

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/145017 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 13/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/049260
- (22) 国際出願日: 2020年12月28日(28.12.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古賀 義人(KOGA, Yoshito); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 山崎 大輔(YAMAZAKI, Daisuke); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 沢田 理紗(SAWADA, Risa); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 福住 圭太(FUKUZUMI, Keita); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: MICROCAPSULE

(54) 発明の名称: マイクロカプセル

(57) Abstract: The present invention relates to: [1] a microcapsule having a shell containing an inorganic substance as a component and a core containing at least one organic compound inside the shell, wherein the organic compound includes components (A) and (B1) below; and [2] a method for producing a microcapsule, the method comprising a step for emulsifying an oil-water mixture containing an oil phase component including components (A), (B1), and (C) below and an aqueous phase component and providing the emulsified product to a sol-gel reaction to form a microcapsule. Component (A) is a functional oil agent; component (B1) is at least one selected from among a higher aliphatic alcohol having at least 6 carbon atoms, a higher fatty acid having at least 6 carbon atoms, a monoalkyl glyceryl ether having an alkyl group having at least 6 carbon atoms, and an amide compound having an alkyl group having at least 8 carbon atoms (where, component (A) is excluded); and component (C) is a shell precursor.

(57) 要約: [1] 無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、該有機化合物が、下記の成分(A)及び成分(B1)を含む、マイクロカプセル、及び[2]下記の成分(A)、成分(B1)及び成分(C)を含む油相成分と、水相成分と、を含む油水混合物を乳化してゾルーゲル反応に供し、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。成分(A): 機能性油剤 成分(B1): 炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く) 成分(C): シェル前駆体

WO 2022/145017 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：マイクロカプセル

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロカプセル及び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、ゾルーゲル反応によって乳化滴表面にシリカを形成する方法により得られる。しかしながら、シリカカプセルはそれ自体が非常に微小な粒子であるため、シリカカプセルのシェルも非常に薄く脆い。そのため、シェルの崩壊、シリカカプセルの内包成分のシェルに存在する微細孔を通じた拡散によって、該内包成分の一部が外部環境へ溶出することがある。そこで、これまでにゾルーゲル反応を用いた様々なシリカカプセルの検討が行われてきた。

[0004] 例えば、特開2013-255915号（特許文献1）では、日焼け止め剤等の活性成分を含むコア物質を有するマイクロカプセルの製造方法が記載され、水不溶性前駆体とコア物質からなる油性相を、所定のpHを有する水性溶液からなる水性相中において、適宜の剪断力並びに温度条件下で乳化す

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機能性油剤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、香料等の機能性油剤からなるコアと、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機能性油剤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カプセ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、無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、
該有機化合物が、下記の成分（A）及び成分（B1）を含む、マイクロカプセルに関する。

成分（A）：機能性油剤

成分（B1）：炭素数6以上的高级モノアルコール高級脂肪族アルコール、炭素数6以上的高级脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上（ただし、成分（A）を除く）

発明を実施するための形態

[0006] 特許文献1及び2の技術では、内包する油剤によってはコア成分の漏洩を抑えた目的のシリカカプセルが得られず、香料等の機能性油剤を長期間保持することができない場合があることが判明した。

また、マイクロカプセルは、マイクロカプセルが崩壊し難く、流通段階における安定性に優れることも求められる。マイクロカプセルの物理的強度は、マイクロカプセルの粒径にも依存し、マイクロカプセルの物理的強度を高

める観点からは、小粒径化したマイクロカプセルを得ることができる粒径の制御性に優れることも求められる。

本発明は、内包する香料等の機能性油剤を長期間保持することができ、さらに粒径の制御性に優れるマイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法に関する。

[0007] 本発明者らは、無機物を構成成分として含むシェルの内部に、機能性油剤と、特定の炭化水素基と極性基とを有する成分と、を含むことにより、マイクロカプセルを小粒径化でき、また、該機能性油剤の保持性が向上することを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、下記の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、

該有機化合物が、下記の成分(A)及び成分(B1)を含む、マイクロカプセル。

成分(A)：機能性油剤

成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)

〔2〕無機物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、

下記の成分(A)、成分(B1)及び成分(C)を含む油相成分と、水相成分と、を含む油水混合物を乳化してゾルーゲル反応に供し、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。

成分(A)：機能性油剤

成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1

種以上（ただし、成分（A）を除く）

成分（C）：シェル前駆体

[0009] 本発明によれば、内包する香料等の機能性油剤を長期間保持することができ、さらに粒径の制御性に優れるマイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法を提供することができる。

[0010] [マイクロカプセル]

本発明のマイクロカプセルは、無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、該有機化合物が、下記の成分（A）及び成分（B1）を含む。

成分（A）：機能性油剤

成分（B1）：炭素数6以上的高级脂肪族アルコール、炭素数6以上的高级脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上（ただし、成分（A）を除く）

なお、本明細書において、マイクロカプセルに内包される成分（A）の長期間の保持性を「長期保持性」ともいう。

また、本発明において「ゾルーゲル反応」とは、シェル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無機物を形成する反応を意味する。ここで、「シェル前駆体」とは、マイクロカプセルのシェルを形成し得る物質を意味する。ゾルーゲル反応としては、例えば、シリカカプセルにおいては、シェル前駆体としてテトラアルコキシシランが加水分解され、シラノール化合物が脱水縮合反応及び脱アルコール縮合反応によりシロキサンオリゴマーを生成し、更に脱水縮合反応が進行することによりシリカが形成される反応が挙げられる。

[0011] 本発明によれば、香料等の機能性油剤を長期間保持することができ、さらに粒径の制御性に優れるマイクロカプセルを提供することができる。その理由は明らかではないが、次のように考えられる。

本発明においては、コアに含まれる有機化合物は、成分（A）として機能

性油剤に加えて、成分（B 1）として炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール、炭素数 6 以上の高級脂肪酸、炭素数 6 以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数 8 以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる 1 種以上を更に含む。成分（B 1）は、長鎖脂肪族炭化水素基と極性基とを有し、疎水性が高い。そのため、マイクロカプセルの製造時に、ゾルーゲル反応に供する乳化液の調製に用いる油水混合物の油相成分が成分（B 1）を含むことにより、成分（B 1）の極性基が水相との界面に配向し、マイクロカプセルの鑄型となる乳化滴を安定かつ微細に形成する働きがあると考えられる。そして、該成分（B 1）が水相との界面に緻密に配向することによりシェル自体が強固な構造を有することになる。その結果、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、機能性油剤の漏洩が抑制されて長期保持性も向上し、さらにシリカカプセルの粒径の制御性が向上すると推定される。

