

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 1월 9일 (09.01.2020)



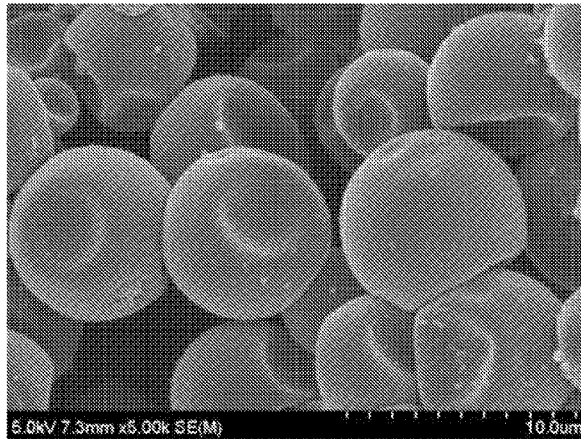
(10) 국제공개번호  
**WO 2020/009438 A1**

- (51) 국제특허분류: *CIID 3/50* (2006.01) *CIID 11/00* (2006.01)  
*B01J 13/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008067
- (22) 국제출원일: 2019년 7월 2일 (02.07.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2018-0076605 2018년 7월 2일 (02.07.2018) KR  
10-2019-0079286 2019년 7월 2일 (02.07.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지생활건강 (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) [KR/KR]; 03184 서울시 종로구 새문안로 58, Seoul (KR). 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오정환 (OH, Jung Whan); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). 차경은 (CHA, Kyungon); 34114 대전시 유성구 가정로 175, Daejeon (KR). 김현주 (KIM, Hyunju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김찬중 (KIM, Chanjoong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최재훈 (CHOE, Jae Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: PREPARATION METHOD OF MICROCAPSULES

(54) 발명의 명칭: 마이크로캡슐의 제조방법

【도 1】



실시에 1 - 향/ Silica-아크릴수지 표면개질 캡슐  
AA BB

AA ... Example 1

BB ... Silica-acrylic resin surface-modified fragrance capsules

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a method for preparing surface-modified microcapsules, the method comprising, after preparing a pickering emulsion using inorganic nanoparticles and acrylic monomers containing biodegradable ester groups, preparing capsules through polymerization of the emulsion, and modifying the surfaces of the capsules with an amine-based monomer, thereby enhancing the adhesion of the fragrance capsules to fabric and providing excellent fragrance persistence even after use. The microcapsules are eco-friendly due to biodegradation of the ester groups.



WO 2020/009438 A1

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

(57) 요약서: 본 발명에서는 무기 나노입자와 생분해가 가능한 에스터 그룹을 포함한 아크릴계 모노머를 이용하여 피커링 에멀전을 제조한 후, 이의 중합을 통해 캡슐을 제조하고, 상기 캡슐 표면을 아민계 모노머로 개질함으로써, 향캡슐의 섬유 부착력을 증대시키고 사용 후에도 향기 지속성이 우수하며, 상기 에스터 그룹의 생분해에 의해 친환경적인 표면 개질된 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

마이크로캡슐의 제조방법

【기술분야】

5            관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 7월 2일자 한국 특허 출원 제10-2018-0076605호 및 2019년 7월 2일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0079286 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 향캡슐의 섬유부착력을 증대시킬 수 있고, 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하고 종래보다 생분해성이 향상됨으로써, 사용 후에도 향기 지속성을 가지는 친환경 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

15    **【발명의 배경이 되는 기술】**

마이크로캡슐은 다양한 방면에 널리 쓰이고 있다. 예를 들면, 색제, 촉매, 접착제, 향료, 연료, 농약, 생체재료, 의약품, 식품, 화장품, 생활용품, 세정제 등에 다양한 용도로 쓰일 수 있다.

이중에서도, 특히 생체재료나 의약품, 식품, 화장품, 세정제 등(예를 들면, 모발 린스, 바디와슈, 섬유유연제 등)에 사용되는 향오일 마이크로캡슐은 인체에 무해해야 하며, 나아가 캡슐이 생분해되는 친환경적인 제품이어야 하는 점이 요구되고 있다.

그러나, 기존의 대부분 방법은 향오일을 계면활성 고분자나 나노입자를 이용하여 에멀전 액적을 형성한 후, 멜라민-포름알데히드, 25    우레아, 우레탄 등의 수지를 에멀전 향 액적 표면에서 축중합하여 캡슐화하고 있다. 이렇게 제조된 향캡슐은 향 담지력, 담지효율은 우수하나, 사용 후 캡슐이 분해가 되지 않아 환경적으로 문제가 되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 바이오 고분자 (검아라빅, 전분, 셀룰로오스, 젤라틴 알지네이트, 알부민 등) 및 변성 바이오 고분자 (에틸 30    셀룰로오스, CMC, HPMC, HPMC-AS)를 사용하여 향마이크로 캡슐을

제조하려는 시도들이 있었다. 하지만, 상기 고분자들은 물 혹은 향오일에 의해 팽윤될 수 있기 때문에 향에 대한 담지력이 매우 약하다.

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

하지만, 이렇게 제조된 피커링 에멀전(Pickering emulsion)은 산, 염기, 온도 등의 주변 환경에 취약하여 에멀전이 쉽게 파괴되므로, 원하는  
10 마이크로캡슐을 제조하기 어렵고 향 캡슐의 섬유 부착력이 떨어지는 문제가 있다.

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

15 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하여, 향 캡슐 표면의 전하 조절을 통해 섬유 부착력을 증대시킬 수 있고, 또한 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하고 생분해성이 향상됨으로써, 사용 후에도 향기 지속성을 가지며 친환경적인 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

20 **【과제의 해결 수단】**

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

표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하여 에멀전을 형성하는 제2단계;

25 상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계; 및

상기 제3단계의 중합 용액에, 아민계 모노머와 개시제를 첨가하여 중합하는 제4단계;

를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법으로 제조된 표면 개질된  
30 마이크로캡슐을 제공한다.

**【발명의 효과】**

본 발명에서는 향 캡슐 표면의 전하를 조절하여 섬유 부착력을 증대시킬 수 있고, 물에 팽윤되지 않아 향 담지력이 우수하며 종래보다  
5 생분해성이 향상됨으로써, 사용후에도 향기 지속성을 가지며 친환경적인 무기나노입자-아크릴 수지 복합 마이크로캡슐을 제공하는 효과가 있다.

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예 1의 마이크로캡슐의 전자현미경 사진을  
10 나타낸 것이다.

도 2는 참고예 1의 마이크로캡슐의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 및 참고예 1의 제타 전위 측정 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

**15 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

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

또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는  
25 것은 아니다.

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

본 발명은 종래 문제를 해결하기 위하여 무기나노입자-아크릴수지  
30 복합 캡슐을 형성하는 방법을 제시한다.

본 발명에서는 실리카와 같은 친수성 무기나노입자에 아크릴계 모노머를 흡착시켜 피커링 에멀전(Pickering emulsion) 방식으로 안정적인 향 에멀전을 만든 후, 향에 녹여 녹은 라디칼 개시제의 개시 반응에 의한 라디칼 중합으로 무기나노입자-아크릴 수지 마이크로 캡슐을 제조한 다음,  
 5 추가적으로 아민계열의 모노머를 상기 캡슐 표면에서 중합시켜 캡슐 표면의 전하(charge) 조절을 통해, 향 캡슐의 섬유 부착력을 증대시키는 것을 특징으로 한다.

