

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C11D 3/395

(45) 공고일자 1999년06월01일

(11) 등록번호 10-0190821

(24) 등록일자 1999년01월21일

(21) 출원번호 10-1996-0013496

(65) 공개번호 특1997-0070177

(22) 출원일자 1996년04월29일

(43) 공개일자 1997년11월07일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학 성재갑
서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 장창현
대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 301동 504호
오성근
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 203호
안호정
충청북도 청주시 봉명동 1604 엘지화학 아파트 A동 503호

(74) 대리인 최규팔

심사관 : 김봉기

(54) 캡슐화된 표백 활성화제

요약

본 발명은 산소계 표백 활성화제인 금속(II)-치환된 제올라이트를 과립화한 다음, 수중유 유화 조성물을 이용하여 오일 코팅하고 다시 수용해성이 우수한 물질로 캡슐화 함으로써 표백제의 저장 안정성을 향상시키고, 세탁시 표백제에 대한 활성화능을 발휘할 수 있도록 고안된 새로운 형태의 산소계 표백 활성화제, 및 유효 성분으로 이러한 표백 활성화제를 표백제와 함께 함유하는 세제 조성물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

캡슐화된 표백 활성화제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유동층 내에서 연속하여 과립화, 코팅화 및 캡슐화 과정을 통해 제조된 새로운 형태의 산소계 표백 활성화제 및 이를 함유하는 세제 조성물에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 발명은 산소계 표백 활성화제인 금속(II)-치환된 제올라이트를 과립화한 다음, 수중유 유화 조성물을 이용하여 오일 코팅하고 다시 수용해성이 우수한 물질로 캡슐화 함으로써 표백제의 저장 안정성을 향상시키고, 세탁시 표백제에 대한 활성화능을 발휘할 수 있도록 고안된 새로운 형태의 산소계 표백 활성화제, 및 이러한 표백 활성화제를 유효 성분으로 함유하는 세제 조성물에 관한 것이다.

표백제는 세탁 과정에서 섬유를 표백하는 용도로 일반적으로 사용되고 있다. 표백제로서 가장 보편적인 것으로는 아염소산나트륨(NaClO_2), 차아염소산나트륨(NaClO), 표백분($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) 등의 염소계 표백제를 들 수 있는데, 이는 값싸고 표백 효과도 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 이들 염소계 표백제는 세제 성분과 함께 포장하거나 보관하는 것이 용이하지 않고 세탁시 특정 염료와 반응하여 섬유를 손상시켜 황변 현상을 일으키는 등의 문제점을 지닌다.

이러한 염소계 표백제의 단점을 극복하기 위하여 과탄산염, 과붕산염, 과아세트산, 과벤조산 등의 산소계 표백제가 사용되고 있다. 이들은 매우 강력한 표백력을 나타내며, 염소계 표백제에 비해 섬유에 대한 안정성이 뛰어나 표백제로서 많은 기여를 해 왔다. 그러나, 산소계 표백제는 염소계 표백제에 비해 훨씬 고가이며, 세탁시 물의 온도가 산소계 표백제를 활성화시킬 정도로 충분히 높지 않으면 거의 표백 효과를 나타내지 못한다는 문제점을 지니고 있다. 예를 들어, 과붕산나트륨의 경우, 70°C 이상의 온도에서 충분한 표백 성능을 발휘할 수 있는데, 이는 일상적인 세탁 온도보다 훨씬 높은 온도이며, 특히 상수원 자체를 가온 과정없이 세탁수로 이용하고 있는 국내의 저온 세탁 실정을 감안할 때 과붕산나트륨에 의한 표백 효과는 극히 미약하다고 할 수 있다.

따라서, 산소계 표백제가 충분한 표백능을 발휘하기 위해서는 그의 활성화 온도를 낮추어 줄 필요가 있으며, 이러한 목적으로 사용되고 있는 것이 바로 표백 활성화제이다.

표백 활성화제는 자신이 표백능을 나타내는 것은 아니며, 단지 산소계 표백제의 활성화 온도를 낮추어 주는 역할을 한다. 통상적인 표백 활성화제의 예로는 N, N, N', N'-테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 파라아실벤젠설포산나트륨, 파라헨타노일옥시벤젠설포산나트륨 등을 언급할 수 있다. 이들 이외에도, Mn(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Zn(II) 등 일련의 2가 금속 이온들이 과탄산나트륨, 과붕산나트륨 등의 산소계 표백제들에 대해 탁월한 활성화 능력을 가지고 있으며, 특히 Mn(II)의 경우 그 효과가 우수한 것으로 알려져 있다(참조 : 미합중국 특허 제 4, 481, 129호).

