



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0065973  
(43) 공개일자 2016년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C11D 17/00 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)  
C11D 17/04 (2006.01) C11D 3/00 (2006.01)  
C11D 3/395 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C11D 17/0039 (2013.01)  
C11D 11/0017 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7012031  
(22) 출원일자(국제) 2014년10월03일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년05월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/059073  
(87) 국제공개번호 WO 2015/054067  
국제공개일자 2015년04월16일  
(30) 우선권주장  
61/887,527 2013년10월07일 미국(US)

(71) 출원인  
모노졸, 엘엘씨  
미국 인디애나주 46410 메릴빌 스위트 301 이스트  
80번가 707  
(72) 발명자  
블록, 스티븐  
미국, 일리노이주 60614, 시카고, 노쓰 애쉬랜드  
애비뉴 2642  
브롬비, 피시 2세  
미국, 일리노이주 60652, 시카고, 웨스트 85쓰 애  
비뉴 3440  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
김순웅

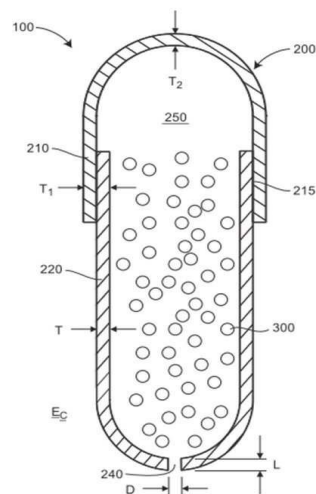
전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 발명의 명칭 수용성 지연 방출 캡슐, 관련된 방법, 및 관련된 제품

(57) 요약

본 개시내용은 내부에 포함된 활성 성분의 지연 방출을 위한 캡슐, 특히 물 민감성, 기체 생성 조성물을 수성 액체 매질로 지연 방출하기 위한 수용성 캡슐이다. 지연된 방출 캡슐은 세탁 주기 동안 세척 매질로 지연 방출되는 무기 표백제 또는 다른 알칼리 조성물과 같이, 캡슐 안에 포함된 기체를 생성하는 물에 민감한 조성물을 위한 1 이상의 기체-제거 핀홀을 포함할 수 있다. 핀홀은 외부 수증기로의 노출, 캡슐 내부로부터 방출로 인한 경우, 캡슐 안에서 생성된 기체를 허용하므로, 보관되는 동안 압력 증가 및 캡슐 변형을 방지한다. 핀홀은 액체 매질(예를 들어, 수성 액체 매질 내 액체수)에 침수되었을 때 액체의 통로를 막거나 실질적으로 제한하기 위한 크기를 가지고 있다. 세제 또는 다른 세탁 조성물과 조합하여 캡슐을 전달하기 위한 관련 제품 및 방법 또한 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C11D 17/042** (2013.01)

**C11D 3/0052** (2013.01)

**C11D 3/3953** (2013.01)

(72) 발명자

**차일더스, 제니퍼, 엘.**

미국, 인디애나주 46356, 로웰, 웨스트 157 플레이스 6757

**나이트, 조나단**

미국, 인디애나주 46350, 라포트, 사우스 200 이 4349

**리, 데이비드, 엠**

미국, 인디애나주 46307, 크라운 포인트, 이스트 10쓰 애비뉴 1850

**쿠마르, 수미트**

미국, 인디애나 46307, 크라운 포인트, 코네티컷 스트리트 12741

**지스, 니콜라스**

미국, 인디애나주 46360, 미시간 시티, 노쓰 메이슨 드라이브 3404

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는, 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐:

(a) 수용성 고분자를 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질; 여기서,

(i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며,

(ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고,

(B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고;  
및

(b) 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉할 때 기체를 생성할 수 있는, 내부 캡슐 부피에 포함된 물에 민감한 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내부 캡슐 부피는 약 0.1 mL 내지 약 100 mL 범위인 것인, 캡슐.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 벽 두께는 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위인 것인, 캡슐.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핀홀은 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위의 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

핀홀은 약 0.01 내지 약 100의 범위의 L/D 비율을 갖는, 길이(L) 및 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 캡슐 껍질 벽은 실질적으로 전체 캡슐 껍질에 걸쳐 평균 벽 두께의 50% 내에 부분 두께를 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 상기 캡슐 껍질은 캡슐 껍질 및 내부 캡슐 부피를 총괄적으로 규정하기 위해 함께 짝을 이룬 두 개 이상의 캡슐 껍질 요소를 포함하고;

(ii) 각 캡슐 껍질 요소는 수용성 고분자를 포함하고; 및

(iii) 적어도 하나의 캡슐 껍질 요소는 핀홀을 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 열성형 가능한 것인, 캡슐.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 20℃에서 약 4cP 내지 약 23cP 범위의 4% 용액 점성을 가지는 것인, 캡슐.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아크릴 아미드, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스 및 그의 염, 텍스트린, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 말토텍스트린, 그의 공중합체, 그의 혼합물, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 캡슐.

#### 청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 폴리비닐 알코올을 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 폴리비닐 알코올은 약 75% 내지 약 99%의 범위의 가수분해도를 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 폴리비닐 알코올은 필수적으로 비닐 알코올 단량체 반복 단위 및 비닐 아세테이트 단량체 반복 단위로 구성된 폴리비닐 알코올 공중합체를 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 15

제12항에 있어서,

상기 폴리비닐 알코올은 비닐 알코올 단량체 반복 단위, 비닐 아세테이트 단량체 반복 단위 및 적어도 1개의 상이한 유형의 단량체 반복 단위를 포함하는 폴리비닐 알코올 공중합체를 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 A(Bleach Compatibility Method A)에 의해 측정될 때, 약 40℃의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 8분 동안 온전하게 유지되는 것인, 캡슐.

#### 청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 A(Bleach Compatibility Method A)에 의해 측정될 때, 약 40℃의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 12분 동안 온전하게 유지되는 것인, 캡슐.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 B(Bleach Compatibility Method B)에 의해 측정될 때, 약 40℃의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 15분 동안 온전하게 유지되는 것인, 캡슐.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캡슐은 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 가열되지 않는 세척 사이클에서 61분 동안 세탁으로 세척될 때 세탁물에 어떠한 가시적 잔여물을 남기지 않는 것인, 캡슐.

#### 청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캡슐은 (i) 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 가열되지 않는 세척 사이클에서 61분 동안 세탁으로 세척된 후, (ii) 36분 동안 세탁으로 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 행귀졌을 때, 세탁물에 어떠한 가시적 잔여물을 남기지 않는 것인, 캡슐.

#### 청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉될 때, 산소 가스를 생성할 수 있는 것인,

캡슐.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 80 %의 상대 습도 및 38 ℃의 제어된 공기 환경과 접촉될 때 가스를 생성하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 상기 물에 민감한 조성물은 4주의 시험 기간 동안 80 %의 상대 습도 및 38 ℃의 제어된 공기 환경과 접촉될 때 가스를 생성하고;

(ii) 상기 캡슐 껍질은 시험 기간 동안 실질적으로 변형되지 않는 것인, 캡슐.

#### 청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 알칼리성인 것인, 캡슐.

#### 청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염, 규산염, 과탄산염, 과붕산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 표백제를 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 26

제25항에 있어서,

상기 무기 표백제 조성물은 과탄산 나트륨 및 탄산 나트륨을 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 27

제25항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 표백 활성화제 및 표백 촉매제 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인, 캡슐.

#### 청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물에 민감한 조성물은 분말 형태인 것인, 캡슐.

#### 청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 물에 민감한 조성물은 코팅되지 않은 것인, 캡슐.

### 청구항 30

하기를 포함하는, 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐:

- (a) 폴리비닐 알코올을 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 수용성 캡슐 겹질; 여기서,
  - (i) 상기 캡슐 겹질은 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 3000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며,
  - (ii) 상기 캡슐 겹질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 겹질의 외부 환경 사이의 기체 상 유체 교환을 허용하고, (B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및
- (b) 내부 캡슐 부피에 담겨있는 물에 민감한 조성물로서,  
상기 물에 민감한 조성물은 (i) 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉될 때, 과산화수소 가스를 생성할 수 있고 (ii) 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염, 규산염, 과탄산염, 과붕산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 표백제를 포함하는 것인, 캡슐.

### 청구항 31

제30항에 있어서,  
상기 캡슐 겹질은 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위의 실질적으로 균일한 벽 두께를 갖는 것인, 캡슐.

### 청구항 32

제30항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 물에 민감한 조성물은 표백 활성제 및 표백 촉매제 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인, 캡슐.

### 청구항 33

하기를 포함하는 제품:

- (a) 수용성 필름을 포함하고, (i) 내부 파우치 부피 및 (ii) 내부 파우치 부피와 수용성 파우치의 외부 환경 사이의 유체 교환을 허용하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 규정하는 수용성 파우치;
- (b) 내부 파우치 부피를 포함하는 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 캡슐로서, 여기서 캡슐 겹질 핀홀은 수용성 파우치 핀홀과 유체 교환을 하고;
- (c) 내부 파우치 부피에 포함된 세척 세제 조성물.

### 청구항 34

제33항에 있어서,  
(i) 상기 내부 파우치 부피는 적어도 (A) 제1 구획 및 (B) 제1 구획과 물리적으로 분리된 제2 구획을 포함하고;  
(ii) 상기 제1 구획은 파우치 핀홀을 규정하고, 캡슐을 포함하며; 및

(iii) 상기 제2 구획은 세탁 세제 조성물을 포함하는 것인, 제품.

### 청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서,

상기 수용성 필름은 캡슐 껍질의 수용성 고분자와 동일하거나 상이할 수 있는, 수용성 고분자를 포함하는 것인, 제품.

### 청구항 36

하기 단계를 포함하는, 세탁물을 세척하는 방법:

(a) 세척 용기에 수용성 세척 매질을 형성하는 단계로서, 상기 수용성 세척 매질은 (i) 물, (ii) 세탁물, (iii) 세탁 세제 조성물, 및 (iv) 제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 따른 캡슐을 포함하고, 여기서 물에 민감한 조성물은 무기 표백 조성물을 포함하고;

(c) 수용성 세척 매질에서 세탁물을 세척하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 적어도 약 10분의 세척 사이클 지연 시간이 될 때까지 캡슐로부터 수용성 세척 매질로 방출되지 않는 것인, 방법.

### 청구항 37

제36항에 있어서,

상기 캡슐 및 세탁 세제 조성물은 제33항 내지 제35항 중 어느 한 항의 제품 형태로 세척 용기에 첨가되는 것인, 방법.

### 청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서,

상기 세척을 완료한 세탁물은 캡슐 껍질의 용해로 인한 가시적 잔류물이 없는 것인, 방법.

### 청구항 39

제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세척 사이클 지연 시간은 적어도 약 15분인 것인, 방법.

### 청구항 40

하기 단계를 포함하는, 수용성 액체 매질 내로 물에 민감한 조성물의 지연 방출을 위한 방법:

(a) 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 캡슐을 제공하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 세정 조성물을 포함하고;

(b) 물을 포함하는 수용성 액체 매질에 캡슐을 첨가하는 단계; 및

(c) 수용성 액체 매질로 세정 조성물을 방출하기 위해 캡슐 껍질을 분해하는 단계로서, 여기서 세정 조성물은 수용성 액체 매체에 캡슐의 첨가 후 선택된 지연 시간에 도달할 때까지 캡슐로부터 수용성 액체 매질로 방출되지 않는 것인, 방법.



#### 청구항 41

제40항에 있어서,  
상기 지연 시간은 적어도 약 10분인 것인, 방법.

#### 청구항 42

제40항에 있어서,  
상기 지연 시간은 적어도 약 15분인 것인, 방법.

#### 청구항 43

수용성 고분자를 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질을 포함하는 지연 방출 캡슐로서, 여기서;

- (i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며,
- (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 상기 내부 캡슐 부피 및 외부 환경 사이의 액체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및
- (iii) 상기 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 가지는 것인, 캡슐.

#### 청구항 44

제43항에 있어서,  
상기 내부 캡슐 부피가 약 0.1 ml 내지 약 100 ml 범위인 것인, 캡슐.

#### 청구항 45

제43항 또는 제44항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 벽 두께는 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$ 인 것인, 캡슐.

#### 청구항 46

제43항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 핀홀은 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위의 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 47

제43항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 핀홀은 약 0.01 내지 약 100의 범위의 L/D 비율을 갖는, 길이(L) 및 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

#### 청구항 48

제43항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 캡슐 껍질 벽은 실질적으로 전체 캡슐 껍질에 걸쳐 평균 벽 두께의 약 50% 내에 부분 두께를 갖는 것인, 캡슐.

## 청구항 49

제43항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서,

- (i) 상기 캡슐 껍질은 캡슐 껍질 및 내부 캡슐 부피를 총괄적으로 규정하기 위해 함께 짝을 이룬 두 개 이상의 캡슐 껍질 요소를 포함하고;
- (ii) 각 캡슐 껍질 요소는 수용성 고분자를 포함하고; 및
- (iii) 적어도 하나의 캡슐 껍질 요소는 핀홀을 포함하는 것인, 캡슐.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 교차참조

[0002]

본 출원은 35 U.S.C. § 119(e)에 의하여 2013년 10월 7일자로 출원된 미국 가출원번호 61/887,527의 이익을 주장하며, 이는 그 전체가 참조로 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 일반적으로 세정 조성물과 내부에 포함된 활성 성분의 지연 방출을 위한 수용성 캡슐에 관한 것이다. 특히 본 발명은 기체를 생성하는 1 이상의 기체 제거 핀홀 캡슐에 포함되는 물에 민감한 조성물, 예를 들면 세탁 주기 동안 세척 매질로 지연 방출되는 무기 표백제 또는 다른 알칼리 조성물을 포함하는 수용성 캡슐에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005]

수용성 고분자 필름은 통상 전달 물질의 분배, 주입, 용해 및 투입을 단순화하기 위한 포장재로 사용된다. 예를 들면, 수용성 필름으로 제조되는 패키지는 통상 생활용품 조성물, 예를 들어, 세탁 또는 주방 세제를 포함하는 파우치를 포장하는 데 사용된다. 소비자는 파우치를 혼합 용기, 예컨대 통, 싱크대 또는 세탁기에 직접 투입할 수 있다. 유리하게는, 이는 소비자가 조성물을 측정할 필요 없이 정확한 투입량을 제공한다. 파우치는 또한 용기로부터 유사한 조성물을 분배할 때 예컨대 병에서 액체 세탁 세제를 주입할 때 발생될 수 있는 엉망인 상황을 줄일 수 있다. 파우치는 또한 내부의 조성물이 사용자 손에 닿지 않도록 보호한다. 요약하면, 미리-측정된 제제를 포함하는 용해성 고분자 필름 패키지는 다양한 적용 분야에서 소비자 사용 편의성을 제공한다.

[0006]

특정 세탁 활성제(예를 들어, 효소)의 효능은 알칼리성 성분(예를 들어, 표백 첨가제)이 예를 들어 15 내지 20 분 지연된 제2 단계에서 도입되면 증가될 수 있다.

[0007]

세탁 냉수, 미온수 또는 열수에서 원하는 지연 방출 특성, 세척 주기가 완료될 때 적재 세탁물(wash load)에 임의의 잔류물을 남기지 않는 충분한 용해도, 세탁 활성제와의 화학적 및 물리적 상용성, 및 양호한 가공성을 포함한 바람직한 기계적 특성을 갖는 수용성 전달 비히클에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008]

본 발명은 일반적으로, 내부에 포함된 활성 성분의 지연 방출을 위한 캡슐과 관련이 있고, 특히 물에 민감한, 기체 생성 조성물을 수성 매질로 지연 방출하기 위한 수용성 캡슐에 대한 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0009]

수성 매질로 지연 방출되기 위한 다양한 활성 물질들은 그 자체로 물에 민감하며, 액체수나 기체상태의 물과 접촉했을 때 기체를 만들어내는 경향을 가진다. 예를 들어, 세탁기에서 무기 표백제로 적합한 과탄산 나트륨과 탄산 나트륨의 혼합물은 습윤하고(예를 들어, 80% 상대습도) 증가된 온도(예를 들어, 38℃)와 같은 환경에서, 액체 또는 기체상태의 물의 존재하에 기체를 생성한다. 과탄산 나트륨과 탄산 나트륨은 물과 직접적으로 접촉하여 과산화 수소가스를 만들고 과산화 수소가스는 추가적으로 물과 산소 가스로 분해될 수 있다. 그러한 기체 생성

은 축적되고 물에 민감한 조성물을 담고 있는 밀봉된 컨테이너(예를 들어, 캡슐) 안에 원치않은 압력 상승으로 이어진다. 캡슐은 액체 수성 매질(예를 들어, 세척 주기에서 수용성 세척 액체)로 캡슐을 첨가한 후 캡슐이 조절되고, 지연된 시간에서 그 물에 민감한 조성물이 방출되도록 설계되었기 때문에, 캡슐은 이 지연시간 동안 물에 대한 장벽이 되어야 한다. 그러나, 캡슐을 물이 새지 않게 만듦으로써, 캡슐은 또한 밀폐되며, 이는 외부 환경으로부터 캡슐 벽을 통해 물 증기가 빠져나가는 것이 캡슐 내부에 갇힌 가스를 만들어낼 수 있기 때문에 활성 가스제거시 캡슐에서 심각한 압력 상승을 야기한다.

[0010] 수용성 고분자 기반 캡슐 시스템(예를 들어, 폴리비닐 알코올 고분자로부터 형성된 캡슐로 전달되는 과탄산 나트륨과 탄산 나트륨)을 사용한 무기 표백제의 지연 방출을 위한 세탁물 특이적 구현예에서, 캡슐은 바람직하게는 느리게 용해되며, 기능적으로 손상되지 않고 일반적으로 40℃에서 수용성 매질 첨가한 후에도 약 15 내지 20 분 동안 물에 영향을 받지 않고 남아있다. 이러한 지연 시간은 특정 세탁 성분(예를 들어, 효소)의 효능은 알칼린 활성제(예를 들어, 무기 표백제)가 40℃ 세척 사이클에서 약 15 내지 20분 지연된 두번째 단계에 투입되는 경우 증가될 수 있기 때문에 바람직하다. 바람직한 최소 시간 동안 용해 지연과 성분 방출에 더하여, 캡슐은 바람직하게는 일단 세척 주기가 완료되면, 특히 약 30분 또는 45분 내지 약 60분 또는 75분의 세척 주기(예를 들어, 그 세척 주기는 물을 첫 행굼/탈수 주기로 투입하는 시간으로 정의될 수 있다)인 경우, 적재 세탁물에서 잔여물 발생을 방지하기 위해 충분히 용해된다. 캡슐은 또한 적절하게 캡슐(예를 들어 두 구성요소들을 포함하는 수용성 필름 파우치)과 분리되거나 혼합되었는지를 불문하고 세척 매질로 첨가되는 임의의 다른 세척 세제나 조성물과 화학적 및 물리적으로 적합하다.

