

明 細 書

発明の名称：シリカマイクロカプセルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカマイクロカプセルの製造方法及びシリカマイクロカプセルの水分散体に関する。

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。例えば、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、環境調和性が期待できる材料として注目されている。

シリカカプセルは、一般的に、ゾルーゲル法によって乳化液滴表面にシリカを形成する方法により得られる。しかしながら、シリカカプセルはそれ自体が非常に微小な粒子であるため、シリカカプセルのシェルも非常に薄く脆い。そのため、シェルの崩壊、シリカカプセルの内包成分のシェルに存在する微細孔を通じた拡散によって、該内包成分の一部が外部環境へ溶出することがある。そこで、これまでにゾルーゲル法を用いた様々なシリカカプセルの製造方法の検討が行われてきた。

[0004] 例えば、特開２０１３－２５５９１５号（特許文献１）では、日焼け止め剤等の活性成分を含むコア物質を有するマイクロカプセルの製造方法が記載され、水不溶性前駆体とコア物質からなる油性相を、所定のｐＨを有する水

性溶液からなる水性相中において、乳化することにより水中油滴型エマルジョンを作成する工程を含み、該工程に用いる水性相にカチオン性界面活性剤を含む、マイクロカプセルの製造方法が記載されている。

特開2015-128762号（特許文献2）では、香料等の有効成分である有機化合物を長時間保持できるマイクロカプセルの製造方法の提供を目的として、香料等の有機化合物からなるコアと、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において、界面活性剤を含む水相中に有機化合物とテトラアルコキシシランを含む有機相を乳化した状態で行う1段階目のゾルーゲル反応と、続いて、テトラアルコキシシランを添加し、1段階目のゾルーゲル反応より低いpHを維持して2段階目のゾルーゲル反応とを行うマイクロカプセルの製造方法が記載されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、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シリカマイクロカプセルの製造方法であって、

カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる1種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0006] 特許文献1及び2の技術では、内包する油剤によってはコア成分の漏洩が抑えた目的のシリカカプセルが得られず、香料等の有機化合物を高い内包率で十分に保持することができない場合があることが判明した。

本発明は、香料等の有効成分である有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカマイクロカプセルの製造方法及びシリカマイクロカプセルを含有する水分散体に関する。

[0007] 本発明者は、系中に硫酸イオン、亜硫酸イオン、又はスルホン酸イオンのアニオンを存在させた乳化液をゾルーゲル反応に供することにより、香料等の有効成分である有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカマイクロカプセルを得ることができることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔１〕及び〔２〕に関する。

〔１〕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シリカマイクロカプセルの製造方法であって、

カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、１種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる１種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

〔２〕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シリカマイクロカプセルを含有する水分散体であって、

硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンの合計含有量が、１０ppm以上５００ppm以下である、水分散体。

[0008] 本発明によれば、香料等の有効成分である有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカマイクロカプセルの製造方法及びシリカマイクロカプセルを含有する水分散体を提供することができる。

[0009] [シリカマイクロカプセルの製造方法]

本発明のシリカマイクロカプセル（シリカカプセル）の製造方法は、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シリカカプセルの製造方法であって、カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、１種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる１種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応

に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程（以下、「工程Ⅰ」ともいう）を含む。

[0010] 本発明において「シリカ源」とは、シリカカプセルのシェルを形成し得る物質を意味し、テトラアルコキシシラン等の加水分解によりシラノール化合物を生成する物質が挙げられる。

本発明において「ゾルーゲル反応」とは、シリカ源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。ゾルーゲル反応としては、例えば、シリカ源として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が挙げられる。

[0011] 本発明によれば、香料等の有効成分である有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカカプセルの製造方法及びシリカカプセルを含有する水分散体を提供することができる。その理由は明らかではないが、次のように考えられる。

本発明の製造方法においては、ゾルーゲル反応に供する乳化液の乳化剤としてカチオン性界面活性剤を用いるため、シリカカプセルの鑄型となる乳化滴の表面は正に帯電した状態となる。そして、このような乳化滴が形成された乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる１種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供することにより、系中に存在する硫酸イオン、亜硫酸イオン、又はスルホン酸イオンは、含まれる少なくとも２つの酸素原子と１つの硫黄原子との間の電子の非局在化により共鳴構造をとることができるため、これらのイオンの少なくとも２つの酸素原子が負電荷を帯び、この負電荷を帯びた少なくとも２つの酸素原子と、シリカカプセルの鑄型となる乳化滴表面のカチオン性界面活性剤の正帯電を帯びた窒素原子との静電的な相互作用より、乳化滴表面のカチオン性界面活性剤のパッキングが密になり、乳化滴表面の電荷密度が高くなった状態で、乳化滴界面でのシェル形成を加速させ、緻密で強固なシェルが形成される。

