

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C11D 3/12  
C11D 3/06  
C11D 3/10

(45) 공고일자 1995년02월28일  
(11) 공고번호 특1995-0001687

(21) 출원번호	특1990-0019169	(65) 공개번호	특1991-0009910
(22) 출원일자	1990년11월26일	(43) 공개일자	1991년06월28일
(30) 우선권주장	8926718 1989년11월27일 영국(GB)		
(71) 출원인	유니레버 엔브이 에이치. 드 로이 네델란드왕국 3000 디케이 로테르담 부르게미스터 차콕플레인 1		

(72) 발명자                   그레엄 도글라스 암스트롱  
인도네시아, 자카르타 셀라탄, 케망인다 아이제이엘. 랑가르 엔오. 15  
도날드 제랄드 크로닌  
영국, 웨스트 요오크셔 에이치디 4 7에스알, 허더스필드, 네세스톤, 1스  
웰로우 그로브  
(74) 대리인                 서대석

**심사관 : 임창수 (책자공보 제3883호)**

**(54) 점토를 함유하는 부피 밀도가 높은 세제 분말의 제조 방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

점토를 함유하는 부피 밀도가 높은 세제 분말의 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

첨부 도면은 본 발명에 의한 세제 분말과 대조용 세제 분말의 SAg/SAb비율과 용해 속도를 도시한 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 부피 밀도가 높고 분말 특성이 우수한 과립형 세제 조성물 또는 성분의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 말하자면, 본 발명은 세탁시 분말 용해 특성과 연화성이 양호한 과립형 세제 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

최근 세제 산업 분야에서는 비교적 부피 밀도가 높은, 예를들면 550g/l 이상인 세제 분말의 제조에 상당한 관심을 가지게 되었다.

일반적으로 말하자면, 세제 분말을 제조할 수 있는 두가지 주요 공정이 있다. 첫번째 공정은 분무 건조탑내에서 수성 세제 슬러리를 분무 건조시키는 단계를 포함하는 공정이고, 두번째 공정은 여러 가지 성분들을 건조 혼합하고 필요에 따라 액체, 예를들면 비이온계 액체와 함께 응집시키는 공정이다.

세제 분말의 부피 밀도를 결정하는 가장 중요한 요인은, 건조 혼합 공정의 경우는 출발 물질의 부피 밀도이고, 분무 건조 공정의 경우는 슬러리의 화학적 조성이다. 두 요인은 모두 제한된 범위내에서만 변화될 수 있다. 예를들면, 건조 혼합 분말의 부피 밀도는 비교적 조밀한 황산나트륨의 양을 증가시킴으로써 상승시킬 수 있으나, 이 황산나트륨은 분말의 세정력에 기여하지 못하는 것이어서 일반적으로 세제 분말로서의 전체적인 특성에는 좋지 못한 영향을 미치게 된다.

그러므로, 부피 밀도를 실질적으로 증가시키는 일은 세제 분말의 조밀화(稠密化)를 이루어주는 추가의 처리 단계에 의해서만 달성될 수 있다. 그러한 조밀화를 이루어주는 몇가지 공정이 당해 분야에 알려져 있다. 후탑식 처리에 의해 분무 건조 분말을 고밀도화하는 방법이 특히 주목되고 있다.

예를들면, 일본국 특허 출원 제61 069897호(Kao)에는 고풍량의 음이온계 계면 활성제와 저함량의 빌더(제올라이트)를 함유하는 분무 건조 세제 분말을 고속 혼합기/과립화기 내에서 연속적으로 미분화 및 과립화 처리하는 공정이 개시되어 있다. 상기 과립화 공정은 "표면 물성 개선제"와 임의의 결합제 존재하에 수행된다.

