



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월21일
(11) 등록번호 10-0932857
(24) 등록일자 2009년12월11일

- (51) Int. Cl.
B01J 13/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2003-7017005
- (22) 출원일자 2002년06월14일
심사청구일자 2007년06월13일
- (85) 번역문제출일자 2003년12월26일
- (65) 공개번호 10-2004-0020944
- (43) 공개일자 2004년03월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006550
- (87) 국제공개번호 WO 2003/002248
국제공개일자 2003년01월09일
- (30) 우선권주장
0115681.9 2001년06월27일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌
EP0626445 A2*
W01999001533 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
시바 스페셜티 케미칼스 워터 트리트먼트 리미티드
영국 웨스트 요크셔어주 비이데이12 0제이제트
브랫포드시 로우무어 크랙하이턴 로드
- (72) 발명자
미스트리키쇼어쿠머
영국웨스트요크셔비디146엘알브래드포드클레이튼
파스퇴르레인143
그레이브라이언데이비드
영국웨스트요크셔비디61비이브래드포드클랙히튼로
드48
- (74) 대리인
이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 47 항

심사관 : 이시근

(54) 입상 조성물 및 이의 제조방법

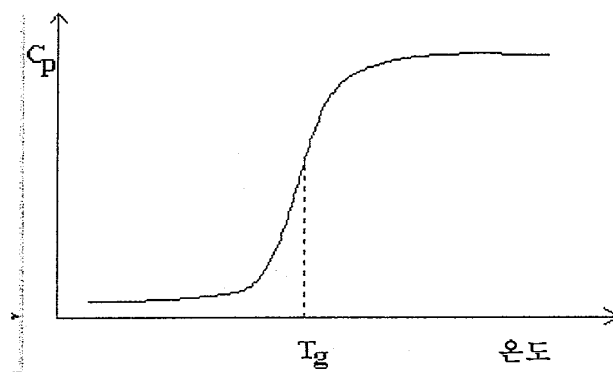
(57) 요약

본 발명은, 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어진 입자를 포함하는 입상 조성물로서, 셸 벽이 중합체 성 코아세르베이트로부터 형성되고, 입자가 중합체 성 양친매성 안정제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은, 코아세르베이션에 의해 셸 벽을 형성할 수 있는 벽 구성 재료를 함유하는 수성 액체를 형성하는 단계(a), 수성 액체를 중합체 성 양친매성 안정제를 포함함을 특징으로 하는 안정화 물질을 포함하는 수 불혼화성 액체에 분산시켜, 연속 상의 수 불혼화성 액체에 분산된 수성 액적을 포함하는 분산액을 형성하는 단계(b), 분산액을 코아세르베이션 조건으로 처리하여 벽 구성 재료를 수성 액적의 표면에서 코아세르베이트화시키는 단계(c)를 포함하는, 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어진 입자를 포함하는 입상 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법으로 수득할 수 있는 입상 조성물은 활성 성분을 함유하고, 세제 조성물에서 사용된다. 활성 성분은 바람직하게는 세정 증강 성분, 완충 시스템 및/또는 봉쇄제 및/또는 세정 증강제를 포함한다. 시트르산이 특히 바람직한 활성 성분이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어지는 입자로서 중합체성 양친매성 안정제를 포함하는 입자를 포함하는 입상 조성물로서,

셸 벽이 중합체성 코아세르베이트로부터 형성되고, 아미노플라스트 수지, LCST(Low Critical Solution Temperature; 낮은 임계 용해 온도) 중합체 또는 이온화가능한 중합체를 포함하며,

중합체성 양친매성 안정제가 셸 벽을 적어도 부분적으로 피복하는 것인, 입상 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체성 양친매성 안정제가, 하나 이상의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체를 하나 이상의 소수성 에틸렌계 불포화 단량체와 공중합시킴으로써 형성되는, 입상 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 셸 벽이 2개 이상의 아미드 그룹, 2개 이상의 아민 그룹 또는 2개 이상의 아미드 그룹과 아민 그룹, 및 알데히드를 함유하는 화합물로부터 형성되는, 입상 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체성 코아세르베이트가 가교결합되어 있는, 입상 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 셸 벽이 이온화가능한 중합체와 휘발성 짝이온과의 염으로부터 형성되고, 여기서,

(i) 이온화가능한 중합체가 에틸렌계 불포화 유리 염기 아민의 중합체로부터 선택되고, 휘발성 짝이온이 휘발성 산으로부터 유도되거나,

(ii) 이온화가능한 중합체가 에틸렌계 불포화 유리 산의 중합체로부터 선택되고, 휘발성 짝이온이 휘발성 염기로부터 유도되는 것인, 입상 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 이온화가능한 중합체가,

(a)에틸렌계 불포화 소수성 단량체와,

(b)(i)화학식 $CH_2=CR_1COXR_2NR_3R_4$ 의 유리 염기 단량체(여기서, R_1 은 수소 또는 메틸이고, R_2 는 탄소수 2 이상의 알킬렌이며, X 는 O 또는 NH이고, R_3 은 탄화수소 그룹이며, R_4 는 수소 또는 탄화수소 그룹이다) 또는 (ii)유리 카복실산 단량체

와의 공중합체로부터 형성되는, 입상 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, R₁가 수소이고, R₃이 탄소수 4 이상이며, R₁이 메틸이고, R₂가 에틸렌이며, X가 0인, 입상 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 유리 카복실산 단량체가 아크릴산 또는 메타크릴산인, 입상 조성물.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 소수성 단량체가, 유리전이온도가 50℃를 초과하는 단독중합체를 형성할 수 있는 단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 입상 조성물.

청구항 13

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 소수성 단량체가 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 3급 부틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 입상 조성물.

청구항 14

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 이온화가능한 중합체가 메틸 메타크릴레이트 55 내지 85중량%와 3급 부틸아미노-에틸 메타크릴레이트 15 내지 45중량%와의 공중합체인, 입상 조성물.

청구항 15

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 이온화가능한 중합체가 메틸 메타크릴레이트 55 내지 85중량%와 암모늄 메타크릴레이트 15 내지 45중량%와의 공중합체인, 입상 조성물.

청구항 16

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 입자가 이온화가능한 중합체로 피복되어 있는, 입상 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 이온화가능한 중합체가 단량체 블렌드로부터 형성된 중합체성 염이고, 여기서, 단량체 블렌드는 유리 염기 단량체와 휘발성 짝이온과의 염, 및 소수성 단량체를 포함하는 것인, 입상 조성물.

청구항 18

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 입자의 90중량%가 30 μ미만인, 입상 조성물.

청구항 19

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 재료가 수성인, 입상 조성물.

청구항 20

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 재료가 저분자량 활성 성분을 포함하는, 입상 조성물.

청구항 21

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 활성 성분의 분자량이 1000 미만인, 입상 조성물.

청구항 22

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 재료가 완충 시스템, 봉쇄제, 세정 증강제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는, 입상 조성물.

청구항 23

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 코어 재료가 시트르산을 포함하는, 입상 조성물.

청구항 24

코아세르베이션에 의해 셸 벽을 형성할 수 있는 벽 구성 재료를 함유하는 수성 액체를 형성하는 단계(a), 수성 액체를, 중합체성 양친매성 안정제를 포함함을 특징으로 하는 안정화 물질을 포함하는 수 불혼화성 액체에 분산시켜, 연속 상의 수 불혼화성 액체에 분산된 수성 액적을 포함하는 분산액을 형성하는 단계(b) 및 분산액을 코아세르베이션 조건으로 처리하여, 벽 구성 재료를 수성 액적의 표면에서 코아세르베이트화시키는 단계(c)를 포함하는, 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어진 입자를 포함하고 중합체성 양친매성 안정제가 셸 벽을 적어도 부분적으로 피복하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 중합체성 양친매성 안정제가 하나 이상의 친수성 에틸렌계 불포화 단량체를 하나 이상의 소수성 에틸렌계 불포화 단량체와 공중합시킴으로써 형성되는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 중합체성 양친매성 안정제가 단계(c) 동안에 수성 액적의 표면과 교합된 상태로 존재하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

제24항 또는 제25항에 있어서, 벽 구성 재료가 아미노플라스트 예비중합체이고, 셸 벽이 아미노플라스트 수지를 포함하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 벽 구성 재료가 2개 이상의 아미드 그룹, 2개 이상의 아민 그룹 또는 2개 이상의 아미드 및 아민 그룹, 및 알데히드를 함유하는 화합물인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 코아세르베이션 조건이 분산액의 온도를, 벽 구성 재료가 아미노플라스트 수지를 형성하기에 충분한 50℃를 초과하는 온도로 상승시킴을 포함하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 31

제24항 또는 제25항에 있어서, 벽 구성 재료가 LCST(Low Critical Solution Temperature; 낮은 임계 용해 온도) 중합체인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 코아세르베이션 조건이, LCST 중합체가 수성 액적의 표면에 침착되어 셸을 형성한 다음, 셸을 안정화시키도록, 분산액의 온도를 임계 용해 온도보다 높게 상승시킴을 포함하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 33

