

明 細 書

発明の名称：マイクロカプセル水分散液

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロカプセル水分散液及びそれに用いるマイクロカプセル用分散剤に関する。

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。このようなマイクロカプセルの製造方法として、懸濁重合法、ミニエマルジョン重合法、乳化重合法、析出重合法、分散重合法、界面重縮合法、液中硬化法等の化学的方法；液中乾燥法、転相乳化法、コアセルベーション法等の物理化学的方法；スプレードライ法、ヘテロ凝集法等の機械的方法などが用いられている。前記マイクロカプセルの製造方法には、水性媒体中でマイクロカプセルが分散された水分散液として得る手法が多く、工業的観点では、濾過や乾燥等の単離操作を実施することなく、得られたマイクロカプセルの水分散液をそのまま用いることが望まれる。

しかしながら、マイクロカプセルの水分散液は、マイクロカプセルの水性媒体との比重差や、水性媒体の粘度、マイクロカプセルの粒径や形状に応じて、浮上又は沈降するといった問題がある。例えば、水性媒体に対してマイクロカプセルの比重が相対的に小さければ、経時的にクリーミングを起こして流動性を失い、また、マイクロカプセルの比重が相対的に大きければ、経時的に沈降して流動性を失う。

また、マイクロカプセルの水分散液は、マイクロカプセルを構成するシェルの表面、又は水性媒体に含まれる成分の物理的又は化学的变化によってゲル化が引き起こされ、水分散液の流動性を失うといった問題もある。

このような問題に対し、これまでに様々な検討がなされてきた。

[0003] 国際公開第2018/053356号(特許文献1)では、粘度調整剤によ

リマイクロカプセル組成物の分散安定性を高めることを目的として水相中に分散されたマイクロカプセルと、粘度調整剤を含有するマイクロカプセル組成物が記載され、該粘度調整剤がアクリレート共重合体、カチオン性アクリルアミド共重合体、又は多糖類であることが記載されている。

特開2016-113510号(特許文献2)では、カプセル粒子を懸濁させた際の分離を抑制するため、高せん断時の粘度が低いチキソトロピー性付与剤、及び、低せん断時の粘度が高い該チキソトロピー性付与剤が配合された液体洗浄剤組成物の提供を目的として、脂肪族アシル基中に水酸基を有する脂肪酸グリセリド、ノニオン性界面活性剤、及び水を含有し、そして任意にアニオン性界面活性剤を含有するチキソトロピー性付与剤が記載されている。

特表2012-516371号(特許文献3)では、流体の特定領域に集中しないような封入体の調製を目的として、封入体が、有益剤を含むコアと、該コアを少なくとも部分的に囲む外殻と、を含み、封入体が密度バランス調整剤を更に含むことが記載されている。

特表2013-530253号(特許文献4)では、香料及び他の有益な化学物質の送達と放出を制御するための、香料組成物をコアに包含するコアシェル型マイクロカプセルの提供を目的として、コアに含まれる香料組成物を構成する成分の密度及び／又はcLogPを特定範囲内とするマイクロカプセルが記載されている。

[0004] 特表2012-501849号(特許文献5)では、シリケートシェルを有するマイクロカプセルの水性懸濁液の安定性を向上させることを目的として、有機官能性シランをコロイド状シリケート封鎖剤として用いるシリケートシェルを有するマイクロカプセルの水性懸濁液が記載されている。

米国特許第9,763,861号(特許文献6)では、流動性のある安定なシリカカプセル組成物として、シリカカプセル懸濁液及びアジュバントから構成され、該アジュバントとして、ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体等のカチオン性ポリマーなどを用いることが記載

されている。

発明の概要

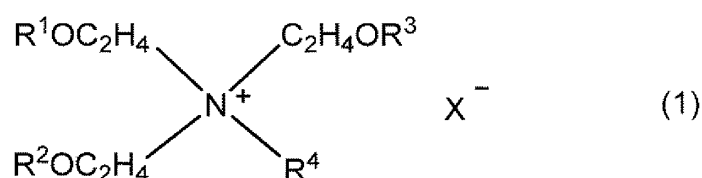
[0005] 本発明は、下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有し、

（Ｂ）成分の含有量に対する（Ａ）成分の含有量の質量比〔（Ａ）成分／（Ｂ）成分〕が０．１以上２０以下である、マイクロカプセル水分散液に関する。

（Ａ）成分：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マイクロカプセル

（Ｂ）成分：下記一般式（１）で表される第４級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤

[0006] [化1]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数１２以上３０以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数１以上３以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも１つは炭素数１２以上３０以下の脂肪酸由来のアシル基である。）

発明を実施するための形態

[0007] 特許文献１～５の技術では、水分散液中でのマイクロカプセルの分散安定性は不十分であった。

また、特許文献２の技術は、脂肪酸グリセリドの結晶が水を含む相中で、ノニオン性界面活性剤、及び任意でアニオン性界面活性剤により球形の結晶粒子の形態を有し、それにより液体洗浄剤組成物へチキソトロピー性を与える技術であるが、チキソトロピー性を付与する球形の結晶粒子を構成する界面活性剤により、マイクロカプセルの内包成分の安定性が低下することがある。そのため、このようなチキソトロピー性を与える構造体の作用によらず

に、マイクロカプセルの分散安定性を向上することが求められている。

特許文献4の技術では、マイクロカプセルのコアに含まれる香料組成物を構成する成分の密度及び／又は $\log P$ を特定範囲内に制御する技術であるため、コアに含まれる内包成分の組成設計の自由度が制限される。

また、マイクロカプセルが最終的には自然環境中に放出され得ることから、特許文献5の技術のように、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を有機官能性シランを用いて表面改質を行うことは新たな難分解性成分の自然環境中への排出へと繋がる。また、特許文献6のように、カチオン性ポリマーを用いたとしても、水生生物に対する毒性が懸念され、望ましくない。

以上のように、マイクロカプセルは広範な事業分野で使用されているにも関わらず、その水分散液としての取り扱い易さ及び自然環境への影響の観点から、十分に満足し得るものはない。そのため、自然環境への負荷が少なく、長期間保管しても、ゲル化が抑制され、浮上又は沈降による流動性の低下が抑制された、高い分散安定性を有するマイクロカプセルの水分散液が求められている。

本発明は、分散安定性に優れ、水分散液としての取り扱い易さと低環境負荷とを両立することができる、マイクロカプセルの水分散液及びそれに用いるマイクロカプセル用分散剤に関する。

