

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しまうている。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、液体洗剤や柔軟仕上げ剤等の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が求められている。

シリカカプセルは一般的に、アルコキシシラン及び／又はアルキルアルコキシシランを前駆体としたゾルーゲル反応によって合成される。シリカカプセルが有する課題の一つとして、アミノプラスト樹脂をシェルの構成成分とするマイクロカプセルに比べ、一般的にシェルの厚さが薄く、界面活性剤に対するシェルの緻密性が不十分であることが挙げられる。この欠点を克服すべく、シェルの緻密性を改善する検討がなされてきた。

[0004] 例えば、米国特許第9532933号（特許文献1）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の製造方法が記載され、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した後、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を得ることが記載されている。

特表2009-542667号（特許文献2）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）エマルジ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耐性のあるカプセルが得られると記載されている。

特表2012-501849号（特許文献3）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。

[0005] 特表2015-507522号（特許文献4）には、活性剤含有マイクロカプセルを形成する方法が記載され、香料を活性剤成分として、ポリビニルピロリドンを高分子乳化剤として用い、また、シェル前駆体として少なくとも2つのシランのブレンドを用いることにより、香料の保持性が改善することが記載されている。

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と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を行い、シェルの緻密性が高いシ

リカカプセルが得られることが記載されている。

発明の概要

[0006] 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：乳化剤を含む水相成分と、1 種以上の有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化し、乳化液を得る工程、

工程 2：工程 1 で得られた乳化液を、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シェルと、を有するマイクロカプセル（1）を形成し、該マイクロカプセル（1）を含有する水分散体を得る工程、及び

工程 3：工程 2 で得られたマイクロカプセル（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、第一シェルの包接する第二シェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含み、

工程 1 で用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、

工程 1 において水相成分中の乳化剤の含有量が、0.30 質量%以下である、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

[0007] 特許文献 1～5 の技術では、界面活性剤を高濃度で含む製剤にシリカカプセルを配合した際に、香料等の内包成分を長期間保持することができず、各種製剤中におけるシリカカプセルの分散安定性は不十分なものがあつた。

また、特許文献 1 の技術は、シリカカプセル粒子形成後の後処理によりシェルの緻密性を改善するものであり、特許文献 3 の技術では、コロイド状シリケート封鎖剤の添加をしない場合には、高温保管によりゲル化が起こり、不安定な懸濁液となるため、これらの技術ではシリカカプセルの製剤への適用については制限がある。また、特許文献 2 の技術では、サンスクリーン成分よりも小さな油水界面張力を有し、かつ乳化がより不安定となる香料等の

有機化合物を内包成分とする場合、該内包成分を長期間保持する点において未だ不十分である。

本発明は、内包する香料等の有機化合物を長期間保持することができ、各種製剤中においても分散安定性に優れるマイクロカプセルの製造方法に関する。

[0008] 本発明者らは、ゾルーゲル反応に供する乳化液に用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、かつ該乳化液の水相成分中の乳化剤の含有量を所定の値以下とすることで、乳化滴の安定性を確保しつつ、緻密性が高いシェルを有するシリカカプセルが得られることを見出した。さらに、得られるシリカカプセルは、ゲル化することなく安定に分散可能であり、酸性製剤、中性製剤及びアルカリ性製剤のいずれの製剤にも安定に配合できることに着目し、上記内包する香料等の有機化合物を長期間保持することができ、各種製剤中においても分散安定性に優れ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と見出した。

[0009] すなわち、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：乳化剤を含む水相成分と、１種以上の有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化し、乳化液を得る工程、

工程２：工程１で得られた乳化液を、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シェルと、を有するマイクロカプセル（１）を形成し、該マイクロカプセル（１）を含有する水分散体を得る工程、及び

工程３：工程２で得られたマイクロカプセル（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、第一シェルを包接する第二シェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含み、

工程１で用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、

工程 1 において水相成分中の乳化剤の含有量が、0.30 質量%以下である、マイクロカプセルの製造方法に関する。

[0010] 本発明によれば、内包する香料等の有機化合物を長期間保持することができ、各種製剤中においても分散安定性に優れ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。

