(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월20일
(11) 등록번호 10-2491675
(24) 등록일자 2023년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/11 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) *A61Q 13/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/11 (2013.01)
A61K 8/19 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0168686
(22) 출원일자 2017년12월08일
심사청구일자 2020년06월09일
(65) 공개번호 10-2019-0068369
(43) 공개일자 2019년06월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090019211 A*
WO2010084480 A2*
US20160168508 A1*
Ha Na Jeon et al. Polymer(Korea). Vol. 36, No. 5, pp. 668-676*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
주식회사 엘지생활건강
서울특별시 종로구 새문안로 58 (신문로2가)
(72) 발명자
김현주
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김찬중
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

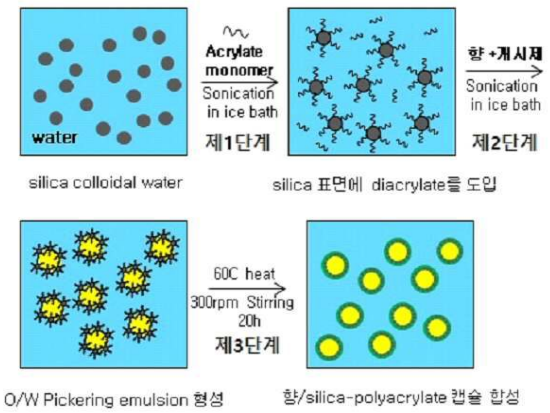
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **마이크로캡슐의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에서는 생분해가 가능한 에스터 그룹을 포함한 아크릴계 모노머를 이용하여 피커링 에멀젼을 제조한 후, 이의 중합을 통해 사용 후에도 향기 지속성이 우수하고, 상기 에스터 그룹의 생분해됨으로써 친환경적인 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A61K 8/8152 (2013.01)
A61Q 13/00 (2013.01)
A61K 2800/56 (2013.01)
(72) 발명자
조윤진
대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원
최재훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
오정환
대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원
임연희
대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원
안수환
대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원
차경온
대전광역시 유성구 가정로 175 LG생활건강기술원

명 세 서

청구범위

청구항 1

무기 나노 입자 표면에 물에 대한 용해도가 1 내지 100 g/L인 아크릴계 모노머를 흡착시키는 제1단계;

표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 유용성 개시제를 녹인 향오일을 첨가하고 얼음조에서 초음파 처리하여 수중유형 피커링 에멀젼(O/W pickering emulsion)을 형성하는 제2단계; 및

상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계;를 포함하며,

상기 제1단계는 무기나노입자 콜로이달 수용액에 물에 대한 용해도가 1 내지 100 g/L인 아크릴계 모노머를 첨가하고, 얼음조에서 초음파 분산 처리하여 무기나노입자 표면에 아크릴계 모노머를 흡착하는 단계를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 모노머는 물에 대한 용해도가 5 내지 50 g/L인 마이크로캡슐의 제조방법.

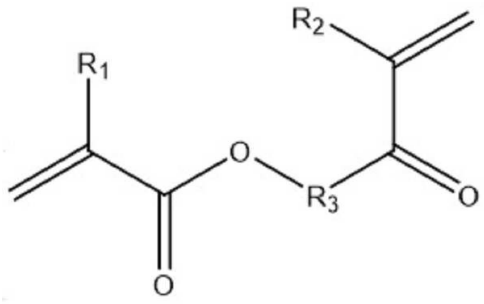
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 디아크릴계 모노머 및 화학식 2로 표시되는 모노아크릴계 모노머 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

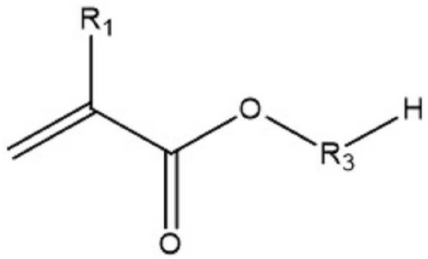
마이크로캡슐의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R_3는 $-(CH_2CR_4H-O)_m$, $-(CH_2CR_4H)_mO$, 또는 $-(CH_2CH(OH)CH_2-O)_m$ (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R_4는 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1은 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R_3는 $-(CH_2CR_4H-O)_m$, $-(CH_2CR_4H)_mO$, 또는 $-(CH_2CH(OH)CH_2-O)_m$ (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R_4는 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 아크릴계 모노머는 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기 나노 입자는 2nm 내지 100nm의 평균입경을 갖는 실리카, 티타니아, 메탈옥사이드, 노블메탈, 인회석 및 석회석으로 이루어진 군에서 선택되는 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 피커링 에멀젼은 전체 용액 함량을 기준으로 수상인 물이 60 내지 80 중량%를 차지하며, 무기 나노 입자 0.1 내지 16 중량% 및 아크릴계 모노머 0.2 내지 25 중량% 및 향 2 내지 36 중량%를 포함하는 용액인,

