(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월03일
(11) 등록번호 10-2151061
(24) 등록일자 2020년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 17/00 (2006.01) *A61K 8/365* (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01) *A61K 8/60* (2006.01)
A61Q 5/08 (2006.01) *C11D 3/04* (2006.01)
C11D 3/14 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01) *C11D 3/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C11D 17/0013 (2013.01)
A61K 8/365 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7025158
(22) 출원일자(국제) 2015년02월10일
심사청구일자 2020년02월10일
(85) 번역문제출일자 2016년09월09일
(65) 공개번호 10-2016-0122790
(43) 공개일자 2016년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/050364
(87) 국제공개번호 WO 2015/118357
국제공개일자 2015년08월13일
(30) 우선권주장
1402257.8 2014년02월10일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
EP00816481 A2
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
소치에타 키미카 부시 에스피에이
이탈리아 (피이) 부시 술 티리노 65022 피아찰레 엘레트로키미카 1
(72) 발명자
핀들레이 폴 휴
영국 씨에이치5 2엔티 디사이드 플린트셔 쿨루이드 디사이드 인더스트리얼 파크 존 2 뉴테크 스퀘어 1 리볼리머 (유.케이.) 리미티드
피어스 데이비드 앨런
영국 씨에이치5 2엔티 디사이드 플린트셔 쿨루이드 디사이드 인더스트리얼 파크 존 2 뉴테크 스퀘어 1 리볼리머 (유.케이.) 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 오혜연

(54) 발명의 명칭 **신규한 과산-함유 입자**

(57) 요 약

본 발명의 제1 측면은 하기를 포함하는 입자에 관한 것이다:

(a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

(b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

(ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체

(ⅱ) 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 필러; 및

(ⅲ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

(c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

(d) 하나 이상의 킬레이트제.

본 발명의 추가적인 측면은 상기 입자를 제조하는 방법, 상기 입자를 포함하는 조성물 또는 도우, 및 세정 조성물, 치과 치료 조성물, 머리카락 염색 조성물 또는 탈색제, 항균 조성물 또는 표백 조성물에서 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

A61K 8/492 (2013.01)
A61K 8/60 (2013.01)
A61Q 5/08 (2013.01)
C11D 3/042 (2013.01)
C11D 3/14 (2013.01)
C11D 3/2075 (2013.01)
C11D 3/2086 (2013.01)
C11D 3/221 (2013.01)
C11D 3/362 (2013.01)

(72) 발명자

던카프 데이비드 존

영국 씨에이치5 2엔티 디사이드 플린트셔 쿨루이드 디사이드 인더스트리얼 파크 존 2 뉴테크 스퀘어 1 리볼리머 (유.케이.) 리미티드

휴스 멜라니 제인

영국 씨에이치5 2엔티 디사이드 플린트셔 쿨루이드 디사이드 인더스트리얼 파크 존 2 뉴테크 스퀘어 1 리볼리머 (유.케이.) 리미티드

스컬리언 리사 엘리자베스

영국 씨에이치5 2엔티 디사이드 플린트셔 쿨루이드 디사이드 인더스트리얼 파크 존 2 뉴테크 스퀘어 1 리볼리머 (유.케이.) 리미티드

(56) 선행기술조사문헌

JP05043892 A
JP2001524590 A
JP2006504809 A
JP2007536413 A
KR1019980070280 A
US05480577 A
US20030176308 A1
WO2013178290 A1

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 압출된 입자:

(a) 6-프탈이미도-퍼옥시-헥사노익산을 포함하는 하나 이상의 표백제(bleaching agent);

(bi) 감자 전분, 전젤라틴화(pregellatinised) 감자 전분, 옥수수 전분, 밀 전분, 쌀 전분 및 부분적으로 전젤라틴화된 옥수수 전분; 또는

수크로스, 만니톨, 이소말트, 자일리톨, 소르비톨, 트레할로스 및 락티톨로부터 선택된 하나 이상의 성분;

(bii) 폴리비닐피롤리돈, 기능화(functionalised) 폴리(비닐) 알콜에서 선택된 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 또는 코폴리머, 또는

메타크릴산((meth)acrylic acid), 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 비닐 알콜 및 비닐 아세테이트 중 하나 이상의 모노머로부터 제조된 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 또는 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 성분;

(c) 시트르산, 타르타르산, 타르트론산, 말론산, 옥살산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 염산, 황산, 인산, 글루콘산, 락트산, 톨루엔 설폰산, 아스코르브산, 아세트산, 및 메탄 설폰산에서 선택된 하나 이상의 pH 저감제; 및

(d) 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), 글루탐산 다이아세트산(GLDA), 다이에틸렌 트리아민 펜타아세트산(DTPA), 하이드록시에틸에틸렌다이아민트리아세트산(HEDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 에탄올다이글리시닉산(EDG), 2,2',2'',2'''-(1,2-프로판다이일다이니트릴로)테트라아세트산(PDTA), 글루코헵토네이트, N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루탐산, 니트로아세트산, 인산 및 인산의 폴리머, 아미노폴리포스포닉산, 다이에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스포닉산)(DTPMP), 아자사이클로헵탄 다이포스포네이트(AHP), 1-하이드록시에틸리덴-1,1-다이포스포닉산(HEDP), 다이에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스포닉산), 폴리아미노 포스포닉산, 비스(헥사메틸렌 트리아민 펜타(메틸렌포스포닉산)), 다이에틸렌 트리아민 펜타(메틸렌 포스포닉산)의 소듐 염, 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산 및 아미노 트리(메틸렌 포스포닉산)(ATMP)으로부터 선택된 하나 이상의 킬레이트제.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 소듐 C_{14} 내지 C_{17} 이차 알킬 설포네이트 및 선형 또는 분지형 일차 C_6 내지 C_{18} 알킬 에톡실레이트로부터 선택된 계면활성제를 더 포함하는 것인 입자.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 pH 저감제는 시트르산인 입자.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 킬레이트제는 1-하이드록시에틸리덴-1,1-다이포스포닉산(HEDP)인 것인 입자.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 성분 (bi)은 감자 전분 또는 전젤라틴화 감자 전분인 것인 입자.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 성분 (bii)은 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및 가교 결합된 폴리아크릴산으로부터 선택된 것인 입자.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 성분 (bii)은 가교 결합된 폴리아크릴산인 것인 입자.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 입자는 100 ppm 미만의 붕소를 포함하는 것인 입자.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 입자는 구형인 것인 입자.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 입자는 하나 이상의 표백제를 입자 총 중량에 대해 40 내지 80 중량% 포함하는 것인 입자.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 입자를 포함하는 세탁 세제.

청구항 12

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 입자를 포함하는 자동 식기세척기 제품.

청구항 13

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 입자를 포함하는 세정용 조성물.

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

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 퍼옥시산을 포함하는 안정한 입자, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 입자를 포함하는 조성물, 및 이의 적용, 특히 가정용 및 산업용 세정 제품 분야에서의 적용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 표백제는 얼룩진 물질을 탈색시키기 위해 세정의 용도로서 과다하게 사용된다. 전형적으로 세정제는 특정 얼룩 분자의 공액 또는 불안정한 부분의 산화로서 작동하는 산화제이다. 이러한 표백제는 많은 세정 제형에 포함되고 전형적으로 계면활서제와 같은 다른 세정제와 함께 사용된다. 이러한 화합물의 주요 용도는 효율적인 얼룩 제거를 위한 표백이 필요한 세탁용 및 자동 식기 세척기(ADW)용이다. 이러한 표백제의 많은 수가 자연적으로 고체이고, 예를 들면 소듐 퍼보레이트(sodium perborate) 또는 소듐 퍼카보네이트(sodium percarbonate: SPC)와 같은 퍼보레이트 또는 퍼카보네이트의 금속 염이다. 이러한 물질들은, 이들이 액체 제형에서 효소 또는 향료와 같은 다른 성분과 급속한 반응을 할 수 있고, 그에 의해 전체 제형의 표백 효율을 감소시키는 것으로 이들을 비효율적으로 만들 수 있기 때문에, 고체, 파우더 제형으로만 사용된다.

[0003] 상기 기재된 과염(persalt)은 전형적으로 테트라아세틸에틸렌다이아민(tetraacetylethylenediamine :TAED) 또는 소듐 노닐옥시벤젠 설포네이트(sodium nonyloxybenzene sulfonate: SNOBS)와 같은 분해시 과산 종을 형성하는 표백 활성화제와 함께 사용된다. 이러한 과산은 낮은 온도에서 과염보다 효율적으로 얼룩을 표백할 수 있다. 이러한 표백 활성화제의 사용은 또한 상기 표백 제형이 소수성 얼룩을 더욱 표백할 수 있게 해주는 장점을 갖는다; 이는 특히 SNOBS의 경우에 더욱 그러하다.

[0004] 제조사부터 최종 사용자까지, 분말, 타블렛, 단위 용량 또는 액체 제형과 같은 까다로운 제형(hostile formulation)에서 사용하기 위한, 안정하고 효율적인 표백제 및 표백제 가속화제를 만들고자 하는 요구가 증가하고 있다. 이러한 경우에서 핵심 요구사항은 그 제형 내에서 표백 물질을 상호 반응성인 성분으로부터 보호하거나 안정화하는 능력이다. 세탁 또는 자동 식기 세척(ADW) 세제의 경우, 그 제형들은 전형적으로 매우 알칼리성이고, 계면활성제, 효소 또는 향료와 같은 산화적으로 불안정한 종들을 포함할 수 있으며, 이들 모두는 표백 작용을 통해 분해 또는 변성될 수 있다. 표백제는 또한 제형, 특히 액체 제형의 높은 pH에 민감성일 수 있으며, 특히 6-프탈이미도퍼옥시헥사노익산(6-phthalimidoperoxyhexanoic acid: PAP) 등의 미리-형성된 과산의 경우

그러하다. 사용되고 있는 PAP는 특히 높은 표백 효율을 가지는 것을 보여 왔으며, SPC 및 TAED의 조합보다 낮은 온도에서 소수성 얼룩을 포함한 얼룩을 표백할 수 있다. 그러나 PAP는 특히 물이 존재하거나 높은 습도인 경우 높은 pH에 민감하고, 세탁 제형 내의 계면활성제, 효소 또는 향료와 같은 민감한 성분들을 분해 또는 산화시킬 수 있다. 이와 같이, 많은 방법들이 세탁용으로 PAP의 안정성을 향상시키기 위해 개발되어 왔다.

[0005] WO2012/066344(Reckitt 및 Coleman)은, 폴리머 붕해제(polymeric disintegrant)와의 셀룰로스성 또는 비-환원 당류 바인더와 함께 PAP로 구성된, 코팅되고, 염색된 입자의 제조를 기술한다. 상기 입자는 압출/구형화 또는 펠렛화(pelletisation)를 통해 제조되고, 염료 및 비-환원 당으로 코팅된다. 상기 입자는 자동 식기 세척용에서의 적용을 갖고, 여기서 비-환원 당 코팅이 40℃ 및 70% 상대 습도에서 저장시 염색된 코팅의 변색을 제거한다.

[0006] US2006/0172909(Henkel)는 미리-형성된 퍼카르복시산, 특히 PAP의 코팅과 함께, 층별(layer-by-layer) 코팅 물질을 제공하는 번갈아 나오는(alternate) 음이온성 및 양이온성 폴리머를 포함하는 다중층 코팅을 기술한다. 이러한 코팅된 입자들은 상응하는 비코팅된 유사체와 비교하여 액체 세제 제형에서 상승된 안정성을 보인다.

[0007] WO200042158(Proctor 및 Gamble)은 세탁 제형으로 사용하기 위한 폴리머 붕해제를 포함하는 표백제 또는 표백제 전구체 입자를 기술한다. 상기 입자는 과립화, 분무 건조, 압출 및 구형화를 포함하는 많은 여러 방법으로 형성된다. 상기 발명의 중요 부분은 상기 붕해제의 통합이고, 이는 최종 세척 매질에서 상기 입자의 후속 분해를 돕는다.

[0008] US5279757(Hoechst)은 퍼옥시산, 특히 PAP-함유 과립 및 이들의 세탁용에서의 용도를 기술한다. 상기 과립은 음이온성 계면 활성제 이외에도 선형 폴리아크릴산과 PAP의 습식 과립화로 제조된다. 상기 과립은 이후 건조되고 폴리아크릴산 폴리머 또는 코폴리머로 코팅된다. 상기 코팅된 입자는 분말 형태에서 증가된 저장 안정성을 나타낸다.

[0009] US2007093402(Henkel)는 퍼옥시카르복시산, 바람직하게는 PAP의 코어를 제조하는 것 및 적어도 부분적으로는 상기 제조된 코어를 코팅하는 것을 기술한다. 상기 코어 형성은 바람직하게는 폴리비닐 알콜(PVOH) 및 선택적으로 추가적인 미네랄산, 유기산 또는 폴리머산(polymeric acid)의 존재 하에서 수행된다.

[0010] WO2005090543(Solvay)은 폴리머 또는 무기성 담체(supports) 및 바람직하게는 붕산을 포함하는 PAP의 과립 조성물을 기술한다. 이러한 물질들은 증가된 온도 및 상대 습도에서 향상된 안정성과 함께 빠른 용해 속도를 나타낸다.

[0011] 본 발명은 유기 퍼옥시산 표백제를 포함하는 새로운 제형을 제공하는 것을 추구한다. PAP와 같은 미리-형성된 퍼카르복시산은, 이들이 낮은 온도, 전형적으로 20 내지 40℃에서 효과적이기 때문에, 이들이 표백 활성화제의 화학양론적양의 첨가를 필요로 하지 않고, 이들이 소수성 얼룩을 표백할 수 있고, 항균적 이점을 제공할 수 있어서, 표백 활성화제와 조합된 과염과 같은 다른 표백 제제와 비교하여 유리하다. 그러나 액체 내의 유기 퍼옥시산의 장기 안정성이 부족하고, 이러한 제품 그룹의 사용에서 높은 알칼리성 제형이 주요 단점이라는 사실이 잘 알려져 있다.

[0012] 세탁 또는 ADW 제품과 같은 세정용에서 표백을 위한 중요 요구사항은, 장기 안정성을 갖고, 세탁 또는 ADW 형식(format)의 높은 알칼리성 환경을 견딜 수 있고, 동시에 효소, 향료 또는 계면활성제와 같은 그 제형 내 다른 성분들을 분해시키지 않는 유기 퍼옥시산을 포함하는 입자를 제조할 수 있는 능력이다. 또한, 상기 입자가 세정 매체(medium)로 효율적으로 용해되고 표백 성분들을 방출할 수 있어야 하는 것이 중요하다.

[0013] PAP는 또한 천연 상태에서 비교적 비산성(dusty)이고 특정 결정형은 사용시 낮은 용해성을 나타낸다. 그러므로 표백 제형에서 이용될 수 있는, 안정하고, 무진성(dust-free)이고, 쉽게 용해될 수 있는 PAP 함유 조성물을 얻을 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0014] 본 출원인은 특정 조합의 성분을 유기 퍼옥시산-함유 입자에 통합시키는 것으로 입자의 안정성을 증가시킬 수

있음을 발견하였다.

[0015] 더욱 구체적으로, 본 출원인은 유기 퍼옥시산이 그 재료를 퍼옥시산의 pH를 유지하기 위해 적절한 많은 제제와 함께 제형화하는 것으로 안정화될 수 있고, 이는 조합된 퍼옥시산 입자의 형성을 용이하게할 수 있음을 발견하였다. 선택적으로, 이러한 입자들은 이들의 안정화를 추가적으로 지원하기 위해 이후 반응성 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0016] 그러므로, 본 발명의 제1 측면은 하기를 포함하는 입자에 관한 것이다:

[0017] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0018] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분(component):

[0019] (i) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체

[0020] (ii) 탈크(talc), 운모(mica), 제올라이트(zeolite), 실리케이트(silicate), 금속 산화물 및 점토(clay)로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 필러; 및

[0021] (iii) 선형, 분지형(branched) 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0022] (c) 하나 이상의 pH 저감제(pH reducing agent); 및

[0023] (d) 하나 이상의 킬레이트제(chelating agent).

[0024] 유리하게는, 본 청구된 입자는 뛰어난 안정성과 표백 성분을 세정 매체로 방출하기 위한 용해 효율을 나타낸다. 추가적인 이점은 이들이 쉽고 비용 효율적으로 제조될 수 있다는 점에서 상기 입자의 "가공성(processability)"이다. 상기 증가된 안정성, 용해 용이성, 및 선택적으로 상기 입자를 추가적으로 코팅할 수 있는 능력은 재현이 가능하고 조성물 내에서 약간의 변형을 견딜 수 있는 강력한 입자와, 원재료의 순도의 결과로 나타난다.

[0025] 제2 측면은 본 발명에 따른 입자를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0026] 제3 측면은 본 발명에 따른 입자의 세정 조성물, 치과 치료 조성물, 머리카락 염색 조성물 또는 탈색제, 항균 조성물 또는 표백 조성물로서의 용도에 관한 것이다.

[0027] 제4 측면은 본 발명에 따른 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기의 단계들을 포함한다:

[0028] (1) 용매 중 하기의 혼합물을 형성하는 단계:

[0029] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0030] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0031] (i) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체;

[0032] (ii) 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로부터 선택된 무기 필러; 및

[0033] (iii) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0034] (c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0035] (d) 하나 이상의 킬레이트제;

[0036] (2) 상기 단계 (1)에서 얻은 혼합물을 압출하는 단계;

[0037] (3) 상기 단계 (2)에서 얻은 압출된 혼합물을 가공하여 입자를 형성하는 단계;

[0038] (4) 상기 단계 (3)에서 얻은 입자를 건조시키는 단계;

[0039] (5) 선택적으로 상기 단계 (4)에서 얻은 입자를 코팅하는 단계.

[0040] 제5 측면은 본 발명에 따른 입자 및 용매, 바람직하게는 물을 포함하는 도우(dough)에 관한 것이다.

[0041] 제6 측면은 본 발명의 방법으로 얻을 수 있거나, 또는 얻은 입자에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 제7 측면은 하기를 포함하는 입자에 관한 것이다:

[0043] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0044] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0045] (ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체; 및

[0046] (ⅱ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0047] (c) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0048] (ⅰ) pH 저감제; 및

[0049] (ⅱ) 킬레이트제.

[0050] 제8 측면은 본 발명에 따른 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0051] (1) 용매 중 하기의 혼합물을 형성하는 단계:

[0052] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0053] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0054] (ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체;

[0055] (ⅱ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0056] (c) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0057] (ⅰ) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0058] (ⅱ) 하나 이상의 킬레이트제;

[0059] (2) 상기 단계 (1)에서 얻은 혼합물을 압출하는 단계;

[0060] (3) 상기 단계 (2)에서 얻은 압출된 혼합물을 가공하여 입자를 형성하는 단계;

[0061] (4) 상기 단계 (3)에서 얻은 입자를 건조시키는 단계;

[0062] (5) 선택적으로 상기 단계 (4)에서 얻은 입자를 코팅하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 본 발명은 유기 퍼옥시산 활성(예를 들면, PAP)을 포함하는 입자에 관한 것이다. 이러한 입자는 이후 코팅되어 유기 퍼옥시산 활성에 대하여 증가된 보호를 제공할 수 있고, 세탁 세제 및 세정 조성물, 특히 고체 또는 액체 세탁 세제 및 세정 조성물에 이용될 수 있다. 게다가 이들은 또한 산업용 치과 치료 조성물, 머리카락 염색 조성물 및 탈색제 또는 항균 또는 표백 조성물에 이용될 수 있다. 상기 입자 또는 코팅된 입자는, 파우더, 슬러리, 액체 또는 압축 정제로서 사용되는, 액체 또는 고체 형식 내에서 혼합될 수 있고, 또는 단일 또는 다중-구획 단위 용량 형식, 특히 세탁 세제 또는 자동 식기 세척(ADW) 제형과 같은 세정용으로 이용될 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 본 발명의 상기 입자는 붕소를 포함하지 않는다(boron-free). 이는 붕소-함유 물질의 높은 생체 독성 때문이며, 이로 인해 대다수 또는 PAP-함유 표백제는 이후 그 제형 내에 붕소가 거의 없거나 아예 포함하지 않을 필요가 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "무붕소(boron-free)"는 그 조성물 내에 붕소가 실질적으로 존재하지 않는 입자를 의미하고, 바람직하게는 입자의 무게의 약 1000 ppm(또는 0.1% w/w) 미만, 더욱 바람직하게는, 500 ppm(또는 0.05% w/w) 미만으로 존재한다. 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 100 ppm(또는 0.01% w/w) 미만의 붕소를 포함한다.

[0065] 본 명세서의 용어 "입자(particle)"는 단일 및 복수를 포함한다.

[0066] 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 약 10 내지 약 10,000 ㎛의 입자 크기를 갖는다. 상기 입자는 구형, 회전타원형, 또는 원통형의 모양일 수 있다. 상기 입자가 구형, 또는 회전타원형인 경우, 이들의 평균 입자 지름은 약 10 내자 약 3,000 ㎛, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 약 2,000 ㎛이다. 상기 입자가 원통형 모양인 경우, 바람직하게는 이들의 평균 지름은 약 100 ㎛ 내지 약 2,000 ㎛ 이다. 바람직하게는 상기 원통은 약 0.5 내지 약 5 cm의 길이이다.

[0067] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 회전타원형이다.

[0068] **필러/바인더**

[0069] 본 발명의 입자는 바람직하게는 필러 또는 바인더 물질인 성분을 포함한다.

[0070] 바인더 물질이 용매와 혼합되고 입자 형성 또는 코팅 후에 건조되는 용매-기반 압출 및 구형화에서, 바인더 물질의 중요 요구 조건은, 상기 필러 또는 바인더 물질이 용매에 용해 또는 팽윤하는 것이다. 압출이 열 경로를 통하는 경우, 바인더 또는 필러가 이용되는 공정 온도에서 연화되거나 또는 녹을 수 있는 것이 바람직하다. 바인더 또는 필러의 또 다른 요구 조건은, 아민기, 전이 금속 또는 이의 염, 할로겐 또는 할로겐 음이온, 브뢴스테드 또는 루이스 염기와 같은 활성 화합물(예를 들면 PAP)의 분해를 가속시킬 수 있는 성분 또는 부분을 포함하지 않는 것이다.

[0071] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는, 예를 들면, 주변 환경의 pH를 낮추거나 가공 중 상기 물질을 코팅하는 것으로, 활성 화합물의 작용에 불활성이거나 또는 작용의 안정성을 증가시킬 수 있다. 상기 물질의 용매-기반 가공에서 이용되는 일반적인 용매는 물이다. 따라서, 상기 필러는 팽윤, 또는 부분적으로 또는 완전히 물에 용해될 수 있고, 입자의 가공 도중 상기 성분들의 효율적인 기계적 결합을 주는 것이 바람직하다. 이러한, 물에 팽윤하거나 부분적 또는 완전히 용해될 수 있는 능력은, 그 결합된 물 또는 필러 용액이 압출기 시스템의 구경(aperture)을 통한 젖은 덩어리의 윤활을 돕기 때문에, 또한 압출 단계 중에도 유리한 것이다. 압출된 젖은 덩어리는 이후, 함께 고정되고, 추가적으로 성형 또는 가공될 수 있는, 일관된 압출물을 형성하기 위해 필요한 기계적 특성을 가질 것이다. 상기 필러는 또한 수성 제형 중의 팽윤 또는 용해에 의해 해체(break-up) 및 최종 용해에 도움을 줄 수 있고, 따라서 상기 PAP-함유 입자의 최종 용해에 도움을 줄 수 있다.

