



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월12일

(11) 등록번호 10-2055230

(24) 등록일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 8/19 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/365 (2006.01) A61K 8/86 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7034537

(22) 출원일자(국제) 2013년05월27일

심사청구일자 2017년12월22일

(85) 번역문제출일자 2014년12월09일

(65) 공개번호 10-2015-0018808

(43) 공개일자 2015년02월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/064585

(87) 국제공개번호 WO 2013/180048

국제공개일자 2013년12월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-121078 2012년05월28일 일본(JP)

JP-P-2012-229900 2012년10월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011105615 A*

KR1019940007919 B1*

JP3936716 B2

EP01568358 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 핫토아루바무 탄산센 타부렛토

일본국 도쿄도 하치오지시 아즈마쵸 1-10 그랑데
하이츠 하치오지 303고

(72) 발명자

코보시 시게하루

일본국 도쿄도 하치오지시 아즈마쵸 1-10 그랑데
하이츠 하치오지 303 핫토아루바무 코무 가부시키
가이샤 나이

요시모토 히로시

일본국 도쿄도 하치오지시 아즈마쵸 1-10 그랑데
하이츠 하치오지 303 핫토아루바무 코무 가부시키
가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 천현주

(54) 발명의 명칭 정제의 제조 방법 및 정제

(57) 요약

본 발명의 과제는, 정제가 용해된 후의 수용액의 pH는 중성이 됨에도 불구하고, 정제 내부에서는 효율적으로 격렬하게 중화 반응을 야기시켜, 가능한 작은 사이즈의 탄산 가스 기포를 일정 시간 계속적으로 발포시킴으로써, 발생된 탄산 가스 대부분을 공기 중으로 빠져나가지 않게 하고 수중에 용해시켜, 수중의 총 탄산 성분을 고농도로 하고, 그 수용액의 pH에서 피부에 접촉된 탄산 가스는 용이하게 중탄산 이온이 되어 경피 흡수되도록 설계된, 탄산천 입욕제 등의 정제의 제조 방법 및 정제를 제공함에 있다.

해결 수단은, 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨)에 대해 1/10에서 1/3의 유기산 및 1/100에서 1/5의 폴리에틸렌글리콜의 존재 하에, 압축 성형하는 정제의 제조 방법에 있어서, 정제를 용해한 후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5이며, 정제의 경도가 15kg 이상, 정제의 직경 및 두께 방향이 각각 7mm 이상이 되도록 압축 성형에 의해 정제를 제조하는 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

중탄산염에 대해 질량기준으로서, 1/10에서 1/3의 유기산, 1/100에서 1/5의 폴리에틸렌글리콜 및 1/100에서 1/10의 하기 무수물(無水物)의 존재 하에, 압축 성형하는 정제의 제조 방법에 있어서,

정제를 용해한 직후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5이며, 정제의 비커스 경도가 15kg 이상, 정제의 직경 및 두께 방향이 각각 7mm 이상이 되도록 압축 성형에 의해 정제를 제조하는 것을 특징으로 하는 정제의 제조 방법.

무수물: 무수탄산나트륨, 무수탄산칼륨 중 어느 하나 또는 2개 모두

청구항 2

청구항 1에 있어서,

유기산이, 구연산, 숙신산, 푸마르산, 사과산으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 정제의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1 또는 2 중 어느 한 항에 있어서,

유기산은 구연산인 것을 특징으로 하는 정제의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1 또는 2 중 어느 한 항에 있어서,

중탄산염 또는 유기산 중 적어도 어느 한쪽이 폴리에틸렌글리콜과 혼합하여, 유동층 조립기(流動層造粒機)에서 조립한 조립물(造粒物)인 것을 특징으로 하는 정제의 제조 방법.

청구항 6

중탄산염에 대해 질량기준으로서, 1/10에서 1/3의 유기산, 1/100에서 1/5의 폴리에틸렌글리콜 및 1/100에서 1/10의 하기 무수물(無水物)의 존재 하에 압축 성형한 정제에 있어서,

정제를 용해한 직후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5이며, 정제의 비커스 경도가 15kg 이상, 정제의 직경과 두께 방향의 각각이 7mm 이상인 것을 특징으로 하는 정제.

무수물: 무수탄산나트륨, 무수탄산칼륨 중 어느 하나 또는 2개 모두

청구항 7

청구항 6에 있어서,

유기산은 구연산인 것을 특징으로 하는 정제.

청구항 8

청구항 6 또는 7에 있어서,

정제를 용해 직후의 수용액의 pH가 6.0에서 8.0의 범위인 것을 특징으로 하는 정제.

청구항 9

청구항 6 또는 7 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 n-(노말)옥탄술폰산나트륨 또는 라우릴술폰산나트륨, 라우로일사르코신산나트륨, 미리스토일메틸알라닌 나트륨 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 정제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 정제(錠劑)의 제조 방법 및 정제에 관한 것으로, 상세하게는, 탄산 가스 입욕제로서 중탄산염과 유기산을 일정 비율로 혼합, 일정 정도 이상의 정제로 하여, 사용하는 탕수(湯水)(물 혹은 가열 내지 가습한 더운 물 또는 이 양자의 혼합물을 말한다. 본 발명에서는, 이 의미로 사용한다.)에 용해한 경우, 그 용해 직후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5의 범위이면서, 고경도(高硬度)의 정제 속에서는, 탄산 가스의 발포가 격렬하게 계속적으로 일어나는 환경이 발생하며, 발포하는 탄산 가스의 직경을 일정 직경 이하의 미세한 마이크로 사이즈의 기포로 할 수 있고, 기포의 표면적을 크게 하여 탕수에 대한 탄산 가스 용해도를 비약적으로 올리며, 또한 발포는 천천히 장시간 정제 내부에서 이루어지며, 기포의 합병도 적고, 균일하게 작은 사이즈의 기포로 하며, 기포의 표면적이 탄산 가스 성분이 물이나 더운물 속으로 충분히 용해하고, 용해 후에는 탕수의 pH가 중성이기 때문에, 탄산 가스는 중탄산 이온으로 변화하여, 고농도의 중탄산천(重炭酸泉)을 만들어 내며, 피부로부터의 경피(經皮) 흡수를 최대로 해서 혈액 속의 용해, 중탄산 이온 농도를 높여, 입욕시의 혈행 촉진과 체온 상승 등의 건강 효과가 크게 발휘되는, 탄산 가스 발포성 조성물인 정제 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨)과, 유기산을 포함하는 혼합물을 타정(打錠) 등에 의해 성형하여, 중화(中和) 반응을 이용한 발포성 조성물(고형물)로 하는 것은, 세정제, 욕제(浴劑), 목욕물 청정제, 수영장용 살균제 등의 제품에 적용되고 있다. 이들 제품(고형물)은, 탕수에 투입하면, 탄산수소나트륨(重曹)이 유기산으로 중화되어 반응하고 탄산 가스를 발생시켜 신속하게 용해하는 이점을 가짐과 동시에, 소비자에게 쾌적한 사용감을 부여하므로 상품 가치를 높이는 효과가 있고, 특히 욕제에 있어서는, 발생하는 탄산 가스의 혈관에의 경피 흡수에 따른 혈행 촉진 효과가 있다고 알려져 적극적으로 이용되고 있다.

[0003] 그러나 중탄산염과 유기산을 조합하여 정제화하면, 탕수에 용해한 경우, 용해하면서 격렬하게 중화 반응이 일어나, 큰 직경의 탄산 가스 기포가 발생하고, 또한 기포가 합병하여 커지며, 그 부력에 의해 탄산 가스는, 빠르게 상승해 버리고, 액체 바깥의 공기 중으로 나와 버려, 물에 용해되는 탄산 가스 농도가 적어지고, 탄산 가스에 의한 입욕 효과도 그다지 얻어지지 않는다는 문제가 일어나 버린다.

[0004] 탄산 가스는 본래, 탕수에 녹기 어려운 성질의 것으로, 온도가 올라가면 용해도가 더 저하하여, 탕수 속의 탄산 가스 농도는, 한없이 낮아지기 때문에, 탄산 음료처럼 압력을 가하여 탄산 가스를 고압으로 압축해서 용해시키지 않으면 높은 농도의 탄산수를 만들 수는 없었다.

[0005] 그 때문에 발포한다는 기포의 기세를 즐길 수는 있지만, 실은 더운물 속의 탄산 가스 농도는 낮아, 경피 흡수로 혈관에 녹는 탄산이 적기 때문에, 몸이 따뜻해지는 등의 입욕 효과가 얻어지지 않는다는 문제가 일어나 버리고 있었던 것을 발명자들은 밝혀냈다.

[0006] 자연 탄산천은 탄산 가스 농도가 1000ppm 이상인 것이 조건이라고 알려져 있지만, 이것은 지하의 고압 하에, 탄산 가스가 고농도로 용해된 것으로, 만약 인공 탄산천에서 이 1000ppm을 만들려고 하면, 고압 가스 용기를 사용하여 멤브레인 등 특수한 장치로 용해시켜야 하며, 장치는 고가가 되고, 대대적으로 간편하게는 사용할 수 없는 장치가 되어 버리고 있었다.

[0007] 그러므로, 가정에서 간편하게 탄산천을 이용하는 방법으로서, 목욕물에 넣는 것만으로, 탄산 가스가 발생하면서 용해되는 욕제가 인기가 있어, 중탄산염과 유기산을 사용해서 중화 반응으로 발포시키는 욕제(본 발명에서, 입욕제라고 하는 경우도 있다.)가 주류로 되어 있었다.

[0008] 이 경우, 대부분은, 탄산 가스가 많이 나와 피부에 기포가 달라붙는 현상을 가져 좋은 탄산천이 되며, 일반적으로는 pH 4 이상 5.5 미만의 약산성이 되도록 설계하고, 유기산을 산성 과잉으로 첨가 혼합해서 격렬하게 중화 반응을 일어나게 하여, 발포하는 탄산 가스를, 탕수 속에 용해시키도록 하고 있었다.

[0009] 본 발명자들의 검토로는, 이 방법에서는 상술한 바와 같이 약산성 하에서 중화 반응이 격렬하게 이루어지고, 탄산 가스의 기포 직경은 한없이 커지며, 탄산 가스 대부분이 합병하여 커지고 부력이 높아 액체 바깥의 공기 중으로 빠져나가 버려, 겉으로만 보면 탄산 가스가 대량으로 나오고 있는 것처럼 보여도, 실제 용해된 수중 탄산

농도는, 높지 못해, 상기한 바와 같은 1000ppm과는 거리가 먼 100ppm 정도, 혹은 그 이하밖에 될 수 없었다.

