



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0111497
(43) 공개일자 2016년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 17/04 (2006.01) *C11D 11/00* (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01) *C11D 3/40* (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 17/045 (2013.01)
C11D 11/0017 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7022968
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월26일
 심사청구일자 2016년08월23일
- (85) 번역문제출일자 2016년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/022662
- (87) 국제공개번호 WO 2015/148763
 국제공개일자 2015년10월01일
- (30) 우선권주장
 14162442.9 2014년03월28일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 15159385.2 2015년03월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
더 프록터 앤드 갬블 캄파니
 미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블
 플라자 1
- (72) 발명자
수터 필립 프랭크
 영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 타인 앤드
 웨어 롱벤튼 화이틀리 로드 프록터 앤드 갬블 테
 크니컬 센터스 리미티드
브루커 앨런 토마스
 영국 엔이12 9티에스 뉴캐슬 어폰 타인 타인 앤드
 웨어 롱벤튼 화이틀리 로드 프록터 앤드 갬블 테
 크니컬 센터스 리미티드
코일러스 로비 레닐데 프랑수아
 벨기에 베-1853 스트롬베크-베버 템셀란 100 브루
 쉘스 이노베이션 센터 프록터 앤드 갬블
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **수용성 단위 용량 물품**

(57) 요약

수용성 필름을 포함하는 다중구획 수용성 단위 용량 물품으로서, 제1 구획은 제1 조성물을 포함하고 제2 구획은 제2 조성물을 포함하며, 단위 용량 물품은 상부 벽, 하부 벽, 내부 벽 및 외부 벽을 포함하고, 제1 구획은 상부 벽, 하부 벽 및 내부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되고, 제2 구획은 내부 벽, 외부 벽, 상부 벽 및 하부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되며, 벽은 수용성 필름을 포함하고, 제1 조성물은 제1 세정 활성제를 포함하고, 제2 조성물은 제2 세정 활성제를 포함하며, 제1 세정 활성제와 제2 세정 활성제는 서로 불상용성인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품, 및 상기 단위 용량 물품의 사용 방법.

(52) CPC특허분류

C11D 3/395 (2013.01)

C11D 3/40 (2013.01)

C11D 3/50 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수용성 필름을 포함하는 다중구획 수용성 단위 용량 물품(multicompartment water-soluble unit dose article)으로서, 제1 구획은 제1 조성물을 포함하고 제2 구획은 제2 조성물을 포함하며,

상기 단위 용량 물품은 상부 벽, 하부 벽, 내부 벽 및 외부 벽을 포함하고, 상기 제1 구획은 상기 상부 벽, 상기 하부 벽 및 상기 내부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되고, 상기 제2 구획은 상기 내부 벽, 상기 외부 벽, 상기 상부 벽 및 상기 하부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되며, 상기 벽은 상기 수용성 필름을 포함하고,

상기 제1 조성물은 제1 세정 활성제를 포함하고, 상기 제2 조성물은 제2 세정 활성제를 포함하며, 상기 제1 세정 활성제와 상기 제2 세정 활성제는 서로 불상용성(incompatible)이고, 상기 외부 벽은 상기 내부 벽의 전체 길이를 따라 상기 내부 벽에 대해 실질적으로 등거리로 유지되는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단위 용량 물품은 제1 수용성 필름 및 제2 수용성 필름을 포함하고, 상기 수용성 필름은 함께 밀봉되는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 구획은 실질적으로 정사각형, 직사각형, 원형, 타원형, 초타원형(superelliptical) 또는 난형(oval) 형상을 갖는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외부 벽은 상기 내부 벽을 둘러싸는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 구획은 상기 제1 구획을 둘러싸는 대체로 관형 형상을 갖는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단위 용량 물품은 높이, 길이 및 폭을 가지며, 최대 높이는 1 내지 5 cm이고, 최대 길이는 2 내지 8 cm이고, 최대 폭은 2 내지 8 cm인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단위 용량 물품은 최대 높이, 최대 길이, 및 최대 폭을 갖고, 상기 제1 구획은 최대 높이, 최대 길이 및 최대 폭을 가지며,

- a. 상기 제1 구획의 최대 높이 대 상기 단위 용량 물품의 최대 높이의 비(ratio)는 1:2 내지 2:1이고,
- b. 상기 제1 구획의 최대 길이 대 상기 단위 용량 물품의 최대 길이의 비는 1:1.5 내지 1:3이고,
- c. 상기 제1 구획의 최대 폭 대 상기 단위 용량 물품의 최대 폭의 비는 1:1.5 내지 1:3인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 조성물은 분말 조성물이고 상기 제2 조성물은 액체 조성물인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 세정 활성제는 표백제, 효소 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 세정 활성제는 세정 계면활성제, 세정 중합체, 향료, 염료 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 액체 조성물의 pH는 5 내지 9, 바람직하게는 6 내지 8인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 일단 상기 단위 용량 물품이 1 L 비커 내의 20 내지 21°C의 탈이온수 950 ml에 첨가되되, 이때 물이 5 cm의 자석 교반기 막대(magnetic stirrer bar)를 사용하여 350 rpm으로 교반되면, 상기 단위 용량 물품은 10초 내지 5분 사이에 파열되는, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단위 용량 물품 내의 상기 제1 조성물 대 상기 제2 조성물의 중량비는 3:1 내지 1:3인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 단위 용량 물품을 자동 세탁기의 드럼에 첨가하는 단계를 포함하는, 세탁 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수용성 단위 용량 물품(unit dose article) 및 이의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수용성 단위 용량 물품이 소비자에게 아주 많은 인기를 끌고 있다. 그러한 물품은 보통 적어도 하나의 내부 구획(compartment)을 제공하도록 형상화된 하나 이상의 수용성 필름으로 구성된다. 세제 조성물이 내부 구획 내에 수용된다. 물에 첨가 시에, 수용성 필름이 용해하여 조성물을 세척액 내로 방출한다.

[0003] 그러한 단위 용량 물품은 자동 세탁기 또는 자동 용품 세척 작업 (예를 들어, 자동 식기 세척)에서 사용될 수 있다. 단위 용량 물품은 세탁될 천/의복 또는 용품 아이템과 함께 세탁기의 드럼 또는 내부 공간에 첨가된다. 세척 과정에 물의 첨가 시에, 수용성 필름이 용해하여 조성물을 세척액 내로 방출한다.

[0004] 다중구획(multicompartment) 단위 용량 물품은 불상용성(incompatible) 성분들을 상이한 구획들로 분리할 수 있는 추가적인 효과를 제공한다. 물의 첨가 시에, 별개의 구획들의 내용물이 방출되고 다양한 성분이 세척 동안 자유롭게 그들의 개별적인 효과를 제공한다. 그러나, 저장 동안 및 사용 전에는, 이들 성분은 서로 접촉하지 않는다.

[0005] 구획들은 중첩된 배향으로 (즉, 서로 겹쳐져서), 또는 나란한 배향으로 배열된다. 그러나, 공지의 나란히 배향된 단위 용량 물품에 관한 문제는 구획들 사이의 구조적 강성(structural rigidity)의 결여이다. 종종 구획들은 수용성 필름으로 제조된 '브리지(bridge)' 또는 '커넥터(connector)'에 의해 분리된다. 이는, 구획들 사이에 차동 이동(differential movement)이 존재하기 때문에, 소비자가 단위 용량 물품을 집어 올릴 때, 그것이 '축 늘어진(floppy) 것처럼 보인다는 것을 의미한다. 소비자가 한 구획을 잡으면, 다른 구획의 조성물의 중량이 그것을 아래로 '치지게' 하고, 따라서 단위 용량 물품을 '축 늘어진' 것처럼 보이게 한다. 소비자는 이를 '값싼' 제품 또는 '세정 화학 특성 결여'와 동일시한다. 게다가, 그러한 단위 용량 물품은 계획하지 않은 파열의 문제가 있을 수 있다. 이는 한 구획의 중량이 필름에 과도한 하중 압력을 가하여, 필름이 브리지 영역 또

는 제2 구획 또는 둘 모두에서 과도하게 늘어나고 과열되게 하는 것에 기인한다.

- [0006] 소비자 허용 방식으로 세척 작업에 불상용성 성분들을 제공하는 것에 대한 필요성이 본 기술 분야에 남아 있다.
- [0007] 놀랍게도, 별개의 구획들로 분리된 불상용성 성분들을 포함하는 다중구획 단위 용량 물품으로서, 단위 용량 물품은 상부 벽, 하부 벽, 내부 벽 및 외부 벽을 포함하고, 제1 구획은 상부 벽, 하부 벽 및 내부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되고, 제2 구획은 내부 벽, 외부 벽, 상부 벽 및 하부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되며, 벽은 수용성 필름을 포함하는, 다중구획 단위 용량 물품이 이러한 그리고 다른 기술적 문제를 극복하는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 제1 태양은, 수용성 필름을 포함하는 다중구획 수용성 단위 용량 물품으로서, 제1 구획은 제1 조성물을 포함하고 제2 구획은 제2 조성물을 포함하며,
- [0009] 단위 용량 물품은 상부 벽, 하부 벽, 내부 벽 및 외부 벽을 포함하고, 제1 구획은 상부 벽, 하부 벽 및 내부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되고, 제2 구획은 내부 벽, 외부 벽, 상부 벽 및 하부 벽 사이의 내부 공간으로서 한정되며, 벽은 수용성 필름을 포함하고,
- [0010] 제1 조성물은 제1 세정 활성제를 포함하고, 제2 조성물은 제2 세정 활성제를 포함하며, 제1 세정 활성제와 제2 세정 활성제는 서로 불상용성인, 다중구획 수용성 단위 용량 물품이다.
- [0011] 본 발명의 제2 태양은 본 발명에 따른 단위 용량 물품을 자동 세탁기의 드럼에 첨가하는 단계를 포함하는, 세탁 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 다중구획 단위 용량 물품
- [0013] 본 발명은, 제1 구획은 제1 조성물을 포함하고 제2 구획은 제2 조성물을 포함하는, 수용성 필름을 포함하는 다중구획 수용성 단위 용량 물품이다.
- [0014] 단위 용량 물품은 상부 벽, 하부 벽, 내부 벽 및 외부 벽을 포함하고 벽은 수용성 필름을 포함한다. 단위 용량 물품은 단일 수용성 필름으로부터 또는 하나 초과인 수용성 필름으로부터 형성될 수 있다. 단위 용량 물품은 2개의 수용성 필름을 포함할 수 있다. 제1 필름은 단위 용량 물품의 하부 벽 및 내부 벽과 외부 벽을 한정하도록 성형될 수 있고, 제2 필름은 구획의 상부 벽을 한정하는 데 사용된다. 대안적으로, 제1 필름은 하부 벽과 적어도 부분적으로 하부 벽 및 내부 벽 및 외부 벽을 한정할 수 있고, 제2 필름은 상부 벽과 적어도 부분적으로 내부 벽 및 외부 벽을 한정한다.
- [0015] 제1 필름과 제2 필름은 함께 밀봉된다. 열 밀봉, 용매 밀봉, 압력 밀봉, 초음파 밀봉, 압력 밀봉, 레이저 밀봉 또는 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 밀봉 수단이 사용될 수 있다.
- [0016] 외부 벽은 적어도 부분적으로 내부 벽을 둘러싼다. 다시 말해서, 내부 벽과 외부 벽 사이의 내부 공간과 상부 벽 및 하부 벽이 제2 구획을 한정하도록, 외부 벽이 실질적으로 내부 벽의 윤곽을 따른다. 바람직하게는, 제2 구획이 제1 구획의 둘레를 완전히 빙 둘러서 형성되도록, 외부 벽이 내부 벽을 완전히 둘러싼다. 그러나, 제1 구획은 완전히 제2 구획의 내부 부피 내에 배향되지는 않는다. 제2 구획은 제1 구획을 둘러싸는 대체로 관형 형상을 가질 수 있다.
- [0017] 내부 벽의 적어도 일부가 제1 구획 및 제2 구획을 한정할 수 있다. 이는 본 명세서에서 제1 구획 및 제2 구획을 한정하는 데에 내부 벽의 전체 높이가 필요하지는 않음을 의미한다. 다시 말해서, 내부 벽의 높이의 일부는 어떠한 구획도 한정하지 않을 수 있고/있거나 제1 조성물 또는 제2 조성물 중 어느 것과도 접촉하지 않을 수 있다.
- [0018] 외부 벽은 내부 벽의 전체 길이를 따라 내부 벽에 대해 실질적으로 등거리로 유지될 수 있다. 다시 말해서, 외부 벽과 내부 벽 사이의 거리가 내부 벽의 길이 전체를 따라 일정하게 유지되어, 외부 벽의 주연 형상이 내부 벽의 주연 형상을 따른다. 또는 다시 말해서, 제2 구획의 형상이 제1 구획의 형상을 따른다.
- [0019] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 제2 구획의 형상 - 즉, 여기서 제2 구획이 제1 구획 둘레의 주변부(perimeter)를 형성함 - 은 단위 용량 물품에 구조적 강성을 추가한다. 이는 두 구획이 가요성 '브리지' 영역

주위에서 움직일 수 없기 때문이다. 놀랍게도, 본 단위 용량 물품은 필름의 파열에 대해 더 저항성인 것으로 밝혀졌다. 이는, 본 발명의 구획들의 배향에 의해 조성물들의 하중이 더 잘 균형을 이루기 때문이었다. 브리지 영역이 존재하는 경우, 한 구획의 중량이 필름에 과도한 하중 압력을 가하여 필름이 과도하게 늘어나고 파열되게 할 수 있다.