[0008] 本発明者は、マイクロカプセルの分散剤として特定の第4級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤を用いることにより、水分散液中のマイクロカプセルの分散安定性が向上することに着目し、分散安定性に優れ、水分散液としての取り扱い易さと低環境負荷とを両立することができる、マイクロカプセルの水分散液及びそれに用いるマイクロカプセル用分散剤を提供できることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕下記の（A）成分及び（B）成分を含有し、

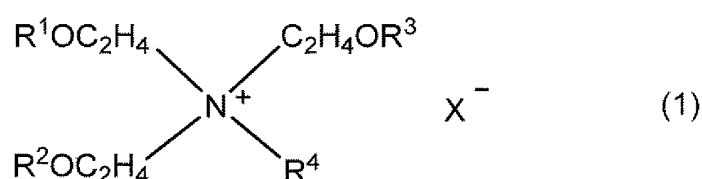
（B）成分の含有量に対する（A）成分の含有量の質量比〔成分（A）／

成分（Ｂ）] が 0. 1 以上 2 0 以下である、マイクロカプセル水分散液。

（Ａ）成分：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マイクロカプセル

（Ｂ）成分：下記一般式（１）で表される第 4 級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤

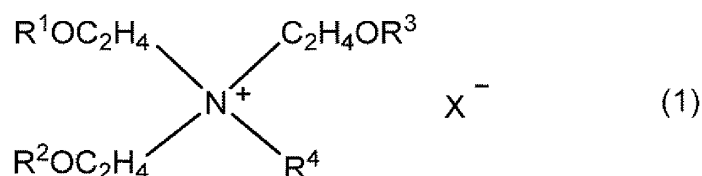
[0010] [化2]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数 1 2 以上 3 0 以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも 1 つは炭素数 1 2 以上 3 0 以下の脂肪酸由来のアシル基である。）

〔２〕下記一般式（１）で表される第 4 級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤からなる、マイクロカプセル用分散剤。

[0011] [化3]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数 1 2 以上 3 0 以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも 1 つは炭素数 1 2 以上 3 0 以下の脂肪酸由来のアシル基である。）

[0012] 本発明によれば、分散安定性に優れ、水分散液としての取り扱い易さと低環境負荷とを両立することができる、マイクロカプセルの水分散液及びそれに用いるマイクロカプセル用分散剤を提供することができる。

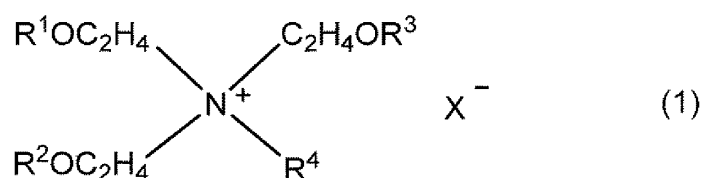
[0013] [マイクロカプセル水分散液]

本発明のマイクロカプセル水分散液は、下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有し、該マイクロカプセル水分散液中の（Ｂ）成分の含有量に対する（Ａ）成分の含有量の質量比〔成分（Ａ）／成分（Ｂ）〕が０．１以上２０以下である。

（Ａ）成分：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マイクロカプセル

（Ｂ）成分：下記一般式（１）で表される第４級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤

[0014] [化4]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数１２以上３０以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数１以上３以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも１つは炭素数１２以上３０以下の脂肪酸由来のアシル基である。）

[0015] 本発明のマイクロカプセル水分散液は、水性媒体中に（Ａ）成分であるマイクロカプセルが分散されてなる。

本明細書において「水性媒体」とは、少なくとも水を含む液体であり、水を主成分とするものが好ましい。水性媒体が含む得る水以外の成分としては、炭素数１以上４以下の脂肪族アルコール；炭素数３以上８以下のケトン類；エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類などが挙げられる。

また、本明細書において「炭素数１２以上の脂肪酸」を高級脂肪酸ともいう。

[0016] 本発明の効果が得られる理由は定かではないが、次のように考えられる。

一般式（１）で表される第４級アンモニウム塩化合物は、その構造中に第

4級アンモニウム基による親水的な部分と、高級脂肪酸由来のアシル基による疎水的な部分を有しているため、水性媒体中で微小なベシクルを形成すると考えられる。そして、このベシクルが水分散液中のマイクロカプセルと何らかの相互作用を起こすことによって、マイクロカプセルの凝集が抑制され、その結果、マイクロカプセル水分散液の分散安定性が向上すると考えられる。

[0017] < (A) 成分 >

(A) 成分は、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マイクロカプセルである。

(A) 成分のマイクロカプセルを構成するシェルは、1種以上の有機化合物を含むコアを内包できるものであれば特に制限はない。該シェルを構成する成分の具体例としては、シリカ、有機修飾されたシリカ、ポリビニルアルコール、多糖類、脂質、ポリ乳酸樹脂、ポリグリコール酸樹脂等のポリエステル、ポリアクリレート系共重合体、ポリメタクリレート系重合体、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。その中でも、内包物をシェル中に安定的に閉じ込める観点から、架橋構造を有するものが好ましく、具体例としてはシリカ、有機修飾されたシリカ、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリイミド樹脂から選ばれる1種以上が好ましく、外部環境へ放出される際の環境負荷の低減の観点からは、シリカがより好ましい。すなわち、(A) 成分は、好ましくは、シリカを構成成分として含むシェルと、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マイクロカプセル（シリカマイクロカプセル）（以下、「シリカカプセル」ともいう）である。

[0018] シリカを構成成分として含むシェルを有するシリカカプセルは、例えば（1）アルコキシシランを出発材料としたゾルーゲル反応、（2）ケイ酸ナトリウムを出発材料としたゾルーゲル反応、（3）コロイダルシリカを出発材

料としたピッカリングエマルションの形成、等の方法により製造することができる。

[0019] (A) 成分のマイクロカプセルのメジアン径 D_{50} は、ストークス (Stokes) の式に基づき、分散安定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 $75\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。そして、マイクロカプセルの比表面積を減少させ、コアの内包物の保持性を向上させる観点から、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。(A) 成分のメジアン径 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。

[0020] (A) 成分と水性媒体との比重差は、マイクロカプセルの経時的な浮上又は沈降を抑制し、分散安定性を向上させる観点から、好ましくは 0.30 未満、より好ましくは 0.20 未満、更に好ましくは 0.15 未満、より更に好ましくは 0.10 未満、より更に好ましくは 0.05 未満、より更に好ましくは 0.01 未満であり、より更に好ましくは比重差はないことが好ましい。

