

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3599737号

(P3599737)

(45) 発行日 平成16年12月8日(2004.12.8)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 1 B 15/10

C O 1 B 15/10

B

C 1 1 D 3/39

C O 1 B 15/10

Z

C 1 1 D 3/395

C 1 1 D 3/39

C 1 1 D 17/00

C 1 1 D 3/395

C 1 1 D 17/00

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-522658

(86) (22) 出願日 平成6年2月28日(1994.2.28)

(65) 公表番号 特表平8-508707

(43) 公表日 平成8年9月17日(1996.9.17)

(86) 国際出願番号 PCT/EP1994/000576

(87) 国際公開番号 W01994/024044

(87) 国際公開日 平成6年10月27日(1994.10.27)

審査請求日 平成13年1月5日(2001.1.5)

(31) 優先権主張番号 P4311944.1

(32) 優先日 平成5年4月10日(1993.4.10)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ

ニクゼンプラッツ 1

(74) 代理人

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ

ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子、その製造法ならびに該化合物を含有する洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからの核と、少なくとも1つのペルオキシ含有硼素化合物を含有する被覆とからなる被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子において、ペルオキシ含有硼素化合物としてジアルカリ金属テトラ硼素塩またはアルカリ金属ペンタ硼酸塩と過酸化水素水溶液との反応による1つまたはそれ以上の反応生成物が存在していることを特徴とする、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子。

【請求項 2】

被覆中のペルオキシ含有硼素化合物が一般式： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （この場合、 $n$ は1～4の整数を表わし、 $m$ は0～9の整数を表わす）で示されるペルオキシボラックスで

10

【請求項 3】

ペルオキシ炭酸ナトリウムに対する量の被覆が1～10重量%である、請求項1または2に記載の被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子。

【請求項 4】

被覆が過酸化水素とテトラ硼酸塩またはペンタ硼酸塩とからなる50重量%を上回る反応生成物および別の安定作用を有する化合物50重量%未満からなる、請求項1から3までのいずれか1項に記載の被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子。

【請求項 5】

本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからの核と、1つまたはそれ以上の被覆成分、その中

20

少なくとも1つのペルオキシ含有硼素化合物からの被覆とからなる被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を、1つまたはそれ以上の被覆成分を本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからなる粒子上に塗布することによって製造する方法において、ペルオキシ含有硼素化合物としてジアルカリ金属テトラ硼酸塩またはアルカリ金属ペンタ硼酸塩と過酸化水素水溶液との反応からの1つまたはそれ以上の反応生成物を使用することを特徴とする、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子の製造法。

【請求項6】

被覆成分をペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に塗布するために、1つまたはそれ以上の被覆成分を含有する水溶液を使用し、生じる湿った粒子を乾燥させる、請求項5記載の方法。

10

【請求項7】

記載された反応の反応生成物を含有する水溶液を使用し、この場合この溶液は、硼素と活性酸素を1対0.2～1対1.5の原子比で含有する、請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】

硼素と活性酸素の原子比が1対0.5～1対1.25である、請求項7記載の方法。

【請求項9】

使用される溶液が一般式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$  [この場合nは、1～4の整数を表わす]のペルオキシボラックスを含有する、請求項6から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

一般式中のnが2～4の整数である、請求項9記載の方法。

20

【請求項11】

使用すべき溶液が一般式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$  [この場合nは、2～4の整数を表わす]のペルオキシボラックス20～50重量%を含有する、請求項6から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

使用すべき溶液が一般式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ のペルオキシボラックス25～40重量%を含有する、請求項11記載の方法。

【請求項13】

ペルオキシ含有硼素化合物を含有する水溶液を混合装置中または渦動床装置中で本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからなる粒子上に噴霧し、同時にかまたは引続き生じる湿った粒子を30～90℃で乾燥する、請求項5から12までのいずれか1項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

本発明は、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子に向けられており、この場合この被覆は、ペルオキシ炭酸ナトリウムに高い貯蔵安定性を与えるペルオキシ酸素含有硼素化合物を含有する。他の対象は、1つまたはそれ以上の被覆成分を、殊にこの被覆成分を含有する水溶液の形で被覆すべきペルオキシ炭酸ナトリウム上に塗布することによって、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を製造する方法、ならびに本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を含有する洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物に関する。