[0012] <コア>

（成分（A））

本発明のマイクロカプセルのコアに含まれる有機化合物は、成分（A）として機能性油剤を含む。

成分（A）における「機能性油剤」とは、用途又は目的に応じてその用途又は目的に有用な効果を発現する油剤である。

成分（A）は、好ましくは、香料、香料前駆体、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、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、保湿剤、酸化防止剤、抗菌剤、肥料、及び、表面変性剤から選ばれる 1 種以上、更に好ましくは、香料、香料前駆体、保湿剤、及び、酸化防止剤から選ばれる 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。

成分（A）は、1 種を単独で又は 2 種以上を用いることができる。

[0013] 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。

[0014] 成分(A)は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、適度な疎水性を有することが好ましい。

前記機能性油剤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により計算した値である。

成分(A)が複数の構成成分から構成される場合、該成分(A)の $c \log P$

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

成分 (A) の c L o g P 値は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、そして、好ましくは 3 0 以下、より好ましくは 2 0 以下、更に好ましくは 1 0 以下である。

[0015] (成分 (B 1))

本発明のマイクロカプセルのコアに含まれる有機化合物は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、成分 (B 1) として、炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール、炭素数 6 以上の高級脂肪酸、炭素数 6 以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数 8 以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる 1 種以上を含む。ただし、成分 (B 1) は、成分 (A) を除く。

なお、成分 (B 1) は、1 種を単独で又は 2 種以上を用いることができる。

成分 (B 1) の分子量は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは 5 0 0 以下、より好ましくは 4 5 0 以下、更に好ましくは 4 0 0 以下、より更に好ましくは 3 5 0 以下であり、そして、好ましくは 1 5 0 以上である。

[0016] [炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール]

前記高級脂肪族アルコールの炭素数は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは 8 以上、より好ましくは 1 0 以上、更に好ましくは 1 2 以上、より更に好ましくは 1 4 以上であり、そして、好ましくは 2 2 以下、より好ましくは 2 0 以下、更に好ましくは 1 8 以下である。

前記高級脂肪族アルコールは、好ましくは直鎖又は分岐鎖の高級脂肪族ア

ルコールであり、より好ましくは直鎖の高級脂肪族1級アルコールである。

前記高級脂肪族アルコールは、取り扱い容易性の観点から、常温、常圧で固体状（例えば、融点が30℃以上）であるものが好ましい。前記高級脂肪族アルコールの融点は、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上、更に好ましくは45℃以上である。

前記高級脂肪族1級アルコールとしては、例えば、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。中でも、好ましくは2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、及びステアリルアルコールから選ばれる1種以上であり、より好ましくはセチルアルコール及びステアリルアルコールから選ばれる1種以上、更に好ましくはセチルアルコールである。

[0017] [炭素数6以上の高級脂肪酸]

前記高級脂肪酸の炭素数は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上、より更に好ましくは14以上、より更に好ましくは16以上であり、そして、好ましくは26以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である。

前記高級脂肪酸としては、例えば、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ラノリン酸、イソステアリン酸等が挙げられる。中でも、分岐鎖飽和脂肪酸が好ましく、イソステアリン酸がより好ましい。

[0018] [炭素数8以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル]

前記モノアルキルグリセリルエーテルのアルキル基の炭素数は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、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、より更に好ましくは16以上であり、そして、好ま

しくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは22以下である。

前記モノアルキルグリセリルエーテルとしては、例えば、モノ2-エチルヘキシルグリセリルエーテル、モノデシルグリセリルエーテル、モノラウリルグリセリルエーテル、モノミリスチルグリセリルエーテル、モノセチルグリセリルエーテル、モノステアリルグリセリルエーテル、モノベヘニルグリセリルエーテル等が挙げられる。中でも、モノセチルグリセリルエーテル、モノステアリルグリセリルエーテル、及びモノベヘニルグリセリルエーテルから選ばれる1種以上が好ましく、モノステアリルグリセリルエーテルがより好ましい。なお、前記モノアルキルグリセリルエーテルは、通常 α 体である。

[0019] [炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物]

前記アミド化合物のアルキル基の炭素数は、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、更に好ましくは14以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは18以下である。

前記アミド化合物としては、飽和又は不飽和の脂肪酸由来のアルキル基を有するアミド化合物が好ましい。具体的には、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等が挙げられる。

[0020] 成分(B1)は、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点からは、好ましくは、炭素数6以上の高級脂肪酸、及び、炭素数6以上の高級脂肪族アルコールから選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数6以上の高級脂肪酸である。

成分(B1)は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点からは、好ましくは、炭素数8以上のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテル、及び、炭素数6以上の高級脂肪酸から選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数8以上のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテルである。

[0021] 本発明のマイクロカプセル中の成分（A）に対する成分（B1）の含有割合は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは1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7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下である。

なお、成分（A）に対する成分（B1）の含有割合は、マイクロカプセル中の成分（A）を100質量%としたときの含有割合である。

[0022]（成分（B2））

本発明のマイクロカプセルのコアに含まれる有機化合物は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、更に下記の成分（B2）を含むことが好ましい。

成分（B2）：総炭素数が6以上である脂肪酸エステル及び炭素数6以上の高級アルカンから選ばれる1種以上

ただし、成分（B2）は、成分（A）を除く。

[0023] 成分（B2）の $\log P$ 値は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上、より更に好ましくは7以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

[0024]〔総炭素数が6以上である脂肪酸エステル〕

前記脂肪酸エステルの総炭素数は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、6以上であり、好ましくは10以上、より好ましくは14以上、更に好ましくは18以上であり、そして、好ましくは50以下である。

前記脂肪酸エステルは、脂肪酸と1価アルコールとの脂肪酸モノエステル、脂肪酸と2価アルコールとの脂肪酸ジエステル、ジカルボン酸と1価アル

コールとのジカルボン酸ジエステル、トリカルボン酸と1価アルコールとのトリカルボン酸トリエステル、グリセリン脂肪酸トリエステル等が挙げられる。中でも、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、脂肪酸モノエステルが好ましい。

前記脂肪酸モノエステルは、好ましくは炭素数8以上22以下の脂肪酸と炭素数1以上24以下の1価アルコールとからなるものが好ましい。

前記脂肪酸モノエステルを構成する脂肪酸としては、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガデリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、エルカ酸、アラキジン酸、ベヘニン酸等の、炭素数8以上22以下の飽和又は不飽和脂肪酸が挙げられる。

前記脂肪酸モノエステルを構成する1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ノナノール、イソノニルアルコール、デカノール、イソデシルアルコール、ドデカノール、ラウリルアルコール、トリデカノール、ミリスチルアルコール、ペンタデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、2-オクチルドデカノール等の、炭素数1以上24以下の脂肪族1価アルコールが挙げられる。

前記脂肪酸モノエステルとしては、2-エチルヘキサン酸セチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ヘキサデシル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ヘキサデシル、ステアリン酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。中でも、パルミチン酸イソプロピルが好ましい。

