



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114423518 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(21) 申请号 202080066361.X

(22) 申请日 2020.09.10

(30) 优先权数据

2019-178734 2019.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/034221 2020.09.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/065400 JA 2021.04.08

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 林慎也 有冈大辅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B01J 13/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书27页 附图1页

(54) 发明名称

微胶囊、微胶囊的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种内含水或水溶性化合物且耐泄漏性及形状稳定性优异的微胶囊。并且,提供一种上述微胶囊的制造方法。本发明的微胶囊为内含水及水溶性化合物中的至少一方的微胶囊,其中,上述微胶囊的胶囊壁包含具有源自ClogP值为0.70以上的疏水性单体的重复单元和源自ClogP值小于0.70的亲水性单体的重复单元的树脂,且满足下述式(1)的关系。式(1) $\delta/D_m \leq 0.40$ 。 δ 表示上述微胶囊的数均壁厚(μm)。 D_m 表示上述微胶囊的体积基准的中值粒径(μm)。

1. 一种微胶囊,其内含水及水溶性化合物中的至少一方,
所述微胶囊的胶囊壁包含具有源自ClogP值为0.70以上的疏水性单体的重复单元和源自ClogP值小于0.70的亲水性单体的重复单元的树脂,
且满足下述式(1)的关系,
式(1) $\delta/D_m \leq 0.40$
 δ 表示所述微胶囊的数均壁厚,单位 μm , D_m 表示所述微胶囊的体积基准的中值粒径,单位为 μm 。
2. 根据权利要求1所述的微胶囊,其中,
所述中值粒径为 $7\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的微胶囊,其中,
源自所述亲水性单体的重复单元的含量相对于所述树脂的所有重复单元为32质量%以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的微胶囊,其中,
所述疏水性单体包含多官能的疏水性单体。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的微胶囊,其中,
所述亲水性单体包含选自(甲基)丙烯酸、ClogP值小于0.70的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值小于0.70的(甲基)丙烯酰胺类中的至少一种单体。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的微胶囊,其中,
所述疏水性单体包含选自ClogP值为0.70以上的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值为0.70以上的苯乙烯类中的至少一种单体。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的微胶囊,其中,
所述疏水性单体包含ClogP值为1.90以上的(甲基)丙烯酸酯类。
8. 一种微胶囊的制造方法,其为权利要求1至7中任一项所述的微胶囊的制造方法,所述制造方法包括:
工序A1,准备包含所述亲水性单体及水的水相;
工序B1,准备包含所述疏水性单体及非水溶性溶剂的油相;
工序C,使所述水相分散于所述油相中而制备乳化液;及
工序D,使所述疏水性单体及所述亲水性单体聚合而形成所述胶囊壁,来形成内含所述水的所述微胶囊。
9. 一种微胶囊的制造方法,其为权利要求1至7中任一项所述的微胶囊的制造方法,所述制造方法包括:
工序A2,准备包含水的水相;
工序B2,准备包含所述疏水性单体、所述亲水性单体及非水溶性溶剂的油相;
工序C,使所述水相分散于所述油相中而制备乳化液;及
工序D,使所述疏水性单体及所述亲水性单体聚合而形成所述胶囊壁,来形成内含所述水的所述微胶囊。
10. 根据权利要求8或9所述的微胶囊的制造方法,其中,
所述水相还包含所述水溶性化合物,
在所述工序D中,形成内含所述水及所述水溶性化合物的所述微胶囊。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的微胶囊的制造方法, 其中,
在所述乳化液中, 所述亲水性单体的含量相对于所述疏水性单体与所述亲水性单体的合计含量为1质量%~25质量%。

微胶囊、微胶囊的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微胶囊及微胶囊的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,微胶囊在内含并保护香料、染料、蓄热材料、粘接剂的固化剂、医药品成分等功能性材料及响应于刺激而释放功能性材料等方面能够提供新的价值,因此受到关注。

[0003] 例如,在专利文献1中提出有“一种核壳结构的微胶囊,其特征在于,在水中的溶解度为5重量%以上的环氧树脂用固化剂和/或固化促进剂被聚合物包覆……”。

[0004] 在专利文献2中提出有“一种微胶囊分散体,其包含微胶囊,该微胶囊包含亲水性胶囊核及…(略)…胶囊壁聚合物,该微胶囊分散于疏水性稀释剂中。”。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-164722号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2015-507529号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 要求内含水或水溶性化合物作为微胶囊的核。本发明人等发现,对于内含水或水溶性化合物作为核的现有的微胶囊(例如,专利文献1及2中所记载的微胶囊),关于能够抑制核成分的漏出的耐泄漏性或微胶囊的形状稳定性有改善的余地。

[0011] 本发明鉴于上述情况,其课题在于提供一种内含水或水溶性化合物且耐泄漏性及形状稳定性优异的微胶囊。并且,课题在于提供一种上述微胶囊的制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人对上述课题进行了深入研究,其结果发现,通过以下构成,能够解决上述课题。

[0014] (1)

[0015] 一种微胶囊,其内含水及水溶性化合物中的至少一方,

[0016] 上述微胶囊的胶囊壁包含具有源自 C_{logP} 值为0.70以上的疏水性单体的重复单元和源自 C_{logP} 值小于0.70的亲水性单体的重复单元的树脂,

[0017] 且满足下述式(1)的关系。

[0018] 式(1) $\delta/D_m \leq 0.40$

[0019] δ 表示上述微胶囊的数均壁厚(μm)。 D_m 表示上述微胶囊的体积基准的中值粒径(μm)。

[0020] (2)

[0021] 根据(1)所述的微胶囊,其中,上述中值粒径为7~200 μm 。

[0022] (3)

[0023] 根据(1)或(2)所述的微胶囊,其中,源自上述亲水性单体的重复单元的含量相对于上述树脂的所有重复单元为32质量%以下。

[0024] (4)

[0025] 根据(1)至(3)中任一项所述的微胶囊,其中,上述疏水性单体包含多官能的疏水性单体。

[0026] (5)

[0027] 根据(1)至(4)中任一项所述的微胶囊,其中,上述亲水性单体包含选自(甲基)丙烯酸、ClogP值小于0.70的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值小于0.70的(甲基)丙烯酰胺类中的至少一种单体。

[0028] (6)

[0029] 根据(1)至(5)中任一项所述的微胶囊,其中,上述疏水性单体包含选自ClogP值为0.70以上的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值为0.70以上的苯乙烯类中的至少一种单体。

[0030] (7)

[0031] 根据(1)至(6)中任一项所述的微胶囊,其中,上述疏水性单体包含ClogP值为1.90以上的(甲基)丙烯酸酯类。

[0032] (8)

[0033] 一种微胶囊的制造方法,其为(1)至(7)中任一项所述的微胶囊的制造方法,所述制造方法包括:

[0034] 工序A1,准备包含上述亲水性单体及水的水相;

[0035] 工序B1,准备包含上述疏水性单体及非水溶性溶剂的油相;

[0036] 工序C,使上述水相分散于上述油相中而制备乳化液;及

[0037] 工序D,使上述疏水性单体及上述亲水性单体聚合而形成上述胶囊壁,来形成内含上述水的上述微胶囊。

[0038] (9)

[0039] 一种微胶囊的制造方法,其为(1)至(7)中任一项所述的微胶囊的制造方法,所述制造方法包括:

[0040] 工序A2,准备包含水的水相;

[0041] 工序B2,准备包含上述疏水性单体、上述亲水性单体及非水溶性溶剂的油相;

[0042] 工序C,使上述水相分散于上述油相中而制备乳化液;及

[0043] 工序D,使上述疏水性单体及上述亲水性单体聚合而形成上述胶囊壁,来形成内含上述水的上述微胶囊。

[0044] (10)

[0045] 根据(8)或(9)所述的微胶囊的制造方法,其中,上述水相还包含上述水溶性化合物,

[0046] 在上述工序D中,形成内含上述水及上述水溶性化合物的上述微胶囊。

[0047] (11)

[0048] 根据(8)至(10)中任一项所述的微胶囊的制造方法,其中,在上述乳化液中,上述亲水性单体的含量相对于上述疏水性单体与上述亲水性单体的合计含量为1~25质量%。

[0049] 发明效果

[0050] 根据本发明,能够提供一种内含水或水溶性化合物且耐泄漏性及形状稳定性优异的微胶囊。并且,能够提供一种上述微胶囊的制造方法。

附图说明

[0051] 图1是实施例12中的微胶囊的截面的显微镜照片。

[0052] 图2是比较例2中的微胶囊的截面的显微镜照片。

具体实施方式

[0053] 以下,对本发明进行详细说明。

[0054] 另外,在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0055] 并且,在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以被替换为其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中所记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值也可以被替换为实施例所示的值。

[0056] 后述的各种成分可以单独使用一种或者混合使用两种以上。例如,后述的亲水性单体和/或疏水性单体可以单独使用一种或者混合使用两种以上。

[0057] 在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

[0058] 在本说明书中,“准备”是指除了包括进行合成和/或调合等而准备特定材料的行为以外,还包括通过购买等而采购规定物品的行为。

[0059] 在本说明书中,只要没有特别指定,则“室温”是指25℃。

[0060] 在本说明书中,当提及可能因温度而变动的值时,只要没有特别指定,则该值为25℃下的值。

[0061] [微胶囊]

[0062] 本发明的微胶囊为内含水及水溶性化合物中的至少一方的微胶囊,其中,上述微胶囊的胶囊壁包含具有源自ClogP值为0.70以上的疏水性单体的重复单元和源自ClogP值小于0.70的亲水性单体的重复单元的树脂,且满足下述式(1)的关系。

[0063] 式(1) $\delta/D_m \leq 0.40$

[0064] δ 表示上述微胶囊的数均壁厚(μm)。 D_m 表示上述微胶囊的体积基准的中值粒径(μm)。

[0065] 通过使用如上述那样的构成的微胶囊可解决本发明的课题的机制并不一定明确,但本发明人等认为如下。

[0066] 即,本发明的微胶囊内含水及水溶性化合物中的至少一方,且具有胶囊壁,胶囊壁中所包含的树脂(以下,也称为“特定树脂”)具有源自亲水性单体的重复单元和源自疏水性单体的重复单元双方,且满足 $\delta/D_m \leq 0.40$ 的式。认为通过将微胶囊设为该构成,能够将水和/或水溶性化合物设为核且由包含源自与核的亲水性高的亲水性单体的重复单元及源自疏水性单体的重复单元的树脂保护核的周围,因此能够以维持高填充率的状态提高内含物的耐泄漏性。在此,填充率是指微胶囊所内含的目标成分(水和/或水溶性化合物)的量(填