ペルオキシ炭酸ナトリウム粒子( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ )は、活性酸素成分として洗剤、漂白剤および清浄剤に使用されている。温かく湿った環境内ならびに種々の洗剤成分および清浄剤成分の存在下でのペルオキシ炭酸ナトリウムの貯蔵安定性が不十分であるために、ペルオキシ炭酸ナトリウムは、活性酸素( $\text{O}_a$ )の損失に抗して安定性でなければならない。安定化のための本質的な原理は、ペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を安定作用を有する成分からなる被覆で被覆することにある：

40

即ち、ペルオキシ炭酸ナトリウムにパラフィンまたはポリエチレングリコールを塗布することは、公知であるが、しかし、それによって十分な長時間安定性の達成はなされず、かつ付加的に水溶性は、不所望にも減少される。また、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2652776号明細書に提案されているようなペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上へのアルカリ金属珪酸塩からなる被覆の形成は、十分な安定化を生じず、かつ付加的に不溶性成分の望ま

50

しくない含量を生じる。ドイツ連邦共和国特許出願公開第2417572号明細書もしくはドイツ連邦共和国特許出願公開第2622610号明細書の記載から公知の方法によれば、被覆成分として硫酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムもしくは硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび珪酸ナトリウムが使用され、この場合この方法は、被覆成分の溶液を渦動床乾燥機中でペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に噴霧することに基づいている。実地に近い安定化のためには、高い被覆材料量が必要とされ、このことは、それに応じて活性酸素含量の大きい減少をまねく。

ペルオキシ炭酸ナトリウムの安定化のためにメタ硼酸、オルト硼酸およびテトラ硼酸からなる少なくとも1つの硼素化合物を包含する基を有する被覆材料を使用することは、ドイツ連邦共和国特許第280091号明細書の記載から公知であるけれども、それによって達成可能な安定化作用は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3321082号明細書に記載された比較例の証明する処によると不十分であると見なされ、それとは異なり、硼酸ナトリウムを含有する被覆を有するペルオキシ炭酸ナトリウムは、有利であることが判明している。本明細書の発明者がドイツ連邦共和国特許出願公開第3321082号明細書の実施例の追試で確認した処によると、十分な安定性を達成するために、硼酸塩および場合によっては他の被覆成分は、こうして安定化されたペルオキシ炭酸ナトリウムの使用可能な活性酸素含量が常に14重量%以下であるような量で被覆中に含有されていなければならなかった。硼酸塩を使用しながらの安定化のもう1つの展開は、欧州特許出願公開第0487256号公報に記載されているが、しかし、この欧州特許出願公開公報に開示されたコーティング方法は、少なくとも2工程であり、したがって工業的に高価である。

最後に、ドイツ連邦共和国特許出願公告第2458326号明細書には、ペルオキシ炭酸ナトリウムを安定化するための方法が開示されており、この場合純粋な生成物の貯蔵安定性は、清浄化剤との混合物としても高められている：この場合、このペルオキシ炭酸ナトリウムは、ペルオキシ硼酸ナトリウム粒子が添加されている疎水性の液状有機化合物で被覆されている。この方法の欠点は、場合によってはより良好に取り扱うために低級アルコールで希釈されていなければならない疎水性の液状有機化合物を使用しなければならないという要件にあり；その上、被覆化学薬品の使用量、即ちそれぞれペルオキシ炭酸ナトリウムに対してペルオキシ炭酸ナトリウム5～20重量%および疎水性有機化合物5～10重量%は、著しく高い。

ペルオキシ炭酸ナトリウム核と、一般式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （この場合、 $n$ は3未満である）のペルオキシ硼酸ナトリウムからの被覆とからなるペルオキシ炭酸ナトリウム層状粒子は、ドイツ連邦共和国特許第2651442号明細書の記載から公知であり；ドイツ連邦共和国特許第2712139号明細書の記載によれば、被覆は、珪酸ナトリウムおよび別の水結合剤を含有することができる。記載したペルオキシ炭酸ナトリウム層状粒子を製造するために、ペルオキシ炭酸ナトリウムは、まずペルオキシ炭酸ナトリウムの四水和物の形成が達成されないような少量の水または珪酸ナトリウム水溶液で湿らされ、かつ引続き脱水されたペルオキシ硼酸ナトリウムで被覆される。先に記載された方法の他の実施形式は、ドイツ連邦共和国特許第2810379号明細書の記載から認めることができる：この場合、ペルオキシ炭酸ナトリウムは、溶液1リットル当たりペルオキシ硼酸ナトリウム四水和物50～500gを40～60 で含有するペルオキシ硼酸ナトリウムの水溶液および珪酸ナトリウム溶液で噴霧され、かつ引続き導入された水は、全部または一部が再び除去される。

