



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월21일
(11) 등록번호 10-1366307
(24) 등록일자 2014년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 9/50 (2006.01) A61K 9/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0065336
(22) 출원일자 2012년06월19일
심사청구일자 2012년06월19일
(65) 공개번호 10-2013-0142268
(43) 공개일자 2013년12월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR100634492 B1*
KR1019920009491 B1*
KR1020070096097 A*
KR1019910004435 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 대하벤처
경기도 안산시 단원구 별망로 516, 반월공단 8블럭 3호 (원시동)
(72) 발명자
양동연
경기 안양시 동안구 동안로 75, 905동 1003호 (호계동, 목련신동아아파트)
김현
경기 안산시 단원구 광덕동로 26, 112동 501호 (고잔동, 푸르지오1차아파트)
차승환
경기 성남시 수정구 복정로158번길 8-7, 201호 (복정동)
(74) 대리인
교길수

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이예리

(54) 발명의 명칭 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, (a) 멜라민, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 포름알데히드 수용액 50~300중량부, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 알칼리수산화물 0.01~10중량부를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절하고 상기 멜라민 100중량부에 대하여 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 폴리아민계 화합물 100~400중량부를 첨가한 후 반응시켜 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 단계와, (b) 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 알칼리수산화물로 염화시켜 유화제를 형성하는 단계와, (c) 상기 유화제에 심물질을 투입하고 교반하여 유상/수상 에멀전을 형성하는 단계와, (d) 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하고 40~80℃에서 반응시키는 단계와, (e) 상기 (d) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계 및 (f) 상기 (e) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계를 포함하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 침전 현상이 발생하지 않고 포름알데히드의 잔류량을 저감시키기 위해 첨가하는 물질의 양을 최소화하면서도 캡슐 내의 심물질 효능이 유지되고 포름알데히드의 잔류량을 최소화할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 멜라민, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 포름알데히드 수용액 50~300중량부, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 알칼리수산화물 0.01~10중량부를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절하고 상기 멜라민 100중량부에 대하여 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 폴리아민계 화합물 100~400중량부를 첨가한 후 반응시켜 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 단계;

(b) 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 알칼리수산화물로 염화시켜 유화제를 형성하는 단계;

(c) 상기 유화제에 심물질을 투입하고 교반하여 유상/수상 에멀전을 형성하는 단계;

(d) 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하고 40~80℃에서 반응시키는 단계;

(e) 상기 (d) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계; 및

(f) 상기 (e) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계를 포함하며,

상기 (e) 단계에서 포름알데히드와 반응하는 상기 화합물은 피톤치드, 카테킨 및 멜라민 중에서 선택된 1종 이상의 물질이고,

상기 금속 또는 금속화합물은 일라이트, 백금-티타니아(Pt-TiO₂)계 복합물, 은(Ag) 및 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 중에서 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리아민계 화합물은 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 테트라에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 아이소프로판디아민, 트리에틸렌 글리콜 디아민, 톨루엔-2,4-디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N-아이소프로필에틸렌디아민, N-아이소프로필-1,3-프로페인디아민, 디에틸렌트리아민, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 헥사메틸렌테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 2-이미다졸리딘논, 2-이미다졸리딘티온 및 우레아 중에서 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 알칼리수산화물은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 1~15중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 5~50중량%를 함유하는 수용액인 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유화제와 상기 심물질은 1:0.1~2의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전은 1:1~15의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (e) 단계에서,

상기 (d) 단계의 반응 결과물과 상기 포름알데히드와 반응하는 화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계에서,

상기 (e) 단계의 반응 결과물과 상기 금속 또는 금속화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 캡슐 내의 심물질 효능이 유지되면서도 포름알데히드의 잔류량을 최소화할 수 있는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 마이크로 캡슐화 방법은 외부 환경으로부터 보호하고자 하는 심물질의 종류와 마이크로 캡슐에 요구되는 물성에 따라 캡슐 벽재 물질(또는 캡슐벽 물질)의 종류가 정해지고 이에 맞는 캡슐화 방법이 채택되어 진다.

[0003] 마이크로 캡슐로 만들 수 있는 심물질로는 향료, 의약품, 수지, 잉크, 오일, 상전이물질(phase change material; PCM), 피톤치드, 염료, 살충제 등을 포함한 기능성 물질들로 매우 다양하다.

[0004] 마이크로 캡슐의 벽재 물질은 심물질의 종류 및 마이크로 캡슐에 요구되는 구현 성능에 따라 멜라민, 젤라틴, 우레탄, 우레아, 키토산, 에폭시, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate; PMMA) 등이 사용 되어지고 있으며, 이 중에서 가장 적합한 것을 선택하여 사용하고 있다.