充率)。并且,如上所述,特定树脂与水和/或水溶性化合物的亲和性适当而不过强,因此认为不易因水和/或水溶性化合物与特定树脂过度相互作用而引起胶囊壁的程度下降,还会提高形状稳定性。

[0067] 并且,本发明的微胶囊的耐溶剂性也良好。认为其原因在于,由于特定树脂具有源自亲水性单体的重复单元和源自疏水性单体的重复单元双方,因此对有机溶剂的亲和性也被调整在适当的范围内。而且,认为如上所述胶囊壁为致密的结构,也有助于优异的耐溶剂性。

[0068] 以下,将微胶囊的耐泄漏性、形状稳定性、耐溶剂性及填充率中的任一个以上更优异也称为“本发明的效果更优异”。

[0069] <形状>

[0070] 从本发明的效果更优异的观点考虑,本发明的微胶囊的体积基准的中值粒径(Dm)优选2~1000 μm ,更优选2~500 μm ,进一步优选7~200 μm 。若微胶囊的体积基准的中值粒径(Dm)为2 μm 以上,则在容易满足 $\delta/D \leq 0.40$ 的关系的观点上优选。

[0071] 微胶囊的体积基准的中值粒径能够通过调整微胶囊的制造条件等来控制。

[0072] 在此,微胶囊的体积基准的中值粒径是指将微胶囊整体的体积累计成为50%的粒径分为两个阈值时,大径侧与小径侧的粒子的体积合计变为等量的直径。即,中值粒径对应于所谓的D50。

[0073] 在本说明书中,微胶囊的体积基准的中值粒径使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-920(HORIBA,Ltd.制造)来测定。

[0074] 本发明的微胶囊的数均壁厚(δ)优选0.05~200 μm ,更优选0.1~100 μm ,进一步优选0.2~50 μm 。

[0075] 微胶囊的数均壁厚是指利用扫描型电子显微镜(SEM)求出20个微胶囊各自的胶囊壁的厚度(μm)并进行平均而得到的平均值。

[0076] 具体而言,利用以下方法求出。首先,将分散有微胶囊的液体涂布于任意的支承体上,进行干燥而形成涂布膜。制作所得到的涂布膜的截面切片,利用SEM以100~5000倍观察该截面,选择具有“(微胶囊的体积基准的中值粒径的值) $\times 0.9 \sim$ (微胶囊的体积基准的中值粒径的值) $\times 1.1$ ”的范围的粒径的任意20个微胶囊之后,观察所选择的各个微胶囊的截面,求出胶囊壁的厚度并计算平均值,由此求出微胶囊的数均壁厚(δ)。

[0077] 本发明的微胶囊满足下述式(1)的关系。

[0078] 式(1) $\delta/D_m \leq 0.40$

[0079] δ 表示微胶囊的数均壁厚(μm),其含义如上所述。 D_m 表示微胶囊的体积基准的中值粒径(μm),其含义如上所述。

[0080] δ/D_m 的值为0.40以下,优选0.01~0.40,更优选0.01~0.30,尤其优选0.02~0.20。

[0081] 若 δ/D_m 的值超过0.4,则壁厚厚,有时在壁中也会包含大量内含物,但若 δ/D_m 的值为0.4以下,则壁中所包含的内含物得到抑制,因此内含物的耐泄漏性得到提高。 δ/D_m 的值越小,即壁厚越薄,则壁中所包含的核的量得到抑制,因此耐泄漏性更优异。

[0082] 本发明的微胶囊通常为单核的微胶囊。

[0083] 微胶囊为单核是指微胶囊所内含的物质(核)所存在的空间实质上仅为一个。核所

存在的空间实质上仅为一个是指微胶囊中的核所存在的空间中大小最大的一个空间(优选大致球形的空间)相对于核所存在的所有空间的体积占50~100体积%(优选75~100体积%,更优选95~100体积%)。并且,优选核所存在的空间中大小最大的一个空间(优选大致球形的空间)的体积比第2大的一个空间的体积大10倍以上。

[0084] 并且,本发明的微胶囊通常为大致球形。

[0085] <胶囊壁>

[0086] 本发明的微胶囊中的胶囊壁包含树脂(特定树脂)。

[0087] 特定树脂的含量相对于胶囊壁的总质量优选50~100质量%,更优选75~100质量%,进一步优选95~100质量%。

[0088] 特定树脂具有源自ClogP值为0.70以上(优选0.70~15.0)的疏水性单体的重复单元(以下也称为“疏水单元”)和源自ClogP值小于0.70(优选-5.00以上且小于0.70)的亲水性单体的重复单元(以下也称为“亲水单元”)。

[0089] ClogP值是指通过计算求出对1-辛醇和水的分配系数P的常用对数logP的值。ClogP值成为亲水性指标。只要没有特别指定,则本说明书中的ClogP值为使用编入于Cambridge soft公司的ChemBioDraw Professional 16.0中的ClogP程序计算的值。

[0090] 特定树脂只要包含疏水单元和亲水单元双方即可,其比率不受限制。

[0091] 从本发明的效果更优异的观点考虑,特定树脂中的亲水单元的含量相对于特定树脂的总质量优选70质量%以下,更优选40质量%以下,进一步优选32质量%以下,尤其优选25质量%以下,最优选10质量%以下。上述含量的下限例如优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上,进一步优选2质量%以上。

[0092] 其中,当特定树脂为后述的自由基聚合物时,特定树脂中的亲水单元的含量相对于特定树脂的总质量优选25质量%以下,更优选10质量%以下。上述含量的下限例如优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上,进一步优选2质量%以上。

[0093] 疏水单元和亲水单元各自可以为一种,也可以使用两种以上。

[0094] 并且,从本发明的效果更优异的观点考虑,疏水单元的含量相对于特定树脂的总质量优选30质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选68质量%以上,尤其优选75质量%以上,最优选90质量%以上。上述含量的上限例如优选99.5质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选98质量%以下。

[0095] 其中,当特定树脂为后述的自由基聚合物时,特定树脂中的疏水单元的含量相对于特定树脂的总质量优选75质量%以上,更优选90质量%以上。上述含量的上限例如优选99.5质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选98质量%以下。

[0096] 另外,关于特定树脂中的疏水单元及亲水单元的含量,能够在使用热解气相色谱质谱分析装置确定各重复单元的种类之后制作校准曲线来计算各重复单元的含量。

[0097] 当制造微胶囊时的条件(亲水性单体和疏水性单体的配合量等)为已知时,可以根据计算求出疏水单元及亲水单元的含量。

[0098] 关于源自后述的多官能单体的重复单元的含量也相同。

[0099] 疏水性单体及亲水性单体的分子量分别独立地优选25~2000,更优选40~1500。

[0100] 并且,各疏水单元的分子量及各亲水单元的分子量分别独立地优选25~2000,更优选40~1500。

[0101] 满足分子量25~2000(优选40~1500)的分子量范围的疏水单元及亲水单元的合计含量相对于特定树脂的总质量优选50~100质量%,更优选75~100质量%,进一步优选95~100质量%。

[0102] 从本发明的效果更优异的观点考虑,还优选使用选自多官能的疏水性单体及多官能的亲水性单体中的多官能的单体。

[0103] 其中,更优选疏水性单体包含多官能的疏水性单体。

[0104] 单体为多官能是指具有2或3以上的成为反应点的官能团且能够将网络结构导入到所形成的聚合物(树脂)中的单体。

[0105] 例如,多官能的单体具有2或3以上(优选2~9)后述的官能团1或官能团2所示的能够作为特定树脂的聚合的反应点发挥作用的基团。

[0106] 更具体而言,例如,在特定树脂通过自由基聚合形成的情况下,当单体具有2个以上的聚合性双键作为成为反应点的官能团时,上述单体可以说是多官能的单体。

[0107] 并且,例如,在单体仅具有与其他单体的官能团以一对一的关系逐步聚合的官能团作为反应点的情况下,当具有3个以上上述官能团时,上述单体可以说是多官能。

[0108] 特定树脂优选具有源自上述多官能的单体的重复单元,更优选具有源自多官能的疏水性单体的重复单元。

[0109] 源自多官能的单体的重复单元的含量相对于特定树脂中的总质量优选5~100质量%,更优选10~100质量%,进一步优选20~100质量%。

[0110] 作为多官能的单体,例如可以举出后述的多官能的自由基聚合性单体。

[0111] 其中,源自多官能的疏水性单体的重复单元的含量相对于疏水单元的总质量优选5~100质量%,更优选10~100质量%,进一步优选20~100质量%。

[0112] 作为多官能的疏水性单体,例如可以举出后述的多官能且疏水性的自由基聚合性单体。

[0113] 特定树脂只要为疏水性单体和亲水性单体聚合而得到的树脂,则没有限制,可以为如自由基聚合物((甲基)丙烯酸树脂)那样具有聚合性双键的两种以上的单体通过链式聚合进行共聚而成的树脂,也可以为如聚酰胺及聚脲那样逐步聚合而成的树脂。

[0114] 作为特定树脂中能够使用的上述树脂,例如可以举出自由基聚合物((甲基)丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂等)、具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂(聚氨酯、聚脲、聚氨酯脲等)、聚酰胺、聚酯及聚酰亚胺。

[0115] 并且,特定树脂例如也可以为不同的单体之间的下述(官能团1/官能团2)中的一种以上的组合反应而形成的树脂。

[0116] (官能团1/官能团2) = (聚合性双键/聚合性双键)、(聚合性双键/硫醇基)、(羧酰卤基团(羧酰氯基团等)/伯或仲氨基)、(羧基/伯或仲氨基)、(羧酸酐基/伯或仲氨基)、(羧基/氮丙环基)、(羧基/异氰酸酯基)、(羧基/环氧基)、(羧基/苄基卤基团(benzyl halide group))、(伯或仲氨基/异氰酸酯基)、(伯、仲或叔氨基/苄基卤基团)、(伯氨基/醛类)、(异氰酸酯基/异氰酸酯基)、(异氰酸酯基/羟基)、(异氰酸酯基/环氧基)、(羟基/苄基卤基团)、(羟基/羧酸酐基)、(羟基/烷氧基甲硅烷基)、(环氧基/伯或仲氨基)、(环氧基/羧酸酐基)、(环氧基/羟基)、(环氧基/环氧基)、(氧杂环丁烷基/环氧基)、(烷氧基甲硅烷基/烷氧基甲硅烷基)等。