[0025] [炭素数が6以上の高級アルカン]

前記高級アルカンの炭素数は、好ましくは6以上32以下、より好ましくは10以上32以下である。

前記高級アルカンとしては、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、ドコサン、スクワラン、スクワレン等の、直鎖又は分岐鎖の、飽和又は不飽和の炭素数6以上32以下の高級アルカンが挙げられる。

[0026] 成分(B2)は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは総炭素数が6以上である脂肪酸エステルである。

[0027] 本発明のマイクロカプセル中の成分(A)に対する成分(B2)の含有割合は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7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7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である。

なお、成分(A)に対する成分(B2)の含有割合は、マイクロカプセル中の成分(A)を100質量%としたときの含有割合である。

[0028] <シェル>

(無機物)

本発明のマイクロカプセルのシェルは、無機物を構成成分として含む。

前記無機物は、好ましくは金属元素又は半金属元素を含む金属酸化物であり、より好ましくは金属アルコキシド $[M(OR)_x]$ をシェル前駆体としたゾルーゲル反応により形成されてなる無機重合体である。ここで、Mは金属又は半金属元素であり、Rは炭化水素基である。

金属アルコキシドを構成する金属又は半金属元素としては、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛等が挙げられる。

前記無機物は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイク

ロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくはケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる1種以上の金属アルコキシドをシェル前駆体としたゾルーゲル反応により形成されてなる無機重合体であり、より好ましくはアルコキシシラン重合体である。

[0029] 前記アルコキシシランは、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくはテトラアルコキシシランである。

前記テトラアルコキシシランとしては、前記と同様の観点から、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。

[0030] [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、下記の成分(A)、成分(B1)及び成分(C)を含む油相成分と、水相成分と、を含む油水混合物を乳化してゾルーゲル反応に供し、マイクロカプセルを形成する工程(以下、「工程1」ともいう)を含む製造方法により得られる。

成分(A)：機能性油剤

成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)

成分(C)：シェル前駆体

[0031] <油水混合物>

本発明の製造方法において、成分(A)及び成分(B1)は、前述したとおりである。

成分(B1)は、長鎖脂肪族炭化水素基と極性基を有するため、油水混合

物の乳化の際に乳化助剤として機能し、安定でかつ微細な乳化滴の形成が速やかに進行することができると考えられる。そのため、機械力の長時間付与によるシェルの破壊を抑制することができ、マイクロカプセルの鑄型として適切なシェル形成場を提供することができ、有機化合物の長期保持性を向上させ、さらにマイクロカプセルの粒径の制御性を向上させると考えられる。

[0032] 前記油水混合物の油相成分は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、更に前述の成分（B2）を含むことが好ましい。

本発明において、成分（B2）は、マイクロカプセルの鑄型となる乳化滴の粒径を安定化させる粒径安定化剤として機能すると考えられる。

成分（B2）は、乳化滴中の油相成分として比較的親水的な成分が連続相である水相へ分子拡散するオストワルド熟成による乳化滴の不安定化の抑制に寄与し、乳化滴の経時での粗大化を抑制し、マイクロカプセルの鑄型となる乳化滴の粒径を安定化することができると考えられる。そのため、成分（B2）を成分（B1）と併用することにより、マイクロカプセルの鑄型として適切なシェル形成場を提供することができ、有機化合物の長期保持性が向上し、さらにマイクロカプセルの粒径の制御性が向上すると考えられる。当該観点から、成分（B2）の $\text{clog}P$ 値は、前述したとおり、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上、より更に好ましくは7以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

[0033] なお、成分（B1）が、乳化助剤としての機能に加えて、マイクロカプセルの鑄型となる乳化滴の粒径を安定化させる粒径安定化剤としての機能を有していてもよい。当該観点からは、成分（B1）は、好ましくは、炭素数6以上の高級脂肪酸、及び、炭素数6以上の高級脂肪族アルコールから選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数6以上の高級脂肪酸である。

また、成分（B1）の $\text{clog}P$ 値は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点からは、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましく

は6以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

成分(B1)のcLogP値は、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点からは、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上、より更に好ましくは7以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

[0034] 本発明の製造方法に用いる成分(B2)の量は、系中でのシェル前駆体の油水界面への移動及びシエルの形成を阻害しない観点から、油水混合物の総量に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下であり、そして、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.15質量%以上である。

なお、成分(B2)の量は、油水混合物の総量を100質量%としたときの量である。

[0035] (成分(C))

前記油水混合物の油相成分は、成分(C)としてシェル前駆体を含む。

成分(C)は、前述したとおり、マイクロカプセルのシェルを形成し得る物質であり、好ましくは金属アルコキシド[M(OR)_x]である。ここで、M及びRは前記と同じである。

金属アルコキシドを構成する金属又は半金属元素としては、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛等が挙げられる。

成分(C)は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくはケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる1種以上の金属アルコキシドであり、より好ましくはアルコキシシランである。

前記アルコキシシランは、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、好ましくはテ

トラアルコキシシランである。

前記テトラアルコキシシランとしては、前記と同様の観点から、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。

[0036] 本発明の製造方法に用いる成分(C)の量は、機能性油剤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、成分(A)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、シェル前駆体の油相液滴内部の残留を抑制し、効率的にシェルへの転化を進行させる観点から、好ましくは100質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下である。

なお、成分(C)の量は、成分(A)の量を100質量%としたときの量である。

[0037] (カチオン性界面活性剤)

前記油水混合物の水相成分は、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性を向上させる観点から、カチオン性界面活性剤を含むことが好ましい。

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6以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上、より更に好ましくは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、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0038] 前記アルキルトリメチルアンモニウム塩としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等のアルキルトリメチルアンモニウムクロライド；ラウリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド等のアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

前記ジアルキルジメチルアンモニウム塩としては、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のジアルキルジメチルアンモニウムクロライド；ジステアリルジメチルアンモニウムブロマイド等のジアルキルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

前記アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩としては、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

前記カチオン性界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

[0039] 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6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。

[0040] 本発明の製造方法に用いるカチオン性界面活性剤の量は、安定な乳化液を得る観点から、成分(A)の量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、

そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0041] また、油水混合物の水相成分がカチオン性界面活性剤を含む場合には、成分(B1)は該カチオン性界面活性剤と共に併用することにより、系の動的界面張力低下能を向上させると考えられ、安定でかつ微細な乳化滴の形成が速やかに進行することができると考えられる。系の動的界面張力低下能を向上させる観点から、成分(B1)の分子量は、前述したとおり、好ましくは500以下、より好ましくは450以下、更に好ましくは400以下、より更に好ましくは350以下である。

[0042] 前記油水混合物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。

[0043] 本発明において、前記油水混合物の各成分の混合順序に特に制限はない。例えば、成分(B1)を添加した後、成分(A)、必要に応じて成分(B2)、及び成分(C)を混合してもよく、予め調製した水相成分と油相成分とを混合してもよい。

