



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월04일
 (11) 등록번호 10-0944646
 (24) 등록일자 2010년02월22일

(51) Int. Cl.

C01B 15/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7002559
 (22) 출원일자 2002년07월04일
 심사청구일자 2007년07월03일
 (85) 번역문제출일자 2004년02월20일
 (65) 공개번호 10-2004-0027969
 (43) 공개일자 2004년04월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/007408
 (87) 국제공개번호 WO 2003/018471
 국제공개일자 2003년03월06일

(30) 우선권주장
 10140838.2 2001년08월21일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌
 US6413927 B1
 EP0962424 A1
 WO199906321 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
에보닉 데구사 게엠베하
 독일 45128 에센 텔링하우저 스트라쎬 1-11

(72) 발명자
야콥하랄트
 독일63594하셀로트미르홀처슈트라쎬1
헤쓰베르거발데마르
 독일63755알체나우드로셀백6
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
이병호, 장훈

심사관 : 이수형

(54) 피복된 과립상 과탄산나트륨 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 TAM 수치가 낮은 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법에 관한 것이다. 과탄산나트륨은 온도(T_G) 45 내지 75°C에서 유동층 과립화에 의해 제조되며, 온도(T_U) 35 내지 100°C에서 피복 성분을 적어도 하나 포함하는 수용액의 분무에 의해 유동층에 피복한다. 본 발명에 따라, 유동층 과립화 후 및 피복 전에, 추가의 건조 단계를 온도 T_{NT} ($T_{NT} > T_G$)에서 실시하거나(a), 유동층 과립화를 적어도 두 개의 단계에서 온도 T_{G1} , T_{G2} 및 T_{Gn} (T_{G2} 또는 $T_{Gn} > T_{G1}$)에서 실시하고, T_{G1} 에서 과립의 2/3가 형성되는 경우에는 추가의 건조 단계를 필요로 하지 않거나(b), 추가의 건조 단계를 과립화 후가 아닌 피복한 후에, 즉, T_{UNT} (T_{UNT} 는 T_G 보다 20°C 이상 높다)에서 실시한다.

(72) 발명자
라티히위르겐
독일61130니테라우노이가쎄41

오베르디칼프
독일65719호프하임브뤼켄슈트라쎄3

특허청구의 범위

청구항 1

탄산나트륨 수용액 또는 탄산나트륨 현탁액 및 과산화수소 수용액을, Na_2CO_3 대 H_2O_2 의 몰 비를 1:1.4 내지 1:1.8로 하여, 과탄산나트륨 입자를 함유하는 유동층 속으로 분무하고, 동시에 물을 증발시키는, 유동층 분무 과립화에 의해 과립상 과탄산나트륨을 제조하는 단계(i) 및 피복 성분을 하나 이상 함유하는 적어도 하나의 수용액을 유동층에 분무하고, 동시에 물을 증발시킴으로써 분무 피복에 의해 과립상 과탄산나트륨을 피복하는 단계(ii)를 포함하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법으로서,

당해 공정이, 유동층 분무 과립화를 유동층 온도 T_G 45 내지 75°C에서 실시하고, 과립상 과탄산나트륨을 피복 전에 유동층 온도 T_{NT} 60 내지 100°C에서 건조시키며($T_{NT} > T_G$), 피복을 유동층 온도 T_U 35 내지 100°C에서 실시함을 특징으로 하거나(a),

유동층 분무 과립화를 적어도 두 개의 단계로 실시하고, 유동층 온도 T_{G1} 가 T_G 에 대해서 위에서 정의한 온도 범위이며, 후속적인 단계(들)에서 유동층 온도 T_{Gn} 가 T_{NT} 의 온도 범위이고($T_{GNT} > T_G$), 제1 단계 과정에서 과립 질량의 적어도 2/3를 형성하고, 이렇게 수득한 과탄산나트륨 과립을, 건조시키지 않거나 건조시킨 후에, 유동층 온도 T_U 범위에서 피복시킴을 특징으로 하거나(b),

