



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월26일

(11) 등록번호 10-1761544

(24) 등록일자 2017년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 13/02 (2006.01) A01N 25/28 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7020189

(22) 출원일자(국제) 2009년03월13일

심사청구일자 2014년03월06일

(85) 번역문제출일자 2010년09월09일

(65) 공개번호 10-2010-0124284

(43) 공개일자 2010년11월26일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/000680

(87) 국제공개번호 WO 2009/063257

국제공개일자 2009년05월22일

(30) 우선권주장

0804700.3 2008년03월13일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문현

US20040034123 A1*

US20020040065 A1*

Particles as surfactants-similarities and differences, Bernard P. Binks, Current Opinion in Colloid & Interface Science(2002), Vol. 7, pages 21-41*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

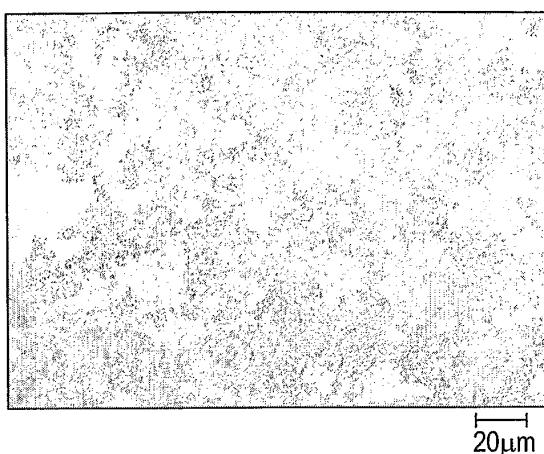
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 마이크로캡슐화

(57) 요 약

본 발명은 i) 액체 중의 가교결합체의 용액을 형성시키는 단계; ii) 수성 매질 중의 표면-개질된 미립자 무기 물질의 슬러리를 형성시키는 단계; 및 iii) 단계 i)의 상기 용액을 단계 ii)의 상기 슬러리에 분산시키고, 상기 가교결합체가 상기 표면-개질된 미립자 무기 물질과 반응하여 가교결합된 마이크로캡슐 벽을 형성시키는 단계를 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

마이크로캡슐의 제조방법으로서,

- i) 액체 중의 가교결합제의 용액을 형성시키는 단계;
- ii) 수성 매질 중의 표면-개질된 미립자 무기 물질의 슬러리를 형성시키는 단계; 및
- iii) 단계 i)의 상기 용액을 단계 ii)의 상기 슬러리에 분산시키고, 상기 가교결합제가 상기 표면-개질된 미립자 무기 물질과 반응하여 가교결합된 미립자 무기 마이크로캡슐 벽을 포함하는 마이크로 캡슐을 형성시키는 것을 초래하거나 허용하는 단계를 포함하고, 상기 표면-개질된 미립자 무기 물질은 아미노-실란으로 표면-개질된 점토인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액체가 물에 불용성인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 액체가 20°C에서 10g/l 미만의 수용해도를 갖는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 액체가 농약인 활성 물질을 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 활성 물질이 살충제인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 살충제가 피레트로이드인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 피레트로이드가 람다-사이할로트린인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 및 규소 중 하나 이상의 옥시-화합물을 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이 10 μm 이하의 중간 직경(d_{50})을 갖는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이, 상기 미립자 무기 물질의 입자의 90중량% 이상이 2 μm 미만인, 입자 크기 분포를 갖는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이, 상기 미립자 무기 물질의 입자의 90중

량% 이상이 $2\mu\text{m}$ 미만이고, 상기 미립자 무기 물질의 입자의 90중량% 이상이 $1\mu\text{m}$ 미만이고, 상기 미립자 무기 물질의 입자의 75중량% 이상이 $0.25\mu\text{m}$ 미만인, 입자 크기 분포를 갖는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질 입자 표면을 개질시킨 아미노-실란이, 화학식 X---Y---Z(여기서, X가 알콕시-실란 그룹이고, Z가 아민 그룹이고, Y가 C_{2-6} 알킬렌 쇄이다)를 갖는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 가교결합제가 폴리이소시아네이트인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 가교결합된 미립자 무기 마이크로캡슐 벽이 추가의 가교결합분자를 첨가함으로써 개질되는, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이 천연물인 것인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 물질이 합성된 것인, 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 마이크로캡슐을 제조하는 신규한 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 마이크로캡슐에 관한 것이다. 또한, 마이크로캡슐의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

마이크로캡슐은 캡슐화된 물질, 일반적으로 액체를 둘러싸는 벽을 포함하는 작은 캡슐이다. 마이크로캡슐은 캡슐화된 물질을 외부 환경으로부터, 예를 들면, 공기 또는 광(특히, u.v. 자외선)에 의한 분해로부터 보호하기 위해 사용될 수 있다. 마이크로캡슐은 또한 마이크로캡슐 내에 위험 물질을 격리시켜, 이들을 취급하거나 사용하기에 안전하도록 하기 위해 사용될 수 있다. 마이크로캡슐은 농약, 특히 람다-사이할로트린과 같은 살충제에 사용되어 UV 광에 의한 분해로부터 이들을 보호하고, 제어 방출이 따르는 용도를 제공하는 것으로 공지되어 있다.

[0003]

특정의 공지된 마이크로캡슐은 계면 중합에 의해 제조된다. 이러한 방법에서, 용액은 캡슐화되는 수-불용성 액체에서 제1 단량체, 예를 들면, 폴리이소시아네이트로 먼저 형성된다. 상기 용액은 또한 생물학적 활성 성분을 함유할 수 있다. 이 후, 상기 용액은 계면활성제와 함께 물에 분산되어 에멀젼을 형성한다. 적합한 제2 단량체, 예를 들면, 폴리아민이 물에 첨가되고, 이는 에멀젼 액적의 표면에서 제1 단량체와 반응하여 가교결합 중합체(이 예에서는 폴리우레아)를 제조하고, 이는 상기 액적을 둘러싸는 마이크로캡슐 벽을 형성한다. 공지된 제1 및 제2 단량체는 또한 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 포함하여 폴리우레탄 벽을 만들고, 다관능성 산 할라이드 및 폴리아민을 포함하여 폴리아미드 벽을 만들고, 다관능성 산 할라이드 및 폴리올을 포함하여 폴리에스테르 벽을 만든다.

[0004]

이러한 형태의 마이크로캡슐은 단점을 갖는다. 이러한 공지된 형태의 중합체성 캡슐 벽은 내용물을 UV 광으로부터 불량하게 보호한다. 또한, 에멀젼을 형성하는데 사용되는 계면활성제는, 발포(foaming)를 야기할 수 있으므로, 추후 마이크로캡슐의 분산액을 취급할 때 문제를 야기할 수 있다.

[0005]

한 가지 공지된 방법에서, 광보호제는 마이크로캡슐 벽 물질의 일부 또는 전부를 형성하여 캡슐의 보호막을 제공하고, 이에 따라 캡슐 내에 존재하는 임의의 감광 활성 성분을 보호한다. 예를 들면, CA 제2133779호는 리그노설포네이트 등이 고 블룸(high bloom) 젤라틴과 같은 단백질과 병용되어 살충제와 같은 농업 활성 성분의 u.v. 광 분해에 대한 내성을 향상시키는 캡슐 벽을 형성할 수 있음을 보여준다. 이러한 성분의 상호 작용에 의해 형성된 캡슐 벽은 내구성이 있고, 이의 구조의 필수 부분으로서 u.v. 보호제를 갖는다.

[0006]

모이(Moy)는 EP 제539142A1호에서 코아세르베이트화(coacervation)에 의해 또는 계면 중합 방법에 의해 마이크로캡슐을 제조하기 위한 콜로이드성 무기 입자의 사용, 특히 실리카 및 이산화지르코늄의 사용을 기재한다. 당해 방법은 소위 피커링(picker ing) 에멀젼의 형성을 포함하고, 열경화성 마이크로캡슐 벽은 무기 입자를 포함한다. 모이는 캡슐 벽을 형성하기 위해, 가교결합제의 사용이 아닌 표면-개질된 입자의 사용을 고려하지 않는다.

[0007]

공계류중인 국제 특허 출원 제PCT/GB2007/003374호는 마이크로캡슐 벽에 화학적으로 결합된 광 보호 입자에 관한 것이지만, 광 보호 입자 자체로부터 형성된 마이크로캡슐 벽을 고려하지 않는다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008]

본 발명은, 수성 매질 중의, 가교결합된 미립자 무기질 벽을 갖는 마이크로캡슐의 수성 분산액을 제공한다. 추가의 측면에서, 이러한 마이크로캡슐은 임의의 남아있는 가교결합제와 추가로 반응할 물질을 수성 매질에 첨가함으로써 추가로 개질될 수 있다. 예를 들면, 가교결합제가 폴리이소시아네이트인 경우, 디에틸렌트리아민과 같은 폴리아민이 첨가될 수 있다. 이는 추가로 마이크로캡슐 미립자 무기질 벽에서 가교 결합 및 중합체 형성을 야기하고, 캡슐의 내구성 또는 캡슐 벽의 투과성을 개질시켜, 예를 들면, 주어진 조건하에 더 긴 방출 시간을 제공하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009]

본 발명은, 비제한적인 예 및 동반되는 도면과 함께 고려하였을 때, 상세한 설명을 참조하여 더욱 잘 이해될 것이다.

도 1은 실시예 1의 점토 분산액의 광학 현미경 이미지이다.

