



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월26일
(11) 등록번호 10-0904970
(24) 등록일자 2009년06월22일

(51) Int. Cl.
C11D 11/04 (2006.01) *C11D 17/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7003662
(22) 출원일자 2005년03월03일
심사청구일자 2008년03월27일
번역문제출일자 2005년03월03일
(65) 공개번호 10-2005-0057125
(43) 공개일자 2005년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/011192
국제출원일자 2003년09월02일
(87) 국제공개번호 WO 2004/022688
국제공개일자 2004년03월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00261686 2002년09월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP0969082 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
카오카부시키가이샤
일본국도쿄도주오쿠니혼바시가야바초1초메14반10고
(72) 발명자
이마이즈미 요시노부
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 카오카부시키가이샤 리서치 래보러토리스 나이
야마시타 히로유키
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 카오카부시키가이샤 리서치 래보러토리스 나이
구보타 테루오
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334 카오카부시키가이샤 리서치 래보러토리스 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 이상미

(54) 세계 입자

(57) 요약

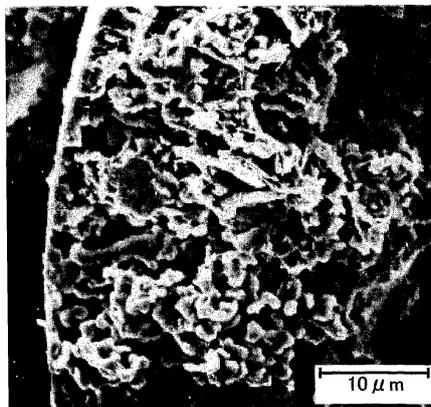
수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 베이스 입자들을 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 로 건조 중화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 취득되는 세계 입자들로서, 상기 베이스 입자들은 분무 건조법에 의해 취득되며, 상기 베이스 입자들은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 성분 (A) 를 함유하며, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것인 세계 입자들;

20 내지 80 중량% 의 수용성 고체 알칼리 무기 물질을 포함하는, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 베이스 입자들;

하기 단계를 포함하는 세계 입자들의 제조 방법: (a): 단계 (c) 에 첨가될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계; (b): 단계 (a) 에서 취득된 슬러리를 분무 건조하여 베이스 입자들을 취득하는 단계; 및 (c): 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 취득된 베이스 입자들과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조 중화시키는 단계; 및

상기 정의된 세계 입자들을 포함하는 세계 조성물. 상기 세계 입자들을 세탁 세제, 식기세척 세제 등에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 베이스 입자들을 비(非)-비누기(non-soap) 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 로 건조 중화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 획득되는 세제 입자들로서,

상기 베이스 입자들은 분무 건조법(spray-drying method)에 의해 획득되며, 상기 베이스 입자들은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 성분 (A) 를 함유하고, 10 중량% 이하의 제올라이트를 함유하며, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것인 세제 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 베이스 입자들이 20 내지 80 중량% 의 수용성 고체 알칼리 무기 물질을 포함하는 것인 세제 입자.

청구항 3

하기 단계를 포함하는 세제 입자의 제조 방법:

(a): 단계 (c) 에 첨가될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A), 및 단계 (b)에서 얻어질 베이스 입자들이 10 중량% 이하의 제올라이트를 함유하도록 하는 양의 제올라이트를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계;

(b): 단계 (a) 에서 획득된 슬러리를 분무 건조하여 제올라이트 함량이 10 중량% 이하인 베이스 입자들을 획득하는 단계; 및

(c): 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 획득된 베이스 입자들과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조 중화시키는 단계.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 하기 단계를 추가로 포함하는 세제 입자들의 제조 방법:

(d) 단계 (c) 에서 획득된 세제 입자들에 유동 조제 (C) 를 첨가함으로써 세제 입자들을 표면 개질시키는 단계.

청구항 5

제 1 항에 정의된 세제 입자들을 포함하는 세제 조성물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 세제 입자, 세제 입자의 제조 방법, 베이스 입자, 및 상기 세제 입자를 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 세탁물 등을 세정하는데 사용되는 세제 입자, 상기 세제 입자의 제조 방법, 베이스 입자, 및 상기 세제 입자를 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 알킬벤젠설포네이트와 같은 음이온성 계면활성제를 주성분으로서 포함하는 다수의 세제들이 경제적 이점, 기포성(foaming property) 등의 견지에서 제조되어 왔다. 상기 언급된 세제 입자들의 제조 방법으로서, 계면활성제를 직접 첨가하는 대신에, 상기 음이온성 계면활성제의 산 전구체를 소듐 카르보네이트와 같은 수용성 고체 알칼리 무기 물질로 제자리(in situ) 건조 중화시키는 방법이 사용되어 왔다.

<3> 예를 들어, 고속 믹서 및/또는 제립기(granulator) 중에서 성분들을 55 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 건조 중화시킨 후, 거기에 액체 바인더를 첨가하여 과립화를 수행하는 단계를 포함하는 세제 조성물의 제조 방법 (일본 공개특허공보 평 3-33199 참조); 고속 믹서 및/또는 제립기 중에서 성분들을 55 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 건조 중화시킨 후, 거기에 액체 바인더를 첨가하여 과립화를 수행하는 단계를 포함하는 세제 조성물의 제조 방법 (일본 공개특허공보 평 4-363398 참조); 및 연속식 고속 믹서에서 성분들을 건조 중화시킨 후, 중속 믹서로 벌크 밀도를 증가시키고,

이어서 생성물을 냉각 및/또는 건조하여 과립으로 형성시키는 것을 포함하는 세제 조성물의 제조 방법 (일본 공개특허공보 평 3-146599 참조) 이 개시되어 왔다.

- <4> 하지만, 상기 방법으로 세제 입자를 제조하는 경우, 중화에 의해 생성된 음이온성 계면활성제의 점착성으로 인해, 입자가 응집되고/되거나 거칠어지는 것을 억제하기 위해, 혼합을 위한 교반 기구 및 붕괴 및/또는 분산을 위한 절단 기구를 고속에서 작동시킴으로써 그의 과립 형태를 유지하는 것이 필요하다. 이 경우, 교반 및/또는 절단 조건을 최적화함으로써 목적하는 작은 입자 크기를 갖는 세제 입자를 제조할 수 있다. 하지만, 세제 입자를 효율적으로 수득하는 것은 어려울 것이며, 생성된 입자의 입자 크기 분포가 보다 넓어지게 될 것이다.
- <5> 이러한 문제점들을 제거하기 위한 방법으로서, 산 전구체 내에 무기 산을 함유함으로써 음이온성 계면활성제의 점착성이 억제될 수 있고 음이온성 계면활성제의 함량이 증가될 수 있는, 입자 크기가 작은 세제 입자를 고속으로 제조하기 위한 방법 (WO 98/10052 참조) 이 개시되어 있다. 하지만, 교반 및/또는 절단으로써 집합체를 붕괴시켜, 입자 크기를 보다 작게 만드는 문제점이 여전히 잔존하므로, 효율성의 개선 및 보다 샤프한 입자 크기 분포의 달성에 있어 많은 개선의 여지가 있다.
- <6> 상기된 바와 같이, 건조 중화에 따른 방법은 주 성분으로서 음이온성 계면활성제를 포함하는 세제 입자들을 편리하게 제조하는데 적합하다. 통상의 방법에서, 상기 방법은 기본적으로 원료를 붕괴시키면서 과립화함으로써 수행되므로, 비교적 작은 입자 크기 범위 내에서 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 세제 입자들을 효율적으로 수득하는 것을 어렵게 한다.
- <7> 또한, 용해성(dissolubility)에 관하여, 상기된 통상의 방법에 따르면, 세제 입자들은 고체 입자들이 음이온성 계면활성제의 큰 연속성 층에 의해 연결되어 있는 구조를 갖는 비(非)중공 입자들을 포함한다. 따라서, 용해성을 개선하는 것이 용이하지 않을 것이다.
- <8> 세제에서 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 것은, 우수한 외관을 제공할 뿐 아니라 그의 유동성을 개선한다는 잇점을 갖는다. 또한, 주 성분으로서 음이온성 계면활성제를 포함하는 세제는 다수의 경우에 있어 손세정에 사용될 수 있으므로, 용해성을 증가시킴으로써 사용자들의 편리성이 개선된다. 따라서, 건조 중화에 의해 수득된, 주 성분으로서 음이온성 계면활성제를 포함하는 세제 입자들에서, 보다 샤프한 입자 크기 분포 및 더욱 개선된 용해성이 소망되어 왔다.
- <9> 본 발명의 목적은 우수한 보관 안정성, 용해성 및 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 세제 입자들, 세제 입자들의 제조 방법, 베이스 입자들 및 세제 입자들을 포함하는 세제 조성물을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

- <11> 이에 따라, 하기가 제공된다:
- <12> [1] 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 베이스 입자들을 비(非)-비누기(non-soap) 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 로 건조 중화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득되는 세제 입자들로서,
- <13> 상기 베이스 입자들은 분무 건조법(spray-drying method)에 의해 수득되며, 상기 베이스 입자들은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 성분 (A) 를 함유하며, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 세제 입자들;
- <14> [2] 20 내지 80 중량% 의 수용성 고체 알칼리 무기 물질을 포함하는, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 베이스 입자들;
- <15> [3] 하기 단계를 포함하는 세제 입자들의 제조 방법:
- <16> (a): 단계 (c) 에 첨가될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계;
- <17> (b): 단계 (a) 에서 수득된 슬러리를 분무 건조하여 베이스 입자들을 수득하는 단계; 및
- <18> (c): 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 수득된 베이스 입자들과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조 중화시키는 단계; 및
- <19> [4] 상기 [1] 에 정의된 세제 입자들을 포함하는 세제 조성물.