[0072] 상기 필러는 상기 입자의 총 중량에 대하여 상대적인 중량으로 바람직하게는 약 0 내지 약 40%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 40%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 20%의 양으로 존재한다. 또 다른 구체예에서, 상기 필러는 상기 입자의 총 중량에 대하여 상대적인 중량으로 바람직하게는 약 5 내지 약 25%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 15%, 또는 약 5 내지 10%의 양으로 존재한다.

[0073] 상기 필러/바인더는 하기로부터 선택된다:

[0074] (ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체

[0075] (ⅱ) 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 필러; 및

[0076] (ⅲ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머.

[0077] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 당류이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "당류(saccharide)"는 당분(sugar), 전분 및 셀룰로스를 포함하는 그룹을 의미한다. 상기 당류는 하기의 화학 그룹으로 나누어진다: 단당류, 이당류, 올리고당류, 다당류

[0078] 본 명세서에서 사용되는 용어 "단당류(monosaccharide)"는 탄수화물들의 빌딩 블록인 단순 당분(simple sugar)을 의미한다. 단당류의 예시는 글루코스(덱스트로스), 프룩토스(레불로스) 및 갈락토스를 포함한다.

[0079] 본 명세서에서 사용되는 용어 "이당류(disaccharide)"는 두 단당류가 물 등의 작은 분자의 제거를 포함하는 축합 반응을 겪을 때 형성된 탄수화물을 의미한다. 이당류의 예시로는 수크로스, 락토스, 및 말토스를 포함한다.

[0080] 본 명세서에서 사용되는 용어 "올리고당(oligosaccharide)"은 단당류 단위의 적은 수(일반적으로 3 내지 9)로부터 형성된 탄수화물을 의미한다.

[0081] 본 명세서에서 사용되는 용어 "다당류(polysaccharide)"는, 가수분해되면 구성 성분 단당류 또는 올리고당류를 내어 놓는, 글리코시드 결합으로 함께 결합된 단당류 단위의 긴 사슬로 구성된 폴리머 탄수화물 분자를 의미한다. 구조적으로 다당류의 범위는 선형에서부터 고분지형(highly branched)까지 이른다. 용어 "다당류"는 일반적으로 10개 이상의 단당류 단위를 포함하는 분자를 의미하지만, 10개 단당류 단위보다 적은 분자를 포함할 수도 있다. 다당류 내의 모든 단당류가 동일한 유형인 경우, 상기 다당류는 호모다당류(*homopolysaccharide*) 또는 호모글리칸(*homoglycan*)이라 불린다. 그러나 하나 초과의 단당류 유형이 존재하는 경우에는 헤테로다당류(*heteropolysaccharides*) 또는 헤테로글리칸(*heteroglycan*)이라 불린다.

[0082] 다당류는 $C_x(H_2O)_y$의 일반식을 가지며, 상기 x는 일반적으로 200 내지 2500 사이의 숫자이다. 폴리머 백본 내의 반복 단위는 종종 6-탄소 단당류이기 때문에, 상기 일반식은 또한 $(C_6H_{10}O_5)_n$으로 나타낼 수 있다($40 \leq n \leq 3000$). 적절한 다당류의 예시는 전분, 셀룰로스, 글리코겐, 키틴(chitin), 칼로스(callose) 또는 라미나린(laminarin),

크리솔라미나린(chrysolaminarin), 자일란(xylan), 아라비녹실란(arabinoxylan), 만난(mannan), 푸코이단(fucoidan) 및 갈락토만난(galactomannan)을 포함한다.

[0083] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 단당류, 이당류 또는 다당류이다.

[0084] 본 명세서에서 사용되는 용어 "유도체(derivative)"는 화학적 또는 물리적으로 변형된, 예를 들면 카르복시 메틸 셀룰로스와 같은 당류 또는 다당류를 의미한다.

[0085] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 다당류이다. 바람직하게는 상기 다당류는 하기로부터 선택된다: 셀룰로스 및 이의 유도체, 셀룰로스 섬유, 더욱 바람직하게는 미정질 셀룰로스(FMC의 Avicel® 범위 등), 메틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스 또는 카르복시메틸 셀룰로스 등의 카르복시-기능성(functionality) 셀룰로스;

[0086] 천연 검, 바람직하게는 구아(guar), 로커스 빈(locus bean), 지엔 검(zien gum)및 검 셸락(gum shellac): 아카시아 검 카라기난(carageenan), 펙틴, 키토산 또는 엠코소이(emcosoy); 및 전분 및 변형(modified) 전분, 바람직하게는 전젤라틴화(pregellatinised) 전분 또는 이의 변이체.

[0087] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 전분이다. 전분은 글루코피라노스(glucopyranose) 단위가 *알파*-결합으로 결합된 글루코스 폴리머이다. 더욱 바람직하게는, 상기 필러는 감자 전분, 옥수수 전분, 밀 전분, 쌀 전분 및 부분적으로 전젤라틴화된 옥수수 전분으로부터 선택된 전분이다.

[0088] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 감자 전분, 바람직하게는 전젤라틴화 감자 전분이다.

[0089] 바람직한 일 구체예에서, 상기 전분은 단당류이다.

[0090] 바람직한 또 다른 구체예에서, 상기 전분은 이당류이다.

[0091] 바람직한 또 다른 구체예에서, 상기 전분은 삼당류이다.

[0092] 바람직한 또 다른 구체예에서, 상기 전분은 올리고당류이다.

[0093] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 수크로스, 만니톨, 이소말트, 자일리톨, 소르비톨, 트레할로스 및 락티톨로부터 선택된 비-환원 당이다.

[0094] 일 바람직한 구체예에서, 상기 필러는 폴리비닐피롤리돈, 기능화된(functionalised) 폴리(비닐)알콜, 하기의 모노머 중 하나 이상으로부터 제조된 선형, 분지형 또는 가교 결합 폴리머 또는 코폴리머: N-비닐피롤리돈, 메타크릴산((meth)acrylic acid), 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 비닐 알콜 및 비닐 아세테이트; 예를 들면 부틸 아세탈 등의 아세탈과 같은 기능화된 폴리(비닐알콜)들, BASF사의 Kolloidon® 또는 Luvicross®과 같은 폴리머, Carbopol®(폴리알케닐 폴리에테르와 가교결합된 아크릴산의 호모- 및 코폴리머) 또는 Ultralez 10, 21, 30과 같은 상업적으로 이용가능한 아크릴 코폴리머 또는 Lubrizol사의 NoveonAA®-1 범위(다이비닐 글리콜과 가교 결합된 아크릴산 폴리머), CP5, CP10 및 PA30 등의 BASF사의 Sokolan® 범위(PAA)로부터 선택된 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 또는 코폴리머 또는 이들의 혼합물이다.

[0095] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리(메타)아크릴산 및 가교 결합된 폴리아크릴산으로부터 선택된다.

[0096] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 또는 코폴리머, 및 당류 또는 다당류, 또는 이들의 유도체의 혼합물을 포함한다.

[0097] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로 구성된 군으로부터 선택된 무기 필러를 포함한다.

[0098] 바람직한 일 구체예에서, 상기 필러는 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 또는 코폴리머, 및 당류 또는 다당류, 또는 이들의 유도체의 혼합물 및 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로 구성된 군으로부터 선택된 무기 필러를 포함한다.

[0099] 바람직한 금속 산화물은 마그네슘 및 알루미늄 옥사이드를 포함한다. 바람직한 점토는 벤토나이트(bentonite), 기능화된 벤토나이트, 라포나이트(lapponite), 몬트모릴로나이트(montmorrillonite), 카올린(kaolin) 및 합성 마그네슘 알루미노실리케이트(synthetic magnesium aluminosilicate)를 포함한다.

[0100] 킬레이트제(Chelating Agent)

[0101] 전이 금속(transition metal)의 존재가 퍼옥시드 및 과산의 분해를 가속화시킬 수 있음이 알려져 있다. 따라서, 바람직한 일 구체예에서, 금속 킬레이트제는, 킬레이트 또는 결찰(ligate) 전이 금속염으로 알려진 화합물이고, 본 발명의 입자 내에 포함된다.

[0102] 바람직한 일 구체예에서, 상기 킬레이트제는 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), 글루탐산 다이아세트산(GLDA), 다이에틸렌 트리아민 펜타아세트산(DTPA), 하이드록시에틸에틸렌다이아민트리아세트산(HEDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 에탄올다이글리시닉산(EDG), 2,2',2'',2'''-(1,2-프로판다이일다이니트릴로)테트라아세트산(PDTA), 글루코헵토네이트, N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루탐산, 니트로아세트산, 포스포릭산 및 포스포릭산의 폴리머, 아미노폴리포스포닉산, 1-하이드록시-에틸렌-1,1-다이포스포릭산(HEDP), 다이에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스포닉산)(DTPMP), 아자사이클로헵탄 다이포스포네이트(AHP), 1-하이드록시에틸리덴-1,1-다이포스포닉산, 다이에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스포닉산), 폴리아미노 포스포닉산, 비스(헥사메틸렌 트리아민 펜타(메틸렌포스포닉산)), 다이에틸렌 트리아민 펜타(메틸렌 포스포닉산)의 소듐 염, 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복시산 및 아미노 트리(메틸렌 포스포닉산)(ATMP)으로부터 선택된 것이다.

[0103] 일부 경우에서, 상기 킬레이트제가 산성 제제이고, 이는 또한 pH 저감제와 유사한 방법으로 pH를 낮추는 역할을 할 수 있다. 상기 킬레이트제가 산성 제제인 이러한 경우, 상기 입자는 pH 저감제를 더 적은 양으로 포함할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 상기 킬레이트제가 산성 제제이고, 상기 pH 저감제는 완전히 존재하지 않을 수 있다, 즉, 상기 킬레이트제가 두 가지 기능을 가지고 pH 저감제로서의 기능 또한 갖는다.

[0104] 상기 킬레이트제는 바람직하게는 상기 입자의 중량에 상대적으로 약 0.01 내지 약 20%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 10%의 중량으로 존재한다. 바람직한 일 구체예에서, 상기 킬레이트제는 상기 입자의 중량에 상대적으로 약 0.5 내지 2.0%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.0%, 더욱 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0.8%의 중량으로 존재한다. 본 발명의 일부 구체예에서, pH 저감제가 존재하지 않고, 많은 양의 킬레이트제가, 예를 들면 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 최대 약 5%까지 포함되어 있을 수 있다.

[0105] pH 조절제(pH Modifying Agent)

[0106] 견고하고 제형-안정적인 입자를 형성하기 위해, 상기 입자 내부의 부가물(adduct)의 선택은 중요한 것이다. PAP 등의 유기 퍼옥시산은, 바람직하게는 약 6.5 보다 낮은 pH를 갖는, 및 더욱 바람직하게는 약 6 내지 2의 pH의 산성 환경에서 가장 안정적이다. 따라서, 본 청구된 입자는 바람직하게는 pH 저감제인 pH 조절제를 포함한다.

[0107] 바람직하게는 상기 pH 저감제는 pH를 낮추어 산성 매체를 제공할 수 있는 산화제이다. pH는 용액이 얼마나 산성인지를 측정한다. 바람직하게는 상기 pH 저감제는 수성 용액에서 약 7보다 낮은, 더욱 바람직하게는 약 6 보다 낮은 pH를 갖는다.

[0108] 바람직한 일 구체예에서, 상기 산화제는 약 7보다 낮은, 더욱 바람직하게는 약 6보다 낮은 pKa를 갖는다. pKa는 분자 내 특정 수소 원자의 분해 상수(dissociation constant)이고, 분자 내에서 주어진 수소 원자가 얼마나 산성인지(또는 산성이 아닌지)를 측정한다.

[0109] 바람직한 일 구체예에서, 상기 pH 저감제는 무기산, 유기산 또는 폴리머 산이다(polymeric acid).

[0110] 바람직한 일 구체예에서, 상기 pH 저감제는 시트르산, 타르타르산, 타르트론산, 옥살산, 말레산, 이타콘산, 말론산, 푸마르산, 염산, 황산, 인산, 글루콘산, 락트산, 톨루엔 설폰산, 아스코르브산, 아세트산 및 메탄 설폰산으로부터 선택된 것이다. 또한, 가수분해 등을 통해 추가적으로 반응하여 산성 잔기(moiety)를 나타낼 수 있는 δ-글루코노락톤(δ-gluconolacone) 등의 사이클릭 락탐 또는 락톤 등의 화합물이 이용될 수 있다.

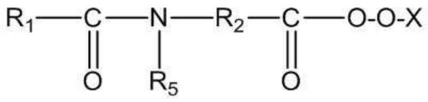
[0111] 바람직한 폴리머 산은 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 스티렌 설폰산, 비닐 벤조산, 2- 아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 및 다이메틸로프로피온산의 선형, 분지형 또는 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머를 포함한다.

[0112] 보로닉산의 해로운 성질로 인해, 이러한 물질들은 퍼옥시산-함유 입자의 제조에서 제외하는 것이 바람직하다.

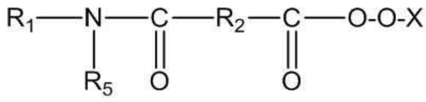
[0113] 상기 pH 저감제는 바람직하게는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 0.1 내지 약 30%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 20%의 중량으로 존재한다. 바람직한 일 구체예에서, 상기 pH 저감제는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 1 내지 약 10%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 6%, 더욱 더 바람직하게는 약 2 내지 약 3%의 중량으로 존재한다.

[0114] **표백제(Bleaching Agent)**

[0115] 바람직한 구체예에서, 상기 표백제는 하기 화학식(A.1) 또는 (B.1)의 화합물이고,



(A.1)



(B.1)

[0116]

[0117] 상기 식에서,

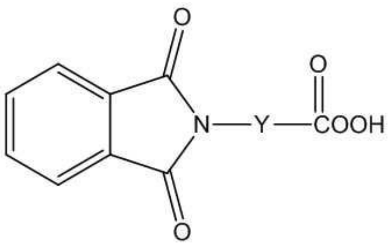
[0118] R_1은 C_{1-16}-알킬, C_{2-16}-알케닐, C_{3-16}-사이클로알킬, C_{6-12}-아릴 또는 C_{1-16}-알킬-C_{6-12}-아릴기이고;

[0119] R_2는 C_{1-16}-알킬렌, C_{3-16}-사이클로알킬렌 또는 C_{6-12}-아릴렌기이고;

[0120] R_5는 H이거나 또는 C_{1-16}-알킬, C_{2-16}-알케닐, C_{3-16}-사이클로알킬, C_{6-12}-아릴 또는 C_{1-16}-알킬-C_{6-12}-아릴기이거나; 또는 R_5는 R_1에 연결되어(바람직하게는 카르보닐기를 통해) 사이클기를 형성하고;

[0121] X는 H, 알칼리 금속 양이온, 알칼라인 토금속 양이온, 암모늄 양이온 및 알킬암모늄 양이온으로부터 선택된다.

[0122] 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는 하기 화학식(A.2)의 화합물이고, 상기 Y는 선형 또는 분지형이고, 1 내지 8개의 탄소를 갖는 치환 또는 비치환된 탄화수소 사슬인이다.



(A.2)

[0123]

[0124] 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 다이퍼옥시알칸다이옥산(diperoxyalkanedioc acid), 바람직하게는 다이퍼옥시도데칸다이옥산(DPDA), 다이퍼옥시테트라데칸다이옥산 및 다이퍼옥시헥사데칸다이옥산; 모노- 및 다이페라젤라익산(diperazelaic acid), 모노- 및 다이퍼브라실릭산, 6-프탈이미도퍼옥시헥사노익산(PAP), 노나노일아미도 퍼옥소-아디픽산(NAPAA) 및 헥산 설페노일 퍼옥시프로피오닉산으로부터 선택된다.

[0125] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는 6-프탈이미도퍼옥시헥사노익산(6-phthalimido-peroxy-hexanoic acid: PAP)이다.

[0126] 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 20 내지 약 95%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 85%의 양으로 존재한다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 40 내지 약 90%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 80%, 더욱 더 바람직하게는 약 45 내지 약 80%의 양으로 존재한다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 상기 입자는 상기 표백제를 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 적어도 45%, 바람직하게는 적어도 50%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 55%로 포함한다.

[0127] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 표백제는, 예를 들면 Solvay로부터 구매 가능한 상품명 Eureco WM1 또는 Eureco MG의, PAP 등의 상업적으로 이용 가능한 표백제이다. 일반적으로, 상기 표백제(PAP)는 이러한 상업적으로 이용 가능한 제형으로 중량의 약 70%의 양으로 존재한다.

[0128] 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, Eureco WM1 또는 Eureco MG와 같은 상기 상업적으로 이용 가능한 표백제는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 60 내지 약 90%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 80%, 더욱 더 바람직하게는 약 45 내지 약 80%의 양으로 존재한다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 상기 입자는 상기 상업적으로 이용 가능한 표백제를 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 75%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 80% 포함한다.

[0129] **추가적인 부형제**

[0130] 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 계면활성제, 더욱 바람직하게는 비 산화성(non oxidizable) 계면활성제를 더 포함한다.

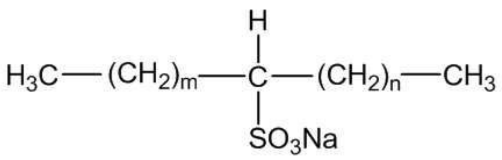
[0131] 바람직하게는, 상기 비-산화성 계면활성제는 음이온성 또는 비-이온성 계면활성제이다.

[0132] 계면활성제는 또한 활성-함유 입자(active-containing particle) 내에서 중요한 물질이다. 계면활성제는 압출 및 구형화 등의 입자 형성 도중 기계적 절차를 윤활하게 하는 것과, 또한 그 성분들이 함께 결합하는 것을 도와주는 것에 의해 작용한다. 상기 계면활성제가 활성 성분, 예를 들면 PAP와 반응하지 않는 것이 중요하고, 그런 의미에서, 상기 계면활성제는, 다른 물질들이 저장시 상기 표백제의 활성 컨텐츠(active content)를 감소시킬 수 있기 때문에, 비-산화성 계면활성제이다.

[0133] 상기 계면활성제 또는 계면활성제들은(상기 필러와 조합으로 있을 가능성이 있는), 일관되고 기계적으로 안정한 압출물의 형성에서 도움을 줄 수 있고, 이는 변형 가능하고, 구형화 등을 통해 더욱 가공될 수 있다. 상기 계면활성제는 상기 형성된 입자의 용해에서 도움을 줄 수 있고, 수분 확산의 경향을 증가시키고 최종 세정 용액 내 입자의 해체(break-up)를 증가시키는 것으로, 최종 입자의 용해에서 도움을 줄 수 있다.

[0134] 적절한 계면활성제는 Baker Hughes로부터의 Unithox® 범위 등의 선형 또는 분지형 일차 C_6 내지 C_{18} 알킬 에톡실레이트 등의 비-이온성 계면활성제를 포함하는 비-이온성 및 음이온성 계면활성제를 포함하지만 이에 한정되지는 않는 비 산화성 종을 포함한다. 선형 또는 분지형 알킬 또는 아릴 일차 또는 치환된 설페이트, 설포네이트, 포스포네이트, 살코시네이트(sarcosinate) 또는 카복실레이트의 소듐, 포타슘, 암모늄 및 치환된 암모늄 염과 같은 음이온성 계면활성제를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 음이온성 설페이트는 특히 바람직하고, 바람직한 예시는 선형 및 분지형 일차 및 이차 알킬 설페이트, 알킬에톡시 설페이트, 지방(fatty) 올레오일 글리세롤 설페이트 및 알킬 페놀 에틸렌 옥사이드 에테르 설페이트를 포함한다.

[0135] 바람직한 일 구체예에서, 상기 계면활성제는 알킬 설페이트, 바람직하게는 선형 또는 분지형 일차 C_{10} 내지 C_{18} 알킬 설페이트, 더욱 바람직하게는 C_{11} 내지 C_{14} 선형 또는 분지형 알킬 설페이트이다. 음이온성 설포네이트 계면활성제는 또한 상기한 바와 같은 C_5 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 알킬벤젠 설포네이트, 특히 C_9 내지 C_{14} 선형 또는 분지형 알킬벤젠 설포네이트의 염 등으로 사용될 수 있다. 바람직한 예시는 선형 알킬 벤젠 설포네이트(LAS), 소듐 라우레스(sodium laureth) 및 소듐 미레스 설페이트(sodium myreth sulfate)를 포함한다. SAS 30, 60 93 등의 Clariant사의 Hostapur® 범위 등의 상업적인 음이온 계면활성제 또한 이용될 수 있다. Hostapur SAS는 하기의 구조를 갖는 이차 알킬 설포네이트이고,



[0136]

[0137] 상기 m 및 n은 11-14이다.

[0138] 상기 설포네이트기는 주로 치환된 이차 탄소 원소인 것으로 탄소 사슬 위에 분포된다

[0139] 바람직한 일 구체예에서, 상기 계면활성제는 소듐 C_{14} 내지 C_{17} 이차 알킬 설포네이트 및 선형 또는 분지형 일차 C_6 내지 C_{18} 알킬 에톡실레이트로부터 선택된다.

[0140] 바람직한 일 구체예에서, 상기 비-산화성 계면활성제는 이차 알칸 설포네이트, 에톡실화 알칸, 에톡실화 방향족 화합물, 지방산, 바람직하게는 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산 및 이들의 금속 비누로부터 선택된다.

[0141] 바람직하게는 상기 계면활성제는 상기 입자의 총 중량에 상대적으로 약 0 내지 약 30%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 30%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 20%의 양으로 존재한다. 바람직한 일 구체예에서, 상기 계면활성제는 상기 입자의 총 건조 중량에 상대적으로 약 1 내지 약 12%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 10%, 더욱 더 바람직하게는 약 3 내지 약 8%의 양으로 존재한다.

[0142] 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 염료(dye) 또는 색소(pigment)를 더 포함한다. 상기 입자는 미적 개선을

위해 착색될 수 있고 이는 염료 또는 색소를 입자의 중심 또는 코팅에 통합하는 것으로 달성될 수 있다.

[0143] 색소는 이들이 활성 PAP 제제에 의한 표백에 덜 민감하기 때문에 특히 바람직하다. 또한, 이러한 물질들은 이들이 직물에 얼룩을 덜 내기 때문에 세탁 제형으로 사용되기에 더욱 적절하다. 상기 색소는 본래 무기성 또는 유기성일 수 있고, 이들의 본래 결정 형태 또는 코팅된 또는 불활성 물질에 또는 그 위에 흡수된 형태로 이용될 수 있다.

[0144] **바람직한 구체예**

[0145] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 구형화된 입자 형태이다.

[0146] 또 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 압출물 형태이고, 이는 이후, 예를 들면 잘게 잘린 면을 닮은, 작은 조각으로 분리되거나 또는 잘게 잘린다(초핑, chopping).

[0147] 상기 제조의 자세한 설명은 하기에 기재되어 있다.

[0148] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 하기를 포함한다:

[0149] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0150] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0151] (ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체; 및

[0152] (ⅱ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0153] (c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0154] (d) 하나 이상의 킬레이트제.

[0155] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 하기를 포함한다:

[0156] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0157] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0158] (ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체; 및

[0159] (ⅱ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0160] (c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0161] (d) 하나 이상의 킬레이트제.

[0162] (e) 하나 이상의 비-산화성 계면활성제.

[0163] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 하기를 포함한다:

[0164] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0165] (b) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 성분: 및

[0166] (c) 하나 이상의 pH 저감제;

[0167] (d) 하나 이상의 킬레이트제; 및

[0168] (e) 선택적으로 하나 이상의 비-산화성 계면활성제.