なお、(A) 成分の比重は、該(A) 成分を構成するシェルとコアの比重、及びシェルとコアの質量比によって決定される。

[0021] (A) 成分のコアに含まれる前記有機化合物は、好ましくは、香料；香料前駆体；油剤；酸化防止剤；抗菌剤；肥料；繊維、皮膚、及び毛髪等の表面変性剤；冷感剤；染料；色素；シリコーン；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、香料、香料前駆体、油剤、酸化防止剤、抗菌剤、肥料、表面変性剤、及び溶媒から選ばれる1種以上、更に好ましくは香料、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、より更に好ましくは香料、香料前駆体及び油剤から選ばれる1種以上、より更に好ましくは香料及び香料前駆体から選ばれる1種以上である。

前記有機化合物は、マイクロカプセルの用途に応じて適宜組み合わせることができる。

[0022] 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又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シッフ塩基化合物、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、香料アルデヒド又は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等が挙げられる。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。

[0023] 前記有機化合物は、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、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、 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「 $\log P$ 」の計算値である $c\log P$ 値を用いることができる。 $c\log P$ 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“ $\log P$ (cLogP)”であり、プログラムCLOGP v4.01により計算した $c\log P$ 値である。

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 c

L o g P 値は、各構成成分の c L o g P 値に各構成成分の体積比率を乗じ、それらの和とすることで求めることができる。

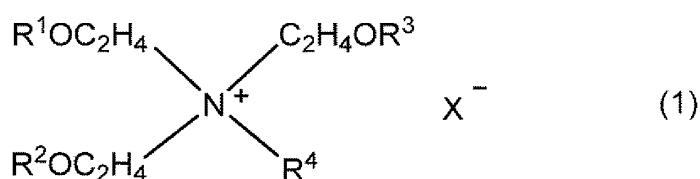
前記有機化合物の c L o g P 値は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上、より更に好ましくは 4 以上であり、そして、好ましくは 3 0 以下、より好ましくは 2 0 以下、更に好ましくは 1 0 以下である。

[0024] < (B) 成分 >

(B) 成分は、下記一般式 (1) で表される第 4 級アンモニウム化合物を含む界面活性剤である。

本発明において、(B) 成分は、マイクロカプセル用分散剤として用いることができる。

[0025] [化5]



(一般式 (1) 中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、炭素数 12 以上 30 以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも 1 つは炭素数 12 以上 30 以下の脂肪酸由来のアシル基である。)

[0026] 前記一般式 (1) において、 R^1 , R^2 , R^3 で表されるアシル基の炭素数は、それぞれ独立して、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、12 以上であり、好ましくは 14 以上、より好ましくは 16 以上であり、そして、30 以下であり、好ましくは 28 以下、より好ましくは 26 以下、更に好ましくは 22 以下である。

[0027] 前記第 4 級アンモニウム塩化合物を構成するアシル基は、該第 4 級アンモニウム塩化合物が流動性を有することによる取扱い容易性の観点から、炭素－炭素不飽和結合を含む脂肪酸由来のアシル基を含むことが好ましい。該炭素－炭素不飽和結合は、二重結合が好ましい。前記第 4 級アンモニウム塩化

合物を構成する全アシル基中の炭素－炭素不飽和結合を含む脂肪酸由来のアシル基の量は、マイクロカプセルの分散安定性の向上の観点、及び内包する香料等の有機化合物の保持性の観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0028] 前記アシル基としては、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ジメチルオクタン酸等の飽和脂肪酸由来のアシル基；ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸等の不飽和脂肪酸由来のアシル基が挙げられる。これらの中でも、マイクロカプセルの分散安定性を向上させる観点、及び内包する香料等の有機化合物の保持性の観点から、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びステアリン酸から選ばれる1種以上の脂肪酸由来のアシル基を含むことが好ましく、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ラウリン酸、及びステアリン酸から選ばれる1種以上の脂肪酸由来のアシル基を含むことがより好ましく、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸から選ばれる1種以上の脂肪酸由来のアシル基を含むことが更に好ましい。

[0029] 前記アシル基は、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸から選ばれる1種以上の脂肪酸由来のアシル基を含むことが好ましい。これにより、マイクロカプセルの分散安定性の向上と共に、内包する香料等の有機化合物の高温下における保持性も向上させることができる。当該観点から、前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸由来のアシル基の合計割合は、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更

に好ましくは90質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0030] 前記アシル基が、オレイン酸由来のアシル基を含む場合、前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸由来のアシル基の割合は、マイクロカプセルの分散安定性の向上の観点、及び内包する香料等の有機化合物の高温下における保持性の観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0031] 前記一般式(1)中、 R^4 は、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基である。

前記一般式(1)中、 X^- は、有機又は無機の陰イオンであり、好ましくは、クロロイオン等のハロゲンイオン、炭素数1以上3以下のアルキル硫酸エステルイオン、及び炭素数1以上3以下のアルキル基が1個以上3個以下置換していてもよいベンゼンスルホン酸イオンから選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル硫酸エステルイオンであり、更に好ましくはメチル硫酸エステルイオン又はエチル硫酸エステルイオン、より更に好ましくはメチル硫酸エステルイオンである。

[0032] 前記第4級アンモニウム塩化合物は、トリエタノールアミン脂肪酸エステルの4級化物であることから、アシル化度が1、2又は3の3つの異なる4級化合物から構成されるものである。

前記第4級アンモニウム塩化合物の平均アシル化度は、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、好ましくは1.3以上、より好ましくは1.5以上であり、そして、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.3以下である。平均アシル化度は、脂肪酸とトリエタノールアミンとの反応比率及び4級化の際のアルキル化剤との反応比率や反応条件によって調整することができる。

[0033] 前記第4級アンモニウム塩化合物を構成するアシル化度が異なる4級化合物の割合は、マイクロカプセルの分散安定性の観点、及び内包する香料等の有機化合物の高温下における保持性の観点から、それぞれ以下の比率が好ましい。

アシル化度が1の化合物、すなわち一般式(1)中の R^1 がアシル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子である化合物(b1)(以下、「(b1)成分」という)の割合は、前記第4級アンモニウム塩化合物の全量中、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、好ましくは45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%以下である。

アシル化度が2の化合物、すなわち一般式(1)中の R^1 及び R^2 がアシル基であり、 R^3 が水素原子である化合物(b2)(以下、「(b2)成分」という)の割合は、前記第4級アンモニウム塩化合物の全量中、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、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75質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下である。

アシル化度が3の化合物、すなわち一般式(1)中の R^1 、 R^2 及び R^3 がアシル基である化合物(b3)(以下、「(b3)成分」という)の割合は、前記第4級アンモニウム塩化合物の全量中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

