

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6659016号  
(P6659016)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int. Cl.

F I

<b>BO1J</b>	<b>13/16</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	13/16	
<b>C11B</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C11B	9/00	Z
<b>C11D</b>	<b>3/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C11D	3/50	
<b>DO6M</b>	<b>15/356</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M	15/356	
<b>DO6M</b>	<b>23/12</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M	23/12	

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2015-209295 (P2015-209295)  
 (22) 出願日 平成27年10月23日(2015.10.23)  
 (65) 公開番号 特開2017-80651 (P2017-80651A)  
 (43) 公開日 平成29年5月18日(2017.5.18)  
 審査請求日 平成30年9月18日(2018.9.18)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
 〇号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100089185  
 弁理士 片岡 誠  
 (74) 代理人 100118131  
 弁理士 佐々木 渉  
 (72) 発明者 山下 理紗子  
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株  
 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルであって、  
 該コアに1種以上の有機化合物を含有し、  
 該有機化合物のClogP値が2以上であり、

該シェルが、次のモノマー(A)~(C)由来の構成単位を有する共重合体(X)を含有する、マイクロカプセル。

モノマー(A)：カルボキシ基を有するモノマー

モノマー(B)：(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー

モノマー(C)：第四級アンモニウム基を有するモノマー

【請求項2】

前記有機化合物が、香料及び香料前駆体からなる群から選ばれる1種以上を含有する、  
 請求項1に記載のマイクロカプセル。

【請求項3】

前記有機化合物が、複数の香料を含む香料組成物であり、各香料のClogP値に香料組成物中の体積比を乗じて、それらの和とすることで求められる香料組成物のClogP値が2以上である、請求項1又は2に記載のマイクロカプセル。

【請求項4】

前記モノマー(A)が、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~3のいずれか1項に記載のマイ

10

20

クロカプセル。

【請求項 5】

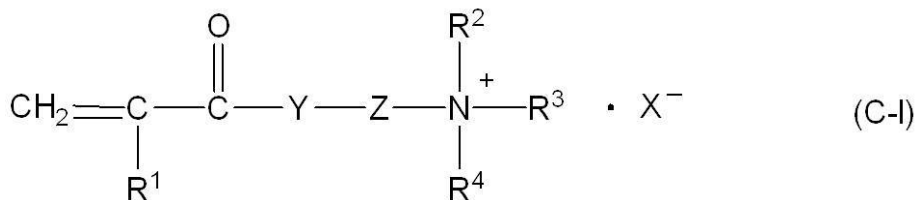
前記モノマー（B）が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート及び1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか1項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 6】

前記モノマー（C）が、下式（C-I）で表される化合物及び（C-II）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~5のいずれか1項に記載のマイクロカプセル。

10

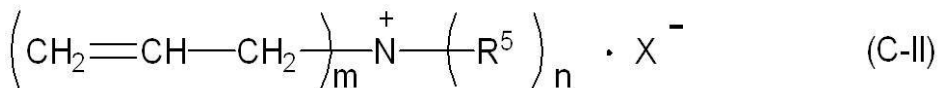
【化 1】



（式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数1以上4以下のアルキル基、Yは-O-、-NH-又は-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-、Zは炭素数2以上5以下のアルキレン基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。）

20

【化 2】



（式中、R<sup>5</sup>は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。mは1以上4以下、nは0以上3以下の整数をそれぞれ示し、m+n=4である。nが2以上の整数である場合、R<sup>5</sup>は同じであってもよく、異なってもよい。）

30

【請求項 7】

前記モノマー（C）が、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート及びアシルジメチルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~6のいずれか1項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 8】

マイクロカプセル中のシェルの質量比が0.5質量%以上50質量%以下である、請求項1~7のいずれか1項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 9】

前記共重合体（X）中における前記モノマー（C）由来の構成単位の含有量が0.1質量%以上40質量%以下である、請求項1~8のいずれか1項に記載のマイクロカプセル。

40

【請求項 10】

1種以上の有機化合物からなるコア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルを製造する方法であって、次の工程（1）~（4）を含み、

該有機化合物のClogP値が2以上である、マイクロカプセルの製造方法。

工程（1）：1種以上の有機化合物、カルボキシ基を有するモノマー（モノマー（A））、（メタ）アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー（モノマー（B））、及び油溶性重合開始剤を混合し、油性溶液を得る工程

工程（2）：第四級アンモニウム基を有するモノマー（モノマー（C））、乳化剤、及

50

び水を混合し、水性溶液を得る工程

工程(3)：工程(1)で得られた油性溶液と、工程(2)で得られた水性溶液とを混合し、乳化して、モノマー乳化液を得る工程

工程(4)：工程(3)で得られたモノマー乳化液を、前記油性重合開始剤の10時間半減期温度より5 高い温度以上20 高い温度以下に加熱して、前記モノマーを重合させ、マイクロカプセルを得る工程

【請求項11】

前記有機化合物が、香料及び香料前駆体からなる群から選ばれる1種以上を含有する、請求項10に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項12】

前記有機化合物が、複数の香料を含む香料組成物であり、各香料のCl o g P値に香料組成物中の体積比を乗じて、それらの和とすることで求められる香料組成物のCl o g P値が2以上である、請求項10又は11に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項13】

請求項1～9のいずれか1項に記載のマイクロカプセルを含有する、洗浄剤組成物。

【請求項14】

請求項1～9のいずれか1項に記載のマイクロカプセルを含有する、繊維処理剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロカプセル及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、香料や薬効成分などをマイクロカプセルに封入し、製品中に配合することにより、その効果を持続させる試みがなされている。特に、繊維処理製品や化粧品、洗浄剤などは、衣類や身体に香りを付与することが重要な性能の一つであり、香りの持続性の高い製品が求められている。

このような状況において、乳化重合法によるマイクロカプセルの合成の検討が行われている。

【0003】

特許文献1～3には、透過性特性が良好に制御されるカプセルとして、油性又は分散性コア材料と、前記コア材料を少なくとも部分的に包囲する壁材料と、を含むマイクロカプセル粒子であって、マイクロカプセル壁材料が、乳化剤を含む第2の組成物の存在下での第1の組成物の反応生成物であって、前記第1の組成物が、i)油性若しくは分散性アミンと、ii)多官能性アクリレート又はメタクリレートモノマー又はオリゴマー、油性酸、及び開始剤の反応生成物を含み；前記乳化剤が、水性又は水分散性アクリル酸アルキル酸コポリマー、アルカリ又はアルカリ塩、及び任意に水相開始剤を含み、それによって、前記第1の組成物及び第2の組成物の前記反応生成物が、前記コア材料に対して低透過性のマイクロカプセル壁を有するマイクロカプセルの集団の形成をもたらす反応生成物が記載されている。

【0004】

また、特許文献4には、特に、マイクロカプセルが液体媒体中に分散され、例えば、非可食性消費者製品、洗濯用製品、パーソナルケア製品又は化粧品において使用される場合に、保存に際してコア内に含まれる物質の漏出を低減することができるマイクロカプセルとして、7.5～50ミクロンの平均粒径を有し、コア及び該コアを封入するポリマーシェルを含有するマイクロカプセルであって、前記コアが、乳化可能なフレグランスを含むコア材料を含有し、前記ポリマーシェルが、モノマー(I)及び(II)の総重量の30重量%～80重量の量の特定のモノマー(I)と；モノマー(I)及び(II)の総重量

10

20

30

40

50

の20重量%～70重量%の量の特定のモノマー（II）とを含むモノマーブレンドを、重合形態で含む、マイクロカプセルが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2013-531694号公報

【特許文献2】特表2013-525565号公報

【特許文献3】特表2013-531079号公報

【特許文献4】特表2015-506815号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記特許文献1～4の方法によって得られたマイクロカプセルでは、シェルの表面のカチオン成分が不十分であるためか、衣類や身体等への吸着性に乏しかった。