先に記載された方法は、なお開示されていないドイツ連邦共和国特許出願第P4306399.3号に開示されているように、湿式方法で得られたペルオキシ炭酸ナトリウムを固体-液体-分離装置中で母液を少なくとも部分的に分離した後にペルオキシ硼酸ナトリウム（ $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ）を含有する溶液で洗浄することにより、工業的に本質的に簡易化することができる。被覆量が僅かであるにも拘わらず、高い活性酸素安定性は、常用のゼオライト含有洗剤粉末との混合物での貯蔵の際に得られる。

硼酸塩または硼酸でのペルオキシ炭酸ナトリウムの被覆とは異なり、ペルオキシ硼酸一水和物または七水和物を含有する被覆は、それによってペルオキシ炭酸ナトリウム粒子の活性酸素含量が殆ど減少されることはないという利点を有している。

本発明の課題は、ペルオキシ炭酸ナトリウムの安定化を新規のペルオキシ含有硼素化合物の使用下でさらに改善し、かつ同じ硼素含量で洗剤成分との混合物で、ペルオキシ硼酸塩含有の被覆を有する先に知られているペルオキシ炭酸ナトリウム粒子よりも高い活性酸素安定性を貯蔵の際に保証する新規の被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を調製することである。

本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからの核と、少なくとも1つのペルオキシ含有硼素化合物を含有する被覆とからなり、ペルオキシ含有硼素化合物としてジアルカリ金属テトラ硼酸塩またはアルカリ金属ペンタ硼酸塩と過酸化水素水溶液との反応による1つまたはそれ以上の反応生成物が存在することによって特徴付けられる被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子が見い出された。

10

被覆された粒子の核は、本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからなる。“本質的に”の概念は、ペルオキシ炭酸ナトリウムが例えばソーダおよび微量の食塩のような生産に不可避の副成分ならびに結晶化遅延剤、例えばメタ燐酸塩またはポリ炭酸および例えばマグネシウム塩および珪酸ナトリウムのような常用の安定剤を含有することができることにより理解される。“本質的に”の概念には、既に例えば一連のホスホン酸塩、燐酸塩、ソーダ、水ガラス、マグネシウム塩、アミノカルボン酸塩およびアミノホスホン酸塩ならびに高分子量ヒドロキシカルボン酸塩から選択された安定化作用を有する成分からなる被覆を有するペルオキシ炭酸ナトリウムをも包含されている。原理的に、場合によっては既に存在している被覆成分は、公知の硼酸化合物であってもよいが、しかし、このことは、低い硼酸含量を有する被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子が製造される場合には、あまり

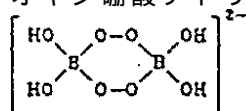
20

有利ではないものと思われる。本発明による方法で使用すべきペルオキシ炭酸ナトリウムは、常法により製造されていてもよい。常用の製造法には、殊に所謂湿式法が挙げられ、この場合ソーダおよび過酸化水素は、水相中で反応され、かつペルオキシ炭酸ナトリウムは、結晶化され、また所謂噴霧法も挙げられ、この場合ソーダおよび過酸化水素を含有する水溶液は、渦動床乾燥機中でペルオキシ炭酸ナトリウム種晶上に噴霧され、ならびに乾燥法も挙げられ、この場合濃厚にされた過酸化水素溶液は、水を含みしないソーダと反応される。必要に応じて、常用の製造法で常用のコーティング方法が続けることができる。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、安定化する被覆中にペルオキシ含有反応生成物を含有し、例えばこの反応生成物は、ジアルカリ金属テトラ硼酸塩またはアルカリ金属ペンタ硼酸塩と、過酸化水素水溶液との反応により生成され、それと同時に常用の乾燥条件下で被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、一部または全部が脱水され；乾燥および脱水と同時に溶解工程を行なうことができる。