なお、前記油水混合物の成分が固体である場合には、混合時に加熱してもよい。

本発明において、油水混合物は、下記の工程1～工程3を含む方法により調製することが好ましい。

工程1：カチオン性界面活性剤を含む水相成分を調製する工程

工程2：成分(A)、成分(B1)、必要に応じて成分(B2)、及び成分(C)を混合し、油相成分を調製する工程

工程3：工程1で得られた水相成分に、工程2で得られた油相成分を添加して油水混合物を得る工程

[0044] 前記油水混合物は、乳化した後、ゾルーゲル反応に供する。

前記油水混合物の乳化に用いる攪拌手段は、特に限定されなく、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。

油水混合物の乳化時の温度は、製造安定性の観点から、好ましくは 5°C 以上、より好ましくは 8°C 以上、更に好ましくは 10°C 以上、より更に好ましくは 15°C 以上であり、そして、好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 40°C 以下、更に好ましくは 35°C 以下、より更に好ましくは 30°C 以下である。

攪拌手段の回転数等及び油水混合物の乳化時の時間は、乳化液の乳化滴のメジアン径 D_{50} が後述する範囲となるように適宜調整することが好ましい。

[0045] 前記油水混合物を乳化して得られる乳化液の乳化滴のメジアン径 D_{50} は、マイクロカプセル外環境に対する比表面積を少なくし、機能性油剤の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 $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、そして、マイクロカプセルの物理的強度を向上させ、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御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 $30\mu\text{m}$ 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。

[0046] <ゾルーゲル反応>

工程1におけるゾルーゲル反応の初期pHは、シェル前駆体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マイクロ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。

[0047] 前記ゾルーゲル反応の初期pHを所望の範囲に調整するために、成分(A)及び成分(B1)を含む油相成分の酸性、アルカリ性の強さに応じて任意の酸性又はアルカリ性のpH調整剤を乳化液に添加することが好ましい。

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

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

酸性のpH調整剤としては、硫酸、亜硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸；パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸化合物、メタンスルホン酸の脂肪族スルホン酸化合物、クエン酸等の有機酸；陽イオン交換樹脂等を水やエタノール等に加えた液が挙げられる。

アルカリ性のpH調整剤として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア；水酸化アンモニウム；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン等の有機アミンなどを挙げられる。中でも、好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化アンモニウムから選ばれる1種以上である。

前記pH調整剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0048] 工程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、緻密な強固なシェルを形成するために、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは15℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、更に好ましくは40℃以下に調整することが好ましい。

[0049] 本発明において、工程1により得られるマイクロカプセルは、水中に分散したマイクロカプセルを含む水分散体として得られる。

本発明において、マイクロ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、マイクロカプセルの用途に応じて、水分散体からマイクロ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。

[0050] 本発明において、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点から、前記工程Ⅰで得られるマイクロカプセルを含む水分散体に、更に成分（C）を添加してゾルーゲル反応を行い、該マイクロカプセルを更に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（以下、「工程II」ともいう）を更に含むことが好ましい。

以下において、工程Ⅰより形成されるシェルを「第一のシェル」、工程IIより形成されるシェルを「第二のシェル」ともいう。

工程IIにおけるゾルーゲル反応の温度は、工程Ⅰにおけるものと同じであってもかまわない。

工程IIにおける成分（C）の量は、成分（A）の量に対して、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、シェル前駆体の油相液滴内部の残留を抑制し、効率的にシェルへの転化を進行させる観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0051] 本発明のマイクロカプセルのメジアン径 D_{50} はシェルの種類によって異なるが、例えばシリカカプセルの場合、機能性油剤の長期保持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0.1 μm 以上、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは0.7 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、機能性油剤の長期保持性を向上させる観点、及び、マイクロカプセルの粒径の制御性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、より更に好ましくは5 μm 以下である。

前記マイクロ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。

[0052] 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、医薬部外品等の化粧品、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。

本発明のマイクロカプセルは、洗浄剤組成物、繊維処理剤組成物、化粧品組成物、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、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。

[0053] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下のマイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法を開示する。

<1> 無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、

該有機化合物が、下記の成分(A)及び成分(B1)を含む、マイクロカプセル。

成分(A)：機能性油剤

成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)

[0054] <2> 成分(B1)の分子量が、好ましくは500以下、より好ましくは450以下、更に好ましくは400以下、より更に好ましくは350以下であり、そして、好ましくは150以上である、前記<1>に記載のマイクロカプセル。

<3> 成分(B1)が、好ましくは、炭素数6以上の高級脂肪酸、及び、炭素数6以上の高級脂肪族アルコールから選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数6以上の高級脂肪酸である、前記<1>又は<2>に記載の

マイクロカプセル。

<4> 成分(B1)が、好ましくは、炭素数8以上のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテル、及び、炭素数6以上の高級脂肪酸から選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数8以上のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテルである、前記<1>又は<2>に記載のマイクロカプセル。

<5> 成分(A)に対する成分(B1)の含有割合が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは1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7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下である、前記<1>~<4>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

[0055] <6> 前記有機化合物が、更に下記の成分(B2)を含む、前記<1>~<5>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

成分(B2)：総炭素数が6以上である脂肪酸エステル及び炭素数6以上の高級アルカンから選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)

<7> 成分(B2)のcLogP値が、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上、より更に好ましくは7以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である、前記<6>に記載のマイクロカプセル。

<8> 成分(B2)が、好ましくは総炭素数が6以上である脂肪酸エステルである、前記<6>又は<7>に記載のマイクロカプセル。

<9> 成分(A)に対する成分(B2)の含有割合が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7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7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である、前記<6>~<8>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

[0056] <10> 成分(A)が、好ましくは、香料、香料前駆体、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、シリコン、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、保湿剤、酸化防止剤、抗菌剤、肥料、及び、表面変性剤から選ばれる1種以上、更に好ましくは、香料、香料前駆体、保湿剤、及び、酸化防止剤から選ばれる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<1>~<9>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

<11> 成分(A)の cLogP 値が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である、前記<1>~<10>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

[0057] <12> 前記無機物が、好ましくはケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる1種以上の金属アルコキシドをシェル前駆体としたゾルーゲル反応により形成されてなる無機重合体であり、より好ましくはアルコキシシラン重合体である、前記<1>~<11>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

<13> マイクロカプセルのメジアン径 D_{50} が、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.7\ \mu\text{m}$ 以上であり、そして、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 $5\ \mu\text{m}$ 以下である、前記<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

[0058] <14> 無機物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、

下記の成分(A)、成分(B1)及び成分(C)を含む油相成分と、水相成分と、を含む油水混合物を乳化してゾルーゲル反応に供し、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。

