



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월26일
 (11) 등록번호 10-0854530
 (24) 등록일자 2008년08월20일

(51) Int. Cl.
B01J 13/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-7016524
 (22) 출원일자 2002년12월04일
 심사청구일자 2006년06월02일
 번역문제출일자 2002년12월04일
 (65) 공개번호 10-2003-0034085
 (43) 공개일자 2003년05월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2001/002452
 국제출원일자 2001년06월04일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/94001
 국제공개일자 2001년12월13일
 (30) 우선권주장
 60/209,734 2000년06월05일 미국(US)
 60/209,719 2000년06월05일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US05160529 A1
 US3796669

(73) 특허권자
신젠타 리미티드
 영국 지유2 7와이에이치 서레이 길드포드 서레이
 리서치 파크 프리스틀리 로드 유러피언 리지널 센
 터
 (72) 발명자
쉬어허버트벤슨
 영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서
 치센터, 신젠타리미티드
셜리이안맬컴
 영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서
 치센터, 신젠타리미티드
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
리앤목특허법인, 목선영

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 신주철

(54) 신규한 마이크로캡슐

(57) 요약

본 발명은 내포된 이소시아네이트와 반응할 수 있는 표면 개질 화합물을 가지는 중합체 수지의 고체 투과성 껍질 내에 캡슐 물질이 포함되어 있는 신규한 마이크로캡슐에 관한다. 이러한 마이크로캡슐을 제조하는 방법도 포함한다.

(72) 발명자

첸진링

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

마조드이자벨

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

캔데이비드브루언

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

페지트존크리스토퍼

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

웨이드필립

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

윌러옌

영국, 버크셔알지426이와이, 블랙크넬, 질로츠힐리서치센터, 신젠타리미티드

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

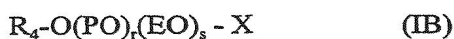
삭제

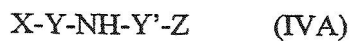
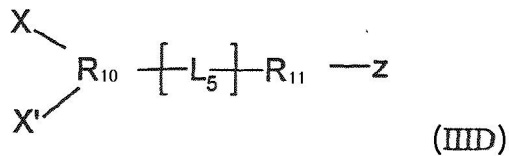
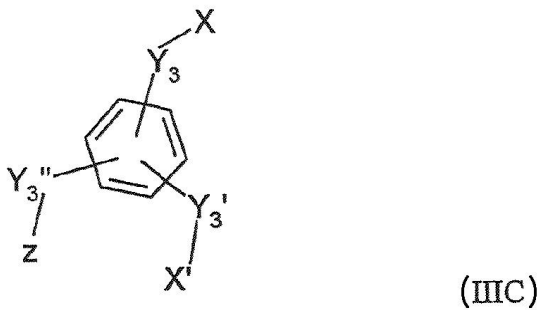
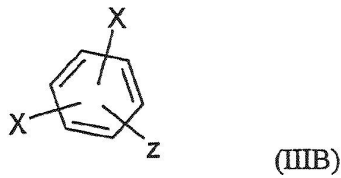
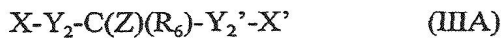
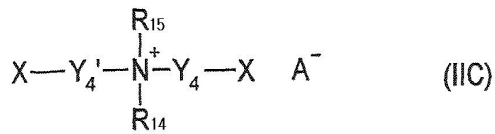
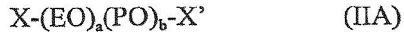
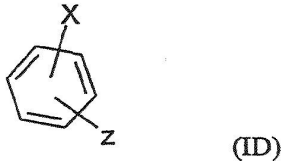
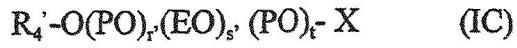
청구항 27

중합체 수지로 된 고체 투과성 껍질 내에 싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 마이크로캡슐로서, (a) 상기 중합체 수지는 이소시아네이트 중합 반응에 의해 제조되고, 상기 중합체 수지는 벽-형성 물질 내의 이소시아네이트 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖거나; 또는

(b) 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 메틸올 (-CH₂OH) 그룹이 C₄-C₁₀ 알칸올과의 반응으로 부분적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 중합 반응에 의해서 제조되고, 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 벽-형성 물질 내의 메틸올 또는 에테르화된 메틸올 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖고;

상기 표면 개질 화합물은 화학식 (IA), (IB), (IC), (ID), (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA), (IIIB), (IIIC), (IIID) 또는 (IVA)를 갖는 화합물로부터 선택되거나, 또는 상기 표면 개질 화합물은 소듐 설포이소프탈산, 아디프산, 시클로헥산 디메탄올, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 750) 및 트리메틸올 프로판을 반응시켜서 150 내지 170 범위의 히드록실 수를 갖는 산물을 생성하여 제조된 설포네이트 폴리에스테르 폴리올이고;





상기 화학식 (IA) 내지 (IVA)에서, Z가 존재하는 경우라면, Z는 설포네이트, 카르복실레이트, 포스포네이트 또는 포스페이트이고;

X, X'는, 각각 독립적으로, 하이드록실, 티올, 그룹 -NHA (식중, A는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬임) 또는 그룹 -CO-OR (식중, R은 수소, 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티 또는 하나 이상의 할로겐, 아미노, 에테르 또는 티오에테르 그룹 또는 이들의 조합에 의해 결합 또는 치환된 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티임)이고;

상기 화학식 (IA)의 표면 개질 화합물에서, Y_1 은 X 및 Z를 결합하는 모이어티이고, 1-20의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 사슬 (chain)이거나, 나프틸, 싸이클로펜틸 또는 싸이클로헥실이고;

상기 화학식 (IB)의 표면 개질 화합물에서, R_1 은 C_1-C_4 알킬인 말단-캡핑 (end-capping) 그룹이고, r 및 s는 독립적으로 0 내지 3000이며, 단, s는 0이 아니고, r+s의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, 또한, E0 및 P0는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IC)의 표면 개질 화합물에서, R_1' 은 C_1-C_4 알킬인 말단-캡핑 그룹이고, r', s' 및 t는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, s는 0이 아니고, r'+s'+t의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (ID)의 표면 개질 화합물에서 X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같거나, 또는, X 및 Z가 함께 반응할 수 있는 인접 치환체일 경우, 상기 반응 조건 하에서 개환 (ring-opening) 할 수 있는 환식 무수물을 형성할 수 있고;

상기 화학식 (IIA)의 표면 개질 화합물에서, a 및 b는 각각 0 내지 3000이며, 단, a는 0이 아니고, a+b의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIB)의 표면 개질 화합물에서, a', b' 및 c는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, b는 0이 아니고, a'+b'+c의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIC)의 표면 개질 화합물에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R_{14} 및 R_{15} 는 수소, C_1 내지 C_{20} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 아릴; C_1-C_4 알킬, 니트로 또는 할로겐으로 치환된 아릴; C_1-C_4 아랄킬; 각 아릴 그룹이 C_1-C_4 알킬, 니트로 또는 할로겐으로 치환된 아랄킬이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y_4 및 Y_4' 은 $-R_8-$ 또는 $-R_7-(L_1)_n-$ 이며, R_7 및 R_8 은 독립적으로, C_1-C_{10} 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로겐으로 치환된 C_1-C_{10} 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C_1-C_4 알콕시이고, $(L_1)_n$ 은 폴리옥시알킬렌 그룹이고, n은 2-20이며, A-는 적당한 음이온이고;

상기 화학식 (IIIA)의 표면 개질 화합물에서, R_6 는 수소, C_1-C_4 알킬 그룹 또는 에테르 또는 할로겐으로 치환된 C_1-C_4 알킬 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y_2 및 Y_2' 은 독립적으로 $-R_7-(L_1)_n-$, $-R_8-$ 이며, R_7 및 R_8 은 독립적으로, C_1-C_{10} 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로겐으로 치환된 C_1-C_{10} 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C_1-C_4 알콕시이고, $(L_1)_n$ 은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌이며, n은 2-20이고;

상기 화학식 (IIIB)의 표면 개질 화합물에서, X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같고;

상기 화학식 (IIIC)의 표면 개질 화합물에서, Y_3 , Y_3' 및 Y_3'' 은 독립적으로 각 X, X' 및 Z와 고리 구조 간의 직접 결합을 나타내거나, 그룹 $-(L_2)-R_9$ (여기서, L_2 는 에스테르 결합 그룹 $-C(O)-O-$ 이고, R_9 은 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌 또는 중합도가 2-20인 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌임)이고;

상기 화학식 (IIID)의 표면 개질 화합물에서, R_{10} 은 C_1-C_8 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 두 그룹 X 및 X'은 알킬 사슬내 동일한 탄소 원자 또는 알킬 사슬내 상이한 탄소 원자에 결합할 수 있고, $-L_5-$ 는 $-(L_1)_n-$ 또는 $-R_8-$ (여기서, R_8 및 $(L_1)_n$ 은 화학식 IIIA에 대하여 상기에서 정의한 바와 같음)인 결합 그룹이며, R_{11} 은 C_1-C_4 알킬렌이고;

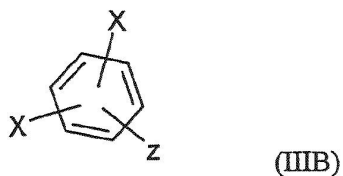
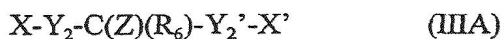
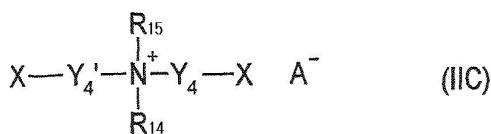
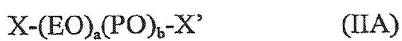
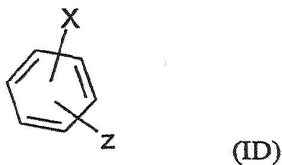
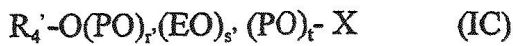
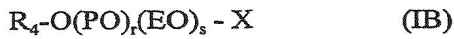
상기 화학식 (IVA)의 표면 개질 화합물에서, Y 및 Y'은 독립적으로 상기 정의한 바와 같은 $-(L_1)_n-$ 또는 상기 정의한 바와 같은 그룹 $-(L_2)-R_9$ -의 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{10} 알킬렌 그룹, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 중합체 사슬인 마이크로 캡슐.

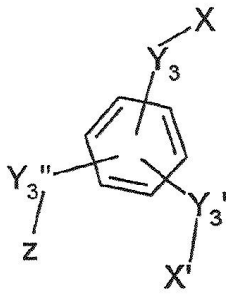
청구항 28

중합체 수지로 된 고체 투과성 겹질 내에 싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 마이크로캡슐로서, (a) 상기 중합체 수지는 이소시아네이트 중합 반응에 의해 제조되고, 상기 중합체 수지는 벽-형성 물질 내의 이소시아네이트 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖거나; 또는

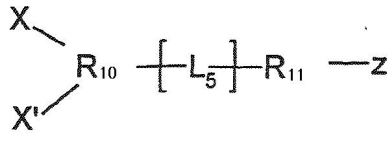
(b) 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 메틸올 (-CH₂OH) 그룹이 C₄-C₁₀ 알칸올과의 반응으로 부분적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 중합 반응에 의해서 제조되고, 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 벽-형성 물질 내의 메틸올 또는 에테르화된 메틸올 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖고;

상기 표면 개질 화합물은 화학식 (IA), (IB), (IC), (ID), (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA), (IIIB), (IIIC), (IIID) 또는 (IVA)를 갖는 화합물로부터 선택되거나, 또는 상기 표면 개질 화합물은 소듐 설포이소프탈산, 아디프산, 시클로헥산 디메탄올, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 750) 및 트리메틸올 프로판올 반응시켜서 150 내지 170 범위의 히드록실 수를 갖는 산물을 생성하여 제조된 설포네이트 폴리에스테르 폴리올이고;

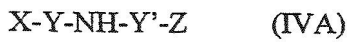




(III C)



(III D)



상기 화학식 (IA) 내지 (IV A)에서, Z가 존재하는 경우라면, Z는 4차 암모늄 또는 베타인 (betaine)이고;

X, X'는, 각각 독립적으로, 하이드록실, 티올, 그룹 -NHA (식중, A는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬임) 또는 그룹 -CO-OR (식중, R은 수소, 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티 또는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르 또는 티오에테르 그룹 또는 이들의 조합에 의해 결합 또는 치환된 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티임)이고;

상기 화학식 (IA)의 표면 개질 화합물에서, Y₁은 X 및 Z를 결합하는 모이어티이고, 1-20의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 사슬 (chain)이거나, 나프틸, 싸이클로펜틸 또는 싸이클로헥실이고;

상기 화학식 (IB)의 표면 개질 화합물에서, R₄는 C₁-C₄ 알킬인 말단-캡핑 (end-capping) 그룹이고, r 및 s는 독립적으로 0 내지 3000이며, 단, s는 0이 아니고, r+s의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, 또한, E0 및 P0는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IC)의 표면 개질 화합물에서, R_{4'}은 C₁-C₄ 알킬인 말단-캡핑 그룹이고, r', s' 및 t는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, s는 0이 아니고, r'+s'+t의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (ID)의 표면 개질 화합물에서 X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같거나, 또는, X 및 Z가 함께 반응할 수 있는 인접 치환체일 경우, 상기 반응 조건 하에서 개환 (ring-opening) 할 수 있는 환식 무수물을 형성할 수 있고;

상기 화학식 (IIA)의 표면 개질 화합물에서, a 및 b는 각각 0 내지 3000이며, 단, a는 0이 아니고, a+b의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIB)의 표면 개질 화합물에서, a', b' 및 c는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, b는 0이 아니고, a'+b'+c의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIC)의 표면 개질 화합물에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁₄ 및 R₁₅는 수소, C₁ 내지 C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 아릴; C₁-C₄ 알킬, 니트로 또는 할로젠으로 치환된 아릴; C₁-C₄ 아랄킬; 각 아릴 그룹이 C₁-C₄ 알킬, 니트로 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₄ 및 Y_{4'}은 -R₈- 또는 -R₇-(L₁)_n-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로젠으로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시알킬렌 그룹이고, n은 2-20이며, A-

적당한 음이온이고;

상기 화학식 (IIIA)의 표면 개질 화합물에서, R₆는 수소, C₁-C₄ 알킬 그룹 또는 에테르 또는 할로겐으로 치환된 C₁-C₄ 알킬 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₂ 및 Y₂'은 독립적으로 -R₇-(L₁)_n-, -R₈-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로겐으로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌이며, n은 2-20이고;

상기 화학식 (IIIB)의 표면 개질 화합물에서, X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같고;

상기 화학식 (IIIC)의 표면 개질 화합물에서, Y₃, Y₃' 및 Y₃"은 독립적으로 각 X, X' 및 Z와 고리 구조 간의 직접 결합을 나타내거나, 그룹 -(L₂)-R₉ (여기서, L₂는 에스테르 결합 그룹 -C(O)-O-이고, R₉은 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌 또는 중합도가 2-20인 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌임)이고;

상기 화학식 (IIID)의 표면 개질 화합물에서, R₁₀은 C₁-C₈ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 두 그룹 X 및 X'은 알킬 사슬내 동일한 탄소 원자 또는 알킬 사슬내 상이한 탄소 원자에 결합할 수 있고, -L₅-는 -(L₁)_n- 또는 -R₈- (여기서, R₈ 및 (L₁)_n은 화학식 IIIA에 대하여 상기에서 정의한 바와 같음)인 결합 그룹이며, R₁₁은 C₁-C₄ 알킬렌이고;

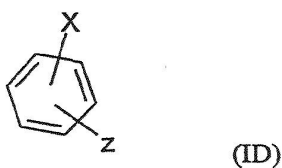
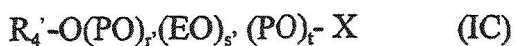
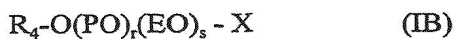
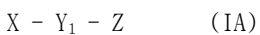
상기 화학식 (IVA)의 표면 개질 화합물에서, Y 및 Y'은 독립적으로 상기 정의한 바와 같은 -(L₁)_n- 또는 상기 정의한 바와 같은 그룹 -(L₂)-R₉-의 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₀ 알킬렌 그룹, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 중합체 사슬인 마이크로 캡슐.

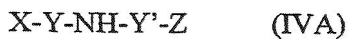
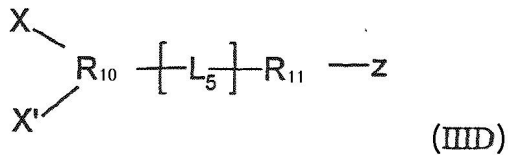
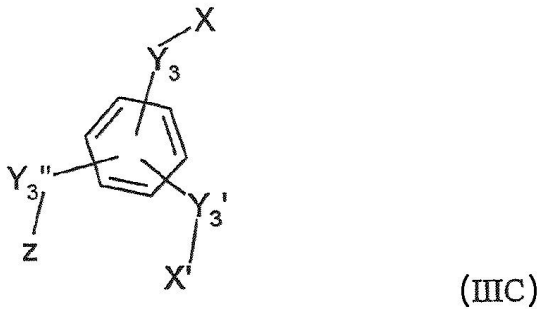
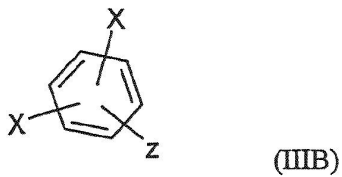
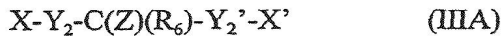
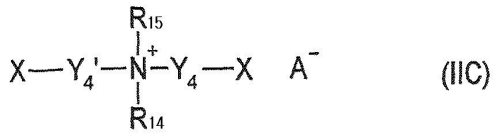
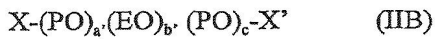
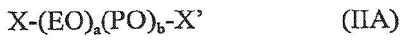
청구항 29

중합체 수지로 된 고체 투과성 껍질 내에 싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 마이크로캡슐로서, (a) 상기 중합체 수지는 이소시아네이트 중합 반응에 의해 제조되고, 상기 중합체 수지는 벽-형성 물질 내의 이소시아네이트 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖거나; 또는

(b) 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 메틸올 (-CH₂OH) 그룹이 C₄-C₁₀ 알칸올과의 반응으로 부분적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 중합 반응에 의해서 제조되고, 상기 중합체 수지는 우레아-포름알데하이드 벽-형성 물질 내의 메틸올 또는 에테르화된 메틸올 모이어티와 반응하는, 하기 정의된 -X 모이어티를 갖는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 갖고;

상기 표면 개질 화합물은 화학식 (IA), (IB), (IC), (ID), (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA), (IIIB), (IIIC), (IIID) 또는 (IVA)를 갖는 화합물로부터 선택되거나, 또는 상기 표면 개질 화합물은 소듐 설포이소프탈산, 아디프산, 시클로헥산 디메탄올, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 750) 및 트리메틸올 프로판올 반응시켜서 150 내지 170 범위의 히드록실 수를 갖는 산물을 생성하여 제조된 설포네이트 폴리에스테르 폴리올이고;





상기 화학식 (IA) 내지 (IVA)에서, Z가 존재하는 경우라면, Z는 옥시에틸렌 또는 옥시에틸렌 함유 중합체이고; X, X'는, 각각 독립적으로, 하이드록실, 티올, 그룹 -NHA (식중, A는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬임) 또는 그룹 -COOR (식중, R은 수소, 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티 또는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르 또는 티오에테르 그룹 또는 이들의 조합에 의해 결합 또는 치환된 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티임)이고;

상기 화학식 (IA)의 표면 개질 화합물에서, Y₁은 X 및 Z를 결합하는 모이어티이고, 1-20의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 사슬 (chain)이거나, 나프틸, 싸이클로펜틸 또는 싸이클로헥실이고;

상기 화학식 (IB)의 표면 개질 화합물에서, R₁는 C₁-C₄ 알킬인 말단-캡핑 (end-capping) 그룹이고, r 및 s는 독립적으로 0 내지 3000이며, 단, s는 0이 아니고, r+s의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, 또한, EO 및 PO는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IC)의 표면 개질 화합물에서, R₁'은 C₁-C₄ 알킬인 말단-캡핑 그룹이고, r', s' 및 t는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, s는 0이 아니고, r'+s'+t의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, EO 및 PO는, 각

각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (ID)의 표면 개질 화합물에서 X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같거나, 또는, X 및 Z가 함께 반응할 수 있는 인접 치환체일 경우, 상기 반응 조건 하에서 개환 (ring-opening) 할 수 있는 환식 무수물을 형성할 수 있고;

상기 화학식 (IIA)의 표면 개질 화합물에서, a 및 b는 각각 0 내지 3000이며, 단, a는 0이 아니고, a+b의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIB)의 표면 개질 화합물에서, a', b' 및 c는 독립적으로 0 내지 2000이며, 단, b는 0이 아니고, a'+b'+c의 총수가 7 내지 3000인 것을 조건으로 하고, E0 및 P0는, 각각, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타내고;

상기 화학식 (IIC)의 표면 개질 화합물에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁₄ 및 R₁₅는 수소, C₁ 내지 C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 아릴; C₁-C₄ 알킬, 니트로 또는 할로젠으로 치환된 아릴; C₁-C₄ 아랄킬; 각 아릴 그룹이 C₁-C₄ 알킬, 니트로 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₄ 및 Y₄'은 -R₈- 또는 -R₇-(L₁)_n-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로젠으로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시알킬렌 그룹이고, n은 2-20이며, A-는 적당한 음이온이고;

상기 화학식 (IIIA)의 표면 개질 화합물에서, R₆는 수소, C₁-C₄ 알킬 그룹 또는 에테르 또는 할로젠으로 치환된 C₁-C₄ 알킬 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₂ 및 Y₂'은 독립적으로 -R₇-(L₁)_n-, -R₈-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 할로젠으로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 결합 그룹, 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌이며, n은 2-20이고;

상기 화학식 (IIIB)의 표면 개질 화합물에서, X 및 Z는 전술하여 정의된 바와 같고;

상기 화학식 (IIIC)의 표면 개질 화합물에서, Y₃, Y₃' 및 Y₃"은 독립적으로 각 X, X' 및 Z와 고리 구조 간의 직접 결합을 나타내거나, 그룹 -(L₂)-R₉ (여기서, L₂는 에스테르 결합 그룹 -C(O)-O-이고, R₉은 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌 또는 중합도가 2-20인 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌임)이고;

상기 화학식 (IIID)의 표면 개질 화합물에서, R₁₀은 C₁-C₈ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 두 그룹 X 및 X'은 알킬 사슬내 동일한 탄소 원자 또는 알킬 사슬내 상이한 탄소 원자에 결합할 수 있고, -L₅-는 -(L₁)_n- 또는 -R₈- (여기서, R₈ 및 (L₁)_n은 화학식 IIIA에 대하여 상기에서 정의한 바와 같음)인 결합 그룹이며, R₁₁은 C₁-C₄ 알킬렌이고;

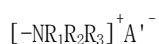
상기 화학식 (IVA)의 표면 개질 화합물에서, Y 및 Y'은 독립적으로 상기 정의한 바와 같은 -(L₁)_n- 또는 상기 정의한 바와 같은 그룹 -(L₂)-R₉-의 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₀ 알킬렌 그룹, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 중합체 사슬인 마이크로 캡슐.

청구항 30

제27항에 있어서, Z는 -Z⁻ 음이온을 제공하는 염으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 31

제28항에 있어서, Z는 하기 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐:



단, 상기 식중, R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이고, A' 은 적당한 무기 또는 유기 음이온이며, 단, R_1 , R_2 및 R_3 중 하나 이하가 수소이다.