세제 분말에 직물 연화 효과를 부여하기 위해 스멕타이트 클레이(smectite clay)를 혼입시키는 것도 역시 알려져 있다. 또한, 영국 특허 출원 제2063289호(유니레버)는 크러처(crutcher) 슬러리에 1 내지 15중량%의 벤토나이트 또는 카올린을 첨가함으로써 20중량%이하의 인산염과 20중량%이상의 음이온계 계면활성제를 함유하는 세제 분말이 바삭바삭하게 되며 유동성이 없게 된다는 사실을 개시하고 있다.

그러나, 부피 밀도가 높은 세제 조성물의 근본적인 문제점 중의 하나는, 일반적으로 그 용해 특성이 대응하는 부피 밀도가 낮은 세제 조성물에 비해 낮다는 점이다. 이는 부피 밀도가 높은 분말은 입자 다공성이 작기 때문이다.

본 발명자는 분무 공정을 거친 입자 형태의 세제 출발 물질에 팽윤된 정도를 혼합시킨 다음, 이 혼합물을 교반 및 절단 작용을 모두 갖춘 고속 혼합기/과립기 내에서 처리하며, 상기 점도를 크러처 슬러리에 혼합시킨 후에 분무 건조시킬 때보다 훨씬 양호한 용해 특성 및 연화 특성을 나타내며 부피 밀도가 높은 세제 분말을 만들 수 있다는 놀라운 사실을 알게 되었다. 본 발명은 (a) 비비누계(non-soap) 세제 활성 물질 10~70중량%와 (b) 트리폴리인산나트륨 및/ 또는 탄산나트륨을 포함하는 수용성의 결정형 무기염 10중량%이상[여기서, (a) 대 (b)의 중량비는 2.5이하임]으로 이루어진 입자상 출발 물질에 팽윤된 정도를 최대 35중량%를 첨가하는 공정과, 이 혼합물을 교반 및 절단 작용을 함께 구비한 고속 혼합기/과립기 내에서 처리하는 단계로 이루어진, 부피 밀도가 550g/l 이상인 과립형 세제 조성물 또는 성분의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 있어서는, 상기 입자상 출발 물질이 팽윤된 정도와 혼합되어 고속 혼합기/과립기 내에서 처리된다.

본 발명에 의한 방법을 위한 출발 물질은 (a) 비비누계(non-snap) 세제 활성 물질 10~70중량% 및 (b) 트리폴리인산나트륨 및/ 또는 탄산나트륨을 비롯한 수용성의 결정성 무기염을 함유하는데, 여기서 (a) 대 (b)의 중량비는 2.5이하이다. 바람직한 (a) 대 (b)의 중량비는 0.1~2.0이며, 더욱 바람직한 중량비는 0.1~0.4이다.

출발 물질은 본 발명의 분야에 잘 알려져 있는 세제 활성 물질, 빌더 등과 같이 세제 조성물에서 통상 볼 수 있는 화합물을 함유한다.

세제 활성 물질은 비비누계 음이온계 세제 활성 물질, 양쪽 이온계 세제 활성 물질, 쯔비터 이온계(zwitterionic) 세제 활성 물질 또는 비이온계 세제 활성 물질 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 세제 활성 물질은 음이온계 세제 활성 물질 단독 또는 비이온계 세제 활성 물질과의 혼합물, 즉 알킬 황산염은 음이온계 세제 활성 물질 단독 또는 비이온계 세제 활성 물질과의 혼합물, 즉 알킬 벤젠 술폰산의 알칼리 금속염과 에톡실화된 알콜의 혼합물이다.