[0005] 공업적으로 많이 활용되고 있는 마이크로 캡슐은 멜라민-포름알데히드 수지를 캡슐벽 물질로 사용한 멜라민 마이크로 캡슐이다. 멜라민 마이크로 캡슐은 입도 분포가 균일하고, 기계적 강도와 같은 물성과 재현성 등이 우수

할 뿐만 아니라, 양산성에서도 장점이 있으므로 공업적으로 많이 사용되고 있다.

[0006] 이와 같이 많은 장점에도 불구하고 멜라민 마이크로 캡슐을 활용함에 있어서의 문제점은 제조 후 포름알데히드의 잔류가 불가피하고, 이러한 포름알데히드는 인체의 여러 부위에 강한 자극을 주고 건강에 위해성을 지니며, 환경오염을 유발하는 물질이기 때문에 그 사용 및 잔류량에 대한 규제가 날로 심화되고 있다.

[0007] 대한민국 등록특허 제10-0634492호에서는 잔류 포름알데히드를 저감시킨 마이크로 캡슐 및 이를 이용하여 제조된 원단에 대하여 개시하고 있으며, 잔류 포름알데히드 저감 방법으로 멜라민 마이크로 캡슐을 실온으로 냉각시킨 후, 아민기 또는 알코올성 수산기를 가지는 화합물을 단순히 첨가하여 후처리 하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0008] 그러나, 멜라민 마이크로 캡슐 제조 후, 아민기 또는 알코올성 수산기를 가지는 화합물을 과량 넣게 되면 동량 대비 마이크로 캡슐의 농도가 낮아져 마이크로 캡슐의 핵심기능인 심물질의 기능성을 떨어뜨려 같은 효능을 구현하기 위해서는 제차 멜라민 마이크로 캡슐을 추가 투입할 수밖에 없다. 결과적으로 잔류 포름알데히드를 저감시키는 효과가 떨어지는데, 상기 대한민국 등록특허 제10-0634492호에서는 마이크로 캡슐 심물질의 효능에 대해서는 전혀 언급하고 있지 않다.

[0009] 또한, 멜라민 마이크로 캡슐 분산액 내의 유해물질인 포름알데히드를 저감시키기 위해, 일본 공개특허공보 특개 2005-95775에서는 포름알데히드 포착제로 활성탄, 실리카겔(Silica-gel), 제올라이트(Zeolite), 규조토, 소성활석 등 비표면적이 매우 큰 다공질의 친수성 무기질 입자를 사용하고 있는데, 이를 적용하면 멜라민 마이크로 캡슐 분산액과의 큰 비중차로 인하여 수일 내로 침전현상이 발생하는 등 캡슐 분산액의 안정성 불량 문제가 발생하게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0634492호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2005-95775

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 침전 현상이 발생하지 않고 포름알데히드의 잔류량을 저감시키기 위해 첨가하는 물질의 양을 최소화하면서도 캡슐 내의 심물질 효능이 유지되고 포름알데히드의 잔류량을 최소화할 수 있는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, (a) 멜라민, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 포름알데히드 수용액 50~300중량부, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 알칼리수산화물 0.01~10중량부를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절하고 상기 멜라민 100중량부에 대하여 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 폴리아민계 화합물 100~400중량부를 첨가한 후 반응시켜 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 단계와, (b) 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 알칼리수산화물로 염화시켜 유화제를 형성하는 단계와, (c) 상기 유화제에 심물질을 투입하고 교반하여 유상/수상 에멀전을 형성하는 단계와, (d) 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하고 40~80℃에서 반응시키는 단계와, (e) 상기 (d) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계 및 (f) 상기 (e) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계를 포함하는 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법을 제공한다.

[0013] 상기 폴리아민계 화합물은 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 테트라에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌

디아민, 펜타메틸렌디에틸렌디아민, 아이소포론디아민, 트리에틸렌 글리콜 디아민, 톨루엔-2,4-디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N-아이소프로필에틸렌디아민, N-아이소프로필-1,3-프로페인디아민, 디에틸렌트리아민, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 헥사메틸렌테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 2-이미다졸리딘, 2-이미다졸리딘티온 및 우레아 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.

