



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

(11) 공개번호 10-2017-0091143  
 (43) 공개일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 77/02* (2006.01) *B29B 9/12* (2006.01)  
*C08J 3/12* (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)  
*C11D 11/00* (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C08L 77/02* (2013.01)  
*B29B 9/12* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7018238  
 (22) 출원일자(국제) 2015년11월30일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2017년06월30일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/078025  
 (87) 국제공개번호 WO 2016/087351  
 국제공개일자 2016년06월09일

(30) 우선권주장  
 14195598.9 2014년12월01일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
 67056)

(72) 발명자  
**크니젤 지몬**  
 독일 69469 바인하임 오버러 슈터즈플루스 22  
**클로케 필립**  
 독일 68167 만하임 칸나비히슈트라쎄 11  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**김진희, 김태홍**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **열가소성 폴리아미드 입자**

**(57) 요약**

열가소성 폴리아미드 입자는 하나 이상의 폴리아미드, 및  $2.5 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도를 갖는 하나 이상의 미립자 무기 충전제를 포함하고, 열가소성 폴리아미드 입자는  $1.65 \text{ g/cm}^3$  이상, 바람직하게는  $1.9 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도, 및 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 2 내지 10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 3 내지 8  $\mu\text{m}$ 의 최대 직경을 지닌 타원체 또는 대략 타원체 형상을 갖는다. 또한, 열가소성 폴리아미드 입자는 하나 이상의 폴리아미드, 및 10  $\mu\text{m}$  이상의 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값 및/또는 15  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 40  $\mu\text{m}$  이상의  $D_{90}$  값을 갖는 미립자  $\text{BaSO}_4$  충전제인 하나 이상의 무기 충전제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C08J 3/12* (2013.01)  
*C08K 3/0033* (2013.01)  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C08K 3/30* (2013.01)  
*C11D 11/0017* (2013.01)  
*C11D 3/3719* (2013.01)  
*C08K 2003/2227* (2013.01)  
*C08K 2003/3036* (2013.01)  
*C08K 2003/3045* (2013.01)

(72) 발명자

**쇠머 마르티나**

독일 67065 루트빅스하펜 안 데르 미탁스바이데 55

**에레트 프랑크**

독일 67158 엘러슈타트 모짜르트슈트라쎄 14

---

**디에트리히 마티아스**

독일 69469 바인하임 노이어 브루그베크 1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 폴리아미드, 및  $2.5 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도를 갖는 하나 이상의 미립자 무기 충전제를 포함하는 열가소성 폴리아미드 입자로서,  $1.65 \text{ g/cm}^3$  이상, 바람직하게는  $1.9 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도, 및 1 내지 100 mm, 바람직하게는 2 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 3 내지 8 mm의 최대 직경을 지닌 타원체 또는 대략 타원체 형상을 갖는 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 무기 충전제는 금속, 금속 산화물, 금속 염, 및 이들의 혼합물로부터, 바람직하게는  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  금속, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자 무기 충전제의 양은 열가소성 폴리아미드 입자를 기준으로 41 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제는  $10 \mu\text{m}$  이상의 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값을 갖는 미립자 충전제인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제는  $10 \mu\text{m}$  이상의 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값 및  $40 \mu\text{m}$  이상의  $D_{90}$  값을 갖는 미립자 충전제인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 무기 충전제는 10 내지  $25 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 15 내지  $25 \mu\text{m}$ 의 범위에 있는 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값 및/또는 40 내지  $120 \mu\text{m}$ 의 범위에 있는  $D_{90}$  값을 갖는 것인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 7

하나 이상의 폴리아미드 및 하나 이상의 무기 충전제를 포함하는 열가소성 폴리아미드 입자로서, 무기 충전제는  $10 \mu\text{m}$  이상의 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값 및/또는  $15 \mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $40 \mu\text{m}$  이상의  $D_{90}$  값을 갖는 미립자  $\text{BaSO}_4$  충전제인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,  $\text{BaSO}_4$ 의  $D_{50}$  값은 10 내지  $15 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 15 내지  $25 \mu\text{m}$ 의 범위에 있고/있거나,  $D_{90}$  값은 40 내지  $120 \mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 입자의 중형비는 1.2 미만인 열가소성 폴리아미드 입자.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 폴리아미드는 지방족 폴리아미드인 열가소성 폴리아미드 입자.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 하나 이상의 폴리아미드는 나일론-6, 나일론-6,6, 또는 이들 폴리아미드의 블렌드 또는 공중합체인 열가소성 폴리아미드 입자.

**청구항 12**

성분들을 압출하고 이어서 성형함으로써 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 폴리아미드 입자를 제조하는 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 성형은 펠릿화, 바람직하게는 수중 펠릿화인 방법.

**청구항 14**

세탁 공정에서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 폴리아미드 입자의 용도.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 더러운 텍스타일이, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 입자 및 액체 매질을 포함하는 클리닝 조성물의 존재 하에 그 텍스타일을 교반함으로써 클리닝되는 것인 용도.

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서, 더러운 텍스타일이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 폴리아미드 입자 및 세척수를 사용한 처리에 의해 클리닝되고, 상기 처리가 천공된 측벽 및 클리닝하고자 하는 텍스타일 1 kg 당 5 내지 50 L의 용적을 지닌 드럼을 포함하는 장치에서 수행되고, 상기 열가소성 폴리아미드 입자가 0.1:1-10:1의 범위에 있는 텍스타일에 대한 중량비로 사용되며, 상기 천공된 측벽을 지닌 드럼이 0.05 내지 900 g의 범위에 있는 g-포스(g-force)의 발생을 유도하는 속력으로 회전되는 것인 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 열가소성 폴리아미드 입자, 이 폴리아미드 입자의 제조 방법, 및 세탁 공정에서의 그 폴리아미드 입자의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 텍스타일의 클리닝에서의 폴리아미드 입자의 용도는 그 자체 공지되어 있다. WO 2012/056252는 텍스타일이 물에 의해 그리고 실린더 형상 및 구 형상을 갖고 0.5 내지 2.5 g/cm<sup>3</sup>의 범위에 있는 평균 밀도 및 5 내지 275 mm<sup>3</sup>의 범위에 있는 평균 부피를 갖는 중합체 입자에 의해 처리되는 개선된 세탁 및 클리닝 공정에 관한 것이다. 세탁에 사용되는 세척 드럼은 천공된 측벽을 가지며, 0.05 내지 900 g의 범위에 있는 g-포스(g-force)를 결과로 형성하도록 하는 속력으로 회전하게 된다. 적합한 것으로 기술된 중합체 입자는 폴리알킬렌, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 폴리우레탄을 기초로 한 발포형 또는 비발포형 입자이다. 특히 바람직한 것으로 지시되어 있는 것으로는 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트가 있다. 실린더 형상 또는 구 형상을 지닌 예시적인 폴리아미드 입자는 1.10 내지 1.16 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는다. 표 7에는, 1.16 내지 1.88 g/cm<sup>3</sup>의 범위에 있는 밀도를 지닌 구형 나일론-6,6 입자가 또한 기재되어 있으나, 그 입자의 밀도가 어떻게 유발될 수 있는지에 관해서는 지시되어 있지 않다. 입자 밀도 및 입자 크기 둘 다가 세탁 조작 후 입자의 회수에 영향을 미친다는 점에 대하여 추가 기술되어 있다.

[0003] 폴리아미드 입자가 텍스타일의 클리닝에서 사용될 때, 색 포집제 효과(color scavenger effect) 그리고 또한 세탁 효과에 대한 유의적인 지시 둘 다가 존재한다. 폴리아미드 입자를 사용하는 세탁 및 클리닝 공정의 목적은 동시적으로 개선된 세탁 효과를 달성하면서 사용되는 물, 에너지 및 세제의 수준을 감소시키는 것이다. 그 절차

의 환경, 예컨대 폴리아미드 펠릿의 복잡하지 않으면서 완전한 제거, 유사한 세척 주기 시간, 및 세척기의 가격은 종래의 세탁 절차에 매력적인 대안을 최종 사용자에게 제공해야 한다. 세탁 효과는 다수의 인자, 예컨대 작동 온도, 세제 포물레이션, 사이클 시간, 및 입자 특성에 의해 영향을 받게 된다.

[0004] 공지된 중합체 입자에 있어서, 세탁 조작의 종료 후 그 중합체 입자의 제거가 추가 개선 가능해야 한다. 게다가, 그 중합체 입자는 텍스타일을 부드럽게 처리하기 위해서 마모되지 않아야 한다.

**발명의 내용**

[0005] 본 발명의 목적은 세탁액 및/또는 세척액으로부터 용이하게 제거 가능하고 텍스타일에 대하여 마모적으로 작용을 하지 않은 상기 세탁 공정에서 사용하기 위한 중합체 입자를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 추가 목적에 따르면, 중합체 입자의 세탁 효과가 개선되어야 한다.

[0007] 양자의 목적은 종래 기술과의 비교시 개선된 세탁 특성을 나타내는 열가소성 폴리아미드 입자를 제공하는 것으로 일반화된 방식으로 표현될 수 있다.

[0008] 본 발명에 따르면, 그 목적들은 하나 이상의 폴리아미드, 및 2.5 g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 갖는 하나 이상의 미립자 무기 충전제를 포함하는 열가소성 폴리아미드 입자에 의해 달성되며, 여기서 열가소성 폴리아미드 입자는 1.65 g/cm<sup>3</sup> 이상, 바람직하게는 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 가지며, 그리고 1 내지 100 mm, 바람직하게는 2 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 3 내지 5 mm의 최대 직경을 지닌 타원체 또는 대략적 타원체 형상을 갖는다.