실시예

- <218> 실시예 1
- <219> <베이스 입자들의 제조>
- <220> 하기 과정들에 의해 베이스 입자들을 제조했다.
- <221> 492.3 kg 양의 물을 교반 회전날개(impeller)를 갖는 1 m³-혼합 용기에 첨가했다. 물 온도가 55℃ 에 도달한 후, 128.9 kg 의 소듐 트리폴리포스페이트 및 211.3 kg 의 소듐 설페이트를 순차적으로 거기에 첨가했다. 자켓을 45℃ 로 설정했다. 혼합물을 10 분 동안 교반한 후, 12.9 kg 의 40 중량% 소듐 폴리아크릴레이트 수용액 및 154.6 kg 의 소듐 카르보네이트를 거기에 첨가하고, 이어서 생성된 혼합물을 60 분 동안 교반하는 한편, 라인 밀(line mill)에서의 순환 하에 분쇄하여, 균질한 슬러리를 수득했다. 슬러리의 최종 온도는 50℃ 였다. 또한, 슬러리의 수분 함량은 50 중량% 였다. 부수적으로, 상기 슬러리에 존재하는 미립자들의 평균 입자 크기를 FBRM 시스템을 사용하여 측정했다. 그 결과, 평균 입자 크기는 28 μm 였다.
- <222> 분무 건조 탑의 상단 부근에 배치된 압력 분무 노즐을 사용하여 35kg/cm² 의 분무압에서 슬러리를 분무했다. 분무 건조 탑에 공급된 고온 기체는 240℃ 의 온도에서 탑의 저부로 공급되며, 탑의 상단으로부터 107℃ 의 온도에서 배출된다. 생성된 베이스 입자의 조성 및 물성은 표 1 에 나타낸다. 부수적으로, 상기 베이스 입자를 SEM 을 사용하여 직접 관찰했다. 그 결과, 표 1 에 보여지는 바와 같이 미립자들이 베이스 입자내에 존재했다.
- <223> <세제 입자들의 제조>
- <224> 상기된 과정에 의해 수득된 양 3.0 kg 의 베이스 입자들을 띠디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 초퍼를 회전시키지 않으면서, 70 r.p.m. 으로 메인 샤프트의 회전을 시작했다. 부수적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다. 0.75 kg 의 산성 형태의 LAS (음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체) 및 0.06 kg 의 황산의 혼합 용액 (60℃ 로 온도 조절됨) 을 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 4 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 7.3 배, 산에 의한 중화를 위한 당량의 4.8 배).
- <225> 이어서, 0.51 kg 의 제올라이트 A-타입을 거기에 첨가하고, 그 후, 메인 샤프트를 150 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 3600 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성, 물성 및 품질을 표 2 에 나타낸다. 부수적으로, 생성된 세제 입자들의 입자 성장도는 1.25 였다.
- <226> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.
- <227> 실시예 2
- <228> <베이스 입자들의 제조>
- <229> 하기 과정들에 의해 베이스 입자들을 제조했다.
- <230> 434.5 kg 양의 물을 교반 회전날개를 갖는 1 m³-혼합 용기에 첨가했다. 물 온도가 55℃ 에 도달한 후, 178.6 kg 의 소듐 설페이트 및 127.6 kg 의 소듐 트리폴리포스페이트를 순차적으로 거기에 첨가했다. 자켓을 45℃ 로 설정했다. 혼합물을 10 분 동안 교반한 후, 25.5 kg 의 40 중량% 소듐 폴리아크릴레이트 수용액, 153.1 kg 의 소듐 카르보네이트, 63.8 kg 의 40% 중량% No.2 소듐 실리케이트, 및 17.0 kg 의 30 중량%-LAS-Na 를 거기에 첨가하고, 이어서 생성된 혼합물을 60 분 동안 교반하는 한편, 라인 밀에서의 순환 하에 분쇄하여, 균질한 슬러리를 수득했다. 슬러리의 최종 온도는 52℃ 였다. 또한, 슬러리의 수분 함량은 50 중량% 였다. 부수적으로, 상기 슬러리에 존재하는 미립자들의 평균 입자 크기를 FBRM 시스템을 사용하여 측정했다. 그 결과, 평균 입자 크기는 27 μm 였다.
- <231> 분무 건조 탑의 상단 부근에 배치된 압력 분무 노즐을 사용하여 35kg/cm² 의 분무압에서 슬러리를 분무했다. 분무 건조 탑에 공급된 고온 기체는 242℃ 의 온도에서 탑의 저부로 공급되며, 탑의 상단으로부터 112℃ 의 온도에서 배출된다. 생성된 베이스 입자의 조성 및 물성은 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 에서와 같이, 상기 베이스 입자를 SEM 을 사용하여 직접 관찰했다. 그 결과, 미립자들이 베이스 입자들 내에 존재했다.
- <232> <세제 입자들의 제조>
- <233> 상기된 과정에 의해 수득된 양 30 kg 의 베이스 입자들을 리본 믹서 (Fuji Paudal Co., Ltd. 제조; 전체 용량: 90 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 0.85 의 Froude 수로, 67 r.p.m. 의 회전 속도에서 회전을 시작했다. 부수

적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다. 7.5 kg 양의 산성 형태의 LAS (60℃ 로 온도 조절됨) 을 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 5 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 7.3 배).

<234> 이어서, 2.5 kg 의 상기 혼합물 및 0.34 kg 의 제올라이트 A-타입을 워디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 그 후, 메인 샤프트를 150 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 3600 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성, 물성 및 품질을 표 2 에 나타낸다. 부수적으로, 생성된 세제 입자들의 입자 성장도는 1.08 였다.

<235> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.

<236> 실시예 3

<237> <베이스 입자들의 제조>

<238> 하기 과정들에 의해 베이스 입자들을 제조했다.

<239> 456.3 kg 양의 물을 교반 회전날개를 갖는 1 m³-혼합 용기에 첨가했다. 물 온도가 55℃ 에 도달한 후, 92.9 kg 의 40 중량% No.2 소듐 실리케이트 및 218.4 kg 의 소듐 설페이트를 순차적으로 거기에 첨가했다. 자켓을 45℃ 로 설정했다. 혼합물을 10 분 동안 교반한 후, 46.5 kg 의 40 중량% 소듐 폴리아크릴레이트 수용액 및 185.9 kg 의 소듐 카르보네이트를 거기에 첨가하고, 이어서 생성된 혼합물을 60 분 동안 교반하는 한편, 라인 밑에서의 순환 하에 분쇄하여, 균질한 슬러리를 수득했다. 슬러리의 최종 온도는 45.7℃ 였다. 또한, 슬러리의 수분 함량은 54 중량% 였다. 부수적으로, 상기 슬러리에 존재하는 미립자들의 평균 입자 크기를 FBRM 시스템을 사용하여 측정했다. 그 결과, 평균 입자 크기는 22 μm 였다.

<240> 분무 건조 탑의 상단 부근에 배치된 압력 분무 노즐을 사용하여 35kg/cm² 의 분무압에서 슬러리를 분무했다. 분무 건조 탑에 공급된 고온 기체는 240℃ 의 온도에서 탑의 저부로 공급되며, 탑의 상단으로부터 107℃ 의 온도에서 배출된다. 생성된 베이스 입자의 조성 및 물성은 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 에서와 같이, 상기 베이스 입자를 SEM 을 사용하여 직접 관찰했다. 그 결과, 미립자들이 베이스 입자들 내에 존재했다.

<241> <세제 입자들의 제조>

<242> 상기된 과정에 의해 수득된 양 2.5 kg 의 베이스 입자들을 워디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 초퍼를 회전시키지 않으면서, 70 r.p.m. 으로 메인 샤프트의 회전을 시작했다. 부수적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다. 0.78 kg 의 산성 형태의 LAS (음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체) (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 4 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 7.8 배, 산에 의한 중화를 위한 당량의 7.8 배).

<243> 이어서, 0.83 kg 의 제올라이트 A-타입을 거기에 첨가하고, 그 후, 메인 샤프트를 150 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 3600 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성, 물성 및 품질을 표 2 에 나타낸다. 부수적으로, 생성된 세제 입자들의 입자 성장도는 1.38 이었다.

<244> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.

<245> 실시예 4

<246> <세제 입자들의 제조>

<247> 상기 실시예 3 의 과정에 의해 수득된 2.5 kg 양의 베이스 입자들을 워디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 초퍼를 회전시키지 않으면서, 70 r.p.m. 으로 메인 샤프트의 회전을 시작했다. 부수적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다. 0.73 kg 양의 산성 형태의 LAS (음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체) (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 4 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 8.4 배, 산에 의한 중화를 위한 당량의 8.4 배).

<248> 이어서, 0.30 kg 의 분쇄된 소듐 트리폴리포스페이트를 거기에 첨가하고, 그 후, 메인 샤프트를 150 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 3600 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성, 물성 및 품질을 표 2 에 나타낸다. 부수적으로, 생성된 세제 입자들의 입자 성장도는 1.33

이었다.