[0011] 물에 민감한 유효성분들의 지연 방출을 위한 이런 문제들과 바람직한 특성의 관점에서, 본 발명은 캡슐에 담겨 있는 물에 민감한 기체 생성 조성물을 위한 하나 이상의 기체-제거 핀홀을 포함하는 캡슐과 관련되어 있으며, 특히 무기 표백제나 다른 알칼린 조성물은 세척 주기 동안 세척 매질로 지연 방출을 야기한다. 핀홀은 저장하는 동안 압력의 증가와 캡슐의 변형을 막기 위해 캡슐 내부로부터 방출되기 위한 외부 물 증기로의 노출 때문에 캡슐에서 생성된 가스의 이동이 가능하다. 핀홀은 액체 매질(예를 들어, 수용성 액체 매질에서 액체수)에 침수되었을 때 액체의 이동을 막거나 실질적으로 제한하기 위해 크기가 정해졌다.

[0012] 적절한 크기의 핀홀의 구성은 지연 방출 기계를 위한 캡슐 전달 비히클의 사용을 허용하였다. 세탁기 사용시 지연 방출에 적절한 시간을 제공하는 선택된 두께를 가지는 냉수 수용성 폴리머(예를 들어, 상대적으로 더 얇은 수용성 필름 파우치)의 사용을 가능케 했다. 냉수 수용성 고분자는 온수 수용성 고분자 필름 제재(예를 들어, 온수 수용성 폴리비닐 알코올)와 비교하여 세탁시 남아있는 잔여물이 거의 없다는 점에서 더 우수한 작동을 한다. 온수 수용성 필름을 사용하지 않을 뿐 아니라, 두꺼운 껍질의 더 우수한 장벽 특성이 그 구성물에 적절한 환경적 장벽을 제공하기 때문에 표백제의 방어막(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜)도 요구되지 않는다. 또한, 표백제는 보호막을 요구하지 않기 때문에, 고체 모놀리식 형태(예를 들어, 표백제와 결합제를 포함하는 압축된 정제)가 필요하지 않고, 따라서 분말 형태의 표백제 사용이 가능하다.

[0013] 본 개시 내용의 일 측면은 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐에 관한 것으로, 상기 캡슐은 하기를 포함한다 : (a) 수용성 고분자를 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질로서, 여기서, (i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (b) 1 이상의 액체 물 및 수증기와 접촉할 때 기체를 생성할 수 있는, 내부 캡슐 부피에 포함된 물에 민감한 조성물.

[0014] 본 개시내용의 또 다른 측면은 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐에 관한 것으로, 상기 캡슐은 하기를 포함한다 : (a) 폴리비닐 알코올을 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질로서, 여기서, (i) 상기 캡슐 껍질은 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 3000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (b) 내부 캡슐 부피에 포함된 물에 민감한 조성물로서, 상기 물에 민감한 조성물은 (i) 1 이상의 액체 물 또는 수증기 중 하나와 접촉될 때 과산화수소 가스를 만들 수 있고, (ii) 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염, 규산염, 과탄산염, 과붕산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 무기 표백제를 포함하며; 그리고 선택적으로 (c) 캡슐 내부 부피에 포함된 1 이상의 표백 활성제와 표백 촉매제.

[0015] 다양한 캡슐의 특히 개선된 구현예에서, 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 가질 수 있다. 예를 들면, 캡슐 껍질 벽은 실질적으로 전체 캡슐 껍질에 걸쳐 평균 벽 두께의 약 50% 이내의 부분 두께를 가질 수 있다.

[0016] 본 개시내용의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 제품에 관한 것이다: (a) 수용성 필름을 포함하고, (i) 내부 파우치 부피 및 (ii) 내부 파우치 부피와 수용성 파우치의 외부 환경 사이의 유체(예를 들어, 기체 또는 기체와 액체) 교환을 허용하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 규정하는 수용성 파우치; (b) 내부 파우치 부피에 포함되는 다양하게 개시된 임의의 구현예에 따른 지연 방출 캡슐로서, 여기서 캡슐 껍질 핀홀은 수용성 파우치 핀홀과 유체 교환을 하며; 및 (c) 내부 파우치 부피(예를 들어, 세척물 세제 조성물, 주방 세제 조성물 또는 다른 세제 조성물)에 포함된 세척 세제 조성물.

[0017] 본 개시내용의 또 다른 측면은 세척물을 세척하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하기를 포함한다: (a) 세척 용기 내에 (i) 물, (ii) 세탁물, (iii) 세탁 세제 조성물, 및 (iv) 다양하게 개시된 임의의 구현예에 따른 지연 방출 캡슐을 포함하는 수성 세척 매질을 형성하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 무기 표백 조성물을 포함하고, (c) 수성 세척 매질 내 세탁물을 세척하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 적어도 약 10분의 세척 주기 지연 시간이 될 때까지 캡슐로부터 수성 세척 매질로 방출되지 않는다. 개선된 것으로, 지연 방출 캡슐 및 세탁 세제 조성물은 다양하게 개시된 임의의 다양한 구현예에 따른 수용성 파우치 제품 형태와 같이 수성 세척 매질에 조합으로 제공될 수 있다.

[0018] 본 개시내용의 또 다른 측면은 물에 민감한 조성물을 수성 액체 매질로 지연 방출하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하기를 포함한다: (a) 다양하게 개시된 임의의 구현예에 따른 지연 방출 캡슐을 제공하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 세정 조성물(예를 들어, 무기 표백제, 단독 또는 표백 활성화제 및/또는 표백 촉매제와의 조합을 포함)을 포함하고; (b) 물을 포함하는 수성 액체 매질에 캡슐을 첨가하는 단계; 및 (c) 수성 액체 매질에 세정 조성물을 방출하기 위해 캡슐 껍질을 용해시키는 단계로서, 여기서 세정 조성물은 수성 액체 매체에 캡슐을 첨가한 후 선택된 지연 시간에 도달할 때까지 캡슐로부터 수성 액체 매질로 방출되지 않는다.

[0019] 본 개시내용의 또 다른 측면은 다음을 포함하는 지연 방출 캡슐(예로 단독 캡슐, 그 캡슐에 포함된 내용물의 유무를 불문)에 관한 것이다: 수용성 고분자를 포함하고 내부 캡슐 부피를 한정하는 캡슐 껍질로서, 여기서 (i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 상기 내부 캡슐 부피 및 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (iii) 상기 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 가진다.

[0020] 추가적인 관점과 장점은 하기의 구체적인 설명과 첨부된 도면 검토로부터 당해 분야의 통상의 기술자에게 분명할 것이다. 조성물 및 방법이 다양한 형태의 구현예를 허용하더라도, 이후 설명은 구체적인 구현예를 포함하며, 본 개시내용은 예시적이며 본 발명을 본원에 기재된 구체적인 구현예로 제한하는 것으로 의도되지 않음을 이해한다.

### 도면의 간단한 설명

[0021] 다양한 개시된 방법, 공정, 조성물 및 물품의 하기 상세한 설명은 수반되는 도면들에 참조되며, 여기서:

도 1은 본 개시내용에 따른 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐의 측단면도이다.

도 2는 본 개시내용에 따른 다른 조성물과 혼합된 지연 방출 캡슐의 수용성 전달을 위한 수용성 파우치 제품의 측단면도이다.

도 3은 본 개시내용에 따른 실질적으로 단일한 벽 두께를 가지는 지연 방출 캡슐 껍질의 구현예의 측단면도이다.

도 4는 본 개시내용에 따른 실질적으로 단일한 벽 두께를 가지는 지연 방출 캡슐의 또 다른 구현예의 측단면도이다.

도 5는 본 개시내용에 따른 실질적으로 단일한 벽 두께를 가지는 지연 방출 껍질의 또 다른 구현예의 측단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본원의 개시내용은 내부에 포함된 활성 성분의 지연방출을 위한 캡슐, 캡슐을 포함하는 전달 파우치, 및 캡슐을 사용하기 위한 관련된 방법(예를 들어, 수성 세탁물 세척 매질로 무기 표백제를 지연 방출을 제공하기 위한)이다.

- [0023] 세척 주기에서 알칼리성 성분의 지연 방출을 달성하기 위해, 수용성 필름 패킷은 천천히 용해되고 일반적으로 40℃에서 15 내지 20분 동안 실질적으로 손상되지 않고 남아있어야 한다. 단위 용량(unit dose) 패킷 시스템의 구성요소들은 서로 화학적으로 호환되거나 또는 패키징된 물질에 어떤 화학적 또는 물리적 변화를 방지하기 위해 서로 화학적으로 분리되어야 한다.
- [0024] 패킷을 만들기 위해 사용된 일부 수용성 고분자 필름은 세탁물 세척 주기와 같은 기간 동안에 세탁기 안에 세탁 물에 필름 잔여물을 남기면서 불완전하게 용해되거나 다른 활성제의 존재시 불안정해져 조기에 용해되어 특정 세탁물 첨가제(예를 들어, 효소)의 효능이 감소하게 된다.
- [0025] PVOH에 기반한 수용성 고분자 필름은 용해도를 변화시킬 수 있다. 폴리비닐 아세테이트 비닐 알코올 공중합체에서 아세테이트기는 산이나 알칼리 가수분해에 의해 가수분해되는 것으로 해당 기술 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 가수분해도가 증가함에 따라, PVOH 동형중합체 수지로부터 만들어진 고분자 조성물은 기계적 강도가 증가하나 낮은 온도에서 용해도가 감소한다(예를 들어, 완전한 용해를 위해서는 높은 물의 온도가 요구된다). 따라서, PVOH 동형중합체 수지의 알칼리 환경에의 노출(예를 들어, 세탁물 표백 첨가제의 결과인)은 주어진 수성 환경(예를 들어, 냉수 매질)에서 빠르게 및 완전하게 용해되는 것으로부터 세척 주기의 끝에 용해되지 않은 고분자 잔여물이 생성될 수 있는 수용성 환경에서 느리게 및/또는 불완전하게 용해되는 것으로 수지를 변형시킬 수 있다. 이는 상용화되는 PVOH 동형중합체 수지로 인한 특징으로 비닐 아세테이트/알코올 공중합체에 기반한 필름의 적용에 있어 나타나는 고유의 취약점이다.
- [0026] 비닐 알코올/가수분해된 메틸 아크릴레이트 나트륨 염 수지와 같은 펜던트 카복시기를 가지는 PVOH 공중합체 수지는 주변 펜던트 카복시기와 알코올기 사이의 락톤 고리를 형성할 수 있고, 따라서 PVOH 공중합체 수지의 물에 대한 용해도는 감소하게 된다. 세탁물 표백 첨가제와 같은 강염기의 존재시, 락톤 고리는 상대적으로 빠듯(주변)하고 습한 환경에서 수 주 동안 열릴 수 있다(예를 들어, 락톤 고리-열림 반응을 통해 증가된 용해도를 갖는 펜던트 카복실기와 알코올기와 같은 치환기의 형성). 따라서, PVOH 동형중합체 필름에서 관찰된 효과와 대조적으로, 보관 중 파우치 내부 필름 및 알칼리 조성물 사이의 화학적 상호작용 때문에 PVOH 공중합체 필름이 더욱 잘 용해된다고 이해된다. 결과적으로, 시간이 흐름에 따라, 패킷은 고온 세척 주기(일반적으로 40℃) 동안 조기 용해하는 경향을 높아질 수 있으며, 표백제의 존재 및 이로 인한 PH 영향으로 인하여 특정 세탁 성분의 효능이 차례로 감소할 수 있다.
- [0027] 세탁 세제에 비해 표백제의 지연 전달을 위한 수용성/반응성/분산성 파우치와 패킷 업계의 현재 상태는 폴리비닐 알코올(PVOH) 필름으로부터 만들어진 다중-구획 수용성 파우치의 사용을 포함하고, 여기서 고체를 포함하는 제2 파우치는 미국 특허번호 6,727,215와 미국 공보번호 2009/0011970 및 2010/0192086에서 개시된 제1 파우치보다 더 느리게 용해한다. 또한, 방출을 지연하기 위한 수단으로서 표백제 또는 표백 활성제의 분말에 적용되는 다양한 화학 코팅은 미국 특허 특허번호 4,725,378; 5,965,505 및 5,755,992에서 설명되고 있다.
- [0028] 탄산 나트륨과 과탄산 나트륨을 전달하는 PVOH 필름을 이용하는 상업적 제품은 파우치 내에서 가스가 방출되고 대기압이 유지되도록 하는 필름 표면에 핀홀을 포함할 수 있다. 이는 종종 물 또는 습한 공기 및 상대적으로 따뜻한 대기 조건에 접촉할 때 생성되는 과산화수소의 분해의 부산물로서 과탄산 나트륨이 산소 기체를 만들 수 있는 주의단계(cautionary step)이다. 핀홀은 작은 크기(마이크론 단위 지름)로부터 지름이 약 1 mm인 비교적 큰 핀홀까지 다양할 수 있다. 그러나, 핀홀을 갖는 PVOH를 포함하는 비상업적 상품들은 일반적으로 40℃ 물 세탁기에서 무기 표백제의 지연 방출을 시도하는 것으로 알려졌다.
- [0029] 도 1은 본 개시내용에 따른 물에 민감한 조성물(300)(예를 들어, 무기 표백제 단독 또는 표백 활성제 및/또는 표백 촉매와의 조합)의 전달을 위한 지연 방출 캡슐(100)을 나타낸다. 캡슐(100)은 물에 민감한 조성물(300)이 포함된 캡슐 내부 부피(250)를 한정하는 캡슐 껍질 (200)을 포함한다. 하기에 설명된 바와 같이, 캡슐 껍질 (200)은 수용성 고분자 조성물로부터 적절하게 형성된다. 나타낸 바와 같이, 캡슐 껍질(200)은 제1, 오른쪽 껍질 성분(210)(예를 들어, 전형적인 캡슐 필링(filling) 및 캡핑(capping) 작업에 대하여 상부 성분), 및 제2, 왼쪽 껍질(220)(예를 들어, 전형적인 캡슐 필링 및 캡핑 작업에 대하여 하부 성분)을 포함하고, 이들은 수용성 고분자 조성물(예를 들어, 동일 또는 상이한 고분자 조성물)로부터 적절하게 형성되고 일반적으로 한쪽 끝에 반구형으로 막혀있는 형태인 원통형이다. 껍질 성분(210), (220)은 캡슐 껍질 (200)과 내부 캡슐 부피(250)를 총체적으로 규정하기 위해 봉합(sealing) 계면(215)에서 결합(예를 들어, 이들의 원통형의 축을 따라)되도록 크기 및 모양을 갖추고 있다. 캡슐 껍질(200)은 벽 두께(T)를 가지고, 이는 적절하게 약 100  $\mu\text{m}$ 에서 약 5000  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 선택적으로 두께(T)는 전체 캡슐 껍질(200)에 걸쳐 실질적으로 균일하다. 선택적으로, 두께(T)는 위치의 기능에 따라 다양하며, 예를 들면 껍질 요소(210), (220)(예를 들어, 두께  $T_1$ 로 나타냄)의 껍침에 기반하



며 및/또는 특정 생산 방법(예를 들어, 도 1에 (T)로 나타낸 측벽 두께와 다를 수 있는 끝벽 두께( $T_2$ )로 나타냄)에 기반한다.

[0030] 상기 캡슐 껍질(200)은 핀홀(240)을 포함한다. 나타낸 구현예에서, 핀홀(240)은 제1 껍질 성분(220)의 반구형 바닥에 위치한다. 다른 구현예에서, 핀홀(240)은 임의의 또는 다중 껍질 성분(210), (220)(예를 들어, 캡슐 껍질(200)은 다중 핀홀(240)을 포함한다)에 위치할 수 있다. 유사하게, 핀홀(240)은 캡슐 껍질(200) 상의 임의의 바람직한 장소에 위치할 수 있다(예를 들어, 끝벽, 측벽). 핀홀(240)은 지름(D)(예를 들어, 원형 핀홀의 원형 지름이나 비원형 핀홀의 수력학적 지름(hydraulic diameter;  $D_h$ )과 길이(L)(예를 들어, 핀홀(240)의 주위의 일부 캡슐 껍질(200) 벽 두께(T)에 해당한다)를 가진다. 핀홀(240)은 내부 캡슐 부피(250)와 캡슐 껍질(200)의 외부 환경( $E_c$ ) 사이의 기체상 유체 교환을 허용하기 위한 크기와 모양을 가지고 있다. 따라서 핀홀(240)은 실질적 압력 증강 및/또는 껍질(200)에 손상 또는 변형 없이 캡슐 껍질(200)로부터 방출되도록 물과 접촉시 물에 민감한 조성물(300)에 의해 생성된 어떤 기체도 허용하지 않는다. 비록 기체상 유체 교환을 허용하지만, 핀홀(240)은 내부 캡슐 부피(250)와 외부 환경( $E_c$ ) 사이의 액체 교환을 제한 또는 방지하기 위한 크기와 모양을 갖추고 있다. 따라서 핀홀(240)은 예를 들면 캡슐 (100)이 수성 액체 매질(즉, 물에 민감한 구성요소(300)이 매질로 방출되기 위해 수성 액체 매질이 캡슐 껍질(200)에 용해될 때까지 지연 시간 동안 액체 유입이 방지된다)에 위치할 때 액체수가 내부 캡슐 부피(250)에 유입되는 것을 방지한다.

[0031] 도 2는 특히 캡슐(100) 내용물(300)의 전달이 조성물(460)에 비해 지연되는 지점에서, 또다른 조성물(460)과의 조합인 캡슐(100)의 수성 전달을 위한 제품을 나타낸다. 일 구현예에서, 캡슐(100)은 이의 물에 민감한 구성요소 (300)로서 무기 표백제, 단독 또는 표백 활성화제 및/또는 표백 촉매제와의 조합을 포함하며, 조성물(460)은 세제, 섬유유연제, 표백 활성화제, 표백 촉매제 등(예를 들어, 표백 활성화제 및 표백 촉매제는 독립적으로 무기 표백제와 조합 또는 분리될 수 있다)과 같은 1 이상의 세탁 조성물을 포함한다. 도 2에서, 수용성 파우치(400)는 수용성 필름(410)(예를 들면, 차가운 수용성 필름)으로부터 형성되며, 이는 제1(또는 상부) 필름 성분(412)과 제2(또는 하부)필름 성분(414)을 갖는 것을 나타낸다. 필름 성분(412), (414)는 캡슐 (100) 및 조성물(460)을 포함하는 내부 파우치 부피(450)를 규정하기 위해 봉합된다(예를 들면, 열-봉합 및/또는 용액-봉합). 수용성 필름(410)은 내부 파우치 부피(450) 및 수용성 파우치(400) 외부의 환경( $E_p$ )사이의 유체 교환을 허용하기 위해 크기와 모양을 갖춘 핀홀(440)을 포함한다. 파우치 핀홀(440)은 껍질 핀홀(240)에 상당한 크기를 가지나, 캡슐 (100)에 비해 비교적 빠르게 용해되는 수용성 필름(410)과 같이 액체 교환에 저항할 필요가 없으며, 캡슐(100)은 물에 민감한 조성물(300)에 대해 임의의 지연 방출 특성의 실질적인 기간을 제공한다.

