



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월25일
(11) 등록번호 10-1388311
(24) 등록일자 2014년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) C07C 211/62 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0054248
(22) 출원일자 2012년05월22일
심사청구일자 2012년05월22일
(65) 공개번호 10-2013-0130430
(43) 공개일자 2013년12월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100021028 A*
JP07070217 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77
한국니트산업연구원
전라북도 익산시 서동로 594 (석암동)
재단법인 전남생물산업진흥원
전남 나주시 동수농공단지길 30-5, (동수동)
(72) 발명자
서곤
광주광역시 서구 동천동 동천마을 3단지 주공아파트 302-403
임균택
광주 북구 호동로 100, 101동 1401호 (우산동, 현대아파트)
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 14 항

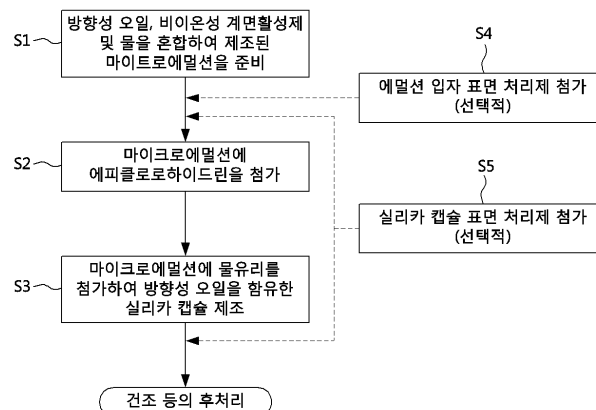
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐의 제조방법 및 이에 의해 제조된 실리카 캡슐

(57) 요약

방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐의 제조방법 및 이에 의해 제조된 실리카 캡슐을 제공한다. 상기 제조방법은 방향성 오일, 비이온 계면활성제 및 물을 혼합하여 제조된 마이크로에멀션을 준비하는 단계; 및 마이크로에멀션에 에피클로로하이드린 및 물유리를 순차적으로 첨가하는 단계를 포함한다. 이에 따르면, 우수한 구조적 안정성을 갖는 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 비용경제적으로 용이하게 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0000638
부처명	지식경제부
연구사업명	광역경제권 연계협력사업
연구과제명	피톤치드 캡슐화 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	전남대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

방향성 오일, 비이온성 계면활성제 및 물을 혼합하여 제조된 마이크로에멀션을 준비하는 단계; 및
상기 마이크로에멀션에 에피클로로하이드린 및 물유리를 순차적으로 첨가하는 단계를 포함하는 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 에피클로로하이드린을 첨가하기 전에 상기 마이크로에멀션에 에멀션 입자 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 에멀션 입자 표면 처리제는 알킬암모늄염, 알콕시실란 및 알콕시알킬실란 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 에멀션 입자 표면 처리제는 염화세틸트리메틸암모늄, 염화세틸트리에틸암모늄, 사에톡시실란 및 디에톡시디에틸실란 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제는 8 내지 20의 에톡시기를 갖는 알킬페놀계 에톡실레이트인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 마이크로에멀션에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하거나, 상기 실리카 캡슐 제조 후에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 실리카 캡슐 표면 처리제는 아세톤, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 및 젤라틴 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 물 100 중량부를 기준으로 상기 에피클로로하이드린 1.0 내지 4.0 중량부를 첨가하는 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 방향성 오일은 피톤치드 오일, 라벤더 오일, 탄제린 오일 및 로즈마리 오일 중 적어도 어느 하나인 실리카

캡슐 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 마이크로에멀션은 음이온성 보조 계면활성제를 더 포함하여 제조되는 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 음이온성 보조 계면활성제는 다가 양이온을 상대이온으로 갖는 스테아레이트계 계면활성제인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 다가 양이온은 아연 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 스트론튬 이온, 바륨 이온 및 알루미늄 이온 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 실리카 캡슐 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 실리카 캡슐은 건조 후에 적어도 20 중량%의 방향성 오일을 함유하는 실리카 캡슐.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리카 캡슐 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐의 제조방법 및 이에 의해 제조된 실리카 캡슐에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 피톤치드는 식물이 자기를 보호하기 위해 방출하는 살균성 유기물질의 총칭이지만, 그 중에서도 편백나무에서 방출하는 향료 물질이 기분전환과 생리 효과가 강하여 흔히 이를 나타내는 용어로 많이 쓰이고 있다. 피톤치드는 대뇌 피질 활성화, 스트레스 완화 및 피로회복에 효과가 있으며, 편백나무의 줄기와 잎, 편백나무 추출오일 등 여러 형태로 시판되고 있다.

[0003] 향은 기분전환에 매우 효과적이지만, 너무 진하면 도리어 피로, 두통 등 부작용을 유발하므로 적정 증기압을 유지하여야 한다. 피톤치드 액체 방울을 고분자 물질이나 실리카 등으로 감싸서 만든 캡슐은 열을 받아 증기압이 높아지거나 기계적 충격이 가해지면 캡슐이 깨어지면서 피톤치드가 방출되므로 방출 속도 제어에 효과적이다. 특히, 피톤치드가 함유된 캡슐을 섬유에 고정하면 활동 과정에서 유발된 충격으로 캡슐이 깨어지면서 피톤치드가 소량씩 방출될 수 있으므로, 과도한 노출에 기인한 부작용을 피하면서도 기분전환, 생리 활동 촉진, 미생물 살균 등 여러 기능을 기대할 수 있다.

[0004] 피톤치드 등의 향료 오일 방울을 멜라민-포름알데히드 수지 원료물질로 덮어 싼 후에 이들을 중합시키면 피톤치드가 들어 있는 캡슐을 제조할 수 있다. 향료 오일 방울의 표면에서 수지의 중합반응이 진행되므로 오일을 효과적으로 보관할 수 있다. 멜라민-포름알데히드 수지는 강하고 치밀하여 방향성 오일을 포집하는 기능이 우수하나 기계적 충격에 의해 부서지므로 방향성 오일의 서방출 유도에 적절하다[Jun-Seok Hwang et al. Biotech. Bioproc. Eng., 2006, 11: 332-336]. 그러나 포름알데히드를 반응물로 사용하기 때문에 중합반응이 거의 완벽하게 진행되어도 극소량의 포름알데히드가 남게 되며, 유해물질인 포름알데히드가 방출되어 인체에 악영향을 미치는 문제가 있다.