[0169] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 상기 입자는 하기를 포함한다:

[0170] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0171] (b)(ⅰ) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 성분:; 및

[0172] (b)(ⅱ) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 성분:;

[0173] (c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0174] (d) 하나 이상의 킬레이트제.

[0175] 본 발명의 매우 바람직한 구체예가 비 제한적인 실시예와 함께 하기에 기재되어 있다. 특히 바람직한 실시예는 제형 S11-S15이다.

[0176] **조성물 및 이들의 적용**

[0177] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재한 바와 같은 입자를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0178] 바람직한 일 구체예에서, 상기 조성물은 세탁 세제, 자동-식기세척기 제품 또는 세정 조성물이다. 당업자는 이러한 조성물의 성분에 익숙할 것이다.

[0179] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 조성물은 고체이다.

[0180] 또 다른 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 조성물은 액체이다.

[0181] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재한 바와 같은 입자의 세정 조성물, 치과 치료 조성물, 머리카락 염색 조성물 또는 탈색제, 항균 조성물 또는 표백 조성물에서의 용도에 관한 것이다.

[0182] **도우(Dough)**

[0183] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재된 바와 같은 입자 및 용매, 바람직하게는 수성 용매, 더욱 바람직하게는 물을 포함하는 도우에 관한 것이다. 따라서, 매우 바람직한 일 구체예에서, 본 발명은 수성 도우에 관한 것이다. 바람직하게는 상기 수성 도우는 가공 후에 물의 잔류량, 더욱 바람직하게는 5% w/w 이하, 더욱 바람직하게는 4% w/w 이하를 포함한다.

[0184] **입자를 제조하는 방법**

[0185] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재한 바와 같은 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0186] (1) 용매 중 하기의 혼합물을 형성하는 단계:

[0187] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0188] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 필러 또는 바인더:

[0189] (i) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체;

[0190] (ii) 탈크, 운모, 제올라이트, 실리케이트, 금속 산화물 및 점토로부터 선택된 무기 필러; 및

[0191] (iii) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0192] (c) 하나 이상의 pH 저감제; 및

[0193] (d) 하나 이상의 킬레이트제;

[0194] (2) 상기 단계 (1)에서 얻은 혼합물을 압출하는 단계;

[0195] (3) 상기 단계 (2)에서 얻은 압출된 혼합물을 가공하여 입자를 형성하는 단계;

[0196] (4) 상기 단계 (3)에서 얻은 입자를 건조시키는 단계;

[0197] (5) 선택적으로 상기 단계 (4)에서 얻은 입자를 코팅하는 단계.

[0198] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재한 바와 같은 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0199] (1) 용매 중 하기의 혼합물을 형성하는 단계:

[0200] (a) 유기 퍼옥시산을 포함하는 하나 이상의 표백제;

[0201] (b) 하기로부터 선택된 하나 이상의 필러 또는 바인더:

[0202] (i) 당류 및 다당류, 및 이들의 유도체;

[0203] (ii) 선형, 분지형 및 가교 결합된 폴리머 및 코폴리머;

[0204] (c) 하기로부터 선택된 하나 이상의 성분:

[0205] (ⅰ) pH 저감제; 및

[0206] (ⅱ) 킬레이트제;

[0207] (2) 상기 단계 (1)에서 얻은 혼합물을 압출하는 단계;

[0208] (3) 상기 단계 (2)에서 얻은 압출된 혼합물을 가공하여 입자를 형성하는 단계;

[0209] (4) 상기 단계 (3)에서 얻은 입자를 건조시키는 단계;

[0210] (5) 선택적으로 상기 단계 (4)에서 얻은 입자를 코팅하는 단계.

[0211] 바람직한 일 구체예에서, 상기 용매는 수성 용매이고, 바람직하게는 물이다.

[0212] 상기 입자는 하기를 포함하는 다양한 응집 기술로 제조할 수 있다: 분무 건조, 습식 또는 분무 과립화, 압출 및 구형화(marumerisation) 또는 구형화(spheronisation). 바람직한 방법은 압축 입자(compact particle)를 제공할 수 있고, 다른 제제가 추가되어 그 최종 입자의 안정성 및 용해성을 증가시킬 수 있는 방법이다. 상기 성분들의 용융물(melt), 반죽(paste), 슬러리(slurry)의 압출이 특히 바람직하다. 이러한 경우 상기 성분들은 미리 혼합되고 그 혼합물을 부드럽게 하기 위해 가열되거나, 또는 불활성 용매가 첨가되고, 용융된 혼합물의 경우, 가열과 함께, 가소화 덩어리(plasticised mass)는 원형 또는 성형된(shaped) 다이(die)를 통해 압출된다.

[0213] 이후의 압출에서 압출된 "면(noodles)"은 초핑(chopping) 등을 통하여 더 가공되어 "잘게 잘린 면 또는 바늘(chopped noodles or needles)" 을 형성하고, 그 다이가 원형이면 원통형 입자 또는 그 다이가 비-원형이면 또는 성형된 "면"으로 제공될 수 있다.

[0214] 바람직한 일 구체예에서, 단계 (3)은 구형화 단계 또는 압출 플레이트 뒤에 장착되는 칼날 또는 별도로 기계적으로 작동하는 커팅 절차를 통한 기계적 칼날의 수동적 초핑 단계를 포함한다.

[0215] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 방법은 미리-형성된 압출물을 파괴하여 구형화된 입자를 형성하는 것을 포함한다. 구형화(spheronisation) 또는 구형화(marumerisatoin)는 이에 의해, 변형 가능한 용융 또는 용매-연관 또는 팽윤 반죽으로부터 형성된, 미리-형성된 원통형 압출물이 급속한 스피닝(spinning), 성형된 보울의 바닥에 위치한 톱니모양 디스크(indented disc)의 작용에 의해 구형 또는 회전타원형 입자로 변환되는 과정이다. 상기 압출된 입자는 상기 스피닝 디스크 상에서 붕괴하고, 롤링(rolling) 및 로핑(roping)의 조합을 통해 상기 원통형 압출물의 본래의 지름에 대해 비례하는 통일된(uniform) 구형 또는 회전타원형 입자를 형성한다. 회전타원체는 모양 및 크기 분포에서 통일되게 되는 이점을 갖고, 일반적으로 제조 이후 냉각 또는 건조되어 일관된 입자 또는 중심을 제공한다. 또한, 회전타원체는 그 제형 주위에, 그 활성 성분들에 추가적인 기계적 또는 화학적 보호를 제공할 수 있는, 고밀도 쉘(shell)을 소유하는 이점을 갖는다.

[0216] 일반적인 방법에서, PAP 및 다른 성분들은 산업적 규모에서 Loedige KM 믹서 등 통상적인 파우더/액체 혼합으로 혼합되거나, 또는 실험적 규모에서 Denwood FPP220 Multipro Compact 등의 통상적인 음식 믹서에서 혼합된다. 용매-매개(solvent-borne) 방법의 경우에는, 상기 혼합을 상온에서 수행하고, 이와 함께 상기 도우를 축여서 변형 가능한 덩어리를 형성시키기 위해 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 젖은 덩어리의 압출은 축(axial), 방사(radial) 또는 돔-유사 또는 이들의 조합 등 임의의 통상적인 압출기 기하구조(geometry)에서 수행할 수 있다; 압출기의 예시는 산업적 규모에서 Fuji Paudal QJ-1000 또는 실험 규모에서 Caleva 250일 수 있다. 상기 압출기의 오리피스(orifice) 직경은 약 0.1 내지 약 5 mm, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3 mm가 되는 것이 바람직하다.

[0217] 입자 형성은 또한 그 압출물의 커팅 또는 초핑으로 수행할 수 있고, 예를 들면 오리피스 플레이트의 끝에 장착된 회전 커팅 날의 사용 또는 그 압출된 면을 롤러링(rollering) 또는 몰딩(moulding)하는 것으로 수행할 수 있다.

[0218] 바람직한 일 구체예에서, 단계 (3)은 습윤-몰딩 방법을 포함한다.

[0219] 용매는, 이들이 바인더 또는 필러를 팽윤 또는 용해하기 위해 이용되는 습식-루트(wet-route)에서 입자를 제조하기 위해 사용되고, 압출을 통하는 것 등 입자 형성 도중 도우에 가소성(plasticity)를 제공한다. 바람직한 용매는 PAP 활성에 비-반응성이고 비-가연성 및 비독성인 것이다. 특히 바람직한 용매는 물이다. 용매는 약 0 내지 약 40%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 25%의 수준으로 존재해야 한다.

[0220] 입자가 습윤 방법으로 형성된 경우, 일반적으로 용매로서 물을 이용하고, 상기 입자는 Glatt Mini Glatt 유동층

건조기(fluidised bed drier)를 이용하는 등 유동층 건조 방법으로 건조될 수 있다.

[0221] 일 구체예에서, 전체 입자 형성 과정은 따라서 하기와 같은 것으로 생각할 수 있다:

[0222] 1. 일정량의 물과 조합으로 성분들을 혼합하여 젖은 덩어리를 형성

[0223] 2. 상기 젖은 덩어리를 압출하여 "면"을 형성

[0224] 3. 상기 면을 초핑 또는 구형화 또는 유사한 롤링 또는 몰딩 방법으로 성형.

[0225] 4. 상기 면 또는 성형된 입자를 유동층 건조기를 통하는 등으로 건조

[0226] 5. 선택적으로 형성된 코어를 코팅.

[0227] 바람직한 일 구체예에서, 단계 (5)는 유동층 건조기에서 코팅 물질로 상기 입자를 코팅하는 것을 포함한다.

[0228] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기재한 바와 같은 방법으로 얻을 수 있거나 또는 얻은 입자에 관한 것이다.

[0229] **코팅**

[0230] 바람직한 일 구체예에서, 상기 입자는 하나 이상의 코팅층을 포함한다.

[0231] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅층은 무기 코팅, 바람직하게는 소듐 설페이트, 모노소듐 시트레이트, 소듐 다이포스페이트 및 마그네슘 설페이트로부터 선택된 무기 코팅을 포함한다.

[0232] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅층은 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리올레핀, 및 양친매성 그래프트 코폴리머, 및 이들 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 폴리머를 포함한다. 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅층은 Molwiol® (Kuraray Chemical Co; 다양한 등급이 이용 가능)과 같은 폴리비닐 알콜을 포함한다. 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅층은 기능화된 PVOH, 예를 들면 부티르산화(butyrated) PVOH(부티르산화 Molwiol®)를 포함한다. 바람직하게는, 상기 코팅층은 1-30% 부티랄데하이드, 더욱 바람직하게는 5-20% 부티랄데하이드로 기능화된 PVOH를 포함한다.

[0233] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅층은 폴리머, 왁스, 또는 이들의 혼합물, 더욱 바람직하게는 pH-반응성 폴리머 또는 실록산(siloxane)-기반 폴리머를 포함한다.

[0234] 본 명세서에서 사용되는 용어 "반응성 폴리머(responsive polymer)"는 그 산물 형식(제형) 내에 그의 구조적 무결성(structural integrity)을 얻었으나, 특정 트리거, 예를 들면 pH, 온도, 이온 농도 등의 변화에 반응하는 폴리머를 의미한다. 바람직하게는, 상기 반응성 폴리머는 pH-반응성 폴리머이다.

[0235] 적절한 반응성 폴리머는 폴리(에틸렌 글리콜), 약 염기, 또는 코폴리머 또는 (메타)아크릴산 또는 다이메탈아미노에틸 (메타)아크릴레이트 등의 약 산성 폴리머, 상기한 바와 같은 폴리비닐 알콜에 기반한 폴리머들을 포함하나 이에 한정되지는 않으며, 그들의 물리적 형, 예를 들면, pH, 온도, 이온 강도 또는 희석의 변화의 형태를 취하는 트리거 자극에 대한 반응에서 그들의 친수성 또는 소수성의 용해성을 변화시키는 것이다. 예시로서, 코팅층으로서 적절한 pH-반응성 폴리머는 WO 2012/140438 (Revolymer Limited)에 기재되어 있다. 코팅층으로서 적절한 이온-강도 반응성 폴리머는 WO 2012/140442 (Revolymer Limited)에 기재되어 있다. 코팅층으로서 적절한 다른 폴리머는 WO 2011/051681 (Revolymer Limited)에 기재되어 있다.

[0236] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 양친매성 폴리머, 더욱 바람직하게는 양친매성 그래프트 코폴리머를 포함한다. 적절한 양친매성 그래프트 코폴리머는 Revolymer 명의의 WO 2009/068569, WO 2009/050203 및 WO 2009/068570에 기재되어 있다. 더욱 자세한 양친매성 폴리머에 대한 설명은 아래 기재되어 있다.

[0237] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 선택적으로 프라이머 층(들) 또는 필러(들)의 제공 등의 기능을 수행하는 다른 물질 및/또는 층 또는 자극 또는 자극들에 대한 반응을 제공하는데 필수적으로 관련되는 것이 아닌 특정 기능을 제공하는 다른 물질(들)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 추가 층들이 층간(inter-layer) 또는 코어-층 접착 효과를 제공하거나, 단순히 바인더, 필러, 착색 물질 또는 프라이머인 것일 수 있다.

[0238] 바람직한 일 구체예에서, 상기 추가적인 층은 프라이머 층, 필러 층, 고화방지제(anticaking agent) 또는 층으로서 통합된 유동 보조제(flow aid) 또는 접착 촉진 층, 또는 이들의 조합이다.

[0239] 예를 들면, 추가적인 선택적 층은 화학적으로 서로 다른 층들 사이의 큰 호환성 및/또는 접착력을 제공하기 위한 프라이머 층 또는 층들을 제공하는 기능의 물질을 포함할 수 있다. 프라이머 층들은 상기 층들 내부 임의의 수준에 적용될 수 있고, 입자 코어에 또는 그 내부에 직접적으로 적용될 수 있다. 추가적인 선택적 층은, 화학

적 성질이 무기 또는 유기성일 수 있는, 필러 물질 또는 고화방지/항-부착 제제 등으로 존재할 수 있고, 기능적으로 중립성(예를 들면, 외부 자극에 비 반응성)으로 존재하여, 비 제한적인 예시로서, 복합 입자 내의 구성 요소의 밀도 또는 정확한 비율을 조정할 수 있도록 한 것일 수 있다.

[0240] **왁스**

[0241] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 왁스의 혼합물 또는 왁스-유사 물질 및 양친매성 코폴리머를 포함한다. 이러한 혼합물의 적절한 예시는 GB1304667.7 (WO 2014/140550로 게시; Revolymer)에 기재되어 있다. 용어 "왁스 또는 왁스-유사 물질(wax or wax-like substance)"은 알파-올레핀의 중합으로부터 형성되는 폴리머 등의 주로 탄화수소기로 구성되는 물질을 의미하고, 또한 출처 및 그의 생성에 관여하는 자연적 과정에 의존적인 다양한 유형의 화학적 기능성을 함유할 수 있는 천연 왁스를 의미할 수 있다. 이는 천연 왁스가 다양한 화학적 기능성을 함유하는 반면, 일반적으로, 그 기능화의 정도는 양친매성 폴리머에 관하여 본 명세서에 기술된 방식에서 상기 왁스를 반응성으로 하기에는 충분하지 않은 점에 유의해야 한다.

[0242] 본질적으로, 상기 왁스 또는 왁스-유사 물질은 방수인 물질이다. 이 물질은 바람직하게는 왁스로 기술될 수 있고, 이는 즉 상온 및 약 30℃를 넘는 녹는점에서 약간의 가소성을 갖는 물질임을 말하는 것이다. 하나의 왁스가 사용되거나, 또는 둘 이상의 다른 왁스의 혼합물이 복합으로 사용될 수 있다.

[0243] 왁스는 특징적으로 긴 알킬 사슬로 구성된 유기 화합물이다. 상기 왁스는 천연 왁스 또는 합성 왁스일 수 있다. 천연 왁스는 일반적으로 지방산의 에스테르 및 긴 사슬 알콜이다. 테르펜(terpene) 및 테르펜 유도체는 또한 천연 왁스로서 기술될 수 있다. 합성 왁스는 일반적으로 기능기가 없는 긴-사슬 탄화수소이다.

[0244] 바람직한 일 구체예에서, 상기 왁스는 석유(petroleum) 왁스이다. 석유 왁스는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다: 파라핀 왁스(긴-사슬 알칸 탄화수소로 제조), 미세결정 왁스(예를 들면, 매우 미세한 결정 구조를 갖는), 및 석유 젤리. 예를 들면 미세 결정 왁스의 Bareco Baker Hughes 패밀리는 파라핀, 이소파라핀 및 나프텐계 탄화수소의 복합 혼합물로 구성된 석유-유래 미세결정 왁스.

[0245] 파라핀 왁스는 석유의 중요 주요 분획으로 나타나고 진공 증류에 의해 정제된다. 파라핀 왁스는 일반적으로 포화 n- 및 이소-알칸, 나프텐, 및 알킬- 및 나프텐-치환 방향족 화합물의 혼합물이다. 분지(branching)의 정도는 그 특성에 중요한 영향을 미친다.

[0246] 다른 합성 왁스는 폴리에틸렌 왁스(폴리에틸렌에 기초), Fischer-Tropsch 왁스, 화학적으로 변형된 왁스(예를 들면, 에스테르화 또는 비누화(saponified)), 치환된 아마이드 왁스, 및 폴리머화된 α-올레핀을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 일부 왁스는 폴리에틸렌을 400℃에서 열분해(cracking)하는 것으로 얻는다. 그 산물은 화학식 $(CH_2)_nH_2$를 갖고, 상기 n은 약 50 내지 100이다. 또한, 합성 왁스는 Baker Hughes에서 생산된 카르복실화 왁스 VYBAR C6112와 같은 화학적 기능화를 포함할 수 있고, 여기로부터 적절한 모노-, 다이-, 또는 다가(polyhydric) 알콜과의 반응에 의한 페길화(pegylation), 또는, 예를 들면 실릴화(silylation), 실리코닐화(siliconylisation) 등의 알콕시화와 같은 다른 추가적인 기능화를 제공하는 것이 가능하다.

[0247] 적절한 자연적으로 발생하는 물질의 예시는 밀랍(beeswax), 칸데릴라 왁스(candelilla wax), 카르나우바 왁스(carnauba wax), 파라핀 왁스(paraffin wax), 오조케라이트 왁스(ozokerite wax), 세레신 왁스(ceresine wax), 몬탄 왁스(montan wax). 합성 왁스 또한 이용 가능하고, 이러한 종류(class)의 예시는 미세 결정 왁스의 Bareco™ 범위(range); 알파 올레핀의 중합으로부터 유래되는 고분지형 폴리머의 VYBAR™ 범위; 폴리머의 PETROLITE™ 범위 및 폴리에틸렌의 POLYWAX™ 범위와 같은 미세결정 왁스를 포함한다.

[0248] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 왁스 또는 왁스-유사 물질은 알파 올레핀의 중합으로부터 유래되는 고분지형 폴리머의 VYBAR™ 범위로부터 선택된 것이고, 상기 범위 또는 상기 범위 내의 둘 이상의 상품의 혼합물로부터 선택된 단일 제품일 수 있다. 특히 바람직한 것은 고분지형 합성 왁스 VYBAR 260™이다.

[0249] 둘 이상의 천연 왁스의 혼합물, 또는 둘 이상의 합성 왁스, 또는 하나 이상의 천연 왁스 및 하나 이상의 합성 왁스의 혼합물 또는 화학적으로 기능화된 합성 왁스와 다른 합성 또는 천연 왁스의 혼합물 또한 본 발명에서 이용되기에 적절하다. 당업자가 이해할 바와 같이, 이러한 혼합물은 그 둘의 특성을 혼합하기 위해, 예를 들면 그 혼합물의 녹는 점을 미세하게 조정하는 것을 가능하게 하는 등에 사용될 수 있다. 또한 상기 왁스 또는 왁스-유사 물질은, 그들 개별적으로는 왁스와 같지 않을 수 있는 둘 이상의 다른 물질의 혼합물에 의해 생성될 수도 있다. 혼합물의 수가 실리카 겔, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등 오일 및 지방을 굳어지게 하도록 설계된 금속 비

누, 점토, 및 및 폴리머 첨가제의 첨가에 의해 증점된(thickened) 오일 등 이러한 목적에 적절할 수 있는 것으로 구상될 수 있다. 당업자가 이해할 바와 같이, 가장 자연적으로 유래한 왁스는 그들 자체로 일반적으로 다양한 주로 소수성 화학 종의 복합 혼합물이다. 상기한 목록은 철저히 나열한 것이 아니라, 상기 배합에 사용가능한 천연 및 합성 왁스 범위의 단순 예시이다. 본 발명의 목적을 위하여, 코어 입자에 대한 적절한 차단층(barrier layer)을 제공하고, 코어 입자에 대한 적용을 가능하게 할 수 있는 용해도, 녹는 온도, 차단 특성(즉, 반응성 종, 물 및 다른 제형 성분에 대한 차단), 결정성 및/또는 비정질 특성 및 경도 등의 필요한 화학적 및 물리적 특성을 갖는 의도로 특정 물질이 선택될 수 있고, 이는 효과적인 차단을 가능케한다.

[0250] 양친매성 폴리머(amphiphilic polymer)

[0251] 상기한 바와 같이, 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 하나 이상의 왁스 또는 왁스 유사 물질 및 하나 이상의 양친매성 폴리머의 혼합물을 포함한다. 적절한 양친매성 폴리머는 Revolymer 명의의 WO 2009/068569, WO 2009/050203 및 WO 2009/068570에 기재되어 있다.

[0252] 왁스 또는 왁스-유사 물질과의 혼합물 중에서, 상기 양친매성 폴리머의 목적은 약점 위치(locus)를 제공하는 것이다, 즉, 그 외부 환경이, 양친매성 폴리머에 존재하는 화학적 기능성이 그 환경과 반응하여 용해 또는 분산되고, 이에 의해, 코팅으로서 존재할 때, 상기 혼합물 자체의 불안정을 유발하고 코어 물질의 방출을 이끄는 것이다.

[0253] 그러므로 상기 양친매성 폴리머는 상기 왁스 또는 왁스-유사 물질과 혼합되어 단일 상 코팅 또는 다중 상 코팅 또는 또는 상기 왁스 또는 왁스-유사 물질 내에 분산된 고체를 생성할 수 있는 물질이 될 필요가 있고, 외부 환경과 반응하여 그의 화학 작용에서 반응을 나타낼 화학적 기능성을 함유해야 한다.

[0254] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 폴리머는 양친매성 코폴리머이다.

[0255] 본 명세서에서 사용된 용어 "코폴리머(copolymer)"는 두 개 이상의 다른 모노머가 같이 중합된 폴리머 시스템을 의미한다.

[0256] 본 명세서에서 사용된 용어 "양친매성 코폴리머(amphiphilic copolymer)"는 명확하게 한정할 수 있는 친수성 및 소수성 부분이 있는 코폴리머를 의미한다.

[0257] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 폴리머 그래프트는 코팅에서 약점 위치로서 작용할 수 있는 친수성 수용성 폴리머이다. 예를 들면, 이는 바람직하게는 폴리(에틸렌 글리콜)/폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리아크릴아미도메틸프로필설포닉 산 또는 유사 분자들이다. 폴리(에틸렌/프로필렌 글리콜)과 같은 그래프트는 또한 이들이 이온 강도의 변화에 반응하는 그 시스템의 능력을 증가시키기 때문에 바람직하다.

[0258] 본 발명의 코팅은 하나 이상의 양친매성 코폴리머를 포함할 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 코팅은 약 1개 내지 약 4개의 양친매성 코폴리머, 예를 들면, 하나, 둘, 셋, 또는 네개의 코폴리머, 바람직하게는 하나 또는 두 개의 코폴리머, 가장 바람직하게는 하나의 코폴리머를 포함한다.

