



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0004153
(43) 공개일자 2020년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 13/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 13/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0077240

(22) 출원일자 2018년07월03일

심사청구일자 2018년07월03일

(71) 출원인
주식회사 엘지생활건강

서울특별시 종로구 새문안로 58 (신문로2가)

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

박노진

대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원

심우선

대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

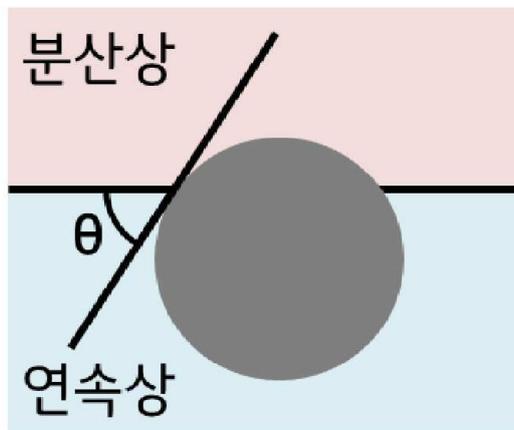
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 특정 외벽 강화 물질, 반응성 물질 및 무기 입자를 사용하고 피커링 에멀전 방법을 이용함으로써, 유독성 물질이 적으며 높은 범용성을 가질 뿐 아니라, 경제성이 우수하고, 특히 유효 성분의 활성이 손쉽게 발현될 수 있으며 상온에서 서서히 방출되는 특성이 우수한 친환경적인 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

염준석

대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원

김지선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이상려

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김찬중

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김민채

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김명호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

무기입자를 포함한 연속상의 제1용액 및 외벽강화용 고분자 전구체1을 포함하는 연속상의 제2용액을 제조하는 제1단계;

상기 외벽강화용 고분자 전구체1과 반응하는 고분자 전구체2, 또는 유효성분과 상기 고분자 전구체2를 포함하는 분산상 용액을 제조하는 제2단계; 및

상기 제1용액에 분산상 용액을 첨가하여 피커링 에멀전을 형성 후, 제2용액을 첨가하여 계면 중합으로 캡슐 외벽을 형성하는 제3단계;를 포함하며,

상기 캡슐 외벽은 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기입자를 포함하고,

상기 외벽강화용 고분자 전구체1 및 고분자 전구체2는 각각 독립적으로 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 형성하기 위한 1종 이상의 전구체를 포함하는,

유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

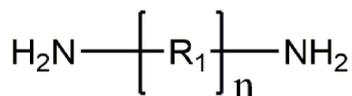
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 전구체1은 하기 화학식 1로 표시되는 2이상의 아민기를 갖는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 2이상의 히드록시기를 갖는 화합물 및 천연 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인,

유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

[화학식 1]

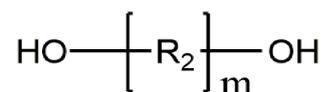


(상기 화학식 1에서,

R₁은 각각 독립적으로 동시에 1이상의 아민기 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있고,

n은 1 내지 5000의 정수이다)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

R₂는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 히드록시기 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있고,

n은 1 내지 5000의 정수이다)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2이상의 아민기를 갖는 화합물은 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 폴리에틸렌아민, 폴리(프로필렌글리콜) 비스(2-아미노프로필 에테르, 트리메틸올프로판 트리스[폴리(프로필렌글리콜), 아민 터미네이터드]에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(아민), o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 2,5-디아미노톨루엔, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-에틸렌디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 4,4'-옥시디아닐린, 파라로사닐린 베이스, 멜라민 및 테트라키스(4-아미노페닐)메탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 천연고분자는 젤라틴, 키토산, 폴리라이신, 아라비아 검, 다당류, 펙틴 및 알기네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

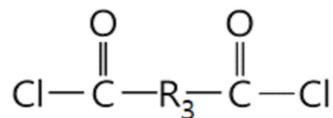
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 전구체2는 하기 화학식 3으로 표시되는 2이상의 에시드 클로라이드 구조를 포함하는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 2이상의 이소시아네이트 구조를 포함하는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 2이상의 클로로포메이트 구조를 포함하는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인,

유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

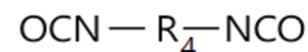
[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

R₃은 각각 독립적으로 동시에 1이상의 에시드 클로라이드(-COCl) 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

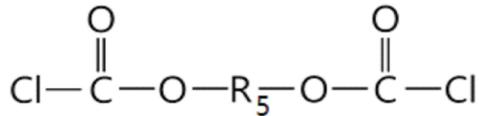
[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

R₄는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 이소시아네이트 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서,

R₅는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 클로로포메이트(-OCOCl) 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 무기입자는 연속상의 제1용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 30 중량%를 포함하는 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고분자 전구체1은 연속상의 제2용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%를 포함하는 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 고분자 전구체2는 분산상 용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 30 중량%를 포함하는 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 분산상 용액은

펜탄, 헥산 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 이소도데칸, 도데칸, 에틸 에테르, 부틸 에테르, 메틸-t-부틸 에테르, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 부티레이트, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 카본테트라클로라이드, 디메티콘 및 사이클로메티콘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함하는 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무기입자는 할로이사이트 나노튜브, 라포나이트, 카올리나이트 클레이, 콜로이드 실리카, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 알루미늄, 수산화알루미늄, 인산알루미늄, 피롤린산칼슘, 피롤린산알루미늄 및 피롤린산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인,

유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 유효성분은 향료, 염료, 촉매, 향산화제 및 약물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 캡슐로서,

코어에 위치하는 분산상 및 상기 분산상의 외부를 감싸는 하이브리드 캡슐 외벽을 포함하며, 상기 캡슐의 총 중량 대비 1 내지 90 중량%의 분산상을 포함하는,

유무기 하이브리드 마이크로캡슐.

청구항 13

제12항에 있어서, 분산상; 및 상기 분산상의 계면에 형성된 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기 입자를 포함하는 하이브리드 캡슐 외벽을 포함하는, 유무기 하이브리드 마이크로캡슐.

청구항 14

제12항에 있어서, 평균 입경은 0.1 μm 이상 1000 μm 이하인 유무기 하이브리드 마이크로캡슐.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유효성분을 안정적으로 담지한 뒤 압력에 의해 효과적으로 활성을 발현 시킬 수 있을 뿐 아니라, 종래와 달리 상온에서 서서히 방출되는 특성을 나타낼 수 있는 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 저장 기간 중에 유효 성분이 빛, 열 등과 같은 요인에 의해 그 고유한 특성을 잃거나 증발과 같은 물리적인 현상으로 인하여 농도가 낮아서 활성이 떨어지는 문제점을 해결하기 위한 방법으로 캡슐화가 알려져 있다. 이러한 캡슐화는 유효 성분의 안정성을 높인다는 점뿐만 아니라 사용자가 원하는 시기에 유효 성분의 활성화 시킬 수 있다는 장점이 있으며, 이로 인하여 많은 산업 분야에서 이용되고 있다. 대표적인 캡슐화된 유효성분의 활성화 방법으로는 압력과 같은 요인에 의한 캡슐 외벽의 파괴 또는 캡슐 외벽에 작은 구멍이 형성되도록 유도하여 유효성분들을 서서히 방출하거나 지속시키는 방법이 있다.

[0004] 상업적으로 많이 이용되고 있는 캡슐화 소재로는 멜라민-포름알데히드 수지 기반 캡슐이 알려져 있으나, 마이크로 캡슐의 제조 과정에서 유독성 물질인 포름알데히드가 존재할 수 밖에 없는 문제가 있다. 이로 인해, 상기 포름알데히드가 없는 신규 캡슐에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 이에 대한 해결책으로 리포솜 캡슐, 코아세르베이션, 마이크로스폰지 등이 제안 되었다. 그러나 이러한 방안들은 제형 내에 계면활성제 및 이온 성분에 의해 캡슐의 안정성 감소, 유효성분의 담지 능력이 저하되거나 방출 조절이 안되는 한계점을 보여주고 있어 멜라민 캡슐을 대체하기에는 부족하다.

