

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
A01N 25/28

(45) 공고일자 1984년02월 16일
(11) 공고번호 특허1984-0000114

(21) 출원번호	특1980-0001230	(65) 공개번호	특1983-0001606
(22) 출원일자	1980년03월25일	(43) 공개일자	1983년05월18일
(30) 우선권주장	23566 1979년03월26일 미국(US)		
(71) 출원인	몬산도 캄파니 존 엘머 마우러 미합중국 미조리주 63166, 세인트 루이스 노스린드버그 블바드 800		
(72) 발명자	조지 버나드 비스트맨 미합중국 미조리주 63141, 세인트 루이스 올드 팜 드라이브 13124 존 밀레이 데밍 미합중국 미조리주 63042, 헤젤우드 우드크레스트 1295		
(74) 대리인	이병호, 김성기		

심사관 : 최익하 (책자공보 제907호)

(54) 계면 중축합반응에 의한 캡슐충진방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

계면 중축합반응에 의한 캡슐충진방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 캡슐충진된 수불용성물질에 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트를 용해하여 생성된 혼합물을 리그닌설포네이트의 염중에서 선택한 유화제를 함유시킨 수용성층에 분산시킨 다음 다관능성 아민을 가하면 여기에서 아민은 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 반응하여 오일/물 계면의 수불용성물질 주위에 오일불용성 폴리우레아 마이크로 캡슐벽을 형성하는 수불용성물질을 함유한 마이크로 캡슐의 제조 방법에 관한 것이다. 캡슐은 1마이크론에서 100마이크론 또는 그이상의 어느 크기든지 제조할 수 있으나 바람직하기는 마이크로캡슐의 크기는 직경이 1 내지 50마이크론인 경우이다.

이러한 캡슐은 그 용도가 다양한바, 즉 염료 잉크, 화학약품, 약제, 방향물질, 살충제, 제초제등의 함유물질로 사용된다.

액체, 오일, 용융화 고체 또는 용매 가용물질은 어느 것이나 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트에 용해할 수 있고 상기 이소시아네이트와 비반응성인 물질을 본 공정에 따라 캡슐충진할 수 있다. 캡슐충진된 액체 또는 기타 형태는 분쇄, 압착, 용해, 용해를 기계적 수단에 의해 방출될 때까지 또는 캡슐막을 제거하거나 적합한 조건하에 분산의 영향으로 방출될 때까지 보존된다.

본 발명의 공정은 특히 수용성 용액중에 현탁된 대단히 작은 크기의 마이크로캡슐을 함유한 제초제 제조에 적합하다.

살충제 및 제초제의 마이크로캡슐 수용성 분산액은 특히 살충제 및 제초제 방출을 조절하는데 유효한데 그 이유는 상기 분산액을 물 또는 액체비료로 희석할 수 있고 통상적인 기구를 사용하여 살균이 가능하며 이로써 살충제 또는 제초제를 균일하게 포장(團場)피복할 수 있기 때문이다. 필름형성제와 같은 첨가제는 직접 완제품에 가하여 마이크로캡슐이 앞면에 부착하는 것을 증진시킬 수 있다. 어떤 경우에는 캡슐충진된 제초제 및 살충제의 독성을 감소시키고 활성은 증진되는 것으로 알려져 왔다.

캡슐충진을 하기 위해서 현재까지 여러가지 기술이 사용되었고 또한 제안되어 왔다. "단일 코아세르 베이슨"이라는 방법에서는 용매중에 폴리머의 용해도를 감소시키는 침전제의 작용에 의해 폴리머의 용매 용액으로부터 폴리머를 분리한다(예, 염 또는 폴리머에 대한 비용매). 이러한 방법 및 이의 선택물질에 관해 기술되어 있는 특허로서 미국특허 제2,800,458(친수성 콜로이드), 제3,069,370 및 제3,116,216호(중합성 제인) 및 제3,137,631(변성 단백질), 제3,418,250호(소수성 열가소성수지) 등이 있다.

이외의 방법으로 동일반응계내의 계면축합 중축합반응을 기초로 하는 마이크로캡슐 충진법이 있다. 영국특허 제1,371,179호에는 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 또는 톨루엔디이소시아네이트 모노머를 함유시킨 유기살충제층을 수용성층에 분산시키는 방법이 기술되어 있다. 벽형성반응은 베치를 이소시아네이트 모노머가 경계면에서 가수분해되어 아민을 형성하는 온도로 가열함으로써 시작되며 가수분해되지 않은 이소시아네이트 모노머와 반응하여 폴리우레아 마이크로캡슐벽을 형성한다. 이 방법의 한가지 난점

은 팩킹후에도 모노머의 반응이 계속될 가능성이 있다는 것이다. 모든 모노머가 제조과정중에 반응되지 않는한 제제를 팩킹할 때의 압력에 의해 얻어지는 탄산가스 발생으로 이소시아네이트 모노머의 가수분해가 계속 일어난다. 직접 작용하는 우수한 반응과의 사이에 계면촉합에 의한 캡슐충진의 여러가지 방법은 알려져 있다. 이러한 방법중에는 캡슐벽으로서 여러 형태의 폴리머를 제조하는 반응이 포함된다. 피복물질을 제조하기 위한 이러한 여러 반응은 적어도 이관능성이여야 하는 아민과 폴리우레아를 제조하기 위한 제2차 반응중간물질인 이관능성 또는 다관능성 이소시아네이트와의 사이에서 발생된다. 이 방법에서 주로 사용되거나 제안되고 있는 아민은 적어도 일급아미노그룹 2개를 가진 에틸렌디아민이다. 미국특허 제3,577,515호에는 계면촉합에 의한 캡슐충진법이 설명되어 있다.

