

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C01B 15/10	(45) 공고일자 2002년07월02일
	(11) 등록번호 10-0308473
	(24) 등록일자 2001년08월29일
(21) 출원번호 10-1995-0704418	(65) 공개번호 특1996-0701801
(22) 출원일자 1995년10월10일	(43) 공개일자 1996년03월28일
번역문제출일자 1995년10월10일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP1994/00576	(87) 국제공개번호 WO 1994/24044
(86) 국제출원일자 1994년02월28일	(87) 국제공개일자 1994년10월27일
(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 대한민국 노르웨이 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 EA 유라시아특허 : 벨라루스 러시아 EP 유럽특허 : 핀란드	
(30) 우선권주장 P4311944.1 1993년04월10일 독일(DE)	
(73) 특허권자 대구사 (악티엔)게젤샤프트 볼커 버그달 독일 60311 프랑크푸르트(마인) 바이스프라우엔슈트라쎄 9	
(72) 발명자 비르기트베르취-프랑크 독일연방공화국데-79618라인펠덴쉐펠슈트라쎄4체 클라아스-위르겐클라젠 독일연방공화국데-63579프라이게리히트암질버베르크19체 토마스리저 독일연방공화국데-63457하나우트로이에너슈트라쎄1 클라우스윌러 독일연방공화국데-63594하셀로트인덴슈툼펜11 마르팅베버스도르프 독일연방공화국데-63571겔른하우젠카펠러슈트라쎄22	
(74) 대리인 이병호	

심사관 : 허수준

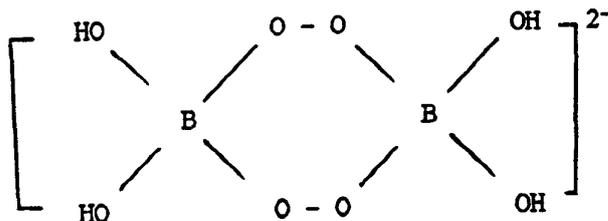
(54) 피복된 과탄산나트륨 입자, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물

명세서

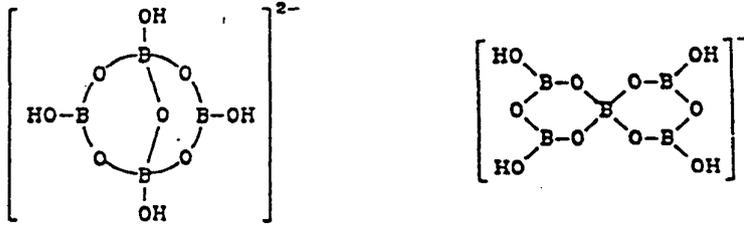
- <1> 본 발명은 피막이 과탄산나트륨에 높은 저장 안정성을 부여하는 과산소 함유 붕소 화합물들 함유하는 피복된 과탄산나트륨 입자에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 하나 이상의 피막 성분을, 더욱 특히 이들을 함유하는 수용액의 형태로, 피복시킬 과탄산나트륨에 도포함으로써 피복된 과탄산나트륨 입자를 제조하는 방법과 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자를 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물에 관한 것이다.
- <2> 과탄산나트륨($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)은 세제, 표백제 및 세정제 속에서 활성 산소성분으로서 사용된다. 습한 환경 및 각종 세제와 세정제 성분들의 존재하의 불충분한 저장 안정성의 관점에서 과탄산나트륨은 활성산소(O_a)의 손실에 대해 안정화되어야 한다. 안정화의 주요 원리는 과탄산나트륨 입자를 안정화 성분의 피막으로 감싸는 것이다. 따라서, 과탄산나트륨을 파라핀 또는 폴리에틸렌 글리콜로 피복시킬 수 있음은 공지되어 있다. 불행하게도 이러한 방식으로는 장기간의 충분한 안정성이 성취되지 않는 이외에 수용해도가 바람직하지 않게 감소된다. DE-OS 제26 52 716호에 제안된 바와 같이 심지어 알칼리 금속 규산염 피막의 과탄산나트륨 입자에 대한 도포는 충분한 안정화를 유도하지 못하고, 또한 원하지 않는 함량의 불용성 성분을 도입시킨다. DE-OS 제24 17 572호와 DE-OS 제26 22 610호로부터 공지된 방법에 있어서, 황산나트륨과 탄산나트륨 또는 황산나트륨, 탄산나트륨 및 규산나트륨이 피막 성분으로서 사용된다. 이러한 방법에 있어서, 피막 성분의 용액을 유동상 건조기 속에서 과탄산나트륨 입자에 분무한다. 충분한 안정화를 위해 다량의 피막 물질이 요구되며, 이에 따라 활성산소 함량에 있어서의 상당히 큰 감소를 유발한다.
- <3> DE-PS 제28 00 916호로부터 메타붕산, 오르토붕산 및 테트라붕산으로 이루어진 그룹으로부터의 하나 이상의 붕소 화합물을 함유하는 피막 물질이 과탄산나트륨을 안정화시키기 위해 사용될 수 있음이 공지되어 있지만, 이러한 방식으로 얻은 안정화 효과는 DE-OS 제33 21 082호의 비교 실시예에서 나타난 바와 같이 불충분한 것으로 기술되어 있다. 대신에 붕산나트륨을 함유하는 외피를 갖는 과탄산나트륨이 유리한 것으로 기재되어 있다. 그러나, 본 발명의 발명자들이 DE-OS 제33 21 082호의 실시예를 수행하는 경우 발견되는 바와 같이, 붕산염과 임의로, 충분한 안정성을 성취하기 위한 기타의 피막성분은 안정화되는 과탄산나트륨의 이용가능한 활성 산소 함량이 항상 14중량% 미만인 되도록 하는 양으로 피막에 존재해야 한다. 붕산염을 사용하여 안정화시키는 추가의 개선 방법이 EP-A 제0 487 256호에 기재되어 있지만 여