30

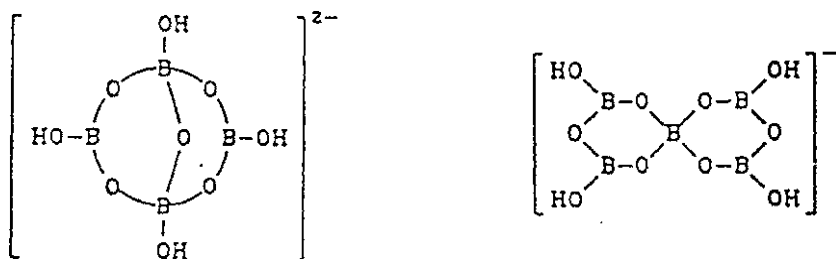
生じるペルオキシ含有硼素化合物が四水和物または五水和物への過酸化水素の純粋な付加物であるかまたは構造要素 - B - O - O - H または - B - O - O - B - を有する化合物であるか否かは、現在の処、知られていない。また、製造の不可避の乾燥工程の間に場合によっては部分的にペルオキシ含有テトラ硼酸塩およびペンタ硼酸塩の不均化反応が生じることは、排除されておらず、したがって被覆中には、場合によっては硼酸および所謂ペルオキシ硼酸ナトリウム - 水和物で知られた公知の式：



40

で示される構造要素を有するペルオキシ硼酸塩が同時に存在する。

前記のペルオキシ含有硼素化合物の形成に使用されるテトラ硼酸塩およびペンタ硼酸塩は、ウルマンズ・エンサイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミストリーズ (Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistrie)，第5版(1985)，第A4巻，第270頁の記載によれば、陰イオンの次の構造式を有している：



テトラ硼酸塩およびペンタ硼酸塩は、陽イオンとしてリチウム、ナトリウムまたはカリウムを含有し、この場合には、ナトリウムが有利である。

好ましい被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、被覆中にペルオキシ含有硼素化合物として一般式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (この場合、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を表わし、 $m$  は 0 ~ 9 の整数を表わす) で示される所謂ペルオキシボラックスを含有する。特に、テトラ硼酸塩 1 モル当たり過酸化水素 2 ~ 4 モルおよび水 0 ~ 2 モルが結合されており；特に有利には、被覆は、本質的に  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$  を含有する。

この被覆は、本発明によるペルオキシ含有硼素化合物、例えば殊に一般式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$  のペルオキシボラックス以外に均一な分布で付加的に別の公知の安定作用を有する被覆成分、例えば冒頭で既に述べたようなものを含有することができる。必要に応じて、本発明による被覆上には、別の安定剤を本発明により使用されるペルオキシ含有ペルオキシ硼素化合物として含有する他の被覆層が存在することができ、さらに場合によっては被覆層は、常用の洗剤組成物および清浄剤組成物の個々の成分、例えばゼオライトを含有している。この付加的な層は、本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に常法、即ち殊に噴霧法、混合法および造粒法により塗布することができる。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、正しい異なる量の被覆材料を有することができる。ペルオキシ炭酸ナトリウムに対して 1 重量% ないし 30 重量% を上回る被覆量が可能であるとしても、実際には、被覆量は、1 ~ 10 重量%、特に 2 ~ 6 重量% であるのが有利であることが判明した。この制限された量を用いた場合には、一面で常用の洗剤 -、清浄剤 - および漂白剤組成物の存在下での湿った温暖な貯蔵の間での活性酸素の損失に対してペルオキシ炭酸ナトリウムの良好な安定化が達成され、同時に被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム中での硼素含量は、低い水準のままである。

既述したように、本発明によるペルオキシ炭酸ナトリウム粒子の単層または多層の被覆は、過酸化水素とテトラ - またはペンタ硼酸塩とからなる反応生成物以外に別の被覆成分を含有することができ；有利に、全被覆は、過酸化水素とテトラ硼酸塩またはペンタ硼酸塩とからなる記載された 50 重量% を上回る、殊に 70 重量% を上回る反応生成物および別の安定作用を有する化合物 50 重量% 未満、殊に 30 重量% 未満を含有する。本質的に本発明により使用すべきペルオキシ含有硼素化合物のみを含有する、唯 1 つの被覆層を有する本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、洗剤塔状粉末の存在下に極めて高い貯蔵安定性を示し、例えばこの貯蔵安定性は、常用のペルオキシ硼酸塩のみの使用下での同じ硼素含量の場合には、得られるものではない。このことは、極めて意外なことである。それというのも、式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$  のペルオキシボラックスはそれ自体、例えばペルオキシ硼酸ナトリウム - 水和物よりも殆ど安定性ではないからである。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、少なくとも 1 つのペルオキシ含有硼素化合物を、他の被覆成分が必要な場合には、特に被覆成分を含有する水溶液を使用しながら本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからなる粒子上に塗布し、必要に応じて生じる湿った粒子を乾燥させることによって得ることができる。この方法は、ペルオキシ含有硼素化合物としてジアルカリ金属テトラ硼酸塩またはアルカリ金属ペンタ硼酸塩と過酸化水素水溶液との反応からの 1 つまたはそれ以上の反応生成物を使用することによって特徴付けられる。