[0009] 본 발명에 따르면, 1.65 g/cm<sup>3</sup> 이상, 바람직하게는 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 가지며, 그리고 1 내지 100 mm, 바람직하게는 2 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 3 내지 8 mm, 예를 들면 3 내지 5 mm의 최대 직경을 지닌 타원체 또는 대략 타원체 형상을 갖는 열가소성 폴리아미드 입자는 세탁 조작 종료 후 용이하게 제거되고, 게다가 임의의 예리한 엷지를 갖고 있지 않기 때문에, 세탁하고자 하는 텍스타일에 대하여 마모적으로 작용을 하지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0010] 바람직하게는, 무기 충전제는 10 μm 이상의 입자 크기 분포의 D<sub>50</sub> 값을 갖는 미립자 충전제이다. 보다 바람직하게는, D<sub>50</sub> 값은 10 내지 25 μm의 범위에 있고, 가장 바람직하게는, 15 내지 25 μm의 범위에 있다.

[0011] 추가로, 매우 넓은 입자 크기 분포, 즉 2.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 3.5 μm 이상, 가장 바람직하게는 4.0 μm 이상의 스펠(span)을 지닌 충전제가 바람직하다.

[0012] 입자 크기 분포의 스펠은 D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> 및 D<sub>90</sub> 값을 기초로 하고, 입자 크기 분포의 넓이(breadness)를 기술한 것이다.

[0013] 스펠 = (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>

[0014] 각각 부피에 관한 D<sub>50</sub> 및 D<sub>90</sub>를 달성하는 방법은 레이저 회절(프라운호퍼 회절)에 의해 이루어진다. 특히 바람직한 방법은 맬버른으로부터 이용가능한 마스터사이저(예를 들면, 3000)를 이용한다. 측정 방법에서는, 미립자 무기 충전제가 액체 매질 중에 분산되는 것이 바람직하고, 바람직한 분산 방법은, 임의로 분산을 보조하는 소량의 계면활성제 또는 분산제를 사용하는 것과 함께, 30 초의 초음파 처리를 이용하는 것이다. 특히 바람직한 측정 방법이 문헌[Technics - New Materials 21 (2012) 11-20]에 기술되어 있다.

[0015] 추가로, 10 μm 이상, 바람직하게는 10 내지 25 μm 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 25 μm 범위의 입자 크기 분포의 D<sub>50</sub> 값, 바람직하게는 25 μm 초과, 보다 바람직하게는 45 μm 초과, 가장 바람직하게는 70 μm 초과의 1/2 피크 폭을 지닌 BaSO<sub>4</sub>의 입자 크기 분포를 갖는 BaSO<sub>4</sub> 충전제는 그 충전제의 규칙적인 타원체 형상을 특히 고 로딩 수준으로 갖는 충전된 열가소성 폴리아미드 입자를 유도하고 압출 공정에 의해 용이하게 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0016] 따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 폴리아미드 및 하나 이상의 무기 충전제를 포함하는 열가소성 폴리아미드 입자로서, 하나 이상의 무기 충전제는 10 μm 이상의 입자 크기 분포의 D<sub>50</sub> 값 및/또는 15 μm 이상, 바람직하게는 40 μm 이상의 D<sub>90</sub> 값을 갖는 미립자 BaSO<sub>4</sub> 충전제인 열가소성 폴리아미드 입자에 관한 것이다. 바람직하게는, D<sub>50</sub> 값은 10 내지 25 μm의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 15 내지 25 μm의 범위에 있다.

- [0017] D<sub>90</sub> 값은 15 μm 이상, 바람직하게는 40 μm 이상, 보다 바람직하게는 40 내지 120 μm의 범위이다.
- [0018] 상기 목적은 또한 성분들을 압출하고 이어서 성형함으로써 그러한 열가소성 폴리아미드 입자를 제조하는 방법에 의해 달성되며, 여기서 성형은 펠릿화인 것이 바람직하고, 수중 펠릿화인 것이 보다 바람직하다.
- [0019] 상기 목적은 또한 세탁 공정에서 상기 열가소성 폴리아미드 입자를 사용하는 것을 통해 달성되며, 바람직하게는 여기서 더러운 텍스타일은 폴리아미드 입자 및 액체 매질을 포함하는 클리닝 조성물의 존재 하에 텍스타일을 교반함으로써 클리닝된다.
- [0020] 임의의 특정 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 고 밀도를 지닌 클리닝 입자는 클리닝 절차의 종료에서 깨끗해진 기재로부터 보다 우수하게 분리되며, 그리고 조밀 충전제를 사용하는 것은 매우 우수한 클리닝 특성 및 재순환성을 제공하는 저 밀도 나일론 열가소성 물질의 사용을 여전히 허용하면서 그러한 것을 매우 효과적으로 달성하는 것으로 생각된다. 더구나, 10 마이크론 이상의 D<sub>50</sub> 값 및 15 마이크론 이상의 D<sub>90</sub> 값을 갖는 무기 충전제 입자를 사용하는 것은 그 입자 용융물 유동 특성 및 최종 형태 특성에 영향을 미치는 일 없이 열가소성 수지 내로 고 비율의 무기 충전제를 혼입하는 것을 가능하게 하므로, 역으로는 클리닝 입자를, 특히 보다 원하는 형상, 예컨대 타원체 및 구체 형상 및 보다 작은 크기, 예컨대 1 내지 10 mm 길이로, 제조하기에 적합한 방법을 찾는 것이 어렵거나 비현실적인 것으로 된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 용어 텍스타일은 섬유, 전형적으로 얇은 섬유를 포함하는 직물 재료를 의미하는 것이 바람직하다.
- [0022] 그 재료는 예를 들면 타월, 의류, 시트, 신발 또는 백의 형태로 존재할 수 있다. 적합한 의류의 예로는 셔츠, 바지, 스커트, 코트, 양말, 점퍼 등이 포함된다.
- [0023] 그 텍스타일은 임의의 적합한 재료의 섬유로부터 제조될 수 있다; 바람직하게는 텍스타일은 울, 셀룰로즈, 실크, 나일론, 폴리에스테르 또는 아크릴로 제조된 하나 이상의 섬유이거나 그 하나 이상의 섬유를 포함한다.
- [0024] 그 기재는 바람직하게는 더럽혀 있다. 더럽히는 오염물질의 예로는 체액 및 체내 생성물(예를 들면, 혈액, 땀, 때, 피지), 풀(grass), 식품(예를 들면, 계란, 초콜릿, 커리, 와인, 밀가루, 토마토), 음료(특히 과일 주스, 커피 및 차), 머드, 잉크(예를 들면, 펜 및 펠트 펜으로부터 유래된 잉크), 화장품(메이크업) 및 오일(예를 들면, 모터 오일)이 포함된다.
- [0025] 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자는 바람직하게는 2 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 3 내지 8 mm의 최대 직경을 지닌 타원체 형상 또는 대략 타원체 형상을 갖는다.
- [0026] 본 발명에 따르면, 타원체는 3차원 공간에서 구 표면(구)의 구조화 또는 압축된(아핀) 이미지로서 설명될 수 있는, 타원의 3차원 유사체인 것으로 이해된다. 데카르트 좌표 및 타원체의 대칭축에 따른 그 좌표축 x, y 및 z의 배향을 이용하면, 그 방정식은  $(x^2/a^2) + (y^2/b^2) + (z^2/c^2) - 1 = 0$ 일 수 있으며, 여기서 양의 실수 a, b 및 c는 반축의 길이에 대응한다. 반축의 상이한 길이에 있어서, 미분이 이루어질 수 있는 4가지 개별 사례가 존재한다:
  - [0027]  $a > b > c$ 는 3축 타원체를 유도한다.
  - [0028]  $a = b > c$ 는 평탄화된 타원체를 유도한다.
  - [0029]  $a = b < c$ 는 연장 또는 신장된 타원체를 유도한다.
  - [0030]  $a = b = c$ 는 구 형태를 유도한다.
- [0031] 반축 중 2개가 동일 길이를 갖는 경우, 이러한 2개의 반축에 의해 경간된(spanned) 상응하는 타원체는 원형 단면을 갖는다.
- [0032] 본 발명의 타원체는 예리한 엣지의 부재에 의해 구별된다; 대신에, 타원체는 모든 면들이 다듬어진다.
- [0033] 본 발명의 타원체에서, 반축 a, b 및 c의 길이는 자유롭게 선택될 수 있으며, 그러므로 그들은 순수 타원체 또는 아니면 구체 형상을 나타낼 수 있다. 상이한 길이의 반축 a, b 및 c는 상이한 직경을 결과로 유발할 수 있다. 본 발명에 따르면, 타원체 또는 열가소성 폴리아미드 입자는 3 내지 8 mm, 바람직하게는 4 내지 7 mm의 최대 직경을 갖는다. 여기서 그 최대 직경은 전형적으로 2번으로 타원체의 최장 반축이다. 그러므로, 최대 직경

은 타원체의 중심점을 통과하는 허축을 의미하며, 상기 축은 최장 길이를 갖는다.