마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안 수중유형 피커링 에멀젼의 라디칼 중합을 진행하여, 마이크로캡슐을 형성하는 단계를 포함하는,

마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

향 캡슐의 총 중량을 기준으로, 무기나노입자 0.5 내지 40 중량%, 아크릴계 모노머 1 내지 60 중량% 및 향 10 내지 90 중량%를 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 평균입경 0.1㎛ 내지 1000㎛의 향성분을 함유한 무기나노입자-아크릴 수지 복합 캡슐을 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하고 종래보다 생분해성이 향상됨으로써, 사용후에도 향기 지속성을 가지는 친환경 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 모발 린스, 바디와쉬, 섬유유연제 등에 사용되는 향오일 마이크로캡슐의 제조에 대한 다양한 방법들이 알려져 있다.

[0003] 그러나, 기존의 대부분 방법은 향오일을 계면활성 고분자나 나노입자를 이용하여 에멀젼 액적을 형성한 후, 멜라민-포름알데히드, 우레아, 우레탄 등의 수지를 에멀젼 향 액적 표면에서 축중합하여 캡슐화하고 있다. 이렇게 제조된 향캡슐은 향 담지력, 담지효율은 우수하나, 사용 후 캡슐이 분해가 되지 않아 환경적으로 문제가 되고 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 바이오 고분자 (검아라빅, 전분, 셀루로오스, 젤라틴 알지네이트, 알부민 등) 및 변성 바이오 고분자 (에틸 셀룰로오스, CMC, HPMC, HPMC-AS)를 사용하여 향마이크로 캡슐을 제조하려는 시도들이 있었다. 하지만, 상기 고분자들은 물 혹은 향오일에 의해 팽윤될 수 있기 때문에 향에 대한 담지력이 매우 약하다.

[0005] 또 다른 방법은, 친수성 실리카 나노입자와 다이알킬 아디페이트를 사용하여 oil-in-water Picking emulsion을 제조하는 방법을 제시한 바 있다 (Soft Matter, Pickering emulsions stabilized by hydrophilic nanoparticles: *in situ* surface modification by oil, Binks et al., 2016, 12, 6858~6867)

[0006] 하지만 이렇게 제조된 피커링 에멀젼(Picking emulsion)은 산, 염기, 온도 등의 주변 환경에 취약하여 에멀젼이 쉽게 파괴되므로, 원하는 마이크로캡슐을 제조하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하여, 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하고 생분해성이 향상됨으로써, 사용후에도 향기 지속성을 가지는 친환경 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 무기 나노 입자 표면에 물에 대한 용해도가 1 내지 100 g/L인 아크릴계 모노머를 흡착시키는 제1단계;

[0011] 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하여 에멀젼을 형성하는 제2단계; 및

[0012] 상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계;

[0013] 를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에서는 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하고 종래보다 생분해성이 향상됨으로써, 사용후에도 향기 지속성을 가지는 친환경적인 무기나노입자-아크릴 수지 복합 마이크로캡슐을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 마이크로캡슐의 제조방법에 대한 원리를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 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.

[0020] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 마이크로캡슐의 제조방법과, 이를 이용하여 제조한 마이크로캡슐에 대해 설명하기로 한다.

[0022] 본 발명은 종래 문제를 해결하기 위하여 무기나노입자-아크릴수지 복합 캡슐을 형성하는 방법을 제시한다.

