



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0107381  
(43) 공개일자 2014년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 13/18</i> (2006.01)	(71) 출원인 지보당 에스아
(21) 출원번호 10-2014-7018560	스위스 체하-1214 베르니에 슈맹 드 라 파르튀르 리 5
(22) 출원일자(국제) 2012년12월07일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 본 스테판
(85) 번역문제출일자 2014년07월04일	프랑스 에프-76 750 에스튀페빌 에갈레 루뜨 생 마르 6
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/074757	(74) 대리인 제일특허법인
(87) 국제공개번호 WO 2013/083760 국제공개일자 2013년06월13일	
(30) 우선권주장 11290567.4 2011년12월07일 유럽특허청(EPO)(EP)	

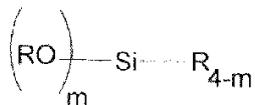
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **마이크로캡슐, 마이크로캡슐의 제조 방법 및 마이크로캡슐을 이용하는 조성물**

**(57) 요약**

- (i) 활성제를 중합 유화제의 존재하에 물에서 유화시키는 단계;
  - (ii) 이렇게 형성된 유화액에 2개 이상의 실란의 블렌드를 첨가하고, 이를 가수분해하는 단계; 이어서
  - (iii) pH를 증가시켜 셸(shell)을 형성하는 단계
- 에 의한 활성제 함유 마이크로캡슐의 형성 방법으로,
- (iv) 상기 중합 유화제가 또한 유기규소 화합물에 대한 주형제로서 작용하고;
  - (v) 상기 실란이 하기 화학식 I의 화합물임을 특징으로 하는 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

R은 아미노 및 에폭시로부터 선택된 작용기를 임의적으로 포함하는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 또는 분지형 알킬 또는 알켄이고;

m은 1 내지 4이고, 상이한 작용성 m을 갖는 2개 이상의 실란이 존재하도록 선택된다.

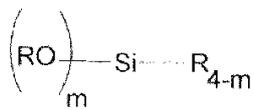
생성된 마이크로캡슐은 우수한 특성을 갖고, 특히 방향제와 함께 사용하기에 효과적이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (i) 활성제를 중합 유화제의 존재하에 물에서 유화시키는 단계;
  - (ii) 이렇게 형성된 유화액에 2개 이상의 실란의 블렌드를 첨가하고, 이를 가수분해하는 단계; 이어서
  - (iii) pH를 증가시켜 셸(shell)을 형성하는 단계
- 에 의한 활성제 함유 마이크로캡슐의 형성 방법으로,
- (iv) 상기 중합 유화제가 또한 유기규소 화합물에 대한 주형제로서 작용하고;
  - (v) 상기 실란이 하기 화학식 I의 화합물임을 특징으로 하는 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

R은 아미노 및 에폭시로부터 선택된 작용기를 임의적으로 포함하는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 또는 분지형 알킬 또는 알켄이고;

m은 1 내지 4이고, 상이한 작용성 m을 갖는 2개 이상의 실란이 존재하도록 선택된다.

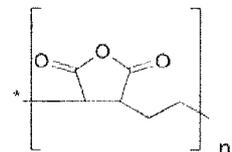
**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

중합 유화제가 하기 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법:

- 락탐 기를 함유하는 중합체, 특히 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리-(N-비닐 카프로락탐)(PNVC);
- 주쇄에 또는 펜던트(pendant) 잔기로서 에터 기를 함유하는 중합체, 특히 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리(비닐 메틸 에터);
- 아크릴 중합체, 특히 폴리메타크릴산, 폴리아크릴아마이드, 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드) 및 폴리(N,N-다이메틸아크릴아마이드);
- 중합 알코올, 특히 폴리(비닐 알코올), 폴리(2-하이드록시에틸 아크릴레이트) 및 폴리(2-하이드록시에틸 비닐 에터);
- 기타 합성 중합체, 특히 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(N-아세틸아미노에틸렌) 및 무수 스티렌-말레산 공중합체;
- 수용성 비이온성 폴리사카라이드, 특히 메틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로스 및 카복시메틸셀룰로스; 및
- 하기 화학식 II에 나타난 유형의 단량체 단위로 만들어진 폴리무수물:

[화학식 II]



상기 식에서,

n은 1,000 내지 2,000,000의 분자량을 제공하는 수이다.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

중합 유화제가 셀룰로스 유도체와 조합된 PVP인 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

중량비가 50 내지 90% 셀룰로스 유도체 및 10 내지 50% PVP, 특히 65 내지 75% 셀룰로스 유도체 및 25 내지 35% PVP인 방법.

