



등록특허 10-2371793



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월07일
(11) 등록번호 10-2371793
(24) 등록일자 2022년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 13/18 (2006.01) *C08G 12/32* (2006.01)
C09K 5/06 (2006.01) *F28D 20/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 13/18 (2013.01)
C08G 12/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7023345(분할)

(22) 출원일자(국제) 2016년08월18일
심사청구일자 2021년07월22일

(85) 번역문제출일자 2021년07월22일

(65) 공개번호 10-2021-0100192

(43) 공개일자 2021년08월13일

(62) 원출원 특허 10-2018-7006933
원출원일자(국제) 2016년08월18일
심사청구일자 2021년07월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/047559

(87) 국제공개번호 WO 2017/031321
국제공개일자 2017년02월23일

(30) 우선권주장
62/206,367 2015년08월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100032409 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 김선희

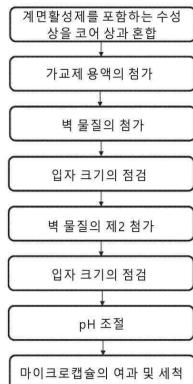
(54) 발명의 명칭 저 잔류 유리 포름알데하이드 마이크로캡슐의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 마이크로캡슐

(57) 요 약

마이크로캡슐을 생산하는 방법은 계면활성제, 코어 물질, 및 물의 유액을 제조한 다음, 가교제 및 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 첨가하고, 이를 후속적으로 중합시킴으로써 시작한다. 가교제는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제1 첨가 또는 제2 첨가 전에 첨가하거나, 멜라민 포름알데하

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도6



이드 예비중합체의 제1 첨가 및 제2 첨가 둘 다와 함께 첨가를 위해 분리한다. 가교체는 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A)의 반응 생성물, 및 다음의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교체의 혼합물이다: (i) 아미노트리아진 및 지방족 모노알데하이드 및 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드, (ii) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드, 또는 (iii) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드, 또는 알콕시카보닐아미노트리아진, 또는 다관능성 이소시아네이트, 에폭사이드, 아지리딘, 및 카보디이미드.

(52) CPC특허분류

C09K 5/063 (2013.01)

F28D 20/023 (2013.01)

Y02E 60/14 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

US20130189438 A1

US20130264513 A1

CN103752241 A

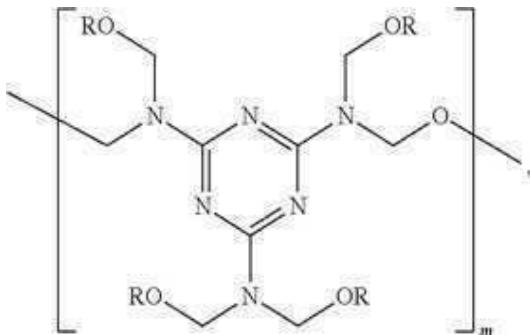
WO2008151941 A1

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식에 따른 단위 셀을 형성하기 위해 가교제와 반응한 멜라민 포름알데하이드를 포함하는 중합체 벽을 가지는 캡슐로서,



상기 화학식에서 R은 H 또는 CH₃인, 캡슐.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교제는,

- (a) 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A)의 반응 생성물, 및
- (b) 하기 (b1) - (b8)로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 가교제
를 포함하며:

(b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 Y(CH₂)_n(여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1보다 큼)을 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 알데하이드 및 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교제 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

- (b2) 우레아 및 사이클릭 우레아 중 적어도 하나와 포름알데하이드의 반응 생성물,
- (b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,
- (b4) 선택적으로 부분적 또는 완전히 차단된, 다관능성 이소시아네이트,
- (b5) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,
- (b6) 다관능성 에폭사이드,
- (b7) 다관능성 아지리딘, 및
- (b8) 다관능성 카보디이미드,

상기 가교제 (a) 및 (b) 중 하이드록실 그룹을 가지는 것은 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 임의로 에테르화될 수 있는, 캡슐.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 0.2μm 내지 0.6μm의 두께를 가지는, 캡슐.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 60ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 20ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 중합체 벽은 형성 후 4주 동안 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 중합체 벽은 형성 후 4주 동안 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 캡슐은 매크로캡슐 또는 마크로캡슐인, 캡슐.

청구항 13

가교제와 반응한 멜라민 포름알데하이드를 포함하는 중합체 벽을 포함하는 캡슐로서, 상기 중합체 벽은 도 4의 FT-IR 스펙트럼을 갖는, 캡슐.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 캡슐은 마이크로캡슐 또는 마크로캡슐인, 캡슐.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 60ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 20ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드와 형성 후 4주 동안 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드와 형성 후 4주 동안 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 21

제13항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 22

가교제와 반응한 멜라민 포름알데하이드를 포함하는 중합체 벽을 가지는 캡슐로서, 상기 가교제는,

(a) 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A)의 반응 생성물, 및

(b) 하기 (b1) - (b8)로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 가교제

를 포함하며:

(b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(CH_2)_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1보다 큼)을 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 알데하이드 및 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교제 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

(b2) 우레아 및 사이클릭 우레아 중 적어도 하나와 포름알데하이드의 반응 생성물,

(b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,

(b4) 선택적으로 부분적 또는 완전히 차단된, 다관능성 이소시아네이트,

(b5) 페놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

- (b6) 다관능성 에폭사이드,
- (b7) 다관능성 아지리딘, 및
- (b8) 다관능성 카보디이미드,

상기 가교제 (a) 및 (b) 중 하이드록실 그룹을 가지는 것은 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 임의로 에테르화될 수 있는, 캡슐.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 중합체 벽은 $0.2\mu\text{m}$ 내지 $0.6\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는, 캡슐.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 중합체 벽은 1일째부터 4주째까지 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 26

제22항에 있어서,

상기 캡슐은 매크로캡슐 또는 마크로캡슐인, 캡슐.

청구항 27

제22항에 있어서,

상기 중합체 벽은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드와 형성 후 4주 동안 20ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

청구항 28

제22항에 있어서,

상기 중합체 벽은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드와 형성 후 4주 동안 40ppm 미만의 유리 포름알데하이드를 가지는, 캡슐.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

본 출원은 이의 전문이 본원에 참고로 포함된, 2015년 8월 18일자로 출원된, 미국 가특허원 제62/206,367호의 이익을 청구한다.

[0003] 기술 분야

본 출원은 멜라민 포름알데하이드 쉘(shell) 속에 소수성 코어 물질을 갖는 마이크로캡슐, 및 저 잔류 유리 포름알데하이드를 갖는 이러한 마이크로캡슐의 제조방법, 특히 사이클릭 우레아와 다관능성 알데하이드의 반응 생성물인 가교제를 멜라민 포름알데하이드 수지의 첨가 전에 수성 유액에 첨가하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 마이크로캡슐은 많은 목적을 위해 다양한 코어 물질을 수용하기 위해 다양한 유형의 벽(wall) 또는 쉘 물질로

구성될 수 있다. 캡슐화(encapsulation) 공정은 일반적으로 마이크로캡슐화로 언급된다. 마이크로캡슐화는 흔히, 코어 물질로서 언급되는 하나의 물질을 흔히 벽, 쉘, 또는 캡슐로서 언급되는 다른 물질 내에 매우 소규모로 둘러싸거나 봉입시키는 공정이다. 마이크로캡슐에 대한 규모는 코어 물질과 커버링 쉘(covering shell)로 이루어진 1 내지 1000 μm 범위의 직경을 갖는 입자일 수 있다. 마이크로캡슐은 코어를 둘러싸는 연속적인 벽이 있는 구상 형태일 수 있으나, 다른 것은 비대칭이고 다양한 형태일 수 있다.

[0006] 일반적인 캡슐화 공정은 유액 중합, 별크 중합(bulk polymerization), 용액 중합, 및/또는 혼탁 중합을 포함하며 전형적으로 촉매를 포함한다. 유액 중합은 물/오일 또는 오일/물 혼합 상 속에서 일어난다. 별크 중합은 용매의 부재 하에서 수행된다. 용액 중합은 용매 속에서 수행되며, 여기서 단량체 및 후속적인 중합체는 가용성이다. 혼탁 중합은 용매(일반적으로 물)의 존재하에서 수행되며, 여기서 단량체는 불용성이고, 여기서 이는 교반에 의해 혼탁된다. 단량체의 소적이 합쳐지는 것을 방지하고 중합체가 응고되는 것을 방지하기 위해, 보호성 콜로이드를 전형적으로 첨가한다.

[0007] 코어 및 쉘 물질의 선택을 통해, 다양한 기능을 지닌 마이크로캡슐을 수득하는 것이 가능하다. 이는 마이크로캡슐이 다양한 종류의 활성 코어 물질을 방출하고/하거나, 보호하고/하거나, 차폐할 수 있는, 용기로서 정의될 수 있는 이유이다. 마이크로캡슐화는 환경으로부터 코어 물질을 분리하는데 주로 사용되지만, 이는 또한 환경에서 코어 물질의 조절된 방출을 위해 사용될 수 있다. 마이크로캡슐화는 상 변화 물질(PCM) 분야에서 매우 크게 관심을 끌어왔다. PCM은 특정 온도에서, 고열의 융합, 용융 및 고화를 지닌 물질이며, 이는 다량의 에너지를 저장하여 방출할 수 있다. 열은 물질이 고체로부터 액체로 변화하고 액체로부터 고체로 변화할 때 흡수되거나 방출되므로; PCM은 잠열 저장 단위(latent heat storage unit)로 분류된다. 잠열 저장은 고체-고체, 고체-액체, 고체-가스 및 액체-가스 상 변화를 통해 달성될 수 있지만, 고체-액체는 PCM에 의해 점유된 용적에 있어서 유의적인 변화의 결과로서 가스 상 변화보다 더 안정하므로 열 저장 응용에서 전형적으로 사용된다.

[0008] 멜라민-포름알데하이드 수지는 우수한 기계적 및 열적 안전성으로 인하여 PCM을 캡슐화하기 위한 쉘 물질로서 흔히 사용된다. 멜라민-포름알데하이드(MF) 마이크로캡슐은 중축합의 반응계내(in situ) 중합 공정에 의해 제조될 수 있으며, 여기서 상기 멜라민-포름알데하이드 예비중합체는 연속적인 수상 속에서 초기에 가용성이나, 소수성 코어 물질은 분산된 소적 속에 함유된다. 중합 반응이 수용액 속에서 시작되면, 형성된 올리고머는 코어 소적의 표면에서 붕괴되기 시작한다. 표면에서, 중합이 지속되어 가교결합이 일어나며, 이는 고체 MF 쉘 형성을 가져온다. 쉘 형성 및 캡슐 속에 존재하는 유리 포름알데하이드의 양은 pH, 온도, 유화제의 유형 및 양, 및 멜라민 포름알데하이드 대 유화제의 물 비와 같은 다양한 인자와 관련된 것으로 밝혀졌으며, 이러한 인자들은 모두 열 안정성, 쉘 형태학 및 잔류 유리 포름알데하이드에 영향을 미친다.

[0009] 용어 "유리 포름알데하이드"는 용액 위 헤드스페이스(headspace) 속에서, 천연 분자와 급속하게 평형을 이룰 수 있는 수용액 속에 존재하는 이들 분자 형을 의미한다. 이것은 수성의 천연 분자, 이의 수화된 형태 메탄디올 및 이의 중합된 수화형($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})$)을 포함한다. 메탄디올은 포름알데하이드 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 의 수화 생성물이며, 수용액 속에서 우세하고: 평형 상수는 약 10^3 이며, 수중 포름알데하이드의 5 중량% 용액 속에서 80%는 메탄디올 형태로 존재한다.

