

마이크로캡셀

고 종 성

(태평양 기술 연구소)

Microcapsule

Jong-sung Ko
(Pacific R & D Center)

마이크로캡셀은 固體, 液體, 氣體상의 미소한 核 또는 芯(core)을 壁膜(wall)으로 둘러 싼 보통 1-1,000 μm 의 크기의 미소용기이다. 그러나 최근에는 수mm 크기의 미니캡셀 및 직경이 0.1-1 μm 즉 nm의 나노캡셀도 포함한 總稱으로도 사용되고 있다.

벽발 물질은 천연고분자(제라틴, 아리비아검, 알부민등), 반합성 고분자(에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스등), 합성 고분자(PS, PVA, PA등), 왁스류와 같은 유기물을 벽막으로 하는 유기질벽 마이크로캡셀과 금속 및 무기화합물(TiO_2 , SiO_2 , CaCO_3 등)을 벽막 재료로 한 무기질벽 마이크로캡셀이 있다.

마이크로캡셀의 연구는 1940년경 미국에서 시작, Wurster의 氣中懸濁被覆法에 의한 고체 입자의 마이크로캡셀화를 거쳐 1950년 代 中반 coacervation法으로 調製된 마이크로캡셀의 感壓復寫紙로의 응용(NCR社)에 이르고, 以後 全世界적으로 利用되고 있다.¹⁾ 현재, 접착제, 의약품, 농약, 액정온도계, 사료, 식품, 향장품등 넓은 분야에 마이크로캡셀이 응용되고 있다.²⁾

1. 마이크로캡셀의 기능

- (1) 액체, 기체를 외관상고체(분체)화 할 수 있다.
- (2) 내용물을 외계로 부터 격리, 보호할 수 있다.
- (3) 내용물의 외부로의 방출을 제어할 수 있다.
- (4) 물질의 중량 및 용량을 변화시킬 수 있다.

2. 마이크로캡셀化法

마이크로캡셀의 제법은 먼저 내장할 물질을 미소형으로 하는 것으로 시작된다. 다음에 그 미소 물질을 핵으로 하여 그 위에 피막이 만들어진다.

이 피막 형성을 마이크로캡셀化(microencapsulation)라고 한다.

마이크로캡셀化의 방법은 현재 많은 보고가 있다.^{1), 3)}

표 1. 마이크로캡셀화법의 분류⁴⁾

化學的技法	界面重合法 in situ 重合法 液中硬化被覆法 (orifice 法)
物理化學的技法	水溶液 相分離法 有機溶液 相分離法 液中乾燥法 (界面沈澱法) 融解分散冷却法 (噴霧凝固造粒法) 內包物交換法 粉床法
機械的・物理的 色彩가 짙은 技法	氣中懸濁被覆法 (Wurster法) 無機質壁 皁셀 法 眞空蒸着被覆法 靜電合體法 spray dry 法

표 1.에서 화학적 기법은 화학 반응을 수반하는 것, 물리화학적 기법은 분자간 상호 작용 및 二層間的 分配 현상에 근거한 것, 기계적, 물리적 색채가 짙은 기법은 기계 또는 증착, 마찰, 충격 등의 물리현상을 마이크로캡셀화에 이용한 것이다

2-1. 계면 중합법

서로 상용 않는 두 액체의 W/O 또는 O/W 에멀전을 이용하여 2種의 반응물을 심물질 함유 분산상과 연속상에 따로 용해하여 놓고, 양자의 계면에서 양물질을 반응시켜, 고분자 벽막을 형성시키는 방법이다. 벽막으로서는 poly amine과 poly basic acid halide의 중합에 의한 poly amide가 많이 연구되어 있다. 이외에 다가알콜과 다염기산 할라이드와의 폴리에스텔, 다가알콜과 폴리이소시아네이트와의 폴리우레탄등이 사용된다. 폴리아마이드의 반응물(모노머)의 예를 들면 水相에 1,6-hexamethylene diamine, 油相에 sebacyl chloride를 함유한 에멀존은 계면에서 나일론 6-10의 고분자 벽막이 형성된다.

표 2. 계면 중합법 반응물질의 조합 및 벽막물질 고분자의 예

유용성 반응물	수용성 반응물	생성막물질 고분자
- COCl	- NH ₂	- NHCO ⁻ poly amide
- NCO	- OH	- OCONH ⁻ poly urethane
- COCl	- OH	- OCO ⁻ poly ester
- NCO	- NH ₂	- NHCONH ⁻ poly urea

2-2 In Situ 중합법

유화 분산된 심물질의 내측 또는 외측의 한쪽에만 반응물 (모노머, Prepolymer, 중합촉매)를 공급하여 심물질의 주위에 중합에 의한 고분자벽을 형성시키는 방법이다.