청구항 32

제29항에 있어서, Z는 옥시에틸렌 중합체이거나, 또는 옥시에틸렌 대 옥시프로필렌의 몰비가 1 이상인 랜덤 또는 블록 옥시에틸렌/옥시프로필렌 공중합체인 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 33

제27항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 수지는 이소시아네이트 중합 반응으로 제조되고, 상기 이소시아네이트 벽-형성 물질은 톨릴렌 디이소시아네이트 또는 이의 이성질체, 페닐렌 디이소시아네이트 또는 이의 이성질체, 비페닐렌 디이소시아네이트 또는 이의 이성질체, 폴리메틸렌폴리페닐렌이소시아네이트 (PMPPi), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HMDI) 또는 이의 삼량체 또는 이소포론디이소시아네이트(IPDI)인 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 벽 형성 물질에 대한 상기 표면 개질 화합물의 비율을, 그룹 -X 전체에 대하여 상기 벽 형성 물질 내 존재하는 총 이소시아네이트 그룹이 과량으로 존재하도록 한 것임을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 벽-형성 물질 내 총 -NCO 모이어티(들) 대 상기 표면 개질 화합물 내 총 반응성 -X 모이어티(들)의 몰비가 2:1-25:1인 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 36

제27항 또는 제32항에 있어서, 상기 중합체 수지는 우레아 포름알데하이드 예비중합체의 중합 반응으로 제조되고, 상기 표면 개질 화합물 대 상기 우레아 포름알데하이드 예비중합체 내 우레아-포름알데하이드 반복 단위수의 몰비가 1:40-1:4인 마이크로캡슐.

청구항 37

벽-형성 물질의 중합 반응에 의해 제조된 중합체 수지의 고체 투과성 껍질 내 분산 물질을 캡슐화하는 개질 방법으로서,

(a) 상기 중합체 수지가 이소시아네이트 중합 반응에 의해 제조되는 경우, 상기 중합체 수지에 상기 벽-형성 물질 내의 이소시아네이트 모이어티와 반응하는, 제27항에서 정의된 바와 같은 -X 모이어티를 갖는, 하나 이상의 제27항에서 정의된 표면 개질 화합물을 도입하는 단계; 또는

(b) 상기 중합체 수지가 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 메틸올 (-CH₂OH) 그룹이 C₄-C₁₀ 알칸올과의 반응으로 부분적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 중합 반응에 의해서 제조되는 경우, 상기 중합체 수지에 상기 우레아 포름알데하이드 벽 형성 물질 내의 메틸올 또는 에테르화된 메틸올 모이어티와 반응하는, 제27항에서 정의된 바와 같은, -X 모이어티를 갖는, 하나 이상의 제27항에서 정의된 표면 개질 화합물을 도입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,

- a) 상기 표면-개질 화합물을 하나 이상의 벽-형성 물질과 반응시켜 개질된 표면-활성 중간물을 얻는 단계;
- b) 상기 캡슐화될 물질, 상기 개질된 표면-활성 중간물을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;
- c) 물을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 유기 용액의 유액 (emulsion)을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 상기 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및

d) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열함으로써, 상기 수성 용액과의 계면에서 별개 소적들의 유기 용액 내 상기 개질된 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응, 경화반응, 또는 중합반응과 경화반응 모두를 일으켜서, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 중합체 껍질로 이루어지고, 그 내부에 상기 표면 개질 화합물이 도입된 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계, 또는 d)의 대안으로서,

e) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 유기 용액 또는 오일 상이 추가의 벽-형성 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제38항 또는 제39항에 있어서, 상기 연속 상 수성 용액이 보호 콜로이드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제38항 또는 제39항에 있어서, 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열한 후, 상기 유액의 pH를 적절한 값으로 조절하여 벽 형성이 실질적으로 완성되게 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

제37항에 있어서,

a) 상기 캡슐화될 물질, 상기 표면 개질 화합물 및 벽-형성 물질을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;

b) 물을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 상기 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및

c) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열함으로써, 상기 수성 용액과의 계면에서 별개 소적들의 유기 용액 내 상기 개질된 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응, 경화반응, 또는 중합반응과 경화반응 모두를 일으켜서, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 개질 중합체 껍질로 이루어진 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계, 또는 c)의 대안으로서,

d) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 연속 상 수성 용액이 보호 콜로이드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

제42항 또는 제43항에 있어서, 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열한 후, 상기 유액의 pH를 적절한 값으로 조절하여 벽 형성이 실질적으로 완성되게 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45

제37항에 있어서,

a) 상기 캡슐화될 물질 및 상기 벽-형성 물질을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;

b) 물 및 상기 표면-개질 화합물(들)을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 상기 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 상기 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및

c) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열함으로써, 상기 표면 개질 분자(들)이 상기 벽을 형성하도록, 상기 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응, 경화반응, 또는 중합반응과 경화반응 모두를 일으켜서, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 개질 중합체 껍질로 이루어진 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열한 후, 상기 유액의 pH를 적절한 값으로 조절하여 벽 형성이 실질적으로 완성되게 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

제37항에 있어서,

- a) 상기 캡슐화될 물질 및 제1 벽-형성 물질(들)을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;
- b) 물 및 표면-개질 화합물(들)을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 상기 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있고, 상기 표면 개질 화합물(들)은 상기 유기 상과 상기 벽 형성 물질의 계면에서 반응하는 단계; 및
- c) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 상기 제1 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 제2 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 48

제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 따른 표면 개질 화합물과, 이소시아네이트 벽 형성 물질, 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 메틸올 (-CH₂OH) 그룹이 C₄-C₁₀ 알칸올과의 반응으로 부분적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 반응 산물.

청구항 49

제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캡슐화된 물질이 농약, 잉크, 염료, 생물학적 활성 물질 또는 약물인 것을 특징으로 하는 마이크로캡슐.

청구항 50

제37항에 있어서, 상기 캡슐화된 물질이 농약, 잉크, 염료, 생물학적 활성 물질 또는 약물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 51

농약의 토양 이동성 (soil mobility)을 개질하기 위한 방법으로서, 상기 농약을 제37항 내지 제39항, 제42항, 제43항 및 제45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 따른 개질 방법에 의해서 캡슐화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 나노 및 마이크론 크기(총체적으로 마이크로캡슐)의 캡슐 및 이들의 제조 방법에 관한다. 더 구체적으로 본 발명은 캡슐화 껍질내에 표면 개질 화합물이 내포되어 있어 다수의 이점을 가지는 개질된 캡슐 벽을 형성하는, 실질적으로 수중 불용성인 액체 물질의 캡슐화된 소적에 관한다. 또한, 본 발명은 중간 과정을 포함하는 이러한 캡슐의 제조 방법 및 이들의 사용 방법에 관한다.

배경기술

<2> 액체, 고체 및 용매내 용해되거나 현탁된 고체의 폐속 또는 빠른 방출 및 서방형 또는 조절된 방출 둘다에 마이크로캡슐을 사용하는 것은 제약, 특수화학 및 농업을 포함하는 화학 업계에 널리 공지되어 있다. 농업에서,

이들 방출 기술은 제조제, 살충제, 살균제, 살박테리아제 및 비료의 효율을 개선시켰다. 비농업 용도는 캡슐화한 염료, 잉크, 약물, 조미제 및 방향제를 포함하였다.

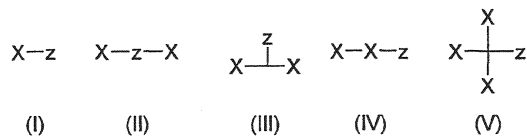
- <3> 마이크로캡슐 벽을 제조하는데 사용하는 물질은 일반적으로 수지 중간물 또는 단량체에서 취한다. 벽은 다공성인 경향이 있고 벽을 통한 확산 속도를 조절하거나 느리게 하여 주위 매질에 갇힌 물질을 방출할 수 있을 것이다. 이와는 다르게 캡슐은 벽내 가교-결합을 개질함으로써 주위 매질에 물질을 빠르게 방출할 수 있도록 디자인할 수 있을 것이다. 또한, 캡슐화된 물질은 벽에 축적된 유도 메커니즘을 이용하여 조절된 방식 또는 쾌속 방식으로 방출될 수 있을 것이다. 조절된 방식 또는 쾌속 방식 외에, 벽은 또한 젖은 토양과 같은 물-함유 매질 및 물에 수분혼화성 액체의 분산을 용이하게 하는 역할을 한다. 이러한 식으로 캡슐화된 소적들은 특히 농업에 유용하다.
- <4> 물질을 캡슐화하는 여러가지 방법은 이전에 개발되었다. 이들 방법은 물리적 방법, 상 분리 방법 및 계면 반응 방법의 세 카테고리로 크게 나눌 수 있다. 물리적 방법 카테고리에서, 마이크로캡슐 벽 물질 및 코어 입자들은 물리적으로 함께 도입되어 코어 입자 주위에 벽 물질이 흘러 들어가 마이크로캡슐을 형성한다. 상 분리 카테고리에서, 마이크로캡슐은 불혼화성 연속 상에 코어 물질을 유화 또는 분산시킴으로써 만들어지는데 벽 물질은 용해되어 이윽테면 코어 입자 주위에 증착 및 코아세르베이션에 의하여 연속 상으로부터 물리적으로 분리된다. 계면 반응 카테고리에서, 코어 물질은 불혼화성 연속 상에 유화 또는 분산된 다음 계면 중합 반응이 코어 입자 표면에 야기되어 마이크로캡슐이 형성된다.
- <5> 상기 방법은 용도가 다르다. 분무 건조, 분무 냉각 및 스프레이 분무 피복과 같은 물리적 방법은 용매 증발 또는 냉각과 관련된 휘발 손실 및 오염 조절 문제로 인하여, 대부분의 조건하에 생성물 전부가 캡슐화되지 못하고 중합체 입자 모두가 생성물 코어를 함유하는 것이 아니므로 생성물의 마이크로캡슐의 용도가 제한된다. 상 분리 기술은 공정 조절 및 생성물 로딩 제한으로 어려움을 겪는다. 재생가능한 상 분리 조건을 얻는 것이 어려울 수 있고 상-분리된 중합체가 선호적으로 코어 소적들을 습윤시키도록 하는 것이 어려울 수 있을 것이다.
- <6> 계면 중합 반응 방법은 해충제의 마이크로캡슐을 위해 농업 분야에서 사용하는 가장 적당한 방법으로 증명되었다. 이들은 여러가지 타입의 계면 반응 기술이다. 한 형태의 계면 축합 중합 마이크로캡슐화 방법에서, 오일 및 수성 상으로부터의 단량체를 각각 오일/물 계면에 함께 도입하여 축합 반응으로 마이크로캡슐 벽을 형성한다("2상 중합"). 일반적으로 이러한 반응은 제2 단량체 상의 아민과 같은 제2 성분과 한 단량체의 이소시아네이트 성분의 축합을 포함한다.
- <7> 또다른 타입의 중합 반응, 인시투 계면 축합 중합 반응에서는, 벽-형성 단량체 또는 예비중합체는 모두 한 상(경우에 따라 오일 상 또는 수성 상일 수 있음)에 포함된다. 한 방법에서 오일은 물 및 표면-활성제를 포함하는 연속 또는 수성 상 용액에 분산된다. 유기 상은 유화법으로 수성 상 전체에 별개의 소적들로 분산되는데 별개의 유기 상 소적들 및 주위 연속 수성 상 용액 간에는 계면이 형성된다. 벽-형성 물질의 인시투 축합 및 유기-수성 상 계면에서의 중합체 경화는 임의로 pH를 조절하면서 약 20-80°C의 온도로 용액을 가열함으로써 개시할 수 있을 것이다. 가열은 단량체 또는 예비중합체가 인시투 축합을 완결하여 유기 코어 물질을 감싸는 고체 투과성 중합체 껍질로 된 캡슐로 유기 소적들을 전환시킬 수 있기에 충분한 시간동안 일어난다.
- <8> 이러한 다수의 인시투 축합은 이소시아네이트 성분을 함유한다. 예를들어 미국 특허 제4,285,720호에 예시된 바와 같이 업계에 공지된 인시투 축합으로 제조된 한 타입의 마이크로캡슐은 벽-형성 물질로서 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및/또는 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(PMPPI)와 같은 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 사용을 포함하는 폴리우레아 마이크로캡슐이다. 폴리우레아 마이크로캡슐의 제조에서, 벽-형성 반응은 이소시아네이트 그룹이 계면에서 가수분해하여 아민(이것은 차후 가수분해되지 않은 이소시아네이트 그룹과 반응하여 폴리우레아 마이크로캡슐 벽을 형성함)을 형성하는 고온으로 용액을 가열함으로써 개시된다.
- <9> 이소시아네이트는 H. Ulrich, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ISOCYANATES, 영국, 치체스터, John Wiley & Sons(1996)에 기술되어 있는 바와 같은 단일중합, 올리고머화, 고리부가, 삽입 및 친핵 반응과 같은 다수 형태의 화학적 전환을 거칠 수 있을 것이다. 마이크로캡슐 벽 형성의 맥락에서, 친핵 반응이 가장 중요하다. 일반적인 친핵물은 카복실, 티올, 활성 메틸렌, 하이드록실 및 아미노 그룹을 포함한다.
- <10> -NCO 그룹이 '마스크'된 이소시아네이트의 사용은 이 중합체 화학에 널리 공지되어 있다. 예를들어, -NCO 그룹을 여러 분자(BH)와 반응시켜 Wicks & Wicks의 PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, 36권, 148-72페이지(1999)에 기술된 바와 같은 블로킹된 이소시아네이트(RHNCOB)를 얻을 수 있을 것이다. 블로킹된 이소시아네이트는 친핵물과의 추가 반응으로 탈블로킹될 수 있을 것이다:

- <11> $RNCO + BH \rightarrow R-NH-CO-B$
- <12> $R-NH-CO-B + NuH \rightarrow R-NH-CO-Nu + BH$
- <13> 본 발명에 블록킹된 이소시아네이트의 사용을 배제하지 않으나, 이 방법은 통상적으로 탈블록킹 반응에 비교적 고온을 요하고(100°C 초과) 블록킹제가 매질내로 방출되므로 바람직하지 않다.
- <14> 이소시아네이트 그룹의 반응을 포함하지 않는 인시투 축합으로 제조된 또다른 형태의 마이크로캡슐은 미국 특허 제4,956,129 및 제5,332,584호에 예시된다. 통상적으로 "아미노플라스트" 마이크로캡슐로 칭해지는 이들 마이크로캡슐은 에테르화된 우레아-포름알데하이드 수지 또는 예비중합체의 자기-축합으로 제조되는데 약 50-98%의 메틸올 그룹이 C₄-C₁₀ 알콜(바람직하게는 n-부탄올)로 에테르화되었다. 예비중합체는 오일/물 유액의 유기 상에 가해지거나 포함된다. 예비중합체의 자기-축합은 저 pH에서 열의 작용하에 일어난다. 마이크로캡슐을 제조하기 위하여, 2-상 유액의 온도를 약 20-90°C, 바람직하게는 약 40-90°C, 가장 바람직하게는 약 40-60°C의 값으로 올린다. 시스템에 따라, pH 값은 적절한 수준으로 조절할 수 있을 것이다. 본 발명의 목적에서 약 1.5-3의 pH가 적절하다.
- <15> 이러한 인시투 축합으로 제조된 마이크로캡슐은 수성 상에 반응성 잔기가 남아있지 않고 멤브레인이 매우 효율적인 것 뿐만 아니라 제조 비용이 낮고 해충제 로딩이 높다는 이점이 있다.
- <16> 이용되는 방법의 형태를 막론하고, 최종 캡슐화된 생성물은 포장되어 다수의 형태로 사용될 수 있을 것이다. 예를들어, 이들은 물 또는 또다른 수성 매질과 같은 액체내 마이크로캡슐의 현탁액(일반적으로 현탁 농축물로 일컬음) 형태로 사용할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 이들은 포장되어 건조 마이크로캡슐(예를들어, 분무 건조, 평판 건조, 드럼 건조 또는 기타 건조 방법과 같은 기술로 액체내 마이크로캡슐의 현탁액으로부터 제조)로 사용될 수 있을 것이다. 제3의 방식에서, 이들은 마이크로캡슐을 함유하는 정제, 테이프 또는 과립과 같은 기타 고체 조제물로 조합될 수 있을 것이다. 이들 형태의 조제물은 모두 일반적으로 농업용 분무 탱크와 같은 장치내 액체 매질(통상적으로 물)에 이들을 가함으로써 사용한다. 현탁 농축물 형태로 마이크로캡슐과 함께 포장되든 분무 탱크 또는 기타 도포 장치내에서 사용되든 액체 매질은 종종 물 외에 습윤제, 분산제, 유화제, 보호 콜로이드 또는 콜로이드 안정화제 및 표면 활성제 또는 계면활성제를 포함하는 여러가지 성분을 가진다. 보호 콜로이드가 마이크로캡슐 제조 방법에 사용되고 침강시 캡슐의 재분산을 도울 뿐만 아니라 벽 형성후 캡슐의 응집 또는 캡슐화 전에 오일 소적들의 응집을 막는 역할을 한다. 계면활성제는 사용되는 계면활성제의 형태에 따라 여러가지 작용을 한다. 이들은 벽의 침투성을 변화시키는 것, 캡슐 분산을 돕는 것, 습윤제로서 작용하는 것, 발포를 감소시키거나 제거하는 것, 도포되는 표면에 대한 캡슐의 접촉성에 영향을 주는 것등을 포함한다. 일차적으로, 계면활성제는 전구체 유액의 제조에 유리 비결합 유화제로 작용한다. 그러나, 혹종의 조건에서 보호 콜로이드, 계면활성제 및 유화제는 마이크로캡슐로부터 탈착 또는 분리될 수 있어 효과적으로 작용하지 못한다.
- <17> 발명의 요약
- <18> 하나 이상의 벽-형성 화합물("표면-개질 제제"로 칭함)은 벽-형성 물질과의 반응 덕으로 마이크로캡슐 벽에 포함되어 내재 계면활성제 및/또는 콜로이드 안정 특성을 가지는 개질된 마이크로캡슐 표면을 만들 수 있음을 발견하였다. 본 발명의 바람직한 화합물은 표면 활성 및/또는 콜로이드 안정화 특성이 약하거나 없으나 분자 구조내에 표면 활성을 부여할 수 있는 하나 이상의 성분을 함유한다.
- <19> 미국 특허 제6,022,501호(American Cyanamid Company에 부여됨)는 유리 카복실산 그룹이 껍질 벽에 포함될 수 있도록 가교-결합된 아미노 수지 마이크로캡슐 벽 또는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아미드/폴리에스테르의 형성시 유액내 폴리에시드 할라이드를 도입시켜 얻어지는 pH-감지성 마이크로캡슐에 대하여 기술하고 있다. 이러한 마이크로캡슐은 pH 1-5.5에서 안정하고 약 5.5 보다 큰 pH에서 내용물을 방출한다.
- <20> 미국 특허 제5,925,464호(Dow AgroSciences사에 부여됨)는 살충제 물질을 캡슐화하는 방법으로서, 활성 물질을 함유하는 마이크로캡슐을 폴리비닐 알콜("PVA") 존재하에 이소시아네이트/폴리아미드 반응을 포함하는 계면 다축합 반응으로 얻는 방법에 대하여 기술하고 있다. 이 문헌에 의하면 펜던트 -OH 그룹을 가지는 PVA가 이소시아네이트와 반응하여 중합체 마이크로캡슐 벽내로 폴리우레탄 그룹을 포함시킨다고 한다.
- <21> 미국 특허 제6,020,066호(Bayer AG사에 부여됨)는 폴리우레아 및 폴리이미노우레아의 벽을 가지는 마이크로캡슐을 제조하는 방법으로서, 벽이 NH₂ 그룹을 함유하는 가교결합제와 이소시아네이트의 반응 생성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법을 기술한다. 벽 형성에 필요한 가교결합제는 디- 또는 폴리아민, 디올, 폴리올, 다

관능 아미노 알콜, 구아니딘, 구아니딘 염 및 이로부터 유도된 화합물을 포함한다. 이들 제제는 상 접촉면에서 이소시아네이트 그룹과 반응하여 벽을 형성할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <24> 상기한 종래의 마이크로캡슐 방법에 본 발명의 개념을 사용함으로써 캡슐의 특성을 바꾸는 개질된 화학 구조를 얻을 수 있음이 밝혀졌다. 본 방법은 일반적으로 표면 활성을 전혀 또는 거의 보이지 않으나 마이크로캡슐 벽에 화학적으로 결합할 경우 표면 활성을 낼 수 있는 하나 이상의 모이어티를 함유하는 표면 개질 화합물을 사용한다. 따라서, 이러한 화합물이 캡슐 벽에 포함될 경우, 증대된 특성을 가지는 캡슐이 얻어진다.
- <25> 본 발명 마이크로캡슐의 가장 간단한 형태는 하나 이상의 단량체 또는 올리고머 또는 중합체 화합물로 된 벽으로 캡슐화된 코어 물질로 이루어지는데, 상기 벽은 캡슐의 특성에 영향을 주는 하나 이상의 제제를 포함하도록 개질된 것이다.
- <26> 따라서, 본 발명은 중합체 수지로 된 고체 투과성 껍질내에 싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 마이크로캡슐을 제공하는데, 상기 중합체 수지는 하나 이상의 표면 개질 화합물을 내포하며 상기 표면 개질 화합물은 하기 화학식 (I), (II), (III), (IV) 또는 (V)에서 선택된다:



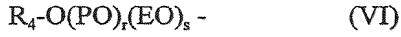
- <27>
- <28> [식중, Z는 상기 마이크로캡슐의 표면 특성을 개질하는데 기여하는 모이어티이고 각 X는 독립적으로 벽-형성 물질과 반응할 수 있는 관능 모이어티이며, X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 선들로 나타내어지는 모이어티는 분자량이 50-400으로서 선택적으로 내부 결합된 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 설포아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스포아미드 그룹 또는 이의 조합물을 함유하는 선택적으로 치환된 아릴, 하이드로카빌 또는 이환식 유닛 또는 이들의 조합물일 수 있음.
- <29> -X는 바람직하게는 하이드록실, 티올, 아미노 또는 카보실레이트이다. X가 아미노일 경우, 바람직하게는 그룹 -NHA(식중, A는 수소, 또는 C₁-C₄ 알킬임)이다. X가 카복실레이트일 경우, 적당하게는 그룹 -CO-OR(식중, R은 수소 또는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르 또는 티오에테르 그룹 또는 이들의 조합에 의해, 선택적으로, 결합 또는 치환된 1-30 탄소 원자를 가지는 하이드로카빌 모이어티임)이다. R이 이소시아네이트 벽-형성 시스템을 위한 수소인 것이 바람직하다. 아미노플라스트 벽-형성 시스템에 대하여, R은 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₁₂ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다. 상기 구조(IV)에서, 그룹 -X-는 벽-형성 물질과의 반응을 거칠 수 있어야 하는데 아미노 결합 그룹 -NH-가 바람직하다. 하나 이상의 -X 모이어티가 존재할 경우, 각 그룹 X는 동일하거나 상이할 수 있을 것이다.
- <30> 본 발명의 표면 개질 화합물은 마이크로캡슐 표면에 표면 활성을 부여할 수 있는 하나 이상의 관능 그룹(Z로 표시)을 함유한다. 그룹 Z의 성질은 본 발명의 바람직한 시스템인 수중유 (oil-in-water) 시스템에 대해, 마이크로캡슐의 제조 방법에서 연속 수성 상과 강하게 상호작용할 수 있도록 한다. 그러나, 본 발명은 수중유 시스템과의 연결에도 유용하므로 그룹 Z는 유기 연속 상과 강하게 상호작용하여야 한다. Z는 전하를 띌 수도 있고 안 띌 수도 있으나 본 발명의 맥락에서 수중유 시스템 성질상 소수성이다. 바람직하게는 -Z는 설포네이트, 카복실레이트, 포스포네이트, 포스페이트, 4차 암모늄, 베타인, 옥시에틸렌 또는 옥시에틸렌-함유 중합체를 포함한다. -Z가 설포네이트, 카복실레이트, 포스포네이트 또는 포스페이트일 경우, 유리 산의 형태일 수 있을 것이나 바람직하게는 예를들어 알칼리 금속 염과 같은 염 형태(즉, -Z⁻음이온)로 존재한다. -Z가 4차 암모늄(본원에서 사용되는 표현)일 경우, 적당하게는 하기 구조를 가진다:



- <31>
- <32> [식중, R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고 A⁻는 할라이드 또는 아세테이트와 같은 적당한 무기 또는 유기 음이온임.
- <33> 하나 이하의 R이 수소인 것이 바람직하다. -Z가 양전하 또는 음전하를 띤 중일 경우 pH에 따라 전하를 띤 중

에서 이온화되지 않은 형태로 혹은 반대로 전환될 수 있을 것임을 이해할 것이다. 따라서, 예를들어 그룹 -Z를 함유하는 분자를 이온화되지 않은 형태로 포함시킨 다음 차후 이온화된 형태로 전환시키는 것이 편리할 수 있을 것이다.