T_G 에서 제조한 과립상 과탄산나트륨을 건조시키지 않고 유동층 온도 T_U 에서 피복시키고, 유동층 온도 T_{UNT} (여기서, T_{UNT} 는 T_G 보다 10°C 이상 높다)에서 건조시킴(c)을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 과립화를 유동층 온도 T_G 55 내지 75°C에서 실시하고, 건조를 유동층 온도 T_{NT} 75°C 초과 95°C 이하에서 실시함을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 건조를 유동층에서의 과립의 체류 시간을 15 내지 45분 범위로 하여 실시함을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계(ii)로부터의 피복된 과립 생성물을 유동층 온도 T_{UNT} 75 내지 95°C에서 건조시킴을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 과탄산나트륨 과립의 제조에 탄산나트륨과 과산화수소를 1:1.5 내지 1:1.6의 몰 비로 사용함을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 유동층 분무 과립화 및 피복되지 않은 과탄산나트륨 과립의 건조를, 다수개의 챔버들로 분할되어 있는 유동 트러프(flow trough)에서 실시하며, 피복을 유동 트러프의 하나 이상의 다운스트림 챔버에서 수행하거나 유동 트러프의 다운스트림에 배열되어 있는 별개의 유동층 반응기에서 실시함을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 건조된 과립 과탄산나트륨을 황산나트륨을 함유하는 피복 물질로 이루어진 층 하나 이상으로 피복하고, 최외곽 피복물 층이 황산나트륨을 주요 성분으로서 함유하며, 피복물의 총량이, 피복된 과탄산나트륨을 기준으로 하여, 10중량% 미만임을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서, 피복 후 피복된 과립상 과탄산나트륨의 건조를 유동 트러프의 하나 이상의 다운스트림 챔버에서 수행하거나 유동 트러프의 다운스트림에 배열되어 있는 별개의 유동층 반응기에서 실시함을 추가로 포함함을 특징으로 하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법.

명세서

- [0001] 본 발명은 TAM 수치가 낮은, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법 및 당해 방법으로 수득한 생성물에 관한 것이며, 당해 생성물은 낮은 TAM 수치(저장 과정에서의 에너지 방출에 대한 마이크로열량 측정치)에 의해 구별된다. 본 발명에 따르는 방법은, 유동층 분무 과립화(fluidised-bed spray granulation)에 의해 과립상 과탄산나트륨을 제조하는 단계(i) 및 유동층 속에서 과립상 과탄산나트륨을 피복 성분으로 피복하는 단계(ii)를 포함한다.
- [0002] 세척제 또는 세정제에서 표백 성분으로 사용되는 과탄산나트륨(화학식: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)의 제조에는 결정화 공정 및 특히 유동층 분무 과립화 공정이 산업적 규모로 사용된다.