- [0010] 일반적으로는 자연 탄산천이 약산성이라는 것에 더해, 탄산 가스 농도는 1000ppm 이상을 탄산천이라고 부른다는 통설에 현혹되어 탄산 가스 농도만 높으면 된다고 생각해서, 입욕제를 산성에서 격렬하게 중화 반응을 일으키게 하여, 피부에 기포가 달라붙도록 한 것이 일반적이었지만, 욕제가 산성에서는 탄산 가스는 한없이 가스로서 액체 바깥으로 휘산(揮散)되어 버리는 성질이 있어, 최초 입욕에서 발포를 즐기고, 염 농도 등의 효과로, 다소 몸이 따뜻해지는 효과 등을 누릴 수 있었다고 해도, 발포 후에 다른 가족이 입욕한 경우에는, 액체 속의 탄산 가스는 거의 없어 몸이 따뜻해지는 효과도 얻어지지 않고, 입욕할 때마다 새로운 욕제를 넣어야 하는 것을 알 수 있었다.
- [0011] 본 발명자들은, 그런 이유로 탕수 중의 탄산 가스 발생은 액체 속에 탄산 가스가 용해하기 쉬운 상태에서 반응시켜야 하고, 탄산 가스가 피부로부터 혈관에 흡수되려면, 욕제가 한없이 체액의 pH에 가까운 중성이 되어야 함을 밝혀냈다.
- [0012] 즉, 본 발명자들이 자연 탄산천의 효과를 상세히 검토한 결과, 자연 탄산천의 약산성은 pH값이 약산성을 나타내고 있을 뿐, 산성 성분에 의한 것이 아니라, 지하 깊은 곳의 고압화로 미량의 광물 이온이 용해되어 그 작은 마이너스 이온의 해리에 따른, 역가(力價)가 없는 약산성(유기산 과잉이 아닌 산성.)이며, 피부나 모발 등 체액과 접촉되는 것만으로 탄산 가스는 중화되어 중성이 되어 버릴 것 같은 정도의 약산성인 것을 알아내어, 시판되는 입욕제가 pH값만 자연 탄산천 값을 흉내 내고 유기산을 과잉으로 넣어 탄산 가스를 발포시키기 쉬운 약산성으로 해도, 전혀 의미가 없다는 점을 밝혀냈다.
- [0013] 일반적으로 탄산천 효과의 설명으로, 탄산 가스가 직접 피부로부터 경피 흡수된다고 기술되어 있지만, 이것은 완전 잘못으로, 「탄산 가스가 직접 경피 흡수되어 혈관 속으로 용해되는 것이라면, 왜 공기 중의 탄산 가스는 경피 흡수되지 않는가」라는 모순에 부딪친다.
- [0014] 또한, 혈액이나 피부 표면의 체액 대부분은 중성으로 pH 7.2 내지 7.4 정도이다. 체액이 중성이라고 하면, 탄산 성분은 화학적으로는 중탄산 이온으로밖에 존재하지 않아 혈관에 경피 흡수되는 성분은 중탄산 이온이 아니면 안 될 것이다.
- [0015] 즉, 혈관 내에서는 탄산 가스가 아니라 pH로 추정하여 중탄산 이온으로 용해되어 있을 것이다. 왜냐하면, 탄산 이온은 약산성에서는 탄산, 중성에서는 중탄산 이온 HCO_3^- 마이너스 1 이온, 알칼리에서는, 탄산 이온 CO_3^{2-} 마이너스 2 이온으로 모양을 바꿔 존재하는 것이 올바른 과학적인 이해이며, 중성인 체액 내에서는 반드시 중탄산 이온이 되어 용해되어 있는 것이다.
- [0016] 상술한 바와 같이, 자연 탄산천은 pH가 약산성이지만, 역가는 전혀 없어, 피부에 달라붙은 CO_2 (탄산 가스)는 곧바로 중화되어 중탄산 이온이 되고 경피 흡수되어 모세 혈관 속에 용해된다는 것이 올바른 설명이 될 것이다.
- [0017] 만일, 입욕제가 역가를 가지는 산성 즉 유기산 과잉 상태라면, 가령 탄산 가스가 아무리 많이 발포해도, 그 탄산 가스는 매우 공기 중으로 휘산되기 쉽고, 또한 피부나 체액에 많이 부착되었다고 해도, 체액으로 중화되는 경우는 없어, 중탄산 이온으로는 될 수 없기 때문에 혈관에도 흡수되지 않아, 혈류를 높이거나, 체온을 올려 따뜻하게 하는 등의 건강 효과는 얻어지지 않을 것이다.
- [0018] 그러므로 탄산 가스를 발포시키기만 하면 된다는 종래 입욕제의 상식으로는 건강 효과는 얻어지지 않고, 많은 경우, 탄산 가스가 경피 흡수된다는 잘못된 설명에 속아, 탄산수소나트륨과 과잉 유기산을 조합해서 중화 반응만 발포만 추구해 버리는 효과가 없는 욕제를 설계하게 되어 버리고 있었다.
- [0019] 산성 가스는 대량으로 발포시켜도 탄산 가스 그 자체는 결코 경피 흡수되는 일은 없어 체내 혈관 속으로 도입되어, 혈류를 높여 체온을 올린다는 자연 탄산천의 입욕 효과는 얻어지지 않는다는 문제에 부딪히는 것으로 되어 버리고 있었다.
- [0020] 그렇다고 해서 유기산을 적게 하고, 중성이나 약알칼리성 상태로 정제나 입욕제를 설계했다고 해도, 본 발명자들의 연구에 따르면, 실은 충분한 중화 반응은 일어나지 않고, 매우 약하게 발포되는 정도로, 탄산 가스의 발포는 얻어지지 않아, 이것도 또한 의미가 없는 문제가 되어 버리고 있었다.
- [0021] 이래서는 단순히 탄산수소나트륨을 탕수에 용해한 정도의 세제로서의 효과밖에 얻어지지 않는 입욕제가 되어 버리기 때문에, 본 발명자들은 정제가 용해 후는 탕수는 중성이 되지만, 욕제 투입시의 정제 내부에서는 격렬하게 중화 반응이 일어나는 환경이 되고, 미세한 마이크로 사이즈의 탄산 가스를 발생시켜, 발포 반응이 끝나면, 탕

수는 중성, 혹은 약알칼리성이 되는, 그런 이론적으로는 매우 어려운 입욕제의 설계가 필요하다고 생각하여, 이 어려운 문제에 도전했던 것이다.

[0022] 바뀌 말하면, 탕수 속의 탄산 가스 발생은 대량이 되도록 반응 사이트를 산성 혹은 약산성으로 하여, 액체 속에 탄산 가스가 대량으로 발생하도록 한 환경을 만들고, 욕제가 용해 후는 탕수의 pH는 중성이 되도록 한 입욕제가 필요하고, 발생된 탄산 가스가 피부나 체액과 접촉했을 때 체액에서 중화되어 중탄산 이온으로서 경피 흡수 되도록 한 탕수의 pH가 되는 입욕제의 실현이 이상적인 것을, 본 발명자들은 밝혀냈다.

[0023] 또한, 이 중화 반응은 격렬할수록 좋지만, 발포가 너무 급격하면, 기포의 직경이 커지고, 기포가 합병해서 더 확대되어 부력이 증대되어 버리기 때문에, 가스 대부분이 탕수 표면에서 과열되어 공기 중으로 빠져나가 버리는, 그리고 탕수에의 탄산 가스의 용해가 감소되어 버리게 되고, 또한 기포의 직경이 커지면 기포의 표면적도 감소하여, 이 경우도 탄산 가스의 탕수에의 용해는 감소하여 버리게 된다.

[0024] 따라서 기포의 발생은 격렬하지만 합병하지 않고 천천히 장시간 방출하도록, 지속시키고, 또한 미세한 작은 사이즈로 안정적으로 다량 발생시키는 것이 바람직하나, 종래는 단순히, 폴리에틸렌글리콜 등을 대량으로 사용하여 반응물의 급격한 접촉을 방지해서, 천천히 단속적으로 접촉시켜 반응을 컨트롤하려고 시도하는 방법이 제안되어 있지만, 이 경우 중화 반응까지 약해져, 발포가 일어나지 않아, 입욕 효과도 없어진다는 문제가 일어나 버리고 있었다.

[0025] 그 때문에 기존 대부분의 입욕제는 발포 반응 우선으로 약산성에서 격렬하게 반응시켜, 탄산 농도가 얼마나 높은가를 시각적으로 나타내도록 설계해서, 탄산 가스가 피부로부터 직접 도입되도록 잘못 설명하고 있어, 탄산 가스는 대량으로 나오지만, 곧바로 액체 바깥으로 휘산해서, 몸으로의 경피 흡수에 따른 혈류 개선 등으로 몸이 따뜻해지는 등의 건강 효과는 나오지 않는 탄산천 입욕제가 되어 버리고 있었다.

[0026] 그 때문에 시판되는 이 종류의 상품은 자연 탄산천에 가까운 입욕 효과와는 거리가 먼 상품이 되어 버리고 있다는 것이 현재 상태이다.

[0027] 실제로는 일어나지 않는 「탄산 가스가 직접 경피 흡수된다」는 것과 같은 잘못된 지식과 설명이 횡행했기 때문에, 이러한 현상을 해결하기 위한 새로운 상품 개발은 전혀 이루어지지 않아, 그 결과 지금까지 시판되는 입욕제로 실질적으로 몸이 따뜻해지는 경우는 없고, 탄산 입욕제는 냄새나 향기 등의 본래 성분 이외의 부분에서 개발이 왕성하게 이루어져, 입욕제의 진가란 이런 것인가라는 것이 정직한 바이었다. 중탄산염과 구연산의 조합이 건강 지향으로서는 최고의 조합이 될 것인데, 웬일인지 정제 내부에서의 결정 속의 수분마저, 발포 반응이 일어나 버려, 상품으로서 보관하고 물류(物流)시키고 있는 동안에 밀폐 포장 용기가 팽창되어 버리기 때문에, 상품화할 수 없어, 중탄산염과 중화 반응하기 어려운 숙신산이나 푸마르산을 사용해서, 보존 중에 반응하게 하지 않고, 탕(湯) 속에 투입했을 때에는 격렬하게 반응하도록 산성 과잉으로 하여 정제를 설계, 그 제조 방법을 연구해 왔던 것에 불과했다.