成分（A）：機能性油剤

成分（B 1）：炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール、炭素数 6 以上の高級脂肪酸、炭素数 6 以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数 8 以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる 1 種以上（ただし、成分（A）を除く）

成分（C）：シェル前駆体

[0059] < 1 5 > 前記油水混合物の油相成分が、更に下記の成分（B 2）を含む、前記< 1 4 >に記載のマイクロカプセルの製造方法。

成分（B 2）：総炭素数が 6 以上である脂肪酸エステル及び炭素数 6 以上の高級アルカンから選ばれる 1 種以上（ただし、成分（A）を除く）

< 1 6 > 成分（B 2）の量が、油水混合物の総量に対して、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以下、より更に好ましくは 0. 7 質量%以下、より更に好ましくは 0. 5 質量%以下であり、そして、好ましくは 0. 0 5 質量%以上、より好ましくは 0. 1 質量%以上、更に好ましくは 0. 1 5 質量%以上である、前記< 1 5 >に記載のマイクロカプセルの製造方法。

[0060] < 1 7 > 成分（C）が、好ましくはケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる 1 種以上の金属アルコキシドであり、より好ましくはアルコキシシランである、前記< 1 4 >~< 1 6 >のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 1 8 > 成分（C）の量が、成分（A）の量に対して、好ましくは 1 0 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 0 質量%以上であり、そして、好ましくは 1 0 0 質量%以下、より好ましくは 7 0 質量%以下、更に好ましくは 5 0 質量%以下、より更に好ましくは 3 0 質量%以下である、前記< 1 4 >~< 1 7 >のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

< 1 9 > 前記油水混合物の水相成分が、カチオン性界面活性剤を含む、前

記<14>~<18>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

<20> 前記油水混合物を乳化して得られる乳化液の乳化滴のメジアン径 D_{50} が、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、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<14>~<19>のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

[0061] <21> アルコキシシラン重合体を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、

該有機化合物が、下記の成分(A)及び成分(B1)を含み、

成分(A)：機能性油剤

成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)

成分(B1)の分子量が500以下であり、

成分(A)に対する成分(B1)の含有割合が、0.01質量%以上10質量%以下である、マイクロカプセル。

<22> 成分(A)の cLogP 値が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である、前記<21>に記載のマイクロカプセル。

[0062] <23> アルコキシシラン重合体を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、

該有機化合物が、下記の成分(A)、成分(B1)、及び成分(B2)を含み、

成分（A）：機能性油剤

成分（B 1）：炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール、炭素数 6 以上の高級脂肪酸、炭素数 6 以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数 8 以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる 1 種以上（ただし、成分（A）を除く）

成分（B 2）：総炭素数が 6 以上である脂肪酸エステル及び炭素数 6 以上の高級アルカンから選ばれる 1 種以上（ただし、成分（A）を除く）

成分（A）に対する成分（B 1）の含有割合が、0.01 質量%以上 10 質量%以下であり、

成分（A）に対する成分（B 2）の含有割合が、0.01 質量%以上 10 質量%以下である、マイクロカプセル。

<24> 成分（B 1）の分子量が、好ましくは 500 以下、より好ましくは 450 以下、更に好ましくは 400 以下、より更に好ましくは 350 以下であり、そして、好ましくは 150 以上である、前記<23>に記載のマイクロカプセル。

<25> 成分（B 2）の c L o g P 値が、好ましくは 4 以上、より好ましくは 5 以上、更に好ましくは 6 以上、より更に好ましくは 7 以上であり、そして、好ましくは 10 以下、より好ましくは 9 以下である、前記<23>又は<24>に記載のマイクロカプセル。

<26> 成分（A）の c L o g P 値が、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、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<23>～<25>のいずれかに記載のマイクロカプセル。

実施例

[0063] 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} 及びマイクロカプセルのメジアン径 D_{50} は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（商品名、株式会社堀

場製作所製)を用いて測定した。測定はフローセルを使用し、媒体は水、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。

[0064] <モデル香料>

マイクロカプセルに内包する成分(A)として、表1に示す組成を有するモデル香料A1(体積平均 $cLogP$ 値:3.7、比重:0.97、油水界面張力:17.0mN/m)及び表2に示す組成を有するモデル香料A2(体積平均 $cLogP$ 値:3.7、比重:0.97、油水界面張力:16.3mN/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 $cLogP$ 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。

[0065] [表1]

表1:モデル香料A1

香料成分名	含有量 (質量%)	cLogP
メチルジヒドロジャスモネート	20.6	3.0
γ -デカラクトン	13.5	2.6
エチレンブラシレート	12.0	4.7
o-t.B.C.H. アセテート	11.0	4.4
1-(2-Ter-ブチル シクロヘキシロキシ) -2-ブタノール *1	8.0	4.1
その他	34.9	3.9

*1: アンバーコア(商品名、花王株式会社製)

[0066]

[表2]

表2: モデル香料A2

香料成分名	含有量 (質量%)	cLogP
メチルジヒドロジャスモネート	20.2	3.0
γ -デカラクトン	13.5	2.6
エチレンブラシレート	12.0	4.7
o-t.B.C.H. アセテート	11.0	4.4
1-(2-Ter-ブチル シクロヘキシロキシ) -2-ブタノール *1	8.8	4.1
その他	34.5	3.9

*1: アンパーコア(商品名、花王株式会社製)

[0067] 実施例又は比較例で用いた化合物の詳細は、以下のとおりである。

セチルアルコール：花王株式会社製、cLogP値：6.7、融点：49-52℃

イステアリン酸：高級アルコール工業株式会社製、cLogP値：7.9、融点：曇り点 10℃以下

バチルアルコール (α -モノステアリルグリセリルエーテル)：東京化成工業株式会社製、cLogP値：7.2、融点：71℃

パルミチン酸イソプロピル：花王株式会社製、cLogP値：8.2、融点：8-15℃

[0068] 実施例1

(工程1)

0.60g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(以下の表3中では「CTAC」と表記する)、有効成分30質量%)を149.40g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、成分(A)として38.4gのモデル香料A1、成分(C)として10gのテトラエトキシシラン(以下、「TEOS」と表記する)、成分(B1)として1.2gのセチルアルコール、及び成分(B2)として0.4gのパルミチン酸イソプロピルを予備混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温（約25℃）にて回転数8,500rpmに設定したホモミキサー（Hsiang Tai製、モデル：HM-310）を用いて8分間乳化し、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、前記乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分（A）、成分（B1）及び成分（B2）からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含む水分散体（1）を得た。該水分散体（1）のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は1.7 μm であった。

[0069] 実施例2

（工程1）

0.60gのコータミン60W（商品名、花王株式会社製；セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分30質量%）を149.40g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、成分（A）として38.8gのモデル香料A2、成分（C）として10gのTEOS、成分（B1）として1.2gのセチルアルコールを予備混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温（約25℃）にて回転数8,500rpmに設定した前記ホモミキサーを用いて8分間乳化し、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、前記乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分（A）及び成分（B1）からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含む水分散体（2）を得た。該水分散体（2）のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.2 μm であった。