[0032] 캡슐(100)은 이의 핀홀(240)이 수용성 파우치 핀홀(440)과 유체 교환을 하도록 내부 파우치 부피(450) 내에 위치한다. 이는 내부 파우치 부피(450)(또는, 동등하게, 외부 캡슐 환경( $E_c$ ))로 그 후 외부 파우치 환경( $E_p$ )으로 통과하기 위해 내부 캡슐 부피(250) 내에서 생성된 기체를 허용한다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 필름(410)은 물리적으로 분리된 내부 파우치 부피(450)의 제1(452) 및 제2(454) 구획을 제공하도록 모양을 갖추고 봉합될 수 있다. 제1 구획(452)은 파우치 핀홀(440)을 규정하고 캡슐(100)을 포함하는 반면, 제2 구획(454)은 조성물(460)을 포함하고 파우치 핀홀(440) 또는 외부 파우치 환경( $E_p$ )의 유체 교환에 적절하지 않다.

[0033] 캡슐 및 캡슐을 포함하는 파우치는 세탁물의 세척 방법에 사용될 수 있다. 수성 세척 매질은 물, 세탁물, 세탁 조성물(예를 들어, 세제), 및 본 개시 내용에 따른 캡슐의 조합하고 무기 표백제 조성물을 포함하여 세척 용기에서 먼저 형성된다. 세척 매질 구성요소는 임의의 바람직한 순서에 따라 임의의 바람직한 양으로 종래의 세탁기에 첨가될 수 있다(예를 들어, 세척된 세탁물의 유형 및 양에 따른 생산자의 지시에 따른 상대적인 양의 물, 세제, 및 무기 표백제를 포함한다). 적절하게는, 캡슐 및 세탁 구성물은 상기에 설명된 수용성 파우치 제품의 형태로 조합하여 첨가된다. 그 후 세탁물은 일반적으로 임의로 적절하게 선택된 세척 시간 및 온도(예를 들어, 약 30 또는 45분 내지 약 60 또는 75분의 세척 주기, 선택적으로 뒤따르는 약 10 또는 20분 내지 약 30 또는 40분의 행굼 주기; 약 20℃, 40℃ 또는 60℃의 세척온도) 수성 세척 매질에서 세척된다. 세척 동안, 최소한 약 10분의 세척 주기 지연 시간에 도달할 때까지(예를 들어, 캡슐 또는 캡슐 포함 파우치가 물 매질과 결합하는 시간으로 측정된다) 캡슐은 수성 세척 매질로 무기 표백 조성물의 방출이 지연된다. 다양한 구현예에서, 세척 주기 지연 시간은 최소한 약 10, 12, 14 또는 15분 및/또는 약 14, 16, 18, 20 또는 25분까지일 수 있다. 세척이 완료(예를 들어, 세척 사이클과 행굼 사이클 둘 중 하나 또는 둘 모두 거친 후)되면, 세척물은 캡슐 껍질의 불완전한 용해로 야기되는 가시적인 잔여물(예를 들어, 가시적 관점에서)로부터 벗어나게 된다.

[0034] 캡슐 및 캡슐 포함 파우치는 더욱 일반적으로 수성 액체 매질로 물에 민감한 또는 다른 조성물의 지연 방출을

위한 방법으로 사용될 수 있다. 본 개시내용에 따른 세척 조성물(예를 들어, 세탁물 또는 무기 표백제, 단독 또는 표백 활성제 및/또는 표백 촉매제와의 조합과 같은 식기세척 조성물)을 포함하는 캡슐은 먼저 물을 포함하는 수성 액체 매질로 첨가된다. 일 측면에서, 수성 액체 매질은 상기에 설명된 바와 같이(예를 들어, 캡슐이 무기 표백제를 포함하는 경우 세탁물 및 세탁 세제 조성물을 추가적으로 포함) 구성요소로부터 형성되고 이를 포함하는 수성 세탁물 세척 매질일 수 있다. 또다른 측면에서, 수성 액체 매질은, 예를 들면 캡슐(예를 들어, 무기 표백제 및/또는 행균 보조제(aid)와 같이 또다른 지연 방출 식기세척 첨가제를 포함할 수 있는)에 첨가되는 식기 세척 세척제 조성물을 포함하는, 수성 식기세척 매질이 될 수 있다. 예를 들면, 수용성 식기세척 매질은 종래의 식기세척기 세척 용기의 세척 대야에서 형성될 수 있다(예를 들어, 캡슐을 직접적으로 세척 용기에 직접적으로 첨가함으로써, 또는 세척 주기의 개시 또는 세척 주기의 미리 결정된 위상에서 세척 용기로 캡슐을 방출하는 구획으로 캡슐을 첨가함으로써). 식기세척 매질은 세척 용기에 포함되는 식기류(예를 들어, 접시, 유리잔, 은식기류, 조리기구(cooking utensils), 취사도구(cookingware) 및 다른 식탁용 식기류)에 접촉 및 세척하기 위한 세척 주기(예를 들어, 펌프식 분출 및 중력 재순환) 동안 세척 용기에 순환된다. 적절하게는, 캡슐은 예를 들어 상기에 설명된 수용성 파우치 제품(예를 들면, 한쪽 파우치 구획 내에 세제 조성물 및 또 다른 파우치 구획 내에 캡슐을 갖는)의 형태로, 세제 조성물(예를 들면, 세탁 세제 조성물, 식기세척 세제 조성물)과의 조합으로 수성 액체 매질에 첨가된다. 캡슐 껍질은 그 후 세척 조성물을 수성 액체 매질로 방출하기 위해 일반적으로 임의로 적절하게 선택된 시간과 온도(예를 들어, 약 30 또는 45분 내지 60 또는 75분의 세탁 또는 식기세척 세척 주기와 같은 세척 주기, 선택적으로 뒤따르는 약 10 또는 20분 내지 약 30 또는 40분의 행균 주기로; 약 20℃, 40℃, 또는 60℃의 세척 온도)에서 수성 액체 매질로 용해된다. 용해되는 동안, 캡슐은 캡슐을 수성 액체 매질로 첨가한 후 선택된 지연 시간에 도달할 때까지(예를 들면, 바람직한 지연 시간은 캡슐 껍질 두께를 기반으로 주어지는 수성 액체 매질 조건으로 선택될 수 있다) 세정 조성물의 수성 액체 매질로의 방출을 지연시킨다. 다양한 측면에서, 지연 시간은 최소한 약 10, 12, 14 또는 15분 및/또는 약 14, 16, 18, 20 또는 25분까지가 될 수 있다. 세정 조성물의 지연 방출을 위한 캡슐을 사용하는 세정 주기가 완료되면(예를 들어, 세척 주기와 행균 주기 중 하나 또는 모두를 거친 후), 세척되는 제품(예를 들어, 세탁물, 식기류)은 캡슐 껍질의 불완전한 용해로 야기되는 가시적인 잔여물(예를 들어, 가시적인 관점에서)로부터 벗어나게 된다.

[0035] 본원에 개시된 캡슐, 캡슐을 포함하는 전달 파우치, 및 관련된 방법은 달리 언급되지 않는 한, 하기에 추가로 설명된 임의의 요소들, 특징들, 및 단계들(도면 및 실시예에 나타난 것을 포함) 중 1 이상의 임의의 조합을 포함하는 구현예를 포함하는 것으로 고려된다.

[0036] 임의의 구현예에서, 캡슐 및/또는 수용성 파우치는 조성물, 일반적으로 캡슐 내 물에 민감한 조성물 및 파우치 내 다른 조성물을 포함할 수 있다. 조성물은 액체, 고체 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, "액체"는 페이스트, 젤, 거품 및 무스뿐만 아니라 자유-유동 액체를 포함한다. 액체의 비-제한적 예시는 세탁에 통상 사용되는 경량 및 중량 액체 세제 조성물, 섬유 증진제, 세제 젤과 표백제 및 세탁 첨가제를 포함한다. 기체, 예를 들면, 현탁된 버블 또는 고체, 예를 들어 입자는 액체 내에 포함될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이 "고체"는 파우더, 응집제 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 고체의 비-제한적 예시는 하기를 포함한다: 과립제, 마이크로-캡슐, 비드, 누들, 및 진주빛깔의 볼. 고체 조성물은 세척을 통한 이익, 전-처리 이익 및/또는 미적 효과를 포함하나 이에 제한되지 않는 기술적 이점을 제공할 수 있다.

[0037] 임의의 세탁-중심 구현예에서, 조성물은 예를 들면, 세탁용으로 통상 사용되는 액체 경량 및 액체 중량 액체 세제 조성물, 분말 세제 조성물, 섬유 증진제, 세제 젤, 및 표백제(예를 들면, 유기 또는 무기 표백제) 및 세탁 첨가제로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0038] 본원에서 사용된 바와 같이, 캡슐 껍질 및/또는 캡슐을 둘러싸는 수용성 파우치에서 핀홀과 관련하여 "기체상 유체 교환"은 핀홀 경계를 따라 전달성 및 분산 기체 덩어리를 전달하도록 열린 크기로 된 것을 의미한다. 비록 본원에 개시된 캡슐 및 파우치가 내부 부피 안으로 및/또는 밖으로 그들의 고체 경계면을 따라서 기체상의 분산 덩어리 전달에 민감한 물질로부터 형성되지만, 그와 같은 전달은 핀홀에 의해 허용되는 기체상 유체 교환으로부터 분리된다.

[0039] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "단독중합체"는 일반적으로 단일 유형의 모노머 반복 단위를 갖는 고분자(예를 들면, 단일 모노머 반복 단위로 구성되거나 또는 이들로 본질적으로 구성된 고분자 사슬)를 포함한다. PVOH의 특정한 경우에, 용어 "단독중합체"(또는 "PVOH 단독중합체")는, 가수분해도에 따라, 비닐 알코올 모노머 단위 및 비닐 아세테이트 모노머 단위의 분포를 갖는 공중합체(예를 들면, 비닐 알코올 및 비닐 아세테이트 모노머 단위로 구성되거나 또는 이들로 본질적으로 구성된 고분자 사슬)를 추가로 포함한다. 100% 가수분해의 제한

된 경우에, PVOH 단독중합체는 비닐 알코올 단위만을 갖는 순수한 단독중합체를 포함할 수 있다.

[0040] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "공중합체"는 일반적으로 2 이상의 유형의 모노머 반복 단위를 갖는 고분자(예를 들어, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등으로나 2 이상의 상이한 모노머 반복 단위로 구성되거나 또는 이들로 본질적으로 구성된 고분자 사슬)를 포함한다. PVOH의 특정한 경우에, 용어 "공중합체"(또는 "PVOH 공중합체")는, 가수분해도에 따라, 비닐 알코올 모노머 단위 및 비닐 아세테이트 모노머 단위뿐만 아니라, 적어도 하나의 다른 유형의 모노머 반복 단위의 분포를 갖는 공중합체(예를 들면, 비닐 알코올 모노머 단위, 비닐 아세테이트 모노머 단위 및 하나 이상의 다른 모노머 단위로 구성되거나 또는 본질적으로 이들로 구성된 삼원중합체(또는 더욱 고차 중합체) 사슬)를 추가로 포함한다. 100% 가수분해의 제한된 경우에, PVOH 공중합체는 비닐 알코올 단위 및 하나 이상의 다른 모노머 단위를 갖지만 비닐 아세테이트 단위는 없는 공중합체를 포함할 수 있다.

[0041] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "포함하는"은 이들의 특징에 더하여 다른 제제, 요소, 단계 또는 특징의 잠재적인 내포를 나타낸다.

[0042] 본원에서 사용된 바와 같이 그리고 달리 명시되지 않는 한, 용어들 "wt.%" 및 "wt%"는 전체 필름(적용되는 경우) 중 "무수"(비 수분) 중량부 또는 파우치 내에 봉입된 전체 조성물(적용되는 경우)의 중량부 중 확인된 요소의 조성을 나타내는 것으로 의도된다. 본원에서 사용된 바와 같이 그리고 달리 명시되지 않는 한, 용어 "phr"은 수용성 필름에서 수용성 고분자(또는 수지; PVOH이든 다른 것이든) 100부당 확인된 요소(부)의 조성을 나타내는 것으로 의도된다.

[0043] 본원에 개시된 모든 범위는 모든 가능한 범위의 서브셋 및 그와 같은 서브셋 범위의 임의의 조합을 포함한다. 자동적으로, 범위는, 달리 언급되지 않는 한, 언급된 종료점을 포함한다. 값의 범위가 제공되는 경우에, 범위의 상한과 하한 사이의 각각의 개재 값, 및 언급된 범위 내의 임의의 다른 언급된 또는 개재 값은 본 발명 내에 포함되는 것으로 이해된다. 이들 더 작은 범위의 상한 및 하한이 독립적으로 더 작은 범위에 포함될 수 있으며, 또한 언급된 범위에서 임의의 구체적으로 배제된 한계가 적용된 본 개시내용 내에 포함된다. 언급된 범위가 하나 또는 둘 모두의 한계를 포함하는 경우, 포함된 한계 중 하나 또는 둘 모두를 배제하는 범위도 본 발명의 일부인 것으로 고려된다.

[0044] 캡슐껍질

[0045] 도 1에 나타내고 상기에 일반적으로 설명된 캡슐 껍질(200)은 다양한 개선 및 구현예에 민감하다.

[0046] 캡슐(100)과 껍질(200)은 거기에 포함되는 물에 민감한 조성물(300)의 단위 용량에 포함되기에 적당한 크기이다. 예를들어, 내부 캡슐 부피(250)는 약 0.1 ml 내지 약 100 ml의 범위(예를 들어, 더욱 일반적으로 최소한 약 0.1, 1, 5, 10 또는 15 ml 및/또는 약 10, 15, 20, 30, 50 또는 100 ml까지)일 수 있다. 선택적으로, 본원에 설명되고 하기 실시예에서 나타내는 세탁기(예를 들면, 무기 표백제를 전달하기 위해)를 위해, 상기의 값과 범위에 더하여, 내부 캡슐 부피(250)는 약 5 ml 또는 10 ml 내지 약 30 ml 또는 50 ml의 범위일 수 있다.

[0047] 상기에 설명된 바와 같이, 핀홀(240)은 (i) 내부 캡슐 부피(250)와 캡슐 껍질 (200) 외부의 환경( $E_c$ )사이의 기체상 유체 교환을 허용하고 (ii) 내부 캡슐 부피(250)와 외부 환경( $E_c$ )사이의 액체상 유체 교환을 제한하거나 방지하기 위한 크기와 형태를 갖추고 있다. 캡슐 껍질(200)에서 1 이상의 핀홀(240)을 포함함으로써, 캡슐(100)은 생성된 기체가 캡슐(100)의 두꺼운 벽 구성에 의해 제공되는 지연된 방출 특성에 영향을 미치지 않고 방출되도록 한다. 핀홀(240)은, 예를 들면, 내부적으로 생성된 기체의 방출을 허용하면서 물 투과성에 대한 효과적인 장벽을 제공하기 위해 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위(예를 들면, 더욱 일반적으로 최소한 약 10, 50, 100, 200 또는 500  $\mu\text{m}$  및/또는 약 100, 200, 500, 1000 또는 1500  $\mu\text{m}$ 까지의 범위)의 지름(D; 원통형 지름 또는 동등한 수력학적 지름)을 가진다. 적절한 핀홀 크기는 대체적으로 또는 추가적으로 핀홀(240)의 지름(D)에 대한 캡슐 벽 두께(즉, 핀홀(240) 채널의 길이(L))의 비율로 표현될 수 있다. 일반적으로, 캡슐 껍질 벽 두께(T) 또는 채널 길이(L)가 더 작을수록, 기체 대 액체 선택적 유체 교환에 적절한 핀홀 지름(D)이 더 짧고 이의 반대의 경우도 동일하다. 예를 들면, 핀홀(240)은 약 0.01, 0.2, 또는 1 내지 5, 10, 또는 100(예를 들면, 더욱 일반적으로 최소한 약 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 또는 1 및/또는 1, 2, 5, 10, 20, 50, 또는 100까지)의 범위의 L/D 비율에 상응하는 길이(L)와 지름(D)을 가질 수 있다.

[0048] 상기에 설명된 핀홀(240)의 특정 적절한 크기 값에 더하여, 특정 적용에서 핀홀(240)의 크기는 캡슐(100)의 다양한 바람직한 기능적 특징에 기반하여 선택될 수 있다. 예를 들면, 길이(L), 크기 또는 지름(D), 및/또는 핀홀



의 L/D 비율은 캡슐에 포함된 물에 민감한 또는 다른 조성물(300)의 미세입자 또는 분말 크기만큼 충분히 작도록 선택될 수 있으며, 이로써 저장하거나 캡슐을 수성 매질로 미리 첨가하는 동안 조성물(300) 입자가 방출되는 것을 방지한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 핀홀(240)은 생성된 기체가 외부 환경으로 빠르게 방출되도록(예를 들어, 기체의 축적과 그와 관련된 물리적인 캡슐(100)의 손상을 방지) 충분히 크고/작을 수 있다. 유사하게, 핀홀(240)은 전형적인 세탁 조건(예를 들어, 압력 및 온도; 액체수 또는 수성 세탁물 세정 혼합물의 점도 및 밀도의 관점에서 물 또는 물-유사 물질과 같이) 하에서 외부 환경에서 내부 캡슐 부피로 액체의 이동을 제한 또는 방지하기 위해 충분히 짧고/길 수 있다.

[0049] 핀홀(240)은 임의의 적절한 수단에 의해 캡슐 껍질 구조(200)에 포함될 수 있다. 실시예에서 나타난 바와 같이, 핀홀(240)은 기초 껍질(200) 구조가 형성된 후에 바람직한 게이지의 바늘로 껍질(200)에 구멍을 뚫음으로써 캡슐 껍질(200)에 추가될 수 있다. 또다른 구현예에서, 캡슐 껍질(200)은 기본적으로 형성된 핀홀(240)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 1 이상의 껍질(200) 구성요소의 바람직한 벽 형상을 규정하는 틀은 핀홀(240) 성분을 포함하므로, 따라서 틀로 본뜨는 동안 핀홀(240)을 형성한다.