[0023] 즉, 본 발명에서는 피커링 에멀젼(Pickering emulsion) 방식으로 안정적인 향 에멀젼을 만든 후, 무기나노입자 표면에 흡착(adsorption)되어 있는 아크릴레이트를 라디칼 중합함으로써 향(Oil)/무기나노입자-아크릴수지 마이크로캡슐을 합성할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 피커링 에멀젼을 사용하여 가교된 폴리아크릴레이트 캡슐은 구조 내 에스터(ester)기가 가수분해로 생분해되어, 종래보다 친환경적인 향캡슐을 제조할 수 있다.

[0026] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 무기 나노 입자 표면에 물에 대한 용해도가 1 내지 100 g/L인 아크릴계 모노머를 흡착시키는 제1단계; 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하여 에멀젼을 형성하는 제2단계; 및 상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계;를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법이 제공된다.

[0028] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

[0029] 아래에서는, 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 마이크로캡슐의 제조방법에 있어서, 도면을 참고하여 각 단계별로 설명하고자 한다.

[0030] 상술한 제1단계는 친수성 무기 나노 입자 표면에 아크릴계 모노머를 흡착시키는 단계이다.

[0031] 바람직하게, 상기 무기 나노 입자는 친수성을 갖는 입자라면 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 상기 무기 나노입자는 2nm 내지 100nm의 평균입경을 갖는 실리카, 티타니아, 메탈옥사이드, 노블메탈, 인회석 및 석회석으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 더 바람직하게, 상기 무기 나노입자의 평균 입경은 5nm 내지 50nm일 수 있다.

[0032] 가장 바람직하게, 상기 무기 나노 입자는 2nm 내지 100nm 혹은 5 내지 50nm의 평균 입경을 갖는 실리카 또는 티타니아가 사용될 수 있다.

[0034] 또한, 상기 제1단계에서 무기 나노 입자는 콜로이달 수용액 상태로 사용될 수 있으며, 콜로이달 수용액에 아크릴계 모노머를 분산 처리하는 과정을 거치므로, 향오일 첨가시 안정적인 피커링 에멀젼이 형성되도록 할 수 있다.

[0035] 따라서, 상기 제1단계는 실리카 콜로이달 수용액을 사용하여 아크릴계 모노머를 첨가하고, 분산 처리하여, 실리

카 표면에 아크릴계 모노머를 흡착하는 단계를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 분산 처리 방법은 실리카와 같은 무기 나노 입자를 콜로이달 수용액 상태로 만드는 조건이면 그 방법이 제한되지 않으며, 일례로 초음파 처리 방법이 사용될 수 있다.

[0038] 더 구체적으로, 도 1에 기재된 바대로, 무기 나노 입자로 친수성 실리카를 사용하는 것을 예로 들어 설명한다.

[0039] 본 발명에서는 친수성 실리카(hydrophillic silica)에 아크릴 계열의 모노머를 초음파 처리함으로써, 상기 실리카 표면에 아크릴계 모노머를 흡착시키는 것이기 때문에, 무기 나노입자(바람직하게 실리카)에 안정적으로 향 피커링 에멀젼이 형성된다. 또, 이러한 안정적인 피커링 에멀젼은 향에 녹여 놓은 라디칼 개시제의 개시반응에 의한 라디칼 중합으로 실리카-아크릴레이트 마이크로캡슐을 제조할 수 있다.

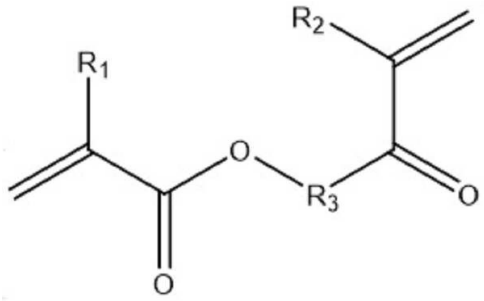
[0040] 즉, 상기 친수성 무기 나노 입자(실리카 나노 입자) 표면에 아크릴레이트 또는 디아크릴레이트 모노머와 같은 아크릴계 모노머를 흡착시킨 후 향오일의 피커링 에멀젼을 형성 후, 바로 프리라디칼 중합으로 캡슐을 형성한다.

[0042] 상기 아크릴계 모노머는 생분해가 가능한 에스터 그룹을 포함하며, 물에 대한 용해도(water solubility)가 1~100 g/L인 것이 특징이며, 단독 또는 혼합 사용 가능하다. 상기 물 용해도의 온도 조건은 상온 25℃을 기준으로 할 수 있다.