- [0005] 구형 실리카, 중공 실리카, 방향성 오일이 들어 있는 실리카 캡슐의 제조방법 등은 오래전부터 연구되었다[US Patent 5,324,444 (Jun. 28, 1994), US Patent 6,537,583 (Mar. 25, 2003), US Patent 2011/0033514 A1(Feb. 10, 2011)]. 친유성 용매에 분산된 물방울에 실리카 원료물질을 첨가하여 가수분해와 축합반응을 거쳐 구형 실리카를 제조한다. 구형의 폴리스티렌 입자 주위에 실리카층을 형성시킨 후 고온에서 소성하여 폴리스티렌을 제거하면 속이 빈 구형 실리카 입자를 합성할 수 있다[S. Zhang, et al., Mater. Lett., 2009, 63, 258-259].
- [0006] 그러나, 고품 물질이 아니어서 구조가 변할 수 있는 유동적인 마이크로에멀션 형태의 방향성 오일이 들어 있는 실리카 캡슐을 같은 방법으로 제조하기는 어렵다. 따라서 음이온 계면활성제에 방향성 오일을 혼합하여 마이크로에멀션을 만들고, 에멀션 입자 표면에 노출된 음하전과 결합할 수 있는 관능기가 있는 유기실란을 가하여 실리카 캡슐을 만드는 방법이 개시되어 있다[대한민국 공개특허 10-2010-0021028 (2010.02.24)].
- [0007] 실리카 나노입자나 중공 실리카 입자를 제조할 때는 실리카층의 치밀성과 구조적 안정성을 향상시키기 위해 400℃ 이상에서 소성하지만, 방향성 오일이 들어 있는 실리카 캡슐을 제조할 때에는 방향성 오일이 증발되는 문제로 인해 소성 할 수 없으므로 실리카층의 구조가 약하고 치밀하지 못하다. 때로는 작은 세공이 생성될 수도 있다. 동시에 독특한 유기실란을 실리카 원으로 사용하므로 제조가격이 비싸다.
- [0008] 실리카 캡슐은 여러 원료로 제조할 수 있으나 가수분해와 축합반응의 속도 제어가 용이하여 실리카층이 균일하게 성장하도록 대부분 유기실란을 사용한다. 그러나 비닐기나 아미노기 등 특정 관능기가 있는 유기실란에는 알콕시기가 같이 결합되어 있어 가격이 비싸고, 이러한 유기실란을 이용하면 실리카 캡슐의 제조 과정에서 알코올이 생성된다. 방향성 오일은 일반적으로 알코올에 잘 녹기 때문에 실리카 캡슐이 형성되는 과정에서 생성된 알코올에 방향성 오일이 녹아서 실리카 캡슐 내의 방향성 오일의 함량이 낮아진다.
- [0009] 침전 실리카 제조에 사용하는 알칼리성 실리케이트 용액인 물유리는 pH를 낮추는 아주 단순한 방법으로 실리카를 석출시킬 수 있다. 저렴하여 제조 비용을 절감할 수 있고 실리카층이 치밀하여 구조 안정성이 높으나, 마이크로에멀션 입자의 표면에서 실리카 축합반응이 진행되어야 하는 실리카 캡슐 제조에는 반응 제어가 어려워 그 사용에 제약이 따른다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 저렴한 실리카 원료물질을 사용하여 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 용이하게 제조하는 방법을 제공함에 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 우수한 구조적 및 환경적 안정성을 갖는 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면은 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 방향성 오일, 비이온성 계면활성제 및 물을 혼합하여 제조된 마이크로에멀션을 준비하는 단계; 및 상기 마이크로에멀션에 에피클로로하이드린 및 물유리를 순차적으로 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0013] 상기 방향성 오일은 피톤치드 오일, 라벤더 오일, 탄제린 오일 및 로즈마리 오일 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 상기 비이온성 계면활성제는 8 내지 20의 에톡시기를 갖는 알킬페놀계 에톡실레이트일 수 있다.
- [0015] 상기 에피클로로하이드린은 상기 물 100 중량부를 기준으로 1.0 내지 4.0 중량부로 첨가할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 마이크로에멀션은 음이온성 보조 계면활성제를 더 포함하여 제조될 수 있다. 상기 음이온성 보조 계면활성제는 다가 양이온을 상대이온으로 갖는 스테아레이트계 계면활성제일 수 있고, 상기 다가 양이온은 아연 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 스트론튬 이온, 바륨 이온 및 알루미늄 이온 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 에피클로로하이드린을 첨가하기 전에 상기 마이크로에멀션에 에멀션 입자 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 에멀션 입자 표면 처리제는 알킬암모늄염, 알콕시실란 및 알콕시알킬실란 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

- [0018] 또한, 상기 마이크로에멀션에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하거나, 상기 실리카 캡슐 제조 후에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 실리카 캡슐 표면 처리제는 아세톤, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 및 젤라틴 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0019] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면은 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 제공한다. 상기 실리카 캡슐은 상술한 방법에 의해 제조된다.
- [0020] 상기 실리카 캡슐은 건조 후에 적어도 20 중량%의 방향성 오일을 함유할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 비용 경제적이면서도 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 제조된 실리카 캡슐은 우수한 안정성을 가지며, 다양한 용도의 서방형 방향 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0022] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 캡슐의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 입도 분포(a) 및 TEM 이미지(b)이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 열중량곡선이다.
- 도 5는 실시예 2에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐이 고정된 섬유의 SEM 이미지이다.
- 도 6은 에피클로로하이드린을 1.0 g 첨가하여 제조한 실리카 캡슐의 입도분석 결과(a) 및 SEM 이미지(b)이다.
- 도 7은 아세톤을 첨가하지 않고 제조된 실리카 캡슐의 SEM 이미지(a) 및 아세톤을 첨가하여 제조된 실리카 캡슐의 SEM 이미지(b)이다.
- 도 8은 실시예 5에서 제조된 라벤더 오일(a), 탄제린 오일(b), 로즈마리 오일(c)이 들어 있는 실리카 캡슐의 SEM 이미지들이다.
- 도 9는 실시예 6에서 제조된 라벤더 오일(a)과 탄제린 오일(b)이 함유된 실리카 캡슐의 SEM 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0026] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 캡슐의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 방향성 오일, 비이온성 계면활성제 및 물을 혼합하여 제조된 마이크로에멀션을 준비한다(S1).
- [0029] 상기 방향성 오일은 피톤치드 오일, 라벤더 오일, 탄제린 오일 및 로즈마리 오일 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 제조방법에 의해 실리카 캡슐 내에 함유될 수 있는 모든 방향성 물질이 사용 가능하다.