[0011] [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、

工程 1：乳化剤を含む水相成分と、1 種以上の有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化し、乳化液を得る工程、

工程 2：工程 1 で得られた乳化液を、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シェルと、を有するマイクロカプセル（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、及び

工程 3：工程 2 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、第一シェルを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、を含み、

工程 1 で用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、工程 1 において水相成分中の乳化剤の含有量が、0.30 質量%以下である。

[0012] 本発明において「ゾルーゲル反応」とは、テトラアルコキシシラン（すなわち、シリカ前駆体）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、テトラアルコキシシランが加水分解され、シラノール化合物の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が生成し、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。

本発明において、「第一シェルを包接する」とは、工程 2 で形成したシリカカプセル（1）の第一シェルを包接することを意味し、シリカカプセル（

1) を包接することを含む。

また、本発明において、工程 2 より形成される第一のシェルを「第一シェル」、工程 3 より形成される第二のシェルを「第二シェル」という。

なお、本明細書において、内包される有機化合物の長期間の保持性を「長期保持性」ともいう。

[0013] 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長期間保持することができ、各種製剤中においても分散安定性に優れるシリカカプセルを得ることができる。その理由は定かではないが、次のように考えられる。

ゾルーゲル反応に供する乳化液の乳化剤の種類と量は、内包される有機化合物とテトラアルコキシシランを含む乳化滴の分散安定性と、後続の工程 2 と工程 3 で形成するシリカシェルの緻密性に大きな影響を与えると考えられる。そして、カチオン性界面活性剤は、シリカシェルの形成を促進させるが、より少量のカチオン性界面活性剤を用いてゾルーゲル反応を行うことにより、得られるシリカカプセルを構成するシリカシェルの緻密性が向上すると考えられる。そのため、工程 1 で用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、水相成分中の乳化剤の含有量を所定の値以下とすることによって、水相中の有機化合物を含まない乳化剤ミセル数を減少させ、これらの乳化剤ミセルに対するシリカゾルの吸着量を低減し、シリカゾルを乳化滴に効率的に吸着させることができ、その結果、シェルの緻密性が向上すると考えられる。

また、前記水相成分中の乳化剤の含有量を所定の値以下とすることにより、乳化剤ミセルの生成が抑制され、乳化剤ミセルに対するシリカゾルの吸着に起因するコロイダルシリカの生成も抑制することができる。その結果、例えばアルカリ添加によるコロイダルシリカの不安定化に起因するゲル化も抑制され、各種製剤中においても良好な分散安定性を維持できると考えられる。

[0014] (工程 1)

工程 1 は、乳化剤を含む水相成分と、1 種以上の有機化合物及びテトラア

ルコキシシランを含む油相成分とを乳化し、乳化液を得る工程である。

[0015] <乳化剤>

工程 1 で用いる乳化剤は、カチオン性界面活性剤を含む。

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。

[0016] 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。

[0017] 工程１で用いる乳化剤は、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。中でも、好ましくは、高分子分散剤及びノニオン性界面活性剤から選ばれる１種以上である。

[0018] 高分子分散剤は、油水界面や固液界面に吸着し、乳化滴の分散安定性を向上させる観点から、ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；メチルセルロース、エチルセルロース、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等のヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のカルボキシアルキルセルロース等のセルロース系ポリマーなどが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、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；炭素数８以上２２以下のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；炭素数８以上２２以下のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート等のソルビタン脂肪酸エステル；シュガーエステル等のショ糖脂肪酸エステルなどが挙げられる。

[0019] 工程１において、乳化剤中のカチオン性界面活性剤の含有量は、工程２におけるシェルの形成を促進させ、長期保持性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、より更に好ましくは

100質量%である。

[0020] 工程1において、乳化剤中の高分子分散剤の含有量は、工程2におけるシェルの形成を促進させ、長期保持性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30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下であり、そして、より更に好ましくは0質量%、すなわち工程1において高分子分散剤は添加しないことが好ましい。