**청구항 5**

제 2 항에 있어서,

셀룰로스 유도체가 카복시메틸 셀룰로스(CMC)인 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

3개의 실란이 존재하는 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

실란이 메틸 트라이에톡시실란(MTES), 테트라에톡시실란(TEOS) 및 다이메틸다이에톡시실란(DMDES)인 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

평균 실란 작용성이 2.5 내지 3.5, 특히 2.6 내지 3.2인 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

m이 1인 실란이 5 중량%의 최대 정도로 존재하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

실란이 가수분해되어 시스템의 pH를 산, 특히 pH 2 내지 3으로 변화시킴으로써 중합 셀을 형성하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

셀이 30 분간에 걸쳐서 pH 4.5로, 추가 30 분 후 pH 5로, 추가 30 분 후 pH 5.5로, 추가 4 시간 후 pH 6으로 올림으로써 교차결합되는 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

활성제가 방향제인 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 따른 방법으로 제조되는 활성제 함유 마이크로캡슐.

**청구항 14**

소비자 제품 베이스 및 제 3 항에 따른 활성제 함유 캡슐을 포함하는 소비자 제품.

**청구항 15**

섬유를 제 1 항에 따라 제조된 향기 함유 캡슐을 포함하는 세탁 제품으로 처리하는 단계를 포함하는, 축축하게 세척된 섬유에서 향기 배출을 제공하는 방법으로, 중합 유화제가 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체와 이의 혼합물로부터 선택되는 방법.

**청구항 16**

제 1 항에 따라 제조된 캡슐을 포함하는 세탁 제품으로, 주형체로서 작용하는 유화 시스템이 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체와 이의 혼합물로부터 선택되는 제품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원은 마이크로캡슐, 상기 캡슐의 제조 방법, 및 상기 마이크로캡슐을 이용하는 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 웰에 의해 둘러싸인 액체 또는 고체의 작은 입자인 마이크로캡슐은 수년 동안 알려져 왔다. 원래의 마이크로캡슐 분야(미국 특허 제 2,800,457-8 호)의 출권이 광범위하게 확장되었기 때문에, 많은 충전 입자를 함유하는 많은 웰 물질의 마이크로캡슐은 많은 분야에서 사용되고 있다. 충전 입자의 특성은 많은 것 중 하나일 수 있다. 충전 입자는 전형적으로 보호 또는 지연된 방출을 목적으로 하는 활성 성분이고, 전형적인 예는 (비제한적으로) 자외선 차단제, 염료, 접착제 및 접착 요소, 방향제, 비타민, 약학적 활성 물질, 미용적 활성 물질, 향미제, 살충제, 식물 보호 물질, 방수제, 내연제, 상 교환 물질 및 화학 반응을 위한 촉매를 포함한다.

[0003] 마이크로캡슐 형성의 가장 통상적인 방법 중 하나는 코아세르베이션(coacervation)이고, 충전 입자는 연속 매질에서 분산되고 웰 물질 또는 이의 전구체는 용해되고, 이어서 상기 웰 물질은 웰을 형성하는 분산된 입자를 용액으로 나오도록 한다.

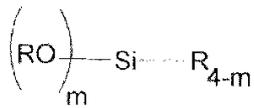
[0004] 식품 또는 소비자 상품과 관련된 다양한 제품, 예컨대 탈취제 및 세척 세제에서 지연된 방출의 목적을 위해 휘발성 물질, 예컨대 방향제 또는 향미제의 캡슐화에 대한 관심이 있다. 마이크로캡슐은 (파손에 의해) 방출될 때까지 모든 향기를 보유하거나 적어도 실질적으로 모든 향기를 보유하도록 기대된다. 향기 캡슐화를 위한 전형적인 물질은 아민-알데하이드 수지, 특히 멜라민-포름알데하이드 및 가교결합된 젤라틴을 포함한다. 멜라민-포름알데하이드(MF)는 우수한 향기 보유의 장점, 저렴함 및 취약성 정도를 용이하게 수득하는 능력을 갖는다. 그러나, MF는 다수의 단점을 갖는다. 이러한 것 중 가장 유의한 하나는 유리 포름알데하이드의 바람직하지 않은 존재이다. 결과적으로, 실질적인 특허 문헌은 유리 포름알데하이드 문제를 모두 극복하도록 시도되었다. 다른 것은 향기의 제한된 본질적 확산 및 사용될 수 있는 향기 제제에 대한 규제를 포함한다.

