

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-523749

(P2018-523749A)

(43) 公表日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl.

C08G 12/32

(2006.01)

F 1

C08G 12/32

テーマコード(参考)

4 J O 3 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-528206 (P2018-528206)
(86) (22) 出願日	平成28年8月18日 (2016.8.18)
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月28日 (2018.2.28)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/047559
(87) 國際公開番号	W02017/031321
(87) 國際公開日	平成29年2月23日 (2017.2.23)
(31) 優先権主張番号	62/206,367
(32) 優先日	平成27年8月18日 (2015.8.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	518056461 マイクロテック・ラボラトリーズ・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国・オハイオ・45439・ デイトン・イースト・リヴァー・ロード・ 2400
(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】遊離ホルムアルデヒドの残余量が低いマイクロカプセルを製造する方法及びその方法により製造されたマイクロカプセル

## (57) 【要約】

カプセルを製造するための方法は、界面活性剤、コア物質及び水のエマルジョンを調製する工程、それに続く、架橋剤と、その後続けて重合されるメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加工程から開始される。架橋剤は、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加前、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加もしくは第二の添加とともに添加されるか、あるいはメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加及び第二の添加の両方と添加するために分割される。架橋剤は、環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに以下の群：(i) アミノトリアジンと脂肪族モノアルデヒド及び多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒド、(ii) 尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒド、(iii) フェノールと脂肪族モノアルデヒドの反応生成物、あるいはアルコキシカルボニルアミノトリアジン、または多官能性イソシアネート、エポキシド、アジリジン、及びカルボジイミド由来の反応生成物の混合物である。

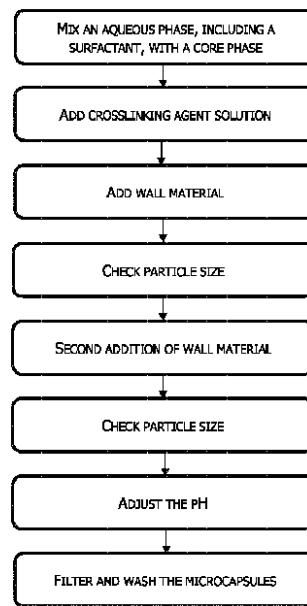


FIG. 6

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カプセルを製造するための方法であって、  
 界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンを調製する工程；  
 エマルジョンへ架橋剤を添加し、選択された粒径となるようエマルジョン中に架橋剤を均質化して、全体的に均質化されたエマルジョンを形成する工程であって、  
 前記架橋剤は、

(a) 環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに

(b) 以下：

(b1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CHO)<sub>n</sub> (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、

(b2) 尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4) 場合により部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6) 多官能エポキシド、

(b7) 多官能アジリジン、ならびに

(b8) 多官能カルボジイミド

からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤

を含み、

ヒドロキシリル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝または環状脂肪族アルコールで場合によりエステル化される、工程；

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを、混合しながら均質化工エマルジョンに添加し、その後メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを重合する工程  
 を含む方法。

## 【請求項 2】

エマルジョンを調製する工程が、界面活性剤及び水を含む水性相を調製すること、相変化物質を溶解すること、ならびに、相変化物質の溶解に続いて、混合及び加熱しながら相変化物質を水性相に添加することを含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを添加する工程が、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加を含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは100ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは20ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 6】

(b)が、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤である、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 7】

得られるカプセルが、図2に規定されるFT-IRスペクトルを有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 8】

10

20

30

40

50

得られるカプセルが、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ から約 $10000\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有する、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは10ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

カプセルを製造するための方法であって、  
界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンを調製する工程；  
架橋剤を含むメラミンホルムアルデヒドプレポリマーを調製する工程であって、  
前記架橋剤は、  
(a) 環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに  
(b) 以下：  
(b1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CHO)<sub>n</sub> (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、  
(b2) 尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、  
(b3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、  
(b4) 部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、  
(b5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、  
(b6) 多官能エポキシド、  
(b7) 多官能アジリジン、ならびに  
(b8) 多官能カルボジイミド

からなる群から選択される少なくとも1つの架橋剤

を含む、工程、

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを混合しながらエマルジョンに添加し、その後メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを重合する工程  
を含む、方法。

**【請求項 11】**

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを添加する工程が、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加を含み、第一の添加物、第二の添加物、または両方が架橋剤を含む、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在する、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 13】**

(b)が、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤である、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 14】**

第一の添加物と第二の添加物の両方が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルが60ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 15】**

第一の添加物と第二の添加物の両方が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 16】**

第一の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対

10

20

30

40

50

して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルが45ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項11に記載の方法。

【請求項17】

第二の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルが75ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項11に記載の方法。

【請求項18】

第二の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーが、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルが40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する、請求項11に記載の方法。

10

【請求項19】

請求項1に記載の方法により製造されるカプセル。

【請求項20】

請求項10に記載の方法により製造されるカプセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、その全体が本明細書に導入される、2015年8月18日に出願された米国仮特許出願第62/206,367号の利益を享受する。

【0002】

本願は、メラミンホルムアルデヒドシェル中に疎水性コア物質を有するマイクロカプセル、及び遊離ホルムアルデヒドの残余量が低いそのようなマイクロカプセルを製造する方法、特に環状尿素及び多官能アルデヒドの反応生成物である架橋剤を、メラミンホルムアルデヒド樹脂の添加の前に、水性エマルジョンに添加する方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

マイクロカプセルは、多くの目的のために、種々のコア物質を収納する種々のタイプのウォール(wall)またはシェル(shell)物質により構成することができる。カプセル化プロセスは、一般にマイクロカプセル化と呼ばれる。マイクロカプセル化は、しばしばコア物質と呼ばれる1種類の物質を、しばしばウォール、シェルもしくはカプセルと呼ばれる1種類の物質中に、種々の小スケールで包囲または封入するプロセスである。マイクロカプセルのスケールは、コア物質及び被覆シェルからなる、1から1000 μmの範囲の直径を有する粒子であってよい。マイクロカプセルは、コアを包囲する連続的なウォールを有する、球状に形成されてよく、一方他は非対称及び種々の形状であってよい。

30

【0004】

一般的なカプセル化プロセスは、エマルジョン重合、バルク重合、溶液重合及び/または懸濁物重合を含み、典型的には触媒を含む、エマルジョン重合は、水/油または油/水混合相中で発生する。バルク重合は、溶媒不存在化で行われる。溶液重合は、モノマーとそれに続くポリマーの両方が可溶性である溶液中で行われる。懸濁物重合は、モノマーが不要性であり、攪拌により懸濁される溶媒(通常は水)の存在下で行われる。モノマーの液滴を合体から防止し、かつポリマーを凝集から防ぐために、保護コロイドが典型的には添加される。

40

【0005】

コア及びシェル物質の選択を通して、種々の機能を有するマイクロカプセルを得ることができる。それが、マイクロカプセルを、種々の種類の活性コア物質を放出、保護、及び/またはマスクすることができるコンテナとして規定することができる理由である。マイクロカプセル化は主に、コア物質を環境から分離するために使用されるが、環境中でコア物質を制御放出するためにも使用される。マイクロカプセル化は、相変化物質(phase change material、PCM)の分野で大きく興味を持たれてきた。PCMは、多量のエネルギーを蓄積し、放出することができる、高い融合熱、一定の温度における融解及び凝固を有する

50

物質である。物質が固体から液体に変化する際及びその逆の際に、熱が吸収または放出される；そのためPCMは、潜在的な熱蓄積単位に分類される。潜在的な熱蓄積は、固体 - 固体、固体 - 液体、固体 - 機体及び液体 - 気体相変化を通じて達成されるが、PCMにより占められる容積中の顕著な変化の結果、気体相変化よりもより安定であるために、熱蓄積適用において固体 - 液体が典型的に使用される。

## 【0006】

メラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、その良好な力学的及び熱的安定性のために、PCMをカプセル化するためのシェル物質としてしばしば使用される。メラミン - ホルムアルデヒド(MF)マイクロカプセルを、メラミン - ホルムアルデヒドプレポリマーが連続水相に最初可溶性であり、疎水性コア物質が分散液滴中に含まれる、重縮合のin situ重合プロセスにより調製することができる。重合反応は水溶液中で開始するため、形成されるオリゴマーは、コア液滴の表面上で崩壊し始める。表面上において、重合は継続し、架橋が発生し、その結果固体のMFシェルが形成される。シェル形成及びカプセル中に存在する遊離ホルムアルデヒドの量は、pH、温度、乳化剤のタイプ及び量、ならびにメラミンホルムアルデヒドの乳化剤に対するモル比に関連することが示されており、そのすべてが熱安定性、シェル形状、遊離ホルムアルデヒド残留物に影響を及ぼす。

10

## 【0007】

「遊離ホルムアルデヒド」の語は、溶液の上部空間における、天然分子との迅速な平衡が可能な水性溶液中に存在する分子形態のものを意味する。これは、水性天然分子、その水素化形態メタンジオール及びその重合水素化形態(HO(CH<sub>2</sub>O))を含む。メタンジオールは、ホルムアルデヒドH<sub>2</sub>C=Oの水素化生成物であり、水溶液で大部分を占める：平衡定数は約10<sup>3</sup>であり、水中の5重量%ホルムアルデヒド溶液中、80%がメタンジオール形態である。

