

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 15/10

C11D 3/39

C11D 17/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194909.5

[45]授权公告日 2000年7月12日

[11]授权公告号 CN 1054353C

[22]申请日 1994.11.29 [24]颁证日 2000.4.14

[21]申请号 94194909.5

[30]优先权

[32]1993.12.1 [33]GB [31]9324625.4

[86]国际申请 PCT/GB94/02603 1994.11.29

[87]国际公布 WO95/15292 英 1995.6.8

[85]进入国家阶段日期 1996.7.29

[73]专利权人 索尔维因特罗斯有限公司

地址 英国英格兰柴郡

[72]发明人 G·R·霍尼 A·P·詹姆斯

[56]参考文献

EP405797 1991.1.2

EP459625 1991.12.4

EP567140 1993.10.27

GB1575792 1980.10.1

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

审查员 倪骏

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稳定粒状碱金属过碳酸盐的方法

[57]摘要

本发明涉及稳定粒状碱金属过碳酸盐,尤其是过碳酸钠的方法,其中用硼酸和可实现稳定化的量的碱金属或铵盐如钠和/或钾的氯化物和/或硫酸盐的水溶液对其进行涂层后干燥。与单独采用硼酸的情形相比,在给定体积的水溶液情况下,存在这类中性盐可使更大量的基于硼酸的涂料制剂涂到过碳酸盐上。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 稳定粒状碱金属过碳酸盐的方法,其中用在水溶液中的含有硼酸或硼酸盐的涂料对该过碳酸盐进行涂层并使涂层后的过碳酸盐脱水,其特征在于,涂料含有 10—90 重量% 硼酸或硼酸盐及相对于 1 重量份的硼酸或硼酸盐为 0.1—10 重量份的中性碱金属盐或铵盐,硼酸或硼酸盐以及中性碱金属盐或铵盐在与过碳酸盐接触之前先在 15 至 95℃ 温度溶解,涂料在水溶液中的浓度为 10 重量% 至 40 重量%,涂覆通过将涂料的水溶液分布至过碳酸盐颗粒上而实现,水溶液的量使得涂覆的过碳酸盐含有 0.5—20 重量% 的涂料。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于碱金属过碳酸盐是过碳酸钠。

3. 权利要求 1 的方法,其特征在于中性碱金属盐是钠和/或钾盐。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于中性碱金属盐选自卤化物、硫酸盐和硝酸盐。

5. 权利要求 4 的方法,其特征在于中性盐包括钠和/或钾的氯化物和/或硫酸盐。

6. 权利要求 1 的方法,其特征在于涂料含有 20—50 重量% 的硼酸或硼酸盐。

7. 权利要求 1 的方法,其特征在于涂料溶液是通过在室温至 70℃ 下将硼酸或硼酸盐和中性盐溶于水而形成的。

8. 权利要求 1 的方法,其特征在于涂料在水溶液中的浓度为 15 重量% 至 40 重量%。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于涂料在水溶液中的浓度选自 20—35 重量%。

10. 权利要求 1 的方法,其特征在于通过将含硼酸或硼酸盐和中性盐的涂料的水溶液喷洒到过碳酸盐颗粒上而进行涂层。

11. 权利要求 10 的方法,其特征在于涂层期间在混合器中搅拌过碳酸盐颗粒。

12. 权利要求 11 的方法,其特征在于然后在流化床中干燥过碳酸盐颗粒。

13. 权利要求 12 的方法,其特征在于混合器中的温度为 10—60℃,而

流化床中的温度为 50—90℃。

14. 权利要求 11 的方法,其特征在於过碳酸盐用混合器和另外的干燥器经过多次涂层。

15. 按照权利要求 1—14 中任一项的方法得到的被涂层的碱金属过碳酸盐颗粒,所述过碳酸盐颗粒具有高储存稳定性,过碳酸盐芯粒用基于硼酸的涂料涂层,其特征在於涂料中还含有碱金属盐或铵中性盐。

16. 权利要求 15 的产品,其特征在於碱金属过碳酸盐是过碳酸钠。

17. 权利要求 15 的产品,其特征在於中性碱金属盐是钠和/或钾盐。

18. 权利要求 15 的产品,其特征在於中性盐选自卤化物、硫酸盐和硝酸盐。

19. 权利要求 18 的产品,其特征在於中性盐包括钠和/或钾的氯化物和/或硫酸盐。

20. 权利要求 15—19 中任一项的粒状碱金属过碳酸盐的应用,用于还含有至少一种洗涤剂的洗涤或漂白组合物。

# 说明书

## 稳定粒状碱金属过碳酸盐的方法

5 本发明涉及稳定粒状过碳酸盐的方法，尤其是涉及其涂层方法，  
这样制成的高稳定性粒状过碳酸盐及含该碳酸盐的洗涤或漂白组合物。

10 已知碱金属过碳酸盐，尤其是过碳酸钠，可用作例如家用洗衣粉  
混合物中的漂白化合物。与碱金属过硼酸盐四水合物相比，其优点是  
20°C 下溶解快，就注重采用低洗涤温度的趋势而言，这变得越来越有利。  
过碳酸盐的另一优点在于其对环境有利。但是，过碳酸盐的已知  
15 缺点是以粉末态储存时，尤其是在潮湿气氛中储存时其分解速度比过  
硼酸钠四水合物快。而且，洗涤组合物中的其他组分可加速其分解。