[0070] 比較例1

(工程 I')

0.60gのコータミン60W(商品名、花王株式会社性;セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分30質量%)を149.40g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、成分(A)として40gのモデル香料A1と成分(C)として10gのTEOSを混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温(約25℃)にて回転数8,500rpmに設定した前記ホモキサーを用いて8分間乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は2.0 μm であった。

次いで、前記乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分(A)からなるコアとシリカからなるシェルとを有するシリカカプセルを含む水分散体(C1)を得た。該水分散体(C1)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.6 μm であった。

[0071] 実施例3

(工程 I)

実施例1の工程Iと同様にして、シリカカプセルを含む水分散体(1)を得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(1)150gに対し、4.5gのTEOSを、滴下ポンプ「Atlasシリンジポンプ」(商品名、Syrris社)を用いて7時間かけて追添加した後、液温を30℃に保ちつつ24時間攪拌し、室温まで冷却することにより、上記シリカカプセルを包接する第二のシェルを形成し、成分(A)、成分(B1)及び成分(B2)が非晶質シリカで内包されたシリカカプセルを含む水分散体(3)を得た。該水分散体(3)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は1.9 μm であった。

[0072] 実施例4

(工程 I)

実施例2の工程Iと同様にして、シリカカプセルを含む水分散体(2)を得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(2) 150gに対し、4.5gのTEOSを、前記滴下ポンプを用いて7時間かけて追添加した後、液温を30℃に保ちつつ24時間攪拌し、室温まで冷却することにより、上記シリカカプセルを包接する第二のシェルを形成し、成分(A)及び成分(B1)が非晶質シリカで内包されたシリカカプセルを含む水分散体(4)を得た。該水分散体(4)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は2.2 μm であった。

[0073] 実施例5

(工程I)

0.60gのコータミン60W(商品名、花王株式会社性;セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分30質量%)を149.40g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、成分(A)として38.8gのモデル香料A2、成分(C)として10gのTEOS、及び成分(B1)として1.2gのイソステアリン酸を予備混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温(約25℃)にて回転数8,000rpmに設定した前記ホモキサーを用いて15分間乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は0.7 μm であった。

次いで、前記乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分(A)及び成分(B1)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を含む水分散体(5')を得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(5')に対し、5.5gのTEOSを、前記滴下ポンプを用いて7時間かけて追添加した後、さらに17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、成分(A)及び成分(B1)が非晶質シリカで内包されたシリカカプセルを含む水分散体(5)を得た。該水分散体(5)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は $0.9\mu\text{m}$ であった。

[0074] 実施例6

(工程I)

0.61gのコータミン60W(商品名、花王株式会社性;セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分30質量%)を149.11g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、成分(A)として38.9gのモデル香料A2、成分(C)として10gのTEOS、及び成分(B1)として1.2gのバチルアルコールを予備混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温(約 25°C)にて回転数8,500rpmに設定した前記ホモキサーを用いて8分間乳化し、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。

次いで、前記乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分(A)及び成分(B1)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を含む水分散体(6')を得た。

(工程II)

次いで、該水分散体(6')25.36gに対し、0.71gのTEOSを、前記滴下ポンプで10秒かけて追添加した後、液温を 30°C に保ちつつ20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、成分(A)及び成分(B1)が非晶質シリカで内包されたシリカカプセルを含む水分散体(6)を得た。水分散体(6)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は $1.5\mu\text{m}$ であった。

[0075] 比較例2

(工程 I')

0.60gのコータミン60W(商品名、花王株式会社性;セチルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分30質量%)を149.41g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、成分(A)として38.80gのモデル香料A1、成分(C)として10gのTEOS、及び成分(B2)として1.2gのPALMITIC ACID ISOPROPYLを予備混合して調製した油相成分を加えて油水混合物を得た。

得られた油水混合物を、室温(約25℃)にて回転数8,500rpmに設定した前記ホモキサーを用いて8分間乳化し、乳化液を得た。この時の乳化滴のメジアン径 D_{50} は1.9 μm であった。

次いで、乳化液のpHを1質量%硫酸水溶液を用いて3.7に調整した後、攪拌翼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、成分(A)及び成分(B2)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を含む水分散体(C2')を得た。

(工程 II')

次いで、該水分散体(C2')190.00gに対し、液温を30℃に保ちつつ攪拌し、5.7gのTEOSを、前記滴下ポンプを用いて7時間かけて追添加した後、さらに17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、成分(A)及び成分(B2)が非晶質シリカで内包されたシリカカプセルを含む水分散体(C2)を得た。水分散体(C2)のシリカカプセルのメジアン径 D_{50} は1.4 μm であった。

[0076] 実施例7~9及び比較例3

実施例3において、成分(B1)としてセチルアルコールの量又は成分(B2)としてPALMITIC ACID ISOPROPYLの量を表3に示す量に変更し、油水混合物の乳化に用いるホモキサーの回転数及び乳化処理時間を表3に示すとおりとした以外は同様にして、シリカカプセルを含有する水分散体(7)

～（９）及び（Ｃ３）をそれぞれ得た。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} を表３に示す。

[0077] [表3]

表3

	成分(B1)		成分(B2)		乳化時のホモミキサーの回転数(rpm)及び乳化処理時間(min)	乳化滴のメジアン径 D_{50} (μm)	マイクロカプセルのメジアン径 D_{50} (μm)
	種	添加量(質量%)*1	種	添加量(質量%)*1			
比較例3	-	0	-	0	8500rpm/ 8min	2.0	2.8
実施例7	セシルアルコール	3	-	0	8500rpm/ 8min	1.0	2.1
実施例3	セシルアルコール	3	ハルミン酸イソプロピル	1	8500rpm/ 8min	1.1	1.9
実施例8	セシルアルコール	3	ハルミン酸イソプロピル	1.5	8500rpm/ 10min	1.2	1.4
実施例9	セシルアルコール	3	ハルミン酸イソプロピル	3	8500rpm/ 10min	1.1	1.1

*1: 成分(A)に対する添加量(質量%)

[0078] 表3の実施例7と比較例3との対比から、成分(B1)の添加量により、得られたシリカカプセルのメジアン径 D_{50} が小さくなることがわかる。

表3の実施例3, 8, 9から、成分(B2)の添加量が増加するにつれ、得られたシリカカプセルのメジアン径 D_{50} が小さくなることがわかる。

このことから、本発明によれば、成分(B1)又は成分(B2)の量を調整することにより、小粒径化したマイクロカプセルを得ることができ、マイクロカプセルの粒径を制御することができるため、用途に応じたマイクロカプセルの配合組成を設計する上で有用である。また、小粒径化したマイクロカプセルは、物理的強度も向上すると考えられるため、マイクロカプセルの流通段階等における崩壊を抑制し、保存安定性も向上すると考えられる。