[0117] 另外,聚合性双键是指能够自由基聚合的碳彼此的双键,例如可以举出(甲基)丙烯酰基及乙烯基中的碳彼此的双键。

[0118] 并且,在上述组合中,可以为疏水性单体具有官能团1且亲水性单体具有官能团2的方式,也可以疏水性单体具有官能团2且亲水性单体具有官能团1。也可以疏水性单体和/或亲水性单体具有官能团1及官能团2双方。

[0119] 其中,特定树脂优选选自自由基聚合物、具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂、聚酰胺及聚酯中的一种以上。

[0120] 以下,对这些树脂进行详细叙述。

[0121] (自由基聚合物)

[0122] 自由基聚合物为通过含有能够自由基聚合的聚合性双键(烯属不饱和基团)的单体的自由基聚合而形成的树脂。

[0123] 作为成为自由基聚合物的来源的单体(自由基聚合性单体),例如可以举出选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、(甲基)丙烯酰氯及苯乙烯类中的自由基聚合性单体。

[0124] (甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、(甲基)丙烯酰氯及苯乙烯类分别独立地可以为多官能,也可以为多官能以外(单官能)。

[0125] 关于作为自由基聚合物的特定树脂,树脂的侧链可以被修饰。

[0126] 作为自由基聚合性单体的具体例,例如可以举出以下单体(疏水性的自由基聚合性单体或亲水性的自由基聚合性单体)。

[0127] 作为具有一个聚合性双键的自由基聚合性单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸1-羟基-2-丙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及N,N-二甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;(甲基)丙烯酰氯等丙烯酰氯;苯乙烯、羟基苯乙烯及二羟基苯乙烯等苯乙烯类。

[0128] 作为具有两个以上聚合性双键的自由基聚合性单体,例如可以举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯等(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0129] 当特定树脂为自由基聚合物时,作为成为自由基聚合物的来源的自由基聚合性单体,具有源自满足作为上述疏水性单体的要件的一种以上自由基聚合性单体的疏水单元及源自满足作为上述亲水性单体的要件的一种以上自由基聚合性单体的亲水单元。作为这种亲水单元及疏水单元的优选条件等如上所述。

[0130] 其中,从本发明的效果更优异的观点考虑,成为这种疏水单元的来源的疏水性单体优选包含选自ClogP值为0.70以上(优选0.70~15.00)的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值为0.70(优选0.70~15.00)以上的苯乙烯类中的至少一种单体(特定疏水性单体)。

[0131] 其中,上述疏水性单体更优选包含ClogP值为1.90以上(优选1.90~15.00,更优选2.30~12.00)的(甲基)丙烯酸酯类作为特定疏水性单体。

[0132] 源自特定疏水性单体的重复单元的含量相对于疏水单元的总质量优选50~100质量%,更优选75~100质量%,进一步优选95~100质量%。

[0133] 并且,从本发明的效果更优异的观点考虑,成为这种亲水性单元的来源的亲水性单体优选包含选自ClogP值小于0.70(优选-5.00以上且小于0.70)的(甲基)丙烯酸酯类及ClogP值小于0.70(优选-5.00以上且小于0.70)的(甲基)丙烯酰胺类中的至少一种单体(特定亲水性单体)。

[0134] 源自特定亲水性单体的重复单元的含量相对于亲水单元的总质量优选50~100质量%,更优选75~100质量%,进一步优选95~100质量%。

[0135] 自由基聚合性单体优选包含多官能的自由基聚合性单体(具有两个以上聚合性双键的自由基聚合性单体),更优选包含多官能且疏水性的自由基聚合性单体。

[0136] 即,还优选作为自由基聚合物的特定树脂具有源自多官能的自由基聚合性单体(优选多官能且疏水性的自由基聚合性单体)的重复单元。

[0137] 关于多官能的自由基聚合性单体,自由基聚合性单体优选为具有2以上(优选2~9,更优选2~3)的聚合性双键的自由基聚合性单体。

[0138] 在作为自由基聚合物的特定树脂中,源自多官能的自由基聚合性单体的重复单元的含量相对于树脂的总质量优选20质量%以上,更优选30质量%以上,进一步优选30~98质量%,尤其优选30~80质量%。

[0139] 其中,从本发明的效果更优异的观点考虑,特定树脂尤其优选为如下树脂,该树脂包含相对于树脂的总质量为19~70质量%的源自作为ClogP值为1.90以上的疏水性单体的单官能(甲基)丙烯酸酯类的重复单元且包含20~80质量%的源自作为ClogP值为1.90以上的疏水性单体的多官能(甲基)丙烯酸酯类的重复单元且包含1~10质量%的源自作为ClogP值小于0.70的亲水性单体的(甲基)丙烯酸酯类的重复单元。

[0140] (具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂)

[0141] 特定树脂可以为具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂。

[0142] 作为具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂,例如可以举出聚氨酯、聚脲及聚氨酯脲。

[0143] 另外,聚氨酯是指具有多个氨基甲酸酯键的聚合物,优选为由包含多元醇和聚异氰酸酯的原料形成的反应产物。

[0144] 并且,聚脲是指具有多个脲键的聚合物,优选为由包含多胺和聚异氰酸酯的原料形成的反应产物。另外,利用聚异氰酸酯的一部分与水反应而成为多胺这一现象,也能够使用聚异氰酸酯而不使用多胺来合成聚脲。

[0145] 并且,聚氨酯脲是指具有多个氨基甲酸酯键及脲键的聚合物,优选为由包含多元醇、多胺及聚异氰酸酯的原料形成的反应产物。另外,在使多元醇与聚异氰酸酯反应时,聚异氰酸酯的一部分与水反应而成为多胺,其结果,有时可得到聚氨酯脲。

[0146] 在作为具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂的特定树脂中,优选超过树脂的总质量的50质量%(优选75~100质量%,更优选90~100质量%)为源自通过氨基甲酸酯键和/或脲键键合的多元醇、多胺及聚异氰酸酯的重复单元。

[0147] 聚异氰酸酯是指具有两个以上的异氰酸酯基的化合物,可以举出芳香族聚异氰酸酯及脂肪族聚异氰酸酯,从能够将芳香环基团导入到微胶囊的胶囊壁中的观点上,优选芳

香族聚异氰酸酯。

[0148] 作为芳香族聚异氰酸酯,可以举出芳香族二异氰酸酯,例如可以举出亚苯基二异氰酸酯(间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯等)、甲苯二异氰酸酯(2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯等)、萘-1,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、亚二甲苯基(Xylylene)-1,4-二异氰酸酯、亚二甲苯基-1,3-二异氰酸酯、4-氯亚二甲苯基-1,3-二异氰酸酯、2-甲基亚二甲苯基-1,3-二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯及4,4'-二苯基六氟丙烷二异氰酸酯。

[0149] 作为脂肪族聚异氰酸酯,可以举出脂肪族二异氰酸酯,例如可以举出三亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚丙基-1,2-二异氰酸酯、亚丁基-1,2-二异氰酸酯、亚环己基-1,2-二异氰酸酯、亚环己基-1,3-二异氰酸酯、亚环己基-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,4-双(异氰酸酯甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、异氟酮二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯及氢化亚二甲苯基二异氰酸酯。

[0150] 另外,上述中例示出2官能的芳香族聚异氰酸酯及脂肪族聚异氰酸酯,但作为聚异氰酸酯,还可以举出3官能以上的聚异氰酸酯(例如,3官能的三异氰酸酯及4官能的四异氰酸酯)。

[0151] 更具体而言,作为聚异氰酸酯,还可以举出作为上述2官能的聚异氰酸酯的3聚体的双缩脲体或异氰脲酸酯体、三羟甲基丙烷等多元醇与2官能的聚异氰酸酯的加合体(加成体)、苯异氰酸酯的福尔马林缩合物、甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等具有聚合性基团的聚异氰酸酯及赖氨酸三异氰酸酯。

[0152] 关于聚异氰酸酯,记载于“聚氨酯树脂手册”(岩田敬治编,日刊工业新闻社发行(1987))。

[0153] 其中,作为聚异氰酸酯的优选方式之一,优选3官能以上的聚异氰酸酯(多官能的聚异氰酸酯)。

[0154] 作为3官能以上的聚异氰酸酯,例如可以举出3官能以上的芳香族聚异氰酸酯及3官能以上的脂肪族聚异氰酸酯。

[0155] 作为3官能以上的聚异氰酸酯,还优选作为芳香族或脂环族二异氰酸酯与在一个分子中具有3个以上的活性氢基的化合物(例如,3官能以上的多元醇、多胺或多硫醇等)的加合体(加成物)的3官能以上的聚异氰酸酯(加合型的3官能以上的聚异氰酸酯)及芳香族或脂环族二异氰酸酯的3聚体(缩二脲型或异氰脲酸酯型),更优选作为上述加合体(加成物)的3官能以上的聚异氰酸酯。

[0156] 关于作为上述加合体的3官能以上的聚异氰酸酯,优选作为芳香族或脂环族二异氰酸酯与在一个分子中具有3个以上的羟基的多元醇的加合体的3官能以上的聚异氰酸酯,更优选作为芳香族或脂环族二异氰酸酯与在一个分子中具有3个羟基的多元醇的加合体的3官能的聚异氰酸酯。

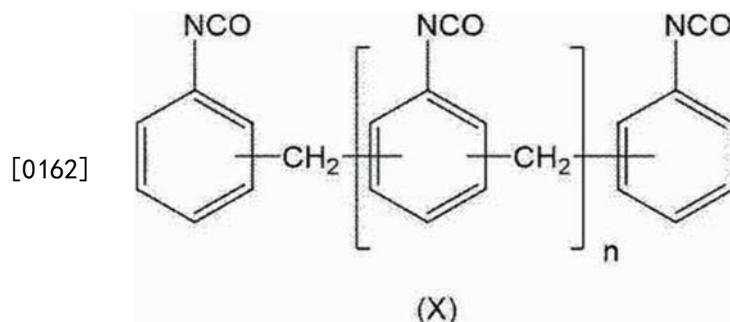
[0157] 作为上述加合体,在本发明的效果更优异的观点上,优选利用使用芳香族二异氰酸酯得到的加合体。