为了提高过碳酸盐，尤其是过碳酸钠的稳定性，已提出将过碳酸  
15 盐颗粒与各种稳定物料接触，其中一种有利的方法是用这些物料将过  
碳酸盐涂层。已提出用有机和/或聚合化合物如硅酸盐，硼酸盐，过硼  
酸盐，硼酸和碳酸盐等作为涂料。

近年来，由于洗涤剂工业提出在含有更具侵蚀性的组分如硅铝酸  
20 盐（沸石）助洗剂的洗涤剂组合物中采用过碳酸盐的趋势，对用于洗  
涤组合物的过碳酸盐进行涂层的要求就变得更为重要，一般来说其效  
果有赖于采用大量的涂层制剂。

25 在第 1 575 792 号英国专利（Interox SA）中，已提出稳定过碳酸  
钠的方法，其中用硼酸溶液涂层。我们已发现用硼酸溶液涂层是很有  
效的稳定方法，这可能是由于硼酸有在过碳酸盐表面上铺展开的能力，  
但是该方法的实际应用受到硼酸在水中，尤其是在室温下的有限  
溶解度的阻碍。因此，需要采用比优选采用的涂料溶液体积大得多的  
30 涂料溶液体积。相比之下，低浓度的涂层制剂对于工业应用而言是没  
有有效的，因为将涂层后的过碳酸盐颗粒干燥所需的热能与有待蒸发掉  
的水体积是成比例的，因此干燥费用高，而干燥时间长又会使过碳酸  
盐分解，从而降到了最终产品的价值。

35 另一采用硼酸而同时又避开了其溶解度难题的方法中将粒状制  
剂涂在潮湿的过碳酸盐如“湿饼”上将所得产物干燥。但是，这种  
固体混合/干燥方法遭到两方面的反对。第一，已发现这会引引起过碳酸  
盐颗粒过量结块。第二，这限制了用户在单一步骤中采用涂层制剂组  
合物的灵活性，也就是说许多其他涂层制剂不宜按该方法应用。

在第 459625A 号欧洲专利说明书中，已认识到用同一溶液中的硼

酸和另一涂层制剂对过碳酸钠颗粒涂层可能有问题，因此其中建议的涂层方法包括分别将两种制剂，即硼酸和硅酸钠引入各自的溶液中。这并不能解决硼酸固有的低水溶性难题，并且还不可避免地第二溶液中加入另外的水而增加了清除溶剂的难题。此外，分别引入两种涂层制剂又使涂层方法更为复杂并且还潜在着涂层不均匀性的更大危险。

在第 431747A 号欧洲专利说明书中，又提出液态配方，其中在含有碱金属氯化物，碱金属硼酸盐，硼酸或其混合物的含水介质中包括悬浮的粒状氧化剂，据信这样可使粒状氧化剂不溶解，该专利中举例说明了过硼酸钠一和四水合物。这种公开并没有提出如何改善或克服碱金属过碳酸盐涂层方法中上述难题的解决方案。

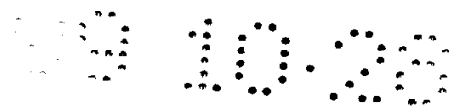
本发明目的是提出稳定过碳酸盐颗粒的方法，其中改善或克服了至少一些上述方法的难题或缺点和/或提出了上述方法的替代方案。

本发明提出稳定粒状碱金属过碳酸盐的方法，其中用于水溶液中的有效量含硼酸的涂层材料将该过碳酸盐涂层并使涂层的过碳酸盐脱水，其特征在于水溶液中在其量达到可提高溶解度程度的中性碱金属或铵盐存在下包括硼酸。

本文中“有效量含硼酸的涂层材料”意指过碳酸盐储存在存在 10wt %（重量百分比，下同）沸石 4A 以及 80 % 相对湿度和 40°C 温度的气氛中的时候可降低过碳酸盐分解速度的量。而“中性盐”意指将其引入硼酸水溶液时本身不会明显提高该水溶液 pH，即不会因其而达到超过 6 的 pH 的盐。可以看到，采用这种中性盐可使硼酸在溶液中保持为酸形式。还可以看到，即使写出来时阳离子/阴离子是电荷平衡的，实际上向溶液中引入碱性的盐如碱金属硅酸盐和磷酸盐也不包括在本发明所用“中性盐”这一术语中。

存在碱金属或铵盐提供两方面的好处。第一，这种材料可提高硼酸的溶解度，因此在采用同样重量的硼酸作为涂料涂层时可采用更少体积的涂层溶液，并且因此减少后续或同时的干燥步骤中有待去除的水量。第二，由于涂层制剂获得的稳定程度部分取决于涂层厚度，所以存在中性盐对涂层厚度有贡献并且因此减少达到因其稳定程度所需的硼酸量。

本发明用作共同涂层制剂的碱金属盐可选自碱金属，优选钠和/或钾，这两种金属与铵一起构成三种特别优选的阳离子，而尤其优选钠。其他合适的碱金属包括锂。根据用户的意愿，可采用任何相对摩尔比的两种或多种碱金属和铵阳离子的混合物如钠和钾的混合物。至于一些方便的摩尔比，钾和钠的混合物中其摩尔比可选为 1:1 左右，这可通过经常碰到的约 20 - 60°C 处理温度而达到类似的硼酸溶解度提高效果。