제24항 또는 제25항에 있어서, 벽 구성 재료가 이온화가능한 중합체와 휘발성 짝이온과의 염인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 이온화가능한 중합체가

(a)에틸렌계 불포화 소수성 단량체와,

(b)(i)화합식 $CH_2=CR_1COXR_2NR_3R_4$ 의 유리 염기 단량체(여기서, R_1 은 수소 또는 메틸이고, R_2 는 탄소수 2 이상의 알킬렌이며, X 는 O 또는 NH이고, R_3 은 탄화수소 그룹이며, R_4 는 수소 또는 탄화수소 그룹이다) 또는 (ii)유리 카복실산 단량체

와의 공중합체로부터 형성되는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 코아세르베이션 조건이, 이온화가능한 중합체가 수성 액적의 표면에 침착되어 셸을 형성한 다음, 셸을 임의로 안정화시키도록, 분산액의 온도를 휘발성 짝이온을 제거하기에 충분한 온도로 상승시킴을 포함하는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 36

제24항 또는 제25항에 있어서, 입자가 이온화가능한 중합체로 피복되어 있는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서,

입자가,

피복되지 않은 입자를, 양친매성 중합체성 안정제를 임의로 함유하여 분산액을 형성하는 수 불혼화성 액체에 분산시키는 단계(A),

이온화가능한 중합체와 휘발성 짝이온과의 염을 함유하는 수용액을 부가하는 단계(B),

중합체 용액을 단계(A)의 수 불혼화성 액체 상에 분산시키는 단계(C) 및

분산액을 탈수시켜 수성 입자로부터 물을 증발시킴으로써 이온화가능한 중합체로 피복된 입자를 형성하는 단계(D)(여기서, 염의 휘발성 짝이온 성분은 증류하는 동안 증발되고, 이온화가능한 중합체는 이의 유리 염기 또는 산 형태로 전환된다)에 의해 피복되는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 이온화가능한 중합체가 단량체 블렌드로부터 형성된 중합체성 염이고, 여기서 단량체 블렌드는 유리 염기 단량체와 휘발성 짝이온과의 염, 및 소수성 단량체를 포함하는 것인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 39

제24항 또는 제25항에 있어서, 수 불혼화성 액체가 탄화수소 또는 실리콘 오일인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 40

제24항 또는 제25항에 있어서, 입자가 제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에서 정의한 바와 같은, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 41

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에서 정의한 입상 조성물을 포함하거나 제24항에 기재된 입상 조성물의 제조방법으로 취득할 수 있으며, 친수성 코어 재료가 농축물에서는 방출되지 않지만 세탁 작업의 세척 또는 행굼 주기 동안에 방출되는, 액상 세제 농축물.

청구항 42

제5항에 있어서, 2개 이상의 아미드 그룹, 2개 이상의 아민 그룹 또는 2개 이상의 아미드와 아민 그룹, 및 알데히드를 함유하는 화합물이 우레아 포름알데히드 수지 및 멜라민 포름알데히드 수지로부터 선택되는, 입상 조성

물.

청구항 43

제1항 또는 제2항에 있어서, LCST 중합체가 폴리비닐 아세테이트를 부분 가수분해시켜 제조한 폴리비닐 알콜인, 입상 조성물.

청구항 44

제8항에 있어서, 짝이온을 유도하는 휘발성 산이 아세테이트이고 짝이온을 유도하는 휘발성 염기가 암모니아 또는 휘발성 아민인, 입상 조성물.

청구항 45

제10항에 있어서, R₃이 3급 부틸인, 입상 조성물.

청구항 46

제21항에 있어서, 활성 성분의 분자량이 500 미만인, 입상 조성물.

청구항 47

제29항에 있어서, 2개 이상의 아미드 그룹, 2개 이상의 아민 그룹 또는 2개 이상의 아미드와 아민 그룹, 및 알데히드를 함유하는 화합물이 우레아 포르말데히드 수지 및 멜라민 포르말데히드 수지로부터 선택된 화합물인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 48

제31항에 있어서, LCST 중합체가 폴리비닐 아세테이트를 부분 가수분해시켜 제조한 폴리비닐 알콜인, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 49

제32항에 있어서, 셀이 가교결합에 의해 안정화되는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 50

제35항에 있어서, 셀이 가교결합에 의해 안정화되는, 입상 조성물의 제조방법.

청구항 51

제1항, 제2항 또는 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에서 정의한 입상 조성물을 포함하거나 제24항에 기재된 입상 조성물의 제조방법으로 획득할 수 있으며, 친수성 코어 재료가 농축물에서는 방출되지 않지만 세탁 작업의 세척 또는 행굼 주기 동안에 방출되는, 고체상 세제 정제.

명세서

- <1> 본 발명은, 수성 또는 비수성일 수 있는 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셀로 이루어진 중합체성 입자의 신규한 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 당해 입자는 세제 조성물에 사용하기 위한 첨가제, 특히 가정용 세탁 작업에 사용하기 위한 첨가제이다. 특히, 본 발명은, 세탁 작업의 세척 주기 또는 행굼 주기 과정에서 방출될 수 있는, 완충제 또는 봉쇄제 등의 캡슐화된 저분자량 첨가제(여기서, 저분자량 첨가제는 예를 들면, 세정성, 세정 또는 컨디셔닝 등을 개선시키기 위해 방출되도록 계획된 것이다)를 함유하는 캡슐, 및 단일 포장 세제 조성물에 관한 것이다.
- <2> 각종 저분자량 성분을 세제 제형에 포함시키는 것은 공지되어 있다. 이들 성분에는, 최적 효능을 보장하기 위해 세척수의 pH 조절에 사용되는 완충제가 포함된다. 통상적으로, 이러한 완충제에는 염기와 약산의 혼합물이 포함된다. 다른 저분자량 첨가제에는, 용액으로부터 금속 이온을 제거할 수 있는 봉쇄제가 포함된다. 이들은, 예를 들면, 고농도의 칼슘 이온이 세정성을 간섭하거나 높은 수준의 철 이온이 변색을 유도하는 경우에 중요할 수 있다. 따라서, 이들은, 세제 제형에 혼화성인 봉쇄제에 포함시켜야 한다. 적합한 봉쇄제는 EDTA, EDDHA 또는 시트르산을 포함할 수 있다.