- [0014] 상기 (e) 단계에서 포름알데히드와 반응하는 상기 화합물은 피톤치드, 카테킨 및 멜라민 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0015] 상기 금속 또는 금속화합물은 일라이트, 백금-티타니아(Pt-TiO₂)계 복합물, 은(Ag) 및 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0016] 상기 알칼리수산화물은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 1~15중량%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 5~50중량%를 함유하는 수용액인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 유화제와 상기 심물질은 1:0.1~2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전은 1:1~15의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 (e) 단계에서, 상기 (d) 단계의 반응 결과물과 상기 포름알데히드와 반응하는 화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 (f) 단계에서, 상기 (e) 단계의 반응 결과물과 상기 금속 또는 금속화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 포름알데히드와 반응성이 높은 폴리아민계 화합물을 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 형성하기 위한 반응 중에 1차로 넣고, 마이크로 캡슐 형성 후에 포름알데히드와 반응하는 또 다른 물질을 2차와 3차로 시간차를 두고 투입함으로써 마이크로 캡슐 내의 심물질의 효능을 유지하면서 포름알데히드의 잔류량을 최소화한 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조할 수 있다.
- [0024] 포름알데히드와 반응성이 높은 폴리아민계 화합물을 반응 초기에 투입하여 미반응 포름알데히드를 제거할 뿐만 아니라, 캡슐벽을 형성하는 캡슐화 반응에도 참여하여 포름알데히드의 잔류량을 저감시키며, 캡슐벽이 형성된 이후에도 포름알데히드와 반응하는 물질을 투입하여 미반응되어 잔류하는 포름알데히드를 제거함으로써 마이크로 캡슐 형성 후의 잔류 포름알데히드량을 최소화할 수 있게 된다.
- [0025] 본 발명에 의하면, 침전 현상이 발생하지 않고 포름알데히드의 잔류량을 저감시키기 위해 첨가하는 물질의 양을 최소화하면서도 캡슐 내의 심물질 효능이 유지되고 포름알데히드의 잔류량을 최소화할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 이하에서, 마이크로로 함은 마이크로미터(μm) 단위의 크기로서 1~1000 μm 범위의 크기를 의미하며, 마이크로 캡슐이라 함은 1~1000 μm 범위의 크기를 갖는 캡슐을 의미하는 것으로 사용한다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법은, (a) 멜라민, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 포름알데히드 수용액 50~300중량부, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 알칼리수산화물 0.01~10중량부를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절하고 상기 멜라민 100중량부에 대하여 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 폴리아

민계 화합물 100~400중량부를 첨가한 후 반응시켜 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 단계와, (b) 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 알칼리수산화물로 염화시켜 유화제를 형성하는 단계와, (c) 상기 유화제에 심물질을 투입하고 교반하여 유상/수상 에멀전을 형성하는 단계와, (d) 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하고 40~80℃에서 반응시키는 단계와, (e) 상기 (d) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계 및 (f) 상기 (e) 단계의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하고 40~80℃에서 반응시키는 단계를 포함한다.

- [0029] 상기 폴리아민계 화합물은 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 테트라에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 펜타메틸렌디에틸렌디아민, 아이소포론디아민, 트리에틸렌 글리콜 디아민, 톨루엔-2,4-디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N-아이소프로필에틸렌디아민, N-아이소프로필-1,3-프로페인디아민, 디에틸렌트리아민, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 헥사메틸렌테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 2-이미다졸리딘, 2-이미다졸리딘티온 및 우레아 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0030] 상기 (e) 단계에서 포름알데히드와 반응하는 상기 화합물은 피톤치드, 카테킨 및 멜라민 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0031] 상기 금속 또는 금속화합물은 일라이트, 백금-티타니아(Pt-TiO₂)계 복합물, 은(Ag) 및 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0032] 상기 알칼리수산화물은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 1~15중량%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 5~50중량%를 함유하는 수용액인 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 유화제와 상기 심물질은 1:0.1~2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전은 1:1~15의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 (e) 단계에서, 상기 (d) 단계의 반응 결과물과 상기 포름알데히드와 반응하는 화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 (f) 단계에서, 상기 (e) 단계의 반응 결과물과 상기 금속 또는 금속화합물은 1:0.001~0.2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0039] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 멜라민계 마이크로 캡슐의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0040] 마이크로 캡슐화 방법으로는 코아세르베이션 방법, 계면 중합법 및 인시튜 중합법이 있다.
- [0041] 코아세르베이션 방법은, 심물질이 미세하게 분산된 수용성 중합체 수용액을 중합체가 용해되지 않는 용매와 혼합하거나, 상기 수용성 중합체 수용액의 pH 등을 변화시켜 상기 수용성 중합체 수용액을 중합체가 용해되지 않는 조건으로 변화시켜서, 중합체의 표면을 코아세르베이션시키고, 그 다음에 경화 성분을 집어넣어 상기 심물질의 표면에 중합체로 이루어진 경화 캡슐벽을 형성시키는 방법이다.
- [0042] 계면중합법은 중합이 가능한 소수성 단위체를 포함하는 소수성 심물질 용액을 물속에 미세하게 분산시켜 수용액상과 소수성 물질 사이의 접촉영역에서 단위체의 중합을 발생시켜서 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이다.
- [0043] 인시튜 중합법은 심물질이 미세하게 분산된 상태로 분산매체에 도입되고, 심물질 또는 분산매체 중의 하나에 포함되는 중합 가능한 단위체가, 분산된 상과 매체 사이의 접촉영역에서 중합되어 캡슐벽이 형성되는 방법이다. 그 예로는, 분산매체로써 계면활성제 수용액을 사용하고, 심물질로써 파라핀 오일을 사용하며, 파라핀 오일을 계면활성제 수용액에 유화분산 시킨 후에, 이를 중합체로써 사용되는 우레아-포름알데히드 수지나 멜라민-포름알데히드 수지 용액에 투입하여 캡슐을 형성하는 것을 들 수 있다.
- [0044] 본 발명에서는 포름알데히드(HCHO)가 최소로 잔류하는 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하기 위하여 다음과 같은