特に、被覆成分は、1 つまたはそれ以上の水溶液の形でペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に塗布される。有利には、直接にテトラ硼酸塩またはペンタ硼酸塩と過酸化水素との反応からの反応混合物が使用される。

10

20

30

40

50

必要な場合には、活性酸素含有硼素化合物は、一部または全部が蒸発によって存在する水の反応混合物から他の濃縮された溶液の形で取得することができるかまたは全く固体として取得することができ、かつ本発明による方法に使用することができる。有利には、この反応混合物は、望ましい濃度のペルオキシ含有硼素化合物が得られるように直接に製造される。テトラ硼酸塩およびペンタ硼酸塩と過酸化水素との反応生成物の高い溶解度のために、ペルオキシ含有硼素化合物の高度に濃縮された溶液が得られる。この種の溶液は、この同一の溶液をペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に噴霧ノズルを用いて塗布する際にこの噴霧ノズルの閉塞を生じず、ひいては作業の支障をまねかないという利点を有し；同時に微量の水のみは、乾燥工程の範囲内で除去されなければならない。反応混合物を製造する場合、反応成分は、これから硼素対活性酸素の原子比 1 対 0.2 ~ 1 対 1.5 が生じるような量で使用されるが、しかし、有利には、硼素対活性酸素の原子比は、1 対 0.5 ~ 1 対 1.25、殊に 1 対本質的に 1 である。特に有利には、ペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に塗布すべき溶液は、一般式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$  のペルオキシボラックスを含有し、この場合  $n$  は、1 ~ 4、特に 2 ~ 4、殊に例えば 4 の整数を表わす。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$  を含有する溶液を使用する場合には、溶液が例えば 1 対 1.05 ~ 1.15 の硼素対活性酸素の原子比に相応して付加的に僅かに過剰量の過酸化水素を有することは、好ましい。この種の溶液は、簡単な方法で、過酸化水素水溶液中に攪拌下にボラックスを搬入することによって得ることができる。記載された方法で、例えば式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$  [式中、 $n$  は 2 ~ 4 の整数を表わす] のペルオキシボラックス 20 ~ 50 重量%、殊に 25 ~ 40 重量% を有する溶液は、本発明による方法のために準備することができる。

本発明により使用すべき 1 つのペルオキシ含有硼素化合物は、常法により一工程または多工程でならびに非連続的または連続的に、本質的にペルオキシ炭酸ナトリウムからなる粒子上に塗布することができる。この場合、被覆すべき粒子は、乾燥されていてもよいまたは製造方法からの残留湿分を含有していてもよく；したがって、例えば遠心分離により湿らされたかまたは部分的に乾燥されたペルオキシ炭酸ナトリウムも使用可能である。表面が湿らされたペルオキシ炭酸ナトリウムを粉末状ペルオキシボラックスと混合し、かつ必要に応じて引続き乾燥することによって、本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は得ることができる。しかし、好ましいのは、被覆成分の溶液をペルオキシ炭酸ナトリウム粒子上に塗布することである。適当な方法は、例えば次の通りである：同時に混合しながらの粒子上への溶液の噴霧；この場合適当なのは、例えば噴霧装置を装備した混合装置、例えば回転管、タンブルミキサー、グラニュレーターディスクである。上記の実施態様に対して 1 つの選択的方法は、ペルオキシ炭酸ナトリウム、例えば湿式法で製造されたものを本発明によるペルオキシ含有硼素化合物を含有する水溶液を用いて洗浄装置中、例えば固体 - 液体分離装置中で処理し、過剰量の溶液の分離後に抗して処理された生成物を乾燥することにある；この実施態様は、なお公開されていないドイツ連邦共和国特許出願第 P4306399.3 号明細書に相当するが、しかし、この場合記載の古典的な特許出願に記載された方法の場合には、ペルオキシ硼酸ナトリウム ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) を含有する溶液が使用されている。本発明による方法の 1 つの特に有利な実施態様は、水溶液を渦動床装置中でその中に流動状態で維持された被覆すべき粒子上に噴霧することにある。噴霧された溶液で湿らされた粒子は、同時にかまたは引き続いて乾燥される。渦動床装置を使用する場合には、噴霧および乾燥は、流動化のために乾燥温度に加熱された空気を使用することにより、同時に並行して行なうことができる。