[0028] 종래, 그 첫 번째로서, 탄산염과 망초(芒硝)의 복염(復鹽)을 미리 조정해 두고, 이것에 유기산을 혼합 조정하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0029] 또한, 그 두 번째로서, 평균 분자량 950~3,700의 폴리에틸렌글리콜(이하 「PEG」로 약기하는 경우도 있다.) 30~70질량%와 다른 발포성 성분 70~30질량%를 배합한 후, 가열하여 PEG를 용융시켜 스며들게 해서, 발포 성분을 PEG 속에 매립하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 2).

[0030] 그러나 이들 대량의 PEG로 피복하는 방법에서는, 제품 안정화를 위해, 다량의 성분을 혼합하는 것은 탄산 가스 발생량이 그만큼 저하하여, 소비자의 쾌적한 사용감을 손상시킬뿐만 아니라, 제품 목적을 발현하는 유효 성분의 배합량이 감소하게 되므로, 발생하는 탄산 가스량이 감소하여, 1회당 사용량도 늘어나는 것, 또한, 서로 중화 반응에 따르지 않고, 독립적으로 용해되어 버리기 때문에, 탄산 가스량이 적어, 결국 대량의 정제를 투입하지 않으면 목적의 탄산 가스의 용해가 얻어지지 않아, 비용이 높아진다. 또한 발생하는 탄산 가스에 의한 효과를 나타내는 입욕제에 있어서는 상품 가치가 없어져, 치명적인 결점이 된다.

[0031] 한편, 생산성 면에서는, 특히 타정되는 정제 제품에 있어서, 정제의 기계적 강도를 얻을 수 없고, 타정기(打錠機)의 절구와 공이에의 가루 부착이 문제가 되며, 결합제(결착제라고도 한다.)나 이형제의 사용이 대량이 되고, 이들 성분도, 탄산 가스 발생량의 저하를 초래하는 하나의 요인이 된다. 게다가, 일반적으로 사용되는 이형제로서의 금속 비누 미분말(微粉末)은, 물에 녹지 않기 때문에 사용시에 불쾌감을 부여할 우려마저 걱정되었다.

[0032] 이들 문제를 해결하는 수단으로서, 실질적으로 물을 포함하지 않거나 혹은 50℃ 이하에서 결정수(結晶水)를 유

리(遊離)하지 않는 유기산과 PEG를 60~100℃로 가열 용융 혼합 후, 내부에 패들 또는 프로펠러 모양의 교반 날개를 장착한 공기식 유동층으로 교반하면서 냉각, 분말화하고, 이것에 탄산수소나트륨과 탄산나트륨을 첨가하여 타정 성형하는 정제의 제조 방법이 제안되어 있으며, 상기 실질적으로 물을 포함하지 않거나 혹은 50℃ 이하에서 결정수를 유리하지 않는 유기산으로서, 푸마르산, 주석산(酒石酸), 옥살산(蓚酸), 구연산, 숙신산, 글루콘산 또는 아디핀산 등을 들 수 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0033] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특개 소58-213714호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특개 소58-105910호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특공 평7-47532호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0034] 그래서 본 발명의 제 1 목적은, 탄산 가스 발생원으로서의 화합물, 중탄산염(탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨)과 중화 반응을 시키는 화합물로서, 유기산을 사용하고, 덧붙여 폴리에틸렌글리콜의 존재 하에서, 압축 성형에 의해 일정 이상의 고경도이고 일정 사이즈의 크기인 정제로 함으로써, 정제가 용해된 후의 수용액의 pH는 중성이 됨에도 불구하고, 정제 내부에서는 격렬하게 효율적으로 중화 반응을 일으키게 하며, 가능한 한 작은 사이즈의 탄산 가스 기포를 일정 시간 계속적으로 방출시킴으로써, 발생된 탄산 가스의 대부분을 공기 중으로 빠져나가게 하지 않고 수중에 용해시키며, 용해 직후의 pH가 중성이 되도록 설계함으로써 수중의 중탄산 이온을 고농도로 하고, 그 수용액의 pH에서 피부와 접촉된 탄산 가스는 용이하게 중탄산 이온이 되어 본래 존재하는 중탄산 이온과 합쳐 고농도로 될 수 있으며, 피부로부터의 혈관내의 중탄산 이온의 흡수를 한없이 많이 할 수 있는 정제의 제조 방법과 정제를 제공하는 것에 있다.
- [0035] 본 발명의 제 2 목적은, 용해된 고농도의 탄산 가스 성분을 용이하게 중탄산 이온으로 중화시키고, 경피 흡수되는 중탄산 이온의 농도를 한없이 높여서, 혈류를 현저히 빨라지게 하여 체온을 상승시켜서, 건강과 미용 등의 입욕 효과를 높일 수 있는, 탄산천 입욕제 등의 정제의 제조 방법 및 정제를 제공하는 것에 있다.
- [0036] 본 발명의 그 외 목적은, 이하의 기술에 따라 명확해진다.
- [0037] 또한, 본 발명에서, 「양(量)」은, 특별히 예고가 없는 한 「질량」을 나타내며, 「%」는, 특별히 예고가 없는 한 「질량%」를 나타낸다.

과제의 해결 수단

- [0038] 상기 과제를 해결하는 본 발명은, 하기 구성을 갖는다.
- [0039] [발명 1]
- [0040] 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨)에 대해 1/10에서 1/3의 유기산 및 1/100에서 1/5의 폴리에틸렌글리콜의 존재 하에, 압축 성형하는 정제의 제조 방법에 있어서, 정제를 용해한 직후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5이며, 정제의 경도가 15kg 이상, 정제의 직경 및 두께 방향이 각각 7mm 이상이 되도록 압축 성형에 의해 정제를 제조하는 것을 특징으로 하는 정제의 제조 방법.
- [0041] [발명 2]
- [0042] 유기산이, 구연산, 숙신산, 푸마르산, 사과산으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 상기 발명 1에 기재된 정제의 제조 방법.
- [0043] [발명 3]
- [0044] 중탄산염의 1/100에서 1/10의 범위에서 아래에 나타내는 무수물(無水物)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 상기

발명 1 또는 2에 기재된 정제의 제조 방법.

[0045] 무수물: 무수탄산나트륨, 무수탄산칼륨

[0046] [발명 4]

[0047] 유기산 중 하나가 구연산인 것을 특징으로 하는 상기 발명 1~3 중 어느 하나에 기재된 정제의 제조 방법.

[0048] [발명 5]

[0049] 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨) 또는 유기산 중 적어도 어느 한쪽이 폴리에틸렌글리콜과 혼합하여, 유동층 조립기(流動層造粒機)에서 조립한 조립물(造粒物)인 것을 특징으로 하는 상기 발명 1~4 중 어느 하나에 기재된 정제의 제조 방법.

[0050] [발명 6]

[0051] 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨)에 대해 1/10에서 1/3의 유기산 및 1/100에서 1/5의 폴리에틸렌글리콜의 존재 하에 압축 성형한 정제에 있어서, 정제를 용해한 직후의 수용액의 pH가 5.5에서 8.5이며, 정제의 경도가 15kg 이상, 정제의 직경과 두께 방향의 각각이 7mm 이상인 것을 특징으로 하는 정제.

[0052] [발명 7]

[0053] 유기산 중 하나가 구연산인 것을 특징으로 하는 상기 발명 6에 기재된 정제.

[0054] [발명 8]

[0055] 정제를 용해한 직후의 수용액의 pH가 6.0에서 8.0의 범위인 것을 특징으로 하는 상기 발명 6 또는 7에 기재된 정제.

[0056] [발명 9]

[0057] 적어도 n-(노말)옥탄술폰산나트륨 또는 라우릴술폰산나트륨, 라우로일사르코신산나트륨, 미리스토일메틸알라닌 나트륨 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 발명 6~8 중 어느 하나에 기재된 정제.

발명의 효과

[0058] 상기 발명 1, 2, 3 및 4와 6, 7 및 8에 따르면, 효율적으로 장시간 일정 직경 이하의 마이크로 사이즈의 탄산 가스 기포를 천천히 계속 발생시킬 수 있게 되고, 또한 정제 용해 후의 수용액의 pH를 탄산 가스가 용이하게 중탄산 이온으로 중화되고 고농도로 용해될 수 있는 값으로 할 수 있으며, 또한 정제 속의 중화 반응성을 손상하지 않고, 충분한 탄산 가스 농도도 유지할 수 있으며, 구연산 등의 유기산의 피부 친화성에 의해 탄산 가스의 경피 흡수를 높여, 건강과 미용 효과가 높은 탄산천 입욕제를 제공할 수 있게 되었다.

[0059] 또한, 상기 발명 4 및 7에 따르면, 일정 경도 이상의 고경도 및 일정 직경 이상의 사이즈인 정제로 함으로써, 정제 내부에서의 중화 반응이 일어나기 쉽고 또한, 내부에서의 마이크로 사이즈의 미세한 탄산 가스 기포의 발생을 효율적으로 일어나게 하여, 미세 사이즈 기포를 계속적으로 장시간에 걸쳐 발생시킬 수 있으며, 수중에 용해되는 탄산 가스 성분 농도를 최대로 용해시킬 수 있어, 본 발명의 효과를 현저하게 할 수 있다.

[0060] 또한 상기 발명 2에 따르면, 유기산이 특정된 것으로, 특히 유기산으로서 적어도 하나가 구연산인 것이, 용해 후는 중성이 되도록 한 유기산의 존재가 적은 양의 조건 하에서도 효율적으로 중화 반응을 일으키게 하고, 효율적으로 마이크로 사이즈의 탄산 가스 기포를 지속적으로 발생시켜 수중에 용해되는 탄산 가스 성분을 더 고농도로 하여, 본 발명의 효과를 현저하게 할 수 있다.

[0061] 또한 상기 발명 3에 따르면, 중탄산염의 1/100에서 1/5의 범위에서 무수탄산나트륨, 무수탄산칼륨으로부터 선택되는 무수물을 첨가함으로써, 폴리에틸렌글리콜의 첨가량을 줄이고 중화 반응성을 높이며, 발생되는 탄산 가스의 직경을 더 마이크로 사이즈로 하여, 작게 하면서 가스 발생을 천천히 장시간 지속시켜, 탄산 가스의 수중에 용해량을 더 크게 하는 효과가 현저해졌다.

