

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 954808 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 954808

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B 15/10
C01B 15/12
C11D 17/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.02.1994

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 09.10.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 09.10.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 28.02.1994 PCT/EP1994/000576
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.04.1993 DE 4311944

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa AG, Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bertsch-Frank, Birgit, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Klasen, Claas-Jürgen, Germany, SAKSA, (DE)

3 • Lieser, Thomas, Germany, SAKSA, (DE)

4 • Müller, Klaus, Germany, SAKSA, (DE)

5 • Bewersdorf, Martin, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Päällystetyt natriumperkarbonaatipartikkelit, menetelmä niiden valmist amiseksi ja niitä sisältävät pesu-, puhdistus- ja
valkaisuainekoostumu kset**

**Belagda natriumperkarbonatpartiklar, förfarande för framställning av d e och dessa innehållande tvätt-, rengörings- och
blekningsämneskomposi tioner**

Päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niitä sisältävät pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumukset

5 Kuvaus

Keksintö kohdistuu päällystettyihin natriumperkarbonaattipartikkeleihin, joiden päällyste sisältää perhappitoista booriyhdistettä, joka antaa natriumperkarbonaatille hyvän varastoinninkeston. Muita kohteita ovat menetelmä päällystettyjen natriumperkarbonaattipartikkelien valmistamiseksi levittämällä päällystettävälle natriumperkarbonaatille yhtä tai useaa päällystekomponenttia, erityisesti näitä sisältävän vesiliuoksen muodossa, samoin kuin keksinnön mukaisia päällystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita sisältävät pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumukset.

Natriumperkarbonaatilla ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) on käyttöä aktiivihappikomponenttina pesu-, valkaisu- ja puhdistusaineissa. Johtuen natriumperkarbonaatin riittämättömästä varastoinninkestosta lämpimänkosteassa ympäristössä samoin kuin erilaisten pesu- ja puhdistusainekomponenttien läsnä ollessa on natriumperkarbonaatti stabiloitava aktiivihapen (O_2) menetystä vastaan. Eräs oleellinen stabiointiperiaate perustuu natriumperkarbonaattihiukkasten ympäröimiseen päällysteellä stabiiloivasti vaikuttavista komponenteista.

Siten on tunnettua päällystää natriumperkarbonaattia parafiinilla tai polyetyleeniglykolilla, millä ei kuitenkaan saavuteta riittävää pitkäaikaisstabiilisuutta, ja lisäksi vesiliukoisuus alenee ei-toivotulla tavalla. Myöskään alkalisilikaattipäällysteen muodostaminen natriumperkarbonaattihiukkasille, kuten DE-hakemusjulkaisussa 2 652 776 ehdotetaan, ei johda riittävään stabiointiin, ja lisäksi se johtaa ei-toivottuun liukenemattomien ainesosien osuuteen. DE-hakemusjulkaisuista 2 417 572 tai 2 622 610 tunnettujen menetelmien mukaan käytetään päällystekomponent-

teina natriumsulfaattia ja natriumkarbonaattia tai natriumsulfaattia, natriumkarbonaattia ja natriumsilikaattia, jolloin menetelmät perustuvat siihen, että päällystekomponenttien liuosta suihkutetaan leijukerroskuivurissa natriumperkarbonaattihiukkasille. Käytännössä stabilointiin vaaditaan suurta päällystemateriaalimäärää, mikä johtaa niin ollen aktiivihappipitoisuuden suureen pienenemiseen.

Samalla kun DE-patenttijulkaisusta 2 800 916 tunnetaan tapa käyttää natriumperkarbonaatin stabiloimiseksi päällystemateriaalia, joka sisältää ainakin yhtä booriyhdistettä, joka on metaboorihappoa, ortoboorihappoa tai tetraboorihappoa, leimataan sillä saavutettava stabilointivaikutus DE-hakemusjulkaisussa 3 321 082 siinä esitettyjen vertailuesimerkkien mukaan riittämättömäksi, ja todettiin sitä vastoin natriumperkarbonaatti natriumboraattia sisältävällä päällysteellä edulliseksi. Kuten edellä kuvatun hakemuksen keksijät osoittavat DE-hakemusjulkaisun 3 321 082 esimerkkien parissa tyskennellessään, oli päällysteen sisällettävä riittävän stabiilisuuden saavuttamiseksi sellaisen määrän boraattia ja mahdollisesti muita päällystekomponentteja, että näin stabiloidun natriumperkarbonaatin käytettävissä oleva aktiivihappipitoisuus oli aina alle 14 paino-%. Eräs stabiloinnin edelleen kehitys boraatteja käyttämällä kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 6 487 256, mutta siinä ilmoitettu päällystysmenetelmä on ainakin kaksivaiheinen ja siten teknisesti työläs.

Lopulta opetetaan julkaisussa DE-AS 2 458 326 menetelmä natriumperkarbonaatin stabiloimiseksi, jossa parannetaan sekä puhtaan tuotteen että sen ja puhdistusaineiden seoksen varastoinninkestoa: Tällöin natriumperkarbonaatti päällystetään hydrofobisella nestemäisellä orgaanisella yhdisteellä, johon lisätään natriumperboraattijauhetta. Tämän menetelmän haittana on, että vaaditaan hydrofobisen nestemäisen orgaanisen yhdisteen käyttöä, joka orgaaninen yhdiste on paremman käsiteltävyyden vuoksi mahdollisesti

laimennettava alhaisella alkoholilla; lisäksi päällystyskemikaalien käyttömäärät, ts. 5 - 20 paino-% natriumperboraattia ja 5 - 10 paino-% hydrofobista orgaanista yhdistettä, kulloinkin natriumperkarbonaatin perusteella, ovat hyvin suuret.