공정을 도입한다.

- [0045] 멜라민과 포름알데히드를 반응시켜 멜라민계 마이크로 캡슐의 캡슐벽이 되는 고분자인 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 얻게 되는데, 멜라민과 폴름알데히드를 반응시키는 과정에서 포름알데히드와 반응하는 폴리아민계 화합물을 투입한다. 상기 폴리아민계 화합물의 일부는 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 반응에 참여하게 되고, 일부는 멜라민-포름알데히드 전중합체가 고온에서 캡슐 반응을 통하여 경화되어 캡슐벽이 형성되는 동안에 캡슐 반응에 참여하게 되며, 이에 따라 멜라민계 마이크로 캡슐에 존재하는 포름알데히드의 잔류량이 낮아지게 된다.
- [0046] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체는, 멜라민, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 포름알데히드 수용액 50~300중량부, 상기 멜라민 100중량부에 대하여 알칼리수산화물 0.01~10중량부를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절하고 상기 멜라민 100중량부에 대하여 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 폴리아민계 화합물 100~400중량부를 첨가한 후 반응시켜 형성하는 것이 바람직하다.
- [0047] 반응 초기에 투입되는 포름알데히드와 반응하는 폴리아민계 화합물의 양은 멜라민 100중량부에 대하여 100~400중량부 정도를 첨가하는 것이 적당하다. 폴리아민계 화합물의 양이 멜라민 100중량부에 대하여 100중량부 미만이면 포름알데히드 저장 효과가 미약할 수 있으며, 400중량부를 초과하면 경화되어 캡슐벽이 형성되는 멜라민-포름알데히드 축합반응이 불완전하게 되어 캡슐화가 불안정해져 외부환경으로부터 심물질의 기능성을 유지하기 힘들게 될 수 있다.
- [0048] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하기 위한 반응은 40~90℃ 정도의 온도에서 교반하면서 30분~1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 교반은 100~300rpm의 속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 5~50중량%를 함유하는 수용액인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하기 위하여 증류수를 더 첨가할 수도 있는데, 예컨대, 증류수 50~500중량부를 함께 첨가할 수도 있다.
- [0051] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하기 위해 멜라민과 폴름알데히드를 반응시키는 과정에서 첨가하는 화합물은 아민류 화합물로서 포름알데히드와 반응성이 낮은 단일아민 보다는 2개 이상의 아민그룹을 가진 폴리아민계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0052] 적어도 2개의 아민그룹을 갖는 상기 폴리아민계 화합물은 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 테트라에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 펜타메틸렌디에틸렌디아민, 아이소프로판디아민, 트리에틸렌 글리콜디아민, 톨루엔-2,4-디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N-아이소프로필에틸렌디아민, N-아이소프로필-1,3-프로페인디아민, 디에틸렌트리아민, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 헥사메틸렌테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 2-이미다졸리딘논, 2-이미다졸리딘티온 및 우레아 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0053] 상기 알칼리수산화물은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것이 바람직하다.
- [0054] 말레인산계 공중합 수지, 바람직하게는 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 알칼리수산화물로 염화시켜 음이온 계면활성제 역할을 하는 유화제를 형성한다.
- [0055] 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 및 스티렌-말레인산 공중합 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지를 1~15중량%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0056] 유화제를 형성하기 위해 사용하는 상기 알칼리수산화물은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 유화제에 심물질을 투입하고 교반하여 유상/수상(Oil/Water 또는 O/W) 에멀전을 형성한다.
- [0058] 상기 유상/수상 에멀전을 형성하기 위한 교반은 500~10,000rpm의 속도로 10분~1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 유화제와 상기 심물질은 1:0.1~2의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0060] 심물질로는 기능성 물질, 예컨대 향료, 의약품, 수지, 잉크, 오일, 상전이물질(phase change material; PCM), 피톤치드, 염료, 살충제 등을 포함하며, 캡슐화할 수 있는 기능성 물질이면 모두 가능하다.
- [0061] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하고 40~80℃, 바람직하게는 50~80℃에서

반응시킨다.