[0006] 또 다른 방법으로, 실리카와 같은 무기 소재 기반 캡슐이 새로운 대안으로 제안되었으나, 상기 방법으로 제조된 캡슐의 경우 중심 물질의 양친성이 증가할수록 전구체인 오르가노폴리실록산이 계면으로 이동 후 외벽을 형성하는데 어려움이 있어 광범위하게 적용하기에는 문제점이 있다. 또한, 상기 캡슐은 탄성이 적고 높은 정도로 인하여, 유효성분의 활성화 정도로 조절하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.

[0007] 한편, 폴리아크릴계, 폴리우레아계, 폴리우레탄계 등과 같은 산업적으로 많이 사용되는 유기 고분자 기반 캡슐이 있는데, 상기 캡슐은 중합과정에서 포름알데히드를 사용하지 않는 장점과 넓은 범용성 및 우수한 경제성으로 대안으로 고려되고 있다. 그러나, 상기 유기 고분자 기반 캡슐은 고분자 자체의 높은 탄성으로 인하여 압력에 의한 깨짐성이 떨어져 유효성분의 활성 발현에 어려움이 있다.

[0008] 따라서, 유독성 물질은 적으며 높은 범용성을 가질 뿐 아니라, 경제성이 좋고, 유효성분의 활성을 손쉽게 조절할 수 있는 새로운 캡슐 소재 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 유독성 물질이 적으며 높은 범용성을 가질 뿐 아니라, 경제성이 우수하고, 특히 유효 성분의 활성이 손쉽게 발현될 수 있으며 상온에서 서서히 방출되는 특성이 우수한 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조되는 유무기 하이브리드 외벽을 포함하는 마이크로캡슐을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 무기입자를 포함한 연속상의 제1용액 및 외벽강화용 고분자 전구체1을 포함하는 연속상의 제2용액을 제조하는 제1단계;

[0014] 상기 외벽강화용 고분자 전구체1과 반응하는 고분자 전구체2, 또는 유효성분과 상기 고분자 전구체2를 포함하는 분산상 용액을 제조하는 제2단계; 및

[0015] 상기 제1용액에 분산상 용액을 첨가하여 피커링 에멀전을 형성 후, 제2용액을 첨가하여 계면 중합으로 캡슐 외벽을 형성하는 제3단계;를 포함하며,

[0016] 상기 캡슐 외벽은 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기입자를 포함하고,

[0017] 상기 외벽강화용 고분자 전구체1 및 고분자 전구체2는 각각 독립적으로 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 형성하기 위한 1종 이상의 전구체를 포함하는,

[0018] 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법에 따른 캡슐로서, 코어에 위치하는 분산상 및 상기 분산상의 외부 를 감싸는 하이브리드 캡슐 외벽을 포함하며, 상기 캡슐의 총 중량 대비 1 내지 90 중량%의 분산상을 포함하는, 유무기 하이브리드 마이크로캡슐을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서는 유독성 물질이 적으며 높은 범용성을 가질 뿐 아니라, 경제성이 좋고, 캡슐 외벽의 강도를 조절하여 유효성분의 활성을 손쉽게 발현할 수 있으며, 시간 경과에 따라 내부 분산상이 서서히 방출되는 특성이 우수한 고분자와 무기입자를 포함하는 유무기 하이브리드 캡슐을 제공하는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 캡슐 제조시, 천연 고분자, 그 유도체 및 천연 유래 고분자를 전구체로 사용할 경우 친환경 유무기 하이브리드 캡슐을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 무기입자의 접촉각에 대하여 간략히 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 유무기 하이브리드 캡슐의 제조방법에 대한 원리를 나타낸 것이다
- 도 3은 비교예 1, 5 및 실시예 1, 10 내지 12의 시간에 따른 휘발성 오일의 방출 거동을 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 4는 비교예 10 내지 14 및 실시예 17 내지 18의 세탁 평가 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해서 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0027] 또한, 일반적으로, 마이크로캡슐의 직경은 1 내지 1,000 μm 의 범위일 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "마이크로캡슐"은 또한 나노캡슐, 즉 직경이 $<1 \mu\text{m}$ 인 캡슐을 포함한다. 그러나, 캡슐의 직경은 바람직하게는 1 내지 100 μm , 바람직하게는 2 내지 50 μm 의 범위이다. 벽 두께는 예를 들면 0.05 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0029] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법과, 이를 이용하여 제조한 마이크로캡슐에 대해 설명하기로 한다.
- [0030] 본 발명은 종래 문제를 해결하기 위하여, 연속상에 무기입자 및 폴리아미드, 폴리우레탄 등의 고분자를 형성할 수 있는 외벽 강화 물질을 포함시키는 제1단계, 분산상에 상기 외벽 강화 물질과 반응하여 폴리아미드 등의 고분자를 형성할 수 있는 반응성 물질 또는 유효성분과 상기 반응성 물질을 함께 포함시키는 제2단계, 및 상기 연속상과 분산상을 혼합하여 피커링 에멀전 형성 후 캡슐 외벽을 중합하는 제3단계를 포함하는 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐 소재를 제공하고자 한다.
- [0031] 바람직하게, 상기 캡슐 외벽은 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기 입자를 포함하는 유무기 하이브리드 구조를 포함할 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 무기입자를 포함한 연속상의 제1용액 및 외벽강화용 고분자 전구체 1을 포함하는 연속상의 제2용액을 제조하는 제1단계;
- [0034] 상기 외벽강화용 고분자 전구체1과 반응하는 고분자 전구체2, 또는 유효성분과 상기 고분자 전구체2를 포함하는 분산상 용액을 제조하는 제2단계; 및
- [0035] 상기 제1용액에 분산상 용액을 첨가하여 피커링 에멀전을 형성 후, 제2용액을 첨가하여 계면 중합으로 캡슐 외벽을 형성하는 제3단계;를 포함하며,
- [0036] 상기 캡슐 외벽은 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기입자를 포함하고,
- [0037] 상기 외벽강화용 고분자 전구체1 및 고분자 전구체2는 각각 독립적으로 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 형성하기 위한 1종 이상의 전구체를 포함하는,
- [0038] 유무기 하이브리드 마이크로캡슐의 제조방법이 제공된다.
- [0040] 본 발명에서는 캡슐 제조시 계면에 고분자와 무기입자를 포함할 수 있도록, 외벽 강화물질과 무기입자를 포함한 연속상을 제조한 후, 이를 이용하여 반응성 물질 또는 반응성 물질과 유효성분을 포함한 분산상을 혼합하여 피커링 에멀전을 형성하고, 상기 외벽 강화 물질과 반응성 물질이 계면에서 중합이 진행되도록 함으로써, 유독성 물질은 적고 높은 범용성과 경제성을 보이는 유무기 하이브리드 마이크로캡슐을 제공하는 특징이 있다.