20

## 【0008】

遊離ホルムアルデヒドは、メラミン - ホルムアルデヒド重縮合反応の副生成物として、及び／またはメラミンホルムアルデヒドポリマーに対する加水分解攻撃により生成する。メラミンホルムアルデヒドポリマーは、湿潤及び酸性条件下で連続的にホルムアルデヒドを放出することができる；従って、遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋マイクロカプセルウォールにおいて、残留物の硬化、及び末端基の加水分解により長時間にわたり上昇する可能性がある。さらに、マイクロカプセル中に封入された非反応残留ホルムアルデヒドもまた、単純な拡散を介して放出される可能性がある。

30

## 【0009】

残余遊離ホルムアルデヒドを低減することが試みられている。例えば、ホルムアルデヒドスカベンジャーが、ある試みでより低い遊離ホルムアルデヒドレベルのために導入されている。尿素は、効果的なホルムアルデヒドスカベンジャーであることが示されている。尿素は、ホルムアルデヒドスカベンジャーであることに加えて、マイクロカプセルの重合ウォールと架橋反応を行うことができること、及びマイクロカプセルウォールからの遊離ホルムアルデヒドの放出を阻害することができることが示されている。従って、尿素は、遊離ホルムアルデヒドの生成を低減すること、ならびにスラリーまたは組成物中へ放出されるいかなるホルムアルデヒドも捕捉することの両方が可能であると信じられている。例えば、マイクロカプセルウォールがメラミンとホルムアルデヒドを架橋することにより形成される場合、尿素は、メラミン - ホルムアルデヒド重合ウォールのメチロール基と反応し、マイクロカプセルウォールからの遊離ホルムアルデヒドの放出を阻害すると信じられている。さらに、マイクロカプセルウォール、特に架橋尿素、メラミン及びそれらの混合物のホルムアルデヒドとの架橋により製造されるウォールと尿素が複合体を形成する場合、多孔性がより低いウォールが製造される。結果として、マイクロカプセルコアからの原料物質の流出は低減される。尿素が使用される場合、尿素は好ましくはマイクロカプセルスラリーに直接添加される。尿素が最初にマイクロカプセルスラリーに添加される場合、ホルムアルデヒド捕捉及びマイクロカプセルウォール安定性の改良のためには、マイクロカプセルスラリーにとって5.5未満のpHが特に好ましい。

40

## 【0010】

50

尿素のような、最も効率的なホルムアルデヒドスカベンジャーを使用しても、遊離ホルムアルデヒドの低減がいまだに必要とされている。特に、格子結合ホルムアルデヒド及び加水分解（加水分解攻撃）によるホルムアルデヒドの両方からの遊離ホルムアルデヒドを低減することが望ましい。図1は両方とも、PCMコア物質を有するメラミン尿素ホルムアルデヒドマイクロカプセルに存在する遊離ホルムアルデヒドの最初の量を示す。

1日目、湿潤ケーキに対して約200ppmの遊離ホルムアルデヒドがプロセスの開始時に存在し、加水分解によりホルムアルデヒドの量は長時間にわたり上昇し、加水分解プロセスが遅くなるにつれて乾燥方法に応じて最終的に低下し、揮発性であるホルムアルデヒドは除去された。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国仮特許出願第62/206,367号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

マイクロカプセル化PCMの開発のため、改善されたマイクロカプセルがコンスタントに必要とされている；特に、メラミンホルムアルデヒド樹脂がマイクロカプセルのシェルを形成する場合に、残留遊離ホルムアルデヒドを低減する一方、許容可能な熱安定性及びエンタルピー値を維持することが必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

ある態様において、最初の残留遊離ホルムアルデヒドが低減し、かつ長時間にわたり実質的に同様に残留遊離ホルムアルデヒドが低減したメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルの製造方法が開示される。該方法により、以前のメラミンホルムアルデヒド系、すなわち本明細書に開示される架橋剤の導入がされないものと全体的に同じであるウォールの熱伝導性のために、熱安定性、力学的特性及び相変化挙動を有するマイクロカプセルが得られる。生成物である、得られたマイクロカプセルは、生成物の下流使用のための系の変更なしに、液滴として使用することができるため、これは重要である。

【0014】

30

カプセルを製造するための方法の一態様は、界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンの調製、ならびにそれらへの架橋剤の添加と、それに続く選択された粒径への均質化により全体的に均質化されたエマルジョンの形成を含む。架橋剤は、環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに以下の群から選択される少なくとも1つの架橋剤の混合物である：

(b1)アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CHO)<sub>n</sub> (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、

(b2)尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3)アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4)部分的にまたは完全にロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5)フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6)多官能エポキシド、

(b7)多官能アジリジン、ならびに

(b8)多官能カルボジイミド。

ヒドロキシル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝または環状脂肪族アルコールで場合によりエステル化される。次に、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを、混合しながら均質化工エマルジョンに添加し、その後重合して、選択した粒径に基づくマイクロカプセルであってよいカプセルを形成する。複数の実施態様に

40

50

おいて、(b)は、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤である。

【0015】

該方法のすべてのバリエーションにおいて、得られるカプセルは、図2に規定されるFT-IRスペクトルを有し、約10μmから約10000μmの範囲から選択される平均粒径を有することができる。

【0016】

該方法において、エマルジョンの調製は、界面活性剤及び水を含む水性相を調製する工程、相変化物質を溶解する工程、ならびに、相変化物質の溶解に続いて、混合及び加熱しながら相変化物質を水性相に添加する工程を含んでよい。メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加は、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加によりなすことができる。  
10

【0017】

ある実施態様において、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは100ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0018】

別の実施態様において、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは20ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。  
20

【0019】

別の実施態様において、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは10ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0020】

カプセルを生成するための方法の第二の態様は、界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンの調製、ならびに架橋剤を含むメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの調製を含む。架橋剤は、環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに以下の群から選択される少なくとも1つの架橋剤の混合物である：

(b1)アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、  
30

(b2)尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3)アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4)部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5)フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6)多官能エポキシド、

(b7)多官能アジリジン、ならびに

(b8)多官能カルボジイミド。

ヒドロキシル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝または環状脂肪族アルコールで場合によりエステル化される。次に、架橋剤を含むメラミンホルムアルデヒドプレポリマーを、混合しながら均質化工エマルジョンに添加し、その後重合して、選択した粒径に基づくマイクロカプセルであってよいカプセルを形成する。複数の実施態様において、(b)は、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤である。  
40

【0021】

架橋剤を含むメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加は、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加によりなすことができる。あるいは、第一の添加物、第二の添加物、またはその

10

20

30

40

50

両方が架橋剤を含むように、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一及び第二の添加物の1つのみが、プレポリマーとともに架橋剤を含む。

【0022】

ある実施態様において、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在する。

【0023】

別の実施態様において、第一の添加物と第二の添加物の両方が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは60ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0024】

別の実施態様において、第一の添加物と第二の添加物の両方が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0025】

別の実施態様において、第一の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは45ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0026】

別の実施態様において、第二の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは75ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0027】

別の実施態様において、第二の添加物が架橋剤を含み、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在し、得られるカプセルは40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドを有する。

【0028】

別の態様において、本明細書に開示のいずれかの方法により製造されるカプセル、マイクロカプセル及び／またはマクロカプセルが開示される。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】物質が、湿潤ケーキ(wet cake)、噴霧乾燥または回転乾燥(tumbled dry)のいずれであるかに基づき遊離ホルムアルデヒドの量を比較する、PCMコア物質を有するメラミン尿素ホルムアルデヒドマイクロカプセルのエージング(aging)実験の棒グラフである。

【図2】架橋剤の添加方法、及び架橋剤に対するアミノ樹脂の濃度に基づく遊離ホルムアルデヒドの棒グラフである。

【図3】開示された方法の一つにより形成されたマイクロカプセルに対して実行された試行評価によるデータの表である。

【図4】本明細書に開示される架橋剤と製造されたオクタデカンコア物質及びMFウォール物質を有するカプセルのFT-IRスペクトルである。

【図5】本明細書に開示される架橋剤なしに製造されたオクタデカンコア物質及びMFウォール物質を有するカプセルのFT-IRスペクトルである。

【図6】本明細書に開示される方法の4つの異なる実施態様のうちの1つのフローチャートである。

【図7】本明細書に開示される方法の4つの異なる実施態様のうちの1つのフローチャートである。

【図8】本明細書に開示される方法の4つの異なる実施態様のうちの1つのフローチャートである。

【図9】本明細書に開示される方法の4つの異なる実施態様のうちの1つのフローチャートである。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0030】

以下の発明の詳細な説明において、本発明の全体的な主題が説明され、その実施例が、図面においてさらに説明されるであろう。

## 【0031】

本明細書において、カプセルを製造するための方法、特にその場での(*in situ*)重合法が開示される。カプセルを製造するための方法の第一の態様は、(1)界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンを調製する工程、その後(2)エマルジョンに架橋剤を添加する工程であって、架橋剤は、

(a)環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに

(b)以下の群：

(b1)アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CHO)<sub>n</sub>(Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、

(b2)尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3)アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4)部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5)フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6)多官能エポキシド、