[0062] 또한 상기 발명 9에 따르면, 정제를 더 경도가 높은 정제로 할 수 있고, 반응성이 좋은 정제가 만들어짐으로써, 더 효율적으로 중화 반응을 일으키게 하며, 용해 후의 탕수 투명성을 유지한 상태에서 미세한 탄산 가스를 발생시킬 수 있어, 본 발명의 효과를 더 크게 현저하게 할 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 정제는, 욕제 그 외의 배경기술에 기재된 용도에 한정되지 않는다. 예를 들면 샤워 헤드에 수용하는 등, 샤워수용으로서 사용해도 된

다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 이하, 본 발명에 관하여 더 상세히 설명한다.
- [0064] 본 발명에서는 정제가 녹은 직후의 pH가 중성이어도, 경도가 높은 일정 사이즈 이상의 정제 속에서는 중화 반응이 효율적으로 일어나는 환경이 출현하고, 또한 반응을 일정 시간 계속적으로 일으키게 하여, 수중에 용해되는 탄산 가스 농도를 충분히 높게 해서, 용해된 탄산 성분을 고농도의 중탄산 이온으로 할 수 있다.
- [0065] 본 발명에서의 정제 용해 직후의 pH는 용해된 탄산 가스 성분이 중화되어 중탄산 이온으로서 고농도로 용해하게 하기 위해 pH 5.5에서 8.5의 범위에 있는 것이 중요하며, 바람직하게는 pH 6.0에서 8.0의 범위인 것이 탄산 가스의 발생과 중탄산으로의 효율적인 변환이 일어나는 점에서 중요하다.
- [0066] 용해 직후의 pH라는 의미는, 정제가 용해 직후부터, 중탄산 이온은 중성 pH 부근이어도 탄산 가스를 자연스럽게 휘발시켜 pH는 서서히 상승해 가는 것이고, 예를 들면 용해 직후의 pH가 7.0이어도 24시간 후는 pH는 7.5 정도로 변화하고, 또한 제트 욕조 등에서 공기를 불어넣음으로써 pH는 더 상승한다. 따라서 용해 후의 pH는 직후의 pH로 규정하는 것이 타당하다.
- [0067] 세안이나, 족탕이나, 입욕이나, 정제의 필요량은 200리터당 20g에서 100g (0.01%에서 5%) 정도이며, 그 경우의 입욕제가 녹은 직후의 pH가 중탄산 이온을 고농도로 존재하게 하기 위해 필요한 pH값이다.
- [0068] 본 발명에 따른 정제는, 필요에 따라 산 또는 알칼리 pH조정제에 의해 본 발명의 pH값이 되도록 하기 때문에, 효율적으로 중화 반응이 일어나, 탕수 속에 용해하는 데에 적당한 정도의 직경과 속도로 탄산 가스를 발생시켜, 정제가 용해 완료된 탕수나 수용액의 pH는 중성으로 할 수 있는 점이 본 발명의 특징이다.
- [0069] 본래 중성에서는 중화 반응은 일어날 수 없지만, 정제 속에서는 중탄산염과 유기산이 고농도로 접촉하여, 중화 반응을 일으키면서, 용해된 대량의 물속에서의 수용액의 pH를, 중성에서부터 약알칼리성으로 할 수 있고, 그 의미에서도 높은 경도와 일정 사이즈의 정제가 필수 조건이 되는 것을 알았다.
- [0070] 그 결과는 발생된 탄산 성분은 중화되어 중탄산 이온이 되지만, 만일 최초부터 탄산수소나트륨(重曹)을 분말로 투입해서 중탄산 이온으로 해도 몸이 따뜻해진다는 입욕 효과는 전혀 얻어지지 않는 것으로부터, 자연 탄산천과 동일하게 탄산 가스를 발생시켜 그 탄산 가스를 경유해서 중탄산 이온이 되도록 한 구조를 거치지 않는 한, 건강이나 미용 등에서의 효과는 얻어지지 않는다는 놀랄만한 발견을 한 것으로 자부하고 있다.
- [0071] 이와 같이 높은 경도의 정제 속에서 탄산수소나트륨과 구연산을 천천히 미세하게 반응시킴으로써, 본 발명의 높은 입욕 효과를 얻을 수 있고, 부가 가치가 높은 상품을 제공할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 상기 효과는, 중탄산염에 대한, 유기산의 양, 및 폴리에틸렌글리콜의 양을 규정하고, 각각을 일정 비율 내의 조건으로 혼합하며, 정제는 용해 직후의 pH가 일정 범위가 되도록 설계하고, 또한 일정 경도 및 일정 사이즈 이상의 정제로 압축 성형하여 완성했을 때, 정제에 물이 침투하여 내부에서 격렬하게 균일하게 또한 지속적으로 반응하고, 또한 발생하는 탄산 가스 기포는 마이크로 사이즈의 미세 탄산 가스로서 발생시키며, 정제는 최후까지 욕조 바닥에 확실히 가라앉아 있도록 한 상태에서, 작고 미세한 기포가 다수 발생하며, 부력이 없고 또한 표면적이 크기 때문에, 상승할 때까지는 물에 용해되어 버려, 액체 속 탄산 가스 농도를 점점 더 크게 할 수 있고, 탄산 가스가 용해되어 탄산 이온이 된 물의 pH는 5.5에서 8.5가 되도록 조정된 정제로 함으로써, 본 발명의 효과가 최대로 발휘된다.
- [0073] 또한 본 발명에서는, 중탄산염 혼합물 A가 유동층을 이용하여, 폴리에틸렌글리콜로, 코팅해서 작성된 조립물인 것에 의해, 정제 속에서의 균일한 반응 등, 본 발명의 효과 발현이 크게 발휘된다.
- [0074] 또한 본 발명에서는, 정제 경도가 높을수록, 용액은 중성이 됨에도 불구하고, 정제 내부에서의 중화 반응 효율을 최대로 할 수 있다.
- [0075] 여기서 중화 반응 효율이란, 예를 들면 중탄산소다(중조)와 구연산을 본 발명의 양 비(量比)로 혼합했다고 해도, 분말인 그대로 욕조에 투입하면, 빠르게 몇 초에 녹아 버려 조그마한 탄산 가스 밖에 발생시킬 수 없다. 중화 반응에서의 탄산 가스 발생보다 각각의 성분이 풀어져서 없어져 버리는 공정이 순식간에 우선적으로 일어나 버려, 탄산 가스는 액체 속으로는 거의 용해되지 않고, 단순한 중탄산소다와 구연산소다가 녹은 옅은 중성액이 되어 버린다. 게다가, 설사 탄산 가스가 나왔다고 해도 분말은 가볍고 부력이 있어 표면에서밖에 반응하지 않기 때문에, 목욕물의 액 속으로 탄산 가스가 용해되는 경우는 거의 없고 공기 중으로 빠져나가 버리기 때문이

다.

- [0076] 시장의 탄산 가스 용제 대부분이 이 타입이며, 경도가 작고 사이즈도 작아, 곧바로 액체 표면에 떠 버리기 때문에, 효율적으로 탄산 가스를 발생시켜 액체 속에 용해시킬 수 없다.
- [0077] 입용제가 녹은 후의 탕수가 산성이 되도록 한 경우에는 격렬하게 급속히 반응하여 탄산 가스를 폭발적으로 내놓고 정제는 붕괴해 버려 표면에 떠서 녹아 끊어지기 때문에, 탄산 가스의 대부분은 공기 중으로 휘산되어 버리며, 또한 모처럼 녹은 탄산 가스가 있었다고 해도 pH 5.5 미만의 약산성에서는, 탄산 가스는 기포가 되어 자꾸 표면으로 나와 버려 공기 중으로 휘산되어 없어져 버리는 결점이 있다.
- [0078] 그러므로 본 발명에서는 일정 비율의 중탄산염과 유기산을 조합하여, 일정 정도 이상의 정제로 하여, 바람직하게는 직경 및 두께를 각각 7mm 이상, 더 바람직하게는 10mm 이상으로 하여 압축 성형하는 것에 의해, 탕수에 녹인 경우, 중화 반응을 지속적으로 효율적으로, 기포 사이즈를 미세하고 균일하게 발생시켜, 탄산 가스를 효율적으로 탕수 속에 용해시키게 된다.
- [0079] 또한, 정제는 완전히 반응하여 마지막 고형 성분이 없어질 때까지 붕괴하지 않고, 육조 바닥에 가라앉은 채로 계속 반응해서, 발생된 탄산 가스를 한없이 효율적으로 액체 속에 용해시킬 수 있어, 본 발명의 효과를 최대로 발휘시킨다.
- [0080] 유기산으로서는 구연산, 숙신산, 사과산 등을 사용할 수 있지만, 적어도 구연산을 포함하는 유기산을 사용하는 것이 정제 속의 중화 반응을 더 효과적으로 지속적 또한 미세한 기포를 발생시킬 수 있어, 바람직한 화합물로서 본 발명의 효과를 더 현저하게 발휘할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따르면, 중탄산염 조립물 A에 대한 이들 구연산의 양과, 무수탄산나트륨 등의 무수물의 양을 규정하고 정제를 일정 정도 이상으로 하며, 사이즈도 일정 사이즈 이상으로 함으로써, 정제 속의 중화 반응을 최대한 효율적으로 일어나게 하여, 용해된 수용액은 중성에서부터 약알칼리성으로 할 수 있다는 본 발명의 큰 특징이 최대 효과를 발휘한다.
- [0082] 그리고 중탄산염을 유동층에서 조립하여 조립물 A를 얻는 경우, 실질적으로 공기를 교반 작용으로서 사용하지 않는 기계식 유동층 조립기를 사용한 경우에 있어서, 정제 속의 반응을 효율적으로 높일 수 있다. 기계식 교반 방식의 유동층으로서는, 교반에 공기를 사용한 유동을 행하지 않고, 프로펠러 등의 기계식 날개 등을 사용하여 분체(粉體)를 유동시키기 때문에, 조립 중에 습기가 있는 공기로부터 반입되는 수분을 흡습하는 경우도 없어, 조립 중에 감압 펌프로 진공으로 하는 일도 가능해지며, 폴리에틸렌글리콜의 양을 낮춰서 조립할 수 있기 때문에, 중화 반응을 더 활발하게 하면서, 발포되는 기포의 직경을 매우 작게 할 수 있는 효과를 발휘할 수 있기 때문에 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0083] 실질적으로 공기를 교반 작용으로서 사용하지 않는 기계식 유동층 조립기란, 횡형(橫型) 드럼 내에 쟁기 모양 셔블을 배치해서, 원심 확산 및 와류 작용을 일으키게 하여, 3차원 유동시키는 혼합기의 것으로, 예를 들면, 독일 뢰디게사제(社製) 또는 마쓰사카기켄사제로서 시장에서 판매되고 있다.
- [0084] 본 조립기에는, 감압하기 위한 진공 펌프가 붙어 있는 것이 보다 바람직하다. 즉, 냉각 시에 감압하여, 조금이라도 수분이 날아가도록 조작해서, 본 발명의 효과를 향상시키는 데에 바람직하다. 또한, 조립한 과립(顆粒)이 냉각 시에 조대(粗大) 입자로 되는 것을 방지하기 위한 초퍼가 붙어 있는 것이 바람직하다. 즉, 초퍼를 냉각 시에 작동시켜, 정립(整粒)하는 것에 의해, 본 발명의 탄산 가스 기포의 직경을 마이크로 사이즈로 더 작게 하는 효과가 발휘되어, 보다 바람직한 조립 방법이 된다.
- [0085] 본 발명에서는 가장 바람직한 제조 방법은, 중탄산나트륨을 폴리에틸렌글리콜과 기계식 교반 방식을 이용한 유동층 조립기에 의해 조립하고, 이 조립물에 일정 비율의 양의 유기산과 무수탄산나트륨 및 폴리에틸렌글리콜을 첨가해서, 혼합 후, 고압으로 압축 성형하여 일정 정도 이상 일정 사이즈 이상의 정제로 하여 얻음으로써, 본 발명의 효과가 크게 발휘된다.
- [0086] 물론 유기산을 주로 하는 혼합물도 폴리에틸렌글리콜을 사용해서 조립하고, 중탄산염을 조립시키지 않고 폴리에틸렌글리콜과 혼합한 것만으로, 유기산 조립물과 혼합해서 압축 성형하여 정제를 얻는 것도, 조립하는 화합물의 양이 상대적으로 적어 공정적인 면에서의 제조 방법으로서 바람직한 방법이 되지만, 어쨌든, 비용 면에서는 중탄산염, 혹은 유기산 중 어느 한쪽을 조립하고, 다른 한쪽은 혼합하는 것만으로 제조하는 것이 바람직하다. 본 발명의 정제 내에서의 중화 반응을 장시간 유지해서 용해할 탄산 가스를 증대시키는 데에는, 중탄산염과 유