도 2는 실시예 2의 피커링 에멀젼의 광학 현미경 이미지이다.

도 2a는 유리 슬라이드 상에서 공기 중 건조시 에멀젼 액적 붕괴를 나타내는 광학 현미경 이미지이다.

도 2b는 5중량%의 SynperonicTM NP8의 피커링 에멀젼으로의 첨가의 영향을 나타내는 광학 현미경 이미지이다.

도 3은 실시예 3의 마이크로캡슐의 광학 현미경 이미지이다.

도 3a는 도 3의 안정한 마이크로캡슐 분산액을 나타낸다.

도 3b는 SynperonicTM NP8의 첨가 후 도 3의 마이크로캡슐을 나타낸다.

도 4는 실시예 4의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 5는 실시예 5의 캡슐의 광학 현미경 이미지이다.

도 5a는 공기 중에 유리 현미경 슬라이드 상에 건조시 안정한 마이크로캡슐 분산액(실시예 5)을 나타내는 광학 현미경 이미지이다.

도 5b는 SynperonicTM NP8의 첨가 후 파괴되지 않은 캡슐 분산액(실시예 5)을 나타내는 광학 현미경 이미지이다.

도 6a는 실시예 6a의 광학 현미경 이미지이다.

도 6b는 실시예 6b의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 6c는 실시예 6c의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 6d는 실시예 6d의 광학 현미경 이미지이다.

도 6e는 실시예 6a 내지 실시예 6d에 따라 제조된 제형들의 방출 곡선을 나타낸다.

도 7은 실시예 11a의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 8은 실시예 11b의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 9는 실시예 11a 및 실시예 11b에 따라 제조된 캡슐의 비교 연구의 결과를 나타낸다.

도 10은 실시예 12에 따라 제조된 캡슐의 물에서의 디메틸프탈레이트[DMP]의 방출 속도를 나타낸다.

도 11은 실시예 13에 따라 제조된 캡슐의 이들의 본래 분산액 중에서의 광학 현미경 이미지이다.

도 12는 드라이다운(drydown) 후 재분산으로부터 형성된 분산액 중의 실시예 13에 따라 제조된 캡슐의 광학 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명은 계면활성제를 필요로 하지 않고, 증가되고 비교적 높은 수준의 u.v. 광으로부터의 내용물에 대한 보호를 갖는 마이크로캡슐을 제공하는, 마이크로캡슐을 제조하기 위한 신규한 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 각각의 마이크로캡슐 벽이 가교결합된 벽이 되도록, 가교결합제가 표면-개질된 물질 상에서 반응성 관능 그룹과 반응하는데 사용되는, 마이크로캡슐 벽을 형성하기 위해 표면-개질된 미립자 무기 물질을 사용하는 것을 포함한다. 본 발명은 또한 계면활성제가 피커링 에멀젼계 시스템으로서 동일한 제형에 사용되도록 한다. 피커링 에멀젼은 종종 계면활성제에 의해 탈안정화되지만, 본 발명에서는 계면 입자의 가교결합이 이의 발생을 방지하고 계면활성제는 계면 가교결합이 일어나면 시스템에 안전하게 첨가될 수 있다. 따라서, 적합하게, 보조제가 본 발명의 마이크로캡슐 조성물에 빌트인(built-in)될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 마이크로캡슐은 제어 방출 용도(예를 들면, 마이크로캡슐의 코어 내에서부터 활성 성분의 제어 방출)에 적합하다. 제어 방출 속도는 본 발명에 따라 개작(tailored)될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 측면은, 추가의 가교결합 분자(예를 들면, 수 분산성 이소시아네이트 또는 다관능성 가교결합제, 예를 들면, 디에틸렌트리아민[DETA])를 분산액의 외부 상(외측 상 또는 연속 상)에 추가함으로써 가교결합된 시스템을 용이하게 개질시킬 수 있어, 캡슐의 코어 내로부터의 임의의 활성 성분의 방출 속도를 변경시켜 목적하는 방출 속도 프로파일을 수득할 수 있도록 하는 것이다. 추가의 가교결합 분자의 사용 기회는, 단일-층 캡슐에 존재하는 충을 강화시키거나 또는 다중-층 캡슐을 형성시키는 것이 가능하다는 것을 의미한다.
- [0013] 본 발명의 마이크로캡슐은,
- [0014] i) 액체 중의 가교결합제의 용액을 형성시키는 단계;
- [0015] ii) 수성 매질 중의 표면-개질된 미립자 무기 물질의 슬러리를 형성시키는 단계; 및
- [0016] iii) 단계 i)의 상기 용액을 단계 ii)의 상기 슬러리에 분산시켜 피커링 에멀젼을 형성하고, 가교결합제가 표면-개질된 미립자 무기 물질 상에서 반응성 그룹과 반응하도록 하여 가교결합된 마이크로캡슐 벽을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0017] 단계 i) 및 단계 ii)는 임의의 순서로 수행될 수 있다.
- [0018] 슬러리는 액체 중의 고체 분산액이며; 본 발명에서, 단계 iii)에서 형성된 상기 슬러리는 수계 매질 중의 가교결합성의 표면-개질된 무기 미립자의 분산액이다. 단계 i)의 용액을 추가의 계면활성제를 사용하지 않고 단계 iii)의 슬러리로 분산시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 이는, 표면-개질된 무기 물질의 입자가 용액 액적과 수성 연속상 사이의 계면에 축적되고, 상응하는 표면 에너지를 감소시키려는 경향 때문이다. 이러한 효과는 '피커링 에멀젼'으로 공지되어 있다. 피커링 에멀젼과 가교결합성 미립자 무기 물질 및 가교결합제의 이러한 배합의 사용은 특히 단순화된 방법을 위해 허용된다.
- [0019] 단계 i)에서 사용된 액체는 캡슐화되는 물질을 포함한다. 하나의 양태에서, 상기 액체는 캡슐화되는 활성 성분을, 특히 실온에서 활성 성분이 고체이거나 또는 고점성인 경우, 임의로 용매와 함께 포함한다. 따라서, 존재하는 경우, 상기 활성 성분은 액체이거나, 액체의 일부이거나, 액체 중에 용해되거나, 액체 중에 분산될 수 있거나, 또는 분자 착화제를 갖는 농약의 고체 착물이며, 액체 중에 분산된다. 상기 액체는 적합하게는 실질적으로 물에 불용성이고, 더욱 적합하게는 20°C에서 10g/l 미만 및 가장 적합하게는 5g/l 미만의 수용해도를 갖는다. 상기 액체는 용액을 형성하도록 가교결합제를 용해시켜야 한다.
- [0020] 마이크로캡슐의 코어 내에 캡슐화된 임의의 활성 성분은 적합하게는 물에 10중량% 미만으로 용해되고, 더 적합하게는 1중량% 미만으로 물에 용해되며, 가장 적합하게는 0.1중량% 미만으로 물에 용해된다.
- [0021] 넓은 범위의 활성 물질(활성 성분들)은 잉크, 향미제, 화장품, 향수, 선스크린, 방향제, 접착제, 실란트, 상 변화 물질, 살생물제, 유전 화합물(부식 및 스케일 억제제 포함), 난연제, 식품 첨가제(비타민, 성분, 프로바이오틱 및 산화방지제 포함), 세제, 섬유유연제 및 기타 가정용품(예를 들면, 표백제, 효소 및 계면활성제)에 포함될 수 있는 활성제, 직물에 포함될 수 있는 활성제(예를 들면, 방충제, 항균제, 스킨 소프트너 및 의학적 활성화합물), 코팅에 포함될 수 있는 활성제(예를 들면, 발화지연제, 난연제, 방오제, 항균성, 살생물성, 내스크래치성 및 내마모성 화합물) 및 생물학적 활성 화합물(예를 들면, 약제 및 농약)을 포함하여 캡슐화될 수 있다. 적합하게는 상기 활성 물질은 제초제, 살진균제 또는 살충제와 같은 농약이다. 많은 이러한 농약은 공지되어 있고, 문헌[The Pesticide Manual 14th edition, by the British Crop Protection Council in 2006]에 기재되어 있다. 본 발명은 또한 농약과 분자 착화제와의 고체 착물, 예를 들면, 1-MCP 및 α-사이클로텍스트린의 착물을 캡슐화하는데 적합하다. 본 발명은 태양광에 노출되는 경우 분해되는 농약에 가장 유용하며, 특히, 피레

트로이드계 살충제, 예를 들면, 엘타메트린, 트랄로메트린, 사이플루트린, 알파메트린, 제타-사이페메트린, 펜발러레이트, 에스펜발러레이트, 아크리나트린, 알레트린, 비펜트린, 바이오알레트린, 바이오레스메트린, 사이클로프로트린, 베타-사이플루트린, 사이할로트린, 베타-사이페메트린, 사이페노트린, 엠펜트린, 에토펜프록스, 펜프로파트린, 플루사이트리네이트, 타우-플루발리네이트, 페노트린, 프랄레트린, 레스메트린, 테플루트린, 테트라메트린 및 람다-사이할로트린, 적합하게는 람다-사이할로트린에 유용하다.

[0022] 적합하게는, 본 발명의 마이크로캡슐은 빌딩의 벽판 또는 플라스터 보드에 사용될 수 있고, 시멘트 조성물의 개선 및 시멘트질의 물질의 제조 방법의 개선에 사용될 수 있다.

[0023] 상기 활성 성분은 적합하게는 약제학적 화합물 또는 농약이고, 보다 적합하게는 농약이다.