그러나, Mn(II) 양이온을 표백 활성화제로 사용할 경우 더 높은 원자가 상태로 산화가 일어남으로 인해 갈색으로 오염시키는 문제가 발생한다. 미합중국 특허 제 4, 536, 183 호에서는 Mn(II)양이온을 실리콘 지지체(즉 제올라이트)에 치환시킴으로써 섬유에 직접 부착하거나 접촉하는 것을 방지하고자 하였다. 또한, 미합중국 특허 제 4, 731, 196호에서는 Mn(II)-치환된 제올라이트를 과립화하여 분말세제 제품에 적용함으로써 편리성을 높이고 제조과정을 단순화 하고자 시도하였다.

그러나, 이러한 종래 기술에 의한 Mn-치환된 제올라이트 표백 활성화제는 산소계 표백제에 대한 우수한 활성화능에도 불구하고 제품 적용시 다음과 같은 심각한 문제점을 지닌다. 즉, 분말 세제는 제품 포장시 통상 10중량% 정도의 수분을 함유하고 있으며, 또한 소비자가 포장을 열고 사용하는 동안에도 대기중이 수분과 접촉하여 상당량이 수분을 흡수하게 된다. 특히 장마철에는 대기중이 습도가 90%에 육박하게 되므로 이러한 현상은 더 심해지며, 이에 따라 세제중에 포함된 표백 활성화제가 수분을 만나는 것은 피할 수 없는 일이다. 그런데, 수분이 존재하는 경우 산소계 표백제는 세탁하기 이전에 표백 활성화제에 의해 대부분이 분해되고 그 결과 실제 세탁시에는 표백 효과를 거의 기대할 수 없게 된다.

이에 본 발명자들은 표백 활성화제와 표백제가 공존하여 보관되는 경우에, 세제중의 수분 함량에도 불구하고 표백제가 분해되지 않고 세탁시에만 표백제를 활성화시켜 우수한 표백능을 발휘하게 할 수 있도록 하는 방법을 찾기 위해 수많은 연구와 실험을 거듭하였다. 그 결과 표백 활성화제를 일정 크기로 과립화한 후, 이를 수중유 유화 조성물을 이용하여 오일 코팅하고 다시 수용해성 물질로 캡슐화하면 저장시 접촉하게 되는 수분으로부터 표백 활성화제를 격리시켜 보관중의 표백제 분해를 억제할 뿐만 아니라 세탁시에는 캡슐화 물질이 완전히 용해되어 표백제에 대한 활성화능을 충분히 발휘하게 할 수 있음을 밝혀내고 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 담체에 적용된 2가 금속이온으로 구성된 산소계 표백제의 표백활성화 성분 1000중량부와 10내지 1000중량부의 수용해성 결합제를 배합하여 유동층내에서 10내지 2000 μ m크기로 과립화하고, 표백활성화 성분 1000중량부에 대해 20내지 1000중량부의 수중유 오일 코팅제로 코팅한 다음, 20내지 2000중량부의 비올로 수용해성 결합제로 캡슐화하여 제조된 표백활성화제에 관한 것이다.

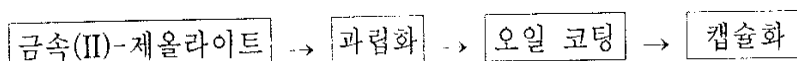
본 발명에서 표백 활성화 성분으로는 금속(II)-치환된 제올라이트 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 이 표백 활성화 성분은 수용액 중에서 나트륨 제올라이트를 2가 금속 이온으로 치환하고 세척하여 과량의 2가 금속 이온을 제거한 다음, 스프레이 건조하거나 또는 건조 및 분쇄함으로써 제조된다. 이때, 2가 금속 이온은 Mn(II), Cd(II), Fe(II) 또는 Zn(II)중에서 선택 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Mn(II)를 사용하고, 치환 정도는 1, 2 또는 3유닛(unit)으로 한다. 또한, 사용가능한 제올라이트로는 A, X, Y, L, 오메가, 제올론 모데나이트, ZSM-5, F, W등을 들 수 있고, 바람직하게는 A, X, Y, ZSM-5이다.