本発明は、繊維等への吸着性に優れるマイクロカプセル及びその製造方法、並びにマイクロカプセルを含有する組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、マイクロカプセルのシェルが特定のモノマー由来の構成単位を有する共重合体を含有することで、前記課題を解決しうることを見出した。

20

【0008】

すなわち、本発明は〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕コア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルであって、

該コアに1種以上の有機化合物を含有し、

該シェルが、次のモノマー（A）～（C）由来の構成単位を有する共重合体（X）を含有する、マイクロカプセル。

モノマー（A）：カルボキシ基を有するモノマー

モノマー（B）：（メタ）アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー

モノマー（C）：第四級アンモニウム基を有するモノマー

30

〔2〕1種以上の有機化合物からなるコア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルを製造する方法であって、次の工程（1）～（4）を含むマイクロカプセルの製造方法。

工程（1）：1種以上の有機化合物、カルボキシ基を有するモノマー（モノマー（A））、（メタ）アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー（モノマー（B））、及び油溶性重合開始剤を混合し、油性溶液を得る工程

工程（2）：第四級アンモニウム基を有するモノマー（モノマー（C））、乳化剤、及び水を混合し、水性溶液を得る工程

工程（3）：工程（1）で得られた油性溶液と、工程（2）で得られた水性溶液とを混合し、乳化して、モノマー乳化液を得る工程

40

工程（4）：工程（3）で得られたモノマー乳化液を、前記油溶性重合開始剤の10時間半減期温度より5 高い温度以上20 高い温度以下に加熱して、前記モノマーを重合させ、マイクロカプセルを得る工程

〔3〕前記〔1〕に記載のマイクロカプセルを含有する、洗浄剤組成物。

〔4〕前記〔1〕に記載のマイクロカプセルを含有する、繊維処理剤組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、繊維等への優れた吸着性を有するマイクロカプセル及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

50

## 【0010】

以下、本発明のマイクロカプセル及びその製造方法、並びにマイクロカプセルを含有する組成物について詳細に説明する。なお、本明細書において「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」又は「メタクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは、「アクリロイル」又は「メタクリロイル」を意味する。

本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組合せはより好ましい。

## 【0011】

本発明のマイクロカプセルは、コア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルである。当該マイクロカプセルは、コアに1種以上の有機化合物を含有し、シェルが、次のモノマー(A)~(C)由来の構成単位を有する共重合体(X)を含有する。

モノマー(A):カルボキシ基を有するモノマー

モノマー(B):(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー

モノマー(C):第四級アンモニウム基を有するモノマー

## 【0012】

本発明のマイクロカプセルが繊維等への優れた吸着性を有する理由は明らかではないが、以下のように考えられる。

本発明のマイクロカプセルは、シェルを形成するポリマーが、第四級アンモニウム基を有するモノマー(モノマー(C))由来の構成単位を有する。そのため、シェルの表面がカチオン化され、カプセルの繊維等に対する吸着性が向上すると考えられる。

本発明においては、親油性の有機化合物を内包するコアシェル型構造のカプセルの製造時に、親水性が高いカルボキシ基を有するモノマー(モノマー(A))は水相及び油相の両方に存在し、水溶性のモノマー(C)は水相に存在する。油相で重合が進むにつれ、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー(モノマー(B))に由来する架橋構造をもったポリマーが生成し、当該ポリマーに親水性が高いモノマー(A)が重合してポリマーが油水界面に移動する。ポリマー鎖が油相の最外層に出てくると、水相に存在するモノマー(A)及び(C)もポリマーに重合し、シェルの表面にカチオン基を多く存在させたマイクロカプセルが形成される。その結果、従来のアミンモノマー由来の成分を含有するカプセルに比べ、高い内包率を保ったまま繊維等への吸着性が向上するものと考えられる。

## 【0013】

(コア)

本発明のマイクロカプセルのコアは、1種以上の有機化合物を含み、好ましくは、香料、香料前駆体、油剤、酸化防止剤、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なる群から選ばれる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、及び溶媒からなる群から選ばれる1種以上を含有し、更に好ましくは香料及び香料前駆体からなる群から選ばれる1種以上を含有する。香料前駆体としては、例えば水に反応して香料成分を放出する化合物、具体的には、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、等が挙げられる。

## 【0014】

前記有機化合物の $C_{10}logP$ 値は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、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。有機化合物の $C_{10}logP$ 値が2以上であることにより、後述する製造方法において得られるマイクロ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。ここで、有機化合物が、複数の香料を含む香料組成物である場合も上記同様であり、香料組成物の $C_{10}logP$ 値が2以上であることによって、マイクロ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。

。

10

20

30

40

50

ここで、 $\text{Cl o g P}$  値は、A. Leo in “Comprehensive Medicinal Chemistry”, Vol.4, (C. Hansch, P.G. Sammes, J.B. Taylor and C.A. Ramsden, Eds.), p.295, Pergamon Press, 1990に記載の方法で計算した「計算  $\text{l o g P}$  ( $\text{Cl o g P}$ )」であり、プログラム  $\text{C L O G P v 4 . 0 1}$  により計算した  $\text{Cl o g P}$  値である。複数の香料を含む香料組成物である場合、その香料組成物の  $\text{C L o g P}$  値は、各香料の  $\text{C L o g P}$  値に香料組成物中の体積比を乗じ、それらの和とすることで求めることができる。

## 【0015】

(シェル)

本発明のマイクロカプセルのシェルは、モノマー(A)～(C)由来の構成単位を有する共重合体(X)を含有する。共重合体(X)をシェルに含むことで、シェルの表面にカチオン基を多く存在させたマイクロカプセルとすることができ、繊維等への吸着性が向上するものと考えられる。

10

シェル中の共重合体(X)の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは実質100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

本発明のマイクロカプセルのシェルは、発明の効果を阻害しない範囲で、共重合体(X)以外の成分を含有してもよい。シェルに含まれ得る共重合体(X)以外の成分としては、モノマー(A)のホモポリマー、モノマー(A)と(B)からなるコポリマー、共重合体(X)以外のポリマー、乳化剤、有機化合物、無機化合物、比重調整剤等が挙げられる。

20

## 【0016】

&lt;モノマー(A):カルボキシ基を有するモノマー&gt;

共重合体(X)は、効率的なシェル形成を促進し、マイクロカプセルの有機化合物の内包性を向上させる観点から、カルボキシ基を有するモノマー(モノマー(A))由来の構成単位を有する。モノマー(A)は親水性が高いカルボキシ基を有するため、モノマー(A)を用いることで重合時に油水界面にポリマーが移動してマイクロカプセルのシェルが形成される。

## 【0017】

モノマー(A)は、カルボキシ基を有する不飽和化合物である。カルボキシ基の数は特に限定されないが、反応制御の観点からはカルボキシ基を1つ又は2つ有することが好ましく、1つ有することがより好ましい。また、モノマー(A)は、エチレン性二重結合を有する構造を有することが好ましい。エチレン性二重結合を有する構造としては、具体的には(メタ)アクリロイル構造、ビニル構造、アリル構造等を挙げることができる。これらの中では、反応性の観点から、(メタ)アクリロイル構造が好ましい。

30

## 【0018】

モノマー(A)の具体例としては、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせることで用いることができる。これらの中でも、効率的なシェル形成を促進し、マイクロカプセルの有機化合物の内包性を向上させる観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸、更に好ましくはメタクリル酸である。

40

## 【0019】

共重合体(X)中のモノマー(A)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

また、シェルを構成する全成分中のモノマー(A)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であ

50

り、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

【0020】

<モノマー(B)：(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー>

共重合体(X)は、シェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー(モノマー(B))由来の構成単位を有する。モノマー(B)は反応点を2つ以上有する架橋性モノマーであるため、モノマー(B)を用いることで三次元的な結合が形成してマイクロカプセルのシェルが形成される。

【0021】

モノマー(B)の具体例としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジオール化合物と(メタ)アクリル酸とのジエステル；ウレタンジアクリレート；トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等の3価以上の多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのジエステル；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリエステル；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等のテトラエステルが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、シェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点並びに反応性の観点から、好ましくはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート及び1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはエチレングリコールジメタクリレートである。

【0022】

共重合体(X)中のモノマー(B)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルのシェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

また、シェルを構成する全成分中のモノマー(B)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルのシェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

【0023】

10

20

30

40

50

<モノマー(C)：第四級アンモニウム基を有するモノマー>

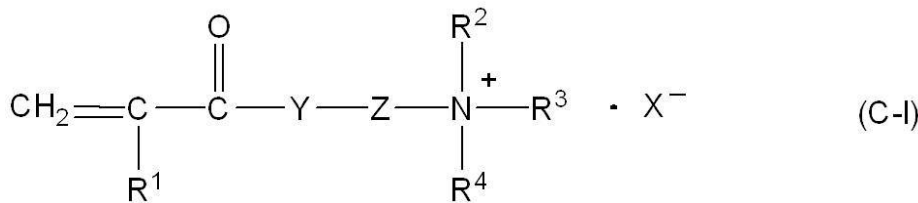
共重合体(X)は、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点から、第四級アンモニウム基を有するモノマー(モノマー(C))由来の構成単位を有する。モノマー(C)は水溶性であるため油相中での重合には当初関与しないが、油相で重合が進むにつれ、ポリマーに親水性が高いモノマー(A)が重合してポリマーが油水界面に移動して油相の最外層に出てきたときに当該ポリマーと共重合し、シェルの表面にカチオン基を多く存在させたマイクロカプセルを形成することができる。

【0024】

モノマー(C)は、反応性の観点からビニルモノマーが好ましく、下式(C-I)で表される化合物及び(C-II)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種

10

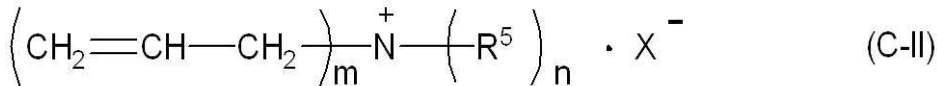
【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数1以上4以下のアルキル基、Yは-O-、-NH-又は-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-、Zは炭素数2以上5以下のアルキレン基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。)

20

【化2】



(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。mは1以上4以下、nは0以上3以下の整数をそれぞれ示し、m+n=4である。nが2以上の整数である場合、R<sup>5</sup>は同じであってもよく、異なってもよい。)

【0025】

前記式(C-I)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示す。マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくはメチル基である。

30

【0026】

前記式(C-I)中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して炭素数1以上4以下のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基である。なお、本明細書において「各種」とは、n-、sec-、tert-、iso-を含む各種異性体を意味する。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>としては、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0027】

前記式(C-I)中、Yは、-O-、-NH-又は-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-を示す。マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくは-O-又は-NH-であり、より好ましくは-O-である。

40

【0028】

前記式(C-I)中、Zは、炭素数2以上5以下のアルキレン基を示し、具体的には、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、テトラメチレン基等が挙げられる。Zとしては、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくはエチレン基又はプロピレン基であり、より好ましくはエチレン基である。

【0029】

前記式(C-I)中、X<sup>-</sup>は陰イオンを示し、具体的には、塩化物イオン等のハロゲン

50

化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、リン酸イオン等を示す。X<sup>-</sup>としては、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくは塩化物イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン及びエチル硫酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは塩化物イオンである。

【0030】

前記式(C-I)で表される化合物の好ましい具体例としては、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムアイオダイド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム硝酸塩、(メタ)アクリルアミドトリメチルペンチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドエチルジメチルエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドオクチルジメチルエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドジエチルメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドジオクチルメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

20

これらの中でも、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくは(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド及び(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはメタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド及びメタアクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはメタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドである。

【0031】

前記式(C-II)中、R<sup>5</sup>は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基を示す。炭素数1以上4以下のアルキル基は、具体的にはメチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基である。R<sup>5</sup>としては、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくはメチル基である。

30

【0032】

前記式(C-II)中、X<sup>-</sup>は陰イオンを示すが、前記式(C-I)におけるX<sup>-</sup>と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0033】

前記式(C-II)中、mは1以上4以下、nは0以上3以下の整数をそれぞれ示し、m+n=4である。nが2以上の整数である場合、R<sup>5</sup>は同じであってもよく、異なってもよい。mは1又は2が好ましく、nは2又は3が好ましく、m=2かつn=2がより好ましい。

40

【0034】

前記式(C-II)で表される化合物の好ましい具体例としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムプロマイド、ジアリルジメチルアンモニウムアイオダイド、ジアリルジメチルアンモニウム硝酸塩、ジアリルエチルメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウム硝酸塩、アリルエチルジメチルアンモニウムクロライド、アリルプロピルジメチルアンモニウムクロライド、アリルジエ

50

チルメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、好ましくはジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムブロマイド及びジアリルジメチルアンモニウムアイオダイドからなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはジアリルジメチルアンモニウムクロライドである。

【0035】

モノマー(C)は、マイクロカプセルの繊維等への吸着性を向上させる観点及び工業的入手性の観点から、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メ  
10  
タクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート及びジアリルジメチルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド及びメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドが更に好ましい。

【0036】

共重合体(X)中のモノマー(C)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%  
20  
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、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。

また、シェルを構成する全成分中のモノマー(C)由来の構成単位の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、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、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。

【0037】

<他のモノマー>

共重合体(X)は、前記モノマー(A)、(B)及び(C)以外のモノマー由来の構成単位を有してもよい。

前記モノマー(A)、(B)及び(C)以外のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のハロゲン化ビニリデン；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。  
40

(メタ)アクリル酸アルキルとしては、(メタ)アクリル酸と炭素数1以上24以下のアルコールとのエステル化合物が挙げられ、具体的には(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、シェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の保持性を向上させる観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸メチル又は(メタ)アクリル酸エチル、より好ましくは(メタ)アクリル酸メチルである。

【0038】

共重合体(X)中の当該他のモノマー由来の構成単位を含む場合の含有量は、マイクロカプセルの有機化合物の内包性及び繊維等への吸着性を向上させる観点から、好ましくは  
50

1 質量%以上、より好ましくは5 質量%以上であり、そして、好ましくは1.5 質量%以下、より好ましくは1.0 質量%以下である。

【0039】

<マイクロカプセル>

本発明のマイクロカプセルの平均粒径は、好ましくは0.1 μm以上50 μm以下であり、用途に応じて適宜選択することができる。ファブリック用途の場合は1 μm以上40 μm以下が好ましく、ヘアケア用途の場合は1 μm以上10 μm以下が好ましい。当該範囲内であれば、コアに十分な量の有機化合物を保持することができる。なお、マイクロカプセルの平均粒径は、実施例に記載の方法で測定できる。

【0040】

マイクロカプセル中のシェルの質量比は、シェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の保持性を向上させる観点から、好ましくは0.5 質量%以上、より好ましくは5 質量%以上、更に好ましくは1.0 質量%以上であり、そして、摩擦時のカプセルの崩壊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3.5 質量%以下である。

また、マイクロカプセル中のシェルの厚みは、シェル強度を高め、マイクロカプセルの有機化合物の保持性を向上させる観点から、好ましくは10 nm以上、より好ましくは20 nm以上であり、そして、摩擦時のカプセルの崩壊性を向上させる観点から、好ましくは500 nm以下、より好ましくは300 nm以下である。

【0041】

<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は、次の工程(1)~(4)を含む方法によって製造される。当該方法により、繊維等への優れた吸着性を有するマイクロカプセルを製造することができる。

工程(1)：1種以上の有機化合物、カルボキシ基を有するモノマー(モノマー(A))、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー(モノマー(B))、及び油性重合開始剤を混合し、油性溶液を得る工程