[0020] 제1 구획 및 제2 구획의 상부 벽 및 하부 벽은 외부 환경과 접촉해 있다. 그러므로, 제1 구획 및 제2 구획은 서로 중첩되지 않는다.

[0021] 내부 벽은 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽을 포함할 수 있다. 제1 내부 벽은 제1 면 및 제2 면을 갖고, 제2 내부 벽은 제1 면 및 제2 면을 가지며, 제1 내부 벽의 한 면의 전체 길이가 제2 내부 벽에 면해 있다. 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 동일하거나 상이한 높이를 가질 수 있다. 제1 내부 벽은 제1 구획과 접촉해 있고 제2 내부 벽은 제2 구획과 접촉해 있다. 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 서로 적어도 부분적으로 접촉해 있을 수 있다. 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 서로 완전히 접촉해 있을 수 있다. 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 함께 밀봉될 수 있다. 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 서로 적어도 부분적으로 분리될 수 있다. 예를 들어, 제1 내부 벽과 제2 내부 벽 사이에 간극(gap)이 존재할 수 있다. 그러므로, 제1 내부 벽과 제2 내부 벽은 함께 제1 구획과 제2 구획 사이의 분리를 한정한다. 제1 내부 벽과 제2 내부 벽이 간극에 의해 분리되는 경우, 간극은 1 마이크로미터 내지 5 mm, 또는 심지어 50 마이크로미터 내지 2 mm 또는 심지어 100 마이크로미터 내지 1 mm일 수 있다. 바람직하게는, 제2 구획이 제1 구획의 둘레를 완전히 빙 둘러서 형성되도록, 외부 벽이 내부 벽을 완전히 둘러싼다. 그러나, 제1 구획은 완전히 제2 구획의 내부 부피 내에 배향되지는 않는다. 제2 구획은 제1 구획을 둘러싸는 대체로 관형 형상을 가질 수 있다. 둘 모두의 구획의 상부 벽 및 하부 벽은 외부 환경과 접촉해 있다.

[0022] 제1 내부 벽 및 제2 내부 벽은 동일하거나 상이한 필름에 의해 한정될 수 있다. 상부 벽 및 제1 내부 벽은 제1 필름에 의해 한정될 수 있고, 제2 내부 벽 및 하부 벽은 제2 필름에 의해 한정될 수 있다. 대안적으로, 하부 벽 및 제1 및 제2 내부 벽은 제1 필름에 의해 한정될 수 있고 상부 벽은 제2 필름에 의해 한정될 수 있다. 대안적으로, 제1 필름은 상부 벽과 제1 및 제2 내부 벽의 적어도 일부를 한정할 수 있고, 제2 필름은 하부 벽과 제1 및 제2 내부 벽의 적어도 일부를 한정할 수 있다.

[0023] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 한 구획으로부터 다른 구획으로의 성분들의 이동을 최소화하기 위해서, 제1 및 제2 내부 벽을 갖는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 한 구획의 조성물 내의 물이 다른 구획 내로 이동할 수 있다. 이는 한 구획 내의 세정 활성제가 예를 들어 표백제이고/이거나 한 구획 내의 조성물이 분말인 경우에 특히 불리하다.

[0024] 제1 구획은 임의의 적합한 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 구획은 실질적으로 정사각형, 직사각형, 원형, 타원형, 초타원형(superelliptical) 또는 난형(oval) 형상일 수 있다. 본 명세서에서 '실질적으로'란, 구획의 대체적인 형상이 정사각형, 직사각형, 원형, 타원형, 초타원형 또는 난형 형상이지만, 구획의 형상이 작은 만입부 또는 돌출부와 같은 결함을 가질 수 있음을 의미한다.

[0025] 단위 용량 물품은 높이, 길이 및 폭을 가지며, 최대 높이는 1 내지 5 cm, 또는 심지어 1 내지 4 cm이고, 최대 길이는 2 내지 8 cm, 또는 심지어 3 내지 7 cm이고, 최대 폭은 2 내지 8 cm, 또는 심지어 3 내지 7 cm이다. 이들 치수 중 임의의 것의 최대값은 단위 용량 물품의 서로 반대편에 있는 면들 상의 두 지점들 사이의 최대 거리를 의미하도록 의도된다. 다시 말해서, 단위 용량 물품은 곧은(straight) 면들을 갖지 않을 수 있고, 따라서 측정이 이루어지는 곳에 따라 가변적인 길이, 폭 및 높이를 가질 수 있다. 그러므로, 최대값은 서로 가장 멀리 떨어져 있는 임의의 두 지점에서 측정해야 한다.

[0026] 단위 용량 물품은 2개 이상의 필름이 함께 밀봉된 지점에서 플랜지(flange) 또는 스커트(skirt)로서 존재하는 여분의 재료를 가질 수 있다. 이러한 플랜지 또는 스커트는 최대 길이, 폭 및 높이에 포함될 수 있거나 포함되지 않을 수 있다.

[0027] 단위 용량 물품은 최대 높이, 최대 길이, 및 최대 폭을 갖고, 제1 구획은 최대 높이, 최대 길이 및 최대 폭을 갖는다. 바람직하게는, 제1 구획의 최대 높이 대 단위 용량 물품의 최대 높이의 비(ratio)는 1:2 내지 2:1이고; 제1 구획의 최대 길이 대 단위 용량 물품의 최대 길이의 비는 1:1.5 내지 1:3이고; 제1 구획의 최대 폭 대 단위 용량 물품의 최대 폭의 비는 1:1.5 내지 1:3이다.

[0028] 제2 구획의 최대 높이 대 단위 용량 물품의 최대 높이의 비는 1:2 내지 2:1일 수 있고; 제2 구획의 최대 길이 대 단위 용량 물품의 최대 길이의 비는 1:1.5 내지 1:3일 수 있고; 제2 구획의 최대 폭 대 단위 용량 물품의 최대 폭의 비는 1:1.5 내지 1:3일 수 있다.

- [0029] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 놀랍게도, 제2 구획이 제1 구획을 둘러싸게 하는 제1 구획 및 제2 구획의 배향이 단위 용량 물품의 구조적 완전성(structural integrity)을 개선하는 것으로 밝혀졌다. 다시 말해서, 그것은 소비자에게 덜 '축 늘어진' 것으로 인식되었다. 그러나, 그것은 저장 동안 불상용성 성분들의 분리를 허용하는 목적을 여전히 충족시켰다.
- [0030] 바람직하게는, 일단 단위 용량 물품이 1 L 비커 내의 20 내지 21°C의 탈이온수 950 ml에 첨가되되, 이때 물이 5 cm의 자석 교반기 막대(magnetic stirrer bar)를 사용하여 350 rpm으로 교반되면, 단위 용량 물품은 10초 내지 5분 사이에 파열된다. 본 명세서에서 파열이란, 필름이 가시적으로 파괴되거나 찢어진 것으로 보임을 의미한다. 필름이 파괴되거나 찢어진 직후에, 내부의 액체 세제 조성물이 단위 용량 물품으로부터 주변의 물로 빠져나오는 것이 보일 수 있다.
- [0031] 단위 용량 물품은 제1 조성물 및 제2 조성물을 포함한다. 제1 조성물은 제1 구획 내에 포함되고 제2 조성물은 제2 구획 내에 포함된다. 조성물은 액체, 분말, 겔, 페이스트(paste), 분산액, 유체 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 형태의 것일 수 있다. 제1 조성물 및 제2 조성물은 동일한 형태 또는 상이한 형태의 것일 수 있다. 제1 조성물은 분말일 수 있고 제2 조성물은 액체일 수 있다. 대안적으로 제1 조성물은 액체일 수 있고 제2 조성물은 분말일 수 있다. 대안적으로, 제1 조성물은 액체일 수 있고, 제2 조성물은 액체일 수 있다.
- [0032] 임의의 액체 조성물의 pH는 5 내지 9, 바람직하게는 6 내지 8일 수 있다. 바람직하게는, 액체 조성물은, 액체 조성물의 중량 기준으로 0.5% 내지 30%, 또는 심지어 1% 내지 20%, 또는 심지어 2% 내지 15%의 물을 포함한다. 바람직하게는, 단위 용량 물품은 단위 용량 물품의 중량 기준으로 0.5% 내지 30%, 또는 심지어 1% 내지 20%, 또는 심지어 2% 내지 15%를 포함한다.
- [0033] 분말 조성물이 존재하는 경우에, 바람직하게는 그것은 글리세롤을 포함한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 글리세롤은 수용성 필름을 위한 가소제이다. 분말 조성물은 필름으로부터 글리세롤을 빼낼 수 있으며, 따라서 가소성 및 이에 따라 구조적 완전성 및 강성에 악영향을 미칠 수 있다. 필름 내에 충분한 농도의 글리세롤을 여전히 유지하면서 필름과 분말 사이에 균형이 얻어질 수 있기 때문에, 분말에 존재하는 글리세롤은 필름으로부터의 글리세롤의 이전을 방지할 수 있다.
- [0034] 단위 용량 물품 내의 제1 조성물 대 제2 조성물의 중량비는 3:1 내지 1:3이다.
- [0035] 제1 조성물은 제1 세정 활성제를 포함하고, 제2 조성물은 제2 세정 활성제를 포함하며, 제1 세정 활성제와 제2 세정 활성제는 서로 불상용성이다. 본 명세서에서 '불상용성'이란, 성분들이 해로운 방식으로 서로 상호작용할 것임을 의미하는데, 예를 들어 성분들은 하나 또는 둘 모두가 분해되도록 반응할 수 있다. 이는 세척 과정 동안 하나 또는 둘 모두의 성분이 그들 각각의 효과를 제공하는 데 이용가능하지 않음을 의미한다. 당업자는 제1 세정 활성제 및 제2 세정 활성제에 적합한 불상용성 성분들을 알고 있을 것이다.
- [0036] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 조성물들 중 하나는 분말 형태인 것이 바람직할 수 있다. 이는, 액체 조성물에 비해 분말 조성물이 물과 상호작용할 때 분말 조성물의 용해 시간을 증가시키고, 따라서 불상용성 활성제들이 단위 용량 물품으로부터 방출되는 지점에서 불상용성 활성제들의 잠재적인 상호작용을 감소시키는 추가적인 이점을 갖는다. 방출 지점에는, 세척액 전반에 분산되기 전에, 고농도의 세정 조성물이 세척액에 존재할 수 있다. 활성제들 중 하나의 용해를 늦춤으로써, 일시적인 고농도의 영역에서 불상용성 활성제들이 부정적으로 상호작용할 기회가 더 적다.
- [0037] 조성물들 중 하나가 액체인 경우, 바람직하게는 액체 조성물은 겔화제 또는 구조화제를 포함한다. 당업자는 적합한 겔화제 또는 구조화제를 알고 있을 것이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 겔화제 또는 구조화제의 존재는, 임의의 자유수를 '가두고'(lock away), 특히 다른 구획이 분말 조성물을 포함하는 경우에, 자유수가 다른 구획 내로 이동할 기회를 감소시키는 데 도움을 줄 수 있다.
- [0038] 조성물들 중 하나가 분말인 경우, 바람직하게는 분말 조성물은 건조제(desiccating agent)를 포함한다. 당업자는 적합한 건조제를 알고 있을 것이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 특히 세정 활성제가 예를 들어 표백제인 경우에, 건조제는 제거되지 않는다면 세정 활성제와 상호작용할 수 있는 자유수를 제거하는 데 도움을 줄 것이다.
- [0039] 단위 용량 물품은 열성형된(thermoformed) 단위 용량 물품일 수 있다. 바람직하게는, 필름은 생성되는 단위 용량 물품의 필름이 소정 정도의 가요성 또는 탄성을 보유하여 그것이 언급된 구조적 완전성을 허용하도록 열성형

된다. 필름이 너무 강성인 경우, 조성물들에 의해 제공되는 내력으로 인해 필름이 파괴될 수 있다/찢어질 수 있다.

[0040] 바람직하게는 제1 세정 활성제는 8주 저장 후에 25%, 또는 심지어 50% 또는 심지어 75% 이상의 활성을 보유한다. 바람직하게는 제2 세정 활성제는 8주 저장 후에 25%, 또는 심지어 50% 또는 심지어 75% 이상의 활성을 보유한다. '저장'은 단위 용량 물품이 형성된 시점에 시작되는 것으로 이해된다.