[0158] 作为上述多元醇,例如优选后述的3官能以上的低分子多元醇,更优选三羟甲基丙烷。

[0159] 并且,作为聚异氰酸酯,还优选聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯。

[0160] 作为聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯,优选式(X)所表示的化合物。

[0161] [化学式1]



[0163] 式(X)中,n表示重复单元数。作为重复单元数,表示1以上的整数,n优选1~10的整数,更优选1~5的整数。

[0164] 多元醇是指具有两个以上的羟基的化合物,例如可以举出低分子多元醇(例:脂肪族多元醇、芳香族多元醇)、聚乙烯醇、聚醚类多元醇、聚酯类多元醇、聚内酯类多元醇、蓖麻油类多元醇、聚烯烃类多元醇及含羟基的胺类化合物。

[0165] 另外,低分子多元醇是指分子量为400以下的多元醇,例如可以举出乙二醇、二乙二醇及丙二醇等2官能的低分子多元醇以及甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、季戊四醇及山梨糖醇等3官能以上的低分子多元醇。

[0166] 另外,关于含羟基的胺类化合物,例如作为氨基化合物的氧烷基化衍生物等,可以举出氨基醇。作为氨基醇,例如可以举出作为乙二胺等氨基化合物的环氧丙烷或环氧乙烷加成物的N,N,N',N'-四[2-羟基丙基]乙二胺及N,N,N',N'-四[2-羟基乙基]乙二胺等。

[0167] 多胺是指具有两个以上的氨基(伯氨基或仲氨基)的化合物,例如可以举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1,3-亚丙基二胺及六亚甲基二胺等脂肪族多元胺;脂肪族多元胺的环氧化合物加成物;哌嗪等脂环式多元胺;3,9-双-氨基丙基-2,4,8,10-四氧杂螺-(5,5)十一烷等杂环式二胺。

[0168] 聚异氰酸酯可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为疏水性单体。即,源自聚异氰酸酯的重复单元可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为疏水单元。

[0169] 多元醇及多胺分别独立地可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为亲水性单体。即,源自多元醇的重复单元及源自多胺的重复单元分别独立地可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为亲水单元。

[0170] 作为这种疏水性单体及亲水性单体以及疏水单元及亲水单元的优选条件如上所述。

[0171] (聚酰胺)

[0172] 特定树脂也可以为聚酰胺。

[0173] 作为聚酰胺,例如可以举出脂肪族聚酰胺及芳香族聚酰胺。

[0174] 聚酰胺例如优选为多胺(二胺等)与多羧酸(二羧酸等)和/或多羧酰卤(二羧酰卤等)聚合而成的树脂。

[0175] 另外,作为多羧酰卤,例如可以举出多羧酰氯(二羧酰氯等)。

[0176] 多羧酸可以成为羧酸基彼此脱水缩合而成的羧酸酐。

[0177] 在特定树脂聚酰胺中,优选超过树脂的总质量的50质量%(优选75~100质量%,更优选90~100质量%)为源自通过酰胺键键合的多胺、多羧酸及多羧酰卤的重复单元。

[0178] 成为特定树脂聚酰胺的重复单元的来源的多胺优选二胺。

[0179] 作为多胺,例如可以举出脂肪族多胺、脂环族多胺及芳香族多胺。

[0180] 作为二胺,例如可以举出脂肪族二胺、脂环族二胺及芳香族二胺。

[0181] 作为脂肪族二胺或脂环族二胺,例如能够使用下述通式(A)所表示的二胺。另外,下述式中的 R_1 表示 C_nH_{2n} ($n=1\sim12$)所表示的脂肪族或脂环族的亚烷基。

[0182] $H_2N-R_1-NH_2\cdots\cdots$ (A)

[0183] 作为芳香族二胺,例如可以举出苯二甲胺及间苯二甲胺。

[0184] 成为特定树脂聚酰胺的重复单元的来源的多羧酸优选为二羧酸。

[0185] 作为二羧酸,例如可以举出脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸及芳香族二羧酸。

[0186] 作为脂肪族二羧酸或脂环族二羧酸,例如能够使用下述通式(B)所表示的二羧酸。另外,下述式中的 R_2 表示 C_nH_{2n} ($n=4\sim25$)所表示的脂肪族或脂环族的亚烷基。

[0187] $HOOC-R_2-COOH\cdots\cdots$ (B)

[0188] 作为脂肪族二羧酸,例如可以举出己二酸。

[0189] 作为芳香族二羧酸,例如可以举出对苯二甲酸、甲基对苯二甲酸、萘二甲酸及间苯二甲酸。

[0190] 作为芳香族二羧酸,例如从在高温下也能够发挥优异的特性的观点考虑,优选对苯二甲酸或间苯二甲酸。

[0191] 成为特定树脂聚酰胺的重复单元的来源的多羧酰卤(多羧酰氯等)优选为二羧酰卤(二羧酰氯等)。

[0192] 作为二羧酰卤,例如可以举出将上述二羧酸中的羧基($-COOH$)替代为羧酰卤基团($-COX$, X 表示卤原子,优选氯原子)的化合物。

[0193] 多羧酸及多羧酰卤分别独立地可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为疏水性单体。即,源自多羧酸的重复单元及源自多羧酰卤的重复单元可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为疏水单元。

[0194] 多胺分别独立地可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为亲水性单体。即,源自多胺的重复单元可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为亲水单元。

[0195] 作为这种疏水性单体及亲水性单体以及疏水单元及亲水单元的优选条件如上所述。

[0196] (聚酯)

[0197] 特定树脂也可以为聚酯。

[0198] 作为聚酯,例如可以举出脂肪族聚酯及芳香族聚酯。

[0199] 聚酯例如优选为多元醇(二醇等)与多羧酸(二羧酸等)和/或多羧酰卤(二羧酰卤等)聚合而成的树脂。

[0200] 在特定树脂聚酯中,优选超过树脂的总质量的50质量%(优选75~100质量%,更优选90~100质量%)为源自通过酯键键合的多元醇、多羧酸及多羧酰卤的重复单元。

[0201] 作为成为特定树脂聚酯的重复单元的来源的多元醇,例如可以举出将在关于聚酰胺的说明中举出的多胺中的胺替代为羟基的化合物。

[0202] 并且,也可以使用在关于具有氨基甲酸酯键和/或脲键的树脂的说明中举出的多元醇。

[0203] 作为成为特定树脂聚酯的重复单元的来源的多羧酸及多羧酰卤(多羧酰氯等),例如同样可以举出在关于聚酰胺的说明中举出的多羧酸及多羧酰卤(多羧酰氯等)。

[0204] 多羧酸及多羧酰卤分别独立地可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为疏水性单体。即,源自多羧酸的重复单元及源自多羧酰卤的重复单元可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为疏水单元。

[0205] 多元醇分别独立地可以为疏水性单体,也可以为亲水性单体,优选为亲水性单体。即,源自多元醇的重复单元可以为疏水单元,也可以为亲水单元,优选为亲水单元。

[0206] 作为这种疏水性单体及亲水性单体以及疏水单元及亲水单元的优选条件如上所述。

[0207] <核>

[0208] 本发明的微胶囊内含水及水溶性化合物中的至少一方作为核。

[0209] 另外,水溶性化合物是指对室温的水1000g能够溶解10g以上的化合物。

[0210] 水溶性化合物优选为与亲水性单体不同的化合物。

[0211] 水溶性化合物在室温下可以为固体,也可以为液体。

[0212] 水溶性化合物的种类能够根据要赋予微胶囊的功能适当选择,例如可以举出蓄热材料、杀菌剂、除臭剂(包含银离子的化合物等)、香料(香草醛等)、染料、农药(噻虫胺水溶剂等)、调味料、医药品成分、化妆品成分、染料、粘接剂、固化剂(2-甲基咪唑等)及发泡剂等。

[0213] 当水溶性化合物为蓄热材料时,作为上述蓄热材料,例如优选脂肪族二醇、糖类、糖醇或无机盐,更优选脂肪族二醇、糖醇或无机水合盐。作为脂肪族二醇,例如可以举出1,6-己二醇及1,8-辛二醇等。作为糖类及糖醇,例如可以举出木糖醇、赤藓糖醇、半乳糖醇及二羟基丙酮等。作为无机水合盐,例如可以举出碱金属的氯化物的水合物(例:氯化钠二水合物等)、碱金属的乙酸盐的水合物(例:乙酸钠水合物等)、碱金属的硫酸盐的水合物(例:硫酸钠水合物等)、碱金属的硫代硫酸盐的水合物(例:硫代硫酸钠水合物等)、碱土金属的硫酸盐的水合物(例:硫酸钙水合物等)及碱土金属的氯化物的水合物(例:氯化钙水合物等)等。

[0214] 当水溶性化合物为杀菌剂时,作为上述杀菌剂,例如优选无机盐,更优选亚氯酸钠、次氯酸钠等。

[0215] 当水溶性化合物为染料时,作为上述染料,例如优选以颜色指数(Colorindex)已知的酸性染料或碱性染料,更具体而言,例如可以举出酸性蓝(Acid Blue)9、45、249、酸性黄(Acid Yellow)17、23、42、44、79、142、酸性红(Acid Red)51、52、80、82、87、92、249、254、388、酸性紫(Acid Violet)9、酸性黑(Acid Black)1、2、24、94、碱性黄(Basic Yellow)1、2、13、19、21、25、32、36、40、51、碱性蓝(Basic Blue)1、3、9、11、16、17、24、28、41、45、54、65、66、碱性红(Basic Red)1、5、12、19、22、29、37、39、92、碱性紫(Basic Violet)10、碱性黑(Basic Black)2、8等。

[0216] 水溶性化合物的含量相对于核的总质量优选0.1~100质量%,更优选0.1~90质量%,更优选0.5~60质量%。

[0217] 水的含量相对于核的总质量优选1~100质量%，更优选1~99.9质量%，进一步优选40~99.5质量%。

[0218] 另外，例如，核可以仅包含水而实质上不包含水溶性化合物。这种微胶囊例如能够用作与水接触而固化的粘接剂中的潜在性固化剂。核实质上不包含水溶性化合物例如是指水溶性化合物的含量相对于核的总质量小于0.1质量%。