- [0034] 본 발명에 따르면, 대략 타원체 형상은, 예를 들어 타원체의 표면 내의 돌출부 및 함입부의 결과로서, 이상적인 타원체의 형상으로부터 유도되는 형상이다. 타원체의 상응하는 돌출부 및 함입부 그리고 또한 타원체의 만곡부는 이들 지점에서 타원체의 변경된 직경을 유도한다. 본 발명에 따르면, 대략 타원체 형상은 이상적인 타원체의 상응하는 직경으로부터 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하로 벗어나 있는 타원체의 어느 임의적으로 선택된 위치에서 타원체의 직경을 특징으로 한다.
- [0035] 열가소성 폴리아미드 입자의 제조 과정에서, 특히 펠릿화 단계에서, 결과로 얻어지는 타원체의 반축의 길이에서의 특정한 분산이 빈번하게 존재한다. 매우 실질적으로 이상적인 타원체는 전형적으로 열가소성 폴리아미드를 임의의 형상으로 압축 성형, 사출 성형 또는 주조 성형하는 성형 방법에 의해 얻어진다.
- [0036] 성분들의 압축에 의한 본 발명의 바람직한 성형, 및 펠릿화, 바람직한 수중 펠릿화에 의한 후속적인 성형의 과정에서, 타원체 형상의 특정 분산 및 이상적인 형상으로부터의 편차가 존재한다.
- [0037] 특히 바람직한 타원체는 구체 형상으로부터 벗어나 있는 것들이다.
- [0038] 입자는 선호도가 증가하는 순서로 1.5, 1.4, 1.3, 1.28, 1.25, 1.22, 1.20, 1.17, 1.15 및 1.12 미만의 중형비를 갖는 것이 바람직하다. 물론, 최저 가능한 중형비는 1.0이다. 이러한 중형비는 보다 평활한 타원체/구체이고 세척 사이클의 종료에서 보다 우수하게 분리되는 형상에 상응한다. 그 중형비는 각 입자에 대한 최대 및 최소 직선 치수를 측정함으로써 계산된다. 이로부터 각 입자에 대한 중형비가 계산될 수 있으며, 이어서 다수 입자의 수 평균이 구해질 수 있다. 입자 최대 및 최소 직선 치수를 측정하기 위한 바람직한 방법은 베니어 캘리퍼를 사용함으로써 이루어진다.
- [0039] 바람직하게는, 클리닝 입자의 수 평균 크기 또는 중형비는 10개 이상, 보다 바람직하게는 20개 이상, 가장 바람직하게는 30개 이상의 클리닝 입자로부터의 측정 결과이다.
- [0040] 본 발명의 입자에 대한 중형비는 1.2 미만인 것이 가장 바람직하다.
- [0041] (대략) 타원체 형상 및 중형비는 시각적으로 측정될 수 있거나, 또는 바람직하게는 광학/디지털 영상화 방법에 의해 측정될 수 있으며, 이 영상화 방법에서는 예를 들면 입자 또는 이의 음영의 하나 이상의 디지털 이미지가 예를 들면 자동적으로 또는 컴퓨터 기반으로 분석된다. 예를 들면, 캄사이저(Retsch Technology)가 사용될 수 있으며, 그 캄사이저는 입자가 스크린 상에 투사하는 음영의 동적 이미지 분석을 위한 2개의 CCD-카메라 및 스트로보스코프 광을 이용한다.
- [0042] 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자는 하나 이상의 폴리아미드를 포함한다. 이 폴리아미드는 임의로 선택될 수 있다.
- [0043] 폴리아미드는 합성 장쇄 폴리아미드의 단독중합체 또는 공중합체인 것으로 이해되며, 그 합성 장쇄 폴리아미드는 필수 구성성분으로서 주요 중합체 사슬 내에 반복적으로 아미드 기를 갖는다. 그러한 폴리아미드의 예로는 나일론-6(폴리카프로락탐), 나일론-6,6(폴리헥사메틸렌아디프아미드), 나일론-4,6(폴리테트라메틸렌아디프아미드), 나일론-5,10(폴리헵타메틸렌아디프아미드), 나일론-6,10(폴리헥사메틸렌세바크아미드), 나일론-7(폴리에난토락탐), 나일론-11(폴리운데카노락탐) 및 나일론-12(폴리도데카노락탐)이 있다. 이러한 폴리아미드는 일반명 나일론을 지닌다.
- [0044] 폴리아미드는 원칙적으로 2가지 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0045] 아미노산으로부터의 중합에서와 같이, 디카르복실산 및 디아민으로부터의 중합에서, 출발 단량체 또는 출발 올리고머의 아미노 및 카르복실 말단 기는 서로 반응하여 아미드 기 및 물을 형성한다. 이어서, 그 물은 중합체 조성물로부터 제거될 수 있다. 카르복사미드로부터의 중합의 경우, 출발 단량체 또는 출발 올리고머의 아미노 및 아미드 말단 기는 서로 반응하여 아미드 기 및 암모니아를 형성한다. 이어서, 그 암모니아는 중합체 조성물로부터 제거될 수 있다.
- [0046] 폴리아미드의 제조에 적합한 출발 단량체 또는 출발 올리고머의 예로는 다음과 같은 것이 있다:
- [0047] (1) C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아미노산, 예컨대 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산 그리고 또한 이들의 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체 또는 육량체,
- [0048] (2) C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아미노산 아미드, 예컨대 6-아미노카프로아미드, 11-아미노운데칸아미드, 및 이들의 이량체, 삼

량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체,

[0049] (3) (3a) C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬렌디아민, 예컨대 테트라메틸렌디아민 또는 바람직하게는 헥사메틸렌디아민과 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>14</sub> 지방족 디카르복실산, 예컨대 세바크산, 테칸디카르복실산, 또는 아디프산, 그리고 또한 이들의 이량체, 삼량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체와의 반응 생성물,

[0050] (4) (3a)와 (4b) C<sub>8</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 디카르복실산 또는 그의 유도체(예를 들면, 염화물), 예컨대 2,6-나프탈렌디카르복실산, 바람직하게는 이소프탈산 또는 테레프탈산, 그리고 또한 이들의 이량체, 삼량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체와의 반응 생성물,

[0051] (5) (3a)와, (5b) a C<sub>9</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>9</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아릴지방족 디카르복실산 또는 이의 유도체(예를 들면, 염화물), 예컨대 o-, m- 또는 p-페닐렌디아세트산, 그리고 또한 이들의 이량체, 삼량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체와의 반응 생성물,

[0052] (6) (6a) C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 방향족 디아민, 예컨대 m- 또는 p-페닐렌디아민과, (3b) 그리고 또한 이의 이량체, 삼량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체와의 반응 생성물,

[0053] (7) (7a) C<sub>7</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아릴지방족 디아민, 예컨대 m- 또는 p-크실렌디아민과, (3b) 그리고 또한 이의 이량체, 삼량체, 사랑체, 오량체 또는 육량체와의 반응 생성물,

[0054] (8) C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아릴지방족 또는 바람직하게는 지방족 락탐, 예컨대 에난토락탐, 운데카노락탐, 도데카노락탐 또는 카프로락탐의 단량체 또는 올리고머, 그리고 또한 그러한 출발 단량체 또는 출발 올리고머의 단독중합체, 공중합체 또는 혼합물.

[0055] 여기서, 바람직하게 제시되어 있는 것으로는 중합시 폴리아미드 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-4,6, 나일론-5,10, 나일론-6,10, 나일론-7, 나일론-11, 나일론-12, 보다 구체적으로 나일론-6 및 나일론-6,6을 유도하는 출발 단량체 또는 출발 올리고머가 있다.

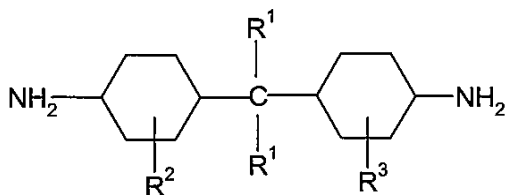
[0056] 게다가, 예를 들어 상승된 온도에서 1,4-디아미노부탄과 아디프산의 축합에 의해, 얻을 수 있는 폴리아미드(나일론-4,6)가 언급될 수도 있다. 이러한 구조를 지닌 폴리아미드에 대한 제조 공정이, 예를 들면 EP-A 38 094, EP-A 38 582, 및 EP-A 39 524에 기술되어 있다.

[0057] 폴리아미드의 제법은 통상적이거나, 자체 공지되어 있는 공정에 따라 실시할 수 있다. 따라서, 출발 단량체의 중합 또는 축중합이 통상적인 공정 조건 하에 수행될 수 있으며, 그 반응은 연속적으로 또는 불연속적으로 실시할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 언급된 단량체 또는 이의 성분 중 2 이상의 공중축합에 의해 제조되는 폴리아미드의 사용도 가능하며, 그 예로는 아디프산, 이소프탈산 또는 테레프탈산과 헥사메틸렌디아민의 공중합체, 또는 카프로락탐, 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민의 공중합체가 있다. 이러한 유형의 부분 방향족 코폴리아미드는 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도되는 단위 40 내지 90 중량%를 함유한다. 소 분율의 테레프탈산, 바람직하게는 사용된 총 방향족 디카르복실산의 10 중량% 이하의 테레프탈산이 이소프탈산으로 대체될 수 있거나, 또는 방향족 디카르복실산, 바람직하게는 카르복실기가 파라-위치에 있는 것으로 대체될 수 있다.

[0059] 한가지 부분 방향족 폴리아미드는 나일론-9T이고, 이것은 노난디아민 및 테레프탈산으로부터 유도된 것이다.

[0060] 단량체로서는 또한 환형 디아민, 예컨대 하기 일반식의 것들을 고려하는 것도 가능하다:



[0061]