[0010] 유리 포름알데하이드는 멜라민-포름알데하이드 중-축합 반응의 부산물로서 및/또는 멜라민 포름알데하이드 중합체에서 가수분해성 공격으로부터 생성된다. 멜라민 포름알데하이드 중합체는 습윤 및 산성 조건 하에서 포름알데하이드를 연속적으로 방출할 수 있으므로; 유리 포름알데하이드 수준은 잔기 경화, 및 밀단-그룹의 가수분해로 인해, 시간이 지남에 따라 증가할 수 있다. 또한, 마이크로캡슐 내에 포함된 반응하지 않은 잔류 포름알데하이드는 또한 단순한 확산을 통해 방출될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 잔류 유리 포름알데하이드를 감소시키기 위한 시도가 이루어져 왔다. 예를 들면, 포름알데하이드 스캐빈저(scavenger)를 하나의 시도에서 도입하여 유리 포름알데하이드 수준을 저하시켰다. 우레아는 효과적인 포름알데하이드 스캐빈저인 것으로 밝혀졌다. 포름알데하이드 스캐빈저인 것 뿐만 아니라, 우레아는 마이크로캡슐의 중합체 벽과 가교결합하여, 마이크로캡슐 벽으로부터 유리 포름알데하이드의 방출을 억제할 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 우레아는 유리 포름알데하이드의 생성을 감소시키고, 슬러리 또는 조성물 내로 방출되는 어떠한 포름알데하이드도 스캐빈지할 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들면, 마이크로캡슐 벽이 포름알데하이드와 멜라

민의 가교-결합에 의해 형성되는 경우, 우레아는 멜라민-포름알데하이드 중합체 벽의 메틸을 그룹과 반응할 수 있으며 마이크로캡슐 벽으로부터 유리 포름알데하이드의 방출을 억제하는 것으로 여겨진다. 더욱이, 우레아가 마이크로캡슐 벽, 특히 우레아, 멜라민, 및 이의 혼합물과 포름알데하이드를 가교결합시켜 제조한 벽과 함께 복합체화되는 경우, 당해 벽은 공극이 거의 없이 제조된다. 그 결과, 마이크로캡슐 코어로부터 원료 물질의 누출이 감소된다. 우레아가 사용되는 경우, 우레아는 바람직하게는 마이크로캡슐 슬러리로 직접 첨가된다. 우레아가 우선 마이크로캡슐 슬러리에 첨가되는 경우, 5.5 미만의 pH가 마이크로캡슐 슬러리용으로, 개선된 포름알데하이드 스캐빈징 및 마이크로캡슐 벽 안정성을 위해 특히 바람직하다.

[0012] 우레아와 같은 가장 효율적인 포름알데하이드 스캐빈저를 사용하는 경우에도, 유리 포름알데하이드 감소에 대한 요구가 여전히 존재한다. 특히, 가수분해(가수분해성 공격)으로 인하여 사이에 결합된 포름알데하이드 및 포름알데하이드 둘 다로부터 유리 포름알데하이드를 감소시키는 것이 바람직하다. 도 1은 PCM 코어 물질을 갖는 멜라민 우레아 포름알데하이드 마이크로캡슐에 대해 존재하는 유리 포름알데하이드의 초기 양 둘 다를 나타낸다. 1일 째에, 습윤 케이크(wet cake)에 대해 약 200 ppm의 유리 포름알데하이드가 공정 초기에 존재하였으며, 가수분해로 인하여, 시간에 따라 포름알데하이드의 양이 상승하였고, 가수분해 공정이 늦춰지고 휘발성인 포름알데하이드가 제거됨에 따라, 건조 방법에 따라, 약 7 내지 12일 후 궁극적으로 떨어졌다.

[0013] 마이크로캡슐화된 PCM의 개발 이후로, 개선된 마이크로캡슐에 대한 지속적인 요구가 있어왔으며; 특히, 멜라민 포름알데하이드 수지가 마이크로캡슐의 웰을 형성하는 경우, 허용되는 열안정성 및 엔탈피 값을 유지하면서 잔류 유리 포름알데하이드를 감소시키는 것이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

요약

일 국면에서, 감소된 초기 잔류 유리 포름알데하이드 및 시간에 따라 실질적으로 유사하게 감소된 잔류 유리 포름알데하이드를 갖는 멜라민 포름알데하이드 마이크로캡슐을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 당해 방법은 기존의 멜라민 포름알데하이드 시스템에 대해서와 일반적으로 동일한 벽의 열 전도성으로 인하여 열 안정성, 기계적 특성, 및 상 변화 거동을 갖는 마이크로캡슐, 즉, 본원에 개시된 바와 같이 도입된 가교제가 없는 마이크로캡슐을 생성한다. 이는 마이크로캡슐을 생성하는 생성물이 당해 생성물의 다운스트림(downstream) 사용을 위한 시스템의 변형없이 소직(drop)으로서 사용될 수 있기 때문에, 매우 중요하다.

[0016] 캡슐을 생산하는 방법들 중 하나의 국면은 계면활성제, 코어 물질, 및 물을 포함하는 유액의 제조, 및 선택된 입자 크기에 대한 후속적인 균질화와 함께 이에 가교제를 첨가하여 일반적으로 균질화된 유액을 형성하는 것을 포함한다. 가교제는 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A), 및 다음 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제의 반응 생성물의 혼합물이다:

[0017] (b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(CHO)_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1 이상임)을 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드와 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교제 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

[0018] (b2) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드의 반응 생성물,

[0019] (b3) 알록시카보닐아미노트리아진,

[0020] (b4) 부분적으로 또는 완전히 차단될 수 있는 다관능성 이소시아네이트,

[0021] (b5) 폐놀과 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

[0022] (b6) 다관능성 에폭사이드,

[0023] (b7) 다관능성 아지리딘, 및

[0024] (b8) 다관능성 카보디이미드.

[0025] 하이드록실 그룹을 갖는 가교제 (a) 및 (b) 중 어느 것도 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 임의로 에테르화된다. 다음에, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 균질화된 유액에 혼합하면서 첨가한 후, 중합시켜 캡슐을 형성시키며, 당해 캡슐은 선택된 입자 크기를 기준으로 하는 마이크로캡슐일 수 있다. 일부 구현예에서, (b)는 (b1), (b2), (b3), 및 (b5)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제이다.

[0026] 방법의 모든 변형에서, 수득되는 캡슐은 도 2에 설정된 바와 같은 FT-IR 스펙트럼을 가지며 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위로부터 선택된 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0027] 상기 방법에서, 유액의 제조는 계면활성제 및 물을 포함하는 수성 상을 제조하는 단계, 상 변화 물질을 용융시키는 단계, 및 후속적으로 상 변화 물질을 용융시킨 후에, 상 변화 물질을 수성 상에 혼합 및 가열하면서 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 첨가는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제1 첨가 후 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 후속적인 제2 첨가에 의해 수행될 수 있다.

[0028] 일 구현예에서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 100ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0029] 다른 구현예에서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1.5:1 내지 3.75:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 20ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0030] 여전히 다른 구현예에서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0031] 캡슐을 생산하기 위한 방법의 제2 국면은 계면활성제, 코어 물질, 및 물을 포함하는 유액의 제조, 및 가교제를 포함하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제조를 포함한다. 가교제는 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A), 및 다음 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제의 반응 생성물의 혼합물이다:

[0032] (b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(\text{CHO})_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1 이상임)을 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드 및 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교제 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

[0033] (b2) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드의 반응 생성물,

[0034] (b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,

[0035] (b4) 부분적으로 또는 완전히 차단될 수 있는 다관능성 이소시아네이트,

[0036] (b5) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

[0037] (b6) 다관능성 에폭사이드,

[0038] (b7) 다관능성 아지리딘, 및

[0039] (b8) 다관능성 카보디이미드.

[0040] 하이드록실 그룹을 갖는 가교제 (a) 및 (b) 중 어느 것도 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 알코올로 임의로 에테르화된다. 다음에, 가교제를 포함하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 균질화된 유액에 혼합하면서 첨가한 후, 중합시켜 캡슐을 형성시키며, 당해 캡슐은 선택된 입자 크기를 기준으로 한 마이크로캡슐일 수 있다. 일부 구현예에서, (b)는 (b1), (b2), (b3), 및 (b5)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제이다.

[0041] 가교제를 포함하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 첨가는 멜라민 포름알데하이드의 제1 첨가에 이어서 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 후속적인 제2 첨가로서 수행될 수 있다. 또한, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제1 및 제2 첨가 중 단지 하나 만이 가교제와 예비중합체를 포함함으로써, 제1 첨가, 제2 첨가, 또는 이를 둘 다가 가교제를 포함하도록 한다.

[0042] 일 구현예에서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다.

[0043] 다른 구현예에서, 제1 첨가 및 제2 첨가 둘 다는 가교제를 포함하고, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1.5:1 내지 3.75:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 60ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0044] 다른 구현예에서, 제1 첨가 및 제2 첨가 둘 다는 가교제를 포함하며, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하고 수득되는 캡슐은 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0045] 여전히 다른 구현예에서, 제1 첨가는 가교제를 포함하고, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 45ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0046] 여전히 다른 구현예에서, 제2 첨가는 가교제를 포함하고, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하고 수득되는 캡슐은 75ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0047] 여전히 다른 구현예에서, 제2 첨가는 가교제를 포함하고, 상기 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하며, 수득되는 캡슐은 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드를 갖는다.

[0048] 다른 국면에서, 본원에 개시된 방법 중 어느 것에 따라 제조된 캡슐, 마이크로캡슐, 및/또는 마크로캡슐들이 개시되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 물질이 습윤 케이크인지, 분무 건조인지, 또는 회전식 건조인지를 기준으로 하여 유리 포름알데하이드의 양을 비교하여 PCM 코어 물질을 지닌 멜라민 우레아 포름알데하이드 마이크로캡슐의 노화 연구의 막대 그래프이다.

도 2는 가교제 및 아미노 수지의 농축물을 가교제에 첨가하는 방법을 기준으로 한 유리 포름알데하이드의 막대 그래프이다.

도 3은 개시된 방법들 중 하나에 의해 형성된 마이크로캡슐에서 수행된 시험 평가로부터의 데이터 표이다.

도 4는 옥타데칸 코어 물질 및 본원에 개시된 바와 같은 가교제로 제조된 MF 벽 물질을 갖는 캡슐에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 5는 옥타데칸 코어 물질 및 본원에 개시된 바와 같은 가교제 없이 제조된 MF 벽 물질을 갖는 캡슐에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 6 내지 도 9는 본원에 개시된 방법의 4개의 상이한 구현예의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 다음의 상세한 설명은 본 발명의 일반적인 원리를 설명할 것이며, 이의 예는 첨부된 도면에서 추가로 설명된다.