[0043] 더 바람직하게, 본 발명에 따르면 상기 아크릴계 모노머는 물에 대한 용해도(water solubility)가 5~50g/L가 되는 것으로 사용할 수 있다.

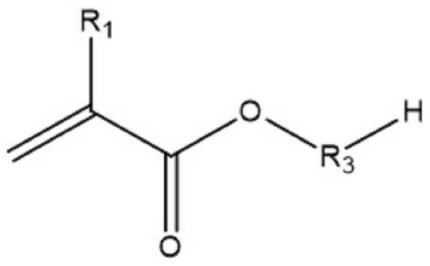
[0045] 이러한 상기 아크릴계 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 디아크릴계 모노머 및 화학식 2로 표시되는 모노아크릴계 모노머 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다:

[0046] [화학식 1]

[0047] 

[0048] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R_3는 $-(CH_2CR_4H-O)_m$, $-(CH_2CR_4H)_mO$, 또는 $-(CH_2CH(OH)CH_2-O)_m$ (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R_4는 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고,

[0049] [화학식 2]

[0050] 

[0051] 상기 화학식 2에서, R_1은 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R_3는 $-(CH_2CR_4H-O)_m$, $-(CH_2CR_4H)_mO$, 또는 $-(CH_2CH(OH)CH_2-O)_m$ (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R_4는 수소 또는 $-(CH_2)_nCH_3$ (n은 0 내지 5의 정수임)이다.

[0053] 바람직하게, 상술한 바대로 본 발명에서는 물에 대한 용해도가 5 내지 50 g/L인 아크릴계 모노머를 사용할 수 있다. 이러한 아크릴계 모노머의 구체적인 예는 하기 표 1과 같이, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌

글리콜 디아크릴레이트 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

표 1

[0054]

단량체	물 용해도 (G/L)
E-TMPTA	0.9
디프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (Dipropyleneglycol diacrylate, DPGDA)	5.2
디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (Diethyleneglycole diacrylate, DEGDA)	10-50
테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (Tetraethylene glycol Dimethacrylate, TeEGDMA)	53

[0055] 또한, 상기 제1단계에서, 무기나노입자 표면에 아크릴계 모노머를 흡착시킬 때, 초음파 처리 방법이 사용되는 경우, 다음의 방법으로 진행될 수 있다.

[0056] 즉, 상기 제1단계는 무기나노입자 콜로이달 수용액을 사용하여 아크릴계 모노머를 첨가하고, 1분 내지 30분 동안 초음파 처리하여, 무기나노입자 표면에 아크릴계 모노머를 흡착하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 초음파 처리는 얼음조와 같은 낮은 온도 조건에서 진행하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 무기나노입자는 5nm 내지 50nm의 평균입경을 가질 수 있다.

[0059] 한편, 상기 제2단계는 상기 제1단계에서 제조된 무기 나노 입자 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기 나노 입자에 향오일을 첨가하여 에멀젼을 형성하는 단계일 수 있다.

[0060] 상기 제2단계에서 형성된 에멀젼은 피커링 에멀젼일 수 있다.

[0062] 구체적으로, 상기 제2단계는 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하고, 1분 내지 30분 동안 초음파 처리하여, 수중유형 피커링 에멀젼(O/W pickering emulsion)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 초음파 처리는 얼음조와 같은 낮은 온도 조건에서 진행하는 것이 바람직하다(도 1의 제2단계).

[0064] 상기 제2단계에서 향오일 사용시, 향오일에 유용성 개시제를 용해하여 사용할 수 있다.

[0065] 상기 유용성 개시제는 아조계열 및 과산화물계열로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 될 수 있다. 상기 유용성 개시제는 분말 형태로서 그 사용량은 크게 제한되지는 않으며, 향오일에 용해될 정도의 양이라면 이 분야에 잘 알려진 함량에 따라 사용될 수 있다. 또한, 일발적인 시판 제품을 사용할 수 있다.

[0067] 한편, 본 발명에서 마이크로캡슐을 제조할 때, 무기 나노 입자와 아크릴계 모노머 및 향오일은 물을 포함한 콜로이달 수용액에 첨가되므로, 피커링 에멀젼 용액의 전체 함량을 기준으로 무기 나노 입자, 아크릴계 모노머 및 향오일의 함량을 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0068] 바람직한 일례를 들면, 본 발명에서 중합을 진행하기 전, 제3단계의 피커링 에멀젼 용액은 물, 무기 나노 입자, 아크릴계 모노머 및 향을 포함하는 용액일 수 있다.