[0034] 前記第4級アンモニウム塩化合物は、高級脂肪酸とトリエタノールアミンとを脱水エステル化反応させる方法、又は高級脂肪酸低級アルキルエステル(低級アルキルはメチル基、エチル基、プロピル基)とトリエタノールアミンとをエステル交換反応させる方法により得られたエステル化反応物を、アルキル化剤で4級化反応させることで得ることができる。アルキル化剤とし

ては、メチルクロリド、ジメチル硫酸等が好ましい。

前記第4級アンモニウム塩化合物中の(b1)成分～(b3)成分の割合が前述の範囲を満たす混合物を得るには、例えば、トリエタノールアミン1モルに対して高級脂肪酸又は高級脂肪酸低級アルキルエステルを、好ましくは1.3モル以上、より好ましくは1.5モル以上であり、そして、好ましくは2.0モル以下、より好ましくは1.95モル以下の比率で反応させたトリエタノールアミン高級脂肪酸エステルの混合物を4級化反応させることが好ましい。

4級化反応は、例えばアルキル化剤としてジメチル硫酸を用いる場合、エステル化合物のアミノ基1当量に対してジメチル硫酸を、好ましくは0.9当量以上、より好ましくは0.95当量以上、そして、好ましくは1.1当量以下、より好ましくは0.99当量以下用いて行うことが好ましい。

[0035] 高級脂肪酸又は高級脂肪酸低級アルキルエステルは、牛脂、パーム油、ヒマワリ油、大豆油、ナタネ油、サフラワー油、綿実油、トウモロコシ油、オリーブ油等の油脂をケン化して得られる脂肪酸組成のものが好ましく、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、牛脂、パーム油及びヒマワリ油から得られる脂肪酸組成のものがより好ましい。

また、これらの高級脂肪酸又は高級脂肪酸低級アルキルエステルは炭素－炭素不飽和結合を2つ以上有するアルケニル基を多量に含有するため、例えば特開平4－306296号に記載されているような晶析、特開平6－41578号に記載されているようにメチルエステルを減圧蒸留する方法等により製造することができる。

[0036] 前記第4級アンモニウム塩化合物は、水分散液を取り扱う際の温度、及び水分散液の保管温度においてもマイクロカプセルの良好な分散安定性を維持する観点から、20℃以上50℃以下の範囲で液体であることが好ましく、15℃以上45℃以下の範囲で液体であることがより好ましく、10℃以上40℃以下の範囲で液体であることが更に好ましく、10℃以上35℃以下の範囲で液体であることがより更に好ましい。

[0037] 本発明に用いる（Ｂ）成分は、本発明の効果を阻害しない範囲で、前記第４級アンモニウム塩化合物以外の界面活性剤を含んでもよい。該界面活性剤としては、前記第４級アンモニウム塩化合物以外のカチオン性界面活性剤、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。

本発明において、（Ｂ）成分中の前記第４級アンモニウム塩化合物の含有量は、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上、より更に好ましくは９５質量％以上であり、そして、好ましくは１００質量％以下であり、より更に好ましくは１００質量％である。すなわち、（Ｂ）成分をマイクロカプセル用分散剤として用いる場合、該マイクロカプセル分散剤は、好ましくは前記第４級アンモニウム塩化合物からなることが好ましい。

[0038] 本発明の水分散液は、必要に応じて、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、ｐＨ調整剤、色素、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シエル表面変性剤、無機塩、増粘剤、沈着助剤、レオロジー調整剤等が挙げられる。

[0039] 本発明の水分散液は、該水分散液を各種製剤に配合するために、必要に応じて、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の、布地柔軟化剤、布地フレッシュニング剤、布地強化剤、酵素、ビルダー、毛髪コンディショニング剤、皮膚コンディショニング剤、香料、粘土、ゼオライト、シリコーン等を予め含有しておいてもよい。

[0040] （マイクロカプセル水分散液の製造方法）

本発明の水分散液の製造方法は特に限定されない。例えば、予め調製した成分（Ａ）を含む水分散体、成分（Ｂ）、及び必要に応じて前述の他の成分を、公知の攪拌装置等を用いて混合することにより製造できる。

成分（Ａ）を含む水分散体と成分（Ｂ）との混合温度は、マイクロカプセルの分散安定性の観点、及び内包する香料等の有機化合物の保持性の観点からは、好ましくは１５℃以上、より好ましくは２０℃以上であり、そして、

好ましくは35℃以下、より好ましくは30℃以下である。

[0041] (マイクロカプセル水分散液の組成)

本発明の水分散液中の(A)成分の含有量は、水分散液を低粘度化し、取り扱い性を向上させる観点から、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30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下であり、そして、水分散液を用いた液体組成物又は製品の調製を容易にする観点から、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8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15質量%以上である。

[0042] 本発明の水分散液中の(B)成分の含有量は、水分散液中のマイクロカプセルの凝集を抑制し、水分散液を低粘度化し、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20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、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下であり、そして、マイクロカプセル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0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である。

[0043] 本発明の水分散液中の(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比[成分(A)/成分(B)](以下、単に「質量比[成分(A)/成分(B)]」ともいう)は、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、0.1以上であり、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上、より更に好ましくは5以上であり、そして、マイクロカプセルのコアに含まれる有機化合物の効果発現の観点から、20以下であり、好ましくは15以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは9以下、より更に好ましくは8以下である。

よって、条件の一例としては、質量比[成分(A)/成分(B)]は、好

ましくは1以上1.5以下、より好ましくは2以上2.2以下、更に好ましくは2以上2.10以下、より更に好ましくは2以上2.9以下、より更に好ましくは2以上2.8以下、より更に好ましくは3以上2.8以下、より更に好ましくは4以上2.8以下、より更に好ましくは5以上2.8以下である。

[0044] 本発明の水分散液中の前記第4級アンモニウム塩化合物の含有量は、水分散液中のマイクロカプセルの凝集を抑制し、水分散液を低粘度化し、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、より更に好ましくは1.0質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.4質量%以下であり、そして、マイクロカプセル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0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である。

[0045] 本発明の水分散液中の(A)成分のコアに含まれる有機化合物に対する前記第4級アンモニウム塩化合物の含有量は、マイクロカプセルの分散安定性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、より更に好ましくは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%以上であり、そして、マイクロカプセル水分散液としての効率性の観点から、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下、より更に好ましくは2.0質量%以下である。

[0046] 本発明のマイクロカプセル水分散液の25℃における粘度は、好ましくは1 mPa・s以上、より好ましくは5 mPa・s以上、更に好ましくは10 mPa・s以上であり、そして、好ましくは4,000 mPa・s以下、より好ましくは2,000 mPa・s以下、更に好ましくは1,000 mPa・s以下、より更に好ましくは500 mPa・s以下、より更に好ましくは100 mPa・s以下、より更に好ましくは50 mPa・s以下、より更に好ましくは30 mPa・s以下である。マイクロカプセル水分散液の25℃に