미국특허 제3,577,515호에는 분리된 상층의 각 반응물 즉 제1 및 제2 반응물이 물방울들 사이의 계면에서 반응하여 캡슐충진된 물방울이 형성되도록 제1 반응물에 우수성을 부여하는 연속 또는 벤티치방법이 기술되어 있다. 상기 방법에서는 다수의 중촉합반응, 예를 들면 각 담체액체로부터 액체계면에서 고체의 필름을 생성할 수 있는 계면촉합이 가능한 서로 다른 많은 쌍의 반응물을 사용할 수 있다. 수득된 캡슐막은 상응하는 촉합 코폴리머를 생성하기 위해 하나의 상 또는 양쪽의 상중에서 폴리아미드, 폴리설폰아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 반응물의 혼합물로서 제조할 수 있다. 상기 문헌에는 디아민 또는 폴리아민(예, 에틸렌디아민, 페닐렌디아민, 톨루엔디아민, 헥사메틸렌디아민등)이 물층에 존재할 경우와 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(예, 톨루엔디아소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트)가 유기/오일층에 존재할 경우의 폴리우레아 막형성에 대해 기술되어 있다. 미국특허 제3,577,515호에는 영향을 미치는 액체는 연속층 액체로 된다는 것을 밝히고 있다. 즉 마이크로캡슐을 함유한 오일을 형성시킴에 있어서는 수용성 액체가 우세하고 물로 캡슐충진된 마이크로캡슐을 형성할 경우는 오일층이 우세하다. 마이크로캡슐충진된 살충제 및 제초제를 제조함에 있어서 공지된 여러 방법이 사용되고 있으나 이러한 방법에는 여러 단점이 내포되어 있다. 영국특허 제1,371,179호의 방법인 동일 반응계내의 계면촉합에 의해 형성되는 캡슐충진물질은 연속적인 이산화탄소 발생 및 과량의 케이크를 방지하기 위해 전처리를 해야함으로 이로인해 완제품의 생산비용이 증가된다. 캡슐충진하는 여러가지 방법중에는 캡슐충진물질을 형성된 매체로부터 분리시킬 필요가 있을 경우도 가끔 존재한다. 분리하는 동안 캡슐벽은 커다란 응력을 받게되므로 캡슐충진물질의 손실과 함께 캡슐의 조기파열을 야기한다. 이러한 방법은 또한 여러 관점에서 평가할때 실제적인 가치를 저하시킨다. 다방면의 경험에서 목적인 캡슐을 원하는 형태로 만들고 부분적으로 형성된 캡슐이 캡슐형성에 방해가 되는 불균일한 괴상물질로 용해되는 것을 피해야 하는 어려운 문제가 나타났다. 공지된 방법에서는 캡슐을 균일하게 조절하는 것이 문제가 되고 있다. 혼합물 전체에 대해 아주 저농도의 목적생성물이 종종 수득된다.

본 발명은 연속적인 층의 물질로부터 캡슐충진물질을 분리할 필요없이 신속하고 효과적이면서 새롭고도 개량된 캡슐충진방법을 제공해주고 있다. 본 발명은 또한 에너지, 팩킹 및 설비의 절약을 위해 유기층에 강한 용매를 사용해야 하는 필요성을 배제하였다. 그밖에 물을 기제로한 제초제 및 살충제를 직접 혼합함으로써 물을 기제로 한 다른 살충제와의 혼합도 가능하게 되었다.

본 발명에 있어서 중요한 점은 리그닌 설포네이트 유화제 특히 리그닌 설포네이트의 염, 예를 들면 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 암모늄염을 사용하여 수불용성물질의 농축된 양을 수불용성층에 함유시킨 유탁액을 만드는데 있다. 일반적으로 함유되어 있는 수불용성물질 1 당 480g이상을 함유시킨다. 본 명세서에 기술된 각 유화제를 사용함으로써 최초의 수용성용액중에 제조된 마이크로캡슐을 보유시킬 수 있으며 이로써 최초의 수용성용액으로부터 마이크로캡슐을 분리시키는 공정을 생략할 수 있다. 더욱이 제조된 마이크로캡슐은 장기간 저장시 또는 상승온도에 단기간 노출시 응결되거나 수용성캡슐이 괴상으로 고화되지 않는다.

본 발명은 캡슐충진 제초제 특히 아세트아닐리드 및 티오카바메이트 제초제(예, 알라클로르, 부타클로르, 프로파클로르, 트리알레이트 및 디알레이트 등)를 사용할 경우 이점이 있다. 실험결과에서 통상적인 오일/물 제초제의 유탁액은 제초제 물질의 농축된 양을 마이크로캡슐 충전하기에는 안정성이 충분하지 못하므로 아민을 가하여 오일/물 덩어리가 고화되는 것을 막을 수 있다는 것이 나타났다. 이외에도 미국특허 제 3,577,515호에 기술되어 있는 바와 같이 종래의 계면촉합방법을 사용하여 아세트아닐리드 및 티오카바메이트 제초제(1 당 480 내지 600g)의 농축된 양을 캡슐충진하는데 있어서 만족할만한 체제를 기대할 수 없었다. 왜냐하면 제조된 현탁액이 응결 또는 고화됨과 동시에 제초제 결정이 성장되는 문제가 있기 때문이다. 제초제의 결정성장은 제초제 물질의 불완전한 캡슐충진 또는 중합성 셀벽을 통해 소량의 제초제가 통과하기 때문에 야기되는 것으로 간주되고 있다. 이러한 문제는 특히 아세트아닐리드 제초제의 경우에 심하다.

결정성장은 대단히 바람직하지 못하다. 그 이유로서는 최종 제제를 직접 사용할 수 없을 뿐만 아니라 마이크로캡슐을 통상적인 농업용 제초제 및 비료분무기로 분무하기전 수용성용액으로부터 분리해서 재차 현탁시켜야 하기 때문이다.

본 발명에 따라 아세트아닐리드 제초제(예, 알라클로르, 프로파클로르, 부타클로르 등)와 티오카바메이트 제초제(예, 트리알레이트, 디알레이트 등)를 1 당 480g이상으로 사용하는 방법을 얻게 된다. 최초의 수용성용액중에 현탁시킨, 제조된 마이크로캡슐을 폴리우레아 셀벽에 캡슐충진한다. 현탁된 마이크로캡슐은 수용성용액 캡슐덩어리 또는 제초제 결정체제의 응결 또는 고화의 발생이 없이 장기간의 저장과 온에서의 단기간 노출이 가능하다.