(b7)多官能アジリジン、

(b8)多官能カルボジイミド、

から選択される少なくとも1つの架橋剤

の混合物であり、ここでヒドロキシリル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝または環状脂肪族アルコールで場合によりエステル化されている工程、(3)選択した粒径でエマルジョン中に架橋剤を均質化する工程、ならびに(4)メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを、混合しながら均質化工マルジョンに添加し、pH及び/または尿素の添加を調整することによりメラミンホルムアルデヒドプレポリマーを重合し、それによりカプセル形態の重合シェル包含コア物質を形成する工程を含む。該方法のいずれかの態様において、好ましくは(b)は、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤である。メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1、好ましくは1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在する。

## 【0032】

さらに、該方法の第一の態様は、界面活性剤及び水を含む水性相を調製する工程、コア相として相変化物質を溶解する工程、ならびに、相変化物質の溶解に続いて、混合及び加熱しながらコア相を水性相に添加する工程を含んでよい。ここで、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加は、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加によりなすことができる。

## 【0033】

図2を参照して、該方法の第一の態様により製造されたカプセルは、100ppm未満、より好ましくは40ppm未満、20ppm未満、さらにより好ましくは10ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルを有する。100ppm未満及び40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより達成することができる。20 ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1.5:1から2.33:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより達成することができる。10 ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1.5:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより達成することができる。

## 【0034】

10

20

30

40

50

図3を参照して、該方法の第一の態様により製造されたカプセルは、カプセルとしての実際の適用に非常に適した、遊離ワックスパーセント、エンタルピー( $M - H$ )、10重量%損失TGAなどを有する。遊離ホルムアルデヒドの量が低減したカプセルの特性を犠牲にしないことが重要である。該方法のいずれかの態様は、遊離ホルムアルデヒドレベルが顕著に減少するのみならず、高いエンタルピー、低い遊離未封入コア物質及び高い熱安定性の特性が維持されている事実である。図3に示すように、非架橋カプセルと比較して、エンタルピーは高いもしくはより高く、ここでエンタルピーは利用可能な潜在熱の測定値である。10重量%喪失がみられる温度により測定される熱安定性は、高い、または架橋剤なしで製造されるカプセルよりも高く、非封入コア物質の量は非常に低い。カプセルの力学的安定性もまた影響されていない。これは、刺激力学乾燥プロセスの前後の封入コア物質の量を測定することにより決定される。破壊されたカプセルの量を示す未封入コア物質の量を測定し、増大していないことが測定された。

10

## 【0035】

カプセルを製造するための方法の第二の態様は、(1)界面活性剤、コア物質及び水を含むエマルジョンを調製する工程、(2)架橋剤を含むメラミンホルムアルデヒドプレポリマー添加を調製する工程であって、架橋剤は、

(a)環状尿素(U)と多官能アルデヒド(A)の反応生成物、ならびに

(b)以下の群：

(b1)アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造 $Y(CHO)_n$ (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、架橋剤(b)が(b1)である場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、

20

(b2)尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3)アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4)部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5)フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6)多官能エポキシド、

(b7)多官能アジリジン、

(b8)多官能カルボジイミド、

から選択される少なくとも1つの架橋剤

30

の混合物であり、ここでヒドロキシル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝または環状脂肪族アルコールで場合によりエステル化されている工程、(3)混合しながら、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーをエマルジョンに添加する工程、ならびに(4)pH及び/または尿素の添加を調整することによりメラミンホルムアルデヒドプレポリマーを重合し、それによりカプセル形態の重合シェル包含コア物質を形成する工程を含む。ここで、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの添加は、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第一の添加とそれに続くメラミンホルムアルデヒドプレポリマーの第二の添加によりなすことができ、第一の添加物、第二の添加物、またはその両方が架橋剤を含む。該方法のいずれかの第二の態様において、好ましくは(b)は、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)からなる群より選択される少なくとも1つの架橋剤であり、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、架橋剤に対して1:1から4:1、より好ましくは1.5:1から3.75:1の重量パーセント比で存在する。

40

## 【0036】

ここで図2を参照して、第一の添加物と第二の添加物の両方が架橋剤を含む場合、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、より好ましくは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在する。第一の添加物のみが架橋剤を含む場合、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、より好ましくは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在する。第二の添加物のみが架橋剤を含む場合、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーは、より好ましくは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在する。

50

## 【0037】

さらに図2を参照して、該方法の第二の態様のいずれかにより製造されるカプセルは、100ppm未満、より好ましくは80ppm未満、60ppm未満、さらにより好ましくは40ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルを有する。100ppm未満及び80ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1:1から4:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより達成することができる。60ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより、該方法の第二の態様のそれぞれに対し達成することができる。45ppm未満の最初の遊離ホルムアルデヒドレベルは、架橋剤に対して1:1から1.5:1の重量パーセント比で存在するメラミンホルムアルデヒドプレポリマーにより、該方法の第二の態様のそれぞれに対して達成することができる。10

## 【0038】

該方法の第一の態様及び該方法の第二の態様のそれぞれにより製造されるカプセルに対する遊離ホルムアルデヒドの結果を比較して、最終湿潤ケーキ生成物における最低遊離ホルムアルデヒドレベルが、該方法の第一の態様由来のカプセル、すなわち、アミノ樹脂の添加前に、最初に架橋剤を界面活性剤、水及びコア物質と相互作用させて得られるものからが最も低かった。理論に完全に制限されることなく、顕著に低い遊離ホルムアルデヒドレベル及び加水分解によるホルムアルデヒドの顕著に低い放出の理由が、界面活性剤に結合した架橋剤が、それに続き添加されるアミノ樹脂に効果的に送達され、アミノ樹脂と反応して、加水分解由来のホルムアルデヒドを生じる部位に連結し、その場(*in situ*)で、重合プロセスの間に放出されるホルムアルデヒドとも反応することであると推測することができる。20

## 【0039】

しかし、該方法のすべてが、架橋剤を使用しないで製造されるものと異なるマイクロカプセルを生じる。該方法の第一の態様及び該方法の第二の態様のそれぞれにより製造されるカプセルは、図4に示されるFT-IRスペクトルを有し、それは、全体的に同一であるが架橋剤を添加しない方法により形成されるカプセルにして図5に示すFT-IRと明確に異なる。顕著な相違は、スペクトルの $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $-1250\text{cm}^{-1}$ 位置に見られ、それは、特にポリマーに連結したアミン、エーテル及びアルコール部分に関する、ポリマーの構造における変化を示す。30

## 【0040】

## 界面活性剤

本発明に有用な界面活性剤は、2つの液体の間、または液体と固体の間の表面張力（もしくは界面張力）を低下させる物質であり、典型的には、疎水性尾部（水不溶性もしくは油可溶性部分）と親水性頭部（水溶性部位）とを有する、両性である有機化合物である。理解されるように、界面活性剤は、界面活性剤との反応においてウォール物質もしくはシェルの形成のためのカプセルへのコア物質の分離を補助してミセルを形成し、ここで最も有用なのは、架橋剤の存在下で安定なミセル状構造を形成する界面活性剤である。

## 【0041】

界面活性剤は、親水性頭部の電荷に基づく群：アニオン性頭部、カチオン性、非イオン性頭部、及び両性頭部に小グループ化されてよい。アニオン性頭部群は、サルフェート、スルホネート、ホスフェート及びカルボキシレートエステルを含む。適切なアルキルサルフェートエステルは、アンモニウムラウリルサルフェート、ナトリウムラウリルサルフェート、ナトリウムドデシルサルフェート、アルキル-エーテルサルフェート、ナトリウムラウリエートサルフェート(SLES(ナトリウムラウリルエーテルサルフェート)としても知られる)及びナトリウムミレス(myreth)サルフェートを含む。適切なスルホネートは、ジオクチルナトリウムスルホスクシネット、パフルオロオクタントスルホネート、パフルオロブタンテスルホネート、及び直鎖アルキルベンゼンスルホネートを含む。さらに、適切な界面活性剤は、アルキル-アリールエーテルホスフェート及びアルキルエーテルホスフェートを含む。40

10

20

30

40

50

## 【0042】

カチオン性頭部群は、四級アンモニウムカチオン性界面活性剤を含む。複数の例は、それに制限されないが、アルキルトリメチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、ベンズアルコニウムクロリド、ベンズエトニウムクロリド、5-ブロモ-5-ニトロ-1,3ジオキサン、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド、セトリモニウムプロミド、及びジオクタデシルジメチルアンモニウムプロミドを含む。

## 【0043】

両性頭部群は、同一の分子に結合したカチオン性及びアニオン性の両方の中心を有する化合物を含む。カチオン性部分は、一次、二次、または三次アミンあるいは四次アンモニウムサルフェートに基づく。アニオン性部分は、サルテイン：3-[（3-コルアミドプロピル）ジメチルアンモニオ]-1-プロパンスルホネート及びコカミドプロピルヒドロキシスルアチンにおけるようなスルホネートを含むことができ、ベタイン：コカミドプロピルベタインを含むことができる。他の適切な両性界面活性剤は、リン脂質、ホスファチジルセリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン及びスフィンゴミエリンを含む。