- [0062] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전은 1:1~15(멜라민-포름알데히드 전중합체:유상/수상 에멀전)의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전을 혼합하여 반응시키게 되면 시간이 지남에 따라 경화되어 캡슐벽이 형성되고, 최종적으로는 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전의 반응에 의하여 멜라민계 마이크로 캡슐(또는 멜라민계 마이크로 캡슐 수성 분산액)이 형성되게 된다.
- [0064] 상기 폴리아민계 화합물 중 일부는 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 반응에 참여하게 되지만, 멜라민-포름알데히드 전중합체의 반응에 참여하지 않은 나머지의 폴리아민계 화합물은 멜라민-포름알데히드 전중합체와 고온에서 캡슐 반응을 통하여 경화되어 캡슐벽이 형성되는 동안에 캡슐 반응에 참여하게 되며, 이에 따라 멜라민계 마이크로 캡슐에 존재하는 포름알데히드의 잔류량이 낮아지게 된다.
- [0065] 멜라민계 마이크로 캡슐에 존재하는 포름알데히드의 잔류량을 더욱 감소시키기 위하여 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하고 40~80℃, 바람직하게는 50~70℃에서 반응시킨다. 멜라민-포름알데히드 전중합체와 유상/수상 에멀전의 반응 결과물에 투입하는 포름알데히드와 반응하는 화합물은 멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하기 위한 반응에 투입하는 폴리아민계 화합물과는 다른 물질인 것이 바람직하다. 상기 반응은 10분~24시간, 바람직하게는 2~3시간 동안 수행하는 것이 바람직한데, 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입한 후의 반응시간이 이보다 짧으면 포름알데히드 저감 효과가 떨어지고 이보다 길면 양산성이 나빠지고 제조비용을 높이게 된다.
- [0066] 멜라민-포름알데히드 전중합체와 유상/수상 에멀전의 반응 결과물에 투입하는 상기 화합물은 포름알데히드와 반응하는 물질로서 테르펜류(terpenoid)인 피톤치드, 폴리페놀류인 카테킨 및 멜라민 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다. 멜라민-포름알데히드 전중합체와 유상/수상 에멀전의 반응 결과물과 상기 포름알데히드와 반응하는 화합물은 1:0.001~0.2(반응결과물:포름알데히드와 반응하는 화합물)의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 포름알데히드와 반응하는 화합물의 양이 멜라민-포름알데히드 전중합체와 유상/수상 에멀전의 반응 결과물 100중량부에 대하여 20중량부를 초과하는 경우에는 캡슐의 농도가 낮아져 심물질의 기능성이 약화되고 또한 멜라민계 마이크로 캡슐의 분산안정성과 저장안정성이 나빠질 수 있다.
- [0067] 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같이 포름알데히드와 반응하는 화합물을 투입하여 포름알데히드와 반응이 일어나게 함으로써 멜라민계 마이크로 캡슐에서 포름알데히드의 잔류량을 2차적으로 줄일 수가 있다.
- [0068] 멜라민계 마이크로 캡슐에 존재하는 포름알데히드의 잔류량을 더욱 감소시키기 위하여, 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같이 포름알데히드와 반응하는 화합물이 투입되어 형성된 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하고 40~80℃, 바람직하게는 50~70℃에서 반응시킨다. 상기 반응은 10분~24시간, 바람직하게는 2~3시간 동안 수행하는 것이 바람직한데, 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입한 후의 반응시간이 이보다 짧으면 포름알데히드 저감 효과가 떨어지고 이보다 길면 양산성이 나빠지고 제조비용을 높이게 된다.
- [0069] 상기 금속 또는 금속화합물은 일라이트(illite), 백금-티타니아(Pt-TiO₂)계 복합물, 은(Ag) 및 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다. 이러한 금속 또는 금속화합물은 포름알데히드와 반응하여 포름알데히드를 분해시키는 역할을 한다. 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같이 포름알데히드와 반응하는 화합물이 투입되어 형성된 반응 결과물과 상기 금속 또는 금속화합물은 1:0.001~0.2(반응결과물: 금속 또는 금속화합물)의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 금속 또는 금속화합물의 양이 포름알데히드와 반응하는 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같은 화합물을 투입하여 형성된 반응 결과물 100중량부에 대하여 20중량부를 초과하는 경우에는 캡슐의 농도가 낮아져 심물질의 기능성이 약화되고 또한 멜라민계 마이크로 캡슐의 분산안정성과 저장안정성이 나빠질 수 있다.
- [0070] 일라이트(illite), 백금-티타니아(Pt-TiO₂)계 복합물, 은(Ag) 및 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 같이 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하여 포름알데히드와 반응이 일어나게 함으로써 멜라민계 마이크로 캡슐에서 포름알데히드의 잔류량을 3차적으로 줄일 수가 있다.
- [0071] 상술한 예에서는 포름알데히드와 반응하는 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같은 화합물을 투입하여 반응시킨 후에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속화합물을 투입하여 반응시키는 공정으로 설명하였으나, 상기 멜라민-포름알데히드 전중합체와 상기 유상/수상 에멀전의 반응 결과물에 포름알데히드와 반응하는 금속 또는 금속