と考えられる。その結果、コア成分の漏洩を抑えることができ、有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカカプセルを提供することができると考えられる。

[0012] <乳化液>

本発明の製造方法で用いる乳化液は、カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる。

[0013] [カチオン性界面活性剤]

前記乳化液の水相成分は、カチオン性界面活性剤を含む。

前記カチオン性界面活性剤としては、例えば、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。

前記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。

前記アルキル第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、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、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。

前記カチオン性界面活性剤のカチオン性基の対イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。

前記カチオン性界面活性剤のカチオン性基の対イオンが塩化物イオンである場合、乳化滴表面で塩化物イオンから、化合物(A)由来の硫酸イオン、亜硫酸イオン、又はスルホン酸イオンへの交換反応が効果的に起こり、乳化滴表面のカチオン界面活性剤のパッキングが密になり、乳化滴表面の電荷密度を高め、乳化滴界面でのシェル形成を加速させ、緻密で強固なシェルを形成することができると考えられる。その結果、有機化合物の内包率を向上さ

せ、安定に内包化したシリカカプセルを得ることができると考えられる。

[0014] 前記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。

前記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。

前記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。

前記カチオン性界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

[0015] 前記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ハライド、よ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、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。

[0016] 本発明の製造方法に用いるカチオン性界面活性剤の量は、安定な乳化液を得て、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、前記有機化合

物の量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3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1質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以下である。

ここで、カチオン性界面活性剤の量は、前記有機化合物の量を100質量%としたときの割合である。

なお、前記水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量は、安定な乳化液を得て、有機化合物を効率的に内包する観点から、0.5質量%未満が好ましい。

[0017] 〔有機化合物〕

前記乳化液の油相成分は、1種以上の有機化合物を含む。

前記有機化合物は、好ましくは、香料、香料前駆体、油剤（保湿剤）、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（保湿剤）、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、保湿剤、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、1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

[0018] 前記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シッフベース化合物、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、安定な乳化液を得て、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、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、 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 $\text{cLog } P$ 値を用いることができる。 $\text{cLog } P$ 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「 $\text{Log } P$ (cLogP)」であり、プログラムCLOGP v4.01により計算した値である。

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 $\text{cLog } P$ 値は、各構成成分の $\text{cLog } P$ 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 $\text{cLog } P$ 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。

[0020] [シリカ源]

前記乳化液の油相成分は、シリカ源を含む。

前記シリカ源は、緻密で強固なシェルの形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくはテトラアルコキシシランを主成分として含み、より好ましくは炭素数1以上4以下のアルコキシ基を有するテ

トラアルコキシシランであり、更に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、よ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。

前記シリカ源がテトラアルコキシシランを含む場合、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン等のトリアルコキシシランが含まれていてもよいが、前記シリカ源中のテトラアルコキシシランの含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上、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。

[0021] 本発明の製造方法に用いるシリカ源の量は、有機化合物を含む油相乳化滴の周囲を取り囲めるシェルを形成させる観点から、前記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１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして、シリカ源の油相液滴内部の残留を抑制し、効率的にシェルへの転化を進行させる観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下である。

ここで、シリカ源の量は、前記有機化合物の量を１００質量％としたときの割合である。

[0022] 前記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、より更に好ましくは２０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、より更に好ましくは３０質量％以下である。

[0023] (乳化液の調製)

本発明において、乳化液は下記の工程１～３を含む方法により調製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を調製する工程

工程 2 : 1 種以上の有機化合物及びシリカ源を混合し、油相成分を調製する工程

工程 3 : 工程 1 で得られた水相成分と工程 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 2 における有機化合物及びシリカ源の混合に用いる攪拌手段は、生産性の観点から、工程 3 における水相成分と油相成分の混合及び乳化に用いる攪拌手段と同じであることが好ましい。