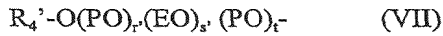
<34> -Z가 옥시에틸렌 또는 옥시에틸렌-함유 중합체일 경우, 바람직하게는 옥시에틸렌 대 옥시프로필렌의 비가 1 이상인 옥시에틸렌 중합체 또는 랜덤 또는 블록 옥시에틸렌/옥시프로필렌 공중합체인 것이 바람직하다. 따라서 일반적으로 Z는 하기 형태를 취할 수 있을 것이다:



<35>

<36> [식중, R_4 는 C_1-C_4 알킬, 특히 메틸과 같이 말단-캡핑(end-capping) 그룹이고 r 및 s는 독립적으로 0-3000, 더 바람직하게는 0-2000인데 s는 0이 아니고 r+s의 총수가 약 7-3000, 더 바람직하게는 약 10-2000인 것을 조건으로 하고, EO 및 PO는 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 각각 나타냄.

<37> 바람직하게는, r 및 s는 독립적으로 0-100인데, r+s의 총수가 약 10-100인 것을 조건으로 한다. r 및 s가 독립적으로 0-25이고 r+s의 총수가 10-25인 것이 특히 바람직하다. s가 r보다 큰 것이 바람직한데 예를들어 바람직하게는 r의 4배 이상이다. -Z가 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 공중합체를 나타낼 경우, 하기 구조를 가질 수 있을 것이다:



<38>

<39> [식중, R_4' 는 C_1-C_4 알킬, 특히 메틸과 같은 말단-캡핑 그룹이고 r', s' 및 t는 독립적으로 0-2000으로서 s'은 0이 아니고 r'+s'의 총수는 약 7-3000, 더 바람직하게는 약 10-2000인 것을 조건으로 하며, EO 및 PO는 각각 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌을 나타냄.

<40> s'은 바람직하게는 r'+t의 합보다 큰데, 예를들어 s'이 r'+t의 합의 4배 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는 r', s' 및 t는 독립적으로 0-100으로서, r'+s'+t의 총수가 약 10-100인 것을 조건으로 한다.

<41> Z가 화학식(II)의 구조 -Z-를 가질 경우, 적당하게는 하기 (IIA)에 도시한 바와 같은 화학식의 중합체를 함유하는 옥시에틸렌이다.

<42> X 및 Z는 동시에 둘다 카복실레이트가 아닌 것이 바람직하다.

<43> X 및 Z가 함께 반응할 수 있는 그룹, 예를들어 카복실레이트 및/또는 설포네이트일 경우 X 및 Z는 함께 벽-개질 반응 조건하에 링이 열릴 수 있는 링 구조를 형성할 수 있을 것이다.

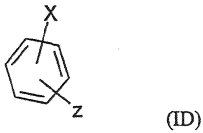
<44> X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 모이어티는 분자량이 50-4000인데, 선택적으로 내부 결합된 아미노, 에테르, 티오 에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설포아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물을 함유하는 선택적으로 치환된 아릴, 하이드로카빌 또는 이환식 단위 또는 이들의 조합물일 수 있을 것이다. $-C(CH_3)_2O-$ 단위와 같은 혹종의 에테르 그룹은 개질 분자의 오일 상내 용해를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 하나 이상의 관능 그룹 X가 존재할 경우, 그룹은 2-400, 더 바람직하게는 2-150 원자로 분리될 수 있을 것이다.

<45> X 및 Z를 결합하는 모이어티는 바람직한 분자량이 70-2000이고 더 특별하게는 일반적으로 단독으로 또는 조합으로 아래를 포함한다:

<46> ●링(들)내에 3-14개의 탄소 원자들을 가지는 하나 이상의 포화 또는 불포화 지방족 또는 방향족 탄소환식 그룹을 선택적으로 함유하는 총 1-400, 바람직하게는 2-200, 더 바람직하게는 2-100 탄소 원자들을 가지는 하나 이상의 직쇄 또는 분지쇄 방향족 사슬(상기에서, 지방족 또는 탄소환식 탄소는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설포아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물로 선택적으로 내부 결합되거나 치환됨). 선택적으로 존재하는 링 구조의 예시적 예는 페닐, 나프틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실등을 포함한다.

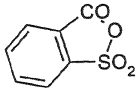
<47> ●하나 이상의 알킬, 할로젠, 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설포아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물로 선택적으로 결합되거나 치환된 하나 이상의 알케닐 또는 알키닐 그룹

- <48> ●하나 이상의 알킬, 할로젠, 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설펜아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물로 선택적으로 결합되거나 치환되고, 독립적으로 질소, 산소, 황, 설펜 또는 설펜사이드(이를테면 테트라하이드로퓨릴, 피리딜등)에서 선택되는 1-3 이중원자를 함유하는, 4-10 원자의 링 사이즈를 가지는 하나 이상의 이환식 그룹
- <49> ●링(들)내 3-14 탄소 원자를 가지는 하나 이상의 포화 또는 불포화 지방족 또는 방향족 탄소환식 그룹(상기에서, 지방족 또는 탄소환식 탄소는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설펜아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물로 선택적으로 내부 결합되거나 치환됨). 링 구조의 예시적 예는 페닐, 나프틸, 싸이클로펜틸, 싸이클로헥실 등.
- <50> 선택적인 치환체인 알킬 그룹은 일반적으로 메틸, 에틸, 프로필등과 같이 1-8, 1-6, 1-4 또는 1-3의 탄소 원자를 가진다.
- <51> Z 및/또는 X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 모이어티의 성질은 (i)불연속 오일 상내 표면 개질 화합물의 용해도 및 캡슐화될 불연속 오일 상 및 연속 수성 상 간의 용해도 차, (ii) 선택 과정 및/또는 (iii)하기 보다 상세히 논의되는 바와 같이 개질된 캡슐의 특성에 영향을 준다.
- <52> 상기 일반 구조(I)-(IX)에서 X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 모이어티는 아래와 같은 표면 개질 화합물로 예시되거나 이에 한정되지 않는다.
- <53> 바람직한 구조(I)은 아래 화학식을 가진다:
- <54> $X - Y_1 - Z$ (IA)
- <55> [식중, Y₁은 X 및 Z를 결합하는 모이어티(이 경우 선은 결합을 나타냄)을 나타내고 -X 및 -Z는 앞서 정의한 바와 같음.
- <56> 화학식(IA)에서 Y₁은 X 및 Z를 결합하는 모이어티에 대하여 상기 나열한 결합 그룹 중 어느 것일 수 있으나 바람직하게는 1-20, 더 바람직하게는 2-10의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 결합 그룹; 또는 페닐, 나프틸, 싸이클로펜틸 또는 싸이클로헥실; 또는 Z가 옥시에틸렌 또는 옥시에틸렌-함유 중합체일 경우에는 X 및 Z 간의 직접 결합이다.
- <57> 따라서 Z가 옥시알킬렌 함유 중합체일 경우 구조(IA)는 하기 화학식을 가진다:
- <58> $R_4-O(PO)_r(EO)_s - X$ (IB)
- <59> [식중, R₄, r 및 s는 상기 화학식(VI)에 대하여 정의한 바와 같음.
- <60> -Z가 블록 공중합체일 경우, 구조(IA)는 하기 화학식을 가진다:
- <61> $R_4'-O(PO)_r(EO)_s (PO)_t - X$ (IC)
- <62> [식중, R₄', r', s' 및 t는 상기 화학식(VII)에 대하여 정의한 바와 같음.
- <63> X가 -OH인 화학식(IA) 화합물의 예는 분자량이 350-2000인 메톡시-폴리에틸렌 글리콜[MeO(EO)_nOH]이다. X가 아미노인 화학식(IA) 화합물의 다른 예는 JEFFAMINE XTJ-508[MeO(EO)_n(PO)_mNH₂](식중, n은 32, m은 10임). 분자량은 2000이다. (JEFFAMINE은 Huntsman의 상표명임).
- <64> Y₁이 알킬 결합 그룹인 화학식(IA) 화합물의 예는 타우린 소듐 염[H₂NCH₂CH₂SO₃Na], 2-머캅토에탄설펜산[HSCH₂CH₂SO₃H], 2-(디메틸아미노)-에탄티올 하이드로클로라이드[(CH₃)₂N⁺(H)CH₂CH₂SH]Cl⁻ 및 3-머캅토프로피온산[HSCH₂CH₂CO₂H] 및 이들의 염을 포함한다.
- <65> Y₁이 아릴 그룹과 같은 링 구조 그룹일 경우, 화학식(IA)내 치환체 X 및 Z는 예를들어 하기 와 같은 링내의 직접 치환체일 수 있을 것이다:



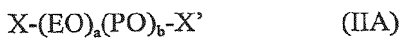
<66>

<67> X 및 Z가 카복실레이트 및/또는 설포네이트와 같이 함께 반응할 수 있는 인접 치환체일 경우, 상기 반응 조건하에서 개환(ring-opening) 할 수 있는 환식 무수물을 형성할 수 있을 것이다. 이러한 화합물의 예는 2-설포벤조산 무수물이다.



<68>

<69> 두 그룹 X가 분자의 원위 말단에 있는 구조(II)에서 -Z는 옥시에틸렌 함유 중합체이고 -Z- 및 각 -X 간에 직접 결합이 있다. 따라서, 한 바람직한 구조(II)는 하기 화학식을 가진다:



<70>

<71> [식중, a 및 b는 독립적으로 0-3000, 더 바람직하게는 0-2000인데, a는 0이 아니고 a+b의 총수는 약 7-3000, 더 바람직하게는 약 10-2000이고, EO 및 PO는 각각 랜덤 또는 블록 형태로 배열될 수 있는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌임.

<72> 더 바람직하게는, a 및 b는 a+b의 총수가 약 10-200일 것을 조건으로 독립적으로 0-200이다. 바람직하게는 a는 b보다 큰데, 예를들어 b의 4배 이상인 것이 바람직하다. -Z-가 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 블록 공중합체일 경우, 화합물은 하기 구조를 가질 수 있을 것이다:

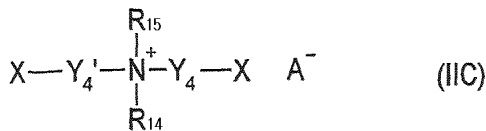


<73>

<74> [식중, a', b' 및 c는 b'이 0이 아니고 a'+b'+c가 약 7-3000 또는 더 바람직하게는 약 10-2000일 것을 조건으로 독립적으로 0-2000이고 EO 및 PO는 각각 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌임.

<75> 바람직하게는 b'은 a'+c의 합 보다 큰데, 예를들어 a'+c의 합의 4배 이상이다. 바람직하게는 a', b' 및 c는 a'+b'+c의 총수가 약 10-200일 것을 조건으로 독립적으로 0-200이다. 그룹 X 및 X'은 동일하거나 상이할 수 있을 것이나 동일한 것이 편리하다. 말단 OH 그룹이 -NH₂에 의하여 치환된 화학식(IIB)의 화합물의 예는 Huntsman사의 JEFFAMINE ED2003[H₂NCHMeCH₂-(PO)_a-(EO)_b-(PO)_c-NH₂], a+c=2.5, b=41이다.

<76> 이와는 다르게, 구조(II)에서 -Z-는 4차 암모늄일 수 있을 것이다. 따라서, 예를들어 또다른 바람직한 구조(II)는 하기 화학식(IIC)를 가진다:

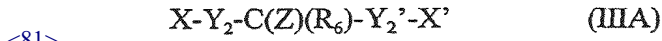


<77>

<78> [식중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁₄ 및 R₁₅는 수소 C₁-C₂₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 아릴, 예를들어 페닐; 또는 C₁-C₄ 아랄킬, 예를들어 벤질이고, 각 아릴 그룹은 C₁-C₄ 알킬과 같은 통상적인 치환체로 선택적으로 치환될 수 있을 것이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₄ 및 Y₄'은 -R₈-, -R₇-(L₁)_n-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, 선택적으로 할로젠 또는 에테르로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 결합 그룹, 예를 들어 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시에틸렌, 더 바람직하게는 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌과 같은 폴리옥시알킬렌 그룹이며, n은 2-20, 바람직하게는 4-10, A-는 적당한 음이온임.

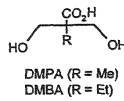
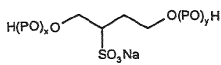
<79> R₁₄ 및 R₁₅가 둘다 동시에 수소가 아닌 것이 바람직하다. 화학식(IIC)의 표면 개질 화합물의 예는 실시예 18에 예시된 바와 같은 벤즈옥소늄 클로라이드 또는 실시예 19에 예시된 바와 같은 아미노 옥시에틸렌 디올이다.

<80> 두 X 그룹이 분자의 원말단에 있고 Z가 펜던트 그룹인 구조(III)은 한 구체에에서 하기 형태를 형성할 수 있을 것이다:

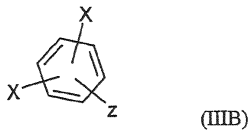


<82> [식중, R₆는 수소 또는 더 바람직하게는, 선택적으로 에테르 또는 할로젠으로 치환된 C₁-C₄ 알킬 그룹, 예를들어 C₁-C₄ 알콕시이고, 동일하거나 상이할 수 있는 Y₂ 및 Y₂'은 -R₆-, -R₇-(L₁)_n-이며, R₇ 및 R₈은 독립적으로, 선택적으로 할로젠 또는 에테르로 치환된 C₁-C₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 결합 그룹, 예를 들어 C₁-C₄ 알콕시이고, (L₁)_n은 폴리옥시에틸렌, 더 바람직하게는 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌과 같은 폴리옥시알킬렌 그룹이며, n은 2-20, 바람직하게는 4-10임.

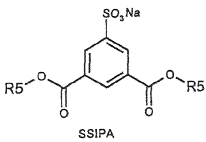
<83> 화학식(III A)의 화합물은 (i)1,4-부탄디올-3-소디오설포네이트의 프로폭실화된 유도체, (ii)디메틸올프로피온산 ("DMPA") 및 (iii)디메틸올부티르산("DMBA")로 예시된다.



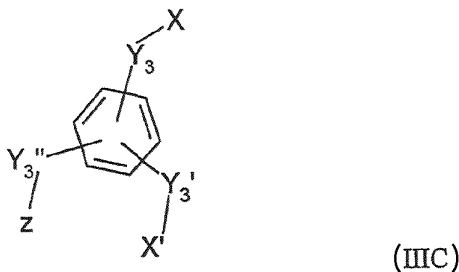
<84> X 및 Z를 결합하는 모이어티가 아릴 그룹과 같은 고리 구조 그룹일 경우, 화학식(III)의 치환체 X 및 Z는 예를 들어 아래와 같은 고리내 직접 치환체일 수 있을 것이다:



<86> 구조(III B)의 화합물의 예는 5-소디오설포이소프탈레이트(SSIPA)의 에스테르로 예시되는데, 동일하거나 상이할 수 있는 그룹 R₅는 하나 이상의 할로젠, 아미노, 에테르 또는 티오에테르 그룹 또는 이들의 조합에 의해, 선택적으로 결합 또는 치환된 C₁-30을 가지는 하이드로카빌 모이어티이다. 바람직하게는 R₅는 C₆-C₂₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이다.

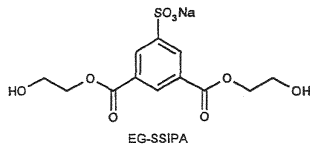


<88> 이와는 다르게, 그룹 X 및 Z는 결합 그룹을 통하여 고리 구조에 결합될 수 있을 것인데, 예를들어 구조(III)의 화합물은 하기 화학식(III C)을 가질 수 있을 것이다:



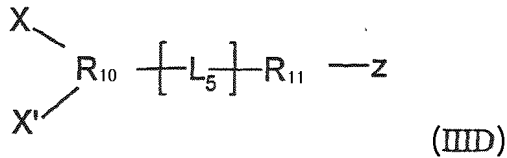
<90> [식중, Y₃, Y₃' 및 Y₃''은 독립적으로 (경우에 따라) X 또는 Z 및 고리 구조 간의 직접 결합을 나타내거나 상기한 결합 그룹 중 하나를 나타낼 수 있을 것임. 특히 Y₃, Y₃' 및 Y₃''은 독립적으로 상기 주어진 Y₂에 대한 정의를 가질 수 있을 것이다. 이와는 다르게, Y₃, Y₃' 및 Y₃''은 그룹 -(L₂)-R₉(여기서, L₂는 에스테르 결합 그룹 -C(O)-O이고 R₉은 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌 그룹 또는 중합도가 2-20인 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 그룹임)일 수 있을 것이다. 한 구체에에서 Y₃''은 Z 및 아릴 고리 간의 직접 결합을

나타내고 $-Y_3-$ 및 $-Y_3'-$ 는 둘다 $-(L_2)-R_2$ (식중, R_9 은 옥시에틸렌)이며 X 는 $-OH$ 이다. 화학식IIIC의 화합물의 예는 (iv)비스(2-하이드록시에틸)-5-소디오설포이소프탈레이트("EG-SSIPA")이다.



<92>

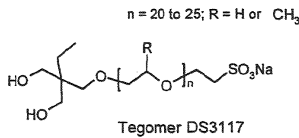
<93> 구조 III의 화합물의 다른 바람직한 부류는 하기 화학식 IIID를 가진다:



<94>

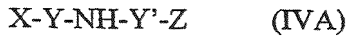
<95> [식중, R_{10} 은 C_1-C_8 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이고, 동일하거나 상이할 수 있는 두 그룹 X 및 X' 은 알킬 사슬 내 동일한 탄소 원자 또는 상이한 탄소 원자에 결합할 수 있고, $-L_5-$ 는 $-(L_1)_n-$ 또는 $-R_8-$ (여기서, R_8 및 $(L_1)_n$ 은 화학식 IIIA에 대하여 상기에서 정의한 바와 같음)인 결합 그룹이며, R_{11} 은 C_1-C_4 알킬임.

<96> 화학식(IIID)의 화합물의 예로서, 골트슈미트사의 설포화된 디올 Tegomer DS3117을 언급할 수 있을 것이다.



<97>

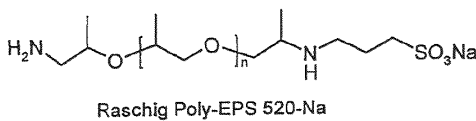
<98> 구조(IV)에서, 그룹 $-X-$ 는 둘다 결합 그룹이고 벽-형성 물질과 반응할 수 있다. 구조(IV)내 그룹 $-X-$ 가 $-NH-$ 인 것이 바람직하다. 따라서 구조(IV)의 화합물에 대한 일반식은 하기 (IVA)이다:



<99>

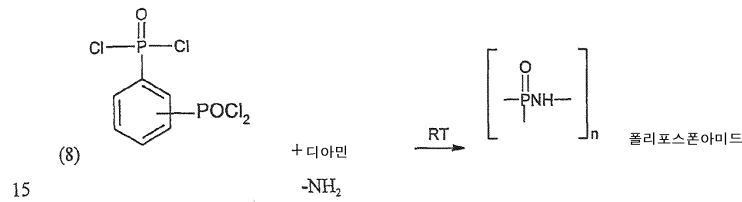
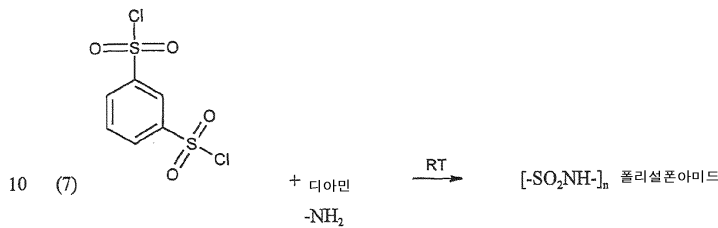
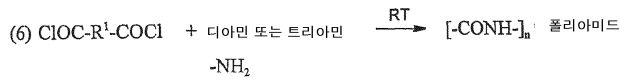
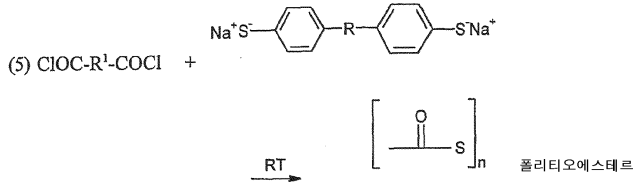
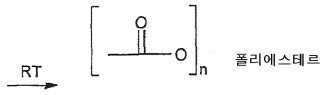
<100> [식중, Y 및 Y' 은 상기한 종류의 결합 그룹일 수 있을 것이고 Z 가 옥시에틸렌 함유 중합체일 경우 $Z-$ 및 $-NH-$ 간의 직접 결합을 나타낼 수 있을 것임.

<101> 그룹 $-X$ 및 $-NH-$ 각각의 벽-형성 물질과의 반응성은 해당 그룹에 따라 반드시 동일한 것은 아닐 것인데 벽-형성 물질과의 일차 반응은 말단 그룹 $-X$ 또는 그룹 $-NH-$ 를 통할 수 있을 것이다. 몇몇 경우, 그룹 $-NH-$ 및 벽-형성 물질 간의 반응이 없을 수 있을 것인데 이러한 경우 그룹 $-NH-$ 는 그룹 $-X$ 로서 보다는 X 및 Z 를 결합하는 모이어티내 내부 아미노 결합 그룹으로서 간주된다. Y 및 Y' 의 바람직한 구조는 상기 정의한 바와 같은 $-(L_1)_n-$ 또는 상기 정의한 바와 같은 그룹 $-(L_2)-R_9-$ 또는 그룹 $-R_{12}-(L_2)-R_9-$ (여기서, R_9 및 L_2 는 상기 정의한 바와 같고 R_{12} 는 C_1-C_4 알킬 그룹)의 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{10} 알킬 그룹, 폴리옥시에틸렌 또는 더 바람직하게는 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌 중합체 사슬을 포함한다. 화학식(IVA) 화합물은 예를들어 하기와 같이 나타내어진다:

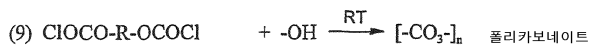


<102>

<103> (i)Raschig사의 PolyEPS 520(여기서, $-Y-$ 는 폴리옥시프로필렌이고 Y' 은 C_3 알킬 그룹), (ii)Jeffamine 1000M(Huntsman사) 및 에틸하이드록시에틸아크릴레이트(식중, Z 는 $-NH-$ 에 직접 결합된 메틸-캡핑된 폴리옥시에틸렌-함유 중합체이고 Y' 은 상기 정의한 바와 같은 그룹 $-R_{12}-(L_2)-R_9-$ (여기서, R_9 은 옥시에틸렌 $[MeOEO_nPO_mNHCH_2CH_2COOCH_2CH_2OH]$ 여기서 n 은 약 18, m 은 약 3]의 마이클 부가물 (iii)Jeffamine 1000M(식중, Z 는



<108>



<109>



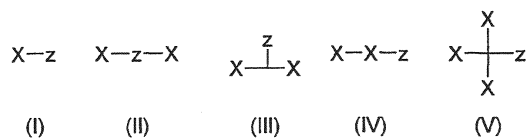
<110>

그러나 본 발명의 목적에서 중합체 수지는 바람직하게는 이소시아네이트 모이어티의 인시투(in situ) 또는 2상 중합 반응에 의하여 또는 이와는 다르게 적당한 제제를 이용한 자가-축합 또는 가교-결합을 포함하는 선택적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 축합으로 형성된다.