[0079] [マイクロカプセルの評価]

実施例1～6及び比較例1～2で得られたシリカカプセルを含む各水分散体をそれぞれ0.79g、イオン交換水1.61g、花王株式会社製の柔軟剤「フレアフレグランス」(商品名)の未賦香品27.60gをバイアルに量り取り、手で振とうして十分に分散させて、評価用柔軟剤を調製し、下記の方法により、柔軟剤におけるマイクロカプセル内の香料成分の長期保持性を評価した。結果を表4及び表5に示す。

まず、40℃で、6日又は7日保存した上記評価用柔軟剤0.3gをスポ

イトですくい取って、0.2質量%シクロヘキサノール水溶液120gで希釈した後、振とうして十分に分散させた。得られた希釈液のうち50gを速やかに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（この際、必要に応じて、メンブレンフィルターに通す前に、希釈液が入った三角フラスコの口を50℃に設定したウォーターバスに10～15分浸漬させた）。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した後、該シリカカプセルを、内部標準としてドデカン $20\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むメタノール2mLに浸漬し、超音波照射装置（Branson社製、型式「5510」）を用いて出力180W、発振周波数42kHzの条件で超音波は60分間照射してシリカカプセル内の香料を溶出させた。次いで、この溶液をメンブレンフィルター（東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）に通液した後、得られる溶液に含まれる各香料を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、保存後のシリカカプセルに内包されていた各香料成分の内部標準物質に対するGCピーク面積比 α を求めた。

一方で、実施例1～6及び比較例1～2で得られたシリカカプセルを含む各水分散体80mgを、内部標準としてドデカン $20\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むメタノール40mLに浸漬し、超音波照射装置（Branson社製、型式「5510」）を用いて出力180W、発振周波数42kHzの条件で超音波は60分間照射してシリカカプセル内の香料を溶出させた。次いで、この溶液をメンブレンフィルター（東洋濾紙株式会社製、製品名「DISMIC」、型式「13JP020AN」）に通液した後、得られる溶液に含まれる各香料を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、保存前のシリカカプセルを含む水分散体に含まれる各香料成分の内部標準物質に対するGCピーク面積比 β を求めた。

次いで、長期保存後にシリカカプセルに内包されている各香料成分の割合

として、香料保持率を以下の式にしたがって算出した。香料保持率が高いほど、長期保持性に優れる。

$$\text{香料保持率 (\%)} = \left\{ \left(\text{保存後のシリカカプセルに内包されていた各香料成分の内部標準に対するGCピーク面積比 } \alpha \right) \times \left(\text{抽出に用いたメタノール液量} \right) \div \left(\text{評価に供したシリカカプセルを含む水分散体の量} \right) \right\} \div \left\{ \left(\text{保存前のシリカカプセルを含む水分散体に含まれる各香料成分の内部標準に対するGCピーク面積比 } \beta \right) \times \left(\text{抽出に用いたメタノール液量} \right) \div \left(\text{評価に供したシリカカプセルを含む水分散体の量} \right) \right\} \times 100$$

[0080]

[表4]

表4	工程I											マイクロカプセル				
	油水混合物の組成											ゾル-ゲル反応の初期pH	メソポー径D50 (μm)	40°C、7日保存での香料成分の保持率(質量%)		
	水相成分			油相成分			乳化液									
	成分(A)	成分(B1)	成分(B2)	成分(C)	乳化時のホモキサ-の回転数(rpm)及び乳化処理時間(min)	乳化滴のメソポー径D50 (μm)	pH調整剤	種	種	種	種	種	種			
実施例 1	モテル香料A1	セシルアルコール	3	添加量(質量%)*1	ハルミツ酸イソアピル	1	添加量(質量%)*1	TEOS	26	添加量(質量%)*1	8,500rpm/8min	1.1	硫酸	3.7	1.7	33
実施例 2	モテル香料A2	セシルアルコール	3	添加量(質量%)*1	—	0	添加量(質量%)*1	TEOS	26	添加量(質量%)*1	8,500rpm/8min	1.0	硫酸	3.7	2.2	22
比較例 1	モテル香料A1	—	0	添加量(質量%)*1	—	0	添加量(質量%)*1	TEOS	25	添加量(質量%)*1	8,500rpm/8min	2.0	硫酸	3.7	2.6	12

*1: 成分(A)に対する添加量(質量%)

[表5]

表5	油水分混合物の組成													工程II		マイクロカプセル	
	水相成分			油相成分						乳化液				成分(C)の追加			
	種類	添加量(質量%) *1	成分(A)	成分(B1)		成分(B2)		成分(C)		乳化時のホモミキサーの回転数(rpm)及び乳化処理時間(min)	乳化液のD50(μm)	pH調整剤の種類	ゾル-ゲル反応の初期pH	種類	添加量(質量%) *1		
				種類	添加量(質量%) *1	種類	添加量(質量%) *1	種類	添加量(質量%) *1								
実施例3	CTAC	0.47	モデル香料A1	セチルアルコール	3	ハルミン酸イソアビル	1	TEOS	26	8,500rpm/8min	1.1	硫酸	3.7	TEOS	16	1.9	95
実施例4	CTAC	0.46	モデル香料A2	セチルアルコール	3	-	0	TEOS	26	8,500rpm/8min	1.0	硫酸	3.7	TEOS	15	2.2	79
実施例5	CTAC	0.46	モデル香料A2	イソステアリン酸	3	-	0	TEOS	26	8,000rpm/15min	0.7	硫酸	3.7	TEOS	15	0.9	76
実施例6	CTAC	0.47	モデル香料A2	パルアルコール	3	-	0	TEOS	26	8,500rpm/8min	0.7	硫酸	3.7	TEOS	15	1.5	96
比較例2	CTAC	0.46	モデル香料A1	-	0	ハルミン酸イソアビル	3	TEOS	26	8,500rpm/8min	1.9	硫酸	3.7	TEOS	15	1.4	27

*1:成分(A)に対する添加量(質量%)

工程I

油水分混合物の組成

油相成分

成分(A)

成分(B1)

成分(B2)

成分(C)

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

添加量(質量%)