工程 2 及び工程 3 で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、超音波分散機等を用いることができる。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、エムテック株式会社製）、「キャビトロン」（商品名、大平洋機工株式会社製）等を用いることもできる。

[0024] 前記乳化液の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、有機化合物の内包率を高める観点から、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、より更に好ましくは 0.5 μm 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、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、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。

[0025] [化合物 (A)]

本発明の製造方法は、前記乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる 1 種以上の含硫黄イオンの存在下、後述するゾルーゲル反応に供する。

前記含硫黄イオンは、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくは硫酸イオン、亜硫酸イオン、

芳香族スルホン酸イオン、及び脂肪族スルホン酸イオンから選ばれる１種以上であり、より好ましくは硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びパラトルエンスルホネートアニオンから選ばれる１種以上であり、更に好ましくは硫酸イオン及び亜硫酸イオンから選ばれる１種以上であり、より更に好ましくは硫酸イオンである。

工程Ⅰにおいて、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる１種以上の含硫黄イオンの存在下でゾルーゲル反応を行う方法としては、前記乳化液に、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらこれらの塩から選ばれる１種以上の化合物（Ａ）を添加した後、ゾルーゲル反応を行うことが好ましい。これにより、乳化液の系中に硫酸イオン、亜硫酸イオン、又はスルホン酸イオンのアニオンが存在することとなり、乳化滴表面のカチオン界面活性剤のパッキングが密になり、乳化滴表面の電荷密度が高くなった状態で、乳化滴界面でのシェル形成を加速させ、コア成分の漏洩を抑えることができる緻密で強固なシェルが形成され、その結果、有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカカプセルが得られると考えられる。

本発明の製造方法において、本発明の効果を阻害しない範囲で、乳化液の系中に硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオン以外の他のアニオン種が共存していてもよい。

[0026] 化合物（Ａ）は、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの塩から選ばれる１種以上である。

スルホン酸化合物は、分子内にスルホン酸基を１以上有する有機化合物であり、具体的には、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸化合物；メタンスルホン酸の脂肪族スルホン酸化合物等が挙げられる。

化合物（Ａ）の塩としては、無機塩が好ましい。例えば、ナトリウム、カリウムのアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

化合物（Ａ）は、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率

で安定に内包化する観点から、好ましくは、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの無機塩から選ばれる１種以上、より好ましくは硫酸、亜硫酸、パラトルエンスルホン酸、及びそれらの無機塩から選ばれる１種以上、更に好ましくは硫酸、亜硫酸、及びそれらの無機塩から選ばれる１種以上、より更に好ましくは硫酸及びその無機塩から選ばれる１種以上、より更に好ましくは硫酸、硫酸ナトリウム、及び硫酸マグネシウムから選ばれる１種以上、より更に好ましくは硫酸及び硫酸ナトリウムから選ばれる１種以上、より更に好ましくは硫酸又はその塩を含むものである。

また、化合物（Ａ）が、硫酸、亜硫酸、及びスルホン酸化合物から選ばれる１種以上である場合には、ゾルーゲル反応の酸触媒としての機能も発揮することができ、乳化滴界面でのシェル形成を加速させ、コア成分の漏洩を抑えることができる緻密で強固なシェルが形成され、有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカカプセルが得られると考えられる。

化合物（Ａ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 本発明の製造方法に用いる化合物（Ａ）の量は、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、カチオン性界面活性剤のカチオン性基の対イオンのモル量に対する含硫黄イオンの合計モル量のモル比〔含硫黄イオン／カチオン性基の対イオン〕として、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．０３以上、更に好ましくは０．０５以上であり、そして、好ましくは２以下、より好ましくは１．５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、より更に好ましくは０．５以下、より更に好ましくは０．３以下、より更に好ましくは０．２以下、より更に好ましくは０．１以下、より更に好ましくは０．０７以下である。

なお、上記のモル比〔含硫黄イオン／カチオン性基の対イオン〕の算出において、含硫黄イオンが２種以上存在する場合には、含硫黄イオンのモル量はそれらの合計モル量であり、また、カチオン性基の対イオンが２種以上存

在する場合には、カチオン性基の対イオンのモル量はそれらの合計モル量である。

また、化合物（A）が酸触媒としての機能を有する場合には、本発明の製造方法に用いる化合物（A）の量は、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、後述するゾルーゲル反応の初期 pH の範囲となるように添加することが好ましい。