[0005] 다수의 다른 캡슐 물질, 예컨대 폴리우레아, 아크릴, 폴리아마이드 및 실리케이트가 시도되었지만, 이들은 모두 자신의 단점, 예컨대 불쾌한 물질, 불량한 안정성 및 불만족스러운 성능을 갖는다.

[0006] 캡슐화에 대한 상기 수립된 접근법의 단점은 이러한 단점을 극복하고자 하는 문제에 대한 다수의 신규한 접근법의 결과이다. 상기 접근법 중 하나는 폴리이소시아네이트에 의해 가교결합된 아민 기-함유 폴리실록산이 웰 형성을 위해 사용될 수 있음을 인지하였다(국제특허출원공개 제 2009/147119 호). 추가 개발은 무기 물질, 예컨대 옥사이드를 사용하여 웰을 강화하였다(국제특허출원공개 제 02/16020 호). 또 다른 추가 접근법은 알콕시실란으로부터 유도된 실리케이트 벽을 갖는 캡슐의 생성이었다(국제특허출원공개 제 2009/106318 호).

**발명의 내용**

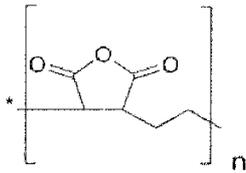
- [0007] 본 발명에 의해 뛰어난 활성-보유 특성 및 활성-방출 특성을 갖는 마이크로캡슐을 제조하는 것이 가능하고, 이는 완전히 포름알데하이드를 함유하지 않음을 발견하였다. 따라서,
- [0008] (i) 활성제를 중합 유화제의 존재하에 물에서 유화시키는 단계;
- [0009] (ii) 이렇게 형성된 유화액에 2개 이상의 실란의 블렌드를 첨가하고, 이를 가수분해하는 단계; 이어서
- [0010] (iii) pH를 증가시켜 셸을 형성하는 단계
- [0011] 에 의해 활성제 함유 마이크로캡슐을 형성하는 방법을 제공하고, 이때
- [0012] (iv) 중합 유화제는 유기규소 화합물에 대한 주형제로서 작용하고;
- [0013] (v) 실란은 하기 화학식 I의 화합물임
- [0014] 을 특징으로 한다:
- [0015] [화학식 I]



- [0016] 상기 식에서,
- [0017] R은 아미노 및 에폭시로부터 선택된 작용기를 임의적으로 포함하는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 또는 분지형 알킬 또는 알켄이고;
- [0018] R은 아미노 및 에폭시로부터 선택된 작용기를 임의적으로 포함하는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 또는 분지형 알킬 또는 알켄이고;
- [0019] m은 1 내지 4이고, 상이한 작용성 m을 갖는 2개 이상의 실란이 존재하도록 선택된다.
- [0020] 또한, 상기 기재된 바와 같이 제조가능한 활성제 함유 마이크로캡슐이 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 비록 하기 설명이 캡슐화 분야의 가장 중요한 것 중 하나이고 어떤 면에서 가장 문제인 것 중 하나인 향기에 대하여 특정한 언급을 할지라도, 본원은 향기를 제한하지 않고, 바람직한 캡슐화를 갖는 임의의 다른 활성제가 또한 포함된다. 이는 비제한적으로 상기한 것을 포함한다. 이러한 물질이 꼭 모든 제품에 적합하지 않지만 물질 및 조건의 적합한 선택은 당해 분야의 통상의 기술 범위 내에 있음이 인지될 것이다.
- [0022] 중합 유화제의 특성은 활성제에 대한 유화제로서 작용할 뿐만 아니라(적절한 비로 친유성 및 친수성 성분을 둘 다 갖고 있으므로), 주형제로서도 작용하도록 한다. "주형제"는 중합을 위해 목적인 배열 내에 단량체 종을 조직함으로써 단량체 종의 중합을 촉진하는 물질을 의미한다. 용어 "주형 중합"은 당해 분야에 공지되어 있고, 기술은 통상적으로 예를 들어, 문헌[van Bommel *et al* in *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, No.9, 980-999]에 설명되어 있다. 주형 중합에서, 주형은 종종 목적인 중합체가 형성된 후 제거된다. 그러나, 상기 언급된 반봄멜(van Bommel)의 문헌에서 나타낸 바와 같이, 주형제/계면활성제는 제자리에 남을 수 있고, 유기/무기 하이브리드를 야기한다. 이러한 하이브리드 구조와 이후 동일 반응계에 형성된 중합체의 조합이 목적인 특성을 갖는 마이크로캡슐을 야기함을 발견하였다.
- [0023] 이러한 기능을 모두 수행할 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물의 조합이 본원에서 중합 유화제로서 유용하다. 하나의 특정한 예는 폴리무수물이고, 이는 하기 화학식 II에 나타낸 유형의 단량체 단위로 만들어진다:
- [0024] [화학식 II]