高分子分散剤を用いる場合には、工程2におけるシェルの形成を促進させ、長期保持性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、後述する工程3以降において、該高分子分散剤を添加することが好ましい。

[0021] 工程1において水相成分中の乳化剤の含有量は、乳化液の分散安定性に寄与しない余剰の乳化剤による有機化合物を含まない乳化剤ミセルの生成を抑制し、シェルの形成を促進する観点から、0.30質量%以下であり、好ましくは0.28質量%以下、より好ましくは0.25質量%以下、更に好ましくは0.23質量%以下、より更に好ましくは0.20質量%以下であり、そして、乳化滴の分散安定性の観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.07質量%以上、更に好ましくは0.10質量%以上、より更に好ましくは0.15質量%以上、より更に好ましくは0.17質量%以上である。

[0022] 工程1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0.05質量%以上、より好ましくは0.07質量%以上、更に好ましくは0.10質量%以上、より更に好ましくは0.15質量%以上、より更に好ましくは0.17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0.30質量%以下、より好ましくは0.28質量%以下、更に好ましくは0.25質量%以下、より更に好ましくは0.23質量%以下、より更に好ましくは0.20質量%以下である。

[0023] 乳化剤の添加量は、安定な乳化液を得る観点から、工程 1 で用いる油相成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.15 質量部以上、更に好ましくは 0.20 質量部以上であり、そして、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 4 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下、より更に好ましくは 2 質量部以下、より更に好ましくは 1 質量部以下である。

[0024] <有機化合物>

本発明に係る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、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（例えば、布）、皮膚、及び毛髪等の表面変性剤、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、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。

[0025] 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 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ー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。

[0026] 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「 $\log P$ 」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“ $\log P$ ($c\log P$)”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 $c\log P$ 値は、各構成成分の $c\log P$ 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 $c\log P$ 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 $c\log P$ 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 $c\log P$ 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。

[0027] 工程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70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

[0028] <テトラアルコキシシラン>

工程1で用いるテトラアルコキシシランは、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。

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の有機化合物の量に対して、有機化合物を含む乳化滴の表面を十分に取り囲めるシェルを形成させる観点から、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、油滴内部の残留を抑制し、シェル形成に寄与しない余剰のテトラアルコキシシランの量を抑制する観点から、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。

[0029] 工程1は、好ましくは下記の工程1-1～工程1-3を含む。

工程1-1：乳化剤を含む水相成分を調製する工程

工程1-2：1種以上の有機化合物とテトラアルコキシシランとを混合し、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

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。

[0030] 工程1で得られる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 $0.2\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 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 $0.8\mu\text{m}$ 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、より更に好ましくは $2\mu\text{m}$ 未満である。

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。

[0031] (工程2)

工程2は、工程1で得られた乳化液を、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。

[0032] 工程2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。

[0033] 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 2 は、好ましくは、下記の工程 2-1 を含んでもよい。

工程 2-1：工程 1 で得られた乳化液の pH を、pH 調整剤を用いて調整する工程

[0034] 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。

[0035] 工程 2 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。

[0036] (工程 3)

工程 3 は、工程 2 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。

[0037] <テトラアルコキシシラン>

工程 3 で用いるテトラアルコキシシランは、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。

工程３におけるテトラアルコキシシランの添加量は、工程１の有機化合物の量に対して、第一シェルを包接した第二シェルを形成する観点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは７質量％以上、更に好ましくは１０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。

[0038] 工程３において、工程２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分以上、より好ましくは１０分以上、更に好ましくは３０分以上であり、そして、工程時間を短縮し、形成する第二シェルの緻密性を高める観点から、好ましくは１２００分以下、より好ましくは１０００分以下、更に好ましくは５００分以下である。

[0039] 工程３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2のゾルーゲル反応と工程3のゾルーゲル反応とは、同じ反応温度で実施してもよく、異なる反応温度で実施してもよい。