화합물을 투입하여 반응시킨 후에 포름알데히드와 반응하는 피톤치드, 카테킨 또는 멜라민과 같은 화합물을 투입하여 반응시키는 공정으로도 이루어질 수 있다.

[0072] 이와 같이, 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하기 위하여 반응 시작 공정(멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 공정)에 포름알데히드와 반응하는 폴리아민계 화합물을 적용하고, 멜라민-포름알데히드 전중합체와 유상/수상 에멀전의 반응결과물을 얻은 후에 포름알데히드와 반응하는 화합물과 금속 또는 금속화합물을 2차 및 3차로 적용하면, 단순히 멜라민계 마이크로 캡슐 제조 후 한번에 다량 넣는 것보다 첨가물질의 양을 줄일 수 있게 되어 멜라민계 마이크로 캡슐 본연의 효능을 최대한 끌어올릴 수 있게 된다. 또한, 반응 시작 단계(멜라민-포름알데히드 전중합체를 형성하는 공정)부터 포름알데히드가 저감되어 더욱 안전한 마이크로 캡슐이 만들어지며, 각 단계에서 포름알데히드와 반응하는 물질이 적어도 1회 이상 투입되므로 멜라민계 마이크로 캡슐 내에 잔류하는 포름알데히드의 함유량을 최소화할 수 있게 된다.

[0073] 2차와 3차에 투입하는 물질(포름알데히드와 반응하는 물질)을 일시에 투입하는 것보다 상술한 공정과 같이 시간차를 두고 투입하게 되면 포름알데히드와의 반응 효율을 높일 수 있게 되므로 일시에 투입하는 것보다 포름알데히드의 잔류량을 1/3~1/2로 줄일 수 있게 된다.

[0074] 상기와 같은 공정을 통해 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하고 멜라민계 마이크로 캡슐 내에 남아 있는 잔류 포름알데히드의 함량을 최소화할 수 있으며, 이렇게 제조되는 멜라민계 마이크로 캡슐은 포름알데히드의 농도가 20ppm 이하로 매우 적은 양이 함유되게 된다.

[0075] 또한, 이렇게 제조된 멜라민계 마이크로 캡슐은 입도 분포가 균일하고, 기계적 강도와 같은 물성과 재현성 등이 우수할 뿐만 아니라, 양산성에서도 장점이 있다.

[0076] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0077] <실험예 1>

[0078] 1ℓ 4구 플라스크에 멜라민 10g, 증류수 40g, 포름알데히드 수용액 20g, 0.05g의 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 9로 조절하고 디에틸렌테트라아민(폴리아민) 21g을 첨가한 후 80℃에서 30분간 교반하여 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 제조하였다. 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 35중량%를 함유하는 수용액을 사용하였다.

[0079] 별도의 1ℓ 비이커에 에틸렌-말레인산 공중합 수지(상품명: EMA-31, Monsanto사 제품)를 수산화나트륨에 염화시켜 음이온 계면활성제 역할을 하는 유화제 200g을 제조하고, 여기에 심물질인 장미향 오일 100g을 투입하여 호모믹서기를 사용해 3,000rpm의 속도로 약 10분간 교반시켜 유상/수상(O/W) 에멀전을 제조하였다. 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 5중량%를 함유하였다.