[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

상기 식에서,

n은 1,000 내지 2,000,000의 분자량을 제공하는 수이다.

물질은 예를 들어 베르텔루스(Vertellus)에서 상용화된 제맥(ZeMac: 상표명) E400으로서 시판중이다.

다른 예는 비제한적으로 하기를 포함한다:

- 락탐 기를 함유하는 중합체, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리-(N-비닐 카프로락탐)(PNVC);

- 주쇄(예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 글리콜)에 또는 펜던트(pendant) 잔기(예를 들어, 폴리(비닐 메틸 에터))로서 에터 기를 함유하는 중합체;

- 아크릴 중합체, 예를 들어 폴리메타크릴산, 폴리아크릴아마이드, 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드) 및 폴리(N,N-다이메틸아크릴아마이드);

- 중합 알코올, 예를 들어 폴리(비닐 알코올), 폴리(2-하이드록시에틸 아크릴레이트) 및 폴리(2-하이드록시에틸 비닐 에터);

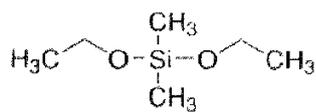
- 기타 합성 중합체, 예를 들어 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(N-아세틸이미노에틸렌) 및 무수 스티렌-말레산 공중합체; 및

- 수용성 비이온성 폴리사카라이드, 예를 들어 메틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로스 및 카복시메틸셀룰로스.

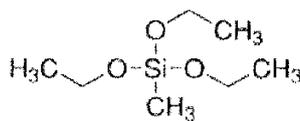
어떤 방식으로든 본 발명을 제한하지 않고, 본원에서 중합 유화제/주형제로서 유용한 화합물은 강하게 수소 결합된 착체를 형성하는 물질이라고 인지되었다. 상기 명명된 물질은 이러한 작용을 충족시킬 수 있는 유일한 것이 아니고, 당업자는 일상적인 비 독창적 실험에 의해 다른 적합한 물질을 용이하게 찾을 수 있다.

PVP의 경우, 놀랍게도 주형 성능은 셀룰로스 유도체의 일부, 예컨대 카복시메틸 셀룰로스(CMC)를 첨가함으로써 강화될 수 있음이 발견되었다. 필요한 중량비는 50 내지 90% 셀룰로스 유도체 및 10 내지 50% PVP, 특히 65 내지 75 중량% CMC 및 25 내지 35% PVP이다.

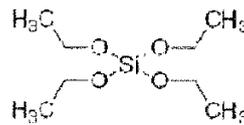
실란은, 혼합물이 2개의 상이한 작용기를 갖는 2개 이상의 실란을 갖도록 상기 화학식 I에서 선택되고, 이때 m은 2, 3 및 4이다. 이들은 3개의 특정한 단량체를 갖는 3-단량체 시스템에 따라 기재될 수 있고, 상기 설명이 이를 제한하지 않을지라도 동일한 유형의 상이한 실란, 예를 들어 m이 2인 2개 이상의 실란을 혼합하는 것이 가능하다. 특이적인 특정한 예는 메틸 트리아에톡시실란(MTES), 테트라에톡시실란(TEOS) 및 다이메틸다이에톡시실란(DMDES)이다:



DMDES



MTES



TEOS

[0039]