기에 기술된 피복 공정은 2단계 이상을 포함하므로 기술적으로 복잡하다.

- <4> 결국, DE-AS 제24 58 326호에는 심지어 세정제와의 혼합물 속에서도 순수한 생성물의 저장 안정성이 증가된 과탄산나트륨의 안정화 방법이 기술되어 있다. 당해 방법에 있어서, 과탄산나트륨은 과붕산나트륨 분말이 첨가된 소수성 액체 유기 화합물로 피복된다. 이러한 방법은 보다 잘 취급하기 위해서 저급 알콜로 희석시켜야만 하는 소수성 액체 유기 화합물의 사용을 요하는 단점이 있다. 또한, 사용되는 피막 화학물질의 양이 과탄산나트륨을 기준으로 하여, 과붕산나트륨 5 내지 20중량%와 소수성 유기 화합물 5 내지 10중량%로서 매우 높다.
- <5> 과탄산나트륨 코어와 일반식 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 과붕산나트륨(여기서, n은 3 미만이다)의 피막으로 이루어진 피복된 과탄산나트륨 입자는 DE-PS 제26 51 442호에 공지되어 있다. DE-PS 제27 12 139호에 따르면, 피막은 규산나트륨과 기타의 수결합성 물질을 추가로 함유할 수 있다. 피복된 과탄산나트륨 입자를 제조하기 위해, 우선 과탄산나트륨을 과탄산나트륨이 4수화물로 전환되지 않도록 하는 양의 물 또는 무수 규산나트륨 용액으로 습윤시킨 다음, 수성 과붕산나트륨으로 도포한다. 위에서 기술한 방법의 추가의 개선 방법이 DE-PS 제28 10 379호에 기재되어 있고 40 내지 60°C의 용액 1ℓ 당 과탄산나트륨 4수화물 50 내지 500g을 함유하는 과붕산나트륨 수용액과 규산나트륨 용액을 사용하여 과탄산나트륨에 분무한 다음 도입된 물을 완전히 또는 부분적으로 제거함을 포함한다.
- <6> 지금까지 공개되지 않은 독일연방공화국 특허권 제P 43 06 399.3호에 기재된 바와 같이, 위에서 기술한 방법은 모액을 적어도 부분적으로 분리한 후 과붕산나트륨($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)을 함유하는 용액을 사용하는 습식 방식으로 제조된 과탄산나트륨을 고체/액체 분리기에서 세척함으로써 상당히 단순화시킬 수 있다. 소량의 피복물이 필요치지만, 과탄산나트륨을 전형적인 제올라이트 함유 세제 타워(tower) 분말과 혼합하여 저장하는 경우 높은 활성 산소 안정성이 성취된다.
- <7> 과붕산염 1수화물 또는 4수화물을 함유하는 피막은 과탄산나트륨 입자의 활성 산소 함량이 거의 영향을 받지 않는다는 점에서 붕산염 또는 붕산을 함유하는 과탄산나트륨 피막보다 유리하다.
- <8> 본 발명의 목적은 신규한 과산소 함유 붕소 화합물을 사용하여 과탄산나트륨의 안정화를 추가로 개선시키는 것과 동일한 붕소 함량에 대해 세제 성분과 혼합하여 저장시 과붕산염 함유 피막을 갖는 공지된 과탄산나트륨 입자보다 높은 활성 산소 안정성을 보장할 수 있는 신규한 피복된 과탄산나트륨 입자를 제공하는 것이다.
- <9> 따라서, 본 발명은 필수적으로 과탄산나트륨으로 이루어진 코어와 하나 이상의 과산소 함유 붕소 화합물을 함유하는 피막으로 피복된 과탄산나트륨 입자로서, 과산소 함유 붕소 화합물이 디알칼리 금속 4붕산염 또는 알칼리 금속 5붕산염과 수성 과산화수소와의 반응으로부터의 반응 생성물임을 특징으로 하는 피복된 과탄산나트륨 입자에 관한 것이다.
- <10> 피복된 입자의 코어는 필수적으로 과탄산나트륨으로 이루어진다. "필수적으로"는 과탄산나트륨이 이미 제조로부터, 예를 들면, 소다 및 소량의 염화나트륨, 및 결정화 지연제(예: 메타포스페이트 또는 폴리카복실산) 및 통상적인 안정화제(예: 마그네슘염과 규산나트륨)와 같은 제2 성분을 함유할 수 있음을 의미한다. 또한, 용어 "필수적으로"는, 예를 들면, 포스포네이트, 포스페이트, 소다, 몰유리, 마그네슘염, 아미노카복실레이트 및 아미노포스포네이트로 이루어진 그룹중에서 선택되는 안정화 성분과 중합성 하이드록시카복실레이트로 이루어진 피막을 이미 함유하는 과탄산나트륨을 포함한다. 원칙적으로, 이미 존재하는 임의의 피막 성분은 심지어 공지된 붕소 화합물일 수 있지만 이는 붕소 함량이 낮은 피복된 과탄산나트륨 입자를 제조하고자 하는 경우 적합하지 않을 것 같다.
- <11> 본 발명에 따르는 방법에 사용되는 과탄산나트륨은 표준 공정으로 제조될 수 있다. 특히, 표준 제조공정은 소다와 과산화수소를 수성상으로 반응시키고 과탄산나트륨을 결정화시키는 소위 습식 공정; 소다와 과산화수소를 함유하는 수용액을 유동상 건조기에서 과탄산나트륨 입자에 분무하는 소위 분무 공정; 및 진한 과산화수소 용액을 무수 소다와 반응시키는 소위 건식공정을 포함한다. 바람직한 경우, 표준 제조공정 후에 표준 피복공정이 수행될 수 있다.
- <12> 안정화 외피에 있어서, 본 발명에 따르는 피복된 과탄산나트륨 입자는, 디알칼리 금속 4붕산염 또는 알칼리 금속 5붕산염과 수성 과산화수소와의 반응으로부터 생성되고 상응하게 피복된 과탄산나트륨 입자의 표준 건조 조건하에 물을 완전히 또는 부분적으로 제거한 과산소 함유 반응 생성물을 함유한다. 건조와 물 제거 단계는 용융공정에 수반될 수 있다.
- <13> 생성되는 과산소 함유 붕소 화합물이 과산화수소와 4붕산염 또는 5붕산염과의 순수한 부가물인지 또는 구조원소 $-\text{B}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 또는 $-\text{B}-\text{O}-\text{O}-\text{B}-$ 를 함유하는 화합물인지의 여부는 아직까지 공지되지 않았다. 심지어 과산소 함유 4붕산염과 5붕산염이 제조와 관련된 건조공정 도중에 부분적으로 불균형화되어 소위 과붕산나트륨 1 수화물로부터 공지된 다음 구조식의 원소를 함유하는 과붕산염과 붕산은 피막중에 서로 나란히 존재할 수 있다:



- <15> 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition (1985), Vol. 44. 270]에 따르면, 위에서 언급한 과산소 함유 붕소 화합물의 제조에 사용되는 4붕산염과 5붕산염의 음이온 구조는 다음과 같다:



- <17> 4붕산염과 5붕산염은 리튬, 나트륨, 칼륨을 양이온으로서 함유하며, 나트륨이 바람직하다.
- <18> 바람직한 피복된 과탄산나트륨 입자는 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (여기서, n 은 1 내지 4의 정수이고 m 은 0 내지 9의 정수이다)에 상응하는 소위 퍼보랙스(perborax)를 피막층의 과산소 함유 붕소 화합물로서 함유한다. 4붕산염 1mol당 과산화수소 2 내지 4mol 및 물 0 내지 2mol이 결합되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 양태에 있어서, 피막은 필수적으로 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 함유한다.
- <19> 특히 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 에 상응하는 퍼보랙스와 같은, 본 발명에 따르는 과산소 함유 붕소 화합물 이외에, 피막은 균일한 분포로, 예를 들면, 이미 서문에서 언급한 바와 같은 기타 공지된 안정화 피막 성분을 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 경우, 본 발명에 따르는 피막은, 본 발명에 따라 사용되는 과산소 함유 붕소 화합물 이외에 기타 안정화제를 함유하는 기타의 층과 임의로 통상적인 세제 및 세정 조성물(예: 제올라이트)의 개별 성분을 함유하는 기타의 층으로 도포될 수 있다. 이러한 추가의 층은 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자에 표준 방법, 즉 특히 분무, 혼합 및 과립화 공정으로 도포될 수 있다.
- <20> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는 피막 물질을 다양한 양으로 함유할 수 있다. 과탄산나트륨을 기준으로 하여 1 내지 30중량% 이상의 양이 가능하지만, 1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 6중량%의 피막 물질이 사실상 유리한 것으로 입증되었다. 한편, 이러한 제한된 양은 통상적인 세제, 세정제 및 표백제 조성물의 존재하에 습한 조건에서 저장하는 동안 활성 산소의 손실에 대해 과탄산나트륨의 충분한 안정화를 제공하는 한편, 피복된 과탄산나트륨의 붕소 함량을 낮게 유지한다.
- <21> 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 과탄산나트륨 입자의 단층 또는 다층 피막은 과산화수소와 4붕산염 또는 5붕산염과의 반응 생성물 이외에 기타 피막 성분을 함유할 수 있다. 유리하게는, 전체적으로 피막은 과산화수소와 4붕산염 또는 5붕산염과의 반응 생성물 50중량% 이상, 특히 70중량% 이상과 기타 안정화 화합물 50중량% 미만, 특히 30중량% 미만을 함유한다. 본 발명에 따라 사용되는 과산소 함유 붕소 화합물 안을 필수적으로 함유하는 단층 피막으로 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는 동일한 붕소 함량에도 불구하고 표준 과붕산염 단독으로 사용되는 경우에는 성취되지 않는, 세제 타워 분말의 존재하에 매우 고도의 저장 안정성을 나타낸다. 이는 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 의 퍼보랙스가, 예를 들어 과붕산나트륨 일수화물보다 그 자체로서 덜 안정하기 때문에 매우 놀라운 것이다.