[0069] 또한, 상기 피커링 에멀젼 용액은 전체 용액 함량을 기준으로 수상인 물이 60 내지 80 중량%를 차지하며, 무기 나노 입자 0.1 내지 16 중량% 및 아크릴계 모노머 0.2 내지 25 중량% 및 향 2 내지 36 중량%를 포함하도록 사용될 수 있다.

[0071] 상기 무기나노입자의 함량이 0.1 중량% 미만이면 에멀젼이 1000 ㎛ 이상으로 형성되고, 16 중량%를 초과하면 에멀젼이 0.1 ㎛ 이하로 형성되는 문제가 있다.

[0073] 상기 아크릴계 모노머의 함량이 0.2 중량% 미만이면 피커링에멀젼 형성이 불가하거나, 무기나노입자-폴리아크릴수지 캡슐 형성이 불가한 문제가 있고, 25 중량%를 초과하면 무기나노입자에 흡착되지 않고 중합반응에 참여하지 않는 아크릴계 모노머가 수상에 다량 잔류하는 문제가 있다.

[0075] 상기 향 함량이 2 중량% 미만이면 캡슐이 너무 두꺼워 향이 방출되지 않는 문제가 있고, 36 중량%를 초과하면 불안정한 에멀젼 형성되어 캡슐의 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0077] 한편, 제3단계는 상기 제2단계의 얻은 피커링 에멀젼의 중합을 진행하는 단계이다.

[0078] 상술한 방법에 따라, 피커링 에멀젼이 얻어지면, 일정 조건하에 라디칼 중합을 진행함으로써, 향/무기나노입자-폴리아크릴레이트 캡슐이 합성되게 된다.

[0080] 바람직하게, 상기 제3단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안 수중유형 피커링 에멀젼의 라디칼 중합을 진행하여, 마이크로캡슐을 형성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 상기 중합시 교반 조건은 100 내지 700 rpm, 바람직하게 200 내지 400 rpm이 될 수 있다. 또한, 상기 중합은 질소 퍼징 등을 통한 불활성한 조건에서 진행될 수 있다.

[0082] 상기 제3단계의 중합 후, 필요에 따라 농축 또는/및 건조 과정을 추가로 진행할 수 있고, 그 조건이 제한되지는 않는다.

[0084] 상기 제3단계의 중합을 통해 얻어진 마이크로캡슐은 무기 나노 입자, 아크릴계 모노머 및 향으로 이루어져 있다.

[0085] 바람직하게, 본원의 마이크로캡슐은 향캡슐을 의미하는 것으로서, 향 캡슐의 총 중량을 기준으로, 무기나노입자 0.5 내지 40 중량%, 아크릴계 모노머 1 내지 60 중량% 및 향 10 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.

[0086] 또한, 본 발명의 마이크로캡슐은 평균입경 0.1㎛ 내지 1000㎛의 향성분을 함유한 무기나노입자-아크릴 수지 복합 캡슐의 형태로 제공될 수 있다.

[0087] 특히, 본 발명의 무기나노입자-아크릴레이트 복합 캡슐은 물에 팽윤되지 않으므로 향 담지력이 우수하면서도 에스터그룹이 생분해되어 친환경적이다.

[0089] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

[0091] **실시예 1**

[0092] 제1단계

[0093] 친수성 실리카 (25nm) 0.4g을 물 50ml 에 분산시켜 실리카 콜로이달 수용액을 제조한 후, 물에 대한 용해도가 25 g/L 정도인 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 3g을 첨가하여 얼음조에서 20분 동안 초음파(sonication) 처리하여, 실리카 표면에 아크릴계 모노머를 흡착시켰다.

[0094] 제2단계

[0095] 이후, 상기 용액에 유용성 개시제를 녹인 향 오일(Oil)을 20g넣고, 얼음조에서 다시 20분 동안 초음파(sonication) 처리 해주면서, 피커링 에멀젼(Pickering emulsion)을 제조하였다.