폴리우레아의 셀벽에 수불용성물질을 캡슐충진시키는 본 발명의 방법은 첫째로 리그닌 설포네이트의 염(예, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 암모늄염)중에서 선택한 유화제를 함유시킨 수용성용액을 얻는 것이다. 이중에서 리그닌 설포네이트의 나트륨염을 사용하는 것이 특히 유효하다. 수불용성물질(캡슐충진된 물질) 및 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트의 수불용성(유기)층을 교반하면서 상기 수용성층에 가하여 수용성층내에 수불용성층이 작은 물방울로 된 분산액을 형성시킨다. 다관능성아민, 바람직하기는 1,6-헥사메틸렌 디아민을 교반을 계속하면서 가하여 유기/수용성 분산액을 형성시킨다. 다관능성아민은

폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 반응하여 수불용성물질 주위에 캡슐형 폴리우레아셀을 만든다.

여기에서 사용되는 수불용성물질은 캡슐충진된 물질이며 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트에 용해되지만 이와 반응성이 아닌 액체, 오일, 용해가능한 고체 또는 용매가용물질이면 어느 것이나 적합하다. 제초제로서 이러한 수불용성물질의 예로서는, α -클로로-2',6'-디에틸-N-메톡시메틸아세트아닐리드(통상명 : 알라클로르), N-부톡시메틸- α -클로로-2',6'-디에틸아세트아닐리드(부타클로르), α -클로로-N-이소프로필아세트아닐리드(프로파클로르), 2'-메틸-6'-에틸-N-(1-메톡시프로프-2-일)-2-클로로아세트아닐마드(메타클로르), S-2,3,3-트리클로로알릴-디이소프로필-티티오카바메이트(트리알레이트), S-2,3-디클로로알릴-디이소프로필티오카바메이트(디알레이트), α, α, α -트리플루오로-2,6-디니트로-N,N-디프로필-P-톨루이딘(트리플루라린), 2-클로로-4-에틸아미노-6-이소프로필아미노-1,3,5-트리아진(아트라진), 2-클로로-4,6-비스(에틸아미노)-S-트리아진(시마진), 4-아미노-6-(1,1-디메틸에틸)-3-(메틸티오)-1,2,4-트리아진-5(4H)온(메트리부진), N-(3,4-디클로로페닐)-N'-메톡시-N'-메틸우레아(리누론)이 있고 살충제의 예로서는 메틸 및 에틸파라티온, 피레트린 및 피레트로이드스(에, 피메트린 및 펜발레레이트)가 있으며 유기용매로는 크실렌 및 모노클로로벤젠이 사용된다.

본 발명의 바람직한 수행에 있어서 캡슐충진하는 물질은 제초제 특히 아세트아닐리드 또는 티오카바메이트 제초제, 더욱이 알라클로르, 부타클로르, 프로파클로르, 트리알레이트 및 디알레이트 제초제이다.

본 발명에 따른 방법을 이용하는 캡슐충진물질은 한가지 형태만을 필요로 하나 여러 형태의 수불용성물질들 또는 그 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면 적합한 수불용성물질을 사용함에 있어서 활성제초제를 다른 활성제초제와 혼합하거나 활성제초제를 활성살충제와 혼합할 수 있다. 제초제와 같은 활성성분 및 용매 또는 부형제와 같은 불활성 성분이 함유된 캡슐충진된 수불용성물질일 수도 있다.

용해된 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트가 함유된 수불용성 물질에는 수불용성 또는 유기층이 포함되어 있다. 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트의 용매로서 수불용성 물질이 작용하므로 다른 수불용성 유기용매를 사용할 필요가 없으며 최종 캡슐충진 생성물에 수불용성물질이 농축된 양으로 함유될 수 있다. 수불용성물질 및 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트는 미리 혼합한 상태로 수용성층에 동시에 가한다. 즉 수불용성물질 및 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트를 미리 혼합하여 수용성층에 가하여 유화하기전에 균일한 수불용성층을 얻는다.

수불용성층에 최초로 존재하는 수불용성물질의 농도는 수불용성물질 1당 적어도 480g을 얻을 정도로 충분해야 된다. 그러나 이러한 양으로 제한하는 것은 아니며 더 많은 양을 사용할 수 있다. 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 바와 같이 실제로는 수불용성물질을 아주 높은 농도로 사용하면 마이크로캡슐의 대단히 진한 현탁액이 생성된다. 일반적으로 수불용성물질의 농도는 조성물 1당 480 내지 700g이지만 바람직하기는 조성물 1당 480 내지 600g이다.

본 방법에서 유효한 폴리이소시아네이트는 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트이며 사용에 적합하기는 PAPI[®] 및 PAPI-135[®](업존등록상표) 및 Mondur-MR[®](모베이화학 주식회사의 등록상표)이다.

본 발명에서 사용되는 적합한 다관능성 아민은 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 반응하여 폴리우레아 셀벽을 형성할 수 있는 아민이다. 다관능성 아민은 그 자체가 수용성 또는 수형성 염형태이어야 한다. 사용가능한 다관능성 아민은 광범위하게 이러한 물질에서 선택할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 다관능성 아민은 다음과 같으나 이것으로 제한하는 것은 아니다. 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 이소프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 톨루엔디아민, 에텐디아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 디에틸렌트리아민, 비스-헥사메틸렌트리아민 등이다. 아민은 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있으며 바람직하기는 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA)와 혼합하여 사용한다. 본 발명의 방법에서 1,6-헥사메틸렌디아민이 바람직하게 사용된다.

폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 및 다관능성 아민은 최종적으로 수불용성물질을 캡슐충진하는 셀벽을 형성한다. 본 발명의 방법에 따라 형성된 캡슐의 셀벽함량은 수불용성물질의 5 내지 38중량%, 바람직하기는 8 내지 20중량%, 특히 바람직하기는 10중량%이다.

본 방법에서 사용되는 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 및 다관능성아민은 제조된 셀벽함량 백분율로서 측정한다. 일반적으로 수불용성물질의 중량에 대해 3.55 내지 21.0%의 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 1.5 내지 9.0%의 아민이 반응에 사용된다. 바람직하기는 수불용성물질의 중량에 대해 5.6 내지 1.39%의 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트와 2.4 내지 6.1%의 아민, 더 바람직하기는 7.0%의 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 및 3.0%의 아민이 반응에 사용된다. 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트의 양에 대해 이론양의 다관능성아민을 사용하지만 본 발명의 범주내에서 과량의 다관능성아민을 사용할 수 있다.