기산염 양쪽이 모두 폴리에틸렌글리콜과, 혼합 혹은 코팅되어 사용되는 것이 바람직한 제조 방식이 된다.

- [0087] 본 발명에서 사용하는 PEG는, 평균 분자량이 4000~8000인 것이 본 발명의 효과를 나타내는 점에서 바람직하다. 로터리식 타정기와 같은 압축 성형 타정기에 의한 성형 안정성, 공이 부착 내성(耐性), 캐핑, 정제 성형 속도 향상의 점으로부터, 평균 분자량 6000 정도의 PEG가, 조립 결과를 바람직한 것으로서, 정제를 탕수 속에 용해한 경우, 탄산 가스 성분을 중탄산 이온으로 최대한 용해시킬 수 있으며, 경도도 두께도 직경도 모두 커질수록, 본 발명의 효과를 현저하게 할 수 있다.
- [0088] 중탄산염(탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨)의 조립물 A 혹은 혼합물 A 100질량부에 대한 폴리에틸렌글리콜의 비율은, 1/100에서 1/5이 바람직하며, 특히 바람직하게는 1/100에서 1/10이고, PEG의 비율이 상기 양보다 적으면, 탄산 가스 기포의 직경이 커지고 발포 시간도 짧아져, 탕수에 용해되는 탄산 가스 성분을 크게 할 수 없는 경우가 있으며, 한편, 폴리에틸렌글리콜의 양이 상기보다 많아지면, 발생하는 기포의 양이 억제되어, 동일하게 용해되는 탄산 가스의 양이 적어져 버리는 경우가 있다.
- [0089] 또한, 본 발명에서는 중탄산염의 조립물 A 혹은 PEG 혼합물 A를 얻은 후, 유기산 혹은 유기산 조립물 B, 또는 PEG 유기산 혼합물을 첨가하는 공정에서, 무수탄산나트륨이나 무수탄산칼륨 등의 무수물을 첨가하는 것에 의해, 본 발명의 효과를 보다 현저하게 발휘시킬 수 있고, 탄산 가스의 기포 직경을 최적인 작은 것으로 하면서, 발포량을 보다 많이, 또한 장시간 지속시키는 효과를 얻을 수 있다는 것을 알았다.
- [0090] 또한 이 무수물의 효과로서는, 무수탄산나트륨을 첨가한 경우가 보다 바람직한 본 발명의 효과를 발휘시키는 화합물이다.
- [0091] 또한 본 발명에서는, 유기산을 조립시키지 않고, 조립물 A와 유기산에 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 혼합하는 것만으로, 압축 성형할 경우에, 본 발명의 마이크로 사이즈의 기포를 장시간 발포시켜, 탕수 속에 용해되는 탄산 가스 성분을 크게 할 수 있는 것을 알고, 양호한 정제를 얻을 수 있었다. 이 경우, 공정을 대폭으로 생략할 수 있고 비용적인 효과도 겸해 바람직한 제조 방법이다.
- [0092] 한편, 유기산을 PEG로 조립하고, 중탄산염과 PEG를 일정 온도에서 혼합하는 것만으로, 압축 성형할 경우에도, 본 발명의 마이크로 사이즈 기포를 장시간 발포시켜, 탕수 속에 용해되는 탄산 가스 성분을 최대한 하며, 공정을 대폭으로 생략할 수 있고 비용적인 효과도 합하면, 바람직한 제조 방법인 것을 알았다.
- [0093] 이 제조 방법에 있어서의 유기산에 대한 폴리에틸렌글리콜의 사용 비율은, 유기산 100질량부에 대해 5에서 15질량부인 것이 바람직하다.
- [0094] 중탄산염의 조립물 A 혹은 PEG 혼합물 A에 대한 유기산 혹은 유기산 혼합물 B 혹은 유기산 조립물 B의 첨가량은, 1/10에서 1/3인 것이, 본 발명의 효과를 발휘하여 바람직하다.
- [0095] 유기산은 무수물 첨가에 의해, 특별히 조립하지 않아도 본 발명의 효과가 얻어지지만, 보다 바람직하게는, 폴리에틸렌글리콜과 함께 첨가하거나, PEG 조립물 B로 하여, 조립물 A와 혼합해서 압축 성형하는 것이, 바람직한 중화 반응성이 있는 정제를 제제(製劑)할 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명에서는, 상기 조립물 A 혹은 혼합물 A를 작성하는 공정이나, 또는 조립물 A와 유기산 혹은 조립물 B를 혼합하는 공정 등 압축 성형 전의 어느 공정에서 무수물을 첨가하는 것이 바람직한 효과를 발휘한다.
- [0097] 무수물의 양은, 너무 많은 경우는 발포되는 기포의 양이 적어져 버리고, 한편, 너무 적으면 육조 내에서의 탄산 가스 발생이 격렬해져, 바람직하지 않다.
- [0098] 또한 본 발명에서는, 사용되는 무수물이란, 무수탄산나트륨, 무수탄산칼륨으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 무수물을, 중탄산염 양의 1/100~1/5 양만큼 사용하는 것, 특히 1/100~1/10 양만큼 사용하는 것에 의해, 본 발명의 효과를 바람직하게 발휘할 수 있었다.
- [0099] 특히 본 발명의 효과를 최대한 발휘하는 무수물로서는 무수탄산나트륨을 들 수 있다.
- [0100] 본 발명에서는 정제 성형을 위한 이형제를 사용할 수 있는데, 이 이형제로서는, 일반적으로 자당이나 스테아린 산마그네슘 등이 사용되지만, 본 발명에서 특히 바람직한 화합물로서 n-(노말)옥탄술폰산나트륨이나 라우릴술폰산나트륨, 라우로일사르코신산나트륨, 미리스토일메틸알라닌나트륨 등으로부터 선택되는 1종을 포함함으로써, 본 발명에 따른 정제를 안정적으로 연속으로, 또한 고속으로 압축 성형할 수 있어 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 정제가 탕수에 용해되었을 때, 마이크로 사이즈의 발포를 이루게 하고, 용해 후 이 탕수의 투명성을 유지하는 데에도, 이들 이형제가 가장 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 이형제의 첨가량은, 공지 공용

의 범위이면 되고, 특별한 제한은 없다.