<111>

따라서 본 발명의 또다른 양상은, 벽 형성 물질 상에 존재하는 하나 이상의 이소시아네이트 그룹과 반응 할 수 있는 1-8의 관능 모이어티를 가지는 하나 이상의 표면 개질 화합물(포함될 경우 표면 활성을 부여하며 하기 화학식을 가지는 화합물에서 선택됨)을 내포하고 있는 중합체 수지로 된 고체 투과성 껍질내에 싸인 캡슐화된 물질을 포함하는 분산성이 증대된 마이크로캡슐을 제공한다:

<112>

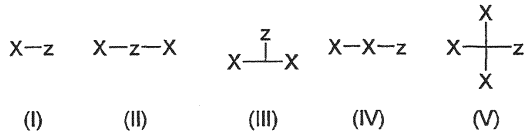


<113>

[식중, Z는 상기 마이크로캡슐의 표면 특성을 개질시키는데 기여하는 모이어티이고 각 X는 독립적으로 이소시아네이트와 반응할 수 있는 관능 모이어티이며 X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 선으로 나타낸 모이어티는 분자량이 50-4000으로서 내부 결합된 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아미드,

설폰아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이들의 조합물을 선택적으로 함유하는 선택적으로 치환된 아릴, 하이드로카빌 또는 이환식 단위 또는 이들의 조합물임.

- <114> 따라서 본 발명의 한 양상에서는 중합체 수지로 된 고체 투과성 껍질은 이소시아네이트 중합으로 만들어지며 표면 개질 화합물은 벽 형성 물질내 이 모이어티와 반응한다. 이소시아네이트 모이어티의 인시투 또는 2상 중합 반응을 포함하는 이러한 벽-형성 과정은 당업자에 익숙할 것이나 본 발명 방법에 사용할 수 있을 것이다. 적당한 이소시아네이트는 특히 톨루엔 디이소시아네이트의 이성질체, 페닐렌 디이소시아네이트의 이성질체 및 유도체, 비페닐렌 디이소시아네이트의 이성질체 및 유도체와 같은 방향족 이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(PMPPI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HMDI)와 같은 지방족 아크릴 이소시아네이트, 이소포론디 이소시아네이트(IPDI)와 같은 환식 지방족 이소시아네이트 및 HMDI의 삼중합체를 포함하나. 이소시아네이트 혼합물도 사용할 수 있을 것이다.
- <115> 벽의 두께 및 투과성을 바꾸는 방법은 당업자에 널리 공지되어 있고 사용되는 가교결합도 및 벽-형성 물질의 양 및 타입을 포함한다. 본 발명은 코어 물질의 방출에 대하여 뚜렷한 또는 보다 전이적인 방법을 제공하는 벽을 가지는 마이크로캡슐 시스템에 관한 수 있을 것이다. 따라서 예를들어 본 발명 마이크로캡슐은 몇몇 용도에서도포시 또는 도포 직후 그 벽이 찢어지도록 고안될지라도 의도하는 표적에 또는 용도로 도포하기 까지 코어 물질을 방출하지 않을 것이다. 이와는 다르게 본 발명 마이크로캡슐은 시간에 걸쳐 서서히 코어 물질을 방출하도록 또는 건조된 다음 재분산되기에 충분히 견고하도록 디자인될 수 있을 것이다. 일반적으로 마이크로캡슐 (코어 플러스 벽)에 대한 벽 물질의 중량비는 1 중량%를 넘는 것이 바람직하다. 일반적으로 중량비는 1-70%, 더 구체적으로는 3-15%일 것이다.
- <116> 2 이상의 관능을 가지는 이소시아네이트 분자로부터 마이크로캡슐 벽을 형성시키는 화학은 일반적으로 이소시아네이트 그룹과 반응할 수 있는 둘 이상의 관능 그룹을 가지는 분자와의 반응을 포함한다. 주로 폴리우레아 마이크로캡슐에 대한 확립된 제조 방법은 일반적으로 아미노-그룹과 이소시아네이트의 반응을 포함한다.
- <117> 따라서 이소시아네이트 벽-형성 반응은 아민 모이어티와 반응시켜 폴리우레아를 얻거나 디 또는 트리 글리콜과 반응시켜 폴리우레탄을 얻는 것을 포함한다. 이소시아네이트 분자는 보통 상기 기술한 방법에서 오일 상내에 함유되어 있다. 아미노 그룹은 본원에 참고 문헌으로 포함되어 있는 미국 특허 제4,285,720호에 기술된 바와 같이 오일-물 계면에서 오일 상 내에 인시투 (in situ) 생성되거나 본원에 참고 문헌으로 포함된 미국 특허 제 4,280,833호에 기술된 바와 같이 수성 상을 통하여 가해질 수 있을 것이다. 가교결합은 관능이 2 보다 큰 이소시아네이트를 포함시키거나 관능이 2 보다 큰 디에틸렌트리아민과 같은 아민 화합물을 가함으로써 행할 수 있을 것이다.
- <118> 더 구체적으로는 미국 특허 제4,285,720호에 기술된 바와 같이 폴리우레아 마이크로캡슐은 벽-형성 물질로서 폴리메틸렌 폴리페닐렌이소시아네이트(PMPPI) 및/또는 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI)와 같은 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 사용을 포함한다. 이러한 폴리우레아 마이크로캡슐의 인시투 형성에서, 벽-형성 반응은 약간의 이소시아네이트 그룹이 계면에서 가수분해되어 아민을 형성하고 이것이 다시 가수분해되지 않은 이소시아네이트 그룹과 반응하여 폴리우레아 마이크로캡슐 벽을 만드는 온도로 유액을 가열함으로써 개시된다.
- <119> 본 발명은 또한 종래의 벽-형성 방법 변화에 이용할 수 있다. 예를들어 아세탈 함유 구조를 포함시켜 산 유발 분자를 얻는 것은 PCT 특허 출원 제W0 00/05952호에 기술되어 있다.
- <120> 특히 친핵 또는 이소시아네이트가 비교적 비반응성일 경우 이소시아네이트 및 친핵 간의 반응을 촉진하는데 촉매를 사용할 수 있을 것이다. 이러한 반응을 균질 오일 상에서 수행할 경우 디부틸틴 디라우레이트와 같은 촉매가 적당하다. 이러한 반응을 수중유 유액의 계면에서 수행할 경우 미국 특허 제4,140,516호에 기술된 바와 같은 상 전이 촉매가 적당하다.
- <121> 본 발명 이소시아네이트-베이스 방법을 일반적으로 상기 기술한 바와 같은 광범위한 이소시아네이트 벽-형성 반응에 적용할 수 있으나 미국 특허 제4,285,720호에 기술된 바와 같은 인시투 폴리우레아 방법 및 예를들어 미국 특허 제4,280,833호에 기술된 바와 같은 2상 방법이 일반적으로 가장 편리하다.
- <122> 본 발명의 다른 양상은 선택적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 전구중합체의 자가-축합으로 마이크로캡슐을 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법에서는 비연속상이 예비중합체 및 하나 이상의 캡슐화될 물질을 함유하는 유액이 제조되고 유액의 비연속상 및 연속 상 간의 계면에 인접한 예비중합체의 자가-축합으로 마이크로캡슐이 제조되는데 각 단계는 유액의 제조 전 및/또는 후 예비중합체를 하기 식의 화합물에서 선택된 표면-개질 제제와 반응시키는 것을 포함한다:



<123>

<124> [식중, X는 OH, SH 또는 NHA, A는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고 Z는 예비중합체의 자가-축합으로 제조되는 마이크로캡슐 껍질의 표면 특성을 개질하는데 기여하는 모이어티이며 X 및 Z 관능 그룹을 결합하는 선으로 나타내어지는 모이어티는 분자량이 50-4000으로서 선택적으로 내부 결합된 아미노, 에테르, 티오에테르, 아세탈, 에스테르, 티오에스테르, 아마이드, 설펜아미드, 우레탄, 우레아, 카보네이트, 실록산 또는 포스폰아미드 그룹 또는 이의 조합물을 함유하는 선택적인 치환된 아릴, 하이드로카빌 또는 이환식 단위일 수 있을 것임.

<125> 선택적으로 에스테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 자가-축합 외에, 본 발명 영역은 예비중합체 및 가교-결합 제제 간을 가교결합 축합시키는 가교-결합 제제를 선택적으로 포함시키는 것도 포함한다.

<126> 따라서 본 발명 마이크로캡슐의 벽을 형성하는데 유용한 바람직한 물질은 선택적으로 에테르화된 우레아-포름알데하이드 수지(우레아-포름알데하이드 예비중합체)도 포함한다. 바람직하게는 이들은 에테르화되고 우레아-포름알데하이드 예비중합체 또는 알콜, 바람직하게는 C₄-C₁₀ 알칸올, 가장 바람직하게는 n-부탄올과의 반응으로 메틸올 그룹(-CH₂OH)이 에테르화된 수지를 포함한다. 바람직하게는 약 50-98%, 가장 바람직하게는 약 70-90% 또는 약 70-95%의 예내 메틸올 그룹이 에테르화되었다.

<127> 본 발명에 사용하기 적당한 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체는 예를들어 American Cyanamid의 등록상표 Beetle, Solutia의 등록상표 Resimene 및 Reichold Chemicals의 등록상표 Beckamine로 시판되는 것들을 포함한다.

<128> 본 발명 아미노플라스트 마이크로캡슐의 제조 방법은 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국 특허 제 4,956,129호 및 제5,332,584호에 기술되어 있다. 일반적으로, 에테르화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체의 자가-축합이 포함되는 것으로 사료된다. 펜타에리트리톨 및 펜타에리트리톨 유도체와 같은 가교결합 및 기타의 벽-형성 제제를 본 방법에 포함시켜 추가로 가교결합시킬 수 있을 것이다. 다른 적당한 가교결합 제제는 하이드록시, 아민 및 티올 관능 그룹, 특히 폴리티올을 함유하는 것들을 포함한다. 상기 언급한 미국 특허에 기술된 한 특히 유용한 가교결합 제제는 등록상표 Mercaptacetate Q-43 Ester로 시판되는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)이다.

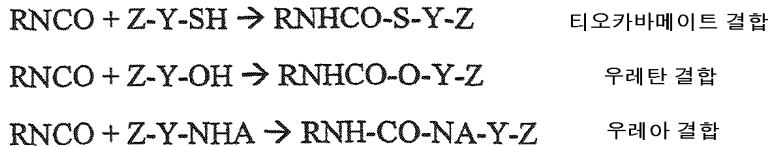
<129> 이들 마이크로캡슐의 벽 화학의 정확한 성질은 확실히 알려져 있지 않는데 우리는 이론에 구속당하고 싶지 않다. 그러나, 예비중합체내 메틸올 및/또는 에테르화된 메틸올 그룹의 가교-결합 또는 자가-축합은 새로운 에테르 및/또는 티오에테르 및/또는 -NCH₂N- 그룹의 형성을 포함하는 것으로 사료되어진다.

<130> 그룹 -X와 벽-형성 물질의 반응 화학은 여러가지 이소시아네이트 시스템들 및 아미노플라스트 시스템들 간에 달라질 것인데 사용되는 벽-형성 시스템에 따라 상이한 표면-개질 제제를 사용하는 것이 바람직할 수 있을 것이다. 이소시아네이트 시스템이 먼저 고려될 것이다.

<131> 본 발명의 표면 개질 화합물은 벽 형성 물질, 이 경우 이소시아네이트와 반응할 수 있는 하나 이상의 관능 그룹(X로 표시)을 함유한다. X 모이어티와 이소시아네이트의 반응은 구조(IA)를 사용하여 아래에 간단히 예시하였는데 남은 구조의 반응은 이에 따른다. 예를들어 카복실산은 이소시아네이트와 반응하여 카복실 아마이드의 형성으로 이산화탄소를 급격히 제거하는 혼합 무수물을 형성한다:



<133> 티올, 하이드록시 및 아미노 그룹은 이소시아네이트와 반응하여 각각 티오카바메이트, 우레탄 및 우레아 결합을 형성한다:



<134>

<135> 상기 타입의 촉종의 관능 그룹을 사용하여 본 발명 마이크로캡슐 벽에 표면 개질 화합물을 도입할 수 있으나 아래 논의되는 바와 같이 더 느린 반응이 바람직할 경우 하이드록실 및 아미노 그룹이 특히 바람직하다. 바람직한 그룹은 아래 상세히 논의되는 바와 같이 의도하는 마이크로캡슐 벽의 특성 및 본 방법을 기준으로 선택한다.

<136> 이소시아네이트와 관능 그룹의 반응성은 선택 방법에 영향을 준다. 예를들어 아민과의 반응은 매우 빨라 오일 상내 벽-형성 물질과 수성 상내 제제로 개질이 일어날 수 있다. 반대로 알콜 또는 티올과의 반응은 훨씬 느려서 수성 상으로부터 표면 개질 화합물을 도입할 경우 이소시아네이트의 가수분해로 덜 선호적으로 완결될 수 있을 것이다. 이소시아네이트와 이들 분자의 반응은 오일 상에서 보다 용이하게 수행된다.

<137> 표면-개질 화합물과 이소시아네이트 반응의 화학양론은 벽에 도입되는 표면 개질 화합물의 중합도를 결정할 것이다. 예를들어 이관능(즉 X 그룹을 둘 가진) 표면 개질 화합물 및 이관능 이소시아네이트에 대하여 총 -X 모이어티에 대하여 총 이소시아네이트 모이어티가 다소 과량일 경우 비교적 고분자량 물질이 생성될 수 있을 것이다. 촉종의 경우, 이 생성물은 수성 상에 가용성일 수 있으므로 벽내 도입에 용이하게 사용할 수 없을 것이다. 이러한 경우는 예를들어 디올 표면 개질 화합물 또는 예비중합체가 몇몇 설포네이트 그룹을 함유하는 경우 일어날 수 있을 것이다. 이소시아네이트 대 표면 개질 화합물의 비율이 높아지면 얻어지는 중합도가 낮아진다.

<138> 그러나 어떤 경우 벽-형성 물질, 예를들어 이소시아네이트 그룹의 중합 개시 그룹은 안 그러면 이후 벽-형성이 일어날 수 없으므로 표면 개질 화합물과 완전히 반응되어서는 안됨을 이해할 것이다. 몇몇 경우 벽 형성은 약 1:1의 화학양론비로 표면 개질 화합물 및 이소시아네이트 간 반응의 완결로 일어날 수 있을 것이나 (총)그룹-X에 대하여 (총)이소시아네이트 그룹이 과량인 것이 바람직하다.

<139> 따라서 예를들어 TDI와 같은 이관능 이소시아네이트 벽-형성 물질 및 디메틸프로피온산(DMPA)과 같은 이관능 표면 개질 화합물(즉 그룹 -X를 둘 가지는 표면 개질 화합물) 간의 반응에서 TDI:DMPA의 몰비는 4:1-15:1인 것이 바람직하다.

<140> 표면 개질 화합물을 수성 상을 통하여 가할 경우, 개질도는 이소시아네이트의 양을 동일하게 유지하면서 유성 상내 질량을 변화시켜 바꿀 수 있을 것이다.

<141> 일반적으로, 본 발명 표면 개질 화합물의 분자량은 약 2000 이하이다. 표면 개질 화합물(들)과 반응된 예비중합체내 분자량이 10,000 미만인 것이 바람직할 수 있을 것이다.

<142> 따라서 일반적으로 벽-형성 물질내 총 -NCO 모이어티(들) 대 표면 개질 화합물내 총 반응성 -X 모이어티(들)의 바람직한 비는 2:1-25:1, 더 바람직하게는 4:1-15:1이다. 따라서 예를들어 이관능 이소시아네이트(이를테면 TDI)가 이관능 표면 개질 화합물(이를테면 DMPA)과 반응될 경우 이 비는 몰 기준으로 2:1-25:1, 더 바람직하게는 4:1-15:1인 반면 MeOPEG와 같은 일관능 표면 개질 화합물과 반응되는 PMPPI(평균 관능도 2.7인 일반적으로 다관능 이소시아네이트)는 0.75:1-9.3:1, 더 바람직하게는 1.5:1-5.6:1의 PMPPI:MeOPEG 몰비에 해당한다.

<143> 표면 개질 화합물 또는 이소시아네이트내 둘 이상의 관능 그룹(X)이 존재할 경우, 가교-결합 반응을 일으킬 수 있다. 이들 반응은 벽-형성이 일어나기 전에 일어날 경우 바람직하지 않을 수 있을 것이다. 표면 개질 화합물내 두 관능 그룹이 존재할 경우, 이관능 이소시아네이트와의 반응 결과 선형 사슬-확장된 표면 개질된 분자가 얻어질 것이다. 반응내 과량의 이관능 이소시아네이트의 사용으로 이소시아네이트 확장된 생성물의 중합도를 조절한다. 알파-오메가 이소시아네이트 종결된 분자를 가지는 것이 바람직할 수 있을 것이다. 의도하는 순간까지 가교결합을 최소화하거나 피하기 위하여 2 보다 큰 관능 가지는 이소시아네이트 사슬 확장 반응 후 유액화 전에 오일에 가하는 것이 바람직하다.

<144> 표면 개질 화합물에 하나의 관능 그룹(-X)이 존재할 경우, 이 분자를 2 이상의 관능도를 가지는 이소시아네이트와 반응시키는 것이 바람직할 수 있을 것이다. 따라서, 예를들어 MeOPEG는 PMPPI와 반응시키는 것이 적당할 수 있을 것이다. 이후 미반응 이소시아네이트 그룹은 다른 벽-형성 물질을 이용한 사슬 확장으로 중합하는데 사용할 수 있다. 벽 형성 전에 이소시아네이트로 가교결합이 일어날 경우 그 정도를 조절하는데 둘 이상의 관

능 그룹(-X)을 가지는 표면 개질 화합물을 사용할 수 있을 것이다. 이것은 사슬 확장 후 유액화 전에 오일 상에 오일 상에 관능도가 2 보다 큰 이소시아네이트를 선택적으로 가하기 앞서 예를들어 관능도가 2보다 조금 큰 표면 개질 화합물을 과량의 이관능 이소시아네이트와 반응시켜 행할 수 있을 것이다. 구조(V)에 의하여 예시되는 설포네이트 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 이러한 상황은 아래 실시예 6에 기술되어 있다. 이와는 다르게, 오일이 물에 유화될때까지 표면 개질 화합물과 이소시아네이트 분자 간의 반응을 저해할 수 있는 조건하에 관능도가 2 보다 큰 표면 개질 화합물을 관능도가 2 이상인 이소시아네이트와 혼합할 수 있을 것이다.

<145> 아미노플라스트 시스템에서, 본 발명 표면-개질 제제는 메틸올 및 에테르화된 메틸올 그룹을 반응시킬 수 있는 하나 이상의 관능 그룹(-X로 표현)을 함유한다. 벽-형성 우레아 포름알데하이드 예비중합체와 이들의 반응은 간단히 구조(IA)를 사용하여 아래 예시하나 남은 구조들의 반응도 이에 상당한다.

<146> 예를들어, 표면-개질 제제의 하이드록실 그룹은 예비중합체내 메틸올 또는 에테르 그룹과 반응하여 에테르 결합을 형성하는 것으로 사료되어진다:

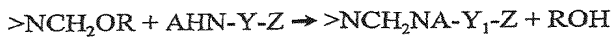


<147>

<148> [식중, R은 수소(메틸올 그룹 형성) 또는 (C₄-C₁₀) 알킬(에테르 그룹 형성)임.

<149> 그러나 혹종의 조건하에 이 반응은 가역적이고 새로운 에테르 결합>NCH₂O-Y-Z를 함유하는 생성물은 공정 조건하에 충분히 안정하지 않을 수 있을 것임을 주의하시오.

<150> 아미노 그룹은 예비중합체내 메틸올 또는 에테르 그룹과 반응하여 아미노 그룹을 형성하는 것으로 사료되어진다:



<151>

<152> [식중, A는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬임.

<153> 이 반응은 상기 에테르-생성 반응 보다 덜 가역적이고 생성물도 더 안정한 것으로 예상된다.

<154> 표면-개질 제제내 티올 그룹은 예비중합체내 메틸올 또는 에테르 그룹과 반응하여 티오에테르 결합을 생성하는 것으로 사료되어진다:



<155>

<156> 이 반응은 상기 에테르-생성 반응 보다 덜 가역적이고 생성물도 더 안정한 것으로 예상된다. 따라서 일반적으로 아미노플라스트 시스템을 사용할 경우 -X는 아미노 또는 특히 티올 그룹인 것이 바람직하다.

<157> 표면-개질 제제내 관능 그룹과 예비중합체와의 반응성은 표면-개질 화합물의 선택 뿐만 아니라 공정의 선택에도 영향을 미친다. 예를들어, 티올과의 반응은 알콜과의 반응 보다 덜 가역적이어서 오일 상내 벽-형성 물질과 수성 상내 표면 개질 화합물로 개질될 수 있다.

<158> 알킬화된 우레아-포름알데하이드 예비중합체와 표면 개질 화합물의 반응의 화학양론은 (i)개질제 및 수지의 구조 및 분자량, (ii)의도하는 개질화도, (iii)반응 메카니즘에 따라 달라질 것이다.

<159> 시판하는 알킬화된 U-F 수지는 다양한 분자량 및 알킬화도로 구입가능하다. 예시의 목적에서, 본 발명에 사용되는 수지내 반복단위의 단순화된 형태를 화학식-[N(CH₂OR)-CO-N(CH₂OR)-CH₂]_n(식중, R은 수소(메틸올 그룹 형성) 또는 C₄H₉-(부틸 에테르 그룹 형성)이고 n은 1-1000임)으로 나타낸다.

<160> 표면 개질 화합물은 상기 기술한 바와 같은 비로 -OR 그룹과 반응시키는데, 이 비는 바람직하게는 일상 실험으로 측정하고 개질된 수지에 표면-활성 특성을 부여하기에 충분한 OR(자가-축합 또는 가교-결합 반응을 하여 마이크로캡슐 벽을 형성할 수 있도록 잔류함)이 반응된다. 과량의 OR 그룹이 반응될 경우, 개질된 수지는 수용성이 되어 캡슐 벽에 포함시키는데 사용할 수 없을 것이다. 주어진 분자량에서, 표면 개질 제제의 소수성이 클수록 표면-활성 특성을 부여하는데 필요한 제제:OR 그룹의 화학양론적 비는 낮아질 것이다. 예를들어, 주어진 분자량에 대하여 일반적으로 카복실레이트 보다 설포네이트를 함유하는 표면 개질 제제에 대하여는 카복실레이트제제:OR 그룹의 화학양론적 비가 더 낮을 것이 요구된다. 메톡시-폴리에틸렌 글리콜 MeO(EO)_n과 같은 표

면 개질 제제의 주어진 구조 형태에서, 분자량(m값) 표면-활성 특성을 부여하는데 필요한 제제:OR 그룹의 비는 더 낮을 것이다. 또한, 제제:OR 그룹의 바람직한 화학양론적 비는 수지 상의 부틸 에테르 그룹과 메틸올과 표면-개질 제제의 상대적 반응성에 따라 달라질 수 있을 것이다.