[0259] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 약 15 이하, 바람직하게는 약 10 이하, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 10, 더욱 더 바람직하게는 약 2 내지 약 9, 예를 들면 약 3 내지 약 8의 Griffin's 방법으로 측정된 친수성-친유성(또는 소수성) 밸런스(HLB)를 갖는다. 상기 Griffin 방법 값은 다음과 같이 계산된다: 친수성-친유성 밸런스 = 20 x 친수성 부분의 분자량/전체 분자의 분자량.

[0260] 폴리머의 친수성 및 소수성 부분의 분자량은 그 양친매성 코폴리머의 제조에서 공급 원료로서 넣은 해당되는 모노머의 양 및 반응의 속도에 대한 이해에 기초하여 측정할 수 있다. 최종 산물 조성물은 ^{1}H 핵 자기 공명 분광법을 이용하여 각각의 블록 또는 부분으로부터의 해당되는 신호 강도를 비교하여 확인할 수 있다. 대안적으로, 다른 부분들이 스펙트럼 결과에 명확히 확인가능하고 측정 가능한 기여를 가진다면, 그 구조를 확인하기 위해 적외선 분광법 또는 자외선 가시광선 분광법 등의 다른 양적 자기공명 기술이 이용될 수 있다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 그 결과의 물질의 분자량을 측정하기 위해 이용될 수 있다.

[0261] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 화학적 환경 또는 매체의 변화에 반응성인 물질을 생성하기 위해 합성적으로 변형된, 시장에서 이용가능한 양친매성 코폴리머 범위가 있다. 본 명세서에서 사용되는 "양친매성 폴리머(amphiphilic polymers)"는 하나 이상의 잘 정의된 친수성 도메인 및 하나 이상의 소수성 도메인을 갖는 것들을 말한다. 바람직하게는, 상기 양친매성 폴리머는 코폴리머이다.

[0262] 넓은 범위의 양친매성 코폴리머가, 그들이 왁스 또는 왁스-유사 물질과 충분한 적합성(compatibility)과 제형화된 산물에서 캡슐화가 안정한 것을 보장하기에 충분한 소수성 도메인을 포함한다면, 본 발명에 사용하기에 적절할 수 있다. 본 발명에서 이용되는 임의의 양친매성 코폴리머는 제형 환경의 변화에 반응성이기 위해 충분한 친수성 기능성을 가져야만 한다. 당업계에 잘 알려져 있는 바와 같이, 일반적으로 구조들은 블록 코폴리머, 그래프트 코폴리머, 고분지형 및 사슬-연장 또는 가교 결합 폴리머를 포함하는 구조 양식(architecture)의 여러가지 다른 형태들로 분류된다. 폴리머 화학의 당업자는 이러한 형태와 이들의 제조 방법에 친숙할 것이다.

[0263] 많은 여러 폴리머들이. 만약, 그들이 양친매성 폴리머의 주요 요구조건을 충족시킨다면, 즉, 왁스 또는 왁스 유사-물질과 적합성을 갖는 소수성 블록, 및 환경의 변화에 반응성을 설계할 수 있는 친수성 블록을 포함한다면. 본 발명의 입자의 코팅에 사용하기에 적절하다.

[0264] 예시로서, 폴리에틸렌 글리콜 단위, 또는 부분(예를 들면 블록 또는 그래프트)을 포함하는 폴리머는, 그들의 이온 강도 및 수분 활성(water activity)에 대한 반응성 때문에, 본 발명의 맥락에서 특히 양친매성 폴리머로서 사용하기에 적합하다. 바람직하게는 친수성 부분은 폴리에틸렌 옥사이드 또는 이들의 코폴리머 등의 폴리(알킬렌 옥사이드)에 기반한 것일 수 있다. 유사하게 바람직한 기는 폴리글리시돌(polyglycidol), 폴리(비닐 알콜), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(스티렌 설포네이트) 또는 폴리(아크릴 산)을 포함한다. 마찬가지로, 폴리(비닐 알콜) 단위 또는 부분을 포함하는 폴리머 또한 이온 강도 및 수분 활성의 변화에 반응성이다.

[0265] 특히 유용한 소수성 단위 또는 부분은 올레핀(예를 들면 에틸렌, 프로필렌), 다이엔(예를 들면 부타다이엔 또는 이소프렌) 등의 소수성 모노머 및 이소부틸렌 또는 옥타데센 등의 에틸렌계(ethylenically) 불포화 모노머에 기반한 폴리머들이다. 스티렌 및 알파-메틸 스티렌과 같은 방향족 모노머들 또한 사용된다. 바람직한 구체예에서, 소수성 부분은 말레산 무수물 등의 모노머에 기반한 산, 이산(diacid) 또는 무수물을 포함할 수 있다. 산 및 무수물 기는 그들이 부착 지점으로서 역할을 하고 그 시스템의 반응성을 잠재적으로 증가시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0266] 본 발명에서 유용한, 적절한 양친매성 코폴리머의 많은 예시가 하기에 주어진다.

[0267] 양친매성 블록 코폴리머는 일반적으로 리빙(living) 또는 제어(controlled) 중합 기술을 이용하는 선형적 방식에서 둘 이상의 모노머의 연속적 부가 중합(sequential addition polymerisation)을 포함하는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 대안적으로 이들은 또한 기존의 폴리머로부터의 연쇄 반응(propagation) 및 중합에 의해, 또는 화학적으로 잘 정의된 블록들을 커플링 또는 클릭 화학을 이용하여 함께 반응시키는 것으로 생성될 수 있다. 광범위한 이러한 물질이 상업적으로 이용가능하고 본 발명에서 유용하다. 많은 상업적인 양친매성 블록 코폴리머 물질이 미리 형성된 알콜 기능화된 탄화 수소 블록의 에톡실화를 통해 생산된다. 이러한 소수성 블록 또는 도메인은 예를 들면, 소수성 모노머의 중합, 화학적 합성 또는 석유 화학적 또는 천연 공급 원료의 가공, 예를 들면 천연 지방 알콜의 분리에 의해, 제조될 수 있다. 에틸렌 옥사이드의 중합은 이후 알콜에서 시작되고 성장(propagate)하여 폴리에틸렌 블록을 형성한다.

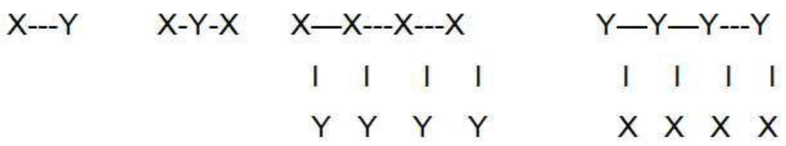
[0268] 매우 바람직한 일 구체예에서, 양친매성 폴리머는 에틸렌 및 에틸렌 옥사이드의 블록 코폴리머이다. 매우 바람직한 일 구체예에서, 양친매성 폴리머는 Unithox™ (Baker Hughes)로 알려진 에틸렌 및 에틸렌 옥사이드의 블록 코폴리머 범위로부터 선택된 것이고, 상기 범위의 단일 제품 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0269] Unithox™ 폴리머는 알콜 기능화 폴리에틸렌 왁스(이는 또한 긴 사슬 포화 탄화 수소 알콜로서 기재될 수 있다)로부터 에틸렌 옥사이드의 중합(즉, 에톡시화)으로 제조되는 것으로 이해된다. 이러한 물질에서 PE의 PEO에 대한 비율은 그들의 수성 용액 특성에, 특히, 이에 의해 특정 양친매성 물질이 친수성 또는 소수성의 관점에서 분류될 수 있는 계산인 그들의 HLB 값(친수성/친유성 밸런스)에 깊은 영향을 갖는다. 중요하게는, 코어 입자 위에 층으로서 코팅되는 경우, 이러한 입자가 저수(low water) 함유 매체에 현탁되는 때 좋은 방수 특성을 나타낼 것인, Unithox™ 범위 내의 PE:PEO의 특정 비율을 확인하는 것이 가능하다. '저수 함유(low water containing)'는 대략 20% 미만의 물을 갖는 액체 매체를 의미한다 - 용해 가능한 폴리머 사셰(sachet)에 포장될 수 있는, 액체 용량 단위 및 겔 세탁 제품에서 종종 발견되는 바와 같다. 상기한 바와 같이, Unithox™로 코팅된 이러한 입자들은 저수 함량의 액체 매체에 노출되는 경우 방수이다. 그러나 본 출원인은 물로의 희석에서, 예를 들면 세탁 세정으로 사용하는 경우의 적용에서, 상기 Unithox™ 코팅이 용해/분산되어 활성 코어 내용물을 방출할 것을 발견하였다. 본 출원인은 놀랍게도 Unithox™가 희석/이온 강도에 반응하는 방식으로 작동하는 것을 발견하였다. 본

출원인은 또한 왁스 또는 왁스 유사-물질로서 본 명세서에 기재된 것 등의 다른 소수성 물질을 Unithox™에 혼합하면 훌륭한 안정성을 갖는 코팅을 제공할 수 있음을 발견하였는데, 즉, 활성 코어는 왁스 또는 왁스 유사-물질 및 Unithox™의 적절한 혼합물로 코팅되는 경우 더 연장된 기간 동안, 예를 들면, 주요 기간을 넘는 일반적인 상업적 세탁 제품과 저수 함량을 갖는 특정 제품(즉, 약 20% 미만의 물)에서 안정하다. 이러한 입자는, 예를 들면 적절한 방수 물질(예를 들면 왁스 또는 왁스 유사-물질)과 Unithox™과 조합의 혼합물로 코팅된 입자는, 활성 코어 입자의 훌륭한 안정성을 제공하지만('페이로드(payload)'), Unithox™의 반응성 특성 때문에, 적용 사용에서 활성물을 방출할 것이고, 짧은 충분한 시간 프레임 내에 그렇게 되어 일반적인 가정 및 산업용으로 사용하기에 적절할 것이다.

[0270] 상기한 바와 같이 Unithox™는 상업적으로 생산된 에틸렌 옥사이드와 소수성(예를 들면 폴리에틸렌) 기반 블록의 블록 코폴리머이다. 기능화 폴리에틸렌 물질을 적절한 기능화 PEO(PEG) 그래프트와 반응시키는 것으로 유사한 구조를 형성하는 것이 가능하다는 것이 이해될 것이다. 예를 들면 Baker Petrolite는 카르복시산 기능성을 폴리에틸렌 기반 폴리머 왁스에 통합시키는 Unicid™ 범위의 물질 및 말레산 무수물 기능성을 통합시키는 폴리에틸렌 기반 폴리머 물질인 CERAMER™ 범위를 공급한다. 이들은 모노 알콜 또는 이기능성(difunctional) 알콜 기능화 PEG와 반응하여 그 결과 각각 AB 또는 ABA 양친매성 블록 코폴리머가 합성될 가능성이 있다.

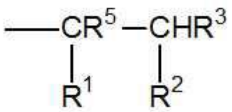
[0271] 양친매성 그래프트 코폴리머는, 예를 들면 미리 형성된 백본이 미리 형성된 그래프트와 반응하는 등(때때로 "grafting to" 방법이라 부른다), 여러 다른 방법으로 제조될 수 있다. 대안적으로 폴리머화는 적절히 기능화된 백본으로부터 시작될 수 있고 따라서 그래프트가 그 자리에서(*in situ*) 발생한다("grafting from" 접근). 마지막으로, 폴리머화 가능한 기를 가진 폴리머 또는 올리고머(매크로모노머)는 폴리머화되어, 그에서 본래의 폴리머 사슬은 그 백본에 대한 펜던트가 되는, 그래프트 코폴리머를 생산해낼 수 있다("grafting through" 또는 매크로모노머 접근). 본 발명에서 사용하기에 적절한 양친매성 그래프트 코폴리머는, 폴리머 백본 또는 그에 대한 펜던트에 통합된, 또는 그래프팅된, 또는 무작위 배열로 존재하는, 또는 블록으로서, 적절한 화학 기능기를 일반적으로 포함하거나, 또는 생산 후(post-production) 기능화를 실시 할 수 있다. 본질적으로 상기 물질은 요구되는 용해 특성에 영향을 미치도록 정확한 비율로 친수성기(X) 및 또한 소수성기(Y)를 포함해야 한다. 하기 도식 1에 나타나 있는 이러한 X 및 Y의 구조는 다양한 비 제한적이고 일반적인 사용 가능한 구조의 관점에서 기재될 것이다.

[0272] 

[0273] **도식 1: 양친매성 그래프트 코폴리머**

[0274] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 소수성 직선형 또는 분지형 사슬 탄소-탄소 백본을 포함하고 그에 부착된 하나 이상의 친수성 측쇄를 갖는 그래프트 코폴리머이다.

[0275] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 그래프트 코폴리머의 친수성 측쇄는 각각 독립적으로 하기 화학식(Ⅰ)로 나타낸다:

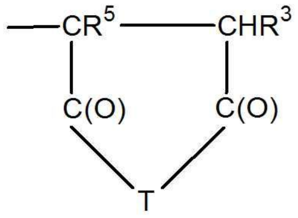
[0276] 

(I)

[0277] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 H, -C(O)WR^4 또는 -C(O)Q이고;

[0278] 단, R^1 및 R^2 중 적어도 하나가 -C(O)Q 그룹이거나;

[0279] 또는 R^1 및 R^2가 함께 그들이 부착되는 탄소 원자와 함께 하기 화학식 (Ⅱ)의 고리형 구조를 형성한다:



[0280] (II)

[0281] 상기 식에서, R^3 및 R^5는 각각 독립적으로 H 또는 알킬이고;

[0282] W는 O 또는 NR^4이고;

[0283] Q는 화학식 $-X^1-Y-X^2P$의 그룹이고;

[0284] T 는 화학식 $-N-Y-X^2-P$의 그룹이고;

[0285] X^1은 O, S 또는 NR^4이고;

[0286] X^2는 O, S, $(CH_2)_p$ 또는 NR^4이고;

[0287] p는 0 내지 6이고;

[0288] 각각의 R^4는 독립적으로 H 또는 알킬이고;

[0289] P는 H 또는 다른 골격(backbone)이고;

[0290] Y는 친수성 폴리머 그룹이다.

[0291] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬(alkyl)"은 약 1 내지 20 탄소 원자, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-프로필기, 부틸기, tert-부틸기 또는 펜틸기가 있다.

[0292] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 친수성 폴리머 그룹 Y는 폴리(알킬렌 옥사이드), 폴리글리시돌, 폴리(비닐 알콜), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리아크릴아미도메틸프로필설포닉 산 또는 폴리(아크릴산)이다. 더욱 바람직하게는 상기 친수성 폴리머 그룹 Y는 폴리에틸렌 옥사이드 또는 이의 코폴리머 등의 폴리(알킬렌 옥사이드)이다.

[0293] 본 발명의 추가적인 바람직한 구체예에서, 상기 친수성 폴리머 그룹 Y는 화학식 $-(Alk^1-O)_b-(Alk^2-O)_c-$이고, 상기 Alk^1 및 Alk^2은 각각 독립적으로 2 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이고, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 125의 정수이다; b+c의 합이 약 10 내지 약 250, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 120의 값을 갖는다고 가정한다.

[0294] 본 발명의 추가적인 바람직한 구체예에서, 상기 그래프트 코폴리머는 1 내지 5,000, 바람직하게는 약 1 내지 약 300, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 150의, 그에 부착된 펜던트(pendant) 친수성기를 갖는다. 예를 들면, 상기 그래프트 코폴리머는 약 1 내지 약 10, 약 1 내지 약 5 또는 약 2 내지 약 8의 그에 부착된 펜던트 친수성기를 가질 수 있다.

[0295] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 그에 부착된 적어도 하나의 소수성 측쇄를 갖는 친수성 직선형 또는 분지형 탄소-탄소 백본을 포함하는 그래프트 코폴리머이다.

[0296] 상기 양친매성 코폴리머는 그래프트 코폴리머이고, 각각의 그래프트 폴리머의 측쇄는 바람직하게는 약 800 내지 약 10,000의 분자량을 갖는다. 예를 들면, 각각의 측쇄는 바람직하게는 약 1,000 내지 약 7,500, 약 2,500 내지 약 5,000 또는 약 6,000 내지 약 9,000의 분자량을 갖는다.

[0297] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 직선형 또는 분지형 사슬 탄소-탄소 백본 내에 친수성 블록 및 소수성 블록을 포함하는 블록 코폴리머이다.

[0298] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 직선형 또는 분지형 사슬 탄소-탄소 백본은 그에 부착된 적어도 하나의 측쇄를 갖는다. 상기 측쇄(들)은 소수성 또는 친수성이다. 적절한 측쇄의 예시는 상기 양친매성 그래프트 코폴리머에 대한 언급에서 기재된 것들을 포함한다. 바람직하게는 상기 블록 코폴리머는 친수성 블록 및 소수성 블록을 포함하는 직선형 사슬 탄소-탄소 백본을 갖는다. 추가적인 바람직한 구체예에서, 친수성 폴리머의 양은 최종 조성물에서 약 5 내지 60% 중량비이다.

[0299] 그래프트 코폴리머는 일반적으로 친수성 그래프트와 탄소-탄소 백본 상의 단일 반응성 부위와의 반응으로 생성된다, 즉, 상기 반응은 단일기능성(monofunctional) 그래프트를 이용한다. 가교-결합 또는 사슬-연장 코폴리머를 만들기 위해 탄소-탄소 백본과 반응할 두 개의 부위를 갖는 친수성 그래프트를 통합시키는 것이 필요하다, 즉, 가교제로서 작용할 수 있는 이기능성 친수성 그래프트가 이용된다.

[0300] 바람직하게는, 상기 가교-결합 또는 사슬-연장 코폴리머는 선형 또는 분지형 탄소-탄소 백본 및 이기능성 그래프트 또는 단일기능성 및 이기능성 그래프트의 혼합물을 포함한다. 더욱 바람직하게는 상기 가교-결합 또는 사슬-연장 코폴리머는 말레산 무수물 또는 이의 유도체(본 명세서에 기재된 바와 같은)로 기능화된 탄소-탄소 백본 및 화학식 (Ⅱ)에 기재된 바와 같은 알킬렌 옥사이드를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 가교-결합 또는 사슬-연장 코폴리머는 말레산 무수물 또는 이의 유도체로 기능화된 폴리이소프렌 또는 폴리부타다이엔으로부터 유래된 탄소-탄소 백본을 포함하고, 또한 친수성 그래프트, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드 또는 이의 코폴리머를 더 포함한다.

[0301] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 탄소-탄소 폴리머 백본은 에틸렌성-불포화 폴리머화 가능한 탄화수소 모노머(ethylenically-unsaturated polymerizable hydrocarbon monomer)의 호모폴리머 또는 둘 이상의 에틸렌성-불포화 폴리머화 가능한 탄화수소 모노머의 코폴리머로부터 유래한다.

[0302] 더욱 바람직하게는, 상기 탄소-탄소 폴리머 백본은 4 또는 5 탄소 원자를 포함하는 에틸렌성-불포화 폴리머화 가능한 탄화수소 모노머로부터 유래한다.

[0303] 본 발명의 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 탄소-탄소 폴리머 백본은 이소부틸렌, 1,3-부타다이엔, 이소프렌 또는 옥타데센, 또는 이들의 혼합물로부터 유래한다.

[0304] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 코폴리머는, 그 위에 말레산 무수물 또는 말레산 무수물 산/에스테르 그룹이 그래프팅된, 탄소-탄소 백본(예를 들면 폴리이소프렌 또는 폴리부타다이엔)을 포함한다. 바람직하게는 상기 탄소-타소 백본은 약 1 내지 약 50 wt% 말레산 무수물 그룹을 포함한다. 본 명세서에 기재된, 용어 말레산 무수물(maleic anhydride: MA) 그룹은 말레산 무수물, 말레산 및 이의 염 및 말레산 에스테르 및 이의 염 및 이들의 혼합물을 포함하는 것이다.

[0305] 말레산 무수물 그룹 커플링 화학은 코폴리머 백본에 그래프트를 부착하기 위한 편리한 방법을 제공한다. 그러나 당업자는 다른 기능기들이 이러한 점에서 동등하게 효과적일 것임을 이해할 것이다. 예시로서, 또 다른 아실 그룹(예를 들면 적절한 카르복시산 또는 아실 클로라이드)의 하이드록시 기능화 폴리머와의 반응은 그래프트 및 백본 사이에 에스테르 연결을 형성하기에 적절할 것이다. 커플링 반응, 또는 클릭 화학을 수행하기 위한 다양한 전략이 당업계에 또한 알려져 있고, 가능하게는 적절한 촉매의 존재 하에서, 백본을 적절한 그룹으로 기능화 하는 것으로 이용될 것이다. 예를 들면, 백본 상의 알킬 또는 벤질 클로라이드 그룹의 예를 들면 하이드록시 그룹과의 반응(즉, Williamson 커플링), 또는 실리콘 하이드라이드와 알릴기와의 반응(하이드로실리에이션(hydrosilyation) 반응)이 이용될 수 있다.

[0306] 본 명세서에 사용된 용어 "아릴(aryl)"은 방향족 고리 또는 헤테로방향족 고리, 바람직하게는 C6 내지 C20 방향족 고리, 예를 들면 페닐, 벤질, 톨릴 또는 나프틸로부터 유래한 임의의 기능기 또는 치환기를 포함한다.

[0307] 바람직하게는, 상기 탄소-탄소 백본은 약 1 내지 약 50 wt% 말레산 무수물을 포함한다.

[0308] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 폴리머의 백본은 약 1,000 내지 약 10,000의 분자량을 갖는다.

[0309] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 상기 탄소-탄소 백본은 하기의 코폴리머이다:

[0310] (ⅰ) 말레산 무수물, 말레산 또는 이의 염 또는 말레산 에스테르 또는 이의 염 또는 이들의 혼합물; 및

[0311] (ii) 하나 이상의 에틸렌성-불포화 폴리머화 가능한 모노머.

[0312] 그러므로 상기 MA 그룹 모노머는 백본에 대한 펜던트보다는 실제 백본으로서 존재한다.

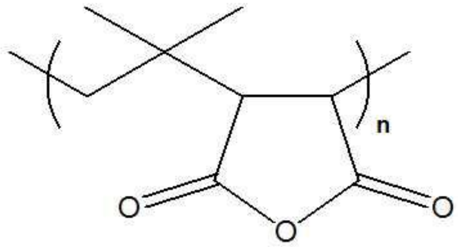
[0313] 이러한 물질의 많은 수가 상업적으로 이용 가능하고, 가장 일반적으로는 말레산 무수물 그룹 및 하나 이상의 다른 에틸렌성 불포화 모노머와의 혼합물의 라디칼 중합으로 얻을 수 있다. 비록 말레산 무수물 그룹 및 하나의 다른 모노머(바이폴리머를 만들기 위해) 또는 두 개의 다른 폴리머(테르폴리머를 만들기 위해)가 가장 일반적인 혼합물이지만, 임의의 수의 모노머를 사용할 것을 계획할 수 있다. 바람직하게는 상기 말레산 무수물 그룹 모노머는 말레산 무수물이다.

[0314] 바람직하게는 다른 모노머는 에틸렌, 이소부틸렌, 1,3-부타다이엔, 이소프렌, 옥타데센, 스티렌 또는 이들의 혼합물 등 C10-C20 말단 알켄이다. 가장 바람직하게는, 다른 모노머는 이소부틸렌 또는 옥타데센이다.