- <22> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는, 하나 이상의 과산소 함유 붕소 화합물과, 필요한 경우, 기타의 피막 성분, 바람직하게는 피막 성분을 함유하는 수용액을 사용하여 필수적으로 과탄산나트륨으로 이루어진 입자에 도포하고, 필요한 경우, 습윤 입자를 건조시킴으로써 수득될 수 있다. 공정은 디알칼리 금속 4붕산염 또는 알칼리 금속 5붕산염과 수성 과산화수소와의 반응으로부터의 하나 이상의 반응 생성물이 과산소 함유 붕소 화합물로서 사용됨을 특징으로 한다.
- <23> 피막 성분은 하나 이상의 수용액 형태로 과탄산나트륨 입자에 도포하는 것이 바람직하다. 4붕산염 또는 5붕산염과 과산화수소와의 반응으로부터의 반응 생성물을 직접 사용하는 것이 가장 양호하다.
- <24> 바람직한 경우, 활성 산소를 함유하는 붕소 화합물은 존재하는 물의 부분적인 증발 또는 완전 증발에 의해 더욱 진한 용액의 형태로 또는 심지어 고체로서 반응 혼합물로부터 회수될 수 있고 그 자체로서 본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있다. 반응 혼합물은 목적하는 농도의 과산소 함유 붕소 화합물이 유지되는 방식으로 직접 제조되는 것이 가장 양호하다. 4붕산염 또는 5붕산염과 과산화수소와의 반응 생성물의 높은 용해도로 인해 매우 진한 과산소 함유 붕소 화합물 용액이 수득된다. 이와 같은 용액은, 이들을 분무 노즐을 통해 과탄산나트륨 입자에 도포하는 경우, 분무 노즐이 차단되지 않으므로 부작용이 일어나지 않는 이점이 있다. 동시에, 건조공정시 단지 소량의 물을 제거해야 한다. 반응 혼합물의 제거에 있어서, 반응물은 붕소 대 활성 산소의 원자비가 1:0.2 내지 1:1.5가 되도록 하는 양으로 사용된다. 그러나, 붕소 대 활성 산소의 원자비는 1:0.5 내지 1:1.25가 바람직하고 1:사실상 1의 원자비가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 양태에 있어서, 과탄산나트륨 입자에 도포할 용액은 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ 의 퍼보랙스(여기서, n 은 1 내지 4, 바람직하게는 2 내지 4, 보다 바람직하게는 약 4이다)를 함유한다. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 를 함유하는 용액이 사용되는 경우, 용액은 붕소 대 활성 산소의 원자비 약 1:1.05 내지 1.15에 상응하는 약간 과량의 과산화수소를 추가로 함유하는 것이 유리하다. 이러한 용액은 보랙스를 교반하면서 과산화수소 수용액에 도입함으로써 용이하게 수득할 수 있다. 예를 들면, 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 퍼보랙스(여기서, n 은 2 내지 4의 정수이다)를 20 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 40중량% 함유하는 용액은 본 발명에 따르는 방법에 대해서도 이러한 방식으로 제조될 수 있다.
- <25> 본 발명에 따라 사용되는 과산소 함유 붕소 화합물은 필수적으로 과탄산나트륨으로 이루어진 입자에 연속적으로 또는 불연속적으로 표준방법에 의한 하나 이상의 단계로 도포될 수 있다. 피복되는 입자는 무수상태이거나 제조공정으로부터 잔류 수분을 함유할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 심지어 원심 습윤(centrifuge-moist) 과탄산나트륨 또는 부분적으로 건조된 과탄산나트륨을 사용할 수도 있다. 본 발명에 따르는 피복된 과탄산나트륨 입자는 표면 습윤성 과탄산나트륨과 분말 형태의 퍼보랙스를 혼합하고, 필요한 경우, 연속적으로 건조시켜 제조할 수 있다. 그러나, 피막 성분의 용액을 과탄산나트륨 입자에 도포하는 것이 더욱 유리하다. 적합한 방법은, 예를 들면, 동시에 혼합하면서 용액을 입자에 분무하는 방법이고, 적합한 혼합기는, 예를 들면, 분무 혼합기(예: 회전식 튜브), 텀블혼합기, 팬 과립화기이다.