본 발명을 수행함에 있어서 중요하게 사용되는 유화제는 리그닌 설포네이트의 염, 예를들면 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 암모늄염이다. 바람직한 유화제는 리그닌 설포네이트의 나트륨염이다. 계면활성제가 첨가되지 않은 상술한 형태의 시판용 유화제는 편리하게 사용할 수 있으며 여러가지 유화제에 대해 다음 문헌에 기술되어 있다[참조 : McCutcheon's Detergents and Emulstier's North American Edition 1978, (McCutcheon Div., Mc Publishing Co., GlenRock, N.J), 시판용 유화제의 예를 들면 다음과 같다.

트릭스[®], LTS, LTK 및 LTM(각기 리그노 설포네이트의 칼륨, 마그네슘 및 나트륨염, 50% 수용성용액, Scott Polper Co., Forest chemical products), 마라스퍼스 CR[®] 및 마라스퍼스 CBOS-3[®], 나트륨 리그노 설포네이트(American can CO., 폴리폰, 폴리폰 T[®], 릭스 88B[®], 릭스85B[®], 리그닌설포네이트의 나트륨염, 릭스 C-21[®], 리그닌설포네이트의 칼슘염(Westvacopolychemicals).

본 발명의 방법에서 허용되는 유화제의 농도범위는 수불용성물질 총량에 대해 1/2 내지 15%, 바람직하기는 2 내지 6%이다. 나트륨리그노설포네이트 유화제는 수불용성물질의 총량에 대해 2%의 농도를 사용하는 것이 바람직하다. 더 높은 농도의 유화제를 사용해도 분산성이 쉽게 증가되지 않는다.

본 발명의 마이크로캡슐은 수용성액으로부터 분리하는 방법과 같은 처리가 더이상 필요하지 않으나 직접 사용하거나 또는 액체비료 또는 살충제 등과 같이 혼합하여 농업적 용도에 편리하게 사용할 수 있는 수용성용액을 만들 수 있다. 캡슐충진된 수불용성물질을 함유시킨 수용성 현탁액을 병에 담거나 통에 넣는 것이 가장 편리한데 이 경우 제조된 마이크로캡슐 수용성용액에 제제성분을 가하는 것이 바람직하다. 중량제, 비오사이드, 계면활성제, 분산제, 염, 부동제 등과 같은 제제성분을 가하여 안정성을 증진시키고 사용을 용이하게 한다.

본 발명의 방법은 특정한 pH치로 조정할 필요가 없이 캡슐충진물질의 제조를 만족하게 수행할 수 있다. 즉 캡슐충진을 하는 동안 pH를 조정할 필요가 없다. 제조된 마이크로캡슐 제제의 pH를 조정할 필요가 있을 경우 예를 들면 제조된 마이크로캡슐의 수용성용액을 다른 제조제, 살충제 등과 혼합할때 산도 또는 알칼리도를 맞추기 위해 통상적인 시약 또는 첨가제 즉, 염산, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨과 같은 물질을 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에서 온도는 수불용성물질의 융점이상으로 유지시켜야 하나 그 온도이하에서는 중합성셀벽이 가수분해가 과도하게 일어나기 시작한다. 액성유기용매를 실온으로 유지시키면서 캡슐충진하는 것이 목적이면 제조제를 용융상태로 가열하는 것이 필요하다. 알라클로르 제조제는 39.5° 내지 41.5°C에서 용해되므로 본 공정의 온도는 41.5°C이상으로 유지시켜야 한다. 일반적으로 반응온도는 중합성 이소시아네이트 모노머가 상기 온도이상에서 급속히 가수분해되어 셀벽물질 제제의 손실을 갖어오기 때문에 80°C 이상을 초과해서는 안된다.

수용성층에 수불용성층 물방울 분산액을 제조하는데는 교반이 필요한데 여러가지 형태의 분쇄기(예 : 믹서)를 사용하여 목적인 교반을 수행할 수 있다. 수불용성층 물방울 및 수용성층 사이의 계면에서 목적인 축합반응이 재빨리 그리고 수분내에 일어나서 완결된다. 즉 폴리우레아 캡슐벽이 형성됨에 따라 폴리우레아막안에 수불용성물질이 캡슐충진되며 수용성액중에 사용가능한 캡슐충진 생성물이 현탁상태로 존재한다.

마이크로캡슐 입자크기는 직경이 1 내지 100마이크론이며 일반적으로 입자크기가 작을수록 더 좋다. 1 내지 10마이크론이 최적범위이고 5 내지 50마이크론은 제형에 만족할만한 크기이다.

입자의 크기는 사용된 유화제와 교반정도에 따라 조절된다. 마이크로캡슐의 크기를 조절하는 한가지 편리한 방법은 수용성층에 수불용성층 물방울의 분산액을 형성시키기 위해 이용하는 교반속도를 조정하는 것이다. 이때 교반속도를 빠르게 하면 더 작은 캡슐이 얻어진다. 교반속도를 조정하여 캡슐크기를 조절하는 방법은 공지된 기술이다.

다음 실시예는 본 발명을 설명한 것이며 이를 제한하는 것은 아니다. 달리 언급이 없는한 제조된 마이크로캡슐의 입자크기는 변화가 없으며 수용성 현탁액중의 제조제 결정형성은 시간이 경과됨에 따라 관찰한 것이다.

[실시예 1]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 트리알레이트(96%)	30.5	200.0	황산암모늄	26.1	132.0
PAPI-135®	2.7	13.9	물	27.9	141.3
40% HMDA	3.0	15.1	총 계	100.0	506.3
릭스 88B®	0.8	4.0			

13.9g의 PAPI-135®을 함유시킨 200g의 공업용 트리알레이트를 40g의 릭스 88B® 나트륨 리그노설포네이트를 함유시킨 141.3g의 물에 유화시킨다. 공업용 트리알레이트 및 PAPI-135® 및 나트륨 리그노설포네이트 유화제가 함유된 수용성용액을 50°C로 유지시킨다. 유탁액은 믹서(Waring Blender)를 고속으로 작동 시킴으로써 형성된다. 이 유탁액에 믹서의 속도를 늦추면서 15.1g의 40% HMDA를 가한 후 20분 후에 132.0g의 황산암모늄을 가하고 제제를 병에 넣는다. 생성된 마이크로캡슐입자의 크기는 직경이 1 내지 10마이크론이다. 수득된 제제에는 수용성용액 1당 500g의 캡슐충진된 공업용 트리알레이트가 함유되어 있다.