- <249> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.
- <250> 실시예 5
- <251> 상기 실시예 1 의 과정에 의해 수득된 2.5 kg 양의 베이스 입자들을 피디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 초퍼를 회전시키지 않으면서, 150 r.p.m. 으로 메인 샤프트의 회전을 시작했다. 부수적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다.
- <252> 0.23 kg 양의 비이온성 계면활성제 (EMULGEN 108 KM, Kao Corporation 제조) (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 1 분 동안 혼합 및 교반했다. 그 다음 0.80 kg 의 산성 형태의 LAS (음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체) (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 2분 내로 공급한 후, 성분들을 4 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 5.7 배, 산에 의한 중화를 위한 당량의 5.7 배).
- <253> 이어서, 0.43 kg 의 제올라이트 A-타입 및 0.30 kg 의 분쇄된 소듐 트리폴리포스페이트를 거기에 첨가하고, 그 후, 메인 샤프트를 200 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 2000 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성 및 물성을 표 2 에 나타낸다.
- <254> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.
- <255> 실시예 6
- <256> <세제 입자들의 제조>
- <257> 상기 실시예 1 의 과정에 의해 수득된 2.5 kg 양의 베이스 입자들을 피디게 믹서 (Matsuzaka Giken Co., Ltd. 제조; 용량: 20 L; 자켓이 장착됨) 에 공급하고, 초퍼를 회전시키지 않으면서, 150 r.p.m. 으로 메인 샤프트의 회전을 시작했다. 부수적으로, 80℃ 의 열수를 10 L/분으로 자켓을 통해 흘려보냈다.
- <258> 0.23 kg 양의 비이온성 계면활성제 (EMULGEN 108 KM, Kao Corporation 제조) 및 0.05 kg 의 물 (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 1분 내로 공급한 후, 성분들을 1 분 동안 혼합 및 교반했다. 그 다음 0.80 kg 의 산성 형태의 LAS (음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체) (60℃ 로 온도 조절됨) 를 상기 믹서에 2분 내로 공급한 후, 성분들을 4 분 동안 혼합 및 교반하여, 건조 중화 반응을 실시했다 (베이스 입자들 내의 알칼리의 양: 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량의 5.7 배, 산에 의한 중화를 위한 당량의 5.7 배).
- <259> 이어서, 0.43 kg 의 제올라이트 A-타입 및 0.25 kg 의 분쇄된 소듐 트리폴리포스페이트를 거기에 첨가하고, 그 후, 메인 샤프트를 200 r.p.m. 에서 그리고 초퍼를 2000 r.p.m. 에서 회전시키면서 표면 개질을 수행하여, 세제 입자들을 수득했다. 생성된 세제 입자들의 조성 및 물성을 표 2 에 나타낸다.
- <260> 생성된 세제 입자들은 우수한 용해성, 샤프한 입자 크기 분포 및 낮은 점결성을 갖는 입자들이었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
베이스 입자들의 조성 (중량%)						
성분(A)						
소듐 카르보네이트	30	30	40	40	30	30
기타						
소듐 트리폴리포스페이트	25	25	0	0	25	25
소듐 설페이트	41	35	47	47	41	41
LAS-Na	0	1	0	0	0	0
소듐 폴리아크릴레이트	1	2	4	4	1	1
No.2 소듐 실리케이트	0	5	8	8	0	0
수분	3	2	1	1	3	3
베이스 입자들의 물성						

벌크 밀도 [g/L]	580	381	447	447	580	580
평균 입자 크기 [μm]	269	294	231	231	269	269
입자 강도[g/cm ³]	238	150	125	125	238	238

표 2

<262>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
세제 입자들의 조성 (중량부)						
베이스 입자들	100	100	100	100	100	100
액체 산 전구체의 성분 (B)						
산성 형태의 LAS	25	25	31	29	32	32
기타						
황산	2	0	0	0	0	0
비이온성 계면활성제	0	0	0	0	9	9
수분	0	0	0	0	0	2
성분 (C)						
제올라이트 A-타입	17	17	33	0	17	17
소듐 트리폴리포스페이트	0	0	0	12	12	10
생산 효율						
1410μm 이하의 크기를 갖는 입자의 분율 [중량%]	91	95	95	92	91	93
세제 입자들의 물성						
벌크 밀도 [g/L]	587	446	526	490	680	710
평균 입자 크기 [μm]	336	317	319	306	303	288
60초 용해율 [%]	95	96	98	96	94	96
유동성 [초]	6.2	6.4	5.9	6.3	6.3	6.2
세제 입자들의 품질						
Rosin-Rammler의 수 [-]	3.14	3.34	2.63	2.76	2.53	2.61
분자체 투과성 [%] (7일 후)	100	100	100	100	100	100
블리드-아웃성 [-]	1	1	1	1	1	1

산업상 이용 가능성

<263>

본 발명의 세제 입자들은 우수한 보관 안정성 및 용해성, 및 샤프한 입자 크기 분포를 가지기 때문에, 상기 세제 입자들을 사용함으로써 세탁 세제들에 적절하게 사용되는 세제 조성물들이 수득될 수 있다는 효과가 나타난다. 본 발명의 세제 입자들은 세탁 세제, 식기세척 세제 등에 적합하다.

도면의 간단한 설명

<20>

도 1 은 실시예 1 에서 수득된 베이스 입자의 단면의 SEM 화상을 나타낸다. 도 1 에서, 베이스 입자의 외면부, 표면부 및 내면부의 단면이 왼쪽으로부터 순차적으로 보여진다. 상기 베이스 입자의 내면부에 다수의 미립자들이 형성됨을 볼 수 있다.

<21>

[발명의 최량 실시 형태]

<22>

상기된 본 발명의 세제 입자들은, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 베이스 입자들을 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 로 건조 중화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득되는 세제 입자들로서,

<23>

상기 베이스 입자들은 분무 건조법에 의해 수득되며, 상기 베이스 입자들은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량과

동일하거나 4배 초과 양으로, 성분 (A) 를 함유하며, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것인 세제 입자들이다.

- <24> 본 발명에서, 상기 세제 입자들이 사용되기 때문에, 수용성 고체 알칼리 무기 물질이 베이스 입자 내에서 미세한 형태로 중화 당량을 훨씬 초과하는 양으로 함유되어 있으며, 반응 면적은 베이스 입자 자체의 입자 크기를 보다 작게 함으로써 증가될 수 있으므로, 건조 중화가 베이스 입자의 표면 상에서 빠른 반응 속도로 수행된다. 따라서, 세제 입자들은 베이스 입자가 비-비누기 음이온성 계면활성제로 코팅된 구조를 취할 수 있다. 따라서, 세제 입자의 입자 크기 분포가 분무 건조법에 의해 수득된 베이스 입자들을 기초로 하여 샤프한 입자 분포를 가지며, 세제 입자들의 수율 또한 현저히 개선된다는 몇몇 효과가 나타난다. 또한, 용해성에 관해서는, 비-비누기 음이온성 계면활성제와 미세한 수용성 고체 알칼리 무기 물질의 반응으로 인해 보다 큰 연속상이 형성될 가능성이 적어보이며, 음이온성 계면활성제가 표면 부근에 필름성 상태로 얇게 펼쳐져 있다. 따라서, 용해 표면적이 보다 커짐으로써, 우수한 용해성의 효과를 발휘한다.
- <25> 또한, 상기 세제 입자들은 베이스 입자들이 비-비누기 음이온성 계면활성제로 코팅된 구조를 가지므로, 블리드-아웃(bleed-out) 및 점결성(caking property)과 같은 보관 동안의 안정성이 현저히 개선되는 효과가 나타난다.
- <26> 본 발명에서 용어 "세제 입자" 는 베이스 입자, 계면활성제 등을 포함하는 입자를 언급하며, 용어 "세제 입자들" 은 이들의 집합체를 의미한다. 또한 후술될 세제 조성물은 세제 입자들, 및 상기 세제 입자들 이외에 별도로 첨가된 세정 성분, 예컨대 형광 물질, 효소, 방향 물질, 소포제(defoaming agent), 표백제 및 표백 활성제를 포함하는 조성물을 의미한다.
- <27> <베이스 입자들에 대한 조성>
- <28> 본 발명의 세제 입자들에 함유된 세제 입자를 구성하는 "베이스 입자" 는 성분 (B) 를 사용한 건조 중화에 사용되는 성분 (A) 를 포함하며, 상기 베이스 입자는 분무 건조법으로 수득된 입자이다. 이들의 집합체는 "베이스 입자들" 로서 언급된다.
- <29> 1. 성분 (A): 수용성 고체 알칼리 무기 물질
- <30> 성분 (A) 의 "수용성 고체 알칼리 무기 물질" 이라는 용어는 주위 온도에서 고체인 알칼리 무기 물질을 언급하며, 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 물 100 g 에 1 g 이상의 양으로 물에 용해될 수 있는 것이 바람직하다. 상기 수용성 고체 알칼리 무기 물질은 특별히 제한되지 않으며, 히드록실 기, 카르보네이트 기 또는 히드로젠카르보네이트 기를 갖는 알칼리 금속 염, 실리케이트 등이 사용될 수 있다. 수용성 고체 알칼리 무기 물질은, 예를 들어, 소듐 히드록시드, 소듐 카르보네이트, 소듐 히드로젠카르보네이트, 포타슘 카르보네이트, 소듐 실리케이트 등을 포함한다. 이들 중에서, 소듐 카르보네이트가 세정액에서 적합한 pH 완충 범위를 나타내는 알칼리화제로서 바람직하다. 또한, 소듐 히드록시드의 배합 또한 건조 중화 동안 반응 속도의 관점에서 효과적이다.
- <31> 본 발명에서, 성분 (A) 는 베이스 입자들 내에서 가능한 한 미세한 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 성분 (A) 의 크기는 그의 평균 입자 크기가 바람직하게는 0.1 내지 50 μm 인 정도이다. 상기 입자의 상태는 SEM 으로 직접 관찰함으로써 확인될 수 있다.
- <32> 본 발명에서, 성분 (A) 의 미립자들을 포함하는 베이스 입자들을 사용함으로써 상기 세제 입자들을 제조하는 경우, 상기 베이스 입자들을 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 와 혼합할 때 통상 요구되는 고도의 절단력을 적용하지 않고 건조 중화를 수행할 수 있으므로, 상기 베이스 입자는 극미한 정도만 붕괴되어, 생성된 세제 입자는 베이스 입자의 입자 성장에 있어 극미한 변화만을 갖게 된다. 따라서, 베이스 입자들 및 세제 입자들의 입자 크기 분포가 샤프해진다. 따라서, 낮은 벌크 밀도, 우수한 보관 안정성 및 용해성 및 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 세제 입자가 효과적으로 수득될 수 있다는 잇점이 있다.
- <33> 성분 (A) 의 양에 관하여, 세정 성능의 관점에서 필요한 양에 부가하여, 단계 (c) 에 혼합될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 사용한 성분 (A) 의 건조 중화에 필요한 양이 배합되어야 한다. 또한, 세제 입자의 표면에서 성분 (A) 와 성분 (B) 의 반응이 가속화되는 것이 필요하다. 따라서, 성분 (A) 의 양은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량의 4배 이상, 바람직하게는 6배 이상이다. 구체적으로, 성분 (A) 의 양은 배합물 내에서의 반응 속도 및 자유도(degree of freedom) 관점에서, 바람직하게는 베이스 입자들의 20 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 70 중량%, 더더욱 바람직하게는 30 내지 60 중량% 이다.
- <34> 또한, 성분 (A) 의 양은 세정 성능의 관점에서, 바람직하게는 세제 입자들의 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이상이다. 한편, 성분 (A) 의 양은 건조 중화의 관점에서 적어도 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위

