゾルーゲル反応を行い、第一シェルの包接する第二シェルを有するシリカカプセルを形成する工程である。

[0043] 工程２におけるテトラアルコキシシランの添加量は、第一シェルの包接した第二シェルを形成する観点から、工程１の有機化合物の量に対して、好ましくは７質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１５質量％以上であり、そして、水相に分散するシリカゾルの生成を抑制し、シリカカプセルの分散安定性を向上させる観点から、好ましくは２００質量％以下、より好ましくは１７０質量％以下、更に好ましくは１５０質量％以下である。

ここで、工程２におけるテトラアルコキシシランの添加量は、工程１の有機化合物の量を１００質量％としたときの割合である。

なお、本発明において、工程１で得られる水分散体の全量を工程２に供する場合は、工程１の有機化合物及びテトラアルコキシシランの量は、それぞれ、工程１で用いた有機化合物及びテトラアルコキシシランの量である。工程１で得られる水分散体の一部を工程２に供する場合は、工程１の有機化合物及びテトラアルコキシシランの量は、それぞれ、工程１で用いた有機化合物及びテトラアルコキシシランの量から、工程２に供する工程１で得られた水分散体の量を用いて比例換算した量である。

[0044] 工程２において、工程１で得られるシリカカプセル（１）を含有する水分散体に添加するテトラアルコキシシランは、全量を一括で添加してもよく、間欠的に分割して添加してもよく、連続的に添加してもよいが、緻密性の高い第二シェルを形成する観点から、連続的に滴下して添加することが好ましい。

テトラアルコキシシランを連続的に滴下して添加する場合、その滴下時間は製造の規模に応じて適宜設定することができるが、添加するテトラアルコキシシランと水分散体との分離を抑制する観点から、好ましくは5分間以上、より好ましくは10分間以上、更に好ましくは30分間以上であり、そして、好ましくは1,200分間以下、より好ましくは1,000分間以下、更に好ましくは500分間以下である。

[0045] 本発明において、工程1及び工程2を含む場合のテトラアルコキシシランの添加総量、すなわち工程1及び工程2で用いられるテトラアルコキシシランの合計添加量は、工程1の有機化合物の量に対して、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは250質量%以下、より好ましくは200質量%以下、更に好ましくは150質量%以下である。テトラアルコキシシランの添加総量を上記範囲にすることにより、内包する有機化合物を長期間保持することができる。

ここで、テトラアルコキシシランの添加総量（工程1及び工程2で用いられるテトラアルコキシシランの合計添加量）は、工程1の有機化合物の量を100質量%としたときの割合である。

[0046] 本発明において、工程2におけるテトラアルコキシシランの添加前の水分散体の総量に対して、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの合計量は、有機化合物の長期保持性を向上させる観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは18質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは7質量%以下であり、そして、生産効率の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上である。

工程2におけるテトラアルコキシシランの添加前の水分散体の総量に対する、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの合計量の調整は、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの量と工程1で得られる水分散体の総量とが上記範囲となるように工程1を行ってもよく、工程1で得ら

れた水分散体に更に水を添加して希釈することにより行ってもよい。

- [0047] 本発明は、生産効率の観点から、工程2において、テトラアルコキシシランの添加前に、工程1で得られた水分散体を水で希釈してもよい。すなわち、工程2は、下記工程2'であってもよい。

工程2'：工程1で得られたシリカカプセル(1)を含有する水分散体に水を添加して希釈した後、更にテトラアルコキシシランを添加し、ゾルーゲル反応を行い、第一のシェルを包接する第二のシェルを有するシリカカプセルを形成する工程

- [0048] 工程1で得られた水分散体の希釈前の総量に対する、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの合計量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

また、本発明において、工程1で得られる水分散体の全量を工程2'に供する場合は、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの量は、工程1で用いた有機化合物及びテトラアルコキシシランの量である。工程1で得られる水分散体の一部を工程2'に供する場合は、工程1の有機化合物及びテトラアルコキシシランの量は、工程1で用いた有機化合物及びテトラアルコキシシランの量から、工程2に供する工程1で得られた水分散体の量を用いて比例換算した量である。

- [0049] 希釈倍率は、好ましくは2倍以上、より好ましくは2.5倍以上であり、そして、好ましくは20倍以下、より好ましくは10倍以下、より好ましくは7倍以下である。

なお、本明細書において「希釈倍率」とは、工程2'に供する工程1で得られた水分散体の希釈前の総量に対する、水で希釈した後の水分散体（以下、「希釈水分散体」ともいう）の総量の質量比（希釈水分散体の総量／工程2'に供する工程1で得られた水分散体の希釈前の総量）である。

[0050] 工程2又は工程2'におけるゾルーゲル反応の反応温度は、分散媒として含まれる水の融点以上、沸点以下であれば任意に選択することができるが、ゾルーゲル反応における加水分解反応と縮合反応のバランスを制御し、緻密なシェルを形成する観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは15℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、更に好ましくは40℃以下である。工程1のゾルーゲル反応と工程2又は工程2'のゾルーゲル反応とで異なる反応温度で実施してもよい。

工程2においてテトラアルコキシシランを滴下して添加する場合には、添加終了後更に反応を続けることが好ましい。添加終了後のゾルーゲル反応の反応時間は、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは5時間以上、より更に好ましくは10時間以上であり、そして、好ましくは50時間以下、より好ましくは40時間以下である。

[0051] 本発明は、工程1で得られたシリカカプセルを含有する水分散体に、更に有機高分子化合物を添加してもよい。

また、本発明は、工程1及び工程2を含む場合には、工程2又は工程2'において、工程1で得られたシリカカプセル(1)を含有する水分散体に、更に有機高分子化合物を添加してもよい。ここで、有機高分子化合物とは重量平均分子量5,000以上の化合物を意味する。

前記有機高分子化合物は、好ましくはカチオン性ポリマー及びノニオン性ポリマーから選ばれる1種以上である。

前記ノニオン性ポリマーは、水中で電荷を有しない水溶性ポリマーを意味する。ノニオン性ポリマーを用いることにより、シリカカプセルの用途に応じた機能を該シリカカプセルに付与させることができる。

前記有機高分子化合物としてカチオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを用いる場合、例えば本発明に係るシリカカプセルを柔軟剤組成物等の繊維処理剤組成物等に用いる際には、繊維への吸着性の向上が期待できる。

本明細書において「水溶性ポリマー」とは、105℃で2時間乾燥させ、

恒量に達したポリマーを25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が1mg以上であるポリマーをいう。

[0052] ノニオン性ポリマーとしては、ノニオン性モノマー由来の構成単位を有するポリマー、水溶性多糖類（セルロース系、ガム系、スターチ系等）及びその誘導体等が挙げられる。

ノニオン性モノマーとしては、炭素数1以上22以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレート；スチレン等のスチレン系モノマー；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリレート；酢酸ビニル；ビニルピロリドン；ビニルアルコール；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

ノニオン性ポリマーは、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体等のビニルピロリドンと他のノニオン性モノマーとの共重合体、及びヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロース系ポリマーから選ばれる1種以上が好ましく、ポリビニルピロリドン及びヒドロキシプロピルセルロースから選ばれる1種以上がより好ましい。

[0053] カチオン性ポリマーとしては、四級アンモニウム塩基を含有するポリマーの他、窒素系のカチオン基を有するポリマー、pH調整によりカチオン性を帯びることがあるポリマー等が挙げられる。工程2又は工程2'において、工程1で得られたシリカカプセル（1）を含有する水分散体に、更に有機高分子化合物を添加する場合には、カチオン性ポリマーを用いることにより、工程1で得られるシリカカプセル（1）が水分散体中で凝集しやすい状況を緩和することができ、続く工程2又は工程2'において粗大粒子等の生成を

抑制できる。

カチオン性ポリマーとしては、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（アクリル酸-*c o*-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（アクリルアミド-*c o*-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（アクリルアミド-*c o*-アクリル酸-*c o*-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）等のポリジアリルジメチルアンモニウム塩及びその共重合体、ポリ（2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド）、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、カチオン化セルロース、カチオン化グアーガム、カチオン化タラガム、カチオン化フェヌグreekガム、カチオン化ローカストビンガム等が挙げられる。これらの中でも、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩及びその共重合体が好ましく、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（アクリル酸-*c o*-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、及びポリ（アクリルアミド-*c o*-アクリル酸-*c o*-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）から選ばれる1種以上がより好ましく、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）が更に好ましい。