[0041] 단위 용량 물품은 세탁용 단위 용량 물품 또는 가정 케어용 단위 용량 물품일 수 있다. 적합한 세탁용 단위 용량 물품에는 세탁물 세제 물품을 포함한 세탁물 세정 물품, 세탁물 전처리 물품, 또는 세탁물 케어 물품을 포함한 세탁물 처리 물품, 세탁물 청향 물품, 세탁물 유연화 물품 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 가정 케어용 물품에는 자동 식기세척 물품, 경질 표면 세정제 물품, 핸드 워시 물품, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 단위 용량 물품은 세탁물 세정 물품이다.

[0042] 제1 조성물

[0043] 제1 조성물은 제1 세정 활성제를 포함한다. 제1 세정 활성제는 제2 세정 활성제와 불상용성인 임의의 적합한 세정 활성제일 수 있다. 제1 세정 활성제는 표백제, 효소, 계면활성제, 중합체, 향료 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 제1 세정 활성제는 표백제, 효소 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 제1 세정 활성제는 표백제일 수 있다. 제1 세정 활성제는 효소일 수 있다. 제1 조성물은 분말일 수 있고, 제1 세정 활성제는 표백제, 효소, 계면활성제, 중합체, 향료 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 표백제, 효소 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0044] 제1 조성물은 분말일 수 있고 제1 세정 활성제는 효소, 표백제 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 이는 분말 조성물이 먼저 방출될 가능성이 더 크기 때문에 바람직하다. 이는, 표백제 및 효소가 먼저 방출되어, 세척 과정 동안 세척액 중에서 천에 먼저 세정 효과를 제공할 기회를 가짐을 의미한다. 이는, 효소 및 표백제가 세척액 중에 농축되어 제2 세정 활성제를 포함하는 다른 성분과 반응하지 않고, 오히려, 대부분의 효소 및/또는 표백제가 천에 작용하는 데 이용가능한 이점을 갖는다. 이는 또한 대부분의 다른 세정 활성제가 천에 작용하는 데 이용가능하며 효소 및/또는 표백제와 반응하지 않음을 의미한다.

[0045] 제1 조성물에는 제2 세정 활성제가 실질적으로 부재할 수 있으며, 다시 말해서, 제2 세정 활성제는 제2 조성물에만 존재한다. 본 명세서에서 '실질적으로 부재하는'은, 제2 세정 활성제가 제1 조성물에 의도적으로 첨가되지 않음을 의미한다.

[0046] 제1 조성물은 임의의 추가의 부가 세정 성분을 포함할 수 있다.

[0047] 제2 조성물

[0048] 제2 조성물은 제2 세정 활성제를 포함한다. 제2 세정 활성제는 제1 세정 활성제와 불상용성인 임의의 적합한 세정 활성제일 수 있다. 제2 세정 활성제는 계면활성제, 중합체, 향료, 표백제, 효소 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 제2 세정 활성제는 계면활성제, 중합체, 향료 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 제2 조성물은 액체일 수 있고, 제2 세정 활성제는 계면활성제, 중합체, 향료, 표백제, 효소 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 계면활성제, 중합체, 향료 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0049] 제2 조성물에는 제1 세정 활성제가 실질적으로 부재할 수 있으며, 다시 말해서, 제1 세정 활성제는 제1 조성물에만 존재한다. 본 명세서에서 '실질적으로 부재하는'은, 제1 세정 활성제가 제2 조성물에 의도적으로 첨가되지 않음을 의미한다.

[0050] 제2 조성물은 임의의 추가의 부가 세정 성분을 포함할 수 있다.

[0051] 표백제가 어느 한 조성물 또는 둘 모두의 조성물에 존재할 수 있다. 표백제는 분말 조성물 또는 액체 조성물, 바람직하게는 분말 조성물에 존재할 수 있다. 적합한 표백제에는 광표백제(photobleach), 표백제 활성화제, 과산화수소, 과산화수소의 공급원, 사전 형성된 과산, 표백제 촉매 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일반적으로, 표백제가 사용될 때, 조성물은, 조성물의 중량 기준으로 약 0.1% 내지 약 50% 또는 심지어 약 0.1% 내지 약 25%의 표백제를 포함할 수 있다. 적합한 표백제의 예에는 하기가 포함된다:

[0052] (1) 광표백제, 예를 들어 실론화 아연 프탈로시아닌;

[0053] (2) 사전 형성된 과산: 적합한 사전 형성된 과산에는, 과카르복실산 및 염, 과탄산 및 염, 과이미드산 및 염, 과산화이황산 및 염, 예를 들어, 옥스존(Oxzone)(등록상표), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는

화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 퍼카르복실산에는 식 $R-(C=O)O-O-M$ 을 갖는 소수성 및 친수성 과산이 포함되며, 상기 식에서, R은, 과산이 소수성인 경우, 6 내지 14개의 탄소 원자, 또는 8 내지 12개의 탄소 원자를 갖고, 과산이 친수성인 경우, 6개 미만의 탄소 원자 또는 심지어 4개 미만의 탄소 원자를 갖는, 선택적으로 분지형인, 알킬 기이고; M은 반대이온, 예를 들어, 나트륨, 칼륨 또는 수소이다;

[0054] (3) 과산화수소의 공급원, 예를 들어, 퍼보레이트 (보통 1수화물 또는 4수화물), 퍼카르보네이트, 퍼셀페이트, 퍼포스페이트, 퍼실리케이트 염의 나트륨 염과 같은 알칼리 금속 염 및 이들의 혼합물을 포함하는 무기 퍼하이드레이트 염. 본 발명의 일 태양에서, 무기 퍼하이드레이트 염은 퍼보레이트, 퍼카르보네이트의 나트륨 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이용될 때, 무기 퍼하이드레이트 염은 전형적으로 전체 조성물의 0.05 내지 40 중량%, 또는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재하고, 전형적으로 코팅될 수 있는 결정질 고체로서 그러한 조성물 내에 포함된다. 적합한 코팅에는, 무기 염, 예를 들어, 알칼리 금속 실리케이트, 카르보네이트 또는 보레이트 염 또는 이들의 혼합물, 또는 유기 재료, 예를 들어 수용성 또는 수분산성 중합체, 왁스, 오일 또는 지방 비누가 포함된다; 그리고

[0055] (4) 식 $R-(C=O)-L$ 을 갖는 표백제 활성화제, 상기 식에서, R은, 표백제 활성화제가 소수성인 경우, 6 내지 14개의 탄소 원자, 또는 8 내지 12개의 탄소 원자를 갖고, 표백제 활성화제가 친수성인 경우, 6개 미만의 탄소 원자 또는 심지어 4개 미만의 탄소 원자를 갖는, 선택적으로 분지형인, 알킬 기이고; L은 이탈 기이다. 적합한 이탈 기의 예는 벤조산 및 이의 유도체 - 특히 벤젠 설포네이트이다. 적합한 표백제 활성화제에는 도데카노일 옥시벤젠 설포네이트, 데카노일 옥시벤젠 설포네이트, 데카노일 옥시벤조산 또는 이의 염, 3,5,5-트라이메틸 헥사노일옥시벤젠 설포네이트, 테트라아세틸 에틸렌 다이아민 (TAED) 및 노나노일옥시벤젠 설포네이트 (NOBS)가 포함된다. 적합한 표백제 활성화제는 또한 국제 특허 공개 WO 98/17767호에 개시되어 있다. 임의의 적합한 표백제 활성화제가 이용될 수 있지만, 본 발명의 일 태양에서, 본 발명의 세정 조성물은 NO를 포함할 수 있다.

[0056] 바람직하게는 표백제는 퍼카르보네이트를 포함한다. 코팅된 퍼카르보네이트와 코팅되거나 코팅되지 않은 PAP, 또는 코팅된 퍼카르보네이트와 코팅되거나 코팅되지 않은 DAP를 포함하는 표백제가 또한 바람직하다.

[0057] 조성물은 코팅된 표백제 입자를 포함할 수 있다. 입자는 바람직하게는 황산나트륨, 시트르산나트륨, 붕산나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 규산나트륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 화합물로 코팅된다. 일 태양에서, 입자는 풍화성(efflorescent) 재료로, 바람직하게는 셀페이트 또는 시트레이트로, 더욱 바람직하게는 황산나트륨으로 코팅된다. 표백제 입자는 입자의 중량 기준으로 3% 이상, 또는 4% 이상 또는 5% 이상의 코팅, 바람직하게는 입자의 중량 기준으로 약 5% 내지 약 20%, 더욱 바람직하게는 약 6% 내지 약 15%, 및 특히 약 7% 내지 약 12%의 코팅, 바람직하게는 풍화성 재료를 포함한다.

[0058] 무기 표백제 및 유기 표백제가 본 발명에 사용하기에 적합한 표백제이다. 무기 표백제는 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 퍼포스페이트, 퍼셀페이트 및 퍼실리케이트 염과 같은 퍼하이드레이트 염을 포함한다. 무기 퍼하이드레이트 염은 보통 알칼리 금속 염이다. 알칼리 금속 퍼카르보네이트, 특히 과탄산나트륨이 본 발명에 사용하기에 바람직한 퍼하이드레이트이다. 퍼카르보네이트는 제품내 안정성 및 케이킹-방지(anti-caking) 특성을 제공하는 코팅된 형태로 제품 내에 포함된다.

[0059] 문헌은 표백제용 코팅으로서 사용될 수 있는 다수의 재료를 기술하지만, 문헌은 표백제 입자의 케이킹 또는 온도 주기 안정한 표백제 입자 (즉, 온도 변화를 견딜 수 있는 표백제 입자)의 문제를 해소하지 않는다. 본 발명을 위해, 표백제는 풍화성 재료로, 바람직하게는 셀페이트 또는 시트레이트로, 더욱 바람직하게는 황산나트륨으로 코팅될 필요가 있다. 코팅은 다른 재료를 포함할 수 있지만, 바람직하게는 코팅은 코팅의 중량 기준으로 40% 미만, 더욱 바람직하게는 20% 미만 및 더욱 더 바람직하게는 10% 미만 및 특히 1% 미만의 다른 재료를 포함하며, 즉, 바람직하게는 코팅은 풍화성 재료로 본질적으로 이루어지고, 더욱 바람직하게는 코팅은 황산나트륨으로 본질적으로 이루어진다.

[0060] 표백제, 바람직하게는 과탄산나트륨으로 실질적으로 이루어지는 코어, 및 이러한 코어를 둘러싸며 풍화성 재료, 바람직하게는 황산나트륨을 포함하는 코팅 층을 포함하는 퍼카르보네이트 입자가 본 발명에 사용하기에 특히 바람직하다. 코어는 유동층 분무 과립화에 의해 생성될 수 있으며 코팅 층은 풍화성 재료, 바람직하게는 황산나트륨 수용액을 표백제의 코팅되지 않은 입자 상에 분무함으로써 얻을 수 있다. 물 증발이 가능하도록 유동층 온도는 35 내지 100°C이다. 풍화성 재료가 황산나트륨인 경우에, 코팅 층의 적용 동안 유동층 온도는 10수화물의 전이 온도 (32.4°C)를 초과하여 유지된다.

[0061] 추가의 태양에서 표백제 입자는 코어 및 적어도 2개의 코팅 층을 포함하는 코팅된 표백제 입자일 수 있다. 구

체적으로, 코팅된 표백제 입자는 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸고 그에 단단히 부착하는 풍화성 재료의 내부 층, 및 내부 층을 적어도 부분적으로 둘러싸고 그에 단단히 부착하는 수불용성 재료의 외부 층을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 표백제 입자는, 표백제, 일 실시 형태에서 과탄산나트륨으로 실질적으로 이루어지는 코어; 풍화성 재료를 포함하는 내부 층; 수불용성 재료, 일 실시 형태에서, 규산나트륨을 실질적으로 포함하는 외부 층을 포함한다.

[0062] 코팅된 표백제 입자는 표백제로 실질적으로 이루어지는 코어를 포함한다. 일 실시 형태에서, 코어는 과탄산나트륨으로 실질적으로 이루어진다. 용어 "실질적으로"는, 생성 공정의 결과로서, 코어가 소량의 보조 물질, 즉, 표백제 이외의 물질을 함유할 수 있음을 의미한다. 보조 물질은, 코어의 중량 기준으로 10% 미만, 다른 실시 형태에서 5% 미만, 다른 실시 형태에서 1% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 보조 물질은 활성 산소 안정제, 예를 들어, 실리케이트 및/또는 마그네슘 화합물일 수 있다. 보조 물질은 또한 과탄산나트륨의 생성, 예를 들어, 소다의 생성을 위한 유동층 분무 과립화에서 핵으로서 사용되는 무기 또는 유기 화합물일 수 있다.