한 당량이다. 따라서, 배합량은 바람직하게는 상기 두 값의 합계와 동일하거나 보다 크다.

<35> 본 발명의 베이스 입자들에 대한 필수 성분은 단지 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 이며, 세제 입자들 내에 통상 사용되는 기타 성분들이 세정 성능, 입자 크기 분포 및 입자 강도의 관점에서, 적합한 양으로 베이스 입자들 내에 임의적으로 동시에 배합될 수 있다. 기타 성분들은 킬레이트제, 수용성 무기 염, (수용성) 폴리머, 계면활성제, 수불용성 부형제, 기타 보조 성분들 등을 포함한다. 이들 중에서, 킬레이트제, 수용성 무기 염, (수용성) 폴리머 및 계면활성제를 배합하는 것이 바람직하다. 이들 성분의 구체예가 하기에 주어진다.

<36> 2. 킬레이트제

<37> 금속 이온에 의한 세정 작용의 저해를 억제하기 위해 베이스 입자들 내에 킬레이트제가 배합될 수 있으며, 이의 예는 수용성 킬레이트제 및 수불용성 킬레이트제이다.

<38> 킬레이트제의 양에 관하여, 베이스 입자에 배합된 킬레이트제의 양은 금속 이온 포집능의 관점에서, 킬레이트제의 함량이 바람직하게는 세제 입자들의 3 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 더더욱 바람직하게는 10 내지 40 중량% 이도록 조정되는 것이 바람직하다. 복수의 킬레이트제들이 동시에 배합될 수 있으며, 이 경우 이의 총 함량은 상세된 바와 같은 것이 바람직하다.

<39> 수용성 킬레이트제가 금속 이온 포집능을 갖는 물질인 한 상기 수용성 킬레이트제는 특별히 제한되지 않으며, 트리폴리포스페이트, 오르토포스페이트, 피로포스페이트 등이 사용될 수 있다. 이들 중에서, 트리폴리포스페이트가 바람직하며, 이의 함량은 바람직하게는 전체 수용성 킬레이트제들의 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 80 중량% 이상이다. 또한, 상대 이온으로서, 알칼리 금속 이온이 바람직하며, 특히 소듐 이온 및/또는 포타슘 이온이 바람직하다.

<40> 수불용성 킬레이트제는 금속 이온 포집능을 개선하고 베이스 입자의 강도를 증강시키려는 목적으로 베이스 입자들에 첨가될 수 있다. 0.1 내지 20 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것들이 수중 분산성의 견지에서 바람직하다. 바람직한 베이스 재료는 예를 들어 A-타입 제올라이트, P-타입 제올라이트, X-타입 제올라이트 등을 포함하는, 결정성 알루미늄실리케이트를 포함한다. A-타입 제올라이트는 금속 이온 포집능 및 경제적 잇점의 관점에서 바람직하다.

<41> 배합되는 제올라이트의 양에 관하여, 제올라이트가 대량으로 배합되는 경우, 건조 중화 반응 동안 제올라이트가 분해되는 가능성이 있다. 따라서, 제올라이트의 양을 베이스 입자들의 10 중량% 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 또한, 분해를 억제하기 위해, 제올라이트를, 소듐 히드록시드와 같이 고도의 용해성 및 고도의 알칼리 강도를 갖는 수용성 알칼리화제와 함께 사용함으로써 배합된 제올라이트의 양이 증가될 수 있다.

<42> 3. 수용성 무기 염

<43> 세정액의 이온 강도를 증강시키고 피지 얼룩 세정 효과 등을 개선하기 위해, 수용성 무기 염을 베이스 입자들 내에 배합하는 것이 바람직하다. 수용성 무기 염은 우수한 용해성을 가지며 세정력을 악화시키는 영향을 갖지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 수용성 무기 염은, 예를 들어 설페이트 기 또는 설페이트 기를 갖는 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염 등을 포함한다. 이들 중에서, 높은 이온 해리도를 갖는 소듐 설페이트, 소듐 클로라이드, 소듐 설페이트 또는 포타슘 설페이트를 부형제로서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이를 마그네슘 설페이트와 병용하는 것 또한 용해 속도의 개선 견지에서 효과적이다.

<44> 수용성 무기 염의 양은 이온 강도의 관점에서 바람직하게는 베이스 입자들의 5 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 더더욱 바람직하게는 20 내지 60 중량% 이다.

<45> 4. (수용성) 폴리머

<46> 베이스 입자들 상의 결정들의 석출 및 필름 형성 조정으로써 입자 강도를 증강시키기 위해 수용성 폴리머를 베이스 입자들에 첨가할 수 있다. 수용성 폴리머는 유기 폴리머류 및 무기 폴리머류를 포함한다. 예를 들어, 유기 폴리머는 카르복실레이트 폴리머류, 카르복시메틸 셀룰로스, 가용성 전분류, 사카라이드류, 폴리에틸렌 글리콜 등을 포함하고, 무기 폴리머는 비정질 실리케이트 등을 포함한다. 이들 중에서 카르복실레이트 폴리머류가 바람직하며, 이 중에서 아크릴산-말레산 공중합체 및 폴리아크릴레이트의 염 (상대 이온들: Na, K, NH_4 등) 이 특히 바람직하다. 1000 내지 8000 의 분자량의 갖는 상기 카르복실레이트 폴리머류가 바람직하며, 2000 이상의 분자량 및 10 개 이상의 카르복실레이트 기를 갖는 것들이 더욱 바람직하다. 유기 폴리머의 양은 바람직하게는 베이스 입자들의 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다.

- <47> 또한, 입자 강도를 증강시키는 관점에서, 유기 폴리머를 비정질 실리케이트와 같은 무기 폴리머와 함께 사용하는 것이 바람직하며, 특히 No.2 소듐 실리케이트가 바람직하다. 무기 폴리머의 양은 용해성의 견지에서, 바람직하게는 베이스 입자들의 15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하, 더더욱 바람직하게는 5 중량% 이하이다.
- <48> 5. 계면활성제
- <49> 벌크 밀도를 조절하기 위해 계면활성제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 선형 소듐 알킬벤젠설포네이트, 소듐 알킬설포네이트, 소듐 에테르 설포네이트, 소듐 파라톨루엔설포네이트, 소듐 자일렌설포네이트, 소듐 큐멘설포네이트 등이 사용될 수 있다. 특히, 경제적 잇점의 견지에서 선형 소듐 알킬벤젠설포네이트가 바람직하다.
- <50> 계면활성제의 양은 벌크 밀도 조절의 관점에서 바람직하게는 베이스 입자들의 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상이다. 한편, 계면활성제의 양은 용해성의 관점에서 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하이다.
- <51> 또한, 상기 계면활성제들은 중화된 형태가 아닌, 액체 산의 형태로 첨가될 수 있다. 이 경우, 액체 산을 중화하기 위한 당량과 동일하거나 이를 초과하는 양으로 알칼리화제를 첨가하는 것이 바람직하며, 소듐 히드록시드의 첨가가 특히 바람직하다.
- <52> 6. 수불용성 부형제
- <53> 수불용성 부형제는 우수한 수중 분산성을 가지며 세정력을 악화시키는 영향을 갖지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 수불용성 부형제는, 예를 들어 결정성 또는 비정질 알루미늄실리케이트, 규소 디옥사이드, 수화된 규산 화합물, 점토 화합물류, 예컨대 펄라이트 및 벤토나이트 등을 포함한다. 수불용성 부형제는 수중 분산성의 관점에서, 0.1 내지 20 μm 의 평균 일차 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- <54> 수불용성 부형제의 양은 경제적 잇점들 및 분산성의 관점에서, 바람직하게는 베이스 입자들의 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다.
- <55> 7. 기타 보조 성분들
- <56> 형광 물질, 안료, 염료 등이 베이스 입자들에 배합될 수 있다.
- <57> 8. 바람직한 조합
- <58> 상기 언급된 조성 중에서, 보다 다량의 미세 결정을 석출시킴으로써, 입자 강도를 증강시킨다는 관점에서, 소듐 카르보네이트/소듐 설페이트/소듐 폴리아크릴레이트가 병용되는 것이 바람직하며, 소듐 카르보네이트/소듐 설페이트/소듐 폴리아크릴레이트/소듐 트리폴리포스페이트가 병용되는 것이 더욱 바람직하다.
- <59> 또한, 보다 낮은 벌크 밀도를 갖는 베이스 입자들을 제조하는 경우, 상기 언급된 조합에 부가하여 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- <60> 본 발명에 사용된 베이스 입자들은 상기 성분들을 혼합 첨가함으로써 제조된 슬러리를 분무 건조시킴으로써 수득될 수 있다. 슬러리의 수분 함량 및 분무 건조 조건은 특별히 제한되지 않는다.
- <61> <세계 입자들>
- <62> 본 발명의 세계 입자들에 함유된 "세계 입자" 는 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 사용하여 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 을 함유하는 베이스 입자를 건조 중화시킴으로써 수득된 입자를 말하며, 이의 집합체는 "세계 입자들" 이라 한다.
- <63> 1. 베이스 입자들
- <64> 세계 입자들 중 베이스 입자들의 양은 특별히 한정되지 않는다. 베이스 입자들의 양은 입자 크기 분포의 유지 및 용해성 개선의 관점에서, 바람직하게는 세계 입자들의 40 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 60 중량% 이상이다. 한편, 베이스 입자들의 양은 배합물 내에서의 자유도의 관점에서, 바람직하게는 세계 입자들의 85 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 75 중량% 이하이다.
- <65> 2. 성분 (B): 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체
- <66> 세계 입자들의 성분 (B) 는 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체로서 배합되며, 이 중 성분 (B) 의