- [0041] 또한 상기 캡슐 외벽 내에 무기 입자가 포함되어 외벽의 경도와 탄성을 조절할 수 있고, 종래보다 유효성분의 활성을 손쉽게 발현할 수 있는 캡슐을 제조할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 천연 고분자, 그 유도체 및 천연 유래 고분자를 전구체로 사용할 경우 친환경 유무기 하이브리드 캡슐을 제조할 수 있다.
- [0044] 이때, 본 발명의 마이크로캡슐을 제조하는 방법은 크게 3단계에 걸쳐 진행될 수 있다.
- [0045] 상기 제1단계는 후술하는 피커링 에멀전을 형성하기 위해, 먼저 연속상을 제조하는 단계이다.
- [0046] 상기 연속상은 향후 캡슐화 과정에서 생성되는 캡슐 외벽 소재의 전구체인 반응성 물질이 포함될 수 있다. 연속상은 상온에서 액체 상태로 유지되는 물질을 말하며, 일반적으로 공정에서 사용되는 용매 중 하나 이상을 포함하는 용액을 의미할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 연속상은 무기 입자가 분산되어 포함된 연속상의 제1용액과 고분자 물질이 포함된 연속상의 제2용액을 포함할 수 있다.
- [0049] 바람직하게, 상기 연속상의 제1용액은 캡슐 외벽 소재의 전구체로서 무기입자를 포함하고, 연속상의 제2용액은 외벽 강화용 고분자 전구체를 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 무기입자는 향후 계면중합 과정에서 분산상의 안정성을 높여 주는 피커링 입자로서 역할을 하며, 또한 고분자 중합과정에서 혼합되어 캡슐 외벽의 경도를 높이고 탄성을 낮추는 역할을 한다.
- [0052] 상기 무기입자는 연속상의 제1용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 30 중량%를 포함할 수 있다. 상기 제1용액에 포함되는 무기 입자는 분산상 용액의 총 중량을 기준으로 하면, 분산상 용액 100 중량부에 대해 0.001 중량부 내지 100 중량부, 바람직하게는 0.005 중량부 내지 75 중량부이며 더욱 바람직하게는 0.01 중량부 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 무기입자의 함량이 0.001 중량부 이하(제1용액 기준 0.001 중량% 이하)이면 피커링 에멀전 형성이 안되는 문제가 있고, 100 중량부 이상(제1용액 기준 30 중량% 이상) 이면 겔이 형성되어 점도가 높아지는 문제가 있다.
- [0054] 상기 무기 입자는 직경이 1nm 이상 900nm이하이며, 바람직하게는 1.5nm 이상 750nm 이하, 더욱 바람직하게는 2nm 이상 500nm 이하일 수 있다.
- [0055] 상기 무기 입자는 할로이사이트 나노튜브, 라포나이트, 카올리나이트 클레이, 콜로이드 실리카, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 알루미늄, 수산화알루미늄, 인산알루미늄, 피롤린산칼슘, 피롤린산알루미늄 및 피롤린산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 제1단계는 무기입자의 표면처리단계를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 무기입자의 특성을 정의하기 위해 사용되는 접촉각(θ)은 도 1과 같이 정의할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 연속상 및 분산상이 수평한 계면에 위치한 무기입자가 계면과 만나는 점에서 접선을 그린 뒤, 그 접선과 계면이 연속상에서 이루는 각을 접촉각이라 한다.
- [0059] 상기 무기입자는 연속상과 분산상에 존재할 때, 접촉각이 90도 이하인 물질이다. 이러한 무기입자에 대해, 표면처리를 통하여 상기 무기입자가 피커링 입자로 역할을 할 수 있도록 조절할 수 있다.
- [0060] 따라서, 상기 제1단계는 무기입자가 연속상과 분산상 사이에서 90도 이하의 접촉각을 갖도록 하는 표면처리 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 표면 처리를 통해, 무기입자의 접촉각은 0도 이상 90이하, 바람직하게 5도 이상 90 이하, 더욱 바람직하게는 10도 이상 90도 이하가 될 수 있다.
- [0062] 상기 표면처리 단계는, 무기입자를 포함하는 연속상의 제1용액에 무기입자의 접촉각 조절을 위한 표면 처리용

물질을 첨가하는 단계를 포함하여 진행될 수 있다.

[0063] 상기 표면 처리용 물질은 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide), 세틸트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyltrimethylammonium chloride), 디스테아르디모늄 클로라이드(Distearyltrimethylammonium chloride), 알루미늄 스테아레이트(Aluminium stearate) 등의 비공유결합성 표면처리 물질, 할로실란(Halosilane) 계열의 물질, 알콕시실란(Alkoxysilane) 및 그 유도체 등의 공유결합성 표면처리 물질이 포함되며, 상기 물질 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0065] 또한, 상기 연속상의 제1용액은 무기 입자 외에 잔량의 용매로 증류수를 포함할 수 있다. 상기 증류수는 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 정제하여 사용할 수 있다.

[0067] 한편, 상기 연속상의 제2용액은 외벽강화용 고분자 전구체1을 포함한다. 상기 고분자 전구체1은 연속상에 포함되는 외벽 강화용 물질을 의미하며, 이는 연속상에 용해 가능하며 향후 반응성 물질과 반응하여 캡슐 외벽을 이루는 물질을 말한다.

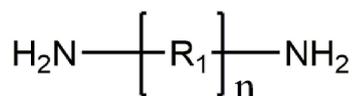
[0068] 상기 고분자 전구체1은 연속상의 제2용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%를 포함할 수 있다. 상기 외벽 강화용 고분자 전구체1은 분산상 용액의 총 중량을 기준으로 하면, 분산상 용액 100 중량부에 대해 0.002 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.006 내지 25 중량부, 더욱 바람직하게는 0.011 내지 20 중량부일 수 있다. 상기 고분자 전구체1의 함량이 0.002 중량부 이하(제2용액 기준 0.001 중량% 이하) 이면 캡슐 형성이 되지 않는 문제가 있고, 30 중량부 이상((제2용액 기준 20 중량% 이상)이면 불균일한 반응으로 캡슐의 안정성이 떨어지는 문제가 있다.

[0070] 상기 캡슐의 외벽강화용 고분자 전구체1은 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에스테르 등의 고분자를 형성할 수 있는 전구체를 포함한다.

[0071] 대표적인 예로는, 상기 고분자 전구체1은 2이상의 아민기를 갖는 화합물, 2이상의 히드록시기를 갖는 화합물 및 천연 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0072] 바람직한 일례를 들면, 상기 2이상의 아민기를 갖는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 1]



[0074]

(상기 화학식 1에서,

[0076] R₁은 각각 독립적으로 동시에 1이상의 아민기 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있고,

[0077] n은 1 내지 5000의 정수이다)

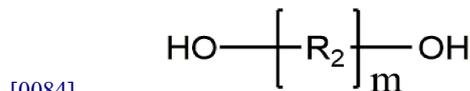
[0079] 본 발명에서, 상기 탄소수 3 내지 30의 고리형 탄화수소는, 각각 독립적으로 동시에 1이상의 아민기 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 고리형 포화 또는 불포화 탄화수소(방향족 탄화수소)를 포함할 수 있다.

[0080] 더 구체적으로, 상기 2이상의 아민기를 갖는 화합물은 메틸렌디아민(methylenediamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine), 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리(프로필렌글리콜) 비스(2-아미노프로필 에테르)(Poly(propylene glycol) bis(2-aminoethyl ether))를 포함할 수 있다.

bis(2-aminopropyl ether)), 트리메틸올프로판 트리스[폴리(프로필렌글리콜), 아민 터미네이티드]에테르 (Trimethylolpropane tris[poly(propylene glycol), amine terminated] ether), 폴리에틸렌 글리콜 비스(아민)(Poly(ethylene glycol) bis(amine)), o-페닐렌디아민(o-Phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-Phenylenediamine), m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine), 2,4-디아미노톨루엔(2,4-Diaminotoluene), 2,3-디아미노톨루엔(2,3-Diaminotoluene), 2,5-디아미노톨루엔(2,5-Diaminotoluene), 3,3'-디아미노디페닐메탄(3,3'-Diaminodiphenylmethane), 3,4'-디아미노디페닐메탄(3,4'-Diaminodiphenylmethane), 4,4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-Diaminodiphenylmethane), 4,4'-에틸렌디아닐린(4,4'-Ethylenedianiline), 4,4'-디아미노디페닐 설파이드(4,4'-Diaminodiphenyl sulfide), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline), 파라로사닐린 베이스 (Pararosanine Base), 멜라민(Melamine) 및 테트라키스(4-아미노페닐)메탄(Tetrakis(4-aminophenyl)methane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0082] 상기 2이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0083] [화학식 2]



[0085] (상기 화학식 2에서,

[0086] R₂는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 히드록시기 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있고,

[0087] n은 1 내지 5000의 정수이다)