[0024] 적합하게는, 상기 농약은 진균, 곤충 및 잡초와 같은 해충을 방제하거나 박멸하기 위해 사용되거나 또는 유용한 식물의 성장을 조절하기 위해 사용되는, 살진균제, 살충제, 제초제 또는 성장 조절제이다. 상기 농약은 또한 비농업 상황에서도 사용될 수 있다[예를 들면, 공중 보건 및 전문가용 제품 목적, 예를 들면, 흰개미 장벽, 모기장 및 벽판].

[0025] 추가로, 적합한 용도는 하기를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다:

[0026] 지연된 방출 또는 제어 방출 용도, 예를 들면: 제약, 예를 들면, 내산성 캡슐(위에서의 낮은 pH의 경구 전달 경로), 불안정한 활성의 보호, 캡슐 벽을 통한 슈도-제로 순서 방출 및 오스트랄트 라이페닝(Ostwald-ripening) 내성 에멀젼 제형; 화장품; 향수, 예를 들면, 탑-노트의 증발 또는 서방출을 늦추거나 아주 강한 향을 최소화시킴; 세탁 중에 직물 표면상에 트랩되고 셀룰로오스에 대한 친화도를 갖는 캡슐; 향미제, 예를 들면, 산화를 방지하기 위한 안정화된 광; 자가-치료 코팅, 예를 들면, 손상을 보수하는 수지를 방출시키기 위한 캡슐 파열; 무탄소 복사 용지; 신규한, 이중 맛 및 질감 식품, 예를 들면, 입 안에서 용해되고 새로운 맛을 방출하는 캡슐; 감압(減壓)성 접착제; 실란트; 영양제(예를 들면, 착물 분자의 증가된 생물학적 이용가능성 및 비타민, 생균제 및 기타 식품 첨가제와 같은 민감한 분자의 보호); 광감성 또는 열 민감성을 갖는 토너 잉크; 예를 들면, 침투성 특성을 향상시키기 위한 직물 코팅; 방오 코팅; 예를 들면, 내스크래치성 또는 내마모성을 향상시키기 위한 표면 보호 코팅; 및 구성 물질, 예를 들면, 벽판, 플라스터 보드 및 시멘트. 건조되는 캡슐의 예는, 예를 들면, 하소시 세라믹을 형성하기 위한 각종 광물 혼합; 중합체 또는 폐인트용 저밀도 충전제; 절연 물질; 저밀도 프로판트; 광강화 입자, 예를 들면, 나무-섬유 복합체; 재활용 가능한 염료, 예를 들면, 용이한 부유 분리를 허용하는 저밀도 및 에너지 완충제, 예를 들면, '중앙 분리대(crash barrier)'에 에너지 흡수를 제공하기 위한 영역에서의 공극의 사용을 포함한다. 본 발명의 캡슐은 신규한 크기 또는 형상일 수 있는데, 예를 들면: 플레이트 또는 로드 형상(rod shape)의 캡슐의 생성; 및 금속성 입자를 사용하여 전도성 캡슐이 되거나, 또는 금속성 성질, 예를 들면, 플라즈몬 흡광도를 갖게된다.

[0027] 단계 i)에서의 사용에 적합한 용액은 액체 및 가교결합제를 함께 교반하여 제조될 수 있다. 가열 및 기계적 교반은 가교결합제의 용해를 돋거나 가속화하기 위해 사용될 수 있다. 유사한 방법은 임의로 포함되는 임의의 용매와 함께 활성 성분을 혼합하거나 용해시키는데 사용될 수 있다.

[0028] 미립자 무기 물질의 예는 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 및 규소(또는 이러한 물질의 유도체) 중 하나 이상의 옥시-화합물[즉, 산소계 화합물], 예를 들면, 실리카, 실리케이트, 대리석, 점토 및 활석이다. 미립자 무기 물질은 반응기에서 합성되거나 천연에 존재할 수 있다. 미립자 무기 물질은 카올린, 벤토나이트, 알루미나, 석회암, 보크사이트, 석고, 탄산마그네슘, (분쇄되거나 침강된) 탄산칼슘, 진주암, 백운석, 규조암, 훈타이트(huntite), 마그네사이트, 보에마이트(boehmite), 팔리고르스카이트(palygorskite), 운모, 질석, 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 헥토라이트(hectorite), 할로이사이트(halloysite), 갑사이트(gibbsite), 카올리나이트(kaolinite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 일라이트(illite), 아타풀자이트(attapulgite), 라포나이트(laponite) 및 세피올라이트(sepiolite)로부터 비제한적으로 선택된 광물이고; 적합하게는 카올린, 벤토나이트, 알루미나, 석회암, 보크사이트, 석고, 탄산마그네슘, (분쇄되거나 침강된) 탄산칼슘, 진주암, 백운석, 규조암, 훈타이트, 마그네사이트, 보에마이트, 세피올라이트, 팔리고르스카이트, 운모, 질석, 일라이트, 하이드로탈사이트, 헥토라이트, 할로이사이트 및 갑사이트로부터 선택될 수 있다. 추가로, 적합한 점토(예를 들면, 알루미노실리케이트)는 점토 광물의 카올리나이트, 몬모릴로나이트 또는 일라이트 그룹을 포함하는 점토를 포함한다. 기타 특정 예는 아타풀자이트, 라포나이트 및 세피올라이트이다.

[0029] 본 발명의 하나의 측면에서, 미립자 무기 물질은 카올린 점토이다. 카올린 점토는 또한 백토(china clay) 또는 수화 카올린을 지칭하며, 주로 광물 카올리나이트($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 수화 알루미늄 실리케이트(또는 알루미노실리

케이트)이다.

[0030] 미립자 무기 물질은 적합하게는 입자 크기 분포를 가지며, 여기서 중간 직경(d_{50})은 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 이는 미국 소재의 마이크로머리틱스 코포레이션(Micromeritics Corporation)으로부터 수득한 SEDIGRAPH™, 예를 들면, SEDIGRAPH™ 5100을 사용하여 표준 희석 수성 혼탁액을 통한 시험하에 미립자 물질의 분산된 입자의 퇴적 속도를 측정함으로써 결정된다. 적합하게는, 미립자 무기 물질은 $5\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 갖는다. 보다 적합하게는, 미립자 무기 물질은 $2\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 갖는다. 보다 더 적합하게는, 미립자 무기 물질은 $1\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 갖는다. 보다 더 적합하게는, 미립자 무기 물질은 $0.9\mu\text{m}$, $0.8\mu\text{m}$, $0.7\mu\text{m}$, $0.6\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $0.4\mu\text{m}$ 또는 $0.3\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 갖는다. 기타 측면에서, 미립자 무기 물질은 $0.2\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면, $0.15\mu\text{m}$ 이하 또는 $0.12\mu\text{m}$ 이하 또는 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 갖는다.

[0031] 하나의 측면에서, 미립자 무기 물질의 입자의 약 90중량% 이상이 약 $2\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 95% 또는 98% 이상이 약 $2\mu\text{m}$ 미만이다. 적합하게는, 입자의 약 90중량% 이상이 약 $1\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 95% 또는 98% 이상이 약 $1\mu\text{m}$ 미만이다. 보다 적합하게는, 입자의 약 75중량% 이상이 약 $0.25\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 80% 또는 82% 이상이 약 $0.25\mu\text{m}$ 미만이다. 기타 측면에서, 미립자 무기 물질은 (i) 입자의 약 90중량% 이상이 약 $2\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 95% 또는 98% 이상이 약 $2\mu\text{m}$ 미만이고; (ii) 입자의 약 90중량% 이상이 약 $1\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 95% 또는 98% 이상이 약 $1\mu\text{m}$ 미만이고; (iii) 입자의 약 75중량% 이상이 약 $0.25\mu\text{m}$ 미만이고, 예를 들면, 약 80% 또는 82% 이상이 약 $0.25\mu\text{m}$ 미만인 입자 크기 분포를 가지며; 이러한 입자 크기 분포의 미립자 무기 물질은 또한 상기 범위의 더 작은 말단에서 d_{50} 값을 갖고, 예를 들면, 미립자 무기 물질의 약 98중량% 이상이 약 $2\mu\text{m}$ 미만이고, 약 98% 이상이 약 $1\mu\text{m}$ 미만이고, 약 85% 이상이 약 $0.25\mu\text{m}$ 미만이고, 미립자 무기 물질의 d_{50} 값은 약 $0.12\mu\text{m}$ 이하이다.

[0032] 보다 미세한 미립자 무기 물질(예를 들면, $2\mu\text{m}$ 이하의 d_{50} 을 가짐)에 있어서, 상기 물질은, 중력 침강 또는 수비(elutration), 임의의 형태의 하이드로사이클론 장치 또는, 예를 들면, 고체 보울 디캔터 원심분리기(solid bowl decanter centrifuge) 또는, 디스크 노즐 원심분리기의 사용과 같은 방법을 포함하는 분류를 통해 유도될 수 있다. 분류된 미립자 무기 물질은 당업계에 공지된 방법 중 하나로, 예를 들면, 여과(필터 프레스 포함), 원심분리 또는 중발로 탈수될 수 있다. 분류되고, 탈수된 물질은 이어서 (예를 들면, 분무 건조에 의해) 열 건조될 수 있다.