[0050] 캡슐 껍질(200)의 벽 두께(T)는 물에 민감한 또는 다른 조성물(300)의 방출을 위한 바람직한 지연 시간(예를 들면, 최소, 최대 또는 범위) 및/또는 캡슐 껍질(200)이 이의 방출 매질에서 완전히 용해되는 최대 시간에 기반하여 주어진 적용시 선택될 수 있다. 예를 들면, 벽 두께는 약 100  $\mu\text{m}$  또는 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  또는 5000  $\mu\text{m}$ (예를 들면, 더욱 일반적으로 최소한 약 100, 200, 250, 500, 750 또는 1000  $\mu\text{m}$  및/또는 약 1000, 1250, 1500, 2500, 2500, 3800, 또는 5000  $\mu\text{m}$ 까지이고; 대략 최소한 약 5, 8, 10, 20, 30 또는 40 mil 및/또는 약 40, 50, 60, 80, 100, 150, 또는 200 mil까지의 범위와 동등한 mil) 범위일 수 있다. 앞서 언급한 값과 범위는 본원에 설명된 세탁기에서 무기 표백제의 전달에 사용하기 위한 캡슐에 적절하다. 본원에 개시된 벽 두께 값과 범위는 캡슐 껍질(200)의 두께의 평균(표면 영역-평균과 같은) 및/또는 실질적으로 전체 표면에 걸친 캡슐 껍질(200)의 일부 두께 값을 대표할 수 있다. 2 이상의 결합된 껍질 성분이 총체적으로 캡슐 껍질(200)을 규정하는 경우, 결합된 껍질 성분은 전체로서 캡슐 껍질의 특성(예를 들면, 벽 두께, 평균 벽 두께, 벽 단일성 등)을 총체적으로 만족시킬 수 있다.

[0051] 도 1에 개시된 캡슐 껍질(200)은 일반적으로 벽 두께(T)를 가진다; 그러나, 봉합 계면(215)에서 접치는 구조로 인하여, 벽(200)은 ( $T_1$ )으로 지칭되는 비-균일한 두께의 일부분을 가진다. 하기 실시예에서 나타난 바와 같이, 어느 정도의 벽 두께의 비-균일성을 갖는 캡슐(100)은 바람직한 지연된 방출과 용해 특성을 나타낼 수 있다.

[0052] 다른 구현예에서, 캡슐 껍질(200)은 실질적으로 단일한 벽 두께(T)를 갖도록 구성될 수 있다. 실질적으로 단일한 벽 두께(T)는 캡슐 껍질(200)의 단일하고 완전한 분해를 촉진할 수 있다. 전체 벽 두께의 단일성은 또한 용해되지 않은 캡슐 껍질(200) 고분자가 물에 민감한 조성물(300)이 모두 방출됨에 따라 생성될 수 있는 가성 알칼리 환경이 되도록 규모를 제한하도록 한다. 부분적으로 가수분해된 PVOH의 특정한 경우에, 염기성 환경으로의 노출은 용해되지 않은 PVOH 수지를 더 가수분해시키고, 이는 특히 냉수에서, 상대적으로 더 불용성이 되고, 예를 들어 세탁물 세척 주기의 끝 단계에서, 잔여물이 남도록 한다. 벽 두께의 단일성은 캡슐 껍질이 용해되고 균일하게 얇아지게 하며, 이로 인해 최종 캡슐 껍질(100)은 분리되고 조성물(300)은 방출되며, 임의의 남아있는 껍질(200) 성분의 벽 두께는 가능한 얇고, 따라서 가성의(caustic) 환경에 노출된 용해되지 않은 고분자 수지의 무게가 최소화된다. 균일한 용해는 또한 남아있는 캡슐 껍질 고분자의 부피에 대한 표면적의 비율을 증가시키며, 이는 세척 주기 동안 더욱 완전한 용해(예를 들면, 캡슐 내용물과 관계 없이)가 되도록 한다.

[0053] 예를 들면, 실질적인 벽 균일성은 실질적으로 전체 캡슐 껍질(200)에 걸쳐 평균 벽 두께의 약 50% 이내의 부분 두께(T)를 가지는 캡슐 껍질(200) 벽이 특징이다(예를 들면, 표면-무게 평균 벽 두께). 더욱 특히, 부분 두께(T)는 예를 들면 외부 껍질(200) 표면의 최소한 80%, 90%, 95%, 98%, 또는 99%로 측정되는 평균 벽 두께의 약 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 또는 50% 내일 수 있다. 또다른 측면에서, 벽의 균일성은 예를 들어 물에 민감한 또는 다른 조성물(300)의 방출 전에 껍질 무게의 80%, 90%, 95%, 98%, 또는 99%가 용해되는 경우, 내용물의 방출 전 캡슐 껍질(200)의 실질적으로 균일한 용해가 특징일 수 있다.

[0054] 도 3-5는 실질적으로 균일한 벽 두께(T)를 가지는 대안적인 캡슐 껍질(200)의 구현예를 나타낸다

[0055] 도 3에서, 도 1의 구현예와 유사하게, 캡슐 껍질(200)은 제1 껍질 성분(210) 및 제2 껍질 성분(220)을 포함하고, 이는 총체적으로 껍질(200)을 형성하기 위해 생산되는 동안 서로 잘 맞는다. 나타난 바와 같이, 껍질 성분(210), (220)의 반구 끝-벽에서 벽 두께는 대략 껍질 성분(210), (220)의 측벽 부분의 벽 두께의 두 배이다. 끝-벽의 두께의 절반을 가지는 측벽 부분은 성분(210), (220) 사이의 봉합 부분으로서 역할을 한다. 일단 두 껍질 성분(210), (220)이 봉합 계면(215)에서 서로 잘 맞으면, 측벽 부분의 두께는 끝-벽에서 벽 두께와

같은 벽 두께를 형성하기 위해 결합함으로써, 이의 결합된 형태의 균일한 벽 두께(T)를 갖는 캡슐 껍질(200)을 생성한다.

[0056] 도 4의 구현에는 캡슐 껍질(200)의 캡슐 껍질 성분(210), (220)의 측벽 부분이 상응하는 끝-벽보다 더 얇은 도 3의 구현예와 유사하다. 그러나, 균일한 두께의 측벽을 갖는 대신, 측벽은 축 위치의 함수로서 가늘어진 두께를 가지고, 상보적인 측벽은 총체적으로 끝-벽에서 벽 두께와 같은 벽 두께를 형성하기 위해 결합함으로써 결합된 형태의 균일한 벽 두께(T)를 갖는 캡슐 껍질(200)을 생성한다.

[0057] 도 5는 또한 총체적으로 결합된 껍질(200)에서 균일한 벽 두께(T)를 규정하는 다중 껍질 성분(210), (220), (240)으로부터 형성되는 캡슐 껍질(200)의 또다른 구현예를 나타낸다. 도 5에서, 제1 및 제2 껍질 성분(210), (220)은 도 3의 실시예보다 더 얇은 측벽을 갖지만, 이들은 제3, 내부 원통형 껍질 성분(230)을 통해 결합된 껍질 내에서 결합한다. 내부 껍질 성분(230)은 예를 들어 물에 민감한 조성물(300)과 특정 화학적 호환성을 가지는 내부 표면을 가지는 것이 바람직한 구현예에서, 껍질 성분(210), (220)으로서 동일 또는 다른 수용성 고분자 조성물로부터 형성될 수 있다.

[0058] 균일한 벽 두께를 제공하는 것에 더하여, 도 3 내지 5의 구현예의 또 다른 이점은 봉합 영역에서 높은 접촉 표면을 가지고, 이는 결합된 캡슐(100)에서 물이 새지 않도록 보장한다는 것이다. 캡슐 껍질(200)은 껍질 성분(210), (220)이 일단 결합하면 물이 새지 않는 봉합에 영향을 미치지 않고 서로 고정되도록, 봉합 부분의 표면의 높은 마찰력, 물(또는 다른 봉합 용액)의 사용, 또는 표면 마루나 둔턱(나타내지 않음)의 사용을 통해 봉합될 수 있다. 또한, 물과 같은 용액이나 물을 포함하는 용액이 껍질 성분(210), (220)을 봉합하기 위해 사용된다면, 이는 그와 함께 의도되지 않은 결합을 방지하기 위해(즉, 도 3-5에서 나타내지 않았으나, 조성물(300)이 봉합시 내부 캡슐 부피(250)에 존재할 수 있는 경우) 물에 민감한 조성물(300)로부터 충분히 멀리 떨어지는 방법으로 적용될 수 있다.

[0059] 도 3-5에서 추가적으로 나타낸 바와 같이, 핀홀(240)은 도 1에서 나타낸 제2(또는 "하부") 껍질 성분(220) 대신(또는 추가적으로) 제1(또는 "상부") 껍질 성분(210)에 위치할 수 있다. "상부" 또는 "하부" 껍질 성분(210), (220)은 캡슐(100)이 실질적으로 결합되는 방식을 반영한 상대적인 용어이다: 물에 민감한 또는 다른 조성물(300)은 제2(하부) 껍질 성분(220)에 위치하고, 그 후 제1(상부) 껍질 성분(210)은 두 성분(210), (220)이 서로 봉합하고 그곳에 포함된 조성물(300)을 가지는 결합된 캡슐(100)을 규정하기 위해 제2(하부) 껍질 성분(220)과 미끄러지기 쉽게 축 방향으로 결합된다. 제1(상부) 껍질 성분(210)에서 핀홀(240)의 위치는 제1(상부) 성분(210)이 제2(하부) 성분(220) 상에서 압축됐을 때 생산/결합하는 동안 공기가 방출되도록 한다. 이는 캡슐(200)이 생산될 수 있는 용이함과 속도를 증가시키고, 이는 생산/결합하는 동안 캡슐(100)의 내부의 압력이 증가하는 것을 막아준다.

[0060] 수용성 고분자 조성물

[0061] 여기서 사용을 위한 선택적 성분인 수용성 고분자 조성물, 및 이의 제조 방법은 이미 알려진 상대적으로 얇은 수용성 필름(예를 들면, 파우치 재료)을 제조하거나 수지 구조, 예를 들어, 여기서 개시한 수지 구조(예를 들면, 캡슐 재료)을 제조하는 상대적으로 얇은 수용성 필름을 제조하는데 사용되는지 여부를 불문하고 당해 기술 분야에 잘 알려져 있다.

[0062] 한 부류의 구현예에서, 수용성 고분자 조성물은, 단독중합체(예를 들면, 실질적으로 비닐 알코올 및 비닐 아세테이트 모노머 단위만을 포함) 및 공중합체(예를 들면, 비닐 알코올 및 비닐 아세테이트 단위에 더하여 하나 이상의 다른 모노머 단위를 포함)를 포함하는 폴리비닐 알코올(PVOH)을 포함한다. PVOH는 폴리비닐 아세테이트의 보통 가수분해 또는 비누화로 불리는 알코올분해에 의해 일반적으로 제조된 합성 수지이다. 완전히 가수분해된 PVOH, 여기서 사실상 모든 아세테이트기가 알코올기로 전환된 것을 약 140°F(60°C) 초과 열탕에서만 용해되는 강하게 수소-결합된, 고결정성 고분자이다. 충분한 수의 아세테이트기가 폴리비닐 아세테이트의 가수분해 후에도 잔류할 수 있는 경우, PVOH 고분자는 부분적으로 가수분해된 것으로 공지되고, 더 약하게 수소-결합되고 덜 결정성이며 약 50°F(10°C) 미만의 냉수에서 가용성이다. 중간 정도 차가운 또는 뜨거운 수용성 고분자 필름은, 예를 들면, 중간 정도 부분적으로-가수분해된 PVOH(예를 들면, 약 94% 내지 약 98%의 가수분해도를 가짐)를 포함할 수 있으며, 온수에만 쉽게 가용성이며, 예를 들면, 약 40°C 및 이상의 온도에서 신속하게 용해된다. 부분적으로 가수분해된 유형이 엄밀히 말하면 비닐 알코올-비닐 아세테이트 공중합체이더라도 완전히 및 부분적으로 가수분해된 PVOH 유형 둘 모두가 통상적으로 PVOH 단독중합체로 불린다.

[0063] 본 발명의 수용성 고분자 조성물에 포함된 PVOH의 가수분해도(DH)는 약 75% 내지 약 99%일 수 있다(예를 들면,

냉수에서 잘 녹는 조성물과 같은 경우 약 79%에서 약 92%, 약 86.5%, 약 89%, 또는 약 88%까지의 범위일 수 있다). 가수분해도가 감소함에 따라, 당해 수지로 제조된 고분자 조성물은 기계적 강도가 감소하지만 약 20℃ 미만의 온도에서 더 빠르게 용해할 것이다. 가수분해도가 증가함에 따라, 당해 고분자로 제조된 고분자 조성물은 기계적으로 더 강한 경향이 있을 것이며 열성형성은 감소하는 경향이 있을 것이다. PVOH의 가수분해도는 고분자의 물-용해도가 온도 의존적이어서 당해 고분자로부터 제조된 고분자, 임의의 상용시약 고분자 및 추가적 성분으로부터 제조된 필름의 용해도가 또한 영향을 받을 수 있도록 선택될 수 있다. 어떤 경우에 고분자 조성물은 냉수-가용성이다. 10℃ 미만의 온도에서 물에 가용성인 냉수-가용성 고분자 조성물은 약 75% 내지 약 90%의 범위 또는 약 80% 내지 약 90%의 범위 또는 약 85% 내지 약 90%의 범위 내의 가수분해도를 갖는 PVOH를 포함할 수 있다. 또 다른 경우 고분자 조성물은 열탕 가용성이다. 적어도 약 60℃의 온도에서 물에 가용성인 열탕 수용성 고분자는 적어도 약 98%의 가수분해도를 갖는 PVOH를 포함할 수 있다.

[0064] PVOH에 추가적으로 또는 PVOH에 대안으로 사용하기 위한 다른 막-형성, 수용성 고분자는, 비제한적으로, 변형된 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴레이트, 수용성 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 플루란; 비제한적으로, 구아 검, 잔탄 검, 카라기난 및 전분을 포함하는, 수용성 천연 고분자; 비제한적으로, 에톡실화된 전분 및 하이드록시프로필화된 전분을 포함하는 수용성 고분자 유도체; 전술된 것들의 공중합체 및 임의의 전술된 것들의 조합을 포함할 수 있다. 또 다른 수용성 고분자는 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 및 그것의 염, 셀룰로스, 셀룰로스 에테르, 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 아마이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리카복실산 및 그것의 염, 폴리아미노산, 폴리아미드, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로스 및 그것의 염, 텍스트린, 에틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스, 말토텍스트린 및 폴리메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 그와 같은 수용성 고분자는, PVOH이든 아니든, 다양한 공급원으로부터 상업적으로 이용가능하다. 앞서 언급한 수용성 고분자 중 어떤 것도 일반적으로 막-형성 고분자로서 사용되기 적합하지 않다. 캡슐 겹질에 특히 적합한 수용성 고분자는 온도공정 또는 용융공정을 하는 것들을 포함한다. 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 셀룰로스 에테르, 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 아마이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 젤라틴, 메틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스 및 그것의 염, 텍스트린, 에틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 말토텍스트린, 그의 공중합체, 그의 블렌드, 및 그의 조합을 포함한다. 일반적으로, 수용성 고분자 조성물은 공중합체 및/또는 상기의 수지의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0065] 수용성 고분자는, 예를 들면, 약 30 wt.% 또는 50 wt.% 내지 약 90 wt.% 또는 95 wt.%의 범위의 양으로 고분자 조성물에 포함될 수 있다. 모든 가소제, 상용화제 및 제2 첨가제의 조합된 양과 비교된 수용성 고분자의 양의 중량비는, 예를 들면, 약 0.5 내지 약 18, 약 0.5 내지 약 15, 약 0.5 내지 약 9, 약 0.5 내지 약 5 또는 약 1 내지 3 또는 약 1 내지 2의 범위일 수 있다.

[0066] 본원에 기재된 고분자 조성물에서 사용하기 위한 수용성 고분자(비제한적으로 PVOH 고분자 포함)는 약 3.0 내지 약 27.0 cP, 약 4.0 cP 내지 약 23 cP, 약 4.0 cP 내지 약 15 cP, 또는 약 6.0 내지 약 10.0 cP 범위의 점도로 특성화될 수 있다. 고분자의 점도는 영국 표준 EN ISO 15023-2:2006 Annex E 브룩필드 시험 방법에 기재된 바와 같이 UL 어댑터가 장착된 브룩필드 LV 유형 점도계를 사용하여 새로 제조된 용액을 측정함으로써 결정된다. 20℃에서 4% 수성 폴리비닐 알코올 용액의 점도를 명시하는 것이 국제 관행이다. 본원에 명시된 고분자 점도(cP)는, 달리 명시되지 않는 한, 20℃에서 4% 수성 수용성 고분자 용액의 점도를 나타내는 것으로 이해되어야 한다.

[0067] 수용성 고분자(PVOH 또는 다른 고분자)의 점도가 동일한 고분자의 중량-평균 분자량 ( $\overline{M}_w$ )과 상관관계가 있으며, 종종 점도가  $\overline{M}_w$ 에 대한 대응으로서 사용된다는 것이 당해 기술에 잘 알려져 있다. 따라서, 수용성 고분자의 중량-평균 분자량은 약 30,000 내지 약 175,000, 또는 약 30,000 내지 약 100,000, 또는 약 55,000 내지 약 80,000의 범위일 수 있다.

[0068] 수용성 고분자 조성물은 다른 보조제 및 가공제, 예컨대, 비제한적으로, 가소제, 가소제 화합제, 계면활성제, 윤활제, 이형제, 충전제, 익스텐더, 가교결합제, 블로킹방지제, 항산화제, 점착성 제거제(detackifying agent), 거품억제제, 나노입자 예컨대 층상 실리케이트-형 나노클레이(예를 들면, 나트륨 몬토릴로나이트), 표백제(예를 들면, 나트륨 메타바이설파이트, 나트륨 바이설파이트 또는 다른 것), 및 다른 기능적 성분을 그것의 의도된 목적에 적합한 양으로 함유할 수 있다. 가소제를 포함하는 구현예가 바람직하다. 그와 같은 제제의 양은, 개별적으로 또는 총괄적으로, 최대 약 50 wt.%, 20 wt%, 15 wt%, 10 wt%, 5 wt.%, 4 wt% 및/또는 적어도 0.01 wt.%, 0.1 wt%, 1 wt% 또는 5 wt%일 수 있다.

