

明 細 書

発明の名称：マイクロカプセルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロカプセルの製造方法に関する。

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、ポリウレア／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。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、シリカカプセルの内包成分が、シェルの崩壊、シェルへの溶解、又はシェルに存在する微細孔を通じた拡散によって、その一部が外部環境へ溶出してしまふ。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等の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、マイクロカプセル水中油滴型エマルジョンの形成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い、シェルの緻密性が高いシリカシェルが得られることが記載されている。

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マイクロカプセルの製造方法であって、

工程1：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（1）水分散体を得る工程、及び

工程2：工程1で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源の存在下、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（1）を包接するシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含む、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、シェルの緻密性又は強度が不十分であるためか、香料等の機能性油剤、特に界面張力が低い香料を十分安定に内包化することができず、シリカカプセルを得た後のろ過等の操作によって内包率が低下することが判明した。

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

化できるマイクロカプセルの製造方法に関する。

[0007] 本発明者は、マイクロカプセルのシェルをゾルーゲル反応工程を経て形成するマイクロカプセルの製造方法において、系中に存在するコロイダルシリカ等のシリカ源がシェルの緻密性及び強固さに影響を与えることに着目し、シリカ源のゾルーゲル反応の際にアニオン性界面活性剤が存在することで、コア成分として有機化合物を高い内包率で内包した、緻密で強固なシェルを有するマイクロカプセルが得られることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔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マイクロカプセルの製造方法であって、

工程１：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（１）水分散体を得る工程、及び

工程２：工程１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源の存在下、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接するシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含む、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マイクロカプセルの製造方法であって、

工程１：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（１）と、シリカ源とが共存した水分散体を得る工程、及び

工程２：工程１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接するシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含む、マイクロカプセルの製造方法。

[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できる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] [マイクロカプセルの製造方法]

本発明のマイクロカプセル（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の製造方法であって、

工程 1：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（1）水分散体を得る工程、及び

工程 2：工程 1 で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源の存在下、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（1）を包接するシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含む。

更に、本発明のマイクロカプセル（シリカカプセル）の製造方法は、有機化合物の内包率を向上させる観点から、工程 1 が下記工程 1' であることが好ましい。

工程 1'：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（1）と、シリカ源とが共存した水分散体を得る工程

[0010] 本発明に係るマイクロカプセルは、有機化合物の内包率を向上させる観点から、2 段階のゾルーゲル反応工程を経て得られる。すなわち、本発明のマイクロ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マイクロカプセル（シリカカプセル）の製造方法であって、下記の工程 1-1 と、工程 2-1 又は工程 2-2 とを含む、マイクロカプセルの製造方法に関する。

工程 1-1：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、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）（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 2-1：工程 1-1 で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（1）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程

工程 2-2：工程 1-1 で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤及

びシリカ源を添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程を含む。

[0011] 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。また、本発明における「シリカ源」は、シェルを形成し得る物質から生成するシリカゾル及びコロイダルシリカを含む。

なお、シリカカプセル（１）を含有する水分散体中に存在するシリカ源は、肉眼又は顕微鏡等により確認することができる場合があるが、イオンクロマトグラフィーを用いることや遠心分離して、水相とカプセル相を分離した際に、水相の白濁、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析により、Ｓｉを測定することにより確認することもできる。

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。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。

[0012] 本発明の製造方法によれば、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。

シリカカプセルのシェルをゾルーゲル反応工程を経て形成するシリカカプセルの製造方法において、コロイダルシリカ等のシリカ源が系中に存在するシリカカプセルを含有する水分散体にアニオン性界面活性剤を添加し、該シリカ源のゾルーゲル反応の際にアニオン性界面活性剤が存在することで、アニオン性界面活性剤はシェルを形成せずに系中に存在するコロイダルシリカ

に優先的に吸着すると考えられる。その結果、コロイダルシリカがより負に帯電するため、カチオン性を帯びたシリカカプセルのシェルに吸着しやすくなり、シェルの表面に積層するシリカの量の増大又はシェルの緻密性の向上により、ろ過等の操作を経た場合であっても、コア成分として有機化合物を高い内包率で保持した、緻密で強固なシェルを有するシリカカプセルが得られると考えられる。