[0089] 더 구체적으로, 상기 2이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 메탄디올(Methanediol), 에틸렌글라이콜(Ethylene glycol), 프로판디올(Propanediol), 부탄디올(Butanediol), 펜탄디올(Pentanediol), 헥산디올(Hexanediol), 헵탄디올(Heptanediol), 옥탄디올(Octanediol), 노난디올(Nonanediol), 데칸디올(Decanediol), 도데칸디올(Dodecanediol), 테트라데칸디올(Tetradecanediol), 헥사데칸디올(Hexadecanediol), 트레이트톨(Threitol), 리비톨(Ribitol), 갈락티톨(Galactitol), 푸시톨(Fucitol), 이디톨(Iditol), 이노시톨(Inositol), 볼레미톨(Volemitol), 말토트리이트톨(Maltotriitol), 말토테트라이트톨(Maltotetraitol), 폴리글리콜시톨(Polyglycitol), 아라비톨(Arabitol), 에리스리톨(Erythritol), 글리세롤(Glycerol), 이소말트(Isomalt), 락티톨(Lactitol), 말티톨(Maltitol), 만니톨(Mannitol), 솔비톨(Sorbitol), 자일리톤(Xylitol), 수크로스(Sucrose), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol), VP/비닐 알코올 공중합체(VP/Vinyl alcohol copolymer), 부텐디올/비닐 알코올 공중합체(Butendiol/Vinyl Alcohol Copolymer), 폴리글리세린(Polyglycerin), 글리세릴 폴리아크릴레이트(Glyceryl Polyacrylate), 디메티코놀(Dimethiconol), 비스-하이드록시에톡시프로필 디메티콘(Bis-Hydroxyethoxypropyl Dimethicone), 비스-하이드록시프로필 디메티콘(Bis-Hydroxypropyl Dimethicone), 하이드록시프로필디메티콘(Hydroxypropyldimethicone) 및 비스-하이드록시에틸 트로메타민(Bis-Hydroxyethyl Tromethamine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명에서는 친환경적인 캡슐 제작을 위해 계면 중합이 가능한 고분자 전구체로 천연 고분자, 그 유도체 및 천연 유래 성분을 이용한 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 천연고분자의 예를 들면, 2이상의 아민기를 포함한 물질로서 젤라틴, 키토산, 폴리라이신(Polylysine) 등이 있다. 상기 2이상의 히드록시기를 포함한 물질은 아라비아 검, 다당류, 펙틴, 알기네이트 등이 있다.

[0093] 또한, 상기 연속상의 제2용액은 고분자 전구체1 외에 잔량의 용매로 증류수를 포함할 수 있다. 상기 증류수는 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 정제하여 사용할 수 있다.

[0095] 한편, 제2단계는 연속상과 혼합하기 위한 분산상을 제조하는 단계이다.

[0096] 상기 분산상은 향후 캡슐화 과정에서 생성되는 캡슐 외벽 소재의 전구체인 특정 반응성 물질 또는 반응성 성분과 유효성분이 포함되어 있다. 분산상은 상온에서 액체 상태로 유지되는 물질을 말하며 일반적으로 공정에서 사용되는 용매 중 하나 이상을 말하며 유효 성분이 상온에서 액체인 경우 유효 성분이 분산상으로 사용될 수 있다.

[0098] 또한 분산상은 연속상과 혼합되어 섞이지 않는 용매를 말한다. 대표적으로 연속상이 물인 경우 분산상은 펜탄, 헥산 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 이소도데칸, 도데칸과 같은 선형 또는 비선형 구조의 탄화수소 계열 용매, 에틸 에테르, 부틸 에테르, 메틸-t-부틸 에테르 등의 에테르기를 포함하는 그 유도체 계열 용매, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 부티레이트 등의 에스테르기를 포함하는 그 유도체 계열 용매, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 용매, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드 등의 할로알칸 계열 용매, 디메티콘, 사이클로메티콘 등의 실리콘계 용매 등이 있으며, 이들은 1종 이상 선택하여 사용될 수 있다.

[0099] 또한 상기 언급한 분산상에 적용 가능한 용매는 필요에 따라 연속상으로 적용 가능하다.

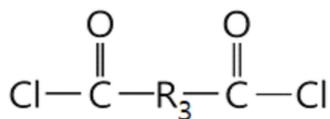
[0100] 상기 분산상 용액에서 용매 함량은 잔량으로 포함될 수 있으며, 첨가 성분에 따라 적절히 조절하여 사용 가능하다.

[0102] 상기 분산상에 포함된 캡슐 외벽 소재의 전구체인 반응성 물질이 포함된다. 반응성 물질은 연속상에 녹아 있는 외벽 강화 물질과 반응하여 캡슐 외벽을 이룰 수 있는 물질이며, 분산상에 잘 녹는 물질이다.

[0103] 이러한 반응성 물질은 본 발명에서 고분자 전구체2로서 지칭한다. 상기 고분자 전구체2는 외벽강화용 고분자 전구체1과 계면 반응하여 캡슐 외벽에 상술한 폴리아미드 등의 고분자를 형성하는 전구체를 포함한다.

[0104] 바람직한 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 3으로 표시되는 2이상의 에시드 클로라이드 구조를 포함하는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 2이상의 이소시아네이트 구조를 포함하는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 2이상의 클로로포메이트 구조를 포함하는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0105] [화학식 3]

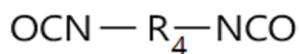


[0106]

[0107] (상기 화학식 3에서,

[0108] R₃은 각각 독립적으로 동시에 1이상의 에시드 클로라이드(-COCl) 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

[0109] [화학식 4]

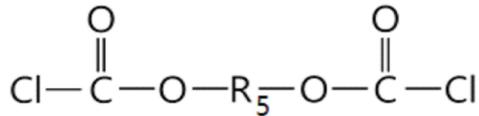


[0110]

[0111] (상기 화학식 4에서,

[0112] R₄는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 이소시아네이트 또는 1이상의 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

[0113] [화학식 5]



[0114]

[0115] (상기 화학식 5에서,

[0116] R₅는 각각 독립적으로 동시에 1이상의 클로로포메이트(-OCOC1) 또는 1이상의 헥테로 원자를 갖거나 갖지 않는, 탄소수 1 내지 50의 알킬렌, 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬렌 및 탄소수 3 내지 60의 고리형 탄화수소기를 포함할 수 있다)

[0118] 더 구체적으로, 상기 2이상의 에시드 클로라이드를 갖는 화합물은 말로닐 클로라이드(Malonyl chloride), 숙시닐 클로라이드(Succinyl chloride), 글루타릴 클로라이드(Glutaryl chloride), 아디포일 클로라이드(Adipoyl chloride), 피멜로일 클로라이드(Pimeloyl chloride), 수베로일 클로라이드(Suberoyl chloride), 세바코일 클로라이드(Sebacoyl chloride), 아제라의 에시드 디클로라이드(Azelaic acid dichloride) 및 도데칸디오일 디클로라이드(Dodecanedioyl dichloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0120] 더 구체적으로, 상기 2이상의 이소시아네이트를 갖는 화합물은 메틸렌 디이소시아네이트(Methylene diisocyanate), 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate), 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트(Tolylene-2,4-diisocyanate), 1-클로로메틸-2,4-디이소시아네이트벤젠(1-Chloromethyl-2,4-diisocyanatobenzene), 4-클로로-6-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트(4-Chloro-6-methyl-1,3-phenylene diisocyanate), 1,3-비스(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)벤젠(1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene), 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트(3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate), 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이트-1,1'-비페닐(3,3'-Dichloro-4,4'-diisocyanato-1,1'-biphenyl), 4,4'-옥시비스(페닐 이소시아네이트)(4,4'-Oxybis(phenyl isocyanate)), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸렌페닐 이소시아네이트)(4,4'-Methylenebis(2,6-diethylphenyl isocyanate)), 이소프렌 디이소시아네이트(Isophorone diisocyanate), 트랜스-1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트(trans-1,4-Cyclohexylene diisocyanate), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산(1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)(4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate)), 디이소시아네이트부탄(Diisocyanatobutane), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate), 디이소시아네이트옥탄(Diisocyanatooctane), 디이소시아네이트도데칸(Diisocyanatododecane) 및 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헥산(1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0122] 더 구체적으로, 상기 2이상의 클로로포메이트를 갖는 화합물은 에틸렌비스(클로로포메이트)(Ethylenebis(chloroformate)), 디글리콜릴 클로라이드(Diglycolyl chloride), 옥시디에틸렌 비스(클로로포메이트)(oxydiethylene bis(chloroformate)), 트리(에틸렌 글리콜)비스(클로로포메이트)(Tri(ethylene glycol) bis(chloroformate)), 1,4-페닐렌 비스(클로로포메이트)(1,4-Phenylene bis(chloroformate)), 비스페놀 A 비스(클로로포메이트)(Bisphenol A bis(chloroformate)) 및 비스페놀 Z 비스(클로로포메이트)(Bisphenol Z bis(chloroformate))로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0124] 상기 고분자 전구체2는 분산상 용액의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 30 중량%, 바람직하게 0.005 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 20 중량%를 포함할 수 있다. 상기 고분자 전구체2의 함량이 0.001 중량% 이하이면 캡슐 형성이 되지 않는 문제가 있고, 30 중량% 이상이면 불균일한 반응으로 캡슐의 안정성이 떨어지는 문제가 있다.