[0080] 그리고, 이렇게 제조된 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)와 O/W 에멀전을 혼합한 후, 70℃에서 약 2시간 동안 교반하면서 경화시켜 캡슐벽을 형성하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0081] <실험예 2>

[0082] 1ℓ 4구 플라스크에 멜라민 10g, 증류수 40g, 포름알데히드 수용액 20g, 0.05g의 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 9로 조절하고 디에틸렌테트라아민(폴리아민) 7g을 첨가한 후 80℃에서 30분간 교반하여 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 제조하였다. 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 35중량%를 함유하는 수용액을 사용하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0083] 별도의 1ℓ 비이커에 에틸렌-말레인산 공중합 수지(상품명: EMA-31, Monsanto사 제품)를 수산화나트륨에 염화시켜 음이온 계면활성제 역할을 하는 유화제 200g을 제조하고, 여기에 심물질인 장미향 오일 100g을 투입하여 호모믹서기를 사용해 3,000rpm의 속도로 약 10분간 교반시켜 유상/수상(O/W) 에멀전을 제조하였다. 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 5중량%를 함유하였다.

[0084] 그리고, 이렇게 제조된 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)와 O/W 에멀전을 혼합한 후, 70℃에서 약 2시

간 동안 교반하면서 경화시켜 캡슐벽을 형성하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0085] 멜라민계 마이크로 캡슐에 피톤치드 14g을 투입하고, 50℃에서 3시간 동안 반응시켜 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0086] <실험예 3>

[0087] 1ℓ 4구 플라스크에 멜라민 10g, 증류수 40g, 포름알데히드 수용액 20g, 0.05g의 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 9로 조절하고 디에틸렌테트라아민(폴리아민) 7g을 첨가한 후 80℃에서 30분간 교반하여 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 제조하였다. 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 35중량%를 함유하는 수용액을 사용하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0088] 별도의 1ℓ 비이커에 에틸렌-말레인산 공중합 수지(상품명: EMA-31, Monsanto사 제품)를 수산화나트륨에 염화시켜 음이온 계면활성제 역할을 하는 유화제 200g을 제조하고, 여기에 심물질인 장미향 오일 100g을 투입하여 호모믹서기를 사용해 3,000rpm의 속도로 약 10분간 교반시켜 유상/수상(O/W) 에멀전을 제조하였다. 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 5중량%를 함유하였다.

[0089] 그리고, 이렇게 제조된 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)와 O/W 에멀전을 혼합한 후, 70℃에서 약 2시간 동안 교반하면서 경화시켜 캡슐벽을 형성하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0090] 멜라민계 마이크로 캡슐에 피톤치드 14g을 투입하고, 50℃에서 3시간 동안 반응시킨 후, 5% 은졸(Ag-Sol) 7g을 투입하여 50℃에서 3시간 동안 반응시켜 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0091] 상기의 실험예 1 내지 실험예 3의 특성을 보다 용이하게 파악할 수 있도록 실험예들과 비교할 수 있는 비교예들을 제시한다. 후술하는 비교예 1 내지 비교예 3은 실험예들의 특성과 단순히 비교하기 위하여 제시하는 것으로 본 발명의 선행기술이 아님을 밝혀둔다.

[0092] <비교예 1>

[0093] 1ℓ 4구 플라스크에 멜라민 10g, 증류수 40g, 포름알데히드 수용액 20g과 0.05g의 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 9로 조절하고, 80℃에서 30분간 교반하여 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)를 제조하였다. 상기 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 수용액 100중량%에 대하여 포름알데히드 35중량%를 함유하는 수용액을 사용하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0094] 별도의 1ℓ 비이커에 에틸렌-말레인산 공중합 수지(상품명: EMA-31, Monsanto사 제품)를 수산화나트륨에 염화시켜 음이온 계면활성제 역할을 하는 유화제 200g을 제조하고 여기에 심물질인 장미향 오일 100g을 투입하여 호모믹서기를 사용해 3,000rpm의 속도로 약 10분간 교반시켜 유상/수상(O/W) 에멀전을 제조하였다. 상기 유화제는 유화제 100중량%에 대하여 에틸렌-말레인산 공중합 수지 5중량%를 함유하였다.

[0095] 그리고, 이렇게 제조된 멜라민-포름알데히드 전중합체(Prepolymer)와 O/W 에멀전을 혼합한 후, 70℃에서 약 2시간 동안 교반하면서 경화시켜 캡슐벽을 형성하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다. 상기 교반은 100rpm의 속도로 수행하였다.

[0096] <비교예 2>

[0097] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조한 후, 마이크로 캡슐에 트리에틸렌아민(단일아민) 21g을 일시에 투입하고 50℃에서 3시간 동안 반응시켜 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0098] <비교예 3>

[0099] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조한 후, 마이크로 캡슐에 디에틸렌테트라아민(폴리아민) 21g을 일시에 투입하고 50℃에서 3시간 동안 반응시켜 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[0100] 아래의 비교시험예들은 실험예 1 내지 실험예 3의 특성을 보다 용이하게 파악할 수 있도록 실험예들과 비교예들의 특성을 비교한 실험결과들을 나타낸 것이다.