10

## 【0044】

非イオン性頭部は、脂肪族アルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、及びオレイルアルコールを含む、多数の長鎖アルコールを含む。例として、それに限定されないが、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル、ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、デシルグルコシド、ラウリルグルコシド、オクチルグルコシド、ポリオキシエチレングリコールオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレングリコール、アルキルフェノールエーテル、グリセロールアルキルエーテル、グリセリルラウレート、ポリオキシエチレングリコールソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、コカミドMEA、コカミドDEA、ドデシルジメチルアミドオキシド、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックコポリマーが含まれる。

20

## 【0045】

以下の実施例で使用される界面活性剤は、水中におけるポリ(エチレンアルトマレイン酸無水物)ポリマーとジエチルアミンの反応により得られる。界面活性剤濃度の範囲は、コア物質の重量に基づいて、約0.5重量%から約10重量%、より好ましくは約1重量%から約3重量%である。

30

## 【0046】

## コア物質

疎水性コア物質は、約-30から約70の融点を有し、少なくとも6個の炭素原子を含む直鎖アルカン、アルコール、有機酸及び脂肪酸からなる群より選択される熱吸収物質を含む。適切な疎水性コア物質の例は、それに限定されないが、分枝であってもよく、好ましくは直鎖状である飽和もしくは不飽和C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>炭水化物のような脂肪族ヒドロカルビル化合物；環状炭水化物；芳香族ヒドロカルビル化合物；C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>アルキル置換芳香族炭水化物；飽和もしくは不飽和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>脂肪酸；脂肪アルコール；Cエステル；及び天然及び合成ワックスを含む。

40

## 【0047】

分枝であってもよく、好ましくは直鎖状である飽和もしくは不飽和C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>炭水化物の例は、それに限定されないが、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘプタデカン、n-オクタデカン、n-ノナデカン、n-エイコサン、n-ヘネイコサン、n-ドコサン、n-トリコサン、n-テトラコサン、n-ペントコサン、n-ヘキサコサン、n-ヘプタコサン及びn-オクタコサンを含む。環状炭水化物の例は、それに限定されないが、シクロヘキサン、シクロオクタン及びシクロデカンを含む。脂肪族ヒ

50

ドロカルビル化合物の例は、それに限定されないが、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、<sup>10</sup> もしくはn-ターフェニルを含む。C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>アルキル置換芳香族炭水化物の例は、それに限定されないが、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ヘキサデシルベンゼン、ヘキシルナフタレンまたはデシイナフタレンを含む。飽和もしくは不飽和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>脂肪酸の例は、それに限定されないが、ラウリル酸、ステアリン酸オレイン酸もしくはベヘン酸、及びデカン酸と、ミリスチン酸、パルミチン酸もしくはラウリル酸の共晶混合物を含む。脂肪アルコールの例は、それに限定されないが、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ココナツ脂肪アルコールのような混合物、及び<sup>20</sup> -オレフィンのヒドロホルミル化とさらなる反応により得られる、いわゆるオキソアルコールを含む。Cエステルの例は、それに限定されないが、プロピルパルミテート、メチルステアレート、もしくはメチルパルミテートのような脂肪酸のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルエステル、及びそれらの共晶混合物もしくはメチルシンナメトを含む。天然及び合成ワックスの例は、それに限定されないが、モンタン酸ワックス、モンタンエステルワックス、ポリエチレンワックス、酸化ワックス、ポリビニルエーテルワックス、及びエチレンビニルアセテートワックスを含む。

#### 【0048】

#### 核となる物質 (NUCLEATOR)

均質な核となる物質は、ステアリン酸のような長鎖脂肪酸、ラウリルアルコールのような長鎖脂肪アルコール、エチルビニルアセテートのようなポリマー、及びブランド名Vybarで販売される微結晶ワックスを含む。核となる物質の量の範囲は、コア物質の重量に基づいて、約0.5重量%から約10重量%、より好ましくは約1重量%から約3重量%である。<sup>20</sup>

#### 【0049】

#### 架橋剤

本明細書の実施例で使用される架橋剤は、Allnex USA Incにより製造され販売されている。架橋剤は、(a)環状尿素Uと多官能アルデヒドAとの反応生成物と、(b)他の架橋剤、特に、WO/2012/044544に記載され、都合により以下に繰り返される、以下：<sup>30</sup>

(b1)アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド、及び構造Y(CHO)<sub>n</sub> (Yはn-官能性脂肪族基であり、nは1より大きく、(b)が(b1)ではない場合、Uはジヒドロキシエチレン尿素ではない)を有する多官能脂肪族アルデヒドからなる群より選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、

(b2)尿素及び/または環状尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、

(b3)アルコキシカルボニルアミノトリアジン、

(b4)部分的にまたは完全にブロックされてよい多官能性イソシアネート、

(b5)フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、

(b6)多官能エポキシド、

(b7)多官能アジリジン、ならびに

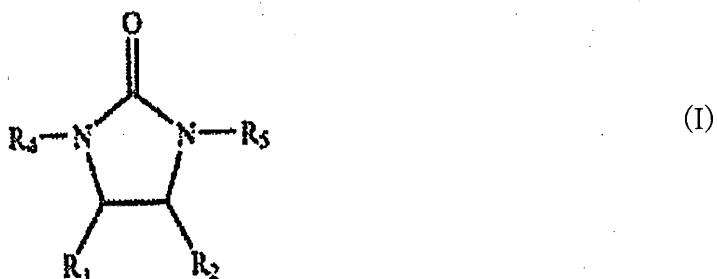
(b8)多官能カルボジイミド

の1つまたは複数との混合物である。架橋剤において、ヒドロキシル基を有する架橋剤(a)及び(b)のいずれかは、1つまたは複数の直鎖、分枝、もしくは環状脂肪アルコールでエーテル化されてよい。<sup>40</sup>

#### 【0050】

架橋剤の(a)部分、反応生成物UAの一般式(I)は、

【化1】



10

である（式中、R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>-R<sub>5</sub>は環状尿素に由来し、多官能アルデヒドは反応物として選択される）。

【0051】

ある実施態様において、架橋剤は、(b1)、(b2)、(b3)及び(b5)の1つまたは複数を有する混合物中における、環状尿素Uと多官能アルデヒドA、部分(a)の反応生成物を有する。

【0052】

そのような反応生成物UA及び少なくとも1つの架橋剤(b)の混合物を使用する場合、反応生成物UAの質量M(UA)の架橋剤(b)の質量m(b)、または1つより多い架橋剤(b)が使用される場合の混合物におけるすべての架橋剤(b)の質量の合計m(b tot)に対する比率は、1/99から99/1、このましくは10/90から90/10、特に好ましくは30/70から70/30である。ここで使用される質量mは、活性成分の質量を表し、特に説明して表示されなければ活性成分を含有する溶液の質量ではない。

【0053】

多官能アルデヒドAは、式OHC-R'-CHOを有し、ここでR'は、直接結合または好ましくは直鎖、分枝もしくは環状脂肪族基であってよく、1から20個の炭素原子を有してよい2価の基であってよく、R'に対するこれらの選択肢の両方は、正確に2個の-CHO基を有する2価アルデヒドか、または直鎖、分枝もしくは環状脂肪族基であってよく、1から20個の炭素原子を有してよい2価の脂肪族基をもたらし、該基は、後者の選択肢が、少なくとも3個のアルデヒド基を有する3価もしくは多価アルデヒドをもたらす、少なくとも1つの追加のアルデヒド基-CHOを保持する。

【0054】

ここで「多官能」は、1つより多い官能基を有する分子を意味する。好ましいアルデヒドは、二価脂肪族アルデヒド、好ましくはグリオキサール、マロン酸ジアルデヒド、コハク酸ジアルデヒド及びグルタル酸ジアルデヒドである。特に、グリオキサールが好ましい。これらの混合物、好ましくは、少なくとも50%のグリオキサール、特に好ましくは少なくとも70%のグリオキサールの質量画分を含む混合物を使用することも可能である。

【0055】

グリオキサールを、本発明に対して水性溶液において、その融点が15であるために冷却される必要がある無水物固体として、あるいはその二量体または三量体の形態で、使用してよい。場合により、グリオキサールは二水和物のような固体水和物、または酸性条件下で分解する亜硫酸塩または亜硫酸水素塩を有するその付加生成物の形態であってよい。

【0056】

本発明により使用してよい環状尿素Uは、少なくとも1個の非置換アミド-NH基を有する。これらの環状尿素Uは、環構造中に構造-NH-CO-NH-の要素を有し、環原子の総数が好ましくは5から7個（エチレン尿素、1,2-プロピレン尿素、1,3-プロピレン尿素、1,4-ブチレン尿素、またはテトラメチレン尿素）である、環脂肪族化合物または二環脂肪族化合物である。特に、エチレン尿素またはエチレン尿素を含む混合物、特に少なくとも50%重量画分のエチレン尿素を含む混合物が好ましい。二環化合物の場合、最も単純な構造はグリコ