또, 상기 피커링 에멀전을 사용하여 가교된 마이크로캡슐은 폴리아크릴레이트 캡슐로서, 구조 내 에스터(ester)기가 가수분해로  
 10 생분해되어 종래보다 친환경적인 향캡슐을 제조할 수 있다.

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

15 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하여 에멀전을 형성하는 제2단계;

상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계; 및

상기 제3단계의 중합 용액에, 아민계 모노머와 개시제를 첨가하여 중합하는 제4단계;

20 를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법이 제공된다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

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

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

30 가장 바람직하게, 상기 무기 나노 입자는 2nm 내지 100nm 혹은 5nm

내지 50nm의 평균 입경을 갖는 실리카 또는 티타니아가 사용될 수 있다.

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

따라서, 상기 제1단계는 실리카 콜로이달 수용액을 사용하여 아크릴계 모노머를 첨가하고, 분산 처리하여, 실리카 표면에 아크릴계 모노머를 흡착하는 단계를 포함할 수 있다.

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

15 더 구체적으로, 무기 나노 입자로 친수성 실리카를 사용하는 것을 예로 들어 설명한다.

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

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

상기 아크릴계 모노머는 생분해가 가능한 에스터 그룹을 포함하며, 물에 대한 용해도(water solubility)가 1 내지 100 g/L인 것이 특징이며, 단독 또는 혼합 사용 가능하다. 상기 물 용해도의 온도 조건은 상온  
30 25℃을 기준으로 할 수 있다.

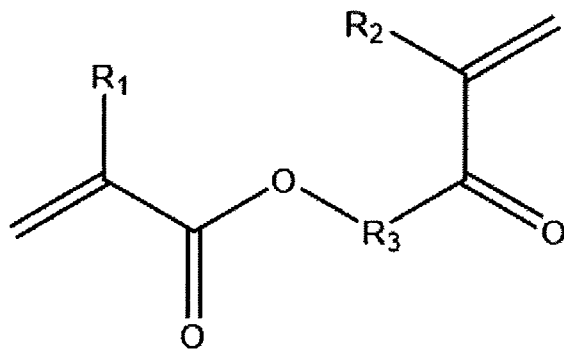
더 바람직하게, 본 발명에 따르면 상기 아크릴계 모노머는 물에 대한 용해도(water solubility)가 5 내지 60 g/L 혹은 10 내지 60g/L가 되는 것으로 사용할 수 있다.

상기 아크릴계 모노머의 물에 대한 용해도가 1 g/L 이하이면, 친수성 무기 나노입자에 아크릴계 모노머를 흡착시키기 어려워 피커링에멀전 형성이 불가능하다. 또한, 상기 아크릴계 모노머의 물에 대한 용해도가 100 g/L 이상이면, 친수성 무기 나노입자의 표면의 친수성이 극대화되고 물/오일 사이의 접촉각이 작아지게 되어 입자표면의 상당부분이 수상으로 존재하게 된다. 이 경우 불안정적인 에멀전이 형성될 수 있는 문제가 있다.

10

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

[화학식 1]

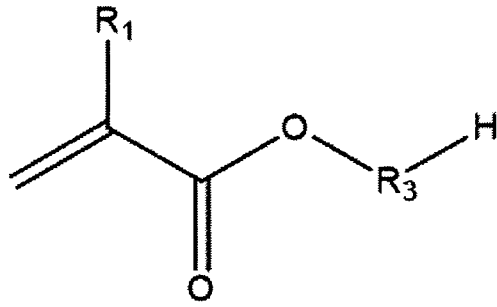


15

상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R<sub>3</sub>는 -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H-O)<sub>m</sub>, -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H)<sub>m</sub>O, 또는 -(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고,

20

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub>은 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R<sub>3</sub>는 -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H-O)<sub>m</sub>, -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H)<sub>m</sub>O, 또는 -(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이다.

바람직하게, 상술한 바대로 본 발명에서는 물에 대한 용해도가 5 내지 50 g/L인 아크릴계 모노머를 사용할 수 있다. 이러한 아크릴계 모노머의 구체적인 예는 하기 표 1과 같이, 디프로필렌글리콜 10 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

【표 1】

단량체	물 용해도 (g/L)	Tg (°C)
디프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (Dipropylenglycol diacrylate, DPGDA)	5.2	104
디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (Diethyleneglycole diacrylate, DEGDA)	10-50	12
테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (Tetraethylene glycol Dimethacrylate, TeEGDMA)	52 내지 53	-83

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

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

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

10

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

상기 제2단계에서 형성된 에멀전은 피커링 에멀전일 수 있다.

15

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

20

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

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

25

한편, 본 발명에서 마이크로캡슐을 제조할 때, 무기 나노 입자와

30

아크릴계 모노머 및 향오일은 물을 포함한 콜로이달 수용액에 첨가되므로, 피커링 에멀전 용액의 전체 함량을 기준으로 무기 나노 입자, 아크릴계 모노머 및 향오일의 함량을 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

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

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

상기 무기나노입자의 함량이 0.1 중량% 미만이면 에멀전이 1000  $\mu\text{m}$  이상으로 형성되고, 16 중량%를 초과하면 에멀전이 0.1  $\mu\text{m}$  이하로 형성되는 문제가 있다.

15

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

20

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

25

한편, 제3단계는 상기 제2단계의 얻은 피커링 에멀전의 중합을 진행하는 단계이다.

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

30

바람직하게, 상기 제3단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안 수중유형 피커링 에멀전의 라디칼 중합을 진행하여, 마이크로캡슐을 형성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 상기 중합시 교반 조건은 100 내지 700 rpm, 바람직하게 200 내지 400 rpm이 될 수 있다. 또한, 5 상기 중합은 질소 퍼징 등을 통한 불활성한 조건에서 진행될 수 있다.

상기 제3단계의 중합 후, 후술하는 제4단계의 진행 전에 필요에 따라 농축 또는/및 건조 과정을 추가로 진행할 수 있고, 그 조건이 제한되지는 않는다.

10

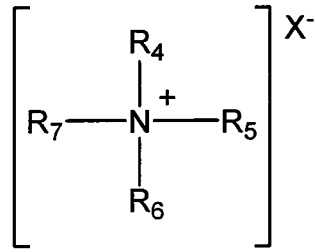
상기 제3단계의 중합을 통해 얻어진 마이크로캡슐은 무기 나노 입자, 아크릴계 모노머 및 향으로 이루어져 있다.

또, 상기 제4단계는 상기 제3단계의 중합 용액에, 아민계 모노머와 15 개시제를 첨가하여 중합하는 단계를 포함한다. 본 발명에서는 상기 제4단계에서 추가적으로 아민 계열의 모노머를 캡슐 표면에서 중합시키는 단계를 수행하여, 캡슐 표면의 전하를 조절할 수 있으며, 이를 통해 향캡슐의 섬유부착력을 증대시킬 수 있다.