[0054] カチオン性ポリマーのカチオン基当量は、シリカカプセル（1）の分散性の観点及び粗大粒子の生成を抑制する観点、並びに長期保持性を向上させる観点から、好ましくは1 meq/g以上、より好ましくは3 meq/g以上、更に好ましくは4.5 meq/g以上であり、そして、好ましくは10 meq/g以下、より好ましくは8 meq/g以下である。カチオン性ポリマーにアニオン基が含まれてもよいが、その場合、カチオン性ポリマーに含まれるアニオン基当量は、好ましくは3.5 meq/g以下、より好ましくは2 meq/g以下、更に好ましくは1 meq/g以下である。なお、本発明において、カチオン性ポリマーのカチオン基当量は、モノマー組成に基づいた計算により算出したものを用いる。

[0055] 有機高分子化合物の添加量は、工程1又は工程1で得られた水分散体の量に対して、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上

上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

ここで、有機高分子化合物の添加量は、工程1又は工程1'で得られた水分散体の量を100質量%としたときの割合である。

[0056] 工程1、工程2又は工程2'により得られる本発明のシリカカプセルは、水中に分散した状態で得られる。用途によってはこれをそのまま使用することもできるが、場合によっては、シリカカプセルを分離して使用する。分離方法としては、ろ過法、遠心分離法等を採用することができる。

[0057] (シリカマイクロカプセル)

本発明のシリカカプセルは、前記有機化合物を含むコアと、該コアを包接するシェルとを有するシリカカプセルである。

本発明のシリカカプセルのシェルは、コアを包接し、シリカを構成成分として含み、好ましくは5nm以上20nm以下の平均厚さを有する。

また、本発明のシリカカプセルは、好ましくは、前記有機化合物を含むコアと、該コアを包接する第一シェルと、第一シェルを包接する第二シェルとを有するシリカカプセルである。

本発明のシリカカプセルが第一シェルと第二シェルとを有する場合、第一シェルは、コアを包接し、シリカを構成成分として含み、好ましくは5nm以上20nm以下の平均厚さを有し、第二シェルは、第一シェルを包接し、シリカを構成成分として含み、好ましくは10nm以上100nm以下の平均厚さを有する。

シリカカプセルのシェルの平均厚さ、並びにシリカカプセルの第一シェル及び第二シェルの平均厚さは、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により測定することができる。具体的には、透過型電子顕微鏡観察下で、シェル又は第一シェル及び第二シェルの厚さを写真上で実測する。この操作を、視野を5回変えて行う。得られたデータからシェル又は第一シェル及び第二シェルの平均厚さの分布を求める。透過型電子顕微鏡の倍率の目安は1万倍以上10万倍以下であるが、シリカカプセルの大きさによって適宜調節される。ここ

で、透過型電子顕微鏡（TEM）として、例えば商品名「JEM-2100」（日本電子株式会社製）を用いることができる。

[0058] 本発明のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は、長期保持性を向上させ、シリカカプセルの分散安定性を向上させる観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、そして、シリカカプセルの物理的強度を向上させ、長期保持性を向上させる観点から、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0059] 本発明のシリカカプセルは、前記有機化合物として1級アルコールを高い内包率でコアに内包されてなる。当該観点からは、1級アルコールの内包率は、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上、より更に好ましくは60%以上、より更に好ましくは70%以上、より更に好ましくは80%以上、より更に好ましくは90%以上であり、そして、好ましくは100%以下である。

また、本発明のシリカカプセルは、前記有機化合物として1級アルコールを含むため、該有機化合物が調合香料の場合には多種多様な調合香料を設計することができる。当該観点からは、1級アルコールの内包率は、好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは60%以下、より更に好ましくは40%以下であり、そして、好ましくは10%以上である。

具体的には、1級アルコールの内包率は、以下の方法により測定される。

〔内包率の測定〕

約20ppmでドデカン及びトリデカンを内部標準物質として含んだヘキサン（以下、「基準A」と表記する）を準備し、内包成分である有機化合物0.04gにイオン交換水0.62g及び基準A20mLを加え、10回振

こうした後、上層をメンブレンフィルター（例えば、東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）に通液後、この溶液に含まれる有機化合物の各成分を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、有機化合物1mg/mLあたりの各香料成分のGCエリア値 α （1）を求める。

別途、内包成分である有機化合物の含有量が0.04gになるようにシリカカプセル及び水を混合して総量を0.66gとした混合液に、前記基準A20mLを加え10回振とうした後、上層をメンブレンフィルター（例えば、東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）で通液し、この溶液に含まれる有機化合物を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、有機化合物1mg/mLあたりの有機化合物の各成分のGCエリア値 β （1）を求める。

そして、以下の式（i）にしたがって有機化合物中に含まれる1級アルコールの内包率を算出する。

$$\text{内包率（\%）} = \{ (\alpha(1) - \beta(1)) / \alpha(1) \} \times 100 \quad (i)$$

[0060] 本発明のシリカカプセルは、種々の用途に用いることができ、例えば、乳液、化粧液、化粧水、美容液、クリーム、ジェル製剤、毛髪処理剤、医薬部外品等の香粧品、洗浄剤、柔軟剤、しわ防止スプレー等の繊維処理剤、紙おむつ等の衛生用品、芳香剤等の各種用途に好適に用いることができる。

本発明のシリカカプセルは、洗浄剤組成物、繊維処理剤組成物、香粧品組成物、芳香剤組成物、消臭剤組成物等の組成物に配合して用いることができる。該組成物としては、粉末洗浄剤組成物、液体洗浄剤組成物等の洗浄剤組成物；柔軟剤組成物等の繊維処理剤組成物等が好ましく、繊維処理剤組成物がより好ましく、柔軟剤組成物が更に好ましい。

[0061] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下のシリカマイクロカプセル、シリカマイクロカプセルを含有する柔軟剤組成物、及びシリカマイクロカプセルの製造方法を開示する。

<1> シェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを

有するシリカマイクロカプセルであり、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、1級アルコールを含む、シリカマイクロカプセル。

[0062] <2> 前記有機化合物中の1級アルコールの含有量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは40質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である、前記<1>に記載のシリカマイクロカプセル。

<3> 前記有機化合物の油水界面張力が、好ましくは3 mN/m以上、より好ましくは4 mN/m以上、更に好ましくは5 mN/m以上、より更に好ましくは7 mN/m以上であり、そして、好ましくは40 mN/m以下、より好ましくは30 mN/m以下、更に好ましくは25 mN/m以下、より更に好ましくは20 mN/m以下、より更に好ましくは18 mN/m以下である、前記<1>又は<2>に記載のシリカマイクロカプセル。

[0063] <4> 前記1級アルコールの炭素数が、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、そして、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは14以下、より更に好ましくは12以下である、前記<1>~<3>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<5> 前記1級アルコールの cLogP が、好ましくは1.0以上、より好ましくは2.0以上、更に好ましくは3.0以上であり、そして、好ましくは7.0以下、より好ましくは6.5以下、更に好ましくは6.0以下、より更に好ましくは5.5以下である、前記<1>~<4>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<6> 前記1級アルコールが、好ましくは香料、抗菌剤、防腐剤、忌避剤、及び医薬品有効成分から選ばれる1種以上である、前記<1>~<5>の

いずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<7> 前記1級アルコールが、好ましくは香料成分である、前記<1>～<5>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<8> 前記1級アルコールが、好ましくはテルペン系1級アルコール、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族1級アルコール、及び芳香族系1級アルコールから選ばれる1種以上、より好ましくはテルペン系1級アルコール及び芳香族系1級アルコールから選ばれる1種以上である、前記<1>～<7>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<9> 前記1級アルコールが、ゲラニオール、シトロネロール、ネロール、1-ドデカノール、テトラヒドロゲラニオール、シス-3-ヘキセノール、2-フェニルエチルアルコール、6-フェニル-1-ヘキサノール、及び、ベンジルアルコールから選ばれる1種以上である、前記<1>～<7>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

[0064] <10> 前記シリカマイクロカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは1 μm 以上であり、そして、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは30 μm 以下、より更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは7 μm 以下である、前記<1>～<9>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

[0065] <11> 前記シェルが、アルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含む、前記<1>～<10>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<12> 前記シェルが、アルコキシシランを前駆体としたゾルーゲル反応により形成されてなるシリカを構成成分として含む、前記<1>～<10>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<13> 前記シェルが、アルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含む内殻と、該内殻の外側に更にアルコキシシランの加水分解重縮合物であるシリカを構成成分として含むシリカを構成成分として