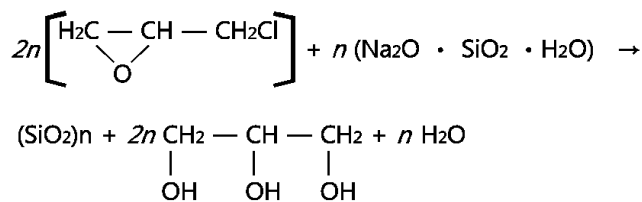
[0030] 상기 비이온성 계면활성제는 수성 매질 내에서 상기 방향성 오일을 유화하여 분산시키는 물질로서, 상기 비이온성 계면활성제의 첨가에 의해 열역학적으로 안정한 수중 유적형 마이크로에멀션(o/w type microemulsion)이 형성된다.

[0031] 따라서, 상기 마이크로에멀션 내에서 방향성 오일은 비이온성 계면활성제의 미셀(micelle)에 포함 내지 흡착되어 분산된 입자상으로 존재한다. 임계 미셀농도는 사용되는 비이온성 계면활성제의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0032] 상기 비이온성 계면활성제는 공지된 다양한 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 8 내지 20의 에톡시기를 갖는 알킬페놀계 에톡실레이트를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬페놀계 에톡실레이트는 노닐페놀에톡실레이트, 옥틸페놀에톡실레이트 또는 이들의 유도체일 수 있다.

[0033] 다음, 상기 제조된 마이크로에멀션에 에피클로로하이드린 및 물유리를 순차적으로 첨가한다(S2, S3).

[0034] 첨가된 에피클로로하이드린은 방향성 오일과 비이온성 계면활성제로 구성된 마이크로에멀션 입자에 침적된다. 이어서, 물유리를 첨가하면 마이크로에멀션 입자 표면에 존재하는 에피클로로하이드린과 물유리의 실리카가 반응하여 마이크로에멀션 입자 표면에 실리카층(실리카 겔질)이 형성된다. 에피클로로하이드린과 물유리에 의한 실리카 형성 반응은 다음과 같다:



[0035] .

[0036] 이때, 에피클로로하이드린은 물유리보다 먼저 마이크로에멀션에 첨가되어야 한다. 에피클로로하이드린을 첨가하지 않은 상태에서 물유리를 첨가하면 실리카의 축합반응이 진행되지 않으며, 에피클로로하이드린을 물유리와 같이 넣어주면 마이크로에멀션 입자에 관계없이 계 내에서 축합반응이 진행되어 방향성 오일이 들어 있지 않은 실리카 입자가 생성된다. 따라서, 에피클로로하이드린을 먼저 첨가한 후 물유리를 서서히 넣어주어야 마이크로에멀션 표면에서 축합반응이 진행될 수 있으며, 이를 통해 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 만들 수 있다.

[0037] 또한, 상기 에피클로로하이드린은 마이크로에멀션의 매질인 물을 기준으로 적절한 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 마이크로에멀션 입자 주위에 분포하는 에피클로로하이드린은 물유리의 실리케이트와 빠르게 반응하여 실리카를 석출시키므로 방향성 오일을 함유한 구형 실리카 캡슐을 만들 수 있다. 그러나, 에피클로로하이드린의 첨가량이 지나치게 많으면 마이크로에멀션 입자 주위 외에 계 전체에 이들이 많이 퍼져 있게 되며, 이러한 에피클로로하이드린이 물유리와 반응하여 실리카가 불규칙하게 석출되므로 실리카 캡슐이 형성되지 않을 수 있다. 따라서, 효과적으로 방향성 오일을 함유한 실리카 캡슐을 형성하기 위해서, 에피클로로하이드린은 상기 물 100 중량부를 기준으로 1.0 내지 4.0 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 마이크로에멀션은 음이온성 보조 계면활성제를 더 포함하여 제조될 수 있다.

[0039] 상기 음이온성 보조 계면활성제를 추가하는 경우 방향성 오일을 유화능이 향상될 수 있으며, 실리카 캡슐에 함유된 방향성 오일의 양을 증가시킬 수 있다.

[0040] 특히, 상기 음이온성 보조 계면활성제는 다가 양이온을 상대이온으로 갖는 것이 바람직하다. 2가 이상의 다가 양이온의 실리케이트는 물에 잘 녹지 않으므로, 다가 양이온 주위에 물유리의 실리케이트가 모이면 빠르게 실리카로 응집될 수 있어 실리카 캡슐 형성을 촉진할 수 있다.

[0041] 이러한 기능을 갖는 상기 음이온성 보조 계면활성제는 스테아레이트계 계면활성제일 수 있으며, 상기 다가 양이온은 아연 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 스트론튬 이온, 바륨 이온 및 알루미늄 이온 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 에피클로로하이드린을 첨가하기 전에 마이크로에멀션에 에멀션 입자 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다(S4). 방향성 오일에는 카복실기가 많아 마이크로에멀션 입자의 제타전위는 음이며, 물유리 역시 음전하를 띠므로 이들 간의 반발력으로 인해 물유리가 에멀션 입자 표면에 농축되기가 어려워 실리카층이 안정하게 형성되지 않을 수 있다. 따라서, 에멀션 입자의 제타전위를 양으로

전환시키거나 에멀션 입자의 표면에서 실리카의 축합반응을 유도하는 물질을 첨가함으로써 보다 효율적으로 실리카 캡슐을 형성할 수 있다.