DE-patenttijulkaisusta 2 651 442 tunnetaan natriumperkarbonaattikerrospartikkelit, jotka koostuvat natriumperkarbonaattiytimeistä ja päällyksestä, jossa on natriumperboraattia, jolla on yleinen kaava $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, jossa n on alle 3; DE-patenttijulkaisun 2 712 139 mukaan päällysy voi lisäksi sisältää natriumsilikaattia ja muita vettä sitovia aineita. Mainittujen natriumperkarbonaattikerrospartikkelien valmistamiseksi natriumperkarbonaatti kostutetaan ensin niin pienellä vesimäärällä tai vesipohjaisella natriumsilikaattiliuosmäärällä, ettei saavuteta natriumperboraatin tetrahydraatinmuodostusta, ja päällystetään seuraavaksi vedenpoistokäsittelyllä natriumperboraatilla. Edellä luonnostellun menetelmän eräs edelleenkehitys voidaan ottaa DE-patenttijulkaisusta 2 810 379: Tällöin natriumperkarbonaatti suihkutetaan natriumperboraatin vesiliuoksella, jossa on 50 - 500 g natriumperboraattitetrahydraattia/l liuosta 40 - 60 °C:ssa, ja natriumsilikaattiliuoksella, ja seuraavaksi lisätty vesi poistetaan kokonaan tai osaksi.

Edellisenä luonnosteltua menetelmää voidaan, kuten julkaisemattomassa DE-patenttihakemuksessa P 43 06 399.3 esitetään, yksinkertaistaa teknisesti oleellisesti, jolloin märkämenetelmällä valmistettua natriumperkarbonaattia pestään kiinteä-neste-erotuslaitteessa emälipeän ainakin osittaisen erotuksen jälkeen natriumperboraattia ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) sisältävällä liuoksella. Pienestä päällystysmäärästä huolimatta saadaan hyvä aktiivihappistabiilisuus tavallisen zeoliittipitoisen konepesujauheen (Waschmittelturmpulver) kanssa seoksena varastoitaessa.

Verrattuna päällysteeseen, jossa on natriumperkarbonaattia boraattien tai boorihapon kanssa, on perboraat-

timono- tai tetrahydraattia sisältävällä päällysteellä etu, että siten natriumperkarbonaattipartikkelien aktiivihappipitoisuus pienenee tuskin lainkaan.

Tämän keksinnön tehtävänä on parantaa natriumperkarbonaatin stabilointia edelleen käyttämällä uusia perhappipitoisia booriyhdisteitä, ja aikaansaada uusia päällystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita, jotka takaavat samalla booripitoisuudella seoksena pesuaineen ainesosien kanssa varastoitaessa paremman aktiivihappistabiilisuuden kuin ennestään tunnetut natriumperkarbonaattipartikkelit, joissa on perboraattia sisältävää päällystettä.

Keksittiin päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, jotka koostuvat ytimeistä, jossa on oleellisesti natriumperkarbonaattia, ja päällysteestä, joka sisältää ainakin yhtä perhappipitoista booriyhdistettä, ja joille on tunnusomaista, että perhappipitoisena booriyhdisteenä on läsnä yhtä tai useaa reaktiotuotetta dialkalimetallitetra-boraatin tai alkalimetallipentaboraatin reaktiosta vetyperoksidin vesiliuoksen kanssa.

Päällystettyjen partikkelien ydin koostuu oleellisesti natriumperkarbonaatista. Käsitteellä "oleellisesti" ymmärretään, että natriumperkarbonaatti voi sisältää valmistuksesta riippuvia sivuainesosia, kuten esimerkiksi natriumkarbonaattia ja vähäisen määrän natriumkloridia samoin kuin kiteytymistä hidastavia aineita, esimerkiksi metafosfaattia tai polyhiilihappoa, ja tavallisia stabilointiaineita, kuten esimerkiksi magnesiumsuoloja ja natriumsilikaattia. Käsitteeseen "oleellisesti" luetaan mukaan myös natriumperkarbonaatti, joka jo sisältää päällystettä stabiloivasti vaikuttavista komponenteista, jotka ovat esimerkiksi fosfonaatteja, fosfaatteja, natriumkarbonaattia, vesilasia, magnesiumsuoloja, aminokarboksylaattia tai aminofosfonaattia tai polymeeristä hydroksikarboksylaattia. Periaatteessa voivat mahdollisesti jo läsnä olevien päällystekomponenttien kohdalla olla kyseessä myös tunnetut boori-

yhdisteet, mikä kuitenkin tuntuu vähemmän tarkoituksenmukaiselta, mikäli on valmistettava päällystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita, joilla on alhainen booripitoisuus.