- [0101] 본 발명에서는, 주성분 외에는, 그 밖의 성분(첨가물)을 필요에 따라 혼합할 수 있다. 주성분은 중탄산염으로서 탄산수소나트륨 혹은 탄산수소칼륨이, 또한 유기산으로서는 구연산이나 숙신산, 푸마르산 및 사과산 등이 사용되며, 가장 바람직한 유기산으로서는 구연산을 첨가한 경우에 본 발명의 효과를 최대로 발휘한다. 그 밖의 첨가물로서, 히알론산 등의 건강 성분이나 향료, 색소, 계면활성제 등 및 필요에 따라 탄산나트륨 등의 무수물을 들 수 있다.
- [0102] 유기산 혹은 유기산의 혼합물 B나 조립물 B에는, 탄산나트륨 등의 무수물이나, 향료, 색소, 계면활성제 등 및 폴리에틸렌글리콜 등을 바람직한 첨가물로서 들 수 있다.
- [0103] 정제를 제작하는 압축 성형에는, 공지의 압축 성형기를 특별한 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들면, 유압 프레스기, 단발식(單發式) 타정기, 로터리식 타정기, 브리켓팅(briquetting) 머신 등을 사용할 수 있다. 이 타정기 등에 사용하는 공이의 크기는, 공이가 원형인 경우는 직경이 7mm 이상인 것이 바람직하며, 공이가 삼각형이나 사각형인 경우, 원형 공이로 환산하여 직경이 7mm 이상이 되는 것이 바람직하다. 그리고 공이의 두께에 관하여도 동일하다. 원형 타정품을 얻을 경우, 정제의 직경은 7mm 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10mm 이상으로 하고, 두께도 7mm 이상, 바람직하게는 10mm 이상으로 하며, 삼각형이나 사각형 등의 정제로 할 경우, 원형 정제로 환산하여, 직경 및 두께 각각이 7mm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 상기한 바와 같이, 정제는 반드시 평면을 가지는 원형이 아니어도 되며, 7mm 이상의 고형물이면, 타원형이어도 테블릿이어도 구체(球體)여도, 모양은 어떠한 제한되지 않는다.
- [0105] 단단한 일정 사이즈 이상의 고체 내에서 마이크로 사이즈의 발포를 천천히 일어나게 하여, 액체 속으로의 탄산 가스 용해를 보다 효율적으로 행하는 것이면, 어떤 정제 형상이어도 되며, 경도는 15kg 이상, 직경과 두께는 7mm 이상으로, 경도는 보다 바람직하게는 18kg 이상이며, 경도는 높을수록 정제 속에서의 탄산 가스 발생이 보다 효과적으로 일어나 육조 속으로의 탄산 가스 용해가 효율적으로 행해지고, 기포의 직경이 가늘어져, 바람직한 결과를 낳는다.
- [0106] 이하, 본 발명에 있어서의 경도에 관하여 설명한다.
- [0107] 본 발명을 실현하기 위해, 많은 특허명세서의 실시예에서 사용하고 있는, 경도 시험기 중 하나인, 마이크로 비커스 경도 시험기 미츠토요 HM-221을 사용해서, 정제의 경도에 관하여 측정했다.
- [0108] 본 발명에 있어서의 비커스 경도는, 4회 측정값이며, HV, kg/mm² 단위이다.
- [0109] 4회 정도 측정을 실시함으로써, 그 결과의 평균값을 취하면, 상당히 정확한 측정이 가능한 것을 알았다. 그리고, 아래에 기재하는 실시예에서도, 4회 측정값의 평균값을 이용하고 있다.
- [0110] (도쿄 도립 산업기술연구센터 조난(城南) 지소 소유의 시험기로 실시)
- [0111] 본 발명의 바람직한 정제 조건인, 액체 속에서 발생하는 탄산 가스의 기포 직경을 눈으로 보고 측정하면 5mm 이하이고 또한 기포의 합병이 없이 균일하게 발생하며, 중화 반응이 끝나고 정제가 풀어질 때까지 정제는 바닥에 가라앉은 채로 반응하며, 탄산 가스를 효율적으로 액체 속에 용해시킬 수 있도록, 시험 생산한 정제 7로트의 샘플 12종을 사용해서, 비커스 경도를 측정해 보아도, 4회 측정의 평균값이면, 비커스 경도 측정값의 진폭은 무시할 수 있고, 표면 평균 비커스 경도가 15kg 이상, 바람직하게는 18kg 이상(가장 바람직하게는 25kg 이상)의 본 발명의 요건을 만족시키는 정제가 되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0112] 삭제
- [0113] 삭제
- [0114] 본 발명에 있어서는, 본 발명 화합물 이외의 화합물은 되도록 첨가하지 않는 것이 바람직하지만, 다른 산성 성분이나 알칼리 성분이나 향기나, 필요에 따라 니고리 온천 성분(뿌연 온천 성분)을 1 또는 2 이상 첨가할 수도 있다.
- [0115] 본 발명에서는, 중탄산염 양에 대한 유기산 성분이 본 발명 범위보다 많아지면, 기포 직경이 크고, 반응도 격렬하게 단시간에 반응이 끝나 버린다. 또한 중탄산염 양에 대한 유기산 성분의 양이 너무 적으면, 중화 반응은 효

울적으로 일어나지 않고 발생되는 탄산 가스는 적어져, 본 발명의 효과는 발휘되지 않는다.

[0116] 또한, 무수물인 탄산나트륨의 양이 너무 적으면, 폴리에틸렌글리콜의 사용량을 늘려야 하고, 그렇게 하지 않으면, 중화 반응이 너무 격렬하고 기포의 직경이 커져, 본 발명의 효과가 손상되거나 하게 된다. 또한 중탄산염의 양이나, 유기산의 양에 대해, 폴리에틸렌글리콜의 양이 많거나 적거나 하는 경우에도, 중화 반응이 균일하게 지속적으로 일어나지 않고, 기포의 직경도 일정하게 되지 않기 때문에, 본 발명의 바람직한 효과를 얻을 수는 없다.

[0117] 상기한 바와 같이, 본 발명의 필요 성분을 본 발명의 양 비(量比)로 첨가한 후에, 본 발명의 효과가 충분히 발휘되도록 한 pH조정제를 첨가하여, 용해 후 육조 속의 pH를 본 발명 범위로 하는 것은 바람직한 실시 형태이다.

[0118] [실시예-1]

[0119] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명의 형태는, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0120] 비교용 원료의 조립(造粒)

[0121] 조작-1

[0122] Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.

[0123] 23℃ 60%RH로 공조(空調)된 조립실(造粒室)에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 탄산수소나트륨 460kg을 첨가하고, 가온(加溫)하며, 분체 온도가 68℃로 PEG#6000을 80kg 투입하여 72℃까지 가온하면서 조립하고, 종료 후, 유동 에어를 20℃로 설정하고, 분체를 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립물을 외부 밀폐 용기로 꺼내고 조작을 종료, 조립물 A01을 얻었다.

[0124] 동일하게 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.

[0125] 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 무수구연산 380kg 및 PEG#6000을 40kg 투입하고, 45℃에서부터 69℃에서 조립을 실시하고 종료 후, 에어를 20℃로 설정하고, 분체를 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립을 종료하고, 밀폐 용기로 분체를 배출하여, 보관, 조립물 B01을 얻었다.

[0126] 조작-2

[0127] 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 무수탄산나트륨 460kg을 첨가하고 분체 온도가 45℃에서, 폴리에틸렌글리콜#6000을 80kg 첨가하여, 조립하고, 분체 온도가 70℃가 되면 조립을 종료, 이것을 20℃ 냉수로 간접 냉각하여, 조립물 A02를 얻었다.

[0128] 또한 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 구연산 380kg와 PEG#6000 40kg을 구연산의 분체 온도가 45℃에서부터 첨가하여, 조립을 실시하고, 분체 온도가 69℃에서 조립을 정지하고, 이것을 20℃ 냉수에 의해 간접적으로 분체를 냉각하여, 조립물 B02를 얻었다.

[0129] 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서의 사용은 이하 공통이며, 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형을 설치하여, 탄산수소나트륨을 규정량 투입하고, 회전수 115rpm으로 교반하면서, 재킷에 규정 온도의 온수를 순환시켜 분체 온도를 올린 후 규정 온도에 도달했을 때, PEG#6000을 규정량 투입하는, 분체 온도가 규정 온도에 이르고 일정 시간 경과하면 조립을 종료하고, 재킷의 물 온도를 낮추어 온수를 치환하고, 더욱 10토르의 감압 하에서 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 저부(底部) 배출구로부터, 분체를 배출하고, 밀폐 용기에 보관하여, 조립물을 얻는 방법에 따랐다.

[0130] 또한, 조립물을 얻는 방법의 상세한 조작은, 이것과 동일 내지 동등하기 때문에, 이후는 생략하는 경우가 있다.

[0131] 본 발명에 원료의 조립

[0132] 조작-3

[0133] Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.

[0134] 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 탄산수소나트륨 460kg을 넣고, 분체 온도가 53℃에서 PEG#6000 32kg을 첨가하여, 63℃에서 가온을 정지하고, 그 후 20℃로 설정한 유동 에어로 분체를 냉각 개시하여, 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립을 종료하고, 밀폐 용기로 분체를 배출해서, 보관, 조립물 A3를 얻었다.

- [0135] 동일하게 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.
- [0136] 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 무수구연산 60kg 및 PEG#6000 12kg을 투입하고, 63℃에서 유동 에어로 분체를 유동 조립하고, 조립이 완료하면, 유동 에어를 15℃로 설정하여, 분체를 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립을 종료하고, 밀폐 용기로 분체를 배출해서, 보관, 조립물 B3을 얻었다.
- [0137] 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 탄산수소나트륨 460kg, 폴리에틸렌글리콜#6000 32kg을 첨가하여 62℃에서 조립하고, 종료 후, 냉각수로 간접적으로 분체를 냉각하여, 조립물 A4를 얻었다.
- [0138] 동일하게 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 구연산 60kg와 PEG#6000 10kg을 첨가하여, 62℃에서 조립하고, 종료 후 냉각해서 조립물 B4를 얻었다.
- [0139] 조작-4
- [0140] 본 발명에 원료의 조립
- [0141] Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.
- [0142] 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 탄산수소나트륨 460kg 및 PEG#6000 35kg 및 무수탄산나트륨 12kg을 혼합하면서, 51℃에서 조립하고, 그 후 20℃로 설정한 유동 에어로 분체를 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립을 종료하고, 밀폐 용기로 분체를 배출하여, 보관, 조립물 A5를 얻었다.
- [0143] 동일하게 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT를 사용하여 아래에 기재하는 조작을 실시했다.
- [0144] 23℃ 60%RH로 공조된 조립실에 설치된 Powrex사제 유동층 조립기 GPCG-300CT에 무수구연산 70kg 및 PEG#6000 12kg 및 무수탄산나트륨을 8kg 혼합하면서 62℃에서 조립하고, 조립이 완료하면, 유동 에어를 15℃로 설정하여, 분체를 냉각한다. 분체 온도가 약 35℃에 도달하면, 조립을 종료하고, 밀폐 용기로 분체를 배출하여, 보관, 조립물 B5를 얻었다.
- [0145] 조작-5
- [0146] 본 발명에 원료의 조립
- [0147] 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 탄산수소나트륨 460kg, 탄산나트륨 12kg, 폴리에틸렌글리콜 #6000 20kg을 첨가하여 60℃에서 조립하고, 종료 후 냉각하여, 조립물 A6을 얻었다.
- [0148] 동일하게 마쓰사카기켄사제 피디게 믹서 VT1200 개량형에 구연산 85kg, 폴리에틸렌글리콜#6000 8kg 및 무수탄산 나트륨 9kg을 혼합하면서 53℃에서 조립하고, 종료 후 냉각하여, 조립물 B6를 얻었다.
- [0149] 조작-6
- [0150] 비교용 정제 작성
- [0151] 비교 샘플 1
- [0152] 조립물 A01을 540kg과 조립물 B01을 320kg에, 폴리에틸렌글리콜#6000을 6kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아츠기카이사 : 형식(型式):SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(型)(수동 정제 제조기)에 의해, 가중(加重) 1t을 가해서, 직경 3mm, 두께 3mm의 정제 J01을 작성했다.
- [0153] 비교 샘플 2
- [0154] 조립물 A02를 540kg과 조립물 B02를 320kg에, 폴리에틸렌글리콜#6000을 6kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아츠기카이사 : 형식: SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 1t을 가해서, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J02를 작성했다.
- [0155] 비교 샘플 3
- [0156] 조립물 A01을 540kg에, 조립물 B02를 320kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 6kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아츠기카이사 : 형

식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 2t을 가해서, 직경 7mm, 두께 4mm의 정제 J03을 작성했다.