[실시예 2]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(91%)	49.2	200.0	릭스 88B®	0.9	3.8
PAPI®	3.7	15.0	물	41.3	168.0
35% HMDA	4.9	20.0	총 계	100.0	406.8

15.0g의 PAPI[®]를 함유하고 50°C의 온도로 유지된 200g의 공업용 알라클로르를 3.8g의 릭스 88B[®] 나트륨 리그노설포네이트 유화제를 함유한 168.0g의 물에 붓는다. 브린크만 폴리트론 혼화기를 사용하여 장방향 비커내에서 고속으로 작동해서 유탁액을 형성시킨다(이때 비커내의 온도는 혼화기의 작동속력으로 인해 60°C로 상승된다). 이 유탁액에 혼화기의 작동속도를 늦추면서 20.0g의 35% HMDA를 가한다. 수득된 제제에는 수용성용액 1당 527g의 캡슐충진된 공업용 알라클로르가 함유되어 있다. 생성된 마이크로캡슐의 크기는 직경이 1 내지 10마이크론이다. 시간이 경과함에 따라 약 20%의 액층이 생성되나 온화하게 진탕시키면 재현탁된다.

[실시에 3]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(91%)	49.0	200.0	물	38.2	155.9
PAPI [®]	3.7	15.0	에틸렌글리콜	4.2	17.1
40% HMDA	4.0	16.5	총계	100.0	408.3
릭스 88B [®]	0.9	3.8			

15.0g의 PAPI[®]를 함유시킨 200.0g의 공업용 알라클로르를 3.8g의 릭스 88B[®] 나트륨 리그노설포네이트가 함유된 155.9g의 물에 유화시킨다. 공업용 알라클로르 및 PAPI[®]를 50°C로 유지시키고 나트륨 리그노설포네이트 유화제가 함유된 수용성용액은 실온으로 유지시킨다. 유탁액은 믹서를 고속으로 작동하여 형성시킨다. 이 유탁액에 16.5g의 40% HMDA를 믹서의 작동속도를 늦추면서 가한다. 20분 후에 17.1g의 에틸렌글리콜을 가하고 제제를 병에 넣는다. 시간이 경과함에 따라 침전이 생기는데 온화하게 교반하여 침전층을 완전히 재현탁시킨다. 제제를 325메쉬 스크린에 통과시키면 45마이크론보다 큰 물질은 미량만이 관찰된다. 릭스 88B[®] 대신에 다음 여러종류의 리그노설포네이트 유화제를 사용하여 실시에 3의 방법을 반복한다. 상기 유화제는 다음과 같다. 릭스 85A[®], 릭스 C-21[®], 마라스퍼스 CB[®], 폴리폰 H[®] 폴리폰 O[®], 폴리폰 T[®], 릭스 84A 및 마라스퍼스 CBOS-3[®].

[실시에 4]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 프로파클로르(96.6%)	46.4	100.0	릭스 88B [®]	0.9	2.0
PAPI [®]	3.5	7.5	물	44.9	96.6
35.8% HMDA	4.3	9.3	총계	100.0	215.4

모든 출발물질 및 믹서컵을 70°C로 유지시킨다. 7.5g의 PAPI[®]를 함유한 100.0g의 공업용 프로파클로르(96.6%)를 2.0g의 릭스 88B[®], 나트륨 리그노설포네이트가 함유된 96.6g의 물에 믹서를 고속으로 작동하여 유화시킨다. 이 유탁액에 9.3g의 35.8% HMDA를 믹서의 작동속도를 늦추면서 가한다. 제조된 캡슐의 직경은 1 내지 60마이크론이나 대부분의 캡슐직경은 1 내지 20마이크론이었다.

[실시에 5]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 부타클로르(90%)	50.8	100.0	릭스 88B [®]	1.0	2.0
PAPI [®]	3.8	7.5	물	39.7	77.9
35.8% HMDA	4.7	9.3	총계	100.0	196.7

7.5g의 PAPI[®]를 함유시킨 100.0g의 공업용 부타클로르(90%)(양쪽 모두 실온임)를 2.0g의 릭스 88B[®] 나트륨 리그노설포네이트 유화제가 함유된 152.4g의 물에 믹서를 고속으로 작동하여 유화시킨다. 이 유탁액에 9.3g의 35.8% HMDA를 믹서의 작동속도를 늦추면서 가한다. 구형 및 부정형의 입자의 직경은 1 내지 30마이크론이다. 대부분의 입자는 1 내지 20마이크론이었다.

[실시예 6]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(90%)	49.4	200.0	물	37.7	152.4
PAPI®	3.7	15.0	에틸렌글리콜	4.2	17.1
40% HMDA	4.1	16.7	총계	200.0	405.0
릭스 88B®	0.9	3.8			

본 실시예에는 로스모델 100L혼화기를 사용하고 온도가 50°C이상으로 상승하지 않도록 비카를 얼음베스에 놓는 것외에는 실시예 2의 방법에 따라 수행한다. 혼화기작동을 20분간 계속한 후 병에 넣기 직전에 17.1g의 에틸렌글리콜을 가한다. 제조된 입자의 직경은 대략 45마이크론이하이고 미량만이 325메쉬스크린을 통과하지 못했다.

[실시예 7]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(93%)	45.5	200	염화나트륨	9.3	41.0
PAPI-135®	3.2	13.9	물	37.7	166.1
BHMTA(70%)	3.4	15.1	총계	100.0	440.1
릭스 88B®	0.9	4.0			

4.0g의 릭스 88B® 나트륨리그노설포네이트를 함유시킨 166.1g의 물에 13.9g의 PAPI-135®이 함유된 200.0g의 공업용 알라클로르를 유화시킨다. 성분은 모두 50°C로 유지시킨다. 유탁액은 믹서를 고속으로 작동하여 형성시킨다. 이 유탁액에 15.1g의 70% BHMTA를 믹서의 작동속도를 낮추면서 가한다. 20분후 41.0g의 염화나트륨을 가하고 제제를 병에 넣는다. 수득된 마이크로캡슐은 대부분이 구형이나 약간은 부정형의 입자도 있으며 입자의 직경은 1 내지 15마이크론인데 1 내지 10마이크론의 입자가 대부분이다.