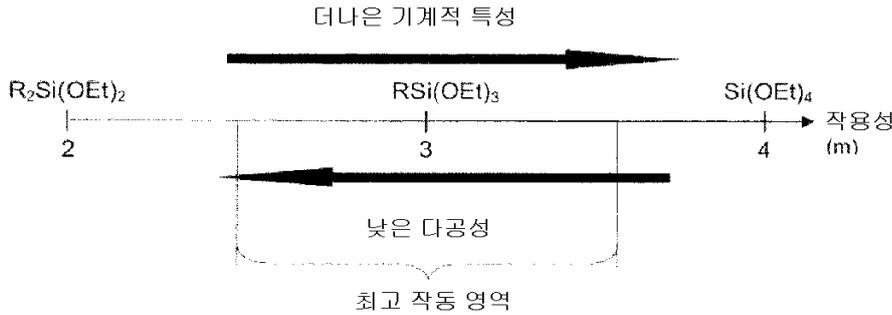
[0040]

[0041]

또한, 실란의 작은 부분(이때, m은 1임), 예를 들어, 트리아에틸에톡시실란을 포함하는 것이 가능할 뿐만 아니라, 이는 실란의 총 중량의 5%를 초과하지 않아야 한다.

다양한 유형의 실란의 부분은 캡슐 특성에 영향을 미친다. 실란을 다양한 작용기와 혼합하는 것은 낮은 다공성 하이브리드 중합체를 야기하는 선형 및 환형 무기 네트워크에 영향을 준다.

[0042] 하기 예시는 일부가 변화될 경우 일어나는 조짐을 나타낸다:



- [0043]
- [0044] 여기에서 중요한 특징은 실란의 작용성, 즉, 화학식 I에서 m의 값이다. 실란 혼합물의 평균 작용성이 증가하는 것과 같이, 기계적 특성은 개선되지만 안정성은 희생된다. 대부분의 목적을 위해 이러한 3개의 물질에 대한 최선의 타협은 2.5 내지 3.5, 더욱 특히 2.6 내지 3.2의 평균 작용성에서 발견된다는 것을 발견하였다. 그러나, 본원은 이러한 값을 제한하지 않고, 특정한 목적을 위한 마이크로캡슐은 이러한 제한 외에서 만들어질 수 있다. 또한, 상이한 단량체 혼합물은 약간 상이한 최적의 평균 작용성을 가질 수 있지만, 이는 비독창적인 통상의 시험에 의해 용이하게 측정될 수 있다.
- [0045] 실란은 시스템의 pH를 산성으로, 특히 pH 2 내지 3으로 변경함으로써 가수분해될 수 있다. 이는 산, 전형적으로 유기 산, 예컨대 아세트산 및 포름산, 및 이들의 혼합물을 첨가함으로써 수행될 수 있다. 상기 결과 중합 셀이 형성된다.
- [0046] 이어서 셀은 가교결합된다. 이는 수성 매질의 pH를 다시 높임으로써 달성될 수 있다. 이는 전형적인 공정에서 점진적으로 수행되어야 하고, pH는 30 분간에 걸쳐서 4.5까지, 추가 30 분 후 5까지, 추가 30 분 후 5.5까지, 추가 4 시간 후 6까지 오른다. 응축 과정 동안 산성 매질에 존재하는 것이 바람직하지만 반응은 염기성 매질에서 종료될 수 있다. 이러한 값은 고정되지 않고, 이들은 특정한 물질 및 공정의 필요 요건에 따라 변경될 수 있다. pH 증가는 염기, 예컨대 나트륨 하이드록사이드, 나트륨 카보네이트 및 암모늄 하이드록사이드를 첨가함으로써 수행된다.
- [0047] 상기 방법에 따라 제조된 활성제 함유 마이크로캡슐은 많은 장점을 갖는다. 활성제 함유 마이크로캡슐은 뛰어난 기계적 특성을 갖고, 이는 임의의 특정한 용도에 맞게 맞춤화될 수 있다. 활성제 함유 마이크로캡슐은 매우 불침투성이고, 이는 저장 동안 휘발성 물질, 예컨대 방향제의 손실이 상당히 감소함을 의미한다. 포름알데하이드 또는 다른 바람직하지 않거나 잠재적으로 해로운 화합물, 예컨대 이소시아네이트, 글루타르알데하이드 또는 에폭사이드를 함유하지 않는 것이 가장 유의하다.
- [0048] 방향제의 경우, 캡슐은 광범위하게 다양한 제품, 예컨대 소비자 제품에 사용될 수 있고, 이의 비제한적인 예는 개인용 관리 제품(화장품, 비누, 샴푸 젤, 자외선 차단제), 가정용 관리 제품(단단한 표면용 세정 제제), 세탁용 관리 제품(액체 및 분말 세척 세제, 섬유 유연제 및 유연제, 세탁 행균 제품)을 포함한다. 따라서, 소비자 제품 베이스 및 상기 정의된 활성제 함유 캡슐을 포함하는 소비자 제품이 제공된다("소비자 제품 베이스"는 소비자 제품에 요구되는 모든 다른 물질의 전체를 의미한다. 이들은 통상의 실시 및 당해 분야의 용도에 따라 선택될 수 있다).
- [0049] 방향제의 경우, 상기 기재된 캡슐이 향기 성분의 비정상적으로 넓은 스펙트럼의 캡슐화를 허용하는 것을 발견하였다. 특정한 향기 성분이 일부 캡슐화 시스템에 잠재적으로 반응하는 것이 널리 공지되어 있고, 예를 들어, 대중적인 멜라민-포름알데하이드 시스템은 특정한 알데하이드 향기 물질에 문제가 있고 이는 향수 제조자가 개발한 것과 상당히 동일하지 않은 배출된 향기에서 야기될 수 있다. 상기 기재된 캡슐은 공지된 캡슐화 방법과 비교하여, 많이 감소된 정도까지 이 문제로 고통을 받는다.
- [0050] 향기-함유 캡슐의 추가 특정한 실시양태에서, 상기 기재된 바와 같은 캡슐의 일부는 습윤 상태, 예를 들어 축축한 섬유 상에서 향기를 배출하기에 특히 효과적인 것으로 발견되었다. 그것은 당해 분야에 공지된 많은 캡슐, 예컨대 아미노플라스트 캡슐이 매우 잘 작동하지 않거나 때로는 전혀 작동하지 않는 것이다. 일부 캡슐, 예컨대 전분계 캡슐은 물에서 잘 배출되지만, 건조 섬유 상에서는 그리 우수하지 않다. 상기 기재된 일부 캡슐은 습식 및 건조 상황 둘다에서 동일한 성능을 전달한다. 따라서, 상기 기재된 바와 같이 제조된 캡슐을 포함하는 세탁 제품으로 섬유를 처리함을 포함하는, 축축하게 세척된 섬유에서 향기 배출을 제공하는 방법이 제공되고,

주형제로서 작용하는 유화 시스템은 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체와 이의 혼합물로부터 선택된다.

- [0051] 상기 기재된 바와 같이 제조된 캡슐을 포함하는 세탁 제품이 추가로 제공되고, 주형제로서 작용하는 유화 시스템은 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체와 이의 혼합물로부터 선택된다.
- [0052] 본원은 특정한 실시양태를 도시하는 하기 실시예를 참조하여 추가로 기재되고, 어떠한 방식으로든 제한하지 않는다.
- [0053] **실시예**
- [0054] **실시예 1**
- [0055] 물(462 g), 포름산(15 g) 및 10% 폴리비닐피롤리돈 용액(250 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(30.3 g), TEOS(15.4 g), DMDDES(22.9 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.
- [0056] 2 시간 가수분해 후, 20% 나트륨 하이드록사이드 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.
- [0057] 고체 함량 26.6%의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다. 마이크로캡슐은 20 μm의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0058] **실시예 2**
- [0059] 실시예 1의 과정을 반복하되, MTES(58.3 g), TEOS(13.4 g), DMDDES(2.9 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 사용하였다.
- [0060] 상기 결과 고체 함량 27.9% 및 평균 입자 크기 17 μm의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.
- [0061] **실시예 3**
- [0062] 실시예 1의 과정을 반복하되, MTES(58.3 g), TEOS(13.4 g), DMDDES(2.9 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 사용하였다.
- [0063] 상기 결과 고체 함량 27.9% 및 평균 입자 크기 17 μm의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.
- [0064] **실시예 4**
- [0065] 실시예 1의 과정을 반복하되, MTES(44.6 g), TEOS(16.4 g), DMDDES(11.4 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 사용하였다.
- [0066] 상기 결과 고체 함량 26.2% 및 평균 입자 크기 17 μm의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.
- [0067] **실시예 5**
- [0068] 방향제(300 g) 및 물(362 g)을 사용하여 실시예 3의 과정을 반복하였다.
- [0069] 상기 결과 고체 함량 41.7% 및 평균 입자 크기 17 μm의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.
- [0070] **실시예 6**
- [0071] 물(610 g), 포름산(10 g), 아세트산(30 g) 및 10% 제맥 용액(75 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(36.8 g), TEOS(18.7 g), DMDDES(16 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.
- [0072] 2 시간 가수분해 후, 20% 암모니아 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.
- [0073] 상기 결과 고체 함량 21.8%, 및 평균 입자 크기 17 μm 및 20 μm의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.
- [0074] **실시예 7**
- [0075] 물(410 g), 포름산(15 g) 및 10% 폴리비닐피롤리돈 용액(250 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, 비닐트라이에톡시실란(40.4 g), TEOS(16.4 g), DMDDES(11.4 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.
- [0076] 2 시간 가수분해 후, 20% 나트륨 하이드록사이드를 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다.