2-3. 液中硬化被覆法

심물질의 표면을 피막물질로 캡셀화 한 후, 그피막을 경화액중에서 경화하는 방법이다. 벽재로서 알긴산 나트륨을 염화칼슘으로 경화하는 방법, 가온제라틴 수용액을 냉매중에서 냉각응고하는 방법이 많이 이용되고 있다.

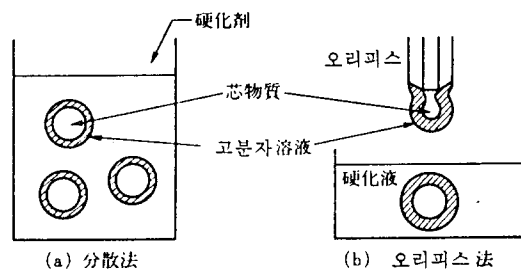


그림 1. 액중경화 피복법에 의한 마이크로캡셀 조제

2-4. coacervation法 (相分離法)

coacervation法에는 水中 coacervation法과 유기용매 中 coacervation法이 있다. 芯입자를 분산하고 있는 고분자 용액을 고분자 농도가 높은 coacervate(濃厚相)와 稀薄相으로 분리시켜 벽막을 형성시키는 방법이다. coacervate滴은 芯물질 표면에 생성하여 벽막이 된다.

coacervation을 일으키는 수단으로 용해하고 있는 고분자의 전기적 상호작용의 이용, 용해도의 PH 및 온도 변화의 이용, 鹽, 貧(非) 溶媒 및 相分離 誘起用 고분자의 첨가등이 있다. 유기용액 中 coacerva-

를 9.0 부근으로 조정하여 약1시간 동안에 50°C까지 승온한다. 이 조작에 의해 coacervate滴의 제라틴이 不溶化되고 올리브 油의 마이크로캡셀화가 완료된다.

포름알데히드는 제라틴의 脫프로톤化 아미노기와 반응하므로 계의 pH를 수산화나트륨 수용액을 가하여 9.0부근으로 조정하여 아미노기로부터 프로톤의 脫離를 촉진시킨다.

계의 온도를 올리는 것은 포름알데히드에 의한 불용화 반응속도를 증대하기 위한 것이다.

2-5. 液中乾燥法

芯물질을 벽막물질의 용액에 분산한 액을 조제한다. 이 분산액의 연속상이 혼화하지 않는 액중에 분산액을 넣어 복합에멀전(W/O/W 또는 O/W/O)을 만들어 교반하면서 가온 또는 감압으로 고분자 벽막물질을 용해하고 있는 용제를 증발 제거하여 캡셀막을 형성시키는 방법이다.

매체에 따라 水中 건조법, 油中 건조법으로 분류된다.

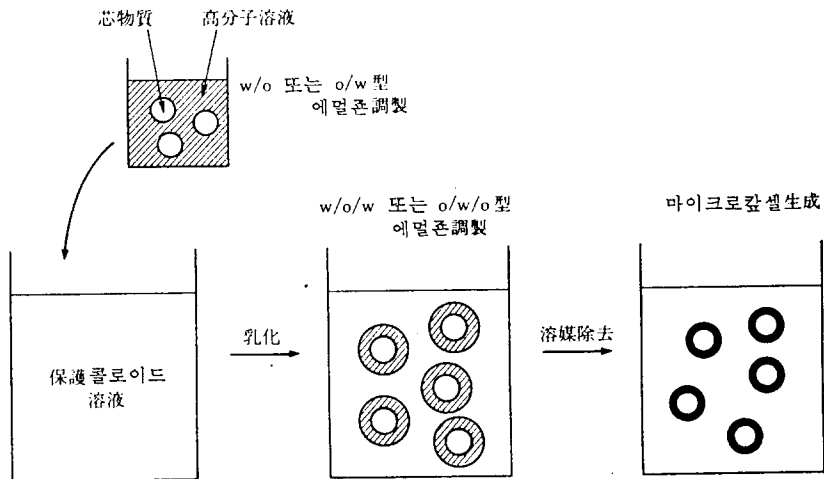


그림 3. 액중건조법에 의한 마이크로캡셀의 조제

2-6. 용해 분산 냉각법

고형 왁스와 같은 상온에서는 고상이고 가열하면 액화하는 물질을 벽재로 하는 캡셀화법이다.

그림 4에서 A는 캡셀화 매체로서 벽재에 대한 용해성이 낮고 열에

를 9.0 부근으로 조정하여 약1시간 동안에 50℃까지 승온한다. 이 조작에 의해 coacervate滴의 제라틴이 不溶化되고 올리브 油의 마이크로캡셀化가 완료된다.

포름알데히드는 제라틴의 脫프로톤化 아미노기와 반응하므로 계의 pH를 수산화나트륨 수용액을 가하여 9.0부근으로 조정하여 아미노기로부터 프로톤의 脫離를 촉진시킨다.