- <161> 알킬화된 U-F 수지의 주어진 분자량에서 이론적 U-F 반복 단위수(알킬화도가 수지 공급자에 의하여 명기된 경우)를 대강 기준으로 하여 사용되는 표면 개질 화합물의 양을 추산하는 것이 편리한 것으로 밝혀졌다. 표면 개질 화합물:U-F 반복단위의 바람직한 화학양론 몰비는 1:40-1:4이다.
- <162> 흑종의 주어진 마이크로캡슐 벽-형성 시스템용 바람직한 표면 개질 화합물의 선택은 일련의 요인에 따라 달라질 것이다. 따라서 예를들어 이소시아네이트 폴리우레아 시스템에서 수성 상을 통하여 표면 개질 화합물을 부가하는 것이 실제적으로 유리한데 어떤 방법에서도 -X가 아미노인 것이 바람직하다. 다른 한편 표면 개질 화합물과 이소시아네이트를 미리 반응시키는 것과 특히 적외선 분석으로 반응 경로를 모니터링할 수 있는 것이 유리하다. -X가 티올 또는 하이드록시일 경우 이와는 반응은 유화 전에 일어나는 것이 바람직하다. 그러나 이소시아네이트 그룹(들)과 표면 개질 화합물의 반응의 용이성 및 편리성이 고려될 유일한 요소가 아님은 명백하다. 일단 반응이 일어나면 남은 표면 개질 화합물로 제공되는 표면 개질의 특성이 중요하다. 상업적인 면에서, 표면 개질 화합물의 비용 또한 고려 인자이다.
- <163> 코어 물질의 특성은 본 발명 영역에 중요하지 않고 마이크로캡슐화에 적당한 흑종의 물질도 코어 물질로 사용할 수 있을 것이다. 그러나 본 발명은 특정 코어 물질 및 응용에 특히 이로울 수 있다. 예를들어 본 발명 마이크로캡슐은 마이크로캡슐 안정성, 교반성 및 재분산성이 문제될 수 있는 분야에서 특히 유용할 것이다. 코어 물질은 일반적으로 액체이고 농산물의 경우 하나 이상의 살충제를 포함하거나 비농산물의 경우 잉크, 염료, 생물학적 활성제, 약물 또는 기타 생성물로 이루어질 수 있을 것이다. 농산물에서, 코어는 살충제, 제초제, 살균제 및 살생제를 포함하는 하나 이상의 살충제를 활성 성분으로서 포함하는 일반적으로 수산화물의 유기 용액일 수 있을 것이다. 살충제는 액체, 수불혼화성 용매내 용해된 고체 살충제 또는 또다른 살충제를 함유할 수 있는 유기 용액내 현탁된 고체일 수 있을 것이다. 유기 용액은 또한 내부에 현탁되거나 용해된 광안정 보호제를 함유할 수 있을 것이다.
- <164> 마이크로캡슐에 적당한 흑종의 농업 제품을 사용할 수 있을 것이나 예시하자면 적당한 제초제의 예는 s-트리아진, 예를들어 아트라진, 시마진, 프로파진, 싸이프로진; 설포닐우레아, 예를들어 클로로설포, 클로리무로네틸, 메트설포론메틸, 티아메투론-메틸; 포름설포론, 아이오도설포 및 트리케톤, 예를들어 설프트리온이다. 또다른 적당한 화합물은 살균제 (E)메틸-2-[2-(6-(2-싸이클로페녹시)피리미딘-4-일옥시)페닐]-3-메톡시프로페노에이트이다.
- <165> 적당한 살충제의 예는 퍼메트린, 시퍼메트린, 델타메트린, 펜발러레이트, 시플루트린, 레스메트린, 알레트린, 에토펜프록스 테플루트린 및 람다-싸이할로트린을 포함한다.
- <166> 고체를 현탁시킨 액체는 적당하게는 제2 제초제, 특히 티오카바네이트 또는 할로아세트아닐리드 및 바람직하게는 아세트클로르일 수 있을 것이다. 할로아세트아닐리드, 특히 일반적으로 α-클로로아세트아닐리드로 공지된 하위그룹은 제초제로서 널리 공지된 부류이고 다수의 작물 및 비작물용으로 사용되어 왔고 사용이 권장되었다. 더 잘 공지된 이 부류의 멤버 몇몇은 α-클로로-6'-에틸-N-(2-메톡시-1-메톡시에틸)-아세트아닐리드(메톨라클로르), N-부톡시메틸-α-클로로-2',6'-디에틸아세트아닐리드(부타클로르), α-클로로-2',6'-디에틸-N-메톡시메틸아세트아닐리드(알라클로르), 2-클로로-N-(에톡시메틸)-6'-에틸-o-아세트톨루이딘(아세트클로르) 및 α-클로로-N-이소프로필아세트아닐리드(프로파클로르)를 포함한다. 이러한 타입의 다른 다수의 화합물은 다수의 특허에 기술되어 있다.
- <167> 티오카바네이트는 몰리네이트(S-에틸 헥사하이드로-1H-아제핀-1-카보티오에이트); 부틸레이트(S-에틸 디이소부틸티오카바네이트); EPTC(에틸 디프로필티오카바네이트); 트리알레이트(2,3,3-트리클로로알릴-디이소프로필티오카바네이트); 디알레이트(시스-1-트랜스-2,3-디클로로알릴-디이소프로필티오카바네이트); 및 버놀레이트(S-프로필 디프로필티오카바네이트)를 포함하는 널리 공지된 제초제 부류이다. 액체가 제초제일 경우, 본 발명 마이크로캡슐은 적당하게는 0.1-55 중량%의 생물학적 활성 화합물을 함유한다.
- <168> 이와는 다르게, 액체는 수불혼화성인 흑종의 유기 용매일 수 있을 것이고 사용되는 단량체, 올리고머 및 예비중합체를 용해시키는데 충분히 극성이어서 마이크로캡슐 벽을 형성한다. 적당한 용매는 당업자에 널리 공지되어 있다. 예시하자면, 이러한 용매의 예는 크실렌 또는 나프탈렌, 특히 Solvesso 200과 같은 방향족 화합물; 지방족 또는 지환족 탄화수소, 예를들어 헥산, 헵탄 및 싸이클로헥산과 같은 지방족 화합물; 알킬 아세테이트, 예

를들어 Exxate 700 및 Exxate 1000 및 알킬 프탈레이트, 예를들어 디에틸 프탈레이트 및 디부틸프탈레이트와 같은 알킬 에스테르; 사이클로헥산은 또는 아세트페톤과 같은 케톤; 염소화된 탄화수소; 및 식물성 오일이다. 용매는 둘 이상의 상기 용매의 혼합물일 수 있을 것이다. 제초제에 대한 안정화제가 존재할 수 있을 것인데 다수의 이러한 안정화제 또는 해독제가 업계에 널리 공지되어 있다. 할로아세트아닐리드 제초제용으로 바람직한 타입은 디클로르미드(N,N-디아틸 디클로로아세트아미드)와 같은 디클로로아세트아미드; 2,2,5-트리메틸-3-디클로로아세틸 옥사졸리딘(R-29148), N-디클로로아세틸-1-옥사-4-아자스피로[4,5]데칸(AD-67); 4-디클로로아세틸-2,3-디하이드로-3-메틸-1,4-벤조사진(CGA-154281); 1-(디클로로아세틸)헥사하이드로-3,38a-트리메틸피롤-[1,2-a]-피리미딘-6(2H)-온 및 N-(1,3-디옥솔란-2-일-메틸)-N-(2-프로페닐)-2,2-디클로로아세트아미드(PPG-1292)를 포함한다. 이들 및 다른 디클로로아세트아미드는 예를들어 미국 특허 제4,124,372호; 제4,256,481호; 제4,294,764호; 제4,448,960호; 제4,601,745호; 제4,618,361호; 제4,708,735호 및 제4,900,350호에 기술되어 있다. 추가의 공지된 타입의 안정화제 또는 해독제는 혹종의 옥심 유도체(예를들어 미국 특허 제4,070,389 및 제4,269,775호), 티아졸 카복실산 및 유도체(예를들어 미국 특허 제4,199,506호), 할로아실테트라하이드로이소퀴놀린(예를들어 미국 특허 제4,755,218호), 아릴 사이클로프로판 카보니트릴(예를들어 미국 특허 제4,859,232호) 및 1,8-나프탈산, 이의 무수물 및 유도체를 포함한다. 포함될 경우 안정화제 또는 해독제는 유기 또는 수불혼화성 상에 함유되는 것이 보통일 것이다.

- <169> 본 발명에 광안정화 보호제를 사용할 경우, 바람직하게는 티타늄 옥사이드, 징크 옥사이드 또는 티타늄 디옥사이드 및 징크 옥사이드의 혼합물이다. 일반적으로, 광안정화 보호제는 유기 상을 기준으로 약 0.1-50 중량%, 바람직하게는 약 1-10 중량%의 양으로 사용한다. 티타늄 옥사이드 및 징크 옥사이드의 혼합물은 이들 두 물질을 약 1:10-10:1의 중량비로 함유할 것이다.
- <170> 자외선에 의해 생분해 및 분해하기 쉬워 보호제를 요구하는 본 발명에 적당한 생물학적 활성 물질은 피레트로이드 및 피레트린을 포함한다. 자외선에 의한 생분해에 민감한 것으로 공지된 다수의 피레트로이드는 페메트린, 시페메트린, 텔타메트린, 펜발러레이트, 시플루트린, 레스메트린, 알레트린, 에토펜프록스 및 람다-싸이할로트린을 포함한다. 자외선에 의해 생분해 및 분해하기 쉬운 것으로 공지된 기타 생물학적 활성 물질은 트리플루랄린, 아이옥시닐 및 나프로파미드, 살충제 피리미포스-메틸 및 클로르피리포스 및 살균제 아족시스트로빈을 포함한다. 본 발명의 마이크로캡슐은 둘 이상의 자외선 감지 생물학적 활성 물질을 함유할 수 있을 것이다.
- <171> 본 발명에 사용되는 액체는 그 자체로 자외선에 의해 생분해하기 쉬운 액체 생물학적 활성 물질 또는 통상 그렇게 민감하지 않은(그러나 광-감지 제2 생물학적 활성 물질이 현탁됨) 생물학적 활성 물질 또는 자외선 감지 물질이 현탁 또는 용해된 수불혼화성 유기 용매일 수 있을 것이다. 혹종의 경우, 액체는 사용되는 예비중합체 또는 예비중합체들을 용해시켜 마이크로캡슐 벽을 형성하기에 충분히 극성이어야 한다.
- <172> 본 발명 캡슐 현탁액은 서로 비상용성일 수 있는 두 물질(한 물질은 캡슐화되고 다른 한 물질은 현탁액의 수성 상에 함유됨)을 함유하도록 제조할 수 있을 것이다. 이러한 조합 생성물은 저장 안정성이 있고 예를들어 비상용성 살충제가 함께 도포될 수 있는 조합 살충제 제품을 생성시킬 수 있다.
- <173> 당업자는 캡슐화된 염료, 잉크, 약물, 조미료 및 향료를 포함하는 비농업 분야에 본 발명 마이크로캡슐 제조의 편리한 방법을 용이하게 응용할 수 있을 것이다. 수중유 기술이 일반적으로 더 적당하나 본 발명은 유중수(water-in-oil) 마이크로캡슐 기술도 포함한다. 종래의 용매는 농업제품 용 마이크로캡슐과 관련하여 상기한 것들과 같은 오일 상에 사용할 수 있을 것이다.
- <174> 본 발명의 다른 양상은 중합체 수지내에 상기한 화학식(I), (II), (III), (IV) 또는 (V)의 표면 개질 화합물을 포함시키는 것을 포함하는, 벽-형성 물질의 중합으로 제조된 중합체 수지로 이루어진 고체 투과성 껍질내 분산성 물질의 개선된 캡슐화 방법을 제공한다.
- <175> 마이크로캡슐의 중합체 수지 벽내에 표면 개질 화합물을 포함시키는 것은 마이크로캡슐화 방법(microencapsulation process)의 여러 단계에서 일어날 수 있을 것이다.
- <176> 방법 1
- <177> 이러한 마이크로캡슐을 제조하는 한 방법은 유기 상내에서 표면 개질 화합물을 벽-형성 물질(예를들어 단량체, 올리고머 또는 예비중합체)와 미리 반응시키는 것을 포함하는데 예를들어 아래와 같은 단계이다:
- <178> (a) 표면-개질 화합물을 하나 이상의 벽-형성 물질과 반응시켜 개질된 표면-활성 중간물을 얻는 단계;
- <179> (b) 캡슐화될 물질, 상기 개질된 표면-활성 중간물 및, 선택적으로 추가의 벽-형성 물질을 포함하는 유기 용액

또는 오일 상을 제조하는 단계;

- <180> (c) 물, 및, 선택적으로 보호 콜로이드를 포함하는 연속 상 수성 용액 내 유기 용액의 유액 (emulsion)을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및
- <181> (d) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열하고, 선택적으로 pH를 적절한 값으로 조절하여, 상기 수성 용액과의 계면에서 별개 소적들의 유기 용액 내 상기 개질된 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응 및/또는 경화반응을 일으켜서, 벽 형성이 실질적으로 완성되게 함으로써, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 중합체 껍질로 이루어지고, 상기 표면 개질 화합물로부터 형성된 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계, 또는 d)의 대안으로서,
- <182> (e) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계.
- <183> 상기 단계(a)에서 표면 개질 화합물과 벽-형성 물질을 미리 반응시켜 표면-활성 중간물을 얻는 단계는 캡슐화된 유기 상 또는 개질된 표면-활성 중간물을 단계(b)에서 사용하기 전에 선택적으로 분리할 수 있는 상이하거나 별도로 된 유기상에서 일어날 수 있을 것이다.
- <184> 상기 단계(b) 및 하기할 해당 방법 단계에서 아미노플라스트 시스템은 일반적으로 pH 조절을 요구한다. pH 조절은 때때로 이소시아네이트 시스템에도 사용된다.
- <185> 상기 방법 1은 아미노플라스트 및 이소시아네이트 벽-형성 시스템 둘다에 적당하다. 벽-형성 물질 및 표면 개질 화합물의 관능성은 각각 이들의 반응이 유화 또는 이후의 벽-형성 반응에 역효과를 줄 정도로 과도한 가교-결합을 이끌지 않는 정도로인 것이 바람직하다. 따라서, 예를들어 이관능 이소시아네이트와의 반응에서 일-또는 이관능 표면 개질 화합물이 바람직하다. 관능도가 2보다 큰 이관능 이소시아네이트와의 반응에서 일관능 표면 개질 화합물이 바람직하다. 다관능 알킬화된 우레아-포름알데하이드 수지와와의 반응에 대하여 일관능 표면 개질 화합물 또한 바람직하다.
- <186> 단계(a)에서 벽-형성 물질 및 표면-개질 화합물의 반응으로 생성되는 혹종의 중간물은 제조 방법과 마찬가지로 신규하여 상기 중간물 및 이의 제조 방법은 본 발명의 또다른 양상을 구성한다.
- <187> 방법 2
- <188> 이러한 벽-개질 마이크로캡슐을 제조하는 제2 방법은 캡슐화된 물질, 표면 개질 화합물 및 벽-형성 물질을 포함하는 오일 상 또는 유기 용액을 제조하고 인시투 중합 및/또는 경화 조건하에 표면 개질 화합물을 벽-형성 물질과 반응하도록 하는 것을 포함하며 예를들어 아래 단계와 같다:
- <189> a) 상기 캡슐화된 물질, 상기 표면 개질 화합물 및 벽-형성 물질을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;
- <190> b) 물 및, 선택적으로 보호 콜로이드를 포함하는 연속 상 수성 용액 내 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및
- <191> c) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열하고, 선택적으로 pH를 적절한 값으로 조절하여, 상기 수성 용액과의 계면에서 별개 소적들의 유기 용액 내 상기 개질된 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응 및/또는 경화반응을 일으켜서, 벽 형성이 실질적으로 완성되게 함으로써, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 개질 중합체 껍질로 이루어진 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계, 또는 c)의 대안으로서,
- <192> d) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계.
- <193> 상기 방법(2)는 이소시아네이트 및 아미노플라스트 벽-형성 시스템 둘다에 적당하다. 벽-형성 물질 및 표면 개질 화합물의 관능도는 중요하지 않다. 바람직하게는 -X 그룹(들)과 벽-형성 물질의 반응성은 표면 개질 화합물의 벽 물질로의 도입이 벽 형성에 앞서서 또는 동시에 오일-물 계면에서 일어나고 벽-형성 물질이 수성 상에 용해되기 보다 표면에 잔류할 수 있는 정도이다.
- <194> 방법 3

- <195> 제3 방법에서, 표면 개질 화합물은 유기 상 보다는 수성 상에 포함될 수 있을 것이다. 따라서 벽-개질 마이크로캡슐을 제조하는 제3 방법은
- <196> (a) 상기 캡슐화될 물질 및 상기 벽-형성 물질을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;
- <197> (b) 물 및 상기 표면-개질 화합물(들)을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 상기 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 상기 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 단계 ; 및
- <198> (c) 충분한 시간 동안 상기 유액을 가열하고, 선택적으로 pH를 적절한 값으로 조절하여, 상기 표면 개질 분자(들)이 상기 벽을 형성하도록, 상기 벽-형성 물질의 인시투 (in situ) 중합반응 및/또는 경화반응을 일으켜서, 벽 형성이 실질적으로 완성되게 함으로써, 상기 물질을 감싸는 고체의, 투과성 개질 중합체 껍질로 이루어진 캡슐로 상기 유기 용액 소적들을 변환시키는 단계.
- <199> 상기 방법(3)은 이소시아네이트 및 아미노플라스트 시스템 둘다에 적당하다. 방법(3)은 아미노 그룹이 하이드록실 또는 티올 그룹 보다 상대적으로 빠르게 이소시아네이트 그룹과 반응하는 점에서 표면 개질 화합물이 아미노 그룹(들) -X를 함유할 경우 폴리우레아 시스템에 특히 바람직하다.
- <200> **방법 4**
- <201> 상기 방법(3)의 변형으로서, 표면 개질 화합물을 수성 상에, 오일-물 계면에서 벽-형성 물질에 도입한다. 벽-형성은 수성 상을 통한 벽-형성 물질의 차우 도입으로 2상 시스템으로 수행된다. 따라서, 벽-개질된 마이크로캡슐을 제조하는 제4 방법은 아래 단계를 포함한다:
- <202> (a) 상기 캡슐화될 물질 및 제1 벽-형성 물질(들)을 포함하는 유기 용액 또는 오일 상을 제조하는 단계;
- <203> (b) 물 및 표면-개질 화합물(들)을 포함하는 연속 상 수성 용액 내 상기 유기 용액의 유액을 제조하는 단계로서, 상기 유액은 연속 상 수성 용액 전체에 걸쳐서 분산된 유기 용액의 별개의 소적들을 포함하고 있고, 상기 유기 용액의 별개 소적들과 상기 수성 용액 간에는 계면이 형성되어 있고, 상기 표면 개질 화합물(들)은 상기 유기 상과 상기 벽 형성 물질의 계면에서 반응하는 단계; 및
- <204> (c) 상기 수성 연속 상을 통하여 첨가되고, 상기 불연속 오일 상 내의 상기 제1 벽 형성 물질(들)과 반응할 수 있는 제2 벽 형성 물질을 함께 모음으로써, 오일-물 계면에서 중합반응을 일으키는 단계.
- <205> 방법(4)는 폴리우레아 벽-형성 시스템에 특히 적당하다. 방법(4)에 사용하는 바람직한 표면 개질 화합물은 수성/오일 계면에서 이소시아네이트와 용이하게 반응할 수 있는 아미노 그룹인 -X 그룹(들)을 함유한다. 수성 상을 통하여 가해지는 바람직한 제2 벽-형성 물질은 동일한 이유에서 아미노 그룹을 함유한다.
- <206> 어떤 경우 상기 방법은 둘 이상의 표면 개질 화합물을 포함하도록 조합될 수 있을 것임을 이해할 것이다. 따라서 예를들어 제1 표면 개질 화합물을 방법(1)에 따라 벽-형성 물질과 미리 반응시키거나 방법(3)에 따라 수성 상을 통하여 제2 표면 개질 화합물을 가할 수 있을 것이다.
- <207> 상기 인시투 방법 각각에 대하여, 가역반응, 즉 연속 오일 상내 수용성 물질의 캡슐화가 일어날 수 있을 것이다. 본 발명 방법에서 벽-형성 물질 또는 예비중합체는 수용성이어야 한다. 따라서 예를들어 우레아-포름알데하이드 시스템에서 에테르화된, 즉 메틸을 그룹이 없는 우레아-포름알데하이드 예비중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <208> 본 방법에 오일/물 유액을 사용하던 물/오일 유액을 사용하던, 표면-개질 제제는 오일상 또는 물 상 어느 쪽에 또는 둘다에 도입할 수 있을 것이다. 그러나 벽-형성 물질을 함유하는 상에 도입되는 표면-개질 제제는 벽-형성 물질과 반응하여 벽 형성 또는 중합화 단계 전에 때이른 바람직하지 않은 가교-결합을 일으키지 않는 성질인 것이 바람직하고 이러한 방법으로 도입되어야 한다(그렇지 않을 경우 적절한 벽 형성이 방해되거나 각 단계에서 불가능할 것이다).
- <209> 상기 예시한 바와 같은 방법으로 제조되고 벽 내부에 쌓이는 표면 개질 화합물을 가지는 마이크로캡슐은 벽-물질의 투과성을 바꿈으로서 코어 물질에 대한 방출 특성을 변화시키는 외에 여러가지 특성을 보일 수 있다. 이들은 예를들어 개선된 캡슐 안정성, 개선된 분산성, 캡슐의 응집 방지성(표면 개질이 보호 콜로이드로 작용), 입도 성장의 감소 또는 제거, 개선된 온도 저장 안정성 및 개선된 조제물 사용성을 포함한다. 이들 화합물은 마이크로캡슐 벽 구조에 포함되므로 종래의 물리적으로 흡수시킨 계면활성제에서 일어날 수 있는 바와 같이 그렇게 용이하게 흡수되지는 않는다. 더우기 표면 개질 및 본 발명 마이크로- 및 나노- 캡슐의 크기 때문에 개

선되지 않은 비슷한 캡슐에서 보다 고체내 유동성이 더 크다. 본 계면활성제가 감소되거나 없으므로 마이크로캡슐 현탁액과 대조적으로 발포가 감소 또는 제거된다. 건조 상태의 이들 벽-개선된 마이크로캡슐의 재분산성이 증대된다. 또한, 마이크로캡슐의 크기를 더 잘 조절할 수 있다. 전통 마이크로캡슐에서 입도는 유액을 만드는데 사용하는 유화제의 비나 양으로 조절한다. 통상적으로 계면에서의 흡수에 작용하는 고농도의 계면활성제는 종종 마이크로캡슐 벽의 통합성에 역효과를 줄 수 있다. 본 발명은 이러한 마이크로캡슐을 제조하는 방법 및 이렇게 제조된 마이크로캡슐에 관한다.

<210> 본 발명의 한 양상은 하나 이상의 표면 개질 화합물이 내부에 결합되어 있는 마이크로캡슐에 대하여 기술하고 있다. 이들 화합물은 그룹 Z의 성질에 따라 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및/또는 비이온성이거나 이들의 여러 가지 조합일 수 있을 것이다. 전하를 띤 제제는 이온화된 형태 및 이온화되지 않은 형태 간에 바뀔 수 있거나 바뀔 수 없을 것이다. 마이크로캡슐의 표면에 이온성 그룹의 존재는 인접 입자들 간에 반발을 일으키고 이것이 조제물의 콜로이드 안정성을 돕는다. 전하 반발은 별도로 양성 그룹 또는 음성 그룹 간에 있을 수 있을 것이다. 양으로 하전된 그룹 -Z의 예는 4차 암모늄을 포함한다. 음으로 하전된 그룹 -Z는 설포네이트, 카복실 및 포스포네이트를 포함한다. 이와는 다르게 콜로이드 안정화는 입자들이 정전기적 반발에 의하여 상호작용하지 못하게 함으로써 안정성을 유지하는 전하를 띠지 않은 소수성 모이어티에 의하여 영향을 받을 수 있을 것이다. 이러한 모이어티의 예는 옥시에틸렌-함유 중합체를 포함한다. 표면-개질 화합물은 또한 예를들어 캡슐이 특정 표면에 다소 접착성일 수 있도록 마이크로캡슐 벽의 특성을 바꾸는 역할을 할 수 있을 것이다. 바람직한 안정화 방법은 마이크로캡슐 제품의 의도하는 용도에 따라 달라질 것이다. 예를들어, 양으로 하전된 구조는 잎 및 토양과 같은 음으로 하전된 생물 재료에 강하게 접착할 수 있을 것이다.

<211> 이제 본 발명은 다음 실시예로 예시하고자 한다; 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 제한으로 해석되어서는 안 된다.

<212> 캡슐 제조의 예

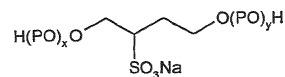
실시예

<213> 실시예 1

<214> 상기 방법(1)을 사용하여 아세토클로르를 함유하는 마이크로캡슐의 폴리우레아 벽에 음이온 설포네이트 디올을 포함시킨다.