[0043] 이러한 기능을 갖는 에멀션 입자 표면 처리제는 알킬암모늄염, 알콕시실란 및 알콕시알킬실란 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 구체적인 예로서, 염화세틸트리메틸암모늄, 염화세틸트리에틸암모늄, 사에톡시실란 및 디에톡시디에틸실란 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 마이크로에멀션에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하거나, 상기 실리카 캡슐 제조 후에 실리카 캡슐 표면 처리제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다(S5).

[0045] 물에서 제조한 실리카 캡슐에는 물이 상당량 흡수되어 있고 그 표면에 하이드록실기가 많이 발달되어 있어 건조 과정에서 서로 축합하면서 수축되어 캡슐이 붕괴될 수 있다. 그러나, 실리카 캡슐 표면에 강하게 결합할 수 있으면서 반대편에 소수성인 유기 관능기를 갖는 물질로 처리하면, 건조 과정에서 이들 유기 관능기의 반발작용으로 실리카 캡슐 표면에서 하이드록실기의 축합반응을 억제할 수 있다.

[0046] 이러한 기능을 갖는 실리카 캡슐 표면 처리제는 아세톤, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 및 젤라틴 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 예를 들어, 실리카 표면의 하이드록실기와 수소결합을 통해 강하게 결합할 수 있는 아세톤으로 실리카 캡슐을 처리하면 표면에는 메틸기가 노출되면서 하이드록실기의 축합반응을 억제하여 캡슐의 붕괴를 막을 수 있다. 한편, 메틸에틸케톤도 아세톤처럼 실리카 캡슐의 수축을 억제하는 기능이 있으나 물에 용해되는 정도가 낮아 처리 효과는 낮은 편이다.

[0048] 또한 필요에 따라, 방향성 오일이 들어 있는 실리카 캡슐을 사알킬암모늄 염으로 처리하여 표면의 제타전위를 양으로 바꾼 후 앞서 언급한 실리카 캡슐 표면 처리제로 처리할 수도 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0050] <실시예 1>

[0051] 물 38.6 g에 노닐페놀계 비이온성 계면활성제 0.4 g과 피톤치드(에코미스트) 1.0 g을 넣고 기계식 교반기로 300 rpm으로 60분 동안 교반하여 피톤치드가 물에 분산된 마이크로에멀션을 제조하였다. 노닐페놀계 비이온계면활성제는 다우사의 노닐페놀에톡실레이트-8, -15, -20(숫자들은 에톡시 개수를 의미함)을 1:1:1로 혼합하여 제조하였다. 피톤치드와 잘 섞이는 사에톡시실란과 디에톡시디메틸실란을 각각 0.5 g씩 주입하였다. 노닐페놀계 비이온성 계면활성제와 피톤치드의 마이크로에멀션에 에피클로로하이드린을 0.5 g을 첨가하고 교반하였다. 이어 실리카 함량이 15 중량%인 물유리 용액 4.5 ml를 실린지 펌프를 이용하여 6시간에 걸쳐 주입하여 실리카로 피복된 피톤치드 함유 실리카 캡슐을 제조하였다. 폴리비닐피롤리돈(Mw = 40,000) 2% 용액을 8 ml를 첨가하고, 6시간 동안 교반하여 폴리비닐피롤리돈으로 피톤치드 함유 실리카 캡슐을 코팅하였다.

[0052] 상기 실시예 1에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 입자 크기를 입도분포측정기(ELS-8000, Otsuka Electronics)로 측정하고, 투과전자현미경(JEM-2000FX II, JEOL)으로 촬영하였다.

[0053] 도 2는 실시예 1에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 입도 분포(a) 및 TEM 이미지(b)이다.

[0054] 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 입자 크기는 평균 309 nm이며, 250~350 nm 범위 내에서 비교적 좁게 분포되어 있었다. TEM 이미지로부터 얻은 입자 크기 역시 평균값이 300 nm 정도로서 입도분석 결과와 잘 일치하였으나, 작은 입자도 같이 관찰되었다. 투과전자현미경 분석 중에 에너지 분산 X-선(Energy-dispersive X-ray, Oxford) 방법으로 구형 입자의 성분을 조사하였다. 구형 입자에서는 실리콘, 산소, 탄소만 검출되었다. 이는 탄소와 수소로 이루어진 탄화수소를 주성분으로 하는 피톤치드가 실리카 캡슐에 의해 피복되어 있음을 의미한다.

[0055] 도 3은 실리카 캡슐이 들어 있는 현탁액을 초음파로 처리한 후 자연 건조한 시료를 주사전자현미경(JSM-7500F,

JEOL)으로 촬영한 SEM 이미지이다.