- [0069] 가소제는, 비제한적으로, 글리세린, 디글리세린, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 최대 400 MW의 폴리에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 폴리 에테르 폴리올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 락트산, 에탄올아민 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 그와 같은 가 소제(예를 들어, 실온에서 액체 형태이든 아니든)는, 단일 가소제이든 가소제들의 조합이든, 약 10 phr 또는 25 phr 내지 약 30 phr 또는 50 phr, 약 30 phr 내지 약 45 phr, 또는 약 35 phr 내지 약 40 phr 범위의 양으로 수용성 고분자 조성물에 포함될 수 있다. 다양한 구현예에서, 수용성 고분자 조성물은, 예를 들면, 아이 소말트, 말티톨, 소르비톨, 자일리톨, 에리트리톨, 아도니톨, 돌시톨, 펜타에리트리톨, 만니톨 및 이들의 조합 을 포함하는, 실온에서 고체인 당 알코올 가소제를 대안적으로 또는 추가로 포함할 수 있다. 당 알코올 가소제 는, 단일 당 알코올 가소제이든 당 알코올 가소제들의 조합이든, 약 5 phr 내지 약 35 phr, 약 5 phr 내지 약 25 phr, 약 10 phr 내지 약 20 phr, 또는 약 10 phr 내지 약 15 phr 범위의 양으로 수용성 고분자 조성 물에 포함될 수 있다. 가소제의 총량은 약 5wt.% 또는 10 wt.% 내지 약 30 wt.% 또는 40 wt.%, 또는 약 15 wt.% 내지 약 35 wt.%, 또는 약 20 wt.% 내지 약 30 wt.%, 예를 들면 약 25 wt.%의 범위일 수 있다.
- [0070] 적합한 계면활성제는 비이온성, 양이온성, 음이온성 및 쯔비타이온 부류를 포함할 수 있다. 적합한 계면활성제 는, 비제한적으로, 폴리옥시에틸렌화된 폴리옥시프로필렌 글리콜, 알코올 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트, 3차 아세틸렌성 글리콜 및 알칸올아미드(비이온성), 폴리옥시에틸렌화된 아민, 사급 암모늄 염 및 사원화된 폴리옥시에틸렌화된 아민(양이온성), 및 아민 옥사이드, N-알킬베타인 및 설포베타인(쯔비타이온) 을 포함한다. 다른 적합한 계면활성제는 디옥틸 나트륨 설포석시네이트, 글리세롤 및 프로필렌 글리콜의 락틸화 된 지방산 에스테르, 지방산의 락틸산 에스테르, 나트륨 알킬 설페이트, 폴리소르베이트 20, 폴리소르베이트 60, 폴리소르베이트 65, 폴리소르베이트 80, 레시틴, 글리세롤 및 프로필렌 글리콜의 아세틸화된 지방산 에스테 르 및 지방산의 아세틸화된 에스테르, 및 이들의 조합을 포함한다. 다양한 구현예에서, 수용성 고분자 조성물에서 계면활성제의 양은 약 0.1 wt% 내지 2.5 wt%, 선택적으로 약 1.0 wt% 내지 2.0 wt%의 범위 내에 있다.
- [0071] 적절한 윤활류/방출제는, 비제한적으로, 지방산 및 그의 염, 지방 알코올, 지방 에스테르, 지방 아민, 지방 아민 아세테이트 및 지방 아마이드를 포함할 수 있다. 바람직한 윤활류/방출제는 지방산, 지방산 염, 및 지방 아민 아세테이트이다. 한 유형의 구현예에서, 수용성 고분자 조성물에서 윤활류/방출제의 양은 약 0.02 wt% 내지 1.5 wt%, 선택적으로 약 0.1 wt%에서 1 wt%의 범위 내에 있다.
- [0072] 적절한 충전제/익스텐더/블로킹방지제/점착성 제거제(detackifying agent)는, 비제한적으로, 전분, 변형된 전분, 교차결합된 폴리비닐피롤리돈, 교차결합된 셀룰로스, 마이크로크리스탈린 셀룰로스, 실리카, 메탈릭 옥사 이드, 탄산 칼슘, 활석 및 운모를 포함할 수 있다. 바람직한 재료는 전분, 변형된 전분 및 실리카이다. 한 유형 의 실시예에서, 수용성 고분자 조성물의 충전제/익스텐더/블로킹방지제/점착성 제거제의 양은 약 0.1 wt % 내지 약 25 wt %, 또는 약 1 wt % 내지 약 10 wt %, 또는 약 2 wt. % 내지 약 8 wt. %, 또는 약 3 wt. % 내지 약 5 wt. %의 범위 내에 있다. 전분의 부재에서, 적절한 충전제/익스텐더/블로킹방지제/점착성 제거제의 바람직한 범 위는 약 0.1 wt % 또는 1 wt % 내지 약 4 wt % 또는 6 wt %, 또는 약 1 wt. % 내지 약 4 wt. %, 또는 약 1 wt. % 내지 약 2.5 wt. %의 범위이다.
- [0073] 수용성 고분자 조성물은, 칼 피서 적정에 의해 측정될 때, 적어도 4 wt.%, 예를 들면 약 4 내지 약 10 wt.% 범 위의 잔류 수분 함량을 추가로 가질 수 있다.
- [0074] 캡슐 껍질을 구성하는 것을 포함하는 필름과 같은 수용성 고분자 조성물의 다른 특징은 미국 공보 번호 2011/0189413 및 미국 출원 번호 13/740,053에서 발견될 수 있으며, 이 둘 모두는 그것의 전체가 본원에 참고로 편입된다.
- [0075] 성형 및 밀봉
- [0076] 수용성 고분자 조성물은 통상의 기술 분야에서 알려진 다양한 과정에 따라 캡슐 껍질 요소로 모양이 형성될 수 있다. 예를 들면, 열성형 수용성 고분자는 용융 공정 기술(예를 들면, 주입 사출 성형) 또는 열형성 기술(하기 에서 설명함)로 선택되고 형성될 수 있다. 일반적인 사출 성형 과정에서, 캡슐 껍질 요소를 위한 수용성 고분자 조성물(예를 들면, 수용성 고분자 및 가소제 등과 같은 추가적 첨가제)은 가열된 배럴에 넣고, 혼합되고 및 금 형, 예를 들면 도면에 나타난 다양한 껍질성분(200), (220) 및 (230)에 의해 정의된 바람직한 구조를 차갑게하 고 단단하게 하는 금형 캐비티로 들어간다. 사출 성형 과정을 위한 적절한 용융 및 매니폴드(manifold) 온도는 약 200℃ 내지 약 220℃의 범위일 수 있다(예를 들어, 적절한 용융 공정 PVOH 고분자; 다른 수용성 고분자를 위 한 온도는 각 고분자의 녹는점 보다 위로 10℃ 내지 40℃일 수 있다). 배럴 팁 온도는 약 250℃ 내지 약 300℃ 의 범위일 수 있다(예를 들어, 각 고분자의 녹는점 보다 위로 약 50℃ 내지 약 150℃). 배럴의 공급부는 적절게



시원하게 유지(약, 40℃)되고 사출 성형의 전형적인 온도는 약 60℃ 내지 약 80℃이다. 다른 유용한 열가공공정 기술은 압축 성형; 캐스트 시트의 열형성, 융합 침적(예로, 3D 프린팅), 입자 스프레이 및 퓨징(fusing)을 포함한다. 캡슐 껍질 형성의 적절한 비-온도 기술은 용매 캐스팅(예로, 용매로 물을 사용) 및 코팅 공정(예로, 스프레이 코팅)을 포함한다.

[0077] 수용성 고분자 조성물은 또한 열형성 과정에서 열을 사용하는 바와 같은, 당업계에서 알려진 다양한 과정에 따라 필름(예로, 다른 활성 성분들에 추가적으로 지연 방출 캡슐을 포함하는 파우치를 형성하기 위해)으로 형태화될 수 있다. 가열은 임의의 적당한 수단을 사용하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 필름은, 표면 위로 또는 표면 위에 즉시 그것을 공급하기 전에, 가열 요소 하에 또는 고온 공기를 통해 필름을 통과시켜 직접적으로 가열될 수 있다. 대안적으로, 필름은, 예를 들면, 표면을 가열하거나 필름 위에 고온 물품(hot item)을 적용하여 간접적으로 가열될 수 있다. 필름은 적외선을 사용하여 가열될 수 있다. 필름은 약 50 내지 약 150℃, 약 50 내지 약 120℃, 약 60 내지 약 130℃, 약 70 내지 약 120℃ 또는 약 60 내지 약 90℃ 범위의 온도로 가열될 수 있다. 대안적으로, 필름은 예를 들면, 표면 위로 또는 표면 위에 즉시 그것을 공급하기 전에, 습윤제(물, 필름 조성물의 용액, 필름 조성물을 위한 가소제, 또는 전술된 것들의 임의의 조합을 포함)를 필름 위에 직접적으로 분무하거나, 또는 표면을 간접적으로 습윤시키거나 필름 위에 습윤 품목을 적용하여, 임의의 적절한 수단에 의해 습윤될 수 있다.

[0078] 일단 필름이 가열 및/또는 습윤되면, 필름은 바람직하게는 진공을 사용하여 적절한 금형 내로 드로잉될 수 있다. 적합한 조성물(예로, 본원 발명에 따른 지연 방출 캡슐, 그것과 함께 조합되어 사용되기 위한 세탁 조성물 등)을 갖는 성형된 필름의 충전은 임의의 적당한 수단을 이용하여 달성될 수 있다. 예를 들면, 몰드된 필름은 인-라인(in-line) 충전 기술에 의해 충전될 수 있다. 충전된, 개방 패킷은 이후 임의의 적절한 방법에 의해 제2 필름을 사용하여 파우치를 형성함으로써 밀폐된다. 이것은 수평 위치에서 연속적, 일정한 움직임으로 달성될 수 있다. 밀폐는 개방 패킷 위에 그리고 위로 제2 필름, 바람직하게는 수용성 필름을 연속적으로 공급하고, 그 후 바람직하게는, 전형적으로 금형들 사이 및 따라서 패킷들 사이의 영역에서 제1 필름 및 제2 필름을 함께 밀봉함으로써 달성될 수 있다.

[0079] 패킷 및/또는 그것의 개개의 구획을 밀봉하는 임의의 적절한 방법이 사용될 수 있다. 그러한 수단의 비-제한적 예는 가열 밀봉, 용매 용접, 용매 또는 습식 밀봉, 및 그의 조합을 포함한다. 전형적으로, 밀봉을 형성하는 부분은 오직 열이나 용매로 처리된다. 열 또는 용매는 임의의 방법, 전형적으로 밀폐 물질, 및 전형적으로 오직 밀봉부를 형성하는 영역 위에서 임의의 방법에 의해 적용될 수 있다. 만일 용매 또는 습식 밀봉 또는 용접이 사용된다면, 가열이 또한 적용되는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 습식 또는 용매 밀봉/용접 방법은 몰드 사이의 영역 위에 또는 밀폐 필름 물질 위에, 예를 들면 이들 영역 위에 밀봉 용액을 분무하거나 인쇄한 후 이들 영역 위에 압력을 가하여 밀봉부를 형성함으로써 용매를 선택적으로 적용함을 포함한다. 예를 들면, 상기에서 설명된 바와 같은 밀봉 롤 및 벨트(선택적으로 또한 열을 제공)가 사용될 수 있다.

[0080] 형성된 수용성 패킷 또는 파우치는 이후 절단 디바이스에 의해 절단될 수 있다. 절단은 임의의 적합한 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 절단은 또한 연속적 방식으로 그리고 바람직하게는 일정한 속도로 그리고 바람직하게는 수평 위치에서 행해지는 것이 바람직할 수 있다. 절단 디바이스는, 예를 들면, 날카로운 물품 또는 고온 물품일 수 있으며, 후자의 경우에, 고온 물품은 슬라이싱에 대안적으로 또는 슬라이싱에 추가되어 필름/밀봉 영역을 통해 '태운다'. 다-구획 파우치의 상이한 구획은 나란한 방식으로 함께 제조될 수 있으며, 그 결과, 연결된 파우치는 절단으로 분리되거나 분리되지 않을 수 있다. 대안적으로, 구획은 별도로 만들어질 수 있다. 적절한 공급 구역을 사용함으로써, 예를 들면 최소 한 구획이 본원 발명에 따른 지연 방출 캡슐을 포함하는, 수많은 상이한 또는 독특한 조성물 및/또는 상이한 또는 독특한 액체, 겔 또는 페이스트 조성물을 포함하는 다구획 파우치를 제조하는 것이 가능할 수 있음이 이해되어야 한다.

[0081] 물에 민감한 조성물

[0082] 상기 기술된 바와 같이, 본원 발명의 캡슐은 특히 물에 민감한 조성물(예를 들어, 알칼린 물질, 세척 조성물), 특히 액체 물 및/또는 물 증기(예를 들어, 실온/대기 온도 또는 고온에서)와 접촉했을 때 기체를 생성(예를 들어, 산소 기체)하는 것을 포장(예를 들어, 직접적 접촉)하는 데 장점이 있다. 예를 들어, 무기 표백제는 물(액체 또는 기체)에 노출되었을 때 과산화수소 기체를 만들어낼 수 있고, 이는 차례로 물과 산소 기체로 분해될 수 있다. 본원 발명의 특징은 양립할 수 없는 성분들(예를 들어, 단독 또는 표백 활성화제 및/또는 표백 촉매제, 및 효소와 조합된 물에 민감한 무기 표백제)을 포함하는 조성물이 서로 물리적으로 분리되거나 분할되도록 하기 위해 사용될 수 있다. 그러한 분할이 유용한 삶을 연장시키거나 및/또는 그러한 성분의 물리적 불안정을 감소시

킬 수 있다고 여겨진다.

[0083] 본원 발명에 따라 수용성 고분자로 만들어진 캡슐은 표백제 호환성 방법 A(하기)에 의해 결정된 것과 같은 최소 3, 5, 또는 8분 동안, 또는 표백제 호환성 방법 B(하기)에 의해 결정된 것과 같은 최소 9, 12, 또는 15분 동안, 그에 포함된 탄산 또는 과탄산 나트륨 표백제와 같은, 물에 민감한 조성물의 방출을 유리하게 지연시키고, 40℃의 온도로 가열된 물에 침수된 후, 탄산 및 과탄산 나트륨의 1:1 혼합물과 접촉했을 때, 캡슐의 완전한 용해가 이루어진다.

[0084] 지연 방출 캡슐의 사용을 위한 적절한 무기 표백제는 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염 및 규산염, 또한 과붕산염, 과탄산염, 과인산염, 과황산염 및 과규산염과 같은 과산화물을 포함한다. 무기 표백제는 일반적으로 알칼리 금속 염(예를 들어, 리튬, 나트륨, 및/또는 칼륨염)이다. 무기 표백제는 예를 들면 두 성분에 대해 약 1:1의 중량비(예로 제시된 염:과산화염의 비율에 대해 약 10:1 또는 5:1 내지 약 1:5 또는 1:10)를 가지는, 이에 상응하는 과산화염(예를 들어, 탄산 나트륨과 과탄산 나트륨)과 조합한 염을 적절히 포함한다. 무기 표백제는 추가적인 보호(예를 들어, 고체 입자에 코팅 또는 고체가 응집된 덩어리 형태와 같은 물리적인 보호 없는 분말 형태) 없이 결정 고체로서 포함될 수 있다. 대안적으로, 무기 표백제는 폴리에틸렌 글리콜(예를 들어, PEG-6000) 또는 당업계에 알려진 다른 코팅 물질로 보호 막을 씌우는 것과 같이 코팅되거나 그렇지 않으면 캡슐화 될 수 있다. 표백 활성제 및/또는 표백 촉매제(하기 설명됨)는 무기 표백제와 함께 지연 방출 캡슐에 포함될 것이다. 대안적으로 또는 추가적으로, 표백 활성제 및/또는 표백 촉매제(사용될 때)는 무기 표백제로부터 분리되어 저장되거나 및/또는 전달될 수 있다 (예를 들어, 무기 표백제를 포함하는 캡슐로부터 분리된 수용성 파우치 구획).

[0085] 물에 민감한 조성물을 포함하는 캡슐은 압력 증가 없이 물 노출을 수용하는 그들의 능력 또는 그것에 반응하는 것을 검사하는 기간 동안 조절된 공기 환경에서 캡슐을 저장함에 의한 캡슐 변형에 대해 검사될 수 있다. 예를 들면, 물에 민감한 조성물의 한 부류는 80% 상대습도 및 38℃로 조절된 환경과 접촉할 때 기체를 생성할 수 있고, 이는 연장된 기간 동안 캡슐의 유효기간을 특성화시키는 가속화된 에이징 환경(aging environment)을 반영한다. 일 부류의 구현예에서, 비록 물에 민감한 조성물은 실험 기간 동안 기체를 생성하였지만, 4주의 시험 기간 동안 80% 상대습도 및 38℃의 조절된 공기 환경에서 저장된 후, 캡슐 껍질은 실질적으로 실험 기간(예를 들어 실험 기간 동안 및/또는 끝에 실질적 또는 관찰할 수 있는 공기주입이 부재했다.) 동안 변형되지 않았다. 그러한 변형의 부재는 최초 캡슐 껍질 부피 또는 지름에 상응하여 상대적으로 20%, 10%, 5%, 2%, 1% 또는 그 이하로 팽창된 최종 캡슐 껍질 내부 또는 외부 부피 또는 지름에 의해 특징될 수 있다.

[0086] 세척 조성물

[0087] 세탁, 세탁 첨가제, 섬유 증진제, 및/또는 주방 조성물과 같은 세척 또는 세제 조성물을 포함하는 캡슐 또는 파우치에서, 조성물은 하나 이상의 다음과 같은 비-제한적 성분들을 포함할 수 있다: 섬유 관리 유익제; 세척 효소; 증착 보조제; 유동개질제; 빌더; 무기 표백제(상기 설명됨), 유기 표백제; 표백제 전구체; 표백제 촉진제(또는 활성제); 표백제 촉매; 향료 및/또는 향료 미소캡슐 (예를들면 US 5,137,646 참고); 향료 로딩된 제올라이트; 전분 캡슐화 어코드(accord); 폴리글리세롤 에스테르; 증백제; 진주광택제; 효소 안정화 시스템; 포착제 예컨대 음이온 염료용 정착제, 음이온 계면활성제용 착화제, 및 이의 혼합물; 광학적 광택제 또는 형광제; 고분자 예컨대 제한되지는 않지만 토양 배출 고분자 및/또는 토양 부유 고분자; 분산제; 소포제; 비-수성 용매; 지방산; 비누거품 억제제, 예를 들어, 실리콘 비누거품 억제제 (미국 공개번호 2003/0060390 A1, ¶ 65-77); 양이온 전분 (US 2004/0204337 A1 및 US 2007/0219111 A1); 스크임 분산제 (US 2003/0126282 A1, ¶ 89 - 90); 염료; 착색제; 불투명화제; 향산화제; 가용화제 예컨대 톨루엔술포네이트, 쿠멘술포네이트 및 나프탈렌술포네이트; 칼라 스펙클(color speckle); 착색 비드, 구체 또는 압출체; 점토 유연제. 임의의 하나 이상의 이들 성분은 유럽특허출원번호 09161692.0, 미국공개번호 2003/0139312A1 및 미국특허출원번호 61/229981에 더욱 기술된다. 추가로 또는 대안으로, 조성물은 각각 이하 설명되는 계면활성제 및/또는 용매계를 더욱 포함한다.