- 5 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä natriumperkarbonaatti voi olla tavallisella menetelmällä valmistettua. Tavallisiin valmistusmenetelmiin luetaan erityisesti nk. märkämenetelmä, jossa natriumkarbonaattia ja vetyperoksidia saatetaan reagoimaan vesipohjaisessa faasissa, ja natriumperkarbonaatti saatetaan kiteytymään, nk. suihku-
10 menetelmä, jossa suihkutetaan natriumkarbonaattia ja vetyperoksidia sisältävää vesipohjaista liuosta leijukerroskuivurissa natriumperkarbonaattikidealkioille, samoin kuin nk. kuivamenetelmä, jossa saatetaan konsentroitua vetyperoksidiliuosta reagoimaan vedettömän natriumkarbonaatin kanssa.
15 Toivottaessa voi tavalliseen valmistusmenetelmään liittyä tavallinen päällystysmenetelmä.

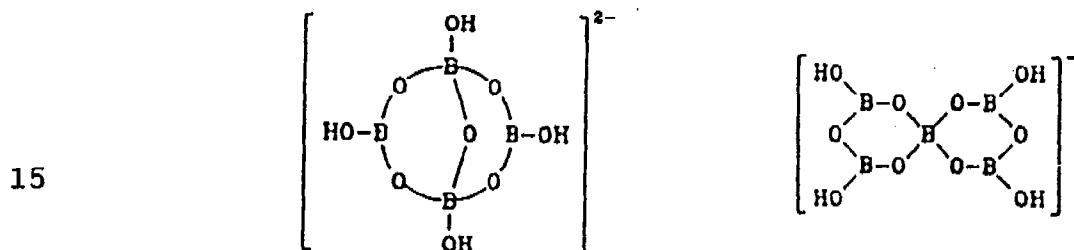
- Keksinnön mukaiset päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit sisältävät stabiloivassa päällysteessään
20 perhappipitoisia reaktiotuotteita, jollaisia muodostuu dialkalimetallitetraboraatin tai alkalimetallipentaboraatin reaktiossa vetyperoksidin vesiliuoksen kanssa, ja menettävät siten päällystettyjen natriumperkarbonaattipartikkelien tavallisissa kuivausolosuhteissa osan tai kaiken vedestä;
25 kuivauksen ja vedenpoiston kanssa voi tapahtua samanaikaisia sulamisprosesseja.

- Nykyisin ei tiedetä, ovatko tulokseksi saatujen perhappipitoisten booriyhdisteiden kohdalla kyseessä puhtaat additiotuotteet vetyperoksidin liittymisestä tetra- tai
30 pentaboraattiin vai yhdisteet, joilla on rakenne-elementti -B-O-O-H tai -B-O-O-B-. Ei myöskään ole pois suljettu, että valmistuksesta riippuvan kuivausprosessin aikana tapahtuu perhappipitois(t)en tetra- ja pentaboraat(t)i(e)n mahdollista osittaista disproportioitumista niin, että päällyksessä esiintyy mahdollisesti rinnakkain boorihappoa ja per-
35

boraattia, jolla on nk. natriumperboraattimonohydraatista tunnettu rakenne-elementti, jolla on kaava



Edellä mainittujen perhappipitoisen booriyhdisteiden muodostukseen käytetyillä tetra- ja pentaboraateilla on teoksen Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemie, 5. painos (1985), vol. A4, 270 mukaan seuraava anionin rakenne:



20 Tetra- ja pentaboraatti sisältävät kationina liitiumia, natriumia tai kaliumia, jolloin natrium on edullista.

Edulliset päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit sisältävät päällysteessä perhappipitoisena booriyhdisteenä nk. perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, jossa n on kokonaisluku 1 - 4 ja m on kokonaisluku 0 - 9. Erikoisesti tetraboraattimoolia kohden on liittynyt 2 - 4 mol vetyperoksidia ja 0 - 2 mol vettä; erityisen edullisesti päällyste sisältää oleellisesti $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$:ta.

30 Paitsi keksinnön mukaisia perhappipitoisia perbooriyhdisteitä, kuten erityisesti perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$, päällyste voi sisältää tasaisena jakaantumisen lisäksi muita tunnettuja stabiloivasti vaikuttavia päällystekomponentteja, esimerkiksi sellaisia, jotka mainittiin jo johdanto-osassa. Toivottaessa voi keksinnön mukaisessa päällysteessä olla muita päällyskerrok-

35

sia, jotka sisältävät keksinnön mukaisesti käytettyinä perhappipitoisina perbooriyhdisteinä muita stabilointiaineita, lisäksi mahdollisesti päällyskerroksia, jotka sisältävät tavallisten pesu- ja puhdistusainekoostumusten yksittäisiä ainesosia, esimerkiksi zeoliittiä. Näitä lisäkerroksia voidaan päällystää tavallisella tavalla keksinnön mukaisesti päällystetyille natriumperkarbonaattipartikkeleille, siis erityisesti suihkutus-, sekoitus- ja granulointimenetelmillä.