80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.

[0077] 상기 결과 고체 함량 24.5% 및 평균 입자 크기 22  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.

[0078] **실시예 8**

[0079] 물(462 g), 포름산(15 g) 및 10% 폴리비닐피롤리돈 용액(250 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(58.6 g), TEOS(17.9 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.

[0080] 2 시간 가수분해 후, 20% 암모니아 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.

[0081] 상기 결과 고체 함량 27.7% 및 평균 입자 크기 23  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.

[0082] **실시예 9**

[0083] 물(440 g), 포름산(15 g) 및 10% 피롤비닐피롤리돈 용액(250 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(40.1 g), TEOS(16.4 g), DMDDES(11.4 g), 페닐트라이에톡시실란(3.2 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.

[0084] 2 시간 가수분해 후, 20% 나트륨 하이드록사이드 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.

[0085] 상기 결과 고체 함량 28.1% 및 평균 입자 크기 22  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.

[0086] **실시예 10**

[0087] 물(440 g), 포름산(15 g) 및 10% 폴리비닐피롤리돈 용액(250 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(40.1 g), TEOS(16.4 g), DMDDES(11.4 g), 페닐트라이에톡시실란(3.2 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.

[0088] 2 시간 가수분해 후, 20% 나트륨 하이드록사이드 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.

[0089] 상기 결과 고체 함량 28.1% 및 평균 입자 크기 22  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.

[0090] **실시예 11**

[0091] 3.6의 평균 작용성을 갖는 실시예가 바람직한 범위를 막 벗어난다.

[0092] 실시예 1의 과정을 반복하되, MTES(8.5 g), TEOS(68.4 g), DMDDES(8.6 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 사용하였다.

[0093] 상기 결과 고체 함량 15.8% 및 평균 입자 크기 35  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다. 마이크로캡슐은 더 크고 고체 함량은 더 낮게 나타날 수 있다. 더욱이, 내구성 시험 결과 하기 실시예 12에 기재된 바와 같이 섬유 유연제 조성물 중 37℃에서 1주 저장에 노출된 경우, 캡슐은 다공성(일부 경우에 용인되지만, 본원에서는 용인되지 않음)을 나타내는 캡슐화된 방향제를 모두 잃은 것처럼 보였다.

[0094] **실시예 12**

[0095] 물(70 g), 포름산(15 g), 10% 폴리비닐피롤리돈 용액(100 g) 및 2% CMC 7LF 용액(400 g)을 교반하에 1L 반응기 내에 도입하였다. 교반 속도를 올리고 전매 향기(200 g)를 첨가한 후, MTES(44.1 g), TEOS(16.4 g), DMDDES(11.4 g) 및 아미노프로필트라이에톡시실란(2.5 g)을 실온에서 첨가하였다.

[0096] 2 시간 가수분해 후, 20% 나트륨 하이드록사이드 용액을 사용하여 pH를 6까지 천천히 올리고 온도를 80℃로 올렸다. 80℃에서 4 시간 후, 마이크로캡슐 슬러리를 25℃로 천천히 냉각시켰다.