사용될 수 있는 바람직한 세제 화합물은 합성 음이온계 세제 화합물 및 비이온계 세제 화합물이다. 음이온계 세제 화합물은 보통 탄소원자수가 약 8 내지 약 22개인 알킬 라디칼을 갖는 유기 황산염 및 술폰산염의 수용성 알칼리 금속염이다. 여기서, 알킬이란 용어는 고급 아실 라디칼의 알킬 부분을 포함하여 사용된다. 적합한 합성 음이온계 세제 화합물의 예로는 알킬 황산나트륨 및 칼륨, 특히 예를들어 텔로우 또는 코코넛유로부터 생성되는 고급(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)알콜의 황산염화에 의해 얻어지는 알킬 황산 나트륨 및 칼륨; 알킬(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>)벤젠 술폰산나트륨 및 칼륨, 특히 선형 2급 알킬(C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>)벤젠 술폰산나트륨; 알킬 글리세릴 에테르 황산나트륨, 특히 텔로우 또는 코코넛유로부터 유도된 고급 알콜 및 석유로부터 유도된 합성 알콜의 상기 에테르; 코코넛유 지방산 모노글리세라이드 황산나트륨과 술폰산나트륨; 고급(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)지방 알콜-알킬렌 옥사이드(특히 에틸렌 옥사이드 등)의 황산 에스테르의 나트륨염 및 칼륨염; 코코넛 지방산과 같은 지방산을 이세티온산으로 에스테르화시키고 수산화나트륨으로 중화시킨 반응 생성물; 메틸타우린의 지방산 아마이드의 나트륨염 및 칼륨염; 알파-올레핀(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)과 중아황산나트륨의 반응에 의해 유도되는 물질, 또는 파라핀과 SO<sub>2</sub> 및 Cl<sub>2</sub>를 반응시킨 후 염기로 가수분해하여 랜덤 술폰산염을 생성시켜 유도되는 물질과 같은 알칸 모노술폰산염; 올레핀(특히 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) 알파-올레핀과 SO<sub>3</sub>를 반응시킨 후 이 반응 생성물을 중화 및 가수분해하여 얻은 물질을 의미하는 올레핀 술폰산염 등이 있다. 이 중에서 바람직한 음이온계 세제 화합물은 (C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>)알킬 벤젠 술폰산나트륨 및 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)알킬 황산나트륨이다.

사용될 수 있는 적절한 비이온계 세제 화합물은 특히 소수성기와 반응성 수소원자를 갖는 화합물, 예를들면 지방족 알콜, 산, 아마이드 또는 알킬 페놀과 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드 단독 또는 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드와의 반응 생성물이다. 비이온계 세제 화합물은 구체적으로는 알킬(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)페놀-에틸렌 옥사이드 축합물로서, 일반적으로 5 내지 25EO, 즉 분자당 5 내지 25단위의 에틸렌 옥사이드 축합물, 지방족(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)의 선형 또는 분자형의 1급 또는 2급 알콜과 통상 5-40EO의 에틸렌 옥사이드의 축합 생성물, 프로필렌 옥사이드와 에틸렌디아민의 반응 생성물과 에틸렌 옥사이드와의 축합에 의한 생성물이다. 기타 이른바 비이온계 세제 화합물로는 장쇄의 3급 아민 옥사이드, 장쇄의 3급 포스핀 옥사이드 및 디알킬 술폰옥사이드 등이 있다.

세제 화합물의 혼합물, 예를들면 혼합 음이온계 화합물, 또는 특히 음이온계 화합물과 비이온계 화합물의 혼합물이 세제 조성물에 사용될 수 있는데, 특히 후자의 경우 거품 특성을 낮게 조절한다. 이는 거품을 허용치 않는 자동 세탁기에 사용하도록 계획된 조성물에 유용하다.

또한, 본 발명의 조성물에 양쪽 이온계 또는 쯔비터 이온계 세제 화합물을 사용할 수도 있으나, 비

교적 값이 비싸기 때문에 일반적으로는 바람직하지 못하다. 양쪽 이온계 또는 쓰비터이온계 세제 화합물을 사용하는 경우에는 훨씬 더 일반적으로 사용되고 있는 합성 음이온계 및/또는 비이온계 세제 화합물을 기준으로 할 때 통상 더 소량으로 사용된다.