含む外殻とを有する、前記<1>～<12>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<14> 前記シェルが、アルコキシシランのゾルーゲル反応を2段階で行うことにより形成されてなるシリカを構成成分として含む、前記<1>～<12>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<15> 前記アルコキシシランが、テトラエトキシシランである、前記<11>～<14>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセル。

<16> 前記<1>～<15>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセルを含有する、柔軟剤組成物。

[0066] <17> シェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルの製造方法であって、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、1級アルコールを含み、

下記の工程Iを含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

工程I：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1級アルコールを含む有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とするシェルと、を有するシリカカプセルを形成し、該シリカカプセルを含有する水分散体を得る工程

[0067] <18> 工程Iの乳化液における乳化滴のメジアン径 D_{50} が、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.2 μm 以上、更に好ましくは0.3 μm 以上であり、そして、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは5 μm 以下、より更に好ましくは3 μm 以下、より更に好ましくは2 μm 以下である、前記<17>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

[0068] <19> シェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するシリカマイクロカプセルの製造方法であって、

該シェルが、シリカを構成成分として含み、

該有機化合物が、1級アルコールを含み、

下記の工程1及び工程2を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

工程1：カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、酸性条件下でゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とする第一のシェルと、を有するシリカマイクロカプセル(1)を形成し、該シリカマイクロカプセル(1)を含有する水分散体を得る工程

工程2：工程1で得られたシリカマイクロカプセル(1)を含有する水分散体に、更にテトラアルコキシシランを添加してゾルーゲル反応を行い、第一のシェルを包接する第二のシェルを有するシリカマイクロカプセルを形成する工程

[0069] <20> 工程1の乳化液における乳化滴のメジアン径 D_{50} が、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.2 μm 以上、更に好ましくは0.3 μm 以上であり、そして、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは5 μm 以下、より更に好ましくは3 μm 以下、より更に好ましくは2 μm 以下である、前記<19>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

<21> 工程2が下記の工程2'である、前記<19>又は<20>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

工程2'：工程1で得られたシリカマイクロカプセル(1)を含有する水分散体に水を添加して希釈した後、更にテトラアルコキシシランを添加し、ゾルーゲル反応を行い、第一のシェルを包接する第二のシェルを有するシリカマイクロカプセルを形成する工程

<22> 工程2'において、希釈倍率が、好ましくは2倍以上、より好ましくは2.5倍以上であり、そして、好ましくは20倍以下、より好ましくは10倍以下、より好ましくは7倍以下である、前記<21>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

[0070] <23> 工程1が、下記の工程1-1～1-4を含む、前記<19>～<

22>のいずれかに記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

工程1-1：カチオン性界面活性剤を含む水相成分を調製する工程

工程1-2：有機化合物とテトラアルコキシシランを混合し、油相成分を調製する工程

工程1-3：工程1-1で得られた水相成分と工程1-2で得られた油相成分とを混合及び乳化し、乳化液を得る工程

工程1-4：工程1-3で得られた乳化液を、1段階目のゾルーゲル反応に供し、コアと、シリカを構成成分とする第一シェルと、を有するシリカマイクロカプセル(1)を形成する工程

実施例

[0071] 実施例及び比較例における各種測定は、以下の方法により行った。

〔メジアン径 D_{50} 〕

乳化滴のメジアン径 D_{50} 及びシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（商品名、株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。測定はフローセルを使用し、媒体は水、分散質の屈折率は $1.45-0i$ に設定した。乳化液又はシリカカプセルを含む水分散体をフローセルに添加し、透過率が90%付近を示した濃度で測定を実施し、体積基準でメジアン径 D_{50} を求めた。

[0072] 〔油水界面張力〕

コアに内包される有機化合物の油水界面張力の測定を、懸滴法（ペンダントドロップ法）にて行った。25℃の恒温室にて、接触角計「DropMasterシリーズ DM-501」（協和界面科学株式会社製）を用いた。解析には、ソフトウェア「FAMAS」（協和界面科学株式会社製）を用いて、Young-Laplace法にて行った。

[0073] 実施例1

（工程1）

11. 1gのコータミン60W（商品名、花王株式会社製、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効分30質量%）を188.89gのイオ

ン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、24 gの下記表1に示す配合割合のモデル香料1（体積平均 $cLpgP$ 値：3.6、比重：0.88、油水界面張力：11.9 mN/m）と6 gのテトラエトキシシラン（以下、「TEOS」ともいう）を混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にてホモミキサー（Hsiang Tai製、モデル：HM-310、以下同様）を用いて回転数5,000 rpmを10分間、更に回転数5,200 rpmを10分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.77 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.1 N水酸化ナトリウム水溶液を用いて3.8に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料1からなるコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-1）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体275 gに対し、水825 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、66 gのTEOSを420分かけて滴下した。滴下後、更に17時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料1が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（1）を含有する水分散体を得た。

[0074] [表1]

表1: モデル香料1

香料成分名	配合割合[質量部]	$cLpgP$
ヘキシルブチレート	4.0	3.8
ローズオキサイド	4.4	3.6
トメントン	4.2	2.9
リナロール	3.6	3.3
ゲラニオール *1	21.1	3.3
シトロネロール *1	42.0	3.5
リナリルアセテート	17.0	4.4
その他	3.7	4.4

*1: 1級アルコールを示す。

[0075] 実施例 2

(工程 1)

1. 87 g のコータミン 60W を 110.42 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、40 g の下記表 2 に示す配合割合のモデル香料 2 (体積平均 $cLogP$ 値: 3.9、比重: 0.90、油水界面張力: 13.2 mN/m) と 6 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、室温 (約 25°C) にて前記ホモミキサーを用いて回転数 6,500 rpm を 5 分間、回転数 8,000 rpm を 5 分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は 0.78 μm であった。

得られた乳化液の pH を 0.2 N 塩酸水溶液を用いて 3.7 に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30°C に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 2 から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル (1-2) を含有する水分散体を得た。

(工程 2')

工程 1 で得られた水分散体 5.00 g に対し、水 15.15 g を添加して希釈した後 (希釈倍率 4 倍)、得られる混合液を液温 30°C で攪拌しながら、1.18 g の TEOS を添加した。24 時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料 2 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル (II) を含有する水分散体を得た。

[0076] [表 2]

表 2: モデル香料 2

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
2-フェニルエチルアルコール *1	10	1.6
テトラヒドロゲラニオール *1	25	3.6
ヘキシルサリシレート	35	5.1
テトラヒドロリナロール	30	3.6

*1: 1 級アルコールを示す。

[0077] 実施例 3

(工程 1)

1. 87 g のコータミン 60W を 112.19 g のイオン交換水で希釈し

て水相成分を得た。この水相成分に、29.99 gの下記表3に示す配合割合のモデル香料3（体積平均 $cLogP$ 値：4.3、比重：0.92、油水界面張力：13.8 mN/m）と7.46 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.78 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.2 N塩酸水溶液0.17 gを用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料3から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-3）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体5.04 gに対し、水15.26 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、1.20 gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料3が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（III）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（III）のメジアン径 D_{50} は1.68 μm であった。

[0078] [表3]

表3: モデル香料3

香料成分名	配合割合[質量部]	$cLogP$
ヘキシルサリシレート	30	5.1
イオン α	10	3.9
リリアール	20	4.4
テトラヒドロリナロール	10	3.6
シス-3-ヘキセノール *1	10	1.6
アルコール-C12 *1	20	5.1

*1: 1級アルコールを示す。

[0079] 実施例4

（工程1）

1. 87 gのコータミン60Wを110.88 gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、30.00 gの下記表4に示す配合割合のモデル香料4（体積平均 $cLogP$ 値：3.5、比重：0.85、油水界面張力：12.1 mN/m）と7.50 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.91 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.2 N塩酸水溶液0.19 gを用いて3.8に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料4から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-4）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体4.99 gに対し、水14.98 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、1.19 gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料4が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（IV）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（IV）のメジアン径 D_{50} は5.54 μm であった。

[0080] [表4]

表4: モデル香料4

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
ヘキシルアセテート	20	2.8
シトロネロール *1	80	3.5