- <3> 완충제 또는 특히 붕쇄제를 세제 제형에 포함시키는 것은 세제 제형 속에 포함된 다른 성분들을 간섭할 수 있다. 이는, 다수의 상이한 제형의 복합 혼합물을 함유하는 현대의 세제 제형에 있어서 특히 문제가 된다. 따라서, 첨가제가 단지 세척 또는 헹굼 주기 동안만 방출되도록, 이러한 저분자량 첨가제를 지연된 방출 성분 형태로 제공할 필요가 있다.
- <4> 활성 성분의 포획에 의해 지연된 방출 조성을 제공하는 것은 공지되어 있다.
- <5> 활성 성분의 포획은 다수의 공정으로 달성할 수 있다. 이러한 기술 중의 일부는 중심 코어 또는 활성 성분 주위에 중합체성 셸을 형성하는 것이다. 다른 방법은 활성 성분이 분포되어 있는 중합체성 재료의 매트릭스를 제조하는 것이다.
- <6> 캡슐을 제조하는 다양한 방법이 문헌에 제안되어 있다. 예를 들면, 멜라민 포르말데히드 예비 축합물을 함유하는 수성 매질에 소수성 액체를 분산시킨 다음, pH를 감소시켜 소수성 액체를 둘러싸고 있는 불투과성 아미노플라스트 수지 셸 벽을 형성함으로써 소수성 액체를 캡슐화시키는 방법이 공지되어 있다. 이러한 종류의 변형된 공정은 영국 공개특허공보 제GB-A-2073132호, 오스트리아 공개특허공보 제AU-A-27028/88호 및 영국 공개특허공보 제GB-A-1507739호에 기재되어 있고, 여기서 캡슐은 바람직하게는 감압성 무탄소 복사지에 사용하기 위한 캡슐화 잉크의 제조에 사용된다. 일반적으로, 이들 캡슐은, 셸 벽이 외부 힘, 예를 들면, 압축에 의해 파괴되는 경우, 코어 재료를 방출하도록 설계된다. 이러한 방출 방법은 세제 조성물에 사용하기에는 부적합할 것이다.
- <7> 중합체 셸을 형성하는 통상의 기술은, 예를 들면, 영국 특허공보 제1,275,712호, 제1,475,229호 및 제1,507,739호, 독일 특허공보 제3,545,803호 및 미국 특허공보 제3,591,090호에 기재되어 있다. 일반적으로, 이들 공정은 셸 형성 재료가 용해되어 있는 연속 수성 상을 사용한다.
- <8> 미국 특허공보 제3,838,007호에서는, 예를 들면, 젤라틴의 수용액에 분산된 효소의 액적을 물에 분산시킨 다음, 가교결합시켜 당해 효소를 함유하는 젤라틴의 가교결합된 입자를 수득한다.
- <9> 유럽 공개특허공보 제EP-A-356,240호에는, 생물학적으로 제조한 재료를 함유하는 수성 액체와 중합체성 재료를 혼합하고, 이러한 혼합물을 수 불혼화성 액체에 분산시킨 다음, 분산액을 공비증류시킴으로써 중합체성 재료의 매트릭스 속에서 효소 또는 기타 생물학적으로 제조한 재료를 캡슐화시키는 방법이 기재되어 있다. 이러한 생성물은 회수할 수 있는 비교적 조악한 비드이거나 수 불혼화성 액체 중의 소립자의 적합한 분산액일 수 있다.
- <10> 유럽 공개특허공보 제EP-A-356,239호에는 주로 액체 또는 기타 세제용 효소를 캡슐화하기 위한 각종 조성물 및 방법이 기재되어 있다. 당해 특허에 기재된 한 가지 종류의 생성물은 효소, 코어 주변의 오일 및 오일 주변의 중합체 셸을 함유하는 매트릭스 중합체를 포함하는 코어를 갖는 입자를 포함한다.
- <11> 활성 성분을 함유하는 매트릭스 중합체의 입자는 오일 중의 분산액으로서 형성될 수 있고, 이러한 분산액을 캡슐화 중합체 또는 중합체 블렌드의 수용액에 분산시킨 다음, 활성 성분을 함유하는 매트릭스 중합체 입자를 함유하는 오일 입자 주위에서 중합체 침착을 유발할 수 있다.
- <12> 미국 특허공보 제5,744,152호는, 활성 성분을 분산 또는 용해시키고, 용액을 가열시켜 무수 매트릭스를 형성하고 아민을 휘발시킴으로써 산에 불용성인 중합체를 형성하는, 산에 비교적 불용성이거나 비팽윤성인 중합체의 휘발성 아민과의 수용성 염 용액으로서 도입된 중합체 입자를 형성하는 방법을 기재한다. 활성 성분의 방출은 pH를 주의하여 조절함으로써 제어할 수 있다. 이 방법은, 적합한 방출 기작으로서 pH 조절에 의해 방출되는, 비교적 크기가 큰 성분, 특히 효소, 진균, 포자, 세균, 세포 또는 항생제를 포획하기 위해 설계된다. 이 방법은 캡슐을 제공하지는 않지만, 대신에 활성 성분이 분포되어 있는 중합체 매트릭스를 생성한다.
- <13> 국제 공개공보 제WO 97/24178호에는 세정성 활성 성분을 포함하는 중합체성 매트릭스를 갖는 입자를 포함하는 입상 조성물이 기재되어 있으며, 여기서 중합체성 매트릭스는, 에틸렌계 불포화 소수성 단량체와 에틸렌계 불포화 치환된 아민 단량체와의 공중합체인 양이온성 중합체의 유리 염기 형태로 형성된다. 매트릭스 입자는 유리 염기 단량체와 소수성 단량체를 중합시켜 제조할 수 있으며, 유리 염기 중합체 무기 용매의 용액을 형성하도록 유기 용매에 용해된다. 이어서, 용매의 휘발성이 산보다 높은 휘발성 산의 수용액을 첨가한다. 이어서, 용매를 증류시켜 중합체의 염 형태의 수용액을 수득한다. 적합한 휘발성 산은 아세트산이고, 이 경우 적합한 용매는 n-부틸 아세테이트이다. 활성 성분은 특히, 세척 주기 동안에 방출되는 효소를 포함하는, 세제 활성제를 포함한다.
- <14> 국제 공개공보 제WO 92/20441호에는 중합체의 가역적 불용해 온도에 대한 낮은 임계 용해 온도 중합체 및 수 제거 억제제를 포함하는, 코아세르베이트 피막에 의해 둘러싸여 있는 코어를 포함하는 캡슐화 입자가 기재되어 있다

다. 당해 조성물은, 중합체 용액 중의 수 불용성 코어 입자의 분산액을 형성하고, 당해 용액을 가열시켜 코아세르베이트로서 침전을 유발한 다음, 역제제를 첨가함으로써 제조한다. 당해 조성물은 수성 분산액 또는 무수 입자일 수 있다. 당해 방법에 있어서, LCST 벽 구성 재료는 외부로부터 코아세르베이트화된다. 당해 발명의 캡슐화 입자가 응고된 다음 사용 환경에서 상 분리되는 것을 방지하기 위해, 엔트로피 안정화 중합체, 예를 들면, 카복시메틸 셀룰로즈, 나트륨 알기네이트 또는 전분을 캡슐화 전에 LCST 중합체성 성분과 혼합할 수 있다. 이러한 중합체는 고농도 염의 조건하에, 예를 들면, 특정한 세제 환경하에 분산제로서 작용할 수 있다.

<15> 코아세르베이션을 수반하는 캡슐의 형성방법은 공지되어 있다. 일반적으로, 아미노플라스틱 캡슐은 수 불혼화성 액체를 아미노플라스틱 전구체, 예를 들면, 멜라민 포름알데히드 수지를 함유하는 수성 액체에 분포시킴으로써 형성한다. 캡슐 벽은 수 불혼화성 액체의 액적 위에서 예비중합체의 코아세르베이션에 의해 형성한다. 따라서, 캡슐 벽은 수성 연속 상으로부터 예비중합체의 코아세르베이션에 의해 외부로부터 구성된다.

<16> 그러나, 이러한 방법은 캡슐화 재료가 친수성, 특히 수성 액체인 경우에는 유용하지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 시도가 있어 왔다. 예를 들면, 미국 특허공보 제4,157,983호에서는, 낮은 HLB 유화제, 유화제 우레아-포름알데히드 예비중합체 수분산성 재료에 대한 오일성 수 불혼화성 용매, 및 물의 혼합물로부터 수분산성 재료를 함유하는 캡슐이 형성되는 것으로 기재한다. 이러한 혼합물을 진탕시켜 유중수 에멀전을 형성하고, 여기에 양친매성 산성 촉매를 첨가하여 예비중합체를 경화시킨다. 고체 형태로 경화시킨 후, 캡슐을 혼합물의 잔류 액체로부터 분리한다. 그러나, 이러한 방법은 예비중합체가 코아세르베이트화되어 캡슐보다는 오히려 매트릭스를 형성하는 경향이 있다는 단점을 갖는다.

<17> 이러한 문제는, 당해 문제를 해소하려고 시도한, 국제 공개공보 제WO 98/28975호에 언급되어 있다. 당해 참조 문헌은 멜라민 포름알데히드 예비중합체를 함유하는 수성 분산 상을 함유하는 에멀전을 가열시켜 캡슐을 형성하는 것을 기재한다. 이러한 문제는 유기 액체에 가용성인 표면 활성 양성자 전이 촉매를 오일 상에 포함시킴으로써 해소되는 것으로 언급되어 있다. 일반적으로, 양성자 전이 촉매는, 필수적으로는 유용성이고 대부분은 약간 수용성인 산성 재료이다. 양성자 전이 촉매는 통상 분자 속의 탄소수가 20 이상인 실폰산이다.

<18> 그러나, 양성자 전이 촉매의 존재는 형성되는 캡슐의 표면 특징에 불가피하게 영향을 줄 수 있다. 따라서, 당해 캡슐이 친수성(특히 수성 재료)을 함유하는 역상 코아세르베이션 공정에 의해 캡슐을 형성하는 또 다른 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 양성자 전이 촉매의 사용을 배제하는 방법을 제공하는 것이 더욱 바람직할 것이다.

<19> 종래 기술에는 친수성(예를 들면, 수성) 재료를 캡슐화시키는 방법이 기재되어 있지만, 여전히 또 다른 방법이 요구되고 있다. 특히, 수용성 또는 수분산성 벽 구성 재료의 코아세르베이션에 의해 캡슐을 제조하는 개선된 방법이 요구되고 있다.

<20> 더욱이, 수성 코어 재료의 방출을 보다 용이하게 조절할 수 있는 생성물이 요구되고 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 요구조건을 충족시키는 셸 코어 생성물을 제공하는 것이다.

<21> 추가로, 방출 기작이 세제 조성물에서 사용하기에 적합한, 서방출 생성물을 제공하는 상술된 참조문헌 모두는 거대한 벌크 구성요소, 예를 들면, 효소 또는 고분자량 활성 성분(예: 중합체)의 포획 또는 캡슐화에 관한 것이다. 그러나, 이러한 서방출 생성물은 저분자량 화합물, 예를 들면, 단량체성 산, 봉쇄제 등에는 부적합한데, 이는 이들 화합물이 사용 전에 서방출되는 경향이 있기 때문이다.