[0062] 상기 식 중에서,

[0063] R<sup>1</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 기이고,

- [0064]  $R^2$ 는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 기 또는 수소이며,
- [0065]  $R^3$ 은 a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 기 또는 수소이다.
- [0066] 특히 바람직한 그러한 디아민으로는 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 또는 2,2-비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)프로판이 있다. 추가의 그러한 디아민으로는 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디아민 또는 이소포론디아민이 포함된다. 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도되는 단위 뿐만 아니라, 부분 방향족 공중합체로는  $\epsilon$ -카프로락탐으로부터 유도되는 단위 및/또는 아디프산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도되는 단위가 포함된다.
- [0067]  $\epsilon$ -카프로락탐으로부터 유도되는 단위의 분율은 50 중량% 이하, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 보다 구체적으로 25 내지 40 중량%이고, 반면에 아디프산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도되는 단위의 분율은 60 중량% 이하, 바람직하게는 30 내지 60 중량%, 보다 구체적으로 35 내지 55 중량%이다.
- [0068] 코폴리아미드는 또한  $\epsilon$ -카프로락탐의 단위 및 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 단위를 포함할 수 있다; 이러한 경우, 방향족 기가 없는 단위의 분율은 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상인 것으로 보장되어야 한다.  $\epsilon$ -카프로락탐으로부터 유도되는 단위 대 아디프산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도되는 단위의 비율은 여기서 임의의 구체적인 제한에 구속되지 않는다.
- [0069] 부분 방향족 코폴리아미드는, 예를 들면 EP-A-129 195 및 EP-A-129 196에 기술된 공정에 의해, 제조될 수 있다.
- [0070] 다음의 비결정적 일정은 언급된 폴리아미드 그리고 뿐만 아니라 본 발명의 의미 내에 속하는 추가 폴리아미드, 및 포함되는 단량체를 포함한다.
- [0071] AB 중합체:
- [0072] PA 4: 피롤리돈
- [0073] PA 6:  $\epsilon$ -카프로락탐
- [0074] PA 7: 에타노락탐
- [0075] PA 8: 카프틸로락탐
- [0076] PA 9: 9-아미노펠라곤산
- [0077] PA 11: 11-아미노운데칸산
- [0078] PA 12: 라우로락탐
- [0079] AA/BB 중합체:
- [0080] PA 46: 테트라메틸렌디아민, 아디프산
- [0081] PA 66: 헥사메틸렌디아민, 아디프산
- [0082] PA 69: 헥사메틸렌디아민, 아젤라산
- [0083] PA 610: 헥사메틸렌디아민, 세바크산
- [0084] PA 612: 헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산
- [0085] PA 613: 헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산
- [0086] PA 1212: 1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산
- [0087] PA 1313: 1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산
- [0088] PA 6T: 헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0089] PA 9T: 1,9-노난디아민, 테레프탈산
- [0090] PA MXD6: m-크실렌디아민, 아디프산
- [0091] PA 6I: 헥사메틸렌디아민, 이소프탈산

- [0092] PA 6-3-T: 트리메틸헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0093] PA 6/6T: (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0094] PA 6/66: (PA 6 및 PA 66 참조)
- [0095] PA 6/12: (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0096] PA 66/6/610: (PA 66, PA 6 및 PA 610)
- [0097] PA 6I/6T: (PA 6I 및 PA 6T)
- [0098] PA PACM 12: 디아미노디시클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0099] PA 6I/6T/PACM: PA 6I/6T + 디아미노디시클로헥실메탄
- [0100] PA 12/MACMI: 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0101] PA 12/MACMT: 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0102] PA PDA-T: 페닐렌디아민, 테레프탈산
- [0103] 본 발명에 따르면, 특히 바람직한 것으로는 지방족 폴리아미드의 사용이 있다. 이와 관련하여, 지방족 폴리아미드의 혼합물이 또한 사용될 수도 있다.
- [0104] 특히 바람직하게는, 하나 이상의 폴리아미드는 나일론-6, 나일론-6,6, 또는 이들 폴리아미드의 블렌드 또는 공중합체이다.
- [0105] 그러므로, 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리헥사메틸렌세바크아미드 및 폴리카프로락탐, 그리고 또한 코폴리아미드 6/66, 보다 구체적으로 분율 5 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위를 지닌 것(예를 들면, Ultramid<sup>®</sup> C33, BASF SE)이다. 추가로 적합한 폴리아미드는, DE-A 10313681, EP-A 1198491, 및 EP 922065에서 기술된 바와 같이, 물의 존재 하에 직접 중합으로서 공지되어 있는 것에 의해 헥사메틸렌디아민(PA 66)과 함께 예를 들어 아미노카프로니트릴(PA 6) 및 아디포니트릴과 같은 ε-아미노알킬니트릴로부터 얻을 수 있다.
- [0106] 본 발명에 따라 사용된 폴리아미드는, ISO 307에 따라 측정된, 90 내지 350 ml/g, 보다 바람직하게는 110 내지 240 ml/g의 범위에 있는 점도 지수를 갖는 것을 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자에서, 그러한 폴리아미드는 하나 이상의 미립자 무기 충전제와 조합되며, 여기서 미립자 무기 충전제는 2.5 g/cm<sup>3</sup> 이상, 바람직하게는 4 g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 갖는다. 그 밀도에 대한 상한은 바람직하게는 20 g/cm<sup>3</sup>, 보다 바람직하게는 10 g/cm<sup>3</sup>이다.
- [0108] 사용될 수 있는 미립자 무기 충전제는 본 발명에 따른 밀도를 가지며 그리고 열가소성 폴리아미드 입자에 임의의 불리한 특성을 부여하지 않거나, 열가소성 폴리아미드 입자를 사용하는 세탁 공정에 부정적으로 영향을 미치는 특성을 유도하는 임의의 적합한 물질이다. 제조 및 적용 조건 하에, 미립자 무기 충전제의 거동이 비활성이어야 한다.
- [0109] 미립자 무기 충전제 물질은 금속 염, 금속 산화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 세라믹, 금속, 합금 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 충전제이거나 그 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 그 무기 충전제는 금속 산화물, 금속 염, 금속 또는 합금이거나 이를 포함하는 것이 바람직하고, 금속 산화물 또는 금속 염이거나 이를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 금속 염이거나 그 금속 염을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0110] 바람직한 금속으로는 바륨, 비스무트, 크롬, 카드뮴, 구리, 코발트, 금, 철, 이리듐, 몰리브덴, 니켈, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 은, 텅스텐 및 주석이 포함된다.
- [0111] 바람직한 합금으로는 청동, 황동, 로즈 메탈(rose metal), 스틸 및 철 합금, 퓨터(pewter), 땀납, 니크롬 및 콘스탄탄이 포함된다.
- [0112] 바람직한 금속 염은 질산염, 탄산염, 탄산수소염, 수산화물, 인산염, 규산염, 인산수소염, 할로겐화물(특히 플루오르화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물), 아세트산염 및 황산염의 형태로 존재한다.
- [0113] 적합한 금속 염으로는 규산칼슘(특히, 울라스타나이트(wollastanite)), 탄산칼슘(특히, 백악), 규산마그네슘(특

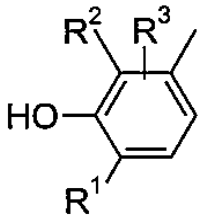
히, 탈크), 및 황산바륨(합성 또는 바라이트(barite))이 포함된다. 특히 바람직한 금속 염은 황산바륨이다.

- [0114] 적합한 금속 산화물로는 철 산화물(특히, 마그네타이트(magnetite)), 비스무트 산화물, 티탄 산화물, 알루미늄 산화물, 규소 산화물(특히, 석영)이 포함된다.
- [0115] 바람직하게는, 무기 충전제는 8 미만, 보다 바람직하게는 7 미만, 훨씬 보다 바람직하게는 6 미만, 훨씬 더 보다 바람직하게는 5 미만, 특히 4 미만의 모스 경도를 갖는다. 바람직하게는, 다이아몬드는 10의 모스 경도를 갖고, 황산바륨은 3의 모스 경도를 가지며, 석고는 2의 모스 경도를 갖는다. 비교적 낮은 모스 경도를 지닌 무기 충전제를 사용하는 것은 다수의 관점에서 도움을 준다. 첫째, 낮은 경도의 무기 충전제를 사용하는 것은 텍스타일에 손상을 야기하는 경향이 있는 텍스타일 기재 상의 바람직하지 못한 마모를 방지하는데 도움을 주는 것으로 생각된다. 추가로, 낮은 경도의 무기 충전제를 사용하는 것은 충전제와 폴리아미드의 고온 용융 혼합 및 압출에서 도움이 되는데, 왜냐하면 그것은 그 충전제가 그러한 물질을 혼합 및 압출하기 위해 사용된 장치를 연마, 마모 또는 손상시키는 것을 감소 또는 방지하기 때문이다.
- [0116] 그러한 충전제는 수 중에 용해되지 않아야 하거나, 단지 미량으로만 수 중에 용해되지 않아야 하며, 그리고 또한 물과의 임의의 반응을 나타내지 않아야 한다. 금속 또는 금속 산화물 또는 금속 황화물, 금속 황산염을 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 금속의 예로는 철이 있다.
- [0117] 적합한 금속 산화물의 예로는  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ 이 있다.
- [0118] 무기 충전제는  $BaSO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnS$  금속 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 바람직하다. 충전제로서는  $BaSO_4$ ,  $ZnS$  또는 양자의 혼합물이 사용되는 것이 특히 바람직하다. 특히 관련되는 것으로는 리토폰(Lithopone)이 있다. 그 리토폰은 황산바륨 및 황화아연의 공침전에 의해 생성된다. 가장 일반적으로 공침전은 동몰량의 황산아연 및 황화바륨을 조합으로써 수행된다. 이러한 경로는 29.4 중량%의  $ZnS$  및 70.6 중량%의  $BaSO_4$ 인 생성물을 제공한다.
- [0119] 충전제는 평활한 표면을 지니고 2 내지 10 mm, 바람직하게는 3 내지 5 mm의 최대 직경을 갖는 것이 바람직한 타원체의 제조를 허용하는 입자 크기를 갖는다. 그러므로, 충전제의 최대 직경은 당연히 타원체의 최소 직경 미만이어야 한다.
- [0120] 바람직하게는, 무기 충전제는 10  $\mu m$  이상, 보다 바람직하게는 10 내지 25  $\mu m$ 의 범위, 가장 바람직하게는 15 내지 25  $\mu m$ 의 범위의 입자 크기 분포의  $D_{50}$  값을 갖는다.
- [0121] 금속은 예를 들면 금속 비드의 형태로 사용될 수 있다. 고 밀도를 지닌 금속으로는 예를 들면 철 또는 텅스텐이 있다.
- [0122] 고 밀도를 지닌 금속 산화물로는 예를 들면  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ 가 있다.
- [0123] 완성된 열가소성 폴리아미드 입자를 기초로 한 미립자 무기 충전제의 양은 41 내지 80 중량%인 것이 바람직하고, 50 내지 80 중량%인 것이 보다 바람직하다. 잔류 분율은 하나 이상의 폴리아미드 및 임의의 다른 성분들에 의해 설명된다.
- [0124] 바람직하게는, 클리닝 입자는 선호도가 증가하는 순서로 적어도 40 부피%, 45 부피%, 50 부피% 및 55 부피%의 폴리아미드를 포함한다. 본 발명자들은 너무 적은 열가소성 폴리아미드가 존재하는 경우, 바람직한 형상, 특히 구체 및 타원체를 갖는 클리닝 입자를 제조하는 것이 어렵게 된다는 점을 발견하게 되었다. 또한, 클리닝 입자는 너무 적은 폴리아미드가 클리닝 입자 내에 존재할 때 부서질 수 있다. 바람직하게는, 선호도가 증가하는 순서로 클리닝 입자는 90 부피% 이하, 85 부피% 이하, 80 부피% 이하, 75 부피% 이하, 70 부피% 이하, 65 부피% 이하 및 60 부피% 이하의 폴리아미드를 포함한다. 본 발명의 발명자는 너무 많은 폴리아미드가 존재하는 경우, 아래에서 언급된 바와 같은 바람직한 평균 밀도를 갖는 클리닝 입자를 얻는 것이 어렵게 되고, 이로써 보다 바람직한 분리 및 클리닝 성능 특성이 또한 달성되지 않는다는 점을 발견하였다. 그 입자 내의 폴리아미드의 부피%는 종래 기술에서 통상적인 적합한 분석 도구에 의해 측정될 수 있고/있거나, 마찬가지로 종래 기술에서 통상적인 적합한 분석 도구를 이용하는, 입자 내의 폴리아미드의 질량% 및 입자의 밀도의 측정으로부터 유도될 수 있다.
- [0125] 클리닝 입자 내 폴리아미드의 부피%를 달성하기에 적합한 방법은 회화(ashing) 및 용매 추출을 포함한다. 그 회화는 약 500°C 초과 온도에서 공기에서 수행하는 것이 바람직하다. ASTM D2584, D5630 및 ISO 3451을 비롯한 공