[0051] 캡슐을 생산하는 방법, 특히 반응계내 중합 방법이 본원에 개시되어 있다. 캡슐을 제조하는 방법의 제1 국면은 (1) 계면활성제, 코어 물질, 및 물의 유액을 제조하는 단계, 이후에 (2) 가교제(당해 가교제는:

[0052] (a) 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A)의 반응 생성물, 및

[0053] (b) (b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(CHO)_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1 이상임)를 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드 및 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교제 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

[0054] (b2) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드의 반응 생성물,

[0055] (b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,

[0056] (b4) 부분적으로 또는 완전히 차단될 수 있는 다관능성 이소시아네이트,

[0057] (b5) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

[0058] (b6) 다관능성 에폭사이드,

[0059] (b7) 다관능성 아지리딘,

[0060] (b8) 다관능성 카보디이미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제의 혼합물이며,

[0061] 여기서 하이드록실 그룹을 가지는 가교제 (a) 및 (b) 중 어느 것도 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 에테르화될 수 있다)를 유액에 첨가하는 단계,

[0062] (3) 가교체를 유액내로 선택된 입자 크기로 균질화하는 단계, 및

[0063] (4) 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 균질화된 유액에 혼합하면서 첨가하는 단계, 및 pH를 조절하고/하거나 우레아를 첨가하여 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 중합시킴으로써 코어 물질을 캡슐 형태로 둘러싸는 중합된 쉘을 형성시키는 단계를 포함한다. 방법의 어떠한 국면에서도, (b)는 보다 바람직하게는 (b1), (b2), (b3), 및 (b5)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교체이다. 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교체에 대해 1:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 1.5:1 내지 3.75:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다.

[0064] 또한, 본 방법의 제1 국면은 계면활성제 및 물을 포함하는 수성 상을 제조하는 단계, 상기 상 변화 물질을 코어 상으로서 용융시키고, 상 변화 물질을 용융시킨 후에, 코어 상을 수성 상에 혼합 및 열과 함께 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 첨가는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제1 첨가에 이어서 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 후속적인 제2 첨가로서 일어난다.

[0065] 이제 도 2를 참고하면, 상기 방법의 제1 국면에 의해 제조된 캡슐은 100ppm 미만, 보다 바람직하게는 40ppm 미만, 20ppm 미만, 및 심지어 보다 바람직하게는 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준을 갖는다. 100ppm 미만 및 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준이 가교체에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체로 달성될 수 있다. 20ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준은 가교체에 대해 1.5:1 내지 2.33:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체로 달성될 수 있다. 10ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준은 가교체에 대해 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체로 달성될 수 있다.

[0066] 도 3을 참고하면, 상기 방법의 제1 국면으로 제조된 캡슐은 캡슐로서 실제 응용에 매우 적합한 유리 퍼센트 와스, 엔탈피(ΔH), 10% 중량 손실 TGA 등을 갖는다. 유리 포름알데하이드의 양이 감소됨에 따라 캡슐의 특성을 희생시키지 않는 것이 중요하다. 상기 방법 중 어느 것의 하나의 국면은 유리 포름알데하이드 수준이 유의적으로 감소되는 것 뿐만 아니라, 고 엔탈피, 낮은 유리 캡슐화되지 않은 코어 물질, 및 높은 열적 안정성의 특성이 유지되는 것이다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 가교결합되지 않는 캡슐과 비교하여, 엔탈피는 같거나 더 높으며, 여기서 엔탈피는 이용가능한 잠열의 척도이다. 10 중량% 손실을 알 수 있는 온도로 측정된 열적 안정성은 가교체의 부재하에서 제조된 캡슐과 같거나 더 높고, 캡슐화되지 않은 코어 물질의 양은 매우 낮다. 캡슐의 기계적 안정성은 또한 영향받지 않았다. 이는 모의시험된 기계적 전조 공정 전과 후에 캡슐화된 코어 물질의 양을 계량함으로써 측정하였다. 과과된 캡슐의 양을 나타내는 캡슐화되지 않은 코어 물질의 양을 측정하였으며, 이는 증가한 것으로 측정되지 않았다.

[0067] 캡슐을 제조하는 방법의 제2 국면은 (1) 계면활성제, 코어 물질, 및 물을 포함하는 유액을 제조하는 단계, (2) 가교체(당해 가교체):

[0068] (a) 사이클릭 우레아(U) 및 다관능성 알데하이드(A)의 반응 생성물, 및

[0069] (b) (b1) 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(CHO)_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1 이상임)를 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드 및 아미노트리아진의 반응 생성물(여기서 U는 가교체 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

[0070] (b2) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드의 반응 생성물,

[0071] (b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,

[0072] (b4) 부분적으로 또는 완전히 차단될 수 있는 다관능성 이소시아네이트,

[0073] (b5) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

[0074] (b6) 다관능성 에폭사이드,

[0075] (b7) 다관능성 아지리딘,

[0076] (b8) 다관능성 카보디이미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교체(여기서, 하이드록실 그룹을 갖는 가교체 (a) 및 (b) 중 어느 것도 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 에테르화될 수 있다)를 포함하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 제조하는 단계,

[0077] (3) 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 유액에 혼합하면서 첨가하는 단계, 및

[0078] (4) pH를 조절하고/하거나 우레아를 첨가함으로써 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 중합시켜, 코어 물질을

캡슐 형태로 둘러싸는 중합된 셀을 형성시키는 단계를 포함한다. 여기서, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 첨가는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 제1 첨가에 이어 멜라민 포름알데하이드 예비중합체의 후속적인 제2 첨가를 포함하며, 여기서 제1 첨가, 제2 첨가 또는 제1 및 제2 첨가 둘 다는 가교제를 포함한다. 방법의 이들 제2 국면에 어느 것에서도, (b)는 보다 바람직하게는 (b1), (b2), (b3), 및 (b5)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가교제이고, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 1.5:1 내지 3.75:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다.

[0079] 이제 도 2를 참고하면, 제1 첨가 및 제2 첨가 둘 다가 가교제를 포함하는 경우, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 보다 바람직하게는 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다. 단지 제1 첨가가 가교제를 포함하는 경우, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 보다 바람직하게는 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다. 단지 제2 첨가가 가교제를 포함하는 경우, 멜라민 포름알데하이드 예비중합체는 보다 바람직하게는 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재한다.

[0080] 도 2를 여전히 참고하면, 상기 방법의 이들 제2 국면 중 어느 것에 의해 제조된 캡슐은 100ppm 미만, 보다 바람직하게는 80ppm 미만, 60ppm 미만, 및 심지어 보다 바람직하게는 40ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준을 갖는다. 100ppm 미만 및 80ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준은 가교제에 대해 1:1 내지 4:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체로 달성될 수 있다. 60ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준은 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 사용한 상기 방법의 제2 국면 각각의 경우 달성될 수 있다. 45ppm 미만의 초기 유리 포름알데하이드 수준은 가교제에 대해 1:1 내지 1.5:1의 중량 퍼센트의 비로 존재하는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 사용한 방법의 제2 국면 각각의 경우 달성될 수 있다.

[0081] 상기 방법의 제1 국면 및 상기 방법의 제2 국면 각각에 의해 제조된 캡슐에 대한 유리 포름알데하이드 결과의 비교시, 최종의 분리된 습윤 케이크 생성물 속에서의 최저 유리 포름알데하이드 수준은 상기 방법의 제1 국면으로부터의 캡슐, 즉, 아미노 수지의 첨가 전에 가교제가 계면활성제, 물 및 코어 물질의 유액과 먼저 상호작용하도록 함으로서 수득된 것으로부터 최저였다는 것은 매우 놀라운 것이었다. 이론에 완전히 얹매이지 않고, 현저히 낮은 유리 포름알데하이드 수준 및 가수분해에 의한 포름알데하이드의 현저히 낮은 방출에 대한 이유는, 계면활성제에 결합된 가교제가 아미노 수지와 반응하여 가수분해로부터 포름알데하이드를 생성할 수 있고 또한 중합 공정 동안 방출되는 포름알데하이드와 반응계내 반응할 수 있는 부위를 부위를 끓는 방식으로 후속적으로 첨가된 아미노 수지에 효율적으로 전달되기 때문임을 추측할 수 있다.

[0082] 그러나, 모든 방법은 가교제의 부재하에서 제조된 것과 상이한 마이크로캡슐을 생성한다. 상기 방법의 제1 국면 및, 제2 국면들 중의 어느 것에 의해 제조된 캡슐은 일반적으로 동일한 방법에 의해, 그러나 가교제의 첨가 없이 형성된 캡슐의 경우 도 5에 나타낸 FT-IR과는 명확하게 상이한, 도 4에 나타낸 바와 같은 FT-IR 스펙트럼을 갖는다. 유의적인 차이가 스펙트럼의 1600cm^{-1} , -1250cm^{-1} 부분에서 관찰되며, 이는 중합체와 관련된 아민, 에테르 및 알코올 잔기를 특별히 포함하는 중합체의 구조에 있어서의 변화를 나타낸다.

계면활성제

[0084] 본원에 유용한 계면활성제는 2개의 액체 사이에 또는 액체와 고체 사이에 표면 장력(또는 계면 장력)을 저하시키는 물질, 전형적으로 소수성 테일(수 불용성 또는 지용성 부분) 및 친수성 헤드(수용성 부분)를 갖는 양쪽성인 유기 화합물이다. 인식할 수 있는 바와 같이, 계면활성제는 코어 물질을 계면활성제와의 반응시 벽 물질 또는 셀의 형성을 위해 캡슐 내로 분리시키는 것을 보조하는데 있어서 미셀(micelle)을 형성하며, 본원에 가장 유용한 것은 가교제의 존재시 안정한 미셀 구조를 형성하는 계면활성제이다.

[0085] 계면활성제는 친수성 헤드: 음이온성 헤드, 양이온성, 비-이온성 헤드, 및 양쪽성 헤드의 전하를 기준으로 하여 그룹으로 세분될 수 있다. 양이온성 헤드 그룹은 살레이트, 살포네이트, 포스페이트, 및 카복실레이트 에스테르를 포함한다. 적합한 알킬 살레이트 에스테르는 암모늄 라우릴 살레이트, 나트륨 라우릴 살레이트, 나트륨 도데실 살레이트, 알킬-에테르 살레이트, 나트륨 라우레이트 살레이트(또한 SLES(나트륨 라우릴 에테르 살레이트)로 공지됨), 및 나트륨 마이레쓰 살레이트를 포함한다. 적합한 살포네이트는 디옥틸 나트륨 살포석시네이트, 퍼플루오로옥坦트살포네이트, 퍼플루오로부탄살포네이트, 및 직쇄 알킬벤젠 살포네이트를 포함한다. 또한, 적합한 계면활성제는 알킬-아릴 에테르 포스페이트 및 알킬 에테르 포스페이트를 포함한다.

[0086] 양이온성 헤드 그룹은 4급 암모늄 양이온성 계면활성제를 포함한다. 수개의 예는 알킬트리메틸 암모늄 염, 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드, 헥사데실 트리메틸 암모늄 브로마이드, 세틸 트리메틸 암노늄 클로라이드, 세틸피

리디늄 클로라이드, 세틸피리디늄 클로라이드, 벤즈알코늄 클로라이드, 벤제티오늄 클로라이드, 5-브로모-5-나트로-1,3-디옥산, 디메틸디옥타데실 암노늄 클로라이드, 세트리모늄 브로마이드, 및 디옥타데실디메틸암모늄 브로마이드를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0087] 양쪽성 헤드 그룹은 동일한 분자에 부착된 양이온성 및 음이온성 중심 둘 다를 갖는 화합물을 포함한다. 양이온성 부분은 1급, 2급, 또는 3급 아민 또는 4급 암모늄 살레이트를 기본으로 한다. 음이온성 부분은 살타인: 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판설포네이트 및 코카미도프로필 하이드록시술라틴에서와 같은 설포네이트를 포함할 수 있거나; 베타인: 코카미도프로필 베타인을 포함할 수 있다. 다른 적합한 양쪽성 계면활성제는 인지질, 포스파티딜세린, 포스파티딜에탄올아민, 포스파티딜콜린, 및 스팽고마이엘린을 포함한다.