또 다른 양태에 있어서, 습식공정으로 제조된 과탄산나트륨을 세척 설비, 예를 들면, 고체/액체 분리기에 서 본 발명에 따르는 과산화수소 함유 붕소 화합물을 함유하는 수용액으로 처리하고, 이렇게 처리한 생성물을 과량의 용액은 제거한 후 건조시킨다. 이러한 양태는 지금까지 공개되지 않은 독일 연방공화국 특허원 제 P 43 06 399.3호에 따르는 양태에 상응하지만, 과탄산나트륨($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)을 함유하는 용액이 선행 특허 원에 따르는 방법에 사용된다. 본 발명에 따르는 방법중 특히 유리한 실시양태에 있어서, 수용액은 입자가 유동상태로 유지되는 유동상으로 피복될 입자에 분무한다. 분무된 용액으로 습윤된 입자를 동시에 또는 연속적으로 건조시킨다. 유동상 설비를 사용하는 경우, 분무 및 건조는 유동화를 위한 건조 온도로 가열된 공기를 사용하여 동시에 수행될 수 있다.

<26> 본 발명에 따라 사용되는 과산화수소 함유 붕소 화합물과 임의로 기타의 피막 성분을 함유하는 용액은 분무공정중 실온 또는 약 60°C 이하의 온도에서 존재할 수 있다. 특히 매우 진한 용액을 사용하는 경우, 이들을 30 내지 50°C 로 가열하는 것이 가장 양호하다. 사용되는 용액이 4붕산염 또는 5붕산염과 과산화수소로부터 제조되는 경우, 사용되기 직전의 용액의 온도는 용액의 가열 및 반응의 가열 효과에 대략 언급한 범위일 수 있다. 반응물로부터 용액을 제조하는 대신, DE-PS 제 548 432호에서 언급한 바와 같이 실험식이 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 인 퍼보렉스를 물에 용해시켜 제조할 수 있고; 1kg 이하의 퍼보렉스는 실온에서 물 1l 에 용해시킬 수 있다.

<27> 분무에 의해 수득되는 습윤 피복된 과탄산나트륨은 과탄산나트륨의 건조시 통상적으로 적용되는 조건하에 건조된다. 따라서, 건조 온도의 범위는 30 내지 90°C , 바람직하게는 50 내지 80°C , 보다 바람직하게는 50 내지 70°C 이다. 건조 온도는 건조되는 입자의 온도로 이해된다. 따라서, 공정이 유동상 건조기속에서 수행되는 특히 바람직한 양태에 있어서, 유동상 온도는 위에서 언급한 온도 범위이다. 따라서, 무수 기체가 유동상 건조기에 도입되는 온도는 유동상 온도보다 높을 수 있다.