[0157] 비교 샘플 4

[0158] 조립물 A02를 540kg에, 조립물 B01을 320kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 6kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 2t을 가해서, 직경 30mm, 두께 4mm의 정제 J04를 작성했다.

[0159] 비교 샘플 5

[0160] 조립물 A01을 540kg에, 구연산 80kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 16kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해 가중 2t으로 직경 9mm로 두께 5mm의 정제 J05를 작성했다.

[0161] 비교 샘플 6

[0162] 조립물 A02를 540kg에, 구연산 80kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 16kg 및 스테아린산마그네슘 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 1t을 가하여, 직경 8mm, 두께 8mm의 정제 J06을 작성했다.

[0163] 조작-7

[0164] 본 발명 샘플 1

[0165] 조립물 A3을 500kg에, 구연산 60kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 16kg 및 무수탄산나트륨 20kg 및 n-옥탄술폰산 1.5kg을 투입하여, 교반, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 4t을 가해서, 직경 20mm, 두께 15mm의 정제 J1을 작성했다.

[0166] 본 발명 샘플 2

[0167] 조립물 A4를 500kg에, 구연산 60kg 및 무수탄산나트륨 35kg, 폴리에틸렌글리콜#6000을 8kg 및 n-옥탄술폰산 1.5kg을 투입하고, 회전수 115rpm으로 교반하여, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 12t을 가하여, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J2를 작성했다.

[0168] 본 발명 샘플 3

[0169] 조립물 A5를 500kg에, 구연산 60kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 10kg 및 n-옥탄술폰산 1.0kg, 라우릴술폰산나트륨 1kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 60mm, 두께 20mm의 정제 J3을 작성했다.

[0170] 본 발명 샘플 4

[0171] 조립물 A3을 500kg에, 구연산 100kg, 무수탄산나트륨 8kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 8kg 및 n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 투입하여 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J4를 작성했다.

[0172] 본 발명 샘플 5

[0173] 조립물 A4를 500kg에 숙신산 100kg을 첨가하고 무수탄산나트륨 23kg과 폴리에틸렌글리콜 8kg, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 첨가해서 [어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J5를 작성했다.

[0174] 본 발명 샘플 6

- [0175] 조립물 A4를 500kg에 푸마르산 100kg을 첨가하고 무수탄산나트륨 23kg과 폴리에틸렌글리콜 8kg, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 첨가해서 [어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J6을 작성했다.
- [0176] 본 발명 샘플 7
- [0177] 조립물 A4를 500kg에 사과산 100kg을 첨가하고 무수탄산나트륨 23kg과 폴리에틸렌글리콜 8kg, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 첨가하여 [어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J7을 작성했다.
- [0178] 본 발명 샘플 8
- [0179] 조립물 A4를 500kg에, 구연산 80kg 및 무수탄산칼륨과, 폴리에틸렌글리콜#6000을 6kg 및 n-옥탄술폰산 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가하여, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J8을 작성했다.
- [0180] 본 발명 샘플 9
- [0181] 조립물 A4를 500kg에, 조립물 B6를 80kg, 폴리에틸렌글리콜#6000을 7kg 및 라우릴황산나트륨 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해서, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J9을 작성했다.
- [0182] 본 발명 샘플 10
- [0183] 조립물 A4를 500kg에, 구연산 60kg, 폴리에틸렌글리콜#6000을 12kg 및 탄산나트륨 20kg과 n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J10을 작성했다.
- [0184] 본 발명 샘플 11
- [0185] 조립물 A4를 500kg에, 구연산 60kg 및 무수탄산칼륨 9kg, 폴리에틸렌글리콜#6000을 10kg 및 n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 투입하고, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 9t을 가해, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J11을 작성했다.
- [0186] 조작-8
- [0187] 실시예-1의 정제의 평가 작업
- [0188] (1) 정제 경도의 측정
- [0189] 오카다세이코샤제 디지털 정제 경도계 뉴·스피드체커 TS75NL을 사용해서 정제 경도(kg)에 대해 4회 측정하고, 그 평균값을 아래 표 1에 나타냈다.
- [0190] (2) 정제 용해시의 발포 상태 평가
- [0191] 직경 70mm, 높이 400mm의 유리 실린더에,
- [0192] 약 35℃ 부근 온도의 물을 높이 250mm까지 넣은 것을 준비하고,
- [0193] 정제 샘플을 각각 약 15그램 부근이 되게 되도록 형상을 바꾸지 않고 정제를 그대로 투입할 수 있는 범위에서, 투입하고, 기포의 발생 상태, 기포의 상승 상태를 아래 평가 기준으로 관찰하고, 또한 정제의 용해 완료 시간을 측정 기록하여, 동일하게 아래 표 1에 결과를 기록했다.
- [0194] ◎: 직경 10에서 15mm 정도의 큰 기포가 거의 없고, 2에서 6mm 정도의 기포가 모여 상승하면서 액체 표면에 도달하는 기포가 적고 도중에 감소해 버려, 탄산 가스가 용해되고 있는 상태를 알 수 있다.
- [0195] ○: 직경 10mm에서 15mm 정도의 기포가 20% 이내이고, 대부분의 기포는 미세한 사이즈로 모여서 발생하고, 상승하면서 용해되어 가는 상태를 알 수 있다.

- [0196] △: 기포가 작고 모여 있으나, 발포가 천천히 지나가고 기세가 없고 용해량도 적거나, 또는 발포된 기포가 합병해 버려, 커져서 상승하고 공기 중으로 빠져나가는 부분이 많아진다.
- [0197] ×: 직경 10mm에서 15mm 정도의 발포의 직경이 큰 것이 40% 이상이고, 격렬하게 발포하며, 대부분의 기포가 합병해서 커지고 액체 표면으로 급상승하여 탄산 가스가 액체 바깥으로 빠져나가 버리거나, 또는 반응이 천천히 지나가고 기포가 합병하여 공기 중으로 빠져나가 버리는 상태를 볼 수 있다.
- [0198] ××: 격렬한 발포로, 대부분의 기포가 액체 표면으로부터 공기 중으로 빠져나가, 몇 분으로 끝나 버리거나, 또는 기포가 거의 나오지 않고, 중화 반응이 일어나지 않아 용해 시간도 길고, 탄산 가스가 물에 용해될 가능성이 현저히 낮은 상태를 짐작할 수 있다.
- [0199] (3) 정제의 용해 완료 시간의 측정
- [0200] 상기 실린더 속의 정제가 녹는 데에 필요한 시간을 투입 후부터 정제의 90% 이상(눈으로 보고 판단)이 용해된 것으로 관찰된 시간을 기록했다.
- [0201] (4) 입욕 시 따뜻해지는 효과(족탕에서의 피실험자의 피부 표면 온도 측정)
- [0202] 24℃의 실내에서, 38℃의 항온 족탕 장치에 양발을 15분 침지하고, 1시간 후의 발 표면 서모그래피 TVS500IS로 촬영하여, 피부 표면의 따뜻해짐의 지속성을 피실험자 3명에서 실시하고, 이하의 평가 기준으로 평가하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0203] ◎ 1시간 후의 서모그래피 촬영 화면 전체가 적색이고 몸도 충분히 따뜻해진다.
- [0204] ○ 1시간 후의 서모그래피 촬영 화면이 황색이고, 따뜻해짐의 효과가 인정된다.
- [0205] × 1시간 후의 서모그래피 사진은 청색이 많고, 따뜻해짐의 효과는 보통의 목욕물과 차이 없다.

표 1

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH 15 그램 /10L 용해수의 pH	(3) 기포발생직경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 물이따뜻해진 느낌
J01(비교용)	3.3	4.6	× ×	123	×
J02(비교용)	4.3	4.7	× ×	120	×
J03(비교용)	4.8	4.9	× ×	120	×
J04(비교용)	4.7	4.7	× ×	130	×
J05(비교용)	6.6	7.1	×	260	×
J06(비교용)	7.8	7.2	×	280	×
J1[본발명]	23	7.8	○	420	○
J2[본발명]	108	7.4	◎	460	◎
J3[본발명]	66	7.2	○	420	◎
J4[본발명]	116	7.8	◎	460	◎
J5[본발명]	21	6.2	△	900	○
J6[본발명]	23	6.1	△	870	○
J7[본발명]	96	6.4	△	530	○
J8[본발명]	30	8.1	○	460	○
J9[본발명]	46	7.8	◎	450	◎
J10[본발명]	120	6.8	○	540	◎
J11[본발명]	76	7.1	◎	420	◎

- [0206]
- [0207] 표 1로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 따른 정제 경도가 일정 값 이상이고, 정제의 직경과 두께가 일정 이상이며, 또한 정제 용해 직후의 탕수 pH가 본 발명 내에 있으면, 본 발명에 특유의 작용 효과를 볼 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0208] [실시예-2]
- [0209] 조작-9
- [0210] 본 발명의 효과적인 범위를 나타내기 위한 정제 성분의 첨가량이나 조립 조건을 아래 조작에 따라 변화시키고, 실시예-1과 동일하게 아래 조작을 실시하고, 상기 조작-8과 동일하게 평가를 실시하여, 결과를 아래에 나타냈다.
- [0211] 즉, 조립물 A4를 500kg 및 구연산을 아래의 양 비로 변화 첨가하고,
- [0212] J12: 구연산 (300kg)
- [0213] J13: 구연산 (260kg)

- [0214] J14: 구연산 (150kg)
- [0215] J15: 구연산 (100kg)
- [0216] J16: 구연산 (60kg)
- [0217] J17: 구연산 (10kg)
- [0218] J18: 구연산 (5kg)

[0219] 이 혼합물 각각에, 무수탄산나트륨 9kg, 폴리에틸렌글리콜#6000을 10kg 및 n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 투입하여, 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중량을 8t을 가하여, 직경 30mm, 두께 15mm의 정제 J12부터 J18까지를 작성하고, 상기 조작-8로 평가하여 아래에 결과를 나타냈다.