[0040] [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。

[0041] 本発明に係るシリカカプセルは、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。

本発明に係るシリカカプセルの第一シェルは、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。

[0042] 本発明に係る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、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。

[0043] 本発明に係る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0.1μm

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 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 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。

[0044] 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。

[0045] 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：乳化剤を含む水相成分と、1種以上の有機化合物及びテトラアルコキシシランを含む油相成分とを乳化し、乳化液を得る工程、

工程2：工程1で得られた乳化液を、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シェルと、を有するマイクロカプセル(1)を形成し、該マイクロカプセル(1)を含有する水分散体を得る工程、及び

工程3：工程2で得られたマイクロカプセル(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、第一シェルの包接する第二シェルを有するマイクロカプセルを形成する工程、を含み

、

工程 1 で用いる乳化剤がカチオン性界面活性剤を含み、

工程 1 において水相成分中の乳化剤の含有量が、0.30 質量%以下である、マイクロカプセルの製造方法。

<2>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>に記載のマイクロカプセルの製造方法。

<3>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>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クロライドである、<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>～<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、好ましくはセチルトリメチルアンモニウムクロライドである、<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>前記工程 1 において水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量が、0.07 質量%以上 0.28 質量%以下である、<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>前記工程 1 において水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量が、0.10 質量%以上 0.25 質量%以下である、<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>前記工程 1 において水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量が、0.15 質量%以上 0.23 質量%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>前記工程1において水相成分中のカチオン性界面活性剤の含有量が、0.17質量%以上0.20質量%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>前記乳化剤の添加量が、前記工程1で用いる油相成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上5質量部以下である、<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>前記乳化剤の添加量が、前記工程1で用いる油相成分100質量部に対して、好ましくは0.15質量部以上4質量部以下である、<1>~<11>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<13>前記乳化剤の添加量が、前記工程1で用いる油相成分100質量部に対して、好ましくは0.20質量部以上3質量部以下である、<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<14>前記有機化合物のcLogP値が、好ましくは1以上3.0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>前記有機化合物のcLogP値が、好ましくは2以上2.0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>前記有機化合物のcLogP値が、好ましくは3以上1.0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。

<17>前記工程2におけるゾルーゲル反応の初期pHが、好ましくは3.3以上4.3以下である、<1>~<16>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<18>前記工程2におけるゾルーゲル反応の初期pHが、好ましくは3.5以上4.1以下である、<1>~<17>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<19>前記工程3におけるテトラアルコキシシランの添加量が、前記工程1の有機化合物の量に対して、好ましくは5質量%以上30質量%以下である、<1>~<18>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<20>前記工程3におけるテトラアルコキシシランの添加量が、前記工

程 1 の有機化合物の量に対して、好ましくは 5 質量%以上 20 質量%以下である、＜1＞～＜19＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜21＞前記工程 3 におけるテトラアルコキシシランの添加量が、前記工程 1 の有機化合物の量に対して、好ましくは 7 質量%以上 20 質量%以下である、＜1＞～＜20＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜22＞前記シリカカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは 0.1 μm 以上 50 μm 以下である、＜1＞～＜21＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜23＞前記シリカカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは 0.1 μm 以上 10 μm 以下である、＜1＞～＜22＞のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

＜24＞前記シリカカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは 0.1 μm 以上 3 μm 以下である、＜1＞～＜23＞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

[0046] 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。

[0047] ＜モデル香料＞

シリカカプセルに内包する有機化合物として、表 1～表 3 に示す組成を有するモデル香料 A（体積平均 cLogP : 4.2、比重 : 0.96）、モデル香料 B（体積平均 cLogP : 3.5、比重 : 0.87）、及びモデル香料 C（体積平均 cLogP : 4.4、比重 : 0.94）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。

[0048] [表1]

表1: モデル香料A

香料成分名	含有量 (質量%)	cLogP
ヘキシルアセテート	10	2.8
テトラヒドロリナロール	10	3.6
ヘキシルシンナムアルデヒド	20	4.9
メチルジヒドロジャスモネート	10	3.0
α -イオノン	10	3.9
リリアール	20	4.4
ヘキシルサリシレート	20	5.1