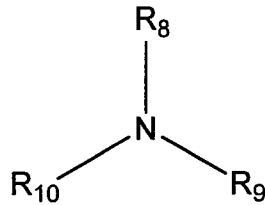
20 상기 제4단계에서, 아민계 모노머와 개시제는 제3단계의 중합 중 또는 중합 완료 후에 투입될 수 있다. 바람직한 일례로, 제4단계에서 상기 제3단계의 중합 후반부 내지 중합완료 사이 시점에서, 제3단계의 중합 용액에 추가 아민계 모노머와 개시제를 투입할 수 있다. 상기 중합 후반부 내지 중합 완료 사이는 후술하는 전체 중합 시간(6 내지 20시간)에서, 약 25 80 내지 100% 정도의 중합이 완료되는 시간을 의미할 수 있다.

상기 아민계 모노머는 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 아민계 모노머를 포함하는 것이 바람직하다.

[화학식 3]



[화학식 4]



(화학식 3 및 4에서,

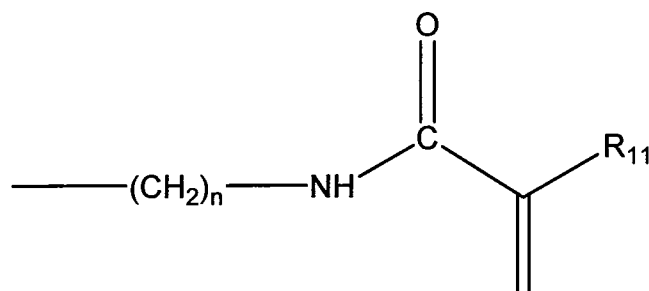
- 5  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $-(CH_2)_n-(CH)=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수) 또는  $-(CH_2)_n-CH_3$  ( $n$ 은 0 내지 5의 정수)이고,

- $R_6$  및  $R_7$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $C_1$  내지  $C_5$ 의 알킬,  $-(CH_2)_n-CH=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수), 하기 화학식 a의 아크릴아마이드 계열 또는 하기 화학식 b의 아크릴산 계열의 치환기이고, 이때  $R_6$  및  $R_7$ 가  
10 동시에  $C_1$  내지  $C_5$ 의 알킬기는 아니며,

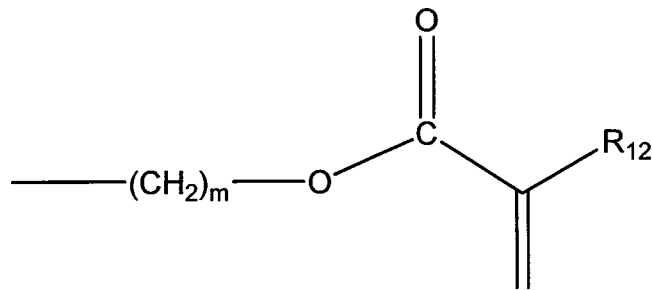
$R_8$ 은 수소,  $-(CH_2)_n-(CH)=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수) 또는  $-(CH_2)_n-CH_3$  ( $n$ 은 0 내지 5의 정수)이고,

- $R_9$  및  $R_{10}$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $-(CH_2)_n-CH=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수), 하기 화학식 a의 아크릴아마이드 계열 또는 하기 화학식  
15 b의 아크릴산 계열의 치환기이고,

[화학식 a]



[화학식 b]



상기 화학식 a 및 b에서, n 및 m은 각각 독립적으로 또는 동시에 1 내지 5의 정수이고, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>CH<sub>3</sub> (n' 은 0 내지 5의 정수)이다.

5

상기 화학식 3 및 4에서, R<sub>4</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>(n은 0 내지 5의 정수)이고, R<sub>7</sub>은 화학식 a일 수 있다. 이때, 화학식 a에서, n은 2 내지 3이고, R<sub>11</sub>은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n' 은 0 내지 2의 정수)일 수 있고, 더 바람직하게 n' 은 0일 수 있다.

10

본 발명에서, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>의 알킬은 직쇄 또는 측쇄의 알킬기를 포함할 수 있다.

상기 아민계 모노머는 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드 용액([3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride solution) 또는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 용액(Diallyldimethylammonium chloride solution) 이 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 아민계 모노머의 함량은 제3단계까지의 전체 용액 함량을 기준으로, 100 중량부 대비 0.2 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 상기 아민계 모노머의 함량이 0.2 중량부 이하이면 표면 전하 개질 효과가 감소되는 문제가 있고, 5 중량부 이상이면 넣어준 모노머가 캡슐 표면에 중합되는 것 외에 개별적으로 중합되어 폴리머 입자를 형성하는 문제가 있다.

25

또, 상기 제4단계에서 사용되는 개시제는 수용성 개시제일 수 있고,

아조계열 및 과산화물계열로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 될 수 있으며 이 분야에 잘 알려진 수용성 개시제가 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 상기 수용성 개시제는, SPS(Sodium persulfate), APS(Ammonium persulfate) 등이 사용될 수 있다. 상기 수용성 개시제의 함량은

5 제3단계까지의 전체 용액 함량을 기준으로, 100 중량부 대비 0.004 내지 0.03 중량부로 사용될 수 있다.

상기 제4단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안 중합을 진행하여, 제3단계에서 형성된 마이크로캡슐의 표면을 개질하는 단계를

10 포함할 수 있다. 또, 상기 중합시 교반 조건은 100 내지 700 rpm, 바람직하게 200 내지 400 rpm이 될 수 있다.

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법으로 제조된 표면 개질된 마이크로캡슐을 제공한다.

15 또 다른 일례로, 본 발명은 무기 나노 입자-아크릴 수지 복합체, 및 향 성분을 포함하는 마이크로 캡슐; 및 상기 마이크로 캡슐의 표면이 아민계 화합물로 개질되어 있으며, 표면 전하가 +5 내지 60mV의 제타 전위를 갖는 것을 특징으로 하는, 표면 개질된 마이크로캡슐을 제공한다.

구체적으로, 본원 명세서에서 제공하는 마이크로캡슐은 아민계

20 화합물로 캡슐 표면이 개질된 향 캡슐을 의미하는 것으로서, 향성분을 함유한 표면 개질된 무기나노입자-아크릴 수지 복합 마이크로캡슐을 포함하며, 제타 전위가 약 +5 내지 60mV 혹은 +10 내지 55mV 혹은 +30 내지 50mV일 수 있다. 이러한 마이크로캡슐은 아민계 화합물로 표면개질되어 얻어진 것이며, 상기 제타 전위는 Malvern zetasizer 장비 및 disposable

25 folded capillary cell (Malvern DTS 1070)을 이용한 방법으로 각 마이크로캡슐에 대해 10회씩, apparent zeta potential을 측정하여 얻어진 결과이다.

또한, 상기 표면 개질된 향 캡슐의 총 중량을 기준으로, 무기나노입자 0.5 내지 40 중량%, 아크릴계 모노머 1 내지 60 중량%,

30 아민계 모노머 0.02 내지 15 중량% 및 향 10 내지 90 중량%를 포함할 수

있다.

또한, 본 발명의 표면이 개질된 마이크로캡슐은 평균입경 0.1 $\mu$ m 내지 1000 $\mu$ m의 향성분을 함유한 표면 개질된 무기나노입자-아크릴 수지 복합 캡슐의 형태로 제공될 수 있다.