20

30

40

50

－ルウリルまたはアセチレン二尿素である。ヒドロキシ官能尿素は、本発明に有用ではない。

【 0 0 5 7 】

環状尿素は置換されていてよく、好ましくは、N原子もしくはC原子もしくはその両方に  
おいてアルキル基により置換されていてよく、アルキル基は好ましくは1個から4個の炭素  
原子を有する。少なくとも1個の窒素原子は、非置換のままであり、アルデヒド官能分子  
と反応が可能でなければならない。好ましくは、少なくとも1個の環状尿素Uは、エチレン  
尿素、1,2-プロピレン尿素、グリコール尿素としても知られるハイダントニン(hydantoin  
)、オキサリル尿素としても知られるパラバン酸、及びグリコールウリルからなる群U1か  
ら、ならびに、少なくとも1つの窒素もしくは炭素原子が非置換であるという条件で、前  
記環状尿素U1の窒素もしくは炭素原子の少なくとも1つで少なくとも1つの置換基をさ  
らに有し、置換基が1から10個の炭素原子を有する直鎖、分枝及び環状アルキルから選択さ  
れる、環状尿素U1からなる群U2から、選択される。

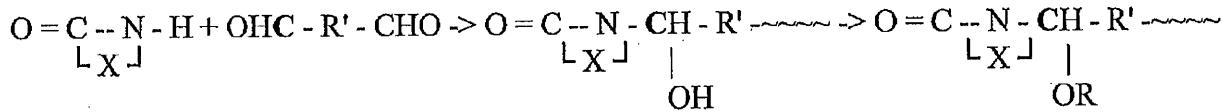
〔 0 0 5 8 〕

特に好ましい組み合わせは、エチレン尿素と反応するグリオキサールであり、場合により、グリオキサールもしくはエチレンもしくは両方は、他の多官能アルデヒド及び／または他の環状尿素との混合状態にある。

〔 0 0 5 9 〕

ここで「エーテル化」は、以下の付加反応において生じる、アルデヒド分子のカルボニル炭素原子（太字の「C」で示される）に結合したヒドロキシル基がアルコキシ基-ORにより置換される、環状尿素へのアルデヒドの付加反応生成物を意味する。Xは、多官能アルデヒドと反応していくよく、あるいは-CO-NH-基を除いた後の、ポリマーもしくはオリゴマー鎖の一部であってもよい環状尿素の基である。（成長する）ポリマー鎖は、「～～～～」で示される。

【化 2】



【 0 0 6 0 】

ここで「一部エーテル化」は、アルデヒドのカルボニル炭素原子に結合した-OH及び-OR基の両方が、そのような「一部エーテル化」生成物中に存在し、ここで少なくとも一部エーテル化した反応生成物は、アルデヒドAのカルボニル炭素原子上の置換基として、ヒドロキシル基-OH及びアルコキシ基-ORからなる群より選択される少なくとも一種の官能基を有することを意味する。本発明の少なくとも一部エーテル化した反応生成物は、アルデヒドAのカルボニル炭素原子上の置換基として、ヒドロキシル基-OH、ならびに、基-ORがアルコキシ基-OR<sup>6</sup>及び-OR<sup>7</sup>（ここでR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は両方とも、各々独立して、1個から12個の炭素原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキル基であって、2個の-O-もしくは2個の-S-原子がすぐに隣接していないという条件で、-O-、-NR"-、-S-（ここでR"は、H、または1個から6個の炭素原子を有するアルキル基である）の1つまたは複数により中断されてよい）を含むことにより特徴づけられるアルコキシ基-ORからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有し、第一の実施態様において、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は互いに異なり、R<sup>7</sup>は、R<sup>6</sup>よりも少なくとも1つ多い炭素原子を有し、あるいは第二の実施態様において、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は同一である。

【 0 0 6 1 】

本発明の文脈において、「一部エーテル化」は、好ましくは、 $n(-CO-NH)$ 基を有するアルデヒド基の反応により形成されるヒドロキシル基のアルコールとのエーテル化により生

成されるアルコキシ基の基質n(-OR)の、前記アルコキシ基の基質n(-OR)の量と、エーテル化されていない前記ヒドロキシル基のn(-OR)の量との合計に対する比率が、少なくとも0.01モル／モルであることを意味する。

#### 【0062】

環状尿素としてエチレン尿素を、多官能アルデヒドとしてグリオキサールを使用する好ましい場合において、-R'-は直接結合であり、-X-は-NH-CH<sub>2</sub>-CHである。

#### 【0063】

本発明に有用な脂肪族アルコールR-OHは、少なくとも1つのヒドロキシル基、及び1から12個の炭素原子、好ましくは1から8個の炭素原子を有し、2個の-O-もしくは2個の-S-原子がすぐに隣接していないという条件で、-O-、-NR"-、-S-（ここでR"は、H、または1個から6個の炭素原子を有するアルキル基である）の1つまたは複数により中断されてよい。それらは、直鎖、分枝もしくは環状、好ましくは直鎖もしくは分枝ができる、好ましくはモノアルコールであり、好ましくは、メタノール、エタノール、n-及びイソ-ブロパノール及び異性ブタノール、特にn-ブタノール、及びイソ-ブタノール、n-ヘキサノールまたは2-エチルヘキサノールのような1個から12個、好ましくは1から8個の炭素原子を有する。他の好ましいアルコールは、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノメチルエーテルのような式R<sup>8</sup>-(O-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>m</sub>-OH（式中、R<sup>8</sup>は好ましくは1から4個の炭素原子を有するアルキル基であり、nは2から4の整数であり、mは1から10の整数である）のエーテルアルコールである。環状脂肪族アルコールの中で、シクロヘキサノールが好ましい。少量、すなわち使用される脂肪族アルコールの10%までの質量画分は、2官能性または多官能性（3以上の官能性を有する）であってよい。10

#### 【0064】

少なくとも2つの異なるそのようなアルコールR<sup>9</sup>-OH及びR<sup>10</sup>-OHが、本発明の第一の実施態様による環状尿素Uと多官能アルデヒドAの少なくとも一部エーテル化した反応生成物UAを調製するために使用されており、これらのモル比n(R<sup>9</sup>-OH) / n(R<sup>10</sup>-OH)は、1モル／99モルから99モル／1モル、好ましくは10モル／90モルから90モル／10モル、特に好ましくは2.5モル／75モルから75モル／25モルである。脂肪族アルコールR<sup>9</sup>-OHは、その分子中にR<sup>10</sup>-OHにおけるよりも少なくとも1個多い炭素原子を有する。好ましい実施態様において、メタノールがR<sup>9</sup>-OHとして使用され、ここでR<sup>10</sup>-OHはエタノール、または、分枝及び環状脂肪族モノアルコールを含む、12個までの炭素原子を有するその高次類自体であってよい。R<sup>10</sup>-OHとして、エタノール、n-及びイソ-ブロパノール、n-ブタノール、sec.-ブタノール、イソ-ブタノール、n-ペンタノール、2-及び3-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ドデカノール及びそれらの混合物、ならびにエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなエーテルアルコールが好ましい。R<sup>9</sup>-OHとしてメタノールが使用されるならば、これらのモル比n(R<sup>9</sup>-OH) / n(R<sup>10</sup>-OH)は、特に好ましくは15モル／85モルから45モル／55モル、好ましくは20モル／80モルから40モル／60モルである。アルコールR<sup>9</sup>-OHは、水とR<sup>9</sup>-OHの混合物が均質な混合相を形成することを意味する、顕著に水混和性であることがさらに好ましい。アルコールR<sup>9</sup>-OHは顕著に水混和性であり、アルコールR<sup>10</sup>-OHは、せいぜい限定的な溶解性を水中で有することがさらに好ましく、限定的な溶解性は、水性相が30%よりも多い質量画分のアルコールR<sup>2</sup>-OHを含まないことを意味する。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が相互に異なるこの実施態様では、R<sup>10</sup>はR<sup>9</sup>よりも少なくとも1個多い炭素原子を有し、反応生成物UAにおけるアルデヒドAのカルボニル炭素原子上の置換基である-OR基の数の、-OHの数と-OR基の数との総計に対する比率は、60%より大きく、-OR基の数は、-OR<sup>9</sup>基の数と-OR<sup>10</sup>基の数の総計である。30

#### 【0065】

アルコキシ基の基質量n(RO-)の、反応生成物において化学的に結合した環状尿素Uの基質n(U)に対する比率n(RO-) / n(U)として測定される、反応生成物UAのエーテル化の程度は40

10

20

30

40

50

、少なくとも1.1モル／モルであることがさらに好ましい。

【0066】

反応生成物UAは、NH基の基質量の、環状尿素Uに由来する部分の基質量に対する比率は、0.2モル／モル以下であることがさらに好ましい。

【0067】

反応生成物UAと架橋剤用の架橋剤混合物を製造する方法は、WO/2012/044544として以前刊行された、米国出願13/876,559に開示されており、上記に記載されないその残余は、本明細書に参照して取り入れられる。

【0068】

アミノ樹脂

メラミンホルムアルデヒド樹脂が、本明細書に開示の方法で使用される。特に、CYMEL（登録商標）385メラミンホルムアルデヒド樹脂が使用される。しかし、他のCYMELブランドMF、または他のブランド名MF樹脂が、単独でまたは混合物として使用され、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーを含んでよい。メラミンホルムアルデヒド樹脂は、レソルシノール尿素ホルムアルデヒド樹脂のような、フェノールを含むものであってよい。

【0069】

架橋剤、特に架橋剤の部分(a)と反応するメラミンホルムアルデヒドポリマーについて本明細書に開示の各方法により形成されると考えられ、その環状尿素がアミン、アルコール及びエーテル部分と相互作用して構造的に異なるポリマー物質を生成する、ユニットセルの説明には、以下の一般式(II)を参照されたい。