また、シリカカプセルのシェルを２段階のゾルーゲル反応工程を経て形成するシリカカプセルの製造方法において、１段階目の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ことにより、形成される第一のシェルはカチオン性界面活性剤により正に帯電した表面状態となる。そして、２段階目のゾルーゲル反応の際にアニオン性界面活性剤が存在することで、アニオン性界面活性剤はシェルを形成せずに系中に存在するコロイダルシリカに優先的に吸着すると考えられる。その結果、コロイダルシリカがより負に帯電するため、正に帯電した第一のシェルに吸着しやすくなり、第一のシェルの表面に積層するシリカの量の増大又はシェルの緻密性の向上により、ろ過等の操作を経た場合であっても、コア成分として有機化合物を高い内包率で保持した、緻密で強固なシェルを有するシリカカプセルが得られると考えられる。

そして、上記のような緻密で強固なシェルを有するシリカカプセルが得られる効果は、シリカの量の増大と共にシェルの緻密性が向上することによる効果が有力ではないかと考えられる。

[0013] (工程１：シリカカプセル(１)水分散体を得る工程)

工程１は、有機化合物を含むシリカマイクロカプセル(１)(シリカカプセル(１))水分散体を得る工程である。

工程１で得られる水分散体は、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(１)を含む。

更に、工程１は下記工程１'であることが好ましい。

工程 1' : 有機化合物を含むシリカマイクロカプセル (1) と、シリカ源とが共存した水分散体を得る工程

工程 1' で得られる水分散体は、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 (1) を含み、該水分散体の系中に更にシリカ源が存在するものである。

[0014] <シリカ源>

前記シリカ源は、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。

[0015] 工程 1' でシリカマイクロカプセル (1) を形成するために添加するシリカ源の量は、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、工程 1' 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 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 40 質量%以下、より更に好ましくは 30 質量%以下である。

[0016] [工程 1 - 1]

工程 1 は、有機化合物の内包率を向上させる観点から、好ましくは下記の

工程 1 - 1 である。

工程 1 - 1 : 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、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) 水分散体を得る工程

[0017] <カチオン性界面活性剤>

シリカカプセル (1) 水分散体の製造に用いられるカチオン性界面活性剤としては、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。

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。

[0018] 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。

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。

[0019] 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。

[0020] シリカカプセル(1)水分散体の製造に用いられるカチオン性界面活性剤の量は、安定な乳化液を得る観点から、工程1-1の有機化合物の量に対して、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.7質量%以上、より更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2.5質量%以下である。

[0021] <有機化合物>

本発明に係るシリカカプセル(1)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、好ましくは、香料、香料前駆体、油剤(例えば、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、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、香料前駆体及び保湿剤から選ばれる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。

[0022] 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。

[0023] 前記有機化合物は、安定な乳化液を得る観点から、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「 $\text{Log } P$ ($\text{cLog } P$)」であり、プロ

グラムCLOGP v4.01により計算した $cLogP$ 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 $cLogP$ 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。

前記有機化合物の $cLogP$ 値が1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カプセル化率（以下、「内包率」ともいう）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カプセル化率（内包率）を向上させることができる。

[0024] 本発明の製造方法は、前記有機化合物を高い内包率で内包化できるため、該有機化合物は、界面張力の低いものであってもよい。

従来法では、油水界面張力の低い有機化合物を内包しようとする、シェール形成場へのシリカゾルの吸着を阻害するため、高い内包率での内包化が難しかったものと考えられる。これに対し、本発明ではアニオン性界面活性剤の添加により、シリカ源としてシリカゾル又はコロイダルシリカのシェール形成場への吸着が促進されるため、高い内包率での内包化を達成できると考えられる。

当該観点から、前記有機化合物の油水界面張力は、好ましくは 5 mN/m 以上、より好ましくは 8 mN/m 以上、更に好ましくは 10 mN/m 以上であり、そして、好ましくは 35 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より測定すること

ができる。

[0025] 工程 1-1 で得られる乳化液の総量に対する油相成分の量は、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%以下である。