계의 온도를 올리는 것은 포름알데히드에 의한 불용화 반응속도를 증대하기 위한 것이다.

2-5. 液中乾燥法

芯물질을 벽막물질의 용액에 분산한 액을 조제한다. 이 분산액의 연속상이 혼화하지 않는 액중에 분산액을 넣어 복합에멀전(W/O/W 또는 O/W/O)을 만들어 교반하면서 가온 또는 감압으로 고분자 벽막 물질을 용해하고 있는 용제를 증발 제거하여 캡셀막을 형성시키는 방법이다.

매체에 따라 水中 건조법, 油中 건조법으로 분류된다.

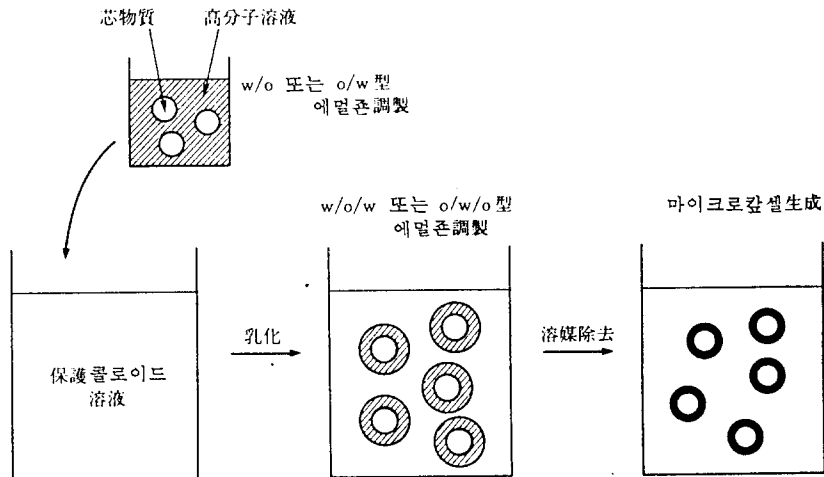


그림 3. 액중건조법에 의한 마이크로캡셀의 조제

2-6. 용해 분산 냉각법

고형 왁스와 같은 상온에서는 고상이고 가열하면 액화하는 물질을 벽재로 하는 캡셀화법이다.

그림 4에서 A는 캡셀화 매체로서 벽재에 대한 용해성이 낮고 열에

안정한 불활성 액체 vehicle을 쓴다. 액체 vehicle을 미리 벽재의 용점 이상으로 가열하여 놓고 여기에 벽재를 용해 후 심물질을 분산, 교반 하면서 냉각하여 캡셀화 한다. B는 벽재를 가열 용해 후 심물질을 분산하여 냉각, 캡셀화하는 방법이다.⁷⁾

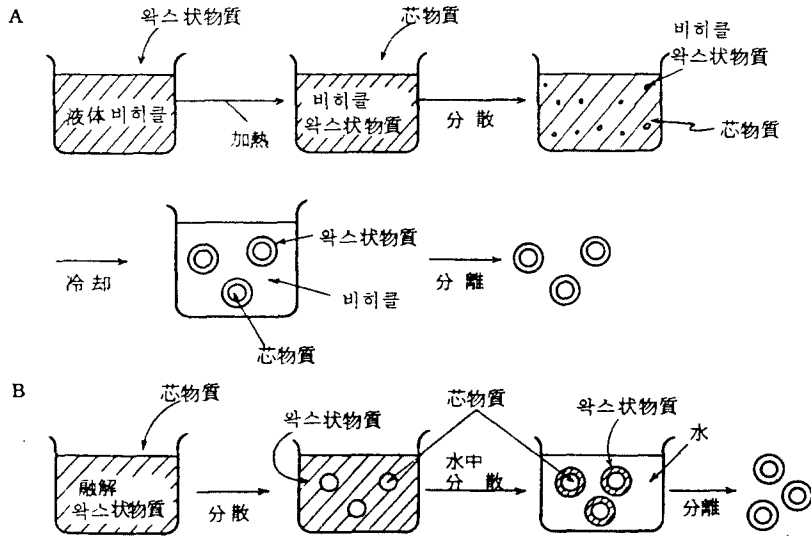


그림 4. 용해분산 냉각법에 의한 마이크로캡셀조제

2-7. 내포물 교환법

통상적인 캡셀화법으로 내장된 핵물질을 캡셀피막이 팽윤성이 있는 단계에서 꺼내고, 대신에 새로운 핵물질을 캡셀내에 넣는 기법이다.