おける粘度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0047] 本発明のマイクロカプセル水分散液及びマイクロカプセル用分散剤は、取り扱い易さと低環境負荷とを両立することができることから、種々の用途に用いることができる。用途としては、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が挙げられ、これらの用途の製造に好適に用いることができる。

[0048] 本発明のマイクロカプセル水分散液及びマイクロカプセル用分散剤は、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、消臭剤組成物等の液体組成物に含有又は配合して用いることが好ましい。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。

[0049] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下のマイクロカプセル水分散液及びマイクロカプセル用分散剤を開示する。

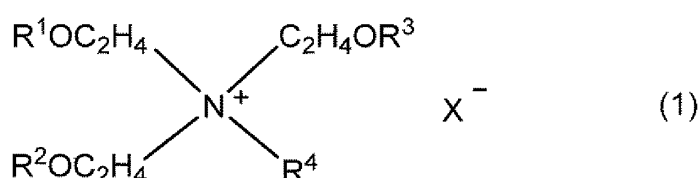
[0050] <1> 下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有し、

（Ｂ）成分の含有量に対する（Ａ）成分の含有量の質量比〔（Ａ）成分／（Ｂ）成分〕が０．１以上２０以下である、マイクロカプセル水分散液。

（Ａ）成分：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マイクロカプセル

（Ｂ）成分：下記一般式（１）で表される第４級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤

[化6]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数１２以上３０以

下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数1以上3以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは炭素数12以上30以下の脂肪酸由来のアシル基である。)

[0051] <2> 前記(A)成分が、シリカを構成成分として含むシェルと、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マイクロカプセルである、前記<1>に記載のマイクロカプセル水分散液。

<3> 前記(A)成分のマイクロカプセルを構成するシェルが、シリカである、前記<1>に記載のマイクロカプセル水分散液。

<4> 前記(A)成分のマイクロカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは $100\mu m$ 以下、より好ましくは $75\mu m$ 以下、更に好ましくは $50\mu m$ 以下、より更に好ましくは $30\mu m$ 以下、より更に好ましくは $10\mu m$ 以下であり、そして、好ましくは $0.01\mu m$ 以上、より好ましくは $0.05\mu m$ 以上、更に好ましくは $0.07\mu m$ 以上、より更に好ましくは $0.1\mu m$ 以上、より更に好ましくは $0.5\mu m$ 以上、より更に好ましくは $1\mu m$ 以上である、前記<1>～<3>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0052] <5> 前記第4級アンモニウム塩化合物が、好ましくは $20^{\circ}C$ 以上 $50^{\circ}C$ 以下の範囲で液体であり、より好ましくは $15^{\circ}C$ 以上 $45^{\circ}C$ 以下の範囲で液体であり、更に好ましくは $10^{\circ}C$ 以上 $40^{\circ}C$ 以下の範囲で液体であり、より更に好ましくは $10^{\circ}C$ 以上 $35^{\circ}C$ 以下の範囲で液体である、前記<1>～<4>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<6> 前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸由来のアシル基の合計割合が、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90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>～<5>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<7> 前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸由来のアシル基の割合が、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70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>~<6>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0053] <8> マイクロカプセル水分散液中の前記(A)成分の含有量が、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30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下であり、そして、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8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15質量%以上である、前記<1>~<7>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<9> マイクロカプセル水分散液中の前記(B)成分の含有量が、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20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、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下であり、そして、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である。10質量%以下である、前記<1>~<8>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<10> マイクロカプセル水分散液中の前記第4級アンモニウム塩化合物の含有量が、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20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、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下であり、そして、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である、前記

<1>~<9>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0054] <11> マイクロカプセル水分散液中の(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比〔成分(A)/成分(B)〕が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上、より更に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは15以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは9以下、より更に好ましくは8以下である、前記<1>~<10>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<12> マイクロカプセル水分散液中の(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比〔成分(A)/成分(B)〕が、好ましくは1以上15以下、より好ましくは2以上12以下、更に好ましくは2以上10以下、より更に好ましくは2以上9以下、より更に好ましくは2以上8以下、より更に好ましくは3以上8以下、より更に好ましくは4以上8以下、より更に好ましくは5以上8以下である、前記<1>~<10>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0055] <13> マイクロカプセル水分散液の25℃における粘度が、好ましくは1 mPa・s以上、より好ましくは5 mPa・s以上、更に好ましくは10 mPa・s以上であり、そして、好ましくは4,000 mPa・s以下、より好ましくは2,000 mPa・s以下、更に好ましくは1,000 mPa・s以下、より更に好ましくは500 mPa・s以下、より更に好ましくは100 mPa・s以下、より更に好ましくは50 mPa・s以下、より更に好ましくは30 mPa・s以下である、前記<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0056] <14> 前記(A)成分のコアに含まれる有機化合物が、好ましくは、香料；香料前駆体；油剤；酸化防止剤；抗菌剤；肥料；繊維、皮膚、及び毛髪等の表面変性剤；冷感剤；染料；色素；シリコーン；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、香料、香料前駆体、油剤、酸化防止剤、抗菌剤、肥料、表面変性剤、及び溶媒から選ばれる1種以上、更

に好ましくは香料、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、より更に好ましくは香料、香料前駆体及び油剤から選ばれる 1 種以上、より更に好ましくは香料及び香料前駆体から選ばれる 1 種以上である、前記<1>～<13>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<15> 前記(A)成分のコアに含まれる有機化合物の $\log P$ 値が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である、前記<1>～<14>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

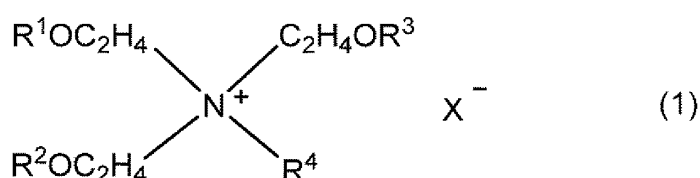
[0057] <16> 下記の(A)成分及び(B)成分を含有し、

(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比[(A)成分/(B)成分]が0.1以上20以下である、マイクロカプセル水分散液。

(A)成分：シリカを構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に香料及び香料前駆体から選ばれる1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセル

(B)成分：下記一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩化合物、を含む界面活性剤

[化7]



(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数12以上30以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数1以上3以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは炭素数12以上30以下の脂肪酸由来のアシル基である。)