위와 같이 준비된 표백 활성화 성분을 본 발명의 목적에 따라 오일 코팅하기 위한 수중유 유화액의 조성물은 1내지 50중량%의 오일, 0.5내지 30 중량%의 유화제 및 50 내지 90중량%의 물로 구성되며, 이때 오일 성분으로는 실리콘 100 내지 5000, 실리콘 10000내지 100000을 실리콘 100내지 5000에 용해시킨 것, 실리콘 100 내지 5000 중이 0.1내지 5 중량% 왁스 용액, 액체 파라핀, 대두유, 올리브유, 참깨유 등의 수용성 용액을 들 수 있다.

또한 오일 코팅된 표백 활성화제 과립을 캡슐화하기 위해 사용가능한 수용해성 물질로는 알부민, 젤라틴, 아라비아검, 아가로오스, 알긴산염, 셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 실리콘 중합체, 가용성 전분, 덱스트린, 비누, 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜, 지방산, 지방알콜 및 키토산 중에서 선택된 1종 이상을 언급할 수 있다.

상술한 수용해성 캡슐화 물질을 2내지 50 중량% 농도의 용액상으로 분무하여 캡슐화한다.

상기 언급된 성분들을 이용하여 본 발명에 따라 오일 코팅되고 캡슐화된 표백활성화제를 제조하기 위해서는 하기에 도식화한 바와 같은 공정을 거쳐야 하며, 이 공정은 과립화, 오일 코팅 및 캡슐화가 모두 유동층(POWREX, LAB-1)내에서 연속적으로 수행한다.



일반적으로, 금속(II)-치환된 제올라이트의 입자 크기는 응집정도에 따라 0.5내지 7 μ m 정도의 분포를 가지는데, 통상의 경우 이 입자 크기는 유동층을 사용하여 곧바로 캡슐화 하기에는 너무 작으므로 적당한 크기로 과립화함으로써 입자를 키워 주는 것이 필요한 경우도 있다.

과립화 공정은 유동층 용기내에 100중량부의 금속(II)-치환된 제올라이트를 가하고, 기기를 작동시켜 유동시키면서 용기의 측면 또는 하단에서 스프레이노즐을 통해 10내지 1000중량부, 바람직하게는 20내지 500중량부의 결합제 용액을 분사시킴으로써 수행된다. 결합체를 10중량부 미만으로 사용하면 과립이 너무 작아서 캡슐화 공정에 적합하지 않고, 1000중량부를 초과하여 사용하면 과립이 지나치게 커져서 오일 코팅 및 캡슐화 공정을 목적하는 입자 크기까지 진행시켰을 때에 조밀한 캡슐화를 하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

결합제로서 사용가능한 물질은 알부민, 젤라틴, 아라비아검, 아가로오스, 알긴산염, 셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 실리콘 중합체, 가용성 전분, 덱스트린, 비누, 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜, 지방산, 지방알콜, 키토산 또는 이들의 혼합물로서 이들 물에 5내지 30중량%농도의 용액으로 제조하여 사용한다. 과립화시 열풍이 온도는 40내지 200 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 40내지 100 $^{\circ}$ C이며, 그 결과 생성된 최종 과립의 크기는 10내지 2000 μ m, 바람직하게는 50내지 1000 μ m이다.

과립화된 표백 활성화제를 수용해성 물질로 캡슐화 하여 직접 제품에 적용하면 제품내에 함유되어 있는 수분으로 인해 캡슐화 물질이 일부 용해되어 산소계 표백제와 직접접촉함으로써 이를 파괴시키는 작용을 한다. 따라서, 캡슐화를 수행하기 전에 얇은 오일막을 입혀 소수성의 층을 형성함으로써 이러한 단점을 보

완하고자 다음과 같은 오일 코팅 과정을 수행한다 : 유동층 용기내에 1000중량부의 과립을 가하고 기기를 작동시켜 과립을 열풍으로 유동시키면서 용기의 상부 또는 하단에서 스프레이 노즐을 통해 20 내지 1000 중량부, 바람직하게는 20내지 500중량부의 코팅 물질을 분사시켜 준다. 코팅 물질을 20 중량부 미만으로 사용하면 소수성이 부족하여 제품내에서 장기 안정성이 떨어지고, 1000부를 초과하여 사용시에는 유동층 내에서 오일로 인해 코팅 입자들이 서로 엉기는 문제점이 발생할 수 있다. 한편, 코팅 물질로 사용되는 수중유 유화액의 조성은 앞에서 언급한 바와 같고, 열풍의 온도는 60내지 200℃, 바람직하게는 60내지 100℃이다.