【化3】

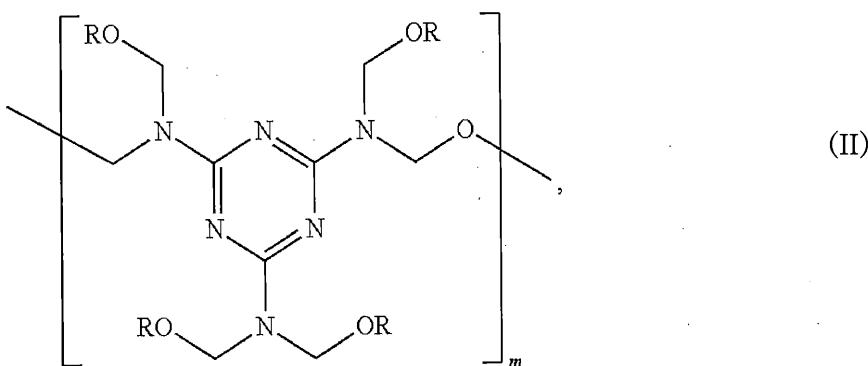
10

20

30

40

50



【0070】

本明細書に開示の方法により製造されるカプセルは、典型的には、シェルまたはカプセルウォールを形成する物質量に対して相対的に高いペイロード(payload)を有する、マイクロカプセルまたはマクロカプセルであることができる。いずれかのカプセルにおけるコア物質のペイロードは、約10重量%から約90重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも70%、さらにより好ましくは少なくとも80%であってよい。本明細書に開示の方法により製造されるいずれかのカプセルにおいて、コア物質のペイロードは、約70重量%から約80重量%であってよい。

【0071】

本明細書に開示の方法により製造されるカプセルのサイズは、方法の1つまたは複数の工程に依存して変化する可能性がある。カプセルは、マイクロカプセルまたはマクロカプセルであることができる。マイクロカプセルは、典型的には、約10 μmから約10000 μm、より典型的には約30 μmから約6000 μmの範囲の直径を有するものである。選択されるカプセル直径は、マイクロカプセルについて使用者が意図する適用または使用に依存する。例えば、800 μmから1200 μmの直径を有する芳香マイクロカプセルはチューンガム製品において使用され、一方30 μmから1000 μmの直径を有するマイクロカプセルは、コンクリー

ト中への、相変化物質(phase change material)、加湿もしくは防汚剤の送達用に、建築業界で使用される。織物において、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有する芳香マイクロカプセルは、抗アレルギーマットレス用に使用される。他の適用は、プロバイオティックマイクロカプセル製剤のような食品適用、またはシャンパン製品における発酵剤を含む。

## 【0072】

「マクロカプセル」は、その全体が参考して本明細書に取り込まれる米国特許第6,703,127号及び第5,415,222号に開示されているものであってよい。これらの特許文献に示唆されているマクロカプセルは、(全体的に球状でないとしても)典型的には約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径または粒径を有する複数のマイクロカプセルを含む。マクロカプセルに対する(全体的に球状でないとしても)直径または粒径は、約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ から $10000\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。マクロカプセルは、個々のPCM含有マイクロカプセルよりも、加熱または冷却プロセスの間、より効率的に熱エネルギーを吸収または放出する熱エネルギー貯蔵組成物を提供してよい。

10

## 【0073】

マイクロカプセルは、異なるウォール厚で開示される方法により製造されてよい。典型的には、ウォール物質は、所望の特性によるコア物質を含むために十分な厚さであるべきである。所望の特性には、それに限定されないが、環境に対する防護、カプセル外への漏洩または拡散のない完全な封入、遅い拡散、誘発された放出、持続したもしくは制御された放出等を含むことができる。ウォールの厚さは、約 $0.1$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。ある実施態様において、ウォールは、公称(平均)の厚さが約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ である、約 $0.2$ から約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。適用に応じて、厚いウォールに典型的に必要とされる、高圧下の破裂から最低圧の破裂、pHの変化、湿気もしくは他の溶媒の存在の下での溶解、経時的溶解等に耐えるよう、シェルを設計することができる。

20

## 【0074】

当業者であれば、カプセルサイズ及びウォールの厚さは、本明細書に開示の方法の工程により、例えばウォール形成開始の直前に物質に適用される混合エネルギーの量を調節して、変動させてよいことを理解するであろう。カプセルウォールの厚さはまた、それに限定されないが、カプセル化プロセスにおいて使用される混合ユニットのpH、温度、粘度及び速度のような典型的なプロセスパラメーターを含む多数の変数にも依存する。

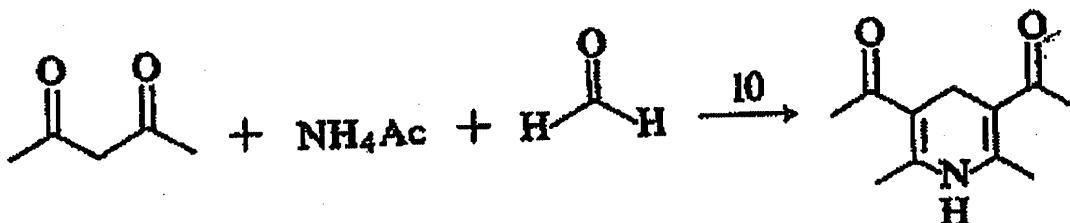
30

## 【0075】

本明細書に開示の方法により製造されるカプセルは、遊離ホルムアルデヒドが大きく減少しているため、再現性良く正確に低いppm値を検出することができる解析方法が必要とされる。本明細書で使用される方法は、ホルムアルデヒドと、-ジケトンとアンモニウムアセテートからなる薬剤との間の縮合反応に関する、T. Nash, Biochem J., 55, 416 (1953)に示唆される比色法である。Nash法において、ホルムアルデヒドは、2,4-ペンタジオンの薬剤と濃縮水性アンモニウムアセテート溶液と反応して、高度に着色した付加化合物3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロ-2,6-ルチジンを形成する。キャリブレーション曲線に対する $420\text{ nm}$ のUV-Vis分光法により読み取る吸収を介して、濃度を正確に決定することができる。この反応は、以下のように示される：

## 【化4】

40



## 【0076】

該方法の感度及び性能を示すために、既知の濃度の遊離ホルムアルデヒドを注意深く調

50

製し、測定した。以下のチャートは、異なる濃度における平均読み取り値と標準偏差を示す。該データは、遊離ホルムアルデヒドに対するナッシュ法が、少なくとも5ppmの精度まで低い測定に十分な感度であることを明確に示す。

【表1】

表1: 5 ppm

標的 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
5 ppm	4.877	4.755	4.777
	平均	4.803	
	STD	0.0649	
	$\sigma$	0.0649	
	2 $\sigma$	0.1298	
	3 $\sigma$	0.1947	

表3: 15 ppm

標的 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
15 ppm	15.461	15.300	15.338
	平均	15.366	
	STD	0.0844	
	$\sigma$	0.0844	
	2 $\sigma$	0.1688	
	3 $\sigma$	0.2533	

表2: 10 ppm

標的 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
10 ppm	10.146	10.228	10.177
	平均	10.184	
	STD	0.0413	
	$\sigma$	0.0413	
	2 $\sigma$	0.0826	
	3 $\sigma$	0.1238	

表4: 30 ppm

標的 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
30 ppm	31.003	31.144	31.090
	平均	31.079	
	STD	0.0711	
	$\sigma$	0.0711	
	2 $\sigma$	0.1422	
	3 $\sigma$	0.2132	

## 【0077】

30

## 実施例

## 実施例1：架橋剤のプレ樹脂添加

スラリー中888gのメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを、架橋剤のプレ樹脂添加を含む、本明細書に開示の方法で製造した。この実施例1で製造されるマイクロカプセルは、オクタデカンと（相変換物質である）核となる物質のブレンドであるコア物質を有する、約10 $\mu\text{m}$ から約40 $\mu\text{m}$ の直径（15 $\mu\text{m}$ から24 $\mu\text{m}$ の平均直径）を有するものである。これらのカプセルは、上記記載のように、メラミンホルムアルデヒド樹脂が添加される前に、コア物質を含むエマルジョンに架橋剤を添加することにより形成される。特定の架橋剤は、Allnex USA由来のA07-17架橋剤であった。

## 【0078】

40

エマルジョン化の前に、コア相物質に核となる物質を添加し、70°で1時間加熱する。コア物質を、EMA-DEAコポリマー溶液と希釈水の混合物中で乳化する。その後、いずれかのメラミンホルムアルデヒド樹脂が添加される前に、少なくとも1時間混合しながら架橋剤を乳化混合物に添加する。最終生成物を、カプセル湿润ケーキとして収集する。より特異的には、以下である：