*1: 1級アルコールを示す。

[0081] 実施例5

（工程1）

1. 66 gのコータミン60Wを98.02 gのイオン交換水で希釈して

水相成分を得た。この水相成分に、40.15 gのシトロネロール（c L o g P値：3.5、油水界面張力：9.9 mN/m）と10.00 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを3分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は2.12 μ mであった。

得られた乳化液のpHを0.2 N塩酸水溶液0.46 gを用いて3.8に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、シトロネロールから成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-5）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体24.96 gに対し、水74.93 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、6.00 gのTEOSを420分かけて滴下した。滴下後、更に34時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、シトロネロールが非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（V）を含む含有する水分散体を得た。シリカカプセル（V）のメジアン径 D_{50} は1.07 μ mであった。

[0082] 実施例6

（工程1）

1.51 gのコータミン60Wを88.53 gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、24.01 gの下記表5に示す配合割合のモデル香料5（体積平均c L o g P値：3.0、比重：0.95、油水界面張力：5.7 mN/m）と6.04 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを3分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.65 μ mであ

った。

得られた乳化液のpHを0.2N塩酸水溶液0.33gを用いて3.3に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料5から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル(1-6)を含有する水分散体を得た。

表5にはcLogP値が記載されていない香料成分があるが、体積平均cLogP値は、cLogP値が記載されている香料成分から平均値を求めた。以下のcLogP値が記載されていない香料成分がある場合においても同様である。

(工程2')

工程1で得られた水分散体24.96gに対し、水74.93gを添加して希釈した後(希釈倍率4倍)、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、6.00gのTEOSを420分かけて滴下した。滴下後、更に34時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料5が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル(VI)を含有する水分散体を得た。シリカカプセル(VI)のメジアン径 D_{50} は5.70 μm であった。

[0083]

[表5]

表5: モデル香料5

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
CASSIS BASE Z.2908	5	
ベルガモットオイル	3	
ベンジルアルコール *1	8	1.1
シス-3-ヘキセノール *1	8	1.6
2-フェニルエチルアルコール *1	6	1.6
リナロール	10	3.3
ゲラニオール *1	6	3.3
シス-ジャスモン	18	3.6
リナロールオキサイド	1	2.0
ネロリドール	8	5.7
メチルジヒドロジャスモネート	21	3.0
その他	6	

*1: 1級アルコールを示す。

[0084] 実施例 7

(工程 1)

0. 75 g のコータミン 60W を 44. 27 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、12. 00 g の下記表 6 に示す配合割合のモデル香料 6 (体積平均 c L o g P 値: 3. 9、比重: 0. 87、油水界面張力: 13. 6 mN/m) と 3. 00 g の T E O S を混合して調製した油相成分を加え、室温 (約 25℃) にて前記ホモミキサーを用いて回転数 6, 500 r p m を 5 分間、回転数 8, 000 r p m を 5 分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は 0. 27 μ m であった。

得られた乳化液の pH を 0. 2 N 塩酸水溶液 0. 58 g を用いて 3. 7 に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30℃ に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 6 から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル (1-7) を含有する水分散体を得た。

(工程 2')

工程 1 で得られた水分散体 5. 00 g に対し、水 17. 14 g を添加して

希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、1.20gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料6が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（VII）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（VII）のメジアン径 D_{50} は1.06 μm であった。

[0085] [表6]

表6: モデル香料6

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
シス-3-ヘキセノール *1	0.60	1.6
トメントン	3.80	2.9
テトラヒドロリナロール	6.40	3.6
リナロール	12.10	3.3
ゲラニオール *1	12.70	3.3
シトロネロール *1	25.40	3.5
カンファー	0.60	3.0
ボルネオール	1.10	2.9
1-オクテン-3-イル アセテート	0.44	3.6
ユーカリオイル	1.50	3.1
イソボルニルアセテート	1.20	3.9
リナリルアセテート	18.10	4.4
イソプロピルミリスチレート	4.35	7.2
カリオフィレン	2.20	6.3
その他	9.51	

*1: 1級アルコールを示す。

[0086] 実施例 8

（工程 1）

1.54gのコータミン60Wを88.60gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、24.00gの下記表7に示す配合割合のモデル香料7（比重：0.86、油水界面張力：17.6mN/m）と6.06gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモキサーを用いて回転数6,500rpmを5分間、回転数8,000rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.05 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.2N塩酸水溶液0.77gを用いて3.7に

調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30℃に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 7 から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1－8）を含有する水分散体を得た。

（工程 2'）

工程 1 で得られた水分散体 101.10 g に対し、水 304.65 g を添加して希釈した後（希釈倍率 4 倍）、得られる混合液を液温 30℃で攪拌しながら、24.16 g の TEOS を添加した。24 時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料 7 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（VIII）を含有する水分散体を得た。

[0087] [表7]

表7: モデル香料7

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
レモンテルペン	30.0	
エレミーオイル	5.0	
ジフェニルメタン	1.0	
アルデヒドC-10	0.7	3.8
テルピオネン20	2.0	4.9
シトロネリルニトリル	9.5	3.6
ネロール *1	17.0	3.7
ジヒドロミルセノール	2.0	3.5
ミラクアルデヒド	0.7	4.7
イソプロピルミリスチレート	23.2	7.2
メチルジヒドロジャスモネート	3.0	3.0
アミルシンナミックアルデヒド	4.0	4.3
その他	1.9	

*1: 1級アルコールを示す。

[0088] 実施例 9

（工程 1）

1.49 g のコータミン 60W を 88.52 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、24.13 g の下記表 8 に示す配合割合のモデル香料 8（体積平均 cLogP 値：4.3、比重：0.88、油水界

面張力：16.3 mN/m)と6.01 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.09 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.2 N塩酸水溶液0.54 gを用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料8から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-9）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体100.22 gに対し、水305.58 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、24.00 gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料8が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（IX）を含有する水分散体を得た。

[0089] [表8]

表8: モデル香料8

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
オレンジギネア	5.0	
オクチルアセテート	5.0	3.8
リモネン	57.0	4.9
α -テルピネン	1.5	4.8
アリルシクロヘキシルグリコレート	0.5	2.7
6-フェニル-1-ヘキサノール *1	12.5	3.5
フルテート	3.0	3.6
フロロパール	3.0	3.1
メチルジヒドロジャスマネート	12.5	3.0

*1: 1級アルコールを示す。

[0090] 実施例 10

（工程1）

1. 51 gのコータミン60Wを88.47 gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、23.95 gの下記表9に示す配合割合のモデル香料9（体積平均 $\log P$ 値：3.5、比重：0.95、油水界面張力：8.0 mN/m）と6.05 gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500 rpmを5分間、回転数8,000 rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.48 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.1 N塩酸水溶液0.22 gを用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料9から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-10）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体99.88 gに対し、水300.84 gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、24.00 gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料9が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（X）を含有する水分散体を得た。

[0091]

[表9]

表9: モデル香料9

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
シス-3-ヘキセノール *1	0.3	1.6
2-フェニルエチルアルコール *1	30.0	1.6
テルピネオール	6.0	3.3
トリプラー	3.0	2.9
シトロネロール *1	3.0	3.5
フロローサ	7.0	2.0
オイゲノール	1.5	2.7
エチルリナロール	6.0	3.9
トリシクロデセニルアセテート	1.2	2.9
サンダルマイソールコア	1.2	4.7
スチラリルアセテート	1.2	2.5
ジャスモビランフォルテ	1.5	3.3
イソプロピルミリスチレート	12.1	7.2
アンバーコア	6.0	4.1
エチレンブラシレート	11.0	4.7
ヘキシルシンナミックアルデヒド	9.0	4.8

*1: 1級アルコールを示す。

[0092] 実施例 1 1

(工程 1)

1. 50 g のコータミン 60W を 88.50 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、24.00 g の下記表 10 に示す配合割合のモデル香料 10 (体積平均 cLogP 値: 3.3、比重: 0.96、油水界面張力: 12.1 mN/m) と 6.04 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、室温 (約 25℃) にて前記ホモキサーを用いて回転数 6,500 rpm を 5 分間、回転数 8,000 rpm を 5 分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は 0.86 μ m であった。

得られた乳化液の pH を 0.1 N 塩酸水溶液 0.52 g を用いて 3.8 に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30℃ に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 10 から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル (1-11) を含有する水分散

体を得た。

(工程 2')