[0058] <17> 前記一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩化合物が、20℃以上50℃以下の範囲で液体である、前記<16>に記載のマイクロカプセル水分散液。

<18> 前記(A)成分のコアに含まれる有機化合物の cLogP 値が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である、前記<16>又は<17>に記載のマイクロカプセル水分散液。

[0059] <19> マイクロカプセル水分散液中の前記(A)成分の含有量が、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30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下であり、そして、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8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15質量%以上である、前記<16>~<18>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<20> マイクロカプセル水分散液中の前記(B)成分の含有量が、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20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、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下であり、そして、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である。10質量%以下である、前記<16>~<19>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<21> マイクロカプセル水分散液中の前記第4級アンモニウム塩化合物の含有量が、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20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、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下であり、そして、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上である、前記<16>~<20>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

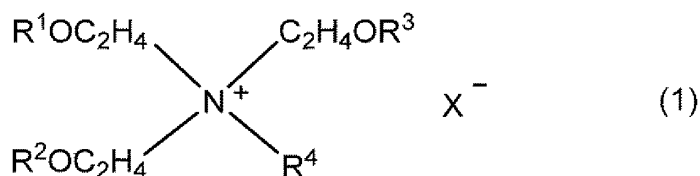
[0060] <22> マイクロカプセル水分散液中の(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比〔成分(A)/成分(B)〕が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上、より更に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは15以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは9以下、より更に好ましくは8以下である、前記<16>~<21>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

<23> マイクロカプセル水分散液中の(B)成分の含有量に対する(A)成分の含有量の質量比〔成分(A)/成分(B)〕が、好ましくは1以上15以下、より好ましくは2以上12以下、更に好ましくは2以上10以下、より更に好ましくは2以上9以下、より更に好ましくは2以上8以下、より更に好ましくは3以上8以下、より更に好ましくは4以上8以下、より更に好ましくは5以上8以下である、前記<16>~<22>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0061] <24> マイクロカプセル水分散液の25℃における粘度が、好ましくは1 mPa・s以上、より好ましくは5 mPa・s以上、更に好ましくは10 mPa・s以上であり、そして、好ましくは4,000 mPa・s以下、より好ましくは2,000 mPa・s以下、更に好ましくは1,000 mPa・s以下、より更に好ましくは500 mPa・s以下、より更に好ましくは100 mPa・s以下、より更に好ましくは50 mPa・s以下、より更に好ましくは30 mPa・s以下である、前記<16>~<23>のいずれかに記載のマイクロカプセル水分散液。

[0062] <25> 下記一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩化合物を含む界面活性剤からなる、マイクロカプセル用分散剤。

[化8]



(一般式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して、炭素数12以上30以下の脂肪酸由来のアシル基、又は水素原子であり、 R^4 は炭素数1以上3以下のアルキル基であり、 X^- は陰イオンである。ただし、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つは炭素数12以上30以下の脂肪酸由来のアシル基である。)

[0063] <26> 前記第4級アンモニウム塩化合物が、好ましくは20℃以上50℃以下の範囲で液体であり、より好ましくは15℃以上45℃以下の範囲で液体であり、更に好ましくは10℃以上40℃以下の範囲で液体であり、より更に好ましくは10℃以上35℃以下の範囲で液体である、前記<25>に記載のマイクロカプセル用分散剤。

<27> 前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸由来のアシル基の合計割合が、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90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<25>又は<26>に記載のマイクロカプセル用分散剤。

<28> 前記第4級アンモニウム塩化合物を構成する全アシル基中の、オレイン酸由来のアシル基の割合が、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、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、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70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<25>~<27>のいずれかに記載のマイクロカプセル用分散剤。

実施例

[0064] 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} 及びマイクロ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。乳化液又はマイクロ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。

[0065] [マイクロカプセル水分散液の25℃における粘度]

マイクロカプセル水分散液の粘度は、B型粘度計(モデル:TVB-10、東機産業株式会社製)を用いて測定した。スピンドルはM3又はM4を使用し、回転速度は、60rpm又は6rpm、測定温度は25℃で実施した。

[0066] <モデル香料>

マイクロカプセルに内包する有機化合物として、表1に示す組成を有するモデル香料A(体積平均 $cLogP$:3.8、比重:0.88)を用いた。なお、前記モデル香料の体積平均 $cLogP$ 値は、モデル香料に含まれる香料成分全成分の $cLogP$ 値にそれぞれモデル香料中における体積比率を乗じ、それらの和として算出した。

[0067] [表1]

表1:モデル香料A

香料成分名	含有量 (質量%)	cLogP
リナロール	22.0	3.3
リナリルアセテート	16.2	4.4
テトラヒドロリナロール	16.0	3.6
カリオフィレン	4.5	6.3
クマリン	4.0	1.5
1,8-シネオール	3.1	3.1
イソボルニルアセテート	3.0	3.9
オシメン	2.9	4.8
ボルネオール	2.6	2.9
ネリルアセテート	2.2	4.5
その他	23.5	

[0068] (シリカカプセルの合成)

合成例1-1

0.60 g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89.14 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 gのモデル香料A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、回転数8,500 rpmに設定したホモミキサー（Hsiang Tai社製、モデル：HM-310）を用いて10分間混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.1 μm であった。

次いで、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、200 rpmで24時間攪拌し、モデル香料Aからなるコアと第一シェルとを有するマイクロカプセルを含む水分散体を得た。

次いで、得られた水分散体90.0 gに対し、2.7 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Aが非晶質シリカで内包されたシリカカプセル（A-1）を20.8質量%で含む水分散体を得た。シリカカプセル（A-1）のメジアン径 D_{50} は、2.1 μm であった。なお、前記水分散体中のシリカカプセル（A-1）の含有量は、該シリカカプセル合成時の配合組成からの計算値である。

[0069] 合成例1-2

0.60 gのコータミン60Wを89.14 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 gのモデル香料A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℃）にて、回転数8,000 rpmに設定したホモミキサー（Hsiang Tai社製、モデル：HM-310）を用いて10分間混合液を乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.8 μm であった。

次いで、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、200rpmで24時間攪拌し、モデル香料Aからなるコアとシェルとを有するシリカカプセル（A-2）を21.4質量%で含む水分分散体を得た。シリカカプセル（A-2）のメジアン径 D_{50} は、 $1.8\mu\text{m}$ であった。なお、前記水分分散体中のシリカカプセル（A-2）の含有量は、該シリカカプセル合成時の配合組成からの計算値である。