상기 방법으로 오일 코팅된 표백 활성화제 과립은 연속하여 동일한 유동층 용기내에서 캡슐화시킬 수 있다. 캡슐화시키기 위해서는 유동층 용기내에 1000중량부의 과립을 가하고 기기를 작동시켜 과립을 열풍으로 유동시키면서 용기의 측면 또는 하단에서 스프레이 노즐을 통해 20내지 2000중량부, 바람직하게는 20 내지 1000중량부의 캡슐화 물질을 분사시켜 준다. 캡슐화 물질을 20중량부미만으로 사용하면 충분한 캡슐화를 하기 어렵고, 2000중량부를 초과하여 사용하면 입자가 너무 커져서 유동층이 형성되지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

캡슐화 물질로는 이미 언급한 것을 사용할 수 있고, 이를 물에 2내지 50중량%, 바람직하게는 5내지 30중량% 농도의 용액으로 제조하여 사용하며, 용액 주입 펌프의 속도는 과립화 과정에서 보다 느리게 해 준다. 캡슐화시 열풍이 온도는 50내지 200℃, 바람직하게는 50내지 100℃로 하며, 생성된 캡슐화된 과립의 크기를 100내지 3000 μ m, 바람직하게는 300 내지 2000 μ m로 조절한다.

한편, 본 발명에 따라 표백 활성화제를 제조할 경우 과립화, 코팅화, 캡슐화 과정이 모두 동일한 기기내에서 연속하여 진행되므로 사용되는 유동층 용기의 용량에 따라 단시간에 대량 생산이 가능하며, 기존 특허(대한민국 특허 출원 번호 제 95-61155호)에서 제시한 방법에 비해 오일 코팅 방법이 개선되어서 생산성과 성능면에서 보다 우수한 표백 활성화제의 제조가 가능하게 되었다.

본 발명은 또한 유효 성분으로서 상술한 표백 활성화제를 통상이 산소계 표백제와 함께 함유하는 세제 조성물을 제공한다.

본 발명의 세제 조성물에서 표백제 및 표백 활성화제는 지금까지 통상적으로 사용되어온 것과 동일한 양으로 사용될 수 있으나, 단 이때 표백 활성화 성분을 과립화, 캡슐화 및 코팅 과정에서 첨가되는 여러 첨가제의 양을 고려하여 실제의 표백 활성화 성분이 적정량으로 첨가되게끔 조절하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명은 하기 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다.

그러나, 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것일뿐 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1 : 표백 활성화제의 과립화)

유동층 용기내에 500g의 Mn(II)-치환된 제올라이트 4A를 가하고 기기를 작동시켜 유동시키면서 용기의 상부에 있는 스프레이 노즐을 통하여 결합제용액을 분사시켰다. 결합제의 종류, 농도 및 기타 자세한 반응 조건은 하기 표1에 기재한 바와 같다 :

[표 1. 과립화 조건]

	실시예1-A	실시예1-B	실시예1-C	실시예 1-D
결합제	비누	폴리비닐 피롤리돈	젤라틴	하이드록시프로필셀룰로오스
수용액농도(중량%)	20	30	20	25
용액온도(℃)	70	70	60	70
스프레이 압력 (Kgf/cm ²)	1.2	1.2	1.2	1.2
주입구 온도(℃)	95	95	95	95
배출구 온도(℃)	38~42	39~42	40~43	38~43
풍량(m ³ /hr)	40~70	50	40~60	50~80
용기압(mm/Aq)	190~240	190~270	210~300	200~280
필터압(mm/Aq)	60~100	60~110	70~120	70~110
스프레이속도 (g/min)	15~19	15~20	13~21	14~20
운전시간(분)	42	41	41.5	43

(실시예 2 : 표백 활성화제 과립의 오일 코팅)