- [0126] 상기 유효 성분은 생성된 캡슐에 의해서 그 활성이 유지되길 희망하는 물질이며 추후 외벽이 파괴됨으로 그 활성이 발현되는 물질이다. 상기 유효 성분은 상온에서 액체인 경우 용매인 분산상을 대체 할 수 있으며, 그렇지 않은 경우 용해도에 따라 달라질 수 있다. 상기 유효성분의 예를 들면, 향, 염료, 촉매, 항산화제, 약물 등이 포함될 수 있으며, 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0127] 상기 유효 성분은 미량 포함되어도 그 특성이 발현될 수 있으며, 그 자체가 분산상이 될 수 있으므로 필요에 따라 분산상 용액 100 중량부를 기준으로 최대 100 중량부까지 포함될 수 있다. 따라서, 유효 성분의 함량은 크게 제한되지 않으며, 사용된 성분 물질에 따라 그 함량이 설정될 수 있고, 이 분야에 알려진 바에 따라 사용될 수 있다.
- [0129] 한편, 상기 제3단계는 연속상 용액과 분산상 용액을 이용하여 피커링 에멀전을 형성한 후, 계면 중합을 진행하여 유무기 하이브리드 마이크로캡슐을 제조하는 단계이다.
- [0131] *구체적으로, 본 발명의 마이크로캡슐은 도 2에 도시된 바대로, 연속상과 분산상 용액의 혼합 후 피커링 에멀전을 형성하고, 계면 중합을 통해 형성된다. 상기 계면에는 캡슐 외벽 소재인 고분자 및 무기 입자가 존재한다.
- [0132] 더 바람직하게, 연속상의 제1용액과 분산상 용액을 혼합하여 피커링 에멀전을 형성한 후, 여기에 연속상의 제2용액을 첨가하고 계면 중합을 진행시켜 마이크로캡슐을 형성할 수 있다.
- [0134] 상기 제3단계에서, 연속상의 제1용액과 분산상 용액의 혼합으로 피커링 에멀전을 형성시, 그 교반 조건은 상온에서 10 이상 16000 RPM 이하, 바람직하게 50이상 13000 RPM 이하, 더욱 바람직하게는 100 이상 10000 RPM 이하일 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 연속상의 제2용액이 첨가된 이후의 계면 중합 반응은, 0 내지 100 °C에서 1 내지 48시간 동안 진행하며, 바람직하게는 10 내지 90 °C에서 2 내지 24시간 동안 진행하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 °C에서 3 내지 12시간 동안 진행할 수 있다. 이때, 교반 조건은 상온에서 10 이상 6000 RPM 이하 바람직하게 50이상 5000 RPM 이하이며, 더욱 바람직하게는 100 이상 4000 RPM 이하일 수 있다.
- [0138] 필요에 따라, 본 발명의 방법은, 캡슐 제조 과정에서 분산 안정화제를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 분산 안정화제는 캡슐의 외벽 형성시 사용될 수 있다.
- [0139] 바람직한 일 구현예에 따라, 본 발명의 방법은 상기 제1단계 또는 제3단계에서 분산 안정제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 분산안정화제는 반응 후 생성된 캡슐의 분산성을 높이기 위한 목적으로 사용 될 수 있다. 상기 분산안정제로는 아라비아 검, 다당류, 펙틴, 알기네이트, 아라비노갈락탄, 카라기난, 젤란검, 잔탄 검, 구아 검, 아크릴레이트/아크릴 중합체, 전분, 수-팽윤성 점토, 아크릴레이트/아미노아크릴레이트 공중합체, 및 이의 혼합물, 말토덱스트린; 천연 검, 예를 들어 알기네이트 에스테르; 젤라틴, 단백질 가수분해 물 및 이들의 4 차화된 형태; 합성 중합체 및 공중합체, 예를 들어 폴리(비닐 피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올-코-비닐 아세테이트), 폴리(말레산), 폴리(알킬렌옥사이드), 폴리(비닐메틸에테르), 폴리(비닐에테르-코-말레산 무수물) 등, 뿐만 아니라 폴리(에틸렌이민), 폴리((메트)아크릴아미드), 폴리(알킬렌옥사이드-코-디메틸실록산), 폴리(아미노디메틸실록산) 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0142] 상기 분산안정제의 사용량은 이 분야에 잘 알려진 범위 내에서 사용 가능하다.
- [0144] 상기 제3단계의 중합 후, 필요에 따라 마이크로캡슐을 포함하는 용액에 대해 농축 또는/및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 그 조건이 제한되지는 않는다.

- [0145] 또, 본 발명에서는 산 또는 염기성 물질을 이용하여 pH를 조절할 수 있으며, 그 조건이 제한되지는 않는다.
- [0147] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법에 따른 캡슐로서, 코어에 위치하는 분산상 및 상기 분산상의 외부를 감싸는 하이브리드 캡슐 외벽을 포함하며, 상기 캡슐의 총 중량 대비 1 내지 90 중량%의 분산상을 포함하는, 유무기 하이브리드 마이크로캡슐이 제공될 수 있다.
- [0148] 구체적으로, 본 발명의 유무기하이브리드 마이크로캡슐은 도 2에 기재된 바와 같이, 코어에는 분산상이 위치하며, 상기 분산상의 외부에는 계면 중합으로 형성된 유무기 하이브리드 외벽이 형성되어 있다.
- [0149] 바람직하게, 상기 마이크로캡슐은 분산상; 및 상기 분산상의 계면에 형성된 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 및 무기 입자를 포함하는 하이브리드 캡슐 외벽을 포함할 수 있다.
- [0150] 여기서, 상기 고분자는 상술한 바대로 외벽 강화 물질 및 반응성 물질 간의 반응에 의해 형성되며, 선택적으로 촉매를 사용하여 형성될 수 있다. 이러한 경우, 최종 캡슐 구조의 외벽에 촉매가 포함될 수 있다.
- [0151] 또한, 상기 계면 중합 과정에 무기 입자가 포함되어 캡슐 외벽의 경도 및 탄성을 조절하여 깨짐성이 개선된다.
- [0153] 또한, 상기 유무기 하이브리드 마이크로캡슐은, 캡슐의 총 중량 대비 1 내지 90 중량%의 분산상을 포함할 수 있고, 바람직하게 3 내지 85 중량%, 더욱 바람직하게 5 내지 80 중량%의 분산상을 포함할 수 있다.
- [0154] 상기 마이크로캡슐의 계면에서 중합되어 포함되는 유무기 하이브리드 캡슐 외벽은 기존에 비해 강도 조절이 가능하며, 유효 성분의 활성의 발현을 쉽게 할 수 있다. 특히, 본 발명의 유무기 하이브리드 캡슐은 제품 적용에 적당한 강도 범위를 나타내고, 바람직한 일례를 들면 약 40 내지 200MPa 혹은 약 45 내지 170MPa의 강도를 나타낼 수 있으며, 제품 적용시 상기 범위 내에서 강도 조절이 용이한 장점이 있다.
- [0155] 또한, 본 발명의 마이크로캡슐의 평균 입경은 0.1 μm 이상 1000 μm 이하일 수 있다.
- [0157] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로도 한정되는 것은 아니다.
- [0159] <실시예>
- [0160] 본 발명에서, 캡슐 강도 및 크기는 다음 방법으로 평가하였다.
- [0161] (1) 강도
- [0162] 캡슐의 강도는 Nanoindentation test device(CMS instrument)를 이용하여 측정하였다. 이때 강도는 최고 load 값을 접촉 면적으로 나눠서 구하였다.
- [0163] (2) 크기
- [0164] 캡슐의 크기는 Malvern사의 Mastersizer 3000을 이용하여 측정하였다.
- [0166] **[실험예 1] 다양한 무기입자 소재가 적용된 캡슐 강도 비교**
- [0167] 마이크로캡슐을 제품에 처방하여 사용하기 위해서는, 적정 강도가 요구되는데, 마이크로캡슐의 강도가 너무 높으면 제품에 적용하기 어려운 문제가 있기 때문에, 그 강도를 조절하는 것이 중요하다. 따라서, 기존 일반적인 유기 마이크로캡슐과 본 발명의 방법에 따른 유무기 하이브리드 마이크로캡슐에 대하여, 강도 비교 실험을 진행하였다.
- [0168] 이를 위해, 하기 방법으로 비교예 1의 유기 마이크로캡슐 및 실시예 1 내지 5의 무기 입자 소재 기반 유무기 하이브리드 캡슐을 제조한 후, 각 캡슐에 대해, 강도 및 크기를 측정하였다. 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[0170] **비교예 1**

[0171] 제1단계

[0172] 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl Sulfate) 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한, 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣고 혼합하여 연속상2(제2용액)를 제조하였다.