[0026] さらに工程 1-1 は、好ましくは下記の工程 1-1-1～工程 1-1-3 を含む。

工程 1-1-1：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 1-1-2：シリカカプセルに内包する 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 1-1-3：工程 1-1-1 で得られた水相成分と工程 1-1-2 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

水相成分と油相成分の混合及び乳化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）、「キャピトロン」（商品名、大平洋機工株式会社製）等を用いることもできる。

[0027] 工程 1-1 における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 $0.1\ \mu\text{m}$ 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 $3\ \mu\text{m}$ 以下である。

前記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。

[0028] 工程 1-1 は、前述の乳化液を、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である。

[0029] 工程 1-1 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、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 に調整するために、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 1-1 は、好ましくは、さらに下記の工程 1-1-4 を含んでもよい。

工程 1-1-4：得られた乳化液の pH を、pH 調整剤を用いて調整する工程

[0031] 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を挙げられ、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。

[0032] 工程 1-1 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ために、好ましくは 5°C 以上、より好ましくは 10°C 以上、更に好ましくは 15°C 以上、より更に好ましくは 20°C 以上であり、そして、好ましくは 60°C 以下、より好ましくは 50°C 以下、更に好ましくは 40°C 以下に調整することが好ましい。

[0033] (工程2：アニオン性界面活性剤の添加及びゾルーゲル反応工程)

工程2は、工程1で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、シリカカプセル(1)を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である。

[0034] <アニオン性界面活性剤>

本発明においてアニオン性界面活性剤は、有機化合物の内包率を高める観点から、親水基としてアニオン性基と親油基とを分子中に有するものである。該アニオン性基としては、硫酸エステル基($-\text{OSO}_3\text{M}$)、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{M}$)、カルボキシ基($-\text{COOM}$)、リン酸基($-\text{OPPO}_3\text{M}_2$)等の解離して水素イオンが放出されることにより酸性を呈する基、又はそれらの解離したイオン形($-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{OPPO}_3^{2-}$ 、 $-\text{OPPO}_3^-\text{M}$)等が挙げられる。上記化学式中、Mは、アニオン性基の対イオンを示す。

[0035] アニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩；アルキルベンゼンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；アルケニルコハク酸塩、炭素数8以上22以下の脂肪酸塩等のカルボン酸塩などのアニオン性基を有する低分子分散剤； β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等の芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩、アクリル酸単独重合体、アクリル酸共重合体、マレイン酸単独重合体、マレイン酸共重合体等のアニオン性基を有する高分子分散剤などが挙げられる。

前記アニオン性分散剤は、1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

[0036] アニオン性界面活性剤のアニオン性基の対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；炭素数2又は3のアルカノール基を1～3個有するアルカノールアンモニウム（例えばモノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、トリイソプロパノールアンモニウム等）が挙げられる。

[0037] アニオン性界面活性剤は、これらの中でも、有機化合物の内包率を高める観点から、好ましくはアニオン性基を有する低分子分散剤、及びアニオン性基を有する高分子分散剤から選ばれる1種以上であり、より好ましくはアニオン性基を有する低分子分散剤であり、更に好ましくは硫酸エステル塩であり、更に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、及びアルキル硫酸エステル塩から選ばれる1種以上であり、より更に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、及びアルキル硫酸エステル塩から選ばれる1種以上、より更に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩である。

[0038] 工程2、又は後述する工程2-1若しくは工程2-2において、本発明の効果を阻害しない範囲でノニオン性分散剤が共存していてもよい。

ノニオン性分散剤としては、炭素数8以上22以下のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

[0039] 工程2においてアニオン性界面活性剤は、シェルの表面へのシリカの積層を促進させ、シェルの緻密性を向上させ、有機化合物の内包率を高める観点

から、シリカカプセル（１）の表面電荷が負に帯電しない範囲で添加することが好ましい。当該観点から、工程２におけるアニオン性界面活性剤の添加量は、シリカカプセル（１）を含有する水分散体の量に対して、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３質量％以下、より好ましくは２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０．５質量％以下である。

[0040] 〔工程２－１及び工程２－２〕

工程２は、有機化合物の内包率を向上させる観点から、好ましくは工程２－１又は工程２－２である。

工程２－１：工程１－１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程

工程２－２：工程１－１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤及びシリカ源を添加した後、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程