- [0056] 전체적으로 입자는 매우 고른 구형이었으며, 입자 크기는 200~400 nm이었다. 건조한 시료에서 실리카 캡슐이 서로 덩어리지기도 하였으나, 구형 입자의 모양은 부서지지 않았다. 입자 크기는 도 2의 입도분석 결과 및 TEM 이미지와 잘 일치하였다.
- [0057] 도 4는 열중량분석기(Seiko, SSC5000)로 그린 피톤치드 함유 실리카 캡슐의 열중량곡선이다.
- [0058] 실리카 캡슐이 들어 있는 현탁액에 12 N HCl 용액을 가하여 pH를 2까지 낮추어 실리카 성분을 모두 침전시켰다. 3000 rpm으로 10분간 원심분리하여 물과 실리카를 분리한 후 25 ℃와 100 ℃에서 건조하였다. 25 ℃에서 자연 건조한 실리카 캡슐에서는 100~300 ℃와 350~500 ℃에서 질량 감소가 나타났으나, 100 ℃에서 건조한 실리카 캡슐에서는 250~400 ℃에서만 질량 감소가 나타났다.
- [0059] 일반적으로 물은 100 ℃ 이하에서 탈착된다. 피톤치드는 이보다 증발온도가 높아 100~400 ℃에서 증발 제거된다. 300~500 ℃에서는 계면활성제와 반응 생성물인 글리세린 등이 공기 중 산소와 반응하여 제거되는 연소 반응에 의해 질량이 감소된다. 300~500 ℃ 질량 감소에서는 발열피크가 동반되어 유기물의 연소반응에 기인함을 뚜렷이 보여준다. 이런 점에서 자연건조한 피톤치드 함유 실리카 캡슐에는 100~300 ℃에서 질량 감소를 근거로 20~30%의 휘발성 피톤치드가 들어 있음을 알 수 있다.
- [0060] <실시예 2>
- [0061] 실시예 1에서 제조한 피톤치드 함유 실리카 캡슐 현탁액 0.27 g을 아세톤과 물의 1:1 혼합용매 40 g에 희석하여 초음파 처리한 후 기계식 교반기의 교반봉에 고정된 2.5×2.0 cm 면섬유와 접촉시켰다. 면섬유를 300 rpm으로 1시간 교반하면서 실리카 캡슐을 충분히 접촉시켜 분리한 후 건조하였다.
- [0062] 도 5는 실시예 2에서 제조된 피톤치드 함유 실리카 캡슐이 고정된 섬유의 SEM 이미지이다.
- [0063] 도 5를 참조하면, 실리카 캡슐이 섬유 표면에 고르게 고정되어 있음을 알 수 있다. 작은 입자의 크기는 100 nm, 큰 입자의 크기는 500 nm 정도였으며, 실리카 캡슐 현탁액의 입도분석 결과(도 2 참조)와 마찬가지로 250~350 nm 부근의 입자가 많았다. 건조 후에도 실리카 캡슐이 부서지지 않고 구조가 유지되었다.
- [0064] <실시예 3>
- [0065] 물유리와 반응하여 실리카를 석출시키는 에피클로로하이드린의 첨가량을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 피톤치드 함유 실리카 캡슐을 제조하였다. 또한, 에피클로로하이드린을 첨가하기 전에 마이크로에멀션 입자 표면에 실리카의 결합이 용이하도록 염화세틸트리에틸암모늄 0.2 g을 첨가하였다. 물 38.6 g에 대해 에피클로로하이드린 첨가량을 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 g으로 바꾸어 실리카 캡슐을 제조하였으며, 첨가량에 따라 캡슐 생성 여부가 크게 달라졌다.
- [0066] 에피클로로하이드린 첨가량이 0.5~1.0 g인 범위에서는 구형 실리카 캡슐이 잘 생성되었다. 에피클로로하이드린 첨가량이 1.5 g보다 많아지면 실리카 캡슐이 생성되기는 하나, 그 크기와 형태가 매우 불규칙하였다. 에피클로로하이드린 첨가량이 3.0 g일 때는 구형 입자의 생성 여부를 확인할 수 없었다.
- [0067] 계면활성제와 피톤치드의 마이크로에멀션 입자 주위에 분포하는 에피클로로하이드린은 물유리의 실리케이트와 빠르게 반응하여 실리카를 석출시키므로 방향성 오일이 들어 있는 구형 실리카 캡슐을 만들 수 있다. 그러나 에피클로로하이드린 첨가량이 지나치게 많으면 마이크로에멀션 입자 주위 외에 마이크로에멀션 매질 전체에 이들이 많이 퍼져 있게 되며, 이러한 에피클로로하이드린이 물유리와 반응하여 실리카가 불규칙하게 석출되므로 구형의 실리카 캡슐이 형성되지 않는다.
- [0068] 도 6은 에피클로로하이드린을 1.0 g 첨가하여 제조한 실리카 캡슐의 입도분석 결과(a) 및 SEM 이미지(b)이다.
- [0069] 입자의 평균 크기가 370 nm로 컸고 분포 폭이 넓어졌으며, 4,000 nm 이상의 아주 큰 입자도 일부 생성되었다.

에피클로로하이드린 첨가량이 많으면 실리카 캡슐이 커질 뿐 아니라, SEM 이미지(b)에 나타난 바와 같이 입자가 서로 결합되어 날개 상태로 구별하기 어려웠다.

<실시예 4>

에피클로로하이드린을 첨가하기 전에 아세톤을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 피톤치드 함유 실리카 캡슐을 제조하였다. 노닐페닐계 비이온성 혼합 계면활성제 0.4 g 및 피톤치드 1.0 g을 넣어 제조한 마이크로에멀션 40 g에 아세톤 10 g을 첨가하고 강하게 교반하였다. 이후, 실시예 1과 동일하게 에피클로로하이드린과 물유리 첨가 및 폴리비닐피롤리돈 처리를 수행하였다.

도 7은 아세톤을 첨가하지 않고 제조된 실리카 캡슐의 SEM 이미지(a) 및 아세톤을 첨가하여 제조된 실리카 캡슐의 SEM 이미지(b)이다.

실리카 캡슐의 크기는 100~400 nm로 비슷하나 캡슐이 덩어리진 상태는 크게 달랐다. 아세톤을 첨가하지 않은 마이크로에멀션에서 제조된 실리카 캡슐은 서로 이어져 있으나, 아세톤을 첨가한 마이크로에멀션에서 제조된 실리카 캡슐은 서로 결합하지 않고 뚜렷이 나누어져 있었다. 따라서, 마이크로에멀션 제조과정에서 아세톤을 첨가하면 실리카 캡슐 표면에 아세톤이 결합되어 실리카 캡슐이 서로 덩어리지지 않고 구형 입자가 잘 보존됨을 알 수 있다.

<실시예 5>

피톤치드 대신 라벤더 오일(Lavender, Aromalab), 탄제린 오일(Tangerine, Aromalab), 로즈마리 오일(Rosemary, Aromalab)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 실리카 캡슐을 제조하였다. 물 100 g에 노닐페닐계 비이온성 혼합 계면활성제 2 중량%와 각 향료 물질을 5 중량%씩 첨가하여 마이크로에멀션을 만들고, 에피클로로하이드린을 각 시료에 0.5 g씩 동일하게 첨가하였다. 실리카 함량 15 중량%인 물유리를 라벤더 오일, 탄제린 오일, 로즈마리 오일이 함유된 각 시료에 2.0, 3.0, 4.0 ml로 다르게 첨가하고 6시간 교반한 후, 폴리비닐피롤리돈 2% 용액을 4 ml 첨가하고 12시간 교반하면서 안정화시켰다.