[0033] 표면-개질은 가교결합성, 반응성 관능 그룹을 갖도록 무기 입자 표면이 (화학적으로) 개질되는 것을 의미한다. 입자의 표면은 화학식 X---Y---Z(여기서, X가 입자 표면에 대한 높은 친화도를 갖는 화학 잔기이고, Z가 목적하는 관능도를 갖는 (반응성) 화학 잔기이고, Y가 X와 Z를 서로 연결시키는 화학 잔기이다)를 갖는 광범위한 종류의 화합물로부터 선택되는 개질제를 사용하여 개질될 수 있다. '높은 친화도'라는 용어는 입자 표면에 화학적으로 결합되거나 또는 강하게 물리흡착되는 화학 잔기이며, 적합하게는 화학적으로 결합된다

[0034] X는, 예를 들면, 알콕시-실란 그룹, 예를 들면, 트리-에톡시실란 또는 트리-메톡시실란일 수 있고, 이는 상기 입자가 입자 표면 상에 실란올(SiOH) 그룹을 가질 경우 특히 유용하다. X는 또한, 입자가 입자 표면 상에 염기 그룹을 가질 경우 특히 유용한, 예를 들면, 산 그룹(예를 들면, 카복시산 또는 아크릴산 그룹)일 수 있다.

[0035] Y는 X와 Z를 서로 연결하는 임의의 화학 그룹으로, 예를 들면, 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 알킬렌쇄일 수 있고; 보다 적합하게는 알킬렌쇄이고; 보다 더 적합하게는 C₂₋₆ 알킬렌쇄, 예를 들면, 에틸렌 또는 프로필렌이다.

[0036] 반응성 그룹 Z는 표면-개질된 미립자 무기 물질을 가교결합시키도록 가교결합제와 반응하는데 사용될 수 있는, 바람직하게는 Y와 상이한 임의의 그룹으로부터 선택될 수 있다. Z의 예는 에폭시 그룹, 카복실 그룹, 불포화 그룹, 예를 들면, 아크릴 그룹 또는 비닐 그룹 및 적합하게는 아민 그룹이다.

[0037] 표면-개질의 적합한 예는 점토와 아미노실란, 예를 들면, 아미노프로필트리메톡시실란의 반응에 좌우된다. 실란 그룹은 점토와 반응하여 점토 표면에 부착되는 유리 아민 그룹을 수득한다. 실란이 증가된 범위로 존재하고, 이는 중합체계 범위에서 사용하기에 적합한 관능도로 표면을 개질시킬 수 있다.

[0038] 반응성 그룹 Z는 가교결합제와 반응하여 캡슐 벽을 형성한다. 가교결합제는 표면-개질된 입자상에서 반응성 그룹과 반응할 2개 이상의 반응성 그룹을 갖는 화합물이다. 점토 입자상에서 아민 그룹과 반응하는데 사용될 수 있는 가교결합제의 예는 폴리이소시아네이트이다. 폴리이소시아네이트는 익히 공지된 종류의 가교결합제를 제

공하고, 디이소시아네이트(예를 들면, 툴루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트); 평균 2개 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 이소시아네이트(예를 들면, 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트); 및 디이소시아네이트의 예비중합체, 예를 들면, 트리메틸올 프로판과의 반응 생성물 및 바이엘(Bayer)사로부터 Desmodur™ 수지로 판매되는 기타 단순 폴리올을 포함하는 많은 다른 것들을 포함한다.

[0039] 에폭시 그룹; 카복실 그룹; 또는 불포화 그룹, 예를 들면, 아크릴 또는 비닐 그룹과 반응하는데 사용될 수 있는 가교결합제의 예는 당업자에게 익숙할 것이다.

[0040] 하나의 양태에서, 점토는, 점토의 중량을 기준으로 하여 개질 분자 0.1 내지 30%의 범위(적합하게는 0.1 내지 20% 및 가장 적합하게는 0.1 내지 10%)의 적합한 개질제와 반응한다.

[0041] 단계 ii)에서 사용하기에 적합한 수성 매질은 주로 물, 예를 들면, 80중량% 이상; 적합하게는 물 90중량% 이상을 포함한다. 임의로, 수성 매질은 또한 수흔화성 용매, 부동액제 또는 추가 계면활성제를 포함하지만, 상기 언급한 바와 같이, 이들은 필수적인 것은 아니다. 계면활성제는 피커링 에멀젼의 형성을 방해할 수 있으므로 이 단계에서 계면활성제를 포함하지 않는 것이 바람직하다는 것을 발견하였다.

[0042] 단계 ii)에서 사용하기에 적합한 슬러리는 기계적 교반기(예를 들면, 회전자/고정자, Ystral™ 또는 Ultra Turrax™)를 사용하여 수성 매질 중에서 미립자 무기 물질을 교반함으로써 또는 초음파 교반함으로써 제조될 수 있다. 적합하게는, 슬러리는, 용액이 슬러리에 가해지고 분산 단계가 수행될 때까지 교반된다.

[0043] 단계 iii)에서, 상기 용액은 초음파 교반기 또는 적합하게는 고속 기계적 교반기, 예를 들면, 회전자/고정자 뿐 아니라, Ystral™ 또는 Ultra Turrax™와 같은 전형적인 수단에 의해 슬러리 중에 분산될 수 있다. 분산 공정은 30초 내지 20분 동안 수행된다.

[0044] 분산 단계 iii)에 의해, 표면-개질된 미립자 무기 물질에 의해 피커링 에멀젼으로서 안정화되는 슬러리 중에 용액이 분산된다. 이러한 에멀젼은 무기 물질의 입자에 의해 둘러싸이고 안정화되는 상기 용액의 액적을 포함한다. 상기 용액 중의 가교결합제는 미립자 무기 물질 상에서 반응성 관능 그룹과 반응하여 가교결합된 마이크로캡슐 벽을 형성한다. 이러한 반응은, 분산액을 주변 온도에서 유지시킴으로써 단순히 수행될 수 있다. 또는, 상기 분산액은 가열될 수 있다. 시간의 양과 최적의 온도는 정규 실험에 의해 성립될 수 있다. 전형적으로, 상기 미립자 무기 물질이 이의 표면 상에 아민 그룹을 갖고 가교결합제가 폴리이소시아네이트가 되도록 미립자 무기 물질이 표면-개질되는 경우, 분산액을 15°C 내지 25°C에서 1시간 동안 교반하는 것은 반응을 완결시키기에 충분하다.

[0045] 무기 물질 대 용액 상(phase)의 중량비는 1:0.1 내지 1:40, 적합하게는 1:1 내지 1:20이 될 것이다.

[0046] 가교결합제는 오일상 0.1 내지 30% w/w, 보다 적합하게는 0.5 내지 20% w/w, 가장 적합하게는 1 내지 10% w/w의 농도로 사용될 수 있다.

[0047] 반응은 pH, 온도, 전해질 첨가 또는 촉매의 사용에 의해 조절될 수 있다.

[0048] 당해 방법은 수성 매질 중에서 마이크로캡슐의 분산을 야기한다. 이러한 마이크로캡슐은 임의의 남아있는 가교결합제와 추가로 반응할 물질이 수성 매질에 첨가됨으로써 추가로 개질될 수 있다. 예를 들면, 가교결합제가 폴리이소시아네이트인 경우, 폴리아민, 예를 들면, 디에틸렌트리아민이 첨가될 수 있다. 이는 마이크로캡슐 벽에서의 추가의 가교결합 및 중합체 형성을 야기하고, 캡슐의 내구성 또는 캡슐 벽의 침투성을 개질하는데 사용되어, 예를 들면, 주어진 조건하에 더 긴 방출 시간을 수득할 수 있다.

[0049] 마이크로캡슐은 건조, 예를 들면, 분무 건조에 의해 격리되어 분말을 형성할 수 있거나 또는 수성 매질에서 분산액으로서 사용될 수 있다. 마이크로캡슐이 격리되는 경우, 마이크로캡슐은 건조되거나 또는 사용 전에 물에 재분산될 수 있다.

[0050] 본 방법에 따라 제조된 마이크로캡슐은 신규하다. 본 발명에 따르면, 벽에 의해 둘러싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 마이크로캡슐이 제공되고, 이는, 벽이 표면-개질되고 가교결합된 미립자 무기 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0051] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다. 실시예에서 사용되는 미립자 무기 물질은 평평한(tabular)(소위 "뭉뚝한(blocky)", 편평한(flat) 또는 플레이트형 형상) 초미세 카울린으로, 0.12 μm 의 d_{50} 을 갖고, 입자의 98중량% 이상이 1 μm 미만이고 82중량% 이상이 0.25 μm 미만인 입자 크기 분포를 갖는다.

[0052] 이러한 실시예에서, D[4,3]은 Malvern Mastersizer™ 2000에서의 희석된 샘플의 레이저 광 산란에 의해 수득되

는 바와 같은 관련 입자, 캡슐 또는 액적의 체적 평균 직경이다.

[0053] 실시예 1

본 실시예는 표면-개질된 점토 분산액의 제조를 예시한다. 점토 입자(이머리스(Imerys)사로부터 수득된, 미국 내의 원료인 초미세 편평한 카올린)를 아미노프로필트리에톡시실란 1.6중량%를 가하여 표면-개질시켰다. 이어서, 표면-개질된 입자를 물에 가하고 하기 조건하에 초음파 프로브(마이크로팁을 구비한 Vibra Cell™, 제조원: 소닉스 앤 매터리얼스(Sonics and Materials), 이하, 초음파 프로브로 지칭함)로 분산시켰다: 사용율(duty cycle) 50%; 출력 제어(output control) 4: 6분 동안. 조성은 표 1에 나타내었다.