[0219] 同样地，核也可以仅包含水溶性化合物而实质上不包含水。核实质上不包含水例如是指水的含量相对于核的总质量小于1质量%。

[0220] 同样地，也可以包含水和水溶性化合物双方。这种微胶囊例如能够适用于水溶性化合物以溶解于水的状态显现蓄热性的蓄热胶囊及以在微胶囊中溶解于水的状态显色的色素胶囊等。

[0221] 水溶性化合物可以单独使用，也可以使用多种。

[0222] 水与水溶性化合物的合计重量相对于核的总重量优选为80质量%以上，更优选为90质量%以上，尤其优选为95质量%以上。上限并不受特别限制，但为100质量%。

[0223] 本发明的微胶囊中的目标成分(水和/或水溶性化合物)相对于微胶囊的总固体成分的含量(填充率)例如优选20质量%以上，更优选超过30质量%，进一步优选40质量%以上。上述含量(填充率)的上限并不受特别限制，例如，当将目标成分仅设为水溶性化合物时为90质量%以下，当目标成分中包含水时为2500质量%以下。

[0224] 另外，目标成分可以为水及水溶性化合物中的一方，也可以为双方。当核包含水及水溶性化合物双方时，可以仅将其中一方设为目标成分。

[0225] 并且，在本说明书中，固体成分是指微胶囊中所包含的除水以外的成分，若为除水以外的成分，则即使为液态，也视为固体成分。

[0226] <其他成分>

[0227] 微胶囊可以包含除上述成分以外的其他成分。

[0228] 作为其他成分，例如粒子(如银粒子那样的含金属粒子等)、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、除水溶性化合物以外的着色剂和/或蜡等可以包含于核和/或胶囊壁中。

[0229] 并且，作为其他成分，例如还可以举出用于制造微胶囊的成分(表面活性剂、分散剂、引发剂及其反应物、固化促进剂以及疏水性单体和/或亲水性单体的未反应量等)，这种成分可以有意地或不可避免地包含于核和/或胶囊壁中。

[0230] 并且，作为其他成分，在疏水性单体与亲水性单体聚合时脱离的成分也可以有意地或不可避免地包含于核和/或胶囊壁中。

[0231] 当其他成分包含于核时，核中所包含的其他成分的含量相对于核的总质量优选0~20质量%。

[0232] 当其他成分包含于胶囊壁时，胶囊壁中所包含的其他成分的含量相对于核的总质量优选0~20质量%。

[0233] [微胶囊的制造方法]

[0234] 本发明的微胶囊的制造方法并不受特别限制，例如可以举出界面聚合法、内部聚合法、相分离法、外部聚合法及凝聚(coacervation)法等公知的方法。其中，优选界面聚合法。

[0235] 更具体而言，例如，优选包括如下工序的微胶囊的制造方法：

[0236] 工序C(乳化工序),将“包含水、根据需要添加的亲水性单体及根据需要添加的水溶性化合物的水相”分散于“包含疏水性单体、根据需要添加的亲水性单体及非水溶性溶剂的油相”而制备乳化液;及

[0237] 工序D(胶囊化工序),使疏水性单体及亲水性单体聚合而形成胶囊壁来形成至少内含水的微胶囊。

[0238] 另外,在上述方法中,上述油相和上述水相中的至少一方包含亲水性单体。

[0239] 并且,上述方法可以在工序C之前包括准备上述水相的工序A及准备上述油相的工序B中的至少一方。

[0240] 以下,对上述方法进行详细叙述。

[0241] <工序A、工序B>

[0242] 上述工序A和工序B可以为如下两个工序的组合:

[0243] 工序A1,准备包含亲水性单体及水的水相;

[0244] 工序B1,准备包含疏水性单体及非水溶性溶剂的油相。

[0245] 另外,工序B1中的油相还可以具有亲水性单体。还优选工序B1中的油相实质上不包含亲水性单体。油相实质上不包含亲水性单体是指例如亲水性单体的含量相对于油相的总质量小于0.01质量%。

[0246] 并且,上述工序A和工序B也可以为如下两个工序的组合:

[0247] 工序A2,准备包含水的水相;

[0248] 工序B2,准备包含疏水性单体、亲水性单体及非水溶性溶剂的油相。

[0249] 另外,工序A2中的水相还可以具有亲水性单体。还优选工序A2中的水相实质上不包含亲水性单体。水相实质上不包含亲水性单体是指例如亲水性单体的含量相对于水相的总质量小于0.01质量%。

[0250] (水相)

[0251] 水相至少包含水,根据需要还包含水溶性化合物和/或亲水性单体。即,可以工序A1中的水相还包含水溶性化合物,也可以工序A2中的水相还包含水溶性化合物。

[0252] 水相中的水的含量相对于水相的总质量优选20~100质量%,更优选40~100质量%,进一步优选60~100质量%。

[0253] 当水相包含水溶性化合物时,水溶性化合物的含量相对于水相的总质量更优选0.1~99.9质量%,更优选1~60质量%。水溶性化合物的说明如上所述。

[0254] 水相可以实质上不包含水溶性化合物,例如,水溶性化合物的含量相对于水相的总质量可以小于0.1质量%。

[0255] 另外,当水溶性化合物以水合物的形态添加到水相时,上述水溶性化合物中的水合水作为水相中的水的含量而计入,而不作为水溶性化合物的含量而计入。

[0256] 当水相包含亲水性单体时,亲水性单体的含量相对于水相的总质量优选0.01~30质量%,更优选0.1~25质量%,进一步优选0.5~20质量%,尤其优选0.8~15质量%。亲水性单体的说明如上所述。

[0257] 并且,所形成的胶囊壁的特定树脂为自由基聚合物的情况等,在容易形成满足式(1)的微胶囊的观点上,水相优选包含水溶性引发剂(如水溶性偶氮聚合引发剂、过硫酸钾那样的水溶性过氧化物等)。水溶性自由基聚合引发剂的含量相对于水相的总质量优选

0.0001~5质量%，更优选0.01~1质量%，进一步优选0.1~3质量%。

[0258] 水相可以包含非水溶性的粒子(如银粒子那样的含金属粒子等)。上述粒子例如可以以胶体的形态存在于水相中。

[0259] (油相)

[0260] 油相包含疏水性单体、根据需要添加的亲水性单体及非水溶性溶剂。

[0261] 油相中的非水溶性溶剂优选为相对于室温的水1000g能够溶解的量小于90g(优选小于50g,更优选小于10g)且在室温下为液态的化合物。

[0262] 作为具体的非水溶性溶剂,可以举出硅油(硅油SRX-310等)、甲苯、己烷、环己酮、甘油酯油、动物油、植物油及矿物油等。

[0263] 非水溶性溶剂优选使用对亲水性单体及疏水性单体稳定的化合物。

[0264] 非水溶性溶剂的含量相对于油相的总质量优选50~99.9质量%，更优选80~99.5质量%，进一步优选80~99质量%。

[0265] 疏水性单体的含量相对于油相的总质量优选0.1~30质量%，更优选0.5~20质量%，进一步优选1~15质量%。疏水性单体的说明如上所述。疏水性单体优选溶解于非水溶性溶剂。

[0266] 并且,在工序D中聚合的树脂为自由基聚合物的情况等,疏水性单体优选包含上述特定疏水性单体。

[0267] 特定疏水性单体的含量相对于疏水性单体的总质量优选50~100质量%，更优选75~100质量%，进一步优选95~100质量%。

[0268] 当油相包含亲水性单体时,亲水性单体的含量相对于油相的总质量优选0.01~20质量%，更优选0.05~10质量%，进一步优选0.1~5质量%。亲水性单体的说明如上所述。亲水性单体优选溶解于非水溶性溶剂。

[0269] 油相可以包含乳化剂。作为乳化剂,例如优选HLB值为0~10.0(优选0~8)的乳化剂。在本说明书中,HLB值例如利用格里芬(Griffin)法求出。

[0270] 作为乳化剂,例如可以举出脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇倍半油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯及脱水山梨糖醇三油酸酯。

[0271] 乳化剂优选使用对亲水性单体及疏水性单体稳定的化合物。

[0272] 乳化剂的含量相对于油相的总质量优选0.05~15质量%，更优选0.1~10质量%，进一步优选0.3~5质量%。

[0273] 并且,在工序D中聚合的树脂为自由基聚合物的情况等,水相或油相中的亲水性单体优选包含上述特定亲水性单体。

[0274] 特定亲水性单体的含量相对于亲水性单体的总质量优选50~100质量%，更优选75~100质量%，进一步优选95~100质量%。

[0275] 水相和/或油相中除了上述成分以外,根据需要可以适当包含其他成分。

[0276] <工序C(乳化工序)>

[0277] 在工序C中,将上述水相分散于上述油相中而制备乳化液。

[0278] 当将水相分散于油相时,混合水相和油相。

[0279] 当混合水相和油相时,可以将水相的全部一次性混合于油相的全部中,也可以依

次混合。

[0280] 并且,可以在得到将水相的至少一部分成分的全部或一部分和油相的至少一部分成分的全部或一部分混合而成的混合液并使该混合液成为乳化状态的处理前、处理中和/或处理中,向上述混合液中一次性或依次混合水相和/或油相的剩余成分。

[0281] 作为分散所混合的水相(水相的至少一部分成分的全部或一部分)和油相(油相的至少一部分成分的全部或一部分)并使其乳化的方法,例如能够利用使用均质器、高压乳化机、超声波分散机、溶解器、卡迪磨(Kady Mill)或其他公知的分散装置进行的方法。

[0282] 水相相对于油相的混合比(即,水相质量/油相质量)优选0.01以上且小于1.0,更优选0.05~0.9,进一步优选0.1~0.5。若混合比在上述范围内,则能够保持为适度的粘度,可得到制造适应性优异且稳定性优异的油包水(Water in Oil)型的乳化液。

[0283] 水的含量相对于乳化液的总质量优选3~45质量%,更优选5~40质量%,进一步优选8~35质量%。

[0284] 当乳化液包含水溶性化合物时,水溶性化合物的含量相对于乳化液的总质量优选0.01~40质量%,更优选0.1~30质量%,进一步优选0.3~20质量%。