[0028] 本発明において、系中のハロゲン化物イオンのモル量に対する含硫黄イオンの合計モル量のモル比〔含硫黄イオン／ハロゲン化物イオン〕は、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.02 以上、更に好ましくは 0.03 以上であり、そして、好ましくは 0.3 以下、より好ましくは 0.15 以下、更に好ましくは 0.1 以下、より更に好ましくは 0.07 以下である。

ここでのハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等である。

なお、上記のモル比〔含硫黄イオン／ハロゲン化物イオン〕の算出において、含硫黄イオンが 2 種以上存在する場合には、含硫黄イオンのモル量はそれらの合計モル量であり、また、ハロゲン化物イオンが 2 種以上存在する場合には、ハロゲン化物イオンのモル量はそれらの合計モル量である。

[0029] （ゾルーゲル反応）

本発明において、乳化液は、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる 1 種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供され、シリカを構成成分とするシェルと、該シェルの内部に前記有機化合物を含むコア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。

前記ゾルーゲル反応は、酸性条件下で行うことが好ましい。

前記ゾルーゲル反応の初期 pH は、シェル源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、更に好ましくは3.5以上であり、そして、シェルの形成と乳化滴の凝集の併発を抑制し、緻密で強固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。

[0030] 前記ゾルーゲル反応の初期pHを所望の範囲に調整するために、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た乳化液が示すpHによっては、任意の酸性又はアルカリ性のpH調整剤を乳化液に添加することが好ましい。

前記乳化液のpHが所望の値以下となる場合には、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。

前記乳化液のpHが所望の値以上となる場合には、酸性のpH調整剤を用いて調整することが好ましい。

[0031] 前述の化合物(A)がpH調整剤として添加することもできるが、化合物(A)以外に酸性のpH調整剤を用いてもよい。該pH調整剤として、塩酸、硝酸等の無機酸；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が挙げられる。

アルカリ性のpH調整剤として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア；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等の有機アミンなどを挙げられる。中でも、好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化アンモニウムから選ばれる1種以上である。

前記pH調整剤は、1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

[0032] 本発明においては、製造容易性の観点から、化合物(A)を酸性のpH調整剤として用いることが好ましい。この場合、化合物(A)は、より好ましくは硫酸、亜硫酸、及びパラトルエンスルホン酸から選ばれる1種以上、更に好ましくは硫酸及び亜硫酸から選ばれる1種以上、より更に好ましくは硫

酸である。

なお、本発明においては、酸性のpH調整剤として、化合物（A）以外の、塩酸、硝酸等の無機塩；クエン酸等の有機酸などを用いた場合でも、化合物（A）として硫酸ナトリウム塩、硫酸マグネシウム塩等を添加することで、化合物（A）として硫酸等のpH調整剤としての機能を有するものを用いた場合と同様の好適なゾルーゲル反応の条件とすることができる。

[0033] 前記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、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、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℃以下に調整することが好ましい。

[0034] 本発明において、前述の工程Iにより得られるシリカカプセルは、水中に分散したシリカカプセルを含有する水分散体として得られる。この工程Iにより得られるシリカカプセルは、単殻構造のシェルを有するシリカカプセルである。

また、本発明において、前記工程Iで得られるシリカカプセルを含有する水分散体に、更にシリカ源を添加してゾルーゲル反応を行い、該シリカカプセルを更に包接するシェルを有するシリカカプセルを形成する工程（以下、「工程II」ともいう）を更に含んでもよい。工程IIにより、工程Iで形成された単殻構造を有する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IIで得られるシリカカプセルは、シェルの厚みが増大した単殻構造を有するシリカカプセルとなることも考えられ、また、工程Iで形成されたシェルを内殻とし、工程IIで形成された外殻とする二重殻構造のシェルを有するシリカカプセルとなることも考えられる。

工程IIにおけるゾルーゲル反応の温度は、工程Iにおけるものと同じでもよい。

工程IIにおけるシリカ源の量は、前記有機化合物の量に対して、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10質量%以上であり、そして、シリカ源の油相液滴内部の残留を抑制し、効率的にシェルへの転化を進行させる観点から、好ましくは50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%以下である。

本発明の製造方法は、製造工程数を低減し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化したシリカカプセルを効率的に製造する観点からは、工程Iのみでシリカカプセルを形成することが好ましい。