마이크로캡셀이 어려운 액체, 예를 들면 수용액 및 극성이 큰 액체들을 캡셀화할때 캡셀화가 용이한 비극성 용매를 제라틴-아라비아검의 coacervation법으로 마이크로캡셀화하여 피막의 침투성 또는 팽윤성이 큰 단계에서 적당한 용매를 사용하여 비극성 용매를 단계적으로 극성 용액 및 비점이 낮은 액체로 바꾸는 방법이다. 교환 완료후는 제라틴-아라비아검의 캡셀피막은 불침투성 처리가 된다.

2-8. 粉床法

액체球가 분체에 적셔지는 것을 이용, 벽막이 될 분체층(粉床)의 위에서 심물질이 용제에 용해 또는 분산된 액적을 떨어뜨려 캡셀화 하므로 粉床法이라고 한다.

2-9. 기중현탁 피복법

마이크로캡셀화법이라기 보다는 입자코팅법의 일종으로, 유동코팅법으로 잘 알려진 방법이다. 발명자의 이름을 따 Wurster법이라고도 한다. 심물질을 유동층중에 분산, 부유시켜 벽막물질을 용해한 코팅액을 스프레이하여, 부유하고 있는 심물질 표면에 미세한 액적을 부착, 건조시키는 방법이다. 장치의 개요를 그림 5에 나타낸다. 심물질은 밑에서 올라오는 기류를 타고 코팅탑내를 상승하여, 풍속의 저하에 의해 하강하여 탑내를 순환한다. 순환중에 분무된 액적이 심물질에 부착하여 아래에서 도입되는 온풍에 의해 용매가 제거되어 벽막이 형성된다.

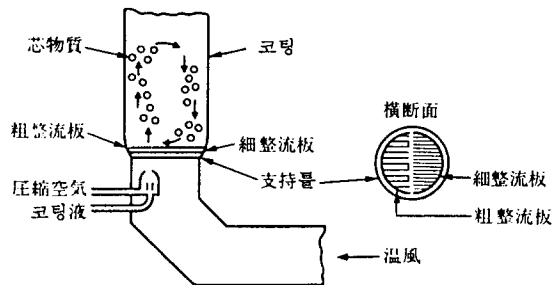


그림 5. Wurster法 장치⁸⁾

2-10. spray dry법

이 방법은 마이크로캡셀화법으로서 보다는 조립법으로서 유명하다. 분무건조법은 물리적, 물리화학적, 화학적 방법의 3種으로 대별되며 물리적 방법은 분무건조법과 분무응고법으로 분류된다. 분무건조법에서는 벽막 물질을 용해한 용액중에 심물질 입자를 분산하여 이 분산액을 atomizer에서 가온 기류중에 분무한다. 분무된 미세滴에서 용매가 瞬時蒸發하고, 벽막 물질이 심물질 표면에 沈積한다. 분무 응고법은 심물질을 함유하는 용융액적을 분무하고, 고화시켜 마이크로캡셀화한다. 물리화학적 방법은 심물질을 함유한 고분자 용액을 빈용매중에 분무하여 고분자를 석출시키는 방법이고, 화학적 방법은 심물질을 분산한 모노머용액을 溫기류중에 분무중합시켜, 건조하여 마이크로캡셀화 하는 방법이다.

그림 6은 분무건조법 장치의 一例이다.⁸⁾ 장치상부에서 분무된 액적

은 함께 공급되는 溫기류중에서 건조되고, 冷기류로 냉각되면서 장치 내를 낙하하여 하부에서 배출된다. 용매가 물인 경우 통상의 분무건조장치를 이용할 수 있지만 유기용매의 경우는 안전성 면에서 closed system이 되어야 한다.

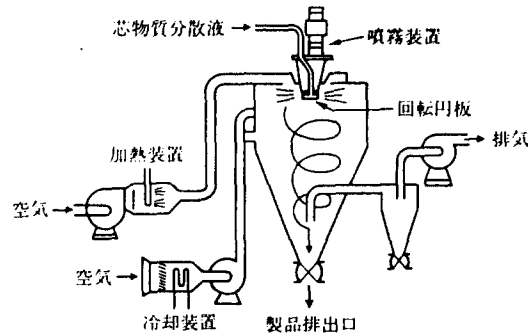


그림 6. 분무건조장치⁸⁾

2-11. 진공증착법

진공실에서 막 물질을 기화시켜 고체 심물질 위에 벽막 물질의 증기를 응축시켜 행하는 방법이다. 그림 7은 본 방법의 개략이다. 호퍼 (2)내의 심물질 (3)이 냉각된 경사진동 콘베어 (4)로 배출되어 가열로 (5)에서 증발된 금속으로 코팅된다. 코팅피막은 불연속이다.