- [0003] 결정화 공정으로부터 수득한 과탄산나트륨은, 그 자체로 TAM 수치가 낮기 때문에 저장이 용이할 수 있지만, 특히, 제올라이트와 같은 세척제 성분의 존재하에서의 활성 산소 안정성은 다공성 표면으로 인하여 만족스럽지 못하다. 비록, 결정화 공정에 의해 제조된 과탄산나트륨의, 세척제 성분의 존재하에서의 저장 안정성은, 안정화 작용을 갖는 성분으로 과탄산나트륨 코어(core)를 피복하여 개선될 수 있지만, 오늘날 이러한 제품에 대한 과제는 종종 더이상 적절하게 충족되지 않는다.
- [0004] 유동층 분무 과립화 공정의 경우, 펠 형태의 구조를 가지며 실질적으로 구형이고 조밀한 과탄산나트륨 입자가 수득되며, 당해 입자는 결정화 공정에 의해 수득한 생성물보다 저장 안정성이 더 높다. 과산화수소 수용액 및 소다 수용액 또는 임의의 소다 현탁액을, 과탄산나트륨 입자를 함유하는 유동층(당해 과탄산나트륨 입자의 직경은 제조되는 입자의 직경보다 작다)에 분무하여 당해 공정을 실시한다. 수성 매질 속에 존재하는 반응물을 분무 도입하는 동안, 물은 유동층의 온도 40 내지 90°C에서 증발시킨다. 유동층 분무 과립화 공정의 실시에 대한 상세한 사항은, 예를 들면, 유럽 특허공보 제0 716 640호에서 찾을 수 있다. 또한, 세척제 성분의 존재하에서의 활성 산소 안정성을 추가로 증가시키기 위해, 유동층 분무 과립화에 의해 제조된 과탄산나트륨을 안정화 피복물 층(예: 유럽 특허 제0 863 842호에 따르는 황산나트륨 층)으로 피복할 수도 있다.
- [0005] 과탄산나트륨 취급시의 안전성, 특히, 저장고에 저장하는 동안의 증가되는 안전성의 문제를 이유로, 현재까지의 물질에 비하여, 추가로 저하된 TAM 수치에 상응하는, 저장 안정성이 추가로 향상된 과탄산나트륨에 대한 요구가 증가하고 있다. 비록 과탄산나트륨을 비활성 물질로 피복하여 과탄산나트륨의 TAM 수치를 특정 범위로 저하시킬 수는 있지만, 그에 따라 달성할 수 있는 효과는 다수의 경우 여전히 불충분하다. TAM 수치는 저장 과정에서의 에너지 방출에 대한 마이크로열량 측정치이며, 스웨덴 제펠라(Jarfalla)에 소재한 써모메트릭 AB(Thermometric AB)에서 제조한 TAM[®] 열적 활성도 모니터(Thermal Activity Monitor)에 의해 측정된다.
- [0006] 유동층 분무 과립화에 의해 제조하는 경우, 과탄산나트륨의 TAM 수치를 저하시키는 다양한 시도가 이미 이루어졌다. 본원의 발명자들이 발견한 바와 같이, 축합된 인산염 및 황산마그네슘 들다를 분무용 용액에 가하는 경우, 독일 특허공보 제27 33 935호에 따라 제조된 과탄산나트륨(유동층 분무 과립화에 의해 제조함)은 상대적으로 TAM 수치가 낮음을 발견하였다. 당해 공정의 단점은 첨가에 필요한 물질의 양이 많다는 점이다.
- [0007] 아직 공개되지 않은 독일 특허원 제100 48 514.6호에는 유동층 분무 과립화에 의해 TAM 수치가 낮은, 바람직하게는 6 μW/g 미만인 과탄산나트륨의 제조를 위한 추가의 공정이 제시되어 있으며, 당해 공정에서는 Mg⁺²이 약 100 내지 1000ppm인 마그네슘 화합물 및/또는 선택된 킬레이트제(예: 아미노포스포산) 200 내지 1000ppm을 바람직하게는 적어도 하나의 분무용 용액에 가하여, TAM 수치를 저하시킨다. 상기에 이미 언급된 바와 같이, TAM 수치가 낮은 과탄산나트륨은 또한 일반적으로 안정화 피복물로 피복되어, 세척제 및 세정제 중의 활성 산소 성분의 충분한 저장 안정성을 확보해야 한다. TAM 수치는 저장고에 저장하는 과정에서의 안전성의 척도이며, 활성 산소 안정성은 과탄산나트륨을 함유하는 세척제 저장의 특히 중요한 척도이다.

- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 TAM 수치가 낮은, 특히 TAM 수치가 $8\mu\text{W/g}$ 미만, 바람직하게는 $5\mu\text{W/g}$ 미만인 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법을 제공하는 것이다. 당해 공정을 산업적으로 실시하기 위해서는, 공정이 가능한 한 간결해야 한다. 바람직하게는, 당해 공정의 단계들에는 공지된 유동층 분무 과립화 및 유동층에서의 피복의 경우에서 이미 사용된 단계 이외의 다른 단계는 요구되지 않아야 한다.
- [0009] 추가의 기술 사항에 의해 명백해질 이들 및 기타의 목적은 본 발명에 따르는 방법에 의해 달성된다. 본 발명에 따라, 탄산나트륨 수용액 또는 탄산나트륨 현탁액 및 과산화수소 수용액을, Na_2CO_3 대 H_2O_2 의 몰 비를 1:1.4 내지 1:1.8로 하여, 과탄산나트륨 입자를 함유하는 유동층 속으로 분무하고, 동시에 물을 증발시키는, 유동층 분무 과립화에 의해 과립상 과탄산나트륨을 제조하는 단계(i) 및 피복 성분을 하나 이상 함유하는 적어도 하나의 수용액을 유동층에 분무하고, 동시에 물을 증발시킴으로써 분무 피복에 의해 과립상 과탄산나트륨을 피복하는 단계(ii)를 포함하는, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 제조방법이 밝혀졌으며,
- 당해 공정은, 유동층 분무 과립화를 유동층 온도 T_G 45 내지 75°C 에서 실시하고, 과립상 과탄산나트륨을 피복 전에 유동층 온도 T_{NT} 60 내지 100°C 에서 건조시키며($T_{NT} > T_G$), 피복을 유동층 온도 T_U 35 내지 100°C 에서 실시함을 특징으로 하거나(a),
- 유동층 분무 과립화를 적어도 두 개의 단계로 실시하고, 유동층 온도 T_{G1} 가 상기 언급된 T_G 의 온도 범위이며, 후속적인 단계(들)에서 유동층 온도 T_{Gn} 가 T_{NT} 의 온도 범위이고($T_{Gn} > T_G$), 제1 단계 과정에서 과립 질량의 적어도 2/3를 형성하고, 이렇게 수득한 과탄산나트륨 과립을, 건조시키지 않거나 또는 건조시킨 후에, 유동층 온도 T_{NT} 내지 T_U 범위에서 피복시킴을 특징으로 하거나(b),
- 건조시키지 않고 T_G 에서 제조된 과립상 과탄산나트륨을 피복시키며, 유동층 온도 T_{UNT} 에서 건조시킴(T_{UNT} 는 T_G 보다 20°C 이상 높다)을 특징으로 한다(c).
- [0010] 첨부된 청구의 범위는 본 발명에 따르는 공정의 바람직한 양태에 따르는 것이다.
- [0011] 본 발명은 또한 유동층 분무 과립화에 의해 수득될 수 있는 코어 및 이의 피복물로 이루어진 구조를 가지며, 당해 코어 중의 Mg^{2+} 함량이 100 내지 1000ppm인 피복된 과립상 과탄산나트륨에 관한 것으로, 당해 피복된 과립상 과탄산나트륨은 48시간 후에 40°C 에서 측정된 TAM 수치가 $3\mu\text{W/g}$ 미만임을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 인용된 유럽 특허공보 제0 716 640호에 따르면, 유동층 분무 과립화는 유동층 온도 40 내지 95°C , 바람직하게는 50 내지 70°C 에서 실시할 수 있다. 당해 문헌에는 또한 함수율이 2 내지 10중량%인 과탄산나트륨 유동층 분무 과립을 유동층 장치에서 제거하며, 필요에 따라 건조시키거나 이의 안정성을 증가시키기 위해 후처리는 단계를 제시한다. "건조"라는 용어는 해당 시간 동안 분무 용액을 유동층 속으로 주입하지 않는다는 의미로서 이해된다. 보다 높은 온도에서 건조를 실시할 수 있다는 제안은 당해 문헌에 제안된 바 없다. 유동층에서의 과탄산나트륨의 피복은 "후처리"와 같다. 따라서, 당해 문헌에는 당해 기술 분야의 숙련자들이 피복 전에 유동층 분무 과립을 건조시킬 수 있다는 지시 사항이 없는 반면, 당해 기술 분야의 숙련자들이 건조 단계를 전체 공정의 마지막 단계로 설정하도록(즉, 유동층 속의 과립을 피복한 후에 건조를 실시함) 되어 있다. 놀랍게도, 유동층 분무 과립화에 의해 수득된 과립상 과탄산나트륨을 피복 전에 승온에서 건조시키는 경우, 피복된 과립상 과탄산나트륨의 TAM 수치를 실질적으로 저하시킬 수 있음이 본 발명에 의해 밝혀졌다. 피복 단계에 따르는 추가의 건조 단계에 의해 TAM 수치를 추가로 감소시킬 수 있으며, 피복물 층의 두께가 얇은 점을 고려하면, 일반적으로 매우 짧은 건조 기간으로도 충분하다.
- [0013] 본 발명에 따르는 방법의 과립화 단계는 하나 이상의 단계로 실시한다. 단일 단계 공정의 경우, 유동층 온도 T_G 를 45 내지 75°C , 바람직하게는 55 내지 75°C 로 유지하면서, 반응물을 유동층 속에 주입하고 동시에 물을 증발시킨다. 주입은 하나 이상의 분무 노즐에 의해 실시할 수 있다. 반응물은 특히 바람직하게는 3 내지 4 성분 노즐을 사용하여(예: 유럽 특허공보 제0 716 640 B1호 및 제0 787 682호에 따르는 노즐) 유동층 반응기 속에 주입한다. 피복되지 않은 과립상 과탄산나트륨의 제조에는 과립의 분급 배출부(grading discharge of the granulate)가 있거나 없는 통상의 유동층 반응기가 적합하다. 바람직한 양태에 따라, 당해 반응기는, 다수개의 챔버들로 분할되고 측벽에 노즐이 배치되어 있는 유동 트러프(flow trough)이다.
- [0014] 실질적으로 유동층 온도를 유지하면서 유동층 분무 과립화가 실시되는 본 발명에 따르는 공정의 제1 양태에 따라, 과립화 단계(i)에 이어서, 추가의 수용액 형태의 반응물을 주입하지 않고, 온도 T_{NT} ($T_{NT} > T_G$)에서 건조를 실