[0049] [表2]

表2: モデル香料B

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
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	2	1.6
その他	19	

[0050] [表3]

表3: モデル香料C

香料成分名	含有量 (質量%)	cLogP
リモネン	25	3.5
メチルオイゲノール	25	3.0
ヘキシルシンナミルアルデヒド	50	4.9

[0051] 実施例 1

(工程 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 (以下、「CTAC」と表記する)、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調製した。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」と表記する) を混合して調製した油相成分を加え、回転数 8,500 rpm 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、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $1.1 \mu\text{m}$ であった。

(工程 2)

工程 1 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 0.26 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°C 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 3)

工程 2 で得られた水分散体の総量 120 g から取り出した 90.0 g を液温 30°C で攪拌しながら、2.7 g の TEOS を 420 分間かけて滴下した。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、 $2.1 \mu\text{m}$ であった。

[0052] 実施例 2

(工程 1)

0.90 g のコータミン 60W を 89.10 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、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、回転数 8,500 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、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $1.1\ \mu\text{m}$ であった。

(工程2)

工程1で得られた乳化液のpHを0.1N水酸化ナトリウム水溶液0.26g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°C 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3)

工程2で得られた水分散体の総量120.26gから取り出した90.0gを液温 30°C で攪拌しながら、2.7gのTEOSを420分間かけて滴下した。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-2)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(A-2)のメジアン径 D_{50} は $2.2\ \mu\text{m}$ であった。

[0053] 実施例3

(工程1)

0.42gのコータミン60Wを99.58g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、40gのモデル香料Aと10gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、回転数8,500rpmに設定した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 $1.1\ \mu\text{m}$ であった。

(工程2)

工程1で得られた乳化液のpHを0.1N水酸化ナトリウム水溶液0.44g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°C に保ちつつ、160rpm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3)

工程2で得られた水分散体の総量150.44gから取り出した64.6gを液温30℃で攪拌しながら、2.0gのTEOSを420分間かけて滴下した。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-3)を含む水分散体を得た。

[0054] 実施例4

(工程1)

0.42gのコータミン60Wを99.58g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、40gのモデル香料Aと10gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、回転数8,500rpmに設定した前記ホモ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1.1 μm であった。この乳化液の総量150gから取り出した120gに対し、イオン交換水32gを添加して希釈した。

(工程2)

工程1において希釈された乳化液のpHを0.1N水酸化ナトリウム水溶液0.36g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ルフラスコに移し、液温を30℃に保ちつつ、160rpm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3)

工程2で得られた水分散体の総量152.36gから取り出した64.6gを液温30℃で攪拌しながら、2.0gのTEOSを420分間かけて滴下した。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-4)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(A-4)のメジアン径 D_{50} は、2.2 μm であった。

[0055] 実施例5

(工程 1)

0.50 g のコータミン 60W を 99.51 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 B と 10 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、回転数 8,500 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、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $1.1 \mu\text{m}$ であった。この乳化液の総量 150.01 g から取り出した 120 g に、イオン交換水 32 g を添加して希釈した。

(工程 2)

工程 1 において希釈された乳化液の pH を 0.5 N 塩酸水溶液 0.09 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°C に保ちつつ、200 rpm で 24 時間攪拌し、モデル香料 B 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 (1-5) を含有する水分散体を得た。

(工程 3)

工程 2 で得られた水分散体の総量 152.09 g から取り出した 64.6 g を液温 30°C で攪拌しながら、2.0 g の TEOS を 420 分間かけて滴下した。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 B が非晶質シリカで内包されたシリカカプセル (B-5) のを含む水分散体を得た。シリカカプセル (B-5) のメジアン径 D_{50} は $2.2 \mu\text{m}$ であった。

[0056] 比較例 1

(工程 1)