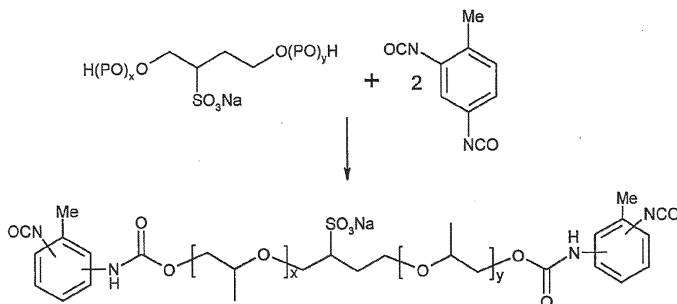
<215> 이 실험은 설포네이트 디올을 캡슐화 전에 오일 상내 톨릴렌 디이소시아네이트("TDI")에 부착시켜 마이크로캡슐 벽에 도입시킬 수 있음을 보인다.

<216> 하기 화학식의 설포네이트 디올을 톨릴렌 디이소시아네이트("TDI")와 반응시켜 하기 반응에 따른 사슬-확장된 표면 개질 화합물을 얻었다:



<217>

<218> [식중, x+y는 3, 4 또는 6임.]



<219>

<220> 설포네이트 디올을 메틸렌 클로라이드(CH₂Cl₂)에 용해시키고 실온에서 교반하면서 TDI의 메틸렌 클로라이드 용액에 서서히 가하였다. 혼합물을 35°C로 가열하고 IR 스펙트로미터로 분석하여 반응 진행을 모니터링하는데 상기

반응 진행은 3400cm⁻¹에서 -OH 피크의 감소 및 1720cm⁻¹(C=O) 및 3300cm⁻¹(-NH-)에서 폴리우레탄(-O-CO-NH-)의 증가로 지시되었다. 반응후, 용액의 온도를 40℃로 증가시켜 메틸렌 클로라이드를 제거하였다. 가능한 중합화 반응을 최소화하기 위하여, 과량의 TDI를 반응에 사용하였다. 사용된 설포네이트 디올/TDI의 몰비는 1:3 및 1:5였다(화학양론 비는 1:2).

<221> 사슬-확장된 TDI 설포네이트 디올(1.35g)을 해충제 아세트클로르 용액(23.65g)(디클로르미드(N,N-디알릴-2,2-디클로로아세트아미드))(3.93g), 폴리메틸렌 폴리페닐렌 이소시아네이트("PMPPi")(1.52g) 및 Atlox 3409/Atlox 3404 유화제(0.95g)를 포함하는 유기 상에 가하였다. 이 유기 상을 물 및 보호 콜로이드로서 0, 1 또는 2%의 REAX 100M(Westvaco사의 리그노설포네이트)으로 이루어진 별도의 수성 상에 가하고 REAX 100M 각 농도에 대하여 고정된 속도 및 시간에서 교반하여 수중유 유액을 만들었다. 유액을 가열하여 벽-형성 물질과 이들에 결합한 설포네이트 그룹의 중합을 일으켜 직경이 평균 4.5-32 마이크로톤인(수성 상내 보호 콜로이드양에 따름) 마이크로캡슐을 제조하였다.

<222> 표면 개질 화합물 및 벽-형성 물질의 반응에서 유도되는 설포네이트 그룹으로 제조된 마이크로캡슐을, 동일하나 표면 개질 화합물을 도입시키지 않은 방법으로 제조한 캡슐과 비교하였다. 표면 개질 화합물을 함유하는 조성물(아래 1a 및 1c)이 표면 개질 화합물을 함유하지 않은 조성물(아래 1b 및 1d)보다 유화 효과가 컸고 더 작은 유액 입자, 따라서 아래와 같은 더 작은 마이크로캡슐을 생성시키면서 유화에 에너지가 덜 들었다.

조성물	설포네이트 벽-개질 화합물의 존재	수성 상내 보호 콜로이드(%)	교반	유액 입도 (마이크론)	마이크로캡슐 분산액의 상태
1a		2%	3000 rpm, 0.5 min	4.5	완전 분산
1b		2%	3000 rpm, 1.0 min	32	완전 분산
1c	Yes	1%	3000 rpm, 3.0 min	10	완전 분산
1d	No	1%	3000 rpm, 3.0 min	28	완전 분산
1e	Yes	0%	3000 rpm, 3.0 min	25	완전 분산
1f	No	0%	3000 rpm, 3.0 min	25	응집 및 겔화

<223>

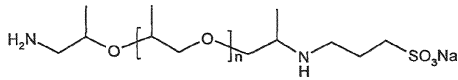
<224> 리그노설포네이트 또는 폴리비닐 알콜과 같은 분산제는 일반적으로 입자를 안정시키는 마이크로캡슐화 공정에 요구된다. 설포네이트-함유 벽 개질 화합물의 존재하에, 마이크로캡슐 조제물은 상기 실시예에 예시하는 바와 같이 설포네이트 성분의 분산 작용을 반영하여 후종의 보호 콜로이드를 사용하지 않고 제조될 수 있다(조성물 1e). 대조적으로, 보호 콜로이드 없이, 즉 표면 개질 화합물을 도입시키지 않고 제조한 조제물은 반응시 굳어졌다(1f). 이들 결과는 본 발명 표면 개질을 통해 벽에 집적된 충전물로 인한 설포네이트 모이어티의 분산 작용을 반영한다. 아세트클로르 및 디클로르미드(N,N-디알릴-2,2-디클로로아세트아미드)의 방출 속도는 표면 개질 화합물의 도입으로 영향을 받지 않았다.

<225> 실시예 2

<226> 상기 방법(3)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 마이크로캡슐의 폴리우레아 벽에 음이온 설포네이트 디아민의 도입

<227> 이 실험은 음이온 설포네이트 디아민이 수성 상으로부터 반응을 통하여 마이크로캡슐 벽에 도입됨으로써 캡슐의 방출 특성에 영향을 줄 뿐만 아니라 캡슐의 분산성 및 재분산성을 개선시킬 수 있음을 보여주었다.

<228> Poly-EPS 520 Na로 Raschig사가 시판하는 하기 화학식의 설포네이트 디아민을 사용하여 아세트클로르-함유 마이크로캡슐을 제조하였다.



<229>

<230>

그러나, 설포네이트 디아민과 TDI를 미리 반응시킨 다음 유기 상에 가하는 대신 디아민을 수성 상에 용해시켰다. 이후 조제물의 수성 상에 REAX 100M(보호 콜로이드)과 함께 또는 없이 상기 실시예 1과 같이 마이크로캡슐 조제물을 제조하였다. 오일/물 계면에서 반응은 설포네이트 그룹을 함유하는 화합물이 화학적으로 마이크로캡슐 벽에 결합될 있게 하였다.

<231>

설포네이트 디아민 벽-개질된 마이크로캡슐은 현저한 분산 작용을 보였다. 수성 상내 설포네이트 디아민의 존재하에, 보호 콜로이드 REAX 100M을 사용하지 않고 잘-분산된 강한 마이크로캡슐을 제조하였다. 대조적으로 보호 콜로이드 REAX 100M 및 설포네이트 디아민 표면 개질 화합물 없이는 오일 입자들이 반응시 제조합하여 아교와 같은 젤이 형성되었다.

<232>

마이크로캡슐로부터의 아세트클로르 방출 속도에 대하여, 벽에 화학적으로 결합된 수성 상내 소량의 설포네이트 디아민, 예를들어 3.0% 설포네이트 디아민은 마이크로캡슐의 방출 속도를 감소시켰다. 대조적으로, 다량의 설포네이트 디아민, 예를들어 6.0%는 아세트클로르의 방출 속도를 증가시켰다.

<233>

실시예 3

<234>

상기 방법 3을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 마이크로캡슐의 폴리우레아 벽에 음이온 설포네이트 디아민(Poly-EPS 520 Na)의 도입. 분무 건조시 마이크로캡슐을 피복하고 재분산을 돕는 흑종의 수용성 중합체의 사용은 업계에 공지되어 있고 본원에 참고 문헌으로 포함되어 있는 유럽 제0869712호에 예시된다. 이 실험은 음이온 설포네이트 디아민이 수성 상으로부터의 반응을 통하여 마이크로캡슐 벽에 도입될 수 있고 중합체 피복이 필요 없이 분무-건조된 캡슐의 재분산성을 현저히 개선 시킬 뿐만 아니라 이들 캡슐의 저장 안정성을 개선시킴을 보였다.

<235>

람다-싸이할로트린을 함유하는 벽-개질된 마이크로캡슐 현탁액은 상기 실시예 2에 기술한 바와 같이 제조하였다. 제조된 람다-싸이할로트린 마이크로캡슐은 일반적인 벽 두께가 마이크로캡슐의 약 7.5 중량%이다. 캡슐 현탁액은 물로 동부피로 희석한 다음 Buchi Mini 분무 건조기 유닛을 사용하여 분무-건조 하였다. 분무-건조 조건은 다음과 같았다:

공기 분무 속도	600
내부 온도	140°C
외부 온도	70°C
공급 속도	외부 온도를 유지하기 위하여 3 및 5ml/분으로 조절

<236>

<237>

건조 분말의 물에 가할 경우의 동시 분산력을 평가하였다, 입자 분포 및 크기는 10번 뒤집은 유리병 속의 물에 건조 생성물을 가함으로서 평가하였다. 이후 얻어지는 분산액을 광학 현미경 및 L-S Coulter 입도 분석기로 스크린하였다. 테스트는 첫날 및 3일간 50°C에서 봉입 용기내 건조 생성물을 저장한 다음 행하였다. 표면 개질된 캡슐 대 표면 개질되지 않은 캡슐의 결과는 아래 표에 나타내었다.

	첨가제 (건 생성물 기준)				분산 테스트. 평균 입도 분포*			
	중합체	분산제	습윤제	염	초기일	50°C에서 3일	50°C에서 10일	50°C에서 3주
표면 개질되지 않은 캡슐	없음	15% Lomar D	1.5% Gerapon T-77	10% CaCl ₂	37.3 마이크론	63.3 마이크론	64.5 마이크론	40.2 마이크론
표면 개질된 캡슐	없음	15% Lomar D	1.5% Gerapon T-77	10% CaCl ₂	4.0 마이크론	5.1 마이크론	9.0 마이크론	8.8 마이크론

<238>

- <239> * 마이크로캡슐 평균 직경은 약 2.5 마이크론이었다.
- <240> 상기 결과는 벽 개질된 마이크로캡슐이 개질되지 않은 캡슐에 비하여 분무 건조 캡슐의 재분산성이 현저히 개선됨을 보인다.
- <241> 실시예 4
- <242> 상기 방법(3)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 비이온성 폴리옥시알킬렌 분자의 도입. 이 실험은 비이온성 폴리옥시알킬렌 분자가 수성 상으로부터의 반응을 통하여 마이크로캡슐에 도입되어 캡슐의 재분산성을 개선시키고 캡슐의 방출 특성에 영향을 줌을 보였다.
- <243> 화학식 $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{PO}]_y-[\text{EO}]_x-[\text{PO}]-\text{NH}_2$ (식중, PO는 프로필렌 옥사이드, EO는 에틸렌 옥사이드, $y+z=5$, $\epsilon=39.5$ (Huntsman사의 Jeffamine ED2003))의 폴리옥시알킬렌 분자를 사용하여 아세트클로르-함유 마이크로캡슐을 제조하였다. 폴리옥시알킬렌 분자는 수성 상에 용해시켰다. 이후 마이크로캡슐 조제물을 상기 실시예 2와 같이(그러나 설포네이트 디아민 없이) 제조하였다. 오일/물 계면 상에서 $-\text{NH}_2$ 및 $-\text{OCN}$ 간의 반응은 폴리옥시알킬렌 그룹이 마이크로캡슐 벽에 화학적으로 결합될 수 있게 하였다.
- <244> 폴리옥시알킬렌 벽-개질된 마이크로캡슐은 현저한 분산 작용을 보였다. 도1은 폴리옥시알킬렌 벽-개질된 마이크로캡슐의 분산성에 미치는 효과가 사용된 Jeffamine의 양에 달려있음을 예시한다. 소량의 표면 개질 화합물(수성 상내 3.0% 미만)을 사용할 경우, 마이크로캡슐의 재분산성은 연수 및 경수 모두에서 시판하는 아세트클로르 캡슐 현탁액("CS")에 비하여 개선되었다. 반대로, 다량의(수성 상내 4.5% 초과) Jeffamine을 사용할 경우, 연수 및 경수내 캡슐은 침강후 재분산시키는 것이 훨씬 더 어렵게 되었다.
- <245> 도2는 사용되는 표면 개질 화합물의 양을 기준으로 마이크로캡슐로부터 아세트클로르의 방출 속도 효과를 예시한다. 보는 바와 같이, 방출 속도는 수성 상내 3.0%의 Jeffamine을 사용하여 실질적으로 감소되었다.
- <246> 실시예 5
- <247> 상기 방법(1)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 폴리옥시에틸렌 입체 안정화제의 도입. 이 실험은 폴리옥시에틸렌 입체 안정화제가 유리 유화제 및 콜로이드 안정화제를 함유하는 조제물내 마이크로캡슐 벽에 도입될 수 있음을 보였다.
- <248> 입체 안정화제는 미국 특허 제5,153,259호의 실시예 4에 기술된 바와 같이 Jeffamine 1000M과 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA)의 마이클 반응에 의하여 제조하였다. Jeffamine 1000M은 Huntsman사 제품으로서 구조는 $\text{MeOEO}_{10}\text{PO}_3\text{NH}_2$ (식중, EO 및 PO는 각각 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 및 $-\text{CHMeCH}_2\text{O}-$ 그룹을 나타냄)이다. HEA와의 반응으로 부가물 $\text{MeOEO}_{10}\text{PO}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{NH}-$ 및 $-\text{OH}$ 그룹은 이소시아네이트 그룹과 반응할 수 있음)가 얻어진다.
- <249> 상기 입체 안정화제(0.7g) 및 아세트클로르(20g)내 디부틸 디라우레이트(0.1g)의 용액을 실온에서 10분에 걸쳐 아세트클로르(20g)내 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트(4g)의 교반 용액에 가하였다. 혼합물을 1.5시간동안 50℃에서 가열하여 Silverson 교반기를 사용하여 8℃로 냉각시킨 수중 Tergitol(0.7g) 및 Reax 100M(0.7g)의 용액내로 유화시킨 '오일'상을 얻었다. 온도는 약 14℃ 상승하였다. 유액을 50℃에서 3시간동안 노로 교반하여 약 5마이크론 직경의 마이크로캡슐을 얻었다.
- <250> 캡슐 현탁액을 분무 건조하고 건조 분말을 실시예 11에 기술된 바와 같이 재분산성 테스트하였다.
- <251> 실시예 6
- <252> 상기 방법(1)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 설포네이트 안정화제의 도입.
- <253> 소듐 설포이소프탈산, 아디프산, 싸이클로헥산 디메탄올, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜(MW 750) 및 트리메틸올 프로탄올 반응시켜 하이드록실 수가 150-170인 생성물을 얻음으로써 설포네이트("SSIP") 폴리에스테르 폴리올을 제조하였다.
- <254> 상기 소듐 설포네이트 폴리올(0.2g) 및 아세트클로르(30g)내 디부틸렌 디라우레이트(0.15g)의 용액을 실온에서 10분에 걸쳐 아세트클로르내 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트의 교반 용액에 가하였다. 혼합물을 50℃에서 2시간동안 가열한 다음 실온으로 냉각시키고 폴리메틸렌 폴리페닐렌-이소시아네이트(0.13g)를 가하여 오일 상을 얻었다. Silverson 교반기를 사용하여 Reax 100M(0.7g) 및 수(42.9g)중 Tergitol XD(0.7g) 용액내로 유화시키고

10℃로 냉각시켰다. 유액을 50℃에서 3시간동안 노로 교반하여 부드럽고 구형이며 건조시 누출에 강하고 물에 현탁할 수 있는 직경 약 5 마이크론의 캡슐을 얻었다.

<255> 캡슐 현탁액을 분무 건조하고 건조 분말을 실시예 11에 기술한 바와 같이 재분산성 테스트하였다.

<256> 실시예 7

<257> 상기 방법(1)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 디메틸올 프로피온산 ("DMPA")의 도입. 이 실험은 디메틸올 프로피온산("DMPA") $[HOCH_2CMe(CO_2H)CH_2OH]$ 을 유리 유화제 및 콜로이드 안정화제를 함유하는 조제물내 마이크로캡슐 벽에 도입할 수 있음을 보였다.

<258> DMPA(0.15g, 1.12mmol) 및 아세트클로르(5g)내 디부틸틴 디라우레이트(0.15g)의 용액 및 디메틸아세트아미드 (0.5g)를 아세트클로르(10g)내 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트(TDI, 2.4g, 13.79mmol)의 교반 용액에 가하였다. 혼합물을 55℃에서 2시간동안 가열한 다음 폴리에틸렌 폴리페닐렌-이소시아네이트(0.15g)를 '오일'상에 가하였을 때 실온으로 냉각시켰다. Silverson 교반기를 사용하여 ReaX 100M(0.6g) 및 수(32.3g)중 Tergitol XD(0.6g) 용액내로 오일을 유화시키고 8℃로 냉각하였다. 유액을 50℃에서 3시간동안 노-교반하여 건조시 누출되지 않고 물에 재현탁 가능한 강한 마이크로캡슐을 얻었다.

<259> 실시예 8

<260> 상기 방법(1)을 사용하여 아세트클로르를 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 디메틸올 부틸산("DMBA")의 도입. 이 실험은 DMBA를 유리 유화제 및 콜로이드 안정화제를 함유하는 조제물내 마이크로캡슐 벽에 도입할 수 있음을 보였다.

<261> 디메틸올 부티르산(DMBA, 0.15g) 및 아세트클로르(10g)내 디부틸틴 디라우레이트(0.1g)의 용액을 아세트클로르 (10g)내 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트(TDI, 2.4g, 13.79mmol)의 교반 용액에 가하였다. 혼합물을 55℃에서 2 시간동안 가열한 다음 폴리에틸렌 폴리페닐렌-이소시아네이트(0.15g)를 '오일'상에 가하였을 때 실온으로 냉각 시켰다. Silverson 교반기를 사용하여 ReaX 100M(0.6g) 및 수(32.3g)중 Tergitol XD(0.6g) 용액내로 오일을 유화시키고 8℃로 냉각하였다. 유액을 50℃에서 3시간동안 노-교반하여 건조시 누출되지 않고 물에 재현탁 가능한 강한 마이크로캡슐을 얻었다.

<262> 실시예 9

<263> 상기 방법(1)을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐의 벽에 디메틸올 프로피온산 (DMPA)의 도입. 이 실험은 DMPA-안정화된 나노캡슐을 유리 유화제 없이 제조할 수 있음을 보였다.

<264> DMPA(5.60g, 41.8mmol), 디부틸틴 디라우레이트(100mg) 및 Solvesso 200(50.02g)내 TDI(28.00, 160.8mmol)의 혼합물을 질소하에 약 7시간동안 85℃에서 가열하여 DMPA-TDI 올리고머의 스톱 용액을 제조하였다.

<265> 상기 스톱 용액(6.67g; 0.447g DMPA, 2.23g TDI 및 3.99g 용매 함유)을 Solvesso 200(36.03g)내 폴리메틸렌 폴리페닐렌이소시아네이트(0.396g), TDI(8.05g) 및 람다-싸이할로트린(48.90g)의 용액에 가하고 혼합물을 8℃로 냉각하였다. 냉각시킨 오일을 8℃에서 수(97.4g)중 소듐 하이드록사이드(0.13g) 및 ReaX 100M(0.21g)의 용액 내로 대강 유화시켰다. 냉각시킨 유액을 Microfluidics 미세유동기에 통과시키고 50℃에서 3시간동안 노로 교 반하여 평균 직경 534nm인 나노캡슐을 얻었다.

<266> 실시예 10

<267> 상기 방법(1)을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 자기-안정화된 디메틸올 프로피온산(DMPA) 개질된 폴리 우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 DMPA 자기-안정화된 마이크로캡슐을 유리 유화제 또는 콜로이드 안정화제 없 이 제조할 수 있음을 보였다.

<268> 실시예 9의 스톱 용액(6.67g; 0.447g DMPA, 2.23g TDI 및 3.99g 용매 함유)을 Solvesso 200(36.03g)내 폴리메 티렌 폴리페닐렌이소시아네이트(0.396g), TDI(8.05g) 및 람다-싸이할로트린(48.90g)의 용액에 가하고 혼합물을 8℃로 냉각하였다. 냉각시킨 오일을 8℃에서 수(97.4g)중 소듐 하이드록사이드(0.13g) 용액내로 흔들어 대강 유화시켰다. 냉각시킨 예비-유액을 Microfluidics 미세유동기에 통과시키고 50℃에서 3시간동안 노로 교반하 여 평균 직경 1.8 μ m인 자기-안정화된 마이크로캡슐을 얻었다.

<269> 실시예 11

<270> 분무 건조 및 일반적 절차

<271> 분무 건조시킨 시료의 벽 조성물을 표1에 인용한다. 표1의 예 1은 동일한 인시투 중합 방법에 의하여 제조되나 표면 개질 화합물을 함유하지 않는, 유사한 벽 중량의 아세토클로르 캡슐에 관한다.

<272> 내부가 약 140℃이고 외부가 약 70℃인 Buchi Mini 분무 건조 유니트(모델 190)를 사용하여 수(45ml)중 Reax 85A(0.075g) 및 폴리아크릴산(0.25g, 분자량 500) 용액내 테스트 마이크로캡슐(2.25g 고체)의 현탁액을 분무 건조하였다. 희석 캡슐 현탁액을 질소 흐름에 의하여 노즐 헤드로 강제하였다. 생성물은 통상적으로 분무 건조기의 유리벽에 매우 강하게 접촉하는 DMPA 및 DMBA로 개질된 마이크로캡슐과는 달리 자유 유동 건조 분말이었다.

<273> 재분산성 테스트 -

<274> 물에 대한 분무 건조시킨 생성물의 재분산성을 유사한 벽 중량의 아세토클로르 캡슐에 비교하고 혹중의 표면 개질 화합물을 함유하지 않도록 동일한 인시투 중합화 방법으로 제조하였다. 건조시킨 분말(5mg)을 유리 병에 들어 있는 3ml의 물에 가하였다. 유리병을 봉입하고 10회 급격히 전회시켰다. 현탁액 샘플을 분리하고 현미경 및 Coulter LS130 입도 분석기에서 평가하였다. 단일 입자들에 대한 재분산성을 개질되지 않은 캡슐에 대하여 질적으로 평가하였다(등급 +++). 실시예5의 캡슐(J1000M-HEA)의 재분산성이 더 양호한 반면 실시예 6(SSIPA 폴리올)은 샘플의 95% 이상이 단일 마이크로캡슐로 존재한다는 점에서 실질적으로 더 양호하였다.

표1 분무 건조시킨 마이크로캡슐의 재분산성

분무 건조 실시예	실시예	샘플	
		표면 개질됨	단일 마이크로캡슐의 상대량
1	참조	없음	+++
2	5	JM1000-HEA	++++
3	6	SSIPA polyol	+++++
4	7	DMPA	테스트 하지 않음
5	8	DMBA	테스트 하지 않음

<275>

<276> 실시예 12

<277> 상기 방법(1)을 사용하여 람다-싸이할로트린 또는 테플루트린을 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐 벽에 폴리옥시에틸렌 입체 안정화제의 도입. 이 실험은 유리 유화제 사용 없이 폴리옥시에틸렌 안정화된 마이크로캡슐을 제조할 수 있음을 보였다.

<278> 평균 분자량이 750인 메톡시 폴리에틸렌 글리콜[MeO(EO)_nOH]("MeOPEG 750")을 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트("PMPP")와 1:2의 몰비로 반응시켜 표면 개질 중간물을 얻었다. 적외선 스펙트로스코피로 반응을 모니터링 하면서 MeOPEG 750 및 PMPP를 35℃에서 6시간동안 메틸렌 클로라이드내에서 가열하였다. 반응의 진행은 2267cm⁻¹에서 이소시아네이트 피크 감소 및 1729cm⁻¹에서 폴리우레탄(-O-CO-NH-) 카보닐 피크 증가로 지시되었다. 반응후, 메틸렌 클로라이드를 증발시켰다.