[0088] 예를 들면, 세제 조성물은 약 1% to 80중량%의 계면활성제를 포함할 수 있다. 사용되는 세척성 계면활성제는 음이온, 비이온성, 양쪽이온성, 양성 또는 양이온 타입일 수 있거나 또는 이러한 타입의 상용 혼합물을 포함할 수 있다. 일 유형의 구현예에서, 계면활성제는 음이온, 비이온성, 및 양이온 계면활성제, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 조성물은 실질적으로 메타인 계면활성제를 갖지 않을 수 있다. 본 명세서에서 유용한 세제 계면활성제의 예시들은 미국특허 3,664,961; 3,919,678; 4,222,905; 및 4,239,659에 기술된다. 또 다른 유형의 구현예에서 계면활성제는 음이온 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0089] 유용한 음이온 계면활성제 자체는 여러 상이한 유형일 수 있다. 예를 들면, 고급 지방산의 수용성 염, 즉, "비

누"는 본 명세서에서 개시된 조성물에서 유용한 음이온 계면활성제이다. 이는 알칼리 금속 비누 예컨대 약 8 내지 약 24개의 탄소 원자들, 및 바람직하게는 약 12 내지 약 18개의 탄소원자들을 가지는 고급 지방산의 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염 및 알킬암모늄염을 포함한다. 비누는 지방 및 오일의 직접 비누화 또는 유리 지방산의 중화로 제조될 수 있다. 특히 코코넛 오일 및 우지 유래 지방산의 혼합물의 나트륨 및 칼륨염, 즉, 우지 및 코코넛 나트륨 또는 칼륨 및 코코넛 비누가 유용하다.

[0090] 본 명세서에 사용에 적합한 추가적인 비-비누 음이온 계면활성제는, 약 10 내지 약 20 탄소원자들을 함유하는 알킬기 및 술포산 또는 황산 에스테르기를 이의 분자 구조에서 갖는 유기 황산 반응 생성물의 수용성 염, 바람직하게는 알칼리 금속염, 및 암모늄염을 포함한다. (용어 "알킬"이란 아실기의 알킬 부분을 포함한다) 합성 계면활성제의 이러한 군의 예시로는: a) 나트륨, 칼륨 및 암모늄 알킬 황산염, 특히 고급 알코올 ( $C_8-C_{18}$ )의 황산화로 획득되는 것 예컨대 우지(tallow) 또는 코코넛 오일 글리세리드 환원으로 제조되는 것; b) 나트륨, 칼륨 및 암모늄 알킬 폴리옥시알킬레이트 황산염, 특히 알킬기가 10 내지 22, 바람직하게는 12 내지 18개의 탄소 원자들을 함유하고, 폴리옥시알킬레이트 사슬이 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 6 에톡시알킬레이트 잔기를 가지는 것; 및 c) 나트륨 및 칼륨 알킬벤젠 술포산염, 이때 알킬기가 직쇄 또는 분지쇄 구성에서 약 9 내지 약 15개의 탄소원자들을 가지는, 예를 들어, 미국특허 2,220,099 및 2,477,383에서 기술된 유형의 것을 포함한다.  $C_{11}-C_{13}$  LAS로 축약되는 알킬기에서 평균 탄소원자 개수가 약 11 내지 13인 직쇄 알킬벤젠 술포산염은 특히 유용하다.

[0091] 비이온성 계면활성제는 식  $R_1(OC_2H_4)_nOH$ 를 갖는 것 중 하나 이상에서 선택될 수 있고, 여기서  $R_1$  은  $C_{10}-C_{16}$  알킬기 또는  $C_8-C_{12}$  알킬 페닐기이고,  $n$ 은 3 내지 약 80이다.  $C_{12}-C_{15}$  알코올과 알코올 몰 당 약 5 내지 약 20 몰의 에틸렌 옥사이드와의 축합 생성물, 예를들어, 알코올 몰 당 약 6.5 몰의 에틸렌 옥사이드와 축합되는  $C_{12}-C_{13}$  알코올이 특히 고려된다.

[0092] 본 조성물에서 용매계는 물 단독 또는 유기 용매와 물의 혼합물을 포함하는 용매계일 수 있다. 유기 용매는 1,2-프로판디올, 에탄올, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 메틸 프로판 디올 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 저급 알코올,  $C_1-C_4$  알칸올아민 예컨대 모노에탄올아민 및 트리에탄올아민 역시 사용 가능하다. 용매계는, 예를 들면 본 개시내용의 무수 고체 구현예들에서 부재할 수 있지만, 더욱 전형적으로는 약 0.1% 내지 약 98%, 바람직하게는 적어도 약 1% 내지 약 50%, 더욱 일반적으로는 약 5% 내지 약 25%의 범위로 존재한다.

[0093] 유기 표백제는 유기 과산 예컨대 디아실 및 테트라아실 과산화물, 특히 디퍼옥시도데칸디오산, 디퍼옥시테트라데칸디오산, 및 디퍼옥시헥사데칸디오산을 포함할 수 있다. 유기 과산은 디벤조일 과산화물일 수 있다. 디아실 과산화물, 특히 디벤조일 과산화물은, 예를 들면 중량 평균 직경이 약 0.1 내지 약 100 마이크론, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 30 마이크론, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 10 마이크론인 입자 형태로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 적어도 약 25% 내지 100%, 또는 적어도 약 50%, 또는 적어도 약 75%, 또는 적어도 약 90%의 입자들은 10 마이크론 미만, 선택적으로 6 마이크론 미만이다.

[0094] 기타 유기 표백제는 과산을 포함하고, 특정 예시로는 알킬과산 및 아릴과산일 수 있다. 대표적으로는: (a) 퍼옥시벤조산 및 이의 고리-치환 유도체, 예컨대 알킬퍼옥시벤조산, 또한 퍼옥시- $\alpha$ -나프토산 및 마그네슘 모노퍼프탈레이트; (b) 지방족 또는 치환된 지방족 과산, 예컨대 퍼옥시라우르산, 퍼옥시스테아르산,  $\epsilon$ -프탈이미도퍼옥시카프로산[프탈로이미도퍼옥시헥산산 (PAP)],  $\alpha$ -카르복시벤조아미도퍼옥시카프로산, N-노네닐아미도퍼옥시카프로산 및 N-노네닐아미도퍼옥시네이트; 및 (c) 지방족 및 아르지방족 퍼옥시디카르복실산, 예컨대 1,12-디퍼옥시카르복실산, 1,9-디퍼옥시아젤라산, 디퍼옥시세바산, 디퍼옥시브라실산, 디퍼옥시프탈산, 2-테실디퍼옥시부탄-1,4-디오산, N,N-테레프탈로일디(6-아미노퍼카프로산)을 포함한다.

[0095] 표백 활성화제는 60 ° C 이하의 온도에서 세척 과정 중 표백 작용을 개선시키는 유기 과산 전구체를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용에 적합한 표백 활성화제는, 과가수분해 조건에서, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자들, 특히 2 내지 4개의 탄소 원자들을 가지는 지방족 과산화 카르복실산, 및/또는 선택적으로 치환된 과벤조산을 생성시키는 화합물을 포함한다. 적합한 물질은 탄소원자들 개수가 특정된 O-아실 및/또는 N-아실기 및/또는 선택적으로 치환된 벤조일기를 가진다. 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진(DADHT), 아실화 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸글리콜우릴(TAGU), N-아실이미드, 특히 N-노나노일숙신이미드(NOSI), 아실화 페놀술포산염, 특히 n-노나노일- 또는 이소노나노일옥시벤젠술포산염(n- 또는 이소-NOBS), 카르복실산무수물, 특히 프탈산무수물, 아실화 다카알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디히드로푸란 및 또한 트리에틸아세틸 시트레이트(TEAC)가 바람직하다. 표백 활성화제는 표백 활성화제 및 유기 또는



무기 표백제와 상응하는 것과 혼합되어 및/또는 그로부터 분리되어(예를 들어, 무기 표백제와 같이 또는 무기 표백제로부터 분리되는 수용성 필름 패킷에서와 같은 캡슐에서) 저장 및/또는 전달될 수 있다.

[0096] 본 명세서의 세제 조성물에 적용 가능한 표백제 촉매는 망간 트리아자시클로노난 및 관련 착체 (US-4,246,612, US-A-5,227,084); Co, Cu, Mn 및 Fe 비스피리딜아민 및 관련 착체 (US-5,114,611); 및 펜타민 아세테이트 코발트(III) 및 관련 착체 (US-4,810,410)를 포함한다. 본 명세서의 사용에 적합한 표백제 촉매에 대한 또 다른 기술은 본 명세서에 참고문헌으로 통합되는 미국특허번호 6,599,871에서 확인할 수 있다. 표백 촉매제는 표백 활성제 및 유기 또는 무기 표백제와 상응하는 것과 조합되어 및/또는 그로부터 분리되어(예를 들어, 무기 표백제와 같이 또는 무기 표백제로부터 분리되는 수용성 필름 패킷에서와 같은 캡슐에서) 저장 및/또는 전달될 수 있다.

[0097] 본 명세서에 기재된 세제 조성물에서 사용에 적합한 빌더는 시트르산염, 탄산염, 규산염 및 폴리인산염을 포함하는 수용성 빌더, 예를들면 트리폴리인산나트륨 및 트리폴리인산나트륨 육수화물, 트리폴리인산칼륨 및 혼합 나트륨 및 칼륨 트리폴리인산염을 포함한다.

[0098] 본 명세서에 기재된 세제 조성물에서 사용에 적합한 효소는 세균성 및 진균성 셀룰라제 예컨대 CAREZYME 및 CELLUZYME (Novo Nordisk A/S); 과산화효소; 리파아제 예컨대 AMANO-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 LIPASE 및 LIPOMAX (Gist-Brocades) 및 LIPOLASE 및 LIPOLASE ULTRA (Novo); 쿠티나아제; 프로테아제 예컨대 ESPERASE, ALCALASE, DURAZYM 및 SAVINASE (Novo) 및 MAXATASE, MAXACAL, PROPERASE 및 MAXAPEM (Gist-Brocades);  $\alpha$  및  $\beta$  아밀라아제 예컨대 PURAFECT OX AM (Genencor) 및 TERMAMYL, BAN, FUNGAMYL, DURAMYL, 및 NATALASE (Novo); 펙티나아제; 및 이의 혼합물을 포함한다. 효소는 프릴 (prill), 과립, 또는 공동-과립 (cogranulate)으로서 세척 조성물의 중량 기준으로 통상적으로 약 0.0001% 내지 약 2% 순수 효소의 범위의 수준으로 첨가된다.

[0099] 본 명세서에 기재된 세제 조성물에서 사용에 적합한 비누거품 억제제는 낮은 온점을 가지는 비이온성 계면활성제를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 "온점 (Cloud point)"은 온도 상승에 따라 계면활성제가 덜 용해되는 결과로 알려진 비이온성 계면활성제의 특성이고, 제2 상 출현이 관찰되는 온도를 "온점"이라고 부른다. 본 명세서에서 사용되는, "저온점" 비이온성 계면활성제는 30 °C 미만, 바람직하게는 약 20 °C 미만, 및 더욱 바람직하게는 약 10 °C 미만, 가장 바람직하게는 약 7.5 °C 미만의 온점을 가지는 비이온성 계면활성제 시스템 성분으로 정의된다. 저온점 비이온성 계면활성제는 비이온성 알콕시화 계면활성제, 특히 일차 알코올에서 유래되는 에톡실레이트, 및 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 (PO/EO/PO) 역 블록 고분자를 포함할 수 있다. 또한, 이러한 저온점 비이온성 계면활성제는, 예를 들면, 에톡실화-프로폭실화 알코올 (예를들면, BASF POLY-TERGENT SLF18) 및 에폭시-캡핑(capped) 폴리(옥시알킬화) 알코올 (예를들면, US-A-5,576,281에 기재된 바와 같이 예를들면, BASF POLY-TERGENT SLF18B 시리즈의 비이온성)을 포함할 수 있다.

[0100] 본 명세서에 기술된 세제 조성물에서 사용에 적합한 기타 성분들은 재침적-방지, 토양 배출 또는 다른 세척 특성들을 가지는 세척 고분자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 재침적-방지 고분자는 아크릴산 함유 고분자 예컨대 SOKALAN PA30, PA20, PA15, PA10 및 SOKALAN CP10 (BASF GmbH), ACUSOL 45N, 480N, 460N (Rohm 및 Haas), 아크릴산/말레산 공중합체 예컨대 SOKALAN CP5 및 아크릴산/메타크릴산 공중합체를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 토양 배출 고분자는 알킬 및 히드록시알킬 셀룰로오스 (US-A-4,000,093), 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 및 이의 공중합체, 및 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 이의 혼합물의 테레프탈레이트 에스테르에 기반한 비이온성 및 음이온 고분자를 포함한다.

[0101] 중금속 제거제 및 결정 성장 억제제 또한 세제에 사용하기에 적합하고, 예를들면 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스포네이트), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스포네이트) 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스포네이트), 에틸렌 디포스포네이트, 히드록시-에틸렌-1,1-디포스포네이트, 니트릴로트리아세이트, 에틸렌디아미노테트라아세이트, 에틸렌디아민-N,N'-디숙시네이트의 염 및 유리 산 형태를 포함한다.

[0102] 본 명세서에 기재된 세제 조성물에서 사용에 적합한 다른 성분은 부식방지제, 예를 들면 유기 은 코팅제(특히 파라핀 예컨대 Wintershall(독일 잘츠베르겐)에서 판매되는 WINOG 70), 질소-함유 부식방지제 화합물 (예를 들면 벤조트리아졸 및 벤지마다졸 - GB-A-1137741 참고) 및 Mn(II) 화합물, 특히 유기 리간드의 Mn(II) 염을 포함한다.

[0103] 다른 본 명세서에 기재된 세제 조성물에서 사용에 적합한 다른 성분은 효소 안정화제, 예를 들면 칼슘이온, 붕산 및 프로필렌 글리콜을 포함한다.



- [0104] 적합한 린스 첨가제는 본 분야에 알려져 있다. 주방세제용의 상업적 린스 조제는 전형적으로 저-거품성 지방 알코올 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜 에테르, 용해제 (예를 들면 쿠멘 술폰산염), 유기 산 (예를 들면 시트르산) 및 용매 (예를 들면 에탄올)의 혼합물이다. 이러한 린스 조제의 기능은 물의 계면 장력에 영향을 주어 물방울, 줄무늬, 또는 필름이 연속 건조 과정 후 남지 않도록 물을 얇은 합착 필름 형태의 세척 표면에서 배출시키는 것이다. 유럽특허 0 197 434 B1은 계면활성제로서 혼합 에테르를 함유한 린스 조제를 기술한다. 린스 첨가제 예컨대 섬유 유연제 및 기타 등이 또한 고려되고 본 명세서의 개시내용에 따른 필름에서 캡슐화에 적합하다.
- [0105] 개시내용의 특정 고려된 측면은 하기 넘버링된 단락에 기술된다.
- [0106] 1. 하기를 포함하는, 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐: (a) 수용성 고분자를 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질; 여기서, (i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (b) 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉할 때 기체를 생성할 수 있는, 내부 캡슐 부피에 포함된 물에 민감한 조성물.
- [0107] 2. 단락 1의 캡슐에 있어서, 상기 내부 캡슐 부피는 약 0.1 mL 내지 약 100 mL 범위인 것인, 캡슐.
- [0108] 3. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 벽 두께는 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위인 것인, 캡슐.
- [0109] 4. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 핀홀은 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위의 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.
- [0110] 5. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 핀홀은 약 0.01 내지 약 100의 범위의 L/D 비율을 갖는, 길이(L) 및 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.
- [0111] 6. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 갖는 것인, 캡슐.
- [0112] 7. 단락 6의 캡슐에 있어서, 상기 캡슐 껍질 벽은 실질적으로 전체 캡슐 껍질에 걸쳐 평균 벽 두께의 50% 내외 부분 두께를 갖는 것인, 캡슐.
- [0113] 8. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, (i) 상기 캡슐 껍질은 캡슐 껍질 및 내부 캡슐 부피를 총괄적으로 규정하기 위해 함께 짝을 이룬 두 개 이상의 캡슐 껍질 요소를 포함하고; (ii) 각 캡슐 껍질 요소는 수용성 고분자를 포함하고; 및 (iii) 적어도 하나의 캡슐 껍질 요소는 핀홀을 포함하는 것인, 캡슐.
- [0114] 9. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 수용성 고분자는 열성형 가능한 것인, 캡슐.
- [0115] 10. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 수용성 고분자는 20°C에서 약 4cP 내지 약 23cP 범위의 4% 용액 점성을 가지는 것인, 캡슐.
- [0116] 11. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌아민, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스 및 그의 염, 텍스트린, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 말토덱스트린, 그의 공중합체, 그의 혼합물, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 캡슐.
- [0117] 12. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 수용성 고분자는 폴리비닐 알코올을 포함하는 것인, 캡슐.
- [0118] 13. 단락 12의 캡슐에 있어서, 상기 폴리비닐 알코올은 약 75% 내지 약 99%의 범위의 가수분해도를 갖는 것인, 캡슐.
- [0119] 14. 단락 12의 캡슐에 있어서, 상기 폴리비닐 알코올은 필수적으로 비닐 알코올 단량체 반복 단위 및 비닐 아세테이트 단량체 반복 단위로 구성된 폴리비닐 알코올 공중합체를 포함하는 것인, 캡슐.
- [0120] 15. 단락 12의 캡슐에 있어서, 상기 폴리비닐 알코올은 비닐 알코올 단량체 반복 단위, 비닐 아세테이트 단량체 반복 단위 및 적어도 1개의 상이한 유형의 단량체 반복 단위를 포함하는 폴리비닐 알코올 공중합체를 포함하는 것인, 캡슐.
- [0121] 16. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 A(Bleach Compatibility Method A)에 의해 측정될 때, 약 40°C의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 8분 동안 온

전하게 유지되는 것인, 캡슐.