[0041] 工程２として、工程１－１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、そのままゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程（工程２－１）を行ってもよいが、有機化合物の内包率を向上させる観点から、工程２は工程２－２であることが好ましい。

工程２－１及び工程２－２におけるアニオン性界面活性剤の添加量は、シリカカプセル（１）を含有する水分散体の量に対して、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３質量％以下、より好ましくは２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０．５質量％以下である。

[0042] <シリカ源>

工程 2-2 で添加するシリカ源は、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、ゾルーゲル反応を促進する観点から、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。

工程 2-2 で用いるシリカ源は、トリエトキシシランやトリメト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。

[0043] 工程 2-2 におけるシリカ源、好ましくはテトラアルコキシシランの添加量は、シリカカプセル (1) を包接した第二のシェルを形成させる観点から、工程 1-1 の有機化合物の量に対して、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 13 質量%以上であり、そして、水相中に分散するシリカゾルの生成を抑制し、シェルの緻密性及び物理的強度を向上させ、有機化合物の内包性を向上させる観点、及び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 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、より更に好ましくは 20 質量%以下である。

[0044] 工程 2-2 におけるシリカ源、好ましくはテトラアルコキシシランの添加量は、第一のシェルを包接した第二のシェルを形成させる観点から、工程 1-1 で得られた水分散体の量に対して、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 1.5 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 2.8 質量%以上であり、そして、水相中に分散するシリカゾルの生成を抑制し、シェルの緻密性及び物理的強度を向上させ、有機化合物の内包性を

向上させる観点、及び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10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

工程2-2におけるシリカ源、好ましくはテトラアルコキシシランの添加量は、第一のシェルを包接した第二のシェルを形成させる観点から、工程1-1で得られた水分散体にアニオン性界面活性剤を添加して得られる水分散体の量に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは1.5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2.8質量%以上であり、そして、水相中に分散するシリカゾルの生成を抑制し、シェルの緻密性及び物理的強度を向上させ、有機化合物の内包性を向上させる観点、及び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10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0045] 工程2-2において、工程1-1で得られるシリカカプセル(1)水分散体に添加するシリカ源、好ましくは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。

[0046] 工程2、又は工程2-1若しくは工程2-2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、より更に好ましくは20℃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。

なお、工程1-1のゾルーゲル反応と工程2-1又は工程2-2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。

[0047] (マイクロカプセル)

本発明に係るマイクロカプセル(シリカカプセル)は、水中に分散した水分散体として得られる。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、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。

[0048] 本発明に係るシリカカプセルは、1種以上の有機化合物からなるコアと、コアを包接する第一のシェルと、第一のシェルを包接する第二のシェルとを有する。

本発明に係るシリカカプセルの第一のシェルは、コアを包接し、シリカを構成成分として含み、好ましくは5 nm以上20 nm以下の平均厚さを有し、第二のシェルは、第一のシェルを包接し、シリカを構成成分として含み、好ましくは10 nm以上100 nm以下の平均厚さを有する。

[0049] 本発明に係るシリカカプセルの第一のシェル及び第二の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、第一のシェル及び第二の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第一のシェル及び第二の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。

[0050] 本発明に係るシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は、有機化合物の内包率を向上させる観点、及び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 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、有機化合物の内包率を向上させる観点から、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。

[0051] 本発明に係るシリカカプセルは、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。

本発明に係るシリカカプセルは、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、中でも、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。

[0052] 上述した実施の形態に加え、本発明は以下のマイクロカプセルの製造方法を開示する。

＜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マイクロカプセルの製造方法であって、

工程1：有機化合物を含むシリカマイクロカプセル（1）水分散体を得る工程、及び

工程2：工程1で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ源の存在下、ゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（1）を包接するシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含む、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マイクロカプセルの製造方法であって、

下記の工程1-1と、工程2-1又は工程2-2とを含む、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、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2-1：工程1-1で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤を

添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程

工程２－２：工程１－１で得られた水分散体に、アニオン性界面活性剤及びシリカ源を添加した後、シリカ源のゾルーゲル反応を行い、上記シリカマイクロカプセル（１）を包接する第二のシェルを有するマイクロカプセルを形成する工程