[0285] 非水溶性溶剂的含量相对于乳化液的总质量优选50~97质量%,更优选60~95质量%,进一步优选70~90质量%。

[0286] 亲水性单体的含量相对于乳化液的总质量优选0.005~18质量%,更优选0.01~8质量%,进一步优选0.05~4质量%。

[0287] 疏水性单体的含量相对于乳化液的总质量优选0.05~25质量%,更优选0.1~18质量%,进一步优选0.5~13质量%。

[0288] 当乳化液包含水溶性自由基聚合引发剂时,水溶性自由基聚合引发剂的含量相对于乳化液的总质量优选0.0005~3质量%,更优选0.005~2质量%,进一步优选0.02~1质量%。

[0289] 当乳化液包含乳化剂时,乳化剂的含量相对于乳化液的总质量优选0.01~12质量%,更优选0.05~8质量%,进一步优选0.2~4质量%。

[0290] 另外,“乳化液的总质量”这一表现可以替换为“水相与油相的合计质量”。

[0291] 在乳化液(水相与油相的合计)中,亲水性单体的含量相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量优选70质量%以下,更优选40质量%以下,进一步优选32质量%以下,尤其优选25质量%以下,最优选10质量%以下。上述含量的下限例如优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上,进一步优选2质量%以上。

[0292] 疏水性单体的含量相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量优选30质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选68质量%以上,尤其优选75质量%以上,最优选90质量%以上。上述含量的上限例如优选99.5质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选98质量%以下。

[0293] 其中,当乳化液包含亲水性的自由基聚合性单体时,亲水性的自由基聚合性单体的含量相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量(优选相对于亲水性的自由基聚合性单体与疏水性的自由基聚合性单体的合计含量)优选25质量%以下,更优选10质量%以下。上述含量的下限例如优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上,进一步优选2质量%以上。

[0294] 当乳化液包含疏水性的自由基聚合性单体时,疏水性的自由基聚合性单体的含量

相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量(优选相对于亲水性的自由基聚合性单体与疏水性的自由基聚合性单体的合计含量)优选75质量%以上,更优选90质量%以上。上述含量的上限例如优选99.5质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选98质量%以下。

[0295] 多官能的单体的含量相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量优选5~100质量%,更优选10~100质量%,进一步优选20~100质量%。

[0296] 多官能的疏水性单体的含量相对于疏水性单体的总质量优选5~100质量%,更优选10~100质量%,进一步优选20~100质量%。

[0297] 其中,当乳化液包含多官能的自由基聚合性单体时,相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量(优选相对于亲水性的自由基聚合性单体与疏水性的自由基聚合性单体的合计含量),多官能的自由基聚合性单体的含量优选20质量%以上,更优选30质量%以上,进一步优选30~98质量%,尤其优选30~80质量%。

[0298] 并且,当乳化液包含疏水性的自由基聚合性单体时,还优选乳化液包含相对于亲水性单体与疏水性单体的合计含量(优选相对于亲水性的自由基聚合性单体与疏水性的自由基聚合性单体的合计含量)为19~70质量%的作为ClogP值为1.90以上的疏水性单体的单官能(甲基)丙烯酸酯类,且包含20~80质量%的作为ClogP值为1.90以上的疏水性单体的多官能(甲基)丙烯酸酯类,且包含1~10质量%的作为ClogP值小于0.70的亲水性单体的(甲基)丙烯酸酯类。

[0299] 另外,在进行工序C时,可以有意地或不可避免地局部进行疏水性单体及亲水性单体的聚合反应。

[0300] <工序D(胶囊化工序)>

[0301] 工序D为使疏水性单体及亲水性单体聚合而形成胶囊壁来形成内含水的微胶囊的工序。

[0302] 疏水性单体及亲水性单体通常在油相与水相的界面聚合。

[0303] 如此得到的微胶囊通过胶囊壁而内含水。并且,如此得到的微胶囊根据需要还可以包含水溶性化合物。为了使微胶囊还内含水溶性化合物,例如使用包含水溶性化合物的水相即可。

[0304] (聚合)

[0305] 聚合优选在加热下进行。聚合中的反应温度根据疏水性单体与亲水性单体的组合等而不同,例如优选40~100℃,更优选50~80℃。

[0306] 并且,聚合的反应时间也根据疏水性单体与亲水性单体的组合等而不同,例如优选0.5~10小时,更优选1~5小时。

[0307] 聚合温度越高,则聚合时间越缩短,但当使用在高温下有可能分解的内含物或特定树脂时,优选选择在低温下起作用的聚合引发剂而在比较低温下使其聚合。

[0308] 为了防止在聚合中微胶囊彼此的凝聚,优选还加入非水溶性溶剂来降低聚合中的微胶囊彼此的碰撞概率,还优选进行充分的搅拌。

[0309] 也可以在聚合中再次添加凝聚防止用的分散剂等。

[0310] 另外,可以对经过工序D得到的微胶囊进一步实施干燥处理等而得到核中所包含的水的量减少的微胶囊,也可以得到核实质上不包含水的微胶囊。

[0311] 实施例

[0312] 以下,利用实施例对本发明进行更进一步具体的说明。本发明只要不超出其宗旨,则并不限于以下实施例。

[0313] [微胶囊的制作]

[0314] <单体>

[0315] 示出微胶囊的制备中所使用的单体。括号内的值为该单体的ClogP值。

[0316] (亲水性单体)

[0317] • AM:丙烯酰胺 (-0.61)

[0318] • AA:丙烯酸 (0.35)

[0319] • MAA:甲基丙烯酸 (0.66)

[0320] • HEA:丙烯酸2-羟基乙酯 (-0.01)

[0321] • HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯 (0.30)

[0322] • EDA:乙二胺 (-2.02)

[0323] • DETA:二亚乙基三胺 (-2.27)

[0324] (疏水性单体(非多官能自由基聚合性单体))

[0325] • MA:丙烯酸甲酯 (0.80)

[0326] • MMA:甲基丙烯酸甲酯 (1.11)

[0327] • BA:丙烯酸丁酯 (2.38)

[0328] • BZMA:甲基丙烯酸苄酯 (2.87)

[0329] • HA:丙烯酸己酯 (3.44)

[0330] (疏水性单体(多官能自由基聚合性单体))

[0331] • NDMA:1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (5.22)

[0332] • TMPTMA:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (4.31)

[0333] (疏水性单体(多官能异氰酸酯))

[0334] • D750:BURNOCK D750(甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成体) (6.80)

[0335] (疏水性单体(非多官能酰氯))

[0336] • TPC:对苯二甲酰氯 (0.99)

[0337] <合成>

[0338] (实施例1)

[0339] 在容量100mL的三口烧瓶中放入硅油SRX-310 (40g),并在上述硅油SRX-310中溶解丙烯酸丁酯 (1.2g) 及甲基丙烯酸苄酯 (2.2g) 而制作出油相。

[0340] 在水 (7g) 中溶解氯化钙 (3g)、甲基丙烯酸 (0.6g) 及水溶性偶氮聚合引发剂V-50 (0.05g) 而制作出水相。

[0341] 将上述水相加入到上述油相中,在氮气流下且在室温下以180rpm搅拌1小时而得到了乳化状态的混合液。将上述混合液升温至内温70℃,在该温度下以180rpm搅拌3小时之后,冷却至室温,并加入了己烷 (50mL)。过滤上述混合液,作为滤物得到了白色粒子(内含30质量%氯化钙水溶液的微胶囊)。

[0342] (实施例2)

[0343] 将氯化钙 (3g) 溶解于水 (7g) 中,进一步在上述水中加入乙二胺 (0.91g) 而制作出水相。

[0344] 将甲苯 (30mL) 及作为表面活性剂的脱水山梨糖醇三油酸酯 (0.4g) 放入容量200mL的SUS容器中。

[0345] 在上述SUS容器中还加入上述水相,使用Excel自动均质器 (NIHONSEIKI KAISHA LTD.) 以2500rpm搅拌5分钟而得到了乳化状态的混合液。

[0346] 此外,在以2500rpm搅拌上述混合液的过程中,耗时5分钟滴加了将对苯二甲酰氯 (3.08g) 悬浮于甲苯 (10mL) 而成的悬浮液。对上述混合液的上述悬浮液的滴加结束后,将上述混合液以2500rpm搅拌1分钟之后,转移到容量100mL的三口烧瓶中,以200rpm搅拌并升温至70℃。将上述混合液在该温度下以200rpm搅拌2小时之后,将上述混合液冷却至室温,停止搅拌,静放30分钟。然后,弃去上述混合液的上清液,并加入弃去的量的甲苯而得到了分散液。过滤上述分散液,作为滤物得到了白色粒子 (内含30质量%氯化钙水溶液的微胶囊)。

[0347] (实施例3)

[0348] 将氯化钙 (3g) 溶解于水 (7g) 中,进一步在上述水中加入二亚乙基三胺 (0.2g) 而制作出水相。

[0349] 加入甲苯 (30mL) 及作为表面活性剂的脱水山梨糖醇三油酸酯 (0.4g), 并放入容量200mL的SUS容器中。

[0350] 在上述SUS容器中还加入上述水相,使用Excel自动均质器 (NIHONSEIKI KAISHA LTD.) 以4000rpm搅拌5分钟而得到了乳化状态的混合液。

[0351] 此外,在以4000rpm搅拌上述混合液的过程中,在上述混合液中耗时5分钟滴加了将BURNOCK D-750 (DIC Corporation, 甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷改性体) (2.0g) 溶解于甲苯 (6mL) 而成的溶解液。对上述混合液的上述溶解液的滴加结束后,将上述混合液以4000rpm搅拌1分钟之后,转移到容量100mL的三口烧瓶中,以200rpm搅拌并升温至60℃。将上述混合液在该温度下以200rpm搅拌2小时之后,将上述混合液冷却至室温,停止搅拌,静放30分钟。然后,弃去上述混合液的上清液,并加入弃去的量的甲苯而得到了分散液。过滤上述分散液,作为滤物得到了白色粒子 (内含30质量%氯化钙水溶液的微胶囊)。

[0352] (实施例4~11)

[0353] 除了如后段所示的表那样变更单体的量、种类及引发剂的种类以外,以与实施例1相同的方式得到了粒子 (微胶囊)。

[0354] (实施例12)

[0355] 在容量100mL的三口烧瓶中放入硅油SRX-310 (40g), 并在上述硅油SRX-310中溶解甲基丙烯酸苄酯 (0.90g) 及1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (2.96g) 而制作出油相。