[0173] 제2단계

[0174] 도데칸 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5g을 넣고 혼합하여, 분산상 용액을 제조하였다.

[0175] 제3단계

[0176] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합 반응 진행하여, 폴리우레아 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0178] **실시예 1 내지 5**

[0179] 제1단계

[0180] 무기입자(Silica, Laponite, Iron oxide, Alumina, Titanium oxide)를 각각 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.

[0181] 제2단계

[0182] 도데칸 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.

[0183] 제3단계

[0184] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.

표 1

[0186]

	비교예1	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
Distilled Water	68.85	68	68	68	68	68
Silica	-	1	-	-	-	-
Laponite	-	-	1	-	-	-
Iron oxide	-	-	-	1	-	-
Alumina	-	-	-	-	1	-
Titanium oxide	-	-	-	-	-	1
Sodium dodecyl Sulfate	0.15	-	-	-	-	-
Polyisocyanate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Polyethyleneimine	1	1	1	1	1	1
Dodecane	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5
강도(MPa)	514.1	69.5	78.3	56.3	80.9	65.4
크기(μm)	25.3	18.2	16.4	22.7	16.8	19.7

[0187] 상기 표 1의 결과에서 보면, 비교예 1의 유기 마이크로캡슐은 514.1 MPa와 같이 강도가 지나치게 너무 높아서 제품에 적용하기 어려웠으며, 강도 조절도 어려운 문제를 나타내었다. 반면, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 유무기 하이브리드 마이크로캡슐은 각 크기가 비슷하고, 56.3 내지 80.9 MPa 정도로 제품에 사용하기 적당한 강도로 만들 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 5는 강도 조절도 용이한 장점을 나타내어 작업성 및 사용성을 개선시켰다.

- [0189] **[실험예 2] 다양한 고분자 소재가 적용된 캡슐 강도 비교**
- [0190] 하기 방법으로 비교예 1 내지 2 및 실시예 6 내지 8의 다양한 고분자 소재 기반 유무기 하이브리드 캡슐을 제조한 후, 각 캡슐에 대해, 캡슐 강도 및 크기를 측정하였다. 측정 결과는 표 2에 나타내었다.
- [0192] **비교예 2**
- [0193] 제1단계
- [0194] 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl Sulfate) 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한, 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣고 혼합하여 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0195] 제2단계
- [0196] 도데칸 29.5 g에 세바코일 클로라이드(Sebacoyl chloride) 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0197] 제3단계
- [0198] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2(제1용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리아미드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0200] **비교예 3**
- [0201] 제1단계
- [0202] 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl Sulfate) 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한, 폴리비닐알코올 1g을 증류수 9g에 넣고 혼합하여 연속상2를 제조하였다.
- [0203] 제2단계
- [0204] 도데칸 29.5 g에 폴리에틸렌이민 0.5g을 넣고 혼합하여, 분산상을 제조하였다.
- [0205] 제3단계
- [0206] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0208] **비교예 4**
- [0209] 제1단계
- [0210] 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl Sulfate) 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한, 폴리비닐알코올 1g을 증류수 9g에 넣고 혼합하여 연속상2를 제조하였다.
- [0211] 제2단계
- [0212] 도데칸 29.5 g에 세바코일 클로라이드(Sebacoyl chloride) 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0213] 제3단계
- [0214] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리아미드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0216] **실시예 6**

- [0217] 제1단계
- [0218] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0219] 제2단계
- [0220] 도데칸 29.5 g에 세바코일 클로라이드(Sebacoyl chloride) 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0221] 제3단계
- [0222] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0224] **실시예 7**
- [0225] 제1단계
- [0226] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0227] 제2단계
- [0228] 도데칸 29.5 g에 폴리이소시아네이트(Polyisocyanate) 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0229] 제3단계
- [0230] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0232] **실시예 8**
- [0233] 제1단계
- [0234] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0235] 제2단계
- [0236] 도데칸 29.5 g에 세바코일 클로라이드(Sebacoyl chloride) 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0237] 제3단계
- [0238] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.

표 2

[0240]

	비교예2	비교예3	비교예4	실시예6	실시예7	실시예8
Distilled Water	68.85	68.85	68.85	68	68	68
Silica	-	-	-	1	1	1
Sodium dodecyl Sulfate	0.15	0.15	0.15	-	-	-
Polyisocyanate	-	0.5	-	-	0.5	-
Sebacoyl chloride	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5
Polyethyleneimine	1	-	-	1	-	-
Polyvinylalcohol	-	1	1	-	1	1

Dodecane	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5
강도(MPa)	421.9	637.5	511.4	53.1	75.2	49.8
크기(μm)	12.3	9.8	16.5	18.2	16.4	22.7

[0241] 상기 표 2의 결과에서 보면, 비교예 2 내지 4의 유기 마이크로캡슐은 고분자 소재가 달라도 421.9 내지 637.5 MPa와 같이 강도가 지나치게 너무 높아서 제품에 적용하기 어려웠으며, 강도 조절도 어려운 문제를 나타내었다. 반면, 본 발명의 실시예 6 내지 8의 유기 하이브리드 마이크로캡슐은 실리카(무기소재)에 고분자 소재를 다양하게 적용함으로써, 각 크기가 비슷하고, 53.1 내지 75.2 MPa 정도로 제품에 사용하기 적당한 강도로 만들 수 있었다. 또한, 실시예 6 내지 8도 강도 조절도 용이한 장점을 나타내어 작업성 및 사용성을 개선시켰다.

[0243] [실험예 3] 캡슐 강도 조절

[0244] 하기 방법으로 실시예 1 대비 고분자의 함량을 감소 또는 증가시키는 실시예 9 내지 12의 캡슐을 제조한 후, 각 캡슐에 대해, 캡슐 강도 및 크기를 측정하였다. 측정 결과는 표 3에 나타내었다.

[0246] 실시예 9 내지 12

[0247] 제1단계

[0248] 실리카를 각각 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 표 3에 개시된 함량 별로 폴리에틸렌이민을 증류수에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.

[0249] 제2단계

[0250] 도데칸에 폴리이소시아네이트를 넣어 분산상 용액을 제조하였다.

[0251] 제3단계

[0252] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12 시간 동안 계면중합반응 진행하여 유기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.

표 3

[0254]		실시예9	실시예10	실시예11	실시예12
	Distilled Water	68.75	68.5	68.0	67.5
	Silica	1	1	1	1
	Polyisocyanate	0.125	0.25	0.5	0.75
	Polyethyleneimine	0.25	0.5	1	1.5
	Dodecane	29.875	29.75	29.5	29.25
	강도(MPa)	35.2	55.7	69.5	117.8
	크기(μm)	36.1	24.8	18.2	16.6

[0255] 표 3의 결과에서 보면, 본 발명은 고분자 함량에 따라 캡슐 강도 조절이 가능하였으며, 실시예 11 및 12의 경우 실시예 1에 비해 폴리이소시아네이트 및 폴리에틸렌이민 함량이 증가함에 따라, 캡슐의 강도가 강해지는 것을 확인하였다. 따라서, 본 발명은 캡슐 강도 조절이 가능한 다양한 유기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제공할 수 있다.