また、本発明の製造方法は、シリカカプセルの物理的強度を向上させ、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点からは、工程I及び工程IIを行うことによりシリカカプセルを形成することが好ましい。

[0035] [シリカマイクロカプセルを含有する水分散体]

本発明に係るシリカマイクロカプセル（シリカカプセル）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し、該シリカマイクロカプセルが水中に分散したシリカカプセルを含有する水分散体として得られる。

本発明において、シリカカプセルの用途によってはそのまま水分散体として用いることもできるが、シリカカプセルの用途に応じて、水分散体からシリカカプセルを分離して用いてもよい。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。

[0036] 本発明に係るシリカマイクロカプセルを含有する水分散体中の硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンの合計含有量（含硫黄イオンの合計含有量）は、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくは10ppm以上、より好ましくは13ppm以上、更に好ましくは15ppm以上であり、そして、好ましくは500ppm以下、より好ましくは450ppm以下、更に好ましくは400ppm以下、更には200ppm以下、より更に好ましくは100ppm以下、より更に好ましくは70ppm以下、より更に好ましくは50ppm以下、より更に好ましくは30ppm

m以下である。

シリカマイクロカプセルの水分散体中の含硫黄イオンの合計含有量は、イオンクロマトグラフィーにより、各成分を定量することにより測定することができる。また、各成分の配合量から算出することもできる。

[0037] 本発明に係るシリカカプセルのシェルの平均厚さは、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上であり、そして、好ましくは100 nm以下、より好ましくは70 nm以下、更に好ましくは50 nm以下、より更に好ましくは30 nm以下、より更に好ましくは20 nm以下である。

前記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、シェルの厚さを写真上で実測する。この操作を、視野を変えて行う。得られたデータから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。

[0038] 本発明に係るシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は、シリカカプセルの分散安定性を向上させ、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、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、シリカカプセルの物理的強度を向上させ、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、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 以下である。

前記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。

[0039] 本発明に係るシリカカプセル及びシリカカプセルを含有する水分散体は、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。

[0040] 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の製造方法及びシリカマイクロカプセルを含有する水分散体を開示する。

[0041] <1> 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シリカマイクロカプセルの製造方法であって、

カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる1種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。

[0042] <2> 前記含硫黄イオンが、好ましくは硫酸イオン、亜硫酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、及び脂肪族スルホン酸イオンから選ばれる1種以上であり、より好ましくは硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びパラトルエンスルホネートアニオンから選ばれる1種以上であり、更に好ましくは硫酸イオン及び亜硫酸イオンから選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは硫酸イオンである、前記<1>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

[0043] <3> 前記のシリカマイクロカプセルを形成する工程において、前記乳化液に、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の化合物(A)を添加した後、ゾルーゲル反応に供する、前記<1>又は<2>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

<4> 前記化合物(A)が、好ましくは、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの無機塩から選ばれる1種以上、より好ましくは硫酸、亜硫酸、パラトルエンスルホン酸、及びそれらの無機塩から選ばれる1種以上、更に好ましくは硫酸、亜硫酸、及びそれらの無機塩から選ばれる1種以上、より更に好ましくは硫酸及びその無機塩から選ばれる1種以上、より更に好ましくは硫酸、硫酸ナトリウム、及び硫酸マグネシウムから選ばれる1種以

上、より更に好ましくは硫酸及び硫酸ナトリウムから選ばれる１種以上、より更に好ましくは硫酸又はその塩を含むものである、前記＜３＞に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

＜５＞ 前記化合物（Ａ）の量が、前記カチオン性界面活性剤のカチオン性基の対イオンのモル量に対する含硫黄イオンの合計モル量のモル比〔含硫黄イオン／カチオン性基の対イオン〕として、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．０３以上、更に好ましくは０．０５以上であり、そして、好ましくは２以下、より好ましくは１．５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、より更に好ましくは０．５以下、より更に好ましくは０．３以下、より更に好ましくは０．２以下、より更に好ましくは０．１以下、より更に好ましくは０．０７以下である、前記＜３＞又は＜４＞に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

＜６＞ 系中のハロゲン化物イオンのモル量に対する含硫黄イオンの合計モル量のモル比〔含硫黄イオン／ハロゲン化物イオン〕が、緻密で強固なシェルを形成し、有機化合物を高い内包率で安定に内包化する観点から、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．０２以上、更に好ましくは０．０３以上であり、そして、好ましくは０．３以下、より好ましくは０．１５以下、更に好ましくは０．１以下、より更に好ましくは０．０７以下である、前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