<22> 따라서, 저분자량 화합물, 예를 들면, 산, 염기 및 봉쇄제를 보유할 수 있고 적합한 유발 기작이 사용되는 경우에만 방출되는 서방출 생성물이 요구되고 있다. 특히, 생성물이 저분자량 첨가제, 예를 들면, 완충 시스템 또는 봉쇄제를 함유하고 당해 첨가제가 세제 제형의 희석에 의해서만 방출되는, 세제 제형의 성분으로서의 서방출 생성물이 요구되고 있다. 바람직하게는, 당해 첨가제는 세척 또는 행굼 주기 직전에 또는 동안에 방출되어야만 한다.

<23> 따라서, 본 발명의 목적은 또한 포획된 저분자량 성분을 함유하는 입자를 제공하는 것이다. 특히, 본 발명은 세제 시스템에 대한 첨가제의 방출 조절에 관한 것이다. 구체적으로는, 활성 성분을 세척 또는 행굼 주기 직전에 또는 동안에만 방출하는 중합체 포획된 완충제 또는 봉쇄제를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 특히, 첨가제가 시트르산인 생성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

<24> 본 발명의 한 가지 양태에 따르면, 친수성 코어를 둘러싸고 있으며 중합체성 코아세르베이트로부터 형성됨을 특징으로 하는 셸 벽으로 이루어져 있으며 중합체성 양친매성 안정제를 포함함을 특징으로 하는 입자를 포함하는

입상 조성물을 제공한다.

- <25> 추가로, 본 발명자들은, 코아세르베이션에 의해 셸 벽을 형성할 수 있는 벽 구성 재료를 함유하는 수성 액체를 형성하는 단계(a), 수성 액체를, 중합체성 양친매성 안정제를 포함함을 특징으로 하는 안정화 물질을 포함하는 수 불혼화성 액체에 수성 액체를 분산시켜, 연속 상의 수 불혼화성 액체에 분산된 수성 액적을 포함하는 분산액을 형성하는 단계(b) 및 분산액을 코아세르베이션 조건으로 처리하여, 벽 구성 재료를 수성 액적의 표면에서 코아세르베이트화시키는 단계(c)를 포함하는, 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어진 입자를 포함하는 입상 조성물의 신규한 제조방법을 제공한다.
- <26> 연속 상은 임의의 적합한 수 불혼화성 액체일 수 있다. 수 불혼화성 액체는 실리콘 오일일 수 있지만, 바람직하게는 탄화수소, 예를 들면, 통상 탄소수 8 내지 12의 사이클릭 또는 직쇄 지방족 탄화수소이다.
- <27> 수 불혼화성 액체 중의 양친매성 중합체성 안정제의 존재는 코아세르베이트 매트릭스와는 반대로 성공적인 캡슐의 형성에 필수적이다. 적합한 안정제는 바람직하게는, 에틸렌계 불포화 친수성 단량체와 에틸렌계 불포화 소수성 단량체의 블렌드를 포함하는 단량체 블렌드로부터 형성된다. 중합체성 안정제는, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 폴리카복실산(디카복실산 및 무수물 포함), 예를 들면, 말레산 또는 말레산 무수물의 공중합체일 수 있다. 바람직하게는, 안정제는 스티렌 및 알킬 (메트) 아크릴레이트로부터 선택된 소수성 단량체와, 에틸렌계 불포화 폴리카복실산을 포함하는 친수성 단량체, 즉 카복실산의 다중도를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체와의 블렌드의 랜덤 공중합체이다.
- <28> 안정제는, 예비중합체의 건조 중량을 기준으로 하여, 2중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는, 안정제는 통상적으로 0.1 내지 1중량%, 바람직하게는 약 0.5중량%의 양으로 포함된다. 이는 분산액의 안정성을 향상시킬 수 있고, 또한 보다 균일한 입자 크기 분포를 유도할 수 있다. 전형적으로, 당해 입자의 크기는 1,000 μ 이하, 통상적으로 750nm 내지 500 μ의 범위, 전형적으로 100 내지 200 μ의 범위이다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 당해 입자의 90중량%가 30 μ 미만이다.
- <29> 코아세르베이션 공정 동안, 중합체성 양친매성 안정제는 수성 액적 표면과 결합된 상태로 존재한다. 이러한 결합은 물리적 인력이거나 화학적 결합일 수 있다. 공유 결합의 발생은 최소인 것으로 생각되지만, 일부 공유 결합이 발생할 수도 있다. 안정제와 액적 표면 사이의 결합이 존재할 수도 있다. 이러한 이온성 결합은, 예를 들면, 안정제 위의 이온성 그룹과, 코아세르베이트 및/또는 코아세르베이트화 예비중합체 속의 이온성 그룹과의 이온성 결합이다.
- <30> 그러나, 당해 기작이 당해 방법으로 수득한 개선된 캡슐에 어떻게 반응하더라도, 수 불혼화성 액체 속에 중합체성 양친매성 안정제의 존재가 실질적으로 입자 매트릭스 전체에서 코아세르베이션을 발생하지 않도록 방지하는 것은 놀라운 것이다. 따라서, 이러한 특정 경로에 의해 진정한 캡슐의 형성은 의외이다.
- <31> 코아세르베이트화된 셸 벽을 함유하는 벽 재료, 예를 들면, 아미노플라스틱 수지를 함유하는 진정한 캡슐을 제공하는 방법은 통상적으로 수성 연속 상을 사용하여 제조되어야만 하고, 여기서 셸 벽 구성 재료는 수성 연속 상 속에 함유되어 있다. 따라서, 일반적으로, 선행 방법에서는 셸 벽이 외부로부터 구성된다.
- <32> 본 발명의 조성물은 캡슐을 포함하고, 바람직하게는 본 발명의 역상 코아세르베이션 방법에 의해 수득되며, 여기서 중합체성 양친매성 안정제가 연속 수 불혼화성 액체 상에 존재하는 것은 이전에는 생각지 못했던 것이다. 본 발명의 입자는 바람직하게는, 코아세르베이트 형성 재료를, 비수성 연속 상 전체에 분포되어 있는 수성 불연속 상에 용해시키는 신규한 방법으로 제조된다. 이러한 분산액이 형성되면, 적합한 코아세르베이션 조건을 사용하여 캡슐을 편리하게 형성할 수 있다.
- <33> 따라서, 본 발명의 입자는 바람직하게는, 실질적으로 입자로 구성되어 있는 셸 벽 속의 친수성 코어 재료로 이루어져 있다. 본 발명의 방법으로 형성된 입자는 또한 바람직하게는, 표면에 위치한 중합체성 양친매성 안정제를 포함한다. 일반적으로, 안정제는 적어도 부분적으로 셸 벽을 피복한다. 보다 바람직하게는, 중합체성 양친매성 안정제는 실질적으로 모든 셸 벽을 피복한다.
- <34> 따라서, 본 발명의 한 가지 양태에서, 본 발명자들은 친수성 코어를 둘러싸고 있는 셸 벽으로 이루어진 입자를 포함하는 입상 조성물로서, 셸 벽이 아미노플라스틱 수지인 입상 조성물을 제공한다.
- <35> 이러한 형태의 본 발명에 따르면, 본 발명자들은 입상 조성물을 제공하는 편리한 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 수성 상은 아미노플라스틱 형성 물질, 예를 들면, 멜라민/포름알데히드 예비중합체 및 활성 성분을 포함한다. 이러한 수성 상을 수 불혼화성 연속 상에 분산시켜 유중수 분산액을 형성한다. 이렇게 형성된

분산액을 당해 공정 전체에 걸쳐 교반하여 중합반응 입자의 안정성을 유지한다. 이어서, 분산액을 50℃ 이상, 예를 들면, 60 내지 90℃로 수시간 동안 가열시켜, 아미노플라스틱 셀 벽에 의해 둘러싸여 있는 코어에 활성 성분을 함유하는 입자를 형성한다. 바람직하게는, 분산액은 65 내지 75℃에서 2 내지 3시간 동안 가열한다. 아미노플라스틱 입자의 분산액은 실질적으로 무수 입자를 제공하기 위해 진공 증류를 사용하여 탈수시킬 수 있다. 셀 벽이 아미노플라스틱 수지인 경우, 이는 일반적으로, 2개 이상의 아미드 및/또는 아민 그룹과 알데히드를 함유하는 화합물의 예비중합체로부터 형성된다. 바람직하게는, 예비중합체는 우레아 포름알데히드 수지 또는 멜라민 포름알데히드 수지이다. 특히 바람직한 예비중합체는 멜라민 포름알데히드 수지 비틀(Beetle) PT 336이다. 적합한 우레아 포름알데히드 예비중합체는 7 내지 8의 pH에서 포름알데히드의 수용액(예: 30 내지 50 중량%)을 형성하여 우레아와 배합함으로써 형성할 수 있다. 우레아 대 포름알데히드의 중량 비는 바람직하게는 1:6 내지 1:10, 바람직하게는 약 1:8이다.