本発明による使用すべきペルオキシ含有硼素化合物および場合によっては他の被覆成分を含有する溶液は、噴霧の際に室温または約 60 °C までの温度を有することができる。特に高濃縮された溶液を使用する場合には、この溶液を温められた状態で、特に 30 ~ 50 °C で使用することは有利である。テトラ硼酸塩またはペンタ硼酸塩および過酸化水素からなる使用すべき溶液をその使用の直前で得る場合には、溶液の温度は、溶解熱および反応熱に基づいてほぼ記載された範囲内にある。反応成分からなる溶液の製造の代わりに、この溶液は、例えばドイツ連邦共和国特許第 548432 号明細書に記載されかつ例えば総和式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$  に相当するペルオキシボラックスを水に溶解することによって製造することもでき；

10

20

30

40

50

室温の場合には、ペルオキシボラックス1kgまでを水1リットルに溶解することができる。

噴霧によって得られる湿った被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの乾燥は、ペルオキシ炭酸ナトリウムの乾燥の際に一般に常用されているような条件下で行なわれる。従って、乾燥温度は、30～90℃、特に50～80℃、殊に50～70℃の範囲内にある。この場合、乾燥温度は、乾燥すべき粒子の温度である。従って、流動床乾燥機中での処理を特に有利に実施する場合には、流動床温度は、前記の温度範囲内にあり；それに応じて、流動床乾燥機中での乾燥ガスの入口温度は、流動床温度を上廻っている。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物中の漂白成分として使用することができる。本発明によれば、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を含有する洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物は、該組成物中に含有されているペルオキシ炭酸ナトリウムが予想しなかった高い貯蔵安定性を有し、したがってこの種の剤の通常の貯蔵の間に活性酸素の極めてゆっくりした損失のみを生じることを示す。記載された剤中での本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの貯蔵安定性は、公知の被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子を用いて比較可能な被覆量および高い出発 - O<sub>2</sub> - 含量の際に得られた貯蔵安定性を凌駕する。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムを含有する洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物は、被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム1～99重量%および残存量において100重量%までのこの種の剤に常用の別の成分からなる。洗剤の場合には、ペルオキシ炭酸ナトリウムの含量は一般に20重量%を上廻らないけれども、該含量は、漂白剤および清浄剤の場合には、明らかによりいっそう高くともよい。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムを含有する洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物は、記載された活性酸素化合物以外にこの種の剤に常用の他の成分を通常の濃度で含有している。他の成分の中で、殊に次のものを挙げることができる：

1. 一連の陽イオン、陰イオン、非イオン、双性または両性界面活性剤からの界面活性剤。
2. 水の硬度にとって重要な金属イオンを供託するかもしくは錯化させる主要な作用を有する無機ビルダーおよび/または有機ビルダー、例えばゼオライト、ポリリン酸塩、アミノポリ酢酸およびアミノポリホスホン酸ならびにポリオキシカルボン酸。
3. アルカリ性の無機電解質、例えばアルカノールアミンならびに珪酸塩、炭酸塩および硫酸塩。
4. 一連のN - アシル化合物およびO - アシル化合物、例えばテトラアセチルエチレンジアミン (TAED) からの漂白活性剤。
5. 前記剤の他の成分、過酸化物のための安定剤、例えば殊にマグネシウム塩、抗沈積剤、蛍光増白剤、抑泡剤、酵素、消毒剤、腐蝕防止剤、芳香物、染料およびpH値を調節する薬剤が存在していてもよい。物質種1～5で挙げた個々の化合物に関しては、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第3321082号明細書、第14～30頁に指摘されている。

本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、それ自体ならびに洗剤組成物、清浄剤組成物および漂白剤組成物との混合物で意外にも高い活性酸素安定性を示す。この高い安定性は、意外なことに、ペルオキシ炭酸ナトリウムに対して数パーセントの範囲内の被覆材料を用いて達成される。実際に、硼酸、硼酸塩およびペルオキシ硼酸ナトリウムが被覆成分として良好な作用を発揮することは、知られていたが、しかし、本発明により特に使用すべきペルオキシ含有硼素化合物の作用は、公知の硼素化合物の場合よりも上廻っている。本発明による方法は、工業的に簡単な方法で実施することができる：ペルオキシボラックスおよび別の本発明により使用すべきペルオキシ含有硼素化合物の極めて高い溶解性のために、有効な被覆層は、唯1つの処理過程で達成することができる。更に、ノズルの閉塞による作業に不可避の支障は回避され；その上、乾燥のためのエネルギー費は、極めて低いままである。