- 5           특히, 본 발명의 표면 개질된 무기나노입자-아크릴 수지 복합 캡슐은 물에 팽윤되지 않으므로 향 담지력이 우수하면서도 에스터그룹이 생분해되어 친환경적이다.

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

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

15

### 실시예 1

#### 제1단계

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

#### 제2단계

- 이후, 상기 용액에 유용성 개시제를 녹인 향 오일(Oil)을 20g 넣고, 얼음조에서 다시 20분 동안 초음파 (sonication) 처리 해주면서, 피커링  
25   에멀전(Pickering emulsion)을 제조하였다.

#### 제3단계

- 이어서, 상기 용액을 컨테이너를 연결해 둔 3구 둥근 플라스크에 넣고 밀폐시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 N<sub>2</sub> bubbling을 약 30분 가량 해준 후, 60℃로 가열된 오일조(Oil bath)에서 라디칼 중합반응을 20시간 진행하여  
30   향/ 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

제4단계

상기 중합 중에 수용성 개시제(APS (Ammonium persulfate) 0.01g)와 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드 용액([3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride solution) 0.6g을 투입하고 15시간 더 중합을 진행하여, 표면이 개질된 향/실리카-아크릴 수지 마이크로 캡슐을 제조하였다.

**실시에 2**

제4단계에서 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드 용액 대신, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 용액(Diallyldimethylammonium chloride solution) 0.5g을 사용하는 것을 제외하고, 실시에 1과 동일한 방법으로 표면이 개질된 향/실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

**참고예 1**

제1단계

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

제2단계

이후, 상기 용액에 유용성 개시제를 녹인 향 오일(Oil)을 20g 넣고, 얼음조에서 다시 20분 동안 초음파 (sonication) 처리 해주면서, 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 제조하였다.

제3단계

이어서, 상기 용액을 컨테이너를 연결해 둔 3구 둥근 플라스크에 넣고 밀폐시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 N<sub>2</sub> bubbling을 약 30분 가량 해준 후, 60℃로 가열된 오일조(Oil bath)에서 라디칼 중합반응을 20시간 진행하여 향/ 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

**비교예 1**

평균입경 20nm의 실리카를 함유한 실리카 콜로이달 수용액에 향오일 20g을 첨가하여 오일상의 피커링 에멀전을 제조하였다.

안정한 에멀전 상태를 유지하기 위해 SMA (styrene maleic anhydride copolymer) 1.6g을 첨가하고, 위 용액의 pH를 4 내지 6으로 만들어 주었다.

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

10 **비교예 2**

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

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

15 에틸 아세테이트를 포화시킨 물 100ml에 준비한 코어 용액 30ml을 넣고 ultra turrax를 이용하여 에멀전을 만들었다.

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

20 **참고예 2**

제4단계에서 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드 용액([3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride solution) 0.1g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 마이크로캡슐을 합성하였다.

25

**참고예 3**

제4단계에서 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트리메틸암모늄 클로라이드 용액([3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride solution) 3g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한  
30 방법으로 마이크로캡슐을 합성하였다.

### 비교예 3

#### 제1단계

친수성 실리카 (25nm) 1g를 물 87.5g에 분산시켜 실리카 콜로이드  
 5 수용액을 제조한 후, 물에 대한 용해도가 0.9 g/L 정도인 E-TMPA (E-Trimethylolpropane triacrylate) 10g를 첨가하여 얼음조에서 20분 동안 초음파(sonication) 처리하였다.

#### 제2단계

이후, 상기 용액에 유용성 개시제를 녹인 향 오일(Oil)을 20g 넣고,  
 10 얼음조에서 다시 20분 동안 초음파 (sonication) 처리 해주면서, 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 만들었다.

#### 제3단계

이어서, 상기 용액을 컨테서를 연결해 둔 3구 둥근 플라스크에 넣고 밀폐시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 N<sub>2</sub> bubbling을 약 30분 가량 해준 후,  
 15 60℃로 가열된 오일조(Oil bath)에서 라디칼 중합반응을 20시간 진행하여 향/ 실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하고자 하였다.

그러나, E-TMPA의 낮은 물에 대한 용해도(water solubility)가 0.9 g/L로 낮기 때문에 불안정한 에멀전 형성으로 인해, 캡슐화가 잘 진행되지 않았다.

20 즉, 캡슐 합성 후에 에멀전을 이루지 못한 향(Oil)이 떠다니고, 만들어진 캡슐의 형상도 매끈하지 않음을 확인하였다.

### 실시에 3

디에틸렌글리콜디아크릴레이트 대신 물에 대한 용해도가 52g/L인  
 25 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트 2g을 사용하여 실시에 1과 동일한 방법으로 향/실리카-아크릴레이트 마이크로 캡슐을 제조하였다.

### 실험예

실시에 1 내지 3, 각 비교예 및 참고예 1 내지 3에 대하여, 표면의  
 30 형태 및 향담지 효율 평가를 진행하였고, 결과를 표 2, 3에 나타내었다.

(1) 표면 형태 관찰 및 전하 측정

실시에 1 및 참고예 1의 마이크로캡슐의 전자현미경사진을 측정하여 그 결과를 도 1 및 2에 나타내었다. 또한, Malvern zetasizer 장비 및 disposable folded capillary cell (Malvern DTS 1070)을 이용한 방법으로  
5 각 마이크로캡슐에 대해 10회씩, apparent zeta potential을 측정하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

도 1 및 2에서 보면, 표면개질 전 향캡슐 (참고예1)과 표면개질 후 향캡슐(실시에1)은 각각 5um 내외 크기로 제조되었고 표면개질 전후의 형태적인 차이는 없었다.

10 그러나, 도 3에 나타낸 바와 같이, zeta potential을 측정했을 때 표면개질을 하지 않은 실리카-아크릴수지 향캡슐은 약 -76mV의 값을, 아민계 모노머로 표면을 개질한 캡슐은 약 +43mV의 값을 나타내었다.

따라서, 아민계 모노머의 표면 중합으로 인해 향캡슐의 표면 charge가 크게 변화하는 것을 볼 수 있고, 이에 따른 섬유부착력 증대  
15 효과를 아래에 나타내었다.

(2) 섬유 부착력 평가

각 향캡슐의 향 담지량과 담지효율이 같다고 가정했을 때, 세탁 후 섬유에서의 잔향 평가로 향캡슐의 섬유부착력을 평가하였다.

20 \* 시험 조건

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

본 발명의 조성물(즉, 마이크로캡슐)을 1% 수용액으로 만든 다음,  
25 교반식 세탁기에 표준사용량(0.67ml/1ℓ 세탁수)을 기준으로 사용한 각각의 행굼물(20℃)에 행굼코스 처리하고 탈수 후 시험편을 꺼내었다. 그리고, 시험편을 신장되거나 뒤틀리지 않게 하여 20℃, 60% RH조건에서 24시간 망건조(flat dry)한 다음 숙련된 panelist의 관능 평가 시험에 의하여 향의 강도 정도를 점수로서 최저 1점에서 최고 5점까지 부여하게 하고 이것을  
30 3회 이상 반복하여 그 평균값으로서 잔향효과를 측정하였다. 기타 세부

시험 조건은 한국환경산업기술원의 환경표지인증기준 중 EL306(섬유유연제)내 시험방법에 준한다.