[0063] 일 실시 형태에서, 코팅된 표백제 입자는, 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸며 그에 단단히 부착하는 풍화성 재료의 내부 층을 포함한다. 내부 층은 부분적으로 수화될 수 있는 풍화성 재료로 실질적으로 이루어진다. 적합한 풍화성 재료에는 황산나트륨, 탄산나트륨, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 본 발명의 표백제 입자는 안정성 효과를 제공하기 위해 두꺼운 내부 층을 필요로 하지 않는다. 일 실시 형태에서, 내부 층은 전체 표백제 입자의 중량 기준으로 약 2% 내지 약 10%, 다른 실시 형태에서 약 3% 내지 약 8%이다.

[0064] 일 실시 형태에서, 코팅된 표백제 입자는, 내부 층을 적어도 부분적으로 둘러싸며 그에 단단히 부착하는 수불용성 재료의 외부 층을 포함한다. 외부 코팅 층은 수불용성 재료로 실질적으로 이루어진다. 적합한 수불용성 재료에는 알칼리 금속 실리케이트, 일 실시 형태에서, 규산나트륨이 포함된다. 상기 규산나트륨은 약 2.5 내지 약 4.5, 다른 실시 형태에서 약 2.9 내지 약 4, 및 다른 실시 형태에서 약 3 내지 약 3.4의 실리케이트 비를 갖는다. "수불용성"이란, 약 20°C의 온도에서 0.01 g/cm³ 미만의 용해도를 갖는 재료를 의미한다. 일 실시 형태에서, 외부 층은 약 0.2% 내지 약 1.5 중량%, 다른 실시 형태에서 약 0.5% 내지 1 중량%의 규산나트륨을 포함한다.

[0065] 수불용성 재료, 일 실시 형태에서 실리케이트의 외부 층은 안정성 효과를 제공하기에 충분한 캡슐화를 제공하는 반면, 또한 바람직한 기간에 표백제 (일 실시 형태에서, 퍼카르보네이트)가 세척액 내로 방출되게 하기에 충분히 큰 외부 층 결함을 포함하는 것으로 여겨진다. 일 실시 형태에서, 표백제를 실질적으로 포함하는 코어의 80% 초과가 10분 미만, 다른 실시 형태에서 7 분 미만 후에 세척액 내로 방출된다. 너무 두꺼운 외부 층 두께는 코어의 방출을 지연시키는 (따라서 표백제 성능을 떨어뜨림) 반면, 너무 얇은 외부 층은 세제 조성물에서 안정성 효과를 제공하지 않을 것이다.

[0066] 일 실시 형태에서, 수불용성 외부 층은, 실온에서 고체이지만 약 30°C 내지 약 60°C, 다른 실시 형태에서 약 35°C 내지 약 45°C의 온도 범위에서 용융되는 감온 재료이다. 외부 층은 저장 동안 물의 침입으로부터 보호를 제공할 수 있는 반면, 전형적인 자동 식기세척 세척 조건 (40°C 내지 약 60°C 세척 사이클)하에서 표백제 코어를 방출할 수 있다.

[0067] 코팅된 표백제 입자의 제조는 본 기술 분야에 공지된 코팅 공정, 일 실시 형태에서, 유동층 코팅을 포함한다. 유동층 코팅은, 예를 들어 알칼리 금속 실리케이트를 포함하는 외부 쉘 층의 제조를 위해, 알칼리 금속 실리케이트 농도가 약 2% 내지 약 20 중량%의 범위이고 실리케이트 비가 2.5 초과인, 알칼리 금속 실리케이트를 함유하는 수용액을 사용하는 점을 특징으로 한다. 이러한 용액은, 예를 들어, 풍화성 재료를 포함하는 적어도 하나의 내부 층을 갖는 과탄산나트륨 입자 상에 분무된다. 분무는, 외부 층이 약 0.2% 내지 약 1.5 중량%의 알칼리 금속 실리케이트를 포함할 때까지, 물의 증발과 동시에 유동층에서 수행된다.

[0068] 양호한 안정화가 달성될 수 있도록, 가능한 최저의 수화도를 갖는 안정화된 코팅된 표백제 입자를 얻도록 생성 동안 노력한다. 이러한 이유로, 내부 층을 코어에 적용하고 외부 층을 내부 층에 적용하는 동안 유동층 온도는 10수화물의 전이 온도 (32.4°C)를 초과하여 유지된다.

[0069] 생성된 코팅된 표백제 입자는 중량 기하 평균 입자 크기(weight geometric mean particle size)가 약 400 μm 내지 약 1200 μm, 일 실시 형태에서 약 500 μm 내지 약 1000 μm, 및 다른 실시 형태에서 약 700 μm 내지 약 900 μm이다. 표백제 입자는 낮은 수준의 미세한 입자 및 굵은 입자를 갖는 것이 유익하며; 일 실시 형태에서 표백제 입자의 중량 기준으로 10% 미만이 약 1400 μm 초과, 다른 실시 형태에서 1200 μm 초과 또는 약 400 μm 미만, 다른 실시 형태에서 약 200 μm 미만의 크기를 갖는다. 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포는 세제 조

성물의 안정성에 추가로 도움을 줄 수 있다. 일 실시 형태에서, 코팅된 표백제 입자는 중량 기하 평균 입자 크기가 약 700 내지 약 1000 μm 이며, 이때 표백제 입자의 중량 기준으로 약 3% 미만은 약 1180 μm 초과이고 표백제 입자의 중량 기준으로 약 5% 미만은 약 200 μm 미만이다. 중량 기하 평균 입자 크기는 레이저 회절에 기초한 맬번(Malvern) 입자 크기 분석기를 사용하여 측정될 수 있다.

- [0070] 세제 조성물은 조성물의 중량 기준으로 약 3% 내지 약 30%, 다른 실시 형태에서 약 5% 내지 약 20%, 및 다른 실시 형태에서 약 7% 내지 약 15%의 표백제 입자를 포함한다.
- [0071] 표백제는 복수의 공정을 사용하여, 예를 들어 유동층에서의 코팅에 의해 코팅될 수 있다. 공정의 상세 사항은 유럽 특허 출원 공개 EP 862 842 A1호 및 미국 특허 제6,113,805호에 나타나 있다.
- [0072] 칼륨 퍼옥시모노퍼설페이트가 본 발명에 유용한 다른 무기 퍼하이드레이트 염이다.
- [0073] 전형적인 유기 표백제는 다이아실 및 테트라아실퍼옥사이드, 특히 다이퍼옥시도데칸다이옥산, 다이퍼옥시테트라데칸다이옥산 및 다이퍼옥시헥사데칸다이옥산을 포함한 유기 과산화산이다. 다이벤조일 퍼옥사이드가 본 발명에 바람직한 유기 과산화산이다. 모노- 및 다이퍼아젤라산, 모노- 및 다이퍼브라실산, 및 나프탈로일아미도퍼옥시카프르산이 또한 본 발명에 적합하다.
- [0074] 바람직하게는 다이아실 퍼옥사이드, 특히 다이벤조일 퍼옥사이드는 약 0.1 내지 약 100 마이크로미터, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 30 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 10 마이크로미터의 중량 평균 직경을 갖는 입자의 형태로 존재할 것이다. 바람직하게는, 입자들의 약 25% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 75% 이상, 가장 바람직하게는 약 90% 이상이 10 마이크로미터보다 작고, 바람직하게는 6 마이크로미터보다 작다. 상기 입자 크기 범위 내의 다이아실 퍼옥사이드는 또한, 더 큰 크기의 다이아실 퍼옥사이드 입자에 비하여, 자동 식기 세척기에서의 사용 동안 바람직하지 않은 침착 및 필름 형성을 최소화하면서 특히 플라스틱 식기류로부터 얼룩을 더 우수하게 제거하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 다이아실 퍼옥사이드의 바람직한 입자 크기는 조제자가 저수준의 다이아실 퍼옥사이드로 양호한 얼룩 제거를 달성하는 것을 허용하며, 이는 침착 및 필름 형성을 감소시킨다. 반대로, 다이아실 퍼옥사이드 입자 크기가 증가함에 따라, 더 많은 다이아실 퍼옥사이드가 양호한 얼룩 제거를 위해 필요하고, 이는 식기 세척 과정 동안에 직면하게 되는 표면의 침착을 증가시킨다.
- [0075] 추가의 전형적인 유기 표백제는 과산화산을 포함하며, 특정 예로는 알킬과산화산 및 아릴과산화산이 있다. 바람직한 대표적인 과산화산은 (a) 알킬퍼옥시벤조산과 같은 퍼옥시벤조산 및 그의 고리-치환된 유도체, 그러나 또한 퍼옥시- α -나프토산 및 마그네슘 모노퍼프탈레이트, (b) 퍼옥시라우르산, 퍼옥시스테아르산, ϵ -프탈이미도퍼옥시카프르산 [프탈로이미도퍼옥시헥산산 (PAP)], α -카르복시벤조아미도퍼옥시카프르산, N-노네닐아미도퍼옥시카프르산 및 N-노네닐아미도퍼옥시세이네이트와 같은 지방족 또는 치환된 지방족 과산화산, 및 (c) 1,12-다이퍼옥시카르복실산, 1,9-다이퍼옥시아젤라산, 다이퍼옥시세바스산, 다이퍼옥시브라실산, 다이퍼옥시프탈산, 2-테실다이퍼옥시부탄-1,4-이산, N,N-테레프탈로일다이(6-아미노퍼카프르산)과 같은 지방족 및 방향지방족 퍼옥시다이카르복실산이다.
- [0076] 바람직하게는, 표백제 코팅 입자는 중량 기하 평균 입자 크기가 약 300 μm 내지 약 1200 μm , 더욱 바람직하게는 약 400 μm 내지 약 1000 μm 및 특히 약 500 μm 내지 약 900 μm 이다. 바람직하게는 표백제 코팅된 입자는 낮은 수준의 미세한 입자 및 굵은 입자를 가지며, 특히 입자의 중량 기준으로 10% 미만은 약 1400 μm , 더욱 바람직하게는 약 1200 μm 초과 또는 약 200 μm , 더욱 바람직하게는 약 100 μm 미만이다. 이러한 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포는 본 발명의 조성물의 탁월한 가공 특성에 추가로 도움을 준다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 가공의 관점에서, 입자는 중량 기하 평균 입자 크기가 약 500 내지 약 1000 μm 이며, 이때 입자의 중량 기준으로 약 3% 미만은 약 1180 μm 초과이고 입자의 중량 기준으로 약 5% 미만은 약 200 μm 미만이다. 중량 기하 평균 입자 크기는 레이저 회절에 기초한 맬번 입자 크기 분석기를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0077] 조성물은 세정 성능 및/또는 천 케어 효과를 제공하는 하나 이상의 효소를 포함할 수 있다. 적합한 효소의 예에는 헤미셀룰라제, 퍼옥시다제, 프로테아제, 셀룰라제, 자일라나제, 리파제, 포스포리파제, 에스테라제, 큐티나제, 펙티나제, 만나나제, 펙테이트 리아제, 케라티나제, 리덕타제, 옥시다제, 페놀옥시다제, 리폭시게나제, 리그니나제, 풀룰라나제, 탄나제, 펜토사나제, 말라나제, β -글루카나제, 아라비노시다제, 하이알루로니다제, 콘드로이티나제, 라카제 및 아밀라제 또는 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 전형적인 조합은, 예를 들어, 프로테아제와 리파제를 아밀라제와 함께 포함할 수 있는 효소 콕테일이다. 효소는 리파제일 수 있다. 천 및 가정 케어 제품에 존재하는 경우, 전술한 효소는, 천 및 가정 케어 제품의 중량 기준으로 약

0.00001% 내지 약 2%, 약 0.0001% 내지 약 1% 또는 심지어 약 0.001% 내지 약 0.5%의 효소 단백질의 수준으로 존재할 수 있다.

[0078] 일 태양에서 바람직한 효소는 프로테아제를 포함할 것이다. 적합한 프로테아제에는, 중성 또는 알칼리성 미생물 세린 프로테아제, 예를 들어, 서브틸리신 (EC 3.4.21.62)을 포함하는, 세린 프로테아제 및 메탈로프로테아제가 포함된다. 적합한 프로테아제에는 동물, 식물 또는 미생물 기원의 것들이 포함된다. 일 태양에서, 그러한 적합한 프로테아제는 미생물 기원의 것일 수 있다. 적합한 프로테아제에는 전술한 적합한 프로테아제의 화학적으로 또는 유전적으로 변형된 돌연변이가 포함된다. 일 태양에서, 적합한 프로테아제는 세린 프로테아제, 예를 들어 알칼리성 미생물 프로테아제 또는/및 트립신형 프로테아제일 수 있다. 적합한 중성 또는 알칼리성 프로테아제의 예에는 하기가 포함된다:

[0079] (a) 미국 특허 제6,312,936 B1호, 미국 특허 제5,679,630호, 미국 특허 제4,760,025호, 미국 특허 제7,262,042호 및 국제 특허 공개 WO09/021867호에 기재된 바실러스 렌투스(*Bacillus lentus*), 바실러스 알칼로필루스(*B. alkalophilus*), 바실러스 서브틸리스(*B. subtilis*), 바실러스 아밀로리쿠에파시엔스(*B. amyloliquefaciens*), 바실러스 푸밀루스(*Bacillus pumilus*) 및 바실러스 기브소니(*Bacillus gibsonii*)와 같은 바실러스(*Bacillus*)로부터 유래되는 것들을 포함하는, 서브틸리신 (EC 3.4.21.62).