[0044] ＜７＞ 前記シリカ源が、テトラアルコキシシランを主成分として含む、前記＜１＞～＜６＞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。

＜８＞ 前記シリカ源中のテトラアルコキシシランの含有量が、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上、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＜７＞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。

＜９＞ 前記シリカ源の量が、前記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１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは７０質

量%以下、更に好ましくは50質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下である、前記<1>~<8>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。

[0045] <10> 前記カチオン性界面活性剤が、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ハライド、よ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、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、前記<1>~<9>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。

<11> 前記カチオン性界面活性剤の量が、前記有機化合物の量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3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1質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以下である、前記<1>~<10>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。

[0046] <12> 前記乳化液の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、より更に好ましくは0.5 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<1>~<11>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。

<13> 前記水相成分と前記油相成分との乳化に用いる攪拌手段が、ホモジナイザー、高圧分散機、又は超音波分散機である、前記<1>~<12>

のいずれかに記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

[0047] <14> 前記ゾルーゲル反応の初期pHが、好ましくは3.0以上、より好ましくは3.3以上、更に好ましくは3.5以上であり、そして、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、前記<1>~<13>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。

<15> 前記ゾルーゲル反応の反応温度が、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、前記<1>~<14>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。

[0048] <16> 前記有機化合物の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>~<15>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。

<17> 前記有機化合物が、好ましくは、香料、香料前駆体、油剤（保湿剤）、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（保湿剤）、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、保湿剤、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>~<16>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。

<18> 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50 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、更

に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、前記<1>～<17>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。

[0049] <19> 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シリカマイクロカプセルの製造方法であって、

カチオン性界面活性剤として第4級アンモニウム塩を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びテトラアルコキシシランを主成分として含むシリカ源を含む油相成分と、を乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる1種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程を含み、

前記有機化合物が香料及び香料前駆体から選ばれる1種以上である、シリカマイクロカプセルの製造方法。

[0050] <20> 前記のシリカマイクロカプセルを形成する工程において、前記乳化液に、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の化合物(A)を添加した後、ゾルーゲル反応に供する、前記<19>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

<21> 前記化合物(A)の量が、前記カチオン性界面活性剤のカチオン性基の対イオンのモル量に対する含硫黄イオンの合計モル量のモル比〔含硫黄イオン／カチオン性基の対イオン〕として、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは2以下、より好ましくは1.5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、より更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.3以下、より更に好ましくは0.2以下、より更に好ましくは0.1以下、より更に好ましくは0.07以下である、前記<20>に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。

<22> 前記有機化合物の 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<19>～<21>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。

<23> 前記乳化液の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、より更に好ましくは0.5 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>～<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。

<24> 前記ゾルーゲル反応の初期pHが、好ましくは3.0以上、より好ましくは3.3以上、更に好ましくは3.5以上であり、そして、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、前記<19>～<23>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。

[0051] <25> 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シリカマイクロカプセルを含有する水分散体であって、

シリカマイクロカプセルを含有する水分散体中の硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンの合計含有量（含硫黄イオンの合計含有量）が、好ましくは10 ppm以上、より好ましくは13 ppm以上、更に好ましくは15 ppm以上であり、そして、好ましくは500 ppm以下、より好ましくは450 ppm以下、更に好ましくは400 ppm以下、更には200 ppm以下、より更に好ましくは100 ppm以下、より更に好ましくは70 ppm以下、より更に好ましくは50 ppm以下、より更に好ましくは30 ppm以下である。10 ppm以上500 ppm以下である、水分散体。

実施例

[0052] 実施例及び比較例で用いた各種測定は、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、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有する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。

[0053] <モデル香料A>

シリカ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 $cLogP$ 値：4.3）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の全成分の $cLogP$ 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。

[0054] [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	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
その他	46	

[0055] 実施例1

(工程I)

0.30gのコータミン60W（商品名、花王株式会社性；セチルトリメチルアンモニウムクロライド（以下の表2中では「CTAC」と表記する）、有効成分30質量%）を74.70gのイオン交換水で希釈して水相成分を調製した。この水相成分に、20gのモデル香料Aと5gのテトラエトキシシラン（以下、「TEOS」と表記する）を混合して調製した油相成分を加え、回転数7,000rpmに設定したホモミキサー（HsiangTai製、モデル：HM-310）を用いて混合液を乳化し、乳化液（1）を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $1.1\mu m$ であった。