<36> 또는, 셀은 LCST(Low Critical Solution Temperature; 낮은 임계 용해 온도) 중합체인 벽 구성 재료로 형성할 수 있다. 통상적으로, 이러한 중합체는 비교적 저온에서 완전히 수용성이다. 그러나, 특정 온도 이상에서는 중합체의 용액이 중합체 풍부 상과 중합체 결핍 상으로 상 분리될 수 있다. 일반적으로, 중합체 풍부 상은 모든 또는 대부분 이상의 LCST 중합체를 함유하는 반면, 중합체 결핍 상은 보다 적은 양의 LCST 중합체를 함유할 것이다.

<37> LCST 중합체는 천연 중합체, 예를 들면, 메틸, 하이드록시 프로필, 및 혼합된 메틸/하이드록시 프로필 셀룰로즈 에테르 등의 특정한 셀룰로즈 유도체일 수 있다. 그러나, LCST 중합체는, LCST 단량체를 단독중합체로서 분리하거나, LCST 온도를 허용될 수 없을 정도로 상승시키지 않는 양으로 존재하는 친수성 단량체와의 공중합체로서 분리될 수 있는 중합반응으로 형성한 합성 중합체인 것이 통상 바람직하다. 적합한 LCST 단량체에는 N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N-아크릴로일피롤리딘, 비닐 아세테이트, 특정한 (메트) 아크릴레이트 에스테르(특히 하이드록시프로필 에스테르), 스티렌 및 다양한 기타 비닐 단량체, 특히 N-비닐이미다졸린 등이 포함된다.

<38> LCST 중합체가 공중합체인 경우, 공단량체는 통상 친수성, 비이온성 또는 이온성일 수 있다.

<39> 적합한 비이온성 단량체에는 아크릴아미드, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 비닐 피롤리돈 또는 가수분해 비닐 아세테이트가 포함된다.

<40> LCST 단량체와의 공중합체 또는 삼원중합체를 각각 형성하기 위해 음이온성 또는 양이온성 단량체가 비이온성 공단량체 대신에 또는 이에 추가하여 사용될 수 있다. 적합한 음이온성 단량체에는 에틸렌계 불포화 카복실산 또는 설폰산 단량체, 예를 들면, (메트) 아크릴산 및 이의 알칼리 염, 및 2-아크릴아미도 메틸 프로판 설폰산이 포함된다. 적합한 양이온성 단량체에는 디알킬아미노알킬 (메트) 아크릴레이트 및 아크릴아미드, 예를 들면, 디알킬아미노에틸 (메트) 아크릴레이트 산 부가 염 등의 산 부가 염 또는 4급 암모늄 염이 포함된다.

<41> 바람직한 LCST 중합체는 폴리비닐 아세테이트의 부분 가수분해에 의해 제조한 폴리비닐 알콜이다. 폴리비닐 알콜은 60%의 비닐 아세테이트 단위를 함유할 수 있고, 따라서 비교적 낮은 가수분해도를 갖는 것으로 간주할 수 있다. 또는, 가수분해도는 95%와 같이 높을 수 있고, 따라서 5%의 비가수분해된 비닐 아세테이트 단위만을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 가수분해도는 60 내지 80%, 바람직하게는 약 75%이다.

<42> 본 발명의 이러한 양태에서, 코아세르베이션 조건은 일반적으로, 온도를 임계 용해 온도 이상으로 상승시켜 중합체 용액을 위에 기재한 바와 같이 상 분리하는 것을 포함한다. 당해 방법에 있어서, 중합체 풍부 상은 입자의 외부에서 발생할 것이다. LCST 중합체 침착물은 캡슐 셀 벽으로 되는 점착성 필름 또는 막을 형성한다. LCST 중합체를 수반하는 코아세르베이션 방법은 종종 가역적이기 때문에, 이들이 수성 상에 재용해되거나 분산되지 않도록 일반적으로 셀을 안정화시켜야 한다. 따라서, 셀 벽은 영구적으로 제조될 수 있다. 이는 가장 바람직하게는 침착된 LCST 중합체를 가교결합시킴으로써 달성된다. 가교결합 공정은, LCST 중합체 위에서 발생하는 2개 이상의 관능성 그룹과 반응할 수 있는 다관능성 화합물에 의해 달성될 수 있다. 알데히드가 가교결합 단계에 특히 효과적인 것으로 밝혀졌다. 바람직한 알데히드는 글루타르알데히드이다.

<43> 본 발명의 또 다른 형태에 있어서, 벽 구성 재료는 이온화가능한 중합체와 휘발성 짝이온과의 염이다. 따라서, 중합체는 유리 산 또는 유리 염기 그룹을 포함할 수 있고, 통상적으로 짝이온은 휘발성 화합물로부터 유도된다.

<44> 바람직하게는, 이온화가능한 중합체는, 짝이온이 휘발성 산, 바람직하게는 아세테이트로부터 유도되는 에틸렌계 불포화 유리 염기 아민의 중합체로부터 선택된다. 이온화가능한 중합체가 유기 염기를 함유하는 경우, 이는 바람직하게는 (a) 에틸렌계 불포화 소수성 단량체와 (b) 화학식 $CH_2=CR_1COXR_2NR_3R_4$ 의 유리 염기 단량체(b)(여기서,

R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 2개 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬렌이며, X는 O 또는 NH이고, R₃은 탄화수소 그룹이며, R₄는 수소 또는 탄화수소 그룹이다)와의 공중합체로부터 형성된다. 탄화수소 그룹은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 탄화수소 그룹일 수 있다. 바람직할 수도 있지만, 바람직하게는 지방족이다. 바람직하게는, R₃은 탄소수가 4개 이상이다. 보다 바람직하게는, R₃은 t-부틸이고, R₄는 수소이다. 보다 바람직하게는, R₁은 메틸이고, R₂는 에틸렌이며, X는 O이다.

- <45> 본 발명자들은, 유리전이온도가 50℃를 초과하는, 바람직하게는 60 또는 80℃ 이상인 단독중합체를 형성할 수 있는 소수성 단량체의 특정한 조합으로부터 형성된 중합체가, 당해 입자를 적합하게 희석된 환경에 노출시키는 경우, 직물 컨디셔너에 대한 불투과성과 관련하여 상당히 개선된 성능을 나타냄을 발견하였다. 소수성 단량체란, 당해 단량체가 25℃에서 물 100ml당 5g 미만의 수 용해도를 가짐을 의미한다.
- <46> 중합체에 대한 유리전이온도는, (1) 전체 분자의 전이 운동 및 (2) 쇠의 40 내지 50개 탄소원자 분절체의 코일링 또는 비코일링이 둘 다 고정되어 있는 온도로서 문헌[참조: Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 19, fourth edition, page 891]에 정의되어 있다. 따라서, T_g 미만에서 당해 중합체는 유동 또는 고무 탄성을 나타내지 않을 것이다. 중합체의 T_g는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정할 수 있다. 따라서, 공지된 T_g를 갖는 참조 샘플 및 실험 샘플을 별도로, 그러나 선형 온도 프로그램에 따라 병렬로 가열시킨다. 2개의 히터로 동일한 온도에서 2개의 샘플을 유지한다. 이를 달성하기 위해 2개의 히터에 공급된 분말을 모니터링하고, 이들 사이의 차이를 기준 온도의 함수로서 플롯팅하고, 이는 온도 함수로서 기록된 비열로서 해석된다. 기준 온도는 증가하거나 감소하고 실험 샘플은 전이에 도달하기 때문에, 당해 온도를 유지하는 데 필요한 열량은 전이가 흡열성 또는 발열성인지의 여부에 따라 다소 달라질 것이다. 유리전이온도를 나타내는 전형적인 플롯은 도 1에 제시되어 있다.
- <47> 또는, 소수성 단량체는 수 불용성, 예를 들면, 일반적으로 20℃에서 헥산과 탈이온수 사이의 분배 계수(K)가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 에틸렌계 불포화 단량체일 수 있다.
- <48> 특히 바람직한 이온화가능한 중합체는 메틸 메타크릴레이트 55 내지 85중량%와 3급 부틸아미노-에틸 메타크릴레이트 15 내지 45중량%와의 공중합체를 포함한다.
- <49> 또는, 이온화가능한 중합체는, 짝이온이 휘발성 염기, 바람직하게는 암모니아 또는 휘발성 아민으로부터 유도되는 에틸렌계 불포화 유리 산의 중합체로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 이온화가능한 중합체는, (a) 에틸렌계 불포화 소수성 단량체와 (b) 유리 카복실산 단량체와의 공중합체로부터 형성된다. 카복실산 단량체는 이타콘산 또는 말레산일 수 있지만, 아크릴산 또는 메타크릴산이 바람직하다.
- <50> 소수성 단량체는 유리 염기 그룹을 함유하는 이온화가능한 중합체에 대해 위에 정의한 바와 같은 것일 수 있다. 바람직한 중합체는 메틸 메타크릴레이트 55 내지 85중량%와 암모늄 메타크릴레이트 15 내지 45중량%와의 공중합체이다. 이러한 중합체에 적합한 코아세르베이션 조건은 유리 염기 그룹을 함유하는 이온화가능한 중합체에 대한 조건과 동일할 수 있다. 적합하게는, 가교결합체가 이온화가능한 중합체 중의 관능성 그룹, 바람직하게는 유리 산 그룹과 반응할 수 있는 그룹과 용이하게 반응할 수 있도록 가교결합 공정이 채택되어야 한다. 적합하게는, 가교결합체는 에폭사이드, 아민 등을 함유하는 다관능성 화합물을 포함한다. 또는, 가교결합체는 다가 금속 이온, 예를 들면, 칼슘, 지르코늄 또는 알루미늄을 포함할 수 있다.
- <51> 셀 벽은 특정한 방출 특성을 갖도록 설계된다. 예를 들면, 셀 벽은 반투과성 막일 수 있고, 따라서 물에는 투과성이지만 거대 분자에는 불투과성이다. 이들 입자를 매우 농축된 외부 환경에 노출시키는 경우에는 당해 셀이 순수한 상태로 잔류하지만, 캡슐을 보다 희석된 수성 환경, 예를 들면, 세탁 작업에서의 세척수 또는 세정수에 노출시키는 경우에는 높은 삼투압으로 인해 물이 캡슐 속으로 유입되어 캡슐이 파괴될 것이다.
- <52> 따라서, 본 발명자들은, 코어 재료를 둘러싸고 있는 셀 벽으로 이루어진 입자와 세정 증강 성분을 포함하는 세계 조성물로서, 셀 벽이 코아세르베이트 중합체, 특히 아미노플라스트 수지를 포함하고, 코어 재료가 수용성 활성 성분을 포함하는 세계 조성물을 제공한다.
- <53> 추가로, 본 발명자들은 코아세르베이트 수지, 바람직하게는 아미노플라스트 중합체를 포함하는 셀 벽은, 적합한 트리거가 발생할 때까지 저분자량 활성제의 방출을 방지하는 것을 밝혀내었다. 따라서, 당해 입자가 세계 농축 물에 함유되는 경우에는 입자가 저분자량 물질을 보유하지만, 세척 또는 행굼 주기 과정에서 보다 희석된 환경에 노출되는 경우에는 활성제를 파괴 및 방출할 것이다.