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

15 【표 2】

	시편	Free 향	실시에 1	실시에 2	실시에 3	참고예 1
			표면개질된 향/silica-아크릴수지 캡슐	표면개질된 향/silica-아크릴수지 캡슐	표면개질된 향/silica-아크릴수지 캡슐	향/silica-아크릴수지캡슐
세탁기 세탁: 건조 후	면수건	1	1.75	1.6	1.55	1.46
	혼방포	1	2.0	1.85	1.8	1.45
담금세탁: 건조 후	면수건	1.5	2.95	2.9	2.85	2.82
	면표준포	1.5	3.15	3	3	2.35

【표 3】

	시편	Free 향	비교예 1	비교예 2	참고예 2	참고예 3
			향/멜라민 캡 슐	향/에틸셀룰로 오스캡슐	표면 개질시, 아민계모노머의 함량이 소량인 경우	표면 개질시, 아민계모노머의 함량이 과량인 경우
세탁기 세탁: 건조 후	면수 건	1	1.85	1.3	1.5	1.75
	혼방 포	1	2.3	1.5	1.75	2.0
담금세 탁: 건조 후	면수 건	1.5	2.6	1.8	2.55	2.85
	면표 준포	1.5	2.8	2.0	2.65	3.2

상기 표 2의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 1 내지 3은 참고예 1에 비해, 세탁기 세탁 및 담금 세탁 평가에서, 모두 우수한 섬유 부착력과 향지속성이 유지됨을 확인하였다.

- 5 또한, 표 3에서 보면, 기존 일반적으로 사용되는 비교예 1 및 2의 향캡슐은 향 담지력이 약하여, 섬유 부착력이 불량하였다. 또한, 참고예 2 및 3을 통해, 표면 개질시 사용되는 아민계 모노머의 함량이 본원 범위를 만족하지 못하는 경우도, 섬유 부착력 증대 효과를 얻을 수 없었다. 또한, 상술한 바와 같이, 비교예 3은 캡슐 합성이 잘 진행되지 않아 상기 물성을
- 10 평가할 수 없었다.

따라서, 아민계 화합물을 사용하여 캡슐 표면을 개질시 그 함량 범위를 특정 범위로 사용해야, 섬유 부착력과 향 담지력이 모두 우수한 효과를 얻을 수 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

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

5        표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하여 에멀전을 형성하는 제2단계;

      상기 제2단계의 혼합물을 중합하는 제3단계; 및

      상기 제3단계의 중합 용액에, 아민계 모노머와 개시제를 첨가하여 중합하는 제4단계;

10        를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법.

【청구항 2】

      제1항에 있어서,

      상기 아크릴계 모노머는 물에 대한 용해도가 5 내지 60 g/L인  
15        마이크로캡슐의 제조방법.

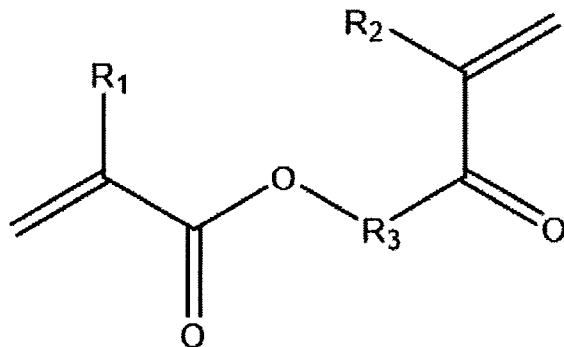
【청구항 3】

      제1항에 있어서,

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

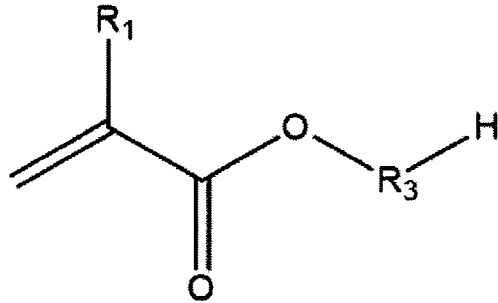
      마이크로캡슐의 제조방법:

      [화학식 1]



상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R<sub>3</sub>는 -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H-O)<sub>m</sub>, -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H)<sub>m</sub>O, 또는 -(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고,

5 [화학식 2]



상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub>은 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이고, R<sub>3</sub>는 -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H-O)<sub>m</sub>, -(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>H)<sub>m</sub>O, 또는 -(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> (m은 1 내지 5의 정수임)이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n은 0 내지 5의 정수임)이다.

10

**【청구항 4】**

제3항에 있어서,

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

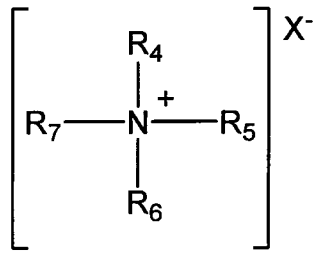
15

**【청구항 5】**

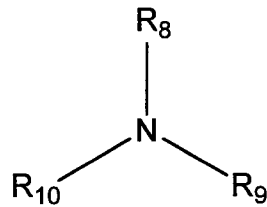
제1항에 있어서,

상기 아민계 모노머는 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 아민계 모노머를 포함하는, 마이크로캡슐의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 4]



(화학식 3 및 4에서,

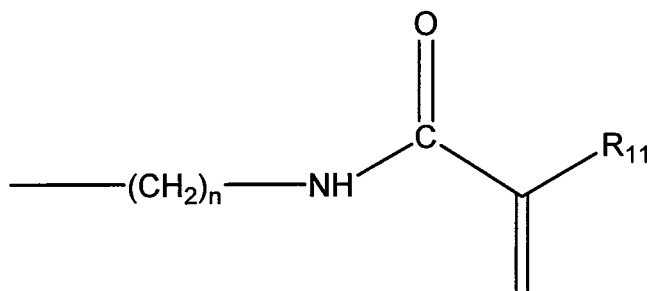
- 5  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $-(CH_2)_n-(CH)=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수) 또는  $-(CH_2)_n-CH_3$  ( $n$ 은 0 내지 5의 정수)이고,

- $R_6$  및  $R_7$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $C_1$  내지  $C_5$ 의 알킬,  $-(CH_2)_n-CH=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수), 하기 화학식 a의 아크릴아마이드 계열 또는 하기 화학식 b의 아크릴산 계열의 치환기이고, 이때  $R_6$  및  $R_7$ 가
- 10 동시에  $C_1$  내지  $C_5$ 의 알킬기는 아니며,

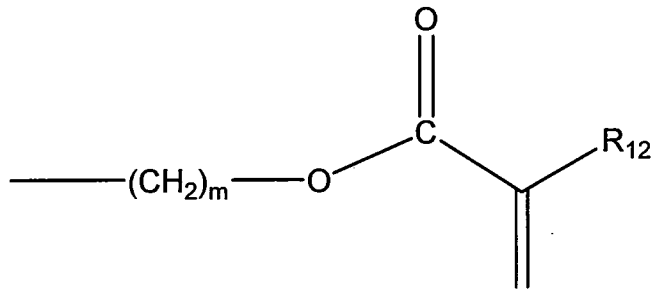
$R_8$ 은 수소,  $-(CH_2)_n-(CH)=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수) 또는  $-(CH_2)_n-CH_3$  ( $n$ 은 0 내지 5의 정수)이고,

- $R_9$  및  $R_{10}$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,  $-(CH_2)_n-CH=CH_2$  ( $n$ 은 1 내지 5의 정수), 하기 화학식 a의 아크릴아마이드 계열 또는 하기 화학식
- 15 b의 아크릴산 계열의 치환기이고,

[화학식 a]



[화학식 b]



상기 화학식 a 및 b에서, n 및 m은 각각 독립적으로 또는 동시에 1 내지 5의 정수이고, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub> (n' 은 0 내지 5의 정수)이다.