工程(2)：第四級アンモニウム基を有するモノマー(モノマー(C))、乳化剤、及び水を混合し、水性溶液を得る工程

工程(3)：工程(1)で得られた油性溶液と、工程(2)で得られた水性溶液とを混合し、乳化して、モノマー乳化液を得る工程

工程(4)：工程(3)で得られたモノマー乳化液を、前記油性重合開始剤の10時間半減期温度より5 高い温度以上20 高い温度以下に加熱して、前記モノマーを重合させ、マイクロカプセルを得る工程

【0042】

(工程(1))

工程(1)は、1種以上の有機化合物、モノマー(A)、モノマー(B)、及び油性重合開始剤を混合し、油性溶液を得る工程である。1種以上の有機化合物、モノマー(A)、モノマー(B)については上述したとおりである。

油性溶液中の1種以上の有機化合物の配合量は、マイクロカプセルの有機化合物の保持性を向上させる観点から、好ましくは50 質量%以上、より好ましくは60 質量%以上、更に好ましくは6.5 質量%以上であり、そして、好ましくは9.9 質量%以下、より好ましくは9.5 質量%以下、更に好ましくは9.0 質量%以下である。

油性溶液中の、モノマー(A)及びモノマー(B)の各配合量は、得られる共重合体(X)の構成単位の含有量に基づいて決められる。

【0043】

重合開始剤は油性であれば特に限定されるものではなく、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ系開始剤、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化オクタノイル、オルトクロロ過酸化ベンゾイル、メチルエチル

10

20

30

40

50

ケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられる。好ましくは、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)である。また必要に応じて、連鎖移動剤等を用いることもできる。連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類が挙げられる。

【0044】

油溶性重合開始剤の使用量は、モノマー(A)及びモノマー(B)の合計量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0.3質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

10

油溶性重合開始剤は、重合反応の反応率を高くして残留モノマー量を少なくすると共に水相への重合開始剤残存量を低減する観点から、重合開始剤の10時間半減期温度が、好ましくは10以上、より好ましくは25以上、更に好ましくは30以上であり、そして、好ましくは100以下、より好ましくは80以下、更に好ましくは70以下である。

ここで、「油溶性重合開始剤の10時間半減期温度」とは、不活性ガスの存在下において、一定の温度で10時間熱分解反応を行った際に油溶性重合開始剤の濃度が反応前の濃度の半分になるときの温度である。例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)の10時間半減期温度は51である。

【0045】

20

(工程(2))

工程(2)は、モノマー(C)、乳化剤、及び水を混合し、水性溶液を得る工程である。モノマー(C)については上述したとおりである。

水性溶液中の、モノマー(C)の配合量は、得られる共重合体(X)の構成単位の含有量に基づいて決められる。水性溶液中のモノマー(C)の含有量は、生産性の観点及び安定な乳化液を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

乳化剤としては特に限定されないが、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び高分子分散剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を使用することができる。

30

【0046】

アニオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルケニルコハク酸ジカリウム、炭素数8以上22以下の脂肪酸ナトリウム等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0047】

カチオン性界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0048】

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、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ソルビタン脂肪酸エステル(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)、ショ糖脂肪酸エステル(シュガーエステル)等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

40

【0049】

高分子分散剤としては、ポリビニルアルコール、セルロース化合物(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等)、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリアクリル酸-スチレン共重合体塩等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

乳化剤としては、高分子分散剤が好ましく、ポリビニルアルコールがより好ましい。

50

## 【0050】

乳化剤の添加量は、安定な乳化液を得る観点から、工程（1）で得られた油性溶液100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは18質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。

## 【0051】

（工程（3））

工程（3）は、工程（1）で得られた油性溶液と、工程（2）で得られた水性溶液とを混合し、乳化して、モノマー乳化液を得る工程である。得られるモノマー乳化液は、水中油型エマルジョンである。

油性溶液と水性溶液との混合比率は、生産性の観点及び安定な乳化液を得る観点から、得られるモノマー乳化液中の油性溶液の濃度として、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15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

## 【0052】

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

## 【0053】

（工程（4））

工程（4）は、工程（3）で得られたモノマー乳化液を、「前記油溶性重合開始剤の10時間半減期温度より5 高い温度」以上「前記油溶性重合開始剤の10時間半減期温度より20 高い温度」以下に加熱して、前記モノマーを重合させ、マイクロカプセルを得る工程である。好ましい重合温度は、生産性の観点及びマイクロカプセルの有機化合物の内包性を向上させる観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは55 以上であり、そして、好ましくは90 以下、より好ましくは85 以下、更に好ましくは80 以下である。

## 【0054】

重合反応の反応時間は、生産性の観点及びマイクロカプセルの有機化合物の内包性を向上させる観点から、反応系内が所定の重合温度になったときを重合反応開始と規定した場合、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは50時間以下、より好ましくは15時間以下、更に好ましくは10時間以下である。

## 【0055】

また、反応系中に残存する重合開始剤量を減らす観点から、重合反応後に反応系内の状態を維持して熟成反応を行うことも好ましい。熟成反応の反応温度は、好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上であり、そして、好ましくは100 以下、より好ましくは95 以下、更に好ましくは90 以下である。

熟成反応の反応時間は、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは2時間以上であり、そして、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下、更に好ましくは5時間以下である。

## 【0056】

<マイクロカプセルの用途>

本発明のマイクロ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。

## 【0057】

（組成物）

本発明のマイクロカプセルを含有する組成物は、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、消臭剤組成物等として用いることができ、洗浄剤組成物、繊維処理剤組成物として用いるのが好ましい。

洗浄剤組成物としては、身体用洗浄剤組成物、衣料用洗浄剤組成物が好ましく、衣料用洗浄剤組成物がより好ましい。身体用洗浄剤組成物の例としては、皮膚用洗浄剤組成物、毛髪用洗浄剤組成物が挙げられ、皮膚用洗浄剤組成物が好ましい。また、洗浄剤組成物としては、粉末洗浄剤組成物、液体洗浄剤組成物が挙げられ、液体洗浄剤組成物が好ましい。

繊維処理剤組成物としては、柔軟剤組成物が好ましい。香粧品組成物としては、身体用化粧料組成物、毛髪化粧料組成物等が挙げられる。

10

#### 【0058】

本発明の組成物中のマイクロカプセルの含有量は、特に限定されずその用途により種々変えることができる。本発明の組成物を洗浄剤組成物や繊維処理剤組成物として用いる場合、組成物中の本発明のマイクロカプセルの含有量は、本発明のマイクロカプセルの効果を十分に発揮させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

#### 【0059】

上述した実施の形態に関し、本発明はさらに以下のマイクロカプセル及びその製造方法、並びにマイクロカプセルを含有する組成物を開示する。

20

#### 【0060】

<1> コア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルであって、

該コアに1種以上の有機化合物を含有し、

該シェルが、次のモノマー(A)~(C)由来の構成単位を有する共重合体(X)を含有する、マイクロカプセル。

モノマー(A)：カルボキシ基を有するモノマー

モノマー(B)：(メタ)アクリロイル基を2個以上有する架橋性モノマー

モノマー(C)：第四級アンモニウム基を有するモノマー

#### 【0061】

<2> 前記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、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なる群から選ばれる1種以上、より好ましくは香料、香料前駆体、油剤、酸化防止剤及び溶媒からなる群から選ばれる1種以上を含有し、更に好ましくは香料及び香料前駆体からなる群から選ばれる1種以上を含有する、前記<1>に記載のマイクロカプセル。

30

<3> 前記コアに含まれる有機化合物のClogP値が、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、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>又は<2>に記載のマイクロカプセル。

#### 【0062】

<4> 前記モノマー(A)が、好ましくは1つ又は2つのカルボキシ基、より好ましくは1つのカルボキシ基を有する、前記<1>~<3>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

40

<5> 前記モノマー(A)が、好ましくはエチレン性二重結合を有する構造、より好ましくは(メタ)アクリロイル構造を有する、前記<1>~<4>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

<6> 前記モノマー(A)が、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種、好ましくは(メタ)アクリル酸、更に好ましくはメタクリル酸である、前記<1>~<4>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