지된 표준 방법들 중 임의의 방법이 적용될 수 있다. 초기  $V_I$  및 최종 회화  $V_{FA}$  부피는 비중측정에 의해, 바람직하게는 헬륨 가스 비중측정에 의해 달성될 수 있다. 폴리아미드의 부피%는  $(V_I - V_{FA})/V_I$ 로 제시될 수 있다. 피크노미터의 한가지 적합한 예로는 마이크로메리틱스(Micromeritics)에 의해 쿼타크로메 마이크로피크노미터(Quantachrome micropycnometer)로서 시판되고 있는 것이 있다. 용매 추출은 클리닝 입자의 알려진 부피에 대하여 수행될 수 있다. 바람직한 용매로는 농축 황산, 레조르시놀, 크레졸, 페놀, 클로로페놀, 크실레놀 및 특히 포름산이 포함된다. 클리닝 입자는 이들 용매 중 임의의 용매를 사용하여, 전형적으로 약 16 시간 동안 환류 하에 추출될 수 있다. 잔류하는 미추출된 물질이 건조될 수 있다. 초기  $V_I$  및 그 건조된 미추출  $V_{UE}$  물질의 부피는 피크노미터에 의해, 특히 헬륨 피크노미터에 의해 측정될 수 있다. 따라서, 폴리아미드의 부피%는  $(V_I - V_{UE}) / V_I \times 100$ 에 의해 주어진다.

- [0126] 미립자 무기 충전제는 열가소성 폴리아미드 입자가  $1.65 \text{ g/cm}^3$  이상, 바람직하게는  $1.9 \text{ g/cm}^3$  이상, 보다 바람직하게는  $2.0 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도를 갖도록 하는 양으로 사용된다. 열가소성 폴리아미드 입자의 밀도에 대한 상한은 처음에 제한적이지 않는다. 바람직한 상한은 열가소성 폴리아미드 입자의 밀도에 대하여  $4 \text{ g/cm}^3$ , 보다 바람직하게는  $3 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0127] 본 발명의 열가소성 입자는 통상적인 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 항산화제, 열적 분해 및 자외선 광에 의한 분해를 억제하는 제제, 활제, 및 이형제, 착색제, 예컨대 안료, 조색제, 가소제 등을 포함할 수 있다.
- [0128] 따라서, 본 발명의 입자는 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 활제를 포함할 수 있다.
- [0129] 바람직한 것으로는 Al, 알칼리 금속, 및 10 내지 44개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 12 내지 44개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 알칼리 토금속 염 또는 에스테르 또는 아미드가 있다.
- [0130] 금속 이온은 알칼리 토류, Zn 및 Al인 것이 바람직하고, Ca 또는 Mg인 것이 특히 바람직하다.
- [0131] 바람직한 금속 염은 Ca 스테아레이트 및 Ca 몬타네이트, 그리고 또한 Al 스테아레이트이다.
- [0132] 상이한 염들의 혼합물이 또한 사용될 수 있으며, 이러한 경우 그 혼합 비율은 임의적이다.
- [0133] 카르복실산은 일염기성 또는 이염기성일 수 있다. 그 예로는 펠라곤산, 팔미트산, 라우르산, 마가린산, 도데칸디산, 베헨산, 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산 및 몬탄산(30 내지 40개의 탄소 원자를 지닌 지방산들의 혼합물)이 포함된다.
- [0134] 지방족 알콜은 1가 내지 4가 일 수 있다. 그 알콜의 예로는 n-부탄올, n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 및 펜타에리트리톨이 있으며, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 바람직하다.
- [0135] 지방족 아민은 일작용성 내지 삼작용성일 수 있다. 그의 예로는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디(6-아미노헥실)아민이 있으며, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 에스테르 또는 아미드는 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌디아민 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헤네이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트이다.
- [0136] 상이한 에스테르 또는 아미드의 혼합물, 또는 조합된 에스테르와 아미드가 사용될 수 있으며, 이러한 경우 그 혼합비는 임의적이다.
- [0137] 본 발명의 입자는 항산화제, 예컨대 입체 장애형 페놀을 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [0138] 적합한 입체 장애형 페놀은 원칙적으로 페놀 고리 상에 하나 이상의 입체적 벌크한 기를 갖는 페놀 구조를 지닌 모든 화합물이다.

[0139] 고려된 화합물의 예로는 하기 화학식의 것들이 바람직하다:



[0140]

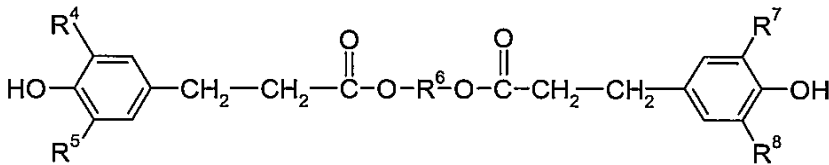
[0141] 상기 식 중에서,

[0142] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬 기, 치환된 알킬 기, 또는 치환된 트리아졸 기이고, 여기서 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으며, R<sup>3</sup>은 알킬 기, 치환된 알킬 기, 알콕시 기 또는 치환된 아미노 기이다.

[0143] 언급된 항산화제 유형은, 예를 들면 DE-A 27 02 661(US-4 360 617)에 기술되어 있다.

[0144] 바람직한 입체 장애형 페놀의 추가 군은 치환된 벤젠카르복실산으로부터, 보다 구체적으로 치환된 벤젠프로피온산으로부터 유도된다.

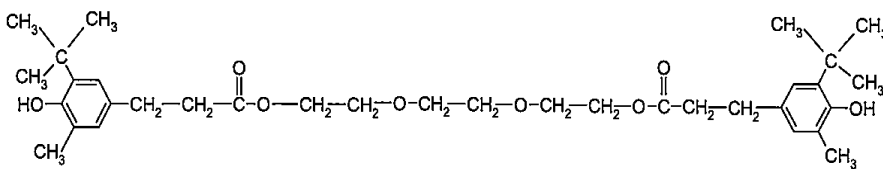
[0145] 이러한 부류의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식의 화합물의 것들이다:



[0146]

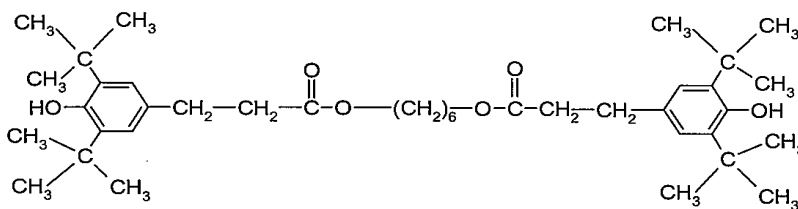
[0147] 상기 식 중에서, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, 및 R<sup>8</sup>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 기이고, 결과적으로 치환될 수 있으며(그들 중 하나 이상은 입체적 벌크한 기임), R<sup>6</sup>은 주요 사슬에서 또한 C-O 결합도 가질 수 있는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 라디칼이다.

[0148] 이러한 화학식에 정합하는 바람직한 화합물로는 하기의 것들이 있다:



[0149]

[0150] (Irganox<sup>®</sup> 245, BASF SE)



[0151]

[0152] (Irganox<sup>®</sup> 259, BASF SE)

[0153] 입체 장애형 페놀의 예로서는 전반적으로 하기의 것을 언급할 수 있다:

[0154] 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 디스테아릴 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스폰이트, 2,6,7-트리옥사-1-포스파-바이시클로[2.2.2]옥트-4-일메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐-3,5-디스테아릴티오펠트리아질아민, 2-

(2'-히드록시-3'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질디메틸아민.