일부 또는 전체는 베이스 입자들 내의 성분 (A) 와 반응한다.

<67> 성분 (B) 인 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체는, 산성 형태이고 액체인, 비-비누기 음이온성 계면활성제의 전구체를 언급하며, 중화 반응에 의해 염을 형성할 수 있다. 따라서, 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체는 상기 언급된 특징을 갖는 공지의 음이온성 계면활성제의 전구체인 한 특별히 한정되지 않는다. 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체는 선형 알킬벤젠설포산 (LAS), α -올레핀설포산 (AOS), 알킬황산 (AS), 내부 올레핀설포산, 설포산의 지방산 에스테르, 알킬 에테르 황산, 디알킬 설포속신산 등을 포함한다. 상기된 성분 (B) 는 단일 성분으로서 또는 두 성분 이상의 부가혼합물로서 사용될 수 있다. 이들 중에서, 선형 알킬벤젠설포산 (LAS) 는 경제적 잇점들, 보관 안정성 및 기포성의 관점에서 바람직하다.

<68> 성분 (B) 의 양은, 세정력 및 보관 안정성의 관점에서, 베이스 입자들 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량부 이상, 더더욱 바람직하게는 20 중량부 이상, 특히 바람직하게는 25 중량부 이상이다. 한편, 성분 (B) 의 양은 입자 크기 분포의 샤프함을 유지하고 성분 (B) 의 중화된 생성물의 연속상에 의해 용해성의 손실을 억제하려는 관점에서, 베이스 입자들 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 80 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 60 중량부 이하, 더더욱 바람직하게는 40 중량부 이하이다.

<69> 본 발명에서, 베이스 입자의 표면을 비-비누기 음이온성 계면활성제로 실질적으로 코팅하는 것이 보관 안정성의 관점에서 바람직하다. 벌크 밀도가 낮아지면 비표면적이 증가하므로, 성분 (B) 의 중화된 생성물의 바람직한 양 또한 증가한다. 베이스 입자의 표면이 성분 (B) 의 중화된 생성물로 코팅되지 않는 경우, 그의 표면 상에 수용성 무기 염에 의해 유발된 블로킹(blocking) 발생의 위험이 있다.

<70> 3. 성분 (C): 유동 조제

<71> 본 발명의 세제 입자들에서, 세제의 유동성 및 보관 안정성을 추가로 개선하기 위해 유동 조제로 입자를 표면 개질시킨다.

<72> 유동 조제로서, 통상 이용되는 공지의 것들이 사용될 수 있으며, 소듐 트리폴리포스페이트, 결정성 또는 비정질 알루미늄노실리케이트, 규조토, 실리카 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 중에서, 각각 킬레이트능을 갖는 소듐 트리폴리포스페이트 및 제올라이트가 바람직하다. 킬레이트제를 갖는 물질로 입자를 표면 개질시킴으로써, 상기 킬레이트제는 세척 초기 단계부터 작용하여, 세정 성능을 향상시킨다. 제올라이트는 유동성 물성의 관점에서 더욱 바람직하며, 소듐 트리폴리포스페이트는 행균 능력의 관점에서 더욱 바람직하다.

<73> 유동 조제로서 사용되는 입자는, 코팅 능력의 관점에서 세제 입자들의 평균 입자 크기의 1/10 이하의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다.

<74> 또한, 유동 조제의 양이 너무 많거나 너무 적은 경우, 유동성 물성이 저하된다. 따라서, 유동 조제의 양은 바람직하게는 세제 입자들의 2 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량% 이다.

<75> 제올라이트를 유동 조제로서 사용하는 경우, 분해 억제의 관점에서, 중화 반응의 종결 후 표면 개질을 실시하는 것이 바람직하다.

<76> 4. 기타 성분들

<77> 본 발명의 세제 입자들은 하기 열거된 물질들의 적절한 양으로 선택적으로 배합될 수 있다.

<78> (1) 무기 산

<79> 베이스 입자들을 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 와 혼합하는 경우, 생성된 비-비누기 음이온성 계면활성제에 의한 점착성을 감소시키기 위해 무기 산을 첨가할 수 있다. 본 발명에 사용가능한 바람직한 무기 산은 황산 및 인산을 포함하고, 더욱 바람직한 무기 산은 황산을 포함한다.

<80> 배합된 무기 산의 양은 성분 (B) 1 몰 당, 바람직하게는 0.3 내지 1.0 몰, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.8 몰, 더더욱 바람직하게는 0.35 내지 0.7 몰이다.

<81> (2) 알칼리 수용액

<82> 건조 중화 반응을 촉진시키기 위해, 상기 베이스 입자들에 알칼리 수용액을 반응 개시체로서 첨가할 수 있다. 첨가된 알칼리 수용액의 양은 바람직하게는 상기 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량의 0.05 내지 0.5 배, 더욱 바람직하게는 액체 산 전구체를 중화하기 위한 당량의 0.10 내지 0.45 배, 특히 바람직하게는 액체 산 전구체를 중화하기 위한 당량의 0.15 내지 0.40 배이다. 알칼리 수용액의

양은, 중화 반응을 개시하여 목적하는 효과를 얻기 위한 관점에서 액체 산 전구체를 중화하기 위한 당량의 0.05 배 이상이 바람직하고, 세제 입자의 응집을 억제하기 위한 관점에서 액체 산 전구체를 중화하기 위한 당량의 0.5 배 이하가 바람직하다. 알칼리 수용액의 농도는 특별히 제한되지 않는다. 베이스 입자들의 용해를 억제하기 위해, 알칼리 수용액의 농도는 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 더더욱 바람직하게는 40 내지 50 중량% 이다.

<83> 알칼리 수용액의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 알칼리 수용액은, 예를 들어, 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 와의 중화 반응을 용이하게 일으키는 강-알칼리 수용액, 예컨대 소듐 히드록시드 수용액 및 포타슘 히드록시드 수용액을 포함한다. 이들 중에서, 소듐 히드록시드 수용액은 경제적 잇점들의 관점에서 바람직하다. 또한, 알칼리 수용액이 12 이상의 pH 를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

<84> (3) 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A)

<85> 건조 중화 반응을 촉진하기 위해, 상기된 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 을 반응 개시제로서 고체 상태로 첨가할 수 있다. 반응성의 관점에서 가능한 한 미세한 분말로써 성분 (A) 를 첨가하는 것이 바람직하며, 성분 (A) 를 알칼리 수용액과 함께 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

<86> 베이스 입자들과의 반응 저해를 억제하고 입자 크기 분포를 유지하려는 관점에서, 성분 (A) 의 양은 비-비누기 음이온성 계면활성제를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 보다 적은 것이 바람직하다.

<87> (4) 계면활성제

<88> 세정력 개선의 관점에서, 보관 안정성 및 유동성 물성에 영향을 미치지 않고, 소정의 수준과 동일하거나 이를 초과하도록 벌크 밀도를 증가시키지 않는 범위 내에서, 주위 온도에서 액체인 계면활성제가 첨가될 수 있다. 계면활성제는, 예를 들어, 비이온성 계면활성제류, 예컨대 폴리옥시알킬렌 알킬 (8 내지 20 탄소 원자) 에테르류, 알킬 폴리글리코시드류, 폴리옥시알킬렌 알킬 (8 내지 20 탄소 원자) 페닐 에테르류, 폴리옥시알킬렌 소르비탄 지방산 (8 내지 22 탄소 원자) 에스테르류, 폴리옥시알킬렌 글리콜 지방산 (8 내지 22 탄소 원자) 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 폴리머 등을 포함한다.

<89> 또한, 주위 온도에서 액체인 계면활성제는 비-비누기 음이온성 계면활성제의 점도를 낮추는 효과를 가지므로, 베이스 입자로의 계면활성제 침투를 촉진시킨다. 계면활성제가 첨가되는 경우, 세제 입자는 제어된 입자 성장 및 개선된 과립화 수율을 갖는다.

<90> 주위 온도에서 액체인 계면활성제의 양은, 블리드-아웃 및 기포성 억제의 관점에서, 바람직하게는 세제 입자들의 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 더더욱 바람직하게는 3 중량% 이하이다. 한편, 계면활성제의 양은 침투 촉진의 관점에서, 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이상이다.