세정제의 빌더는 세탁액 내에서 유리 칼슘 이온의 양을 감소시킬 수 있는 물질이면 어떠한 것이라도 좋은데, 바람직하게는 알칼리성 pH의 생성, 직물로부터 제거된 오염물[때]의 현탁, 그리고 직물 연화성 점도물질의 현탁과 같은 기타의 유익한 성질을 조성물에 제공하는 것이 더 좋다. 세정제 빌더의 사용량은 10~70중량%, 바람직하게는 25~50중량%이다.

세정제 빌더의 예를들면 탄산, 중탄산, 오르토인산의 알칼리 금속염과 같은 침전성 빌더, 트리폴리인산 또는 니트릴로트리아세트산의 알칼리 금속염과 같은 금속 이온 봉쇄성 빌더, 무정형 알루미늄산화물의 알칼리 금속염 또는 제올라이트와 같은 이온 교환성 빌더가 있다.

출발 물질은 분무 건조법 또는 건조 혼합법 등의 임의의 적합한 방법에 의해서도 제조될 수 있다. 또한, 적합한 입자상 물질은 액체상인 음이온계 계면 활성제 전구체를 탄산염과 같은 고체의 알칼리성 무기 성분과 반응시키는 건식 중화법에 의해서도 제조될 수 있다. 그러한 건식 중화법은 예를들면 영국 특허 제2 166 452호(카오), 제1 404 317호(벨) 또는 제1 369 269호(콜게이트)에 개시되어 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 출발 물질은 교반 작용과 절단 작용이 모두 갖추어진 고속 혼합기/과립기 내에서 처리한다. 본 발명의 방법에 사용되는 바람직한 형태의 고속 혼합기/과립기는 사발(bowl) 형태로서 통상 수직 교반축을 가진다. 특히, 고속 혼합기/과립기의 측벽에 절단 수단을 장착하는 것이 바람직하다. 이러한 교반기 및 절단 수단은 서로 독립적으로 작동하며 또한 속도를 따로따로 변화시킬 수 있는 것이 유리하다. 또한, 혼합기의 용기는 냉각 또는 가열을 위한 자켓(jacket)을 구비하는 것이 바람직하다. 필요하다면, 냉각은 냉동 장치에 의해 달성될 수 있다.

바람직한 혼합기의 예를들면 일본의 후카에 포우테크 공업사(Fukae Powteech Kogyo Co.)에서 제조한 후카에(Fukae; 상표) FS-G시리즈, 예를들면 후카에 FS30이 있다. 이 장치는 기본적으로 상부로부터 투입 가능한 사발 형태이며, 그 기저부 주위에는 수직축을 가지는 교반기가 있으며, 측벽에는 절단기가 갖추어져 있다.

인도에서 제조되는 이와 비슷한 혼합기로서는 후카에 혼합기처럼 다양한 규격으로 구할 수 있는 금속 혼합기/과립기인 사파이어(Sapphire; 상표) RMG가 있다. 이 장치는 기본적으로 공기의 작용에 의해 끌어올려져 고정된 뚜껑에 대해 밀폐가 이루어지는 사발 형태의 용기이다. 3개의 날을 가진 교반기와 4개의 날을 가진 셔터는 뚜껑 위에 장착된 실질적으로 수직인 회전축을 공유한다. 교반기 및 절단기는 서로 독립적으로 작동하며, 교반기는 75 내지 150rpm의 속도로 커터는 1440 내지 2880rpm의 속도로 작동한다. 용기는 이 용기내의 내용물을 냉각 또는 가열하는데 사용될 수 있는 물 자켓(jacket)내에 장착할 수 있다.

60kg배치(batch)의 세제 분말을 처리하는데 적합한 사파이어 RMG-100혼합기는 직경이 약 1미터이고 깊이가 0.3미터인 사발 형태이다. 이 혼합기의 작업 용량은 200ℓ이다. 교반기의 날의 직경은 1미터이고, 절단기의 날의 직경은 0.1미터이다.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 또 다른 혼합기로서는 독일의 디르크스 & 쉘네(Dierks & Sohne) 제품인 디오스나(Diosna; 상표) V시리즈 및 영국의 티. 케이. 필더(T. K. Fielder Ltd)제품인 파르마 매트릭스(Pharma Matrix; 상표)가 있다. 기타 본 발명의 방법에 사용하는데 적합한 것으로 생각되는 혼합기로서는 일본의 후지 산교사(Fuji Sangyo Co.) 제품인 후지(Fuji; 상표) VG-C 시리즈 및 이탈리아의 잔체타(Zanchetta & Co.srl) 제품인 로토(Roto; 상표)가 있다.

