

# 公 告 本

|      |               |
|------|---------------|
| 申請日期 | 87 年 9 月 15 日 |
| 案 號  | 87115373      |
| 類 別  |               |

A4  
C4

512173

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|             |               |                                                                                                                                                                |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 漂白用活化劑顆粒                                                                                                                                                       |
|             | 英 文           | Bleach activator granules                                                                                                                                      |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | (1) 馬契斯·羅福爾 Loffler, Matthias<br>(2) 裴德·芮哈特 Reinhardt, Gerd                                                                                                    |
|             | 國 籍           | (1) 德國 (2) 德國                                                                                                                                                  |
|             | 住、居所          | (1) 德國尼德漢森·豪肯尼史翠斯 14 號<br>Hohe Kanzelstraße 14, 65527 Niedernhausen, Germany<br>(2) 德國卡克罕市·福凡斯街三十七號<br>Freiherr-vom-Stein-Straße 37, D-65779 Kelkheim, Germany |
|             |               |                                                                                                                                                                |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 克萊瑞特公司<br>Clariant GmbH                                                                                                                                    |
|             | 國 籍           | (1) 德國                                                                                                                                                         |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (1) 德國法蘭克福緬因區布朗寧路五十號<br>Bruningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main Germany                                                                                     |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 楚德爾·柯赫斯 Kachholz, Traudel<br>保羅·谷勒 Guthlein, Paul                                                                                                          |

裝

訂

線

(由本局填寫)

|          |
|----------|
| 承辦人代碼：   |
| 大類：      |
| I P C分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

德國 1997 年 9 月 16 日 197 40 671.8 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ( 1 )

漂白活化劑係為清潔劑、去污鹽及洗碗劑之重要成分。其於低於 60 °C 之相對低溫下藉著與過氧化氫來源——大部分情況下係為過硼酸鹽或過碳酸鹽——反應以釋出有機過氧酸而產生漂白作用。

適當之漂白活化劑係為許多具有 O - 醯基或 N - 醯基之反應性化合物。代表性實例有例如 N , N , N ' , N ' - 四乙醯基乙二胺 ( T A E D ) 、葡萄糖五乙酸酯 ( G P A ) 、木糖四乙酸酯 ( T A X ) 、4 - 苯甲醯氧基苯磺酸鈉 ( S B O B S ) 、三甲基已醯氧基苯磺酸 ( S T H O B S ) 、四乙醯基葡萄糖古可魯瑞 ( glucoluril ) ( T A G U ) 、四乙醯基氰酸 ( T A C A ) 、二 - N - 乙醯基二甲基二羥基喹啉 ( A D M G ) 及 1 - 苯基 - 3 - 乙醯基乙內醯脲 ( P A H ) 。參考資料有例如 G B - A - 8 3 6 9 8 8 、 G B - A - 9 0 7 3 5 6 、 E P - A - 0 0 9 8 1 2 9 及 E P - A - 0 1 2 0 5 9 1 。

另一方面，含有四級銨基之陽離子性漂白活化劑已達到某一程度之重要性，因為其係為高效漂白活化劑。該等陽離子性漂白活化劑係描述於例如

G B - A - 1 3 8 2 5 9 4 、  
U S - A - 4 7 5 1 0 1 5 、  
E P - A - 0 2 8 4 2 9 2 及  
E P - A - 0 3 3 1 2 2 9 。

下式之銨腈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印

## 五、發明說明(2)



(其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  係為烷基、烯基或芳基)，係為一種特別之陽離子性漂白活化劑。此類化合物及其作為漂白活化劑之用途係描述於 EP - A - 3 0 3 5 2 0、

EP - A - 4 6 4 8 8 0、EP - A - 4 5 8 3 9 6 及 US - 4 8 8 3 9 1 7。所描述之所有化合物中，該銨基之氮原子係經烷基、烯基或芳基所取代。另一種銨腓係描述於德國專利申請案 1 9 6 0 5 5 2 6。

該漂白活化劑一般係以顆粒形式存在於清潔劑中，以確定適當之儲存安定性及僅於該洗滌過程中釋放漂白效果。

以往已提出數種用以將此等易質造粒之輔劑及方法。EP - A - 0 0 3 7 0 2 6 描述一種製備可輕易溶解之活化劑顆粒之方法，該顆粒包含 9 0 至 9 8 重量百分比之活化劑。此情況下，該粉狀漂白活化劑與同樣為粉狀之纖維素醚或澱粉醚均勻混合，噴水或纖維素醚之水溶液，同時造粒，隨之乾燥。