실시예1에서 사용된 유동층 용기내에서 연속하여 오일 코팅 공정을 수행하였다. 유동층 기기를 작동시켜 용기내에 과립화된 표백 활성화 성분 400g을 넣고 열풍으로 유동시키면서 용기의 하단에 있는 스프레이 노즐을 통하여 코팅물질을 분사시켰다. 이때 코팅 물질로 사용된 수중유 유화액의 조성, 농도 및 기타 자

세한 반응 조건은 하기 표 2에 기재한 바와 같다 :

[표 2. 오일코팅 조건]

		실시예 2-A	실시예 2-B	실시예 2-C	실시예 2-D
유 화 액 조 성	오일성분	실리콘-200	실리콘-200, 실리콘-400	카나우바 왁스, 실리콘-200	실리콘-400
	오일합량(%)	10	5, 5	0.1, 9.9	10
	유화제성분	비누, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노스테아레이트			
	유화제합량(%)	20, 2		18, 2	
용액온도(℃)		60	65	80	70
스프레이 압력 (Kgf/cm ²)		1.2	1.2	1.2	1.2
주입구 온도(℃)		95	95	95	95
배출구 온도(℃)		40~43	37~39	33~37	40~42
풍량(m ³ /hr)		40	40	40	50
용기압(mm/Aq)		60	50~70	50~70	80~90
필터압(mm/Aq)		130~140	115~130	130~150	190~200
스프레이속도 (g/min)		9~11	10~11	10	9~10
운전시간(분)		85	8	9.5	8

(실시예 3 : 오일 코팅된 표백 활성화제 과립의 캡슐화)

실시예 2에서 사용된 유동층 용기내에서 연속하여 캡슐화 공정을 수행하였다. 유동층 기기를 작동시켜 용기내에 오일 코팅된 표백 활성화제 과립 400g을 넣고 열풍으로 유동시키면서 용기의 하단에 있는 스프레이 노즐을 통하여 캡슐화 물질을 분사시켰다. 이때 캡슐화 물질의 종류, 농도 및 기타 자세한 반응조건은 하기 표 3에 기재한 바와 같다 :

(표 3. 캡슐화 조건)

	실시예 2-A	실시예 2-B	실시예 2-C	실시예 2-D	실시예 2-E	실시예 2-F
캡슐화 물질	비누	폴리비닐 알콜	가용성 전분	폴리비닐 피롤리돈	셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트	알긴산 나트륨
수용액농도(중량%)	20	5	20	30	20	10
용액온도(℃)	70	25	40	60	40	50
스프레이 압력 (Kgf/cm ²)	1.2	1.2	1.4	1.4	1.2	1.2
주입구 온도(℃)	94~95	95	94~95	95	95	94~95
배출구 온도(℃)	40~41	44~46	40~41	36~39	39~42	42~43
풍량(m ³ /hr)	40	45~50	40	35	35~40	40
용기압(mm/Aq)	40~60	90~130	60~80	60~80	90~110	100~120
필터압(mm/Aq)	130~150	170~200	135~140	120~130	120~135	140~150
스프레이속도 (g/min)	10~12	10~12	11~12	9~14	11~12	9~13
운전시간(분)	28	27	26	22	25	22

(실험예 1 : 저장 안정성 평가)

상기 실시예 1, 2, 3 공정의 조합에 따라 제조된 본 발명의 표백 활성화제를 세제 조성물 성분으로 사용하는 경우 제품내 표백제의 저장 안정성을 시험하기 위하여 다음과 같이 활성 산소 적정법을 수행하였다.

바이알에 세제 베이스 (계면활성제 30중량%, 소다회 20중량%, 규산 소다 20 중량%, 수용성 고분자 10 중량%, 망초 10 중량%, 형광 염료 10 중량%) 0.8중량부, 과불산 나트륨 0.2중량부, Mn(II)-치환된 체올라이

트 4A 0.02중량부를 정량하여 가하였다. 바이알 뚜껑을 연 상태에서 40℃의 온도 및 90%의 상대습도의 하온 항습기에 10일 동안 보관한 다음, 본 발명의 캡슐화된 표백 활성화제 및 캡슐화되지 않은 통상의 표백 활성화제를 사용한 각각의 경우에 있어서 잔존 활성 산소 값을 적정에 의해 측정하고 비교하였다. 활성 산소의 테스트에 있어서는 KS방법을 채택하였으며, 이 방법에서 사용된 시약 및 조작방법을 하기에 자세히 설명하였다.