[0055] [표 1]

성분	농도 (% w/w)
점토(아미노-실란 개질된, 초미세 편평한 카올린)	5
물	95
합계	100

[0056]

결과: 점토 분산액 크기: $D[4,3] = 4.4\mu\text{m}$

도 1은 실시예 1의 점토 분산액의 광학 현미경 이미지이다.

[0059] 실시예 2

이 예는 간단한 피커링 에멀젼의 제조를 예시한다. 먼저, Solvesso™ 200ND(액손(Exxon)사의 방향족 오일)를, 약 5000rpm에서 작동되는 2갈래(pronged)의 T10 헤드를 구비한 Ystral™ 고전단 믹서(X1020 타입)(이하, Ystral™ 고전단 믹서로 지칭함)로 고전단 혼합하에, 실시예 1에 따라 제조된 개질된 카올린 분산액의 연속상으로 적가하여 분산시켰다. 사용된 성분들의 농도를 표 2에 나타내었다.

[0061] 후속적으로, 2분 동안 약 20000rpm에서 작동되는 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 수중유[0/W] 피커링 에멀젼을 제조하였다.

[0062] [표 2]

성분	농도 (% w/w)
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 편평한 카올린) 분산액 [실시예 1]	85.7
Solvesso™ 200ND	14.3
합계	100

[0064] 결과: 에멀젼 액적의 크기: $D[4,3]=13\mu\text{m}$

도 2는 실시예 2의 피커링 에멀젼의 광학 현미경 이미지이다.

[0066] 도 2a는 유리 슬라이드 상에서 공기 건조시 에멀젼의 액적 붕괴를 나타내는 광학 현미경 이미지이다; 에멀젼이 파괴되었다.

[0067] 도 2b는 광학 현미경에 의해 보여지는 바와 같이, 피커링 에멀젼으로의 Synperonic™ NP8 5중량% 첨가가 4일 후 파괴를 야기시킨다는 것을 나타낸다.

[0068] 실시예 3

본 실시예는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. 5% w/w의 Suprasec™ 5025(폴리메틸렌 폴리페닐렌 이소시 아네이트; PMPI) 용액을 Solvesso™ 200ND 중에 제조하였다. 한편, 추가의 물을 실시예 1에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 가하고, 이어서 이 분산액에, Solvesso™ 200ND + Suprasec™ 5025 용액을 약 5000rpm에서 작동되는 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하면서 적가하였다. 성분의 농도는 표 3에 나타내었다.

[0070] 후속적으로, 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합함으로써, 수중유[0/W] 에멀젼을 제조하고, 이어서 가교결합 반응을 일으킴으로써 마이크로캡슐 시스템으로 전개시켰다.

[0071]

[표 3]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	38
Suprasec™ 5025	2
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 편평한 카울린) 분산액	50
물	10
합계	100

[0072]

결과: 마이크로캡슐의 크기: D[4,3]=20μm

[0073]

도 3은 실시예 3의 마이크로캡슐의 광학 현미경 이미지이다. 1일 이상 에이징 후, 마이크로캡슐은 유리 현미경 슬라이드 상에서 건조시 붕괴되지 않는데[안정한 마이크로캡슐 분산액을 보여주는 도 3a의 광학 현미경 이미지 참조], 이는 벽이 실시예 2의 간단한 에멀젼에 비해 증가된 기계적 강도를 갖는 것을 입증한다. 5% w/w의 Synperonic™ NP8의 첨가는 에멀젼이 1주일 기간 후에 파괴되는 것을 야기하지 않는데[파괴되지 않은 캡슐 분산액을 보이는, Synperonic™ NP8의 첨가 후의 광학 현미경 이미지인 도 3b 참조], 이는 가교결합이 계면에서 표면-개질된 점토를 고정시켜 계면활성제에 의해 이동되지 않도록 하는 것을 입증한다. 피커링 에멀젼은 통상적으로 (도 2b에 보여지는 바와 같이) 계면활성제와 함께 사용될 수 없지만; 입자의 가교 결합은 피커링 에멀젼을 계면활성제와 함께 사용할 수 있게 한다.

[0074]

실시예 4

[0075]

본 실시예는 2-층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. Bayhydur™ 3100[수 분산성을 위해 폴리에테르쇄로 개질된 헥사메틸렌 이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트(제조원: 바이엘)]을 흔들어서 물에 분산시키고, 이어서 생성된 Bayhydur™ 3100 용액을 약 5000rpm에서 작동되는 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하면서 실시예 3에 따라 제조한 단일층 캡슐 혼탁액에 적가하였다.

[0076]

생성된 캡슐 혼탁액을 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하였다. 상기 조성물을 표 4에 나타내었다.

[0077]

[표 4]

성분	농도(% w/w)
Suprasec™ 5025 2%와의 38% Solvesso™ 200ND O/W EW (실시예 3)	80
Bayhydur™ 3100	2
물	18
합계	100

[0078]

결과: 캡슐은 도 4에 나타나는 바와 같이, 습기 건조 및 주사 전자 현미경으로의 검사 동안 온전하게 유지되었으며, 이는 우수한 기계적 강도를 나타낸다. Bayhydur™ 3100은 캡슐 벽의 외측에 부착되는 구로 보여질 수 있다. 캡슐은 Ystral™ 고전단 믹서로 2분간 약 20000rpm에서의 고전단 혼합에서 생존할 정도로 충분히 강하였다.

[0079]

실시예 5

[0080]

본 실시예는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다; 이는 실시예 3과 유사하지만, 제 2 가교결합제를 갖는다. 25% w/w의 디에틸렌트리아민(DETA) 용액을, 물 중에 제조하고, 이어서 상기 수성 DETA 용액을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하면서 실시예 3에 따라 제조한 단일층 캡슐 혼탁액에 적가하였다. 상기 캡슐 혼탁액을 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하였다. 조성은 표 5에 나타내었다.

[0081]

[표 5]

성분	농도 (% w/w)
2% Suprasec™ 5025와의 38% Solvesso™ 200ND O/W 분산액(실시예 3)	94.7
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	5.3
합계	100

[0082]

결과: 캡슐 크기: D[4,3]=21μm

[0083]

도 5는 실시예 5의 캡슐의 광학 현미경 이미지이다. 상기 캡슐은 유리 현미경 슬라이드 상에서의 습기 건조 또는 주사 전자 현미경[SEM]에서의 습기 건조 플러스 검사 동안 온전하게 유지되었으며, 이는 우수한 기계적 강도를 나타낸다. SEM 조건하에 어떠한 캡슐도 붕괴되지 않은 점은 제2 가교결합제의 존재가 실시예 3의 캡슐에 비

해 기계적 강도를 향상시켰다는 것을 입증한다. 캡슐은 Ystral™ 고전단 믹서로 2분간 약 20000rpm에서의 고전단 혼합에서 생존할 정도로 충분히 강하였다.

[0087] 도 5a는 공기 중에서 유리 광학 현미경 슬라이드 상에서의 건조시 안정한 마이크로캡슐 분산액(실시예 5)을 보여주는 광학 현미경 이미지이다.

[0088] 도 5b는 Synperonic™ NP8의 첨가 후에 파괴되지 않은 캡슐 분산액(실시예 5)을 보여주는 광학 현미경 이미지이다.

실시예 6

[0089] 본 실시예는 중합체-안정화 에멀젼과 비교하여, 비-가교결합 및 가교결합 피커링 에멀젼의 방출 속도를 비교한다.

실시예 6a

[0090] 본 실시예는 간단한 피커링 에멀젼의 제조를 예시한다. Solvesso™ 200ND 중의 디메틸프탈레이트 용액 50중량% 를, 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에 실시예 1에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 적가하여 분산시키고, 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에 0/W 에멀젼을 제조하였다. 조성은 표 6a에 나타내었다.

[표 6a]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	20
디메틸프탈레이트	20
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 평평한 카올린) 분산액	50
물	10
합계	100

[0091] 결과: 액적 크기: D[4,3]=43μm

[0092] 도 6a는 실시예 6a의 광학 현미경 이미지이다.

실시예 6b

[0093] 본 실시예는 초음파 방법에 의해 제조된 디메틸프탈레이트를 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. 10% w/w의 Suprasec™ 5025, 45% w/w의 디메틸프탈레이트 및 45% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을 초음파 프로브의 교반하에, 실시예 1에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 하기 조건하에, 2분 동안 초음파 프로브에 의한 고전단 혼합하에 0/W 에멀젼을 제조하였다: 50% 사용율, 출력 제어 4. 상기 에멀젼에, 25% w/w의 디에틸렌트리아민 용액를 초음파 프로브에 의한 혼합하에 가하였다. 총 조성을 표 6b에 나타내었다.

[표 6b]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	17.1
디메틸프탈레이트	17.1
Suprasec™ 5025	3.8
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 평평한 카올린) 분산액	47.4
물	9.5
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	5.1
합계	100

[0094] 결과: 캡슐 크기: D[4,3]=146μm(이 크기는 매우 큰데, 이는 도 6b에 나타낸 바와 같이, 캡슐이 서로 부착되기 때문이다). 도 6b는 실시예 6b의 주사 전자 현미경 이미지이다.

실시예 6c

[0095] 본 실시예는 실시예 2의 고전단 Ystral™(또는 Ultra Turrax™) 방법으로 제조된, 디메틸프탈레이트를 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다.