根據 EP - A - 0 0 7 0 4 7 4，可藉著將包含活化劑及纖維素醚之懸浮水溶液噴霧乾燥而製備相同之顆粒。由漂白活化劑、纖維素醚及有機 C 3 - C 6 - 羧酸或羥基羧酸之加合物所構成之顆粒係描述於

WO 9 0 / 0 1 5 3 5 及 WO 9 2 / 1 3 7 9 8。於 WO 9 0 / 0 1 5 3 5 中，該有機羧酸被併入顆粒核心

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

中以加速其溶解，於 W O 9 2 / 1 3 7 9 8 中，該羧酸係於另一個被覆階段中沉積於經處理之顆粒上。保護性被覆應防止漂白劑起斑，而保持織物顏色。

W O 9 4 / 0 3 3 9 5 申請一種使用於類似情況之酸性聚合物化合物的用途，其於水中之溶解度  $> 5$  克 / 升（於  $20^{\circ}\text{C}$  下）而分子量由 1 0 0 0 至 2 5 0 , 0 0 0 。同樣亦已知一種漂白活化劑顆粒，其中使用皂類及游離脂肪酸之混合物作為造粒輔劑（G B - A - 1 5 0 7 3 1 2 ）。

無水製備方法係自 E P - A - 0 0 7 5 8 1 8 得知。此情況下，該漂白活化劑與有機黏合劑例如脂肪醇乙氧基化物一起加壓緊合成為直徑由 0 . 5 至 3 毫米之粒子。

就大部分所陳述之造粒方法而言，先決條件為欲造粒之漂白活化劑係為固體而具有高熔點。此係其於製備期間不與所含之黏合劑或水反應而分解的必要條件。因此，於例如 D E - A 2 0 4 8 3 3 1 中，以熔點至少  $100^{\circ}\text{C}$  之活化劑為佳，尤其是至少  $150^{\circ}\text{C}$  。

目前使用之黏合劑主要係為有機化合物。然而，其可能導致限制該顆粒之用途的問題。

若使用界面活性化合物諸如皂類、脂肪酸、陰離子性界面活性劑或脂肪醇乙氧基化物，則以彼製備之顆粒不適用於洗碗劑，因為於洗滌條件下產生泡沫之問題。此種問題甚至亦存在於使用一般低泡沫高乙氧基化脂肪醇之情況

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

### 五、發明說明 ( 4 )

。因此，就洗碗劑之用途而言，主要使用其黏合劑係由纖維素醚組成之活化劑顆粒。然而，此種產物之生物可降解性有限。

其他問題係有關一種適用於去污鹽之顆粒。現代調配物係由過碳酸鹽及漂白活化劑顆粒的混合物所組成。爲了防止此等混合物於製備及儲存期間放熱性地分解，經常添加惰性物質諸如碳酸鈉、碳酸氫鈉或硫酸鈉。於此種應用中，最令人感興趣的爲惰性黏合劑或被覆劑。

供漂白活化劑作爲載體之無機物質本身係爲已知。例如，D E - A 2 7 3 3 8 4 9 提出一種液體活化劑之吸附方法，諸如位於無機吸附劑諸如矽藻土、鋁矽酸鎂、鋁矽酸鈉或鈣、活性二氧化矽或氧化鋁上之二乙醯基甲胺、二乙醯基丁胺或乙醯基己內醯胺。

此外，根據 G B - A 2 2 4 9 1 0 4，可製備一種粒子，其中漂白活化劑固體本身係以細粉狀形式沉積於無機載體材料上。此情況下，活化劑及載體物質先均勻混合，添加有機溶劑（乙醇或甲苯），結果該活化劑成階溶液。之後餾除溶劑，活化劑於極細密形式下沉積於載體上。該發明粒子之較佳粒徑分布係介於 6 0 及 2 5 0 微米範圍內。

此外，E P - A - 0. 2 4 0 0 5 7 揭示一種漂白活化劑顆粒，其係藉著混合活化劑與無機或有機鹽、膜形成聚合物及少量綠土或鋁矽酸鹽，並於水存在下將該混合物造粒而製備。一旦完成造粒，即需有耗費成本之乾燥階