5

**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 상기 아민계 모노머의 함량은 제3단계까지의 전체 용액 함량을 기준으로 100 중량부 대비 0.2 내지 5 중량부로 사용하는 마이크로캡슐의 제조방법.

10

**【청구항 7】**

제1항에 있어서,  
상기 무기 나노 입자는 2nm 내지 100nm의 평균입경을 갖는 실리카, 티타니아, 메탈옥사이드, 노블메탈, 인회석 및 석회석으로 이루어진 군에서  
15 선택되는 마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,  
상기 제1단계는 무기나노입자 콜로이달 수용액을 사용하여 아크릴계  
20 모노머를 첨가하고, 분산 처리하여, 무기나노입자 표면에 아크릴계 모노머를 흡착하는 단계를 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 9】**

제1항에 있어서,  
25 상기 제2단계는 표면에 아크릴계 모노머가 흡착된 무기나노입자에 향오일을 첨가하고, 수중유형 피커링 에멀전(O/W pickering emulsion)을

형성하는 단계를 포함하는,  
마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 10】**

5 제1항에 있어서,  
상기 제2단계의 향오일에 유용성 개시제를 용해하여 사용하는  
마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 11】**

10 제1항에 있어서,  
상기 제3단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안  
수중유형 피커링 에멀전의 라디칼 중합을 진행하여 마이크로캡슐을  
형성하는 단계를 포함하는,  
마이크로캡슐의 제조방법.

15

**【청구항 12】**

제1항에 있어서,  
상기 제4단계에서, 아민계 모노머와 개시제는 제3단계의 중합 중  
또는 중합 완료 후에 투입되는  
20 마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 13】**

제1항에 있어서,  
상기 제4단계의 중합은 30 내지 90℃에서 6 내지 20시간 동안 중합을  
25 진행하여, 제3단계에서 형성된 마이크로캡슐의 표면을 개질하는 단계를  
포함하는,  
마이크로캡슐의 제조방법.

**【청구항 14】**

30 제1항에 있어서,

표면 개질된 향 캡슐의 총 중량을 기준으로, 무기나노입자 0.5 내지 40 중량%, 아크릴계 모노머 1 내지 60 중량%, 아민계 모노머 0.02 내지 15 중량% 및 향 10 내지 90 중량%를 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법.

5 【청구항 15】

제1항에 있어서, 평균입경 0.1 $\mu$ m 내지 1000 $\mu$ m의 향성분을 함유한 표면 개질된 무기나노입자-아크릴 수지 복합 캡슐을 포함하는 마이크로캡슐의 제조방법.

10 【청구항 16】

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 표면 개질된 마이크로캡슐.

【청구항 17】

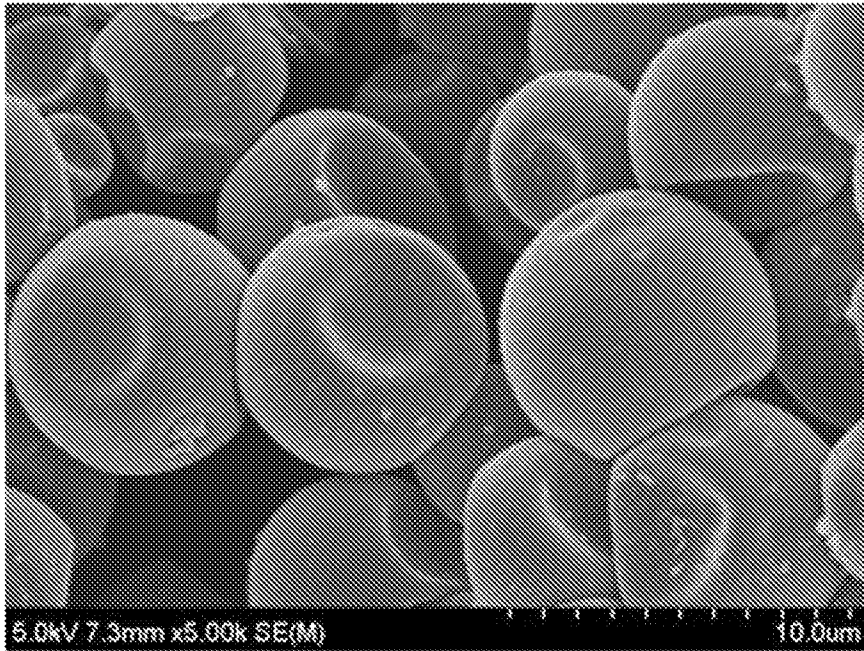
15 무기 나노 입자-아크릴 수지 복합체, 및 향 성분을 포함하는 마이크로 캡슐; 및

상기 마이크로 캡슐의 표면이 아민계 화합물로 개질되어 있으며, 표면 전하가 +5 내지 60mV의 제타 전위를 갖는 것을 특징으로 하는, 표면 개질된 마이크로캡슐.