시한다. 건조시키는 동안 TAM 수치가 떨어진다. 건조는 바람직하게는 유동층 온도 T_{NT} 75 초과 내지 95°C, 특히 90 ±5°C에서 실시한다. T_{NT} 는 바람직하게는 T_G 보다 10 내지 30°C, 특히 20 내지 30°C 높다.

[0015] 상기 방식의 건조는 단순히 과립상 과탄산나트륨을 건조시키는 단계보다 TAM 수치를 더 크게 저하시킨다. 본 발명에 따르는 방법의 또 다른 양태에 따라, 단계(i)은 실질적으로 일정한 온도 T_G 에서 실시하지 않고, 유동층 온도가 T_{G1} , T_{G2} , ..., T_{Gn} ($T_{Gn} > T_{G1}$)로 증가하는 두 개 이상의 단계로 실시한다. T_{G1} 과 T_{Gn} 사이의 온도 차이는 유리하게는 10 내지 40°C, 특히 20 내지 30°C이다. 유동층 분무 과립의 제조는 특히 바람직하게는 유동층 온도 T_{G1} 70 ±5°C 및 유동층 온도 T_{G2} 90 ±5°C에서 실시한다. 제2 단계는 적어도 과립의 절반이 형성되는 경우에 실시한다. 유리하게는, 제1 단계에서 과립 질량의 적어도 2/3가 생성되고, 제2 단계 또는 추가의 단계(들)에서 과립 질량의 1/3 미만이 생성된다. 당해 양태에서, 과립 형성이 처음부터 더 높은 유동층 온도에서 실시되는 경우보다 활성 산소 손실이 저하됨이 밝혀졌다. 동시에, 본 발명에 따르는 양태는 TAM 수치가 낮은 과립을 수득한다. 2단계 또는 다단계 유동층 분무 과립화에 의해 수득된 과립은 또한, 필요한 경우, 온도 T_{NT} 에서 건조시킬 수 있으며, T_{NT} 는 유동층 분무 과립화의 최종 스테이지(stage) 온도와 동일하거나 이보다 높다. 따라서, 2단계 유동층 분무 과립화의 경우, T_{NT} 는 T_{G2} 또는 T_{Gn} 과 동일하거나 이보다 높다.

[0016] 단일 단계 및, 필요한 경우, 다단계 분무 과립화의 경우, 건조 기간은 목적하는 잔류 함수율, 특히 목적하는 TAM 수치의 저하에 좌우된다. 건조 시간은 일반적으로 1 내지 60분, 바람직하게는 15 내지 45분이고, 특히 바람직하게는 약 30분이다. 유동층 반응기의 작동 파라미터에도 좌우되는 최적의 건조 시간은 선행되는 몇가지 약간의 예비 시험에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

[0017] 유동층 분무 과립의 피복은 통상적으로 유동층 온도 T_U 35 내지 100°C, 특히 40 내지 90°C, 특히 바람직하게는 40 내지 70°C에서 실시한다. 당해 피복은, 각각의 경우에서 하나 이상의 피복 성분을 함유한 수용액을 상기 형성된 과탄산나트륨 유동층 과립에 분무하고, 이와 동시에, 유입된 물을 증발시키는 하나 이상의 단계로 실시할 수 있다. 상기 피복 성분은 수화물을 형성하는 무기염(예: 황산마그네슘, 황산나트륨, 소다 및 중탄산나트륨) 및 이들 염의 배합물이며, 붕산염 및 킬레이트제도 또한 적합한 피복 성분이다. 바람직한 양태에 따라, 피복된 과립상 과탄산나트륨은 피복 성분(들)을 10중량% 이하, 바람직하게는 약 5중량% 함유한다.