본 발명의 방법에 사용되기에 적합한 것으로 생각되는 또 다른 혼합기로서는 스코틀랜드의 모튼 머신(Morton Machine Co. Ltd) 제품인 배치식 혼합기, 로디게(Lodige; 상표) FM시리즈가 있다. 이 장치는 교반기가 수평축을 가진다는 점에서 전술한 혼합기들과 다르다.

이러한 장치(연속식 또는 배치 공급식)는 기본적으로 크고 정지된 중공(中空) 실린더로 되어 있으며 그 중앙에 회전축이 존재한다. 축상에 형태가 서로 다른 수개의 날이 장착된다. 회전 속도는 변화될 수 있으며, 조밀화의 정도와 필요로 하는 입자 크기에 좌우된다. 축상의 날은 이 단계에서 혼합될 수 있는 고체와 액체를 철저히 혼합시키는 작용을 한다. 평균 체류 시간은 축의 회전 속도 및 연속식 설비에 있어서의 날의 위치에 좌우된다. 또한, 독립적으로 작동하는 고속 절단기의 날은 주교반기(main agitator), 예를들면 로디게(Rodige; 상표) KM시리즈 또는 드라이스(Drais; 상표) KT 대하여 통상 수직으로 작동하는 형태의 혼합기내에 집어 넣을 수도 있다.

고속 혼합기/과립기의 사용은 과립화 및 조밀화를 달성하는데 필수적이다. 출발 물질을 과립화하기 전에, 예비 처리 단계, 예를들면 미분화 단계를 진행할 수 있다. 이 단계의 필요성 여부는 무엇보다도 출발 물질의 제조 방법, 출발 물질의 입자 크기 및 수분 함량에 좌우된다. 예를들면, 분무 건조 분말은 건조 혼합 분말보다는 미분화 예비 처리를 더 필요로 하게 된다. 미분화를 실시하기 위해서는 일반적으로 교반기 및 절단기의 작동 속도가 비교적 높고 체류 시간이 비교적 짧은(예를들면, 1 내지 4분) 특징이 있는 교반기/절단기 설비를 선택하여야 한다.

과립화 단계도 마찬가지로 교반기 및 절단기를 비교적 고속으로 작동하여 수행하는데, 여기에는 액체 결합체를 필요로 한다. 바람직한 결합체는 물이다. 첨가되는 물의 양은 약 6중량%를 초과하지 않아야 한다. 그 이유는 물의 양이 많으면, 최종 제품의 유동 특성에 좋지 못한 영향을 미치기 때문이다. 액체 결합체는 과립화 단계 도중에 또는 그 이전에 첨가할 수 있는데, 혼합기의 작동 도중에 분무하여 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 출발 물질은 이미 충분한 수분을 함유하고 있으므로, 더 이상의 액체 결합체의 첨가를 필요로 하지 않을 수도 있다. 이 경우에는 미분화 및 과립화를 단일 조작으로 수행할 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시 태위에 의하면, 과립화는 약 30℃ 또는 45℃와 같이 상온(常溫) 이상의 온

도에서 수행한다. 예를들면, 약 45℃ 이상의 온도에서 탑에서 나오는 분무 건조된 세제 기재 분말은 본 발명의 공정에 곧 바로 공급할 수 있다. 물론, 분무 건조 분말은 먼저 에어리프트로 냉각시킬 수도 있다.