도 8은 라벤더 오일(a), 탄제린 오일(b), 로즈마리 오일(c)이 들어 있는 실리카 캡슐의 SEM 이미지들이다.

향료의 종류에 관계없이 나노 크기의 실리카 캡슐이 제조되었다. 물유리 첨가량이 작은 라벤더 오일 함유 실리카 캡슐의 크기는 100~200 nm로 조금 작았다. 물유리 첨가량이 많은 로즈마리 오일 함유 실리카 캡슐은 조금 커서 300 nm이상의 캡슐도 상당히 많이 관찰되었다.

<실시예 6>

비이온성 계면활성제인 옥틸페놀에톡실레이트-10(숫자는 에톡시 개수를 의미함) 2 g과 라벤더 오일 또는 탄제린 오일을 물 40 g에 첨가하여 마이크로에멀션을 제조하였다. 이어서, 에피클로로하이드린 0.5 g을 넣고 1시간 동안 교반한 후 실리카 함량이 15 중량%인 물유리를 라벤더 오일 마이크로에멀션에는 1 ml, 탄제린 오일 마이크로에멀션에는 2 ml 첨가하였다. 12시간 동안 교반하여 안정화시킨 후에 2% 폴리비닐피롤리돈 용액을 0.5 ml 넣고 다시 8시간 교반하여 라벤더 오일과 탄제린 오일이 함유된 실리카 캡슐을 각각 제조하였다.

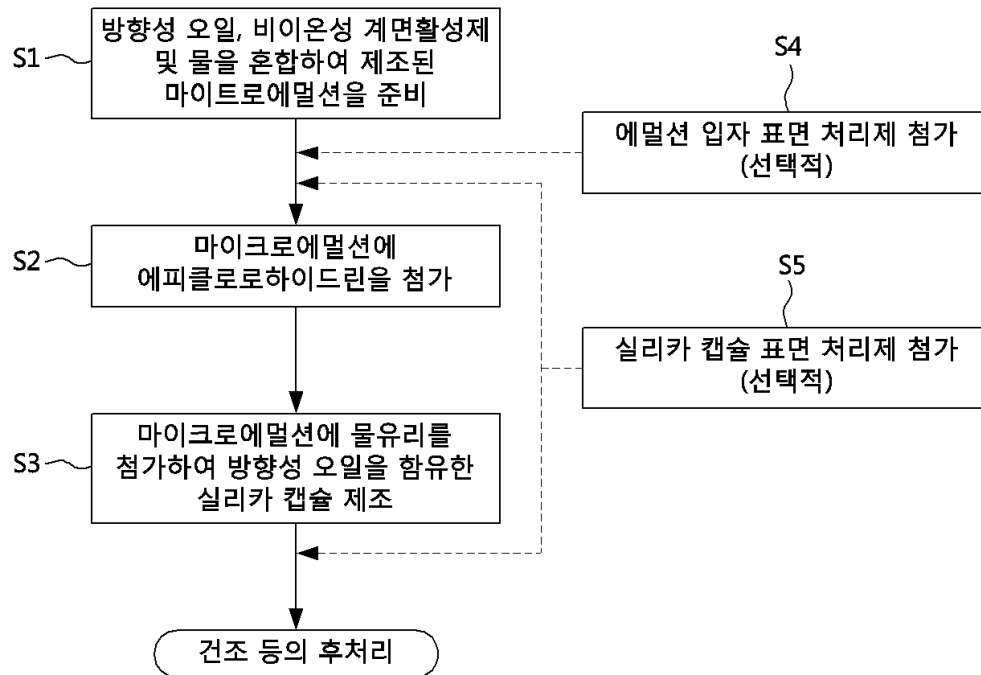
도 9는 라벤더 오일(a)과 탄제린 오일(b)이 함유된 실리카 캡슐의 SEM 이미지들이다. 라벤더 오일이 들어 있는 실리카 캡슐의 크기는 100~200 nm로 작고 서로 엉겨 붙어 있었다. 탄제린 오일(b)이 들어 있는 실리카 캡슐은 물유리 첨가량이 많은 탓인지 입자가 200~400 nm로 상당히 컸다. 계면활성제로 옥틸페놀에톡실레이트를 사용하여도 피톤치드 등 방향성 오일이 들어 있는 실리카 캡슐을 제조할 수 있었다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본

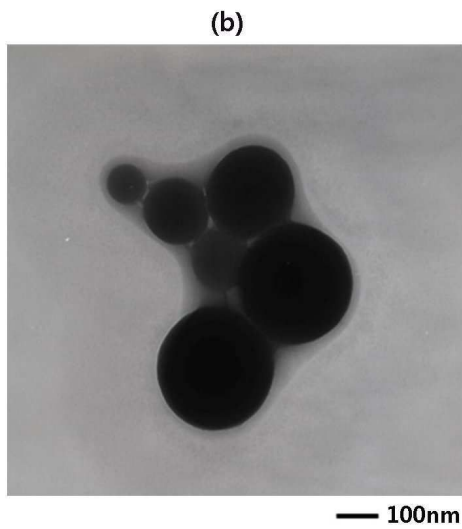
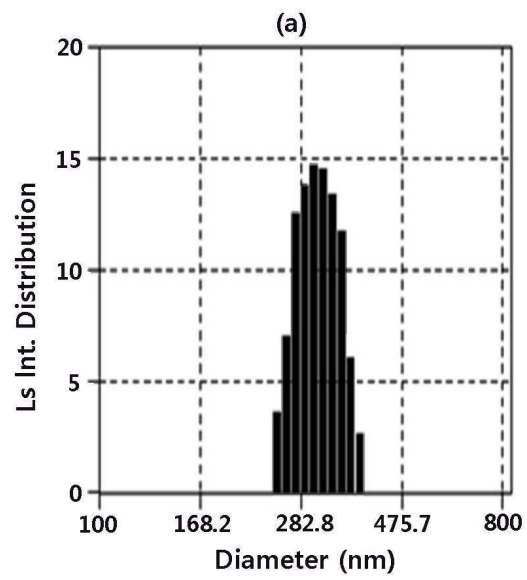
발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