<３>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る、<１>又は<２>に記載のマイクロカプセルの製造方法。

<４>前記カチオン性界面活性剤が、好ましくはアルキルトリメチルアンモニウム塩である、<１>～<３>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<５>前記カチオン性界面活性剤が、好ましくはアルキルトリメチルアンモニウムクロライドである、<１>～<４>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<６>前記カチオン性界面活性剤が、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種以上である、<１>～<５>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<７>前記カチオン性界面活性剤が、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、<１>～<６>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<８>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、<１>～<７>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<９>前記有機化合物の $cLogP$ 値が、好ましくは１以上３０以下である、<１>～<８>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<１０>前記有機化合物の $cLogP$ 値が、好ましくは２以上２０以下である、<１>～<９>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<１１>前記有機化合物の $cLogP$ 値が、好ましくは３以上１０以下で

ある、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜12＞前記工程1-1は、好ましくは下記の工程1-1-1～工程1-1-3を含む、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

工程1-1-1：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1-1-2：シリカカプセルに内包する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1-1-3：工程1-1-1で得られた水相成分と工程1-1-2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

＜13＞前記工程1-1は、好ましくは、さらに下記の工程1-1-4を含む、＜1＞～＜12＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

工程1-1-4：得られた乳化液のpHを、pH調整剤を用いて調整する工程

＜14＞前記工程2におけるアニオン性界面活性剤の添加量は、シリカカプセル（1）を含有する水分散体の量に対して、好ましくは0.1質量%以上3質量%以下である、＜1＞～＜13＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜15＞前記工程2におけるアニオン性界面活性剤の添加量は、シリカカプセル（1）を含有する水分散体の量に対して、好ましくは0.2質量%以上2質量%以下である、＜1＞～＜14＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜16＞前記工程2におけるアニオン性界面活性剤の添加量は、シリカカプセル（1）を含有する水分散体の量に対して、好ましくは0.3質量%以上1質量%以下である、＜1＞～＜15＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

実施例

[0053] 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、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。

[0054] 〔油水界面張力〕

シリカカプセルに内包す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。

[0055] <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：3.7、比重：0.96、油水界面張力：11.6 mN/m）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。

[0056] [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	4	3.3
ローズオキサイド	4	3.6
メントン	4	2.9
シトロネロール	42	3.6
ゲラニオール	21	3.5
リナリルアセテート	17	4.4
その他	8	

[0057] 実施例 1

(工程1〔工程1-1〕)

0.50g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(CTAC)、有効成分30質量%)を74.50g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」ともいう)を混合して調製した油相成分を加え、回転数7,000rpmに設定したホモキサー(Hsiang Tai製、モデル:HM-310)を用いて混合液を乳化した後、該ホモキサーの回転数を8,500rpmに変更してさらに乳化し、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0.2N塩酸0.09gを用いて3.8に調整した後、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、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第一の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。

なお、得られた水分散体をICP(誘導結合プラズマ)分析した結果、Siが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

(工程2〔工程2-2〕)

工程1〔工程1-1〕で得られた水分散体の総量100.09gから取り出した13gに対し、0.17gのエマール125A(商品名、花王株式会社製;ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、有効成分25質量%)を加え、均一混合させてシリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体に対し、0.43gのTEOSを添加した後、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(A1)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(A1)のメジアン径 D_{50} は2.9 μm であった。

[0058] 実施例 2

(工程 1 [工程 1-1])

2. 50 g のコータミン 60W (商品名、花王株式会社製; CTAC、有効成分 30 質量%) を 148.75 g 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、40 g のモデル香料 A と 10 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、回転数 7,000 rpm に設定した前記ホモミキサーを用いて混合液を乳化した後、該ホモミキサーの回転数を 8,500 rpm に変更し、さらに乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は 1.0 μm であった。

次いで、得られた乳化液の pH を 0.2 N 塩酸 0.15 g を用いて 3.8 に調整した後、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第一の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。

なお、得られた水分散体を ICP (誘導結合プラズマ) 分析した結果、Si が検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

(工程 2 [工程 2-2])