<91> (5) 수분

<92> 비-비누기 음이온성 계면활성제의 점도를 낮춤으로써, 베이스 입자로의 계면활성제 침투를 촉진시키기 위해, 수분을 세제 입자에 첨가할 수 있다. 수분의 양은 침투 촉진의 관점에서, 바람직하게는 세제 입자들의 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이상이다. 수분의 양은 과도한 과립화 억제의 관점에서, 바람직하게는 세제 입자들의 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

<93> 또한, 이들 수분은 상기 무기 염 및 계면활성제를 용해시키기 위한 수분으로서 사용될 수도 있다.

<94> 주위 온도에서 액체인 계면활성제의 양은, 블리드-아웃 및 기포성 억제의 관점에서, 바람직하게는 세제 입자들의 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 더더욱 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

<95> <세제 조성물>

<96> 본 발명의 세제 조성물은 상기 세제 입자들 이외에 별도로 첨가된 세정 성분들 (예를 들어, 형광 물질, 효소, 방향 물질, 소포제, 표백제, 표백 활성제 등) 을 포함한다. 이 경우, 상기 세제 조성물은 본 발명에 따른 세제 입자들을, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 80 중량% 이상의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 세제 조성물이 상기 구성을 갖기 때문에, 우수한 보관 안정성, 용해성 및 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 세제 조성물이 제공될 수 있다.

<97> <세제 입자들의 제조 방법>

<98> 본 발명의 세제 입자들의 제조 방법은 상기 방법이 하기 단계들을 포함한다는 것을 특징으로 한다:

- <99> (a): 단계 (c) 에 첨가될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계;
- <100> (b): 단계 (a) 에서 수득된 슬러리를 분무 건조하여 베이스 입자들을 수득하는 단계; 및
- <101> (c): 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 수득된 베이스 입자들과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조 중화시키는 단계.
- <102> 본 발명의 세제 입자들의 제조 방법은 상기 단계 (a) 내지 (c) 를 포함하기 때문에, 비교적 작은 입자 크기 범위 내에서 샤프한 입자 크기 분포를 갖는 세제 입자들이 효율적으로 수득될 수 있다는 잇점이 있다.
- <103> 단계 (a) 내지 (c) 는 하기에 상세히 기술될 것이다.
- <104> 1. 단계 (a)
- <105> 단계 (a) 에서, 반응 속도 증가 및 입자 강도 증강의 관점에서, 무기 물질이 베이스 입자들 내에서 최종적으로 보다 미세하게 되도록, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 제형하는 것이 중요하다. 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 을 보다 미세하게 만드는 방법은 하기 방법들을 포함한다.
- <106> (1) 용해된 성분으로서 제형
- <107> 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 는 슬러리 내에 용해된 상태로 존재한다. 이 경우, 무기 물질이 분무 건조 동안 성분 (A) 단독으로서 또는 기타 성분들과의 착염으로서 미립자들 내로 형성된다.
- <108> (2) 슬러리에서의 결정 석출
- <109> 성분 (A) 의 용해도를 제어함으로써 용해된 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 석출시킨다. 석출된 결정은 오직 성분 (A) 로만 이루어지거나, 또다른 성분과 함께 착염을 형성할 수 있다. 이 경우, 미세한 결정들을 생성시키기 위하여, 기타 수용성 성분들을 첨가함으로써 용해도를 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 결정이 보다 크게 성장하는 것을 억제하기 위해 결정-제어제로서 폴리머를 첨가하는 것 또한 효과적이다.
- <110> (3) 슬러리에서의 분쇄
- <111> 원료로부터 유도된 거친 알갱이들, 거친 알갱이 상태에서 반응된 착염의 결정들 및 석출에 의해 크게 성장된 착염의 결정들을 라인 밀, 콜로이드 밀 및 미디어 밀(media mill)과 같은 습식 분쇄기로 분쇄함으로써, 결정들을 보다 미세하게 만들 수 있다.
- <112> 상기 (1) 내지 (3) 의 방법들을 조합함으로써, 상기 수용성 고체 알칼리 무기 물질은 미립자들의 형태로 베이스 입자들 내에 배합될 수 있다. 베이스 입자들 내에서 충분히 반응성을 발휘하기 위해서는, 상기 (2) 및 (3) 에서 미립자들의 크기는 슬러리 내에서 이들의 평균 입자 크기가 바람직하게는 50 μm 이하, 더욱 바람직하게는 30 μm 이하, 더욱 바람직하게는 20 μm 이하인 정도이다.
- <113> 베이스 입자들이 상기된 조성을 충족시키는 한 슬러리의 제조 조건은 특별히 제한되지 않는다. 베이스 입자들의 입자 강도를 개선하기 위해, 슬러리 중 미세한 결정의 대량 석출을 허용하는 제조 방법을 이용하는 것이 소망된다. 본원에서 언급된 미세 결정은 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 을 함유하는 결정 뿐 아니라, 소듐 트리폴리포스페이트의 결정 또는 소듐 설페이트의 결정과 같은 알칼리를 함유하지 않는 결정을 포함한다.
- <114> 슬러리의 수분 함량은, 결정 석출의 관점에서, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 55 중량% 이하이다. 한편, 취급 용이성의 관점에서, 슬러리의 수분 함량은 바람직하게는 40중량% 이상, 더욱 바람직하게는 45 중량% 이상이다.
- <115> 슬러리의 제조 온도는, 용해도의 관점에서, 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 한편, 슬러리의 제조 온도는, 열 안정성의 관점에서, 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 70 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다.
- <116> 또한, 슬러리 제조 동안 각각의 성분들의 첨가 순서는 결정들의 석출에 상당한 영향을 미친다. 상기 언급된 바람직한 조성의 배합 순서는, 예를 들어, 하기 언급된 배합 순서이다.
- <117> 소듐 트리폴리포스페이트 → 소듐 설페이트 → 소듐 폴리아크릴레이트 → 소듐 카르보네이트
- <118> 소듐 설페이트 → 소듐 트리폴리포스페이트 → 소듐 폴리아크릴레이트 → 소듐 카르보네이트
- <119> 소듐 트리폴리포스페이트 → 소듐 카르보네이트 → 소듐 폴리아크릴레이트 → 소듐 설페이트

- <120> 상기 이외에도, 슬러리와 자켓 간의 온도 차이 (ΔT) 를 보다 크게 하는 것을 포함하는 방법, 또는 슬러리의 제조 동안 및/또는 제조 후, 라인 밀 등을 사용하여 슬러리에 전단력을 적용하는 것을 포함하는 방법에 의해 미세한 결정으로 대량으로 석출시킬 수 있다.
- <121> 미세 결정을 대량으로 석출시키는 방법 이외에도, 입자 강도 및 슬러리의 안정화 관점에서 기타 성분들을 첨가할 수 있다. 예를 들어, 입자 강도 증강의 관점에서 소듐 실리케이트를 처음에 첨가하고, 슬러리의 안정화 관점에서 소듐 클로라이드를 마지막으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- <122> 2. 단계 (b)
- <123> 단계 (b) 는 단계 (a) 에서 획득된 슬러리를 분무 건조하여 베이스 입자들을 획득하는 것을 포함한다. 단계 (a) 에서 획득된 슬러리의 분무 건조 조건은 슬러리에 배합된 물질에 실질적으로 영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 일반적으로 실시되는 분무 조건이 이용가능하다.
- <124> 분무 건조 온도는 건조 효율의 개선 및 분해 억제 관점에서, 바람직하게는 150 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 170 내지 250℃ 이다. 한편, 분무 건조를 수행하기 위한 장치로서, 통상적으로 알려진 분무 건조 탑이 사용될 수 있다. 분무 건조 탑의 배출 공기 온도를 80 내지 130℃ 로 조정하는 것이 바람직하다.
- <125> 본 발명에서 분무 건조 동안, 사프한 입자 크기 분포로 비교적 작은 입자 크기를 갖는 베이스 입자를 획득하는 것이 중요하다. 상기 목적을 위해, 노즐 종류 및 그의 분무 압력을 선택하는 것이 중요하다. 예를 들어, 상기된 목적은 단일 유체형 고압 노즐을 사용함으로써 달성될 수 있다.
- <126> 3. 단계 (c)
- <127> 단계 (c) 는 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 획득된 베이스 입자들과 혼합하여, 건조 중화를 수행하는 것을 포함한다. 성분 (B) 를 베이스 입자들과 가능한 한 균질하게 혼합하는 것이 바람직하다.
- <128> 성분 (B) 를 첨가하기 위한 방법으로서, 노즐을 사용하여 성분 (B) 를 분무함으로써 성분 (B) 를 가능한 한 균질하게 첨가하는 것이 바람직하다. 성분 (B) 를 첨가하는 온도는, 유동성의 관점에서, 바람직하게는 40 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 70℃ 이다.
- <129> 건조 중화 온도는 바람직하게는 반응 촉진의 관점에서는 높을수록 좋으며, 건조 중화 온도는 바람직하게는 60 내지 80℃ 이다. 한편, 건조 중화 온도는 반응을 지연시켜, 액체 산과의 혼합된 상태를 연장시킴으로써, 입자의 표면을 균일하게 코팅하는 관점에서는 낮을수록 좋으며, 건조 중화 온도는 바람직하게는 20 내지 40℃ 이다.
- <130> 또한, 건조 중화 동안에, 중화에 의해 성분 (B) 가 보다 점성이 되기 때문에 세제 입자들의 집합체가 발생하기 쉽다. 응집 억제 방법은 중화 반응 동안 공기 드래프트를 허용하여, 계면활성제의 표면의 점착성을 낮추는 것을 포함한다. 또한, 무기 산을 성분 (B) 에 첨가하여, 계면활성제의 형성과 동시에 무기 염을 형성시키는 것이 효과적이다.
- <131> 한편, 건조 중화를 촉진시키기 위해, 액체 산의 첨가 전에 알칼리 수용액 또는 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 베이스 입자들에 첨가할 수 있다.
- <132> 단계 (c) 에서, 건조 중화 동안에 베이스 입자들의 붕괴를 억제하기 위해서는, 중화과정 동안 절단력을 가능한 한 감소시키는 것이 바람직하다. 오직 혼합 기구만을 사용하고, 쇼퍼(chopper)와 같은 절단 기구에 의한 절단력은 적용하지 않는 것이 더욱 바람직하다. 상기된 절단력이 적용되지 않은 믹서는, 예를 들어 리본 믹서, 나우타(Nauta) 믹서 등을 포함한다. 뢰디게(Lodige) 믹서 또는 고속 믹서와 같이, 절단 기구가 장착된 장치를 사용하는 경우 조차도, 저속 회전의 쇼퍼를 사용하거나 절단 기구를 사용하지 않으면서 절단력을 감소시킴으로써 베이스 입자들의 붕괴를 억제시킬 수 있다. 또한, 절단력을 적용하지 않는 경우라도, 상기 베이스 입자는 중화 당량을 훨씬 초과하는 양으로 가능한 한 미세한 형태로 수용성 고체 알칼리 무기 물질을 포함하기 때문에, 베이스 입자의 표면 상에서 건조 중화가 용이하게 실시될 수 있다.
- <133> 4. 단계 (d)
- <134> 표면이 비-비누기 음이온성 계면활성제로 코팅된 단계 (c) 에서 획득된 세제 입자의 유동성 물성 및 보관 안정성을 추가로 개선하기 위해, 유동 조제를 사용하여 표면 개질을 포함하는 단계를 실시하는 것이 바람직하다 [단계 (d)].