溶解性盐常选自硫酸盐，硝酸盐和卤化物如氯化物，或其中任何两种或多种的混合物。这种混合物可包括硫酸盐和氯化物，尤其是其重量比根据用户的意愿选定的混合物。从上述可以看到，盐混合物可同时包括不仅有阴离子，而且有阳离子的混合物。

5 优选中性盐例子包括氯化钠，氯化钾，硫酸钠和硫酸钾。

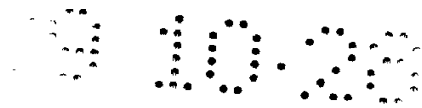
中性碱金属或铵盐用量常选为至少 0.1-10 重量份/1 份硼酸，通常为 0.2-5 重量份/1 份硼酸，在许多情况下为约 0.4-4 重量份/1 份硼酸。

10 硼酸可选自任何硼酸，尤其是原硼酸和偏硼酸。必要时，可用任何碱金属硼酸盐，包括用偏硼酸钠，四硼酸钠，五硼酸钠，或八硼酸钠或任何两种或多种所述硼酸盐的混合物和/或任何相应的钾盐酸化而得到硼酸。可以看到，若这种酸化在涂层溶液制备过程中进行，则涂层溶液既含硼酸，又含中性碱金属盐，必要时还可加入另外的或不同的中性盐以达到要求的重量比。涂料中含有 10-90 重量%硼酸或硼酸盐，15 优选含有 20-50 重量%硼酸或硼酸盐。

除上述基本组分外，涂层制剂还可含一定比例的一或多种已知在用作涂料时可改善过碳酸盐的分解性的化合物，或可能的情况下与过碳酸盐成为混合物。在这些另外的组分之中，可举出过氧稳定剂，其量为总涂料量的 0-约 20wt%，尤其是包括螯合剂如进行配合的羧酸如 EDTA 和 DTPA，以及相应进行配合的亚甲基磷酸如 EDTMPA 和 DTPMPA。20

出于实践的原因，本发明采用狭范围选择的中性盐。应当看到，还有其他并不优选在混合的涂层制剂中与硼酸一起应用的中性盐，即并不会将与硼酸的共同溶液的 pH 提高到 6 以上的盐。这些盐与本发明所用盐密切相关并且与用于洗涤剂或漂白组合物的那些盐列在一起，25 与其等同，或用于代替那些盐。例如，在第 567140A 号欧洲专利说明书中将碱金属和碱土金属硫酸盐与其替代盐列在一起。本发明并不涉及到用于硼酸涂层或涂料溶液的中性碱土金属盐如氯化镁或硫酸镁。因为其存在有可能进一步抑制本身已经有限的硼酸水溶性和/或有可能在过碳酸盐表面上沉淀出相对不溶的盐并且因此阻碍其应用时的溶解性。因此，EP-A-567140 并没有公开将碱金属盐与硼酸组合来提高后者的溶解性的技术方案。在本发明涂层溶液中可能容许存在少量如选为最多达到约 1 摩尔的这类碱土金属盐/5 摩尔中性碱金属或铵盐，但是只能达到所得混合物中仍可平衡地提高硼酸溶解度的程度。30

35 有几类需要完全避免的中性盐。许多过渡或镧系金属盐如铁的硫酸盐或氯化物可提高硼酸在水溶液中的溶解性，但是需要将其从本发明涂层溶液中排除，因为这些金属有可能促进过碳酸盐分解。



可用足够的涂层制剂提供有效的涂层。虽然本文中上述试验指的是储存过碳酸盐/沸石混合物，但是可以看到该试验只是示意地说明涂层的 PCS 在例如沸石助洗的洗涤剂组合物中的储存稳定性。所用涂层制剂，包括基本组分和任何任选组分的量通常为被涂层的过碳酸盐的 0.5-20wt%。优选的是，该量选为被涂层的过碳酸盐的 1-15wt%，在许多情况下为 2-10wt%。所用硼酸在涂层制剂中的比例和涂层制剂总重量综合起来使过碳酸盐上涂上至少 0.3wt% 的硼酸是符合要求的，以过碳酸盐为基础使涂层制剂提供至少 0.5wt% 的硼酸就尤其符合要求。某些涂料优选提供至少 1wt% 的硼酸。在许多合适的涂料中，可提供的硼酸高达约 2.5wt%。作为一般的指引，在以同样的方式进行涂层时，可改善过碳酸盐分解性的程度是随涂层厚度增大而增加的，当然并不是呈线性关系。所选的涂层重量要考虑到涂层方式，所得组合物应保持稳定的时间长短和将应用过碳酸盐的环境如储存条件下的温度和湿度以及侵蚀性相对高的洗涤组合物组分如沸石的比例。

在某些实施方案中，过碳酸盐颗粒涂上相当少但可保证过碳酸盐颗粒最初具有高活性氧含量 (Avox) 的涂层制剂量如约 2-6wt%。在希望过碳酸盐储存在侵蚀性特别高的环境如含有大量硅铝酸盐助洗剂而用于热和潮湿气候下的碱性洗涤剂组合物中的其他实施方案中，将涂层总量提高到 7wt% 以上如约 7-12wt% 可能是符合要求的。过碳酸盐的初始 Avox 会降低，但其保持 Avox 的能力尤其好。