7.14 g のコータミン 60W を 392.84 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、160 g のモデル香料 A と 40 g の TEOS を混合して調製した油相成分を加え、回転数 6,400 rpm に設定した前記ホモミキサーを用いて混合し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は $2.0 \mu\text{m}$ であった。

(工程 2)

工程1で得られた乳化液のpHを0.1N水酸化ナトリウム水溶液1.73g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、160rpm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。

(工程3)

工程2で得られた水分散体の総量601.71gから取り出した400.0gを液温30℃で攪拌しながら、12.0gのTEOSを420分間かけて滴下した。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-C1)を含む水分散体を得た。

[0057] 比較例2

実施例4において、工程3を行わなかった以外は実施例4と同様にして、シリカカプセル(1-4)を含有する水分散体を得た後、該シリカカプセル(1-4)を含有する水分散体を以下の評価に用いた。シリカカプセル(1-4)のメジアン径 D_{50} は、2.2 μm であった。

[0058] 比較例3

実施例5において、工程3を行わなかった以外は実施例5と同様にして、シリカカプセル(1-5)を含有する水分散体を得た後、該シリカカプセル(1-5)の水分散体を以下の評価に用いた。シリカカプセル(1-5)のメジアン径 D_{50} は、2.2 μm であった。

[0059] 比較例4

(工程1)

0.20gのコータミン60W、0.60gのポリビニルアルコール(商品名「ゴーセノールGH20」、日本合成化学工業株式会社製)(以下、「PVA」と表記する)を119.20g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、24gのモデル香料Bと、6gのTEOSを混合して調製した油相成分を加え、回転数8,500rpmに設定した前記

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 $0.7\ \mu\text{m}$ であった。

(工程2)

工程1で得られた乳化液のpHを 0.2N 塩酸 0.17g を用いて 3.7 に調整後、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、 200rpm で 24 時間攪拌し、モデル香料B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-C4)を含有する水分散体を得た。

(工程3)

工程2で得られた水分散体の総量 150.17g から取り出した 90.0g を液温 30°C で攪拌しながら、 2.7g のTEOSを 420 分間かけて滴下した。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Bが非晶質シリカで内包されたシリカカプセル(B-C4)を含む水分散体を得た。シリカカプセル(B-C4)のメジアン径 D_{50} は、 $2.1\ \mu\text{m}$ であった。

[0060] [評価]

[マイクロカプセルの内包された有機化合物の長期保持性の評価]

(1) 評価用柔軟剤の調製

実施例及び比較例で得られたシリカカプセルを含む各水分散体を、以下の表4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 0.5 質量%となるようにした。

[0061]

[表4]

表4

柔軟剤基剤 (*1)	配合量 (質量部)
カチオン系柔軟剤 (*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4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1.65/1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

[0062] (2) 香料成分の長期保持性の評価方法

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、40℃にて保管した。保管開始直後と長期保管後(保管開始14日経過した後)の香料成分の香料保持率を下記の方法により測定した。結果を表5～表6に示す。長期保管後の香料保持率が高いほど長期保持性に優れている。

[香料成分の香料保持率の測定]

保管開始直後又は保管開始後14日経過した後に前記スクリー管を取り出し、評価用柔軟剤100mgをスポイトですくい取って、イオン交換水10g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 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、内部標準としてトリデカンを $10 \mu\text{g/mL}$ の濃度で含むアセトニトリル 2 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。以下の式にしたがって香料保持率を測定した。

香料保持率（％）＝ {（保管開始直後又長期保管後のシリカカプセルに内包されていた香料成分の量 α ）／（柔軟剤 100 mg に含まれる香料成分の量 β ）} × 100

なお、上記式における香料成分の量 β は、モデル香料の組成、各香料成分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。

[0063]

[表5]