[0080] (b) 국제 특허 공개 WO 89/06270호에 기재된 푸사리움(*Fusarium*) 프로테아제 및 국제 특허 공개 WO 05/052161호 및 국제 특허 공개 WO 05/052146호에 기재된 셀룸모나스(*Cellulomonas*)로부터 유래되는 키모트립신 프로테아제를 포함하는, (예를 들어, 돼지 또는 소 기원의) 트립신과 같은, 트립신형 또는 키모트립신형 프로테아제.

[0081] (c) 국제 특허 공개 WO 07/044993A2호에 기재된 바실러스 아밀로리쿠에파시엔스로부터 유래되는 것들을 포함하는, 메탈로프로테아제.

[0082] 바람직한 프로테아제에는, 바람직하게는 (표준 BPN 번호 지정 시스템에 대해) 3, 4, 9, 15, 68, 76, 116, 127, 99, 101, 103, 104, 87, 76, 167, 194, 199, 217 및 245에 상응하는 하나 이상의 위치에서의 치환, 삽입 또는 결실을 포함하는, 바실러스 렌투스 및 바실러스 아밀로리쿠에파시엔스로부터 유래되는 것들이 포함되며, 여기서 바람직하게는 상기 돌연변이 중 적어도 하나는 S3, V4I, S9R, A15T, V68A, N76D, S101M/N, Y167F, Y217Q 및 S78N을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0083] 적합한 구매가능한 프로테아제 효소에는 노보자임스 에이/에스(*Novozymes A/S*) (덴마크 소재)에 의해 상표명 알칼라제(*Alcalase*)(등록상표), 사비나제(*Savinase*)(등록상표), 프리마제(*Primase*)(등록상표), 두라자임(*Durazym*)(등록상표), 폴라자임(*Polarzyme*)(등록상표), 칸나제(*Kannase*)(등록상표), 리쿠아나제(*Liquanase*)(등록상표), 리쿠아나제 울트라(*Liquanase Ultra*)(등록상표), 릴라제(*Relase*)(등록상표), 릴라제 울트라(*Relase Ultra*)(등록상표), 사비나제 울트라(*Savinase Ultra*)(등록상표), 오보자임(*Ovozyme*)(등록상표), 뉴트라제(*Neutrase*)(등록상표), 에버라제(*Everlase*)(등록상표) 및 에스페라제(*Esperase*)(등록상표)로 판매되는 것들, 제넨코르 인터내셔널(*Genencor International*)에 의해 상표명 맥사타제(*Maxatase*)(등록상표), 맥사칼(*Maxacal*)(등록상표), 맥사렘(*Maxapem*)(등록상표), 프로페라제(*Properase*)(등록상표), 푸라펙트(*Purafect*)(등록상표), 푸라펙트 프라임(*Purafect Prime*)(등록상표), 푸라펙트 Ox(등록상표), FN3(등록상표), FN4(등록상표), 엑셀라제(*Excellase*)(등록상표) 및 푸라펙스 OXP(등록상표)로 판매되는 것들, 솔베이 엔자임스(*Solvay Enzymes*)에 의해 상표명 옵티클린(*Opticlean*)(등록상표) 및 옵티마제(*Optimase*)(등록상표)로 판매되는 것들, 헨켈/케미라(*Henkel/Kemira*)로부터 입수가능한 것들, 즉 BLAP (하기 돌연변이 S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S를 갖는, 미국 특허 제5,352,604호의 도 29에 나타나 있는 서열, 이하에서, BLAP로 지칭됨), BLAP R (S3T + V4I + V199M + V205I + L217D를 갖는 BLAP), BLAP X (S3T + V4I + V205I를 갖는 BLAP) 및 BLAP F49 (S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D를 갖는 BLAP) - 모두 헨켈/케미라로부터의 것; 및 카오(*Kao*)로부터의 KAP (돌연변이 A230V + S256G + S259N을 갖는 바실러스 알칼로필루스 서브틸리신)이 포함된다.

[0084] 프로테아제는 액체 조성물 또는 분말 조성물에 존재할 수 있다. 바람직하게는 프로테아제는 분말 조성물에 존재한다.

[0085] 적합한 알파-아밀라제에는 세균 또는 진균 기원의 것들이 포함된다. 화학적으로 또는 유전적으로 변형된 돌연변이 (변종)가 포함된다. 바람직한 알칼리성 알파-아밀라제는 바실러스의 균주, 예를 들어, 바실러스 리케니포미스(*Bacillus licheniformis*), 바실러스 아밀로리쿠에파시엔스, 바실러스 스테아로써모필루스(*Bacillus stearothermophilus*), 바실러스 서브틸리스, 또는 다른 바실러스 중, 예를 들어, 바실러스 중 NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (미국 특허 제7,153,818호), DSM 12368, DSMZ no. 12649, KSM AP1378 (국

제 특허 공개 WO 97/00324호), KSM K36 또는 KSM K38 (유럽 특허 EP 1,022,334호)로부터 유래된다. 바람직한 아밀라제에는 하기를 포함한다:

- [0086] (a) 국제 특허 공개 WO 94/02597호, 국제 특허 공개 WO 94/18314호, 국제 특허 공개 WO96/23874호 및 국제 특허 공개 WO 97/43424호에 기재된 변종, 특히 국제 특허 공개 WO 96/23874호에 서열 번호 2로서 열거된 효소에 대하여 하기 위치 중 하나 이상에서 치환을 갖는 변종: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408, 및 444.
- [0087] (b) 미국 특허 제5,856,164호 및 국제 특허 공개 WO99/23211호, 국제 특허 공개 WO 96/23873호, 국제 특허 공개 WO00/60060호 및 국제 특허 공개 WO 06/002643호에 기재된 변종, 특히 국제 특허 공개 WO 06/002643호에 서열 번호 12로서 열거된 AA560 효소에 대하여 하기 위치에서의 하나 이상의 치환을 갖는 변종:
 - [0088] 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 203, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, 바람직하게는 D183* 및 G184*의 결실을 또한 포함한다.
- [0089] (c) 바실러스 SP722로부터의 야생형 효소인 국제 특허 공개 WO06/002643호에서의 서열 번호 4와 90% 이상의 일치성(identity)을 나타내는 변종, 특히 183 및 184 위치에서 결실을 갖는 변종 및 본 명세서에 참고로 포함된 국제 특허 공개 WO 00/60060호에 기재된 변종.
- [0090] (d) 바실러스 종 707로부터의 야생형 효소 (미국 특허 제6,093, 562호에서의 서열 번호 7)와 95% 이상의 일치성을 나타내는 변종, 특히 하기 돌연변이 M202, M208, S255, R172, 및/또는 M261 중 하나 이상을 포함하는 것. 바람직하게는 상기 아밀라제는 M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N 및/또는 R172Q 중 하나 이상을 포함한다. M202L 또는 M202T 돌연변이를 포함하는 것들이 특히 바람직하다.
- [0091] (e) 하기 위치에서의 하나 이상의 돌연변이를 포함하는, TS23으로부터의 야생형의 절두된 버전(truncated version) (국제 특허 공개 WO2010/115021호에서의 서열 번호 2)과 80% 이상, 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 또는 98% 이상, 또는 99% 또는 100% 일치성을 나타내는 변종: 7, 29, 35, 53, 60, 72, 87, 108, 116, 126, 128, 129, 130, 131, 134, 136, 138, 142, 156, 161, 165, 178, 182, 185, 189, 192, 195, 197, 202, 210, 214, 217, 221, 234, 243, 246, 269, 303, 310, 337, 340, 374, 401, 419, 438, 475 및 476. 바람직한 돌연변이에는 S243Q, S125A, N128C, T131I, T165I, K178L, T182G, F202Y, Y305R, D319T 및 G475K 또는 이들의 조합이 포함된다. 추가의 적합한 아밀라제는 국제 특허 공개 WO2010/115028호 및 국제 특허 공개 WO2010/115021호에서 찾아 볼 수 있다.
- [0092] 적합한 구매가능한 알파-아밀라제에는 두라밀(DURAMYL)(등록상표), 리퀴자임(LIQUEZYME)(등록상표), 터마밀(TERMAMYL)(등록상표), 터마밀 울트라(TERMAMYL ULTRA)(등록상표), 나탈라제(NATALASE)(등록상표), 서프라밀(SUPRAMYL)(등록상표), 스타인자임(STAINZYME)(등록상표), 스타인자임 플러스(STAINZYME PLUS)(등록상표), 팅가밀(FUNGAMYL)(등록상표) 및 반(BAN)(등록상표) (덴마크 바그스베르트 소재의 노보자임스 에이/에스), 켄자임(KEMZYM)(등록상표) AT 9000 (오스트리아 빈 A-1200 베리스트라세 27b 소재의 바이오자임 바이오테크 트레이딩 게엠베하(Biozym Biotech Trading GmbH)), 라피다제(RAPIDASE)(등록상표), 푸라스타(PURASTAR)(등록상표), 엔지사이즈(ENZYSIZE)(등록상표), 옵티사이즈(OPTISIZE) HT 플러스(등록상표), 프레페렌즈(Preferenz) S100(등록상표) 및 푸라스타 옥삼(PURASTAR OXAM)(등록상표) (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 제넨코르 인터내셔널 인크.) 및 KAM(등록상표) (일본 103-8210 도쿄 추오쿠 1-초메 니혼바시 카야바초 14-10 소재의 카오)이 포함된다. 일 태양에서, 적합한 아밀라제에는 나탈라제(등록상표), 스타인자임(등록상표) 및 스타인자임 플러스(등록상표) 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0093] 일 태양에서, 그러한 추가적인 효소는 미국 특허 제6,939,702 B1호 및 미국 특허 출원 공개 제2009/0217464호에 기재된 것들과 같은 "제1 사이클 리파제"(first cycle lipase)를 포함하는 리파제로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 일 태양에서, 리파제는 제1-세척 리파제(first-wash lipase), 바람직하게는 232 및 233 위치에서 적어도 하나의 돌연변이, 바람직하게는 2개의 돌연변이를 포함하는, 썬모마이세스 라누기노수스(*Thermomyces lanuginosus*)로부터의 야생형의 변종이다. 일 태양에서 상기 효소는 T231R 및 N233R 돌연변이 둘 모두를 포함한다. 야생형 서열은 스위스프로트(Swissprot) 수탁 번호 스위스-프로트 059952 (썬모마이세스 라누기노수스(*Humicola lanuginosa*))로부터 유래됨)의 269개의 아미노산 (아미노산 23 내지 291)이다. 바람직한 리파제에는 상표명 리펙스(Lipex)(등록상표), 리포클린(Lipoclean)(등록상표) 및 리포렉스(Lipolex)

(등록상표)로 판매되는 것들이 포함될 것이다.