[0096] 제3단계

[0097] 이어서, 상기 용액을 컨덴서를 연결해 둔 3구 둥근 플라스크에 넣고 밀폐시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 N_2 bubbling을 약 30분 가량 해준 후, 60℃로 가열된 오일조(Oil bath)에서 라디칼 중합반응을 20시간 진행하여 향 / 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0099] **실시예 2**

[0100] 친수성 실리카 대신, 친수성 티타니아(TiO_2)(25nm) 0.4g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 향/ 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0102] **비교예 1**

[0103] 평균입경 20nm의 실리카를 함유한 실리카 콜로이달 수용액에 향오일 20g을 첨가하여 오일상의 피커링 에멀젼을 제조하였다.

[0104] 안정한 에멀젼 상태를 유지하기 위해 SMA (styrene maleic anhydride copolymer) 1.6g을 첨가하고, 위 용액의 pH를 4-6으로 만들어 주었다.

[0105] 여기에 pre-MF(pre-Melamine formaldehyde) 용액 (pH 8.5-9)을 천천히 떨어뜨린 후, 온도를 50~70℃로 올려주고 3시간 정도 반응시켜 실리카-MF 마이크로 캡슐을 합성하였다.

[0107] **비교예 2**

[0108] 에틸아세테이트를 포화시킨 물에 계면활성제 (tween80) 1% 농도로 첨가하여 수상을 준비하였다.

[0109] 에틸 아세테이트에 EC(Ethyl cellulose)를 20% 농도로 녹이고 여기에 향(Oil)을 EC와 1:1의 중량비율로 혼합하여 코어 용액을 준비하였다.

[0110] 에틸 아세테이트를 포화시킨 물 100ml에 준비한 코어 용액 30ml을 넣고 ultra turrax를 이용하여 에멀젼을 만들었다.

[0111] 만들어진 향 에멀젼 용액을 약 60℃로 가열하고, 500rpm으로 교반하면 에틸 아세테이트가 제거되면서 향/EC 마이크로 캡슐이 합성되었다.

[0113] **비교예 3**

[0114] 제1단계

[0115] 친수성 실리카 25nm) 1g를 물 87.5g에 분산시켜 실리카 콜로이달 수용액을 제조한 후, 물에 대한 용해도가 0.9 g/L 정도인 E-TMPTA 10g를 첨가하여 얼음조에서 20분 동안 초음파(sonication) 처리하였다.

[0116] 제2단계

[0117] 이후, 상기 용액에 유용성 개시제를 녹인 향 오일(Oil)을 20g넣고, 얼음조에서 다시 20분 동안 초음파(sonication) 처리 해주면서, 피커링 에멀젼(Pickering emulsion)을 만들었다.

[0118] 제3단계

[0119] 이어서, 상기 용액을 컨덴서를 연결해 둔 3구 둥근 플라스크에 넣고 밀폐시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 N_2 bubbling을 약 30분 가량 해준 후, 60℃로 가열된 오일조(Oil bath)에서 라디칼 중합반응을 20시간 진행하여 향 / 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하고자 하였다.

[0120] 그러나, E-TMPTA의 낮은 water solubility때문에 불안정한 에멀젼 형성으로 인해, 캡슐화가 잘 진행되지 않았다.

[0121] 즉, 캡슐 합성 후에 에멀젼을 이루지 못한 향(Oil)이 떠다니고, 만들어진 캡슐의 형상도 매끈하지 않음을 확인하였다.

[0123] **실험예**

[0124] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에 대하여 향담지 효율 평가를 진행하였고, 결과를 표 2에 나타내었다.

[0125] * 시험조건

[0126] - 일반세탁기 평가 : 시험 시편은 시판되는 100% 면타올(30*20cm) 시편을 준비한 다음, 일반 세탁세제를 표준사용량 사용하고 세탁기로 5회 반복세탁한 후 탈수한 것을 사용하였다.

[0127] 본 발명의 조성물(즉, 마이크로캡슐)을 1% 수용액으로 만든 다음, 교반식 세탁기에 표준사용량(0.67㎖/1l 세탁수)을 기준으로 사용한 각각의 헹굼물(20)에 행굼코스로 처리하고 탈수 후 시험편을 꺼내었다. 그리고, 시험편을 신장되거나 뒤틀리지 않게 하여 20, 60% RH조건에서 24시간 망 건조(flat dry)한 다음 숙련된 panelist의 관능 평가 시험에 의하여 향의 강도 정도를 점수로서 최저 1점에서 최고 5점까지 부여하게 하고 이것을 3회 이상 반복하여 그 평균값으로서 잔향효과를 측정하였다. 기타 세부 시험 조건은 한국환경산업기술원의 환경표지인증기준 중 EL306(섬유유연제)내 시험방법에 준한다.