工程 1 [工程 1-1] で得られた水分散体の総量 201.4 g から取り出した 13 g に対し、0.16 g のエマル 125A (商品名、花王株式会社製; ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、有効成分 25 質量%) を加え、シリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体に対し、0.40 g の TEOS を添加した後、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 (A2) を含む水分散体を得た。シリカカプセル (A2) のメジアン径 D_{50} は 2.9 μm であった。

[0059] 実施例 3

(工程1〔工程1-1〕)

実施例2の(工程1〔工程1-1〕)と同じ操作によりシリカカプセル(1-3)を含有する水分散体を得た。

なお、得られた水分散体をICP(誘導結合プラズマ)分析した結果、Siが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

(工程2〔工程2-2〕)

工程1〔工程1-1〕で得られた水分散体の総量201.4gから取り出した13gに対し、0.20gのラテムルE-108MB(商品名、花王株式会社製;ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、有効成分20質量%)を加え、シリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体に対し、0.40gのTEOSを添加した後、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(A3)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(A3)のメジアン径 D_{50} は8.0 μm であった。

[0060] 実施例4

(工程1〔工程1-1〕)

実施例2の(工程1〔工程1-1〕)に同じ操作によりシリカカプセル(1-4)を含有する水分散体を得た。

なお、得られた水分散体をICP(誘導結合プラズマ)分析した結果、Siが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

(工程2-2)

工程1〔工程1-1〕で得られた水分散体の総量201.4gから取り出した13gに対し、0.13gのエマールTD(商品名、花王株式会社製;ラウリル硫酸トリエタノールアミン塩、有効成分40質量%)を加え、シリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体に対し、0.40gのT

ＥＯＳを添加した後、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（Ａ４）を含む水分散体を得た。シリカカプセル（Ａ４）のメジアン径 D_{50} は３．８μmであった。

[0061] 実施例５

（工程１〔工程１－１〕）

実施例２の（工程１〔工程１－１〕）に同じ操作によりシリカカプセル（１－５）を含有する水分散体を得た。

なお、得られた水分散体をＩＣＰ（誘導結合プラズマ）分析した結果、Ｓｉが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

（工程２〔工程２－２〕）

工程１〔工程１－１〕で得られた水分散体の総量２０１．４ｇから取り出した１３ｇに対して、０．１３ｇのエマール２０Ｔ（商品名、花王株式会社製；ポリオキシエチレン（３）ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン塩、有効成分４０質量％）を加え、シリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体に対し、０．４０ｇのＴＥＯＳを添加した後、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（Ａ５）を含む水分散体を得た。シリカカプセル（Ａ５）のメジアン径 D_{50} は５．８μmであった。

[0062] 比較例１

（工程１〔工程１－１〕）

０．３０ｇのコータミン６０Ｗ（商品名、花王株式会社製；ＣＴＡＣ、有効成分３０質量％）を８４．７０ｇ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、１０ｇのモデル香料Ａと５ｇのＴＥＯＳを混合して調製した油相成分を加え、回転数７，０００rpmに設定した前記ホモミ

キサーを用いて混合液を乳化した後、該ホモミキサーの回転数8500rpmに変更し、さらに乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.0 μm であった。

次いで、得られた乳化液のpHを0.2N塩酸0.12g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、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第一のシェルとを有するシリカカプセル(1-C1)を含有する水分散体を得た。

なお、得られた水分散体をICP(誘導結合プラズマ)分析した結果、Siが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

(工程2'〔工程2-2'〕)

工程1〔工程1-1〕で得られた水分散体の総量100.12gから取り出した15gに対し、0.41gのTEOSを添加した後、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(AC1)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(AC1)のメジアン径 D_{50} は4.1 μm であった。

[0063] 比較例2

(工程1〔工程1-1〕)

1.27gのコータミン60W(商品名、花王株式会社製;CTAC、有効成分30質量%)を74.73g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4gのTEOSを混合して調整した油相成分を加え、回転数7,000rpmに設定した前記ホモミキサーを用いて混合液を乳化した後、該ホモミキサーの回転数8,500rpmに変更し、さらに乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴の平均粒径は1.1 μm であった。

得られた乳化液のpHを0.2N塩酸0.09g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、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第一のシェルとを有するシリカカプセル（1-C2）を含有する水分散体を得た。