Keksinnön mukaisesti päällystetyillä natriumperkarbonaattipartikkeleilla voi olla varsin erilaiset määrät päällystemateriaalia. Vaikka mahdollisia ovat päällystemäärät 1 - yli 30 paino-%, natriumperkarbonaatin perusteella, on käytännössä osoittautunut edulliseksi päällystemäärä välillä 1 ja 10 paino-% ja erikoisesti välillä 2 ja 6 paino-%. Näillä rajoitetuilla määrillä saavutetaan toisaalta natriumperkarbonaatin hyvä stabilointi aktiivihapen menetystä vastaan kosteanlämpimän varastoinnin aikana tavallisten pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumusten läsnä ollessa, ja samanaikaisesti myös booripitoisuus pysyy päällystetyssä natriumperkarbonaatissa alhaisella tasolla.

Kuten jo sanottiin, voi keksinnön mukaisten natriumperkarbonaattipartikkelien yksi- tai monikerroksinen päällyste sisältää vetyperoksidin ja tetra- tai pentaboraatin reaktiotuotteiden lisäksi myös muita päällystekomponentteja; tarkoituksenmukaisesti koko päällyste sisältää yli 50 paino-% ja erityisesti yli 70 paino-% mainittuja vetyperoksidin ja tetra- tai pentaboraatin reaktiotuotteita ja alle 50 paino-% ja erityisesti alle 30 paino-% muita stabiloivasti vaikuttavia yhdisteitä. Keksinnön mukaisilla päällystetyillä natriumperkarbonaattipartikkeleilla, joilla on yksi ainoa päällystekerros ja jotka sisältävät oleellisesti vain keksinnön mukaisesti käytettäviä perhappipitoisia booriyhdisteitä, on pesuainetornijauheiden läsnä ollessa tavattoman hyvä varastoinninkesto, jollaista ei saavute-

ta samalla booripitoisuudella tavallisella perboraatin ainoalla käytöllä. Tämä on erittäin yllättävää, koska perbooraksi, jolla on kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, on sellaisenaan vähemmän stabiilia kuin esimerkiksi natriumperboraattimonohydraatti.

5 Keksinnön mukaisesti päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit voidaan saada lisäämällä ainakin yhtä perhappipitoista booriyhdistettä ja tarvittaessa muita päällystekomponentteja, erikoisesti käyttämällä päällystekomponentit sisältävää vesiliuosta, oleellisesti natriumperkarbonaatista koostuville partikkeille ja, mikäli välttämätöntä, kuivaamalla tulokseksi saadut kosteat partikkelit. Menetelmälle on tunnusomaista, että perhappipitoisena booriyhdisteenä käytetään yhtä tai useaa reaktiotuotetta dialkalimetallitetraboraatin tai alkalimetallipentaboraatin

10 reaktiosta vetyperoksidin vesiliuoksen kanssa.

15 Päällystekomponentit levitetään natriumperkarbonaattipartikkeleille erikoisesti yhden tai usean vesiliuoksen muodossa. Tarkoituksenmukaisesti käytetään välittömästi reaktioseosta tetraboraatin tai pentaboraatin reaktiosta vetyperoksidin kanssa.

20

 Toivottaessa voidaan aktiivihappipitoiset booriyhdisteet saada talteen reaktioseoksesta läsnä olevan veden osittaisella tai täydellisellä haihduttamisella edelleen konsentroidun liuoksen muodossa tai jopa kiinteänä aineena ja käytetään keksinnön mukaiseen menetelmään. Tarkoituksenmukaisesti reaktioseos valmistetaan välittömästi niin, että saavutetaan toivottu perhappipitoinen booriyhdisteiden konsentraatio. Tetra- ja pentaboraattien ja vetyperoksidin reaktiotuotteiden suuren liukoisuuden johdosta päädytään

25 perhappipitoisten booriyhdisteiden erittäin konsentroituihin liuoksiin. Sellaisilla liuoksilla on etu, ettei niitä natriumperkarbonaattipartikkeleille suihkusuuttimella levitetessä tapahdu sen tukkeutumisia ja siten käyttöhäiriöitä; samanaikaisesti on kuivausprosessin puitteissa poistettava vain vähäinen vesimäärä. Reaktioseoksen valmistuksessa

30

35

reaktiopartnereita käytetään sellainen määrä, että siitä saadaan tulokseksi boori:aktiivihappi-atomisuhde 1:0,2 - 1:1,5; edullinen on kuitenkin boori:aktiivihappi-atomisuhde 1:0,5 - 1:1,25, ja erityisesti 1 : oleellisesti 1. Erikoisen edullisesti natriumperkarbonaattipartikkeleille levitettävä liuos sisältää perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, jossa n on kokonaisluku 1 - 4, erikoisesti 2 - 4 ja erityisesti noin 4. Käytettäessä $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$:ta sisältävää liuosta on liuoksessa edullisesti lisäksi pieni ylimäärä vetyperoksidia, vastaten boori:aktiivihappi-atomisuhdetta noin 1:1,05 - 1,15. Sellaiset liuokset voidaan saada yksinkertaisella tavalla siten, että vetyperoksidin vesiliuokseen lisätään sekoittaen booraksia. Mainitulla tavalla voidaan valmistaa keksinnön mukaista menetelmää varten liuoksia, jotka sisältävät esimerkiksi 20 - 50 paino-%, erityisesti 25 - 40 paino-%, perbooraksia, jolla on kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, jossa n on kokonaisluku 2 - 4.