- [0155] 매우 효과적인 것으로 입증되고 결과적으로 바람직하게 사용되는 것은 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페놀)프로피오네이트](Irganox® 259), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페놀)프로피오네이트], 그리고 또한 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드((Irganox® 1098) 및 상기 언급된 Irganox® 245(BASF SE)이다.
- [0156] 특정 사례에서, 페놀성 히드록실 기에 대한 오르토 위치에서 1개 이하의 입체 장애형 기를 갖는 입체 장애형 페놀은, 특히 장기간에 걸쳐 확산 광에서 저장시 색 안정성을 평가할 때, 매우 유리한 것으로 입증되었다.
- [0157] 바람직한 항산화제의 또다른 군으로는 일명 구리 안정화제가 있으며, 이것은 0.02 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0158] 이러한 구리 안정화제는 일반적으로 2가지 성분으로 구성되며, 여기서 2가지 성분은 구리 화합물과 특정 할로겐 염의 혼합물이다. 통상적인 구리 화합물은 구리(I) 할라이드 그리고 또한 구리 염, 예컨대 아세트산구리, 황산구리 또는 스테아르산구리, 및 예를 들면 구리 아세틸아세토네이트로서, 구리 착물이다. 이러한 화합물이 항산화제로서 효과적이기 위해서, 매우 과량의 할로겐 화합물이 첨가되어야 한다. 여기서, 보다 구체적으로는 요오드화칼륨 뿐만 아니라 브롬화칼륨이 사용된다. 사용된 양은 구리:할로겐 몰비가 1:5-15가 되도록 통상적으로 선택된다. 첨가를 위한 권장량은 일반적으로 30 내지 200 ppm의 구리이다. 게다가, 착물 리간드 트리페닐포스핀, 머캅토벤즈이미다졸, 아세틸아세토네이트, 및 글리신을 지닌 구리 착물이 바람직하다. 특히 바람직한 리간드는 트리페닐포스핀 및 머캅토벤즈이미다졸이다.
- [0159] 사용된 바람직한 구리 착물은 통상적으로 구리(I) 이온과 포스핀 화합물 또는 머캅토벤즈이미다졸 화합물의 반응에 의해 형성된다. 이러한 착물은, 예를 들면 구리(I) 할라이드의 클로로포름 현탁액과 트리페닐포스핀의 반응에 의해, 얻어질 수 있다((G. Kosta, E. Reisenhofer, and L. Stafani, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 2581). 또한, 따라서 구리(I) 첨가 화합물을 얻기 위해서 트리페닐포스핀과의 환원성 반응으로 구리(II) 화합물을 처리하는 것도 가능하다(F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).
- [0160] 적합한 착물의 예는 하기 화학식에 의해 표시될 수 있다:
- [0161]  $[Cu(PPh_3)_3X]$ ,  $[Cu_2X_2(PPh_3)_3]$ ,  $[Cu(PPh_3)X]_4$ , 및  $[Cu(PPh_3)_2X]$
- [0162] 식 중에서, X는 Cl, Br, I, CN, SCN, 또는 2-MBI로부터 선택된다.
- [0163] 항산화제 및 열 안정화제의 예로는 입체 장애형 페놀 및/또는 포스파이트 및 아민(예를 들면, TAD), 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예컨대 디페닐아민, 이들 군의 다양한 치환된 대표예들 및 이들의 혼합물이 있으며, 이들은 열가소성 성형 배합물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 농도로 사용된다.
- [0164] 성형 배합물을 기준으로 2 중량% 이하의 양으로 일반적으로 사용된 UV 안정화제로서는 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이 언급될 수 있다.
- [0165] 착색제로서는 무기 안료, 예컨대 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철, 및 카본 블랙, 그리고 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 퍼릴렌, 그리고 또한 염료, 예컨대 안트라퀴논이 첨가될 수 있다.
- [0166] 고려된 조색제로는 나트륨 페닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소 또는 탈크가 포함된다.
- [0167] 공지된 폴리아미드 입자와 비교하여, 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자는 세척 조작에서 사이클 종료 후 개선된 제거 특성을 나타낸다. 게다가, 그 입자는 예리한 엷지를 갖지 않기 때문에 마모적이지 않고, 유리한 세탁 특성을 나타낸다.
- [0168] 열가소성 폴리아미드 입자는 성분들의 압출, 및 후속적인 성형에 의해 제조되며, 여기서 성형은 펠릿화, 예를 들면 보다 구체적으로 수중 펠릿화일 수 있다.
- [0169] 이러한 경우, 다른 무엇보다 먼저, 열가소성 폴리아미드 입자의 성분들이 서로 혼합된다.
- [0170] 성분들이 혼합되는 순서는 임의적이다. 예를 들면, 후속적인 압출과 더불어, 통상적인 혼합 장치, 예컨대 스크류 압출기, 바람직하게는 트윈-스크류 압출기, 브라벤더(Brabender) 혼합기 또는 밴버리(Banbury) 혼합기, 그리

고 또한 혼련 장치에서 출발 성분들의 혼합에 의한 성형 배합물의 제조가 가능하다. 압출을 수행한 후, 그 압출물이 냉각 및 분쇄된다. 혼합 성분들의 순서가 다양할 수 있다; 따라서, 2가지 또는 임의로 3가지 성분이 예비 혼합될 수 있다. 또한, 모든 성분들을 함께 혼합하는 것도 가능하다.

- [0171] 극도로 균일한 혼합을 얻기 위해서는, 강력한 공혼합(commixing)이 유리하다. 이를 위해서, 일반적으로 언급하자면, 240-350℃, 바람직하게는 245-310℃의 온도에서 0.2-30분의 평균 혼합 시간이 요구된다. 압출을 수행한 후, 그 압출물은 일반적으로 냉각 및 분쇄된다.
- [0172] 펠릿화, 보다 구체적으로 수중 펠릿화는 2 내지 10 mm, 바람직하게는 3 내지 5 mm의 최대 직경을 지닌 본 발명의 타원체 또는 대략 타원체 형상을 유도한다. 펠릿화 공정, 보다 구체적으로 수중 펠릿화에 관한 설명에 대해서는 WO 2004/080679를 참조할 수 있다: 그 공정의 제1 단계에서는, 중합체 용융물이 압출기로부터 다이로 통과가압된다. 사용될 수 있는 그 다이의 예로는 친공된-플레이트 펠릿화 다이, 예컨대 원형-정렬 펠릿화 다이가 있다. 고려된 펠릿화 다이로는 일반적으로 가열된 펠릿화 다이, 예컨대 중심/주변 가열을 구비한 것, 가열된 채널 유형의 것, 또는 열 교환기 유형의 것이 있다. 이들 중 특히 바람직하게 제시된 것은 가열된-채널 유형 및 열 교환기 유형이다.
- [0173] 본 발명에 따르면, 바람직하게는 중합체 용융물은 액체 냉매에 의해 침수된 절단 챔버에서 가압된다. 그 절단 챔버는, 예를 들면 펠릿화 다이로서, 다이 및 중합체 용융물을 분쇄하는데 사용된 장치를 둘러싸고 있다. 절단 챔버의 크기 및 형상은 원칙적으로 자유롭게 선택될 수 있으며, 실제적인 고려사항, 예컨대 펠릿화 다이의 크기, 나이프의 기하구조, 절단 챔버를 통해 수송하고자 하는 냉각제의 양, 또는 중합체의 처리량에 따라 좌우된다.
- [0174] 사용된 냉각제는 일반적으로 물이다. 원칙적으로, 광학 투명한 임의의 물, 예를 들면 여과된 강물, 탈염수 또는 우물 물과 같은 것을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 다른 냉각제, 예컨대 1가 또는 다가 알콜, 예를 들면 글리콜, 실리콘 오일 또는 파라핀이 또한 사용될 수 있다.
- [0175] 한가지 바람직한 실시양태에 따르면, 냉각제는 대기압에서 사용된다. 이러한 경우, 냉각제의 온도는 일반적으로 60 내지 95℃이다. 냉각제 온도는, 예를 들면 80 내지 90℃의 범위와 같이 70 내지 95℃의 범위, 보다 구체적으로 80 내지 95℃의 범위인 것이 바람직하다. 그러나, 또다른 바람직한 실시양태에 따르면 냉각제는 또한 증가된 압력 하에서 사용될 수 있다. 따라서, 냉각제는 130℃ 이하에서, 예를 들면 증가된 압력 하에 60 내지 130℃, 바람직하게는 70 내지 100℃, 보다 구체적으로 80 내지 98℃의 범위에 있는 온도에서 이용될 수 있다.
- [0176] 그러므로, 그 압력은 예를 들면 1 내지 8 bar과 같이 10 bar 이하인 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 압력은 1 내지 4 bar, 바람직하게는 1 내지 3 bar, 보다 구체적으로 1 내지 2 bar의 범위일 수 있다. 바람직한 실시양태들 중 하나의 실시양태에 따르면, 절단 챔버에서 냉각제는 1.1 bar 이상의 압력 하에 존재한다. 이는, 예를 들면 물이 냉각제로서 사용될 때와 같이, 예를 들어 냉각제가 낮은 비등점을 가질 때에 특히 바람직한다. 이는 100℃ 초과 냉각제 온도로 작동하고자 의도한 것이다.
- [0177] 제2 단계에서는, 중합체 용융물이 분쇄된다. 이를 위해서, 절단 장치, 예컨대 회전 나이프가 구비될 수 있다. 이러한 경우, 멀티-암 회전 나이프를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 예컨대 50개 이하와 같이 6개, 8개, 12개, 14개 또는 그 이상의 회전 나이프를 지닌 나이프 헤드가 사용된다(이들 갯수는 반드시 우수일 필요가 없다). 그 회전 나이프는 다이의 전방에서, 예를 들면 가열된 다이 플레이트의 전방에서 절단 챔버에서 회전하도록 일반적으로 장입된다. 회전 속도는, 예를 들면 분당 300 내지 5000 회전수의 범위로 설정되어 있다. 그 나이프들의 세팅은 수동식으로, 공압식으로 또는 유압식으로 수행될 수 있거나, 또는 스프링 힘에 의해 자동적으로 수행될 수 있다. 이들 수단은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0178] 중합체 용융물의 배출과 이 용융물의 분쇄 사이의 시간은 일반적으로 매우 짧다. 본 발명에 따르면, 그 시간은 20 ms 이하, 바람직하게는 10 ms 이하, 보다 구체적으로 5 ms 이하에 이른다. 다이로부터의 배출 시 그 중합체 용융물의 온도가 일반적으로 150 내지 350℃, 바람직하게는 180 내지 320℃, 보다 구체적으로 200 내지 300℃의 범위에 있기 때문에, 절단 동안 중합체 용융물의 온도는 일반적으로 배출 온도보다 10 내지 20℃ 이하이다.
- [0179] 본 발명에 따르면, 제2 단계에서 얻어지는 펠릿은 제3 단계에서 냉각된다. 여기서, 바람직한 냉각 속도는 중합체의 성질에 따라 좌우된다. 본 발명에 따르면, 냉각 속도는 2 내지 30℃/s, 바람직하게는 5 내지 20℃/s의 범위, 보다 구체적으로 8 내지 15℃의 범위이다. 냉각 단계 동안, 펠릿 대 냉각제의 부피비는 일반적으로 0.03:1 내지 0.12:1, 바람직하게는 0.06:1 내지 0.1:1이다. 일반적으로, 제3 단계후 펠릿의 외부 온도는 100 내지 200℃. 바람직하게는 100 내지 150℃인 것이 바람직하다. 이 온도는 샘플의 한정된 양을 취하고, 응집성 냉각제를

제거하며, IR 챔버에 의한 온도를 측정함으로써 결정될 수 있다.