次いで、得られた乳化液（１）に１質量％硫酸水溶液０．１６ｇを添加してｐＨを３．８に調整した乳化液（１'）を得た後、該乳化液（１'）を攪拌翼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からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体（Ⅰ）を得た。得られたシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は２．１μｍであった。

[0056] 実施例２

（工程Ⅰ）

実施例１と同様にして乳化液（１）を得た。

次いで、得られた乳化液（１）に１質量％亜硫酸水溶液０．２９ｇを添加してｐＨを３．８に調整した乳化液（２'）を得た後、該乳化液（２'）を、攪拌翼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からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体（Ⅱ）を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は２．２μｍであった。

[0057] 実施例３

（工程Ⅰ）

実施例１と同様にして乳化液（１）を得た。

次いで、得られた乳化液（１）に１質量％パラトルエンスルホン酸水溶液０．４１ｇを添加してｐＨを３．７に調整した乳化液（３'）を得た後、該乳化液（３'）を、攪拌翼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からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体（Ⅲ）を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は２．１μｍであった。

[0058] 実施例４

（工程Ⅰ）

実施例１と同様にして乳化液（１）を得た。

次いで、得られた乳化液（１）に１質量％硫酸ナトリウム水溶液０．２９

gを添加した後、0.1 N塩酸水溶液を添加してpHを3.8に調整し、乳化液(4')を得た後、該乳化液(4')を、攪拌翼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からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体(IV)を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.2 μm であった。

[0059] 実施例5

(工程I)

実施例1と同様にしてシリカカプセルを含有する水分散体(I)を100.16 g得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(I) 13.00 gに対し、0.40 gのTEOSを10秒かけて追添加した後、液温を30℃に保ちつつ24時間攪拌し、室温まで冷却することにより、上記シリカカプセルを包接する第二のシェルを形成し、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を含む水分散体(V)を得た。該シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.1 μm であった。

[0060] 実施例6

(工程I)

実施例4と同様にしてシリカカプセルを含有する水分散体(IV)を100.29 g得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(IV) 13.00 gに対し、0.39 gのTEOSを10秒かけて追添加した後、液温を30℃に保ちつつ24時間攪拌し、室温まで冷却することにより、上記シリカカプセルを包接する第二のシェルを形成し、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を含む水分散体(VI)を得た。該シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.2 μm であった。

[0061] 比較例 1

(工程 I')

実施例 1 と同様にして乳化液 (1) を得た。

次いで、得られた乳化液 (1) に 0.1 N 塩酸水溶液を添加して pH を 3.8 に調整した乳化液 (C1') を得た後、該乳化液 (C1') を、攪拌翼を備えたセパ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 からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体 (C I) を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は 2.1 μm であった。

[0062] 比較例 2

(工程 I')

実施例 1 と同様にして乳化液 (1) を得た。

次いで、得られた乳化液 (1) に 1 質量%硝酸水溶液を添加して pH を 3.8 に調整した乳化液 (C2') を得た後、該乳化液 (C2') を、攪拌翼を備えたセパ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 からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体 (C II) を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は 2.2 μm であった。

[0063] 比較例 3

(工程 I')

実施例 1 と同様にして乳化液 (1) を得た。

次いで、得られた乳化液 (1) に 10 質量%クエン酸水溶液を添加して pH を 3.8 に調整した乳化液 (C3') を得た後、該乳化液 (C3') を、攪拌翼を備えたセパ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 からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含有する水分散体 (C III) を得た。シリカカプセルのメジアン径 D_{50} は 2.1 μm であった。

[0064] [シリカカプセルの評価]

〔香料成分の内包率の評価〕

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 で得られたシリカカプセルを含有する水分散体 30 mg をそれぞれスポイトですくい取って、イオン交換水 50 g 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。

さらに、メンブレンフィルター上で、イオン交換水 10 mL、次いでヘキサン 10 mL によりシリカカプセルを洗浄後、該シリカカプセルを、内部標準としてドデカンを 20 μ g/mL の濃度で含むアセトニトリル 10 mL に浸漬し、超音波照射装置（Branson 社製、型式「5510」）を用いて、出力 180 W、発振周波数 42 kHz の条件で超音波を 60 分間照射し、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各香料成分の量 α とした。次いで、以下の式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 2 に示す。