Keksinnön mukaisesti käytettävä perhappipitoinen booriyhdiste voidaan levittää tavallisilla menetelmillä yksi- tai monivaiheisesti samoin kuin katkonaisesti tai jatkuvatoimisesti oleellisesti natriumperkarbonaatista koostuville partikkeleille. Päälystettävät partikkelit voivat olla tällöin joko kuivia tai sisältää jäännöskosteutta valmistusmenetelmästä; siten myös esimerkiksi sentrifugikostea tai osaksi kuivattu natriumperkarbonaatti on käyttökelpoista. Sekoittamalla pinnalta kosteaa natriumperkarbonaattia jauhemuotoisen perbooraksin kanssa ja, mikäli välttämätöntä, kuivaamalla seuraavaksi voidaan saada keksinnön mukaisia päälystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita. Mutta edullisempaa on levittää päälystekomponenttien liuosta natriumperkarbonaattipartikkeleille. Sopivia menetelmiä ovat esimerkiksi: liuoksen levittäminen partikkeleille samanaikaisesti sekoittaen; sopivia ovat esimerkiksi suihkulaitteella varustetut sekoittimet, kuten pyörivät uunit, heiluvat sekoittimet, rakeistimet. Eräs edellä

mainitun suoritusmuodon vaihtoehto perustuu myös natriumperkarbonaatin, jollaista valmistettiin märkämenetelmässä, käsittelyyn keksinnön mukaista perhappipitoista booriyhdistettä sisältävällä vesiliuoksella pesulaitteessa, mahdollisesti kiinteä-neste-erotuslaitteessa ja ylimääräisen liuoksen erottamisen jälkeen näin käsitellyn tuotteen kuivaamiseen: tämä suoritusmuoto vastaa julkaisemattoman DE-patenttihakemuksen P 43 06 399.3 suoritusmuotoa, jolloin vanhemman patenttihakemuksen menetelmässä käytetään kuitenkin natriumperboraattia ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) sisältävää liuosta. Keksinnön mukaisen menetelmän erään erityisen tarkoituksenmukaisen muodostuksen sisältö on, että vesiliuosta suihkutetaan leijukerroslaitteessa siinä fluidisoidussa tilassa pidetyille päällystettäville partikkeleille. Päällesuihkutetulla liuoksella kostutetut partikkelit kuivataan samanaikaisesti tai seuraavaksi. Leijukerroslaitetta käytettäessä voivat suihkuttaminen ja kuivaus tapahtua rinnan samanaikaisesti, jolloin fluidisointiin käytetään kuivauslämpötilaan kuumennettua ilmaa.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä perhappipitoisia booriyhdisteitä ja mahdollisesti muita päällystekomponentteja sisältävä liuos voi olla päälle suihkutettaessa huoneenlämpötilassa tai lämpötilassa noin 60°C :seen. Erityisen pitkälle konsentroituja liuoksia käytettäessä on tarkoituksenmukaista käyttää niitä lämmitetyssä tilassa, erityisesti $30 - 50^\circ\text{C}$:ssa. Siinä tapauksessa, että käytettävä liuos valmistetaan tetraboraataista tai pentaboraataista ja vetyperoksidista välittömästi ennen sen käyttöä, liuoksen lämpötila on liukenemis- ja reaktiolämmöstä johtuen suunnilleen mainitulla alueella. Sen sijaan että liuos valmistetaan reaktiopartnereista, tämä voidaan valmistaa myös liuottamalla veteen perbooraksia, jollainen kuvataan esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa 548 432 ja joka vastaa bruttokaavaa suunnilleen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 1 l:aan vettä voidaan liuottaa huoneenlämpötilassa jopa 1 kg perbooraksia.

Suihkuttamalla saadun kostean päällystetyn natriumperkarbonaatin kuivaaminen tapahtuu olosuhteissa, jotka ovat yleisesti tavallisia natriumperkarbonaatin kuivaamiselle. Kuivauslämpötila on täten alueella välillä 30 ja 90 °C, erikoisesti välillä 50 ja 80 °C ja erityisesti välillä 50 ja 70 °C. Kuivauslämpötilalla ymmärretään tällöin kuivattavien partikkelien lämpötila. Menetelmän erityisen edullisen suorituksen tapauksessa leijukerros­lämpötila leijukerroskuivurissa on siten edellä mainittujen lämpötilojen alueella; kuivauskaasun sisääntulolämpötila leijukerroskuivureissa on sen mukaisesti leijukerroksen lämpötilaa korkeampi.

Keksinnön mukaisesti päällystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita voidaan käyttää valkaisukomponentteina pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumuksissa. Keksinnön mukaisesti päällystettyjä natriumperkarbonaattipartikkeleita sisältävissä pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumuksissa on merkittävää, että niiden sisältämällä natriumperkarbonaatilla on odottamattoman hyvä varastoinnin kesto niin, että sellaisen aineen tavallisen varastoinnin aikana tapahtuu vain hyvin hidasta aktiivihapen menetystä. Keksinnön mukaisesti päällystettyjen natriumperkarbonaattien varastoinnin kesto mainituissa aineissa on parempi kuin varastoinnin kesto, joka saavutettiin ennestään tunnettujen päällystettyjen natriumperkarbonaattipartikkelien verrattavissa olevalla päällystemäärällä ja korkealla alku-O₂-pitoisuudella.