- [0094] 일 태양에서, 다른 바람직한 효소에는 아미노산 서열 (미국 특허 제7,141,403B2호에서의 서열 번호 2)에 대해 90%, 94%, 97% 및 심지어 99% 이상의 일치성의 서열을 갖는 바실러스 속의 구성원에 내생적인 세균 폴리펩티드 및 이들의 혼합물을 포함하는, 엔도-베타-1,4-글루카나제 활성을 나타내는 미생물-유래 엔도글루카나제 (E.C. 3.2.1.4)가 포함된다. 적합한 엔도글루카나제는 상표명 셀루클린(Celluclean)(등록상표) 및 화이트자임(Whitezyme)(등록상표) (덴마크 바그스베르드 소재의 노보자임스 에이/에스)으로 판매된다.
- [0095] 다른 바람직한 효소에는 (모두 덴마크 바그스베르드 소재의 노보자임스 에이/에스로부터의) 상표명 펙타워시(Pectawash)(등록상표), 펙터웨이(Pectaway)(등록상표)로 판매되는 펙테이트 리아제, 상표명 케어자임(Carezyme)(등록상표), 케어자임 프리미엄(Carezyme Premium)(등록상표), 및 상표명 바이오터치(Biotouch) (AB 효소)로 판매되는 케어 셀룰라제, 및 상표명 만너웨이(Mannaway)(등록상표), 및 퓨라브라이트(Purabrite)(등록상표) (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 제넨코르 인터내셔널 인크.)로 판매되는 만나나제가 포함된다.
- [0096] 효소는 안정화된 효소 입자의 형태일 수 있다. 안정화된 효소 입자는, 효소 입자가 중심의 코어와 코어를 실질적으로 둘러싸는 하나 이상의 코팅을 포함하는 코어/코팅 설계, 또는 유동층 공정에 의해 제조되는 층상 과립 설계 중 어느 하나를 가질 수 있다.
- [0097] 코어/코팅 효소 입자는 하나 이상의 코팅으로 실질적으로 둘러싸인 코어를 포함한다. 이러한 하나 이상의 코팅은 마모의 결과로서의 효소 먼지 방출의 위험성을 감소시키고, 추가로 물의 침입과 같은 침입으로부터 효소 코어를 보호한다. 일 실시 형태에서, 코어는 효소를 실질적으로 포함한다. 다른 실시 형태에서, 코어는 효소에 더하여 염, 풍화제(efflorescent agent), 결합제, 카올린/CaCO₃ 및 셀룰로오스 섬유를 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 코어는 효소와 풍화제인 황산나트륨을 포함한다. 코어에 사용하기에 적합한 효소가 하기에 더욱 상세하게 논의 된다.
- [0098] 효소 입자 상의 하나 이상의 코팅은 중합체, (시각적 외관을 개선하기 위한) 안료, 추가의 부형제, 산화방지제, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 코팅에는 중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 (HPMC), 폴리비닐알코올 (PVA), 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 및 상응하는 혼합 에테르, 젤라틴, 카세인, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 아크릴산과 말레산, 또는 비닐 기-함유 화합물과의 공중합체, 부분적으로 비누화된 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐피롤리돈이 포함된다. 일 실시 형태에서, 중합체는 분자량이 약 300 내지 약 10,000, 다른 실시 형태에서 약 2,000 내지 약 6,000인 폴리에틸렌 글리콜이다. 적합한 안료는 뚜렷한 색을 제공하거나 이산화티타늄과 같은 증백제(whitening agent)인 제제이다. 적합한 부형제에는 전분, 당, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 실리카, 티타니아, 알루미늄, 점토, 예를 들어 벤토나이트, 및/또는 활석이 포함된다. 적합한 산화방지제는 아황산나트륨, 환원당, 아스코르브산, 토코페롤, 갈레이트, 티오설페이트, 치환된 페놀, 하이드로퀴논, 카테콜, 및 방향족 아민 및 유기 설파이드, 폴리설파이드, 다이티오카르바메이트, 포스파이트, 포스포네이트, 비타민 E, 카탈라제, 저분자량 펩티드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 산화방지제는 효소 입자를 보호하기 위한 희생 물질로서 본질적으로 작용한다.
- [0099] 일 실시 형태에서, 코팅은 폴리에틸렌 글리콜, 카올린, 및 이산화티타늄 (백색 안료)을 포함한다. 일 실시 형태에서, 풍화제, 일 실시 형태에서 황산나트륨의 제2 코팅이, 폴리에틸렌 글리콜, 카올린, 및 이산화티타늄 (백색 안료)을 포함하는 코팅을 적어도 부분적으로 둘러싼다. 일 실시 형태에서, 풍화제는 황산나트륨이며, 효소 입자의 중량 기준으로 약 30% 내지 약 80%, 또는 약 40% 내지 약 75%, 또는 약 50% 내지 약 65%의 수준으로 존재한다. 적합한 코어/코팅 설계는 노보자임스에 의해 GT, 에비티(Evity) 및 GTX로 판매되는 등급을 포함한다.
- [0100] 다른 실시 형태에서, 효소 입자는 유동층 가공을 통해 제조될 수 있는 층상 과립 구조를 갖는다. 일 실시 형태에서, 코어는, 효소가 실질적으로 부재하는 중심 부분, 및 코어의 중심 부분을 둘러싸며 효소를 포함하는 층을 포함한다. 둘러싸는 층은, 효소를 포함하는 것에 더하여, 다른 안정제, 예를 들어 산화방지제를 포함할 수 있다. 중심 부분 및 둘러싸는 층을 포함하는 코어에 더하여, 효소 입자는 둘러싸는 층과 실질적으로 접촉하는 셸을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 셸은 복수의 층을 포함하며, 과립의 최외측 층은 보호 층이다. 일 실시 형태에서, 코어의 중심 부분 및 셸의 적어도 하나의 층은 풍화성 재료를 포함한다.
- [0101] 코어의 중심 부분은 전체 효소 입자의 중량 기준으로 바람직하게는 약 1% 내지 약 60%, 다른 실시 형태에서 약 3% 내지 약 50%, 및 다른 실시 형태에서 약 5% 내지 약 40%를 구성한다. 일 실시 형태에서, 중심 코어는 황산나트륨이다. 일 실시 형태에서, 풍화성 재료를 포함하는 층은 전체 효소 입자의 중량 기준으로 약 0.5% 내지

약 40%, 다른 실시 형태에서 약 1% 내지 약 30%, 및 다른 실시 형태에서 약 3% 내지 약 20%에 해당한다. 일 실시 형태에서 셀의 최외측 층은 폴리비닐 알코올, 선택적으로 (미적 이유로) 산화티타늄 및 이들의 조합을 포함한다. 셀의 보호 층은 전체 효소 입자의 중량 기준으로 약 0.05% 내지 약 20%, 다른 실시 형태에서 약 0.1% 내지 약 15% 및 다른 실시 형태에서 약 1% 내지 약 3%를 구성한다. 효소 입자는 하기와 같은 부가 재료를 또한 함유할 수 있다:

- [0102] (a) 전분, 당, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 실리카, 티타니아, 알루미늄, 점토, 예를 들어 벤토나이트, 및/또는 활석을 포함하는 부형제.
- [0103] (b) 아황산나트륨, 환원당, 아스코르브산, 토코페롤, 갈레이트, 티오설페이트, 치환된 페놀, 하이드로퀴논, 카테콜, 및 방향족 아민 및 유기 설파이드, 폴리설파이드, 다이티오카르바메이트, 포스파이트, 포스포네이트, 비타민 E, 카탈라제, 저분자량 펩티드, 및 이들의 혼합물을 포함하는 산화방지제.
- [0104] 이러한 실시 형태에 따른 효소 입자는, 미국 특허 제5,324,649호, 미국 특허 제6,602,841 B1호 및 미국 특허 출원 공개 제2008/0206830A1호에 기재된 것과 유사한 유동층 증화 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0105] 제조 공정과 관계없이, 효소 입자는 중량 기하 평균 입자 크기가 약 200 μm 내지 약 1200 μm , 다른 실시 형태에서 약 300 μm 내지 약 1000 μm , 및 다른 실시 형태에서 약 400 μm 내지 약 600 μm 이다.
- [0106] 본 발명에 유용한 적합한 음이온성 계면활성제는 액체 세제 제품에 전형적으로 사용되는 임의의 통상적인 음이온성 계면활성제 유형을 포함할 수 있다. 이는 알킬 벤젠 설포산 및 그의 염뿐만 아니라 알콕실화 또는 비-알콕실화 알킬 설페이트 재료를 포함한다.
- [0107] 적어도 하나의 조성물, 바람직하게는 분말 조성물은 코팅된 표백제, 바람직하게는 코팅된 퍼카르보네이트 및 코팅된 효소를 포함한다. 이론에 의해 구제되고자 함이 없이, 놀랍게도, 효소가 코팅되고 코팅된 퍼카르보네이트의 존재하에 있는 경우에 효소의 활성이 개선된 것으로 밝혀졌다.
- [0108] 예시적인 음이온성 계면활성제는 $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ 알킬 벤젠 설포산 또는 $\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$ 알킬 벤젠 설포산의 알칼리 금속 염이다. 일 태양에서, 알킬 기는 선형이며 그러한 선형 알킬 벤젠 설포네이트는 "LAS"로서 알려져 있다. 알킬 벤젠 설포네이트, 및 특히 LAS는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 그러한 계면활성제 및 그의 제조는 예를 들어 미국 특허 제2,220,099호 및 제2,477,383호에 기재되어 있다. 알킬 기 내의 탄소 원자의 평균 개수가 약 11 내지 14 개인, 소듐 및 포타슘 선형 직쇄 알킬벤젠 설포네이트가 특히 유용하다. 소듐 $\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$, 예를 들어, C_{12} , LAS가 그러한 계면활성제의 구체적인 예이다.
- [0109] 본 발명에 유용한 음이온성 계면활성제의 구체적인 비제한적인 예에는: a) $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ 알킬 벤젠 설포네이트 (LAS); b) 주로 C_{12} 알킬 설페이트를 포함하는, $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 1차, 분지쇄 및 랜덤 알킬 설페이트 (AS); c) 식 (I) 및 식 (II)를 갖는 $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 2차 (2,3) 알킬 설페이트 (식 (I) 및 식 (II)에서 M은 수소 또는 전하적 중성을 제공하는 양이온이고, 모든 M 단위는, 계면활성제와 연관되든 또는 부가 성분과 연관되든, 기술자에 의해 단리되는 형태 또는 화합물이 사용되는 시스템의 상대적인 pH에 따라 수소 원자 또는 양이온 중 어느 하나일 수 있고, 적합한 양이온의 비제한적인 예에는 나트륨, 칼륨, 암모늄 및 이들의 혼합물이 포함되며, x는 약 7 이상, 또는 약 9 이상의 정수이고, y는 8 이상, 또는 약 9 이상의 정수이다); d) $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 알킬 알콕시 설페이트 (AE_xS) (x는 1 내지 30이다); e) 일 태양에서, 1 내지 5개의 에톡시 단위를 포함하는, $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 알킬 알콕시 카르복실레이트; f) 미국 특허 제6,020,303호 및 미국 특허 제6,060,443호에서 논의된 바와 같은 중간사슬 분지형 알킬 설페이트; g) 미국 특허 제6,008,181호 및 미국 특허 제6,020,303호에서 논의된 바와 같은 중간 사슬 분지형 알킬 알콕시 설페이트; h) 국제 특허 공개 WO 99/05243호, 국제 특허 공개 WO 99/05242호, 국제 특허 공개 WO 99/05244호, 국제 특허 공개 WO 99/05082호, 국제 특허 공개 WO 99/05084호, 국제 특허 공개 WO 99/05241호, 국제 특허 공개 WO 99/07656호, 국제 특허 공개 WO 00/23549호, 및 국제 특허 공개 WO 00/23548호에서 논의된 바와 같은 개질된 알킬벤젠 설포네이트 (MLAS); i) 메틸 에스테르 설포네이트 (MES); 및 j) 알파-올레핀 설포네이트 (AOS)가 포함된다.
- [0110] 적합한 음이온성 세제 계면활성제는 주로 알킬 C_{16} 알킬 중간사슬 분지형 설페이트이다. 주로 알킬 C_{16} 알킬 중간사슬 분지형 설페이트를 위한 적합한 공급 원료는 베타-파르세넨, 예를 들어, 미국 캘리포니아주 에머리빌 소재의 아미리스(Amyris)에 의해 공급되는 바이오펜네(BioFene)TM이다.