본 발명의 방법에 있어서 팽윤된 점토는 출발 물질의 35중량%이하의 양으로 혼합기/과립기에 첨가된다. 이 팽윤된 점토 물질은 직물 연화 특성을 제공할 수 있는 물질이라면 어떠한 것이어도 좋다. 일반적으로 이러한 점토 물질은 3겹의 팽창성 스멕타이트(smectite) 점토를 함유하는 천연물이다. 이 점토는 칼슘 및/또는 나트륨 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 형태인 것이 바람직하다.

점토 함유 물질의 직물 연화제로서의 유용성은 스멕타이트 점토의 함량에 좌우된다. 흔히 방해석, 장석 및 실리카와 같은 불순물이 존재한다. 이러한 불순물들이 본 발명의 조성물에 허용될 만한 수준인 한 비교적 불순한 점토도 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물 중의 직물 연화성 점토 물질의 함량은 직물 연화 특성을 제공하기에 충분한 양이어야 한다. 점토 광물 그 자체를 기준으로 계산할 때 1.5~35중량%, 바람직하게는 4~20중량%의 양이 효과적이다.

본 발명의 조성물은 세제 활성 물질, 세정제 빌더 및 점토 함유 물질이외에도, 세제 조성물에 통상 사용되는 성분을 직물 세탁용 세제 조성물에 통상 사용되는 양으로 함유시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 예를들면, 아자 열매 지방산 및 코코넛 지방산으로부터 유도되는 모노에탄올아미드 등의 알칼을 아미드와 같은 기포 촉진제, 기포 억제제, 과불산나트륨 및 과탄산나트륨과 같은 산소 방출 표백제, 과산 표백제 전구 물질, 트리클로로이소시아눌산과 같은 염소 방출 표백제, 황산나트륨과 같은 촉진제가 있으며, 미량으로 첨가되는 형광제, 향료, 효소(프로테아제, 리파제 및 아밀라제), 살균제 및 착색제도 있다.

본 발명의 방법에 부피 밀도가 550g/l 이상으로 높은 세제 조성물을 제조할 수 있다. 본 발명의 방법의 놀랄만한 장점은 수득된 분말의 부피 밀도가 출발 물질의 분무 건조 이전에 점토를 클러쳐(crutcher) 슬러리에 점토를 혼합시킬 때보다 더 높다는 것이다.

본 발명 방법의 또 다른 장점은 최종 세제 분말의 연화 효과가 점토를 크러쳐 슬러리에 혼합시킨 다음 분무 건조하는 경우에 비해서 향상된다는 점이다. 본 발명의 이러한 효과는 본 발명 분야에서 이미 개시되었던 바와 같은 연화 작용의 이행 결과의 평가에 사용되는 방법에 의해 입증될 수 있다.

본 발명의 제조 방법의 또 다른 장점은 최종 세제 분말의 저장 안정성이 향상된다는 점이다. 이것은 무한 압축률 테스트(Unconfined Compressibility Test, UCT)에 의해 입증될 수 있다. 이 테스트에서는, 세제분말을 직경 130cm 및 높이 15cm의 실린더 내에 넣는다. 이어서, 10kg분동을 그 세제 분말의 상부에 올려 놓는다. 5분 후 분동을 제거하고 실린더의 벽을 제거한다. 그 다음, 압축된 세제 분말 기동체의 상부에 하중을 증가시키면서 가하고, 그 기동체가 붕괴될 때의 중량(kg)을 측정한다. 이 값은 세제 분말의 점착성의 함수가 되며 저장 안정성에 대한 좋은 척도가 된다.

이제, 아래에서 본 발명을 제한하지 않는 실시예를 들어 본 발명을 자세히 설명하겠다. 각 실시예에 있어서, 모든 부 및 퍼센트는 별도의 설명이 없는 한 중량 기준이다.

실시예에 있어서는, 사용된 물질에 대해서 다음과 같은 약어를 사용하였다.