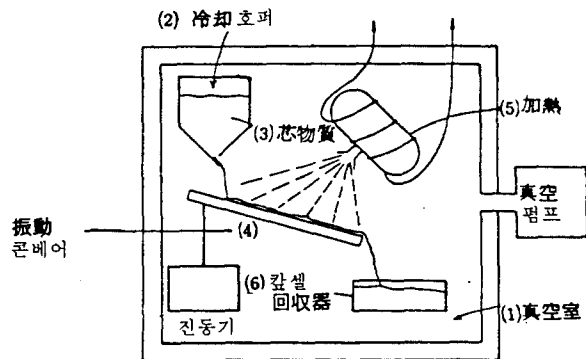


그림 7. 진공증착법 장치⁹⁾

2-12. 靜電合體法

正 및 負전하를 갖춘 두 입자간에 작용하는 정전작용을 이용한 마이크로캡셀화법이다. 액상의 벽막재가 코팅실에 분무될 때 전하가 주어져 심물질과 정전기인력으로 합체되어 심물질표면을 덮는다. 약 10KV의 직류 고전압을 분무기에 걸어 심물질과 벽막 물질에 正負 각각의 전하를 준다. 심물질이 벽막 물질 표면에 신속히 퍼지도록 표면장력이 심물질은 높고, 벽막물질은 낮아야 한다.

그림 8은 본 방법의 장치이다.

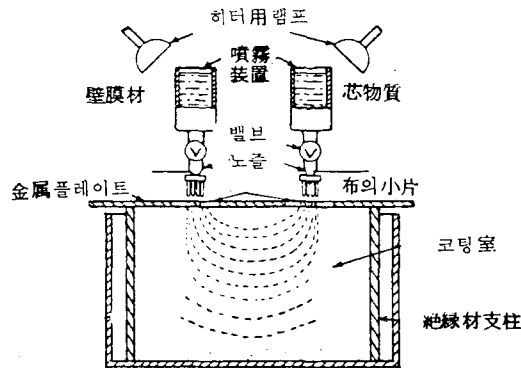


그림 8. 정전합체법 장치¹⁰⁾

2-13. 무기질의 캡셀법

입자경이 다른 異種분체를 건식으로 혼합하면 분체간에 정전기력이 작용하여 大 입자 표면에 미립자가 부착하여 ordered mixture라고 하는 특별한 혼합상태가 생긴다.¹¹⁾ 더욱 혼합을 계속하면 대입자에 부착한 미립자에 기계적 충격 및 마찰이 가해져 연속한 벽막으로 변화하여 마이크로캡셀이 된다.

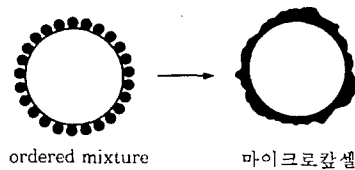


그림 9. 무기질벽 캡셀화 과정

3. 응용 예

3-1. 感壓複寫紙

筆記用具壓에 의해 上用紙와 中用紙의 異面에 도포된 염료전구체의 오일 용액의 3-10 μ m 입경의 마이크로캡셀이 파괴되어, 中用紙와 下用紙표면에 도포된 산성 顯色劑(활성백토)층으로 移行, 吸着되어 발색, 複寫가 완료된다.

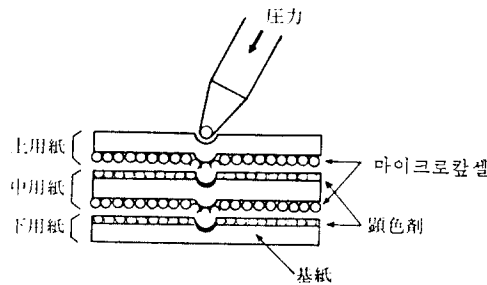


그림 10. 감압복사지 구조¹²⁾

초기의 복사지는 complex coacervation법에 의한 제라틴 마이크로캡셀이 사용되었는데 최근엔 폴리아마이드, 요소수지를 벽막제로 계면 중합법 및 in situ 중합법으로 조제된 캡셀이 많이 사용되고 있다.⁴⁾

3-2. 發泡性粉體

松本油脂製藥에서 개발한 것으로 저비점의 탄화수소를 폴리 염화비닐리덴을 벽재로 하여 마이크로캡셀화한 것으로 10-39 μ m의 球體이며 120 $^{\circ}$ C 전후로 1분간 가열하면 입경 4-5배, 체적 100배 전후로 膨脹한다.¹³⁾ 인쇄잉크, 도료등의 입체감 부여에 이용되고 있다.

3-3. 接着劑

경화제를 마이크로캡셀화하여 에폭시수지와 혼합한 1액형 접착제가 시판되고 있으며 사용시 가압하면 캡셀이 터져 경화제가 나와 에폭시수지와 반응, 경화된다.