- [0180] 펠릿을 냉각하는데 사용된 냉각제는 중합체 용융물이 가압되고 분쇄되는 것과 동일한 것이 바람직하다. 공정의 제3 단계는 침수된 절단 챔버의 외부에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0181] 펠릿이 냉각되는 동안, 펠릿은 동시에 건조 장치로 수송되는 것이 바람직하다. 열은 전체 수송 섹션 전반에 냉각 매질로부터 제거될 수 있다. 대안으로, 열은 단지 수송 섹션의 부분에서만 냉각 매질로부터 제거될 수 있다. 한가지 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 열은 수송 섹션의 제1 부분에서 냉각 매질로부터 제거되지 않고, 열은 제2 부분에서 냉각 매질로부터 제거된다. 제1 부분의 길이는 전체 수송 섹션의 80% 이하일 수 있으며, 그 길이는 예를 들면 전체 수송 섹션의 3/4 이하일 수 있다.
- [0182] 펠릿은, 예를 들면, 전문 문헌에서 기술된 유형의 통상적인 건조 장치에서 건조될 수 있다. 적합한 건조 장치의 예로는 원심분리 건조기 또는 유동층 건조기가 있다. 특히 바람직한 건조 장치는, 건조 공정을 지원하기 위해서, 제3 단계 후 펠릿 내에 존재하는 잔열을 부수적으로 이용하는 것이 가능한 장치이다.
- [0183] 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자는 세탁 및 클리닝 공정에서, 바람직하게는 텍스타일의 클리닝을 위한 세탁 및 클리닝 공정에서 사용된다.
- [0184] 적합한 세탁 및 클리닝 공정은 자체 공지되어 있으며, 예를 들면 WO 2007/128962, WO 2010/0949959, WO 2011/064581, WO 2011/098815, WO 2010/128337, WO 2012/056252, WO 2012/035342, WO 2012/035343 및 WO 2012/095677에 기술되어 있다.
- [0185] 한가지 바람직한 세탁 및 클리닝 공정에서, 세탁 공정에서 깨끗하게 되지 못한 텍스타일은 본 발명의 열가소성 폴리아미드 입자 및 세척수를 사용한 처리에 의해 클리닝되는데, 여기서 그 처리는 천공된 측벽 및 클리닝하고자 하는 텍스타일 kg 당 5 내지 50 L의 용적을 지닌 드럼을 포함하는 장치에서 수행되고, 열가소성 폴리아미드 입자는 0.1:1-10:1의 범위에 있는 텍스타일에 대한 중량비로 사용되며, 천공된 측벽을 지닌 드럼은 0.05 내지 900 g의 범위에 있는 g-포스(g-force)의 발생을 유도하는 속력으로 회전된다.
- [0186] 그 공정에 대한 보다 상세한 설명에 대해서는, 특히 WO 2012/056252를 참조할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 특허의 청구항 제1항, 제31항 및 제35항에 지시된 공정 단계를 수행하는 것이 가능하다.
- [0187] 그 공정을 수행하기에 적합한 장치는 회전가능한 클리닝 챔버 및 상기 정의된 바와 같은 클리닝 입자를 함유하기에 적합한 입자 저장 탱크를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0188] 바람직하게는, 상기 장치는 다음의 부품들 중 하나 이상을 포함한다:
- [0189] i. 제어기;
- [0190] ii. 디스플레이;
- [0191] iii. 솔레노이드 밸브;
- [0192] iv. 공압 밸브.
- [0193] 상기 장치는 제어기를 포함하는 것이 바람직하다. 그 제어기는 사용자가 원하는 클리닝 사이클 및/또는 원하는 클리닝 조건을 선택할 수 있고 이어서 제어기가 그 원하는 사이클을 수행하고/하거나 그 원하는 클리닝 조건을 달성하도록 세척 장치를 자동적으로 제어하도록 구성되는 것이 바람직하다. 제어기는 전자 제어기인 것이 바람직하다.
- [0194] 상기 장치는 디스플레이를 포함하는 것이 바람직하다. 그 디스플레이는 전자 디스플레이인 것이 바람직하다. 적합한 디스플레이의 예로는 액정 및 발광 다이오드 디스플레이를 내장하고 있는 것들이 포함된다. 바람직하게는, 디스플레이는 예를 들어 제어기 상에서 사용자에게 의해 선택된 클리닝 사이클 및/또는 클리닝 조건을 포함하는 정보를 나타낸다.
- [0195] 상기 장치는 하나 이상의 셀레노이드 밸브 및/또는 하나 이상의 공압 밸브를 포함할 수 있다. 이들 밸브는, 예를 들어 장치 내로의 깨끗한 액체 매질의 입구, 장치로부터의 더러운 액체 매질의 출구 및/또는 기체 내로의 클리닝 조성물(예컨대, 세제) 내의 임의 성분들의 도입을 제어할 수 있다.
- [0196] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다.
- [0197] **실시예**

[0198] 1. 원료:

[0199] - Ultramid<sup>®</sup> B40은 폴리아미드(PA6)(BASF SE)이다. 이것은 250 ml/g의 점도 지수를 갖는다. Ultramid C33은 폴리아미드(PA6.66)(BASF SE)이다. 이것은 195 ml/g의 점도 지수를 갖는다.

[0200] - Ultramid B27은 폴리아미드(PA6)(BASF SE)이다. 이것은 150 ml/g의 점도 지수를 갖는다.

[0201] - Blanc Fixe<sup>®</sup> N은 황산바륨의 유형(Sachtleben)이다. 인용된 실시예에서, 황산바륨은 밀도를 증가시키는데 사용된다. 사용된 Blanc Fixe<sup>®</sup> N의 총 밀도는 4.5 g/ml이고; 입자 크기의 D<sub>50</sub> 값은 5.8 μm이다.

[0202] - Portaryte<sup>®</sup> D150은 황산바륨의 유형(Sibelco)이다. 인용된 실시예에서, 황산바륨은 밀도를 증가시키는데 사용된다. 입자 크기의 D<sub>50</sub> 값은 13.3 μm이다.

[0203] - Portaryte<sup>®</sup> B40/10은 황산바륨의 유형(Sibelco)이다. 인용된 실시예에서, 황산바륨은 밀도를 증가시키는데 사용된다. 입자 크기의 D<sub>50</sub> 값은 15.7 μm이다.

[0204] 점도 지수는 DIN ISO 307에 따라 96% 황산 중에서 측정하였다.

[0205] BaSO<sub>4</sub> 충전제의 입자 크기 분포는 맬버른의 마스터사이즈 3000를 사용하는 레이저 회절 방법(프라운호퍼 회절)에 의해 분석되었다. 샘플은 30 초 동안 초음파 공급원으로 처리된 증류수 중에 분산하였다.

표 1:

	D <sub>10</sub> [μm]	D <sub>50</sub> [μm]	D <sub>90</sub> [μm]	D <sub>97</sub> [μm]	스팬(Span)
Blanc Fixe N	1.7	5.8	13.2	19.0	1.98
Portaryte B40/10	8.8	15.8	26.5	32.2	1.12
Portaryte D150	2.0	13.3	65.9	149.0	4.80

[0206]

[0207] 배합:

[0208] 폴리아미드는 270-340℃의 용융 온도에서 트윈-스크류 압출기에서 하기 열거된 첨가제와 함께 압출하였다. 그 첨가제는 중력 계량 저울을 사용하여 측부 공급부를 통해 계량하였다. 그 트윈-스크류 압출기에 이어서 수중 펠릿화를 수행하였는데, 그 수중 펠릿화는 WO 2004/080679의 실시예 1에 기술되어 있는 바와 같이 수행하였다. 입자 형상 및 특성은 하기 표 2에서 확인할 수 있다.

표 2:

	참고 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10
Ultramid B40 [wt. %]	100									
Ultramid B27 [wt. %]			40	35	30	40	35	30		30
Ultramid C33 [wt. %]		50							25	
Blanc Fixe N [wt. %]		50	60	65	70					
Portaryte D150 [wt. %]						60	65	70	75	
Portaryte B40/10										70
질적 형상	매우 우수	매우 우수	OK	OK	OK	매우 우수	매우 우수	매우 우수	매우 우수	OK
최소 직경 [mm]	3.42 7	3.50 9	3.61 9	3.111	3.189	4.004	3.957	3.910	4.009	3.12
최대 직경 [mm]	4.00 9	4.00 8	4.62 2	4.623	4.333	4.187	4.29	4.300	4.647	3.94
중형 비	1.17 2	1.14	1.28 0	1.505	1.372	1.048	1.086	1.10	1.162	1.26
밀도 [g/ml]	1.13	1.78	2.01	2.15	2.31	1.98	2.10	2.15	2.39	2.11

[0209]

측정:

[0210]

전체 중합체 입자 형상의 평가는 다음과 같이 시각적으로 수행한다:

[0211]

매우 우수: 전체 형상은 타원체이고, 중형비는 < 1.2이다.