1. 시약

1) 황산비스무트 망간 용액(Reinhard-Zimmermann Reagent)

Bi(NO₃)₃ 2g 및 MnSO₄ 4-5 H₂O 5.5g을 2.5 M(5N) 황산 1ℓ에 용해시켰다. 여기서, 2.5M황산은 물 1ℓ 당 진한 황산 139ml를 가하여 제조하였다.

2) 0.02 M KMnO₄용액

2. 조작

1) 시료 1g을 0.0001g까지 정확히 정량하여 삼각 플라스크에 넣고 충분히 녹을 정도로 황산 비스무트망간 용액을 채운다.

2) 계속 저어 주면서 0.02M KMnO₄용액을 분홍빛이 30초간 지속될 때까지 가한 다음 하기 식에 의거하여 활성 산소의 양(c)을 계산한다.

$$c = \frac{A \cdot f \cdot K}{S \cdot 100} \times 100$$

상기식에서,

A는 첨가된 KMnO₄양을 나타내고,

f는 KMnO₄ 농도 계수를 나타내며,

S는 시료 무게를 나타내고,

K는 A.O.에 있어서 0.8이다.

활성 산소 값을 상대비교한 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

과립화	코팅화	캡슐화	서제 (g)	PB (g)	표백활성 화제(g)	KMnO ₄ (ml)	활성 산소	잔존 활성산소 (%)
실시예1-A	실시예2-A	실시예3-A	0.8	0.2	0.07	35.05	14.02	97.0
실시예1-A	실시예2-A	실시예3-A	0.8	0.2	0.07	35.10	14.04	97.1
실시예1-A	실시예2-B	실시예3-A	0.8	0.2	0.07	35.00	14.00	96.8
실시예1-A	실시예2-B	실시예3-A	0.8	0.2	0.07	35.10	14.04	97.1
실시예1-A	실시예2-C	실시예3-B	0.8	0.2	0.07	34.00	13.60	94.1
실시예1-A	실시예2-C	실시예3-D	0.8	0.2	0.07	34.50	13.80	95.4
실시예1-A	실시예2-D	실시예3-E	0.8	0.2	0.07	34.05	13.62	94.2
실시예1-A	실시예2-D	실시예3-F	0.8	0.2	0.07	34.20	13.68	94.6
-	-	-	0.8	0.2	0.04	20.00	8.00	55.3
-	-	-	0.8	0.2	0.04	19.20	7.68	53.1

상기 표4에서 캡슐화된 표백 활성화제와 캡슐화되지 않은 표백 활성화제의 양이 각기 다른 것은 캡슐화 물질의 양을 고려하여 동일한 표백 활성화제를 함유하도록 조정하였기 때문이다. 상기 표의 결과로부터 알 수 있듯이, 캡슐화되지 않은 표백 활성화제의 경우에 잔존 활성 산소치가 55%수준까지 떨어졌음에 반해 동일 조건에서 캡슐화된 표백 활성화제를 사용하면 94내지 97%수준까지 활성 산소가 잔존함을 확인할 수 있으며, 따라서 표백 활성화제의 캡슐화에 의한 저장 안정성 증대 효과는 매우 우수하다고 할 수 있다.

(실험예 2 : 표백 활성화능 평가)

캡슐화된 금속(II)-제올라이트의 세탁중 표백 활성화능을 평가하기 위해 다음과 같이 실험하였다.

먼저 세제 (계면활성제 30 중량%, 소다회 20 중량%, 규산 소다 20 중량%, 수용성 고분자 10 중량%, 망초 10 중량%, 형광 염료 10 중량%), 과탄산 나트륨(PC, TAEI), 캡슐화된 Mn(II)-제올라이트 4A, 캡슐화되지 않은 Mn(II)-제올라이트 4A를 하기 표 5에 나타낸 함량비 별로 정확히 무게를 재었다. 오염포(Red Wine);

EMPA)를 Terg-0-tometer에 넣고 각각의 샘플과 혼합한 다음, 15°C에서 10분간 세척하고, 세척 종료후 오염포를 꺼내어 건조시켰다. 건조된 오염포 각각의 표백 정도를 색차계를 이용하여 측정 비교하였다. 이러한 방법으로 3회 반복 실험하고 그 평균값을 구한 결과는 표 5에 나타난 바와 같다.