硼酸和中性盐溶解形成后续与过碳酸盐接触的涂料溶液的过程可方便地在 15-95°C，优选 20-70°C 下进行。在许多实际的实施方案中，在溶解之前或溶解过程之中将溶液轻微加热如达到 25-50°C。在其他实施方案中，溶解在 50-70°C 下进行。在将涂料溶液与过碳酸盐接触的温度或略高如高 10°C 以内的温度下生产和保存常常是很方便的。根据用户的意愿，溶液必要时可含有少量如最高达溶液的约 2wt% 结晶抑制剂，该抑制剂可降低一旦涂料溶液使用前失水或冷却而使固体从该涂料溶液中沉淀出来的可能性。方便的抑制剂包括聚羧酸酯及其相应的酸如聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸或聚羟基丙烯酸或其盐。在这种量之下，溶液保持酸性。

形成涂料溶液时引入两种组分的顺序可根据用户意愿决定。一种方便的顺序包括先引入全部或部分如一半中性盐后引入硼酸，而第二种方便的顺序包括同时引入中性盐和硼酸。在涂层制剂溶液形成过程之中对其搅拌以提高溶解速度并因而阻止结晶是符合要求的。硼酸溶解速度可通过预先研磨而提高。

在溶液中与过碳酸盐接触的涂层制剂浓度达到至少 10wt% 是符合要求的，优选达到至少 15 重量%，而有利的是能够生产和使用浓度

至少 20wt% 的溶液。涂层制剂溶液浓度的实际上限可考虑到所用具体中性盐和溶液温度而变化，其中在这些体系之中钠盐在高温下倾向于显示出提高的溶解性，



而钾盐在这些体系之中则随着温度的提高倾向于显示出降低的溶解性。根据总体条件，该浓度可接近约 40 % 的最高浓度，而在许多情况下该浓度选为 20 - 35wt %。

5 碱金属过碳酸盐优选为过碳酸钠。在按照本发明生产的许多被涂层的过碳酸盐产品中，这样涂层的过碳酸盐的堆积密度为 0.8-1.2。按照本发明方法如此涂层的过碳酸盐的溶解速度按照国际标准 ISO 3123 - 1976 测定时常常很快。与本发明涂层过碳酸盐样品 90 % 溶解对应的时间一般不超过 2.5 分钟。

10 宜于按照任何方法涂层的本发明粒状过碳酸盐可按照任何已知的方法如制造碱金属过碳酸盐的方法得到如用直接制造法，流化床方法，或所谓的湿法，其中过碳酸盐从饱和的水溶液中结晶出来，该方法中常常进行冷却和/或加入碱金属盐。

15 本发明方法涂层的过碳酸盐芯粒可包括各种添加剂，其比例范围很宽并且可按照已知的技术和/或实践实现。这类添加剂包括过酸盐稳定剂，结晶习性改进剂和盐析剂。

20 过酸盐稳定剂可选自一或多种碱金属和碱土金属硅酸盐，碱金属和碱土金属磷酸盐，镁化合物如硫酸镁，氯化镁或氧化镁；有机配合羧酸及其盐如乙二胺四乙酸和/或盐，或二亚乙基三胺五乙酸和/或盐和/或有机聚磷酸酯配合剂如羟基亚乙基二磷酸酯，和亚烷基氨基多亚甲基磷酸酯，包括乙二胺四亚甲基磷酸（EDTMPA）和/或其溶解性盐，二亚乙基三胺五亚甲基磷酸（DTPMPA）和/或其溶解性盐，环己烷 - 1, 2 - 二胺四亚甲基磷酸（CDTMPA）和/或其溶解性盐。

25 在某些特别符合要求的实施方案中，已用本发明方法按照以 Interlox Chemicals Limited 名义出版的第 1553505 (A) 号英国专利说明书，或按照以 Peroxid-Chemie GmbH 名义出版的第 1578062 (A) 号英国专利说明书所述的制造/稳定方法得到的过碳酸钠，在上述两种情况下过碳酸盐含有分布在其颗粒中最多约 0.5wt % 的少量硅酸盐并另外在其颗粒表面上含有最多约 0.5wt % 的少量硅酸盐或硅酸盐衍生物，这是由于在结晶和回收粒状过碳酸盐的两步之中加入硅酸盐的时间顺序和分布情况所致。

30 结晶习性改进剂作用于过碳酸盐晶体的形态，其中可包括有机聚合化合物如聚丙烯酸酯和无机物如多磷酸盐如六偏磷酸钠。

盐析剂在经湿法从溶液中结晶碳酸盐的过程中应用，一般可用高水溶性碱金属盐如氯化钠，硫酸钠，和/或六偏磷酸钠。

35 可以看到，某些制剂可同时提供几种不同的性能如稳定性和结晶习性改进性。还可以看到，某些本发明用来提高硼酸在涂料中的溶解性的中性盐由于例如盐析操作而可能存在于过碳酸盐芯粒之中。

可按本发明方法涂层的过碳酸盐芯粒平均直径或粒径一般至少 100 $\mu\text{m}$ ，通常不大于 2000 $\mu\text{m}$ ，在许多情况下平均粒径为 250 - 1000 $\mu\text{m}$  如市售过碳酸盐平均粒径为约 500 或约 550 $\mu\text{m}$ 。