[0356] 在水 (7g) 中溶解氯化钙 (3g)、甲基丙烯酸 (0.13g) 及过硫酸钾 (0.05g) 而制作出水相。

[0357] 将上述水相加入到上述油相中,在氮气流下且在室温下以250rpm搅拌1小时而得到了乳化状态的混合液。将上述混合液升温至内温70℃,在该温度下以250rpm搅拌3小时之后,冷却至室温,并加入了己烷 (50mL)。过滤上述混合液,作为滤物得到了白色粒子 (内含30质量%氯化钙水溶液的微胶囊)。

[0358] (实施例13)

[0359] 除了如后段所示的表那样变更单体的量、种类及引发剂的种类以外,以与实施例1相同的方式得到了粒子 (内含氯化钙水溶液的微胶囊)。

[0360] (实施例14)

[0361] 在容量100mL的三口烧瓶中放入硅油SRX-310 (40g),并在上述硅油SRX-310中溶解甲基丙烯酸苄酯 (0.50g)、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (1.42g) 而制作出油相。

[0362] 在水 (8g) 中溶解2-甲基咪唑 (2g)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯 (0.08g) 及过硫酸钾 (0.05g) 而制作出水相。

[0363] 将上述水相加入到上述油相中,在氮气流下且在室温下以250rpm搅拌1小时而得到了乳化状态的混合液。将上述混合液升温至内温70℃,在该温度下以250rpm搅拌3小时之后,冷却至室温,并加入了己烷 (50mL)。过滤上述混合液,作为滤物得到了白色粒子 (内含20质量%2-甲基咪唑水溶液的微胶囊)。

[0364] (实施例14-2)

[0365] 将实施例14中所得到的粒子 (内含2-甲基咪唑水溶液的微胶囊) 进一步使用真空干燥机在50℃下干燥3天而得到了实施了干燥处理的粒子 (内含2-甲基咪唑的微胶囊)。

[0366] (实施例15)

[0367] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为乙酸钠三水合物 (5.99g)、碳酸钙 (0.01g) 及水 (4g) 的组合以外,同样地进行了操作。

[0368] 此外,将所得到的白色粒子在50℃下干燥12小时之后,在-40℃下静放24小时,由此得到了内含乙酸钠三水合物的微胶囊。

[0369] 另外,所得到的白色粒子 (干燥前的粒子) 的平均粒径为100μm,利用SEM观察了截面的结果,膜厚为约9μm,δ/Dm为0.09。

[0370] (实施例16)

[0371] 除了将实施例3中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为1质量%香草醛水溶液 (10g) 以外,同样地进行操作而得到了内含香草醛水溶液的微胶囊。

[0372] 另外,香草醛为例如能够用作香料的化合物。

[0373] (实施例17)

[0374] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为银纳米胶体液 (JAPAN ION Corporation制造,纯银纳米胶体原液NANOPURE S-01) (10g) 以外,同样地进行操作而得到了内含银纳米胶体液的微胶囊。

[0375] 另外,上述银纳米胶体液例如能够用作除臭剂。

[0376] (实施例18)

[0377] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 变更为作为染料的酸性蓝 (Acid BLUE) 9 (Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造) (3g) 以外,同样地进行操作而得到了内含酸性蓝 (Acid Blue) 9水溶液的蓝色的微胶囊。

[0378] (实施例19)

[0379] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为稀释了1000倍的噻虫胺水溶剂 (Dantotsu (R) 水溶剂) (10g) 以外,同样地进行操作而得到了内含噻虫胺水溶液的微胶囊。

[0380] 另外,噻虫胺水溶剂例如能够用作农药。

[0381] (实施例20)

[0382] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为液体肥料 (OAT Agrio

Co.,Ltd.制造,Hosplus) (10g) 以外,同样地进行操作而得到了内含液体肥料的微胶囊。

[0383] (实施例21)

[0384] 除了将实施例3中的氯化钙 (3g) 变更为亚氯酸钠 (3g) 以外,同样地进行操作而得到了内含亚氯酸钠水溶液的微胶囊。

[0385] 另外,亚氯酸钠为例如能够用作杀菌剂或其前体的化合物。

[0386] (实施例22)

[0387] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为次氯酸钠 (1g) 与水 (9g) 的组合以外,同样地进行操作而得到了内含次氯酸钠水溶液的微胶囊。

[0388] 另外,亚氯酸钠为例如能够用作杀菌剂的化合物。

[0389] (实施例23)

[0390] 除了将权利要求8中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为水 (10g) 以外,同样地进行操作而得到了内含水的微胶囊。

[0391] (实施例24)

[0392] 除了将实施例12中的氯化钙 (3g) 与水 (7g) 的组合变更为酱油 (10g) 以外,以相同的方式进行操作而得到了内含酱油的微胶囊。

[0393] (比较例1 (仅使用疏水性单体的例子))

[0394] 除了将实施例12中的甲基丙烯酸苄酯 (0.90g) 与1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (2.96g) 的组合变更为丙烯酸丁酯 (0.96g)、甲基丙烯酸苄酯 (1.74g) 及1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (1.30g) 的组合,且在水相中未加入甲基丙烯酸以外,同样地进行了操作。其结果,过滤时粒子被压碎,未能得到内含氯化钙水溶液的微胶囊。

[0395] (比较例2 (仅使用亲水性单体的例子))

[0396] 在实施例12中,除了未使用甲基丙烯酸苄酯 (0.90g) 及1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 (2.96g),且将水相的甲基丙烯酸增加至4g以外,同样地进行操作而得到了白色粒子。

[0397] 利用SEM观察所得到的粒子的截面的结果,确认到所得到的粒子不具有壁,树脂堵塞至粒子的内部,内含物仅存在于树脂的间隙中。

[0398] 将实施例12中的微胶囊的截面的显微镜照片示为图1,将比较例2中的微胶囊的截面的显微镜照片示为图2。

[0399] (比较例3 (使用仅由亲水性单体构成的树脂的例子))

[0400] 将丙烯酸-丙烯酰胺共聚物 (分子量4000) (0.7g) 及2-甲基咪唑 (0.3g) 溶解于水 (22.5g) 而得到了水相。

[0401] 在异链烷烃类溶剂 (ISOPAR M) 中以成为1质量%的方式混合作为表面活性剂的脱水山梨糖醇倍半油酸酯而得到了油相。

[0402] 将上述水相 (23.5g) 加入到上述油相 (112.5g) 中,使用Excel自动均质器 (NIHONSEIKI KAISHA LTD.) 以5000rpm搅拌10分钟而得到了乳化分散的乳化液。

[0403] 将所得到的乳化液在带减压装置的反应器中在70℃、0.1MPa的条件下加热及减压而蒸馏除去水,由此得到了微胶囊的分散液。

[0404] 将所得到的分散液使用环己烷重复清洗之后,使用真空干燥机在50℃下干燥3天而得到了微胶囊。

[0405] [评价]

[0406] 对上述实施例或比较例中所得到的微胶囊进行了评价。

[0407] <粒子形状、中值粒径(平均粒径)、数均壁厚的评价>

[0408] 使用Microtrac MT3300EXII (Nikkiso Co., Ltd. 制造)测定了实施例及比较例的粒子(微胶囊)的体积基准的中值粒径。

[0409] 并且,使用SEM,利用说明书中所记载的方法求出了实施例及比较例的粒子(微胶囊)的数均壁厚。

[0410] 确认到实施例的微胶囊均满足“ $\delta/D_m \leq 0.40$ ”(δ :微胶囊的数均壁厚(μm), D_m :微胶囊的体积基准的中值粒径(μm))。

[0411] 并且,通过使用SEM的微胶囊的截面的观察,确认到实施例的微胶囊均为单核的微胶囊。

[0412] 并且,确认到比较例2的微胶囊不是单核的微胶囊,且确认到比较例3的微胶囊为单核的微胶囊。

[0413] 将实施例1~15、比较例2~3的微胶囊的中值粒径、数均壁厚及 δ/D_m 示于后段的表中。

[0414] 另外,实施例14-2的微胶囊的中值粒径为 $50\mu\text{m}$,数均膜厚为 $5\mu\text{m}$, δ/D_m 为0.10。

[0415] 并且,实施例18的微胶囊的中值粒径为 $110\mu\text{m}$,数均膜厚为 $8\mu\text{m}$, δ/D_m 为0.07。

[0416] <耐泄漏性的评价>

[0417] 在置于培养皿上的硬质滤纸(No.4)上以直径2cm的圆状展开载置微胶囊1g,对上述培养皿盖上盖子之后,在室温下静放了12小时。

[0418] 然后,将上述硬质滤纸的湿润方式区分为下述A~D而评价了微胶囊的耐泄漏性。若为A~C的评价,则耐泄漏性良好。

[0419] A:无法确认润湿。

[0420] B:通过目视无法确认润湿,但用手触摸能够确认到稍微润湿。

[0421] C:通过目视能够确认润湿,但润湿的范围窄(通过目视能够确认润湿的范围小于直径3cm)。

[0422] D:通过目视能够确认润湿,润湿的范围宽(通过目视能够确认润湿的范围为直径3cm以上)。

[0423] <形状稳定性的评价>

[0424] 将微胶囊在温度 30°C 、湿度90%的条件下静放了48小时。然后,用光学显微镜进行观察,并区分为下述A~D而评价了微胶囊的形状稳定性。

[0425] A:所有微胶囊维持了形状。

[0426] B:形状发生了变形,或者胶囊破裂而内容物泄漏的微胶囊的数量超过整体的0%且10%以下。

[0427] C:形状发生了变形,或者胶囊破裂而内容物泄漏的微胶囊的数量超过整体的10%且30%以下。

[0428] D:形状发生了变形,或者胶囊破裂而内容物泄漏的微胶囊的数量超过整体的30%。

[0429] <耐溶剂性的评价>

[0430] 将内含染料的微胶囊0.5g悬浮于甲苯100ml中而得到了悬浮液。将上述悬浮液搅

拌1小时之后静放,并确认了上清液的着色。

[0431] 上清液中确认不到着色,或者几乎无法确认的情况设为A评价,将上清液中确认到明显的着色的情况设为B评价。

[0432] 若为A评价,则能够判断为该微胶囊的耐溶剂性良好。

[0433] [结果]

[0434] 在下述表中示出各实施例或比较例的微胶囊的特征和评价的结果。

[0435] 在表1中,“壁种类”栏示出各例子中所制作的微胶囊中的构成胶囊壁的树脂的种类。

[0436] “引发剂”栏示出构成各例子中所制作的微胶囊的胶囊壁的树脂的合成中所使用的引发剂。另外,“V-50”的记载表示水溶性偶氮聚合引发剂V-50(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造),“VA-57”的记载表示水溶性偶氮聚合引发剂VA-057(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造),“过硫酸K”的记载表示过硫酸钾。