20

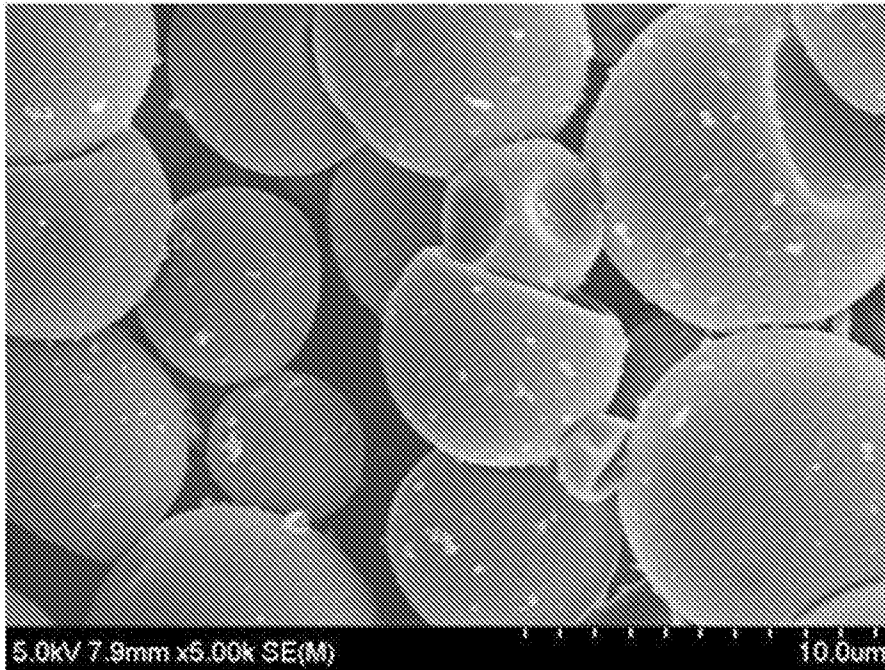
【도면】

【도 1】



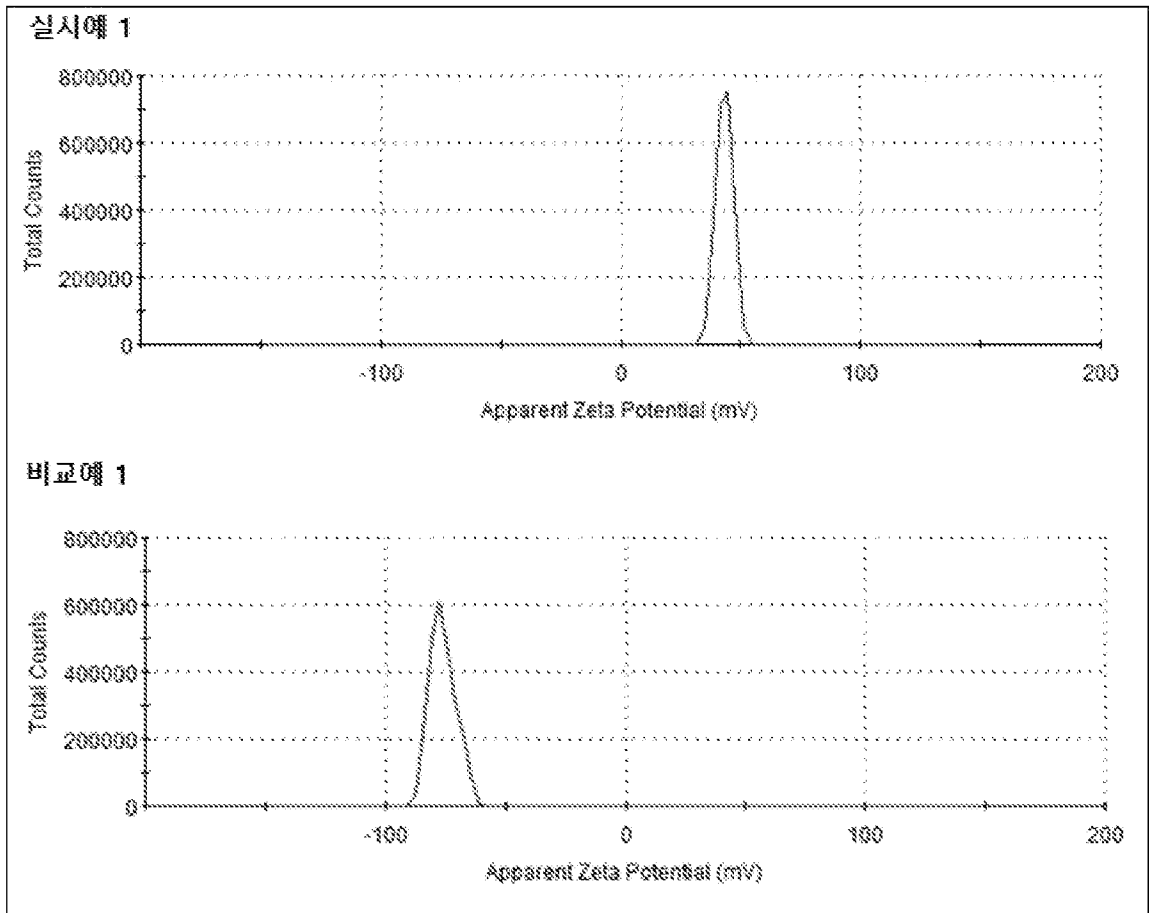
실사에 1 - 항 / Silica-아크릴수지  
표면개질 캡슐

【도 2】



비교예 1- 항/ Silica-아크릴수지 캡슐

【도 3】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008067

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 3/50(2006.01)i, B01J 13/02(2006.01)i, C11D 11/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D 3/50; A01N 25/04; A61K 8/11; A61K 8/81; C04B 20/10; C08G 77/20; C08J 3/075; C11B 9/00; B01J 13/02; C11D 11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above  
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: inorganic nano particulate, surface, solubility, acrylic monomer, adsorption, fragrance oil, emulsion, polymerization, amine monomer, initiator, microcapsule

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016-0168508 A1 (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 16 June 2016 See paragraphs [0073], [0074], [0228]-[0236], [0251], [0260]; and claims 1, 2, 9, 10, 12.	1-16
A		17
X	US 2016-0166480 A1 (INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.) 16 June 2016 See paragraphs [0016], [0075], [0076], [0088], [0193], [0237]; claims 1, 8-11; and table 2.	17
X	US 2016-0168507 A1 (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 16 June 2016 See paragraphs [0030]-[0033], [0061], [0211], [0212], [0277]; and claims 1, 7, 8, 13.	1-16
A	KR 10-2013-0036002 A (DOW CORNING CORPORATION) 09 April 2013 See the entire document.	1-17
A	KR 10-2016-0019549 A (BASF SE.) 19 February 2016 See the entire document.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

Date of mailing of the international search report

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/008067**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2016-0168508 A1	16/06/2016	CN 105431227 A	23/03/2016
		CN 105431227 B	30/01/2018
		EP 2832442 A1	04/02/2015
		JP 2016-534159 A	04/11/2016
		JP 6420312 B2	07/11/2018
		MX 2016001392 A	18/08/2016
		PH 12016500177 A1	25/04/2016
		WO 2015-016367 A1	05/02/2015
US 2016-0166480 A1	16/06/2016	BR 112016003137 A2	12/09/2017
		BR 112018016806 A2	26/12/2018
		CN 102120167 A	13/07/2011
		CN 102120167 B	29/10/2014
		CN 105722495 A	29/06/2016
		CN 108697591 A	23/10/2018
		EP 2298439 A2	23/03/2011
		EP 2298439 A3	15/04/2015
		EP 2298439 B1	07/11/2018
		EP 3033066 A1	22/06/2016
		EP 3033066 A4	03/05/2017
		EP 3416610 A1	26/12/2018
		EP 3459622 A1	27/03/2019
		US 10085925 B2	02/10/2018
		US 10092486 B2	09/10/2018
		US 10226405 B2	12/03/2019
		US 2011-0071064 A1	24/03/2011
		US 2012-0148644 A1	14/06/2012
		US 2013-0330292 A1	12/12/2013
		US 2013-0337023 A1	19/12/2013
		US 2014-0017287 A1	16/01/2014
		US 2015-0252312 A1	10/09/2015
		US 2016-0158121 A1	09/06/2016
		US 2016-0193122 A1	07/07/2016
		US 2017-0252274 A1	07/09/2017
		US 2017-0333863 A1	23/11/2017
		US 2018-0015009 A1	18/01/2018
		US 2018-0325786 A1	15/11/2018
		US 2018-0353399 A1	13/12/2018
		US 2019-0142715 A1	16/05/2019
		US 2019-0224086 A1	25/07/2019
		US 2019-0270064 A1	05/09/2019
		US 8299011 B2	30/10/2012
US 9687424 B2	27/06/2017		
US 9816059 B2	14/11/2017		
WO 2015-023961 A1	19/02/2015		
WO 2017-143174 A1	24/08/2017		
WO 2018-053356 A1	22/03/2018		
US 2016-0168507 A1	16/06/2016	BR 112016002056 A2	01/08/2017