工程 1 で得られた水分散体 100.39 g に対し、水 306.51 g を添加して希釈した後（希釈倍率 4 倍）、得られる混合液を液温 30℃ で攪拌しながら、24.15 g の TEOS を添加した。24 時間攪拌を続けた後に冷却することにより、モデル香料 10 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル (XI) を含有する水分散体を得た。

[0093] [表10]

表 10: モデル香料 10

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
アセチルセドレンコア-T	8.0	5.0
トラセオライド100	7.5	
イソロンギフォラノン	3.0	3.8
クマリン	0.5	1.5
2-フェニルエチルアルコール *1	10.0	1.6
リナロール	10.0	3.3
ベンジルアセテート	4.0	2.1
ベンジルサリシレート	10.0	4.3
シトロネロール *1	10.0	3.5
ジヒドロミルセノール	10.0	3.5
スチラリルアセテート	1.0	2.5
ジャスモピランフォルテ	10.0	3.3
メチルジヒドロジャスモネート	5.0	3.0
メチルイオノン-G	3.0	4.8
ヘキシルシンナミックアルデヒド	8.0	4.8

*1: 1級アルコールを示す。

[0094] 実施例 1 2

(工程 1)

4.18 g のコータミン 60W を 1045.50 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、280.00 g の下記表 11 に示す配合割合のモデル香料 11（体積平均 cLogP 値：3.7、比重：0.88、油水界面張力：13.9 mN/m）と 70.10 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、室温（約 25℃）にて前記ホモキサーを用いて回転数 6,500 rpm を 5 分間、回転数 8,000 rpm を 17 分間の

条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $1.16 \mu\text{m}$ であった。

得られた乳化液の pH を 0.1 N 塩酸水溶液を用いて 3.7 に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30°C に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 11 から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル (1-12) を含有する水分散体を得た。

(工程 2)

工程 1 で得られた水分散体 1400 g に対し、液温 30°C で攪拌しながら、42.00 g の TEOS を添加した。24 時間攪拌を続けた後に冷却することにより、モデル香料 11 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル (XII) を含有する水分散体を得た。

[0095] [表11]

表 11: モデル香料 11

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
リナロール	22	3.3
リナリルアセテート	16	4.4
テトラヒドロリナロール	16	3.6
カリオフィレン	5	6.3
クマリン	4	1.5
ユーカリオイル	3	3.1
イソボルニルアセテート	3	3.9
オシメン	3	4.8
ボルネオール	3	2.9
ネリルアセテート	2	4.5
アルファーピネン	2	4.3
シス-3-ヘキセノール *1	2	1.6
その他	19	

*1: 1級アルコールを示す。

[0096] 比較例 1

15 質量%のゴーセノール GH-20 (商品名、日本合成化学工業株式会社製、ポリビニルアルコール) 水溶液を調整した。

27.31 g の 15 質量%のゴーセノール GH-20 水溶液を 175.67 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、84.4

8 g の前記モデル香料 1 と 6. 61 g のメタクリル酸（富士フィルム和光純薬株式会社製）、4. 76 g のNK E S T E R 1 G（商品名、新中村化学工業株式会社製、エチレングリコールジメタクリレート）、及びV-65（商品名、富士フィルム和光純薬株式会社製、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル））0. 18 g を混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモキサーを用いて回転数6, 500 rpm で5分間、回転数8, 000 rpm で5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は2. 31 μm であった。

乳化液を窒素置換し、65℃で4時間、75℃で3時間攪拌し、懸濁液を得た。なお、液体クロマトグラフィーを利用してモノマー未反応率を測定したところ、メタクリル酸36. 9%、エチレングリコールジメタクリレート91. 7%であった。

比較例1の懸濁液について顕微鏡で確認したところ、コアシェル型カプセルが形成されていなかった。

[0097] 比較例2

0. 005 g のセチルトリメチルブロマイドを37. 53 g のイオン交換水に溶解させた後、12. 03 g のL u d o x H S - 4 0（商品名、デュポン社製、コロイダルシリカ、平均粒度12 nm）を添加して混合し、分散体を得た。室温（約25℃）にて前記ホモキサーを用いて、前記分散体を攪拌しながら、37. 56 g の前記モデル香料10を添加して混合した。混合直後は乳白色の液体が得られたが、5分ほど放置すると油相と水相が分離した液体となった。

[0098] 比較例3

（工程1）

1. 67 g のコータミン60Wを98. 34 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、40. 00 g の下記表12に示す配合割合の1級アルコールを含まないモデル香料12（体積平均 $c L o g P$ 値：4. 2、比重：0. 95、油水界面張力：21. 0 mN/m）と3. 00 g の

TEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.16 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.1N水酸化ナトリウム水溶液を用いて3.8に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料12から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-C3）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体25.00gに対し、水75.00gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、6.00gのTEOSを添加した。24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料12が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（C3）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（C3）のメジアン径 D_{50} は2.18 μm であった。

[0099] [表12]

表12: モデル香料12

香料成分名	配合割合[質量部]	cLogP
イオノン α	10	3.9
メチルジヒドロジャスモネート	10	3.0
ヘキシルサリシレート	20	5.1
リリアル	20	4.4
テトラヒドロリナロール	10	3.6
ヘキシルシンナミックアルデヒド	20	4.8
ヘキシルアセテート	10	2.8

[0100] [シリカカプセルの評価]

[香料成分の内包率の測定方法]

実施例1～12で得られたシリカカプセル（I）～（XII）の香料成分の内包率をそれぞれ下記の方法により測定した。

なお、比較例2についても、同様の操作を行い香料成分の内包率を測定した。

約20 ppmでドデカン及びトリデカンを内部標準物質として含んだヘキサン（基準A）を準備した。各モデル香料0.04 gにイオン交換水0.62 g及び基準A 20 mLを加え、10回振とうした後、上層をメンブレンフィルター（東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）に通液後、この溶液に含まれる各香料成分を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、香料1 mg/mLあたりの各香料成分のGCエリア値 α （1）を求めた。

別途、モデル香料の含有量が約0.04 gになるように実施例で得られたシリカカプセルを含む水分散体又は比較例2で得られた液体及び水を混合して総量を0.66 gとした混合液に、前記基準A 20 mLを加え10回振とうした後、上層を前記メンブレンフィルターで通液し、この溶液に含まれる各香料成分を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、各水分散体又は比較例2で得られた液体に含まれる香料1 mg/mLあたりの各香料成分のGCエリア値 β （1）を求めた。

以下の式（i）にしたがって香料成分の内包率を算出した。結果を以下の表14～26に示す。なお、これらの表中の内包率の空欄は、測定を行わなかったことを示す。

$$\text{内包率 (\%)} = \{ (\alpha (1) - \beta (1)) / \alpha (1) \} \times 100 \quad (i)$$

[0101] 〔香料成分の長期保持性の評価方法〕

（1）評価用柔軟剤の調製

実施例1, 3, 7, 9, 11, 12で得られたシリカカプセルを含む各水分散体及び比較例2で得られた液体を、以下の表13に示す組成を有する柔軟剤基剤に添加し、評価用柔軟剤を調製した。内包されている香料の含有量は、評価用柔軟剤中、0.5質量%となるようにした。

[0102]

[表13]

表13

柔軟剤基剤 (*1)	配合量 (質量部)
カチオン系柔軟基剤 (*2)	12
ポリオキシエチレン(40)ラウリルエーテル	3.5
塩化カルシウム	0.2
エチレングリコール	1.6
プロキセル BDN (*3)	0.01
メチルグリシン二酢酸3ナトリウム	0.01
イオン交換水	82.68
合計	100

表 1 3 中の各表記は以下のとおりである。

* 1 : 柔軟剤基剤の pH が 3. 2 となるように配合した。

* 2 : 植物脂肪酸とトリエタノールアミンを 1. 6 5 / 1 モルで反応させて得られるエステルアミンを公知の方法を用いてジメチル硫酸で 4 級化したものである。

* 3 : ロンザジャパン株式会社製

[0103] (2) 香料成分の長期保持性の評価

上記 (1) で調製した各評価用柔軟剤を、それぞれスクリー管に入れて密封し、4 0 °C にて保管した。

保管開始後 3 週間経過した後 (実施例 7 及び実施例 1 1 で得られたシリカカプセルを含む水分散体を用いた場合のみ 1 週間経過した後) に前記スクリー管を取り出し、柔軟剤 1 0 0 m g をスポイトですくい取って、イオン交換水 1 0 g で希釈した後、メンブレンフィルター (M i l l i p o r e 社製、製品名「O m n i p o r e」、型番「J A W P 0 4 7 0 0」) に通すことにより、メンブレンフィルター上にカプセルを回収した。