- [0111] 본 발명에 사용하기에 적합한 비이온성 계면활성제에는 알코올 알콕실레이트 비이온성 계면활성제가 포함된다. 알코올 알콕실레이트는 하기 일반식에 상당하는 재료이다: $R^1(C_mH_{2m}O)_nOH$
- [0112] 상기 식에서, R^1 은 C_8-C_{16} 알킬 기이고, m 은 2 내지 4이고, n 은 약 2 내지 12의 범위이다. 일 태양에서, R^1 은 약 9 내지 15개의 탄소 원자, 또는 약 10 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는, 1차 또는 2차일 수 있는 알킬 기이다. 일 태양에서, 알콕실화 지방 알코올은 또한 평균적으로 분자당 약 2 내지 12개의 에틸렌 옥사이드 모이어티(moiety), 또는 분자당 약 3 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하는 에톡실화된 재료일 것이다.
- [0113] 조성물은 염료를 포함할 수 있다. 염료는 직접 염료(substantive dye) 및 비-직접 염료를 포함한다. 직접 염료는 휴잉 염료(hueing dye)를 포함한다. 본 발명의 세탁 세제 조성물에 이용되는 휴잉 염료는 중합체성 또는 비-중합체성 염료, 안료, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 휴잉 염료는 발색단 성분 및 중합체성 성분을 포함하는 중합체성 염료를 포함한다. 발색단 성분은, 그것이 광에 노출 시에 청색, 적색, 보라색, 자주색, 또는 이들의 조합의 파장 범위의 광을 흡수하는 점을 특징으로 한다. 일 태양에서, 발색단 성분은 물 및/또는 메탄올 중에서 약 520 나노미터 내지 약 640 나노미터, 다른 태양에서, 물 및/또는 메탄올 중에서 약 560 나노미터 내지 약 610 나노미터의 흡수 스펙트럼 최대값을 나타낸다.
- [0114] 임의의 적합한 발색단이 사용될 수 있지만, 염료 발색단은 바람직하게는 벤조다이푸란, 메틴, 트라이페닐메탄, 나프탈이미드, 피라졸, 나프토퀴논, 안트라퀴논, 아조, 옥사진, 아진, 잔텐, 트라이페노다이옥사진 및 프탈로시아닌 염료 발색단으로부터 선택된다. 모노 및 다이-아조 염료 발색단이 바람직하다.
- [0115] 휴잉 염료는, 3개 이상의 연속된 반복 단위 중 하나 이상에 공유결합된 발색단을 포함하는 염료 중합체를 포함할 수 있다. 반복 단위 그 자체는 발색단을 포함할 필요가 없는 것으로 이해되어야 한다. 염료 중합체는 5개 이상, 또는 10개 이상, 또는 심지어 20개 이상의 연속된 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0116] 반복 단위는, 옥시알킬렌옥시 및 폴리옥시알킬렌옥시와 조합된 페닐 다이카르복실레이트와 같은 유기 에스테르로부터 유도될 수 있다. 반복 단위는 개질된 셀룰로오스, 예를 들어 하이드록시알킬셀룰로오스; 하이드록시프로필 셀룰로오스; 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스; 하이드록시부틸 셀룰로오스; 및 하이드록시부틸 메틸셀룰로오스 또는 이들의 혼합물을 포함하는 단위를 포함하는 알켄, 에폭사이드, 아지리딘, 탄수화물로부터 유도될 수 있다. 반복 단위는 알켄, 또는 에폭사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 반복 단위는, 바람직하게는 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드로부터 유도되는, 때때로 알콕시 기로 불리는, C_2-C_4 알킬렌옥시 기일 수 있다. 반복 단위는 C_2-C_4 알콕시 기, 바람직하게는 에톡시 기일 수 있다.
- [0117] 본 발명의 목적상, 3개 이상의 연속된 반복 단위가 중합체성 성분을 형성한다. 중합체성 성분은 직접적으로 또는 연결 기를 통해 간접적으로 발색단 기에 공유결합될 수 있다. 적합한 중합체성 성분의 예는 다수의 반복 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 사슬을 포함한다. 일 태양에서, 중합체성 성분은 2 내지 약 30개의 반복 단위, 2 내지 약 20개의 반복 단위, 2 내지 약 10개의 반복 단위 또는 심지어 약 3 또는 4 내지 약 6개의 반복 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 사슬을 포함한다. 폴리옥시알킬렌 사슬의 비제한적인 예에는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 글리시돌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0118] 휴잉 염료는, 유기 합성 경로의 직접적인 결과인 정제되지 않은 혼합물 형태로 조성물에 도입될 수 있다. 그러므로, 염료 중합체에 더하여, 임의의 중합 단계로부터 기인할 것으로 예상되는 바와 같은, 소량의 미반응 시재료, 부반응의 생성물 및 상이한 사슬 길이의 반복 단위를 포함하는 염료 중합체들의 혼합물이 또한 존재할 수 있다.
- [0119] 염료는 비-직접 염료, 예를 들어 미적(aesthetic) 염료일 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 평균 알콕실화도가 16 이상인 비-직접 염료를 포함한다. 각각의 조성물은 착색될 수 있다. 각각의 조성물의 색은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 조성물은 착색된 스펙클(speckle) 또는 입자를 포함할 수 있다. 스펙클 또는 입자는 안료를 포함할 수 있다. 스펙클의 색과 액체 조성물의 색은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0120] 조성물은 광택제(brightener)를 포함할 수 있다. 적합한 광택제는 스틸벤, 예를 들어 광택제 15이다. 다른 적합한 광택제는 소수성 광택제, 및 광택제 49이다. 광택제는, 중량 평균 입자 크기가 3 내지 30 마이크로미터, 또는 3 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 또는 3 내지 10 마이크로미터인 미분화된 미립자 형태일 수 있다. 광택제는 알파 또는 베타 결정형일 수 있다.
- [0121] 본 발명의 조성물은 또한 선택적으로 하나 이상의 구리, 철 및/또는 망간 킬레이팅제를 함유할 수 있다. 이용

되는 경우, 킬레이팅제는 본 발명의 조성물의 중량 기준으로 일반적으로 약 0.1% 내지 본 발명의 조성물의 중량 기준으로 약 15%, 또는 심지어 약 3.0% 내지 약 15%를 구성할 것이다. 바람직하게는, 킬레이팅제는 분말 조성물에 존재한다. 이론에 의해 구애되지 않음이 없이, 액체 조성물에서는 킬레이팅제가 더 높은 수준에서 결정화되는 경향이 있다. 더 높은 수준이 세척액에서의 세정 능력을 유지하는 데 도움을 주기에 바람직하다.

[0122] 조성물은 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것과 같은 탄산칼슘 결정 성장 억제제를 포함할 수 있다: 1-하이드록시에탄다이포스포산 (HEDP) 및 이의 염; N,N-다이카르복시메틸-2-아미노펜탄-1,5-이산 및 이의 염; 2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카르복실산 및 이의 염; 및 이들의 임의의 조합.

[0123] 본 발명의 조성물은 또한 하나 이상의 이염 억제제를 포함할 수 있다. 적합한 중합체성 이염 억제제에는 폴리비닐피롤리돈 중합체, 폴리아민 N-옥사이드 중합체, N-비닐피롤리돈과 N-비닐이미다졸의 공중합체, 폴리비닐옥사졸리돈 및 폴리비닐이미다졸 또는 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 조성물에 존재할 때, 이염 억제제는 세정 조성물의 중량 기준으로 약 0.0001%, 약 0.01%, 약 0.05% 내지 세정 조성물의 중량 기준으로 약 10%, 약 2%, 또는 심지어 약 1%의 수준으로 존재한다.

[0124] 조성물은 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체에는 카르복실레이트 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 폴리에스테르 방오(soil release) 중합체, 예를 들어 테레프탈레이트 중합체, 아민 중합체, 셀룰로오스 중합체, 이염 억제 중합체, 염료 고착(dye lock) 중합체, 예를 들어, 선택적으로 1:4:1 비의, 이미다졸과 에피클로로하이드린의 축합에 의해 생성되는 축합 올리고머, 헥사메틸렌다이아민 유도체 중합체, 및 이들의 임의의 조합이 포함된다.

[0125] 다른 적합한 셀룰로오스 중합체는 0.01 내지 0.99의 치환도 (degree of substitution; DS)를 가지며, DS+DB가 1.00 이상이거나 $DB+2DS-DS^2$ 가 1.20 이상이 되도록 하는 블록도 (degree of blockiness; DB)를 갖는다. 치환된 셀룰로오스 중합체는 치환도 (DS)가 0.55 이상일 수 있다. 치환된 셀룰로오스 중합체는 블록도 (DB)가 0.35 이상일 수 있다. 치환된 셀룰로오스 중합체는 DS + DB가 1.05 내지 2.00일 수 있다. 적합한 치환된 셀룰로오스 중합체는 카르복시메틸셀룰로오스이다.

[0126] 다른 적합한 셀룰로오스 중합체는 양이온성으로 개질된 하이드록시에틸 셀룰로오스이다.

[0127] 적합한 향료에는 향료 마이크로캡슐, 슈프(Schiff) 염기 향료/중합체 복합체를 포함하는 중합체 보조 향료 전달 시스템, 전분-캡슐화된 향료 어코드(accord), 향료-로딩된 제올라이트, 블루밍(blooming) 향료 어코드, 및 이들의 임의의 조합이 포함된다. 적합한 향료 마이크로캡슐은, 전형적으로 멜라민 포름알데하이드를 포함하는 셸에 의해 캡슐화된 향료를 포함하는, 멜라민 포름알데하이드계이다. 폴리비닐 포름아미드 (PVF) 및/또는 양이온성으로 개질된 하이드록시에틸 셀룰로오스 (catHEC)와 같은, 양이온성 및/또는 양이온성 전구체 재료를 셸 내에 포함하는 것이 그러한 향료 마이크로캡슐에 매우 적합할 수 있다.

[0128] 적합한 거품 억제제(suds suppressor)에는 실리콘 및/또는 지방산, 예를 들어 스테아르산이 포함된다.

[0129] 수용성 필름

[0130] 단위 용량 물품의 필름은 물에 용해성 또는 분산성이고, 바람직하게는, 최대 기공 크기가 20 마이크로미터인 유리-필터를 사용한 후에 본 명세서에 기술된 방법에 의해 측정할 때, 수용해도가 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상 또는 심지어 95% 이상이다.

[0131] 50 그램 ± 0.1 그램의 필름 재료를 미리 칭량된 400 ml 비커에 첨가하고 245 ml ± 1 ml의 증류수를 첨가한다. 이것을 600 rpm으로 설정된 자석 교반기에서 30분 동안 격렬히 교반한다. 이어서, 혼합물을 상기에 정의된 바와 같은 기공 크기 (최대 20 마이크로미터)를 갖는 중첩된 정성적 소결-유리 필터를 통해 여과한다. 임의의 통상적인 방법에 의해 수집된 여과액으로부터 물을 건조시켜 제거하고, 잔여 재료의 중량을 측정한다 (이는 용해되거나 분산된 분획임). 이어서, 용해도 또는 분산도 백분율을 계산할 수 있다.

[0132] 바람직한 필름 재료는 바람직하게는 중합체성 재료이다. 필름은, 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 바와 같은, 중합체성 재료의 캐스팅, 블로우 성형(blow-moulding), 압출 또는 블로운 압출(blown extrusion)에 의해 얻어질 수 있다.

[0133] 파우치 재료로서 사용하기에 적합한 바람직한 중합체, 공중합체 또는 이들의 유도체는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리알킬렌 옥사이드, 아크릴아미드, 아크릴산, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르복실산 및 염, 폴리아미노산 또는 펩티드,

폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 말레산/아크릴산의 공중합체, 전분 및 젤라틴을 포함하는 다당류, 잔툼(xanthum) 및 카라검(carragum)과 같은 천연 고무로부터 선택된다. 더욱 바람직한 중합체는 폴리아크릴레이트 및 수용성 아크릴레이트 공중합체, 메틸셀룰로오스, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 텍스트린, 에틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스, 말토텍스트린, 폴리메타크릴레이트로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 알코올 공중합체 및 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스(HPMC), 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 바람직하게는, 파우치 재료 중 중합체, 예를 들어 PVA 중합체의 수준은 60% 이상이다. 중합체는 임의의 중량 평균 분자량, 바람직하게는 약 1000 내지 1,000,000, 더욱 바람직하게는 약 10,000 내지 300,000, 더욱 더 바람직하게는 약 20,000 내지 150,000을 가질 수 있다.

[0134] 중합체들의 혼합물이 또한 필름 재료로서 사용될 수 있다. 이는 구획 또는 파우치의 기계적 특성 및/또는 용해 특성을 그의 응용 및 요구되는 필요성에 따라 제어하는 데 유익할 수 있다. 적합한 혼합물에는, 예를 들어 한 중합체가 다른 중합체보다 높은 수용해도를 갖고/갖거나, 한 중합체가 다른 중합체보다 높은 기계적 강도를 갖는 혼합물이 포함된다. 상이한 중량 평균 분자량을 갖는 중합체들의 혼합물, 예를 들어 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 40,000, 바람직하게는 대략 20,000인 PVA 또는 이의 공중합체와 중량 평균 분자량이 약 100,000 내지 300,000, 바람직하게는 대략 150,000인 PVA 또는 이의 공중합체의 혼합물이 또한 적합하다. 예를 들어, 전형적으로 약 1 내지 35 중량%의 폴리락타이드 및 약 65% 내지 99 중량%의 폴리비닐 알코올을 포함하는, 폴리락타이드와 폴리비닐 알코올을 혼합하여 얻어지는, 폴리락타이드와 폴리비닐 알코올과 같은 가수분해에 의해 분해 가능한 수용성 중합체 블렌드를 포함하는, 중합체 블렌드 조성물이 또한 본 발명에 적합하다. 재료의 용해 특성을 개선하기 위해, 약 60% 내지 약 98% 가수분해되는, 바람직하게는 약 80% 내지 약 90% 가수분해되는 중합체가 본 발명에 사용하기에 적합하다.