[0088] 비이온성 헤드 그룹은 지방 알코올, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올, 세토스테아릴 알코올, 및 올레일 알코올을 포함하는 많은 장쇄 알코올을 포함한다. 예는 폴리옥시에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 옥타에틸렌 글리콜 모노도데실 에테르, 펜타에틸렌 글리콜 모노도데실 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 글루코시드 알킬 에테르, 데실 글루코시드, 라우릴 글루코시드, 옥틸 글루코시드, 폴리옥시에틸렌 글리콜 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜, 알킬 페놀 에테르, 글리세롤 알킬 에테르, 글리세릴 라우레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 소르비탄 알킬 에스테르, 소르비탄 알킬 에스테르, 코카미드 MEA, 코카미드 DEA, 도데실디메틸아미드 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜의 볼록 공중합체를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0089] 하기 실시예에 사용된 계면활성제는 수 중에서 폴리(에틸렌 알트 말레산 무수물) 중합체와 디에틸 아민의 반응에 의해 수득된다. 계면활성제 농도의 범위는 코어 물질의 중량을 기준으로 하여 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%이다.

코어 물질

[0091] 소수성 코어 물질은 융점이 약 -30°C 내지 약 70°C이고 직쇄 알칸, 알코올, 유기산, 및 적어도 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 열-흡수 물질을 포함한다. 적합한 소수성 코어 물질의 예는 측쇄 또는 바람직하게는 직쇄인, 포화되거나 불포화된 C₁₀-C₄₀ 탄화수소와 같은 지방족 하이드로카빌 화합물; 사이클릭 하이드로카본; 방향족 하이드로카빌 화합물; C₁-C₄₀-알킬-치환된 방향족 탄화수소; 포화되거나 불포화된 C₆-C₃₀-지방산; 지방 알코올; 세스테르(ester); 및 천연 및 합성 왁스를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0092] 측쇄 또는 바람직하게는 직쇄인, 포화되거나 불포화된 C₁₀-C₄₀ 탄화수소의 예는 n-테트라데칸, n-펜타데칸, n-헥사데칸, n-헵타데칸, n-옥타데칸, n-노나데칸, n-에이코산, n-헵네이코산, n-도코산, n-트리코산, n-테트라코산, n-펜타코산, n-헥사코산, n-헵타코산, 및 n-옥타코산을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 사이클릭 탄화수소의 예는 사이클로헥산, 사이클로옥탄, 및 사이클로테칸을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 방향족 하이드로카빌 화합물의 예는 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, o- 또는 n-테르페닐을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. C₁-C₄₀-알킬-치환된 방향족 탄화수소의 예는 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 헥사데실벤젠, 헥실나프탈렌 또는 헥실나프탈렌을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 포화되거나 불포화된 C₆-C₃₀-지방산의 예는 라우르산, 스테아르산, 올레산 또는 베렌산, 및 테카노산과 미리스트산, 팔미트산 또는 라우르산의 유성 혼합물을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 지방 알코올의 예는 라우릴, 스테아릴, 올레일, 미리스틸, 세틸 알코올, 코코넛 지방 알코올과 같은 혼합물, 및 a-올레핀의 하이드로포르밀화 및 추가의 반응에 의해 수득된 소위 옥소 알코올을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 세스테르의 예는 프로필 팔미테이트, 메틸 스테아레이트 또는 메틸 팔미테이트와 같은 지방산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 및 이들의 유성 혼합물 또는 메틸 신나메이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 천연 및 합성 왁스의 예는 몬탄산 왁스, 몬탄 에스테르 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 산화된 왁스, 폴리비닐 에테르 왁스, 및 에틸렌 비닐 아세테이트 왁스를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

핵화제

[0094] 균질한 핵화제 예는 스테아르산과 같은 장쇄 지방산, 라우릴 알코올과 같은 장쇄 지방 알코올, 에틸 비닐 아세테이트와 같은 중합체, 및 상표명, Vybar 하에 시판되는 미세결정성 왁스를 포함한다. 핵화제의 양에 대한 범위는 코어 물질의 중량을 기준으로 하여 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%이다.

가교제

[0096] 본원의 실시예에 사용된 가교체는 Allnex USA Inc.에 의해 이용가능하게 제조되었다. 가교체는 (a) 사이클릭 우레아 U 및 다관능성 알데하이드 A와 (b) 다른 가교체, 특히

[0097] (b1) 아미노트리아진과, 지방족 모노알데하이드 및 구조식 $Y(CHO)_n$ (여기서, Y는 n-관능성 지방족 잔기이고, n은 1 이상임)을 갖는 다관능성 지방족 알데하이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드의 반응 생성물(여기서 U는 (b)가 (b1)인 경우 디하이드록시에틸렌 우레아가 아니다),

[0098] (b2) 우레아 및/또는 사이클릭 우레아 및 포름알데하이드의 반응 생성물,

[0099] (b3) 알콕시카보닐아미노트리아진,

[0100] (b4) 부분적으로 또는 완전히 차단될 수 있는 다관능성 이소시아네이트,

[0101] (b5) 폐놀 및 지방족 모노알데하이드의 반응 생성물,

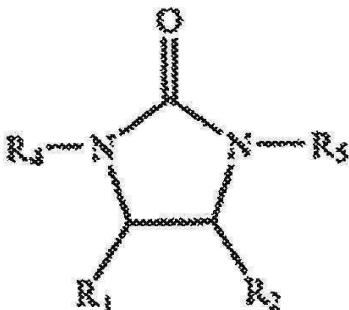
[0102] (b6) 다관능성 에폭사이드,

[0103] (b7) 다관능성 아지리딘, 및

[0104] (b8) WO/2012/044544에 개시되어 있고 편의를 위해 하기 반복된, 다관능성 카보디이미드 중 하나 이상의 혼합물이다. 가교체에서, 하이드록실 그룹을 갖는 가교체 (a) 및 (b) 중 어느 것도 하나 이상의 직쇄, 측쇄, 또는 사이클릭 지방족 알코올로 에테르화될 수 있다.

[0105] 가교체의 (a) 부위, 반응 생성물 UA의 화학식 1은 다음과 같다:

화학식 1



[0106]

[0107]

상기 화학식 1에서,

[0108]

 R_1-R_2 및 R_4-R_5 는 반응물로서 선택된 사이클릭 우레아 및 다관능성 알데하이드로부터 온다.

[0109]

일 구현예에서, 가교체는 (b1), (b2), (b3), 및 (b5) 중 하나 이상과의 혼합물 속에서 사이클릭 우레아 U 및 다관능성 지방족 알데하이드 A, 부위 (a)의 반응 생성물을 갖는다.

[0110]

반응 생성물 UA 및 가교체 (b) 중 적어도 하나를 사용하는 경우, 반응 생성물 UA의 질량 $M(UA)$ 대 가교체 (b), 또는 이들 가교체 (b) 중 하나 이상이 사용된 경우의 혼합물 속에서, 모든 가교체 (b)의 질량의 합 $m(b$ 전체)에 대한 비는 1/99 내지 99/1, 바람직하게는 10/90 내지 90/10, 및 특히 바람직하게는 30/70 내지 70/30이다. 본원에 사용된 질량 m 은 활성 성분의 질량을 항상 지지하며, 표현해서 달리 나타내지 않는 한, 활성 성분을 함유하는 용액의 질량을 나타내지 않는다.

[0111]

다관능성 알데하이드 A는 화학식 $OHC-R'-CHO$ (여기서, R' 는 직접 결합일 수 있거나 바람직하게는 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 지방족 라디칼일 수 있고 1 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있는 2가 라디칼(R' 에 대한 이들 두 가지 선택은 정확하게 2개의 $-CHO$ 그룹을 갖는 2가 알데하이드를 가져온다), 또는 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭일 수 있고 1 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있는 지방족 2가 라디칼(당해 라디칼은 적어도 하나의 추가의 알데하이드 그룹 $-CHO$ 를 수반한다)일 수 있으며, 후자의 선택은 적어도 3개의 알데하이드 그룹을 갖는 3가 또는 다

가 알데하이드를 가져온다)를 갖는다.

[0112] 본원에 사용된 것으로서 "다관능성"은 하나 이상의 작용성 그룹을 갖는 분자를 의미한다. 바람직한 알데하이드는 2가 지방족 알데하이드, 특히 글리옥살, 말로닉 디알데하이드, 석시닉 디알데하이드, 및 글루타릭 디알데하이드이다. 글리옥살이 특히 바람직하다. 또한 이들의 혼합물, 바람직하게는 글리옥살의 적어도 50%의 질량 분획, 특히 바람직하게는 글리옥살의 적어도 70%를 포함하는 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0113] 글리옥살은 이의 용융 온도가 15°C이므로, 냉각되어야 하는 무수 고체로서 수용액 속에서, 또는 이의 이량체 또는 삼량체의 형태로서 본 발명에 사용될 수 있다. 임의로, 글리옥살은 이수화물과 같은 고체 수화물, 또는 산성 조건 하에서 분해되는 설파이트 또는 아황산수소와의 이의 부가 생성물의 형태일 수 있다.

[0114] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 사이클릭 우레아 U는 적어도 하나의 치환되지 않은 아미드성 -NH 그룹을 갖는다. 이를 사이클릭 우레아 U는 환 구조 내에 구조식 -H-CO-H-의 성분을 갖는 지환족 또는 이지환족 (bicycloaliphatic) 화합물이며, 환 원자의 총 수는 바람직하게는 5 내지 7(에틸렌 우레아, 1,2-프로필렌 우레아, 1,3-프로필렌 우레아, 1,4-부틸렌 우레아 또는 테트라메틸렌 우레아)이다. 에틸렌 우레아 또는 에틸렌 우레아를 포함하는 혼합물, 특히 50%의 에틸렌 우레아의 질량 분획을 적어도 포함하는 혼합물이 특히 바람직하다. 비사이클릭 화합물의 경우에, 가장 단순한 구조는 글리콜우릴 또는 아세틸렌 디우레아이다. 하이드록시 작용성 우레아는 본 발명에 유용하지 않다.

[0115] 사이클릭 우레아는 N- 또는 C-원자, 또는 둘 다에서 바람직하게는 알킬 그룹으로 치환될 수 있으며, 상기 알킬 친기는 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 질소 원자 중 적어도 하나는 치환되지 않고 남아서 알데하이드 작용성 분자와의 반응을 가능하도록 하여야 한다. 바람직하게는, 적어도 하나의 사이클릭 우레아 U는 에틸렌 우레아, 1,2-프로필렌 우레아, 글리콜릴 우레아로 또한 알려진 하이드로인, 및 옥살릴 우레아로 또한 알려진 파라반산, 및 글리콜우릴로 이루어진 그룹 U1으로부터, 및 상기 사이클릭 우레아 U1의 질소 또는 탄소 원자 중 적어도 하나에 적어도 하나의 치환체를 추가로 갖고, 단 적어도 하나의 질소 원자는 치환되지 않으며, 상기 치환체는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 측쇄 및 사이클릭 알킬 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 사이클릭 우레아 U1으로 이루어진 그룹 U2로부터 선택된다.