[0018] TAM 수치의 추가의 저하가 바람직한 경우, 피복된 유동층 분무 과립을 유동화 온도 T_{UNT} 에서 건조시키는 것이 유리하다. 유동화 온도 T_{UNT} 는 통상적으로 T_U 와 동일하거나 이보다 높고, T_G 보다 높다. 피복물 층의 두께는 일반적으로 매우 얇기 때문에, 본 발명에 따라 중심부가 이미 건조되는 경우, 피복된 물질을 단지 수분, 예를 들면, 2 내지 10분 동안 건조시키는 것만으로도 충분하다. T_U 가 이미 T_G 또는 T_{Gn} 보다 상당히 높은 경우, 예를 들면, 10 내지 30°C 높은 경우에는 건조를 생략할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르는 추가의 양태에 따라, 과립을 제조한 직후에 이들을 피복 물질로 피복하며, 여기서, 과립의 제조 동안의 유동층 온도는 T_G 이고, 피복 동안의 유동층 온도는 T_U 이다. 당해 양태에서, 피복된 과립상 과탄산나트륨은 T_G 또는 T_{Gn} 보다 적어도 10°C, 바람직하게는 20 내지 30°C 높은 유동층 온도 T_{UNT} 에서 건조시킨다. 당해 양태에서, 건조 시간은 일반적으로 10 내지 60분이다.

[0020] 과립의 제조에 사용되는 과산화수소 용액, 소다 수용액 또는 소다 현탁액은 통상의 안정제를 함유할 수 있다. 특히, 소다 수용액 또는 소다 현탁액은 규산나트륨을 함유하고, 과산화수소 수용액은 마그네슘염 및 임의로 추가의 안정제를 함유한다. 과산화수소 수용액은 특히 바람직하게는, 피복된 과탄산나트륨이 Mg^{2+} 100 내지 1000ppm을 함유하는 양의 마그네슘염을 함유한다. 마그네슘염을 첨가함으로써 TAM 수치를 상당히 저하시킬 수 있음이 밝혀졌다[참조: 독일 특허공보 제100 48 514.6호].

[0021] 본 발명에 따르는 방법에 의해, TAM 수치가 매우 낮은 피복된 과립상 과탄산나트륨을 수득할 수 있다. 실시예로부터 명백한 바와 같이, TAM 수치가 3 μW/g 미만인 피복된 과탄산나트륨도 또한 제조할 수 있다. 이러한 낮은 TAM 수치는 공지된 선행 기술로는 수득할 수 없다.

[0022] 본 발명에 따르는 방법 및 이에 의해 수득되는 생성물이 다음의 실시예에 의해 기술된다.

실시예

[0023] 유동층 분무 과립화 및 피복과 건조에 대한 일반적인 설명

[0024] 유동층 분무 과립화[단계(i)]를 유럽 특허공보 제0 716 640 B1호에 따라 실험실 유동층 과립기에서 실시한다. 소다 용액과 과산화수소 용액으로 구성된 반응물을, 입자 직경이 작은 소다 코어(과탄산나트륨 대신에)의 개시 유동층 속으로, 3성분 분무기(atomizer) 노즐에 의해 분무한다. 약 200℃로 가열된 유동화 공기를 팬에 의해 유량 160Nm³/h로 불어 넣는다. 평균 입자 직경이 500 μ m에 도달할 때까지 분무를 지속한다. 유동층 분무 과립 속의 출발 유동층으로부터의 소다 함량은 10% 미만이다. 유동층에서의 생성물의 양을 시험 과정에서 주기적으로 일부 제거함으로써 약 5kg으로 일정하게 유지한다. 출발 물질의 처리량은 과탄산나트륨 5kg에 상응한다. 소다는 규산나트륨을 함유하는 30중량% 수용액의 형태로 안정제로서 사용하고, 과산화수소는 43.5중량% 수용액 형태로 사용한다. Mg²⁺를 안정제로서 사용하는 경우, H₂O₂ 용액 중의 MgSO₄·7H₂O 형태로 사용한다. 소다 대 H₂O₂의 몰 비는 1:1.58이다.

[0025] 피복 전에 과립을 건조시키는 경우, 건조를 유동층 과립기에서 실시한다.

[0026] 당해 유동층 분무 과립화에서 목적하는 입자 크기에 도달하면, 건조시키지 않거나 건조시킨 후에, 과립을 추가의 유동층 분무 반응기에서 5% 황산나트륨으로 피복하고 상기한 바와 같이 건조시킨다.