[0315] 모노머의 비율 및 그에 따른 그 결과의 폴리머의 기능성은 그 적용에 최적의 맞춤을 제공하도록 변경될 수 있다. 이러한 방법에 의해 제조된 백본의 하나의 장점은 이들이 하이드록시, 아민, 설파이드 기능화 그래프트(예를 들면 적절한 PEO, MPEO 또는 특정 Jeffamine과 같은 아민 기능화 알킬 에톡실레이트)와의 반응에 이용 가능할 수 있는 말레산 무수물의 높은 적재(loading)에 대한 가능성을 제공하는 점이다.

[0316] 본 발명의 일 측면에서, 상기 백본은 MA 그룹 및 또 다른 모노머의 동등한 몰량의 혼합 및 이후의 폴리머화에 의해 제조된 교호 코폴리머(alternating copolymer)이다.

[0317] 특히 바람직한 백본 코폴리머는 폴리(이소부틸렌-*alt*-말레산 무수물)(PIB-alt-MA)이고,

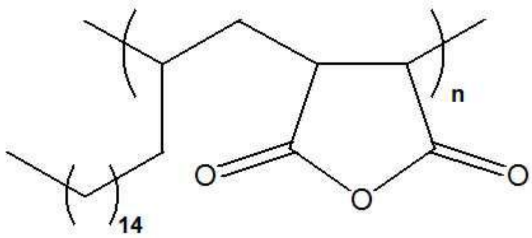


[0318]

[0319] 상기 n은 5 내지 4000, 더욱 바람직하게는 10 내지 1200이다.

[0320] 이 폴리머는 Sigma-Aldrich 및 Kuraray Co. Ltd로부터 상업적으로 이용 가능하다; Kuraray는 상품명 ISOBAM으로 상기 물질을 공급한다.

[0321] 더 바람직한 백본 코폴리머는 폴리(말레산 무수물-alt-1-옥타데센)(C18-alt-MA)이고(Chevron Philips Chemical Company LLC로부터 이용 가능),



[0322]

[0323] 상기 n은 5 내지 500, 더욱 바람직하게는 10 내지 150이다.

[0324] Chevron Philips는 본 발명에서 바람직한 백본들인 PA18 폴리무수물 레진 범위의 물질 범위(고점도 및 저점도 모두)를 만든다. PA18은 1-옥타데센 및 말레산 무수물의 1:1 몰 비율로부터 유래한 고체 선형 폴리무수물 레진이다.

[0325] 당업계의 통상의 기술자는, 말레산 무수물이 부가물로서 그래프팅된 것 또는 말레산 무수물이 다른 하나 이상의 모노머와 공중합된 것으로, 말레산 무수물이 그 백본 내에 포함된 많은 다른 백본들이, 본 발명에서 유용함을 이해할 것이다.

[0326] 말레산 무수물로 기능화된 폴리부타다이엔 폴리머 범위는 Ricon 브랜드로 Sartomer에 의해 판매되고(예를 들면, Ricon 130MA8), Lithene으로 Synthomer에 의해 판매된다(예를 들면, N4-5000-5MA). 특히 바람직한 백본은

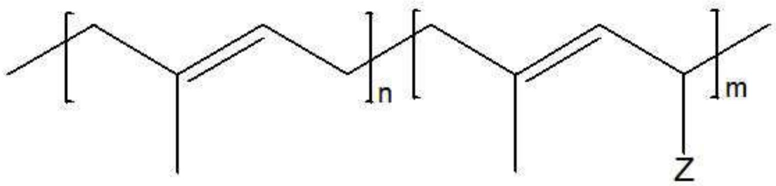
Lithene N4-5000-5MA이다. 특히 더 바람직한 백본은 Lithene N4-5000-15MA이다. 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 스티렌 및/또는 비닐 아세테이트 등의 모노머의 폴리머 또는 코폴리머상에 말레산 무수물이 그래프팅된, 많은 유용한 백본들이 또한 Kraton(예를 들면, Kraton FG) 및 Lyondell(예를 들면 Plexar 1000 series)에 의해 제조된다.

[0327] 폴리(스티렌-*alt*-말레산 무수물)은 Sartomer의 상품명 SMA를 포함하는 많은 공급자들로부터 이용가능하다. 폴리(에틸렌-*alt*-말레산 무수물)은 Vertellus의 상품명 ZeMac을 포함하는 많은 공급자들로부터 이용 가능하다. 폴리(메틸 비닐 에테르-*alt*-말레산 무수물)은 International Speciality Products의 상품명 Gantrez로부터 이용 가능하다. 폴리(에틸렌-*co*-부틸 아크릴레이트-*co*-말레산 무수물) 물질은 Arkema로부터 얻을 수 있고, 상품명 Lotader로 판매된다(예를 들면, 2210, 3210, 4210 및 3410 등급). 부틸 아크릴레이트가 다른 알킬 아크릴레이트(메틸 아크릴레이트[등급 3430, 4404, 및 4503] 및 에틸 아크릴레이트[등급 6200, 8200, 3300, TX 8030, 7500, 5500, 4700, 및 4720]를 포함)로 교체된 코폴리머 또한 이용가능하고 Lotader 범위로 판매된다. 많은 Orevac 물질(등급 9309, 9314, 9307 Y, 9318, 9304, 9305)이 적절한 에틸렌-비닐 아세테이트-말레산 무수물 테르폴리머이다.

[0328] 많은 경우에서, 말레산 무수물 기능화 물질 이외에도, 또는 이를 대신하여, 이산(diacid)의 유도체, 모노 에스테르 형태, 또는 염이 제공된다. 당업자에게 명백할 바와 같이, 이들 많은 수 또한 본 발명에서 적절하다.

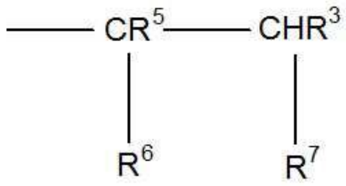
[0329] 유사하게, 모노 메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드)(MPEO), 폴리(비닐 알콜) 및 폴리(아크릴산) 등 적절한 측쇄 전구체가 하기에 논의된다. 이들은 예를 들면 Sigma-Aldrich 회사로부터 구매 가능할 수 있다. 적절한 폴리에틸렌이민은 BASF의 상품명 Lupasol로부터 이용 가능하다.

[0330] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 하기 화학식 (Ⅲ)의 화합물을 하기 화학식 (Ⅵ)의 측쇄 전구체와 반응시켜 제조하는 것이고,

[0331] 

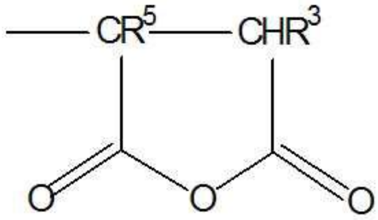
(III)

[0332] 상기 Z는 하기 화학식 (Ⅳ)의 그룹이고,

[0333] 

(IV)

[0334] 상기 R^3 및 R^5는 각각 독립적으로 H 또는 알킬이고, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 H 또는 아실 그룹이고, R^6 및 R^7 중 적어도 하나가 아실 그룹인 경우, 또는 R^6 및 R^7이 연결되어, 그들이 부착된 탄소 원자와 함께, 하기 화학식 (Ⅴ)의 그룹을 형성하는 경우,



[0335] (V)

[0336] 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 20000의 정수, 바람직하게는 m은 1 내지 1000, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 50이다. 바람직하게는 n은 1 내지 5000, 더욱 바람직하게는 5 내지 2000 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 1000이다. 바람직하게는 m은 1내지 100이고 n은 5 내지 2000이고,

[0337] 하기 화학식 (VI)에서,

[0338] HX^1-Y-X^2P (VI)

[0339] 상기 식에서

[0340] X^1은 O, S 또는 NR^4이고;

[0341] X^2는 O, S, $(CH_2)_p$ 또는 NR^4이고;

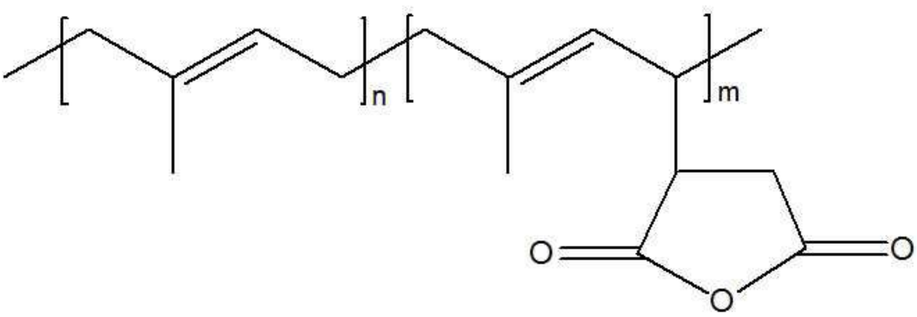
[0342] p는 0 내지 6이고;

[0343] 각각의 R^4는 독립적으로 H 또는 알킬이고;

[0344] P는 H 또는 다른 백본이고;

[0345] Y는 친수성 폴리머 그룹이다.

[0346] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 화학식 (Ⅲa)의 화합물을 상기 정의된 바와 같은 화학식 (VI)의 측쇄 전구체와 반응시켜 제조하고,



[0347] (IIIa)

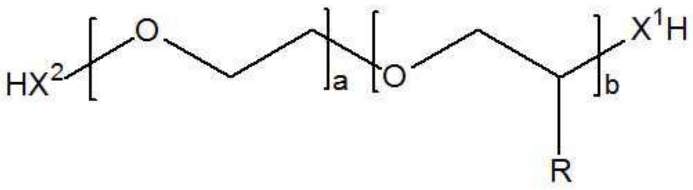
[0348] 상기 식에서, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0349] 바람직한 일 구체예에서, 상기 측쇄 전구체는 하기 화학식 (VIa)이고,

[0350] (VIa)

[0351] 상기 식에서, X^1은 O 또는 NH이고, X^2는 $(CH_2)_p$ 이고, o는 5 내지 250, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이다.

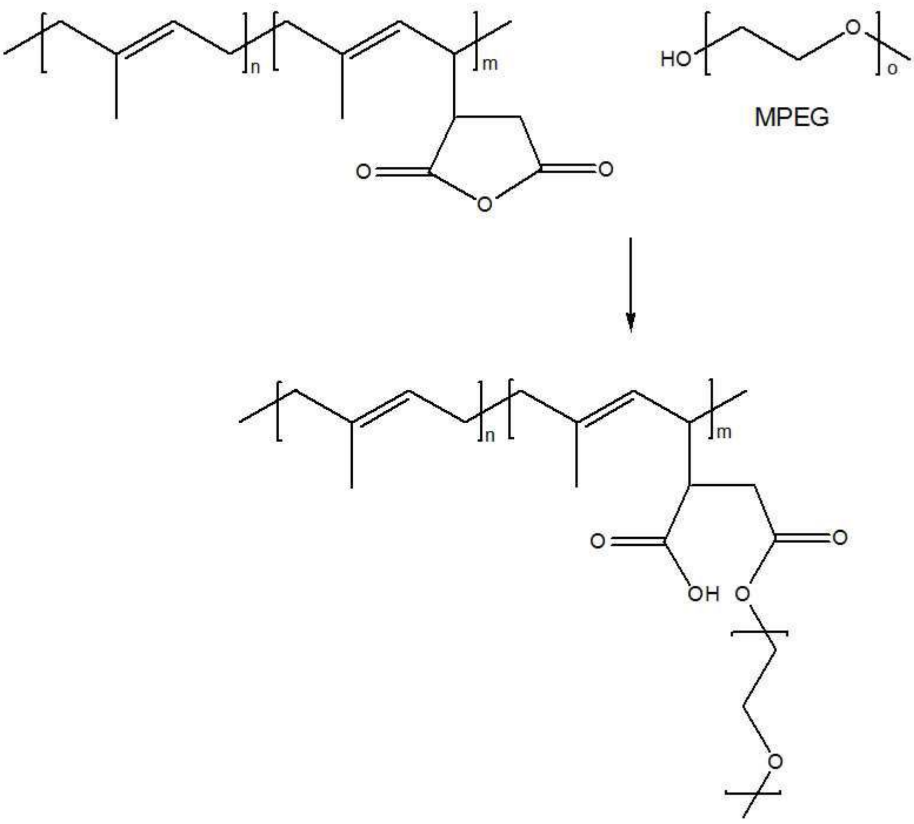
[0352] 바람직한 일 구체예에서, 상기 측쇄 전구체는 하기 화학식 (VIb)이고,

[0353] 

(VIb)

[0354] 상기 식에서, R은 H 또는 알킬이고, X^1은 O 또는 NH이고 및 X^2는 $(CH_2)_p$이며, a 및 b의 합은 5 내지 600, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이다.

[0355] 본 발명의 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 코폴리머는 폴리(에틸렌 글리콜)/폴리(에틸렌 옥사이드) 등의 단일기능성 친수성 폴리머를 탄소-탄소 백본 상의 말레산 무수물 잔기 상으로 그래프팅하여 하기 화학식 (Ⅶ)의 양친매성 코폴리머를 형성하는 것으로 제조되고,

[0356] 

(VII)

[0357] 상기 식에서, 각각의 m 및 n은 독립적으로 1 내지 20,000의 정수이다. 바람직하게는 m은 1 내지 1,000, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 50이다. 바람직하게는 n은 1 내지 5,000, 더욱 바람직하게는 5 내지 2,000 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 1,000이다. 바람직하게는, m은 1 내지 100 및 n은 5 내지 2,000이다. 바람직하게는 o는 5 내지 600, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이다.

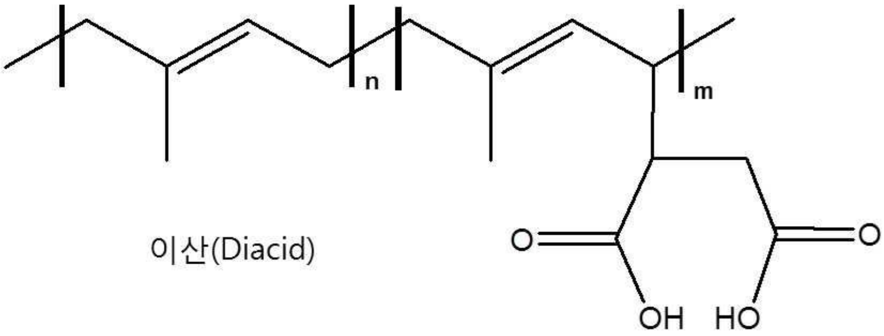
[0358] 상기 예시는 PIP-g-MA 백본 상에서 말레산 무수물과 반응하는 알콜 기능화 PEO를 보여준다. 적절한 PIP-g-MA 백본은 상업적으로 이용 가능하다(예를 들면, Kuraray의 LIR-403 등급으로, 이는 사슬 당 대략 3.5 MA 단위를 가짐).

[0359] 말레산 무수물로 폴리이소프렌을 기능화하는 것에 대한 추가적인 설명은 WO 06/016179, WO 08/104546, WO 08/104547, WO 09/68569 및 WO 09/68570에서 찾을 수 있으며, 이들의 내용은 본 명세서에 인용에 의하여 통합된다.

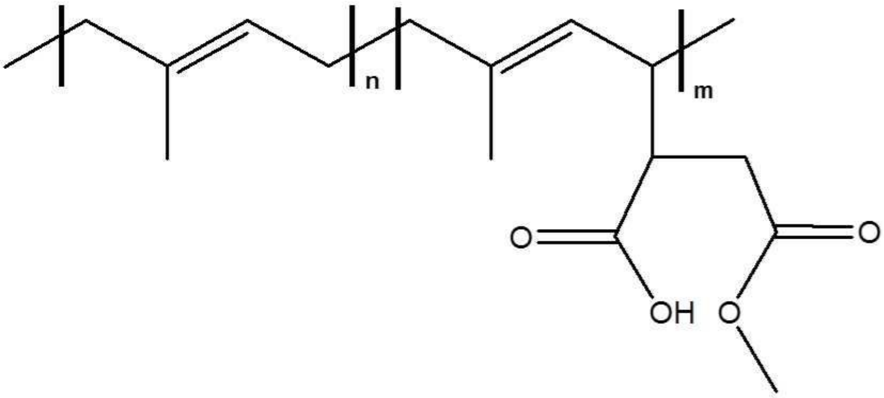
[0360] 바람직한 일 구체예에서, 상기 코폴리머는, 각 말레산 무수물(MA) 그룹에 대하여, 2:8 비율의 MPEG 당량을 첨가하여 제조된다. 이는 말레산 무수물 그룹의 PEG 기능화 에스테르로의 본질적으로 완전한 전환을 가능하게 한다.

[0361] 또 다른 바람직한 구체예에서, 상기 코폴리머는 말레산 무수물에 메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드)(MPEO)를 1:1 비율로 첨가하여 제조된다. 상기 MPEO의 완전한 반응 후, 또 다른(두 번째) (다이하이드록시) 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)의 임의의 분자량(예를 들면, 2,000, 4,000, 6,000, 8,000 및 10,000)이 추가될 수 있다. 당업자에게 있어서 MPEO, 폴리(에틸렌 옥사이드) 메틸 에테르, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜)(MPEG), 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르가 동일한 구조를 명명하는 대안적인 방법임이 이해될 것이다. 유사하게, 당업계에서 PEO는 또한 때때로 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)로 언급된다.

[0362] 반응하지 않은 말레산 무수물 단위를 기능화하는 것 이외에도, PEG 또는 다른 그래프트를 상응하는 MA의 이산 또는 모노 에스테르 유도체에 그래프팅 하는 것 또한 가능하다. 이는 COOH 기능성 대신에 새로운 PEG 에스테르 연결의 결과를 낼 것이다. 두 적절한 백본이 하기에 도시된다.

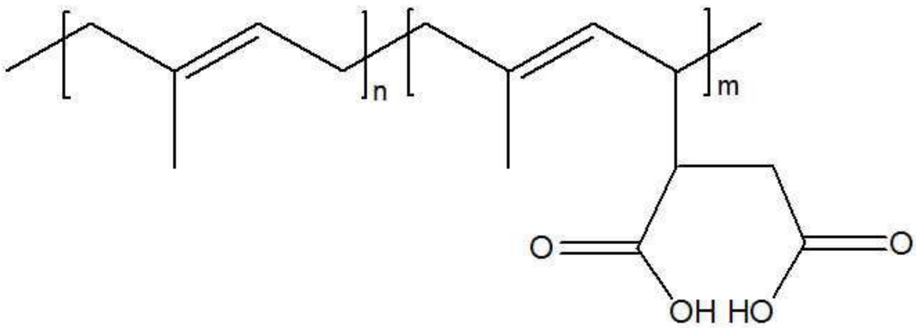
[0363] 

이산(Diacid)

[0364] 

폴리이소프렌-그래프트-말레산/모노메틸에스테르(PIP-g-MAMME)

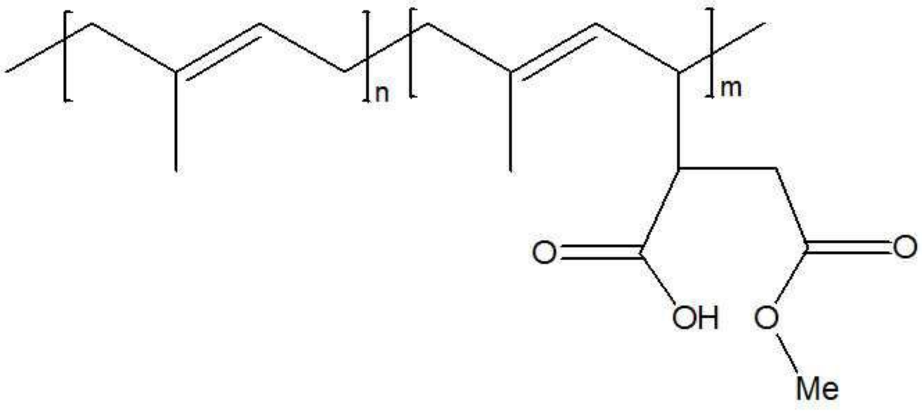
[0365] 그러므로, 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 하기의 화학식 (Ⅲb)의 폴리머 전구체를 상기 정의된 바와 같은 화학식 (Ⅵ)의 측쇄 전구체와 반응시켜 제조되고,

[0366] 

(IIIb)

[0367] 상기 식에서, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0368] 또 다른 특히 바람직한 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 하기의 화학식 (Ⅲc)의 폴리머 전구체를 상기 정의된 바와 같은 화학식 (Ⅵ)의 측쇄 전구체와 반응시켜 제조되고,

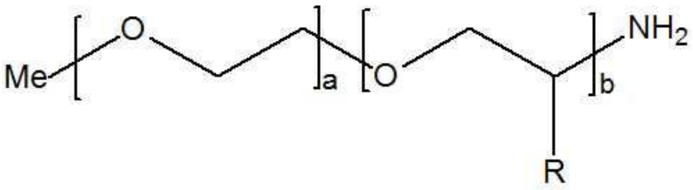


[0369] (IIIc)

[0370] 상기 식에서, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0371] 대안적인 바람직한 구체예에서, 상기 코폴리머는 -SH 또는 질소 기반(NH_2 또는 NHR) 잔기로부터 유래한 것이다.

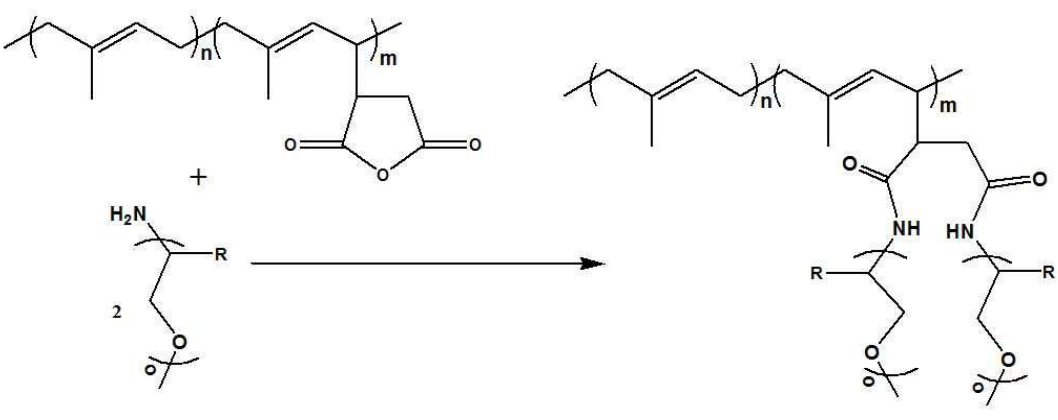
[0372] 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 코폴리머는 NH_2 기능화 물질을 포함한다. 바람직하게는, 본 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 화학식 (Ⅵc)의 측쇄 전구체로부터 제조되고,



[0373] (VIc)

[0374] 상기 식에서, R은 H 또는 알킬, 더욱 바람직하게는 H 또는 Me이고, a 및 b의 합은 5 내지 250, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이다.