- <135> 표면 개질의 조건은 특별히 제한되지 않으며, 유동 조제를 가능한 한 균일하게 세제 입자의 표면 상에 분포시키는 것이 바람직하다.
- <136> 표면 개질을 위한 장치의 온도는 특별히 제한되지 않는다. 계면활성제의 고화 관점에서, 냉각과 동시에 표면 개질을 수행하는 것이 바람직하다.
- <137> 표면 개질용 장치는 강한 교반력 및 절단력을 동시에 제공하며, 표면을 균일하게 개질시킬 수 있는 장치인 것이 바람직하다. 상기된 장치로서, 피디게 믹서 및 고속 믹서가 적절하게 사용된다.
- <138> 본 발명의 베이스 입자들 및 세제 입자들의 물성 및 이들의 물성 측정 방법은 하기에 기술될 것이다.
- <139> <베이스 입자들의 물성>
- <140> 본 발명의 한 특징은 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체와 급속히 반응하여 그의 표면 상에 계면활성제를 고정시킬 수 있는 베이스 입자를 제공하는데 있다. 상기 목적을 위해, 보다 미세화되고 분무 건조된 대량의 알칼리가 배합된다. 분무 건조 후 입자는 하기 물성을 충족시키는 것이 바람직하다.
- <141> 베이스 입자들은 반응성 및 유동성의 관점에서 150 내지 400 μm , 바람직하게는 200 내지 300 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다.
- <142> 베이스 입자들은 건조 중화 동안의 붕괴 역제의 관점에서, 바람직하게는 100 kg/cm^3 이상, 더욱 바람직하게는 200 kg/cm^3 이상의 입자 강도를 갖는다.
- <143> 베이스 입자들은 취급 용이성 및 보관 안정성의 관점에서, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 더 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하의 수분 함량을 갖는다.
- <144> 또한, 베이스 입자들의 벌크 밀도는 세제 입자들의 벌크 밀도와 동일하거나 약간 낮으며, 상기 벌크 밀도는 목적하는 벌크 밀도 보다 50 내지 100 g/L 정도 낮은 것이 바람직하다. 여기서, 주위 온도에서 액체인 계면활성제 또는 물이 함께 사용되는 경우, 벌크 밀도가 목적하는 벌크 밀도 보다 100 내지 200 g/L 정도 낮은 것이 바람직하다.
- <145> <세제 입자들의 물성>
- <146> 베이스 입자들의 입자 크기 분포 및 모양을 가능한 한 많이 유지하면서, 본 발명의 세제 입자들을 건조 중화에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 따라서, 세제 입자들의 물성은 베이스 입자들의 물성에 상당히 영향을 받으며, 상기된 베이스 입자들을 사용함으로써 목적하는 세제 입자들이 수득될 수 있다.
- <147> 구체적으로, 세제 입자들은 취급 용이성 및 외관의 관점에서, 150 내지 500 μm , 더욱 바람직하게는 180 내지 300 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다.
- <148> 세제 입자들은 보관 안정성의 관점에서 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 더 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하의 수분 함량을 갖는다.
- <149> 또한, 세제 입자들은 바람직하게는 150 내지 800 g/L , 더욱 바람직하게는 250 내지 600 g/L , 더 더욱 바람직하게는 300 내지 500 g/L 의 벌크 밀도를 갖는다.
- <150> 이러한 물성을 갖는 세제 입자들 중에서, 상기된 베이스 입자의 크기가 유지되는 세제 입자를 포함하는 세제 입자들이 바람직하다. 여기서, 베이스 입자의 모양 유지는 세제 입자의 입자 성장도에 의해 평가된다.
- <151> 입자 성장도는 바람직하게는 0.9 내지 1.6, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.4 이다. 입자 성장도는 하기 등식에 의해 결정될 수 있다:

$$\text{입자성장도} = \frac{\text{최종세제입자들의평균입자크기}}{\text{베이스입자들의평균입자크기}}$$

- <152>
- <153> "최종 세제 입자들" 은 건조 중화 후 수득된 입자들 또는, 표면 개질 단계 처리되는 경우, 표면 개질 단계에 의해 수득된 입자들을 언급한다.
- <154> <물성 평가 방법>
- <155> 상기 언급된 베이스 입자들 또는 세제 입자들의 물성 측정 방법이 하기에 기술된다.

- <156> 1. 벌크 밀도
- <157> 벌크 밀도는 JIS K 3362 에 따른 방법에 의해 측정된다.
- <158> 2. 평균 입자 크기
- <159> 평균 입자 크기는 JIS Z 8801 에 따라 표준 분자체들 (분자체-구멍: 2000 내지 125 μm) 을 사용하여 5 분 동안 샘플을 진동시킨 후, 분자체들의 구멍 크기에 따른 중량 백분율로부터 중앙값 크기를 계산함으로써 측정된다.
- <160> 3. 입자 강도
- <161> 입자 강도 측정 방법은 하기와 같다.
- <162> 내부 직경이 3 cm 이고 높이가 8 cm 인 원통형 용기에 20 g 의 샘플을 넣고, 샘플을 함유하는 용기 (TSUTSUI RIKAGAKU KIKAI CO., LTD. 제조, "Model TVP1" 태핑(tapping)식 밀폐 벌크 밀도 측정 장치; 태핑 조건: 주기 36 회/분, 60 mm 의 높이로부터 자유 낙하) 를 30 회 태핑한다. 이때 샘플 높이 (초기 샘플 높이) 를 측정한다. 그 후, 용기에 유지된 샘플의 상면 전체를 압착기를 사용하여 10 mm/분의 속도로 압착하여 하중-변위 곡선에 대한 측정을 수행한다. 5% 이하의 변위율에서의 선형 부분의 기울기를 초기 샘플 높이와 곱하고, 결과값을 압착된 면적으로 나누어, 입자 강도로서 정의되는 값을 얻는다.
- <163> 4. 미립자들의 평균 입자 크기
- <164> 슬러리 내의 미립자들에 관하여, 예를 들어 FBRM 시스템 (METTLER TOLEDO 제조) 을 사용하여 슬러리를 희석하지 않고 평균 입자 크기를 측정할 수 있다.
- <165> FBRM 시스템을 사용하는 경우, 측정할 1 L 의 슬러리를 1-L 플라스틱 컵에 넣고, 그 안에 탐침을 액체 표면에 대해 40 내지 45° 의 각도로 삽입하고, 탐침의 측정 표면이 액체 표면 위로 나타나지 않도록 위치시킨다. 그 다음, 직경 6 cm 의 프로펠러를 사용하여 250 r.p.m. (r/분) 으로 슬러리를 교반시키고, 탐침의 측정 표면이 슬러리 내에 존재함을 확인한 후 측정을 실시한다. 한편, 플라스틱컵은 슬러리에 대한 제조 온도와 동일한 온도를 갖도록 수조 속에 둔다.
- <166> 5. 용해성
- <167> 본 발명의 세제 입자들의 용해성 지수로서, 세제 입자들의 60초 용해율(dissolution ratio)을 이용할 수 있다. 용해율은 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다. 한편, 세제 조성물의 용해성 또한 동일한 방식으로 평가될 수 있다.
- <168> 세제 입자들의 60 초 용해율은 하기 방법에 의해 계산된다.
- <169> 1-L 비이커 (내부 직경이 105 mm 이고 높이가 150 mm 인 원통형, 예를 들어, 1-L 유리 비이커, Iwaki Glass Co., Ltd. 제조) 에, 5°C 로 냉각되고, 71.2 mg CaCO_3/L (Ca/Mg 몰비: 7/3) 에 해당하는 물의 경도를 갖는 1 L 의 경수(hard water) 를 넣는다. 수조를 사용하여 물 온도를 5°C 로 일정하게 유지하면서, 물을 교반 막대 [길이: 35 mm 및 직경: 8 mm, 예를 들어, 모델 "TEFLON SA" (MARUGATA-HOSOGATA), ADVANTEC 제조] 를 사용하여 물의 깊이에 대한 소용돌이의 깊이가 약 1/3 이 되도록 하는 회전 속도 (800 r.p.m.) 로 교반한다. 1.0000 g \pm 0.0010 g 이 되도록 정확히 샘플-감소되고 칭량된 세제 입자들을 공급하고, 교반하면서 물에 분산시키고, 교반을 계속한다. 입자 공급으로부터 60 초 후, 비이커 내의 세제 입자들의 액체 분산액을, 공지 중량의 JIS Z 8801 에 의해 정의된 74 μm 의 분자체 구멍을 갖는 표준 분자체 (직경: 100 mm) 로 여과했다. 그 후, 분자체에 잔류하는 수분 함유 세제 입자들을 분자체와 함께 공지 중량의 열린 용기에 수집한다. 한편, 분자체의 여과 시작에서 수집까지의 조작 시간은 10 초 \pm 2 초로 설정된다. 수집된 세제 입자들의 불용성 잔존물들을 105°C 로 가열된 전기 건조기에서 1 시간 동안 건조시킨다. 그후, 건조된 불용성 잔존물들을 실리카 겔 (25°C) 과 함께 30 분 동안 데시케이터에 덩으로써 냉각시킨다. 불용성 잔존물들을 냉각 후, 세제의 건조된 불용성 잔존물들, 분자체 및 수집된 용기의 총 중량을 측정하고, 세제 입자들의 용해율 (%) 을 등식 (1) 에 의해 계산한다:
- <170> 용해율 (%) = $\{1-(T/S)\} \times 100$ (1)
- <171> S 는 공급된 세제 입자들의 중량 (g) 이고; T 는 상기 교반 조건 하에 제조된 수용액을 분자체로 여과할 때 분자체 상에 잔존하는 세제 입자들의 불용성 잔존물들의 건조 중량 (g) 이다 (건조 조건: 105°C 의 온도에서 1 시간 동안 유지한 후, 실리카 겔을 함유하는 데시케이터 (25°C) 에서 30 분 동안 유지시킴).