[0437] “核种类”栏示出各例子中所制作的微胶囊中作为核而包含的成分。

[0438] “核量(g)”栏示出各例子中所制作的所有微胶囊的总质量中的核(水和水溶性化合物)的总质量。

[0439] “壁量(g)”栏示出各例子中所制作的所有微胶囊的总质量中的胶囊壁(树脂)的总质量。

[0440] “填充率(质量%)”栏示出水溶性化合物相对于各例子中所制作的微胶囊的总固体成分的含量(质量%)。另外,在表1中,将核中的除水以外的成分作为目标成分而示出了填充率。并且,微胶囊不是单核的微胶囊的情况记载为“-”。

[0441] 另外,关于实施例15,示出干燥前的微胶囊的“核种类”、“核量(g)”、“壁量(g)”及“填充率(质量%)”。

[0442] 表2示出各例子中所制作的微胶囊的胶囊壁的聚合中所使用的单体在反应体系中的投入比(质量比)。

[0443] 另外,在任一实施例中,均通过基于HPLC(高效液相色谱)的剩余单体量的测定而确认到所投入的单体的实质上总量聚合而成为微胶囊的胶囊壁,所投入的水及水溶性化合物的实质上总量作为核而取入到微胶囊中。

[0444] 并且,当制造实施例2的微胶囊时,对苯二甲酰氯与乙二胺进行反应而脱离的HCl(氢原子及氯原子)被取入到微胶囊中的核中。

[0445] 在表3中,“Dm(μm)”栏示出微胶囊的体积基准的中值粒径(μm)。另外,关于未能取出微胶囊的比较例1,记载为“-”。

[0446] “ δ (μm)”栏示出微胶囊的数均壁厚(μm)。另外,关于微胶囊为多核而无法识别壁厚的比较例2的微胶囊,记载为“-”。并且,关于未能取出微胶囊的比较例1,也记载为“-”。

[0447] “ δ/Dm ”栏示出微胶囊的数均壁厚相对于微胶囊的体积基准的中值粒径之比。

[0448] 另外,关于实施例15,示出干燥前的微胶囊的“Dm(μm)”“ δ (μm)”及“ δ/Dm ”。

[0449] 在表4中,“亲水单元量(质量%)”栏示出源自亲水性单体的重复单元相对于构成胶囊壁的树脂的总质量的含量(质量%)。

[0450] “疏水多官能”栏示出构成胶囊壁的树脂是否具有源自多官能的疏水性聚合物的重复单元。满足本要件的情况设为“A”,不满足的情况设为“B”。

[0451] 比较例1的微胶囊从一开始形状就发生了变形,因此关于“形状稳定性”,记载为“-”。

[0452] “耐溶剂性”栏中的“-”的记载表示没有用该实施例的微胶囊实施耐溶剂性试验。

[0453] [表1]

[0454]

		壁种类	引发剂	核种类	核量 (g)	壁量 (g)	填充率 (质量%)
实 施 例	1	丙烯酸	V-50	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	2	聚酰胺	-	氯化钙水溶液	11.1	2.9	50.8
	3	聚氨酯脲	-	氯化钙水溶液	10	2.2	57.7
	4	丙烯酸	VA-57	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	5	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	6	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	7	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	8	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	9	25.0
	9	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	2	60.0
	10	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	6	33.3
	11	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	12	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	13	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	42.9
	14	丙烯酸	过硫酸K	2-甲基咪唑水溶液	10	2	50.0
	14-2	丙烯酸	过硫酸K	2-甲基咪唑	2	2	50.0
	15	丙烯酸	过硫酸K	乙酸钠水溶液	10	4	47.5
比 较 例	1	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	-
	2	丙烯酸	过硫酸K	氯化钙水溶液	10	4	-
	3	丙烯酸	-	2-甲基咪唑水溶液	22.8	0.7	30.0

[0455] [表2]

[0456]

		形成胶囊壁的单体													
		亲水性单体						疏水性单体							
								多官能 异氰酸 酯	非多 官能 酰氯	非多官能 自由基聚合性单体				多官能自由基 聚合性单体	
种类		EDA	DETA	HEA	HEMA	AA	MAA	D750	TPC	MMA	BA	BZMA	HA	NDMA	TMPTMA
ClogP值		-2.02	-2.27	-0.01	0.30	0.35	0.66	6.80	0.99	1.11	2.38	2.87	3.44	5.22	4.31
实 施 例	1						15.0				30.0	55.0			
	2	22.8							77.2						
	3		9.1					90.9							
	4				20.0					20.0			60.0		
	5					20.0						80.0			
	6				7.0							93.0			
	7				7.0							60.0		33.0	
	8				4.0							60.0		36.0	
	9				4.0							25.0		71.0	
	10				7.0							60.0		33.0	
	11				7.0							25.0		68.0	
	12						3.3					22.6		74.1	
	13			6.0								25.0	25.0		44.0
	14				4.0							25.0		71.0	
	14-2				4.0							25.0		71.0	
	15						3.3					22.6		74.1	
比 较 例	1										24.0	43.5		32.5	
	2						100.0								
	3	丙烯酸-丙烯酰胺共聚物													

[0457] [表3]

[0458]

		微胶囊的物性		
		Dm (μm)	δ (μm)	δ/Dm
实 施 例	1	180	30	0.17
	2	28	3	0.11
	3	15	0.4	0.03
	4	110	30	0.27
	5	80	20	0.25
	6	90	15	0.17
	7	90	10	0.11
	8	90	20	0.22
	9	90	5	0.06
	10	30	10	0.33
	11	150	10	0.07
	12	110	8	0.07
	13	90	7	0.08
	14	90	5	0.06
	14-2	50	5	0.10
	15	100	9	0.09
比 较 例	1	-	-	-
	2	110	-	-
	3	1.5	0.55	0.37

[0459] [表4]

[0460]

	胶囊壁的特征		结果		
	亲水单元量 (质量%)	疏水多官能	耐泄漏性	形状稳定性	耐溶剂性
实施例1	15.0	B	B	B	-
实施例2	30.5	B	B	B	-
实施例3	9.1	A	A	A	-
实施例4	20.0	B	B	B	-
实施例5	20.0	B	B	B	-
实施例6	7.0	B	A	B	-
实施例7	7.0	A	A	A	-
实施例8	4.0	A	A	A	-
实施例9	4.0	A	A	A	-
实施例10	7.0	A	A	A	-
实施例11	7.0	A	A	A	-
实施例12	3.3	A	A	A	-
实施例13	6.0	A	A	A	-
实施例14	4.0	A	A	A	-
实施例18	3.0	A	A	A	A
比较例1	0.0	A	D	-	-
比较例2	100.0	A	D	D	-
比较例3	-	-	A	D	-

[0461] 根据表所示的结果确认到,本发明的微胶囊的耐泄漏性及形态稳定性优异。

[0462] 并且,确认到本发明的微胶囊的耐溶剂性也良好。

[0463] 当源自亲水性单体的重复单元的含量相对于树脂的所有重复单元为32质量%以下(更优选10质量%以下)时,确认到耐泄漏性更优异(参考实施例1、2、4、5的结果等)。

[0464] 当疏水性单体包含多官能的疏水性单体时,确认到形状稳定性更优异(参考实施例6、7、11的结果的比较等)。

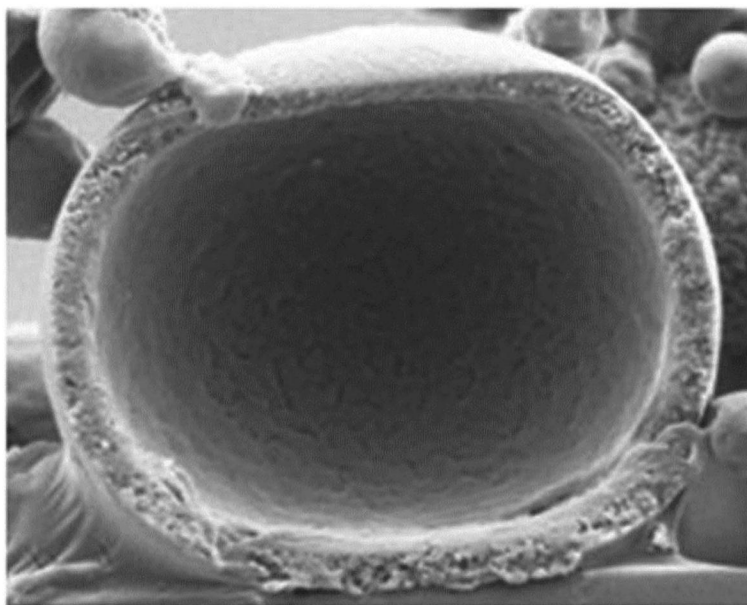


图1

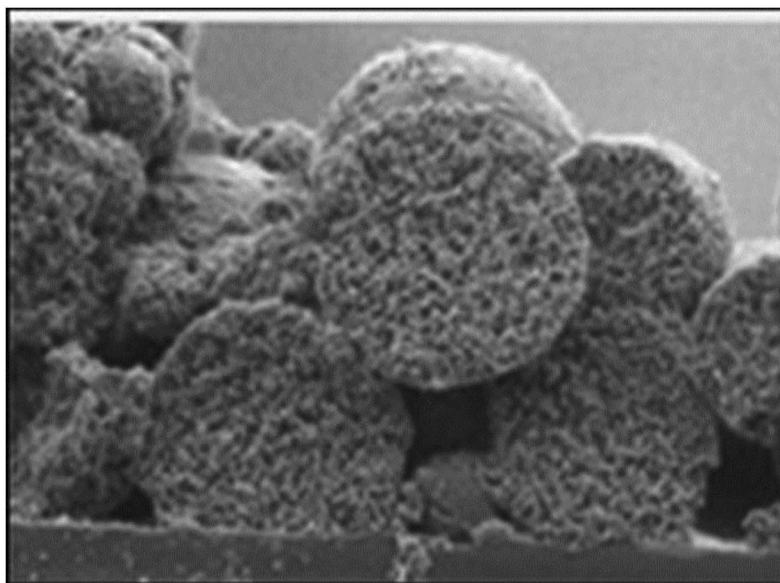


图2