[표 5]

시 료	비 율 (g)	점 수
세제	1	22.09
세제+PC	0.7 : 0.3	20.79
세제+PC+TAED	0.7 : 0.3 : 0.05	27.78
세제+PC+Mn-제올라이트 (결합제, 캡슐화제=비누, 오일코팅제=실리콘 200)	0.7 : 0.3 : 0.07	35.10
세제+PC+Mn-제올라이트 (결합제=비누, 캡슐화제=PVA) 오일코팅제=실리콘 200)	0.7 : 0.3 : 0.05	32.74
세제+PC+Mn-제올라이트 (캡슐화되지 않음)	0.7 : 0.3 : 0.04	35.90

상기 표 5에서 비누 및 PVA 에 의해 캡슐화된 표백 활성화제의 경우 캡슐화되지 않은 표백 활성화제에 비해 사용량이 많은 것은 Mn(II)-제올라이트 4A의 양을 동일하게 하기 위해 캡슐화 물질의 무게를 고려하였기 때문이다. 또한, 상기 결과로부터, TAED보다 Mn(II)-제올라이트 4A의 양을 적게 첨가하였음에도 불구하고 Mn(II)-제올라이트 4A의 활성화능이 우수하며, 캡슐화된 표백 활성화제가 캡슐화되지 않은 표백 활성화제에 근접한 표백 활성화능을 나타내고 있으므로 세탁중 코팅 물질의 용해성이 우수하여 오일 코팅 및 캡슐화가 활성화능에 아무런 저해 작용도 나타내지 않음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, 본 발명에 따른 신규한 형태의 표백 활성화제는 세제중의 습기에 대한 안정성 유지 및 세탁시 완전 용해라는 두가지 조건을 동시에 만족시킴으로써 장기간 저장 안정성 및 우수한 표백 활성화능을 나타내는 것으로 판단된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

담체에 적용된 2가 금속이온으로 구성된 산소계 표백제의 표백활성화성분 1000중량부와 10내지 1000중량부의 수용해성 결합제를 배합하여 유동층내에서 10내지 2000 μ m 크기로 과립화하고, 표백활성화 성분 1000중량부에 대해 20 내지 1000중량부의 수중유 오일 코팅제로 코팅한 다음, 20 내지 2000중량부의 비율로 수용해성 캡슐화물질로 캡슐화하여 제조된 표백활성화제.

청구항 2

제1항에 있어서, 수용해성 결합제가 알부민, 젤라틴, 아라비아검, 아가로오스, 알긴산염, 셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 실리콘중합체, 가용성 전분, 덱스트린, 비누, 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜, 지방산, 지방알콜, 키토산 또는 이들의 혼합물인 표백활성화제.

청구항 3

제1항에 있어서, 담체에 적용된 2가 금속이 Mn, Cu, Fe 및 Zn중에서 선택된 금속이온을 제올라이트에 치환시킨 것인 표백활성화제.

제1항에 있어서, 수중유 유화조성물이 1내지 50중량%의 오일, 0.5내지 30중량%의 유화제 및 50 내지 90중량%의 물로 구성되던 것이 특징인 용액을 오일코팅제로 연속적으로 유동층내에 분사시키고, 수용액성 결합제 물질을 2 내지 50 중량% 농도의 용액상으로 하여 분무하여 다시 캡슐화한 표백활성화제.

청구항 4

제 4항에 있어서, 수중유 유화조성물의 소수성 오일성분이 실리콘 100 내지 5000, 실리콘 10000 내지 100000을 실리콘 100 내지 5000에 용해시킨 것, 실리콘 100 내지 5000중의 0.1 내지 5 중량% 왁스용액, 액체파라핀, 대두유, 올리브유 및 참깨유로 구성된 그룹중에서 선택된 1종 이상인 표백활성제.

청구항 5

제1항에 있어서, 수용해성 캡슐화물질이 알부민, 젤라틴, 아라비아검, 아가로오스, 알긴산염, 셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 실리콘중합체, 가용성 전분, 덱스트린, 비누, 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜, 지방산, 지방알콜, 키토산 또는 이들의 혼합물인 표백활성제.