更に、メンブレンフィルター上で、イオン交換水 1 0 m L、次いでヘキサン 1 0 m L によりシリカカプセルを洗浄後、該シリカカプセルを、内部標準としてトリデカンを 1 0 μ g / m L の濃度で含むアセトニトリル 2 m L に浸漬し、超音波照射装置 (B r a n s o n 社製、型式「5 5 1 0」) を用いて

、出力180W、発振周波数42kHzの条件で超音波を60分照射してシリカカプセル内の香料を溶出させた。この溶液をもう一度メンブレンフィルター（東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）に通液後、この溶液に含まれる各香料成分を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、シリカカプセルに内包されていた香料成分のGCエリア値 α （2）とした。次いで、以下の式（ii）にしたがって各香料成分の香料保持率を測定した。結果を以下の表14、16、20、22、24、25、26に示す。なお、これらの表中の空欄は測定しなかったことを示す。

香料保持率（％）＝{（保管後柔軟剤100mgに含まれるシリカカプセルに内包されている香料成分のGCエリア値 α （2））／（柔軟剤100mgに含まれる香料成分のGCエリア値 β （2））}×100 （ii）

なお、上記式における香料成分のGCエリア値 β （2）は、モデル香料の組成、香料の内包率及び柔軟剤の調製に用いたシリカカプセルの配合量から算出した。

[0104] [表14]

表14: モデル香料1（実施例1）

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%]
ヘキシルブチレート	4.0		57
ローズオキサイド	4.4		51
トメントン	4.2	95	60
リナロール	3.6	89	46
ゲラニオール *1	21.1	99	74
シトロネロール *1	42.0	98	66
リナリルアセテート	17.0	99	55
その他	3.7	—	—

*1: 1級アルコールを示す。

[0105]

[表15]

表15: モデル香料2(実施例2)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
2-フェニルエチルアルコール *1	10	69
テトラヒドロゲラニオール *1	25	92
ヘキシルサリシレート	35	100
テトラヒドロリナロール	30	86

*1: 1級アルコールを示す。

[0106] [表16]

表16: モデル香料3(実施例3)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%]
ヘキシルサリシレート	30	100	60
イオノン α	10	96	36
リリアール	20	97	34
テトラヒドロリナロール	10	91	23
シス-3-ヘキセノール *1	10	42	0
アルコール-C12 *1	20	100	20

*1: 1級アルコールを示す。

[0107] [表17]

表17: モデル香料4(実施例4)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
ヘキシルアセテート	20	94
シトロネロール *1	80	94

*1: 1級アルコールを示す。

[0108] [表18]

表18: シトロネール(実施例5)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
シトロネロール *1	100	95

*1: 1級アルコールを示す。

[0109]

[表19]

表19: モデル香料5(実施例6)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
CASSIS BASE Z.2908	5	
ベルガモットオイル	3	
ベンジルアルコール *1	8	31
シス-3-ヘキセノール *1	8	38
2-フェニルエチルアルコール *1	6	80
リナロール	10	
ゲラニオール *1	6	88
シス-ジャスモン	18	94
リナロールオキサイド	1	
ネロリドール	8	94
メチルジヒドロジャスモネート	21	100
その他	6	—

*1: 1級アルコールを示す。

[0110] [表20]

表20: モデル香料6(実施例7)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%] *2
シス-3-ヘキセノール *1	0.60	62	0
トメントン	3.80	95	66
テトラヒドロリナロール	6.40	100	57
リナロール	12.10	100	70
ゲラニオール *1	12.70	95	100
シトロネロール *1	25.40	90	71
カンファー	0.60	87	74
ボルネオール	1.10	99	65
1-オクテン-3-イル アセテート	0.44	94	65
ユーカリオイル	1.50		
イソボルニルアセテート	1.20	99	72
リナリルアセテート	18.10	93	77
イソプロピルミリスチレート	4.35		
カリオフィレン	2.20	100	74
その他	9.51	—	—

*1: 1級アルコールを示す。

*2: 保管開始後1週間経過した後の香料保持率を示す。

[0111]

[表21]

表21: モデル香料7(実施例8)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
レモンテルペン	30.0	
エレミーオイル	5.0	
ジフェニルメタン	1.0	100
アルデヒドC-10	0.7	
テルピオネン20	2.0	
シトロネリルニトリル	9.5	
ネロール *1	17.0	100
ジヒドロミルセノール	2.0	95
ミラクアルデヒド	0.7	
イソプロピルミリスチレート	23.2	100
メチルジヒドロジャスモネート	3.0	100
アミルシンナミックアルデヒド	4.0	100
その他	1.9	—

*1: 1級アルコールを示す。

[0112] [表22]

表22: モデル香料8(実施例9)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%]
オレンジネア	5.0		
オクチルアセテート	5.0	100	
リモネン	57.0	100	59
α -テルピネン	1.5	100	32
アリルシクロヘキシルグリコレート	0.5		
6-フェニル-1-ヘキサノール *1	12.5	95	100
フルテート	3.0	100	82
フロロパール	3.0		
メチルジヒドロジャスモネート	12.5	98	100

*1: 1級アルコールを示す。

[0113]

[表23]

表23: モデル香料9(実施例10)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
シス-3-ヘキセノール *1	0.3	ピーク検出不可
2-フェニルエチルアルコール *1	30.0	100
テルピネオール	6.0	38
トリプラー	3.0	82
シトロネロール *1	3.0	90
フロローサ	7.0	72
オイゲノール	1.5	88
エチルリナロール	6.0	90
トリシクロデセニルアセテート	1.2	
サンダルマイソールコア	1.2	95
スチラリルアセテート	1.2	
ジャスモピランフォルテ	1.5	
イソプロピルミリスチレート	12.1	100
アンバーコア	6.0	
エチレンブラシレート	11.0	98
ヘキシルシンナミックアルデヒド	9.0	100

*1: 1級アルコールを示す。

[0114] [表24]

表24: モデル香料10(実施例11)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%] *2
アセチルセドレンコア-T	8.0	100	
トラセオライド100	7.5	100	100
イソロンギフォラノン	3.0	100	
クマリン	0.5		
2-フェニルエチルアルコール *1	10.0	86	
リナロール	10.0		
ベンジルアセテート	4.0	89	
ベンジルサリシレート	10.0		
シトロネロール *1	10.0	94	90
ジヒドロミルセノール	10.0	90	96
スチラリルアセテート	1.0	92	
ジャスモピランフォルテ	10.0		
メチルジヒドロジャスモネート	5.0	96	
メチルイオノン-G	3.0	100	
ヘキシルシンナミックアルデヒド	8.0	100	

*1: 1級アルコールを示す。

*2: 保管開始後1週間経過した後の香料保持率を示す。

[0115] [表25]

表25: モデル香料11(実施例12)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%]
リナロール	22	50	67
リナリルアセテート	16	67	74
テトラヒドロリナロール	16	57	88
カリオフィレン	5	84	23
クマリン	4		
ユーカリオイル	3		
イソボルニルアセテート	3	65	83
オシメン	3	60	12
ボルネオール	3	53	77
ネリルアセテート	2	71	58
アルファーピネン	2		
シス-3-ヘキセノール *1	2	61	62
その他	19	—	—

*1: 1級アルコールを示す。

[0116] [表26]

表26: モデル香料10(比較例2)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価	
		内包率[%]	香料保持率[%]
アセチルセドレンコア-T	8.0	13	0
トラセオライド100	7.5		
イソロンギフォルノン	3.0	10	0
クマリン	0.5		
2-フェニルエチルアルコール *1	10.0	3	0
リナロール	10.0		
ベンジルアセテート	4.0	2	0
ベンジルサリシレート	10.0		
シトロネロール *1	10.0	3	0
ジヒドロミルセノール	10.0	2	0
スチラリルアセテート	1.0	2	0
ジャスモピランフォルテ	10.0		
メチルジヒドロジャスモネート	5.0	6	0
メチルイオノン-G	3.0	7	0
ヘキシルシンナミックアルデヒド	8.0	10	0

*1: 1級アルコールを示す。

[0117] 下記の表27に実施例及び比較例のシリカカプセルのシェルの構成成分、

コアに内包した有機化合物としてモデル香料の種類、該有機化合物中の 1 級アルコールの種類及び含有量、1 級アルコールの cLogP 値、並びに内包率の結果を示す。