3-4. 醫藥品

의약품을 마이크로캡셀화하면 장시간 효력지속, 腸에서만 용해하는 벽막을 이용한 위자극등의 부작용억제, 안정성 문제(산화분해, 가수분해, 광분해 열화 등)의 개선, 액체의 분말화가 가능하다. 아스피린, 아세트 아미노펜, 파파베린, 테트라사이클린, 말레인산 트리메부틴등에

마이크로캡셀화의 응용예가 있다.¹⁴⁾ 의약품의 마이크로캡셀화에 사용되는 벽물질은 인체에 무해한 것에 한정된다. 즉 에틸셀룰로오스와 같이 전혀 불활성이고, 경구투여시 체내에 축적되지 않고 그대로 배설되든가 또는 폴리乳酸과 같이 체내에서 분해 되어도 분해 생성물이 무해하고 신속히 대사배설되는 것이어야 한다.¹⁴⁾

3-5. 의료분야

활성탄 및 효소의 마이크로캡셀 충전 column을 사용하여 혈액중의 독물 및 신진대사 노폐물을 제거하고, 정화한 혈액을 체내로 보내는 장치 즉 인공간장과 인공신장의 실용예가 있다. 裸활성탄의 혈액접촉에 의한 혈소판 파괴와 炭塵에 의한 혈관 폐색, 특정효소의 인체 투여시 항원 항체 반응에 의한 쇼크, 체액중 효소 활성저하를 마이크로캡셀화하여 방지할 수 있다.³⁾

3-6. 농 약

마이크로캡셀화로 농약이 외부환경에서 보호되고, 사용자에게 대한 독성이 감소하며 방출제어에 의한 지효성도 있다. 예를 들면 Pencap M은 효력의 지효성이 유제의 1-2일에 대하여 5-7일 이다. 급성경구독성, 경피 독성도 현저히 저하된다. 표 3은 마이크로캡셀화 농약의 예이다.¹⁵⁾

표 3. 마이크로캡셀화 농약

명칭	분류	유효성분	벽막물질
Pencap M	살충제	Methylparathion	Poly Amide Poly Urea
Knox Out 2FM	살충제	Diazinone	Poly Amide
Sectol TM	살충제	Pyrethrin	Poly Urea
Altosid SR-1	幼若 홀몬	Methoprene	Poly Amide
Cap-Cyc	식물성장조절제	Chlormequat	—

3-7. 식품

대표적인 실용예는 인공연어알과 향캡셀이다. 인공연어알은 액중경화피복법으로 제조된다.^{16), 17)} 연어알의 美觀을 再現하려면 투명 피막에 함유된 엷은 오렌지색의 水性졸과 진한 오렌지색의 油滴間의 色과 굴절율의 contrast가 필요하며 食感을 좋게하기 위해 피막은 얇고 강인하게 해야한다.

油溶性 천연 오렌지색 착색 食用 油滴을 芯材, 다음층은 카라기난, 아라비아검, 로카스티빈검등의 수용성 천연 오렌지색 착색 수성졸, 벽재로 알긴산 나트륨, 펙틴 수용액을 三重 노즐을 통하여 노즐의 끝에서 油滴을 內包한 水性졸을 피막성분의 가교성 고분자(알긴산 나트륨) 수용액층으로 둘러싼 입자가 되며 염화칼슘과 같은 가교제 수용액중에 낙하하여 인공 연어알모양의 마이크로캡셀이 된다. 조미료와 향료도 미리 油滴과 水性졸에 加해 둔다. 최후에 캡셀에 식용 점성액을 발라 점성을 부여하여 천연품의 느낌을 준다.

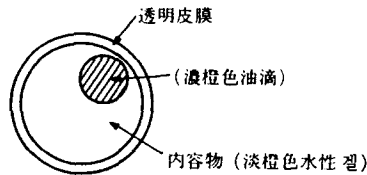


그림 11. 인공연어알 구조

향캡셀은 芯이 향, 벽재가 제라틴 또는 한천이며 냉각에 의한 액중 경화피복법으로 제조 된다.

3-8. 향장품

립스틱에 마이크로캡셀을 함유하는 것이 資生堂에서 발매 되고 있다.¹⁸⁾ 개요를 그림 12 및 그림 13에 타나낸다. 입술은 통상의 피부와 비교하여 피지의 분비가 적고, 汗腺도 극히 적어 건조하면 거칠어지기 쉽다. 이것을 방지하기 위해 흡습성과 수분 보지력이 우수한 히아루론산을 montmorillonite를 벽재로 캡셀화하여 립스틱에 배합하고 있다. 립스틱은 거의 왁스등의 유성성분이므로 친수성 물질의 배합이 곤란한데 마이크로캡셀화하여 가능하게 되었다.

나일론 12를 母입자, TiO_2 를 子입자로 한 무기질벽 마이크로캡셀은 資生堂의 화운데이손에 이용하고 있다.^{19), 20), 21)} Nylon12의 친유성과 TiO_2 의 친수성이 물 및 땀을 적당히 흡착하며 퍼짐성, 통기성이 우수하다.