- <54> 친수성 코어 재료는 바람직하게는 수용성이다. 코어 재료는 수성 또는 비수성일 수 있다. 보다 바람직하게는, 코어는 저분자량 활성제, 예를 들면, 분자량이 1,000 미만인 화합물을 포함한다. 통상적으로, 활성제는 보다 저분자량, 바람직하게는 분자량이 500 미만인 화합물이다. 바람직하게는, 활성제는 고체일 수 있지만, 통상적으로는 25℃에서 액체이다. 일반적으로, 수 용해도는 25℃에서 물 100ml당 5g 이상이고, 따라서 활성제는 통상 세척수 또는 세정수에 가용성이다. 활성제는 무기물일 수 있지만, 바람직하게는 유기물이다. 예를 들면, 이는 무기산일 수 있지만, 보다 통상적으로는 카복실산을 포함한다. 바람직하게는, 활성 성분은 완충 시스템, 통상 카복실산과 염기를 포함하는 완충 시스템을 포함한다. 보다 바람직하게는, 활성 성분은 붕쇄제 또는 세정 증강제, 예를 들면, 디포스페이트, 트리포스페이트, 포스포네이트, 시트레이트, 니트릴로트리아세트산(NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTMPA), 알킬- 또는 알케닐석신산, 가용성 실리케이트 또는 층상 실리케이트[예: 웨스트(Hoechst)의 SKS-6]이다. 활성 성분은 2개 이상의 카복실산 그룹, 및 임의로 아미노 그룹을 함유하는 기타 화합물을 포함한다. 특히 바람직한 활성제는 시트르산이다.
- <55> 또는, 활성 성분은 식물 컨디셔너, 예를 들면, 단지 하나의 장쇄 아사이클릭 지방족 탄화수소 그룹(예: 모노스테아릴트리메틸 암모늄 클로라이드)을 갖는 4급 암모늄 염일 수 있다. 적합한 식물 컨디셔너에는 또한 비4급 아미드-아민, 예를 들면, 고급 지방산과 하이드록시 알킬 알킬렌 디아민의 반응 생성물, 예를 들면, 고급 지방산과 하이드록시에틸에틸렌디아민의 반응 생성물이 포함된다[참조: "Condensation Products from beta-hydroxyethylethylenediamine and Fatty Acids or Their Alkyl Esters and Their Application as Textile Softeners in Washing Agents," H. W. Eckert, Fette-Seifen-Anstrichmittel, September 1972, pages 527-533]. 이들 재료는 통상 식물 연화 조성물에서 연화 활성제로서 다른 양이온성 4급 암모늄 염 및 이미다졸리늄 염과 함께 총칭적으로 인용된다[참조: 1984년 7월 17일자로 라피사르다(Rapisarda) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,460,485호; 1983년 12월 20일자로 루디(Rudy) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,421,792호; 및 1982년 4월 27일자로 루디(Rudy) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,327,133호; 이들 특허 모두는 본원에서 참조로서 인용된다]. 1973년 11월 27일자로 베르그(Berg) 등에게 허여되고 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제 3,775,316호에는, 하이드록시알킬 알킬폴리아민과 지방산의 축합 생성물(a) 및 2개의 장쇄 알킬 그룹을 갖는 4급 암모늄 염(i) 0 내지 100중량% 및 살균제 4급 암모늄 화합물(ii)의 4급 암모늄 화합물의 혼합물(b)를 함유하는, 세척 세탁물용의 연화 후처리 조성물이 기재되어 있다. 바람직하게는, 식물 컨디셔너는 유럽 특허공보 제 398,137호, 미국 특허 제 3,861,870호, 미국 특허 제 4,308,151호, 미국 특허 제 3,886,075호, 미국 특허 제 4,233,164호, 미국 특허 제 4,401,578호, 미국 특허 제 3,974,076호 또는 미국 특허 제 4,237,016호에 기재된 식물 연화제일 수 있다.
- <56> 입자는 특정한 방출 요건을 갖도록 설계될 수 있다. 예를 들면, 입자는 세탁 작업의 세척 주기 과정에서 활성 성분을 방출하는 것이 바람직하다. 또는, 활성 성분은 행굼 주기 과정에서만 방출되는 것이 필요할 수도 있다. 이는 셀 벽의 두께를 조절함으로써 제어될 수 있다. 활성제의 방출 속도도 또한 셀 벽의 두께에 의해 조절될 수 있다.
- <57> 또한, 입자는 코아세르베이트 셀 벽의 표면에 피복물을 적용하여 변형시킬 수 있다. 바람직하게는, 피복물은 이온화가능한 중합체이다. 예를 들면, 피복물은 에틸렌계 불포화 소수성 단량체와 에틸렌계 불포화 이온성 단량체와의 공중합체일 수 있다.
- <58> 피복물은 입자의 방출 특성을 변화시킬 수 있다. 또한, 입자 함유 피복물은, 코아세르베이트 셀 벽이 비교적 얇은 경우, 보다 내구성을 가질 수 있다.
- <59> 따라서, 한 가지 바람직한 양태에 있어서, 당해 입자는, 이온화가능한 중합체성 수지로 피복된 코아세르베이트 중합체, 특히 아미노플라스트 중합체의 막을 포함하는 셀 벽을 포함한다. 당해 막은 실질적으로 저분자량 활성제에 투과성이다. 그러나, 막은 물을 캡슐에 통과시킬 수 있게 한다. 따라서, 이러한 예에서 당해 막은 반투과성이다.
- <60> 피복물은 통상 이온화가능한 중합체일 수 있다. 따라서, 중합체는 유리 산 또는 유리 염기 그룹을 포함할 수 있고, 통상적으로 짝이온은 휘발성 화합물로부터 유도된다.
- <61> 바람직하게는, 이온화가능한 중합체 피복물은, 에틸렌계 불포화 소수성 단량체(a)와, 화학식 $CH_2=CR_1COXR_2NR_3R_4$ 의 유리 염기 단량체(b)(여기서, R_1 은 수소 또는 메틸이고, R_2 는 2개 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬렌이며, X 는 O 또는 NH이고, R_3 은 탄화수소 그룹이며, R_4 는 수소 또는 탄화수소 그룹이다)와의 공중합체로부터 형성된다.