[0027] 유동층 온도, 활성 산소 함량 O_a, 40℃에서 48시간 동안 측정된 TAM 수치 및 기타 사항들을 표 1에 제시한다. T_G는 과립 형성 동안의 유동층 온도이고, T₀는 피복 동안의 유동층 온도이며, T_{NT}는 피복 전의 과립의 건조 동안의 유동층 온도이고, T_{GN}은 제2 과립화 단계 동안의 유동층 온도이고, T_{UNT}는 피복된 과립의 건조 동안의 유동층 온도이다.

표 1

[0028]

실시예 (번호)	유동층 온도(℃)				O _a (%)	TAM (μ W/g)	비고
	T _G ¹⁾	T _{NT} ²⁾	T _U ^{*)}	T _{UNT} ³⁾			
1	68 - 70	-	70 →60	68 - 70	13.1	11.3	n.i.
2	88 - 90	-	70 →60	68 - 70	12.5	6.8	n.i.
3	68 - 70	88 - 90	70 →60	-	12.8	6.4	i.
4	68 - 70	88 - 90	70 →60	88 - 90	12.8	4.8	i.
5	68 - 70	-	70 →60	68 - 70	13.1	5.1	n.i. ; Mg-stab.
6	68 - 70	-	70 →60	88 - 90	13.1	3.6	i. ; Mg-stab.
7	68 - 70	88 - 90	70 →60	-	12.8	3.6	i. ; Mg-stab.
8	-	88 - 90	70 →60	88 - 90	12.8	2.9	i. ; Mg-stab.

[0029] 1) 과립화 시간: 약 3시간

[0030] 2) 과립의 건조 시간: 약 0.5시간

[0031] 3) 피복된 과립의 건조 시간: 0.5시간

[0032] i.: 본 발명에 따름

[0033] n.i.: 본 발명에 따르지 않음

[0034] Mg-stab.: Mg²⁺ 1000ppm으로 안정됨

[0035] *) 개시 온도: 70℃ / 피복 동안의 온도: 약 60℃

[0036] 본 발명에 따르지 않는 실시예 1 및 실시예 2는, 비록 유동층 온도 T_G의 상승으로 인하여 TAM 수치가 저하되었지만, 이와 동시에 활성 산소 함량 O_a가 상당히 감소하였다. 실시예 3 및 실시예 4와 비교한 바와 같이, 공정

을 본 발명에 따라 실시하는 경우 O_a 의 감소는 제한된 범위 내에서 유지될 수 있었다. 또한, 과립을 피복 전에 $T_{NT}(T_{NT} > T_G)$ 로 건조하는 경우에는 TAM 수치가 추가로 저하되었다[실시예 3 참조]. TAM 수치의 추가의 감소는, T_{UNT} 가 T_U 보다 높은 경우, 피복된 과립의 건조 단계를 추가하여 달성하였다[참조: 실시예 4]. 과탄산나트륨 과립의 코어를 마그네슘으로 안정화시킴으로써, TAM 수치는 추가로 저하되었다[참조: 실시예 5 내지 8]. 당해 경우에도, 과립을 형성시킨 다음(즉, 피복 전에) 및/또는 피복시킨 다음에 고온에서 건조시키는 경우, TAM 수치는 추가로 저하되었으며, 여기서 T_{NT} 및 T_{UNT} 는 T_G 및 T_U 보다 고온이다.

[0037] 실시예 9

[0038] 당해 실시예에서는 과립화를, 과립 생성물의 5/6은 T_G 에서, 과립 생성물의 1/6은 $T_{GNT}(T_{GNT} > T_G)$ 에서 2단계로 실시한다. 동시에 과립 코어를 추가로 세척하여, 가운데 의한 건조 효과를 달성하고, 이때 TAM 수치는 활성 산소의 큰 손실 없이 저하되었다. $T_{NT}(T_{NT} > T_G)$ 에서의 추가 건조는 TAM 수치를 추가로 저하시켰다. 표 2는 당해 결과를 나타낸다. 실시예 9.2 및 9.3에 따르는 생성물은 공지된 방식으로 5% Na_2SO_4 로 피복된 것이지만, 표 2의 데이터는 Mg로 안정화되지 않은 피복되지 않은 과립에 관한 것이다.

표 2

[0039]

실시예 (번호)	과립화 시간(분)	유동층 온도(°C)			O_a (%)	TAM ($\mu W/g$)
		T_G	T_{GNT}	T_{NT}		
9.1	150	70	-	-	13.5	9.1
9.2	30	-	90	-	13.6	6.2
9.3	30	-	-	90	13.4	5.1