Keksinnön mukaisesti päällystettyä natriumperkarbonaattia sisältävät pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumukset koostuvat 1 - 99 paino-%:ista päällystettyä natriumperkarbonaattia ja loppumäärästä 100 paino-%:iin muista sellaista aineiden tavallisista komponenteista. Samalla kun natriumperkarbonaatin pitoisuus pesuaineissa ei yleensä ole yli 20 paino-%, se voi olla valkaisuaineissa ja puhdistusaineissa selvästi suurempi.

Keksinnön mukaisesti päällystetyt, natriumperkarbonaattia sisältävät pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumukset sisältävät mainitun aktiivihappiyhdisteen lisäksi tavallisen konsentraation sellaisille aineille tavallisia muita komponentteja. Muina komponentteina on mainittava erityisesti:

1. Pinta-aktiiviset aineet, jotka ovat kationisia, anionisia, ionittomia, amfoteerisiä tai amfolyyttisiä pinta-aktiivisia aineita.

2. Epäorgaaniset ja/tai orgaaniset pesuaineen rakenneaineet (Builder), joiden pääasiallinen vaikutus perustuu vedenkovuutta aiheuttavien metalli-ionien sitomiseen tai kompleksointiin, esimerkiksi zeoliitit, polyfosfaatit, aminopolyetikkahapot ja aminopolyfosfonihapot samoin kuin polyoksihiilihapot.

3. Alkaliset ja epäorgaaniset elektrolyytit, kuten esimerkiksi alkanoliamiinit ja silikaatit, karbonaatit ja sulfaatit.

4. Valkaisuaktivaattorit, jotka ovat N-asyyli-yhdisteitä ja O-asyyli-yhdisteitä, esimerkiksi tetra-asetyylietyleenidiamiinia (TAED).

5. Muita aineiden ainesosia voivat olla peroksidien stabilointiaineet, kuten erityisesti magnesiumsuolat, kerrostumanestoaineet, optiset kirkasteet, vaahdonestoaineet, entsyymit, desinfioimisaineet, korroosionestoaineet, hajusteet, väriaineet ja pH-arvon säätämiseen tarkoitettut aineet. Yksittäisten, aineluokkiin 1 - 5 kuuluvien yhdisteiden suhteen viitataan esimerkkejä varten DE-hakemusjulkaisuun 3 321 082, s. 14 - 30.

Keksinnön mukaisesti päällystetyillä natriumperkarbonaattipartikkeleilla on sekä sinällään että myös seoksena pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumusten kanssa yllättävän hyvä aktiivihappistabiilisuus. Tämä hyvä stabilointi saavutetaan yllättävällä tavalla päällysteainemäärällä alueella muutamista prosenteista, natriumperkarbonaatin

perusteella. Oli tosin tunnettua, että boorihapot, boraatit ja natriumperboraatti kehittävät päällystekomponentteina hyvän vaikutuksen, mutta keksinnön mukaisesti erikoisesti käytettävien perhappipitoisten booriyhdisteiden vaikutus on

5 kuitenkin suurempi kuin ennestään tunnettujen booriyhdisteiden vaikutus. Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa teknisesti yksinkertaisella tavalla: Perbooraksin ja muiden keksinnön mukaisesti käytettävien perhappipitoisten booriyhdisteiden hyvin suuren liukoisuuden vuoksi voidaan

10 saavuttaa tehokas päällystekerros yhdessä ainoassa prosessivaiheessa. Lisäksi vältetään suuttimen tukkeutumisesta johtuvat käyttöhäiriöt; sen lisäksi pidetään kuivaukseen käytetyn energian kulutus hyvin pienenä.

15 Keksintöä kuvataan edelleen seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Natriumperkarbonaattia, joka oli valmistettu saattamalla natriumkarbonaattia reagoimaan vetyperoksidin kanssa vesifaasissa ja jonka aktiivihappipitoisuus (O_2) oli

20 14,2 paino-%, päällystettiin sekoittimessa liuoksella, joka sisälsi perbooraksia, jolla oli yleinen kaava $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$:

Valmistetaan liuos päällystystä varten liuottamalla 100,2 g booraksia ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 115,4 g:aan 35-painoprosenttista vetyperoksidin vesiliuosta sekoittaen ja liuoksen

25 lämmitessä itsestään kohtuullisesti. Liuos sisältää 41 paino-% $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$:ta ja 2,2 paino-% H_2O_2 :ta; boorin ja aktiivihapen atomisuhde liuoksessa on 1:1,13.

1 500 g natriumperkarbonaattia suihkutetaan Pflugschar-laboratoriosekoittimessa 183 g:n kanssa edellä mainittua liuosta, ja kostea tuote kuivataan leijukerroskuivurissa 60 °C:ssa.

30

Päällystetyn natriumperkarbonaatin O_2 -pitoisuus: 14,4 paino-%; päällystetyn natriumperkarbonaatin booripitoisuus: 0,61 paino-%, laskettuna lisätystä $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$ -määrästä ja päällystetyn natriumperkarbonaatin perusteella.

35

Kaupalliseen zeoliittipitoiseen pesuainetornijauheeseen (Persil Supra TP) sekoitetun päällystetyn natriumperkarbonaatin - 15 paino-osaa päällystettyä natriumperkarbonaattia ja 85 paino-osaa pesuainetornijauhetta - O_2 -stabiilisuus seoksen kosteanlämpimässä varastoinnissa pesuainepakkauksissa käy ilmi taulukosta.