- <62> 일반적으로, 유리 염기 단량체의 질소원자 위의 탄화수소 그룹은 탄소수가 3 이상인 것이 바람직하다. 따라서, 바람직하게는 R₃은 탄소수가 4 이상이다. 보다 바람직하게는, 직물 컨디셔너는, R₃이 3급 부틸이고 R₄가 수소인 경우에 최상으로 보유된다. 그러나, R₃은 기타 부틸 또는 고급 알킬 그룹일 수 있거나, 탄소수 4 이상의 기타 탄화수소 그룹일 수 있다. R₃은, 예를 들면, 탄소수가 30 이하 또는 그 이상, 예를 들면, 스테아릴 또는 라우릴일 수 있다. 일반적으로, 효과적인 결과는 보다 짧은 알킬 그룹을 사용하여 수득할 수 있고, 따라서 R₃은 통상 탄소수가 8 이하이다. 또한, t-부틸 그룹은, 이를 함유하는 단량체 단위가 알칼리 가수분해에 대해 보다 내성으로 되도록 하기 때문에 유리하다.
- <63> R₁는 종종 수소이지만, 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 고급 알킬일 수 있거나, 기타 탄화수소 그룹일 수 있다. R₃ 및 R₄에서 총 탄소수는 통상 12 미만, 종종 8 미만이다. R₂는 통상 에틸렌이지만, 탄소수가 2 이상(예: 2 내지 4)인 기타 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 그룹일 수 있다. R₁은 통상 메틸이다.
- <64> X는 NH일 수 있고, 따라서 양이온성 단량체는 바람직하게는 모노알킬 또는 디알킬 아미노알킬 (메트) 아크릴아미드 단량체이지만, 바람직하게는 X는 O이고, 따라서 양이온성 단량체는 바람직하게는 모노알킬 또는 디알킬 아미노알킬 (메트) 아크릴레이트이다.
- <65> 소수성 단량체는 코아세르베이션 공정에 사용된 이온화가능한 중합체와 관련하여 앞에 정의한 바와 같이 소수성일 수 있다. 소수성 단량체는 메타크릴산의 수불용성 알킬 에스테르 또는 기타 지방족 수불용성 단량체, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트일 수 있다. 그러나, 바람직한 소수성 단량체는, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 방향족 탄화수소 단량체, 예를 들면, 스티렌, 바람직하게는 스티렌 또는 메틸 스티렌이다. 바람직하게는, 소수성 단량체는 스티렌, 메틸스티렌 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 3급 부틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- <66> 사용되어야 하는 양이온성 단량체의 양은 단량체 속에 포획되는 활성 성분에 따라 부분적으로 달라질 수 있다. 양이온성 유리 염기 단량체의 비율은, 세척수에 노출되는 동안에 활성 성분을 거의 방출하지 않거나 전혀 방출하지 않도록 하고 세척수 또는 세정수에 노출시키면 활성 성분을 현저히 팽윤 및 방출하도록 하는 비율이어야 한다.
- <67> 활성 성분을 보유 또는 방출시키는 팽윤 정도는 활성 성분의 분자 크기에 따라 부분적으로 달라지며, 작은 분자 크기의 활성 성분을 양호하게 보유하기 위해서는 활성 성분이 보다 큰 분자 크기를 갖는 경우보다 당해 중합체가 덜 팽윤되어야 한다(세제 농축물 또는 세척수에 노출되는 경우). 유사하게는, 세정수에 노출되는 경우의 양호한 방출은, 보다 작은 분자 크기의 활성 성분보다 보다 큰 분자 크기의 활성 성분에 있어서 보다 높은 팽윤 정도를 필요로 한다.
- <68> 일반적으로, 양이온성 단량체의 양은 5 내지 30mol% 또는 10 내지 50중량%의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 유리 염기 단량체가 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트이고 소수성 단량체가 스티렌, 메틸 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트인 경우, 양이온성 단량체의 양은 바람직하게는 15 내지 45중량%, 가장 바람직하게는 약 30 내지 40중량%이다.
- <69> 피복물은 소수성 단량체 및 유리 염기 양이온 단량체로 이루어진 단량체의 재생 단위로 형성될 수 있지만, 경우에 따라, 미량의 다른 단량체를 포함시킬 수 있다.
- <70> 코아세르베이트 셸 벽 위의 피복물은, 예를 들면,
- <71> 피복되지 않은 입자를, 양친매성 중합체성 안정제를 임의로 함유하는 수 불혼화성 액체에 분산시키는 단계(A),
- <72> 소수성 단량체와 유리 염기 단량체를 포함하는 단량체 블렌드로부터 형성된 중합체성 염의 휘발성 용매를 함유하는 수용액(여기서, 중합체성 염은 휘발성 짝이온 성분을 포함한다)을 제공하는 단계(B),
- <73> 중합체 용액을 단계(A)의 수 불혼화성 액체 상에 분산시키는 단계(C) 및
- <74> 분산액을 탈수시켜 수성 입자로부터 물을 증발시킴으로써 이온화가능한 중합체로 피복된 입자를 형성하는 단계(D)(여기서, 염의 휘발성 짝이온 성분은 증류 동안에 증발되고, 매트릭스 중합체는 이의 유리 염기 형태로 전환된다)에 의해 제공될 수 있다.

- <75> 바람직하게는, 본 발명의 방법은 또한 수 불혼화성 액체 중의 중합체성 양친매성 안정제를 사용한다. 양친매성 안정제는 본원에서 이미 정의한 안정제일 수 있다.
- <76> 본 발명의 방법에서, 탈수 단계는 임의의 편리한 방식으로 달성할 수 있다. 바람직하게는, 탈수는 분산액을 오일 내지 진공 증류로 처리하여 실시할 수 있다. 일반적으로, 이는 승온, 예를 들면, 30℃ 이상의 온도를 필요로 할 수 있다. 보다 높은 온도, 예를 들면, 80 내지 90℃를 사용할 수도 있지만, 60 또는 70℃ 미만의 온도를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다.
- <77> 진공 증류 대신에, 분무 건조에 의해 탈수를 실시하는 것이 바람직할 수도 있다. 적합하게는, 이는 국제 공개 공보 제WO-A-97/34945호에 기재된 분무 건조 방법에 의해 달성할 수 있다.
- <78> 탈수 단계는 매트릭스 중합체 및 휘발성 작이온 성분의 수용액으로부터 물을 제거하며, 이는, 중합체성 매트릭스 전체에 분포되어 있는 식물 컨디셔너를 함유하는, 수 불용성이고 수 비팽윤성인 무수 중합체 매트릭스를 생성한다.
- <79> 본 발명의 방법은, 예를 들면, 세탁 작업의 세척 또는 행균 주기 직전에 또는 동안에 회석하는 경우를 제외하고는, 중합체 매트릭스가 포획된 활성 성분을 실질적으로 방출시키지 않는다는 점에서 향상된 효과를 갖는 생성물을 생성한다.
- <80> 또는, 중합체성 피복물은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제EP-A-356239호 또는 국제 공개공보 제WO-A-92/20771호에 기재된 코아세르베이션 기술에 의해 또는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO-A-97/24179호에 기재된 계면 축합에 의해 코아세르베이트 셸 벽 주위에 형성할 수 있다. 바람직하게는, 입자는, 바람직하게는 계면 축합에 의해 형성된 폴리아미드 또는 다른 축합 중합체의 셸(코어 주위)를 갖는다.
- <81> 중합체성 피복물은 당해 공정에 가교결합 단계를 포함시킴으로써 추가로 향상시킬 수 있다. 이는 중합체, 예를 들면, 메틸을 관능성을 갖는 단량체 반복 단위에 자가 가교결합 그룹을 포함시켜 달성할 수 있다. 바람직하게는, 가교결합은 이온화가능한 중합체와 함께 가교결합제를 포함시켜 달성한다. 가교결합제는 일반적으로 중합체쇄 위의 관능성 그룹과 반응하는 화합물이다.
- <82> 가교결합 공정은 바람직하게는 탈수 단계 동안 수행한다. 따라서, 가교결합제가 포함되는 경우, 이는 일반적으로 탈수가 개시될 때까지 휴면 상태로 유지될 것이다.
- <83> 일반적으로, 이온화가능한 피복 중합체는 임의의 적합한 중합 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 당해 중합체는 유럽 공개특허공보 제EP-A-697423호 또는 미국 특허 제5,070,136호에 기재된 바와 같이 수성 에멀전 중합 반응으로 편리하게 제조할 수 있다. 이어서, 수산화암모늄 또는 휘발성 아민의 수용액을 첨가하여 중합체를 중화시킬 수 있다.
- <84> 일반적으로, 피복 중합체는 분자량이 200,000 이하(산업 표준 파라미터를 사용하여 GPC로 측정함)이다. 바람직하게는, 중합체는 분자량이 50,000 미만, 예를 들면, 2,000 내지 20,000이다. 통상적으로, 매트릭스 중합체의 최적 분자량은 약 8,000 내지 12,000이다.
- <85> 통상적으로, 단량체 블렌드는 소수성 단량체 50중량% 이상을 함유할 수 있고, 나머지는 음이온성 단량체로 구성된다. 일반적으로, 소수성 단량체는 60중량% 이상의 양으로 존재할 것이다.
- <86> 당해 입자는, 예를 들면, 계면활성제 또는 또 다른 수 불혼화성 액체 또는 수 불혼화성 액체 중의 입자 분산액을 액상 세제와 블렌딩(통상적으로는 탈수 후)함으로써 액상 세제에 분산시킬 수 있다. 또는, 입자를 고체 세제 정제 또는 세제 분말 제형 전체에 분포시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 가지 바람직한 양태에서, 본 발명자들은, 입자가 세제 조성물 전체에 분산되어 있거나 분포되어 있고 저분자량 활성 성분이 세제 조성물에서는 방출되지 않지만 세탁 작업의 세척 또는 행균 주기 동안에 방출되는, 예를 들면, 액상 세제 농축물 또는 세제 정제의 형태일 수 있는 세제 조성물을 제공한다.
- <87> 통상적으로, 세제 조성물은, 각각 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 쯔비터이온성일 수 있는 하나 이상의 계면활성제를 포함한다. 당해 세제는 통상 0 내지 50%의 음이온성 계면활성제, 예를 들면, 선형 알킬벤젠설포네이트(LAS), α-올레핀설포네이트(AOS), 알킬 설페이트(지방산 알콜 설페이트)(AS), 알콜 에톡시설페이트(AEOS 또는 AES), 2차 알칸설포네이트(SAS), α-설포 지방산 메틸 에스테르, 알킬- 또는 알케닐석신산 또는 비누를 함유할 것이다. 또한, 0 내지 40%의 비이온성 계면활성제, 예를 들면, 알콜 에톡실레이트(AEO 또는 AE), 카복실화 알콜 에톡실레이트, 노닐페놀 에톡실레이트, 알킬폴리글리코사이드, 알킬디메틸아민 옥사이드, 에톡실화 지방산 모노에탄올아미드, 지방산 모노에탄올아미드 또는 폴리하이드록시 알킬 지방산 아미드(예: 국제 공개공보