[실시예 8]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(90%)	47.8	200.0	물	39.6	165.4
몬더 MR®	3.6	15.0	에틸렌글리콜	4.1	17.1
HMDA(40%)	4.0	16.7	총계	100.0	418.0
릭스 88B®	0.9	3.8			

3.8g의 릭스88B®를 함유시킨 165.4g의 물(양쪽 모두 실온)에 15.0g의 몬더 MR®을 함유시킨 200.0g의 공업용 알라클로르(90%)를 50°C에서 유화시킨다. 유탁액은 믹서를 고속으로 작동하여 형성시킨다. 이 유탁액에 16.7g의 HMDA(40%)를 믹서의 작동속도를 낮춰 온화하게 교반시키면서 가한다. 20분 후에 에틸렌글리콜을 가한다. 부정형 입자의 직경은 1 내지 20마이크론이나 대부분의 입자는 1 내지 10마이크론이다.

[실시예 9]

성분	백분율 (%)	무게 (kg)	성분	백분율 (%)	무게 (kg)
공업용 알라클로르(90%)	49.4	45.4	물	37.4	34.3
PAPI®	3.7	3.4	에틸렌글리콜	4.2	3.9
HMDA(40%)	4.4	4.1	총계	100.0	92.0
릭스 88B®	0.9	0.9			

208ℓ의 드럼에 45.4kg의 공업용 알라클로르(90%)를 60°C에서 가하고 로스모델 ME-105 혼화기를 사용하여 3.4kg의 PAPI®를 알라클로르에 용해시킨다. 0.9kg의 릭스 88B®을 함유시킨 34.3kg의 물을 드럼에 가한 다음 상기 혼화기를 작동하여 유탁액을 형성시킨다. 이 유탁액에 4.1kg의 40% HMDA를 가한다. 20분후 3.9kg의 에틸렌글리콜을 가하고 제제를 대형용기에 팩킹한다. 입자는 구형이 대부분이나 부정형의 입자도 약간 존재하며 입자의 크기는 직경이 1 내지 60마이크론인데 대부분은 1 내지 20마이크론이다.

[실시에 10]

성분	백분율 (%)	무게 (g)	성분	백분율 (%)	무게 (g)
공업용 알라클로르(90%)	46.8	200.0	물	39.6	169.0
PAPI-135 [®]	1.6	7.0	염화나트륨	9.3	39.7
HMDA(40%)	1.8	7.6	총 계	100.0	427.1
릭스 88B [®]	0.9	3.8			

본 실시예에서 염화나트륨 및 40% HMDA를 제외하고는 모든 성분은 50℃로 한다. 3.8g의 릭스 88B[®]을 함유한 169.0g의 물에 7.0g의 PAPI-135[®]을 함유한 200g의 공업용 알라클로르(90%)를 믹서를 고속으로 작동하여 유화시킨다. 이 유탁액에 7.6g의 HMDA(40%)를, 믹서의 작동속도를 낮춰 온화하게 교반하면서 가한다. 20분 후에 39.7g의 염화나트륨을 가하여 수용성층의 밀도와 현탁된 마이크로캡슐의 밀도의 균형을 맞춘다. 구형 및 부정형의 마이크로캡슐이 제조되는데 입자의 크기는 직경이 1 내지 20마이크론이나 직경이 80마이크론인 입자도 있다. 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민 및 펜타에틸렌헥사아민 단독으로 또는 1,6-헥사메틸렌디아민과 혼합해서 사용하여 실시예 10을 반복한다. 각 아민의 혼합농도는 표 1에 기술하였으며 필요에 따라 물을 첨가한다.

[표 1]

40% 1,6-헥사메틸렌디아민(g)	디에틸렌트리아민(g)	물(g)	40% 1,6-헥사메틸렌디아민(g)	디에틸렌트리아민(g)	물(g)
16.4	0.1	0	15.8	0.22	0.7
15.0	0.43	1.3	15.8	0.26	0.6
12.5	1.1	3.1	15.0	0.52	1.2
8.4	2.2	6.1	12.5	1.3	2.9
0	4.3	13.4	8.4	2.6	5.7
트리에틸아민/피브리아민			0	5.2	11.5
16.4	0.1	0	펜타에틸렌헥사아민		
15.8	0.24	.7	16.4	0.1	0
15.0	0.48	1.2	15.8	0.28	.7
12.5	1.2	3	15.0	0.55	1.2
8.4	2.4	5.9	12.5	1.4	2.8
0	4.8	13.9	8.4	2.8	5.5
테트라에틸렌펜타아민			0	5.5	11.2
16.4	0.1	0			

[실시에 11]

본 실시예의 마이크로캡슐은 실시예 10의 방법에 따라 제조하나 단 PAPI[®] 및 40% HMDA의 양을 변화시켜 캡슐충진된 제조제의 양에 셀벽함량을 6% 내지 30%로 만든다.

셀벽함량(%)

g	6	7	8	9	10	11	12	15	20	30
PAPI [®]	8.3	9.8	11.2	12.5	13.9	15.3	16.7	20.9	27.8	41.7
HMDA(40%)	9.1	10.6	12.1	13.6	15.0	16.6	18.2	22.8	30.0	45.3
물	166.6	164.0	161.5	159.0	156.7	154.2	151.4	142.8	132.1	125.4

[실시에 12]

성분	백분율(%)	무게(g)	성분	백분율(%)	무게(g)
모노클로로벤젠	52.2	200.0	릭스 88B [®]	1.0	4.0
PAPI [®]	3.6	13.9	물	39.3	159.0
HMDA(40%)	3.9	15.1	총 계	100.0	383.0

본 실시예에는 유기용매의 캡슐충진을 설명한 것이다. 각 성분을 첨가하는 순서는 실시예 1에서와 같다. 본 실시예의 모든 공정단계는 실온에서 수행한다. 디아민을 가한 후 믹서를 온화한 속도로 작동시켜 교반한다. 제조된 마이크로캡슐의 입자는 직경이 1 내지 15마이크론이다.