[0116] 특히 바람직한 조합은 다른 다관능성 알데하이드 및/또는 다른 사이클릭 우레아와의 혼합물 속에서, 에틸렌 우레아, 및 임의로 글리옥살, 또는 에틸렌 우레아, 또는 둘 다와 반응한 글리옥살이다.

[0117] 본원에 사용된 "에테르화된"은 사이클릭 우레아에 대한 알데하이드의 부가 반응의 생성물을 의미하며, 여기서 하기 부가 반응에서 생성된, 알데하이드 분자(굵은 글씨체 "C"로 나타냄)의 카보닐 탄소 원자에 결합된 하이드록실 그룹은 알록시 그룹 -OR로 치환된다. X는 다관능성 알데하이드와 반응할 수 있거나 -CO-H- 그룹을 제거한 후, 중합체 또는 올리고머 쇄의 일부분일 수 있는 사이클릭 우레아의 잔기이다. (성장하는) 중합체 쇄는 "~~~"로 나타낸다.



[0118]

[0119] 본원에 사용된 바와 같은 "부분 에테르화된"은 알데하이드의 카보닐 탄소 원자에 결합된 -OH 및 -OR 그룹 둘 다가 이러한 "부분적으로 에테르화된" 생성물 속에 존재함을 의미하며, 상기 적어도 부분적으로 에테르화된 반응 생성물은 하이드록실 그룹 -OH 및 알록시 그룹 -OR으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 작용성 그룹 중 적어도 하나의 종류에서 알데하이드 A의 카보닐 탄소 원자 상에 치환체를 갖는다. 본 발명의 적어도 부분적으로 에테르화된 반응 생성물은 알데하이드 A의 카보닐 탄소 원자 상에 치환체로서 하이드록실 그룹 -OH 및 알록시 그룹 -OR로 이루어진 그룹으로부터 선택된 작용성 그룹 중 적어도 하나의 종류를 가지며, 상기 그룹 -OR은 알록시 그룹 -OR⁶ 및 -OR⁷(여기서, R⁶ 및 R⁷은 둘 다 -O-, -NR"- (여기서, R"는 H, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹을 나타낸다), -S- 중의 하나 이상에 의해 차단될 수 있으며, 단 2개의 -O- 또는 2개의 -S- 원자는 바로 인접하게 존재하지 않을 수 있는, 탄소수 1 내지 12의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 서로 독립적으로 선택된다)를 포함함을 특징으로 하며, 여기서

- 제1 구현예에서, R⁶ 및 R⁷은 서로 상이하고, R⁷은 R⁶보다 적어도 하나의 탄소 원자를 더 가지거나,

- 제2 구현예에서, R⁶ 및 R⁷은 동일하다.

[0122] 본 발명의 내용과 관련하여 "부분적으로 에테르화된"은 알데하이드 그룹과 $n(-CO-NH)$ 그룹의 반응으로 형성된 하이드록실 그룹의 알코올과의 에테르화에 의해 생성된 알콕시 그룹의 물질 $n(-OR)$ 의 양 대 상기 알콕시 그룹의 물질 $n(-OR)$ 의 양 및 비-에테르화된 상기 하이드록실 그룹의 물질 $n(-OH)$ 의 양의 합의 비가 적어도 0.01 mol/mol임을 의미한다.

[0123] 사이클릭 우레아로서 에틸렌 우레아, 및 다관능성 알데하이드로서 글리وك랄을 사용하는 바람직한 경우에, $-R'$ -는 직접 결합이고, $-X-$ 는 $-H-CH_2-CH$ 이다.

[0124] 본 발명에 유용한 지방족 알코올 $R-OH$ 는 적어도 하나의 하이드록실 그룹, 및 1 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고, 이는 $-O-$, $-NR''-$, $-S-$ 중 하나 이상에 의해 차단될 수 있으며, 여기서, R'' 는 H, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹을 나타내고, 단 2개의 $-O-$ 또는 2개의 $-S-$ 원자는 바로 인접하게 존재할 수 없다. 이들은 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭, 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 바람직하게는 모노알코올이고 바람직하게는 메탄올, 에탄올, $n-$ 및 이소-프로판올, 및 이성체성 부탄올, 특히 n -부탄올, 및 이소-부탄올, n -헥산올, 또는 2-에틸헥산올과 같은, 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 바람직한 알코올은 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 또는 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르와 같은, 화학식 $R^8-(O-C_nH_{2n})_m-OH$ (여기서, R^8 은 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹이고, n 은 2 내지 4의 정수이며, m 은 1 내지 10의 정수이다)의 에테르알코올이다. 사이클릭 지방족 알코올 중에서, 사이클로헥산올이 바람직하다. 소량, 즉, 사용된 지방족 알코올의 10%의 질량 분획 이하는 이작용성 또는 다관능성(3개 이상의 작용성을 가짐)일 수 있다.

[0125] 적어도 2개의 상이한 이러한 알코올 R^9-OH 및 $R^{10}-OH$ 를 사용하여 본 발명의 제1 구현예에 따른 사이클릭 우레아 U와 다관능성 알데하이드 A의 적어도 부분적으로 에테르화된 반응 생성물 LIA를 제조하여야 하며, 이들의 몰 비 $n(R^9-OH)/n(R^{10}-OH)$ 는 1 mol/99mol 내지 99mol/1mol, 바람직하게는 10mol/90mol 내지 90mol/10mol이고, 특히 바람직하게는 25mol/75mol 내지 75mol/25mol이다. 지방족 알코올 R^9-OH 는 $R^{10}-OH$ 에 존재하는 것보다도 그의 분자 내에 적어도 하나의 탄소 원자를 더 갖는다. 바람직한 구현예에서, 메탄올은 R^9-OH 로서 사용되며, 여기서 $R^{10}-OH$ 는 에탄올, 또는 측쇄 및 사이클릭 지방족 모노알코올을 포함하는, 12개 탄소 원자 이하의 이의 보다 높은 동족체일 수 있다. $R^{10}-OH$ 로서 에탄올, $n-$ 및 이소-프로판올, n -부탄올, 2급-부탄올, 이소-부탄올, n -펜탄올, 2- 및 3-메틸-1-부탄올, n -헥산올, n -옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 및 이의 혼합물, 및 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 또는 디프로필렌글리콜 모노부틸에테르와 같은 에테르 알코올이 바람직하다. 메탄올이 R^9-OH 로서 사용되는 경우, 이들의 몰 비 $n(R^9-OH)/n(R^{10}-OH)$ 는 특히 바람직하게는 15mol/85mol 내지 45mol/55mol, 바람직하게는 20mol/80mol 내지 40mol/60mol이다. 알코올 R^9-OH 가 유의적으로 수-혼화성인 것이 또한 바람직하며, 이는 물과 R^9-OH 의 혼합물이 균질한 혼합상을 형성함을 의미한다. 알코올 R^9-OH 가 유의적으로 수-혼화성이고 알코올 $R^{10}-OH$ 가 물 속에서 적어도 제한된 가용성을 갖는 것이 또한 바람직하며, 제한된 가용성은 상기 수성 상이 알코올 R^9-OH 의 30% 이상의 질량 분획을 함유하지 않음을 의미한다. R^9 및 R^{10} 이 서로 상이한 당해 구현예에서, R^{10} 은 R^9 보다 적어도 하나 이상의 탄소 원자를 더 가지며, $-OR$ 그룹의 수 대 반응 생성물 UA 중 알데하이드 A의 카보닐 탄소 원자 상의 치환체인 $-OH$ 그룹의 수 및 $-OR$ 그룹의 수의 합의 비는 60% 이상이고, $-OR$ 그룹의 수는 $-OR^9$ 그룹의 수 및 $-OR^{10}$ 그룹의 수의 합이다.

[0126] 반응 생성물 LIA에 화학적으로 결합된 알콕시 그룹의 물질 $n(RO-)$ 의 양 대 사이클릭 우레아 U의 물질 $n(U)$ 의 양의 비 $n(RO-)/n(U)$ 로서 측정된, 반응 생성물 UA의 에테르화도는 적어도 1.1mol/mol인 것이 또한 바람직하다.

[0127] 반응 생성물 UA가 0.2mol/mol 이하의 잔류 $-NH$ 그룹의 물질의 양 대 사이클릭 우레아 U로부터 유도된 잔기의 물질의 양의 비를 갖는 것이 또한 바람직하다.

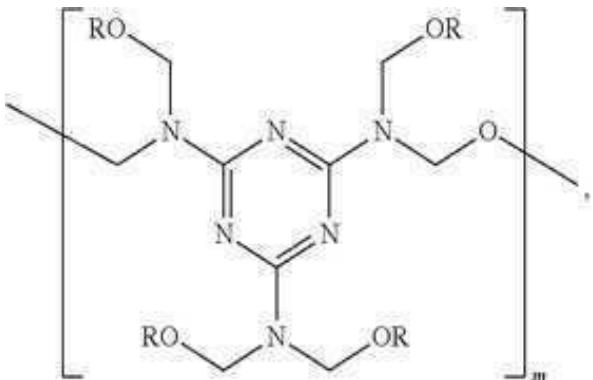
[0128] 반응 생성물 UA 및 가교제에 대한 가교제들의 혼합물을 제조하는 방법은 제WO/2012/044544호로서 이미 발표된 미국 특허원 제13/876,559호에 개시되어 있으며, 상기 재생되지 않은, 이의 나머지는 본원에 참고로 포함된다.

[0129] 아미노 수지

[0130] 멜라민 포름알데하이드 수지를 본원에 개시된 방법에서 사용한다. 특히, CYMEL® 385 멜라민 포름알데하이드 수지를 사용하였다. 그러나, 다른 CYMEL 브랜드 MF 수지를 사용할 수 있거나 다른 브랜드 명의 MF 수지를 단독으로 또는 멜라민 포름알데하이드 예비중합체를 포함하는 혼합물로서 사용할 수 있다. 멜라민 포름알데하이드 수지는 레조르시놀 우레아 포름알데하이드 수지와 같이, 폐놀을 포함하는 것일 수 있다.

[0131] 가교제, 특히 가교제의 (a) 부위, 구조적으로 상이한 중합체 물질을 생산하기 위해 아민, 알코올 및 다른 잔기와 상호작용하는 이의 사이클릭 우레아와 반응한 멜라민 포름알데하이드 중합체에 대해서는 본원에 기술된 각각의 방법에 의해 형성되는 것으로 여겨지는 단위 셀을 설명하기 위한 하기 화학식 2를 참고한다.

화학식 2



[0132]

[0133] 본원에 개시된 방법에 의해 제조된 캡슐은 마이크로캡슐 또는 마크로캡슐일 수 있으며, 이는 전형적으로 쉘 또는 캡슐 벽을 형성하는 물질의 양에 비해 비교적 높은 페이로드(payload)의 코어 물질을 가질 것이다. 캡슐 중 어느 것에서 코어 물질의 페이로드는 약 10중량% 내지 약 90중량%, 바람직하게는 적어도 50중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70중량%, 및 심지어 보다 바람직하게는 적어도 80중량%일 수 있다. 본원에 개시된 방법에 의해 제조된 캡슐 중 어느 것에서도, 코어 물질의 페이로드는 약 70중량% 내지 약 80중량%일 수 있다.