- <172> 6. 유동성 물성
- <173> 유동 시간은 바람직하게는 10 초 이하, 더욱 바람직하게는 8 초 이하, 더 더욱 바람직하게는 7 초 이하이다. 유동 시간은 JIS K 3362 에 정의된 벌크 밀도의 측정에 사용되는 호퍼(hopper) 로부터 100 mL 의 분말을 떨어뜨리는데 필요한 시간의 기간을 언급한다.
- <174> <품질 평가 방법>
- <175> 상기 언급된 세제 입자들의 품질 측정 방법은 하기에 기술된다.
- <176> 1. 점결성 (보관 안정성)
- <177> 분자체 투과성으로서 평가되는 점결성은 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다. 점결성의 시험법은 하기와 같다.
- <178> 스테플러로 여과지의 네 모서리를 고정시킴으로써 여과지 (No.2, ADVANTEC 제조)로 길이 10.2 cm, 폭 6.2 cm 및 높이 4 cm 의 치수를 갖는 오픈-탑(open-top) 박스를 만든다. 총 중량 15 g + 250 g 의 아크릴 수지판 및 납 판 (또는 철판) 을 50 g 의 샘플을 넣은 박스 위에 놓는다. 박스를 30 ℃ 의 온도 및 80% 의 습도로 유지된 항온기 (thermostat)에 방치하고, 7일 또는 1개월 후 점결 상태를 평가한다.
- <179> 평가는 하기와 같이 분자체 투과성을 계산함으로써 이루어진다.
- <180> (분자체 투과성)
- <181> 상기 시험 후 수득된 샘플을 분자체 (분자체 구멍: 4760 μm, JIS Z 8801 에 의해 정의됨) 상에 서서히 올려놓고, 분자체를 통과하는 분자의 중량을 측정한다. 시험 후 수득된 샘플에 기초한 투과성을 계산한다.
- $$\text{분자체투과성}(\%) = \frac{\text{분자체를 통과하는 분말의 중량}(g)}{\text{전체 샘플의 중량}(g)} \times 100$$
- <182>
- <183> 2. 블리드-아웃성
- <184> 세제 입자들의 블리드-아웃성에 관하여, 하기 시험 방법에 의한 평가가 2 등급 (rank) 이상, 더욱 바람직하게는 1 등급이 바람직하다. 블리드-아웃성에 대한 시험 방법은 하기와 같다: 계면활성제의 블리드-아웃 상태는 점결 시험 후 필터지로 만들어진 용기의 바닥 (분말과 접촉하지 않은 쪽) 에서 육안으로 관찰된다. 블리드-아웃성의 평가는 하기 1 내지 5 등급에서 바닥을 차지하는 젖은 부분의 면적을 기준으로 이루어진다. 한편, 각각의 등급의 상태는 하기와 같다:
- <185> 등급 1: 젖지 않음;
- <186> 등급 2: 바닥 면적의 약 1/4 이 젖음;
- <187> 등급 3: 바닥 면적의 약 1/2 이 젖음;
- <188> 등급 4: 바닥 면적의 약 3/4 이 젖음; 및
- <189> 등급 5: 바닥 전체 면이 젖음.
- <190> 3. 입자 크기 분포
- <191> 입자 크기 분포의 지수로서, 입자 크기 분포를 결정하기 위해, 1410 μm-분자체-통과된 세제 입자들을 피팅 (fitting)함으로써 Rosin-Rammler 의 수를 계산한다. Rosin-Rammler 의 수 (n) 는 하기 등식을 사용하여 계산된다:
- <192> $\log (\log (100/R (D_p))) = n \log (D_p/D_e)$
- <193> R(D_p): D_p μm 이상의 입자 크기를 갖는 분말의 누적률 [%];
- <194> D_p: 입자 크기 [μm];
- <195> D_e: 평균 입자 크기 [μm]; 및
- <196> n: Rosin-Rammler 의 수 [-].

- <197> Rosin-Rammler 의 수 (n) 가 클수록, 입자 크기 분포는 보다 샤프해진다. n 은 바람직하게는 2.0 이상, 더욱 바람직하게는 2.5 이상, 더 더욱 바람직하게는 3.0 이상이다.
- <198> 상기된 바와 같이, 본 발명의 세제 입자들은 우수한 보관 안정성 및 용해성 및 샤프한 입자 크기 분포를 갖기 때문에, 상기 세제 입자들은 세탁물용 세제 조성물들에 대해 적절하게 사용될 수 있다.
- <199> 상기된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 구현예들은 하기와 같다:
- <200> [1] 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 베이스 입자들을 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 로 건조 중화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 획득되는 세제 입자들로서,
- <201> 상기 베이스 입자들은 분무 건조법에 의해 획득되며, 상기 베이스 입자들은 성분 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 성분 (A) 를 함유하며, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것인 세제 입자들;
- <202> [2] 상기 항목 [1] 에 있어서, 유동 조제 (C) 를 추가로 포함하는 세제 입자들;
- <203> [3] 상기 항목 [1] 또는 [2] 에 있어서, 성분 (B) 의 양이 베이스 입자들 100 중량부를 기준으로, 15 중량부 이상인 세제 입자들;
- <204> [4] 20 내지 80 중량% 의 수용성 고체 알칼리 무기 물질을 포함하는, 150 내지 400 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 베이스 입자들;
- <205> [5] 상기 항목 [4] 에 있어서, 수용성 무기 염을 추가로 포함하는 베이스 입자들;
- <206> [6] 상기 항목 [4] 또는 [5] 에 있어서, 킬레이트제를 추가로 포함하는 베이스 입자들;
- <207> [7] 상기 항목 [4] 내지 [6] 중 어느 한 항목에 있어서, 폴리머를 추가로 포함하는 베이스 입자들;
- <208> [8] 상기 항목 [4] 내지 [7] 중 어느 한 항목에 있어서, 계면활성제를 추가로 포함하는 베이스 입자들;
- <209> [9] 상기 항목 [4] 내지 [8] 중 어느 한 항목에 있어서, 입자 강도가 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 이상인 베이스 입자들;
- <210> [10] 하기 단계들을 포함하는 세제 입자들의 제조 방법:
- <211> (a): 단계 (c) 에 첨가될 비-비누기 음이온성 계면활성제의 액체 산 전구체 (B) 를 중화하기 위한 당량과 동일하거나 4배 초과 양으로, 수용성 고체 알칼리 무기 물질 (A) 를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계;
- <212> (b): 단계 (a) 에서 획득된 슬러리를 분무 건조하여 베이스 입자들을 획득하는 단계; 및
- <213> (c): 액체 산 전구체 (B) 를 단계 (b) 에서 획득된 베이스 입자들과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조 중화시키는 단계;
- <214> [11] 상기 항목 [10] 에 있어서, 단계 (c) 에서 베이스 입자들 및 성분 (B) 를 절단력을 적용하지 않으면서 혼합하는, 세제 입자들의 제조 방법;
- <215> [12] 상기 항목 [10] 또는 [11] 에 있어서, 하기 단계를 추가로 포함하는 세제 입자들의 제조 방법:
- <216> (d) 단계 (c) 에서 획득된 세제 입자들에 유동 조제 (C) 를 첨가함으로써 세제 입자들을 표면 개질시키는 단계; 및
- <217> [13] 상기 항목 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항목에 정의된 세제 입자들을 포함하는 세제 조성물.

도면

도면1