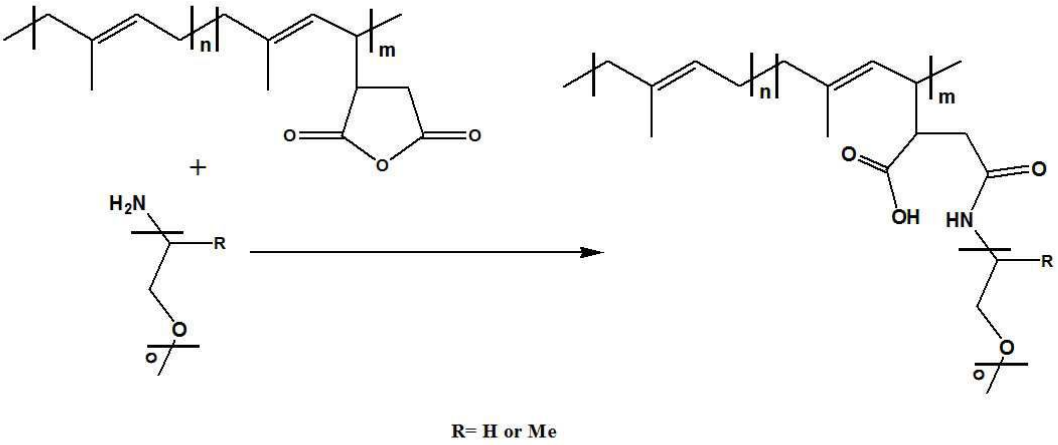
[0375] 더욱 바람직하게는, 상기 양친매성 코폴리머는 하기의 화학식 (Ⅷa) 또는 (Ⅷb)이고, 하기의 반응으로 제조되고,



R= H or Me

[0376] (VIIIa)

[0377] 또는



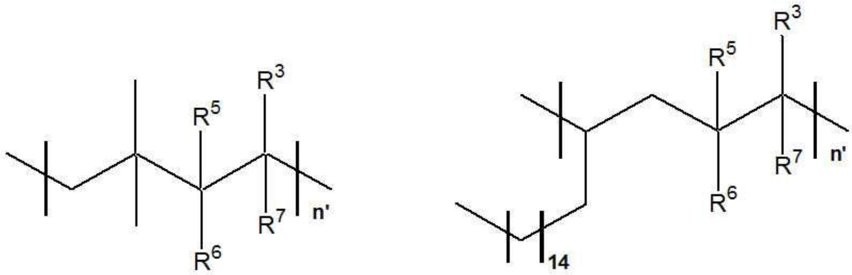
[0378] (VIIIb)

[0379] 상기 식에서, m 및 n 각각은 독립적으로 1 내지 20,000의 정수이다. 바람직하게는 m은 1 내지 1,000, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 50이다. 바람직하게는 n은 1 내지 5,000, 더욱 바람직하게는 5 내지 2,000 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 1,000이다. 바람직하게는 m은 1 내지 100 및 n은 5 내지 2,000이다. 바람직하게는 o는 5 내지 600, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이다.

[0380] 상기 나타낸 NH_2 기능화 물질은 각각의 MA 상에 두 그래프트를 포함하고, 이는 MPEO와는 불가능하다. 이는 OH와 비교하여 NH_2 그룹의 거대한 반응성 때문이다. 말레산 무수물 단위 당 두 사슬을 그래프팅하는 것 외에도, OH와 관련하여 NH_2 단위의 거대한 반응성은, 산물이 매우 적은 양의 자유 그래프트(free graft)를 포함하도록 이끈다.

[0381] 본 발명의 특히 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 폴리부타다이엔 백본 및 그에 부착된 펜던트 친수성 그래프트를 포함하고, 상기 각각의 친수성 그래프트는 NH_2 기능화 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 코폴리머로부터 유래한다.

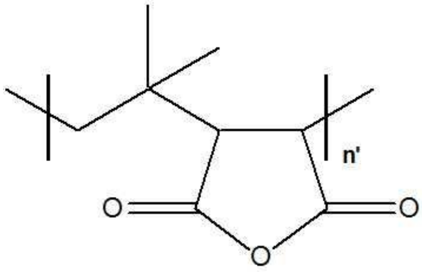
[0382] 임의의 상기한 구체예에서, 화학식 (Ⅲ)의 화합물은 하기의 화학식 (Ⅸ) 및 (Ⅹ)의 화합물로 대체될 수 있고,

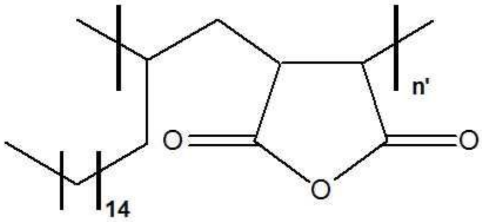


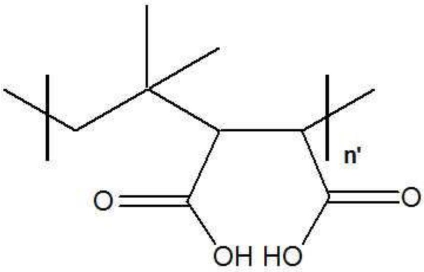
[0383] (IX) (X)

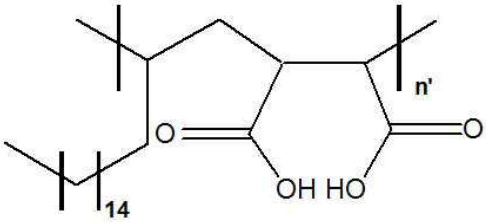
[0384] 상기 식에서, n'은 5 내지 4,000이고, R^3, R^5, R^6 및 R^7은 이미 정의한 바와 같다.

[0385] 유사하게, 임의의 상기한 구체예에서 화학식 (Ⅲa), (Ⅲb) 및 (Ⅲc)의 화합물은 각각 하기의 화학식 (IXa) 또는 (Xa); (IXb) 또는 (Xb); 및 (IXc) 또는 (Xc)의 화합물로 대체될 수 있고,

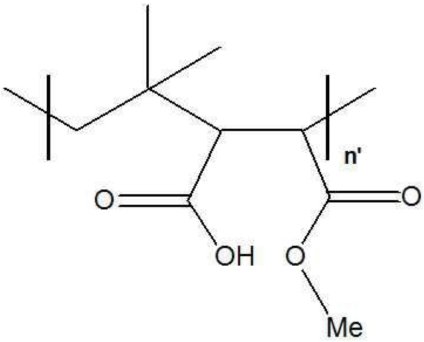

(IXa)

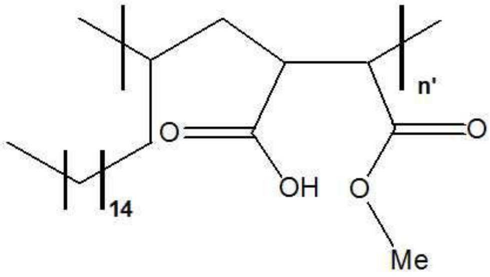

(Xa)


(IXb)


(Xb)

[0386]


(IXc)

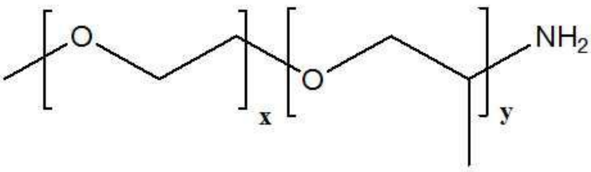

(Xc)

[0387]

[0388] 상기 n'은 화학식 (Ⅸ) 및 (Ⅹ)에 대하여 정의한 바와 같다.

[0389] 바람직한 일 구체예에서, 말레산 무수물 그룹에 그래프팅된 상기 친수성 그룹은 프로필렌 옥사이드와 공중합된 에틸렌 옥사이드의 폴리머(즉, PEO)이다. 본 구체예에서, 프로필렌 옥사이드의 양은 바람직하게는 코폴리머의 1 내지 95 mol 퍼센트, 더욱 바람직하게는 코폴리머의 2 내지 50 mol 퍼센트, 가장 바람직하게는 코폴리머의 5 내지 30 mol 퍼센트이다.

[0390] 바람직하게는, 상기 측쇄 전구체는 하기의 화학식이고,



[0391]

[0392] 상기 식에서, x는 5 내지 500, 더욱 바람직하게는 10 내지 100이고, y는 독립적으로 1 내지 125, 더욱 바람직하게는 3 내지 30이다. 바람직하게는 x + y = 6 내지 600이고, 더욱 바람직하게는 13 내지 130이다. 에틸렌 및 프로필렌 옥사이드 단위의 분포는 상기 나타낸 바와같거나 또는 통계적 혼합물로서 블록의 형태일 수 있다. 임의의 경우에서, 코폴리머 내에서 에틸렌 옥사이드의 프로필렌 옥사이드에 대한 몰 비는 에틸렌 옥사이드를 선호할 것이다. 이러한 측쇄 전구체는 Huntsman이 Jeffamine 브랜드로, Clariant가 Genamin 이름으로 상업적으로 판매한다

[0393] 특정 바람직한 구체예는 Lithene N4-5000-5MA과 M2070으로 알려진 Jeffamine의 반응으로부터 형성되는 그래프트 코폴리머이다. 또한, 특히 바람직한 구체예는 Lithene N4-5000-15MA와 M2070으로 알려진 Jeffamine과의 반응으로부터 형성된 그래프트 코폴리머이다.

[0394] 대안적으로, 하나의 기능성 단위(예를 들면 OH, NH_2)보다는 두 개를 갖는 폴리머를 사용하는 것이 가능하고, 여기에서 두 그룹은 말레산 무수물가 반응할 수 있다. 만약 이러한 말레산 무수물 그룹이 다른 백본 상에 있으면, 가교-결합(또는 네트워크) 폴리머가 형성될 수 있다. 그래프트의 백본에 대한 비율을 조절하는 것으로, 또는 모노-기능화 물질을 갖는 혼합물을 이용하는 것으로, 가교-결합 정도를 조절할 수 있다. 그러므로, 주로 MPEO를 포함하는 PEO 및 MPEO의 혼합물을 이용하여, 네트워크 보다는, 사슬 연장 그래프트 코폴리머(chain extended graft copolymer)와 유사한 물질을 생산하는 것이 가능하다(즉, 2 또는 3 그래프트 코폴리머).

[0395] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 PIP-*g*-MA(그래프팅된 말레산 무수물을 갖는 폴리이소프렌)와 MPEO(메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드)) 및/또는 PEO(폴리(에틸렌 옥사이드))의 혼합물로부터 제조된다. 바람직하게는 상기 MPEO 및 PEO는 약 2,000의 분자량을 갖는다.

[0396] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 PIP-*g*-MaMme(그래프팅된 말레 모노산 모노에스테르를 갖는 폴리이소프렌)와 MPEO(메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드)) 및/또는 PEO(폴리(에틸렌 옥사이드))의 혼합물로부터 제조된다. 바람직하게는 상기 MPEO 및 PEO는 약 2,000의 분자량을 갖는다.

[0397] 상기 그래프트 코폴리머의 제조를 위한 방법론의 예시는 PCT/EP2008/066257 (WO 09/068570), PCT/EP2008/063879 (WO 09/050203) 및 PCT/EP2008/066256 (WO 09/068569)에서 찾을 수 있으며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 인용에 의하여 통합된다.

[0398] 본 발명의 대안적인 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 가교-결합/네트워크(또는 사슬-연장) 코폴리머이다. 이러한 유형의 코폴리머는 상기 양친매성 그래프트 코폴리머에 관하여 기재된 것과 동일 또는 유사한 탄소-탄소 폴리머 백본을 이용하여 제조할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에서, 상기 양친매성 코폴리머는 소수성 직선형 또는 분지형 사슬 탄소-탄소 백본을 포함하고 그에 부착된 적어도 하나의 친수성 측쇄를 갖는 가교-결합/네트워크 코폴리머이다.

[0399] **코팅 방법**

[0400] 상기 입자의 코팅은 임의의 적절한 수단에 의해 수행될 수 있고, 상기 방법은 본 발명에 결정적인 것은 아니다. 예를 들면, 상기 코팅 물질은 녹은 물질 또는 용매/담체 액체 중의 용액 또는 분산물로서 분무될 수 있고, 이는 이후 증발로 제거된다. 상기 코팅 물질은 또한 분말 코팅으로서, 예를 들면, 정전식 기술에 의해 적용될 수 있으나, 분말화 코팅 물질의 부착이 달성하기 더 어렵고 더 비쌀 수 있기 때문에, 덜 선호된다. 층 코팅이 입자 형태로서 적용된다면(파우더 또는 분산물 등), 충분하게 효과적인 장벽을 생성하기 위하여, 감지할 수 있는 수준의 균열, 구멍 또는 '벗겨짐' 등의 결함 없이 충분하게 균일한 층을 생성하기 위해, 각각의 층을 구성하는 입자를 병합할 필요가 또한 있을 수 있다.

[0401] 용융 코팅은 녹는점 80℃ 미만의 코팅 물질에 대하여 바람직한 기술이지만, 높은 녹는점(즉, 100℃ 초과)에 대해서는 덜 편리하다. 녹는점 80℃ 초과의 코팅 물질을 위해서, 용액 또는 분산물로서 분사하는 것이 바람직하다. 에틸 및 이소프로필 알콜 또는 클로로폼 등의 유기 용매를 용질의 특성 및 용해성에 의존적으로 용액 또는 분산물을 형성하기 위해 이용할 수 있으나, 이는 이들의 이용을 경제적으로 만들기 위해 용매 회수 단계를 필요로 할 것이다.

[0402] 왁스 및/또는 다른 소수성 물질의 경우에서, 용융 상태로부터의 적용은 특히 유리한데, 이러한 방법이 100% 고체까지 직접적인 적용에 대한 가능성을 허용하고, 용매 회수, 건조를 위한 시간의 허용, 휘발물 및 잠재적으로 가연성인 용매의 안전한 취급과 관련된 문제 등의 문제들을 회피하기 때문이다.

[0403] 용매 용액(들)로부터의 적용은 코팅 물질이 용매 용액으로부터 연속적 및 균질한 필름으로서 적용될 수 있기 때문에 유리하다. 휘발성, 끓는점, 용매 중 물질의 용해성, 안전 및 상업적 측면에 대한 고려가 수행되고 이를 수용하는 임의의 적절한 용매가 이용될 수 있다.

[0404] 용매는, 가능하다면, 상기 용액을 취급할 수 있도록 하는 충분히 낮은 점도를 갖는 경우 특히 유리하다. 바람직하게는, 표면 처리가 수행된 후 건조/증발 부하를 줄이기 위해, 용매 중 코팅 물질의 중량으로 약 5% 내지 약 50%이고, 바람직하게는 약 10% 내지 약 25%인 농도가 이용된다. 그 처리 장치는, 경사 회전 팬(inclined rotary pan), 회전 드럼 및 유동 베드 등의, 이러한 목적을 위해 일반적으로 이용되는 임의의 것일 수 있다.

[0405] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 유동층 코팅 또는 유동층 건조에 의해 입자 코어에 적용된다. 상기 코팅 물질은 용융 상태 또는 용매 용액으로부터 상기 코어 단위에 적용된다. 적절한 가소제(plasticiser)가 또한 연속적인 필름을 생성하기 위해 이용될 수 있다. 상기 폴리머는 바람직하게는 용매로부터의 또는 에멀전 또는 라텍스로부터의 용액으로서 상기 입자 코어 단위에 적용된다. 일 구체예에서, 상기 폴리머가, pH 반응성 폴리머의 적용을 위해서 등, 알카라인 코팅 용액으로서 적용되는 경우, 바람직하게는 상기 용액은 안정화제, 예를 들면 암모니아를 더 포함한다. 상기 폴리머의 수성 알카라인 용액은 산성 라텍스의 중화에 의해 제조된다. 암모니아, 트리메틸 아민, 트리에틸 아민, 에탄올아민 및 다이메틸에탄올아민 등 휘발성 아민으로의 중화는 휘발성 성분이 쉽게 손실되고 강력한 폴리머 코팅이 쉽게 달성되기 때문에 바람직하다. 일반적으로 중화는, 불투명 라텍스에서 투명 또는 흐릿한 용액에 이르기까지의 코팅 혼합물의 정화와, 점도의 증가를 수반한다. 추가적인 용매가 폴리머 농도 및 용액 점도를 줄이기 위해 추가될 수 있고, 따라서 추가적인 공정에 적절한 용액을 얻을 수 있다.

[0406] 매우 바람직한 일 구체예에서, 상기 코팅은 왁스 또는 왁스 유사-물질 및 양친매성 폴리머 및 계면활성제, 가소제, 공용매, 필러 등 다른 선택적인 성분의 분산물로부터 적용된다.

[0407] 당업계에는, 본 발명에서 사용되는 수성 분산물을 제조하기 위해 사용될 수 있는 왁스/폴리머로부터 분산물을 만들기 위한 많은 여러 방법들이 알려져 있다. 분산물을 안정하게 하기 위해, 분산된 상이 현탁액에서 침전하지 않도록 보장하기 위해 분산되는 소수성 상(예를 들면, 왁스 또는 왁스 유사 물질 및/또는 양친매성 폴리머 상)의 입자 크기를 조절할 필요가 있다. 이를 달성하기 위해, 일반적으로, 오일 상을 깨기 위해 충분한 교반/기계적 시어링(sheering)을 적용하면서, 화학적 분산제 및/또는 계면활성제의 존재하에서, 소수성 물질 또는 혼합물(즉, 비-수성 상)의 물로의 첨가(또는, 그 반대로) 방법을 조심스럽게 조절할 필요가 있다. 이러한 소수성 상은 용융 상태의 왁스 또는 왁스 유사 물질을 포함할 수 있고 또한 양친매성 폴리머와 조합으로 용융 용액을 포함할 수 있다(예를 들면, 그 분산물이 뜨거워서 분산된 상이 액체 방울(droplet)로서 분산액 내에 존재). 이러한 소수성 상은 대안적으로 상기 왁스 또는 왁스 유사-물질을 고체 상으로 포함할 수 있고 또한 고체 용액을 양친매성 폴리머와 조합으로 포함할 수 있다(예를 들면, 그 분산물이 분산된 소수성 물질의 응고점 밑으로 차갑고, 고체 입자의 분산물이 되는 것). 양친매성 폴리머는 자가 분산(self dispersing)하는 것일 수 있고, 이는, 수상(water phase)에서 그의 유화 및 안정화를 촉진할 수 있다는 것을 의미한다. 대안적으로 상기 폴리머가 쉽게 분산되지 않는 것이면, 계면활성제가 상기 폴리머를 분산시키기 위해 요구될 수 있다; 이는 분산에 앞서 오일 상에 혼합되거나 또는 분산에 앞서 수상에 존재하는 것일 수 있다. 코팅된 에멀전으로부터 생산되는 필름의 일관성(coherency)를 향상시키기 위해, 분산물 제형 내에 가소제를 포함하는 것이 요구될 수 있다. 일반적으로, 염소화(chlorinated) 용매, 테르펜, 수소화(hydrogentated) 로진(rosin) 유도체, 탄화수소 용매 또는 소수성 상에서 적어도 약간의 용해도를 갖는 다른 물질 등 소수성 상을 위한 용매인 물질들이 적절하다. 양친매성 물질의 경우, 상기 분산물의 소수성 및 친수성 부분 모두에 적합성을 가질 것이므로, 상기 분산물의 둘 모두의 상에서 존재할 수 있음을 인식해야 한다.

[0408] 일반적으로, 분산물을 만드는 방법은 두 과정으로 분리될 수 있다. 이의 첫 번째는 종종 '직접 방법'으로 언급되고, 소수성 상이 제어되는 방식으로 교반된 수성 상에 첨가되고 물 중 분산된 입자를 형성하는 결과를 낸다. 상기 분산물을 제조하는 대안적인 방법은, 수성 상을 소수성 상에 첨가하는 역전 방법(inversion method)이다. 처음에는 본 방법의 산물이 소수성 상 중 물의 에멀전의 형성으로 강제되지만, 수성 상의 첨가가 계속되면 그 시스템은 물 중 소수성 상의 분산물로 반전된다.

[0409] 계면활성제는 물 중 소수성 상의 콜로이드 분산물을 안정시키기 위해 분산물의 제조에 이용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 계면활성제가 수성 또는 소수성 상 또는 둘 모두에 첨가된다. 수성 상의 경우, 상기 계면활성제는 일반적으로 사용하기에 앞서 물에 용해된다. 소수성 상에 첨가되는 경우, 상기 계면활성제는 임의의 존재하는 용매에 용해되거나, 또는 예를 들면, 용융 왁스 또는 왁스 유사 물질에 용해 또는 분산될 수 있다.

[0410] 비-이온성, 음이온성, 양이온성, 쌍이온성(zwitterionic)(양성(amphoteric)) 구조를 포함하는 넓은 범위의 계면활성제가 이용될 수 있다. 안정을 위해 이용되는 상기 계면활성제의 정체성(identity) 및 화학성은 바람직하게는 최종 제형 매체와의 비호환성을 방지하기 위해 선택된다.

[0411] 본 발명의 매우 바람직한 일 구체예에서, 양이온성 계면활성제가 이용된다. 이는 앉어한 분산물의 형성을 안정화하는데 도움을 주지만, 그 코어 입자가 분산물로 코팅되면 그 코팅된 입자는 이후, 예를 들면 음이온성 계면

활성제를 포함하는 세탁 제품에 현탁되고, 코팅 내의 양이온성 계면활성제 및 매체 내의 음이온성 계면활성제의 상호작용은 그 중화된 물질의 추가적인 층의 형성과 상기 코팅의 차단성(barrier properties)의 증가로 이어진다.

[0412] 거꾸로, 본 발명의 대안적인 바람직한 구체예에서, 음이온성 계면활성제가 이용된다. 이는 안정한 분산물의 형성을 안정화하는데 도움을 주지만, 그 코어 입자가 분산물로 코팅되면 그 코팅된 입자는 이후, 예를 들면 양이온성 계면활성제를 포함하는 세탁 제품에 현탁되고, 코팅 내의 음이온성 계면활성제 및 매체 내의 양이온성 계면활성제의 상호작용은 그 중화된 물질의 추가적인 층의 형성과 상기 코팅의 차단성의 증가로 이어진다.

[0413] 유화제로서 작동하는, 폴리비닐 알콜 또는 다른 수 용해성 폴리머 및 비-이온성 계면활성제 등의 다른 수용해성 물질이 작은 분산된 액적 크기(droplet size)를 갖는 안정한 분산물을 생성하기 위해 이용될 수 있다. 폴리머 계면활성제 또한 이용될 수 있다.

[0414] 분산물을 안정화하기 위한 계면활성제 및/또는 유화제의 첨가는, 분산물의 효율적인 제조를 방해할 수 있는, 공기의 포집 및 이후의 거품 형성의 결과를 낼 수 있다. 따라서, 특히 바람직한 일 구체예에서, 항 거품제(anti foaming agent)가 거품의 발생을 억제하기 위해 분산물 제조에 앞서 수성 및/또는 소수성 상에 첨가된다.

[0415] 유동층 코팅에서, 상기 입자상의 코어 입자는 뜨거운 공기의 흐름 내에서 유동하고, 코팅 용액, 용융물, 에멀전 또는 라텍스가 그 입자에 분무되고, 건조되는데, 여기서 상기 코팅 용액, 용융믈, 에멀전 또는 라텍스는 상단 스프레이 코팅, 하단 스프레이(Wurster) 코팅 또는 측단(tangenial) 스프레이 코팅으로 적용되고, 여기서 하단 스프레이(Wurster) 코팅이 코어의 완전한 캡슐화를 달성하는데 특히 효과적이다. 일반적으로, 작은 스프레이 액적 크기 및 낮은 점도 스프레이 매체가 상기 입자 위 코팅의 균일한 분포를 촉진한다.

[0416] 유동층 건조에서, 상기 입자상 코어 입자는 코팅 용액, 에멀전 또는 라텍스와 혼합되고 그 결과의 습한 산물은 유동층 건조기에 도입되고, 건조 공기의 흐름 중의 현탁액에 고정되고, 여기서 건조되거나, 또는 용융 물질의 경우는 응고된다. 이러한 시스템은 GEA Process Engineering(Bochum, Germany) 및 Glatt Process Technology(Binzen, Germany)를 포함하는 여러 공급자로부터 이용 가능하다.