本発明を次の実施例につきさらに詳説する。

実施例 1

10

20

30

40

50

14.2重量%の活性酸素含量 ( $O_a$ ) 有する、ソーダと過酸化水素とを水相中で反応させることによって得られたペルオキシ炭酸ナトリウムを、混合装置中で一般式  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$  のペルオキシボラックスを含有する溶液で被覆した：

ボラックス100.2g ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O_2$ ) を35重量%の過酸化水素水溶液115.4gに攪拌しながら適度な自発熱下に溶解することによって、被覆のための溶液を製造する。この溶液は、 $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  41重量%および $H_2O_2$  2.2重量%を含有し；溶液中の硼素対活性酸素の原子比は、1対1.13である。

ペルオキシ炭酸ナトリウム1500gに鋤型実験室用ミキサー (Pflugschar - Labormischer) 中で前記溶液183gを噴霧し、湿った生成物を流動床乾燥機中で60 で乾燥する。

被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの $O_a$  含量:14.4重量%；被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの硼素含量:塗布された量の $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$  から計算されかつ被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムに対して0.61重量%。洗剤包装品中での混合物の湿った温暖時での貯蔵の際の市販のゼオライト含有洗剤塔状粉末 (Persil Supra TP) に混入された被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム (被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム15重量部および塔状粉末85重量部) の $O_a$  安定性は、下記表に示されている。

#### 実施例 2

ペルオキシ炭酸ナトリウム (実施例 1 による) に流動床乾燥機中でペルオキシボラックス ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$ ) を含有する溶液を噴霧し、かつ同時に乾燥した。

ボラックスを19.5重量%の $H_2O_2$  溶液に溶解することによって溶液を製造した。 $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$  の含量31.2重量%；硼素対活性酸素の原子比1対1。この溶液を二物質系ノズルを用いて50 の流動床温度 (乾燥空気の入口温度110 ) でペルオキシ炭酸塩上に噴霧した。噴霧量は、ペルオキシ炭酸ナトリウム100重量部当たりペルオキシボラックス5重量部に相当し；被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの $O_a$  含量は、14.2重量%であった。洗剤粉末に混入された被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの $O_a$  安定性は、下記表に示されている (実施例 1 の場合と同様の塔状粉末および混合比)。

#### 実施例 3

実施例 2 を繰り返したが、しかし、噴霧溶液は、式 $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$  のペルオキシボラックスを含有していた；含量28.7重量%；硼素対活性酸素の原子比1対1。

ペルオキシ炭酸ナトリウムに対する被覆量5重量%。被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの $O_a$  含量14.0重量%。洗剤塔状粉末の場合の $O_a$  安定性は、同様に下記表から認めることができる (実施例 1 の場合と同様の塔状粉末および混合比)。

#### 実施例 4

ソーダと過酸化水素とを水相中で食塩およびヘキサメタリン酸ナトリウムの存在下に反応させかつ結晶させることによって得られた、遠心分離により湿らされたペルオキシ炭酸ナトリウムを遠心分離器上で母液の分離後に洗浄液の形のペルオキシボラックス溶液 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$ ) で後処理し、かつ引続き流動床乾燥機中で乾燥した。塗布された量の $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O_2$  は、ペルオキシ炭酸ナトリウムに対して2.5重量%に相当し、硼素含量は、約0.3重量%に相当し、塗布されたペルオキシ炭酸塩の $O_a$  含量は、14.2重量%に相当した。貯蔵安定性は、下記表に示されている。

#### 比較例 1

ドイツ連邦共和国特許第2800916号明細書に記載の方法によれば、ペルオキシ炭酸ナトリウムをペルオキシ炭酸ナトリウムに対してオルト硼酸5重量%で被覆した (記載したドイツ連邦共和国特許明細書の実施例A6と同様)。被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの $O_a$  含量13.4重量%；被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムに対する硼酸含量0.83重量%。洗剤混合物の場合の貯蔵の間での安定性のデータは、下記表に示されている。