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/008067**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 105431226 A	23/03/2016
		CN 105431226 B	12/01/2018
		EP 2832440 A1	04/02/2015
		EP 2832440 B1	13/04/2016
		ES 2581583 T3	06/09/2016
		JP 2016-530982 A	06/10/2016
		JP 6387393 B2	05/09/2018
		MX 2016001388 A	05/05/2016
		PH 12016500178 A1	25/04/2016
		US 10059907 B2	28/08/2018
		WO 2015-016368 A1	05/02/2015
KR 10-2013-0036002 A	09/04/2013	CN 102762655 A	31/10/2012
		CN 102762655 B	11/05/2016
		EP 2536786 A1	26/12/2012
		EP 2536786 B1	30/12/2015
		JP 2013-520530 A	06/06/2013
		JP 5860819 B2	16/02/2016
		KR 10-1825607 B1	05/02/2018
		US 2012-0309623 A1	06/12/2012
		US 9574109 B2	21/02/2017
		WO 2011-109174 A1	09/09/2011
KR 10-2016-0019549 A	19/02/2016	CA 2915373 A1	18/12/2014
		CN 105451872 A	30/03/2016
		EP 3007815 A1	20/04/2016
		JP 2016-529088 A	23/09/2016
		MX 2015017289 A	05/08/2016
		RU 2016100814 A	19/07/2017
		RU 2016100814 A3	14/03/2018
		US 2016-0145459 A1	26/05/2016
		WO 2014-198531 A1	18/12/2014

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C11D 3/50(2006.01)i, B01J 13/02(2006.01)i, C11D 11/00(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C11D 3/50; A01N 25/04; A61K 8/11; A61K 8/81; C04B 20/10; C08G 77/20; C08J 3/075; C11B 9/00; B01J 13/02; C11D 11/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 무기 나노 입자 (inorganic nano particulate), 표면 (surface), 용해도 (solubility), 아크릴계 모노머 (acrylic monomer), 흡착 (adsorption), 향오일 (fragrance oil), 에멀전 (emulsion), 중합(polymerization), 아민계 모노머 (amine monomer), 개시제 (initiator), 마이크로캡슐(microcapsule)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2016-0168508 A1 (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 2016.06.16 단락 [0073], [0074], [0228]-[0236], [0251], [0260]; 및 청구항 1, 2, 9, 10, 12 참조.	1-16
A		17
X	US 2016-0166480 A1 (INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.) 2016.06.16 단락 [0016], [0075], [0076], [0088], [0193], [0237]; 청구항 1, 8-11; 및 표 2 참조.	17
X	US 2016-0168507 A1 (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 2016.06.16 단락 [0030]-[0033], [0061], [0211], [0212], [0277]; 및 청구항 1, 7, 8, 13 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0036002 A (다우 코닝 코포레이션) 2013.04.09 전체 문헌 참조.	1-17
A	KR 10-2016-0019549 A (바스프 에스이) 2016.02.19 전체 문헌 참조.	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 10월 10일 (10.10.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 10월 10일 (10.10.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2016-0168508 A1	2016/06/16	CN 105431227 A	2016/03/23
		CN 105431227 B	2018/01/30
		EP 2832442 A1	2015/02/04
		JP 2016-534159 A	2016/11/04
		JP 6420312 B2	2018/11/07
		MX 2016001392 A	2016/08/18
		PH 12016500177 A1	2016/04/25
		WO 2015-016367 A1	2015/02/05
US 2016-0166480 A1	2016/06/16	BR 112016003137 A2	2017/09/12
		BR 112018016806 A2	2018/12/26
		CN 102120167 A	2011/07/13
		CN 102120167 B	2014/10/29
		CN 105722495 A	2016/06/29
		CN 108697591 A	2018/10/23
		EP 2298439 A2	2011/03/23
		EP 2298439 A3	2015/04/15
		EP 2298439 B1	2018/11/07
		EP 3033066 A1	2016/06/22
		EP 3033066 A4	2017/05/03
		EP 3416610 A1	2018/12/26
		EP 3459622 A1	2019/03/27
		US 10085925 B2	2018/10/02
		US 10092486 B2	2018/10/09
		US 10226405 B2	2019/03/12
		US 2011-0071064 A1	2011/03/24
		US 2012-0148644 A1	2012/06/14
		US 2013-0330292 A1	2013/12/12
		US 2013-0337023 A1	2013/12/19
		US 2014-0017287 A1	2014/01/16
		US 2015-0252312 A1	2015/09/10
		US 2016-0158121 A1	2016/06/09
		US 2016-0193122 A1	2016/07/07
		US 2017-0252274 A1	2017/09/07
		US 2017-0333863 A1	2017/11/23
		US 2018-0015009 A1	2018/01/18
		US 2018-0325786 A1	2018/11/15
		US 2018-0353399 A1	2018/12/13
		US 2019-0142715 A1	2019/05/16
		US 2019-0224086 A1	2019/07/25
		US 2019-0270064 A1	2019/09/05
		US 8299011 B2	2012/10/30
		US 9687424 B2	2017/06/27
		US 9816059 B2	2017/11/14
		WO 2015-023961 A1	2015/02/19
WO 2017-143174 A1	2017/08/24		
WO 2018-053356 A1	2018/03/22		
US 2016-0168507 A1	2016/06/16	BR 112016002056 A2	2017/08/01

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 105431226 A	2016/03/23
		CN 105431226 B	2018/01/12
		EP 2832440 A1	2015/02/04
		EP 2832440 B1	2016/04/13
		ES 2581583 T3	2016/09/06
		JP 2016-530982 A	2016/10/06
		JP 6387393 B2	2018/09/05
		MX 2016001388 A	2016/05/05
		PH 12016500178 A1	2016/04/25
		US 10059907 B2	2018/08/28
		WO 2015-016368 A1	2015/02/05
KR 10-2013-0036002 A	2013/04/09	CN 102762655 A	2012/10/31
		CN 102762655 B	2016/05/11
		EP 2536786 A1	2012/12/26
		EP 2536786 B1	2015/12/30
		JP 2013-520530 A	2013/06/06
		JP 5860819 B2	2016/02/16
		KR 10-1825607 B1	2018/02/05
		US 2012-0309623 A1	2012/12/06
		US 9574109 B2	2017/02/21
		WO 2011-109174 A1	2011/09/09
KR 10-2016-0019549 A	2016/02/19	CA 2915373 A1	2014/12/18
		CN 105451872 A	2016/03/30
		EP 3007815 A1	2016/04/20
		JP 2016-529088 A	2016/09/23
		MX 2015017289 A	2016/08/05
		RU 2016100814 A	2017/07/19
		RU 2016100814 A3	2018/03/14
		US 2016-0145459 A1	2016/05/26
		WO 2014-198531 A1	2014/12/18