Esimerkki 2

Natriumperkarbonaattia (esimerkin 1 mukaista) suihkutettiin leijukerroskuivurissa perbooraksia ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) sisältävällä liuoksella ja kuivattiin samanaikaisesti.

Liuoksen valmistus liuottamalla booraksia 19,5-paino-%:iseen H_2O_2 -liuokseen. $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ -pitoisuus 31,2 paino-%; boori:aktiivihappi-atomisuhde 1:1. Liuos suihkutettiin kaksiainesuuttimen avulla leijukerroslämpötilassa 50 °C (kuivausilman sisääntulolämpötila 110 °C) perkarbonaatille. Suihkutusmäärä vastasi 5 paino-osaa perbooraksia/100 paino-osaa natriumperkarbonaattia; päällystetyn natriumperkarbonaatin O_2 -pitoisuus 14,2 paino-%. Pesuainejauheeseen sekoitetun päällystetyn natriumperkarbonaatin O_2 -stabiilisuus ilmenee taulukosta (pesuainetornijauhe ja sekoitussuhde kuten esimerkissä 1).

Esimerkki 3

Esimerkki 2 toistettiin sillä erolla, että suihku-liuos sisälsi perbooraksia, jolla oli kaava $Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$; pitoisuus 28,7 paino-%; boori:aktiivihappi-atomisuhde 1:1.

Päällystysmäärä 5 paino-%, natriumperkarbonaatin perusteella. Päällystetyn natriumperkarbonaatin O_2 -pitoisuus 14,0 paino-%. O_2 -stabiilisuus konepesujauheessa ilmenee jälleen taulukosta (konepesujauhe ja sekoitussuhde kuten esimerkissä 1).

Esimerkki 4

Sentrifugikostea natriumperkarbonaattia, joka on valmistettu saattamalla natriumkarbonaattia reagoimaan vetyperoksidin kanssa vesifaasissa natriumkloridin ja natriumheksametafosfaatin läsnä ollessa ja kiteyttämällä, jäl-

kikäsiteltiin sentrifugissa emäliuoksen erottamisen jälkeen perbooraksiliuoksella (33 paino-%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:n perusteella) pesun muodossa, ja kuivattiin seuraavaksi leijukerroskuivurissa. Lisätty $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -määrä vastasi 2,5 paino-%, natriumperkarbonaatin perusteella, booripitoisuus noin 0,3 paino-%. päällystetyn perkarbonaatin O_a -pitoisuus 14,2 paino-%. Varastoinninkesto ilmenee taulukosta.

Vertailuesimerkki 1

Natriumperkarbonaattia päällystettiin DE-patenttijulkaisun 2 800 916 menetelmällä 5 paino-%:illa ortoboorihappoa, natriumperkarbonaatin perusteella (mainitun DE-patenttijulkaisun esimerkille A6 analogisesti). Päällystetyn natriumperkarbonaatin O_a -pitoisuus 13,4 paino-%; booripitoisuus, päällystetyn natriumperkarbonaatin perusteella 0,83 paino-%. Stabiilisuustiedot pesuaineseoksessa varastoinnin ajalta ilmenevät seuraavasta taulukosta.

Vertailuesimerkki 2

Natriumperkarbonaattia suihkutettiin vesipohjaisella booraksiliuoksella (konsentraatio 35 paino-%) sekoittimessa (analogisesti esimerkille 1), jolloin suihkutettu booraksimäärä oli 5 paino-osaa 100 paino-osaan natriumperkarbonaattia; seuraavaksi kuivattiin 70 °C:ssa.

O_a -pitoisuus 13,5 paino-%; päällystetyn perkarbonaatin booripitoisuus: 0,55 paino-%, laskettuna lisätystä booraksista olettaen, että booraksi muuttui kuivattaessa $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:ksi.

Vertailuesimerkki 3

Natriumperkarbonaattia päällystettiin DE-patenttijulkaisun 2 810 379 mukaan natriumperboraatilla ja vesilasilla. Päällystysmäärä vastasi 6 paino-% natriumperboraattimonohydraattia ja 1 paino-% vesilasia. Päällystetyn natriumperkarbonaatin O_a -pitoisuus 14,3 paino-%; päällystetyn natriumperkarbonaatin booripitoisuus (laskettuna lisätystä $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ -määrästä) 0,62 paino-%. Stabiilisuustiedot pesuainekoostumuksessa ilmenevät taulukosta.

- Stabiilisuuden arvioimiseksi esimerkkien ja vertailuesimerkkien päällystettyä natriumperkarbonaattia varastoitettiin kulloinkin seoksena kaupallisen fosfaatittoman mutta zeoliittipitoisen konepesujauheen kanssa (Persil Supra TP) - sekoitussuhde 15:85 - suljetuissa pesuainepaketeissa (0,4 l) sääkaapissa vakio-olosuhteissa 30 °C:ssa ja 80-%:isessa suhteellisessa kosteudessa. Tulokset tavallisella tavalla alussa, ja 2, 4 ja 8 viikon varastoinnin jälkeen määritetyistä seosten aktiivihappipitoisuuksista ilmenevät taulukosta. Keksinnön mukaisesti päällystetyillä natriumperkarbonaattipartikkeleilla nähdään suunnilleen samalla booripitoisuudella parempi varastoinninkesto kuin boorihapolla, booraksilla tai perboraattimonohydraatilla päällystetyillä natriumperkarbonaattipartikkeleilla.