제WO 92/06154호)를 함유할 수도 있다.

- <88> 세제는 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 이의 예는 카복시메틸셀룰로즈(CMC), 폴리(비닐피롤리돈)(PVP), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리(비닐 알콜)(PVA), 폴리카복실레이트, 예를 들면, 폴리아크릴레이트, 말레산/아크릴산 공중합체 및 라우릴 메타크릴레이트/아크릴산 공중합체이다.
- <89> 세제는, 과산 형성 표백 활성화제, 예를 들면 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED) 또는 노나노일옥시벤젠설포네이트(NOBS)와 배합할 수 있는 퍼보레이트 또는 퍼카보네이트 등의 H₂O₂ 공급원을 포함할 수 있는 표백 시스템을 함유할 수 있다. 또는, 표백 시스템은, 예를 들면, 아미드, 이미드 또는 설포네이트 형태의 퍼옥시산을 포함할 수 있다.
- <90> 세제는, 구성하는 경우, 1 내지 65%의 세정 증강제 또는 착화제, 예를 들면, 제올라이트, 디포스페이트, 트리포스페이트, 포스포네이트, 시트레이트, 니트릴로트리아세트산(NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTMPA), 알킬- 또는 알케닐석신산, 가용성 실리케이트 또는 층상 실리케이트(예: 퀵스트의 SKS-6)를 함유할 수 있다. 본 발명에 따르면, 세정 증강제는 아미노플라스틱 입자 속에 포획된 활성 성분이다.
- <91> 세제 조성물은 통상의 안정제, 예를 들면, 폴리올(예: 프로필렌 글리콜 또는 글리세롤), 당 또는 당 알콜, 락트산, 붕산, 또는 붕산 유도체(예: 방향족 보레이트 에스테르)를 사용하여 안정화시킬 수 있으며, 당해 조성물은, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 92/19709호 및 제WO 92/19708호에 기재된 바와 같이 제형화할 수 있다.
- <92> 또한, 세제는 기타 통상의 세제 성분 염료, 살균제, 광택제 또는 방향제를 함유할 수 있다.
- <93> 다음 실시예는 본 발명을 설명한다.

실시예

- <94> 실시예 1
- <95> 아미노플라스틱 캡슐의 제조
- <96> 시트르산(40g), 물(60g) 및 펠라민/포름알데히드 수지 비틀 PT336(20g)을 포함하는 수성 상을 혼합한다. 이소파라핀성 용매[이소파르 G(Isopar G), 300g] 및 양친매성 중합체성 안정제(2g)을 혼합하여 오일 상을 제조한다. 수성 상과 오일 상은 혼합하여 유중수 분산액을 형성한다. 분산액을 70℃에서 3시간 동안 가열하고, 진공 증류를 사용하여 분산액을 탈수시킨다. 여과하여 비드를 회수하고, 공기 건조시킨다.
- <97> 실시예 2
- <98> 아미노플라스틱 캡슐의 피복
- <99> 3급 부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 35중량% 및 메틸 메타크릴레이트 65중량%를 포함하는 피복 중합체를 35% 활성 함량의 알콜성 용매 속에서 열에 의해 제조한다. 중합체의 분자량은 25,000 내지 30,000이다. 아세트산을 함유하는 물을 첨가하고, 진공 증류에 의해 알콜성 용매를 제거하고, 중합체를 아민-아세테이트 형태로 전환시킨다.
- <100> 실시예 1의 생성물을 이소파르 이소파라핀성 용매에 재분산시킨다. 피복 중합체 및 부틸 아세테이트를 분산액과 혼합한다. 이어서, 분산액을 용매가 제거될 때까지 진공 증류시킨다. 모든 용매가 제거되면, 여과하여 비드를 회수하고, 공기 건조시킨다.
- <101> 실시예 3
- <102> 평가 연구는, 실시예 1 및 실시예 2의 생성물이 액상 세제 농축물에서 어떠한 시트르산도 방출하지는 않지만, 세척 주기 과정에서 물로 유사하게 희석시키면, 시트르산의 완전한 방출이 달성됨을 보여준다.
- <103> 실시예 4
- <104> 우레아 포름알데히드 아미노플라스틱 캡슐의 제조

- <105> 포름알데히드(37중량%/용적의 74g)의 수용액을 제조하고, 수산화나트륨을 사용하여 pH를 7.5로 조정한다. 우레아(4g)을 이 용액과 배합한다. 스펀(Span) 85 유화제(40ml) 및 석유 에테르(50ml, 용점 100 내지 120℃)를 포함하는 액체 파라핀(1,100ml)의 현탁 매질에 혼합물을 쏟아 붓는다. 혼합물을 가열하고, 82℃의 온도에서 2시간 동안 유지시키고, 교반하면서 질소 대기하에 유지한다. 이어서, 아세트산을 사용하여 생성물을 pH 5로 산성화시키고, 추가로 16시간 동안 교반한다. 비드를 경사분리하고, 물과 아세톤의 혼합물로 세척한다. 이어서, 염화암모늄(6%w/w)와 혼합하여 비드를 105℃에서 17시간 동안 후경화시킨다. 생성된 비드를 물과 아세톤의 혼합물로 세척한 다음, 진공하에 건조시킨다.
- <106> 실시예 5
- <107> 시트르산을 함유하는 포름알데히드 아미노플라스트 캡슐의 제조
- <108> 시트르산 6g을 수성 상에 포함시키는 것을 제외하고는 실시예 4를 반복한다.
- <109> 평가 연구는, 모든 시트르산이 캡슐화되었고 어떠한 시트르산도 세제 농축물과 유사한 고전해질 환경에서 방출되지 않음을 보여준다. 추가의 평가는, 당해 캡슐을 세척수 또는 세정수에서와 같이 보다 희석된 수성 환경에 노출시키는 경우, 캡슐이 파괴되어 모든 시트르산이 방출되었음을 보여준다.
- <110> 실시예 6
- <111> LCST 중합체로부터 코아세르베이션에 의한 미세캡슐의 제조
- <112> 청색 염료 0.1g을 10% 고체의 폴리비닐 알콜 용액[고세놀(Gohsenol) KP08]에 용해시켜 수성 상을 제조한다. 이것을, 30% 양친매성 안정제(본원에서 정의한 바와 같은 에틸렌계 불포화 소수성 및 친수성 단량체의 랜덤 공중합체) 1.7g 및 탄화수소 오일 300g을 포함하는 오일 상에 22℃에서 기계적 진탕하에 첨가한다. 5분 동안 진탕시킨 후, 평균 입자 직경이 약 200 μ 인 수성 상의 액적이 형성된다. 유중수 에멀전의 온도를 60℃로 상승시켜 폴리비닐 알콜 코아세르베이션을 도입함으로써 수-오일 계면에 피복물을 형성한다. 혼합물을 60℃에서 30분 동안 유지하여 코아세르베이트 피복 공정을 완결한다. 이어서, 50% 글루타르알데히드 용액 5ml를 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 유지한 다음, 80℃에서 추가로 1시간 동안 유지하여 폴리비닐 알콜 코아세르베이트를 경화시킴으로써 가교결합 반응을 완결한다.
- <113> 오일 중의 미세캡슐 현탁액을 냉각시키고, 미세캡슐을 여과하여 회수한다. 이어서, 미세캡슐을 광 현미경하에 검사한 결과, 코어 셸 구조의 존재가 명백히 나타났다.

도면

도면1