[0096] 10% w/w의 Suprasec™ 5025, 45% w/w의 디메틸프탈레이트 및 45% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을, 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 실시예 1에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에 0/W 에멀

전을 제조하였다. 이어서, 25% w/w의 디에틸렌트리아민 용액을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단-믹서에 의한 혼합하에 에멀젼에 가하고, 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에 O/W 에멀젼을 제조하였다. 총 조성은 표 6b에 주어진 것과 동일하다; 실시예 6b와 실시예 6c의 차이점은 제조 방법에 있다; 각각 초음파 및 Ystral™ 방법.

[0105] 결과: 캡슐 크기: D[4,3]=33 μm .

[0106] 도 6c는 실시예 6c의 주사 전자 현미경 이미지이다.

실시예 6d

[0108] 본 실시예는 Mowiol™ 4-88 에멀젼의 제조를 예시한다. Solvesso™ 200ND 중의 디메틸프탈레이트 용액 50중량% 를, Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 2% w/w의 Mowiol™ 4-88 용액(가수분해된 폴리(비닐 아세테이트) 88%, Mw ca. 28,000 Dalton)에 적가하여 분산시켰다. 이어서 약 20 μm 의 액적 크기를 수득하도록 조절된 속도의 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다. 총 조성을 표 6d에 나타내었다.

[0109] [표 6d]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	20
디메틸프탈레이트	20
2% Mowiol™ 4-88 수성 용액	60
합계	100

[0110] 결과: 액적 크기: D[4,3]=17 μm .

[0112] 도 6d는 실시예 6d의 광학 현미경 이미지이다.

실시예 6e

[0114] 본 실시예는 실시예 6a 내지 실시예 6d에 따라 제조된 제형에 대한 방출 속도 데이터를 제공한다.

[0115] 실시예 6a 내지 실시예 6d에서 기재된 각각 4개의 제형 약 1 내지 1.5g을 물에 인자 10으로 희석하였다. 이들 각각의 용액을 투석 튜브에 위치시키고 밀봉하였다. 각각의 투석 튜브를 물 약 100ml 중에 위치시키고 이어서 온도 조절된[20(+/-2)°C의 온도] 공간에서 롤러 상에 놓았다. 적합한 간격으로, 수 상의 UV 흡수를 Perkin Elmer™ UV 분광광도계를 사용하여 276nm에서 측정하였다. 이 방법은 디메틸프타렐이트[DMP]가 시간이 지남에 따라 물 속으로 방출되도록 한다. 하기 도 6e에 보여지는 방출 곡선은 PVA 안정화 에멀젼(실시예 6d) 및 미반응 점토 안정화 에멀젼(실시예 6a)로부터의 디메틸프탈레이트에 대한 빠른 방출을 나타낸다. 방출 속도는 점토가 Suprasec™ 5025와 반응하거나(실시예 6b) 또는 디에틸렌트리아민과 반응하는 경우(실시예 6c) 크게 감소되었다.

실시예 7

[0117] 본 실시예는 예비-분산된 표면-개질된 점토 슬러리의 제조를 예시한다. (실시예 1에 기재된 바와 같이) 표면-개질된 점토 입자 30g을 30초 동안 탈융집(de-agglomerated)시킨 후, 동일 중량의 물을 첨가하였다. 슬러리를 Flack-Tek 분산 단위를 사용하여 30초 동안 균질하게 하였다. 이후 슬러리를 물로 희석시켜 하기 실시예에 사용하기 위한 50중량%의 목적하는 농도로 하였다.

실시예 8

[0119] 실시예 8, 9 및 10은 고전단 Ystral™ 방법으로 제조된 Solvesso™ 200ND에 용해된 람다-사이할로트린, 살충제를 함유하는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. Suprasec™ 5025, 람다-사이할로트린 및 Solvesso™ 200ND 용액을 약 2000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 실시예 7에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 1분 동안 약 2000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다. 이어서, 25% w/w의 디에틸렌트리아민 용액을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 혼합하에 에멀젼에 가하고, 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다. 이 에멀젼은 단일층 캡슐 분산액을 형성하였다. 총 조성을 표 7에 나타내었다.

[0120]

[표 7]

성분	농도(g)
Solvesso™ 200ND	18
람다-사이할로트린	18
Suprasec™ 5025	4
물 중의 실시예 7의 50% 점토의 회색에 의해 제조된 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 편평한 카울린) 분산액	50
물	10

[0121]

실시예 9

[0123]

실시예 9는 가교결합된 결합 점토 입자와 추가의 폴리우레아 결합층을 둘 다 함유하는 캡슐 생성물의 예이다. 이는 실시예 8의 에멀젼을 취하여 표 8에 주어진 양의 디에틸렌트리아민(가교결합제)으로 처리하고 저전단하에 혼합하여 생성물을 균질하게 한다.

[0124]

[표 8]

성분	농도/g
디에틸렌트리아민 [25% w/w 수성 용액]	5
실시예 8의 생성물	100

[0125]

실시예 10

[0127]

실시예 10은 가교결합된 결합 점토 입자와 추가의 폴리우레아 결합층을 둘 다 함유하는 캡슐 생성물의 예이다. 이는 실시예 8의 에멀젼을 취하여 표 9에 주어진 양의 글리세롤(가교결합제) 및 DABCO(촉매)로 처리하고 저전단하에 혼합하여 생성물을 균질하게 한다.

[0128]

[표 9]

성분	농도/g
글리세롤	1
DABCO [물 중의 20% 용액]	0.5
실시예 8의 생성물	50

[0129]

DABCO는 (+)-E-1-(2,6,6-트리메틸-2-사이클로헥센-1-일)-2-부텐-1온이다. 실시예 8, 9 및 10은 밤새 정치 시 변함이 없는 유체 분산액을 즉시 제공하였다. 추가의 가교결합은 2시간 동안 50°C에서 샘플을 가열함으로써 발생하였지만, 생성물의 물리적 특징은 변하지 않았다. 이러한 생성물의 추가로 가해지는 성분들과의 상용성을 시험하기 위해, 이소파라핀 오일(Isopar™ M)의 수중유 에멀젼을 제조하였다. Isopar™ M을, Ystral™ 고전단 막서로 고전단 혼합하에, 5% w/w의 Gohsenol™ GL05(88% 가수분해된 폴리(비닐 아세테이트)) 용액으로 적가하여 분산시켰다. 이어서, 약 10μm의 액적 크기를 수득하도록 조절된, Ystral™ 고전단 막서로 고전단 혼합하여 0/W 에멀젼을 제조하였다. 총 조성을 표 10에 나타내었다.

[0131]

[표 10]

성분	농도/g
Isopar™ M	32
5% Gohsenol™ GL05 수성 용액	50

[0132]

이어서, 실시예 8, 9 및 10 각각의 동일 용적의 샘플을, 각각 독립적으로 Isopar™ M의 동일 용적과 즉시 혼합하였다. 모든 샘플은 즉시 및 24시간 동안 정치시킨 후 유체로 유지되었고, 이는 본 발명의 생성물과 첨가된 수중유 에멀젼과의 상용성을 입증한다.

[0134]

실시예 11

[0135]

본 실시예는 피커링 캡슐 내에 갇히는 경우 람다-사이클로트린의 광안정성의 향상에 대한 데이터를 제공한다.

[0136]

실시예 11a

[0137]

본 실시예는 고전단 Ystral™ 방법으로 제조된 람다-사이할로트린을 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. 10% w/w의 Suprasec™ 5025, 47.5% w/w의 람다-사이할로트린 및 47.5% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 막서에 의한 고전단 혼합하에, 실시예 7에 따라 제조된 표면-개질된 카울린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 막서로 고전단 혼합하여 0/W 에멀젼을 제조하였다. 상기 에멀젼은 단일층 캡슐 분산액을 형성하였다. 25% w/w의 디에틸렌트리아민(DETA) 용액을 물 중에 제조하고, 이어서 상기 수성 DETA 용액을, 약 5000rpm에서 Ystral™ 고

전단 믹서로 혼합하면서 단일층 캡슐 혼탁액에 적가하였다. 이어서, 상기 캡슐 혼탁액을 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의해 혼합하였다. 총 조성을 표 11에 나타내었다.

[0138] [표 11]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	17
람다-사이 할로트린	17
Suprasec™ 5025	3.8
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 평평한 카울린) 분산액	47.4
물	9.5
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	5.3
합계	100

[0139]

결과: 크기: D[4,3]=31.7μm.

[0141] 도 7은 실시예 11a의 주사 전자 현미경 이미지이다.

[0142] 실시예 11b

[0143] 본 실시예는 초음파 방법에 의해 제조된 람다-사이 할로트린을 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. 10% w/w의 Suprasec™ 5025, 45% w/w의 람다-사이 할로트린 및 45% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을 초음파로 교반하에, 실시예 7에 따라 제조된 표면-개질된 카울린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 하기 조건하에 2분 동안 초음파 프로브로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다: 사용율 50%, 출력 제어 4. 상기 에멀젼은 단일층 캡슐 분산액을 형성하였다. 상기 캡슐 혼탁액에, 25% w/w의 디에틸렌트리아민 용액을 초음파 프로브로 혼합하에 가하였다. 총 조성을 표 12에 나타내었다.

[0144] [표 12]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	17
람다-사이 할로트린	17
Suprasec™ 5025	3.8
물 중의 5% w/w 점토(아미노-실란 개질된, 초미세 평평한 카울린) 분산액	47.4
물	9.5
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	5.3
합계	100

[0145]

[0146] 도 8은 실시예 11b의 주사 전자 현미경 이미지이다.