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

本發明係由中華專利局員王清世合信社印製

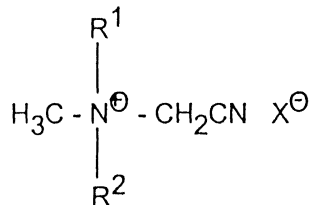
段以得到具有儲存安定性之顆粒。

現在意外地發現就鉍腈類漂白活化劑而言，其洗滌性能於粉末形式及顆粒形式之間具有極大差異。

本發明因而提供一種基本上由鉍腈及葉矽酸鹽所組成之漂白活化劑顆粒。

此等顆粒係藉著混合物該兩成分、壓縮彼者並將形成之附聚物粉碎成所需之粒徑而製得。

所用之顆粒可為任何一種熔點高於 60 °C 而為顆粒形式之鉍腈。特別適合之鉍腈係為描述於前述文獻之鉍腈，尤其是 DE 19 605 526 所描述之化合物。下式化合物特佳：



其中  $R^1$  及  $R^2$  係為  $C_1 - C_4$  - 烷基，以甲基為佳，而  $X$  係為陰離子，例如氯基或甲硫酸鹽。

顆粒可包含一或多種此等鉍腈或亦可另外包含具有另一種結構之漂白活化劑，例如 N，N，N'，N' - 四乙

新華書店中央經銷處發行 上海人民印刷廠印刷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ( 6 )

醯基乙二胺 ( T A E D ) 、 葡萄糖五乙酸酯 ( G P A ) 、 木糖四乙酸酯 ( T A X ) 、 4 - 苯甲醯氧基苯磺酸鈉 ( S B O B S ) 、 三甲基已醯氧基苯磺酸 ( S T H O B S ) 、 四乙醯基葡萄糖古可魯瑞 ( glucoluril ) ( T A G U ) 、 四乙醯基氰酸 ( T A C A ) 、 二 - N - 乙醯基二甲基二羥基喹啉 ( A D M G ) 及 1 - 苯基 - 3 - 乙醯基乙內醯脲 ( P A H ) 。

用以形成顆粒之黏合劑係為葉矽酸鹽，尤其是綠土諸如具有較佳離子交換能力由 5 0 至 1 0 0 毫當量 / 1 0 0 克之蒙脫土、滑石或水輝石，及伊利石、綠坡縷土及高嶺土。以膨潤土特佳，其為 Sud-Chemie, Munich ( D E ) 販售商標®Laundrosil DGA 及 Laundrosil EX 0242。此等葉矽酸鹽亦可於經酸修飾之形式下使用，如 Sud-Chemie, Munich ( D E ) 販售商品®Tonsil EX 519、Tonsil Optimum 210 FF、Tondil Standard 310 FF 及 314 FF, 及®Opazil SO。

而且，本發明顆粒亦可包含其他輔劑諸如例如於儲存或使用期間影響 p H 之物。包括有機羧酸或其鹽，諸如無水或水合形式之檸檬酸、羥基乙酸、琥珀酸、順丁烯二酸或乳酸。此外，亦可使用影響漂白粉末之添加劑，諸如錯合劑、聚羧酸酯及含鐵及含錳之金屬錯合物，如

E P - A - 0 4 5 8 3 9 7 及  
E P - A - 0 4 5 8 3 9 8 所描述。

鉍脲相對於無機黏合劑之重量比一般係由 5 0 : 5 0 至 9 8 : 2，以 7 0 : 3 0 至 9 6 : 4 為佳。添加劑之可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

中華民國專利局公告第 100 號



## 五、發明說明( 7 )

能用量特別與其性質有關。例如，添加以總重計由 2 至 20 重量百分比之酸化添加劑及有機催化劑，以改善過酸之性能，尤其是由 1 至 10 重量百分比，而金屬錯合物之添加濃度係為百萬分之份數範圍。

該顆粒係藉著先於混合單元（例如聲型混合器）中均勻混合鉍腈與黏合劑之混合物而製備。於第二個步驟中，將該混合物壓緊成相當大型之粒子。適用於此種情況之裝置包括碾壓機。壓實物接受粉碎（研磨）處理，粉碎成所需之粒徑。適用於此情況之裝置係為齒盤式滾筒及／或篩網。

篩除細粉及粗粒部分，並送回該處理方法過程中。粗粒部分直接再次粉碎，而細粉部分則餵入壓緊階段中。產物之粒徑通常係由 100 至 2000 微米，以由 300 至 1800 微米為佳。本發明顆粒之鬆密度高於 500 公斤／米<sup>3</sup>，以高於 600 公斤／米<sup>3</sup>為佳。