<7> 前記共重合体(X)中における前記モノマー(A)由来の構成単位の含有量が、好

50

ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、前記<1>~<6>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

<8>シェルを構成する全成分中のモノマー(A)由来の構成単位の含有量が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、前記<1>~<7>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

【0063】

<9>前記モノマー(B)が、好ましくはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート及び1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはエチレングリコールジメタアクリレートである、前記<1>~<8>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

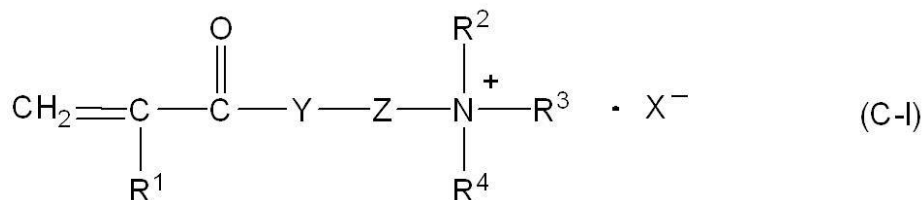
<10>共重合体(X)中のモノマー(B)由来の構成単位の含有量が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、前記<1>~<9>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

<11>シェルを構成する全成分中のモノマー(B)由来の構成単位の含有量が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、前記<1>~<10>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

【0064】

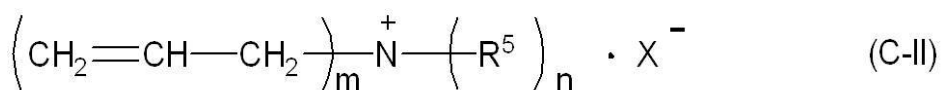
<12>前記モノマー(C)が、下式(C-I)で表される化合物及び(C-II)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記<1>~<11>のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数1以上4以下のアルキル基、Yは-O-、-NH-又は-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-、Zは炭素数2以上5以下のアルキレン基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。)

【化4】



(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示す。X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。mは1以上4以下、nは0以上3以下の整数をそれぞれ示し、m+n=4である。nが2以上の整数である場合、R<sup>5</sup>は同じであってもよく、異なってもよい。)

【0065】

10

20

30

40

50

< 1 3 > 前記式 ( C - I ) 中、 $R^1$ が、好ましくはメチル基である、前記 < 1 2 > に記載のマイクロカプセル。

< 1 4 > 前記式 ( C - I ) 中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が、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 < 1 2 > 又は < 1 3 > に記載のマイクロカプセル。

< 1 5 > 前記式 ( C - I ) 中、Yが、好ましくは - O - 又は - NH - 、より好ましくは - O - である、前記 < 1 2 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 1 6 > 前記式 ( C - I ) 中、Zが、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、より好ましくはエチレン基である、前記 < 1 2 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 1 7 > 前記式 ( C - I ) 中、 $X^-$ が、好ましくは塩化物イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン及びエチル硫酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくは塩化物イオンである、前記 < 1 2 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

10

< 1 8 > 前記式 ( C - I ) で表される化合物が、好ましくは (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド及び (メタ) アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくはメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド及びメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、更に好ましくはメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

20

【 0 0 6 6 】

< 1 9 > 前記式 ( C - I I ) 中、 $R^5$ が、好ましくはメチル基である、前記 < 1 2 > ~ < 1 8 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 2 0 > 前記式 ( C - I I ) 中、 $X^-$ が、好ましくは塩化物イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン及びエチル硫酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくは塩化物イオンである、前記 < 1 2 > ~ < 1 9 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 2 1 > 前記式 ( C - I I ) 中、mは好ましくは 1 又は 2 であり、nは好ましくは 2 又は 3 であり、より好ましくは  $m = 2$  かつ  $n = 2$  である、前記 < 1 2 > ~ < 2 0 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

30

< 2 2 > 前記式 ( C - I I ) で表される化合物が、好ましくはジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムプロマイド及びジアリルジメチルアンモニウムアイオダイドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくはジアリルジメチルアンモニウムクロライドである、前記 < 1 2 > ~ < 2 1 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

【 0 0 6 7 】

< 2 3 > 前記モノマー ( C ) が、好ましくはメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート及びジアリルジメチルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくはメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド及びメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、更に好ましくはメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドである、前記 < 1 > ~ < 2 2 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

40

< 2 4 > 前記共重合体 ( X ) 中における前記モノマー ( C ) 由来の構成単位の含有量が、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 5 質量% 以上、より更に好ましくは 1 0 質量% 以上であり、そして、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% 以下である、前記 < 1 > ~ < 2 3 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

50

< 25 > シェルを構成する全成分中のモノマー ( C ) 由来の構成単位の含有量が、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 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、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、前記 < 1 > ~ < 24 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

【 0068 】

< 26 > 前記共重合体 ( X ) が、前記モノマー ( A )、( B ) 及び ( C ) 以外のモノマー由来の構成単位を有する、前記 < 1 > ~ < 25 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 27 > 前記のモノマー ( A )、( B ) 及び ( C ) 以外のモノマーが、好ましくは ( メタ ) アクリル酸メチル又は ( メタ ) アクリル酸エチル、より好ましくは ( メタ ) アクリル酸メチルである、前記 < 26 > に記載のマイクロカプセル。 10

< 28 > 前記共重合体 ( X ) 中、前記のモノマー ( A )、( B ) 及び ( C ) 以外のモノマー由来の構成単位の含有量が、好ましくは 1 質量% 以上、より好ましくは 5 質量% 以上であり、そして、好ましくは 15 質量% 以下、より好ましくは 10 質量% 以下である、前記 < 26 > 又は < 27 > に記載のマイクロカプセル。

【 0069 】

< 29 > マイクロカプセルの平均粒径が、好ましくは 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下である、前記 < 1 > ~ < 28 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 30 > マイクロカプセルの平均粒径が、好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以上 40  $\mu\text{m}$  以下である、前記 < 29 > に記載のマイクロカプセル。 20

< 31 > マイクロカプセルの平均粒径が、好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下である、前記 < 29 > に記載のマイクロカプセル。

< 32 > マイクロカプセル中のシェルの質量比が、好ましくは 0 . 5 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、好ましくは 50 質量% 以下、より好ましくは 40 質量% 以下、更に好ましくは 35 質量% 以下である、前記 < 1 > ~ < 31 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。

< 33 > マイクロカプセル中のシェルの厚みが、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 20 nm 以上であり、そして、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 300 nm 以下である、前記 < 1 > ~ < 32 > のいずれか 1 つに記載のマイクロカプセル。 30

【 0070 】

< 34 > 1 種以上の有機化合物からなるコア及びシェルを含むコアシェル型構造のマイクロカプセルを製造する方法であって、次の工程 ( 1 ) ~ ( 4 ) を含むマイクロカプセルの製造方法。

工程 ( 1 ) : 1 種以上の有機化合物、カルボキシ基を有するモノマー ( モノマー ( A ) )、( メタ ) アクリロイル基を 2 個以上有する架橋性モノマー ( モノマー ( B ) )、及び油溶性重合開始剤を混合し、油性溶液を得る工程

工程 ( 2 ) : 第四級アンモニウム基を有するモノマー ( モノマー ( C ) )、乳化剤、及び水を混合し、水性溶液を得る工程

工程 ( 3 ) : 工程 ( 1 ) で得られた油性溶液と、工程 ( 2 ) で得られた水性溶液とを混合し、乳化して、モノマー乳化液を得る工程 40

工程 ( 4 ) : 工程 ( 3 ) で得られたモノマー乳化液を、前記油溶性重合開始剤の 10 時間半減期温度より 5 高い温度以上 20 高い温度以下に加熱して、前記モノマーを重合させ、マイクロカプセルを得る工程