오일, 유효성분을 芯材로 알긴산 금속염을 벽재로 한 액중 경화 피복법에 의한 加壓崩潰性 캡셀^{22), 23)} 및 자외선 차단효과, 퍼짐성, 통기성이 우수한 계면 침전반응법에 의한 이산화 티타늄내재 실리카 球狀 분체²⁴⁾가 태평양화학에서 개발되었다.

오일, 유효성분을 모노머와 혼합 용해하여 무기계분산 안정화제를

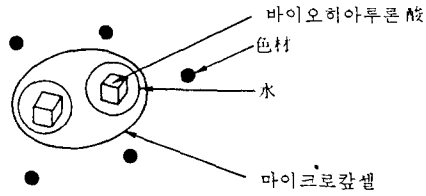


그림 12. 마이크로캡셀 함유 립스틱 개념도

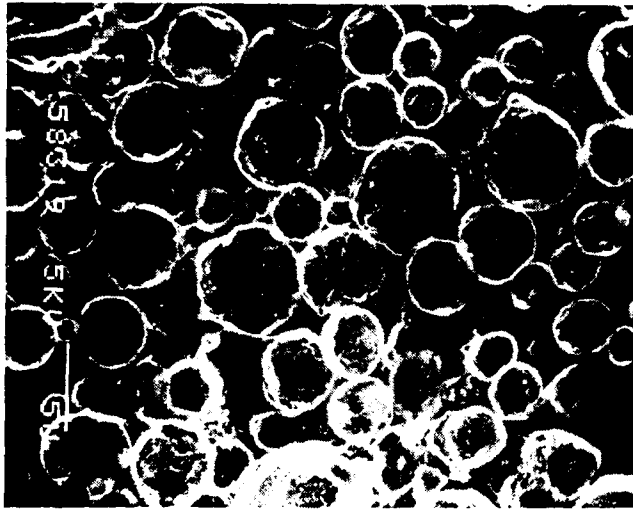


그림 13. 合成無機質壁 캡셀

써서 O/W형 에멀전으로 유화하여 in situ 증합한 캡셀이 포라와 松本油脂에서 공동 개발되었다.^{25), 26)} 사용시 加壓崩潰性的 특성을 갖고 있다.

그 밖의 향장품으로의 실용화 예는 표 4와 같다.²⁷⁾

표 4 마이크로캡셀의 향장품응용예

香粧品 分類	商 品 名	메이커					캡 셀 의 機 能
			芯物質	膜 材	粒 徑	製 法	
샴 푸	헤어케어 샴 푸	Helena Rubi- nstein	오 일	제 라 틴 , 필	1-3mm	상 분 리 법	油分の 可溶化 防止
	Fruits Shower Shampoo	라이온	香 料				香料的 揮發 防止
비 누	Emeron Fragrance	라이온	香 料	제라틴	100 μ m	상 분 리 법	香料的 揮發 防止
크 림	스피리쓰 오 부 젠	資生堂	香 料	제 라 틴	100 - 300 μ m	상 분 리 법	香料的 揮發 防止
	바 이 오 퍼포먼스	資生堂	r-리노 레닌		35-50 μ m		油分の 酸化 防止
맛사지 크렌징	에스티나	포-라 化粧品	squalane vitamin	아 크 릴	5-15 μ m	in-situ 重合法	油分の 酸化 防止
립스틱	Yves Saint Laurent Lipstick	Lanvin- Charles of the Ritz, Inc	에 몰 리 엔 트	텍 스 트 린	50 μ m	spray dry	油分の 高 濃度 配合 에 의한 性 能 向上과 徐放 効果
백 분 아이샤 도우	REVENE- SCENCE loose powder pressed eye-shadow	Lanvin- Charles of the Ritz, Inc		成 分 (油 分)	尿 素 - 포름 알 데히 드 수지	30 μ m	in-situ 重合法
芳香劑	피코레트 캡 셀	라이온	香 料	나일론	50 μ m	界面重 合法	香料的 徐放性 向上

4. 기능의 고도화

단순히 열 및 압력으로 캡셀을 파괴하여 한번에 내용물을 전량 방출하거나 다공질 벽막을 통하여 내용물을 서서히 방출하는 캡셀이 아닌 외부자극 및 정보(온도, 압력, pH, 광, 電場 등)의 변화에 응답하여 膜구조가 변화하여 내용물의 방출을 제어하는 캡셀기능의 고도화가 진행되고 있다. 벽막 고분자가 저온에서는 barrier능이 높은 겔(固相) 상태이고, 고온(40-60°C)에서는 유동성이 높은 액정상태로 되어 barrier능도 저하하는 열응답성 캡셀²⁸⁾, 외부 pH의 변화에 따라 캡셀벽재에 그래프트 중합한 고분자가 이온화하여 정전 반발에 의해 뻗친 conformation을 취하여 심물질을 방출하는 pH응답성캡셀²⁹⁾, 벽재구성 성분중 디아조기의 광조사에 의한 trans → cis의 변화로 심물질을 방출하는 광응답성 캡셀³⁰⁾, 항체 및 효소를 캡셀막에 활성을 유지하여 고정화하여 특정항원 및 기질을 식별하여 반응하는 분자인식 능력 캡셀³¹⁾이 보고되고 있다.