[0417] 물질의 근본적으로 연속적인 필름의 적용을 허용하는 임의의 방법이 본 명세서에 기재된 층을 생성하기 위해 사용될 수 있고, 본 명세서에 기재된 실질적으로 동일한 입자 층 구조를 생성할 수 있는 커튼 코팅, 스프레이 코팅의 다른 형태 및 임의의 다른 적절한 방법 등, 기재된 방법들은 예시적인 것이고 철저하게 모든 방법을 기재한 것이 아님이 이해될 것이다.

[0418] 본 발명을 하기의 비 제한적인 예시로서 더 설명한다.

[0419] **실시예**

[0420] 본 발명은 하기의 예시적 구체예에 의해 명확해진다:

[0421] · SP는 구형화 입자를 의미한다;

[0422] · CE는 WO2012/066344의 실시예 1에서 제조된 비교예(비코팅)를 의미한다.

[0423] · CN은 초핑된 면 형식을 의미한다.

[0424] 표백제-함유 입자를 제조하고 코팅하는 방법은 하기의 절차들을 통해 수행된다:

[0425] 1. 습윤-덩어리의 제조;

[0426] 2. 상기 습윤 덩어리의 압출;

[0427] 3. 상기 습윤 덩어리의 초핑 또는 구형화 등에 의해 상기 습윤 덩어리를 성형;

[0428] 4. 상기 습윤 덩어리의 건조 및 선택적으로 코팅.

[0429] **재료의 성분, 약어 및 출처**

[0430] Eureco WM1 또는 Eureco MG - 6-프탈이미도퍼옥시헥사노익산(6-phthalimidoperoxyhexanoic acid: PAP) - Solvay

[0431] 가교 결합 폴리아크릴산(cross-linked polyacrylic acid)(Produkt Z1069) - Evonik

[0432] 가교 결합 폴리아크릴산(Cross-linked polyacrylic acid)(Produkt T5066F) - Evonik

[0433] Kolloidon CL-M 또는 CL-F - BASF

[0434] Luvicross - BASF

[0435] Lycotab C, PGS 또는 SSH - Roquette Corporation

[0436] 옥수수 전분 - Aldrich Chemical Co

[0437] 감자 전분 - Aldrich Chemical Co

[0438] 감자 전분(산업 등급) - Roquette Corporation

[0439] 쌀 전분 - Aldrich Chemical Co

[0440] 밀 전분 - Aldrich Chemical Co

[0441] 아스코르브산 - Aldrich Chemical Co

[0442] Bentonites - Ca 형, Na2CO3 또는 Na Citrate 형 - Amcol Minerals Europe Ltd

[0443] 부테랄데하이드(Buteraldehyde) - Aldrich Chemical Co

[0444] Carbopol 971PNF -Lubrizol Corporation

[0445] Carbopol 980 -Lubrizol Corporation

[0446] Carbopol Aqua SF1-Lubrizol Corporation

[0447] Carbopol Aqua SF2-Lubrizol Corporation

[0448] Dequest™ 2060 - Akzo Nobel N.V.

[0449] Dissolvine™ GL-47-S - Akzo Nobel N.V.

[0450] 2-도데센-1-일-숙시닉 무수물(2-Dodecene-1-yl-Succinic Anhydride) - Aldrich Chemical Co

[0451] EDTA - Aldrich Chemical Co

[0452] 에티드로닉산(Etidronic acid) - 1-하이드록시-에틸렌-1,1-다이포스포릭산(1-hydroxy-ethylene-1,1-diphosphoric acid: HEDP) - Aldrich Chemical Co

[0453] Emcosoy - JRS Pharma

[0454] δ-글루코놀락톤 - Aldrich Chemical Co

[0455] Hostapur SAS (93) - Clariant

[0456] 이소말트(Galen IQ Sourced) - Beneo Orafti Gmbh

[0457] Jeffamine M2070 - Huntsman

[0458] 락트산 - Aldrich Chemical Co

[0459] Lithene N4-5000-5MA - Synthomer

[0460] 말산- Aldrich Chemical Co

[0461] 말론산 - Aldrich Chemical Co

[0462] 미세결정 셀룰로스(Microcrystalline Cellulose)(Avicel PH) - Aldrich Chemical Co

[0463] Molwiol® - Kuraray Chemical Co

[0464] Noveon AA-1-Lubrizol Corporation

[0465] 옥살산 - Aldrich Chemical Co

[0466] 펙틴(펙티닉산) - Aldrich Chemical Co

[0467] 인산(Phosphoric acid) - Aldrich Chemical Co

[0468] 폴리(이타코닉산)(Poly(itaconic acid)) - Revolymer Ltd

[0469] 소르비톨 - Roquette Corporation

[0470] 탈크 - Aldrich Chemical Co

[0471] Vybar 260 - Baker Hughes

[0472] 습윤 덩어리의 형성은 식품 등급 Kenwood FPP220 Multipro Compact mixer 상에서 수행하였고, 압출은 0.7 mm 직경 구멍 다이 플레이트를 갖는 Caleva Variable Density Extruder에서 수행하였다. 구형화는 Caleva Multi Bowl Spheroniser 250 (MBS250)에서 수행하였다. 입자의 건조는 Aeromatic Fielder Strea 1에서 수행하였고, 그 건조된 입자의 코팅은 작은 규모의 코팅은 Glatt Mini Glatt 5에서, 큰 샘플은 Strea에서 수행하였다.

[0473] **실시예 SP1 - 구형화 PAP-코어의 제조**

[0474] **바인더 유체의 제조**

[0475] Hostapur® SAS 93(100 g)을 탈이온수(200 g)에 첨가하였고, Hostapur®이 용해될 때 까지 60℃로 가열하면서 휘저었다. 이후 그 샘플을 상온까지 냉각시켰다.

[0476] **습윤 덩어리의 제조**

[0477] Eureco WM1(150.22 g)(사전에 250 μm 미만으로 체질됨)을 Kenwood 믹서의 보울로 계량하고 이에 Lycotab PGS(6.33 g), 가교-결합 폴리(아크릴산)(Produkt Z1069)(6.33 g) 및 무수 시트르산(5.03 g)을 첨가하였다. 그 믹서 뚜껑(lid)을 추가 튜브에 삽입된 슈트 뚜껑(chute lid)으로 고정시키고, 그 분말 혼합물을 속도 "2"에서 5-10초간 혼합하여 균일한 분말 혼합물을 보장하였다. 이후, 에티드로닉 산(60% 용액)(2.23 g)을 상기 분말을 혼합하면서 피펫-적가(drop-wise)하였다. 미리 제조한 바인더 유체(대략 50 mL)를 일정한 속도로 5-10초간 혼합 도중에 첨가하였다. 상기 바인더 유체는 혼합 소리의 피치의 변화가 나타날 때까지 첨가하였고, 이때 그 도우는 빵 부스러기와 유사한 외관을 형성하였고, 총 바인더 첨가를 기록하였다. 상기 보울의 옆면은 이후 플라스틱 주걱으로 긁어냈고, 상기 믹서의 뚜껑을 교체하고 그 샘플을 이후 10초간 더 혼합하였다.

[0478] **습윤 덩어리의 압출**

[0479] 제조된 습윤-도우를 이후 압출기에 추가하고 상온에서 50 rpm의 스크류 속도를 이용하여 압출하였다. 압출된 면은 이후, 실시예 CN1 및 CN2의 경우로서, 주걱으로 분리되어 0.5-3 cm 길이의 초핑된 "면"을 얻거나, 또는 이후의 구형화를 위해 보존하였다.

[0480] **압출물의 구형화**

[0481] 구형화는 플레이트 회전 속도 950 rpm에서 이루어졌다. 제조된 압출물을 약 220 g의 배치(batch)로서 구형화기(spheroniser)에 약 1 내지 3분 또는 발생된 입자들이 수용 가능한 구형 형태가 될 때까지 추가하였다.

[0482] **초핑된 면의 제조**

[0483] 압출된 덩어리를 대략 5 mm의 길이로 수동적으로 주걱으로 초핑하였고 그 결과물을 진공 오븐 내에서 30℃에서 밤새 건조시키고 안정성 테스트에 이용하였다.

[0484] **산물의 건조**

[0485] 그 결과의 구형화 입자를 유동층 건조기에서 35℃에서 최대 2시간 동안 샘플의 우수한 유동화를 보장하는 공기 흐름 속도, 일반적으로 50 내지 120 m^3/hr에서 건조시켜, 대부분의 습기가 입자로부터 제거되는 것을 보장하였다. 필요한 경우, 산물을 진공 오븐에서 35℃에서 18시간 동안 건조시키는 추가적인 건조 단계를 수행하였다.

[0486] **물질의 코팅**

[0487] 미리-형성된 PAP-함유 입자를 코팅하는데 이용될 수 있는 특히 유용한 물질 클래스는, Mowiol® series의 물질 등의 Kuraray Co Ltd에서 생산되는 것 등의, 기능화 또는 비-기능화 폴리(비닐 알콜-co-비닐 아세테이트)이다. 이러한 물질들은 일반적인 명명 Mowiol® X-Y를 가지며, 상기 X 값은 상기 폴리머의 4% w/w 수성 용액의 점도를 나타내고(mPas로서), Y는 시작 폴리(비닐 아세테이트)의 몰 % 가수분해를 나타낸다.

[0488] 샘플 CP1의 경우, 미리-형성된 양친매성 그래프트 코폴리머와 함께 왁스 기반의 에멀전 코팅을 이용하였다. 이러한 코팅은 하기와 같이 제조되었다:

[0489] **반응 플라스크 내의 폴리부타다이엔-*그래프트*-말레산 무수물 Lithene N4-5000-5MA 등급과 Jeffamine M2070의 반응(AGC1의 제조)**

[0490] 대략 5,750 Da의 평균 분자량을 갖는 PBD-*g*-MA(200 g, 폴리부타다이엔-*그래프트*-말레산 무수물, Lithene N4-5000-5MA 등급, Synthomer)를 계량하고 0.5 L 용량을 갖고, 오버헤드 교반기가 장착된 반응 플라스크에 첨가하였다. 질소 가스 흐름을 그 베슬에 통과하게 하고, 이는 이후 오일 배스(oil bath)를 이용하여 150℃까지 가열하였다. 용융된 혼합물의 교반을 시작하였고, 평균 분자량 2,000 Da의 Jeffamine M2070(폴리에테르 모노아민)(144 g, Huntsman으로부터 구매)을 적가 깔대기를 통해 45분에 걸쳐 첨가하였다. 그 반응 혼합물을 150℃에서 대략 총 6시간 동안 교반하여 유지하였다. 이후 냉각되도록 둔 후, 유리 용기에 나누었다.

[0491] Vybar 260 및 AGC1 의 에멀전을 다음의 방법을 이용하여 생성하였다. AGC1(1.5 g)을 탈이온수(190 g)에 교반하여 녹였다. 이 용액을 65℃까지 가열하고 Silverson L4R 믹서로 속도 1에서 혼합하고, Vybar 260의 용융물(8.5 g)을 상기 용액에 2분 동안 적가하여 첨가하였고, 속도를 "2"까지 2분동안 더 증가시켰다. 그 따뜻한 혼합물을 이후 초음파 프로브로 최대 10분간 초음파 처리 하였고, 에멀전을 만들었다. 상기 에멀전은 즉시 얼음/물 배스에서, 때때로 에멀전을 휘저으며 냉각시켰다. 상기 에멀전은 스프레이 코팅 공정에 걸쳐 교반되었다(용매 기반 용액에 대한 기재와 같은 코팅 공정).

[0492] **폴리머의 기능화**

[0493] 필요한 경우, Mowiol® 및 부테랄데하이드의 유형 및 공급 비율을 바꾸는 다음의 절차가 Mowiol® 폴리머를 부테랄데하이드로 기능화하기 위해 이용되었다. 모든 다른 절차와 시간은 일정하게 유지되었다.

[0494] **Mowiol® 10-98 + 8% 부테랄데하이드의 100 g 배치의 제조**

[0495] 2리터 플랜지 플라스크를 Mowiol® 10-98(100 g) 및 탈이온수(900 g)으로 채웠다. 상기 플라스크를 가열 블록에 위치시키고, 헤드 유닛, 앵커 교반기, 질소 라인, 응축기 및 기포발생기를 장착시켰다. 그 혼합물을 이후 80℃까지 가열시키고 질소 하에 1시간 또는 모든 Mowiol®이 용해될 때까지 가열하였다. 이후, 가열 블록의 온도를 60℃까지 내리고 2M HCL(13.4 mL, 27 mmol)을 첨가하고, 부티랄데하이드(6.42 g, 89 mmol)을 첨가하였다. 그 반응물을 질소 대기 하에서 4시간 동안 추가로 60℃에서 가열하면서 교반하였다. 이후 상기 가열 블록을 끄고, 그 혼합물을 밤새 질소 대기 하 상온에서 교반하였다. 이후 반응 혼합물을 희석 암모니아 용액을 이용하여 pH 7로 중화하고, 그 반응 혼합물을 상온에서 교반된 과량의 아세톤(총 4리터)에 적가로 첨가하여, 반응 산물을 침전시켰다. 침전물은 이후 여과하고 진공 오븐에서 40℃에서 밤새 건조시켰다. 폴리머의 코팅이 비-중화되는 것으로 규정하는 경우에는, 암모니아 용액을 이용하는 중화 단계를 생략하였다.

[0496] **미리 형성된 입자의 코팅**

[0497] 두 유동층 건조기가 본 목적에 이용되었다: Glatt Mini Glatt 5 및 Aeromatic Fielder Strea 1. 두 시스템 모두 Gilson Miniplus 2 연동 펌프(peristaltic pump)를 장착하였다.. 코팅된 코어는 Mini Glatt 방법에서는 50 g, Strea에서는 최대 1kg까지 코팅 컨테이너에 직접 계량되었다. 공기 흐름 및 공기 압력은 입자가 유동할 수 있또록, 일반적으로 각각 0.3-0.7 bar 및 0.3-0.5 bar 사이로 조정되었다. 안정한 층을 얻으면, 폴리머 용액(5% w/w)을 ini-Glatt의 경우 대략 0.3 내지 1 g/min의 속도, Strea 건조기의 경우 대략 0.6 내지 3 g/min의 속도로 첨가하였다. 폴리머 첨가의 속도는 기본적으로 일단 안정 유동층이 얻어지는 최초 30분 이후 코팅 과정 동안 증가하였다. 유동층의 온도는 건조 및 코어를 안정하게 하기 위해 코팅에 적절한 수준으로 맞추어졌고, 일반적으로 약 30 내지 35℃이다(유입구 온도는 약 5 내지 10℃ 초과). 코팅 과정은 폴리머 첨가의 규모 및 유속에 따라 ~30 내지 900 분 이후 완료되었다. 코팅 이후, 코팅된 입자를 건조기로부터 제거하고 추가적인 시험을 위해 저장하였다.

[0498] 폴리머 용액 또는 에멀전을 미리 제조된 것들에 상응하는 조성물의 미리 준비되고 미리 건조된 PAP 코어 샘플 상에 코팅하였으며, 예를 들면 샘플 SP53a 내지 SP53g는 본래의 SP53 조성물에 기반한 것이고, 이러한 물질의 형성이 매 번마다 반복되어 코팅하기 위한 기초 물질을 생성하였다. 각각의 경우 상기 미리-코팅된 코어의 분석 및 높은 안정성은 표준 요오드 적정(standard iodometric titration) 및 40℃에서의 인큐베이션으로 결정하였다. 본 발명에 따른 선별된 입자들에 대한 결과는 표 1-7에 기재되어 있다.

[0499] **물질의 스크리닝**

[0500] 제조된 PAP 물질은 증가된 온도에서 격리 및 세제 파우더 제형에서의 그들의 안정성을 위해 스크리닝하였다. 코어 물질 내 PAP의 활성은, 하기 기재된 절차를 통하여, 분석 값을 얻기 위한 인큐베이션 이전, 및 인큐베이션 이후에 결정하였다.

[0501] 증가된 온도 인큐베이션 절차를 위하여, 상기 PAP 샘플 0.2 g을 5 mL 플라스틱 튜브에 첨가하고 봉인하였다. 상기 튜브는 40℃의 인큐베이터에 7 및 35일간 두었고 , 이후 하기 기재된 바와 같이 PAP 수준에 대하여 3회 반복 분석하였다.

[0502] 제형 내 테스트(in-formulation test)를 위해, 제조된 PAP-함유 코어의 샘플(0.2 g)을 AATCC 1903 표준 세제 파우더(James Heal Ltd로부터 얻음) 또는 Asda colour 제형(9.8 g)의 표준 제형에 첨가하였다. 상기 샘플을 주걱으로 충분히 혼합하고 32℃ 및 60% 상대 습도에서 7, 28 및 42일의 기간 동안 인큐베이터에서 저장하고, 이후 남은 PAP 함량을 평가하기 위해 하기 기재된 적정(titration) 방법을 통해 제거하였다.

[0503] 모든 경우에서 상기 평가는 3회 반복 수행되었고, 이에 의해, 할당된 시간 간격으로 평가 받을 전체 샘플을 위해, 다수의 샘플이 인큐베이터에 저장되었다. 본 발명에 따라 선별된 입자들에 대한 결과는 표 1-7에 기재되어 있다.

[0504] 표 6에서 볼 수 있듯이, 비교예 CE1 및 두 상업적 PAP 샘플 Eureco WM1 및 Eureco MG는, 파우더 제형, 이 경우는 Asda colour에서, 매우 우수한 안정성을 나타내는 SP13 등의 회전 타원체 입자에 비교할 때, 안정성의 상당한 감소를 보여준다. 입자 SP11, SP12, 및 SP13은 특히 높은 안정성을 보여주고, 이들의 제조는 다른 실시예들과 비교할 때 빠르고 재생적(reproducible)이다.

[0505] **요오드 적정에 의한 PAP의 결정**

[0506] 그 자체(0.2 g) 또는 파우더 제형 내(10 g 샘플의 검사 파우더 제형 이외에도, 100%의 활성 PAP의 0.2 g에 동등한 충분한 코어 물질, 예를 들면, 9.6 g의 파우더 제형과 조합으로 50% 활성을 갖는 0.4 g의 코어 물질)의 PAP 물질의 샘플을 빙초산(15 mL) 및 메탄올(50 mL)에 용해시키고, 이후 요오드화 칼륨(1 g)을 첨가하고 용액을 상온에서 20분간 휘저었다. 나타난(evolved) 분자 요오드를 표준 0.1 N 소듐 티오설페이트 용액으로 용액이 무색으로 남을 때까지 적정하였고, 적정 부피를 기록하였다.

[0507] 각 샘플 내 PAP의 백분율은 하기 계산으로 결정하였다.

[0508]
$$\% PAP = \frac{CxFx0.1xMx100}{Wx1000x2}$$

[0509] C = 소듐 티오설페이트의 소모

[0510] F = 적정의 보정(0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$)

[0511] M = PAP의 분자량 = 277.3

[0512] W = 샘플의 무게

[0513]
$$\% PAP = \frac{CxFx1.386}{W}$$

[0514] C = 소듐 티오설페이트의 소모

[0515] F = 적정의 보정 계수

[0516] W = 샘플의 무게 [g]

[0517] 각각의 경우 시료 중에 남은 PAP의 수준은 입자 형성 후 초기의 분석(initial assay)과 비교하여 % 활성 수준을 결정하였다. 본 발명에 따라 선별된 입자에 대한 결과는 표 1-7에 기재되어 있다.

[0518] **물 함량 분석:**

[0519] 물 함량은 Metrohm 701 KF titrino volumetric Karl Fisher 적정기를 이용하여 결정하였다.

[0520] **물질의 용해의 선별**

[0521] PAP-함유 코어의 생존능(vaibility)를 평가하기 위해, 대표적인 샘플을 그들의 용해 특성에 대하여 선별하였다.

하기의 절차들이 상기 물질을 선별하기 위해 이용되었다.

[0522] 탈이온수 1 리터 중 액체 세제 5 g의 용액을 준비하였다. 이 용액을 Distek 용해 검사기의 검사 셀에 첨가하였고 상기 용액을 30℃까지 가열하고 250 rpm에서 교반하였다. 검사될 샘플(0.25 g)을 이후 상기 검사기에 첨가하였고 완전한 용해가 되는 시간을 기록하였다. 본 스크리닝으로부터의 결과는 표 8에 나타나 있다.

[0523] **표백 성능 검사**

[0524] 제조된 회전타원체의 성능을 평가하기 위해, SP11을 이용하여 4 g/L Persil Colour 파우더를 포함하는 세척 용액 중 세척 성능 검사 시리즈를 수행하였고, 표백제를 함유하지 않은 대조군에 대해 비교하였다.

[0525] **절차 및 장비**

[0526] Persil Colour 파우더

[0527] 얼룩진 의류: 레드 와인 - EMPA 114

[0528] 오렌지 주스 - CFT C-S-55

[0529] 토마토 소스 - WFK 10SG

[0530] 커피 - CFT C-BC-02

[0531] 차 - EMPA 167

[0532] 풀(grass) - EMPA 164

[0533] 세정시험기(Tergotometer) - United States Testing Co. INC

[0534] 분광광도계 - Data Colour International

[0535] **방법**

[0536] 세정 리큐어(wash liquor):

[0537] · 탈염수는 $CaCl_2$를 이용하여 10° French Hard로 조정하였다

[0538] · 용액 pH는 시트르산을 이용하여 8.5로 조정하였다

[0539] · Persil colour 파우더를 4 g/L에서 첨가하였다

[0540] · SP11은 상기 용액에 0.35 g/L로 용해시켰다

[0541] 세정 검사

[0542] · 얼룩진 의류는 4 g 사각으로 조각내었다(약 14.5 cm x 14.5 cm)

[0543] · L* a* b* 및 460 nm에서 반사율의, 분광광도계를 이용하여 의류당 2 색상 측정을 얻었다(사이드(side) 당 1)

[0544] · 각각의 의류는 이후 세정시험기 내에서 30분간 세정하였고(세정시험기 포트 당 1 L 세정 리큐어), 이는 다른 세 온도 15℃, 20℃ 및 40℃에서 수행되었다

[0545] · 각각의 얼룩은 3회 세정하였고 평균 L* a* b* 및 460 nm에서의 반사율 판독 기록을 취하였고, 의류당 다시 두번 반복하였다

[0546] 표 9는 다양한 온도에서의 조성물 SP11 대 대조군의 표백 성능을 나타낸다. 여기서 볼 수 있듯이, SP11은 다양한 얼룩에 대하여 본 검사 제형에서 효과적인 표백 성능을 보여주고, 특히 차 얼룩의 경우와 같은 낮은 온도에서 특히 그러하였다.

[0547] 본 발명의 다양한 수정 및 변형이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 당업계에서 통상의 지식을 가진자에게 명백할 것이다. 비록 본 발명이 특정 바람직한 구체예와 연결되어 기재되었다 하더라도, 청구된 본 발명은 그러한 특정 구체예에 과도하게 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 실제로, 관련 분야에서 통상의 지식을 가진자에게 명백한, 본 발명을 수행하기 위해 기재된 방식의 다양한 변형이, 본 발명에 의해 포함되는 것으로 의도된다.