[실시예 13]

성분	백분율(%)	무게(g)	성분	백분율(%)	무게(g)
알라클로르(93%)	33.8	1351.4	PAPI-133 [®]	3.1	124.6
메트리부진(95%)	11.0	440.6	HMDA 40%	3.4	135.3
릭스 88 B [®]	0.9	35.8	물	36.5	1459.6
염화나트륨	11.3	452.7	총계	100.0	3975.0

35.8g의 릭스 88B[®] 나트륨리그노설포네이트 유화제를 함유한 1459.6g의 물에 1351.4g의 알라클로르, 440.6g의 메트리부진 및 124.6g의 PAPI-135[®]을 50°C에서 유화시킨다. 유탁액은 정방형 용기내에서 폴리트론 PT 1020 및 프레미어 분산기를 사용하여 형성시킨다. 이 유탁액에 135.3g의 40% HMDA를 가하고 즉시 폴리트론 작동을 중지한다. 10분 후에 452.7g의 염화나트륨을 현탁액에 용해시킨 다음 병에 넣는다. 수득된 구형의 마이크로캡슐입자는 직경이 1 내지 10마이크론이다.

[실시예 14]

성분	백분율(%)	무게(g)	성분	백분율(%)	무게(g)
알라클로르(93%)	32.0	1254.4	릭스 88B [®]	0.9	34.5
리누론(92%)	12.0	465.2	염화나트륨	11.8	460.0
PAPI-135 [®]	3.1	119.8	물	36.9	1446.4
HMDA 40%	3.3	130.1	총계	100.0	3914.4

제조조건은 실시예 12와 같다. 수득된 마이크로캡슐은 구형이며 크기는 직경이 1 내지 10마이크론이다.

[실시예 15]

성분	백분율(%)	무게(g)	성분	백분율(%)	무게(g)
파라티온(98.5%)	38.8	200.0	질산나트륨	17.7	91.1
PAPI-135 [®]	2.7	13.9	물	36.2	187.0
HMDA 40%	2.9	15.1	총계	100.0	515.7
릭스 88B [®]	1.7	8.6			

8.69g의 릭스 88B[®] 나트륨리그노설포네이트를 함유한 187.0g의 물에 13.9g의 PAPI-135[®]을 함유한 200.0g의 파라티온을 유화시킨다. 유탁액은 폴리트론 PT 1020을 사용하여 믹서용기내에서 형성시킨다. 이 유탁액에 15.1g의 40% HMDA를 가하고 폴리트론 작동을 중지한다. 5분 후에 91.1g의 질산나트륨을 현탁액에 용해시키는데 이때 믹서를 온화하게 작동시켜 교반해 준다. 수득된 마이크로캡슐은 구형이고 크기는 직경이 1 내지 10마이크론이다.

[실시예 16]

캡슐충진하지 않은 알라클로르와 본 발명에 따른 캡슐충진된 알라클로르의 제초작용을 비교한 결과 일반적으로 캡슐충진한 알라클로르는 잡초 및 광엽잡초에 대해 우수한 제초작용을 나타내었다. 캡슐충진된 알라클로르의 작물에 대한 안전도는 캡슐충진하지 않은 알라클로르의 안전도와 유사하며 마이크로캡슐충진된 알라클로르는 캡슐충진하지 않은 알라클로르보다 목화에 대한 안전도가 더 크게 나타났다. 표 II는 표준농업 시험방법에 따라 부라질에서 캡슐충진한 알라클로르와 캡슐충진하지 않은 알라클로르를 사용한 후 6주 후에 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[표 II]

제거율 % (손상)

제 초 제	(kg 유효 성분/Ha)	대 두	목 화	판공	옥수수	아 칸 토 스퍼 머 히 스피 덤	콘 쿠 러 스 에 키 나 투 스	비 덴 스 필 로 사	쭈 바 랭 이	브 라 키 아 리 아 다 키 나 에
알라클로르	3.36	0	53	0	0	97	75	100	100	0
"	5.04	0	93	2	0	99	95	50	98	43
"	6.72	0	92	3	0	93	97	100	99	75
캡슐충진된 알라클로르	3.36	0	5	3	0	58	83	100	98	68
"	5.04	0	50	0	2	85	92	100	98	94
"	6.72	0	7	0	0	99	69	100	100	99

- 1) 아칸토스퍼머 히스피덤 : 평균감염 12주/m²
- 2) 콘쿠러스 에키나투스 : 평균감염 7주/m², 어떤 플롯에서는 제외됨
- 3) 비덴스 필로사 : 평균감염 6주/m², 어떤 플롯에서는 제외됨
- 4) 쭈바랭이 : 평균감염 11주/m², 어떤 플롯에서는 제외됨
- 5) 브라키아리아 플라타기나에 : 평균감염 10주/m², 어떤 플롯에서는 제외됨

[실시에 17]

피, 명아주, 황색향무자, 바랭이, 강아지풀을 24.1cm×13.9cm의 알미농팬에 심는다. 알라클로르(몬산토 회사제품. 상품명 : 랍소[Ⓢ]) 및 마이크로캡슐충진된 공업용 알라클로르를 비율을 달리하여 이종의 팬에 사용한다. 캡슐충진한 알라클로르 및 캡슐충진하지 않은 알라클로르를 담체로서 물을 이용하는 벨트식 분무기를 사용하여 팬에 뿌린다. 처리한 2주 후(WAT) 억제율을 평가하고 기록한다. 각 팬을 방치하여 건조시켜 표면에서의 발육을 제거시킨다. 각 팬에서 높이 1.27cm의 토양을 제거한 후 상기 잡초를 다시 심고 제거한 토양으로 그위를 덮는다. 이때 제초제는 더 사용하지 않는다. 2주 후 2차기록을 한다. 재차 심는 방법은 헥타르당 1.12, 0.56 및 0.28kg의 비율로 하여 부가적 주기법에 따른다. 세번째 주기의 자양을 증진시키기 위해 10ml의 표준영양액을 각 팬에 가한다. 최종 관찰을, 최초 처리 후 48일 즉 처리 후 약 7주 후에 한다. 시험결과를 표 III에 기록하였으며 같은 비율로 사용하였을 때 마이크로캡슐충진된 알라클로르는 캡슐충진하지 않은 알라클로르보다 토양에서의 지속성이 더 길다는 것이 나타났다.