[0135] 바람직한 필름 재료는 중합체성 재료이다. 필름 재료는, 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 중합체성 재료를 캐스팅, 블로우 성형, 압출 또는 블로운 압출함으로써 얻어질 수 있다. 파우치 재료로서 사용하기에 적합한 바람직한 중합체, 공중합체 또는 이들의 유도체는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리딘, 폴리알킬렌 옥사이드, 아크릴아미드, 아크릴산, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 셀룰로오스 아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르복실산 및 염, 폴리아미노산 또는 펩티드, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 말레산/아크릴산의 공중합체, 전분 및 젤라틴을 포함하는 다당류, 잔툼 및 카라검과 같은 천연 고무로부터 선택된다. 더욱 바람직한 중합체는 폴리아크릴레이트 및 수용성 아크릴레이트 공중합체, 메틸셀룰로오스, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 텍스트린, 에틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스, 말토텍스트린, 폴리메타크릴레이트로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 알코올 공중합체 및 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스(HPMC), 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 바람직하게는, 파우치 재료 중 중합체, 예를 들어 PVA 중합체의 수준은 60% 이상이다. 중합체는 임의의 중량 평균 분자량, 바람직하게는 약 1000 내지 1,000,000, 더욱 바람직하게는 약 10,000 내지 300,000, 더욱 더 바람직하게는 약 20,000 내지 150,000을 가질 수 있다. 중합체들의 혼합물이 또한 파우치 재료로서 사용될 수 있다. 이는 구획 또는 파우치의 기계적 특성 및/또는 용해 특성을 그의 응용 및 요구되는 필요성에 따라 제어하는 데 유익할 수 있다. 적합한 혼합물에는, 예를 들어 한 중합체가 다른 중합체보다 높은 수용해도를 갖고/갖거나, 한 중합체가 다른 중합체보다 높은 기계적 강도를 갖는 혼합물이 포함된다. 상이한 중량 평균 분자량을 갖는 중합체들의 혼합물, 예를 들어 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 40,000, 바람직하게는 대략 20,000인 PVA 또는 이의 공중합체와 중량 평균 분자량이 약 100,000 내지 300,000, 바람직하게는 대략 150,000인 PVA 또는 이의 공중합체의 혼합물이 또한 적합하다. 예를 들어, 전형적으로 약 1 내지 35 중량%의 폴리락타이드 및 약 65% 내지 99 중량%의 폴리비닐 알코올을 포함하는, 폴리락타이드와 폴리비닐 알코올을 혼합하여 얻어지는, 폴리락타이드와 폴리비닐 알코올과 같은 가수분해에 의해 분해 가능한 수용성 중합체 블렌드를 포함하는, 중합체 블렌드 조성물이 또한 본 발명에 적합하다. 재료의 용해 특성을 개선하기 위해, 약 60% 내지 약 98% 가수분해되는, 바람직하게는 약 80% 내지 약 90% 가수분해되는 중합체가 본 발명에 사용하기에 적합하다.

[0136] 바람직한 필름은, 수도꼭지로부터 바로 나오는 가열되지 않은 물을 의미하는 냉수에서 양호한 용해를 나타낸다. 바람직하게는 그러한 필름은 25°C 미만, 더욱 바람직하게는 21°C 미만, 더욱 바람직하게는 15°C 미만의 온도에서 양호한 용해를 나타낸다. 양호한 용해란, 상기에 기재된, 최대 기공 크기가 20 마이크로미터인 유리-필터를 사용한 후에 본 명세서에 기술된 방법에 의해 측정할 때, 필름이 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상 또는 심지어 95% 이상의 수용해도를 나타냄을 의미한다.

[0137] 바람직한 필름은 모노솔(Monosol)에 의해 상표명 M8630, M8900, M8779, M8310으로 공급되는 것들, 미국 특허 제6 166 117호 및 미국 특허 제6 787 512호에 기재된 필름 및 상응하는 용해도 및 변형성 특성의 PVA 필름이다.

추가로 바람직한 필름은 미국 특허 출원 공개 제2006/0213801호, 국제 특허 공개 WO 2010/119022호, 미국 특허 출원 공개 제2011/0188784호 및 미국 특허 제6787512호에 기재된 것들이다.

- [0138] 본 발명의 필름 재료는 하나 이상의 첨가제 성분을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 가소제, 예를 들어 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 소르비톨 및 이들의 혼합물을 첨가하는 것이 유용할 수 있다. 다른 첨가제에는 물, 및 세척수로 전달될, 물을 포함하는, 기능성 세제 첨가제, 예를 들어 유기 중합체성 분산제 등이 포함될 수 있다.
- [0139] 필름에는 락톤이 부재할 수 있다. 이는, 필름이 락톤을 전혀 포함하지 않음을 의미한다. 대안적으로, 필름은 불순물로 인해 존재하지만 의도적으로 첨가되지 않는 매우 낮은 수준의 락톤을 포함할 수 있다. 그러나, 본질적으로 필름에는 락톤이 부재할 것이다.
- [0140] 필름은 불투명, 반투명 또는 투명할 수 있다.
- [0141] 단위 용량 물품에 포함된 필름은 두께가 10 내지 200 μm , 또는 심지어 15 내지 150 μm , 또는 심지어 20 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0142] 사용 방법
- [0143] 본 발명의 방법은 또한, 본 발명에 따른 적어도 하나의 물품을 세탁할 세탁물과 함께 세탁기에 넣는 단계, 및 세탁 또는 세정 작업을 수행하는 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 물품을 사용하여 세탁물을 기계 세탁하는 공정이다.
- [0144] 임의의 적합한 세탁기가 사용될 수 있다. 당업자는 관련 세탁 작업에 적합한 기기를 알고 있을 것이다. 본 발명의 물품은 다른 조성물, 예를 들어, 천 첨가제, 천 유연제, 헹굼 보조제 등과 함께 사용될 수 있다.
- [0145] 세탁 온도는 30°C 이하일 수 있다. 세탁 공정은 5 내지 20분의 지속 시간을 갖는 적어도 하나의 세탁 사이클을 포함할 수 있다. 자동 세탁기는 회전 드럼을 포함할 수 있으며, 적어도 하나의 세탁 사이클 동안, 드럼은 회전 속도가 15 내지 40 rpm, 바람직하게는 20 내지 35 rpm이다.
- [0146] 본 명세서에 개시된 치수 및 값은 언급된 정확한 수치 값으로 엄격하게 제한되는 것으로 이해되어서는 안 된다. 대신에, 달리 명시되지 않는 한, 각각의 그러한 치수는 언급된 값, 및 그 값 부근의 기능적으로 동등한 범위 둘 모두를 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "40 mm"로 개시된 치수는 "약 40 mm"를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0147] 실시에
- [0148] 본 발명에 따른 단위 용량 물품의 효과를 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품과 대비하여 시험하였다.
- [0149] 10 cm 직경 임펠러를 사용하여 250 rpm으로 교반하는 1 L 비커에서 액체 조성물을 제조하였다. 액체 조성물은 하기를 포함하였다:
- [0150] 물 6.31 중량%
- [0151] 1,2-프로판다이올 13.81 중량%
- [0152] 글리세롤 5.67 중량%
- [0153] MEA-선형 알킬벤젠 설포네이트 20.54 중량%
- [0154] 평균 에톡실화도가 3인 에톡실화 알킬 설페이트 10.04 중량%
- [0155] 평균 에톡실화도가 7인 에톡실화 지방 알코올 에톡실레이트 14.84 중량%
- [0156] 시트르산 0.75 중량%
- [0157] 지방산 6.97 중량%
- [0158] HEDP 2.38 중량%
- [0159] 에톡실화 폴리에틸렌 이민 6.13 중량%
- [0160] 프로테아제 (54.4 mg/g) 0.0585 중량%

- [0161] 소듐 포르메이트 0.09 중량%
- [0162] 미량 재료 0.62 중량%
- [0163] MgCl₂ 0.36 중량%
- [0164] K₂SO₃ 0.11 중량%
- [0165] 향료 1.81 중량%
- [0166] 광택제 49, 0.018 중량%
- [0167] 모노에탄올아민 9.49 중량%.
- [0168] 이어서, 0.15 g의 TAED 및 1.05 g의 과탄산나트륨을 포함하는 분말 조성물을 제조하였다.
- [0169] 이어서, M8630 필름 (모노솔로부터 구매가능함)의 조각을 본 발명에 따른 기하학적 형태를 갖는 주형 내에서 10 초 동안 변형시키고 이어서 400 mBar의 진공을 가하여, 제1 단위 용량 물품을 제조하였다. 더 큰 외부 구획에, 5 ml 주사기를 사용하여 30 ml의 분말을 첨가하였다. 더 작은 내부 구획에는 스페츨러(spatula)를 사용하여 분말을 첨가하였다. 이어서 수계 용매를 밀봉 영역에 적용하였고, 제2 필름을 사용하여 단위 용량 물품을 폐쇄하고 120°C에서 17초 동안 밀봉하였다.
- [0170] 이어서, 제1 구획이 제2 구획을 둘러싸지 않고 구획들이 나란히 배열된, 제1 구획 및 제2 구획을 갖는 제2 단위 용량 물품을 제조하였다. 이러한 2개의 구획은 각각의 구획의 한쪽 면만을 따라 서로 대면하였다. 제1 필름을 적절한 주형에서 상기와 같이 제조하고, 22 ml의 액체 조성물을 제1 구획에 첨가하였다. 단위 용량 물품의 기하학적 형태의 결과인 구획 크기의 차이로 인해 이러한 더 작은 부피가 필요하였다. 제2 구획에는, 분말을 충전제로서의 2 g의 카르보네이트와 함께 첨가하였다. 이것은 역시 단위 용량 물품의 기하학적 형태로 인한 구획 부피의 차이로 인해 첨가되었다. 제2 필름을 부가하고 단위 용량 물품을 상기에 기재된 바와 같이 밀봉하였다.
- [0171] 제3 단위 용량 물품은 제1 단위 용량 물품과 동일한 방식으로 제조하였으나 제1 단위 용량 물품의 분말 대신에 분말 구획에 2.24 g의 소듐 HEDP를 포함하였다.
- [0172] 제4 단위 용량 물품은 제2 단위 용량 물품과 동일한 방식으로 제조하였으나 제2 단위 용량 물품의 분말 대신에 분말 구획에 2.24 g의 소듐 HEDP 및 2.05 g의 카르보네이트 충전제를 포함하였다.
- [0173] 제5 단위 용량 물품은 제1 단위 용량 물품과 동일한 방식으로 제조하였으나 제1 단위 용량 물품의 분말 대신에 1.05 g의 15% 활성 휴잉 염료를 포함하였다.
- [0174] 제6 단위 용량 물품은 제2 단위 용량 물품과 동일한 방식으로 제조하였으나 제2 단위 용량 물품의 분말 대신에 1.05 g의 15% 활성 휴잉 염료 및 0.5 g의 카르보네이트를 포함하였다.

단위 용량 물품	액체	분말	주형
1	30 mL	TAED 0.15 g 피카르보네이트 1.05 g	본 발명
2	22 mL	TAED 0.15 g 피카르보네이트 1.05 g 카르보네이트 2 g	본 발명의 범주 밖의 것
3	30 mL	NaHEDP 2.24 g	본 발명
4	22 mL	NaHEDP 2.24 g 카르보네이트 2.05 g	본 발명의 범주 밖의 것
5	30 mL	15% 활성의 비온(VION) 분말 1.05 g	본 발명
6	22 mL	15% 활성의 비온 분말 1.05 g 카르보네이트 0.5 g	본 발명의 범주 밖의 것

- [0175]
- [0176] 단위 용량 물품을 20명의 소비자에게 경험하게 하고 소비자에게 어떤 단위 용량 물품을 선호하는지 질문하였다. 20명의 소비자 중에서, 14명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품과 대조하여 본 발명에 따른 기하학적 형태를 갖는 단위 용량 물품을 선호한다고 말한 반면에, 나머지 6명은 본 발명의 범주 밖의 기하학적 형태를 갖는 단위 용량 물품을 선호하였다.
- [0177] 본 발명에 따른 단위 용량 물품을 선호한 14명의 소비자 중에서, 5명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품의 분말 구획이 견고하지 않고 약한 것 같다고 말하였고, 3명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품의 분말 구획

이 우발적으로 개방될 수 있음이 우려된다고 말하였고, 2명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품이 '축 늘어난다'고 말하였고, 3명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품의 제2 구획의 '매달린' 외관을 좋아하지 않는다고 말하였고, 2명은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품의 구획들이 분리될 수 있을 것 같고 하나의 단일 단위처럼 느껴지지 않는다고 말하였고, 2명은 (시험 없이) 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품이 '더 적은 성과를 갖고' 덜 완전하게 세척한다는 인상이 든다고 말하였다.

[0178] 입증된 바와 같이, 소비자들은 본 발명의 범주 밖의 단위 용량 물품과 비교하여 본 발명의 단위 용량 물품을 선호하였다.

[0179] 본 명세서에 개시된 치수 및 값은 언급된 정확한 수치 값으로 엄격하게 제한되는 것으로 이해되어서는 안 된다. 대신에, 달리 명시되지 않는 한, 각각의 그러한 치수는 언급된 값, 및 그 값 부근의 기능적으로 동등한 범위 둘 모두를 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "40 mm"로 개시된 치수는 "약 40 mm"를 의미하는 것으로 의도된다.