[0134]

본원에 개시된 방법에 의해 제조된 캡슐의 크기는 방법의 단계들 중 하나 이상에 따라 변할 수 있다. 캡슐은 마이크로캡슐 또는 마크로캡슐일 수 있다. 마이크로캡슐은 전형적으로 직경이 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $10000\mu\text{m}$ 이고 보다 전형적으로 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $6000\mu\text{m}$ 이다. 선택된 캡슐의 직경은 사용자의 의도된 용도 또는 마이크로캡슐에 대한 용도에 의존한다. 예를 들면, 직경이 $800\mu\text{m}$ 내지 $1200\mu\text{m}$ 인 풍미 마이크로캡슐이 츄잉 겸 제품에 사용되는 반면, 직경이 $30\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 인 마이크로캡슐은 상 변화 물질, 습윤된 또는 방오제를 실체내로 전달하기 위한 구성에서 사용된다. 직물에서는, 직경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 인 마이크로캡슐이 향-알레르기 매트리스용으로 사용된다. 다른 응용은 샘페인 생산에서 프로바이오틱 마이크로캡슐 제형 또는 발효제와 같은 식품 응용을 포함한다.

[0135]

"마크로캡슐"은 이의 전문이 참고로 본원에 포함된 미국 특허 제6,703,127호 및 제5,415,222호에 개시된 것일 수 있다. 이들 특허에 교시된 바와 같은 마크로캡슐은 직경 또는 입자 크기(일반적으로 구체가 아닌 경우)가 전형적으로 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 범위인 다수의 마크로캡슐을 포함한다. 마크로캡슐에 대한 직경 또는 입자 크기(일반적으로 구체가 아닌 경우)는 약 $1,000\mu\text{m}$ 내지 $10,000\mu\text{m}$ 일 수 있다. 마크로캡슐은 개개의 PCM 함유 마이크로캡슐보다 가열 또는 냉각 공정 동안 열 에너지를 보다 효율적으로 흡수하거나 방출하는 열 에너지 저장 조성물을 제공할 수 있다.

[0136]

벽 두께가 상이한 마이크로캡슐이 개시된 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 벽 물질은 바람직한 특성에 따라 코어 물질을 함유하기에 충분한 두께이어야 한다. 바람직한 특성은 환경에 대한 보호, 캡슐의 누출 또는 확산이 없는 완전한 봉입, 느린 확산, 개시된 방출(triggered release), 지속되거나 조절된 방출 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 벽 두께는 약 0.1 내지 약 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 일 구현예에서, 벽은, 명목(평균) 두께가 약 $0.4\mu\text{m}$ 인, 약 0.2 내지 약 $0.6\mu\text{m}$ 두께일 수 있다. 응용에 따라서, 쉘은 전형적으로 보다 두꺼운 벽을 필요로 하는, 명목 압력하에서 파열하기 위한 고압 하에서의 파열, pH의 변화, 습도 또는 다른 용매의 존재, 용해 시간 등 하에서 파열을 견디도록 설계될 수 있다.

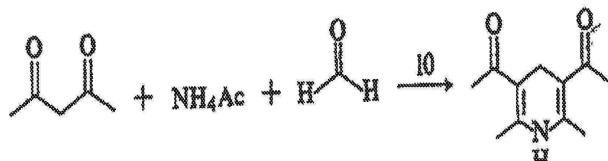
[0137]

당해 분야의 숙련가는 캡슐 크기 및 벽 두께가 본원에 개시된 단계들에 의해, 예를 들면, 벽 형성이 개시되기 직전에 물질에 적용된 혼합 에너지의 양을 조절함으로써 변화시킬 수 있음을 인식할 것이다. 캡슐 벽 두께는 또

한 pH, 온도, 점도 및 캡슐화 공정에 사용된 혼합 단위의 속도와 같은, 그러나 이에 한정되지 않는 대표적인 공정 매개변수를 포함하는 많은 변수에 의존한다.

[0138]

본원에 개시된 방법에 의해 제조된 캡슐이 크게 감소된 유리 포름알데하이드를 가지므로, 재현 가능성으로 낮은 ppm 값을 정밀하게 검출할 수 있는 분석 방법이 요구된다. 본원에 사용된 방법은 T. Nash, Biochem J., 55, 416 (1953)에 교시된 비색계 방법이며, 이는 포름알데하이드와 β -디케톤 및 암모늄 아세테이트로 이루어진 시약 사이의 축합 반응을 포함한다. 나쉬 방법(Nash method)에서, 포름알데하이드는 2,4-펜탄디온 및 농축된 수성 암모늄 아세테이트 용액의 시약과 반응하여 고도로 착색된 부가물인 3,5-디아세틸-1,4-디하이드로-2,6-루티딘을 형성한다. 농도는 420nm에서 UV-Vis 분광학에 의한 흡광도 판독을 통해 교정 곡선에 대해 정밀하게 측정할 수 있다. 이 반응은 하기에 나타낸다:



[0139]

[0140]

이러한 방법의 민감성 및 능력을 입증하기 위하여, 유리 포름알데하이드의 공지된 농도를 조심스럽게 제조하고 측정하였다. 하기 쟈트는 상이한 농도에서 평균 판독 및 표준 편차를 나타낸다. 데이터는 유리 포름알데하이드에 대한 나쉬 방법이 적어도 5ppm 아래까지 정밀하게 측정하기 충분함을 명확하게 나타낸다.

표 1

5 ppm

표적 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
5 ppm	4.877	4.755	4.777
평균			4.803
STD			0.0649
σ			0.0649
2σ			0.1298
3σ			0.1947

[0141]

표 2

10 ppm

표적 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
10 ppm	10.146	10.228	10.177
평균			10.184
STD			0.0413
σ			0.0413
2σ			0.0826
3σ			0.1238

[0142]

표 3

15 ppm			
표적 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
15 ppm	15.461	15.300	15.338
			평균 15.366
			STD 0.0844
			σ 0.0844
			2σ 0.1688
			3σ 0.2533

[0143]

표 4

30 ppm			
표적 PPM	Rdg 1	Rdg 2	Rdg 3
30 ppm	31.003	31.144	31.090
			평균 31.079
			STD 0.0711
			σ 0.0711
			2σ 0.1422
			3σ 0.2132

[0144]

실시예

실시예 1: 가교제의 예비-수지 첨가

슬러리 중의 멜라민 포름알데하이드 마이크로캡슐 888g을 가교제의 예비-수지 첨가를 포함하는 본원에 개시된 방법으로 제조하였다. 당해 실시예 1에서 제조된 마이크로캡슐을 옥타데칸 및 핵화제(즉, 상 변화 물질)의 배합물인 코어 물질을 지닌 약 $10\ \mu\text{m}$ 내지 약 $40\ \mu\text{m}$ 의 직경($15\ \mu\text{m}$ 내지 $24\ \mu\text{m}$ 의 평균 직경)을 가져야 한다. 이들 캡슐은 위에서 기술한 바와 같은 가교제를 멜라민 포름알데하이드 수지를 이에 첨가하기 전에 코어 물질을 포함하는 유액에 첨가함으로써 형성된다. 특수한 가교제는 Allnex USA로부터의 A07-17 가교제이었다.

핵화제를 유화 전에 코어 상 물질에 첨가하고 70°C 까지 1시간 동안 가열하였다. 코어 물질은 EMA-DEA 공중합체 용액 및 회석 수의 혼합물 속에 유화시켰다. 이후에, 가교제를 어떠한 멜라민 포름알데하이드 수지도 첨가하기 적어도 1시간 전 동안 혼합하면서 유화된 혼합물에 첨가한다. 최종 생성물을 캡슐 습윤 케이크로서 수집한다. 보다 구체적으로:

상 A: 수성 상:

1. 176.72 그램의 EMA-DEA 용액 및 200 g의 DI 수를 1500 ml 들이 비이커에 첨가한다.

2. 혼합하면서 45°C 까지 가열하고 유화 후까지 당해 온도를 유지한다.

상 B: 코어 상:

268 그램의 용융된 옥타데칸 및 2.68 g의 핵화제를 청량하고 600 ml 들이 비이커에 첨가한다.

2. 70°C 에서 1시간 동안 혼합한 후 혼합하면서 55°C 로 냉각시킨다.

상 C: 유화:

1. 혼합 속도를 300RPM으로 증가시키면서 상 B를 상 A에 서서히 가한다.

[0157] 2. 50분 동안 혼합하여 조약한 유액을 형성한다.

[0158] 3. 22.92 그램의 DI 수중 23.58 그램의 A07-17 가교제를 약 1시간 동안 혼합하면서 유액에 가한다.

[0159] 4. 균질화기를 6500 RPM에서 켜고, 온도를 45°C에서 2분 동안 유지시키면서 현미경을 사용하여 입자 크기를 점검하고; 필요한 경우, 균질화기를 다시 가동하고 필요할 경우 반복한다.

[0160] 5. 25.8 그램의 DI 수중 26.8 그램의 멜라민 포름알데하이드 수지(CYMEL® 385 MF 수지)를 유액에 가한다.

[0161] 6. 균질화기를 6500 RPM에서 대략 1분 동안 가동한다. 입자 크기를 현미경으로 점검하고; 필요한 경우 입자 크기 평균이 대략 18 마이크론이고 1 퍼센트 미만이 40 마이크론 이상이 될 때까지 균질화기를 30초 가동하면서 반복한다.

[0162] 7. 멜라민 포름알데하이드의 제1 첨가 10분 후, 8.6 그램의 DI 수중 8.6 그램의 멜라민 포름알데하이드 수지(CYMEL® 385 MF 수지)를 유액에 가한다.

[0163] 8. 입자 크기가 제조될 캡슐에 대해 바람직한 범위내에 이르면, 균질화기를 제거하고; 그렇지 않으면 바람직한 크기가 달성될 때까지 균질화기를 15초 가동하는 것을 반복한다.

[0164] **상 D: 완전한 캡슐 형성**

[0165] 1. 멜라민 포름알데하이드의 제1 첨가 30분 후, 인산 이수소칼륨 용액(pH 4.0) 속에 10 내지 15분에 걸쳐 서서히 침지시킨다.

[0166] 2. 대략 90분에 걸쳐 45°C 내지 65°C로 온도를 서서히 상승시킨다.

[0167] 3. 온도가 65°C에 이르면, 16.44 그램의 우레아 구슬(prill)을 가한다.

[0168] 4. 온도를 65°C에서 4시간 동안 유지시킨 후, 30°C 아래로 냉각시킨다.

[0169] 5. 45% 수산화칼륨 적가를 사용하여 pH를 7로 조절한다.

[0170] 6. 마이크로캡슐을 여과하고 세척한다.

[0171] 모든 여액을 제거한 후, 습윤 케이크를 온화하게 파열시키고 유리 포름알데하이드에 대하여 나눠 방법을 사용하여 분석하였다. 입자 크기 분포는 Malvern Mastersizer 2000 입자 분석기를 사용하여, 유리 왁스는 가스 크로마토그래피에 의해, 및 고체 퍼센트는 Denver Instrument IR-200 고체 분석기 위에서 측정하였다. 캡슐을 용점 및 캡슐의 열 주기 후 차등 주사 열량계 모델 Perkin Elmer DSC 4000 속에서 용융 곡선의 총 엔탈피(ΔH)에 대해 측정함으로써 엔탈피 또는 벽 구조 강도의 어떠한 손실도 측정하였다. 열 주기를 다음의 프로토콜에 따라 50회 수행하였다:

[0172] 10°C에서 30분 동안 유지.

[0173] 40°C로 1°C/분에서 가열.

[0174] 30분 동안 40°C에서 유지.

[0175] 1°C/분에서 10°C로 냉각.