[0147] 결과: 캡슐 크기: D[4,3]=171μm (이는 장치 내의 캡슐의 응집으로 인한 것으로, 전자 현미경사진에서는 캡슐 크기가 더 작게 보여진다).

[0148] 실시예 11c

[0149] 실시예 11a 및 실시예 11b에 따르는 캡슐을 각각 비교연구에서 상업적으로 입수 가능한 캡슐(Karate Zeon™)에 대해 평가하여 각각의 캡슐에 의해 제공되는 u.v. 광분해로부터의 람다-사이 할로트린 보호 정도를 측정하였다.

[0150] 각각의 캡슐 형태에 대해, 마이크로캡슐의 샘플을 유리 슬라이드 상에 펼치고 제논 램프(태양광 시뮬레이션)에 3일간 노출시켰다. 표준 기법을 사용하여, 마이크로캡슐을 분석하여 자외선에 노출을 개시시 제형에 존재하는 람다-사이 할로트린의 양 및 3일간의 노출 동안 여러 시간대에 남아있는 양을 측정하였다. 결과를 도 9에 나타내었다.

[0151] 본 발명의 캡슐은 명백하게, 최근의 상업적인 생성물보다 우수한 람다-사이 할로트린에 대한 U.V. 보호를 제공한다.

[0152] 실시예 12

[0153] 본 실시예는 고전단 Ystral™ 방법으로 제조된 디메틸프탈레이트(휘발성의 유기 분자의 예)를 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 혼탁액의 제조를 예시한다. 10% w/w의 Suprasec™ 5025, 47.5% w/w의 디메틸프탈레이트 및 47.5% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을, 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 실시예 7에 따라 제조된 표면-개질된 카울린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다. 상기 에멀젼은 단일층 캡슐 분산액을 형성하였다. 총 조성을 표 13에 나타내었다.

[0154]

[표 13]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	18
디메틸프탈레이트	18
Suprasec™ 5025	4
물 중의 5% w/w 절트 분산액(실시예 7)	50
물	10
합계	100

[0155]

25% w/w의 디에틸렌트리아민(DETA) 용액을 물 중에 제조하고, 이어서 상기 용액의 각종 양을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하면서 단일층 캡슐 현탁액에 적가하여 최종 분산액 중에 DETA 농도 범위(0~1.3중량%)를 수득하였다. 이어서, 각각의 캡슐 현탁액을 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하였다. 총 조성을 표 14에 나타내었다.

[0157]

[표 14]

DETA의 양	0%	0.25%	0.5%	1%	1.3%
	농도(% w/w)				
4%의 Suprasec™ 5025를 가진 36%(Solvesso™ 200ND/디메틸프탈레이트) O/W EW	100	99.01	98	96.01	94.7
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	0	0.99	2	3.99	5.3
합계	100	100	100	100	100
크기: D[4,3](μm)	21	37	40	33	30

[0158]

이러한 각각의 캡슐 제형 약 1 내지 1.5g을 물에 인자 10으로 희석시켰다. 이러한 희석액 각각을 투석 튜브에 위치시키고 밀봉하였다. 각각의 투석 튜브를 물 약 100ml 중에 위치시키고, 이어서 온도 조절된 [20(+/-2)°C의 온도] 공간에서 률려 상에 놓았다. 적합한 간격으로, 수상의 UV 흡수를 Perkin Elmer™ UV 분광광도계를 사용하여 276nm에서 측정하였다. 이 방법은 디메틸프타렐이트[DMP]가 시간이 지남에 따라 물에 방출되도록 한다. DETA 로딩/loading)의 증가가 캡슐로부터의 DMP 방출 속도를 감소시키며, 이는 방출 속도가 제형에 사용된 DETA로딩에 의해 용이하게 조절된다는 것을 나타낸 도 10을 참조한다.

[0160]

실시예 13

[0161]

본 실시예는 고전단 Ystral™ 방법으로 제조된 메페녹삼(Mefenoxam)을 함유하는 디에틸렌트리아민을 갖는 단일층 캡슐 현탁액의 제조를 예시한다. 상기 캡슐 현탁액이 수분 건조 후 무수 증착물(dry deposit)에 우수한 재분산 특성을 보이는 것을 발견하였다. 5% w/w의 Suprasec™ 5025, 47.5% w/w의 메페녹삼 및 47.5% w/w의 Solvesso™ 200ND 용액을, 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의한 고전단 혼합하에, 실시예 7에 따라 제조된 표면-개질된 카올린 분산액에 적가하여 분산시키고; 이어서 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 고전단 혼합하여 O/W 에멀젼을 제조하였다. 상기 에멀젼은 단일층 캡슐 분산액을 형성하였다. 25% w/w의 디에틸렌트리아민(DETA) 용액을 물 중에서 제조하고, 이어서 상기 수성 DETA 용액을 약 5000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서로 혼합하면서 단일층 캡슐 현탁액에 적가하였다. 이어서, 상기 캡슐 현탁액을 2분 동안 약 20000rpm에서 Ystral™ 고전단 믹서에 의해 혼합하였다. 총 조성을 표 15에 나타내었다.

[0162]

[표 15]

성분	농도(% w/w)
Solvesso™ 200ND	18
메페녹삼	18
Suprasec™ 5025	1.9
물 중의 5% w/w 절트(아미노-실란 개질된, 초미세 평평한 카올린) 분산액	47.4
물	9.5
25% w/w의 디에틸렌트리아민 수성 용액	5.2
합계	100

[0163]

결과: 캡슐 크기: D[4,3]=13.7 μm .

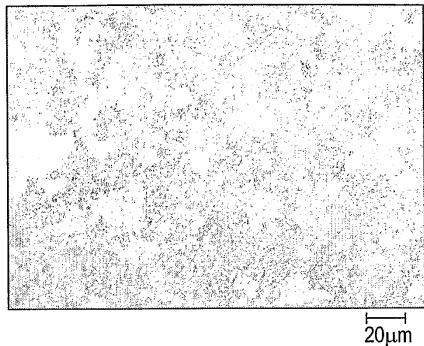
[0164]

이 제형은 수분 건조시 안정한 캡슐을 제공하고, 수성 분산액 중의 캡슐은 주변 온도에서 9개월 동안 안정하였다. 이 분산액 샘플을 3일간 건조 후 드에서 플라스틱 트레이에서 수분 건조시켰고, 이는 이 후 물 중에서 부드럽게 교반하면서 용이하게 재분산되는 것을 발견하였다. 도 11은 이들의 본래 분산액 중의 캡슐을 나타내고, 도 12는 수분 건조 후 재분산으로부터 형성된 분산액 중의 캡슐을 나타낸다. 캡슐은 증발을 통해 보다 휘발성의 Solvesso™ 200ND에 대해 약간의 손실을 갖는 것으로 보이지만, 캡슐은 본질적으로 온전하게 유지되고 용이

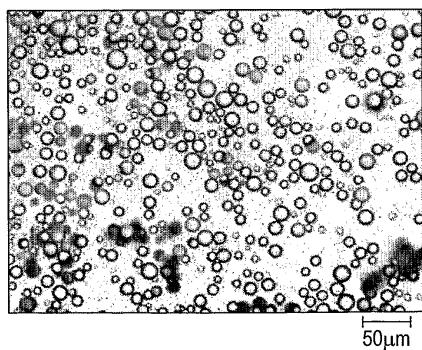
한 재분산을 나타낸다.