香料成分の内包率 (%) = { (シリカカプセルに内包されていた各香料成分の量 α) / (シリカカプセルの水分散体 30 mg に含まれる各香料成分の量 β) } $\times$ 100

なお、上記式における香料成分の量 β は、用いたモデル香料の組成、及びシリカカプセルを含有する水分散体中の含有量から算出した。

[0065]

[表2]

表2	工程 I												工程 II		評価
	乳化液				化合物 (A)			化合物 (A)		シリカ カプセル を含有する 水分散体	モデル香料Aに含まれる 香料成分の内の比率(%)				
	水相成分		油相成分		乳化滴 の メジアン 径D50 (μm)	種	添加量	化合物 (A)							
	カチオン性 界面活性剤 の添加量 (質量%) *1	カチオン性 界面活性剤 の種	有機 化合物 の種	シリカ源 (TEOS) の添加量 (質量%) *1											
実施例 1	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	硫酸	0.059	-	0.059	3.8	無し	16	97	100	
実施例 2	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	亜硫酸	0.129	-	0.129	3.8	無し	29	93	94	
実施例 3	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	ハトリル エン スルホン酸	0.085	-	0.085	3.7	無し	41	74	86	
実施例 4	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	硫酸 ナトリウム	0.070	塩酸	0.062	3.8	無し	19	98	97	
実施例 5	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	硫酸	0.059	-	0.059	3.8	有り	15	87	98	
実施例 6	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	硫酸 ナトリウム	0.070	塩酸	0.062	3.8	有り	19	93	96	
比較例 1	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	-	-	塩酸	-	3.8	無し	-	36	63	
比較例 2	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	-	-	硝酸	-	3.8	無し	-	28	60	
比較例 3	CTAC	0.45	モデル 香料A	25	1.1	-	-	クエン酸	-	3.8	無し	-	15	53	

*1: 有機化合物に対する添加量(質量%)
*2: 各成分の配合量からの算出値(ppm)

[0066] 表2から、実施例で得られたシリカカプセルは、比較例と比べて、香料成分の内包率が高いことがわかる。また、実施例で得られたシリカカプセルは、内包率の評価の際に吸引ろ過を経ているにも関わらず、高い内包率を保持し、安定に内包できていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明によれば、香料等の有効成分である有機化合物を高い内包率で安定に内包化されたシリカカプセルを得ることができるため、該シリカカプセル及びシリカカプセルを含有する水分散体は香料等の有効成分を配合する各種製品に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 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シリカマイクロカプセルの製造方法であって、
- カチオン性界面活性剤を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びシリカ源を含む油相成分とを乳化して得られる乳化液を、硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンから選ばれる1種以上の含硫黄イオンの存在下、ゾルーゲル反応に供し、シリカマイクロカプセルを形成する工程を含む、シリカマイクロカプセルの製造方法。
- [請求項2] 前記のシリカマイクロカプセルを形成する工程において、前記乳化液に、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の化合物(A)を添加した後、ゾルーゲル反応に供する、請求項1に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。
- [請求項3] 前記化合物(A)が、硫酸、亜硫酸、スルホン酸化合物、及びそれらの無機塩から選ばれる1種以上である、請求項2に記載のシリカマイクロカプセルの製造方法。
- [請求項4] 前記シリカ源の量が、前記有機化合物の量に対して、10質量%以上100質量%以下である、請求項1～3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。
- [請求項5] 前記カチオン性界面活性剤が、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る、請求項1～4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。
- [請求項6] 前記乳化液の乳化滴のメジアン径 D_{50} が0.1 μm 以上10 μm 以下である、請求項1～5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。
- [請求項7] 前記ゾルーゲル反応の初期pHが、3.0以上4.5以下である、請求項1～6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。
- 。

- [請求項8] 前記有機化合物が、香料、香料前駆体、保湿剤、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種以上である、請求項１～７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。
- [請求項9] シリカ源が、テトラアルコキシシランを主成分として含む、請求項１～８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。
- [請求項10] 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シリカマイクロカプセルを含有する水分散体であって、
硫酸イオン、亜硫酸イオン、及びスルホン酸イオンの合計含有量が、１０ppm以上５００ppm以下である、水分散体。