[0176] 캡슐을 또한 유리 왁스의 퍼센트에 대해 분석하였다. 이를 다양한 시험으로부터의 데이터를 도 3에 보고한다. 당해 데이터는 4주 동안까지 노화시킨 후 습윤 케이크 생성물에 대한 유리 포름알데하이드 수준이 포름알데하이드 스캐빈저로서 작용하기 위해 우레아가 존재하는 경우에도, 가교제의 부재하에서 제조된 대조군 샘플의 경우와 같이 급격하게 상승하지 않았다. 가교제의 최소한의 양을 첨가하는 경우에 3주 후 유리 포름알데하이드에 있어서의 상승은 -2.0 ppm이었음에 주목한다. 대조적으로, 대조군은 스캐빈저로서 우레아 만을 사용하는 경우, 3주에 걸쳐 116ppm(139ppm 내지 255ppm)의 유리 포름알데하이드에 있어서의 상승을 경험하였다. 벽의 가수분해성 보호를 위한 설명은 계면활성제, 가교제 및 아미노 수지를 사용하여 생산된 중합체가 포름알데하이드의 형성을 차단하는 방식에 있어서 구조적으로 상이하다는 사실에 있다.

[0177] 실시예 1의 확대된 규모에서, 표 5는 1000 갈론의 용기의 질량 및 열 전달을 모델화하도록 설계된 반응기 규모에서 수행한 10 갈론으로부터의 캡슐에 대한 데이터를 나타낸다. 여기서, 1.5:1 비를 멜라민 포름알데하이드 수지 대 가교제에 대해 선택하였는데, 그 이유는 이것이 도 3에서의 실험실 시도에 있어서 최저의 유리 포름알데

하이드 수준을 가지기 때문이다.

표 5

10개의 캡론 결과 60% CYMEL [®] 385 MF 수지/40% 가교제							
벳치	유리 왁스, %	10중량%의 TGA 손실, °C	MP °C	M△H °C	1일째의 유 리HCHO %	3주째의 유 리HCHO %	설명
122-022	0.38	383.6	28.64	190.69	0.0024	0.0033	수지 첨가 20분 전에 가교제를 가함
122-022	0.54	388.6	29.08	192.21	0.0024	0.0045	50 주기의 열 주기 처리됨
122-033	0.58	386.4	28.88	186.6	0.0024		50 주기의 열 주기 처리됨

[0178] 확대된 것으로부터의 캡슐은 초기 유리 포름알데하이드보다 약간 더 높았으나, 도 2에 나타낸 대조군 캡슐의 수준보다 여전히 낮았다. 여기서 플랜트 대조군을 위해 180ppm 이상에 대해 24ppm을 비교한다. 또한, 가교제로 제조된 캡슐은 3주 동안의 노화 후 유리 포름알데하이드에 있어서 매우 낮은 증가를 나타내며, 9ppm의 증가 만이 우레아 스캐빈저를 포함한 도 3에서의 대조군에 대한 130ppm의 증가와 비교되었다. 이는 매우 우수한 결과이다. 더욱이, 캡슐을 본원에 나타낸 과정에 따라 열주기 처리한 후에도, 이후 노화는 유리 왁스의 허용되는 값, 10% 질량 손실 TGA, 및 M△H와 함께 약 10ppm의 추가의 증가 만을 나타내었다. **실시예 2:** 가교제의 제1 수지 첨가

[0179] 실시예 1에 상세히 상기 나타낸 방법을 반복하였으나 가교제를 첨가 전 보다는 멜라민 포름알데하이드의 제1 첨가와 함께 유액에 가하도록 변형시켰다.

[0180] **실시예 3:** 가교제의 제2 수지 첨가

[0181] 실시예 1에서 상세히 상기 나타낸 방법을 반복하였으나 멜라민 포름알데하이드의 제1 수지 첨가 전 또는 이와 함께 보다는 멜라민 포름알데하이드의 제2 첨가와 함께 가교제를 유액에 가하도록 변경시켰다.

[0182] **실시예 4:** 가교제의 제1 및 제2 수지 첨가

[0183] 실시예 1에서 상기 상세히 나타낸 방법을 반복하였으나 가교제가 멜라민 포름알데하이드의 제1 수지 첨가와 함께 유액에 부분적으로 첨가한 다음 첨가 둘 다 전보다는 멜라민 포름알데하이드의 제2 수지 첨가와 함께 완료하도록 변형시켰다.

[0184] 아미노 수지 대 가교제 중량 비의 범위에 걸쳐 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 캡슐에 대한 초기 유리 포름알데하이드 수준의 비교 결과를 도 2에 나타낸다. 당해 유리 포름알데하이드 데이터와 비교시, 매우 놀랍게도, 최종의 분리된 습윤 케이크 생성물에 있어서 최저의 유리 포름알데하이드 수준은 처음에 가교제를 멜라민 포름알데하이드 수지의 첨가 전 계면활성제, 물 및 코어 물질의 유액과 상호작용하도록 한 후 수득되었다. 이론에 얹어 이지 않지만, 본 발명자들이 현저히 낮은 유리-포름알데하이드 수준 및 가수분해에 의한 포름알데하이드의 억제된 방출은 계면활성제에 결합된 가교제 및 이렇게 결합된 형태가 수지와 반응하여 가수분해로부터 포름알데하이드를 생성할 수 있는 부위를 뚫는 방식으로 후속적으로 첨가된 멜라민 포름알데하이드 수지에 효율적으로 전달되며 또한 중합 공정 동안 방출되는 포름알데하이드와 반응계 내에서 반응함을 추측할 수 있다.

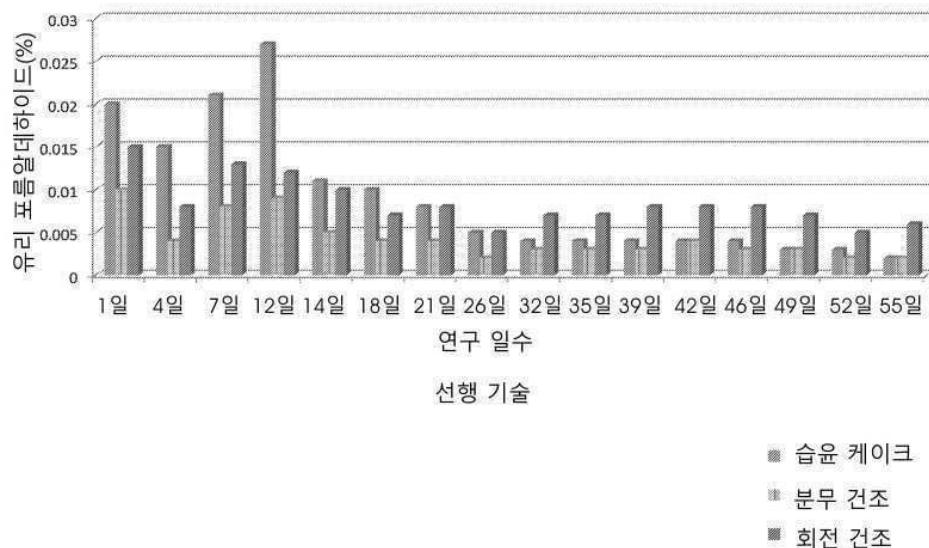
[0185] 도면에 나타내고 상기 설명된 본 발명의 구현예는 첨부된 청구범위의 영역 내에서 이루어질 수 있는 다수의 구현예의 예시이다. 마이크로캡슐의 다수의 다른 구조는 캡슐을 제조하는 개시된 2 단계 중합 방법의 장점을 취함으로써 생성될 수 있음이 고려된다. 요약하면, 본 출원인의 의도는 이로부터 쟁점화되는 특허의 범위는 첨부된 청구범위의 영역에 의해서만 제한된다는 것이다.

도면

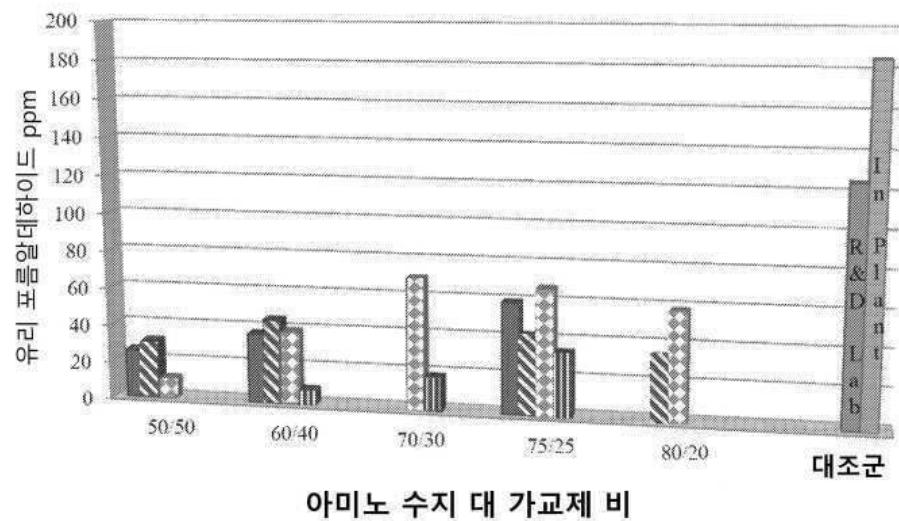
도면1

다중 가공된 물질의 노화 연구

PCM 코어 물질을 지닌 멜라민 우레아 포름알데하이드 마이크로캡슐



도면2

가교제 첨가 방법 및 비 대 유리 CH_2O 

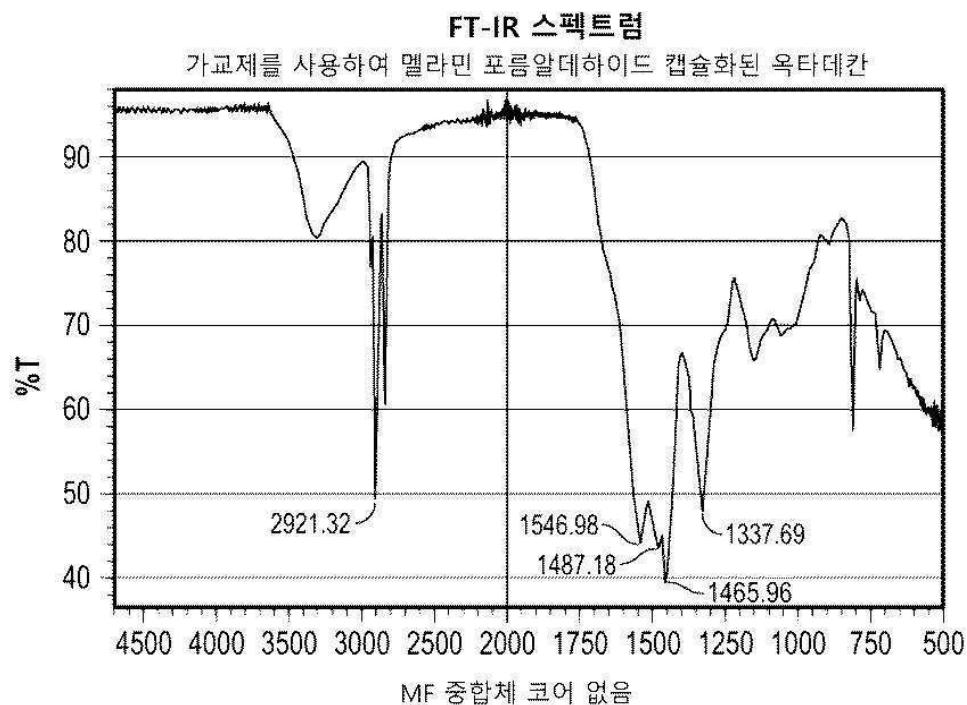
주요 사항:

- 수지 첨가 둘 다
- ▨ 제1 수지 첨가
- ▨ 제2 수지 첨가
- ▨ 예비-수지 첨가

도면3

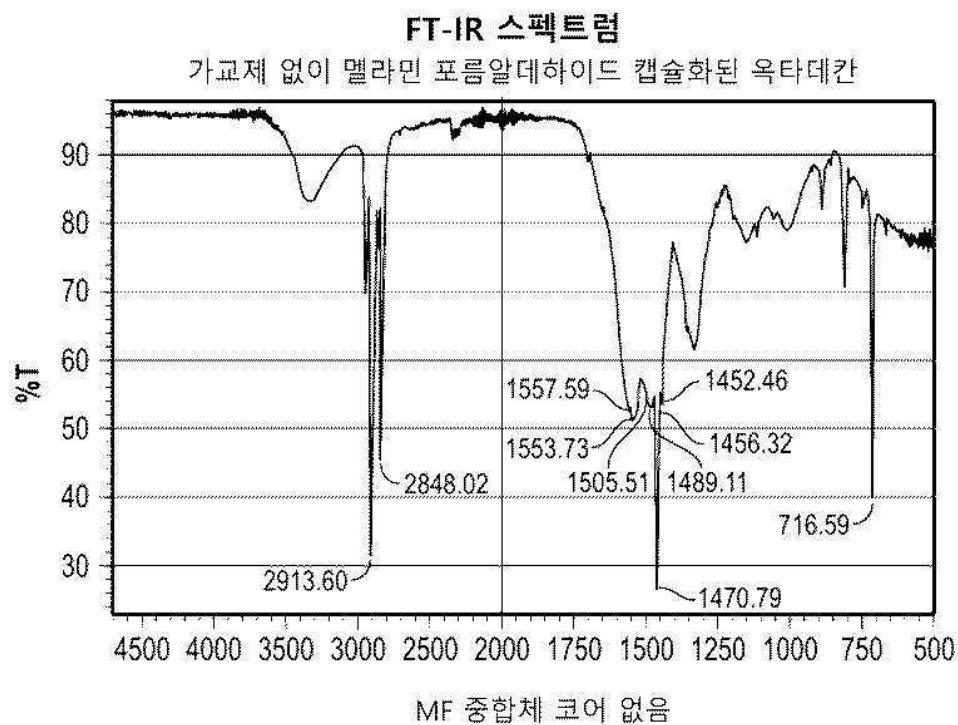
벳치	유리 온스, %	10 중량%, TGA 순실 °C	M 피크 °C	M ΔH (J/g)	F 피크 °C	F ΔH (J/g)	유리 HCHO, 1일째 %	유리 HCHO, 1주째 %	유리 HCHO, 3주째 %	유리 HCHO, 4주째 %	설명
							유리 HCHO, 1일째 %	유리 HCHO, 1주째 %	유리 HCHO, 3주째 %	유리 HCHO, 4주째 %	
120-097	0.28%	6.7%/389.55	28.57	188.40	17.70	-187.95	0.0008	0.0034	0.0038	0.0027	60% Cymel 385/40% 가교제 습윤 중량 (제1 침가 10분전에 가함)
117-186	0.14%	398.2	27.96	167.15	18.24	-168.52	0.067	0.0682	0.071	0.0501	대조군(우레아를 가하지 않음)
120-098	0.29%	397.92	28.42	176.58	18.35	-177.69	0.0034	0.0042	0.0032	0.0031	75% Cymel 385/25% 가교제 습윤 중량 (제1 침가 10분 전에 가함)
120-099	0.42%	7.5%/397.5	28.27	189.86	18.67	-188.86	0.0018	0.0029	0.0028	0.0025	70% Cymel 385/30% 가교제 습윤 중량 (제1 침가 10분 전에 가함)
120-105	0.86%	323.00	28.62	187.71	18.24	-187.45	0.0008	0.0022	0.0018	0.0008	50% Cymel 385/50% 가교제 습윤 중량 (제1 침가 10분 전에 가함)
122-003	0.42	367.06	27.73	178.8	18.3	180.27	0.0125	0.0139	0.0255	0.0183	대조군(정상 우레아의 양)
120-106	8.71%	409.82	29.68	199.52	17.24	-199.51	0.0003	0.0015	0.0007	0.0007	40% Cymel 385/60% 가교제 습윤 중량 (제1 침가 10분 전에 가함)

도면4



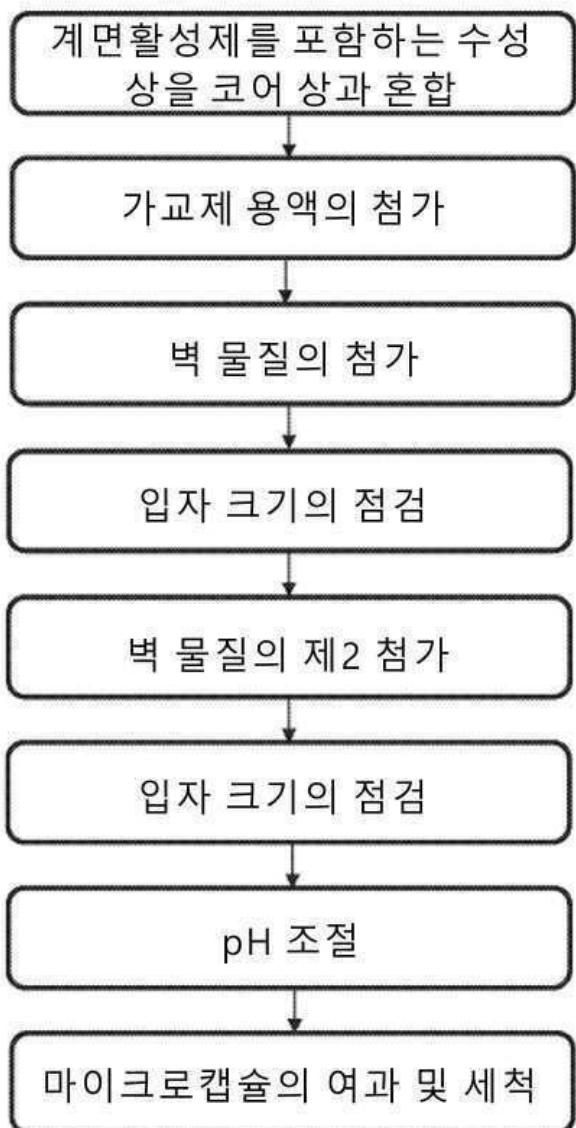
	피크	강도	교정 밀도	기본(H)	기본(L)	영역	교정 영역	설명
1	1337.69	47.63	15.80	1374.34	1228.71	5579.143	827.396	
2	1465.96	39.32	2.95	1475.61	1459.21	965.297	24.775	
3	1487.18	43.41	2.32	1519.01	1475.61	2369.903	53.834	
4	1546.98	43.84	10.13	1636.67	1523.83	4978.748	611.149	
5	2921.32	49.40	31.75	2948.32	2879.85	2109.058	835.274	

도면5

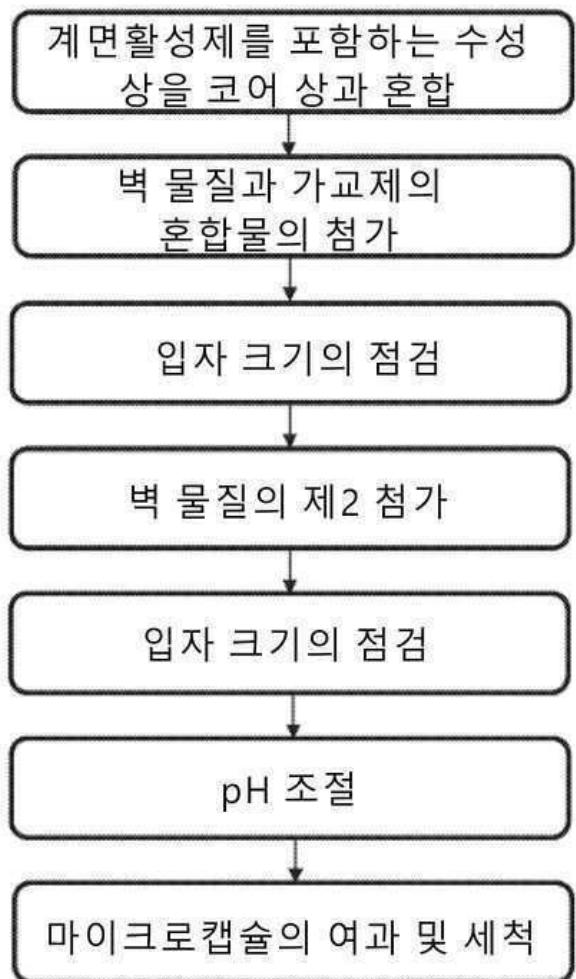


	피크	강도	교정 밀도	기본(H)	기본(L)	영역	교정 영역	설명
1	716.59	40.05	42.99	732.98	697.30	909.961	292.844	
2	1452.46	53.37	1.91	1454.39	1415.81	1251.103	-77.248	
3	1456.32	53.81	0.80	1458.25	1454.39	176.607	1.496	
4	1470.79	26.49	28.25	1478.50	1458.25	1091.025	175.820	
5	1489.11	52.98	0.47	1491.04	1478.50	580.883	2.890	
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	

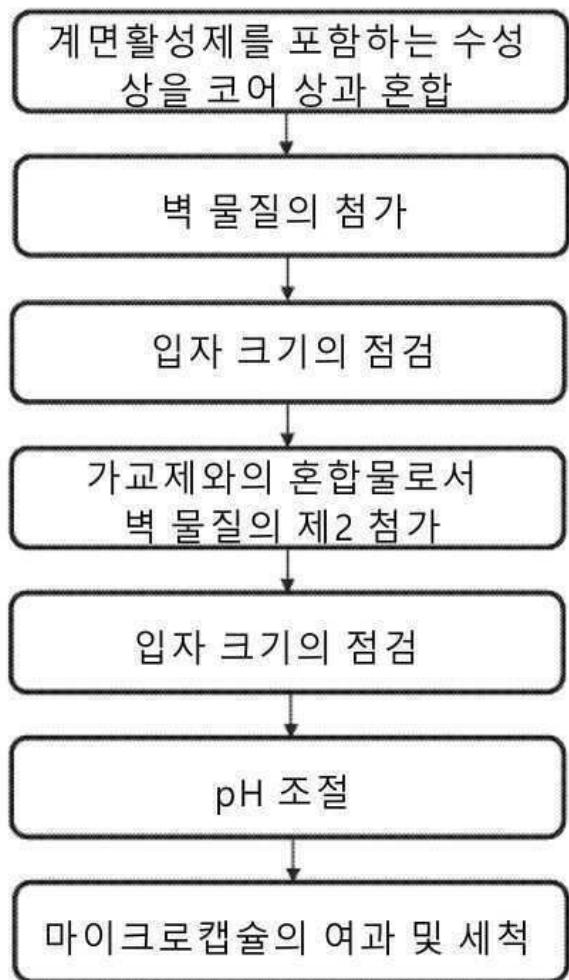
도면6



도면7



도면8



도면9