[0070]（第4級アンモニウム塩化合物の合成）

合成例2-1

下記の組成を有する高級脂肪酸とトリエタノールアミンとを、トリエタノールアミン1モルに対して高級脂肪酸1.87モルの比率で脱水エステル化反応させ、前記一般式（1）で表される第4級アンモニウム塩化合物の前駆体であるトリエタノールアミン高級脂肪酸エステルを含むエステル化反応物を得た。

得られたエステル化反応物中には、未反応の脂肪酸が1質量%含まれていた。

このエステル化反応物中のトリエタノールアミン高級脂肪酸アミンのアミノ基1当量に対して、ジメチル硫酸を0.96当量用いて4級化反応を行い、4級化反応物を得た後、エタノールを少量添加した。

（高級脂肪酸の組成）

オレイン酸：80質量%

リノール酸：10質量%

リノレン酸：2質量%

ステアリン酸：2質量%

パルミチン酸：6質量%

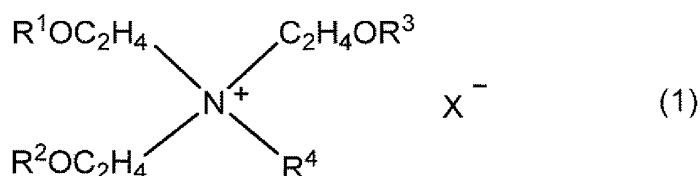
なお、上記の高級脂肪酸組成は、原料に使用した高級脂肪酸をガスクロマトグラフィーで組成分析し、各脂肪酸の面積%を質量%とみなして算出した。

[0071] 得られた4級化反応物をHPLC法で各成分の組成比を分析し、臭化テト

ラオクチルアンモニウムを内部標準物質として使用し定量した。その結果、得られた4級化反応物は、第4級アンモニウム塩化合物（B-1）を66質量%、エタノール15質量%、未反応アミン塩（メチル硫酸塩として）17質量%、未反応高級脂肪酸1質量%、微量のトリエタノールアミン4級化物及びその他微量成分を含むことを確認した。

このうち下記一般式（1）において、 R^1 がアシル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである（b1-1）成分が第4級アンモニウム塩化合物（B-1）中22質量%、下記一般式（1）において、 R^1 及び R^2 がアシル基であり、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである（b2-1）成分が第4級アンモニウム塩化合物（B-1）成分中58質量%、下記一般式（1）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がアシル基であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである（b3-1）成分が第4級アンモニウム塩化合物（B-1）成分中20質量%であった。

[0072] [化9]



（一般式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は前記と同じである。）

[0073] 合成例2-2

下記の組成を有する高級脂肪酸とトリエタノールアミンとを、トリエタノールアミン1モルに対して高級脂肪酸1.65モルの比率で脱水エステル化反応させ、前記一般式（1）で表される第4級アンモニウム塩化合物の前駆体であるトリエタノールアミン高級脂肪酸エステルを含むエステル化反応物を得た。

得られたエステル化反応物中には、未反応の脂肪酸が5質量%含まれていた。

このエステル化反応物中のトリエタノールアミン高級脂肪酸アミンのアミ

ノ基 1 当量に対して、ジメチル硫酸が 0.96 当量用いて 4 級化反応を行い、4 級化反応物を得た後、エタノールを少量添加した。

(高級脂肪酸の組成)

パルミチン酸：45 質量%

ステアリン酸：25 質量%

オレイン酸：27 質量%

リノール酸：3 質量%

なお、上記の高級脂肪酸組成は、原料に使用した高級脂肪酸をガスクロマトグラフィーで組成分析し、各脂肪酸の面積%を質量%とみなして算出した。

[0074] 得られた 4 級化反応物を HPLC 法で各成分の組成比を分析し、臭化テトラオクチルアンモニウムを内部標準物質として使用し定量した。その結果、得られた 4 級化反応物は、第 4 級アンモニウム塩化合物 (B-2) を 86 質量%で含むことを確認した。

このうち前記一般式 (1) において、 R^1 がアシル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである (b 1-2) 成分が第 4 級アンモニウム塩化合物 (B-2) 中 23 質量%、前記一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 がアシル基であり、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである (b 2-2) 成分が第 4 級アンモニウム塩化合物 (B-2) 中 49 質量%、前記一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がアシル基であり、 R^4 がメチル基であって、 X^- がメチル硫酸イオンである (b 3-2) 成分が第 4 級アンモニウム塩化合物 (B-2) 中 14 質量%であった。

[0075] (マイクロカプセル水分散液の製造)

実施例 1～6, 8 及び比較例 1～11

以下の表 2 に示す組成となるように (A) 成分と、マイクロカプセル用分散剤として (B) 成分とを 20～25℃にて混合し、マイクロカプセル水分散液を調製した。内包されているモデル香料 A の含有量は 13～19 質量%

となるようにした。

なお、比較例 1 は、(B) 成分を添加しないで、合成例 1-1 で得られたシリカカプセル (A-1) を含む水分散体をそのまま分散安定性の評価に用いた。比較例 1-1 は、(B) 成分を添加しないで、合成例 1-2 で得られたシリカカプセル (A-2) を含む水分散体をそのまま分散安定性の評価に用いた。比較例 2~5 では、(B) 成分として表 2 に示すポリマー分散剤を添加したが、水分散液調製直後にシリカカプセルの凝集が生じたため、その後の分散安定性の評価は行わなかった。

[0076] 表 2 の比較例で用いたポリマー分散剤を以下に示す。

ヒドロキシエチルセルロース : Natrosol 250HHR 水溶液 (有効分 1%)
(Ashland社製)

セチルヒドロキシセルロース : Polysurf 67 水溶液 (有効分 1%) (Aqualon Group, Hercules Inc. 製)

ポリビニルピロリドン : PVP K-30 水溶液 (有効分 30%) (富士フイルム和光純薬株式会社製)

N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体ジエチル硫酸塩 : H.C. ポリマー 2 水溶液 (有効分 1%) (大阪有機化学工業株式会社製)

ポリエチレングリコール : PEG 13000 (富士フイルム和光純薬株式会社製)

カルボキシビニルポリマー : カーボポール 980 (Lubrizol社製)

ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム : マーコート 100 (有効分 42%) (日本ルーブリゾール株式会社製)

塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリルアミド共重合体 : マーコート 550 (有効分 9%) (日本ルーブリゾール株式会社製)

[0077] 実施例 7

合成例 1 で得られたシリカカプセル (A-1) を含む水分散体 5 g を 60℃ に加温及び攪拌しながら、同じく 60℃ に加温した合成例 2-2 で得られた第 4 級アンモニウム塩化合物 (B-2) を含む水分散液 0.28 g を添加