#### 比較例 2

ペルオキシ炭酸ナトリウムをボラックス水溶液 (濃度35重量%) で混合装置 (実施例 1 と同様) 中で噴霧し、この場合噴霧された量のボラックスは、ペルオキシ炭酸ナトリウム100重量部に対して5重量部であり；引続き、70 で乾燥させた。

$O_a$  含量13.5重量%；被覆されたペルオキシ炭酸塩の硼素含量:0.55重量%、乾燥の際にボ

10

20

30

40

50

ラックスが $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に変換されるものと仮定して塗布されるボラックスから計算した。

#### 比較例 3

ペルオキシ炭酸ナトリウムをドイツ連邦共和国特許第2810379号明細書の記載によりペルオキシ硼酸ナトリウムおよび水ガラスで被覆した。被覆量は、ペルオキシ硼酸ナトリウム一水和物6重量%および水ガラス1重量%に相当した。被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム $\text{O}_a$ 含量14.3重量%；被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムの硼素含量（塗布された量の $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ から計算した）0.62重量%。洗剤組成物中の安定性のデータは、下記表に示されている。

安定性を評価するために、実施例および比較例の被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウムそれぞれ市販の磷酸塩不含ではあるがゼオライト含有の洗剤塔状粉末（Persil Supra TP）との混合物（混合比15対85）で密閉された洗剤包装品（0.4リットル）の形で状態調整棚中に一定の30℃および相対湿度80%で貯蔵した。常法で該混合物の貯蔵開始時、貯蔵してから2週間後、4週間後および8週間後に測定された活性酸素含量の結果は、下記表に示されている。例えば、同じ硼素含量の場合、本発明により被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子は、硼酸、ボラックスまたはペルオキシ硼酸塩一水和物で被覆されたペルオキシ炭酸ナトリウム粒子の場合よりも高い貯蔵安定性を示す。

10

表 (貯蔵安定性)

| 実施例<br>No. | 被覆物質の<br>量 (重量%)                                                       | 被覆された<br>ペルオキシ<br>炭酸ナトリウム<br>の減密度<br>(g/l) | 洗剤組成物中のペルオキシ炭酸ナトリウム<br>粒子中のO <sub>2</sub> (重量%) (絶対) | 2週間後 | 4週間後 | 8週間後 | 8週間後の<br>残留O <sub>2</sub><br>(%) |
|------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------|------|------|----------------------------------|
| 1          | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$<br>5%   | 1050                                       | 14.4                                                 | 13.8 | 13.7 | 12.5 | 86.8                             |
| 2          | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$<br>5%   | 970                                        | 14.2                                                 | 13.9 | 12.6 | 11.5 | 80.9                             |
| 3          | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$<br>5%   | 990                                        | 14.0                                                 | 13.3 | 12.9 | 11.2 | 80                               |
| 4          | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$<br>2.5% | 920                                        | 14.2                                                 | 13.9 | 12.8 | 10.9 | 76.7                             |
| 比較例        |                                                                        |                                            |                                                      |      |      |      |                                  |
| CE 1       | $\text{B}(\text{OH})_3$<br>5%                                          | 970                                        | 13.4                                                 | 12.7 | 11.3 | 8.3  | 61.9                             |
| CE 2       | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$<br>5%    | 960                                        | 13.5                                                 | 12.3 | 11.9 | 9.6  | 71                               |
| CE 3       | $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$<br>6%                       | 940                                        | 14.3                                                 | 13.3 | 12.8 | 10.0 | 70                               |

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ベルチュ - フランク, ビルギト  
ドイツ連邦共和国 D—7 9 6 1 8 ラインフェルデン シェフェルシュトラッセ 4 ツェー
- (72)発明者 クラーゼン, クラース - ユルゲン  
ドイツ連邦共和国 D—6 3 5 7 9 フライゲリヒト アム ジルバーベルク 19 ツェー
- (72)発明者 リーザー, トーマス  
ドイツ連邦共和国 D—6 3 4 5 7 ハーナウ トロイエナー シュトラッセ 1
- (72)発明者 ミュラー, クラウス  
ドイツ連邦共和国 D—6 3 5 9 4 ハッセルロート イン デン シュテュムプフェン 11
- (72)発明者 ベヴェルスドルフ, マルティン  
ドイツ連邦共和国 D—6 3 5 7 1 ゲルンハウゼン カッセラー シュトラッセ 22

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開昭54 - 127900 (JP, A)  
特開平04 - 228405 (JP, A)  
特開平04 - 219312 (JP, A)  
特開昭53 - 060895 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C01B 15/10, 15/12