도면

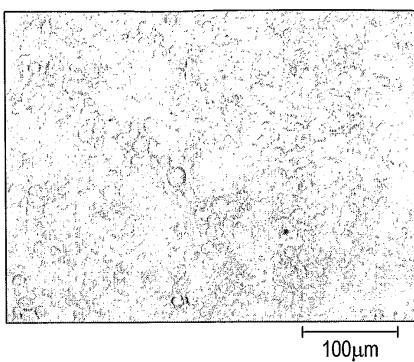
도면1



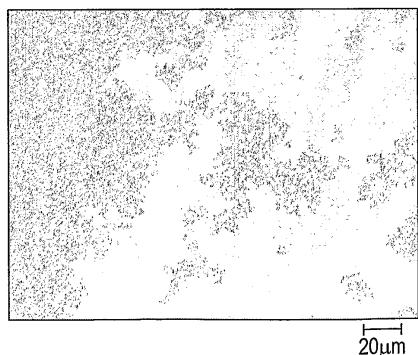
도면2



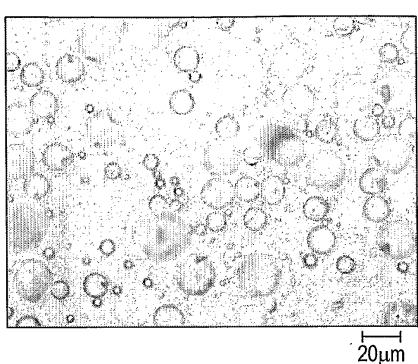
도면2a



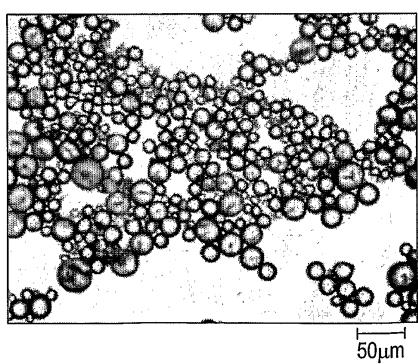
도면2b



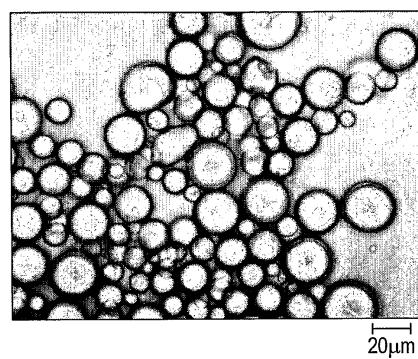
도면3



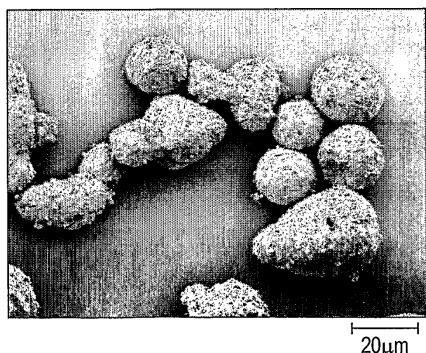
도면3a



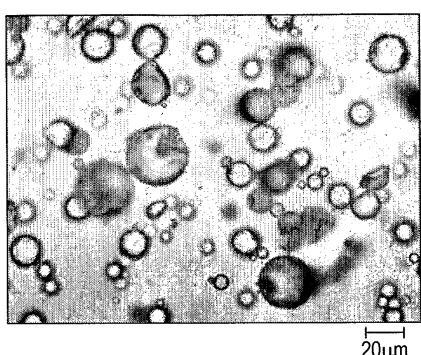
도면3b



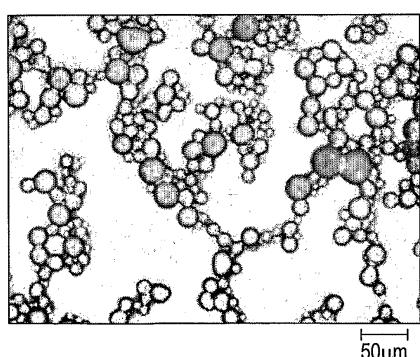
도면4



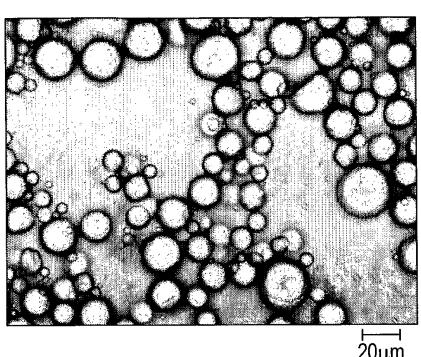
도면5



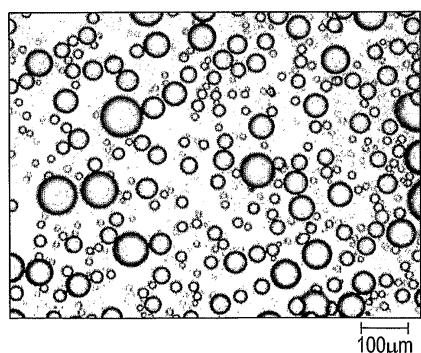
도면5a



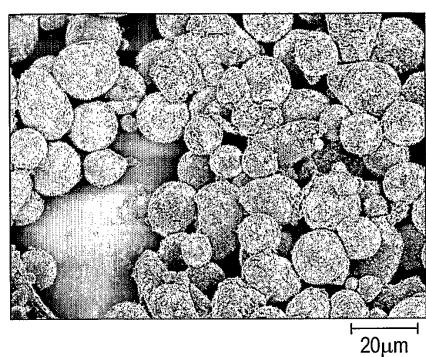
도면5b



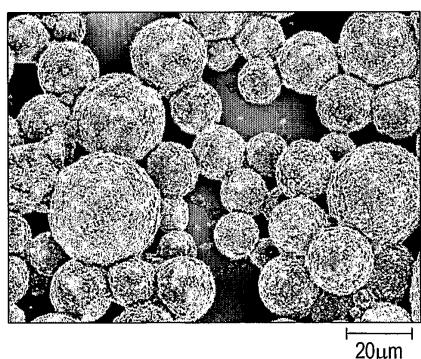
도면6a



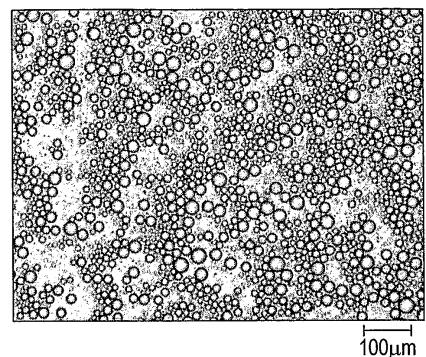
도면6b



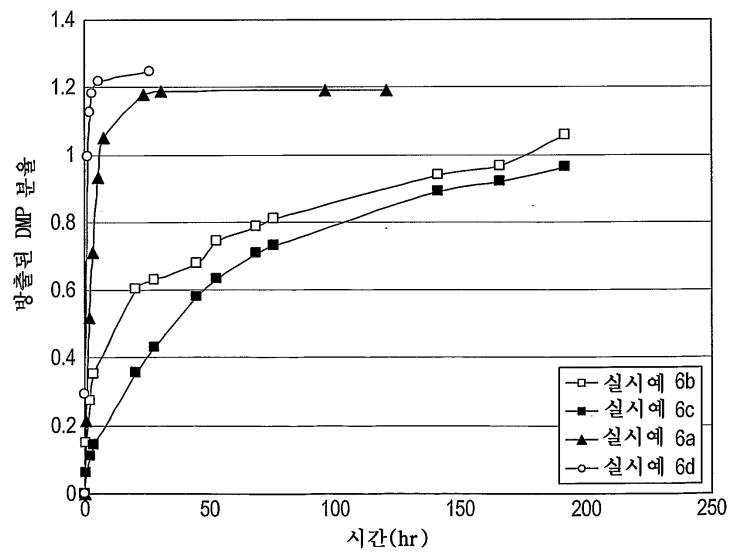
도면6c



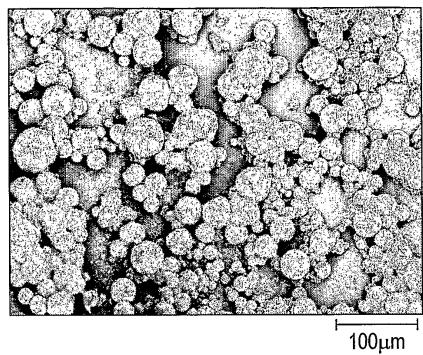
도면6d



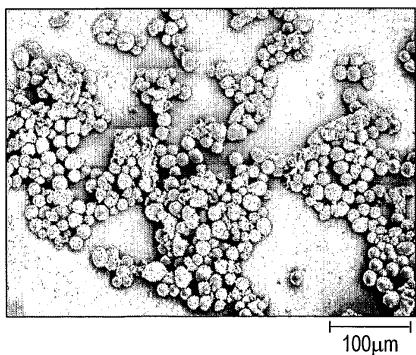
도면6e



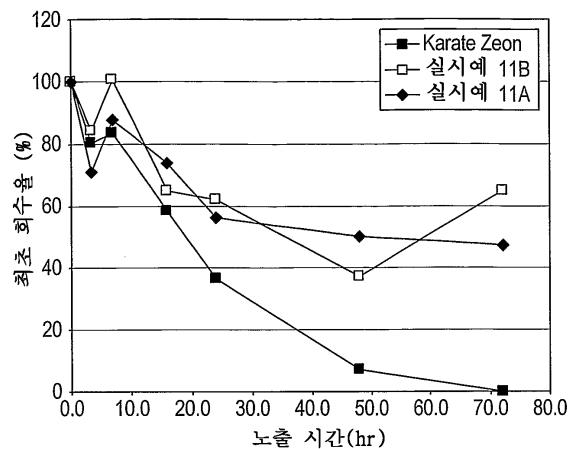
도면7



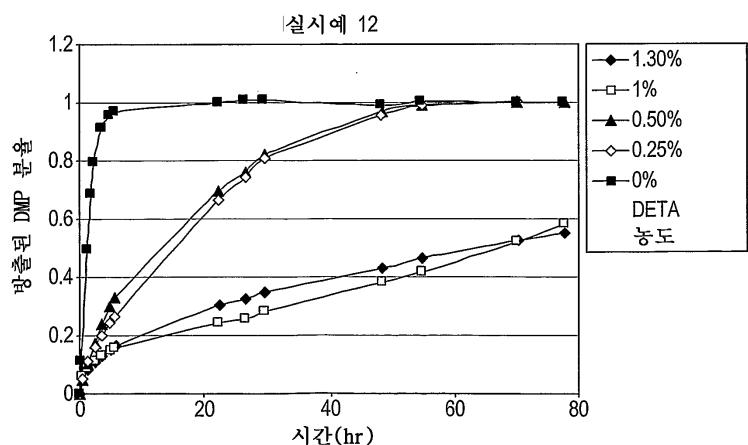
도면8



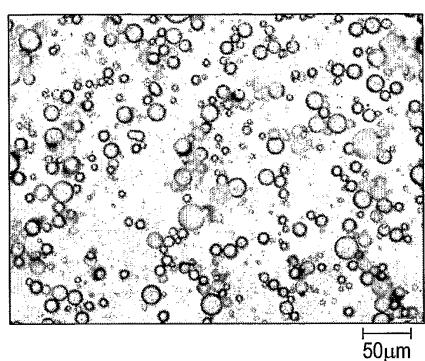
도면9



도면10



도면11



도면12