[0118] [表27]

表27

表 2-7

	シリカマイクロカプセル					評価
	シェル	コア				
	構成成分	有機化合物の種類	有機化合物中に含まれる1級アルコール			内包率
有機化合物中の1級アルコールの含有量 [質量%]			1級アルコールの種類 *1	cLogP		
実施例 1	シリカ	モデル香料1	63.1	シトロネロール 42.0%	3.5	98%
				ゲラニオール 21.1%	3.3	99%
実施例 2	シリカ	モデル香料2	35.0	2-フェニルエチルアルコール 10%	1.6	69%
				テトラヒドロゲラニオール 25%	3.6	92%
実施例 3	シリカ	モデル香料3	30.0	シス-3-ヘキセノール 10%	1.6	42%
				アルコール C-12 20%	5.1	100%
実施例 4	シリカ	モデル香料4	80.0	シトロネロール 80%	3.5	94%
実施例 5	シリカ	シトロネロール	100.0	シトロネロール 100%	3.5	95%
実施例 6	シリカ	モデル香料5	28.0	ベンジルアルコール 8%	1.1	31%
				シス-3-ヘキセノール 8%	1.6	38%
				2-フェニルエチルアルコール 6%	1.6	80% (リナロールとの合計)
				ゲラニオール 6%	3.3	88%
実施例 7	シリカ	モデル香料6	38.7	シス-3-ヘキセノール 0.6%	1.6	62%
				ゲラニオール 12.7%	3.3	95%
				シトロネロール 25.4%	3.5	90%
実施例 8	シリカ	モデル香料7	17.0	ネロール 17%	3.7	100%
実施例 9	シリカ	モデル香料8	12.5	6-フェニル-1-ヘキサノール 12.5%	3.5	95%
実施例 10	シリカ	モデル香料9	33.3	2-フェニルエチルアルコール 30%	1.6	100%
				シトロネロール 3%	3.5	90%
				シス-3-ヘキセノール 0.3%	1.6	(ピーク検出不可)
実施例 11	シリカ	モデル香料10	20.0	2-フェニルエチルアルコール 10%	1.6	86% (リナロールとの合計)
				シトロネロール 10%	3.5	94%
実施例 12	シリカ	モデル香料11	2.0	シス-3-ヘキセノール 2%	1.6	61%
比較例 1	ホリメタクリレート	モデル香料1	63.1	シトロネロール 42.0%	3.5	*2
				ゲラニオール 21.1%	3.3	*2
比較例 2	コロイダルシリカ	モデル香料10	20.0	2-フェニルエチルアルコール 10%	1.6	3% (リナロールとの合計)
				シトロネロール 10%	3.5	3%

*1: 数値は、有機化合物中の各1級アルコールの含有量(質量%)を示す。

*2: 比較例1はカプセル化されていないことが電子顕微鏡により確認されたので、測定を行わなかった。

[0119] 表 27 から、実施例のシリカカプセルは、比較例と比べて、1 級アルコ

ールを高い内包率で内包できることがわかる。

[0120] 実施例 13

(工程 I)

1. 65gのコータミン60Wを148.43gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、40.01gのシトロネロール(cLogP値:3.5、油水界面張力:9.9mN/m)と10.01gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、前記ホモミキサーを用いて回転数8,000rpmを5分間、回転数9,000rpmを5分間の条件にて混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は5.2 μ mであった。

得られた乳化液のpHを、1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、シトロネロールが非晶質シリカで内包されたシリカカプセル(XIII)を含有する水分散体を得た。

得られたシリカカプセル(XIII)の香料成分の内包率を前述の方法により測定した。結果を表28に示す。

[0121] [表28]

表28:シトロネロール(実施例13)

香料成分名	配合割合 [質量部]	評価
		内包率[%]
シトロネロール *1	100	96

*1: 1級アルコールを示す。

[0122] 表28から、実施例13のシリカカプセルは、1級アルコールであるシトロネロールを高い内包率で内包できることがわかる。

[0123] [シリカカプセルの使用評価]

(1) 評価用柔軟剤の調製

実施例1及び比較例3で得られたシリカカプセルを含む水分散体を、表13に示す組成を有する柔軟剤基剤に添加し、評価用柔軟剤を調製した。内包されている香料の含有量は、評価用柔軟剤中、0.2質量%となるようにした。

[0124] (2) 香りの官能評価

4名の専門パネラーが各家庭に持ち帰り、各家庭の柔軟剤の自動投与装置を有する洗濯機にて、評価用柔軟剤を用いて木綿タオルの通常の洗濯機処理を行い、下記のタイミングにて、香り強度及び香りのみずみずしさの官能評価を行った。官能評価は、専門パネラー4名が下記の評価基準0～5の0.5刻み11段階で行い、付けた評価値の合計として表29に結果を示す。

[0125] (官能評価のタイミング)

サンプルビンの口：評価用柔軟剤を保存しているサンプルビンの蓋を開けた際の際において

脱水布：洗濯機脱水処理終了後のタオルの際において

脱水布擦り時：洗濯機脱水処理終了後のタオルを擦った際の際において

乾燥布：洗濯機処理後のタオルを干し、乾燥終了後のタオルの際において

乾燥布擦り時：洗濯機処理後のタオルを干し、乾燥終了後のタオルを擦った際の際において

[0126] [評価基準]

[香り強度の評価基準]

5：とても強い香り

4：強い香り

3：楽に感知できる香り

2：香りの種類が認識できる程度の弱い香り（認知閾値）

1：やっと感知できる香り（検知閾値）

0：無香

[0127] [みずみずしさの評価基準]

5：とても強く感じるみずみずしさ

4：強く感じるみずみずしさ

3：楽に感知できるみずみずしさ

2：弱いみずみずしさ（認知閾値）

1：やっと感知できるみずみずしさ（検知閾値）

0：みずみずしさを全く感知できない

[0128] [表29]

表29

		実施例 1	比較例 3
サンプルビンの口	香り強度	16.0	17.0
	みずみずしさ	15.0	7.0
脱水布	香り強度	11.5	9.5
	みずみずしさ	13.0	5.5
脱水布擦り後	香り強度	13.0	10.0
	みずみずしさ	13.0	6.0
乾燥布	香り強度	9.0	8.5
	みずみずしさ	11.0	5.0
乾燥布擦り後	香り強度	11.0	9.5
	みずみずしさ	12.0	5.0

[0129] 表29から、実施例1のシリカカプセルは、1級アルコールを高い内包率で内包でき、該シリカカプセルは柔軟剤に配合して洗濯機処理に用いた場合であっても、それぞれのタイミングで、香り強度が強く、みずみずしさを十分に感じさせることができ、タオルへの1級アルコールを含む香料のデリバリー性能に優れていることがわかる。このことから、本発明のシリカカプセルは、それぞれのタイミングでみずみずしさを感じさせ、においの強度も強く感じさせる剤を提供できることがわかる。

[0130] 実施例14

(工程1)

10.0gのコータミン60Wを590.7gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、160gの下記表30に示すモデル香料13(cLogP値:3.6、油水界面張力:13.7mN/m)と40.3gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温(約25℃)にて前記ホモキサーを用いて回転数7,000rpmを10分間の条件にて混合液を乳化し、乳化滴のメジアン径 D_{50} が1.19 μ mである乳化液を得た。

得られた乳化液のpHを、1質量%硫酸水溶液0.13gを用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料14からなるコアとシリカ

からなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-14）を含有する水分散体を得た。

（工程2'）

工程1で得られた水分散体37.5gに対し、水112.5gを添加して希釈した後（希釈倍率4倍）、得られる混合液を液温30℃で攪拌しながら、11.8gのTEOSを420分間かけて滴下した。滴下後、更に24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、シトロネロールが非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（XIV）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（XIV）のメジアン径 D_{50} は4.3 μm であった。

得られたシリカカプセル（XIV）の香料成分の内包率を前述の方法により測定した。結果を表30に示す。

[0131] [表30]

表30: モデル香料13(実施例14)

香料成分名	配合割合 [質量部]	cLogP	評価
			内包率[%]
ベンジルサリシレート	35	4.3	98
イオノン α	5	3.9	95
メチルジヒドロジャスモネート	20	3.0	94
テトラヒドロリナロール	10	3.6	94
シス-3-ヘキセノール *1	5	1.6	26
シトロネロール *1	25	3.5	92

*1: 1級アルコールを示す。

[0132] 比較例4

（工程1）

10.0gのコータミン60Wを590.0gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、160.0gの下記表31に示す1級アルコールを含まないモデル香料14（cLogP値：3.8、油水界面張力：19.8mN/m）と40.0gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温（約25℃）にて前記ホモミキサーを用いて回転数7,000rpmを30分間の条件にて混合液を乳化し、乳化滴のメジアン径 D_{50} が1.