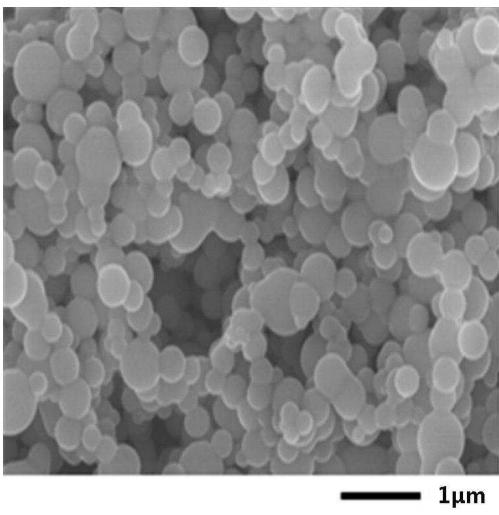
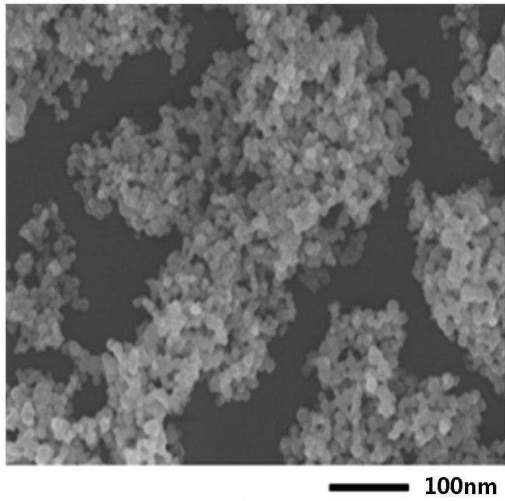
도면1



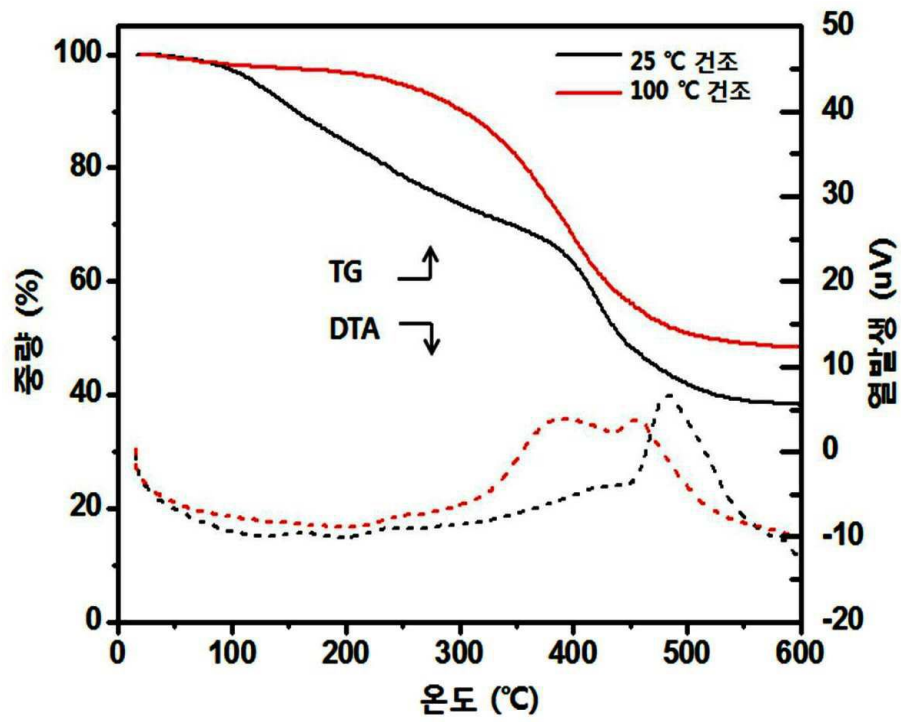
도면2



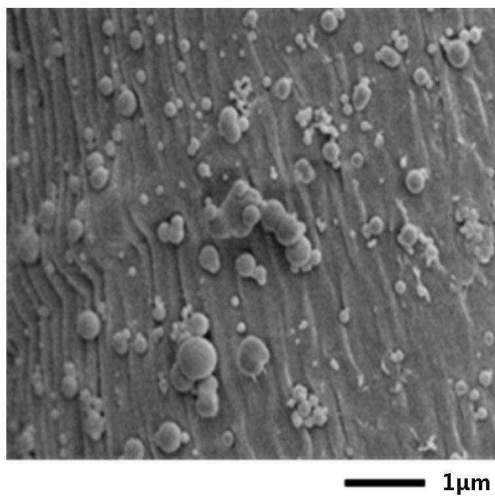
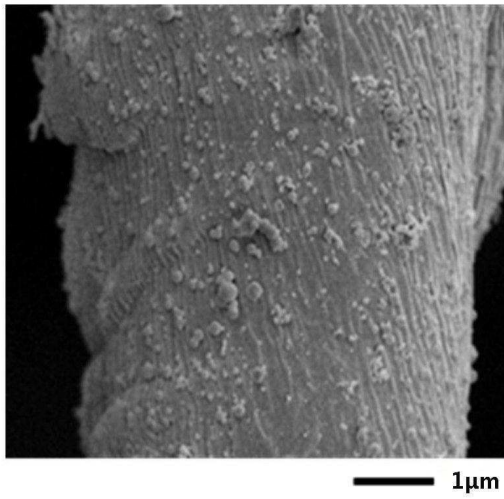
도면3