<28> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는 세제, 세정제 및 표백제 조성물중의 표백 성분으로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자를 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물은 이에 존재하는 과탄산나트륨의 저장 안정성이 예상치 못하게 높은 점을 특징으로 하므로, 전형적인 조건하에 당해 조성물의 저장시 활성 산소가 매우 점진적으로 손실될 뿐이다. 언급한 조성물중의 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨의 저장 안정성은 동등한 양의 피막물질과 높은 출발 O_2 함량의 공지된 피복된 과탄산나트륨 입자를 사용하여 수득되는 정도를 능가한다.

<29> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨을 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물은 피복된 과탄산나트륨 1 내지 99 중량%와 잔여량(100 중량%가 되게 하는 양)의 당해 조성물의 기타 통상적인 성분으로 이루어진다. 세제중의 과탄산나트륨의 함량은 일반적으로 20 중량%를 초과하지 않는 반면, 표백 및 세정 조성물에 있어서는 매우 높을 수 있다.

<30> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨을 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물은 위에서 언급한 활성 산소 화합물 이외에 당해 조성물의 기타 통상적인 성분을 통상적인 농도로 함유한다. 당해 기타 성분은, 특히

<31> 1. 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 및 양쪽 전해질성 계면활성제의 그룹으로부터의 계면활성제;

<32> 2. 주요 기능이 물의 경도에 영향을 끼칠 수 있는 금속 이온을 격리시키거나 착화시키는, 예를 들면, 제올라이트, 폴리포스페이트, 아미노폴리아세트산, 아미노폴리포스폰산 및 폴리옥시카복실산인 무기 및/또는 유기 증강제;

<33> 3. 예를 들면, 알칸올아민 및 규산염, 탄산염 및 황산염과 같은 알칼리성 전해질과 무기 전해질;

<34> 4. 예를 들면, 테트라아세틸 에틸렌디아민(TAED)과 같은 N-아실 화합물과 O-아실 화합물의 그룹으로부터의 표백 활성화제;

<35> 5. 특히 마그네슘염과 같은 과산화물에 대한 안정화제, 재침착 억제제, 형광 증백제, 발포 억제제, 효소, 살균제, 부식 억제제, 방향제, 염료 및 pH 조절제일 수 있는 기타의 성분을 포함한다. 위의 1 내지 5 의 부류에 속하는 개별 화합물에 대한 세부사항은, 예를 들면, DE-OS 제33 21 082호(page 14 내지 30)를 참조할 수 있다.

<36> 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는 놀랍게도 그 자체로서 및 세제, 세정제 및 표백제 조성물과의 혼합물로서 높은 활성 산소 안정성을 나타낸다. 이러한 고도의 안정성은 놀랍게도 과탄산나트륨을 기준으로 하여 수 퍼센트의 피막 재료량으로 성취된다. 붕산, 붕산염 및 과탄산나트륨은 피막 성분으로서 매우 효과적인 것으로 공지되어 있지만, 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 과산화수소 함유 붕소 화합물의 효과는 공지된 붕소 화합물의 효과를 능가한다. 본 발명에 따르는 방법은 매우 단순하게 수행될 수 있으며, 본 발명에 따라 사용되는 퍼보렉스와 기타의 과산화수소 함유 붕소 화합물의 매우 높은 용해도로 인해 유효한 피막층을 단일 공정 단계로 수득할 수 있다. 또한, 노즐의 차단에 원인이 되는 부작용이 없다. 또한, 건조를 위한 에너지 소모를 매우 낮게 유지한다.

<37> 본 발명은 다음 실시예로 설명된다.

<38> 실시예 1

<39> 수성상의 소다와 과산화수소와의 반응으로 제조되고 활성 산소 함량(O_2)이 14.2 중량%인 과탄산나트륨을 혼합기 속에서 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 에 상응하는 퍼보렉스를 함유하는 용액으로 피복시킨다.

<40> 보렉스($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 100.2g 을 교반 및 온화하게 자연적으로 가열하면서 35 중량%의 과산화수소 수용액 115.4g 에 용해시켜 피복액을 제조한다. 용액은 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ 41 중량%와 H_2O_2 2.2 중량%를 함유한다. 용액중의 붕소 대 활성 산소의 원자비는 $1:1.13$ 이다.