화장품의 경우, 샴푸 및 린스처럼 물희석, 또는 화장수 및 유액과 같이 도포후 물 및 알코올의 증발에 수반하는 성분의 농도변화³²⁾, 삼투압변화³³⁾, pH변화³⁴⁾, 직사일광 노출시의 피부 및 두발의 온도변화^{35), 36), 37)}, 자외선 조사등 사용 실태에 따른 환경변화에 응답하여 심물질을 방출하는 캡셀, 사용시 캡셀막이 異物로서 잔존하지 않고 다른 화장품 성분과 균일 혼합, 또는 가수분해³⁸⁾로 막이 소실하는 캡셀등의 개념도입으로 화장품 유효성분의 기능이 충분히 발휘되도록 하여야 할 것이다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 近藤朝士, “マイクロカプセル” 日刊工業新聞社 (1970)
- 2) 渡邊昭男 “マイクロカプセル 技術の 工業利用”, 色材協會誌, 55(9), 644 (1982)
- 3) 近藤保, 小石眞純, “マイクロカプセル—その製法・性質”, 三共出版(1977)
- 4) 小石眞純, “微粒子設計”, 工業調査會 (1987)
- 5) T.Ishizaka, T.Ariizumi, T.Nakamura and M.Koishi “Preparation of Serum Albumin Microcapsules”, J.Pharm. Sci., 74(3), 342(1985)
- 6) 近藤保, “マイクロカプセル化法を 利用した 微粒子設計”, 粉體と 工業, (4) 17(1986)
- 7) 特公昭 39-5911.
- 8) 一番ヶ瀬尙編集, “製劑學”, 廣川書店 (1977)
- 9) U.S.P. 2, 846, 971
- 10) U.S.P 3, 208, 951

- 11) J.A.Hersey, "Ordered Mixing : A New Concept in Powder Mixing Practice, "Powder Technol., 11, 41(1975)
- 12) 波多野吉洋, "感壓色素と記録紙", 科學と工業, 57(1), 10(1983)
- 13) 小石眞純, マイクロカプセルの應用, "粉體と工業 (10), 27(1979)
- 14) 近藤保, "マイクロカプセル", 共立出版(1987)
- 15) 迅孝三, "徐放性農薬", 高分子, 32, (11), 790 (1983)
- 16) 近藤保, "マイクロカプセルの最近の話題", 色材, 59 (9), 536 (1986)
- 17) 紙尾康作, "化學ガ" 作る コヒー食品の精粹-人造イクラ", 化學, 39 (1), 35(1984).
- 18) 奥貫裕, 池田敏秀, "バイオヒアルロン酸の口紅への應用", 資生堂インフォメーションレター, No 61002, 16頁, (1986)
- 19) 中根俊彦, 難波富幸, 富田健一, 小石眞純, "複合粉體の調製とその性質-二酸化チタンと球状ナイロンの複合化", 色材研究発表講演
- 20) 東久保和雄, "新素材の開発と粉體化粧品への應用", フレグランスジャーナル No. 80, 83 (1986)
- 21) 本田宏隆, 他, 粉體/粉體におけるメカノケミル法を應用した表面改質, 材料技術, 3(4), 29, 1985
- 22) 特開平 3-109312
- 23) 특허출원 제89-13184
- 24) 특허공개 88-13545
- 25) 特開昭 59-73510
- 26) 特開昭 60-224609
- 27) 瀧澤正博, 貴山健太郎他, "機能性化粧品", シーエムシー, p. 138(199)
- 28) 岡畑恵雄, "マイクロカプセル", 32(1), 102(1984)
- 29) Y.OKahata, K.Ozaki, T.Seki, J.Chem. Soc. Commum. 519 (1984)
- 30) Y.OKahata, H.J.Lim, S.Hachiya : Makromol. Chem. Rapid Comm., 4, 303 (1983)
- 31) 近藤保, "マイクロカプセルの最近の話題", 色材, 59(9), 536(1986).
- 32) 特開昭 61-254244
- 33) 特開昭 63-137746
- 34) 岡畑恵雄, Macromolecules, 20, 15(1987)
- 35) 岡畑恵雄, Am. Chem. Soc., 105, 4855(1983)
- 36) 木幡起士, ファインケミカル, 11/15號, 27(1984)
- 37) 岡畑恵雄, Macromolecules, 19, 493(1986)
- 38) USP4652441.