<279> 표2에 개요한 조성물에 따라 Solvesso 200내 추가의 PMPP, 톨릴렌 디이소시아네이트 및 테플루트린 또는 람다-싸이할로트린의 용액을 포함하는 유기 상에 MeOPEG 750-PMPP 개질된 올리고머를 가하였다. 오일을 Silverson 교반기를 사용하여 수(37.8g)중 Lomar D(0.7g) 용액내로 유화시키고 용액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 누출되지 않는 견고한 3.8-4.1μm의 마이크로캡슐을 얻었다. 사용된 제조 조건하에 이들 캡슐은 외부 유화제 없이 통상 예상되는 것 보다 작는데, 이것은 MeOPEG 750-PMPP 개질된 올리고머가 유화 특성을 가짐을 의미한다. 이와는 다르게 용액을 가열 전에 미세유동기에 통과시켜 0.9-1.0μm의 견고한 캡슐을 얻었다.

표2 유기 상의 조성

람다.싸이할로트린 또는 테플루트린 (grams)	7.0	7.0
MeOPEG 750-PMPP (grams)	1.46	0.73
TDI (grams)	0.79	0.79
PMPP (grams)	1.60	1.99
Solvesso 200 (grams)	20.64	21.0

<280>

- <281> 실시예 13
- <282> 상기 방법(1)에서 제조한 람다-싸이할로트린 또는 테플루트린을 함유하는 자기-안정화된 MeOPEG 750 개질된 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 MeOPEG 750 자기-안정화된 마이크로캡슐을 유리 유화제 또는 콜로이드 안정화제를 사용하지 않고 제조할 수 있음을 보였다.
- <283> 람다-싸이할로트린 또는 테플루트린(7.0g), 톨릴렌 디이소시아네이트(0.79g) 및 추가의 Solvesso 200(20.29g)내 PMPPi(1.23g)의 용액에 실시예 12의 MeOPEG 750-PMPPi 올리고머를 가하였다. Silverson 교반기를 사용하여 오일을 물에 유화시키고 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 파손되지 않는 자기-안정화된 강한 마이크로캡슐을 얻었다.
- <284> 실시예 14
- <285> 상기 방법(1)을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐 벽에 친수성으로 개질된 지방족 이소시아네이트의 포함. 이 실험은 개질되지 않은 추가의 이소시아네이트 없이 친수성으로 개질된 지방족 이소시아네이트를 사용하여 마이크로캡슐을 제조할 수 있음을 보였다.
- <286> Bayhydur 3100은 Bayer사가 시판하는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)를 베이스로 하는 친수성으로 개질된 지방족 폴리이소시아네이트이다.
- <287> Bayhydur 3100(2.0g)은 Solvesso 200(13.0g)내 람다-싸이할로트린(5.0g)의 용액을 포함하는 유기 상에 가하였다. 이 오일은 수(26.2g)중 Lomar D(1.1g) 용액내로 유화시키고 유액을 노로 교반하면서 10%의 수성 디에틸렌 트리아민(2.70g) 용액을 가하였다. Bayhydur 3100과 아민의 반응시, 건조시 누출되지 않는 강한 마이크로캡슐을 얻어졌다.
- <288> 실시예 15
- <289> 상기 방법(3)으로 제조되는 음이온성 설포네이트 디아민 개질제 및 비이온성 폴리옥시알킬렌 개질제를 함유하는 테플루트린-함유 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 비이온성 폴리옥시알킬렌 개질제 및 음이온성 설포네이트 디아민 개질제를 테플루트린 함유의 마이크로캡슐 벽에 조합시킬 수 있음을 보였다.
- <290> Jeffamine ED2003은 실시예 4에 기술한 바와 같은 시판 폴리옥시알킬렌 분자이고 Poly-EPS 520-Na는 실시예 2에 기술한 바와 같은 시판되는 설포네이트 디아민이다. 유기 상은 Aromatic 100(31.43g)내 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(0.28g), 톨릴렌 디이소시아네이트(8.36g) 및 테플루트린(38.4g)을 용해시켜 제조하였다. Silverson 교반기를 사용하여 이 오일을 Tergitol XD(9.86g), Lomar D(0.16g) 및 수(61.81g)중 Poly-EPS 520-Na(1.8g)의 용액에 유화시켰다. 유액을 45℃에서 총 2.5시간동안 노로 교반하고 가열을 개시한 직후 Jeffamine ED2003을 한방울씩 가하여 평균 입도 0.4 μ m인 나노캡슐이 얻었다.
- <291> 실시예 16
- <292> 상기 방법(3)을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 폴리우레아 마이크로캡슐 벽에 양이온 4차 암모늄 알킬아민의 도입. 이 실험은 양이온 4차 암모늄 알킬아민 안정화된 마이크로캡슐을 유리 콜로이드 안정화제 없이 제조할 수 있음을 보였다.
- <293> (2-아미노에틸) 트리메틸암모늄 클로라이드 하이드로클로라이드는 Aldrich사 제품이고 이후 "AETMA CI"로 언급될 것이다. 유기 상은 람다-싸이할로트린(5.0g), 톨릴렌 디이소시아네이트(0.56g) 및 Solvesso 200(15.25g)내 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(1.69g)를 용해시켜 제조하였다. 이 오일을 Silverson 교반기를 사용하여 Tergitol XD(0.28g) 및 선택적으로 수(26.67g)중 AETMA CI(0.55g)의 용액에 유화시켰다. 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하였고 결과는 아래에 지시하였다.

양이온 벽 개질제 존재	보호 콜로이드(%)	마이크로캡슐 분산액의 상태	마이크로캡슐 입도 (μm)
예	0%	벽 강도 우수한 분산된 캡슐	39
아니오	0%	처리시 응집됨	-

<294>

<295> 이 결과는 마이크로캡슐 벽에 포함시킬 경우 AETMA CI의 분산 작용에 영향을 준다.

<296> 실시예 17

<297> 상기 방법(1) 및 (3)을 조합해서 사용하여 제조된 4차 암모늄 알킬아민 개질제 및 비이온성 폴리옥시알킬렌 입체 개질제 둘다를 함유하는 람다-싸이할로트린 함유의 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 양이온 4차 암모늄 알킬아민 및 비이온성 폴리옥시에틸렌 개질제가 람다-싸이할로트린을 함유하는 마이크로캡슐 벽에 포함될 수 있음을 보였다.

<298> 실시예 12의 MeOPEG 750-PMPPI 개질된 올리고머를 람다-싸이할로트린, 툴릴렌 디이소시아네이트 및 추가의 Solvesso 200내 PMPPI의 용액을 포함하는 유기 상에 가하였다. 이 오일을 Silverson 교반기를 사용하여 AETMA CI의 수성 용액 또는 물에 유화시키고 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하였다(상세한 조성은 아래 표3에 나타냄). AETMA CI를 함유하는 샘플로 건조시 누출되지 않는 5.6-7.1μm의 강한 마이크로캡슐(조성물 17a 및 17b)을 얻었다. 다시 AETMA CI의 분산 작용이 고려되며, 4% aq AETMA CI의 존재하에 16.8% MeOPEG 750을 함유하는 강한 캡슐이 생성되나 MeOPEG 750 농도를 22.4%로 증가시키는 것은 AETMA CI 없이 안정화된 마이크로캡슐(조성물 17c)을 얻는데 불충분하다(MeOPEG 750 농도는 벽 물질의 %로 표현).

<299> 표3 AETMA CI 및 MeOPEG 750 개질제를 함유하는 마이크로캡슐 조성물

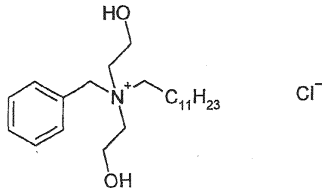
조성물	17a	17b	17c
Lambda-cyhalothrin (grams)	5.0	5.0	7.0
MeOPEG 750- PMPPI (grams)	1.56 (gives 33.6% MeOPEG)	0.78 (gives 16.8% MeOPEG)	1.46 (gives 22.4% MeOPEG)
TDI (grams)	0.56	0.56	0.79
PMPPI (grams)	0.88	1.29	1.60
Solvesso 200 (grams)	14.50	14.87	20.65
AETMA CI (grams)	0.55g (gives 2%aq)	1.10 (gives 4%aq)	0
물 (grams)	26.95	26.40	38.5
마이크로캡슐 분산액의 상태	벽 강도 양호한 분산된 캡슐	벽 강도 양호한 분산된 캡슐	처리시 응집됨

<301>

<302> 실시예 18

<303> 상기 방법(1)로 제조된 양이온 4차 암모늄 디올 개질제 및 비이온성 폴리옥시에틸렌 입체 개질제를 둘다 함유하는 람다-싸이할로트린 함유의 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 양이온성 4차 암모늄 디올 및 비이온성 폴리옥시에틸렌 입체 안정화제를 람다-싸이할로트린을 함유하는 마이크로캡슐 벽에 조합시킬 수 있음을 보였다.

<304> 벤즈옥소늄 클로라이드는 Laporte에 의하여 40% 수성 용액으로 공급되며 아래 도시한 구조를 가진다. 디올을 60℃에서 가열시켜 추출함으로써 물이 대부분 증발될 수 있었고 남은 물은 톨루엔과 공비 증류시켜 제거하였다.



<305>

<306>

추출시킨 벤즈옥소늄 클로라이드를 1:5 몰비의 디올:이소시아네이트내 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 반응시켜 사슬 확장된 표면 개질 제제를 제조하였다. 적외선 스펙트로스코피에 의한 반응을 모니터하면서 벤즈옥소늄 클로라이드 및 IPDI를 톨루엔내에서 질소하에 125℃에서 8.5시간동안 환류시켰다(촉매량의 디부틸틴 디라우레이트의 존재하에). 2260cm⁻¹에서 이소시아네이트 피크를 감소시키고 1725cm⁻¹에서 폴리우레탄(O-CO-NH) 카보닐의 증가로 반응 진행을 지시하였다. 반응후 톨루엔을 로터리 증발로 제거하였다.

<307>

실시에 12에 기술한 벤즈옥소늄 클로라이드-IPDI 개질된 올리고머 및 MeOPEG 750-PMPPPI 개질된 올리고머를 표4에 개요한 조성에 따라 람다-싸이할로트린 및 추가의 Solvesso 200내 PMPPPI의 용액을 포함하는 유기 상에 가하였다. Silverson 교반기를 사용하여 27.5g의 물에 오일을 유화시키고 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 누출되지 않는 강한 3.4-5.0μm 마이크로캡슐을 얻었다.

표4 유기 상의 조성

Lambda-cyhalothrin (grams)	5.0	5.0
MeOPEG 750-PMPPPI (grams)	1.56	1.03
Benzoxonium chloride-IPDI (grams)	0.76	1.52
PMPPPI (grams)	0.88	0.60
Solvesso 200 (grams)	14.3	14.35

<308>

<309>

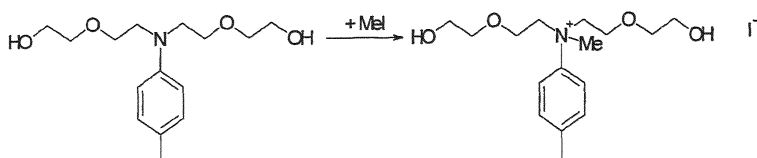
실시에 19

<310>

상기 방법(1)로 제조한 비이온성 폴리옥시알킬렌 입체 안정화제 및 4차화된 Bisomer PTE40을 함유하는 람다-싸이할로트린 함유 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 4차화된 Bisomer PTE40 및 MeOPEG 750을 람다-싸이할로트린을 함유하는 마이크로캡슐 벽에 조합시킬 수 있음을 보였다.

<311>

Bisomer PTE40(Inspection)은 아래 도시한 구조를 가진 아미노 옥시에틸렌 디올이다. 아미노 그룹은 2배 과량의 디에틸 에테르내 메틸 아이오딘과의 반응으로 4차화되었다. 용액을 35℃에서 5.5시간동안 교반함으로써 4차화된 분자를 로터리 증발로 제거되는 용매와 상 분리되었다 Bisomer PTE40 및 메틸 아이오다이드 간의 반응을 NMR 스펙트로스코피로 확인하였다.



<312>

<313>

4차화된 Bisomer PTE40을 1:5 몰비의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 반응시켜 사슬 확장된 표면 개질제를 형성하였다. 적외선 스펙트로스코피에 의한 반응을 모니터하면서 4차화된 Bisomer PTE40 및 IPDI를 톨루엔내에서 질소하에 125℃에서 15시간동안 환류시켰다(촉매량의 디부틸틴 디라우레이트의 존재하에). 2260cm⁻¹에서 이소시아네이트 피크를 감소시키고 1727cm⁻¹에서 폴리우레탄(O-CO-NH) 카보닐의 증가로 반응 진행을 지시하였다. 반응후 톨루엔을 로터리 증발로 제거하였다.

<314>

4차화된 Bisomer PTE40-IPDI 개질된 올리고머 및 실시에 12의 MeOPEG 750-PMPPPI 개질된 올리고머를 아래 표5에 개요한 조성에 따라 람다-싸이할로트린 및 추가의 Solvesso 200내 PMPPPI의 용액을 포함하는 유기 상에 가하였다. Silverson 교반기를 사용하여 27.5g의 물에 오일을 유화시키고 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 누출되지 않는 강한 마이크로캡슐을 얻었다

<315> 표5 유기 상의 조성물

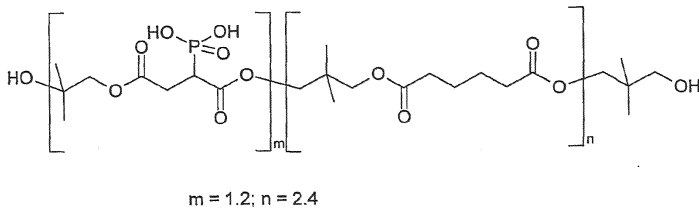
Lambda-cyhalothrin (grams)	5.0	5.0
MeOPEG 750-PMPPi (grams)	1.56	1.03
Quaternised Bisomer PTE40-IPDI (grams)	0.75	1.50
PMPPi (grams)	0.88	0.60
Solvesso 200 (grams)	14.31	14.37

<316>

<317> 실시예 20

<318> 상기 방법(1)에 의하여 제조된 람다-싸이할로트린을 함유하는 폴리우레아 캡슐 벽에 포스폰 산-함유 폴리에스테르(ITC 1082)의 도입. 이 실험은 외부 콜로이드 안정화제 없이 람다-싸이할로트린을 함유하는 캡슐의 벽에 포스폰산-함유 폴리에스테르를 도입할 수 있음을 증명하였다.

<319> ITC1082는 Rhodia사의 하기 도시한 구조를 가진 포스폰산-함유 폴리에스테르이다.



<320>

<321> ITC1082는 1:10의 몰비로 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 반응하여 사슬 확장된 표면 개질제를 생성시키고 적외선 스펙트로스코피로 반응을 모니터링하면서 7시간동안 질소하에 105℃에서 ITC1082(4g) 및 Solvesso 200(15.15g)내 IPDI(10g)를 가열하였다. 2260cm⁻¹에서 이소시아네이트 피크 감소 및 1737cm⁻¹에서 폴리우레탄 (-O-CO-NH-) 카보닐 피크 증가로써 반응의 진행이 지시되었다.

<322> Solvesso 200(14.18g)내 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(1.69g) 및 람다-싸이할로트린(5g)의 용액을 포함하는 오일 상에 ITC1082-IPDI 개질된 올리고머(1.63g)를 가하였다. 이 오일을 Silvercion 교반기를 사용하여 수(27.22g)중 Tergitol XD(0.28g) 용액에 유화시키고 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 누출되지 않는 견고한 5μm 마이크로캡슐을 얻었다. 이것은 마이크로캡슐 벽에 포함시킬 때의 ITC1082의 분산 및/또는 콜로이드 안정화 특성을 예시한다.

<323> 실시예 21

<324> 상기 방법(1)에 의하여 제조된 람다-싸이할로트린을 함유하는 자기 안정화된 ITC1082 개질된 폴리우레아 마이크로캡슐. 이 실험은 콜로이드 안정화제 또는 외부 유화제 없이 캡슐 벽에 포스폰산-함유 폴리에스테르 ITC1082를 포함하도록 자기-안정화된 마이크로캡슐을 제조할 수 있음을 증명하였다.

<325> 실시예 20의 ITC1082-IPDI 개질된 올리고머(1.63g)를 Solvesso 200(14.18g)내 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(1.69g) 및 람다-싸이할로트린(5g)의 용액을 포함하는 오일 상에 가하였다. 이 오일을 Silvercion 교반기를 사용하여 27.5g의 물에 유화시키고 55℃에서 3시간동안 노로 교반하여 건조시 누출되지 않는 견고한 14μm 자기-안정화된 마이크로캡슐을 얻었다.

<326> 실시예 22

<327> 이들 실험은 람다-싸이할로트린을 함유하는 폴리우레아 캡슐 벽에 음이온 설포네이트 디아민 개질제를 포함시키는 것으로 활성 성분의 방출 속도를 바꿀 수 있어 생활성을 증가시킴을 증명하였다.

<328> 일련의 4회의 접촉/채류 생분석을 행하여 R2 *Myzus persicae*에 대한 표면 개질된 캡슐의 살충 활성을 평가하였다. 혼합 연령의 R2 *Myzus persicae*에 대하여 테스트하고 3일후 박멸율을 평가하였다. 테스트한 캡슐은 10% 캡슐벽(3:1 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트:톨릴렌 디이소시아네이트)을 가진 25% 람다-싸이할로트린을 함유하는 조제물을 베이스로 하였고 0, 2.5%, 3.7% 또는 5% Poly-EPS 520 Na 개질제(수성 상의 퍼센트로 표현)를 함유하였다. 캡슐은 모두 0.7-1.1μm의 평균 입도를 가졌다. 4회 테스트에서 얻은 평균 LC50 및 LC90 값

은 아래 표6에 주어져 있다.

<329> 표6 표면 개질된 람다-싸이할로트린 캡슐의 평균 LC50 및 LC90 값

% Poly-EPS 520-Na	Mean LC50	Mean LC90
0	77.423	215.315
2.5	13.882	38.836
3.7	17.019	47.411
5	19.202	53.279

<330>

<331> 이들 결과는 Poly-EPS 520 Na를 캡슐 벽에 포함시킬 경우 통상적으로 3:1 PMPPI:TDI 벽을 가진 캡슐에 대하여 예상되는 것 보다 훨씬 더 큰 살진드기 활성이 관찰됨을 명백히 보여주었다.

<332> 실시예 23

<333> 테플루트린을 함유하는 표면 개질된 폴리우레아 캡슐에 대한 토양 플레이트 운동 연구. 이들 실험은 테플루트린을 함유하는 캡슐 벽에 음이온 개질제 또는 입체 개질제를 포함시키는 것으로 개질시키지 않은 캡슐에 비하여 토양 전체에 대한 운동이 증가될 수 있음을 증명하였다.

<334> DMPA, Poly-EPS 520-Na(음이온 개질제) 또는 Meopeg 750(입체 안정화제)로 개질시킨 테플루트린 마이크로캡슐(마이크로캡슐 상에 10% 벽; 45% 고체)을 아래 기술하는 테스트를 사용하여 토양 운동을 테스트하였다. DMPA 및 바와 Meopeg 750 개질된 캡슐을 방법 1을 사용하여 제조하고 Poly-EPS 520-Na을 개질된 캡슐을 방법 3을 사용하여 제조하였다. 이들 캡슐은 흑종의 표면 개질 화합물을 함유하지 않는 해당 마이크로캡슐과 비교하였다.

<335> 1mm 체로 거른 토양을 0-2cm 라인 위치 간에 8cm 모슬린 심지를 고정시킨 금속 플레이트(30x5x0.5cm; 2, 3, 4, 5, 10, 15 및 20cm 간격으로 마킹)에 채웠다. 각 플레이트의 상부 및 하부는 심지가 상부 저장실내 현탁되어 전부 탱크내 포함되도록 250ml 저장실의 모서리에 대하여 11도 경사지게 두었다. 탱크 및 상부 저장실을 0.01M CaCl₂ 용액으로 채웠다. 상부 저장실내 용액을 모세관 작용으로 200mL로 심지가 플레이트 하부로 용출되어 하부 저장실에 수거되었다. 플레이트가 완전히 습윤되었을때 10x10 μ l의 1mg/mL의 테스트 조성물을 2cm 라인에 도포하고 플레이트를 상부 저장실의 0.01M CaCl₂ 200mL로 용출하였다.

<336> 플레이트를 조심스럽게 탱크에서 분리하고 마킹에 따라 섹션화하였다. 섹션을 50ml 원심분리 튜브에 넣어 중량을 달고 30ml의 아세톤을 가하였다. 얻어지는 슬러리를 약 3시간동안 기계적으로 흔들어 준 다음 5분간 3000rpm에서 원심분리하였다. 상청 용액 알리코트를 분리하여 기체 크로마토그래피로 분석하고 미리 제조한 표준과 비교하였다.

<337> 다음 표는 플레이트 상에 마킹된 간격으로(왼쪽열) 취한 토양에서 테플루트린의 정상화된 퍼센트 회복율을 보인다. 표의 상단은 포함시킨 표면 개질제의 크기, 타입 및 양을 나타낸다.

표7 디메틸올 프로피온산으로 개질된 캡슐내 테플루트린의 토양 운동 (DMPA: 농도는 벽 물질의 %로 표현)

플레이트를 따라 움직인 거리	2.8 μ m	3.5 μ m	3.5 μ m	4.1 μ m	0.7 μ m	1.25 μ m	1.05 μ m	1.12 μ m
	0%	2%	4%	6%	0%	2%	4%	6%
	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA
0-2cm	15	4	12	6	10	4	6	5
2-3cm	69	49	51	51	56	57	67	62
3-4cm	9	21	16	20	16	24	18	22
4-5cm	3	11	8	10	8	7	4	7
5-10cm	6	15	13	13	10	7	4	4

<338>

<339> 이들 결과는 테플루트린이 유사하나 개질되지 않은 캡슐속에 함유될 경우보다 캡슐 벽에 포함된 음이온 DMPA 분자와 함께 마이크로캡슐에 포함될때 토양을 통해 움직임을 보인다.

표8 Poly-EPS 520-Na 로 개질시킨 캡슐내 테플루트린의 토양 운동 (EPS-520 농축물은 수성상의 %로 표현)

플레이트를 따라 움직이는 거리	2.8μm	3.8μm	3.9μm	3.6μm	0.7μm	0.6μm	0.6μm	0.6μm
	0%	2.5%	3.7%	5%	0%	2.5%	3.7%	5%
	EPS-520	EPS-520	EPS-520	EPS-520	EPS-520	EPS-520	EPS-520	EPS-520

0-2cm	15	4	4	24	10	7	3	15
2-3cm	69	54	53	52	56	53	28	35
3-4cm	9	20	18	11	16	22	23	15
4-5cm	3	9	11	4	8	10	17	9
5-10cm	3	9	10	5	6	7	22	19
10-15cm	1	2	2	1	2	1	7	4
15-20cm	1	1	1	1	1	0	0	1
20-30cm	1	1	1	1	1	0	0	1

이들 결과는 테플루트린이 유사하나 개질되지 않은 캡슐속에 함유될 경우보다 캡슐 벽에 포함된 음이온 Poly-EPS 520-Na 분자와 함께 마이크로캡슐에 포함될때 토양을 통해 움직임을 보인다.

표9 MeOPEG 750으로 개질된 캡슐내 테플루트린의 토양 운동 (MeOPEG 농도는 벽 물질의 %로 표현)

플레이트를 따라 움직이는 거리	2.8μm	4.1μm	3.8μm	3.3μm	0.7μm	0.9μm	0.9μm	1μm
	0%	11.2%	22.4%	33.6%	0%	11.2%	22.4%	33.6%
	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG	MeO PEG
0-2cm	15	4	4	4	10	33	3	5
2-3cm	69	51	36	36	56	44	62	43
3-4cm	9	23	24	24	16	13	26	20
4-5cm	3	10	17	16	8	5	5	16
5-10cm	3	10	17	17	6	4	3	13
10-15cm	1	1	2	1	2	1	1	1
15-20cm	1	0	1	1	1	0	0	1
20-30cm	1	0	0	0	1	0	0	0

이들 결과는 테플루트린이 유사하나 개질되지 않은 캡슐속에 함유될 경우보다 캡슐 벽에 포함된 음이온 MeOPEG 750 분자와 함께 마이크로캡슐에 포함될때 토양을 통한 움직임이 더하다는 것을 보인다.