- [0122] 17. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 A(Bleach Compatibility Method A)에 의해 측정될 때, 약 40℃의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 12분 동안 온전하게 유지되는 것인, 캡슐.
- [0123] 18. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 형성된 캡슐 껍질은 표백제 호환성 방법 B(Bleach Compatibility Method B)에 의해 측정될 때, 약 40℃의 온도로 가열된 물에 침지된 경우 적어도 약 15분 동안 온전하게 유지되는 것인, 캡슐.
- [0124] 19. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 캡슐은 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 가열되지 않는 세척 사이클에서 61분 동안 세탁으로 세척될 때 세탁물에 어떠한 가시적 잔여물을 남기지 않는 것인, 캡슐.
- [0125] 20. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 캡슐은 (i) 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 가열되지 않는 세척 사이클에서 61분 동안 세탁으로 세척된 후, (ii) 36분 동안 세탁으로 약 20 ℃ 내지 약 25 ℃ 범위의 온도에서 행귀졌을 때, 세탁물에 어떠한 가시적 잔여물을 남기지 않는 것인, 캡슐.
- [0126] 21. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉될 때, 산소 가스를 생성할 수 있는 것인, 캡슐.
- [0127] 22. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 80 %의 상대 습도 및 38 ℃의 제어된 공기 환경과 접촉될 때 가스를 생성하는 것인, 캡슐.
- [0128] 23. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, (i) 상기 물에 민감한 조성물은 4주의 시험 기간 동안 80 %의 상대 습도 및 38 ℃의 제어된 공기 환경과 접촉될 때 가스를 생성하고; (ii) 상기 캡슐 껍질은 시험 기간 동안 실질적으로 변형되지 않는 것인, 캡슐.
- [0129] 24. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 알칼리성인 것인, 캡슐.
- [0130] 25. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염, 규산염, 과탄산염, 과붕산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 표백제를 포함하는 것인, 캡슐.
- [0131] 26. 단락 25의 캡슐에 있어서, 상기 무기 표백제 조성물은 과탄산 나트륨 및 탄산 나트륨을 포함하는 것인, 캡슐.
- [0132] 27. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 표백 활성화제 및 표백 촉매제 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인, 캡슐.
- [0133] 28. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 분말 형태인 것인, 캡슐.
- [0134] 29. 이전 단락 중 어느 하나의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 코팅되지 않은 것인, 캡슐.
- [0135] 30. 하기를 포함하는, 물에 민감한 조성물의 전달을 위한 지연 방출 캡슐: (a) 폴리비닐 알코올을 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 수용성 캡슐 껍질; 여기서, (i) 상기 캡슐 껍질은 약 250 μm 내지 약 3000 μm 범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 내부 캡슐 부피와 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (b) 내부 캡슐 부피에 담겨있는 물에 민감한 조성물로서, 상기 물에 민감한 조성물은 (i) 액체 물 및 수증기 중 적어도 하나와 접촉될 때, 과산화수소 가스를 생성할 수 있고 (ii) 탄산염, 붕산염, 인산염, 황산염, 규산염, 과탄산염, 과붕산염, 과인산염, 과황산염, 과규산염 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 표백제를 포함하는 것인, 캡슐.
- [0136] 31. 단락 30의 캡슐에 있어서, 상기 캡슐 껍질은 약 250 μm 내지 약 1500 μm 범위의 실질적으로 균일한 벽 두께를 갖는 것인, 캡슐.
- [0137] 32. 단락 30 또는 31의 캡슐에 있어서, 상기 물에 민감한 조성물은 표백 활성화제 및 표백 촉매제 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인, 캡슐.
- [0138] 33. 하기를 포함하는 제품: (a) 수용성 필름을 포함하고, (i) 내부 파우치 부피 및 (ii) 내부 파우치 부피와 수용성 파우치의 외부 환경 사이의 유체 교환을 허용하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 규정하는 수용성 파우치;

(b) 내부 파우치 부피를 포함하는 상기 단락 중 어느 한 단락에 따른 캡슐로서, 여기서 캡슐 껍질 핀홀은 수용성 파우치 핀홀과 유체 교환을 하고; (c) 내부 파우치 부피에 포함된 세척 세제 조성물.

[0139] 34. 단락 33의 제품에 있어서, (i) 상기 내부 파우치 부피는 적어도 (A) 제1 구획 및 (B) 제1 구획과 물리적으로 분리된 제2 구획을 포함하고; (ii) 상기 제1 구획은 파우치 핀홀을 규정하고, 캡슐을 포함하며; 및 (iii) 상기 제2 구획은 세탁 세제 조성물을 포함하는 것인, 제품.

[0140] 35. 단락 33 또는 34의 제품에 있어서, 상기 수용성 필름은 캡슐 껍질의 수용성 고분자와 동일하거나 상이할 수 있는, 수용성 고분자를 포함하는 것인, 제품.

[0141] 36. 하기 단계를 포함하는, 세탁물을 세척하는 방법: (a) 세척 용기에 수용성 세척 매질을 형성하는 단계로서, 상기 수용성 세척 매질은 (i) 물, (ii) 세탁물, (iii) 세탁 세제 조성물, 및 (iv) 상기 단락 중 어느 한 단락에 따른 캡슐을 포함하고, 여기서 물에 민감한 조성물은 무기 표백 조성물을 포함하고; (c) 수용성 세척 매질에서 세탁물을 세척하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 적어도 약 10분의 세척 사이클 지연 시간이 될 때까지 캡슐로부터 수용성 세척 매질로 방출되지 않는 것인, 방법.

[0142] 37. 단락 37의 방법에 있어서, 상기 캡슐 및 세탁 세제 조성물은 상기 단락 중 어느 한 단락의 제품 형태로 세척 용기에 첨가되는 것인, 방법.

[0143] 38. 단락 36 또는 37의 방법에 있어서, 상기 세척을 완료한 세탁물은 캡슐 껍질의 용해로 인한 가시적 잔류물이 없는 것인, 방법.

[0144] 39. 단락 36 내지 38의 중 어느 한 방법에 있어서, 상기 세척 사이클 지연 시간은 적어도 약 15분인 것인, 방법.

[0145] 40. 하기 단계를 포함하는, 수용성 액체 매질 내로 물에 민감한 조성물의 지연 방출을 위한 방법: (a) 상기 단락 중 어느 한 단락에 따른 캡슐을 제공하는 단계로서, 여기서 물에 민감한 조성물은 세정 조성물을 포함하고; (b) 물을 포함하는 수용성 액체 매질에 캡슐을 첨가하는 단계; 및 (c) 수용성 액체 매질로 세정 조성물을 방출하기 위해 캡슐 껍질을 분해하는 단계로서, 여기서 세정 조성물은 수용성 액체 매체에 캡슐의 첨가 후 선택된 지연 시간에 도달할 때까지 캡슐로부터 수용성 액체 매질로 방출되지 않는 것인, 방법.

[0146] 41. 단락 40의 방법에 있어서, 상기 지연 시간은 적어도 약 10분인 것인, 방법.

[0147] 42. 단락 40의 방법에 있어서, 상기 지연 시간은 적어도 약 15분인 것인, 방법.

[0148] 43. 수용성 고분자를 포함하고, 내부 캡슐 부피를 규정하는 캡슐 껍질을 포함하는 지연 방출 캡슐로서, 여기서: (i) 상기 캡슐 껍질은 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5000  $\mu\text{m}$  범위의 벽 두께를 가지며, (ii) 상기 캡슐 껍질은 (A) 내부 캡슐 부피 및 캡슐 껍질의 외부 환경 사이의 기체상 유체 교환을 허용하고, (B) 상기 내부 캡슐 부피 및 외부 환경 사이의 액체상 유체 교환을 제한하기 위한 크기 및 형상의 핀홀을 포함하고; 및 (iii) 상기 캡슐 껍질은 실질적으로 균일한 벽 두께를 가지는 것인, 캡슐.

[0149] 44. 단락 43의 캡슐에 있어서, 상기 내부 캡슐 부피가 약 0.1 ml 내지 약 100 ml 범위인 것인, 캡슐.

[0150] 45. 단락 43 또는 44의 캡슐에 있어서, 상기 벽 두께는 약 250  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$ 인 것인, 캡슐.

[0151] 46. 단락 43 내지 45 중 어느 한 단락에 있어서, 상기 핀홀은 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$  범위의 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

[0152] 47. 단락 43 내지 46 중 어느 한 단락에 있어서, 상기 핀홀은 약 0.01 내지 약 100의 범위의 L/D 비율을 갖는, 길이(L) 및 지름(D)을 갖는 것인, 캡슐.

[0153] 48. 단락 43 내지 47 중 어느 한 단락에 있어서, 상기 캡슐 껍질 벽은 실질적으로 전체 캡슐 껍질에 걸쳐 평균 벽 두께의 약 50% 내에 부분 두께를 갖는 것인, 캡슐.

[0154] 49. 단락 43 내지 48 중 어느 한 단락에 있어서, (i) 상기 캡슐 껍질은 캡슐 껍질 및 내부 캡슐 부피를 총괄적으로 규정하기 위해 함께 짝을 이룬 두 개 이상의 캡슐 껍질 요소를 포함하고; (ii) 각 캡슐 껍질 요소는 수용성 고분자를 포함하고; 및 (iii) 적어도 하나의 캡슐 껍질 요소는 핀홀을 포함하는 것인, 캡슐.

[0155] 실시예

[0156] 표백제 호환성 방법 A(방법 A) 시험

- [0157] 지연 방출, 용해도, 및/또는 무기 표백제 호환성 특징(예를 들어, 본원 발명에 따른 캡슐, 수용성 파우치, 또는 그 외의 것)을 시험하기 위한 수용성 제품을 1:1 (wt%) 탄산 나트륨 및 과탄산 나트륨 혼합 분말 5.8 g 또는 동일 물질의 압축된 정제 10 g으로 적재하고, 밀봉하였다. 압축된 표백제 정제는 결합제로서 스테아릭산을 포함할 수 있고, 당업자에게 잘 알려진 압축 기술로 만들어질 수 있다. 적절한 표백제 분말 물질은 Solvay Chemicals로부터 이용할 수 있다. 제품을 비닐 코팅된 0.5-인치(12.7 mm) 금속 메쉬 케이지(metal mesh cage)를 이용하여 보호하였고, 교반하면서 40 °C 탈이온수의 500 ml를 포함하는 600 ml 비이커에 침지하였다. 제품을 포함하는 금속 메쉬 케이지를 침지하기 전에 물을 pH 7로 조정하였다. 파우치를 침지한 후, 물의 pH를 pH 프로브를 이용하여 관찰하였고, pH가 9.5 또는 그 이상에 도달하거나, 또는 20분이 경과할 때까지 매 분마다 기록하였다. 제품의 보전성(integrity) 및 용해 반응을 관찰하고, 기록하였다.
- [0158] 본 발명에 개시된 지연 방출 캡슐에 대한 40 °C에서의 적절한 반응을 시험(예를 들어, 제품의 침지)의 시작으로부터 약 8분 또는 그 이상에서 제품으로부터 활성 물질의 방출을 통한 pH의 급격한 증가에 의해 표시하였다. 더욱 일반적으로는, 캡슐 껍질은 방법 A의 시험에 따라 적어도 8, 10, 12, 또는 14분 및/또는 최대 12, 14, 16, 18, 또는 20분 동안 그대로 남아있다. 바람직한 방출 시간은 초기 제조된(즉, 형성된) 캡슐에 관련될 수 있고, 및/또는 그들은 예를 들어, 2주 또는 4주와 같은 시험 기간 동안 조절된 80% RH 및 38°C 환경하에 저장된 캡슐을 반영할 수 있다. 방법 A에 대한 이러한 행동은 공칭 40°C 세척수를 사용하여 상업적으로-이용가능한 자동 세탁기 주기 내에서 약 15 내지 20분의 활성 방출 지연에 대응할 수 있다.
- [0159] **표백제 호환성 방법 B(방법 B) 시험**
- [0160] 수용성 고분자로부터 제조된 수용성 제품의 지연 방출, 용해도, 및/또는 무기 표백제 호환성 특징을 프로그램 Kosh/Bunt(면/색)을 이용하여 Siemens S16-79 세탁기, 또는 동등품에서 시험하였다. SIEMENS 브랜드 S16-79 자동 세탁기는 65 리터 드럼 용량과 다양한 온도 선택을 가진다. 시험 시료를 상기 표백제 호환성 방법 A에 대해 상기 기술된 바와 같이 제조하였다. 세척수의 온도는 20°C, 40°C, 또는 60°C이다. 물의 경도는 250 ppm CaCO<sub>3</sub> (14°d, 독일 등급 정도)이다. 세척물은 3 kg이고, 이는 2개 침대 시트(1.5 x 1.5 m ISO 2267), 4개 배게보 (0.8 x 0.8 m ISO 2267), 및 표백된 면의 3개의 허커백직 수건으로 구성되어 있다. 방법 B에 대한 용해 시간은 pH 프로브에 의해 측정된 것처럼, pH가 9.5 또는 그 이상에 도달하는 시간에 상응한다. 적절한 반응을 공칭 40°C 세척수를 사용하여 상업적으로-이용가능한 자동 세탁기 주기 내에서 약 10, 12, 또는 15 내지 약 15, 20, 또는 25 분에서 파우치로부터 활성 물질의 방출을 통한 pH의 급격한 증가에 의해 표시하였다. 적절한 방출 시간은 초기 제조된(즉, 형성된) 캡슐에 관련될 수 있고, 및/또는 그들은 예를 들어, 2주 또는 4주와 같은 시험 기간 동안 조절된 80% RH 및 38°C 환경 하에 저장된 캡슐을 반영할 수 있다.
- [0161] **세탁 잔여물 테스트**
- [0162] 수용성 고분자로부터 제조된 제품에 대한 물-용해도 및 세탁 잔여물을 남기는 경향성을 71-리터 드럼 용량 및 다양한 온도 선택을 갖는 MIELE 브랜드 W3033 드럼 세탁기, 또는 동등품으로 시험하였다. 세척수의 온도는 공칭 20°C(또는 가열되지 않은), 40 °C, 또는 60 °C이다. 표준 세탁물은 약 2.9 kg이고, 이는 4개 손수건(면), 2개 목욕 수건(면), 4개 배게보 (면 또는 면/PET 혼합), 및 1개 침대 시트(면 또는 면/PET 혼합)로 구성되어 있다. 가벼운 세탁물은 약 1.9 kg이고, 이는 1개 목욕 수건 및 1개 배게보로 구성되어 있다. 무거운 세탁물은 약 3.7 kg이고, 4개 손수건, 3개 목욕 수건, 4개 배게보, 및 1개 침대 시트로 구성되어 있다. 시험 제품은 표백제 호환성 방법 A에 대해 상기 기술된 바와 같이 제조하였고, 하나의 제품을 시험되는 각 세탁물에 대한 밀폐된(매듭으로 묶인) 배게보에 놓았다. 그 후, 통상의 세탁 주기는 약 61분 동안 수행하였고, 선택적으로 약 36분의 헹굼 주기를 수행하였다. 세척 주기, 헹굼 주기 또는 두 주기 끝에, 세탁물을 세탁기로부터 제거하였고, 밀폐된 배게보 또는 다른 것에 있는 잔여물(예로, 비-용해된 캡슐 껍질 또는 파우치 필름 고분자)의 존재에 대해 육안으로 관찰하였다. 임의의 잔여물의 가시적인 부재는 일반적인 세탁물 세척 온도에 대해 바람직한 수-용해성 특징이다.
- [0163] 본 명세서에 개시된 지연 방출 캡슐에 대한 세척 환경에서의 적절한 반응을 상기 기술된 바와 같이, 약 20°C에서 약 25°C의 범위의 온도에서 가열되지 않은 세척 주기에서 61분 동안 세탁물(예로 소량, 표준, 또는 대량 참고 세탁물)을 세척했을 때, 세탁물에 대해 어떠한 가시적인 잔여물(예로 시각적 관찰에 기초함)도 남기지 않는 캡슐에 의해 표시하였다. 대안적으로 또는 추가적으로, 캡슐은 (i) 약 20°C 내지 약 25°C의 범위의 온도에서 가열되지 않은 세척 주기에서 61분 동안 세탁물(예로, 작고, 표준, 또는 큰 참고 세탁물)을 세척하고, 그 후 (ii) 약 20°C 내지 약 25°C의 범위의 온도에서 36분 동안 세탁물을 헹구었을 때 적절하게 세탁물에 어떠한 가시적인



잔여물을 남기지 않는다.

[0164] **실시예 1 : 지연 방출 캡슐**

[0165] 본원 발명에 따르면 실질적으로 도 1에서 설명된 캡슐을 그의 저장 능력, 지연 방출 특성, 및 용해도 특성을 평가하기 위하여 형성하였다. 캡슐 껍질을 PVOH 단중합체 조성물을 사출성형하여 형성된 두 결합 껍질 요소로부터 형성하였다. PVOH 단중합체 조성물은 냉수-용해 PVOH 단중합체의 약 80 wt.% 내지 90 wt.%(8 cP 용액 점도, 88 % 가수분해도), 수용성 가수분해된 가소제의 약 9 wt.% 내지 15 wt.%, 및 윤활제, 이형제, 충전제, 익스텐더, 블로킹방지제, 점착성 제거제(detackifying agent)와 같은 소량 첨가제의 약 0.5 wt.% 내지 2 wt.%를 포함하였다. 껍질 요소는 공칭 약 35 mil(890  $\mu$ m)의 벽 두께를 가졌으나, 껍질 요소의 끝-벽 비율은 약 28 mil(710  $\mu$ m; 도 1에서 ( $T_2$ )로 명명됨)의 상대적으로 얇은 벽을 가졌다. 과탄산 나트륨과 탄산 나트륨(총 5.8 g)의 1:1(중량) 혼합물을 캡슐 바닥에 첨가하였고, 그 후, 뚜껑을 덮고, 캡슐 상부를 물-밀봉하였다. 조립된 캡슐은 약 22 mm OD의 외 지름 및 약 55 mm의 높이를 가졌다. 그 후, 캡슐의 바닥 부분에 약 700  $\mu$ m의 지름 및 약 1에 상응하는 종횡 비율(L/D)을 갖는 핀홀을 제공하기 위해 22.5-게이지 바늘을 가지고 구멍을 뚫었다.

[0166] **비교예 2-3 : 무기 표백제 파우치**

[0167] 비교예 2 및 3은 통상의 열성형 기술을 이용한 PVOH 단중합체로부터 형성된 4 mil-두께 수용성 필름 파우치를 포함한다. 파우치를 과탄산 나트륨과 탄산 나트륨(중량 1:1)의 10g-정제로 채웠다. 비교예 2에서, 무기 표백제 정제는 일반적으로 15 mil 내지 25 mil 범위인 약 20 mil 두께의 PEG-6000의 코팅을 가졌다. 비교예 3에서는, 무기 표백제 정제는 코팅되지 않았다.