[0101]<비교시험예 1> 잔류 포름알데히드의 함유량 측정

[0102]상기 비교예 1~3 및 실험예 1~3에서 장미향 오일을 심물질로 사용하여 제조된 멜라민계 마이크로 캡슐에 대하여, 증류수 추출법(KS K ISO 14184-1)으로 잔류 포름알데히드의 농도를 측정하였다.

표 1

구분	잔류 포름알데히드 농도 (ppm)	저감율(비교예 1 대비)
비교예 1	920	-
비교예 2	718	22%
비교예 3	524	43%
실험예 1	312	66%
실험예 2	147	84%
실험예 3	18	98%

[0104]상기 표 1에서 보는 바와 같이, 포름알데히드와 반응하는 화합물로 단일아민계 화합물을 사용하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조했을 때(비교예 2의 경우)보다 폴리아민계 화합물을 사용하여 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조하였을 때(실험예 1~3의 경우) 잔류 포름알데히드 함량이 적게 검출되었고, 멜라민계 마이크로 캡슐을 제조한 후 포름알데히드와 반응하는 물질을 일시에 한가지만 투입하는 경우(비교예 2, 비교예 3 및 실험예 2의 경우)보다 서로 다른 물질을 2차례로 나누어 투입하는 경우(실험예 3의 경우)가 잔류 포름알데히드 함량을 최소화할 수 있음을 알 수 있다.

[0105]<비교시험예 2> 멜라민계 마이크로 캡슐의 발향성능 평가

[0106]상기 비교예 1~3 및 실험예 1~3에서 장미향 오일을 심물질로 사용하여 제조된 멜라민계 마이크로 캡슐에 대하여, 물에 멜라민계 마이크로 캡슐 0.5%를 투입하여 희석액을 만든 후, 이 희석액에 수건을 담궜다가 짜내어 50℃ 건조오븐(Dry Oven)에 약 30분간 건조시켜 멜라민계 마이크로 캡슐 안의 심물질의 효능을 발향성능으로 평가하였다.

표 2

구분	발향성능(비교예 1 대비)
비교예 1	-
비교예 2	△
비교예 3	△
실험예 1	○
실험예 2	○
실험예 3	◎

[0108]발향성능 평가는 각 비교예들 및 실험예들의 수건 샘플별로 50명에 대해 관능평가를 실시하여 발향성이 비교예 1의 멜라민계 마이크로 캡슐과 비슷하거나 더 좋다고 판단한 인원수로 평가하였다.

[0109]40~50명 : ◎(매우 좋음)

[0110]30~40명 : ○(좋음)

[0111]20~30명 : △(보통)

[0112]20명 이하 : X(나쁨)

[0113]상기 표 2에서 보는 바와 같이, 포름알데히드와 반응하는 물질을 멜라민계 마이크로 캡슐 제조 후 일시에 적용한 경우(비교예 2 및 비교예 3의 경우)보다 캡슐화 반응 공정별로 적어도 2차례로 나누어 첨가하여 만든 멜라민

계 마이크로 캡슐(실험예 2 및 실험예 3의 경우)의 발향성능이 우수함을 알 수 있다.

<비교시험예 3> 멜라민계 마이크로 캡슐의 안정성 평가

상기 비교예 1~3 및 실험예 1~3에서 장미향 오일을 심물질로 사용하여 제조된 멜라민계 마이크로 캡슐 200ml를 각각 준비하여 이를 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 시약병에 넣은 후, 50℃ 항온조에 4주간 방치하여 그 안정성 상태를 육안 관찰하였다.

표 3

구분	안정성			
	1주	2주	3주	4주
비교예 1	○	○	○	X
비교예 2	X	X	X	X
비교예 3	X	X	X	X
실험예 1	○	○	○	X
실험예 2	○	○	○	○
실험예 3	○	○	○	○

육안관찰 : 이물 및 침전물 확인

○ : 양호

X : 이물 또는 침전물 발생

상기 표 3에서 보는 바와 같이, 포름알데히드와 반응하는 물질(반응 초기에 투입하는 폴리아민계 화합물, 반응 완료 단계에서 투입하는 화합물, 금속 또는 금속화합물)을 서로 달리하여 2~3차례 나누어 넣어서 제조한 멜라민계 마이크로 캡슐(실험예 2 및 실험예 3의 경우)의 안정성이 우수함을 알 수 있다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.