此種方法所得之顆粒適於直接用於清潔劑及清潔組合物。然而，其於特佳使用形式下可具有被覆外殼。

之後，本發明顆粒於另一個步驟中被覆膜形成物質，結果可大幅影響產物性質。適當之被覆物質有膜形成物質諸如蠟、聚矽氧、脂肪酸、皂類、陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑及陰離子性及陽離子性聚合物例如聚丙烯酸。使用此等被覆物質，特別可延遲該溶解行為，而終止漂白活化劑與酶系統之間於洗滌方法開始時之相互作用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明( 8 )

若本發明顆粒欲使用於洗碗劑中，則最適當之塗層係為熔點由 40 至 50 °C 之蠟。

酸被覆物質增加該顆粒於含有過碳酸鹽之高鹼性調配物中之儲存安定性，而減少因起斑所致之顏色損壞。染料添加劑亦可。

該被覆物質一般係藉著噴灑熔化之被覆物質或已溶於溶劑中之被覆物質而施加。根據本發明，被覆物質可施加於本發明顆粒核心之量以總重計係由 0 至 20 重量百分比，以由 1 至 10 重量百分比為佳。

本發明產物於粉狀清潔劑、清潔組合物及消毒劑調配物中之儲存安定性極為良好。其極適用於標準清潔劑、去污劑、洗碗劑、多功能清潔粉及假牙清潔劑。

於此等調配物中，本發明顆粒係與過氧化氫來源結合使用。其實例有過硼酸鹽單水合物、過硼酸鹽四水合物、過碳酸鹽及過氧化氫與脲或胺氧化物之加合物。此外，先前技藝之調配物可含有其他成分諸如有機及無機增滌劑及輔增滌劑、界面活性劑、酶、光學增白劑及香料。

### 製備及應用實例

#### 實施例 1 (製備)

10 公斤 92 重量百分比鉍脲 (三甲基鉍乙晴甲苯磺酸鹽 = 顆粒 1 或甲苯磺酸 N - 氰甲基 - N - 甲基六氫吡啶鎘 = 顆粒 2) 與 8 重量百分比膨潤土 (®Laundrosil DGA) 之混合物於 50 公升 Lodige 混合器中於 70 轉每分鐘之速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

度下徹底混合 1 0 分鐘。

此均勻混合物於弗馬帕特 ( Pharmapaktor ) 碾壓器 ( Bepex ( D E ) ) 上於 5 0 至 6 0 仟牛頓壓力下壓縮於燒瓶上；該瓶隨後於雙階研磨法中粉碎，使用齒盤式滾筒 ( Alexanderwerk ( D E ) ) 預先研磨，並於 2 0 0 0 微米篩目大小之篩 ( Fewitt ( D E ) ) 粉碎。

產生 5 . 3 公斤粒徑分布由 2 0 0 至 1 6 0 0 微米之顆粒 ( 稱爲 G 1 ) ( 產率：5 3 % ) ，及 2 . 8 公斤 < 2 0 0 微米之微粉狀物質 ( 2 8 % ) ，其可藉著再壓緊而循環使用，及 1 . 9 公斤 > 1 6 0 0 微米之粗粒物質 ( 1 9 % ) ，其可藉著再次研磨而加工。

## 實施例 2 ( 儲存安定性 )

爲測定儲存安定性，1 0 克無漂白系統之標準清潔劑 W M P ( 克瑞弗洗衣研究室 ( Krefeld Laundry Research ( D E ) ) ) 與 1 . 5 克過硼酸鈉單水合物及 0 . 5 克活化劑或 0 . 5 克含活化劑之活化劑顆粒均勻混合，混合物儲存於環境控制槽中 3 8 °C 及 8 0 % 相對氛圍溼度下之摺合箱中 ( 快速試驗 ) 。於特定時隔下，由碘滴定法測定殘留活化劑含量。

所用之活化劑係爲三甲基銨乙晴甲苯磺酸鹽 ( 1 ) 及甲苯磺酸 N - 氰甲基 - N - 甲基六氫吡啶鎘 ( 2 ) ，皆爲粉末，而所用之活化劑係爲如同實施例 1 之顆粒 1 及顆粒 2 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 10 )

表 1

| 日 數 | 活化劑殘留含量 ( % ) |       |       |       |
|-----|---------------|-------|-------|-------|
|     | 鉍 脲 1         | 鉍 脲 2 | 顆 粒 1 | 顆 粒 2 |
| 2   | 9 8           | 9 2   | 9 8   | 9 8   |
| 7   | 7 2           | 6 9   | 9 2   | 9 3   |
| 1 0 | 4 1           | 3 7   | 8 7   | 8 5   |
| 1 4 | 2 0           | 1 4   | 8 2   | 8 0   |