- <41> 과탄산나트륨 1500g에 실험실용 보습 혼합기(poloughshare mixer)속에서 위에서 언급한 용액 183g을 분무하고 습윤 생성물을 60℃ 유동상 건조기에서 건조시킨다.
- <42> 피복된 과탄산나트륨을 기준으로 하여 도포된 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2의 양으로부터 계산된 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 14.4중량%이고 피복된 과탄산나트륨의 붕소함량은 0.61중량%이다. 세제 팩 속의 습한 조건하에 혼합물을 저장하는 동안 시판중인 제올라이트 함유 세제 타워 분말[퍼실 수프라 티피 (Persil Supra TP). 피복된 과탄산나트륨 15중량부와 타워 분말 85중량부]에 첨가된 피복된 과탄산나트륨의 O_a 안정성을 표에 나타낸다.
- <43> 실시예 2
- <44> 과탄산나트륨(실시예 1에 따름)에 퍼보렉스($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2) 함유 용액을 분무하고 동시에 유동상 건조기에서 건조시킨다.
- <45> 용액은 보렉스를 H_2O_2 용액 19.5중량%에 용해시켜 제조한다. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 함량은 31.2중량%이고 붕소 대 활성 산소의 원자비는 1:10이다. 용액은 유동상 온도 50℃(무수 공기의 도입온도 110℃)에서 2성분 노즐을 통해 과탄산염에 분무된다. 분무량은 과탄산나트륨 100중량부당 퍼보렉스 5중량부에 상응하고, 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 14.2중량%이다. 세제분말에 첨가되는 피복된 과탄산나트륨의 O_a 안정성을 표에 나타낸다(타워 분말과 혼합비는 실시예 1에서와 같다).
- <46> 실시예 3
- <47> 실시예 2를 반복하지만 분무 용액이 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2의 퍼보렉스를 28.7중량%의 함량으로 함유하고 붕소 대 활성산소의 원자비가 1:10이라는 점에서 차이가 있다.
- <48> 피복량은, 과탄산나트륨을 기준으로 하여, 5중량%이다. 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 14.0중량%이다. 세제분말 속에서 O_a 안정성도 표에 나타낸다(분말과 혼합비는 실시예 1에서와 같다).
- <49> 실시예 4
- <50> 원심 습윤 과탄산나트륨(염화나트륨과 나트륨 핵사메타포스페이트의 존재하에 수성상의 소다와 과산화수소와의 반응 및 결정화로 제조)을, 모액을 제거한 후, 퍼보렉스 용액($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 기준으로 하여 33중량%)으로 세척함으로써 원심분리기에서 후처리한 다음, 유동상 건조기로 건조시킨다. 도포되는 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 양은, 과탄산나트륨을 기준으로 하여, 2.5중량%에 상응한다. 붕소 함량은 약 0.3중량%이다. 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 14.2중량%이다. 저장 안정성을 표에 나타낸다.
- <51> 대조실시예 1
- <52> DE-PS 제28 00 916호(이 문헌의 실시예 A6 참조)에 따르는 공정에 의해 과탄산나트륨을 기준으로 하여 오르토붕산 5중량%로 과탄산나트륨을 피복시킨다. 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 13.4중량%이고, 붕소 함량은 과탄산나트륨을 기준으로 하여 0.83중량%이다. 세제 혼합물로 저장하는 동안 안정성에 관한 데이터를 표에 나타낸다.
- <53> 대조실시예 2
- <54> 혼합기(실시예 1에서와 동일)속에서 과탄산나트륨에 보렉스 수용액(농도 35중량%)을 분무하는데, 분무되는 보렉스의 양은 과탄산나트륨 100중량부당 5중량부이다.
- <55> O_a 함량은 13.5중량%이고, 건조 동안 보렉스가 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로 전환되는 경우에 도포되는 보렉스로부터 계산되는 피복된 과탄산나트륨의 붕소 함량은 0.55중량%이다.
- <56> 대조실시예 3
- <57> BE-PS 제28 10 379호에 따라 과탄산나트륨을 과붕산나트륨과 물유리로 피복시킨다. 피복량은 과붕산나트륨 1수화물 6중량%와 물유리 1중량%에 상응한다. 피복된 과탄산나트륨의 O_a 함량은 14.3중량%이고 피복된 과탄산나트륨의 붕소 함량(도포된 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 양으로부터 계산됨)은 0.62중량%이다. 세제 조성물 속에서의 안정성 데이터를 표에 나타낸다.
- <58> 안정성을 평가하기 위해, 실시예와 대조실시예의 피복된 과탄산나트륨을 인산염은 함유하지 않지만 제올라이트를 함유하는 시판중인 세제 타워 분말[퍼실 수프라 티피]과의 혼합물(혼합비 15:85)로 30℃/80%의 일정한 상대습도의 챔버속에 위치한 밀봉된 세제 팩(0.4ℓ)에 저장한다. 개시 및 2주, 4주 및 8주 동안 저장한 후에 통상적인 방식으로 수행된 혼합물의 활성산소 측정 결과를 표에 나타낸다. 사실상 동일한 붕소 함량에 대해 본 발명에 따라 피복된 과탄산나트륨 입자는 붕산, 보렉스 또는 과붕산염 1수화물로 피복된 과탄산나트륨 입자보다 높은 저장 안정성을 나타낸다.