## 【0079】

50

相A：水性相：

176.72グラムのEMA-DEA溶液及び200gのDI水を、1500mlビーカーに添加する。混合しながら45°に加熱し、乳化後まで温度を維持する。

## 【0080】

**相B：コア相：**

268グラムの溶解したオクタデカンと2.68gの核となる物質を秤量し、600mLビーカーに添加する。70℃で1時間混合し、その後混合しながら55℃に冷却する。

**【0081】****相C：乳化：**

混合速度を300RPMに増大させながら、相Bを相Aにゆっくりと添加する。50分間混合し、粗エマルジョンを形成する。22.92グラムのDI水中23.58グラムのA07-17架橋剤を、約1時間混合しながらエマルジョンに添加する。ホモゲナイザーを、6500RPMで、温度を45℃で維持して2時間オンにし、顕微鏡を使用して粒径をチェックする；必要であれば、ホモゲナイザーを再度使用し、必要に応じて繰り返す。25.8グラムDI水中26.8グラムのメラミンホルムアルデヒド樹脂(CYMER(登録商標)385 MF樹脂)を、エマルジョンに添加する。ホモゲナイザーを6500RPMでおよそ1分オンにする。顕微鏡で粒径をチェックする；必要であれば、粒径平均がおよそ18ミクロンであるまで、40ミクロンよりも1パーセント未満大きくホモゲナイザーの稼働を30秒間繰り返す。メラミンホルムアルデヒドの最初の添加10分後に、エマルジョンに、8.6グラムのDI中8.6グラムのメラミンホルムアルデヒド樹脂(CYMER(登録商標)385 MF樹脂)を添加する。粒径が、製造するカプセルに対する所望の範囲内あれば、ホモゲナイザーを除去する；もしそうでなければ、所望のサイズが達成されるまで、ホモゲナイザーの15秒稼働を繰り返す。

10

**【0082】****相D：完全なカプセル形成：**

メラミンホルムアルデヒドの最初の添加後、10から15分かけてリン酸二水素カリウム(pH 4.0)中にゆっくりと注ぐ。およそ90分かけて、温度を45℃から65℃にゆっくりと上昇させる。温度が65℃に達したときに、16.44グラムの尿素顆粒を添加する。4時間温度を65℃に維持し、その後30℃未満に冷却する。45%水酸化カリウムを一滴ずつ使用して、pHを7に調整する。マイクロカプセルを濾過し、洗浄する。

20

**【0083】**

すべてのろ液を除去した後、湿潤ケーキを穏やかに粉碎し、ナッシュ法を用いて遊離ホルムアルデヒドについて解析する。Malvern Mastersizer 2000 Particle Analyzerを使用して粒径分布を決定し、ガスクロマトグラフィーを使用して遊離ワックスを決定し、固体パーセントをDenver Instrument IR-200 Solids Analyzer上で決定した。融点及びカプセルの熱サイクル後に差異スキャニング熱量分散モデルPerkin Elmer DSC 4000において融解曲線の総エンタルピー(H)について、カプセルを測定し、エンタルピーまたはウォール構造の完全性についてのいずれかの損失を決定した。以下のプロトコルで、熱サイクルを50回実行した。

30

30分間10℃で保持

1℃/分で40℃まで加熱

30分間40℃で保持

1℃/分で10℃まで冷却

**【0084】**

遊離ワックスの割合についてもカプセルを解析した。これらの種々の試験からのデータを、図3に報告する。このデータは、4週間までのエージング(aging)後に湿潤ケーキ生成物に対する遊離ホルムアルデヒドレベルは、ホルムアルデヒドスカベンジャーとして作用する尿素が存在しても、架橋剤なしで製造された対照サンプルのように、急激に上昇しなかったことを示す。最低量の架橋剤が添加された場合において、3週間後の遊離ホルムアルデヒドの上昇は-2.0 ppmであった。対照的に、スカベンジャーとして尿素のみを有する対象は、3週間にわたって116ppm(139 ppmから255 ppm)の遊離ホルムアルデヒド上昇を経験した。ウォールの加水分解保護のための説明は、界面活性剤、架橋剤及びアミノ樹脂と生成されたポリマーが、ホルムアルデヒドの形成を阻止するように構造的に異なるという事実に存する。

40

**【0085】**

50

実施例 1 のスケールアップにおいて、Table 6 は、1000ガロンの質量及び熱転移をモデルとするよう設計された反応器スケール上で10ガロン可動からのカプセルに対するデータを示す。ここで、図 3 における研究室試験において最も低い遊離ホルムアルデヒドレベルを有していたために、1.5:1の比率が、メラミンホルムアルデヒド樹脂の架橋剤に対する比率として選択された。

【表 2】

Table 6 10 ガロンの結果 60% CYMEL (登録商標) 385 MF 樹脂/40% 架橋剤

バッチ	遊離ワックス,%	10% 重量損失 TGA, °C	MP °C	M ΔH °C	遊離 HCHO % 1日目	遊離 HCHO % 3週間	コメント
122-022	0.38	383.6	28.64	190.69	0.0024	0.0033	樹脂添加前 20 分に架橋剤を添加
122-022	0.54	388.6	29.08	192.21	0.0024	0.0045	熱サイクル 50 サイクル
122-033	0.58	386.4	28.88	186.6	0.0024		熱サイクル 50 サイクル

10

20

【0086】

スケールアップ由来のカプセルは、わずかに高い最初の遊離ホルムアルデヒドを有していたが、図 2 に示す対照カプセルのレベルよりもいまだ低かった。ここでの24ppmを、プラント対照における180ppmと比較されたい。さらに、架橋剤を用いて製造したカプセルは、3週間のエージング後遊離ホルムアルデヒドの非常に低い増加を示し、尿素スカベンジャーを含んだ図 3 の対照に対する130ppmの増大と比較して、9ppmの増大のみであった。これは、はるかに優れた結果である。さらに、カプセルを本明細書に規定された手順で熱サイクルに欠けた後でも、その後のエージングは、遊離ワックスについて許容可能な薬10ppmのさらなる増大、10%重量損失TGA、及びMΔHのみを示した。

【0087】

30

実施例 2：架橋剤の第一の樹脂添加

実施例 1 で上記詳述した方法を繰り返すが、架橋剤を、その前ではなくメラミンホルムアルデヒドの第一の添加とともにエマルジョンに添加するよう変更した。

【0088】

30

実施例 3：架橋剤の第二の樹脂添加

実施例 1 で上記詳述した方法を繰り返すが、架橋剤を、その前もしくはメラミンホルムアルデヒドの最初の樹脂添加とともにではなく第一のメラミンホルムアルデヒドの第二の添加とともにエマルジョンに添加するよう変更した。

【0089】

40

実施例 4：架橋剤の第一及び第二の樹脂添加

実施例 1 で上記詳述した方法を繰り返すが、架橋剤を、その両方の添加の前ではなく、部分的なメラミンホルムアルデヒドの第一の樹脂添加、及びその後のメラミンホルムアルデヒドの第二の樹脂添加とともにエマルジョンに添加するよう変更した。

【0090】

40

架橋剤に対するアミノ樹脂の重量比の範囲における、実施例 1 から 4 により製造したカプセルに対する最初の遊離ホルムアルデヒドレベルの比較結果を図 2 に示す。この遊離ホルムアルデヒドデータの比較において、非常に驚くべきことに、最終単離湿潤ケーキ生成物における最も低い遊離ホルムアルデヒドレベルは、メラミンホルムアルデヒド樹脂の添加前に、架橋剤を、界面活性剤、水及びコア物質のエマルジョンと最初に相互作用させることにより得られた。理論に制約されないが、顕著に低い遊離ホルムアルデヒドレベル及

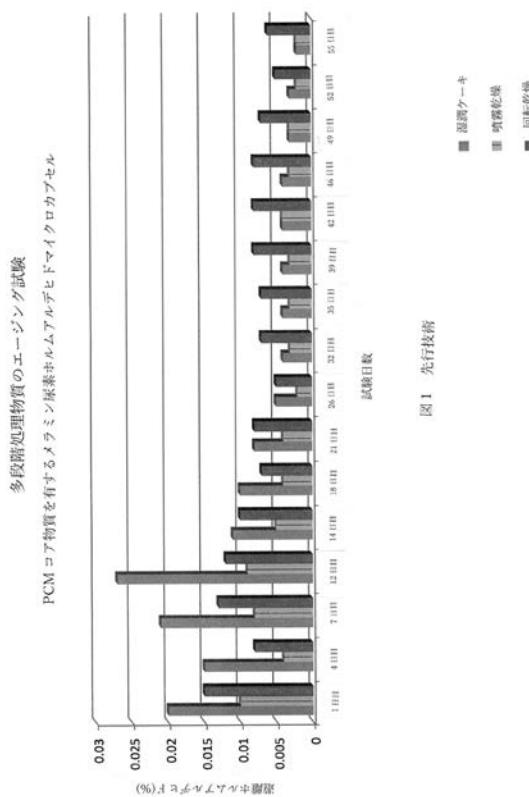
50

び加水分解によるホルムアルデヒドの放出抑制が得られた理由は、界面活性剤に結合した架橋剤とそのような結合形態は、加水分解からホルムアルデヒドを生じる部位に結合するよう樹脂と反応し、また重合化プロセスの間放出されるホルムアルデヒドとその場で反応するように、続けて添加されたメラミンホルムアルデヒド樹脂に効率的に送達されるためであると推測することができる。