표 2

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생직경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 물이따뜻해진 느낌
J12: 구연산 (300kg)	16	4.3	x x	120	x
J13: 구연산 (260kg)	18	5.4	x x	230	x
J14: 구연산 (150kg)	46	6.2	○	280	○
J15: 구연산 (100kg)	89	7.2	◎	450	◎
J16: 구연산 (60kg)	108	7.8	◎	430	◎
J17: 구연산 (10kg)	32	8.4	○	780	○
J18: 구연산 (5kg)	32	9.8	x	890	x

[0220]

[0221] 상기 결과로부터, 중탄산염에 대한 구연산(유기산)의 첨가량에는 최적의 영역이 있고, 정제의 경도 및 용해 후의 pH값 뿐만 아니라, 중탄산염 양에 대해 최적의 유기산의 양에 따라 본 발명의 효과가, 보다 잘 발휘되는 것을 알 수 있다.

[0222] [실시예-3]

[0223] 조작-10

[0224] 조립물 A4를 500kg에 대해 구연산을 80kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000을 15kg을 첨가하고, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 첨가하여 혼합 후, 일정량을 취해 분할한 혼합물 각각에, 탄산나트륨을 양을 변화시키면서 첨가하고, 이 혼합물을 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 8t을 가해서, 직경 30mm로 두께 15mm가 되도록 정제를 작성하고, 각각의 정제의 용해 직후의 pH가 J24=4.5, J25=5.6, J26=6.2, J27=7.2, J28=7.8, J29=8.4, J30=9.5가 되는 정제를 선택하여, 실시예 3과 동일한 평가를 실시하여, 이하의 표에 결과를 나타냈다.

표 3

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생직경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 물이따뜻해진 느낌
J24	49	4.5	x x	220	x
J25	44	5.6	○	460	○
J26	41	6.2	○	670	◎
J27	54	7.2	◎	780	◎
J28	38	7.8	◎	760	◎
J29	61	8.4	○	840	○
J30	67	9.5	x	1230	x

[0225]

[0226] 상기 결과로부터 보아도, 정제 용해 직후의 pH는 5.5 이상 8.5 이하로 바람직한 결과가 얻어지고, 특히 보다 바람직한 결과를 얻은 pH는 6.2 이상 8.0 이하인 것을 알 수 있다.

[0227] [실시예-4]

[0228] 상기 실시예-1에 있어서의 정제 J3에 있어서, 이형제인 n-옥탄술폰산 및 라우릴술폰산나트륨을, 라우로일사르코신나트륨(J19), 미리스토일메틸알라닌나트륨(J20) 혹은 이 양자(J21) 또는 자당(J22) 혹은 스테아린산마그네슘(J23)의 등량(等量)으로 대신한 것만을 다르게 한바, 정제 J19, J20 및 J21에 관해서는, J3과 동일하게, 용해

후의 탕수의 투명성이 유지되었지만, 정제 J22 및 J23에 관해서는, 탕수의 백탁(白濁)이 보였다.

[0229] [실시예-5]

[0230] 조작-11

[0231] 조립물 A4를 500kg에 대해 구연산 70kg 및 폴리에틸렌글리콜#6000, 15kg을 첨가하고, 여기에 아래 양의 무수탄산나트륨을 변화시켜 첨가하며,

[0232] J31: 100kg

[0233] J32: 50kg

[0234] J33: 30kg

[0235] J34: 10kg

[0236] J35: 2kg

[0237] J36: 0kg

[0238] 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이샤 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에 의해, 가중 8t을 가해서, 직경 30mm로 두께 15mm가 되도록 J31부터 J36을 타정하여 작성했다.

표 4

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생직경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 등이따뜻해진 느낌
J31:100kg	14	9.8	×	280	×
J32:50kg	46	8.9	×	320	×
J33:30kg	86	8.1	◎	420	◎
J34:10kg	97	7.2	◎	460	◎
J35:2kg	62	6.3	○~△	260	○
J36:0kg	46	5.7	○~△	130	○

[0239]

[0240] 상기 결과로부터 보아도, 탄산수소나트륨(중탄산염)에 대해 1/100에서 1/10의 무수탄산나트륨(무수물)을 첨가한 경우에 있어서, 본 발명의 효과가, 보다 잘 발휘되는 것을 알 수 있다.

[0241] [실시예-6]

[0242] 조작-12

[0243] 조립물 A4의 제조에 있어서, 마쓰사카기켄사제 되디게 믹서 VT1200 개량형에 탄산수소나트륨 460kg에, 폴리에틸렌글리콜#6000을 아래의 양을 변화시켜 칭량(稱量)하고, 각각에 혼합하여 조립했다. 폴리에틸렌글리콜은 탄산수소나트륨 분체 온도가 53℃에서 첨가하여 조립을 실시했다.

[0244] J37: 0kg

[0245] J38: 1kg을 투입

[0246] J39: 10kg을 투입

[0247] J40: 20kg을 투입

[0248] J41: 40kg을 투입

[0249] J42: 80kg을 투입

[0250] J43: 120kg을 투입

[0251] 이 조립물 A를 각각 500kg과, 구연산 80kg, 무수탄산나트륨 10kg 및 PEG#6000을 6kg 첨가하고, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 투입하여, 혼합 후, 키쿠수이세이사쿠쇼사제 터프 프레스 콜렉트 1527HU(정제 제조기)에 의해, 가중 6t을 가해서, 직경 30mm, 두께 15mm로 정제 작성하고, 상기 조작-8에 의해 정제 평가를 실시하여, 결과를 아래에 나타냈다.

표 5

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생적경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 몸이따뜻해진 느낌
J37:0kg 첨가하지않음			조립되지 않고, 평가 불능이었다.		
J38:1kg 을 투입			조립되지 않고, 평가 불능이었다.		
J38:10kg 을 투입	35	7.3	○	380	○
J40:20kg 을 투입	98	7.3	◎	440	◎
J41:40kg 을 투입	48	7.4	◎	480	◎
J42:80kg 을 투입	86	7.4	×	1670	○
J43:120kg 을 투입			조립되지 않고, 평가 불능이었다.		

[0252]

[0253]

상기 결과로부터, 탄산수소나트륨(중탄산염)에 대한 폴리에틸렌글리콜의 첨가량은 1/100에서 1/5의 양으로, 보다 바람직하게는 1/100에서 1/10의 첨가량으로 본 발명의 효과가 얻어졌다.

[0254]

[실시예-7]

[0255]

조작-13

[0256]

조립물 A4를 500kg에 대해 구연산 70kg을 첨가하고, 폴리에틸렌글리콜 15kg을 첨가하며, 여기에 아래 양으로 무수탄산나트륨을 첨가하여 혼합 후, n-옥탄술폰산나트륨 1.5kg을 첨가하고, 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에서 가중을 변화시켜, 직경 30mm로 두께 12mm의 정제(J44 내지 J50)를 타정하여 작성했다.

[0257]

J44: 1t

[0258]

J45: 2t

[0259]

J46: 3t

[0260]

J47: 4t

[0261]

J48: 5t

[0262]

J49: 8t

[0263]

J50: 9t

[0264]

이 정제 각각에 대해, 상기 조작-8에 따라 평가를 실시하고, 결과를 아래에 나타냈다.

표 6

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생적경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 몸이따뜻해진 느낌
J44:1t	1.7	7.3	×	180	×
J45:2t	4.8	7.3	×	210	×
J46:3t	7.2	7.2	×	230	×
J47:4t	22	7.3	○	380	○
J48:5t	30	7.3	◎	430	○
J49:8t	48	7.3	◎	540	◎
J50:9t	125	7.7	◎	670	◎

[0265]

[0266]

표 6으로부터 분명한 바와 같이, 정제의 경도는, 본 발명의 경도(비커스 경도 15kg) 이상에서 본 발명의 효과가 크고, 25kg 이상에서 본 발명의 효과가 최대로 발휘되는 것을 알 수 있었다.

[0267]

[실시예-8]

[0268]

조작-14

[0269]

조립물 A4를 500kg에 대해 구연산 70kg을 첨가하고, 또한 폴리에틸렌글리콜 15kg을 첨가하며, 여기에 아래 양으로 무수탄산나트륨을 첨가해서 혼합 후, 어플라이드 파워 인더스트리[어플라이드 파워 재팬사](옛 회사명:토요유아즈기카이사 : 형식:SPLF-SPF-393)제 오일 프레스형(수동 정제 제조기)에서 가중을 변화시키고, 절구와 공이를 변화시켜, 직경과 두께를 이하와 같이 변화시켜서 타정하여 샘플을 J51부터 J57까지 작성했다.

- [0270] J51: 2×2mm
- [0271] J52: 4×4mm
- [0272] J53: 8×4mm
- [0273] J54: 15×8mm
- [0274] J55: 20×15mm
- [0275] J56: 30×15mm
- [0276] J57: 60×25mm
- [0277] 각각의 정제 샘플을 상기 조작-8에 따라 평가를 행하고, 결과를 아래에 나타냈다.

표 7

샘플	(1) 비커스 경도 kg	(2) pH	(3) 기포발생직경의 분포	(4) 용해완료시간 sec	(5) 서모그래피 용이따뜻해진 느낌
J51: 2 × 2mm	3.7	6.8	×	180	×
J52: 4 × 4mm	5.8	7.1	×	210	×
J53: 8 × 4mm	10	6.8	×	230	×
J54: 15 × 8mm	29	7.0	○	380	○
J55: 20 × 15mm	76	7.0	◎	430	◎
J56: 30 × 15mm	98	7.1	◎	670	◎
J57: 60 × 25mm	95	6.8	◎	780	◎

- [0278]
- [0279] 표 7로부터, 정제의 직경과 두께는 각각 7mm 이상이고 본 발명의 경도 및 pH값을 만족시킬 때, 본 발명의 효과가, 보다 잘 발휘되는 것을 알 수 있다.