[0257] [실험예 4] 휘발성 오일의 방출 거동

[0258] 하기 방법으로 비교예 5의 마이크로 캡슐을 제조한 후, 강도 및 크기를 측정하여 결과를 표 4에 나타내었다.

[0259] 또한, 비교예1, 비교예5, 실시예1, 실시예 9 내지 12에 대해, 분산상의 휘발성 오일의 방출 거동을 비교하였다.

[0260] 휘발성 오일의 방출 거동 측정방법은 120℃에서 4시간 동안 질량 변화를 측정하였고, Satorius사의 MA-100을 이용하여 측정하였다, 그 결과는 하기 표 5 및 도 3에 나타내었다.

[0262] **비교예 5**

[0263] 제1단계

[0264] 25% CTAC(Cetyltrimethyl ammonium chloride)를 이용하여 실리카 표면을 처리한 뒤, 이를 증류수에 분산시켜 연속상을 제조하였다.

[0265] 제2단계

[0266] 도데칸 30 g에 TEOS 3g를 넣어 분산상을 제조하였다.

[0267] 제3단계

[0268] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, NaOH를 이용하여 에멀전의 pH를 10으로 조절한 뒤, 25℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여 실리카 기반 마이크로 캡슐을 제조하였다.

표 4

[0270]

	비교예5
Distilled Water	61
Silica	2
25% CTAC	4
TEOS	3
Dodecane	30
강도(MPa)	12.4
크기(μm)	36.1

표 5

[0271]

	비교예1	비교예5	실시예9	실시예10	실시예1	실시예11	실시예12
최종 건조 후 잔량(%)	32.3	4.3	4.9	9.4	15.9	20.2	24.1

[0272] 표 5 및 도 3의 결과에서 보면, 실시예 9 내지 12는 시간에 따라 내부 분산상이 서서히 방출되는 것을 확인하였다. 또한, 실시예 11 및 12와 같이 폴리이소시아네이트 및 폴리에틸렌이민 함량이 많을수록 방출되는 양이 감소되었지만 전체적으로 우수한 서방성 오일 방출도를 나타내었다.

[0273] **[실험예 5] 천연 고분자 소재가 적용된 친환경 캡슐의 강도 비교**

[0274] 본 실험예에서는 하기 방법으로 천연 고분자 소재 기반 유무기 하이브리드 캡슐을 제조한 뒤 강도 및 크기를 측정하였다. 캡슐의 강도는 Nanoindentation test device(CMS instrument)를 이용하여 측정하였다. 이때 강도는 최고 load 값을 접촉 면적으로 나눠서 구하였다. 캡슐의 크기는 Malvern사의 Mastersizer 3000을 이용하여 측정하였다.

표 6

[0275]

	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
Distilled Water	68.85	68.85	68.85	68.85	68	68	68	68
Silica	-	-	-	-	1	1	1	1
Sodium dodecyl Sulfate	0.15	0.15	0.15	0.15	-	-	-	-
Polvisocyanate	0.5	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-

Sebacoyl chloride	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	0.5
Chitosan	1	1	-	-	1	1	-	-
Agarose	-	-	1	1	-	-	1	1
Dodecane	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5
강도(MPa)	499.5	384.4	436.1	488.4	60.3	49.5	65.9	45.1
크기(μm)	14.7	16.5	18.9	17.9	19.5	22.1	23.4	25.4

[0276] **비교예 6**제1단계

[0277] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 키토산(Chitosan) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.

[0278] 제2단계

[0279] 도데칸 29.5g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.

[0280] 제3단계

[0281] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리우레아 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0283] **비교예 7**

[0284] 제1단계

[0285] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 키토산(Chitosan) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.

[0286] 제2단계

[0287] 도데칸 29.5g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.

[0288] 제3단계

[0289] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0291] **비교예 8**

[0292] 제1단계

[0293] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 아가로스(Agarose) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.

[0294] 제2단계

[0295] 도데칸 29.5g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.

[0296] 제3단계

[0297] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고, 반응성을 높이기 위해 촉매로 소량의 Tin dibutyl-diurate를 넣었다. 그런 다음, 100℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 아가로스 기반 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0299] **비교예 9**

- [0300] 제1단계
- [0301] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 아가로스(Agarose) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.
- [0302] 제2단계
- [0303] 도데칸 29.5g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0304] 제3단계
- [0305] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 아가로스 기반 폴리에스터 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0307] **실시예 13**
- [0308] 제1단계
- [0309] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 키토산(Chitosan) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0310] 제2단계
- [0311] 도데칸 29.5g에 폴리소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0312] 제3단계
- [0313] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0315] **실시예 14**
- [0316] 제1단계
- [0317] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 키토산(Chitosan) 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0318] 제2단계
- [0319] 도데칸 29.5g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0320] 제3단계
- [0321] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0323] **실시예 15**
- [0325] *제1단계
- [0326] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 아가로스 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0327] 제2단계
- [0328] 도데칸 29.5g에 폴리소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.

- [0329] 제3단계
- [0330] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고, 반응성을 높이기 위해 촉매로 소량의 Tin dibutyl-diaurate를 넣었다. 그런 다음, 100℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0332] **실시예 16**
- [0333] 제1단계
- [0334] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 아가로스 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0335] 제2단계
- [0336] 도데칸 29.5g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0337] 제3단계
- [0338] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0340] **[실험예 6] 향 캡슐 제조 및 세탁 평가**
- [0341] 실 적용예로 하기와 같이 비교예 10 내지 14 및 실시예 17 내지 18의 각 향 캡슐을 제조한 후, 강도 및 크기를 측정하고 세탁 평가도 진행하였다.
- [0342] 즉, 실시예의 유무기 하이브리드 캡슐의 우수한 유효성분의 발현성 및 깨짐성으로 인하여 높은 발향성을 나타낼 것으로 생각하였고, 이를 검증하기 위하여, 비교예 5종 및 실시예 2종을 제조하여, 강도를 측정하고 세탁평가를 진행하였다.
- [0343] 향 오일은 시중에서 구매가 가능한 오일을 사용하였다. 그리고, 기존에 알려진 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스터, 펠라민-포름알데히드 수지 캡슐을 비교예 10 내지 14로 설정하였다.
- [0344] 1) 강도 및 크기: 상술한 방법에 따라 측정하였다.
- [0345] 2) 세탁 평가
- [0346] 시험용 섬유는 시판되는 면타올(30×20 cm)을 준비한 다음, 일반 세탁세제를 표준사용량 사용하고 세탁기로 5회 반복 세탁한 후 탈수한 것을 사용하였다. 비교예 및 실시예의 각 마이크로캡슐을 1% 수용액으로 만든 다음, 교반식 세탁기에 표준사용량(0.67 ml/l 1 세탁수)을 되도록 정량하여 넣은 뒤 헝겍코스 처리하고, 탈수 후 면타올을 꺼내었다. 그리고 면타올을 습도 30%, 온도 25℃에서 12시간 동안 건조하였다.
- [0347] 이때 3 가지 시점(세탁 직후, 건조 후, 마찰 후)을 설정하여 20명의 숙련된 Panelist가 관능 평가를 진행하여 향 강도를 평가하였다. 향 강도는 캡슐을 무 처리한 면타올을 0점으로 기준하여 최저 0점에서 최고 5점까지 부여하게 하고 이것을 3회 이상 반복하여 그 평균값으로 잔향 평가를 진행하였다. 그 결과는 표 8 및 도 4와 같다.
- [0349] **비교예 10**
- [0350] 제1단계
- [0351] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.
- [0352] 제2단계

- [0353] 향료 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0354] 제3단계
- [0355] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리우레아 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0357] **비교예 11**
- [0358] 제1단계
- [0359] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.
- [0360] 제2단계
- [0361] 향료 29.5 g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0362] 제3단계
- [0363] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리아미드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0365] **비교예 12**
- [0366] 제1단계
- [0367] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 폴리비닐알코올 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.
- [0368] 제2단계
- [0369] 향료 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0370] 제3단계
- [0371] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고, 반응성을 높이기 위해 촉매로 소량의 Tin dibutyl-diurate를 넣었다. 그런 다음, 100℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0373] **비교예 13**
- [0374] 제1단계
- [0375] 소듐 도데실 설페이트 0.15g을 증류수 59.85g에 분산시켜 연속상1을 제조하였다. 또한 폴리비닐알코올 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2를 제조하였다.
- [0376] 제2단계
- [0377] 향료 29.5 g에 세바코일 클로라이드 0.5 g을 넣어 분산상을 제조하였다.
- [0378] 제3단계
- [0379] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1에 분산상을 서서히 넣으면서 교반하여 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 에멀전에 연속상2를 넣고 80℃에서 12시간 동안 계면중합반응 진행하여, 폴리에스터 마이크로 캡슐을 제조하였다.