5 过碳酸盐颗粒的分布或粒径分布可根据过碳酸盐制造商的意愿而变化。事实上，正如多年实践的那样，在将其加入粒状洗涤剂组合物中时可有利的避免极细颗粒，有时称为细粉，如小于约 100 或 150 $\mu\text{m}$  的颗粒，因为这些颗粒自身易受环境影响而分解 - 与大颗粒相比，其表面积与体积之比要高得多。对于许多洗涤剂组合物，避免或尽可能减少大于约 1500 $\mu\text{m}$  的颗粒也是符合要求的，这样可减少过酸盐/洗涤剂颗粒离析的潜在问题并且可避免过低的溶解速度。因此，在本发明的许多实际的实施方案中，所有或几乎所有的待涂层过碳酸盐均可通过 1500 $\mu\text{m}$  的筛并且保持在 150 $\mu\text{m}$  的筛上，而且在其中的某些实施方案或其他实施方案中至少 80wt % 保持在 350 $\mu\text{m}$  的筛上并且通过 1000 $\mu\text{m}$  的筛。

15 上述用涂层制剂对过碳酸盐颗粒涂层的本发明方法可包括任何本身已知将过酸盐与涂层制剂溶液接触的方法。将过碳酸盐与涂层制剂接触的优选方法包括将涂层制剂的水溶液分布在过碳酸盐颗粒上如通过喷洒分布。使过碳酸盐颗粒移动尤其符合要求。因此，本发明涂层方法可在能够搅拌颗粒的许多装置中按要求进行，其中装置例子包括流化床，旋转板，和旋转混合器，可将涂层制剂溶液喷入各装置之中。在接触过程中，过酸盐倾向于吸附，并且在某种程度上吸收涂层制剂溶液，而且随着后续或同时从涂层制剂溶液中蒸发溶剂，涂料即沉积在过碳酸盐芯粒上。

20 可以看到，本发明涂层方法可根据用户的意愿采用一次或多次通过涂层装置的方式而实现。多次如 2 - 4 次通过尤其有利于涂大量涂料如总涂层量为约 10wt % 或更多，因为这样可减少每次通过后需要去除的溶剂量并且因而减小或消除在过碳酸盐干燥之前使其过湿的危险。可采用连续或分批的方法。

30 可在喷洒或喷雾的同时并在同一容器中从溶液中蒸发溶剂。溶剂通常仅为水。涂料溶液涂层和脱水两步可按需要先后在不同设备段进行，这些设备段在某些情况下是同类型的如均为流化床或不同类型如混合步骤在旋转混合器中进行，而蒸发步骤在流化床中进行。

流化床等装置尤其适宜于进行同时喷洒和蒸发。在这种情况下，流化床温度通常保持在 30 - 95 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 60 - 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

35 一种特别方便的工艺方案包括在单独的混合器，尤其是在旋转混合器中喷洒本发明涂层制剂溶液后在流化床中干燥湿的过碳酸盐。在该方案中，混合器中的温度常常选为 10 - 60 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 20 - 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

在流化床中进行的干燥可方便地在 50 - 90°C，优选 60 - 70°C 下进行。这种在混合器后设流化床干燥器的方案尤其适宜于将涂层制剂多次涂到过碳酸盐上的操作。

5 本发明用于涂层/干燥混合操作或仅用于干燥步骤的流化床可根据情况而按照已知程序操作以实现涂层/干燥或仅仅干燥过酸盐。因此，任何非反应性气体均可用作流化气，尤其包括空气。该气体可根据需要预先除湿并可预热以将流体保持为要求的温度。也可为流化床配置直接加热装置如放在流化床中的管束或绕床设置的加热套。对  
10 流化气体的向上空气流进行调节以使过碳酸盐颗粒保持被搅动状态即不会使除细粉以外的颗粒沉降，但又不会使其受到过分的吹袭而离开流化容器。

一般在约 30°C 颗粒温度并且相互相差约 5°C 下使涂料溶液与过碳酸盐颗粒接触。

15 对涂层制剂溶液和过碳酸盐的比例进行选择以使干燥后留在过碳酸盐芯粒上的涂层制剂重量符合要求。实际上，将加入流化床或混合器中的过碳酸盐的溶液限制到最大水含量为约 18wt % 以尽可能减少或消除渗出水的问题是符合要求的，其中水含量范围优选为约 5 - 12wt %，更优选为 8 - 12wt%。通常，继续干燥直到被涂层的过碳酸  
20 盐水含量为约 1wt% 以下，如达到 0.1-0.7wt% 为止。干燥时间通常是考虑到这样一些因素而确定的，即每单位过碳酸盐重量的涂层制剂溶液涂层量，容许的剩余水分量，起作用的流化气温度和水含量，床层是否另外加热以及床层中气流速度。因此，这可能因装置不同而不同并且可由过酸盐涂层技术领域的普通技术人员借助确定范围的初步试验加以调节。

25 可以很自然地看到，涂层制剂在过碳酸盐上的最终形式可能因后续反应或加工而变化。因此，如上述第 1575792 号英国专利说明书所述，酸性涂层制剂溶液在作为碱的过碳酸盐表面上或在表面层中的接触可使碱与酸相互作用，并且在干燥阶段，只要干燥温度超过这些盐的转化温度，又可能从一些或全部水合盐中释放出室温下可望存在的水合水。所以说，本发明包括硼酸和/或中性盐就地经历任何这类过程的任何被涂层过碳酸盐。  
30