LAS: 선형 알킬 벤젠 술포산염, STP : 트리폴리인산나트륨, 규산염 : 알칼리성 규산나트륨, 탄산염 : 탄산나트륨, 황산염 : 황산나트륨, 점토 : 칼슘 또는 나트륨 몬트모릴로나이트

[실시예 1~3]

수성 슬러리를 분무 건조하여 다음과 같은 세제 분말을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조한 분말의 조성(중량%)은 다음과 같다.

[표 1]

실시예	1	2	3
LAS	31	34	34
총 NSD(a)	34	34	34
STP	41	46	46
규산염	5	6	6
탄산염	8	-	9
황산염	10	-	-
총염(b)	64	52	61
점토	-	10	-
물	5	4	5
(a) : (b)의 비유	0.48	0.65	0.56

실시예 2의 조성물은 Ca-점토[영국, 콜린 스테워드 미네랄스사 제품인 프라사(Prassa)]를 함유하고 있는데, 이것은 크러쳐 슬러리에 첨가되어 분무 건조된 것이었다. 이 경우에, 슬러리로 부터 탄산나트륨을 생략함으로써 분무 건조시에 도움을 주도록 슬러리를 충분히 낮은 점도로 유지하였다. 실시예 3의 기재 분말은 점토는 함유하지 않으나 탄산나트륨은 함유하는 분무 건조 분말이다.

실시예 2 및 3의 조성물은, 고밀도화/과립화 단계 중에 탄산염 또는 점토 중의 하나를 각각 후첨가

(post-dosing)할 때 희석되도록 실시예 1의 조성물보다 높은 중량%의 LAS, STP 및 규산염을 함유시켰다.

분말을 고속 혼합기/과립기인 후카에 FS-30에 투입하였다(10kg-실시예 1; 9.2kg-실시예 2, 9.0kg-실시예 3). 분말은 교반기 회전 속도를 300rpm, 커터 회전 속도를 3000rpm으로 하여 70℃에서 2분간 미분화시켰다. 그 다음, 탄산나트륨 0.8kg과 칼슘-점토 1.0kg을 각각 실시예 2 및 3의 조밀화된 분말에 가하였다. 이어서, 교반기 회전 속도를 275rpm, 커터 회전 속도를 3000rpm으로 하여 1분 간격으로 약 150ml의 물을 첨가하여 과립화시켰다. 이와 같이 하여 생성된 분말을 체로 걸러 크기 입자 크기가 너무 큰(> 1700 μm)의 분말을 제거하였다. 이 분말의 조성(중량%)은 다음과 같다.

[표 2]

실시예	1	2	3
LAS	31	31	31
STP	41	41	41
규산염	5	5	5
탄산염	8	8	8
점토	-	10	10
황산염	10	-	-
물	5	5	5

체로 걸러진 분말의 특성을 다음의 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	1	2	3
부피 밀도(g/l)	965	738	980
동적 유동 속도(cm <sup>2</sup> /s)	149	145	150
UCT	2.9	8.2	2.9
입자 크기(μm)	870	699	856
N	2.33	1.45	2.70

상기 표에 있어서, UCT는 무한 압축률(%)이고, N은 평균 입자 크기 분포도이다.

표 2 및 3에 기재된 농축 분말의 용해 특성 및 조밀화되지 않도록 조절된 대조용 분말의 용해 특성을 표준 전도도법으로 측정하였다. 분말 시료의 (-500+425 μm)를 사용하여 대조되는 입자 크기 범위의 용해 특성이 비교되었음을 확인하였다. 부피 밀도 등과 같은 분말 특성에 있어서의 피할 수 없는 차이점을 보완하기 위하여, 용해 속도를 SA<sub>g</sub>/SA<sub>b</sub> 비율에 비교하여 보았다. 여기에서, SA는 주어진 과립화 분말(g) 또는 조밀화되지 않은 기재 분말(b)의 단위 중량당 표면적이다. 그러므로, SA<sub>g</sub>/SA<sub>b</sub> 비율은 농도의 비율을 나타낸다. 특정 분말에 대한 kg당 표면적(SA)은 다음 식에 의해 계산되었다(구형 입자라고 가정함).

$$SA=6/ (BD \times d_m)$$

상기 식에서, BD는 부피 밀도이고, d<sub>m</sub>은 평균 직경(μm)을 나타낸다.