60 μm である乳化液を得た。なお、乳化処理開始10分後の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.94 μm であった。

得られた乳化液のpHを、1質量%硫酸水溶液0.13 gを用いて3.7に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料15から成るコアとシリカからなる第一シェルとを有するシリカカプセル（1-C4）を含有する水分散体を得た。

（工程2）

工程1で得られた水分散体200 gに対し、液温30℃で攪拌しながら、11.9 gのTEOSを420分間かけて滴下した。滴下後、更に24時間攪拌を続けた後に冷却することにより、第一シェルを包接する第二シェルを形成し、モデル香料14が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（C4）を含む含有する水分散体を得た。シリカカプセル（C4）のメジアン径 D_{50} は4.1 μm であった。

得られたシリカカプセル（C4）の香料成分の内包率を前述の方法により測定した。結果を表31に示す。

[0133] [表31]

表31: モデル香料14(比較例4)

香料成分名	配合割合 [質量部]	cLogP	評価
			内包率[%]
ベンジルサリシレート	50	4.3	100
イオン α	7	3.9	96
メチルジヒドロジャスモネート	28	3.0	92
テトラヒドロリナロール	15	3.6	91

[0134] 表30から、実施例14のシリカカプセルは、1級アルコールを含んでい
るにもかかわらず高い内包率で内包できることがわかる。

また、乳化処理開始10分後の乳化滴のメジアン径 D_{50} の結果から、実施例
14は、比較例4と比べて、乳化処理時間が短時間であるにもかかわらず、
乳化滴のメジアン径 D_{50} が著しく低下することがわかる。

比較例4では、経時的に乳化滴のメジアン径 D_{50} は低下するが、乳化処理時

間が30分経過後であっても、メジアン径 D_{50} の低下が不十分である。

一方、実施例14では、内包する有機化合物が1級アルコールを含むため、比較例4と同じ回転数で剪断力を付与しているにも関わらず、乳化処理時間10分間の短時間で乳化滴のメジアン径 D_{50} を低減させることが分かる。

この実施例14と比較例4との対比から、内包する有機化合物が1級アルコールを含むことにより、より短時間で効率的に微細な乳化滴を形成することができ、小粒径化したシリカカプセルの生産効率を向上させることができることがわかる。

本発明において、1級アルコールを含む有機化合物を内包したシリカカプセルは、1級アルコールが、香料成分として香りにみずみずしさを付与する機能を有するだけでなく、乳化を促進する機能も有することにより、生産効率に優れるシリカカプセルとして特徴付けられる。

[0135] 実施例15

(工程1)

1. 88gのコータミン60Wを110.37gのイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、30gの下記表32に示すモデル香料15(cLogP値:4.7)と7.50gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、室温(約25℃)にて前記ホモミキサーを用いて回転数6,500rpmで混合液を5分間乳化し、乳化滴のメジアン径 D_{50} が2.1μmである乳化液を得た。

得られた乳化液のpHを、0.2N塩酸水溶液0.10gを用いて3.64に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、24時間攪拌し、モデル香料15からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセル(1-15)を含有する水分散体を得た。

(工程2')

工程1で得られた水分散体100gを液温30℃で攪拌しながら、3.0gのTEOSを420分間かけて滴下した。滴下後、更に24時間攪拌を続

けた後に冷却することにより、該シリカカプセルを包接する外殻シェルを形成し、モデル香料 15 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル (XV) を含有する水分散体を得た。シリカカプセル (XV) のメジアン径 D_{50} は $2.7 \mu\text{m}$ であった。

得られたシリカカプセル (XV) の香料成分の内包率を前述の方法により測定した。結果を表 32 に示す。

[0136] [表32]

表32: モデル香料15(実施例15)

香料成分名	配合割合 [質量部]	cLogP	評価
			内包率[%]
ヘキシルサリシレート	80	5.1	100
テトラヒドロゲラニオール※1	20	3.6	97

※1: 1級アルコールを示す。

[0137] 比較例 5

(工程 1)

1. 88 g のコータミン 60W を 110.34 g のイオン交換水で希釈して水相成分を得た。この水相成分に、 30 g の下記表 33 に示すモデル香料 16 (cLogP 値: 4.8) と 7.51 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、室温 (約 25°C) にて前記ホモミキサーを用いて回転数 6,500 rpm で混合液を 5 分間乳化し、乳化滴のメジアン径 D_{50} が $4.1 \mu\text{m}$ である乳化液を得た。

得られた乳化液の pH を、 0.2 N 塩酸水溶液 0.02 g を用いて 3.67 に調整した後、攪拌翼と冷却器を備えたセパラブルフラスコに移し、液温を 30°C に保ちつつ、24 時間攪拌し、モデル香料 16 からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセル (1-C5) を含有する水分散体を得た。

(工程 2')

工程 1 で得られた水分散体 100 g を液温 30°C で攪拌しながら、 2.5 g の TEOS を 420 分間かけて滴下した。滴下後、更に 24 時間攪拌を続けた後に冷却することにより、上記シリカカプセルを包接する外殻シェルを

形成し、モデル香料 16 が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（C 5）を含有する水分散体を得た。シリカカプセル（C 5）のメジアン径 D_{50} は $5.3 \mu\text{m}$ であった。

得られたシリカカプセル（XVI）の香料成分の内包率を前述の方法により測定した。結果を表 33 に示す。

[0138] [表33]

表33: モデル香料16(比較例5)

香料成分名	配合割合 [質量部]	cLogP	評価
			内包率[%]
ヘキシルサリシレート	80	5.1	100
イオン α	20	3.9	99

[0139] 表 32 から、実施例 15 のシリカカプセルは、1 級アルコールを含んでいるにもかかわらず高い内包率で内包できることがわかる。

また、乳化処理開始 5 分後の乳化滴のメジアン径 D_{50} の結果から、実施例 15 は、比較例 5 と比べて、乳化処理時間が短時間であるにもかかわらず、乳化滴のメジアン径 D_{50} が著しく低下することがわかる。

比較例 5 では、経時的に乳化滴のメジアン径 D_{50} は低下するが、乳化処理時間が 30 分経過後であっても、メジアン径 D_{50} の低下が不十分である。

一方、実施例 15 では、内包する有機化合物が 1 級アルコールを含むため、比較例 5 と同じ回転数で剪断力を付与しているにもかかわらず、乳化処理時間 5 分間の短時間で乳化滴のメジアン径 D_{50} を低減させることが分かる。

この実施例 15 と比較例 5 との対比から、内包する有機化合物が 1 級アルコールを含むことにより、より短時間で効率的に微細な乳化滴を形成することができ、小粒径化したシリカカプセルの生産効率を向上させることができることがわかる。

本発明において、1 級アルコールを含む有機化合物を内包したシリカカプセルは、1 級アルコールが、香料成分として香りにみずみずしさを付与する機能を有するだけでなく、乳化を促進する機能も有することにより、生産効率に優れるシリカカプセルとして特徴付けられる。

また、表 32 及び表 33 から、実施例 15 では、内包成分が 1 級アルコー

ルであるテトラヒドロゲラニオールを含む香料であることにより、内包成分が1級アルコールを含まない香料を用いた比較例5に対して、同じ乳化処理条件でありにも関わらず、乳化滴が小さく、得られたシリカカプセルも小粒径化できることがわかる。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明のシリカカプセルによれば、1級アルコールを含む有機化合物を高い内包率で内包し、かつ、油剤や界面活性剤を含む製剤中においても、長期間、安定に保持することができる。したがって、本発明のシリカカプセルは、化粧品、液体洗剤、柔軟仕上げ剤等に安定に配合することができ、圧力や湿度、熱、光等の各種因子に応じた1級アルコールのデリバリー性能を良好に発現することができる。また、本発明は、コアに内包する有機化合物に含まれる1級アルコールが香料成分である場合にはその機能としてみずみずしさを各種製剤に付与することができるだけでなく、生産効率が著しく改善されたシリカカプセルの製造方法としても有用である。