種類

[0082] 表4及び表5から、実施例のシリカカプセルは、比較例と比べて、香料成分の長期保持性に優れていることがわかる。

実施例では、油水混合物の油相成分が少なくとも成分(B1)を含むため、乳化時のホモミキサーの回転数及び乳化処理時間が比較例と同程度であるにも関わらず、比較例より小さなメジアン径 D_{50} を有する乳化滴が形成され、安定で微細化された乳化滴でゾルーゲル反応が速やかに進行したためか、香料成分の長期保持性を向上したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、内包する香料等の機能性油剤を長期間保持することができ、さらに粒径の制御性に優れたマイクロカプセル及びマイクロカプセルの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、粒径の制御性に優れ、小粒径化したシリカカプセルの物理的強度は向上し、マイクロカプセルの流通段階における安定性にも優れるため、用途に応じたマイクロカプセルの配合組成を設計する上でも有用であり、該マイクロカプセルは、香料等の機能性油剤を配合する各種製品に好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 無機物を構成成分として含むシェルと、該シェルの内部に1種以上の有機化合物を含むコアとを有するマイクロカプセルであり、
該有機化合物が、下記の成分(A)及び成分(B1)を含む、マイクロカプセル。
成分(A)：機能性油剤
成分(B1)：炭素数6以上の高級脂肪族アルコール、炭素数6以上の高級脂肪酸、炭素数6以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数8以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)
- [請求項2] 成分(B1)の分子量が500以下である、請求項1に記載のマイクロカプセル。
- [請求項3] 成分(A)に対する成分(B1)の含有割合が0.01質量%以上10質量%以下である、請求項1又は2に記載のマイクロカプセル。
- [請求項4] 前記有機化合物が、更に下記の成分(B2)を含む、請求項1～3のいずれかに記載のマイクロカプセル。
成分(B2)：総炭素数が6以上である脂肪酸エステル及び炭素数6以上の高級アルカンから選ばれる1種以上(ただし、成分(A)を除く)
- [請求項5] 成分(B2)の cLogP 値が5以上である、請求項4に記載のマイクロカプセル。
- [請求項6] 成分(A)に対する成分(B2)の含有割合が0.01質量%以上10質量%以下である、請求項4又は5に記載のマイクロカプセル。
- [請求項7] 成分(A)が、香料、香料前駆体、保湿剤、酸化防止剤、抗菌剤、肥料、及び、表面変性剤から選ばれる1種以上である、請求項1～6のいずれかに記載のマイクロカプセル。
- [請求項8] 前記無機物が、ケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる1種以上の金属アルコキシドを前駆体としたゾルーゲル反応により形成

されてなる無機重合体である、請求項 1～7 のいずれかに記載のマイクロカプセル。

[請求項9] 無機物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、

下記の成分 (A)、成分 (B 1) 及び成分 (C) を含む油相成分と、水相成分と、を含む油水混合物を乳化してゾルーゲル反応に供し、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。

成分 (A) : 機能性油剤

成分 (B 1) : 炭素数 6 以上の高級脂肪族アルコール、炭素数 6 以上の高級脂肪酸、炭素数 6 以上のアルキル基を有するモノアルキルグリセリルエーテル、及び炭素数 8 以上のアルキル基を有するアミド化合物から選ばれる 1 種以上 (ただし、成分 (A) を除く)

成分 (C) : シェル前駆体

[請求項10] 前記油水混合物の油相成分が、更に下記の成分 (B 2) を含む、請求項 9 に記載のマイクロカプセルの製造方法。

成分 (B 2) : 総炭素数が 6 以上である脂肪酸エステル及び炭素数 6 以上の高級アルカンから選ばれる 1 種以上 (ただし、成分 (A) を除く)

[請求項11] 成分 (C) が、ケイ素、アルミニウム、及びチタンから選ばれる 1 種以上の金属アルコキシドである、請求項 9 又は 10 に記載のマイクロカプセルの製造方法。

[請求項12] 前記油水混合物の水相成分が、カチオン性界面活性剤を含む、請求項 9～11 のいずれかに記載のマイクロカプセルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/049260

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 13/14 (2006.01) i FI: B01J13/14</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J13/14</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2021</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021				
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996													
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021													
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021													
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021													
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2015-128762 A (KAO CORP.) 16 July 2015 (2015-07-16) examples 1-16, tables 1-10</td> <td align="center">1-12</td> </tr> <tr> <td align="center">X A</td> <td>CN 106148005 A (UNIV SOUTHWEST) 23 November 2016 (2016-11-23) examples 1-3</td> <td align="center">1-3, 7 4-6, 8-12</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2003-500428 A (SOL-GEL TECHNOLOGIES LTD.) 07 January 2003 (2003-01-07) claims 1, 6</td> <td align="center">1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2015-128762 A (KAO CORP.) 16 July 2015 (2015-07-16) examples 1-16, tables 1-10	1-12	X A	CN 106148005 A (UNIV SOUTHWEST) 23 November 2016 (2016-11-23) examples 1-3	1-3, 7 4-6, 8-12	A	JP 2003-500428 A (SOL-GEL TECHNOLOGIES LTD.) 07 January 2003 (2003-01-07) claims 1, 6	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2015-128762 A (KAO CORP.) 16 July 2015 (2015-07-16) examples 1-16, tables 1-10	1-12												
X A	CN 106148005 A (UNIV SOUTHWEST) 23 November 2016 (2016-11-23) examples 1-3	1-3, 7 4-6, 8-12												
A	JP 2003-500428 A (SOL-GEL TECHNOLOGIES LTD.) 07 January 2003 (2003-01-07) claims 1, 6	1-12												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none;"> "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the international search 03 March 2021 (03.03.2021)		Date of mailing of the international search report 16 March 2021 (16.03.2021)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/049260

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-128762 A	16 Jul. 2015	US 2016/0303531 A1 examples 1-16, tables 1-10 WO 2015/083836 A1 EP 3078415 A1	
CN 106148005 A	23 Nov. 2016	(Family: none)	
JP 2003-500428 A	07 Jan. 2003	US 2002/0037261 A1 claims 1, 6 WO 2000/072806 A2 EP 1181001 A2 BR 11592 A CA 2370364 A1 AU 4775500 A IL 146654 A AT 516008 T ES 2367701 T3	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 13/14(2006.01)i FI: B01J13/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J13/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-128762 A (花王株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) 実施例1-16、表1-10	1-12
X A	CN 106148005 A (UNIV SOUTHWEST) 23.11.2016 (2016-11-23) 実施例1-3	1-3,7 4-6,8-12
A	JP 2003-500428 A (ゾルーゲル テクノロジーズ エルティイーデー.) 07.01.2003 (2003-01-07) 請求項1, 6	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 03.03.2021	国際調査報告の発送日 16.03.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/049260

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-128762 A	16.07.2015	US 2016/0303531 A1 実施例1-16、表1-1 O WO 2015/083836 A1 EP 3078415 A1	
CN 106148005 A	23.11.2016	(ファミリーなし)	
JP 2003-500428 A	07.01.2003	US 2002/0037261 A1 請求項1, 6 WO 2000/072806 A2 EP 1181001 A2 BR 11592 A CA 2370364 A1 AU 4775500 A IL 146654 A AT 516008 T ES 2367701 T3	