[0097] 상기 결과 고체 함량 28.1% 및 평균 입자 크기 11  $\mu\text{m}$ 의 마이크로캡슐의 슬러리를 수득하였다.

[0098] **실시예 13**

[0099] 마이크로캡슐의 시험

[0100] 마이크로캡슐을 하기 섬유 유연제 제형에서 시험하였다:

제품명	화학명	공급처	중량%
물			83.95
MgCl <sub>2</sub>	마그네슘 클로라이드		1
리위콰트(Rewoquat : 상표명) WE 18	다이-(탈로우 카복시에틸)하이드록실 에틸 메틸암모늄 메토설페이트	골드슈미트(Goldschmidt)	12
네오돌(Neodol : 상표명) 91-8E	에톡실화된 지방 알코올 C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> EO	지보당(Givaudan)	2
Q4(상표명)	실리콘	다우 코닝(Dow Corning)	1
브로니독스(Bronido x : 상표명) L	2-브로모-2-니트로프로판	코그니스(Cognis)	0.03
프록셀(Proxel : 상표명) GWL	벤즈이소티아졸리논	아이씨아이(ICI)	0.02

[0101]

[0102] 실시예 4에 제조된 바와 같은 캡슐을 사용하였다. 이를 수정 슬러리 형태의 섬유 유연제 제형에 첨가하였다.

[0103] 동일한 섬유 유연제의 또 다른 샘플 내에 유럽 특허 제 2111214 호에 기재된 바와 같이 제조된 벨라민-포름알데하이드(MF) 마이크로캡슐의 슬러리를 로딩하고, 동일한 정도까지 동일한 향기를 로딩하였다.

[0104] 캡슐화된 향기가 없는 섬유 유연제의 또 다른 샘플(캡슐화된 것과 동일한 유형의 향기만이 없음)을 첨가하여 동일한 비의 향기를 수득하였다.

[0105] 2가지 유형의 마이크로캡슐을 0.2 중량%의 향기 농도를 제형에 제공하기에 충분한 비로 첨가하였다. 이러한 특정 경우에, MF 캡슐 함량(향기 36% 로딩)은 제형의 0.56%이고, 실시예 4 함량(향기 20% 로딩)은 1%이다. 마이크로캡슐이 없는 샘플은 0.2%의 무향기를 가진다.

[0106] 테리 타월의 동일한 샘플을 동일한 조건하에 각각의 섬유 유연제로 세척하였다. 실험 결과 하기에 나타낸 바와 같이 0 내지 10의 등급으로 경험있는 시험 패널로 판단하였다:

[0107] 0 = 냄새 전혀 없음

[0108] 2 = 거의 감지할 수 없는 냄새

[0109] 4 = 약하게 감지할 수 있는 냄새

[0110] 6 = 쉽게 감지할 수 있는 냄새

[0111] 8 = 강한 냄새

[0112] 10 = 매우 강한 냄새

[0113] 실험 결과 개시 시간을 표 1에 나타내었고, 2 개월 후를 표 2에 나타내었다.

**표 1**

섬유 유연제	라인 건조된 비고무	라인 건조된 고무	텀블 건조된 비고무	텀블 건조된 고무
실시예 4	4	6	3	5
실시예 12	4	6	4	6
MF 캡슐	3	6	3	6
무 향기	1	1	1	1

**표 2**

섬유 유연제	라인 건조된 비고무	라인 건조된 고무	텀블 건조된 비고무	텀블 건조된 고무
실시예 4	3	4	3	4
실시예 12	4	6	4	6
MF 캡슐	3	5	3	5
무 향기	1	1	1	1

[0116] 공기 정화 효과, 즉, 건조 동안 향기를 배출하기 위한 기술 능력을 24 시간에 걸쳐서 평가하고, 상기한 멜라민-포름알데하이드 마이크로캡슐의 기술 능력과 비교하였다. 이를 상기 기재한 바와 같은 동일한 규모에서 평가하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

[0117]

	강도 지수				
	0 시간	2 시간	4 시간	6 시간	24 시간
멜라민 포름알데하이드	1.5	0.5	0.5	0.5	0
실시예 4	5	4.5	2	2	0
무 향기	3.5	3	2	2	0