표 (지장 안정성)

실시에 번호	피부물질의 양(중량%)	과탄산나트륨의 별크밀도 (g/l)	제제				8주 후 잔류성 O ₂ (%)
			과탄산나트륨의 중성물중의 게시	과탄산나트륨의 2주 후	O ₂ 절대 4주 후 함량(중량%)	8주 후	
1	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O 5%	1050	14.4	13.8	13.7	12.5	86.8
2	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O 5%	970	14.2	13.9	12.6	11.5	80.9
3	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O 5%	990	14.0	13.3	12.9	11.2	80
4	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O 2.5%	920	14.2	13.9	12.8	10.9	76.7
대조 실시에							
CE 1	B(OH) ₃ 5%	970	13.4	12.7	11.3	8.3	61.9
CE 2	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O 5%	960	13.5	12.3	11.9	9.6	71
CE 3	NaBO ₂ · H ₂ O 5%	940	14.3	13.3	12.8	10.0	70

(57) 청구의 범위

청구항 1

과탄산나트륨으로 이루어진 코어와 하나 이상의 과산소 함유 불소 화합물을 함유하는 피막으로 이루어진 피복된 과탄산나트륨 입자로서, 과산소 함유 불소 화합물이 디알칼리 금속 4불산염 또는 알칼리 금속 5불산염과 수성 과산화수소와의 반응으로부터의 반응 생성물임에 의해 형성된 과탄산나트륨 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 피막 속의 과산소 함유 붕소 화합물이 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 퍼보렉스(여기서, n 은 1 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 9의 정수이다)임을 특징으로 하는 피복된 과탄산나트륨 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 피막의 양이, 과탄산나트륨을 기준으로 하여, 1 내지 10중량%임을 특징으로 하는 피복된 과탄산나트륨 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 피막이 과산화수소와 4붕산염 또는 5붕산염과의 반응 생성물 50중량% 이상과 기타 안정화 화합물 50중량% 미만으로 이루어짐을 특징으로 하는 피복된 과탄산나트륨 입자.

청구항 5

하나 이상의 피막 성분 및 과탄산나트륨으로 이루어진 입자에 도포함으로써, 과탄산나트륨으로 이루어진 코어와 하나 이상의 과산소 함유 붕소 화합물을 포함하는 하나 이상의 피막 성분으로 이루어진 피막으로 피복된 과탄산나트륨 입자를 제조하는 방법에 있어서,

과산소 함유 붕소 화합물로서 디알칼리 금속 4붕산염 또는 알칼리 금속 5붕산염과 수성 과산화수소와의 반응으로부터의 반응 생성물이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 하나 이상의 피막 성분을 함유하는 수용액이 피막 성분을 과탄산나트륨 입자에 도포하는 데 사용되고 생성된 습윤 입자가 건조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 붕소 및 활성 산소가 원자비 1:0.2 내지 1:1.5로 존재하는 반응 생성물을 함유하는 수용액이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 붕소 대 활성 산소의 원자비가 1:0.5 내지 1:1.25 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 사용되는 용액이 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ 의 퍼보렉스(여기서, n 은 1 내지 4의 정수이다)를 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, n 이 2 내지 4의 정수임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 사용되는 용액이 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ 의 퍼보렉스(여기서, n 은 2 내지 4의 정수이다)를 20 내지 50중량% 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 사용되는 용액이 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ 의 퍼보렉스를 25 내지 40중량% 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 과산소 함유 붕소 화합물을 함유하는 수용액이 혼합기 또는 유동상 건조기에서 과탄산나트륨으로 이루어진 입자에 분무되는 동시에 또는 분무된 후에 30 내지 90°C에서 건조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 따르는 피복된 과탄산나트륨 입자를 함유하는 세제, 세정제 및 표백제 조성물.

요약

저장 수명을 증가시키기 위해 피복된 입자의 형태로 세제 및 세정제에 종종 사용되는 과탄산나트륨이 기재되어 있다. 본 발명에 의해 제안되는 바와 같이 피복된 과탄산나트륨 입자는 디알칼리 금속 4붕산염 또는 알칼리 금속 5붕산염과 수성 과산화수소와의 반응 생성물을 함유하는 피막을 갖는다. 바람직한 피막성분은 일반식 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ (여기서, n 은 1 또는 4이다)의 퍼보렉스 화합물이다. 피복된 과탄산나트륨 입자는 특정 반응 생성물을 함유하는 용액을 사용하여 과탄산염 입자를 피복함으로써 제조된다. 본 발명에 의해 제안되는 바와 같이 피복된 과탄산나트륨 입자를 함유하는 세제, 표백제 및 세정제는 저장 수명이 매우 긴 점이 특징이다.