【 0071 】

< 35 > 前記工程 ( 1 ) において、油性溶液中の 1 種以上の有機化合物の配合量が、好ましくは 50 質量% 以上、より好ましくは 60 質量% 以上、更に好ましくは 65 質量% 以上であり、そして、好ましくは 99 質量% 以下、より好ましくは 95 質量% 以下、更に好ましくは 90 質量% 以下である、前記 < 34 > に記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 36 > 前記工程 ( 1 ) において、油溶性重合開始剤が、2, 2' - アゾビス ( 2, 4 - 50

ジメチルバレロニトリル)である、前記< 3 4 >又は< 3 5 >に記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 3 7 >前記工程( 1 )において、油溶性重合開始剤の使用量が、モノマー( A )及びモノマー( B )の合計量1 0 0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 . 3質量部以上であり、そして、好ましくは1 0質量部以下、より好ましくは5質量部以下である、前記< 3 4 > ~ < 3 6 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

【 0 0 7 2 】

< 3 8 >前記工程( 2 )において、水性溶液中のモノマー( C )の含有量が、好ましくは0 . 1質量%以上、より好ましくは0 . 3質量%以上であり、そして、好ましくは1 0質量%以下、より好ましくは5質量%以下である、前記< 3 4 > ~ < 3 7 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

10

< 3 9 >前記工程( 2 )において、乳化剤が、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び高分子分散剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤である、前記< 3 4 > ~ < 3 8 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 4 0 >前記工程( 2 )において、乳化剤が、好ましくは高分子分散剤、より好ましくはポリビニルアルコールである、前記< 3 4 > ~ < 3 9 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 4 1 >前記工程( 2 )において、乳化剤の添加量が、工程( 1 )で得られた油性溶液1 0 0質量部に対して、好ましくは0 . 5質量部以上、より好ましくは1 . 0質量部以上、更に好ましくは1 . 5質量部以上であり、そして、好ましくは2 0質量部以下、より好ましくは1 8質量部以下、更に好ましくは1 5質量部以下である、前記< 3 4 > ~ < 4 0 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

20

【 0 0 7 3 】

< 4 2 >前記工程( 3 )において、油性溶液と水性溶液との混合比率が、得られるモノマー乳化液中の油性溶液の濃度として、好ましくは5質量%以上、より好ましくは1 0質量%以上、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 0質量%以下、より好ましくは4 0質量%以下、更に好ましくは3 5質量%以下である、前記< 3 4 > ~ < 4 1 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 4 3 >前記工程( 4 )において、重合温度が、好ましくは5 0 以上、より好ましくは5 5 以上であり、そして、好ましくは9 0 以下、より好ましくは8 5 以下、更に好ましくは8 0 以下である、前記< 3 4 > ~ < 4 2 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

30

< 4 4 >前記工程( 4 )において、重合反応の反応時間が、反応系内が所定の重合温度になったときを重合反応開始と規定した場合、好ましくは0 . 5時間以上、より好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは5 0時間以下、より好ましくは1 5時間以下、更に好ましくは1 0時間以下である、前記< 3 4 > ~ < 4 3 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

【 0 0 7 4 】

< 4 5 >重合反応後に反応系内の状態を維持して熟成反応を行う、前記< 3 4 > ~ < 4 4 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルの製造方法。

40

< 4 6 >熟成反応の反応温度が、好ましくは5 0 以上、より好ましくは6 0 以上であり、そして、好ましくは1 0 0 以下、より好ましくは9 5 以下、更に好ましくは9 0 以下である、前記< 4 5 >に記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 4 7 >熟成反応の反応時間が、好ましくは0 . 5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは2時間以上であり、そして、好ましくは2 0時間以下、より好ましくは1 0時間以下、更に好ましくは5時間以下である、前記< 4 5 >又は< 4 6 >に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【 0 0 7 5 】

< 4 8 >前記< 1 > ~ < 3 3 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルを含有する、組

50

成物。

< 49 > 前記マイクロカプセルの含有量が、組成物中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である、前記< 48 >に記載の組成物。

< 50 > 前記< 1 > ~ < 33 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルを含有する、洗浄剤組成物。

< 51 > 好ましくは粉末洗浄剤組成物又は液体洗浄剤組成物、より好ましくは液体洗浄剤組成物である、前記< 50 >に記載の洗浄剤組成物。

< 52 > 前記マイクロカプセルの含有量が、組成物中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である、前記< 50 >又は< 51 >に記載の洗浄剤組成物。

10

< 53 > 前記< 1 > ~ < 33 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルを含有する、繊維処理剤組成物。

< 54 > 前記マイクロカプセルの含有量が、組成物中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である、前記< 53 >に記載の繊維処理剤組成物。

< 55 > 前記< 1 > ~ < 33 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルを含有する、柔軟剤組成物。

< 56 > 前記マイクロカプセルの含有量が、組成物中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である、前記< 55 >に記載の柔軟剤組成物。

20

#### 【実施例】

##### 【0076】

各種測定は、以下の方法により行った。

##### (1) 平均粒径(メジアン径)

後述する実施例で得られた乳化液及びマイクロカプセルの分散体の平均粒径(メジアン径)は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-950」(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、分散媒は水を使用した。屈折率は分散媒を1.333-i、分散質を1.48-0iに設定した。被測定粒子を含む分散液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、平均粒径(メジアン径)を求めた。

30

##### 【0077】

##### (2) マイクロカプセル内への有機化合物の内包率

後述する実施例で得られたマイクロカプセルの分散体1.0gをメンブレンフィルター(セルロースアセテートタイプメンブレンフィルター、型番:045A047A、東洋濾紙株式会社製)に通液させることにより、メンブレンフィルター上にマイクロカプセルを回収した。さらに、メンブレンフィルター上で、ヘキサン10mLによりマイクロカプセルを洗浄後、該マイクロカプセルを、内部標準としてドデカンを100µg/mLの濃度で含むアセトニトリル10mLに浸漬させた。次に、この溶液に超音波を120分照射し、さらにメンブレンフィルター「DISMIC(登録商標)」(型番:JP020AN、東洋濾紙株式会社製)に通液させた。通液後の溶液に含まれる有機化合物の量を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、仕込み量から計算される有機化合物量をjを用いてマイクロカプセルに内包された有機化合物の量を下記式により算出した。

40

有機化合物の内包率(質量%) = [マイクロカプセルに内包された有機化合物の質量] / [仕込み量から計算される有機化合物の質量] × 100

##### 【0078】

##### (3) 有機化合物吸着率

後述する実施例で得られたマイクロカプセルの分散体0.16gを秤り取り、表1に記載の未賦香液体洗剤1.0gに加えてよく振とうさせ、マイクロカプセルを液体洗剤中に分散させた。

50

一方、木綿メリヤスを7.5cm×7.5cmに切断した布を24枚用意し、それぞれ乾燥質量を測定した(各1g、総質量で約24g)。

【0079】

【表1】

表1

未賦香液体洗剤 A <sup>3)</sup>	配合量 (質量部)
ポリオキシエチレンアルキルエーテル <sup>1)</sup>	15
直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	10
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	10
混合脂肪酸 <sup>2)</sup>	6
エチレングリコールモノフェニルエーテル	5
モノエタノールアミン	1.5
RCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (R:炭素数17のアルキル基)	1
硬化ヒマシ油	0.5
イオン交換水	51
合計	100

10

20

1) 炭素数12~14の直鎖第1級アルコールにエチレンオキサイドを平均12モル付加させたもの。

2) ラウリン酸/ミリスチン酸/パルミチン酸=40/55/5(質量比)のもの。

3) 液体洗剤のpHが7.0となるように配合した。

【0080】

ターゲットメーター「MS-8212」(Ueshima社製)に、乾燥布総質量の20倍の水道水(約480g)と乾燥布総質量の1.7質量%に相当する量(約0.4g)の前記液体洗剤を加えて、85回転で1分間攪拌を行い、液体洗剤希釈液を得た。次に、攪拌しながら、この液体洗剤希釈液中に前記24枚の布を一枚ずつ投入し、10分間25、85回転で攪拌した。その後、布を取り出し、二槽式洗濯機「PS-H35L」(株式会社日立製作所製)を用いて1分間脱水を行った。