本发明还涉及含有被涂层过碳酸钠颗粒如本发明上述颗粒和/或本发明上述方法生产的颗粒的洗涤或漂白组合物。

在许多优选的本发明组合物中，一或多种组合组分在下列较狭的范围  
35 范围内选择：

过碳酸盐	2 - 40 %，特别是 5 - 30 %
表面活性剂	2 - 40 %，特别是 5 - 25 %

助洗剂	1 - 60 % , 特别是 5 - 40 %
稀释剂	1 - 70 % , 特别是 5 - 50 %
添加剂	总量 1 - 10 %

加入本发明固体组合物中的表面活性剂可选自粒状或片状阴离子, 阳离子, 非离子, 两性离子, 两性和兼性表面活性剂并且可为中性皂或合成物。在 A Davidsohn 和 B M Milwidsky 所著并由 George Godwin Ltd 和 John Wiley & Sons 于 1978 年出版的 Synthetic Detergents ( 6th Edition ) 第 2 章中说明了大量合适的表面活性剂, 所述文献引用于此供参考。在不限制这些表面活性剂的情况下, 具代表性的各类阴离子表面活性剂包括羧酸皂, 烷基芳基磺酸酯, 烯烴磺酸酯, 链烷磺酸酯, 羟基烷磺酸酯, 长链和 OXO 醇硫酸酯, 硫酸化甘油酯, 硫酸化醚, 磺基 - 丁二酸酯, 烷磺酸酯, 磷酸酯, 蔗糖酯和含氟阴离子表面活性剂; 具代表性的各类阳离子表面活性剂包括含有至少一个疏水烷基或芳烷基的季铵或季吡啶鎓盐; 具代表性的各类非离子表面活性剂包括长链醇与聚乙烯氧化物或与酚的缩合物, 或长链羧酸或胺或酰胺与聚乙烯氧化物的缩合物, 以及长链基与酯族多元醇如山梨糖醇缩合的有关化合物或乙烯和丙烯氧化物或脂肪酸烷醇酰胺和脂肪酸胺氧化物的缩合产物; 具代表性的各类两性/两性离子表面活性剂包括铈和镆表面活性剂, 可任选被阴离子溶解性基团取代。以存在的所有表面活性剂的分数计的表面活性剂比例常常是 2/10 至 8/10 的阴离子表面活性剂, 0 至 6/10 的非离子表面活性剂, 和 0 至 3/10 的其他表面活性剂。

宜于用在本发明组合物中的洗涤助剂尤其包括碱金属磷酸盐, 特别是三聚磷酸盐, 但也可包括四焦磷酸盐和六偏磷酸盐, 尤其是每一种的钠盐, 碱金属尤其是钠碳酸盐, 碱金属尤其是钠硼酸盐, 以及含硅助洗剂, 包括粘土如膨润土, 沸石如 X, Y 和 MAP 沸石 ( EP - A - 0552053 ) 和层状硅酸盐如可以商名 SKS6 得到的产品。用本发明含有硼酸的制剂可得到的涂料可使这样以高含量涂层的过碳酸钠尤其适宜于用在侵蚀性相对较高的洗涤剂组合物, 即含有含硅助洗剂的洗涤剂组合物中。有用的洗涤剂组合物还可包括有机螯合助洗剂, 其中包括次氨基三乙酸三钠 ( NTA ), EDTA, EDTMP 和 DTPMP。这类螯合助洗剂可以相当少量如以 1 - 10 % 用作增强助洗剂和过氧稳定剂。

该洗涤剂组合物还可含有稀释剂, 其量通常不多于约 50wt %。这类稀释剂包括钠和镁的硫酸盐并且不象过去那样受到制造商的垂青, 近年来制造商已改进了浓缩的组合物。

本发明洗涤剂组合物也可含有其他专用于洗涤剂组合物的物质, 这在某些情况下统称为洗涤剂助剂, 其例子可举出: 过酸盐活化

剂，光亮剂，泡沫抑制剂，酶，褪色抑制剂和抗再沉积剂，染色剂，pH 调节剂。加入含有过酸盐的洗涤剂组合物中的这些添加剂已在 Davidson 和 Mildwidsky 的上述著作的第 4 章中作了详细的说明并且在第 7 章中举了例，而且对于本专业人员而言是众所周知的。因此，例如漂白活化剂通常是通过与过碳酸盐反应而产生过氧酸或阴离子的化合物，而且对于单一活化的活化剂以约 4: 1 至 1: 2 的过碳酸盐: 活化剂摩尔比例应用，对于多活化的活化剂则按照比例应用。由 Solvay Interlox Ltd 在 EP-A 0565017 中所述活化剂 a1 至 a20 的范围可应用于此，包括 TAED，SNOBS，异壬酰氧基苯磺酸钠，TAGU 或糖酯。用于漂白/洗涤的另一类活化剂包括某些过渡金属盐和/或配合物如某些锰，钴，和钛配合物，有时与钙助剂并用，这在第 0272030A 号欧洲专利申请中作了说明。共同应用的光亮剂包括芪衍生物。共同应用的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素和聚乙烯基吡咯烷酮。

洗涤和/或漂白组合物可用于洗涤和/或漂白操作如按照通常说明的含有过酸盐的组合物的操作条件用于家庭洗衣物。

可以看到，在本发明方法中，涂层制剂混合物溶液是酸性的，因此存在的硼物质并不是硼酸盐。但是，如果用户有此要求，可在对本发明，尤其是对上述含有中性碱金属或铵盐的任何本发明涂层制剂和涂层方法的改进方案之中生产出含有一或多种碱金属硼酸盐代替硼酸或除硼酸而外还含有这些硼酸盐的相关碱性涂料溶液。例如，采用 USP 4526698 ( Kuroda et al., Kao Corp ) 中所命名或所述的任何硼酸钠或数类硼酸盐代替全部或部分硼酸即可达到这一点。