[0548] 표 1: 입자 함유 전분

실시예.	성분 (건조 중량 성분으로서 모두 % w/w로 표현)						분석 (중량% PAP)	남은 PAP/ 오리지널 분석으로부터의 % (40 °C에서 저장 후)		수분량 / % w/w
	WM 1	전분 (유형)	폴리머 (유형)	Hostapur SAS 93 (con^n added)	시트르산	HEDP		7 일	35 일	
SP1	81.83	(Lycotab C) 3.45	(Produkt Z1069) 3.45	(33.33) 7.87	2.74	0.66	63.17	98.83	98.23	0.88
SP2	81.73	(Lycotab P GS) 3.45	(Produkt Z1069) 3.45	(33.33) 7.86	2.74	0.73	62.40	100.4	95.13	2.31
SP3	82.30	(Lycotab D SH) 6.33	(Produkt Z1069) 3.46	(33.33) 7.38	2.74	0.66	62.30	98.39	97.11	1.10
SP4	86.31	(감자) 7.28	-	(33.33) 2.83	2.88	0.69	56.92	98.42	93.30	0.78
SP5	81.52	(감자) 6.87	-	(33.33) 8.25	2.71	0.65	56.10	96.00	82.31	1.31
SP6	81.18	(감자) 6.85	-	(33.33) 8.59	2.70	0.68	60.70	91.10	44.15	2.19
SP7	81.18	(감자) 6.85	-	(33.33) 8.61	2.70	0.66	60.54	97.29	94.88	1.15
SP8	85.94	(감자) 3.62	(Luvicross) 3.62	(33.33) 3.27	2.86	0.69	58.20	92.78	91.73	1.47
SP9	81.10	(감자) 3.42	(Luvicross) 3.62	(33.33) 8.70	2.70	0.66	60.9	97.53	87.78	1.95
SP10	81.22	(감자) 5.14	(Produkt Z1069) 1.72	(33.33) 8.41	2.72	0.79	62.9	99.04	98.48	1.58
SP11	81.10	(감자) 3.425	(Produkt Z1069) 3.42	(33.33) 8.71	2.70	0.65	61.90	98.87	95.52	1.31
SP12	80.88	(감자) 3.41	(Produkt Z1069) 3.40	(33.33) 8.94	2.70	0.68	61.6	97.68	96.98	1.71

[0549]

SP13	80.44	(감자) 3.39	(Produkt Z1069) 3.39	(33.33) 9.45	2.369	0.64	60.25	100.21	95.77	2.15
SP14	80.35	(감자) 3.38	(Produkt Z1069) 3.40	(33.33) 9.54	2.68	0.65	61.4	98.05	96.09	n/d
SP15	80.45	(Roquette 감자 전분) 3.40	(Produkt Z1069) 3.41	(33.33) 9.41	2.68	0.64	62.1	96.20	n/d	n/d
SP16	79.65	(옥수수) 3.35	(Produkt Z1069) 3.35	(33.33) 10.35	2.65	0.64	55.55	94.98	92.25	3.40
SP17	80.87	(옥수수) 3.41	(Luvicross) 3.41	(33.33) 8.94	2.70	0.68	53.34	99.12	65.90	1.90
SP18	80.44	(쌀) 3.39	(Produkt Z1069) 3.39	(33.33) 9.40	2.71	0.67	54.50	97.76	95.30	2.37
SP19	80.50	(쌀) 3.39	(Luvicross) 3.39	(33.33) 9.34	2.71	0.67	55.10	99.07	85.84	1.52
SP20	80.00	(밀) 3.37	(Produkt Z1069) 3.37	(33.33) 9.92	2.66	0.67	54.1	98.41	92.66	3.66
SP21	80.89	(밀) 3.41	(Luvicross) 3.41	(33.33) 8.92	2.77	0.65	56.23	97.30	75.53	1.61

[0550]

[0551] 표 2: 여러 무기성 및 폴리머 필러에 기반한 입자

Ex	성분 (건조 중량성분으로서 모두 % w/w로 표현)						분석 (중량% PAP)	남은 PAP/ 오리지널 분석으로부터의 % (40 °C에서 저장 후)		수분량 by Karl-Fisher
	WM 1	폴리머 (1) (유형)	폴리머/ 필러 (2) (유형)	Hostapur SAS 93 (con^n added)	시트르산	HEDP		7 일	35 일	
Eureco WM1	100	-	-	-	-	-	73.61	n/d	96.18	n/d
Eureco MG	n/a	-	-	-	-	-	66.4	100.0	91.41	n/dd
CE1*	85	(이소말트) 10	(Emcosoy) 5.0	-	-	-	66.82	98.2	96.30	1.87
SP22	88.84	(Pectin) 7.49	-	-	2.97	0.7	61.20	99.51	98.20	0.70
SP23	88.21	(Pectin) 7.45	-	(33.33) 0.69	2.94	0.71	61.00	98.36	96.39	1.60
SP24	85.73	(Pectin) 7.24	-	(33.33) 3.49	2.86	0.69	52.40	114.50	-	3.80
SP25	76.71	(MCC) 19.15	-	-	3.19	0.95	54.10	97.60	90.94	1.50
SP26	85.89	(MCC) 7.26		(33.33) 2.98	2.87	1.01	57.90	95.68	84.11	1.50
SP27	81.35	(Talc) 3.43	(Produkt Z1069) 3.43	(33.33) 8.42	2.71	0.67	54.40	97.11	n/d	3.49
SP28	86.52	(Ca Bentonite) 7.37	-	(33.33) 2.50	2.91	0.70	57.30	95.29	71.06	1.13
SP29	86.45	(CO3 Bentonite) 7.29	-	(33.33) 2.69	2.88	0.69	56.20	98.75	93.33	1.33
SP30	86.43	(Citrate Bentonite) 7.29	-	(33.33) 2.70	2.89	0.69	56.30	94.49	78.86	1.09

[0552]

SP31	90.42	(Citrate Bentonite) 5.83	-	-	3.02	0.72	62.70	96.81	86.76	1.49
SP32	82.07	(Carbopol Ultralez 21) 3.46	(이소말트) 6.33	(33.33) 7.62	2.73	0.66	55.7	99.64	80.25	n/d
SP33	81.11	(Noveon AA-1) 3.42	(감자전분) 3.42	(33.33) 8.70	2.71	0.65	59.80	n/d	68.28	2.17
SP34	81.14	(Noveon AA-1) 3.41	(Luvicross) 3.41	(33.33) 8.69	2.70	0.65	60.50	n/d	92.15	2.17
SP35	82.07	(Ultralez 21) 3.46	(이소말트) 3.46	(33.33) 7.62	2.73	0.66	55.70	99.64	80.25	n/d
SP36	66.87	(Luvicross) 12.72	(이소말트) 12.72	(20) 4.40	2.67	0.64	54.40	97.98	94.67	2.10
SP37	77.53	(Luvicross) 7.14	(이소말트) 7.14	(20) 4.68	2.83	0.68	46.20	95.67	79.44	3.75
SP38	86.44	(Luvicross) 3.66	(이소말트) 3.65	(33.33) 2.66	2.88	0.71	57.70	94.97	84.12	0.20
SP39	82.11	(Luvicross) 3.46	(Produkt Z1069) 3.46	(33.33) 7.57	2.74	0.66	57.07	98.70	97.60	1.70
SP40	83.59	(Kolloidon) 6.20	(이소말트) 6.57	-	2.94	0.71	59.20	94.59	97.30	0.90
SP41	86.44	(Kolloidon) 3.64	(이소말트) 3.64	(Polyitaconic 산) 2.68	2.91	0.69	55.65	99.55	92.15	1.84
SP42	86.17	(Kolloidon) 3.65	(이소말트) 3.66	(33.33) 2.85	2.88	0.78	55.50	97.30	82.85	2.49
SP43	86.30	(Kolloidon) 3.65	(이소말트) 3.65	(33.33) 2.74	2.88	0.78	56.30	97.34	84.97	1.85
SP44	85.90	(Kolloidon) 3.62	(이소말트) 3.65	(33.33, 산ified) 3.28	2.87	0.69	54.70	97.99	89.51	2.34
SP45	81.94	(Kolloidon) 3.48	(이소말트) 3.46	(33.33) 7.74	2.73	0.66	55.21	101.30	95.80	1.60
SP46	80.75	(Kolloidon) 2.71	(이소말트) 5.48	(33.33) 7.73	2.69	0.64	56.60	98.94	94.88	1.30

[0553]

SP47	66.84	(Produkt Z 1069) 12.72	(이소말트) 12.72	(20) 4.42	2.65	0.64	44.78	90.71	75.17	7.25
SP48	88.83	(Produkt Z 1069) 3.75	(이소말트) 3.75	-	2.96	0.71	62.27	99.66	97.12	1.78
SP49	82.06	(Produkt Z 1069) 3.46	(이소말트) 3.47	(33.33) 8.80	1.49	0.71	55.6	117.03	96.04	2.56
SP50	82.13	(Produkt Z 1069) 3.45	(이소말트) 3.46	(33.33) 7.60	2.72	0.65	58.60	100.51	97.92	1.95
SP51	81.02	(Produkt Z 1069) 3.43	(이소말트) 3.43	(33.33) 8.76	2.70	0.65	60.35	102.50	100	1.43
SP52	81.32	(Produkt Z 1069) 3.43	(이소말트) 3.43	(33.33) 8.46	2.71	0.65	61.74	98.41	93.57	1.84
SP53	80.91	(Produkt Z 1069) 3.41	(이소말트) 3.42	(33.33) 8.91	2.70	0.65	55.75	100.52	99.62	n/d
SP54	80.41	(XPAA-T5 066F) 3.38	(감자전분) 3.38	(33.33) 9.50	2.67	0.64	59.30	100	96.12	2.18

[0554]

[0555] 표 3: 여러 계면활성제 또는 필러에 기반한 입자

Ex	성분(건조 중량 성분으로서 모두 % w/w로 표현)						분석 (중량% PAP)	남은 PAP/오리지널 분석으로부터의 % (40 °C에서 저장 후)		수분량 by Karl-Fisher
	WM 1	폴리머 (1) (유형)	폴리머/필러 (2) (유형)	계면활성제 [유형] (con^{n} added)	시트르산	HEDP		7일	35일	
SP55	86.49	(Kolloidon) 3.65	(이소말트) 3.65	[2-dodecenyl-succinic anhydride] (33.33) 2.64	2.88	0.69	51.70	92.65	71.37	1.51
SP56	85.97	(Luvicross) 3.62	(Manitol) 3.62	[HotapurS 93] (33.33) 3.24	2.90	0.69	56.07	99.22	83.36	1.09
SP57	87.07	(Luvicross) 3.67	(Manitol) 3.67	[HotapurS 93] (33.33) 2.00	2.90	0.70	58.41	99.67	89.23	1.04
SP58	86.34	(감자전분) 7.28	-	[Sorbitol] (33.33) 2.82	2.87	0.69	56.72	97.83	100.40	1.07
SP59	81.35	(Kolloidon) 3.42	(이소말트)	[Unithox 450] (33.33) 8.48	2.70	0.65	55.60	97.10	83.40	1.94
SP60	80.65	(Kolloidon) 3.39	(이소말트) 3.39	[Unithox 450] (33.33) 9.26	2.68	0.64	57.13	99.98	88.97	1.68
SP61	79.79	(Kolloidon) 3.38	(이소말트) 3.38	[Unithox 450] (33.33) 10.16	2.65	0.64	57.47	98.52	78.15	1.32

[0556]

[0557] 표 4: 여러 성분, 또는 성분의 범위에 기반한 입자

Ex	성분 (건조 중량 성분으로서 모두 % w/w로 표현)						분석 (중량% PAP)	남은 PAP/오리지널 분석으로부터의 % (40 °C에서 저장 후)		수분량 by Karl-Fisher
	WM 1	폴리머 (1) (유형)	폴리머/필러 (2) (유형)	계면활성제 [유형] (con^{n} added)	산 (유형)	킬레이트제 (유형)		7 일	35 일	
SP 62	83.03	(Roquette 감자전분) 3.50	(Produkt Z 1069) 3.50	(Hostapur) 8.30	(Citric)1.0	(HEDP) 0.67	56.24	100.00	88.00	2.26
SP 63	79.64	(Roquette 감자전분) 3.36	(Produkt Z 1069) 3.36	(Hostapur) 7.96	(Citric) 5.04	(HEDP) 0.64	57.51	99.67	98.55	2.64
SP 64	86.15	(Roquette 감자전분) 3.63	(Produkt Z 1069) 3.63	(Hostapur) 3.01	(Citric) 2.87	(HEDP) 0.69	60.60	100.20	98.40	2.15
SP 65	85.25	(Roquette 감자전분) 3.60	(Produkt Z 1069) 3.60	(Hostapur) 4.03	(Citric) 2.84	(HEDP) 0.68	62.40	97.83	90.08	1.69
SP 67	82.02	(Roquette 감자전분) 3.60	(Produkt Z 1069) 3.60	(Hostapur) 7.67	(Ascorbic) 2.73	(HEDP) 0.66	51.40	98.30	94.90	2.22
SP 68	81.70	(Roquette 감자전분) 3.45	(Produkt Z 1069) 3.45	(Hostapur) 8.03	-	(HEDP) 3.38*	59.80	94.40	95.40	2.45
SP 69	81.59	(Roquette 감자전분) 3.44	(Produkt Z 1069) 3.44	(Hostapur) 8.16	(phosphoric) 2.72	(HEDP) 0.65	58.23	100.40	95.80	2.88
SP 70	81.59	(Roquette 감자전분) 3.44	(Produkt Z 1069) 3.44	(Hostapur) 8.16	(Malic) 2.72	(HEDP) 0.65	59.14	95.70	84.90	2.14
SP 71	81.53	(Roquette 감자전분) 3.44	(Produkt Z 1069) 3.44	(Hostapur) 7.75	(Lactic) 2.72	(HEDP) 0.65	57.32	100.80	96.20	1.84

[0558]

SP 72	81.41	(Roquette 감자전분) 3.44	(Produkt Z 1069) 3.44	(Hostapur) 8.35	(δ-Glucono lactone) 2.70	(HEDP) 0.65	58.43	96.50	93.10	2.57
SP 73	81.41	(Roquette 감자전분) 3.43	(Produkt Z 1069) 3.43	(Hostapur) 8.36	(Malonic) 2.71	(HEDP) 0.65	59.22	97.40	96.60	1.96
SP 74	82.03	(Roquette 감자전분) 3.46	(Produkt Z 1069) 3.46	(Hostapur) 7.66	(Citric) 2.73	(EDTA) 0.66	58.70	97.50	93.03	1.81
SP 75	82.03	(Roquette 감자전분) 3.46	(Produkt Z 1069) 3.46	(Hostapur) 7.66	(Citric) 2.73	(Diss**) 0.66	58.02	96.36	86.98	N/D
SP 76	82.03	(Roquette 감자전분) 3.46	(Produkt Z 1069) 3.46	(Hostapur) 7.66	(Citric) 2.73	(Deq #) 0.66	56.02	96.20	88.10	N/D
SP 77	82.03	(Roquette 감자전분) 3.46	(Produkt Z 1069) 3.46	(Hostapur) 7.66	(Citric) 2.73	(Oxalic 산) 0.66	59.03	98.98	94.81	N/D
SP 78	81.88	(Roquette 감자전분) 3.46	(poly Itaconic 산) 3.45	(Hostapur) 7.64	(Citric) 2.73	(HEDP) 0.65	62.24	99.14	96.35	N/D
SP 79	82.03	(Roquette 감자전분) 3.46	(Alginic 산) 3.46	(Hostapur) 7.65	(Citric) 2.73	(HEDP) 0.65	57.80	98.93	95.99	N/D

[0559]

[0560] 표 5: "초핑된 면" 형식

Ex	성분 (건조 중량 성분으로서 모두 % w/w로 표현)						분석 (중량% PAP)	남은 PAP/ 오리지널 분석으로부터의 % (40 °C에서 저장 후)		수분량 by Karl-Fisher/% w/w
	WM 1	Produkt Z1069	이소말트	Hostapur SAS93	시트르산	HEDP		7 일	35 일	
CN1	81.49	3.43	3.44	8.27	2.72	0.65	55.30	99.64	93.12	2.47
CN2	81.38	3.42	3.43	8.34	2.71	0.69	55.00	102.40	94.23	2.12

[0561]

[0562] 표 6: Asda Colour 제형 또는 AATCC 표준 제형 내 다양한 입자들에 대한 제형 내 안정성 결과

실시예	PAP conc. (% w/w) 분석	초기 분석에 기반한 안정성/ % (w/w) 32 °C, 60 % RH					
		Asda Colour Formulation			AATCC Formulation		
		7 일	28 일	42 일	7 일	28 일	42 일
Eureco WM1	73.61	n/d	n/d	n/d	13.78	14.62	8.69
Euyreco MG	66.40	65.12	37.50	15.70	89.86	73.57	62.48
CE1	66.82	60.78	49.45	34.67	n/d	n/d	n/d
SP5	56.10	71.70	67.21	56.62	80.50	77.46	72.41
SP6	60.70	n/d	n/d	n/d	88.63	62.43	63.14
SP9	60.90	n/d	n/d	n/d	83.69	69.73	63.37
SP10	62.60	n/d	n/d	n/d	90.96	90.17	73.39
SP11	61.90	n/d	n/d	n/d	89.52	88.98	84.32
SP12	61.58	n/d	n/d	n/d	94.46	89.50	81.69
SP13	60.47	92.01	83.02	75.15	n/d	n/d	n/d
SP16	54.09	n/d	n/d	n/d	82.71	71.85	54.49
SP19	54.54	n/d	n/d	n/d	82.72	66.72	68.78
SP49	55.60	65.07	55.11	43.93	n/d	n/d	n/d
SP50	56.12	63.42	57.22	40.62	n/d	n/d	n/d
SP51	61.48	88.35	80.64	70.53	93.12	86.06	73.12
SP52	60.19	n/d	n/d	n/d	97.35	88.71	86.20
SP53	55.75	72.53	54.10	42.15	89.91	87.17	81.80
SP68	59.80	n/d	n/d	n/d	95.50	92.00	87.10
SP69	58.23	n/d	n/d	n/d	93.70	88.70	71.20
SP72	58.43	n/d	n/d	n/d	96.20	85.90	70.20
CN1	55.30	68.35	63.91	66.66	n/d	n/d	n/d
CN2	55.00	66.16	65.89	61.00	n/d	n/d	n/d

[0563]

[0564] 표 7: 파우더 제형 내 코팅된 회전타원체 및 초핑된 면의 안정성

코팅될 코어 물질	PAP 코어 안정성 40 °C에서 5주후/ %	코팅된 물질	적용된 폴리머 코팅 (양 % w/w)	코팅후 PAP 함량/ % of PAP w/w	초기 분석에 기반한 안정성 % (w/w) 32 °C, 60 % RH					
					Asda Colour Formulation			AATCC Formulation		
					7일	28일	42일	7일	28일	42일
SP53a	98.22	CP1	PVB 상단-코팅을 갖는 Vy260/AGC에멀전 (10-98) [25 % w/w coating of emulsion with 2.5 % w/w of topcoat]	34.96	76.2	68.49	57.45	n/d	n/d	n/d
		CP2	Mowiol®-PVOH (3-85) [4.0]	50.82	68.9	76.07	66.19	n/d	n/d	n/d
SP53b	95.92	CP3	Mowiol®-PVOH (4-98) [4.2]	51.67	68.71	75.34	58.20	n/d	n/d	n/d
		CP4	Mowiol®-PVOH (10-98) [2.8]	55.85	73.46	59.04	73.75	n/d	n/d	n/d
		CP5	Mowiol® PVOH(30-98) [1.6]	54.48	82.80	73.88	64.74	n/d	n/d	n/d
SP53c	96.61	CP6	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) [3.2]	51.52	84.52	93.4	52.33	n/d	n/d	n/d
		CP7	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (10-98) [3.4]	52.78	72.28	72.27	69.75	n/d	n/d	n/d
		CP8	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (30-98) [3.0]	54.95	69.54	69.02	55.96	n/d	n/d	n/d
		CP9	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) [2.8]	51.48	78.86	75.42	66.60	n/d	n/d	n/d
		CP10	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) 중화 [1.4]	51.49	67.11	65.60	44.08	n/d	n/d	n/d
		CP11	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH(4-98) un 중화 [4.2]	51.47	69.83	66.44	55.73	n/d	n/d	n/d
SP53d	96.61	CP12	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) un 중화 [3.4]	52.28	89.24	88.73	85.40	n/d	n/d	n/d
SP53e	96.20	CP13	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) un 중화 [1.9]	51.89	n/d	n/d	n/d	88.90	72.91	83.33
			5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-88) un 중화 [3.4]	51.64	n/d	n/d	n/d	87.15	86.73	89.06
SP53f	96.20	CP14	5% 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-88) 중화 [3.3]	52.12	n/d	n/d	n/d	86.89	87.76	87.46
		CP15	Mowiol® PVOH (4-98) [3.8]	51.13	n/d	n/d	n/d	91.92	89.00	85.47
		CP16	10 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-88) 중화 [4.8]	50.89	n/d	n/d	n/d	93.31	86.82	85.23
		CP17	10 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-88) 중화 [2.0]	51.11	n/d	n/d	n/d	93.20	89.76	83.19

[0565]

SP53g	96.20	CP18	10 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-88) 중화 [3.6]	59.15	n/d	n/d	n/d	93.54	87.17	84.25
		CP19	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (3-85) 중화 [3.6]	59.15	n/d	n/d	n/d	92.27	85.68	83.19
		CP20	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (3-85) un-중화 [1.6]	60.55	n/d	n/d	n/d	92.27	87.90	83.05
		CP21	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (3-85) 중화 [3.6]	525.27	n/d	n/d	n/d	83.97	73.14	55.25
		CP22	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (15-99) 중화 [4.2]	59.34	n/d	n/d	n/d	86.82	87.94	85.56
		CP23	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (15-99) 중화 [2.4]	58.90	n/d	n/d	n/d	89.45	73.14	83.21
SP7a	94.60	CP24	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (3-85) 중화 [4.4]	56.414	n/d	n/d	n/d	87.84	73.69	n/d
		CP25	30 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (3-85) 중화 [2.2]	56.71	n/d	n/d	n/d	84.59	72.86	n/d
		CP26	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (18-88) 중화 [4.4]	57.10	n/d	n/d	n/d	85.57	n/d	n/d
		CP27	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (1-98) 중화 [1.2]	56.41	n/d	n/d	n/d	87.63	71.10	n/d
		CP28	20 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (10-98) 중화 [1.2]	56.41	n/d	n/d	n/d	87.63	71.10	n/d
		CP29	30 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (10-98) 중화 [4.0]	57.36	n/d	n/d	n/d	86.17	n/d	n/d
		CP30	8 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (30-98) 중화 [4.2]	56.22	n/d	n/d	n/d	87.06	71.84	n/d
SP11	95.50	CP31	5 % 부티르산화 Mowiol® PVOH (4-98) un-중화 [12.3]	57.31	n/d	n/d	n/d	93.46	86.80	84.02

[0566]

[0567] 표 8: 회전타원체의 용해 특성

샘플	완전한 용해에 걸린 시간/초
Eureco WM1	900
Eureco MG	> 900 s
SP5	90
SP17	50
SP19	150
SP45	30
SP46	60
SP53c	360
SP68	120
SP69	120
SP72	120
SP74	90
CN1	40
CN2	40

[0568]

[0569] 표 9: 다양한 온도에서의 SP11 vs 대조군의 표백 성능

얼룩 /(% 반사율, 비세척 검사 의복과 비교)		와인	차	풀	유성 토마토 소스	오렌지 주스	커피
대조군	15 °C	43.5	27.4	38.3	39.8	72.0	50.0
	20 °C	42.4	29.0	39.3	39.8	73.3	50.8
	40 °C	55.7	29.1	45.6	41.1	74.8	50.6
SP11	15 °C	70.0	58.5	54.8	41.8	78.8	57.6
	20 °C	71.5	61.6	57.9	42.6	79.2	59.2
	40 °C	79.8	70.6	67.5	45.7	83.5	64.0

[0570]