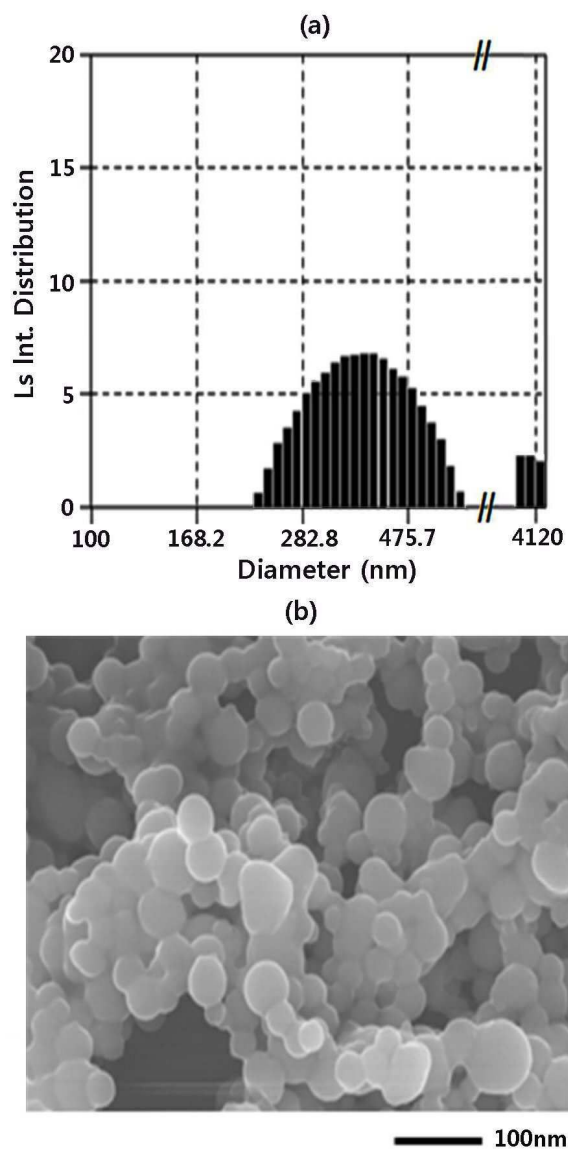
도면4



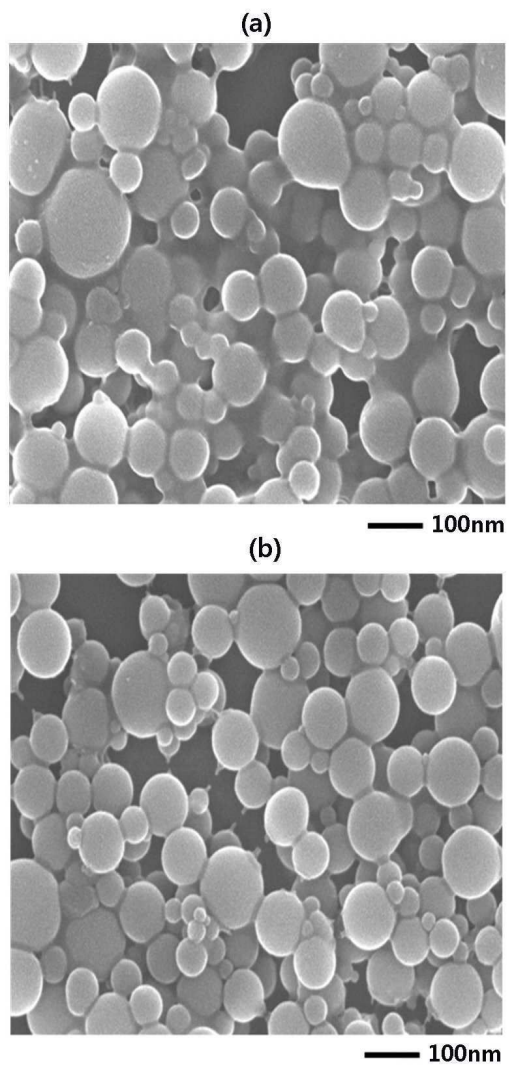
도면5



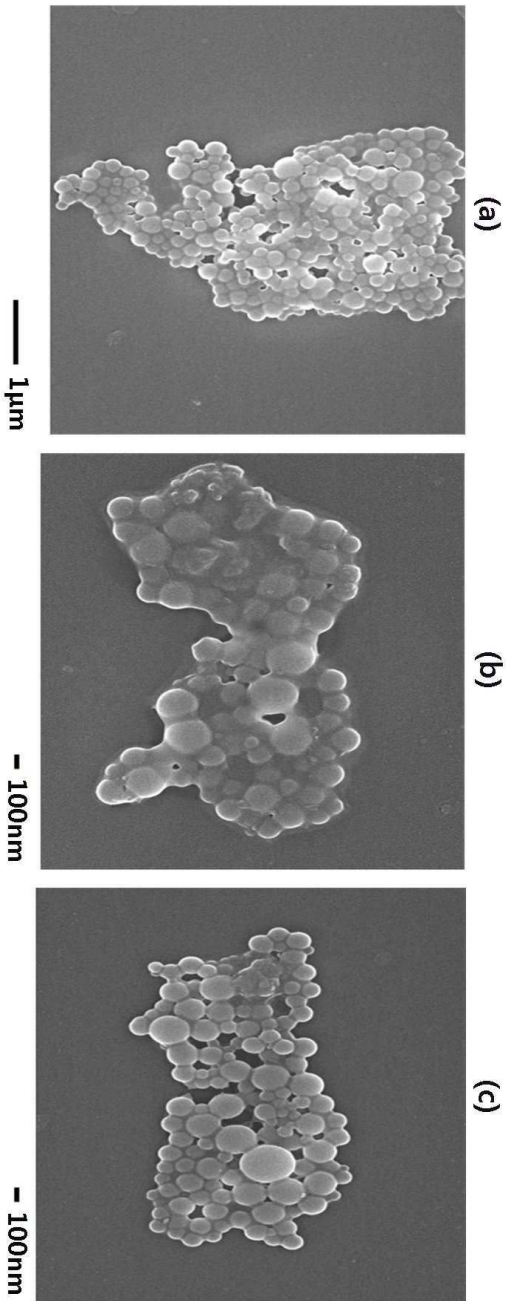
도면6



도면7



도면8



도면9