另一方面，在这类改进的涂料溶液和方法中的硼酸盐又可通过用碱如碱金属氢氧化物，碳酸盐或碳酸氢盐，方便地是使其量与硼酸等摩尔，或甚至比等摩尔量还大，以使溶液 pH 达到约 11。在另一实施方案中，可通过将硼酸与可产生碱性溶液并且其量可使硼物质保持溶解状态的碱金属磷酸盐如  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  或碱金属硅酸盐混合而得到硼酸盐。这样应用的磷酸盐和/或硅酸盐相对于硼酸的量已分别在共同未决的第 9226797.0 和 9226796.2 号欧洲专利申请并且现已以第 WO 94/14701 和 WO 94/14702 出版的国际专利申请中作了说明。在按照本发明改进方案而含有硅酸盐的涂层制剂溶液中，B:Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> 的摩尔比可按照要求选为 1:0.1-2:0.2-2.6。可用这种改进的溶液对过碳酸盐涂层，其中采用本文针对含有硼酸的溶液所述的方法，包括工艺条件和装置并且将所得涂层的产品相应地加入本文所述加入应用含有硼酸的溶液涂层的过碳酸盐的洗涤和/或漂白组合物之中。将碱金属中性盐，尤其是碱金属氯化物如 Na 或 K 盐加入含有硼酸盐的涂料溶液中可有利地改善硼酸盐涂料促进粒状过碳酸盐结块的趋势。例如，部分代替

(如代替其 1/3 至 2/3 ) 用硼酸得到的钠硼酸盐/碳酸盐涂料溶液以及由例如氯化钠以 1: 2 至 2: 1 的重量比得到的碳酸钠混合物可阻止结块。

以下所述仅仅举例说明本发明的某些实施方案。

### 实施例 1 - 8 和比较例 C1

在每一例中, 粒状过碳酸钠 ( 1kg ) ( 可以商名 OXYPER 从 Solvay Interox 得到 ) , 其粒径分布为 30.8 % 的颗粒粒径为 250 - 425mm , 37.5 % 的颗粒粒径为 425 - 600mm , 以及 24.3 % 的颗粒粒径为 600 - 850mm , 该过碳酸钠用包括硼酸和至少一种中性盐的涂层制剂涂层。将硼酸和中性盐同时引入软化水中, 同时进行搅拌, 并且将水温度逐渐升高直到如下表 1 所述观察到透明溶液为止, 即可得到涂料溶液。达到的最高温度在最高比例的氯化物盐存在下观察到。所得溶液然后冷却到室温, 其中继续搅拌, 并且没有观察到沉淀。温和升高温度和室温下的溶液具有喷洒或喷雾所要求的粘度。这些溶液呈现温和酸性至较强的酸性, 其 pH 为最高 5.0 至 2 - 3。

表 1

溶液 参考号	水 g	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> g	NaCl g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	强度 wt%
A	150	20	15	15	25
B	150	10	0	40	25
C	150	10	20	20	25
D	150	10	10	30	25
E	150	10	30	10	25
F	150	20	10	20	25
G	112	10	40	0	30.9

粒状过碳酸钠(1kg)于室温, 即约 22°C 下加入实验室规模的搅拌混合器, 即 Lodge M5R 混合器中, 然后于 5 分钟期间喷洒规定体积的上述制成的涂料溶液 A 至 G。之后将潮湿的过碳酸盐颗粒转入实验室规模的流化床干燥器 ( 可以商标 AEROMATIC 得到 ) 中, 该床用热空气流化并且约 30 分钟内加热到 70°C 床温以保证涂层的过碳酸盐颗粒已干燥。各方案已列在下表 2 中。涂料溶液重量已达到最接近的 g 数。

按照以下程序试验例 1 - 8 的产品的溶解性和稳定性:

过碳酸盐溶解速度按照国际标准方法 ISO 3123 - 1976 测定, 给出了 60 秒钟后的过碳酸盐溶解比例。

5 被涂层的过碳酸盐的堆积储存适应性是通过用 LKB 等温微量量热仪测定其热输出量而进行试验的, 而被涂层的过碳酸盐与其他成分一起加入洗涤或漂白组合物中的适应性是通过将过碳酸钠颗粒 (90wt%) 与粒状 Zeolite 4A 助洗剂 (10wt%) 干混后将所得掺混物储存在 40°C 和 80 % 相对湿度的受控温度和湿度下的容器中而进行测定的。掺混物可得到的氧含量 (Avox) 在最初和 48 小时后测定, 两个数值比较即得剩余 % Avox, 该值表明过碳酸盐的储存能力。

10 被涂层的过碳酸盐与未被涂层的过碳酸盐原料 (C1) 比较。

试验结果列在下表 2 中, 其中给出的溶解数值为 60 秒钟后的值, 而固有稳定性数值, 即 LKB 放出值为 40°C 下测定的。

15 表 2

例号 No.	溶液 参考号	用量 g	涂层量 wt%	加水 %	溶解 % 15°C	LKB(16Hr) mW/g	剩余 Avox % 48Hrs
1	A	124	3	9	86	4.7	98
2	B	124	3	9	86	5.4	95
3	C	124	3	9	74	5.0	95
4	D	124	3	9	83	5.0	91
5	E	124	3	9	86	3.8	91
6	F	124	3	9	82	4.0	93
7	G	100	3	6.7	91	3.1	90
8	G	135	4	8.9	82	3.3	95
C1					72	4.6	75