30

脱水を行った布を再びターゲットメーターに戻し、乾燥布総質量の20倍に相当する水道水(約480g)を加えて、さらに5分間攪拌を行った。ターゲットメーターから布を取り出し、二槽式洗濯機を用いて1分間脱水を行った。この操作を2回繰り返し、最後に二槽式洗濯機を用いて3分間脱水を行った。これを濯ぎ処理布とした。

【0081】

前記濯ぎ処理布24枚をそれぞれ別のスクリー管に移し、さらに内部標準として安息香酸メチルを10μg/mLの濃度で含むエタノール溶液7mLを加えた。これらの濯ぎ処理布を含むスクリー管を超音波で120分間処理することによって、濯ぎ処理布中に吸着したマイクロカプセルに含まれる有機化合物を抽出した。この溶液から、PTFE製メンブレンフィルター「DISMIC(登録商標)」(型番:13JP020AN、東洋濾紙株式会社製)によって不溶分を取り除き、濯ぎ処理布抽出液を得た。

40

【0082】

一方、前述のマイクロカプセルを分散させた液体洗剤を、乾燥布総質量の1.7質量%に相当する量(約0.4g)秤取り、イオン交換水480gで希釈して分散し、内部標準として安息香酸メチルを10μg/mL濃度で含むエタノール溶液168mLを加え、超音波で120分間処理することによって、液体洗剤中に含まれるマイクロカプセル内の有機化合物を抽出した。

この溶液からPTFE製メンブレンフィルター「DISMIC(登録商標)」(型番:JP020AN、東洋濾紙株式会社製)によって不溶分を取り除き、液体洗剤抽出液を得

50

た。

【 0 0 8 3 】

濯ぎ処理布抽出液及び液体洗剤抽出液を下記装置による液体クロマトグラフィーによって、内部標準を基準として測定し、有機化合物の質量（リリアール及びヘキシルシナムアルデヒド）を定量した。有機化合物の吸着率は下記式より算出した。値が大きいものほど有機化合物の吸着率に優れる。

$$\text{有機化合物の吸着率（質量％）} = \left[ \frac{\text{濯ぎ処理布抽出液に含有される有機化合物の質量}}{\text{液体洗剤抽出液に含有される有機化合物の質量}} \right] \times 100$$

【 0 0 8 4 】

高速液体クロマトグラフ装置：「Chromaster（登録商標）」（日立製作所株式会社製）

カラム：「L-column ODS」（カタログNo. 622070、化学物質評価研究機構製）

溶離液：蒸留水、アセトニトリル

30分のメソッドを組み、0～17分はアセトニトリル：水＝6：4、17～21分はアセトニトリル：水＝7：3、21～30分はアセトニトリル：水＝10：0の割合になるように質量比を設定し、測定した。

【 0 0 8 5 】

<モデル香料A>

本発明の実施例においては、マイクロカプセルに内包する有機化合物として、表2に示す組成を有するモデル香料Aを使用した（体積平均ClogP：4.2、比重：0.96）。

ClogP値は、A. Leo in “Comprehensive Medicinal Chemistry”, Vol.4, (C. Hansch, P.G. Sammes, J.B. Taylor and C.A. Ramsden, Eds.), p.295, Pergamon Press, 1990に記載の方法で計算した「計算ClogP (ClogP)」であり、プログラムCLOGP v4.01により計算したClogP値である。モデル香料Aの体積平均ClogPは、各香料成分のClogP値にモデル香料A中における体積比を乗じ、それらの和として算出した。

【 0 0 8 6 】

【表2】

表2

香料成分	含有量 (質量%)	ClogP
ヘキシルアセテート	10	2.8
メチルジヒドロジャスモネート	10	3.0
テトラヒドロリナロール	10	3.6
α-イオン	10	4.3
リリアール	20	4.4
ヘキシルシナムアルデヒド	20	4.8
ヘキシルサリシレート	20	5.1

【 0 0 8 7 】

<香料マイクロカプセルの製造>

実施例1

表2に示す組成のモデル香料A 19.1g、メタクリル酸3.7g、メタクリル酸メチル0.4g、エチレングリコールジメタクリレート3.3g、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.08gを、マグネチックスターラーを用いて、25にて混合し、油相溶液を調製した。

ポリビニルアルコール（「Mowiol（登録商標）18-88」、クラレアメリカ社製）の2.0質量%水溶液125.4gに、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80質量%水溶液1.0gを溶解させて、第四級アンモニウム基を有するモノマーを含む水溶液を調製した。

油相溶液及び前記第四級アンモニウム基を有するモノマーを含む水溶液を、ホモキサー（型式：HM-310、HSIANGTAI MACHINERY社製）を用いて、3,000rpmで5分間乳化を行い、乳化液を調製した。この乳化液を、ジムロート冷却器を有する300mLの4つ口フラスコに移し、窒素雰囲気下、65℃で5時間重合反応させた。反応終了後、75℃で3時間熟成させ、40℃まで冷却して、モデル香料Aを内包したマイクロカプセルを17質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

10

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は15.0μmであった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリアールが92質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが91質量%であった。

【0088】

## 実施例2

実施例1において、メタクリル酸メチルを添加せずに油相溶液を調製したこと、並びにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80質量%水溶液の添加量を1.6gに変更して第四級アンモニウム基を有するモノマーを含む水溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして、モデル香料Aを内包したマイクロカプセルを17質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

20

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は14.9μmであった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリアールが90質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが89質量%であった。

【0089】

## 実施例3

実施例1において、メタクリル酸メチルを添加せず、メタクリル酸の添加量を3.3gに変更して油相溶液を調製したこと、並びにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80質量%水溶液の添加量を2.1gに変更して第四級アンモニウム基を有するモノマーを含む水溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして、モデル香料Aを内包したマイクロカプセルを17質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

30

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は15.2μmであった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリアールが93質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが90質量%であった。

【0090】

## 実施例4

実施例1において、メタクリル酸メチルの添加量を0.8gに変更して油相溶液を調製したこと、並びにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80質量%水溶液の添加量を0.05gに変更して第四級アンモニウム基を有するモノマーを含む水溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして、モデル香料Aを内包したマイクロカプセルを17質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

40

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は15.6μmであった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリアールが89質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが92質量%であった。

【0091】

## 実施例5

実施例1において、メタクリル酸メチルを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、モデル香料Aを内包したマイクロカプセルを17質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は16.0μmであ

50

った。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 85 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 84 質量%であった。

【0092】

#### 実施例 6

実施例 1 において、乳化時の攪拌回転数を 8000 rpm で 5 分間に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、モデル香料 A を内包したマイクロカプセルを 17 質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は 2.3 μm であった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 88 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 93 質量%であった。

【0093】

#### 実施例 7

実施例 1 において、エチレングリコールジメタクリレートと 1,4-ブタンジオールジメタクリレートに変更した以外は実施例 1 と同様にして、モデル香料 A を内包したマイクロカプセルを 17 質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は 14.7 μm であった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 90 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 91 質量%であった。

【0094】

#### 比較例 1

実施例 1 において、メタクリル酸メチルの添加量を 1.3 g に変更して油相溶液を調製したこと、並びにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの 80 質量%水溶液を添加せず、ポリビニルアルコールの 2.0 質量%水溶液 125.4 g 及び油相溶液を用いて乳化液を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、モデル香料 A を内包したマイクロカプセルを 17 質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は 14.6 μm であった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 94 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 91 質量%であった。

【0095】

#### 比較例 2

実施例 1 において、メタクリル酸を添加せず、メタクリル酸メチルの添加量を 4.2 g に変更して油相溶液を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、モデル香料 A を内包したマイクロカプセルを 17 質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は 17.7 μm であった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 31 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 30 質量%であった。