此實施例顯示粉狀鉍脲迅速損失其活性物質含量。另一方面，顆粒形式之活化劑具有儲存安定性。

實施例 3 ( 漂白活性 )

於純試驗洗滌物存在下，於漂白試驗織物上，於模擬 Oko-Lavamat 6753 多重洗衣機 ( AEG, Nuremberg ) 中進行洗滌之條件下，試驗本發明顆粒之漂白活性。根據水硬度區 3 之測量指示，將 7 0 克參考清潔劑 ( W M P ) 導入洗衣機之清潔劑格。導入清潔劑格中之漂白劑成分係為

- 8 . 0 克過碳酸鹽，及
  - 2 . 9 3 克實施例 1 之漂白活化劑顆粒 1 ( 9 2 % 強度 )，
  - 2 . 3 7 克實施例 1 之漂白活化劑顆粒 2 ( 9 2 % 強度 )，
  - 2 . 5 2 克如同實施例 1 而得自
- D E - A    4 4    3 9    0 3 9 之以 T A E D 為底質的漂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 11 )

白活化劑顆粒 3 ( 9 2 % 強度 ) 。

對照時，試驗非顆粒形式之三甲基銨乙晴甲苯磺酸鹽 ( 1 ) 及甲苯磺酸 N - 氰甲基 - N - 甲基六氫吡咩鎗 ( 2 ) 和 T A E D ( 3 ) ：

- 2 . 7 克漂白活化劑粉末 1
- 3 . 1 克漂白活化劑粉末 2
- 2 . 3 克漂白活化劑 T A E D 粉末

所用之壓載物係為 2 公斤毛圈織物，並試驗十種可漂白之污物 ( 克瑞弗洗衣研究室 ( Krefeld Laundry Research ) 所提供之茶、紅酒、咖哩、草 ) 。衣物於 4 0 ° C 主洗下洗滌。洗滌後藉著加上反射度差以決定白度而進行評估，使用 ELREPHO 2000 ( Datacolor ) 測量。

表 2          反射性差

| 顆 粒   | 顆 粒   | 顆 粒   | 粉 末 | 粉 末 | 粉 末   |
|-------|-------|-------|-----|-----|-------|
| 1     | 2     | 3     | 1   | 2   | 3     |
| 3 1 0 | 2 8 5 | 1 9 4 | 5 5 | 6 3 | 2 0 0 |

T = 4 0 ° C ； 茶、紅酒、咖哩、草。

此實施例顯示若為銨脲，則可大幅增加漂白性能。此項結果令人意外，因為廣泛使用之活化劑 T A E D 的造粒對於漂白性能之影響不大。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A5  
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 漂白用活化劑顆粒 )

本發明有關一種銨睛與葉矽酸鹽之漂白活化劑顆粒，其係混合該兩種成分、將彼壓緊並將形成之附聚物粉碎成所需之粒徑而製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： Bleach activator granules )

The invention relates to bleach activator granules of ammonium nitrile and phyllosilicate, obtained by mixing the two components, compressing them and comminuting the resulting agglomerates to the desired particle size.

訂

線

91-8-27

公告

A8  
B8  
C8  
D8

## 六、申請專利範圍

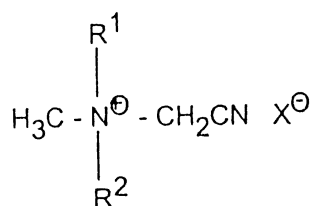
附件一：第 87115373 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 8 月 27 日修正

1. 一種漂白活化劑顆粒，其係由重量比由 50 : 50 至 98 : 2 之一或多種鉍腓與葉矽酸鹽所組成且其粒徑係由 100 至 2000 微米，其係混合兩成分，將彼壓緊且將形成之附聚物粉碎成所需之粒徑而製得，

其中所含之鉍腓具有下式



其中  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  係為  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  - 烷基而  $\text{X}$  係為陰離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之漂白活化劑顆粒，其除了鉍腓外另外包含具有其他結構之漂白活化劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之漂白活化劑顆粒，其中所含之葉矽酸鹽包括天然或經酸修飾之膨潤土。

4. 如申請專利範圍第 1 項之漂白活化劑顆粒，其包含以顆粒總重計高達 20 重量百分比之一或多種添加劑，其係為無機酸、有機酸、錯合劑、酮及金屬錯合物形式。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之漂白活化劑顆粒，其係用於清潔劑、清潔組合物、漂白劑或消毒劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線