[0168] **실시예 4, 비교예 5-6 : 파우치/캡슐/표백제 제품**

[0169] 실시예 4는 통상의 열성형 기술을 이용한 PVOH 공중합체로부터 형성된 3 mil-두께 수용성 필름 파우치를 포함한다. 실시예 1(무기 표백제를 포함하는)에 따른 지연 방출 캡슐을 밀봉 전에 파우치 내에 두었다. 그 후, 파우치를 파우치 측벽에 핀홀(약 700  $\mu$ m 지름)을 제공하기 위해 22.5 게이지 바늘로 구멍을 뚫었고, 그 핀홀은 파우치 내부와 (i) 파우치와 외부 환경 및 (ii) 캡슐 껍질 핀홀을 통한 내부 캡슐 부피 모두와의 기체 교환을 제공하였다. 그 결과의 파우치/캡슐/무기 표백제 제품은 일반적으로 도 2에 도시된 파우치 (400)(예를 들어, 캡슐 (100)을 포함하나, 세제(460)를 포함하는 제2 구획(454)이 없는)의 오른쪽 측면에 상응하였다.

[0170] 비교예 5는 파우치 측벽에 형성된 핀홀이 없다는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일하였다. 즉, 파우치 내부는 오직 캡슐 껍질의 내부 부피와 기체 교환을 하였고, 파우치 외부 환경과는 기체 교환이 없었다.

[0171] 비교예 6은 캡슐 껍질 또는 파우치 측벽에 형성된 핀홀이 없다는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일하였다. 즉, 파우치 내부는 (i) 캡슐 껍질의 내부 부피, 또는 (ii) 파우치 외부 환경과 어떠한 기체 교환이 없었다.

[0172] **실시예 7 : 기체 생성 시험 결과**

[0173] 실시예 4의 파우치/캡슐/무기표백제품 및 파우치/캡슐 조합의 비교예 5-6(각 세개의 복제품들)을 4주 동안 80% 상대습도와 38°C로 조절된 환경에서 저장하였다. 실시예는 외부 환경으로부터 수용성 고분자 벽과 핀홀(존재하는 경우)을 통해 내부 캡슐 부피 내로 스며드는 물 수증기의 효과를 설명하고 있고, 여기서 물 수증기는 과산화수소를 해방시키기 위해 무기 표백제 조성물과 접촉하고, 이에 상응하여 산소 가스 및 추가적인 물 수증기를 생성한다. 물-유도 기체로부터 기인된 파우치 및/또는 캡슐의 벌룬 현상(예를 들어, 부피 팽창 또는 왜곡)은 저장 동안 파우치 및/또는 캡슐의 물리적인 파괴를 이끌기 때문에 바람직하지 않다. 그러한 물리적인 손상은 파우치 및/또는 캡슐의 내용물이 본래 밀봉되었던 제품으로부터 세어나가거나 빠져나가게 함으로써 및/또는 캡슐의 지연 방출 특성을 변경/제거함으로써(예를 들어, 수용성 액체 매질로 도입될 때 의도된 것보다 더 빠르게 즉시 또는 실질적으로 캡슐 내용물이 방출되게 함으로써) 제품의 유용한 유통기한을 감소시킬 수 있다. 또한, 벌룬의 정도가 캡슐 또는 파우치의 물리적인 붕괴와 같은 임의의 기능적인 결함을 유도하지 않았을 지라도, 바람직하지 않은 소비자 수용성, 예를 들어, 제품 결함의 인상을 가지게 할 수 있다.

[0174] 하기 표 1은 물-유도 기체 생성 시험 결과를 나타낸다. 표 1로부터, 38°C/80%RH에서 4주 내에, 캡슐 껍질 및 포장된 파우치 안의 핀홀의 조합이 함께 벌룬을 방지하였음을 나타내고, 그 결과 캡슐 또는 파우치 어떤 것도 임의의 가시적인 팽창이나 부피 왜곡을 나타내지 않았다(실시예 4). 이 결과는 저장 동안 구조적인 보전성을 유지하고 캡슐의 지연 방출 특성을 보존하기 위한 캡슐 및 파우치의 능력을 설명한다. 대조적으로, 대조 시료에서 적어도 두개 핀홀 중 하나의 부재는 캡슐 또는 파우치의 벌룬 현상을 야기한다(비교예 5-6). 그러한 벌룬 현상은 핀홀의 부재에서 조작 대기 중의 물에 대한 제품의 투수성, 초과 기체(산소) 생성에의 민감성, 및 제품 파괴

/저하의 위험을 설명한다. 비록 비교예 5가 파우치의 벌룬 현상을 나타내지만, 이는 그렇더라도 캡슐에 대한 선호되는 행동을 나타내고, 비교예 5의 캡슐이 캡슐 외부 파우치의 벌룬 현상에도 불구하고, 저장 동안 그의 모양 및 구조적인 보전성을 유지하기 때문에 생성된 기체 방출을 위한 핀홀을 포함한다.

### 표 1

[0175] 기체 생성 시험 결과

시료	복사체	관찰
실시예 4	1	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 없음
	2	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 없음
	3	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 없음
비교예 5	1	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 있음
	2	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 있음
	3	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 있음
비교예 6	1	캡슐에 심각한 벌룬 현상이 있고, 파우치에 벌룬 현상이 없음
	2	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치에 심각한 벌룬 현상이 있음
	3	캡슐의 벌룬 현상이 없고, 파우치의 벌룬 현상이 있음

[0176] 실시예 8. 표백제 호환성 방법 A 결과

[0177] 실시예 1에 따른 무기 표백제 캡슐 및 비교예 2에 따른 무기 표백제 파우치를 40℃의 물에서 pH 9.5에 도달하는데 요구되는 시간을 결정하기 위해 표백제 호환성 방법 A로 나타나는 그들의 지연 방출 특성에 대해 시험하였다(상기 참고). 캡슐은 (i) 본래 형성된대로, (ii) 주위 저장 조건(상온 및 조정되지 않은 습도; "Amb(n)")으로 표시됨)에서 n=2, 4 및 6 주의 기간 후에, 및 (iii) 38℃ 및 80% 상대습도로 조절된 저장 환경("38/80(n)")으로 표시됨)에서 n=2, 4, 및 6주 기간이 경과한 후에 시험해되었다.

[0178] 하기 표 2는 표백제 호환성 방법 A 시험으로부터의 결과를 나타낸다. 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 캡슐 껍질에서 핀홀의 존재가 캡슐의 지연 방출 특성을 파괴하지 않는다는 것(예로, 캡슐의 조기 용해에 의해 및/또는 핀홀을 통해 캡슐의 내용물이 조기 방출되도록 함으로서)을 예기치 않게 발견하였다. 또한, 데이터는 주변 또는 조절된 조건에서 저장되었는지 불문하고, 연장된 기간동안 상대적으로 일치하는 지연 방출 특성을 나타낸다.

### 표 2

[0179] 표백제 호환성 방법 A 결과

표백제 전달 비히클	저장 기간	pH 9.5 까지의 시간
실시예 1	형성되었을 때	13.0 분
	Amb(2)	14.3 분
	Amb(4)	14.5 분
	Amb(6)	14.1 분
	38/80(2)	12.7 분
	38/80(4)	15.3 분
	38/80(6)	9.35 분
비교예 2	형성되었을 때	8.6 분

[0180] 실험적으로, 캡슐은 캡슐의 바닥 부분을 통해 그의 무기 표백제 분말을 방출하는 경향이 있고, 이로 인해 바닥 부분에서 상대적으로 더 얇은 벽 두께(약 7 mil(178 μm))를 야기함이 시각적으로 관찰되었다. 즉, 개선된 용해 균일성은 실질적으로 균일한 벽 두께를 가지는 캡슐 껍질 디자인으로 획득할 수 있다고 고려된다. 또한, 벽 두께는 주어진 응용(예로, 방법 A 또는 방법 B 호환성 시험에 의해 나타난 바와 같이)에 대한 캡슐의 지연 또는 용해 시간을 각각 증가하거나 감소시키기 위하여 증가되거나 감소될 수 있다.

[0181] 실시예 9. 캡슐 용해/잔여물 시험 결과

[0182] 실시예 1에 따른 무기 표백제 캡슐 및 비교예 2-3에 따른 무기 표백제 파우치를 세탁 잔여물 시험(상기 참고)에

의해 나타난 바와 같이, 전형적인 세척 사이클에서 세탁물에 있는 잔여물을 용해하고 피하기 위한 그들의 능력을 시험하였다. 캡슐을 (i) 본래 형성된대로, (ii) 주위 저장 조건(상은 및 조정되지 않은 습도; "Amb(n)"으로 표시됨)에서 n=2, 4 및 6 주의 기간 후에, 및 (iii) 38℃ 및 80% 상대습도로 조절된 저장 환경("38/80(n)"으로 표시됨)에서 n=2, 4, 및 6주 기간이 경과한 후에 시험하였다. 파우치는 본래 형성된대로 시험하였다. 제품을 작은, 표준 또는 큰 세탁물에 다양하게 첨가하였고, 비가열(공칭 20℃), 미지근한(공칭 40℃), 또는 뜨거운(공칭 60℃) 61-분 세척을 한 후, 31-분 행굼 주기를 수행하였다. 실제 세척 주기 온도를 측정하고 기록하였고(하기 표 3의 괄호에 기록했음), 잔여물의 시각적 존재 또는 부재를 세척 주기의 끝 및 행굼 주기의 전("후 세척"), 및 행굼 주기의 끝("후 행굼")에 기록하였다.

[0183] 하기 표 3은 세탁 잔여물 시험의 결과를 나타낸다. 표 3에 나타난 바와 같이 본원 발명(실시에 1)에 따른 지연 방출 캡슐이 가장 극도로 가속 노화 조건(6주 동안 38° C/80%RH)을 제외하고는, 일반적으로 행굼 주기 후에 세탁 잔여물을 남기지 않는 것을 발견하였다. 이러한 특성은 PEG-코팅된 무기 표백제를 갖는 비교예 2의 얇은 막과 비교해서 캡슐 껍질의 상당히 더 두꺼운 벽으로 인해 주목할만하다.

### 표 3

[0184] 세탁 잔여물 시험 결과

표백제 비 히클	저장기간	적제 세탁물	세탁물 가열	세탁 잔여물 정도	
				후-세척	후-행굼
실시에 1	형성되었을 때	표준	안함 (24° C)	0-없음	0-없음
	Amb(2)	표준	안함 (24° C)	0-없음	0-없음
	Amb(4)	표준	안함 (24° C)	1-중중	0-없음
	Amb(6)	표준	안함 (24° C)	2-일정한	0-없음
	38/80(2)	표준	안함 (24° C)	1-중중	0-없음
	38/80(4)	표준	안함 (24° C)	1-중중	0-없음
	38/80(6)	표준	안함 (24° C)	2-일정한	2-일정한
	형성되었을 때	소량	안함 (24° C)	0-없음	0-없음
	형성되었을 때	대량	안함 (24° C)	2-일정한	0-없음
	형성되었을 때	표준	따뜻함 (35° C)	0-없음	0-없음
	형성되었을 때	대량	따뜻함 (35° C)	0-없음	0-없음
비교예 2	형성되었을 때	표준	따뜻함 (35° C)	0-없음	0-없음
비교예 3	형성되었을 때	표준	안함 (24° C)	3-상당한	3-상당한
	형성되었을 때	표준	따뜻함 (31° C)	1-중중	0-없음
	형성되었을 때	대량	따뜻함 (31° C)	3-상당한	3-상당한

[0185] 세탁 잔여물 핵심용어

[0186] 0-시각적 관찰상 완전하게 임의의 잔여물도 존재하지 않음

[0187] 1-소량, 종종 시각적으로 나타내는 비상당한 잔여물

[0188] 2-소량, 일정하게 시각적으로 나타내는 비상당한 잔여물; 및

[0189] 3-지속적으로 시각적으로 나타나는 상당한 잔여물

[0190] 이전의 설명은 단지 이해의 명확성을 위해 주어지며, 본 발명의 범위 내의 변형이 당해 분야의 숙련가에게 분명할 수 있기 때문에, 불필요한 제한이 없음이 이로부터 이해되어야 한다.

[0191] 하기 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 단어 "포함하다(comprise)" 및 변형어, 예컨대, "포함하다(comprises)" 및 "포함하는"은 언급된 정수 또는 단계 또는 정수들 또는 단계들의 그룹의 포함을 암시하지만 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수들 또는 단계들의 그룹을 배제하는 것은 아닌 것으로 이해될 것이다.

[0192] 본 명세서 전체에 걸쳐, 구성물이 성분 또는 물질을 포함하는 것으로 기재되는 경우, 구성물은 또한, 달리 기재되지 않는 한, 언급된 성분 또는 물질의 임의의 조합으로 본질적으로 구성되거나 이들로 구성될 수 있음이 고려된다. 마찬가지로, 방법이 특정한 단계를 포함하는 것으로 기재되는 경우, 방법은 또한, 달리 기재되지 않는

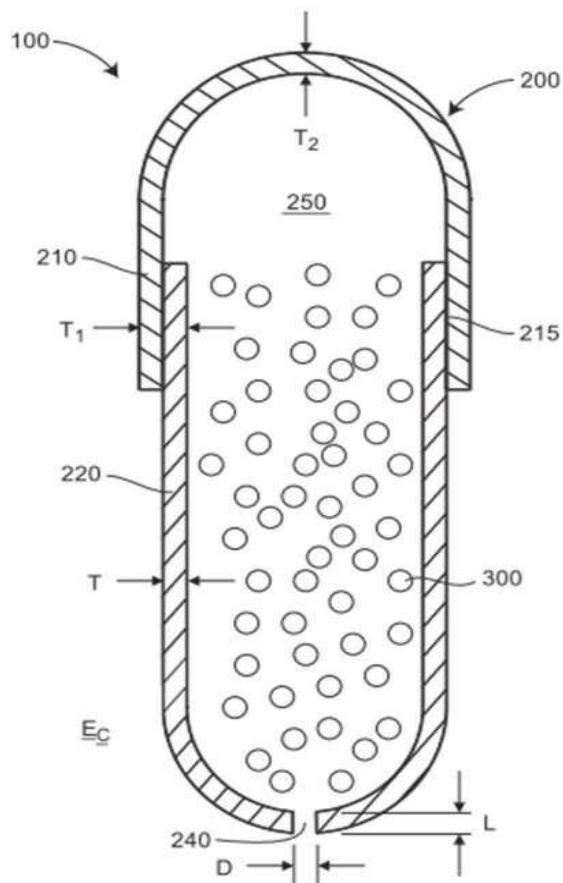
한, 언급된 단계의 임의의 조합으로 본질적으로 구성되거나 이들로 구성될 수 있음이 고려된다. 본원에 예증적으로 개시된 본 발명은 적당하게 본원에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소 또는 단계의 부재 하에 실시될 수도 있다.

[0193] 본원에 개시된 방법, 및 그것의 개별적인 단계의 실시는 수동으로 수행될 수 있고/있거나 전자 장비에 의해 제공된 자동화의 도움으로 수행될 수 있다. 공정들이 특정한 구현예를 참조하여 기재되더라도, 당해 분야의 숙련가는, 상기 방법과 연관된 행위를 수행하는 다른 방법이 사용될 수 있음을 쉽게 인식할 것이다. 예를 들면, 다양한 단계의 순서는, 달리 기재되지 않는 한, 본 방법의 범위 또는 진의를 벗어나는 일 없이 변경될 수 있다. 또한, 개별적인 단계 중 일부는 조합되거나, 생략되거나, 추가의 단계로 더 세분될 수 있다.

[0194] 본원에 인용된 모든 특허들, 공보들 및 참조문헌들은 이로써 완전히 참고로 편입된다. 본 발명과 편입된 특허들, 공보들 및 참조문헌들 사이에 충돌이 있는 경우, 본 발명에 의해 좌우될 것이다.

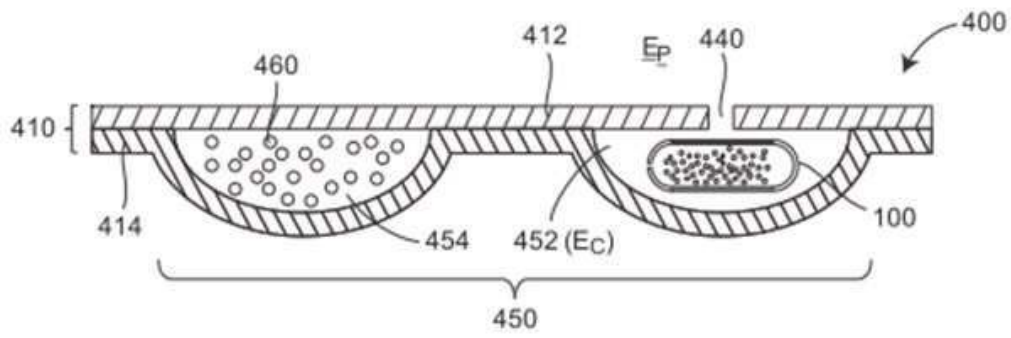
## 도면

### 도면1

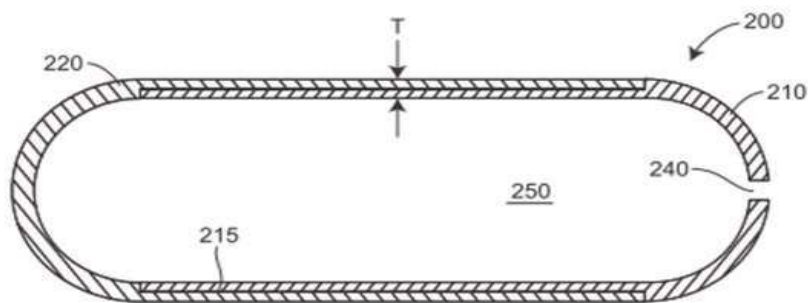




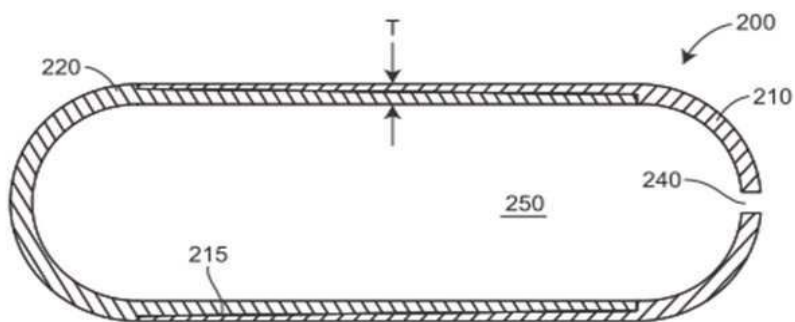
도면2



도면3



도면4



도면5