- [0381] **비교예 14**
- [0382] 제1단계
- [0383] 소듐 도데실 설페이트, Tween 20, 아라비아 검(Arabic gum), 프리멜라민 포름알데히드 용액(Pre-melamine formaldehyde solution)을 증류수 54g에 분산 시켜 연속상을 제조하였다.
- [0384] 제2단계
- [0385] 2000RPM 조건에서, 연속상에 향료 30 g(분산상)을 서서히 넣어 에멀전을 만들었다.
- [0386] 제3단계
- [0387] 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 시트르산(Citric acid)으로 pH를 5로 낮춘 뒤 70℃에서 3시간 동안 캡슐 생성 반응을 진행하였다. Tromethamine을 이용하여 pH를 7.5로 맞춰 반응을 종결시킨 뒤, 멜라민-포름알데히드 수지(Melamine-formaldehyde resin) 캡슐을 제조하였다.
- [0389] **실시예 17**
- [0390] 제1단계
- [0391] 실리카 1을 증류수 59g에 분산시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 폴리에틸렌이민 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0392] 제2단계
- [0393] 향료 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0394] 제3단계
- [0395] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제1용액)를 넣고 80℃에서 12 시간동안 계면중합반응 진행하여 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.
- [0397] **실시예 18**
- [0398] 제1단계
- [0399] 실리카 1g을 증류수 59g에 분산 시켜 연속상1(제1용액)을 제조하였다. 또한 키토산 1g을 증류수 9g에 넣어 연속상2(제2용액)를 제조하였다.
- [0400] 제2단계
- [0401] 향료 29.5 g에 폴리이소시아네이트 0.5 g을 넣어 분산상 용액을 제조하였다.
- [0402] 제3단계
- [0403] 2000RPM 조건에서, 상기 연속상1(제1용액)에 분산상 용액을 서서히 넣으면서 교반하여 피커링 에멀전을 만들었다. 그 후, 교반기의 속도를 1000RPM으로 낮춘 뒤, 상기 피커링 에멀전에 연속상2(제2용액)를 넣고 80℃에서 12 시간 동안 계면중합반응 진행하여 친환경 유무기 하이브리드 마이크로 캡슐을 제조하였다.

표 7

[0405]	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	실시예 17	실시예 18
Distilled Water	68.85	68.85	68.85	68.85	54	68	68
Silica	-	-	-	-	-	1	1
Sodium dodecyl Sulfate	0.15	0.15	0.15	0.15	0.5	-	-

Polyisocyanate	0.5	-	0.5	-	-	0.5	0.5
Sebacoyl chloride	-	0.5	-	0.5	-	-	-
Polyethyleneimine	1	1	-	-	-	1	-
Chitosan	-	-	-	-	-	-	1
Polyvinylalcohol	-	-	1	1	-	-	-
Tween 20	-	-	-	-	2	-	-
Arabic gum	-	-	-	-	5	-	-
Pre-melamine formaldehyde Solution	-	-	-	-	7.5	-	-
Tromethamine	-	-	-	-	0.5	-	-
Citric acid	-	-	-	-	0.5	-	-
향료	29.5	29.5	29.5	29.5	30	29.5	29.5
강도(MPa)	421.9	637.5	511.4	553.2	317.6	53.1	50.9
크기(μm)	12.3	9.8	16.5	16.5	7.7	18.2	20.6

[0406] 표 7을 통해, 다양한 천연 고분자 소재를 이용하여 친환경 유무기 하이브리드 마이크로캡슐을 제조하였으며, 각 캡슐의 크기는 비슷하지만 비교예 10 내지 14에 비해 낮은 강도를 나타내었다.

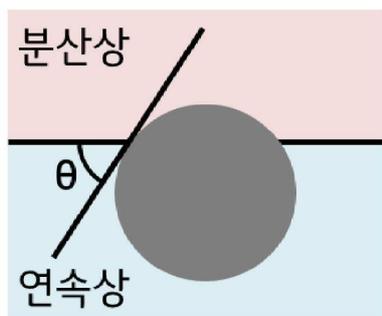
표 8

	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13	비교예14	실시예17	실시예18
세탁 직후	0.74	0.54	0.99	0.87	1.07	3.3	3.11
건조 후	0.86	0.23	0.42	1.12	1.25	3.55	2.94
마찰 후	1.11	0.67	1.43	1.21	2.34	4.65	3.87

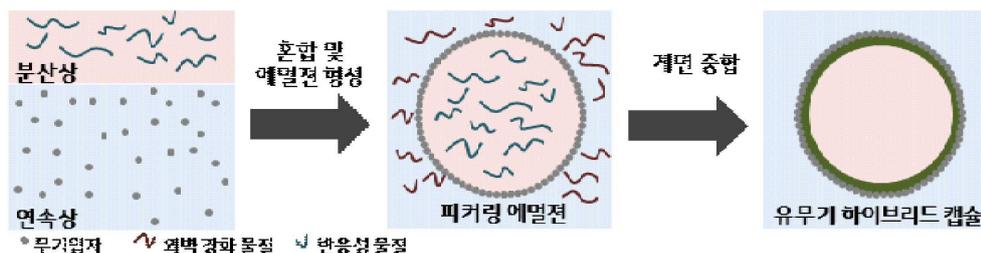
[0408] 상기 표 8과 도 4의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 17이 비교예 10 내지 14에 비해 세탁 평가에서 우수한 발향성을 확인하였다. 또한 천연 고분자를 사용한 실시예 18도 비교예 10 내지 14에 비해 세탁 평가에서 우수한 발향성을 확인하였다.

도면

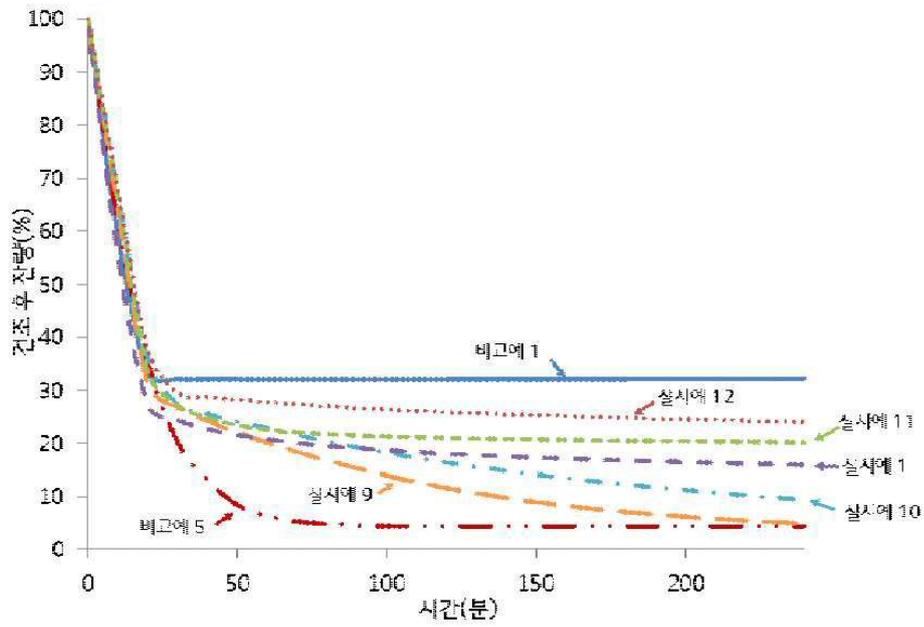
도면1



도면2



도면3



도면4