[표 III]

억제율 % (WAT)*

제 초 제	kg/H	피			명 아 주			황 색 향 무 자			바 랭 이			강 아 지 풀		
		2	4	7	2	4	7	2	4	7	2	4	7	2	4	7
알라클로르	1.12	100	70	0	98	20	0	50	0	0	100	60	0	99	85	0
"	0.56	100	35	0	95	0	0	50	0	0	100	35	0	90	50	0
"	0.28	100	0	0	90	0	0	0	0	0	99	0	0	80	20	0
"	0.14	100	0		80	0		0	0		95	0		75	0	
"	0.07	100	0		60	0		0	0		90	0		70	0	
"	0.035	95	0		60	0		0	0		85	0		70	0	
알라클로르	0.0175	80	0		30	0		0	0		60	0		40	0	
"	0.0087	50	0		10	0		0	0		60	0		30	0	
캡슐충진된 알라클로르	1.12	100	85	40	98	50	0	20	40	80	100	85	30	95	95	70
"	0.56	98	70	0	85	40	0	20	10	20	99	85	0	95	98	25
"	0.28	85	65	0	85	15	0	30	5	0	85	75	0	80	95	0
"	0.14	30	35		90	0		0	0		60	40		40	10	
"	0.07	0	30		85	0		0	0		30	30		0	10	
"	0.035	0	5		70	0		0	0		25	0		0	10	
"	0.0175	0	0		65	0		0	0		50	0		0	0	
"	0.0087	0	0		40	0		0	0		30	0		0	0	

* 처리한 수주일 후

[실시예 18]

마이크로캡슐충진한 트리알레이트 및 캡슐충진하지 않은 트리알레이트의 제조작용을 유럽 3지역의 밀밭 야생귀리 및 블랙그라스 잡초로서 비교하였다. 표 IV에 기술된 결과에서 캡슐충진된 트리알레이트는 야생귀리 및 블랙그라스에 대해 캡슐충진하지 않은 트리알레이트를 능가하는 제조작용이 나타났다. 마이크로캡슐충진한 트리알레이트의 수용성현탁액 및 캡슐충진하지 않은 트리알레이트를 표준농업시험방법에 따라 분무하였다.

[표 IV]

억제율 %(손상)

제 초 제	비 율 (kg/ha)	야생귀리	블랙그라스	제 초 제	비 율 (kg/ha)	야생귀리	블랙그라스
트리알레이트분무	1.5	57	—	캡슐충진한 트리알레이트분무	1.5	77	—
"	"	17	26	"	"	77	26
"	"	23	0	"	"	24	22
"	2.25	70	—	"	2.5	85	—
"	"	57	40	"	"	85	39
"	"	24	34	"	"	62	40

상기에서 본 발명의 장점을 기술한 이외에도 제조제 또는 살충제의 마이크로캡슐충진은 일반적으로 통상적인 제조제 또는 살충제보다 여러가지 이점이 있다. 즉 마이크로캡슐충진한 제조제는 포유동물의 독성을 감소시키며 제조제의 작용을 연장시킨다. 제조제의 휘발성이 문제가 되나 마이크로캡슐충진으로 휘발로 인한 손실이 감소되며 따라서 이러한 손실로 인한 제조제의 작용이 감소되는 것을 방지할 수 있다. 때로는 마이크로캡슐충진된 제조제는 어떤 작물에 대해 식물독성을 감소시키므로 이로인해 제조제의 작물안정성이 증진된다. 또한 제조제의 마이크로캡슐충진으로 환경요인에 의한 퇴화로부터 제조제를 보호하며 제조제가 토양으로 용해되어가는 것이 감소되고 토양에서의 제조제의 지속성이 증진된다. 마이크로캡슐충진된 제조제는 통상적인 제조제와는 달리 바람직하고 유익한 제조제로 만들어주는 여러가지 이점이 있음을 알 수 있다.

따라서 본 발명 목적의 하나로서는 폴리우레아의 캡슐충진 벽내에 함유된 마이크로캡슐 제조제를 물에 현탁시킨 제조성 조성물을 제공하는데 있다. 상술한 형태의 제조제는 이러한 조성물, 바람직하기는 아세트아닐리드 및 티올카바메이트형 제조제 특히 알라클로르, 부타클로르, 프로파클로르 및 트리알레이트와 같은 조성물에 사용되고 있다. 이러한 조성물에 존재하는 제조제의 농도는 1 당 480g 또는 그이상, 바람직하기는 1 당 480g 내지 700g이고 더욱 바람직하기로는 1 당 480 내지 600g이다. 폴리우레아의 캡슐충진 벽은 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 및 상술한 형태의 다관능성 아민과의 반응생성물이다. 폴리메틸렌 폴리페닐-이소시아네이트의 농도는 조성물내에 존재하는 제조제의 무게에 대해 3.5% 내지 21.0%이고 다관능성아민 농도는 1.5% 내지 9.0%이다.

마이크로캡슐 외에도 상술한 형태의 리그닌설포네이트 유화제 및 임의로 부동제, 분산제, 염류, 비오사이드등과 같은 제제성분을 물에 함유시킨다. 리그닌설포네이트의 농도는 조성물내에 존재하는 제조제의 무게에 대해 0.5% 내지 1.50%이다.

상술한 실시예로서 본 발명을 제한하는 것은 아니며 본 발명의 범위내에서 다른 방법으로 수행할 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

리그닌설포네이트의 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 또는 암모늄염 유화제를 함유한 수용성층에, 수불용성물질중 주로 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트가 용해되어 있는 수불용성층을 분산시켜 수용성층의 수불용성층 분산액을 형성시키고 이 분산액에 다관능성 아민을 교반하면서 가함으로써 아민과 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트가 반응하여 상기 수불용성물질 주변에 폴리우레아 셀벽을 형성시킴을 특징으로 하는 폴리우레아 셀벽내에 수불용성물질을 캡슐충진하는 방법.