[0212]

OK: 전체 형상은 실린더 형상에 유사하고, 중형비는 > 1.2이다.

[0213]

중합체 입자의 치수는 베니어 캘리퍼를 사용하여 측정하였다. 측정은 크기 분포 및 중형비에 대한 통계적 정보를 얻기 위해서 30개의 입자에 대하여 반복하였다.

[0214]

입자의 밀도는 DIN ISO 1183-1:2012에 따라 피크노미터를 사용하여 평가하였다.

[0215]

중질 충전제 BaSO<sub>4</sub>의 혼입을 통한 밀도의 증가는 기준에 및 실시예 1 내지 5로부터 명백하게 나타난다.

[0216]

표 2에 제시된 데이터에 따르면, 5.8 μm의 D<sub>50</sub> 및 좁은 입자 크기 분포를 갖는 Blanc fixe N과 같은 페인트에서 정기적으로 사용되는 바와 같은 좁은 입자 크기 분포를 지닌 미세 특정 충전제는 특히 고 로딩(50 중량% 초과)으로 투입될 때 보다 바람직하지 못한 가공 조건을 유발한다는 것을 결론으로 알 수 있다. 이는 용융물 압력에서의 변화와 같이 강한 공정 변동에서 특히 주목할만하다. 그러므로, 이러한 포물레이션은 특히 > 50%의 로딩 수준에서 구체/타원체 입자를 얻기에 부적합하다. 상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 50 중량% 초과 로딩을 이용하면 구 형상에서 실린더 형상으로의 입자 형태 변화는 세척 공정에 더 이상 적용 가능하지 않는데, 그 이유는 천공된 드럼을 통한 입자와 세탁 제품의 분리가 방해되기 때문이다. 이는 특히 > 1.2의 중형비에 대하여 관찰될 수 있다. 이러한 난점은 가공 파라미터에서의 변화를 통해 극복될 수 없다.

[0217]

유사한 가공 특성은 고 로딩 수준에서 Portaryte B40/10을 사용하여 관찰될 수 있다.

[0218]

이러한 결과와는 반대로, Portaryte D150은 심지어는 매우 높은 로딩 수준(> 60 중량%)에서도 완전히 상이한 가공 특성을 유도하며, 여기서 그것은 용이하게 투입 가능하고, 용융물 압력에서의 제한된 변동을 지닌 가공을

[0219]

가능하게 한다. 이는 매우 좁은 입자 크기 분포 및 일정한 낮은 중형비를 지닌 매우 잘 정의된 일정한 타원체 과립 형상을 보유하면서 매우 높은 충전제 로딩을 가능하게 한다.

[0220] 증가된 밀도를 지닌 입자의 적용은 의류로부터 세척 사이클 후 비드의 개선된 분리를 유도한다.

[0221] 2 클리닝

[0222] 2.1 클리닝 실시예 및 방법

[0223] 상기 부분 1에서 제조된 바와 같은 다음의 클리닝 입자는 클리닝 실험: 비교예 1 및 실시예 8로부터 선택하였다.

[0224] 클리닝 실험은 권장된 건조 세탁 하중 25 kg인 PCT 특허 공보 WO 2011/098815에서 기술된 바와 같은 제록스 세척 장치를 사용하여 각 클리닝 입자에 대하여 3회 반복하였다. 세척 사이클은 코튼 플랫폼웨어 밸러스트(cotton flatware ballast) 20 kg을 사용하여 수행하였다. 그 세척 사이클은 제록스 리미티드에 의해 공급된 팩 1 클리닝 포물레이션 250 gm을 사용하여 20°C의 온도에서 60분 동안 또는 40°C의 온도에서 70분 동안 운전하였다. 모든 경우에, 클리닝 입자의 표면적 69 m<sup>2</sup>을 사용하였다. 액체 매질은 물이었다. 클리닝 입자는 20°C에 대한 세척 사이클의 10분 동안 및 40°C 온도에 대한 세척 사이클의 15분 동안 세척 사이클 중 클리닝 장치를 통해 재순환되었다.

[0225] 각 클리닝 사이클 후, 세척 로드(wash load)는 행구고, 세척 장치는 30분의 시간 동안 분리 사이클을 수행하였다.

[0226] 클리닝 성능을 시험하기 위해서, 삼회 클리닝 실험 각각에서 클리닝 입자의 각 유형에 대하여 WFK Testgewebe GmbH로부터 얻어지는 5x WFK(Ref No PCMS-55 05-05x05) 얼룩 시험 시트를 사용하였다. 각 얼룩의 L\*, a\*, b\* 값은 분광계를 사용하여 클리닝 전 및 후에 측정하였다. 클리닝 입자의 각 유형에 대하여, 평균 델타 E 값은 CIE76에 따라 계산하였다.

[0227] 2.2 클리닝 결과

표 3: 클리닝 결과

클리닝 입자	평균 델타 E(모든 얼룩) 20°C	평균 델타 E(모든 얼룩) 40°C	평균 델타 E(피지) 20°C	평균 델타 E(오일/수트) 20°C	평균 델타 E(피지) 40°C	평균 델타 E(오일/수트) 40°C
비교예 (참고예) 1	15.73	17.46	16.38	10.59	19.18	12.43
실시예 8	15.79	17.93	17.05	10.72	19.66	13.03

[0228] 상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 클리닝 결과는 본 발명의 방법이 비교예(참고예) 1과 대조되는 바와 같이 실시예 8의 클리닝 입자를 사용하여 수행될 때에 비하여 매우 우수하였다.

[0230] 3 분리

[0231] 3.1 분리 실시예 및 방법

[0232] 상기 부분 1에서 제조된 바와 같은 다음의 클리닝 입자는 분리 실험: 비교예(참고예) 1, 실시예 2 및 실시예 8에 대하여 선택하였다.

[0233] 분리 실험은 권장 건조 세탁 하중이 25 kg인 PCT 특허 공보 WO 2011/098815에 기술된 바와 같은 제록스 세척 장치를 사용하여 각 클리닝 입자에 대하여 5회 반복하였다. 세척 사이클은 각자 전면 상에 단일 포켓을 갖는 긴 소매 셔츠를 포함하는 밸러스트 20 kg을 사용하여 수행하였다. 세척 사이클은 제록스 리미티드로부터 얻은 팩 1 클리닝 포물레이션 100 g을 사용하여 20°C의 온도에서 60분 동안 운전하였다. 모든 경우에는 클리닝 입자의 표면적 69 m<sup>2</sup>를 사용하였다. 액체 매질은 물이었다. 클리닝 입자는 총 10분에 대한 세척 사이클 동안 클리닝 장치를 통해 재순환시켰다.

[0234] 모든 경우에는 세척 로드를 행구고, 분리 사이클은 30분 동안 운전하였다.

[0235] 분리 사이클의 종료 후에, 밸러스트의 각 품목을 꺼내고, 임의의 잔류하는(미분리된) 클리닝 입자를 대형 용기 내에서 흔들었다. 일단 밸러스트를 모두 흔들어 모든 클리닝 입자를 제거한 후, 클리닝 입자는 건조시킨 후, 계수하였다. 미분리된 평균 수는 각 유형의 클리닝 입자를 사용하여 5회 세척 실험 모두에 대하여 계산하였다. 그 결과는 하기 표에 기술된 바와 같다.

**표 4: 분리 결과**

클리닝 입자	미분리된 입자의 평균 수
비교예(참고예) 1	604.0
실시예 2	442.6
실시예 8	249.2

[0236]

[0237]

상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법을 이용하는 실시예 2 및 8에서 클리닝 입자에 대한 분리 결과는 비교예(참고예) 1에서 클리닝 입자에 대하여 얻어지는 것에 비하여 훨씬 더 매우 우수하였다. 이는 최종 사용자가 최종 세척으로부터 제거되는 매우 적은 미분리된 클리닝 입자를 갖기 때문에 매우 바람직하다.

[0238]

본 발명의 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 용어 "포함한다" 및 "함유한다" 그리고 이들의 변형은 "~을 포함하지만, ~에 국한되는 것이 아님"을 의미하고, 그들은 다른 모이어티, 첨가제, 성분, 정수 또는 단계를 배제하고자 하는 것이 아니다(배제하는 것이 아니다). 본 명세서의 설명 및 청구범위 전전에 걸쳐, 단수는 내용이 달리 요구하지 않는 한 복수를 포괄한다. 특히, 부정 관사가 사용되는 경우, 명세서는 내용이 달리 요구하지 않는 한 단수 뿐만 아니라 복수를 고려하는 것으로 이해되어야 한다.

[0239]

본 발명의 특정 양태, 실시양태 또는 실시예와 결부하여 기술된 특색, 정수, 특성(특징), 화합물, 화학적 모이어티 또는 기는 상용할 수 없는 것으로 지시되어 있지 않는 한 본원에서 기술된 임의의 다른 양태, 실시양태 또는 실시예에 적용 가능한 것으로 이해되어야 한다. (임의의 수반되는 청구범위, 요약서 및 도면을 포함하는) 본 명세서에서 개시된 모든 특색 및/또는 그렇게 개시된 임의의 방법 또는 공정의 모든 단계는 그러한 특색 및/또는 단계 중 적어도 일부가 상호 배제되는 경우인 조합을 제외하고는 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 본 발명은 (임의의 수반되는 청구범위, 요약서 및 도면을 포함하는) 본 명세서에서 개시된 특색들 중 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합으로 확장되거나, 또는 그렇게 개시된 임의의 방법 또는 공정의 단계들 중 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합으로 확장된다.

[0240]

당업자의 관심은 본 출원과 관련하여 본 명세서와 동시에 또는 전에 출원되어 있으며, 그리고 본 명세서에 대하여 공람으로 개방되어 있는 모든 논문 및 문서에 대하여 향해 있으므로, 그러한 모든 논문 및 문서의 내용은 본원에 참고 인용된다.