용해 실험의 결과는 표 4에 나타내었으며 첨부 도면에 그래프로 도시하였다. 첨부 도면에 있어서, 실시예 1 및 2의 농축 분말과 실시예 1의 비농축 기재 분말에 대한 SA<sub>g</sub>/SA<sub>b</sub> 비율과 용해 속도 사이에는 직선 관계가 관찰된다. 이는 용해 속도가 물질 전달에 활용될 수 있는 표면적에 대한 함수라는 것을 나타내는 것이다. 첨부 도면에 있어서, 실시예 3의 경우는 과립화 이전에 점토를 후첨가시킴으로써, 용해 속도는 대조 분말에 대해 예상하였던 용해 속도보다 높다는 것을 보여준다. 이 사실은 점토가 용해 특성을 향상시키는데 기여한다는 점을 입증하는 것이다.

[표 4]

실시예	1	2	3
용해 속도(s <sup>-1</sup> )	1.92	2.54	2.85
SA <sub>g</sub> /SA <sub>b</sub>	0.23	0.47	0.31
연화도(%)	0	75.3	99.5

또한 표 4에는 여러가지 조성물의 연화 특성도 나타나 있다. 실시예 1~3의 농축 분말의 연화 특성은 테리 타올(terry toweling) 직물에 대하여 측정하였다. 분말 농도 3.6g/l에서의 터고토미터(tergotometer) 세탁을 30분간 수행하였다. 이때 직물 대 세탁액의 중량비는 1 : 20이었다. 본 발명의 기술 분야에서 공지된 바와 같이, 10명의 숙련된 위원들의 표준 관행(standard practice)에 의하여 상대적 연화 정도를 측정하였다.

또한, 본 발명에 의한 실시예 3의 조성물(점토를 과립화 단계 중에 후첨가시킨 것)의 뛰어난 연화 특성은, 세탁시에 실시예 1에 점토 분말을 실시예 3과 동일한 농도로 첨가하는 추가적인 비교 실험에 의해 설명할 수도 있다.

실시예 1의 조성물을 사용한 세탁액에 점토를 별도로 첨가했을 때의 연화도 값은 97.5이었다. 이 값과 실시예 3에서의 연화도 값 99.5를 비교하여 보면, 본 발명의 방법에 의하여 완전한 연화 효과가 발휘된다는 것을 알 수 있다. 그러나, 점토를 실시예 2에서와 같이 분무 건조 이전에 크러쳐 슬러리에 가한 경우의 연화도 값은 이보다 훨씬 낮은 75.3이었다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 비비누계(non-soap) 세제 활성 물질 10~70중량%와 (b) 트리폴리인산나트륨과 탄산나트륨의 양자 또는 단독을 포함하는 수용성의 결정형 무기염 10중량%이상[여기서, (a) 대 (b)의 중량비는 2.5이하임]으로 이루어진 입자상 출발 물질에 팽윤된 점토를 최대 35중량%를 첨가하는 공정과, 이 혼합물을 교반작용과 절단 작용이 모두 갖추어진 고속 혼합기/과립기 내에서 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 부피 밀도가 550g/ℓ 이상인 과립형 세제 조성물의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (a) 대 (b)의 중량비는 0.1~2.0인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 팽윤된 점토는 칼슘 몬트모릴로나이트형 점토와 나트륨 몬트모릴로나이트형 점토의 양자 또는 단독인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 혼합기/과립기는 수직 교반축이 구비된 사발 형상의 고속 혼합기/과립기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 입자상 출발 물질은 분무 건조된 세제 분말로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 입자상 출발 물질은 트리폴리인산나트륨 15~50중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 과립화는 45℃ 이상의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**도면**

**도면1**