실시예 24

옥수수 뿌리벌레-보호 존 테스트에 대한 표면 개질된 테플루트린-함유 폴리우레아 캡슐의 생물학적 효율. 이 실험은 DMPA 또는 Poly-EPS 520-Na로 표면 개질된 캡슐에서 토양을 통한 테플루트린의 운동이 증가한 것은 토양 기원 해충에 대한 생물효율이 증대된 것으로 해석할 수 있음을 증명하였다.

실시예 23의 DMPA 또는 Poly-EPS 520-Na로 개질된 테플루트린(토양 살충제) 캡슐을 옥수수 뿌리벌레(디아브로티 카 운데킴프크타타 운데킴프크타타)에 대한 보호 존 테스트에서 스크린하고 결과를 시판하는 표준 3% 테플루트린 과립 조제물과 비교하였다.

테스트 방법: 19.5cm 용기내 토양 표면하 1.5 및 중간의 한 특정 점에 테플루트린 조제물을 도포하였다. 도포된 양은 5oz./1000(4.25g a.i./1000ft)의 도포 속도로 19.5cm의 열에 도포한 양에 해당한다. 도포후 토양을 15 중량% 토양 수분으로 가져오고 구경을 덮었다. 봉한 용기를 25℃에서 4주동안 평형을 유지한 다음 씨를 심었다.

옥수수 종자를 물에 24시간동안 담근 다음 24시간동안 종이 타월에서 받아시켰다. 이들 씨를 나선형으로 1센

티 간격으로 심었다. 씨를 1.5인치 깊이로 심어 드릴 플랜팅하였다. 또 디아브로티카 알(27ml의 0.18% 한천 용액내 1ml의 알, 약 50알/200 μ m)을 함유하는 200 μ m의 한천 용액을 피펫으로 옥수수 씨와 각 구멍에 넣은 다음 구멍을 토양으로 채웠다. 평가할때까지 온실에서 용기를 유지시켰다.

<350> 아이오와 주립 대학의 제임스 올레슨 박사가 개발한 선형 레이팅 시스템을 사용하여 뿌리 손상의 등급을 매겼다.

<351> 등급 - 결절-손상 규모 또는 올레슨의 선형 스케일

<352> 0.0 - 손상 없음(가장 낮은 등급)

<353> 1.00 - 한 결절(뿌리 씨클) 또는 전체 결절에 해당

<354> 2.00 - 두 결절

<355> 3.00 - 3이상의 결절(최고 등급)

<356> 결절 손실의 %를 기록하는데 십진수를 사용하였다. 즉 1.50=1½결절 손실, 0.25=¼결절 손실등. 이 스케일은 씨에서 토양 표면까지 및 토양 표면에서 표면위 약 3cm까지 식물의 줄기 평가에 포함시킴으로써 옥수수 묘목을 평가하도록 변형되었다. 각가은 결절로 헤아리는데 이들이 공급이 빈번하고 해를 입게되는 부분이기 때문이다. 이들 두 결절을 % 손상으로 평가한다.

<357> 결과 선형 스케일을 사용한 평균 등급을 아래 표10에 나타낸다(이것은 포인트 소스에서 1-8cm 범위에 걸쳐 1cm 간격으로 관찰한 손상양을 고려한 것임).

<358> 표10 선형 스케일 뿌리 등급을 사용하여 관찰한 평균 손상-arcsine 전환(x/3)

<359> (동일한 문자가 따르는 평균은 통계적으로 다르지 않음)

샘플 세부사항	평균 등급
0.6 μ m; 2.5% EPS-520	0.57 a
0.6 μ m; 3.7% EPS-520	0.41 ab
0.6 μ m; 5% EPS-520	0.41 ab
1.25 μ m; 2% DMPA	0.20 c
1.05 μ m; 4% DMPA	0.25 bc
1.12 μ m; 6% DMPA	0.19 c
Tefluthrin 3G	0.42 ab

<360>

<361> 이들 결과는 Poly-EPS 520으로 개질한 테플루트린 캡슐이 시판 3G 스탠다드에 비하여 DMPA에 의하여 현저히 더 활성인 것을 보인다.

<362> 실시예 25

<363> 옥수수 뿌리벌레에 대한 설포네이트(Poly EPS-520) 및 입체(Jeffamine ED2003) 표면 개질된 테플루트린-함유 폴리우레아 캡슐의 생물학적 효율. 이들 실험으로 Poly-EPS 520 Na 또는 Jeffamine ED2003로 표면 개질된 캡슐 내에서 토양을 통한 테플루트린의 운동이 증가된 것은 토양 기원 해충에 대한 생물활성이 증대된 것으로 해석할 수 있다.

<364> 이들 테스트는 표면 개질을 하거나 하지 않은 마이크로캡슐 및 나노캡슐에 포함된 테플루트린(토양 살충제)의 토양내 상대적 운동성을 스크린하도록 고안되었다. 다음 조제물을 테스트하였다[마이크로캡슐은 모두* 동일한 중량% 벽(7.5%) 및 가교결합 밀도(PMPPI:TDI 1:30)를 가지고 나노캡슐은 모두* 동일한 중량%(11%)의 벽 및 가교결합 밀도(PMPPI:TDI 1:30)을 가짐].

조제물 *	캡슐 크기 (um)	표면 개질
마이크로캡슐		
A	2.7	없음
B	3.2	설포네이트 (polyEPS-520Na)
C	3.1	(EO)x (Jeffamine ED2003)
나노캡슐		
D	0.27	없음
E	0.23	설포네이트 (polyEPS-520Na)
F	0.27	(EO)x (Jeffamine ED2003)

<365>

<366>

*조제물은 50℃에서 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및 폴리(메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트)(PMPPi)의 인시투 계면 촉합으로 미국 특허 제4285720호에 기술된 방법으로 제조되었다.

<367>

실시에 25a: 보호 테스트 존: 테스트 절차는 실시예24에 기술된 것과 유사하였다. 옥수수 뿌리벌레에 의한 손상 범위를 식물 높이의 함수로서 심은후 1달후에 평가하였는데 등급 시스템은 미국 아이오와 대학교 제임스 올레슨 박사가 개발하였다.

<368>

결과; 손상이 시작된 포인트 소스로부터의 거리를 다음 표에 모았는데 이것은 조제물 E(설포네이트 표면 개질된 나노캡슐)이 테스트에서 최고의 보호존을 줌을 보였다.

조제물	손상이 시작된 중심으로부터의 거리(cm) (1/2 결절 파괴)
A	4.75
B	5.61
C	3.37
D	6.4
E	6.75
F	5.18

<369>

<370>

실시에 25b: 뿌리 박스 테스트(옥수수씨 상의 씨 처리 시뮬레이션). 이 테스트에서는 온실속의 큰 뿌리 상자에 심은 10개의 씨 각각에 테스트 조제물 1mL를 피펫팅하였다. 각 생장 단계의 다양한 뿌리 벌레가 동시에 뿌리를 공격하게 함으로써 필드를 더 자극하기 위하여 1 및 14일에 600알/ft 수준으로 검편을 감염시켰다. 감염시 디아브로티카 알을 0.18% 한천 용액에 현탁시키고 양쪽 식물의 기저에서 약 2-3"인 깊이 1-1.5" 조각에 피펫팅하였다. 조각을 느슨하게 토양으로 덮고 알이 탈수되지 않도록 감염후 관개하였다. 피펫 문제로 인하여 4 복제물 중 반이 첫 감염시 특정 수준의 10배로 감염되었다.

<371>

그러나, 통계적 분석은 4 복제물이 다량의 뿌리 손상이 되지 않았음을 보인다. 이 실험에 사용된 등급 방법은 아이오와 주립 대학의 제임스 올레슨 박사가 개발한 선형 등급 시스템이다.

조제물	옥수수 식물의 뿌리에서 파괴된 결절수
*D	0.617
*E	0.316
*F	0.557
**Tefluthrin 3G in furrow	0.485 (0.5가 허용량)
** Tefluthrin 3G - T band 밭고랑 또는 양 측면에 도포)	0.155
처리시키지 않음	1.830 (식물은 밀려 위험성 있음)

<372>

<373>

* 씨에 피펫팅된 테플루트린 마이크로캡슐 조제물

<374>

** 테플루트린 3G - 건조 형태로 공급되는 시판 테플루트린 3% 과립 조제물(몽모틸로나이트 진흙)

<375>

씨에 직접 도포한 조제물 E(설포네이트 표면 개질된 나노캡슐)는 이 씨 처리 시뮬레이션에서 최고의 토양 유동성을 보였다. 밭고랑에 도포되는 시판 표준 과립보다 우수하나 밭고랑 측면에 분포되는 시판 표준 과립만큼

양호하지는 못하다.

<376> 실시예 26

<377> 실시예 26a-1. 아미노플라스트 캡슐의 벽에 폴리옥시에틸렌 개질제의 도입. 이들 실험은 폴리옥시에틸렌 개질제(Jeffamine 1000M)를 에테르화된 우레아-포름알데하이드 수지(Beetle 80)과 반응시켜 람다-싸이할로트린 함유 아미노플라스트 마이크로캡슐 벽에 포함시킬 수 있는 표면 활성 특성을 가지는 생성물을 얻을 수 있음을 보였다.

<378> 실시예 26a: 에테르화된 우레아-포름알데하이드 수지내 폴리옥시에틸렌 개질제의 도입.

<379> Beetle 80(9.0g), Jeffamine 1000M(0.5, 1.0 또는 2.0g) 및 p-톨루엔설폰산(0.03g)을 톨루엔에 용해시키고 6.5 시간동안 환류시켰다. 혼합물을 냉각시키고 여과하여 용해되지 않은 p-톨루엔설폰산을 분리하고 톨루엔을 증발시켜 오일성 액체를 얻었다.

<380> Jeffamine 1000M[MeOE019PO3NH2, EO 및 PO는 -CH2CH2O- 및 -CHMeCH2O- 그룹을 각각 나타냄]은 Huntsman사 제품이다. 에테르화된 우레아-포름알데하이드 수지 Beetle 80은 American Cyanamid사 제품이고; 예비중합체내 94% 메틸올 그룹이 n-부탄올로 에테르화되었다.

<381> 실시예 26b-g(안정한 유액의 조제물): 이들 실험은 실시예 26a로부터의 개질된 수지가 증대된 유화 특성을 가짐을 증명하였다.

<382> 수중 유액(EW) 조제물은 실시예 26a로부터 개질된 수지를 사용하여 제조되었고 동일한 조성의 EW와 비교되나 Jeffamine 1000M 및 예비중합체는 유화전에 반응되지 않았다. 마이크로캡슐에 대한 일반적 전구체를 반영하도록 선택된 조제물은 아래 표에 상세히 기술한다.

<383> 개질된 수지(또는 Beetle 80 및 Jeffamine 1000M) 및 펜타에리트리톨 테트라키스 3-머캅토프로피오네이트(아니면 Q43으로 공지)를 Solvesso 200(Exxon사의 방향족 용매)내에 용해시켜 Silverson 혼합기를 사용하여 Petro BAF(Cognis사의 소듐 알킬 나프탈렌 설포네이트) 용액내로 유화되는 유기 상(오일)을 얻었다. 유액의 pH는 황산의 10:1 희석물을 한방울씩 가하여 2.0-2.2로 조절하였다.

실시예	26b	26c	26d	26e	26f	26g
Solvesso 200 (grams)	31.09	31.09	26.74	26.74	17.34	17.34
Q43 (grams)	0.82	0.82	0.71	0.71	0.46	0.46
Beetle 80 (grams)	7.36	7.36	6.97	6.97	4.76	4.76
Jeffamine 1000M (grams)	1.64	1.64	0.77	0.77	0.26	0.26
Petro BAF (grams)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
물 (grams)	40.94	40.94	35.21	35.21	22.84	22.84
Pre-reaction of Beetle 80 & Jeffamine 1000M	Yes	No	Yes	No	Yes	No
산성화시 EW 안정	Yes	No	Yes	No	Yes	No

<384> 개질된 수지(실시예 26b, d 및 f)를 사용하여 제조한 유액은 주위온도에서 몇일간 안정하나 미리 반응시키지 않은 Beetle 80 및 Jeffamine 1000M을 사용하여 제조한 것들(실시예 26c, e 및 g)은 산성화시 즉시 분해되었다. 이것은 Beetle 80과 Jeffamine 1000M의 개질로 증대된 유화 및 콜로이드 안정화 특성을 가진 생성물이 생성됨을 나타낸다.

<386> 실시예 26h-1. 이들 실험은 유리 콜로이드 안정화제 존재하에 그러나 유리 유화제를 사용하지 않은 람다-싸이할로트린 함유 마이크로캡슐 벽에 상기 방법(1)을 사용하여 실시예 26a의 개질된 수지를 포함시킬 수 있음을 증명하였다.

<387> 캡슐 현탁액(CS) 조제물은 아래 표에 따라 제조하였는데 실시예 26a에 기술된 개질된 수지는 마이크로캡슐 벽에 포함되었다. 람다-싸이할로트린, Q43 및 개질된 수지를 Solvesso 200에 용해시켜 내부 오일 상을 얻었다. Petro BAF 및 Lomar D(Cognis사의 소듐 나프탈렌 설포네이트)를 물에 용해시키고 황산의 10:1 희석물을 한방울씩 가하여 이 용액의 pH를 2.0-2.2로 감소시켜 연속 수성 상을 얻었다. 오일 상을 수성 상에 유화시킨 다음 유액을 55℃에서 3시간동안 노로 교반하였다.

<388> 각 경우, 양호한 벽 강도 및 일체성을 가지는 구형 캡슐을 얻었다(캡슐 크기 13-18 μ m).

실시에	26h	26i	26j	26k	26l
lambda-cyhalothrin (grams)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Solvesso 200 (grams)	8.04	8.04	8.04	8.02	7.91
Q43 (grams)	0.38	0.38	0.38	0.94	0.94
Beetle 80 (grams)	1.50	1.50	1.50	0.94	0.94
Jeffamine 1000M (grams)	0.08	0.08	0.08	0.10	0.21
Petro BAF (grams)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Lomar D (grams)	1.10	0.50	0.25	1.00	1.00
총 (grams)	33.85	34.55	34.70	33.95	33.95

<389>

실시에 27

<390>

<391> 콜로이드 안정화제 존재하에 상기 방법(1)을 사용하여 아미노플라스트 마이크로캡슐 벽에 음이온성 머캅토알칸 카복실레이트 개질제 도입.

<392> Solvesso 200(60.0g)내 트리클로로아세트산(0.05g), 3-머캅토프로피온산(0.14g) 및 Beetle 80(5.0g)의 용액을 50 $^{\circ}$ C에서 3시간동안 가열하였다. Q43(0.31g)을 Beetle 80 용액의 일부(12.19g)에 가하고 얻어지는 오일을 2분 동안 7.5Krpm Silverson 혼합기를 사용하여 수(총 질량 37.5g, 25%)중 Gohsenol GL03(1.0g, 25% 수성 용액) 및 PetroBAF(오일에 0.5%, 0.06g)를 포함하는 수성 상에 유화시켰다. 직경 5.3 μ m 소적의 용액을 50 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 가열하여 유사한 직경의 마이크로캡슐을 얻었다.

<393> 실시에 28

<394> 상기 방법(1)을 사용하여 아미노플라스트 마이크로캡슐 벽에 방향족 설포네이트 개질제 도입. 이 실험은 방법 1을 사용하여 알킬화된 우레아-포름알데하이드 수지와 2-설포벤조산 환식 무수물을 반응시켜 콜로이드 안정화제 존재하에 아미노플라스트 마이크로캡슐 벽에 포함시킬 수 있는 표면-활성 중간물을 얻을 수 있음을 증명하였다.

<395> Beetle 80(5.0g)을 무수 트리에틸아민(0.11mL)과 함께 아세토페논(60.0g)내 2-설포벤조산 환식 무수물 용액(0.15g 또는 0.3g, 3 또는 6몰% w.r.t U-F 반복 단위)에 가하였다. 용액을 50 $^{\circ}$ C에서 3시간 가열하였고 이때 IR 스펙트럼에서 환식 무수물로 인한 피크는 관찰할 수 없었다.

<396> 6% U-F 단위를 2-설포벤조산 환식 무수물과 반응시킨 Beetle 80 용액(12.19g) 일부에 Q43(0.31 또는 0.15g)을 가하였다. 이 유기 상을 7.5Krpm에서 1분간 Silverson 혼합기를 사용하여 pH 2.8-3.0의 물에 유화시켰다. 전체 수성 상이 37.5g(25% wt/wt 내부 상)이 될 수 있도록 Gohsenol GL03(오일내 2%) 및 선택적으로 PetroBAF(오일내 0.5%)를 유화 전에 물에 용해시키거나 유화 후에 수성 상에 가하였다. PetroBAF를 유액에서 생략하였을 때 벽 형성은 일어나지 않았다.

<397> 개질시킨 U-F 수지는 다음과 같이 표면 활성인 것으로 보였다. 2Krpm에서 2시간 Ystral 혼합기를 사용하여 상기 용액의 샘플(4.0g)을 따로 물(6.0g)에 유화시켰다. 3% 개질된 수지는 pH10.5에서 1시간 이상 용액을 안정화시켰으나 pH 2.2에서는 아니었다. 6% 개질된 수지는 pH3.0에서 1시간 이상 2.0 μ m PSD(D[v,0.5])를 가지는 용액을 안정화시켰다. 아세토페논내 개질되지 않은 Beetle 80(2-설포벤조산 환식 무수물과 반응하지 않음)의 10wt/wt% 용액으로부터 제조한 pH3.0의 용액은 안정하였다. 개질 반응에 사용되는 것에 해당하는 양의 2-설포벤조산 환식 무수물(환식 무수물의 가수분해 생성물)을 함유하는 개질되지 않은 동일한 수중 Beetle 80 용액의 용액은 불안정하였다. 이것은 6% 개질된 U-F 수지에 의하여 관찰되는 표면 활성은 수지 자체의 고유의 표면 활성이 아니라 환식 무수물의 가수분해 생성물 또는 산성 물에 유화시 빠르게 가수분해되는 환식 무수물 자체의 고유 표면 활성임을 보인다.

<398> 실시에 29

<399> 상기 방법(3)을 사용하여 램다-싸이할로트린을 함유하는 아미노플라스트 마이크로캡슐 벽에 음이온 머캅토알칸 설포네이트 개질제 도입. 이 실험은 아미노플라스트 캡슐 벽에 음이온 머캅토알칸 설포네이트가 내재될 수 있음을 보였다.

<400> 2-머캅토포탄설포산 소듐염은 Aldrich사의 제품으로서 "MESNA"로 약칭한다. Solvesso 200(15.25g)내 펜타에리트릴 테트라키스 3-머캅토프로피온산(0.22g, Q43), Beetle 1050-10(2.025g) 및 램다-싸이할로트린(5g)을

용해시켜 유기 상을 제조하였다. 이 오일을 Silverson 교반기를 사용하여 수(25.40g)중 Gohgenol GL03(0.5g) 용액에 유화시킨 다음 Petro BAF(0.05g) 및 MESNA(0.5g)의 50% 수성 용액을 가하였다. 황산(10:1 수성 용액)을 한방울씩 가하여 유액의 pH를 2.8로 감소시킨 다음 55℃에서 3시간동안 유액을 노로 교반하였다. 암모니아(1:1 수성 용액)를 한방울씩 가하여 캡슐 현탁액의 pH를 최종적으로 6.5로 조절하였다. 이것으로 건조시 일체성을 유지하고 -21.1+/-2.8mV(개질제를 생략한 해당 마이크로캡슐의 -12.4+/-2.0mV의 제타 포텐셜과 비교)의 제타 포텐셜을 가지는 5.7 μ m 마이크로캡슐을 얻었다.

<401> 실시예 30

<402> 상기 방법(3)을 사용하여 람다-싸이할로트린을 함유하는 아미노플라스트 마 벽에 양이온 4차 암모늄 알킬아민의 도입. 이들 실험은 아미노플라스트 캡슐 벽에 양이온 4차 암모늄 알킬아민 개질제를 내포시킬 수 있음을 보였다.

<403> Solvesso 200(15.25g)내 펜타에리트리톨 테트라키스 3-머캅토프로피온산(0.225g, Q43), Beetle 1050-10(2.025g) 및 람다-싸이할로트린(5g)을 용해시켜 유기 상을 제조하였다. 이 오일을 Silverson 교반기를 사용하여 수(26.4g)중 Gohgenol GL03(0.25g), Petro BAF(0.05g) 및 (2-아미노에틸)트리메틸암모늄 클로라이드 하이드로클로라이드(0.55g)의 용액에 유화시켰다. 황산(10:1 수성 용액)을 한방울씩 가하여 유액의 pH를 1.9로 감소시킨 다음 55℃에서 3시간동안 유액을 노로 교반하였다. 암모니아(1:1 수성 용액)를 한방울씩 가하여 캡슐 현탁액의 pH를 최종적으로 5.7로 조절하였다. 이것으로 건조시 일체성을 유지하고 -1.3+/-2.2mV(개질제를 생략한 해당 마이크로캡슐의 -12.4+/-2.0mV의 제타 포텐셜과 비교)의 제타 포텐셜을 가지는 7.9 μ m 마이크로캡슐을 얻었다.

<404> 특정 구체예로 본 발명을 기술하였으나 이의 상세 사항은 제한의 의도가 아니며 본 발명의 개념 및 영역에서 벗어나지 않는한 여러가지로 변형시킬 수 있고 이러한 해당 구체예는 본 발명 범위내에 포함되도록 의도되었음을 이해할 것이다.

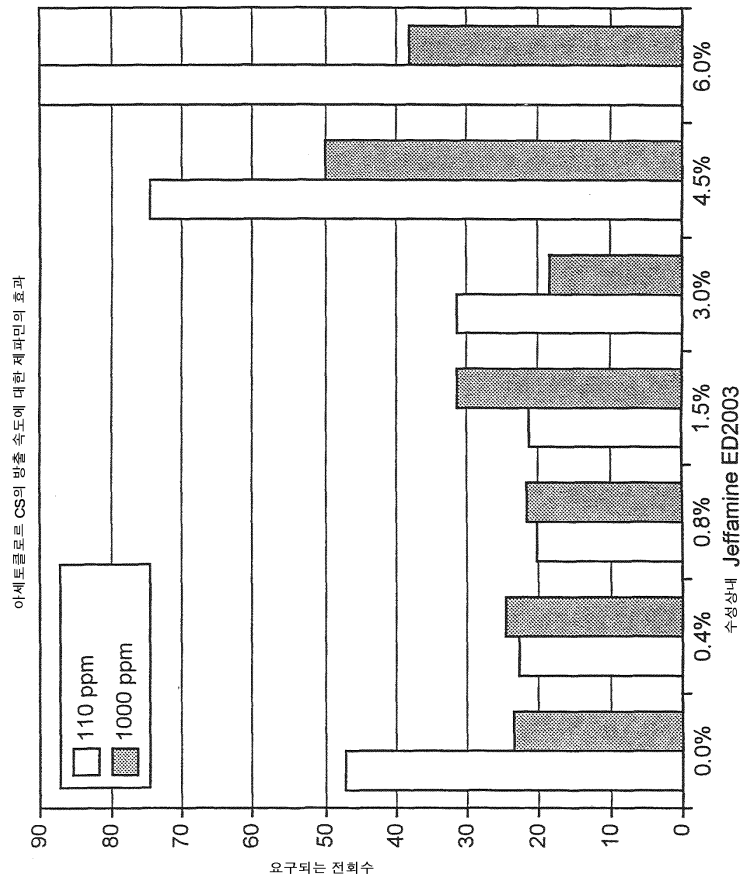
도면의 간단한 설명

<22> 도1은 일반적으로 벽-개질된 마이크로캡슐의 재분산성에 대한 효과를 예시한다.

<23> 도2는 일반적으로 벽-개질된 마이크로캡슐의 투과성 또는 방출 속도에 대한 효과를 예시한다.

도면

도면1



도면2