なお、得られた水分散体をICP（誘導結合プラズマ）分析した結果、Siが検出されたことから、水分散体中にシリカ源が存在することが確認された。

（工程2' '〔工程2-2' '〕）

工程1〔工程1-1〕で得られた水分散体の総量100.09gから取り出した13gに対し、0.20gのエマルゲン108（商品名、花王株式会社製；ポリオキシエチレン라우リルエーテル（ノニオン性界面活性剤）、有効成分100質量%）を加え、シリカカプセルの水分散体を得た。次いで、該水分散体13gに対し、0.42gのTEOSを添加した後、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（AC2）を含む水分散体を得た。シリカカプセル（AC2）のメジアン径 D_{50} は平均粒径7.0 μm であった。

[0064]〔マイクロカプセルの評価〕

〔香料成分の内包率の評価〕

実施例1～5及び比較例1, 2で得られたシリカカプセル（A1）～（A5）及び（AC1）, （AC2）を含む水分散体80mgをスポイトですくい取って、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、内部標準としてドデカン（ $10\mu\text{g/mL}$ ）の濃度で含むアセトニトリル10mL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1 8 0 W、発振周波数4 2 k H zの条件で超音波を6 0分照射し、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「D I S M I C」、型式「1 3 J P 0 2 0 A N」）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。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。実施例1～5及び比較例1，2の結果を以下の表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香料成分の量 α ）／（シリカカプセルの水分散体8 0 m gに含まれる香料成分の量 β ） } × 1 0 0

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の水分散体中の含有量から算出した。

[0065]

[表2]

表2

工程1〔工程1-1〕					工程2〔工程2-2〕					評価					
水相成分		油相成分		乳化液	ゾルゲル 反応の 初期pH	アニオン性 界面活性剤 種	アニオン性 界面活性剤 の添加量 (質量%) *3	シリカ源 (TEOS)の 添加量 (質量%) *4	シリカ カセル 種	モデル香料Aに含まれる香料成分の内包率(質量%)					
カチオン性 界面活性剤 種	カチオン性 界面活性剤 の添加量 (質量%) *1	有機 化合物 種	シリカ源 (TEOS)の 添加量 (質量%) *2	乳化液 液滴の 径(μm) D50						リチウム オキサイト	メントール	シロネロール	ケラチン	リチウム アセテート	
実施例 1	CTAC	0.75	モデル 香料A	25	1.1	3.8	イソ-125A	0.33	3.3	A1	54	54	65	52	76
実施例 2	CTAC	1.88	モデル 香料A	25	1.0	3.8	イソ-125A	0.31	3.0	A2	68	66	77	70	85
実施例 3	CTAC	1.88	モデル 香料A	25	1.0	3.8	ラテックス -108MB	0.31	3.1	A3	73	73	75	72	79
実施例 4	CTAC	1.88	モデル 香料A	25	1.0	3.8	イソ-125A	0.40	3.0	A4	41	54	44	40	62
実施例 5	CTAC	1.88	モデル 香料A	25	1.0	3.8	イソ-125A	0.40	3.0	A5	40	42	41	36	53
比較例 1	CTAC	0.90	モデル 香料A	50	1.0	3.8	—	0	(2.7)	AC1	23	23	13	6	33
比較例 2	CTAC	1.91	モデル 香料A	20	1.1	3.8	イソ-125A *5	(1.54)	(3.2)	AC2	9	12	7	8	47

*1: 工程1-1でシリカカセル(1)水分散体の製造に用いる有機化合物の量に対するカチオン性界面活性剤の量(質量%)

*2: 工程1-1でシリカカセル(1)を形成するために添加する有機化合物の量に対するシリカ源(TEOS)の量(質量%)

*3: 工程2-2におけるシリカカセル(1)水分散体に対するアニオン性界面活性剤の添加量(質量%)

*4: アニオン性界面活性剤を添加した水分散体に対する工程2-2のシリカ源(TEOS)の添加量(質量%)

*5: ノニオン性界面活性剤

[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、比較例と比べて、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] 本発明の製造方法によれば、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、該シリカカプセルは香料等の有効成分を配合する各種製品に好適に用いられる。