从表 2 可以看出, 本发明被涂层的产品具有与未被涂层的过碳酸盐原料相似或比其更好的性能。

20

#### 实施例 9 - 16 和比较例 C2

在这些例中, 重复例 1 - 8 所述制造和试验过碳酸钠产品的程序, 只是其中应用含有表 3 所列的钾盐的涂料溶液 H 至 L 以及应用过碳酸钠原料 C2, 其粒径分布为 11.5% 的颗粒粒径为 250 - 425mm, 30.1%

25

的颗粒粒径为 425 - 600mm, 45.9%的颗粒粒径为 600 - 850mm 和 10.4%的颗粒粒径为 850-1000mm。在例 14, 15 和 16 中, 用相同的涂层制剂溶液重复涂层循环以获得双重涂层量。变化实施方案和试验结果列在表 4 中。

5

表 3

溶液 参考号	水 g	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> g	KCl g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	强度 wt%
H	150	10	40	0	25
I	150	20	30	0	25
J	150	20	0	30	25
K	150	15	0	35	25
L	150	20	15	15	25

表 4

10

例号 No.	溶液 参考号	用量 g	涂层量 wt%	加水 %	溶解 % 15°C	LKB(16Hr) mW/g	剩余 Avox % 48Hrs
9	H	124	3	9	73	5.4	100
10	I	124	3	9	80	5.4	87
11	J	124	3	9	86	5.0	92
12	K	124	3	9	86	5.0	92
13	L	124	3	9	87	4.1	99
14	I	124x2	3x2	9x2	81	8.2	94
15	J	124x2	3x2	9x2	58	5.9	95
16	L	124x2	3x2	9x2	85	5.4	85
C2					64	3.0	69

实施例 17 - 21

15

在这些例中, 重复例 14 - 16 的多次涂层方法, 其中采用表 5 所列基于原料 C2 的涂层制剂溶液 M, N 和 P, 变化的涂层条件和试验结果列在表 6 中。由于在这些例中涂层量大, 所以给出了其 2 分钟后的溶解数值。



表 5

溶液 参考号	水 g	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> g	NaCl g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	强度 wt%
M	150	20	15	15	25
N	150	20	10	20	25
P	112	10	40	0	30.9

表 6

例号 No.	溶液 参考号	用量 g	涂层量 wt%	加水 %	溶解 % 15°C	LKB(16Hr) mW/g	剩余 Avok % 48Hrs
17	M	124x2	3x2	9x2	90	4.4	99
18	N	124x2	3x2	9x2	96	5.6	97
19	P	135x2	4x2	8.9x2	97	3.6	99
20	M	82x3	2x3	6x3	98	3.6	99
21	M	124x3	3x3	9x3	91	3.3	98

从表 3 - 6 可以看出, 本发明提供了提高过碳酸盐稳定性的方式。

#### 实施例 22 - 25

在这些例中, 按照下表 7 所列相对重量比例和总浓度于约 70°C 下将硼酸和一种或多种中性盐溶于软化水中。以钠盐溶液重量为基础, 溶液 U 含有 1% 平均分子量为约 30000 的聚丙烯酸酯。各溶液于约 40 - 45°C 下用于对粒状过碳酸钠涂层, 然后干燥, 其中干燥方式和装置与例 1 所述相似, 只是按照约 100 × 的规模以提供如表 8 所列涂层制剂重量。产品试验方式与例 1 所述相同。

表 7

溶液 参考号	水份	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 份	NaCl 份	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 份	KCl 份	强度 wt%
R	117	10	20	20		30
S	93	10			40	35
T	93	11		3	36	35
U*	117	10	40			30

表 8

例号 No.	溶液 参考号	相对量 wt%	涂层量 wt%	加水 wt%	90%溶解的时间(秒)	LKB(16Hr)
					15°C	mW/g
22	R	10	3	7	42	5.4
23	S	11.4	4	7.4	60	9.7
24	T	11.4	4	7.4	42	7.4
25	U	10	3	7	78	1.5

5 从表 7 和 8 可以看出，用引入相当少量的后续可除去的水的溶液可得到高稳定性过碳酸钠。因此，在涂层过程之中基本上避免了产品结块。

其他稳定性试验

10 一系列上述例中所得涂层产品的稳定性还在用含有 Zeolite 4A 作为助洗剂的洗涤剂配方中作了试验。在每一试验之中，将 15wt%涂层的过碳酸钠或原料与 85wt%粒状洗涤剂组合物干混而得到含约 2 % Avox 的组合物。将每一组合物的几个样品储存在容量约 120mls 的涂蜡的叠层纸盒中，其中填充约一半，密封后将其放在保持恒温（32°C）和恒定的相对湿度（80 %）的环境中。在达到要求的储存时间后测定各盒子中组合物的 Avox 并且将结果与储存前测定的结果比较即可显示出有多大比例的 Avox 和因而有多大比例的过碳酸盐保留下来。储存 2 和 4 星期后的结果列在下表 9 中。

表 9

各实施例的产品	剩余的 Avox ( % )	
	2 星期后	4 星期后
实施例 1	93	84
实施例 7	94	74
实施例 8	94	81
实施例 9	89	66
实施例 10	89	76
实施例 13	89	76
C2	74	50

从表 9 中可以看出，被涂层的物料比过碳酸盐原料明显要更为稳定。