### 【0091】

図面及び上記明細書に示される本発明の実施態様は、特許請求の範囲内においてなされてよい無数の実施態様の例である。マイクロカプセルの無数の他の改変が、マイクロカプセルを製造する開示された二段階重合の利益を享受することによりなされてよいことも理解される。要するに、本明細書に記載の発明は、特許請求の範囲のみにより限定されることを本出願人のは意図している。

【図1】



【図2】

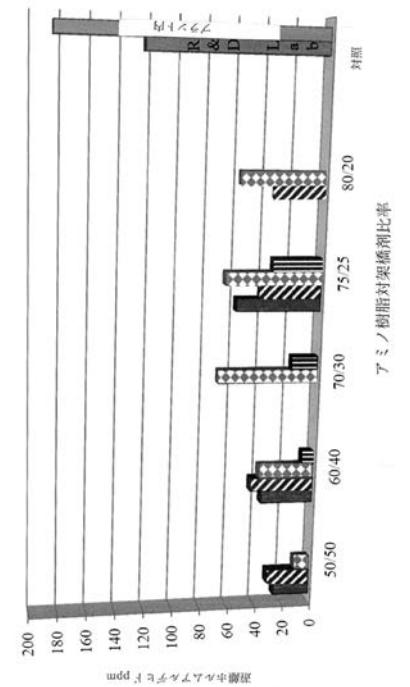


FIG.2

【図3】

	10% Wt 前後TGA % ℃	MΔH (J/g)	FΔH (J/g)	HCHO, % 1.透 3.透	HCHO, % 4.透	測定 時間 HCHO, % 3.透	測定 時間 HCHO, % 4.透	コメント
120-097	0.28%	6.7%/385.55	28.57	188.40	17.70	-187.95	0.0008	0.0034
117-186	0.14%	398.2	27.96	167.15	18.24	-168.52	0.067	0.0502
120-098	0.29%	397.92	28.42	176.58	18.35	-177.69	0.0034	0.0042
120-099	0.42%	7.5%/397.5	28.27	189.86	18.67	-188.86	0.0018	0.0029
120-105	0.86%	321.00	28.62	187.71	18.24	-187.45	0.0008	0.0022
122-003	0.42	367.06	27.73	178.8	18.3	-180.27	0.0125	0.0139
120-106	8.71%	409.82	29.58	199.32	17.24	-199.51	0.0003	0.0015

FIG.3

【図4】

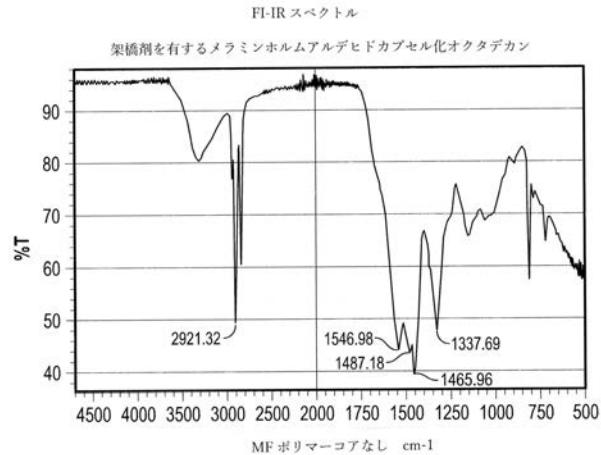
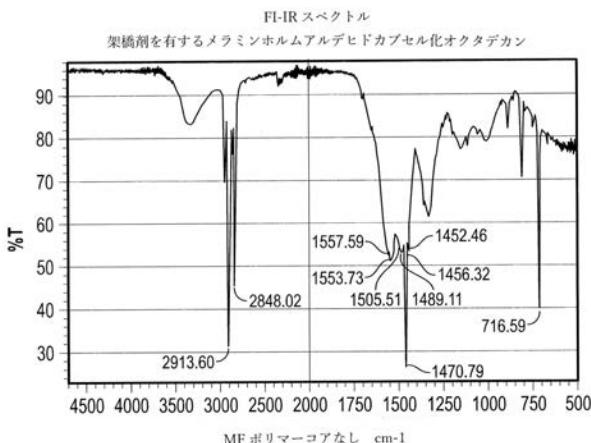


FIG.4

	ビーカ	強度	対応強度	ベース(H)	ベース(L)	エリア	対応エリア	コメント
1	1337.69	47.63	15.80	1374.34	1228.71	5579.143	827.396	
2	1465.96	39.32	2.95	1475.61	1459.21	965.297	24.775	
3	1487.18	43.41	2.32	1519.01	1475.61	2369.903	53.834	
4	1546.98	43.84	10.13	1636.67	1523.83	4978.748	611.149	
5	2921.32	49.40	31.75	2948.32	2879.85	2109.058	835.274	

【図5】



	ビーカ	強度	対応強度	ベース(H)	ベース(L)	エリア	対応エリア	コメント
1	716.59	40.05	42.99	732.98	697.30	909.961	292.844	
2	1452.46	53.37	1.91	1454.39	1415.81	1251.103	-77.248	
3	1456.32	53.81	0.80	1458.25	1454.39	176.607	1.496	
4	1470.79	26.49	28.25	1478.50	1458.25	1091.025	175.820	
5	1489.11	52.98	0.47	1491.04	1478.50	580.883	2.890	
6	1505.51	53.95	0.47	1513.22	1503.58	435.254	0.464	
7	1553.73	51.04	0.38	1555.66	1550.83	235.317	0.965	
8	1557.59	51.38	0.42	1561.44	1555.66	279.068	0.989	
9	2848.02	45.52	38.45	2865.38	2793.05	1406.294	448.290	
10	2913.60	31.37	50.65	2944.46	2878.88	2324.032	1141.981	

FIG.5

【図6】

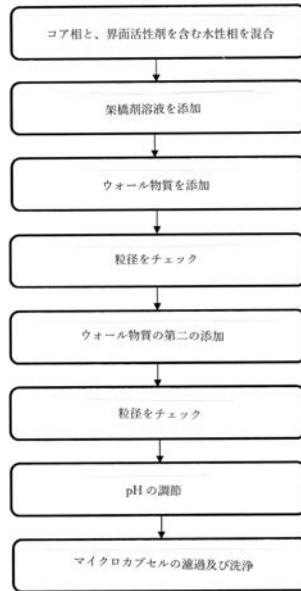


FIG.6

【図7】

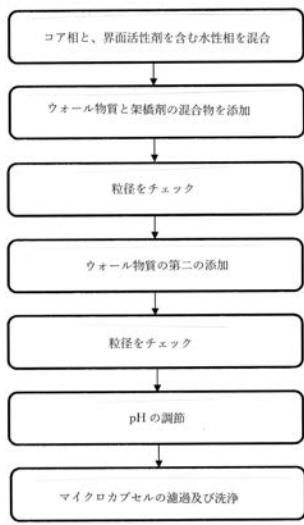


FIG. 7

【図8】



FIG. 8

【図9】

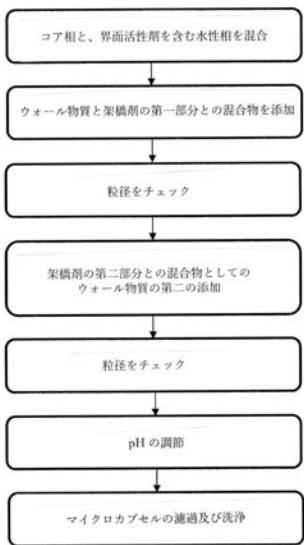


FIG. 9

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2016/047559
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B01J 13/14; A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/18 (2016.01) CPC - B01J 13/14; A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/18 (2016.08) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/14; B01J 13/18 (2016.01) CPC - A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/14; B01J 13/18 (2016.08)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 264/4; 264/4.1; 264/4.3; 264/4.7; 428/402.2; 428/402.21; IPC(8) - A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/14; B01J 13/18; CPC - A61K 8/11; A61K 9/50; B01J 13/00; B01J 13/02; B01J 13/14; B01J 13/18 (keyword delimited)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Search terms used: capsule, encapsulated, surfactant, water, aqueous, crosslinking, melamine, formaldehyde, phase change material, PCM, reduced, free, prepolymer, weight, wt, homogenize, particle, size, diameter, droplet, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103752241 A (UNIVERSITY OF XIAMEN) 30 April 2014 (30.04.2014) see machine translation	1-3, 6-8, 10-13, 19, 20
Y	US 2013/0189438 A1 (GUPTA et al) 25 July 2013 (25.07.2013) entire document	1-3, 6-8, 10-13, 19, 20
Y	US 2013/0264513 A1 (YU et al) 10 October 2013 (10.10.2013) entire document	1-3, 6-8, 10-13, 19, 20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  30 September 2016	Date of mailing of the international search report  28 OCT 2016	
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,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

(72)発明者 カール・エム・レンツ

アメリカ合衆国・オハイオ・45068・ウェインズヴィル・バックアイ・コート・2206

(72)発明者 デイヴィッド・アール・バーガリト

アメリカ合衆国・オハイオ・45432・ビーヴァークリーク・ビーヴァーブルック・ドライヴ・  
1622

(72)発明者 ジェリー・ローソン

アメリカ合衆国・オハイオ・45431・リヴァーサイド・ヘイゼルトン・アヴェニュー・229  
8

Fターム(参考) 4J033 EA02 EA45 EA51 EA63 EA74 EB18 EB27