Taulukko (varastoinninkesto)

Esimerkki nro	Päällystysaine Määrä (paino-%)	Päällystetty natriumperkar- bonaatti Tilavuuspaino (g/l)	Absoluuttinen O_2 (paino-%) natriumperkarbonaatissa pesuainekoostumuksessa				Jäännös- O_2 (%) 8 viikon ku- luttua
			Alku	2 v.	4 v.	7 v.	
1	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 5 %	1 050	14,4	13,8	13,7	12,5	86,8
2	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 5 %	970	14,2	13,9	12,6	11,5	80,9
3	$Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ 5 %	990	14,0	13,3	12,9	11,2	80
4	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 2,5 %	920	14,2	13,9	12,8	10,9	76,7
Vertailu- esimerkit							
1	$B(OH)_3$ 5 %	970	13,4	12,7	11,3	8,3	61,9
2	$NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$ 5 %	960	13,5	12,3	11,9	9,6	71
3	$NaBO_2 \cdot H_2O$ 6 %	940	14,3	13,3	12,8	10,0	70

Patenttivaatimukset

1. Päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, jotka koostuvat ytimeistä, joka on oleellisesti natriumperkarbonaatista, ja päällysteestä, joka sisältää ainakin yhtä perhappipitoista booriyhdistettä, t u n n e t u t siitä, että perhappipitoisena booriyhdisteenä on läsnä yhtä tai useampaa reaktiotuotetta dialkalimetallitetra-
 5 raattien tai alkalimetallipentaboraattien reaktiosta vetyperoksidin vesiliuoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, t u n n e t u t siitä, että perhappipitoinen booriyhdiste päällysteessä on perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, jolloin
 15 n on kokonaisluku 1 - 4, erikoisesti 2 - 4, ja m on kokonaisluku 0 - 9, erikoisesti 0 - 2.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, t u n n e t u t siitä, että natriumperkarbonaattiin perustuva päällystemäärä on 1 - 10 paino-%, erikoisesti 2 - 6 paino-%.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaiset päällystetyt natriumperkarbonaattipartikkelit, t u n n e t u t siitä, että päällyste koostuu yli 50 paino-%:ista, erikoisesti yli 70 paino-%:ista vetyperoksidin reaktiotuotteita tetra- tai pentaboraatin kanssa ja alle
 25 50 paino-%:ista, erikoisesti alle 30 paino-%:ista muita stabiloivasti vaikuttavia yhdisteitä.

5. Menetelmä päällystettyjen natriumperkarbonaattipartikkelien valmistamiseksi, jotka koostuvat oleellisesti natriumperkarbonaattia olevasta ytimeistä, ja päällysteestä, joka koostuu yhdestä tai useasta päällystekomponentista, joista ainakin yksi on perhappipitoista booriyhdistettä, jossa menetelmässä oleellisesti natriumperkarbonaatista koostuville partikkeleille lisätään yhtä tai useaa
 30 päällystekomponentista, t u n n e t t u siitä, että per-

happipitoisena booriyhdisteenä käytetään yhtä tai useaa reaktiotuotetta dialkalimetallitetraboraatin tai alkalimetallipentaboraatin reaktiosta vesipitoisen vetyperoksidin kanssa.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystekomponenttien lisäämiseksi natriumperkarbonaattipartikkeleille käytetään yhtä tai useaa päällystekomponenttia sisältävää vesipohjaista liuosta, ja tulokseksi saadut kosteat partikkelit kuiva-

10 taan.

 7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään mainitun reaktion reaktiotuotteita sisältävää vesipohjaista liuosta, joka sisältää booria ja aktiivihapetta atomisuhteessa 1:0,2 -

15 1:1,5.

 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että boori:aktiivihappi-atomisuhde on 1:0,5 - 1:1,25.

 9. Jonkin patenttivaatimuksista 6 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä liuos sisältää perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, jossa n on kokonaisluku 1 - 4.

20

 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että n on yleisessä kaavassa kokonaisluku 2 - 4.

25

 11. Jonkin patenttivaatimuksista 6 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä liuos sisältää 20 - 50 paino-% perbooraksia, jolla on yleinen kaava $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, jossa n on kokonaisluku 2 - 4.

30 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä liuos sisältää 25 - 40 paino-% kaavan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ mukaista perbooraksia.

 13. Jonkin patenttivaatimuksista 5 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oleellisesti natriumperkarbonaatista koostuville partikkeleille suihkute-

35

taan perhappipitoista booriyhdistettä sisältävää vesipohjaista liuosta joko sekoittimessa tai leijupetilaitteessa, ja tulokseksi saadut kosteat partikkelit kuivataan samanaikaisesti tai seuraavaksi 30 - 90 °C:ssa.

- 5 14. Pesu-, puhdistus- ja valkaisuainekoostumukset, tunnetut siitä, että ne sisältävät jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaisia natriumperkarbonaattipartikkeleita tai on saatu jonkin patenttivaatimuksista 4 - 13 mukaisesti.