シカ カプセル 番号	柔軟剤中における長期保持性の評価														
	工程1				工程2	工程3	香料保持率(質量%)								
	水相成分			油相成分	乳化液 添加量の D50 (μm)	TEOSの 添加量 (質量%) *2	保管開始直後 (40℃での保管期間:0日)				長期保管後 (40℃での保管期間:14日)				
	乳化剤 種	水相成分中 の乳化剤の 含有量 (質量%)	乳化剤中の カチオン性 界面活性剤 の含有量 (質量%)	有機 化合物 種			TEOSの 添加量 (質量%) *1	メチルヒドロ シヤスモネート		ヘキシル サリシレート					
								メチルヒドロ シヤスモネート	ナラヒドロ リケロール	メチルヒドロ シヤスモネート	ナラヒドロ リケロール				
実施例 1	A-1	CTAC	0.20	100	モデル 香料A	25	1.1	3.8	15	94	96	97	91	85	100
実施例 2	A-2	CTAC	0.30	100	モデル 香料A	25	1.1	3.8	15	100	100	100	85	77	100
実施例 3	A-3	CTAC	0.13	100	モデル 香料A	25	1.1	3.8	15	99	96	97	67	79	70
実施例 4	A-4	CTAC	0.13	100	モデル 香料A	25	1.1	3.8	15	99	97	100	69	64	86
比較例1	A-C1	CTAC	0.54	100	モデル 香料A	25	2.0	3.8	15	81	70	86	43	44	49
比較例2	1-4	CTAC	0.13	100	モデル 香料A	25	1.1	3.8	—	86	80	89	28	18	51

*1: 工程1の有機化合物の量に対する工程1のTEOSの添加量(質量%)
*2: 工程1の有機化合物の量に対する工程3のTEOSの添加量(質量%)

[表6]

表6

	シリカ カプセル 番号	工程1					工程2	工程3	柔軟剤中における長期保持性の評価					
		水相成分		油相成分		乳化液			香料保持率(質量%)		長期保管後 (40℃での保管期間:14日)			
		乳化剤 の種類	水相成分中 の乳化剤の 含有量 (質量%)	乳化剤中の カチオン性 界面活性剤 の含有量 (質量%)	有機 化合物 の種類	TEOSの 添加量 (質量%) *1	乳化滴の ミクラン径 D50 (μ m)	ゾル-ゲル 反応の 初期pH	保管開始直後 (40℃での保管期間:0日)					
									1.8-シネオール とリネン の合計*4	リノール とトリアドロ リノールの 合計	1.8-シネオール とリネン の合計*4	リノール とトリアドロ リノールの 合計		
実施例5	B-5	CTAC	0.15	100	モデル 香料B	25	1.1	3.7	93	94	100	77	99	76
比較例3	1-5	CTAC	0.15	100	モデル 香料B	25	1.1	3.7	81	90	93	13	12	40
比較例4	B-O4	CTAC /PVA	0.55 *3	9	モデル 香料B	25	0.7	3.7	3	0	0	—	—	—

*1: 工程1の有機化合物の量に対する工程1のTEOSの添加量(質量%)

*2: 工程1の有機化合物の量に対する工程3のTEOSの添加量(質量%)

*3: 水相成分中のCTACの含有量 0.05質量%、水相成分中のPVAの含有量 0.50質量%の合計

*4: ユーカリオイル由来

[0065] 表5～表6から、実施例1～5で得られたシリカカプセルは、比較例1～

4 と比べて、長期保管後であっても配合した香料成分の半分以上がシリカカプセル内に保持されており、長期保持性に優れていることが分かる。

[0066] [マイクロカプセルのアルカリに対する分散安定性の評価]

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 で得られたシリカカプセルを含む各水分散体 2 g に対し、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.2 g を添加した後、室温で保持し、流動性の有無を観察した。実施例 1 ～ 3 はゲル化せず、流動性を保っていた。一方、比較例 1 は水酸化ナトリウム水溶液添加後 30 分以内にゲル化し、流動性を消失した。

このことから、本発明の製造方法により得られるシリカカプセルは、アルカリに対する分散安定性が高いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の製造方法により得られるシリカカプセルは、香料等の有効成分である有機化合物の長期保持性に優れ、アルカリに対する分散安定性が高く、酸性製剤、中性製剤及びアルカリ性製剤のいずれの製造にも安定に配合ができる。