【0096】

#### 比較例 3

実施例 1 において、メタクリル酸メチルの添加量を 0.43 g に変更し、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル 0.8 g を添加して油相溶液を調製したこと、並びにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの 80 質量%水溶液を添加せず、ポリビニルアルコールの 2.0 質量%水溶液 125.4 g 及び油相溶液を用いて乳化液を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、モデル香料 A を内包したマイクロカプセルを 17 質量%で含むマイクロカプセルの分散体を得た。

このマイクロカプセルの分散体中のマイクロカプセルのメジアン径は 24.2 μm であった。マイクロカプセル内への香料の内包率は、リリールが 100 質量%、ヘキシルシナムアルデヒドが 99 質量%であった。

【0097】

10

20

30

40

## 【表 3】

表3

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
モノマー (g)	(A)	MAA	3.7	3.7	3.3	3.7	3.7	3.7	3.7	—	3.7	
		MMA	0.4	—	—	0.8	—	0.4	0.4	1.3	4.2	0.43
	(B)	EGDMA	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	—	3.3	3.3	3.3
		BDDA	—	—	—	—	—	—	3.3	—	—	—
	(C)	QDM	0.8	1.28	1.68	0.04	0.8	0.8	0.8	—	0.8	—
		DMAEMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8
(C)モノマー配合率 (質量%)			10	15	20	0.5	10	10	10	0	10	10*
カプセルの平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )			15.0	14.9	15.2	15.6	16.0	2.3	14.7	14.6	17.7	24.2
香料内包率 (質量%)	リリアール		92	90	93	89	85	88	90	94	31	100
	HCA		91	89	90	92	84	93	91	91	30	99
吸着率 (質量%)	リリアール		25	40	53	15	23	28	26	0.5	6	7
	HCA		40	50	61	25	37	44	38	6	8	11

MAA: メタクリル酸

MMA: メタクリル酸メチル

EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート

BDDA: 1, 4-ブタンジオールジアクリレート

QDM: メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

DMAEMA: メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル

HCA: ヘキシルシンナムアルデヒド

\*: 比較例3では、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチルの配合率を示す。

## 【0098】

比較例1では、香料内包率の高いカプセルを作成できたが、吸着性に劣るものであった。比較例2では、香料内包率が低く、カプセルを十分に形成することができなかった。比較例3では、(C)第四級アンモニウム基を有するモノマーに代えて第三級アミンモノマーを用いたが、吸着性に劣るものであった。これらに対して、実施例1~7では、香料内包率が高くかつ吸着性に優れるカプセルが得られた。

上記の結果から、香料内包率の高いカプセルを作成するためには、(A)(メタ)アクリロイル基及びカルボキシ基を有するモノマーを用いる必要があり、また、高い吸着性の観点からは、(C)第四級アンモニウム基を有するモノマーを用いる必要があることが分かる。

## 【0099】

< 洗浄剤、繊維処理剤の製造 >

( 洗浄剤の製造 )

実施例1又は比較例1で得られたマイクロカプセルを用いて、表4に示す組成の洗浄剤である液体洗浄剤組成物Aを調製した。具体的には、液体洗浄剤組成物100質量部中にマイクロカプセルが香料換算で0.21質量部になるように、表4に示す各成分を50mLのスクリー管「No.7」(株式会社マルエム製)に入れ攪拌することにより液体洗浄剤組成物Aを調製した。

## 【0100】

10

20

30

40

【表4】

表4

液体洗剤組成物 A <sup>3)</sup>	配合量 (質量部)
ポリオキシエチレンアルキルエーテル <sup>1)</sup>	15
直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	10
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	10
混合脂肪酸 <sup>2)</sup>	6
エチレングリコールモノフェニルエーテル	5
モノエタノールアミン	1.5
RCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (R: 炭素数17のアルキル基)	1
硬化ヒマシ油	0.5
イオン交換水	49.3
実施例1又は比較例1に記載のマイクロカプセル	1.7
合計	100

1) 炭素数12~14の直鎖第1級アルコールにエチレンオキサイドを平均12モル付加させたもの。

2) ラウリン酸/ミリスチン酸/パルミチン酸=40/55/5(質量比)のもの。

3) 液体洗剤のpHが7.0となるように配合した。

## 【0101】

(繊維処理剤の製造)

実施例1又は比較例1で得られたマイクロカプセルを用いて、表5に示す組成の繊維処理剤である柔軟剤組成物Bを調製した。具体的には、柔軟剤組成物100質量部中にマイクロカプセルが香料換算で0.15質量部になるように、表5に示す各成分を50mLのスクリー管「No.7」(株式会社マルエム製)に入れ攪拌することにより柔軟剤組成物Bを調製した。

## 【0102】

## 【表5】

表5

柔軟剤組成物 B <sup>2)</sup>	配合量 (質量部)
カチオン系柔軟基剤 <sup>1)</sup>	13
ポリオキシエチレン(21)ラウリルエーテル	3.5
塩化カルシウム	0.3
プロキセルBDN	0.03
イオン交換水	81.97
実施例1又は比較例1に記載のマイクロカプセル	1.2
合計	100

1) 植物脂肪酸とトリエタノールアミンを1.65/1モルで反応させた、エステルアミンを公知の方法でジメチル硫酸で4級化させたもの。

2) 液体柔軟仕上げ剤のpHが3.2となるように配合した。

## 【0103】

<香りの評価>

(前処理)

あらかじめ、液体洗剤「液体ビック」(花王株式会社製、無蛍光・無香料タイプ)を用

10

20

30

40

50

いて、木綿タオル24枚を全自動洗濯機「NW-6CY」（株式会社日立製作所製）で5回洗浄を繰り返し、室内乾燥することによって、過分の薬剤を除去した（洗剤濃度0.0667質量%、水道水47L使用、水温20、洗浄10分、ため濯ぎ2回）。

【0104】

（液体洗浄剤処理）

全自動洗濯機「AW-60DL(W）」（株式会社東芝製）で、水流23L、洗い9分間、ためすぎ2回、脱水3分に設定しスタートさせた。3分後に前記液体洗浄剤組成物18.3gを入れ、30秒後に上述の方法で前処理を行った3枚の木綿タオルを入れた。終了後、タオルを取り出し20の室内に干して1晩乾燥させた。

【0105】

（柔軟剤処理）

全自動洗濯機「AW-60DL(W）」（株式会社東芝製）で、水流23L、洗い12分間、脱水3分間に設定しスタートさせた。洗濯機の残り時間が15分を示したら、前記柔軟剤組成物を7.7mL入れ、5秒後に一時停止させ、上述の方法で前処理を行った14枚の木綿タオルを入れた。再度、水流23L、洗い6分間、脱水3分間に設定しスタートさせた。終了後、タオルを取り出し20の室内に干して1晩乾燥させた。

【0106】

（官能評価）

乾燥1日後のタオルとそのタオルを擦った後の香り強度を専門パネラー4人により下記基準で官能評価を行い、平均値を求めた。結果を表6に示す。

<評価基準>

- 4：非常ににおいが強い
- 3：においが強い
- 2：においがする（認知閾値）
- 1：微かににおいがする（検知閾値）
- 0：においがしない

【0107】

【表6】

表6

		実施例 1	比較例 1
官能評価 液体洗浄剤	乾燥1日後	2.0	1.5
	擦り後	3.0	1.5
官能評価 柔軟剤	乾燥1日後	0.5	0.5
	擦り後	3.0	2.0

【0108】

専門パネラーのコメント：実施例1のマイクロカプセルを用いた場合、乾燥1日後及び擦り後の評価においても、表2に記載の香料の香りのバランスを保っている。

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明のマイクロカプセルは、衣類や身体等への優れた吸着性を有するものであり、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。

---

フロントページの続き

(72)発明者 菊地 久美子  
東京都墨田区文花2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2004 - 269565 (JP, A)  
国際公開第2015 / 016367 (WO, A1)  
特開2006 - 281144 (JP, A)  
特表2009 - 517551 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 13 / 02 - 22  
C11D  
C11B 9 /  
A61K 8 /、9 /、47 /  
A61Q  
A61P  
D06M  
B41M  
A01N  
G03G  
G03F  
G02F