[0128] - 담금세탁 평가 : 시험 시편은 시판되는 100% 면타올(30*20cm) 시편을 준비한 다음, 일반 세탁세제를 표준사용량 사용하고 세탁기로 5회 반복세탁한 후 탈수한 것을 사용하였다. 본 발명의 조성물(즉, 마이크로캡슐)을 0.2% 수용액으로 만든 내용물에, 시편험을 10분 동안 담근 후 꺼내었다. 그리고, 상기 시험편을 신장되거나 뒤틀리지 않게 하여 20, 60% RH조건에서 24시간 망 건조(flat dry)한 다음 숙련된 panelist의 관능 평가 시험에 의하여 향의 강도 정도를 점수로서 최저 1점에서 최고 5점까지 부여하게 하고 이것을 3회 이상 반복하여 그 평균값으로서 잔향효과를 측정하였다. 기타 세부 시험 조건은 한국환경산업기술원의 환경표지인증기준 중 EL306(섬유유연제)내 시험방법에 준한다.

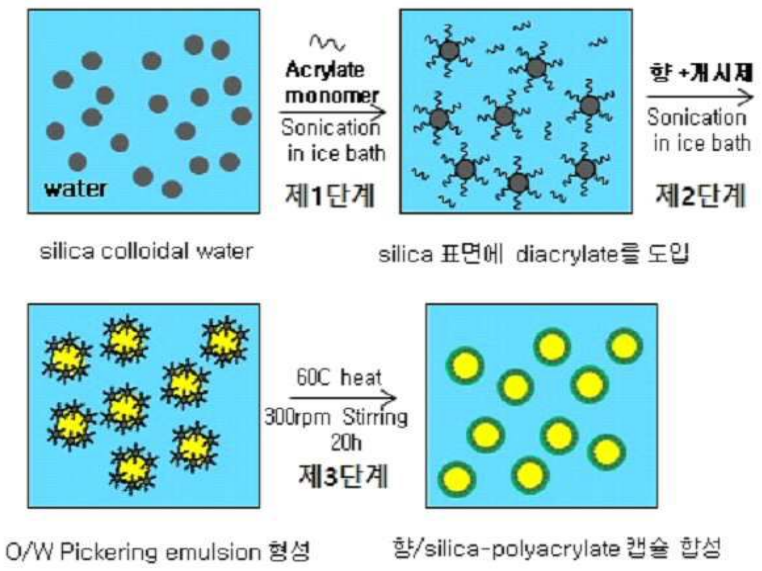
표 2

[0130]

		Free향	실시예1 향/실리카-아크릴수지캡슐	실시예2 향/TiO_2-아크릴수지캡슐	비교예1 향/멜라민 캡슐	비교예2 향/에틸셀룰로오스캡슐	비교예3 향/실리카-ETMPTA 캡슐
일반 세탁기 평가	세탁 직후	3	2.3	2.3	2.5	3.2	2.9
	건조 후 (1일/2일)	2/1.5	3.8/3	3.7/3	4/3.5	2.2/1.5	2/1.8
담금 세탁 평가	세탁 직후	3.5	2.5	2.4	2.5	3.3	3.3
	건조 후 (1일/2일)	2/1.5	2.3/2	2.4/2	2.5/2	1.5/1.5	2/1.9

[0131] 상기 표 2의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 1 및 2는 비교예 1 내지 3에 비해, 일반 세탁 및 담금 세탁 평가에서, 모두 우수한 향지속성이 유지됨을 확인하였다.

[0132] 한편, 비교예 1은 일반 세탁 및 담금 세탁 평가에서, 본원과 동등한 결과를 나타냈지만, 사용후 캡슐이 분해가 되지 않아 환경문제를 초래하였다. 또한, 비교예 2 내지 3은 고분자들이 향에 대한 담지력이 약하여, 일반 세탁 및 담금 세탁 평가에서 향 지속성이 낮았다.

도면

도면1