した。放冷することによって、(A)成分を19.7質量%、(B)成分を4.6質量%で含むマイクロカプセル水分散液を得た。

[0078] [マイクロカプセル水分散液の粘度の評価]

実施例2、実施例5、及び比較例1で得られたマイクロカプセル水分散液の25℃における粘度の測定を行ったところ、それぞれ15.7 mPa・s、24.0 mPa・s、9.8 mPa・sであり、いずれも非常に流動性の高い水分散液であった。

[0079] [マイクロカプセルの分散安定性の評価]

実施例及び比較例で得られたマイクロカプセル水分散液を室温及び40℃で保管し、シリカカプセルのゲル化、凝集、浮上及び沈降の有無を観察することにより水分散液中のシリカカプセルの分散安定性を評価した。表2には、シリカカプセルのゲル化、凝集、浮上及び沈降のいずれもが確認されなかった日数を示す。

[0080]

[表2]

表2	マイクロカプセル水分分散液					評価	
	(A)成分		(B)成分		質量比 [(A)成分 /(B)成分]	分散安定性	
	種類	含有量 (質量%)*1	種類	含有量 (質量%)*1		室温	40℃
実施例1	シリカアセテ(A-1)	20.4	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	1.3	15.7	5日	7日
実施例2	シリカアセテ(A-1)	20.2	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	1.9	10.6	>40日	7日
実施例3	シリカアセテ(A-1)	20.0	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	2.5	8.0	>40日	28日
実施例4	シリカアセテ(A-1)	19.8	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	3.1	6.4	>40日	28日
実施例5	シリカアセテ(A-1)	19.2	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	4.9	3.9	>40日	7日
実施例6	シリカアセテ(A-1)	18.9	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	6.0	3.2	>40日	7日
実施例7	シリカアセテ(A-1)	19.7	第4級アンモニウム塩化合物(B-2)	4.6	4.3	>40日	20日
実施例8	シリカアセテ(A-2)	20.4	第4級アンモニウム塩化合物(B-1)	3.3	6.2	>30日	7日
比較例1	シリカアセテ(A-1)	20.8	-	-	-	<1日	<1日
比較例2	シリカアセテ(A-1)	15.6	ヒドロキシエチルセルロース	0.3	52.0	凝集*2	
比較例3	シリカアセテ(A-1)	13.9	セチルヒドロキシセルロース	0.3	46.3	凝集*2	
比較例4	シリカアセテ(A-1)	19.5	ポリビニルピロリドン	1.9	10.3	凝集*2	
比較例5	シリカアセテ(A-1)	14.8	N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体 ジエチル硫酸塩	0.3	49.3	凝集*2	
比較例6	シリカアセテ(A-1)	20.1	ポリエチレングリコール	1.9	9.1	<1日	<1日
比較例7	シリカアセテ(A-1)	19.6	ヒドロキシエチルセルロース	0.3		<1日	-
比較例8	シリカアセテ(A-1)	20.4	カルボキシビニルポリマー	0.1	196	<1日	-
比較例9	シリカアセテ(A-1)	19.8	ポリ塩化ジメチルメチレンビペリジニウム 塩化ジメチルジアルアンモニウム/アクリルアミド共重合体	0.8	25.5	<1日	-
比較例10	シリカアセテ(A-1)	17.8	塩化ジメチルジアルアンモニウム/アクリルアミド共重合体	0.4	49.5	<1日	-
比較例11	シリカアセテ(A-2)	21.4	ヒドロキシエチルセルロース	0.4	35.6	<4日	-
			-	0.1	-	<4日	<1日

*1: マイクロカプセル水分分散液中の各有効成分の含有量(質量%)
*2: マイクロカプセル水分分散液の調製直後に凝集が確認されたため、以降の保管期間による分散安定性の評価は行わなかった。

[0081] 表2から、実施例のマイクロカプセル水分分散液は、比較例のものと比べて、特定の第4級アンモニウム塩化合物を含有するため、高い分散安定性を有することが分かる。なお、比較例は、増粘剤として用いられる各種ポリマー分散剤を含有するが、良好な分散安定性が得られなかった。

したがって、本発明によれば、マイクロカプセル水分分散液の分散安定性を

向上させることができるため、増粘剤として合成ポリマーを用いない場合には、その後の各種液体組成物への適用や廃棄の際の環境への負荷を低減することができる。

[0082] [高温下での香料成分の保持性の評価]

実施例5、及び、比較例1で調製したマイクロカプセル水分散液をスクリー管に封入した後、50℃で静置した。静置後8時間保管、及び、32時間保管後に、マイクロカプセル水分散液をすくい取って20mgを精秤し、イオン交換水50gで希釈した後、メンブレンフィルター（Millipore社製、製品名「Omni pore」、型番「JAWP04700」）に通すことにより、メンブレンフィルター上にシリカ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10mL、次いでヘキサン10mL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 $10\mu\text{g/mL}$ の濃度で含むメタノール10mLに浸漬し、超音波照射装置（Branson社製、型式「5510」）を用いて出力180W、発振周波数42kHzの条件で超音波は60分間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量 α とした。

また、実施例5、及び、比較例1で調製した50℃保管前のマイクロカプセル水分散液20mgを精秤し、メタノール10mLに浸漬し、超音波照射装置を用いて出力180W、発振周波数42kHzの条件で超音波は60分間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、マイクロカプセル水分散液に含まれる香料成分の量 β とした。

モデル香料Aに含まれるリナロール及び、テトラヒドロリナロールを合算してリナロール類とし、以下の式に従ってリナロール類の保持率を測定した。評価結果を以下の表3に示す。

リナロール類保持率(%) = { (保管後のシリカカプセルに内包されていたリナロール類の量 α) / (マイクロカプセル水分散液に含まれるリナロール類の量 β) } $\times$ 100

[0083] [表3]

表3

	リナロール類保持率(%)		
	50°C保管前	50°C、8時間保管後	50°C、32時間保管後
実施例5	94	94	93
比較例1	94	70	70

[0084] 表3から、実施例のマイクロカプセル水分散液は、比較例のものと比べて、内包する香料成分の高温下における保持性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明のマイクロカプセル水分散液は、マイクロカプセルの分散安定性が良好に維持された状態で保管することができる。そのため、本発明のマイクロカプセル水分散液は、ランドリー製品、パーソナルケア製品、化粧品、家庭用液体製品等の各種製品への賦香をはじめとする各種機能性付与において、ゲル化や凝集による増粘等もなく取り扱いが容易であり、幅広く利用することができる。また、該水分散液に用いる(B)成分は、マイクロカプセルの分散安定性を向上させることができるため、マイクロカプセル用分散剤として特に有用である。