



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 445**

51 Int. Cl.:

B01D 1/20 (2006.01)

C01B 15/00 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07123598 .0**

96 Fecha de presentación : **19.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2080544**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54

Título: **Método para la producción de partículas de percarbonato de sodio recubiertas.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2011

73

Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72

Inventor/es: **Leininger, Stefan;**
Scheibe, Michael y
Jakob, Harald

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 445 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de partículas de percarbonato de sodio recubiertas.

Objeto de la invención es un proceso para la producción de partículas de percarbonato de sodio recubiertas, en el cual una solución acuosa que contiene sulfato de sodio se pulveriza sobre partículas de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado y se vaporiza simultáneamente agua, utilizándose para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio polvo fino que contiene sulfato de sodio y percarbonato de sodio.

El percarbonato de sodio se utiliza cada vez más como ingrediente blanqueante en detergentes y productos de limpieza. El percarbonato de sodio tiene que exhibir para esta aplicación una estabilidad suficiente al almacenamiento en formulaciones de detergentes y productos de limpieza, dado que en caso contrario durante el almacenamiento de los detergentes y productos de limpieza se produce una pérdida indeseable de oxígeno activo y con ello de efecto blanqueante. El percarbonato de sodio es sensible a la humedad y se descompone en las formulaciones de detergentes y productos de limpieza en el caso de la introducción de humedad, con pérdida de oxígeno activo. Por tanto el percarbonato de sodio para la producción de detergentes o productos de limpieza se emplea habitualmente en forma recubierta, impidiendo el recubrimiento la entrada de humedad en las partículas de percarbonato de sodio recubiertas.

DE 2417572 publica la estabilización de percarbonato de sodio por un recubrimiento de una sal mixta de carbonato de sodio y sulfato de sodio. Las sales mixtas tienen en este caso una relación molar de carbonato de sodio a sulfato de sodio comprendida en el intervalo de 0,3:1 a 3:1. El recubrimiento se aplica por pulverización de una solución acuosa de carbonato de sodio y sulfato de sodio sobre partículas de percarbonato de sodio con vaporización simultánea de agua. La pulverización puede tener lugar en un lecho fluidizado. Con el recubrimiento de una sal mixta de carbonato de sodio y sulfato de sodio se consigue una mejor estabilización que con un recubrimiento que está constituido sólo por carbonato de sodio o sólo por sulfato de sodio.

WO 97/19890 publica la estabilización de partículas de percarbonato de sodio obtenidas por granulación en lecho fluidizado por un recubrimiento de sulfato de sodio, que se aplica por pulverización de una solución acuosa de sulfato de sodio sobre las partículas de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado con vaporización simultánea de agua. Por la utilización de percarbonato de sodio obtenido por granulación en lecho fluidizado se obtiene con sulfato de sodio exclusivamente el mismo efecto de estabilización que con una sal mixta de carbonato de sodio y sulfato de sodio. Las partículas de percarbonato de sodio recubiertas con sulfato de sodio exhiben frente a las partículas recubiertas con una sal mixta de carbonato de sodio y sulfato de sodio una mejor susceptibilidad de ensilado.

WO 2006/003155 describe partículas de percarbonato de sodio recubiertas, que contienen en el recubrimiento, además de un agente de recubrimiento, pequeñas partículas de percarbonato de sodio con un diámetro medio inferior a 100 μm . Se describe además un proceso para la producción de tales partículas, en el cual para la producción del recubrimiento sobre las partículas se aplican simultáneamente una solución o suspensión del agente de recubrimiento y las pequeñas partículas de percarbonato de sodio. Como partículas pequeñas de percarbonato de sodio puede emplearse en este contexto un polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado con un filtro o ciclón del gas residual de un secador de lecho fluidizado empleado para el secado del percarbonato de sodio.

En el caso de la pulverización de una solución de sulfato de sodio en un lecho fluidizado puede llegarse no sólo a la formación de sulfato de sodio en forma de polvo fino, sino también por la abrasión de partículas en el lecho fluidizado a la formación de polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se descarga del lecho fluidizado con el gas de fluidización. Este polvo fino que contiene percarbonato de sodio puede contener desde 50 a 80% en peso de percarbonato de sodio, siendo el resto esencialmente sulfato de sodio. Un polvo fino que contiene percarbonato de sodio de este tipo no cumple las exigencias para utilización en detergentes.

De modo análogo se llega en el caso de la producción de percarbonato de sodio por granulación estructural de una solución de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno acuoso en un lecho fluidizado a la formación de polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se descarga del lecho fluidizado con el gas de fluidización. Este polvo fino que contiene percarbonato de sodio está constituido esencialmente por percarbonato de sodio y puede contener además pequeñas cantidades de aditivos aumentadores de la estabilidad del percarbonato de sodio. Asimismo, este polvo fino que contiene percarbonato de sodio no cumple tampoco las exigencias para la utilización en detergentes.

Finalmente, puede llegarse también, en el caso del transporte neumático de partículas de percarbonato de sodio, por abrasión de las partículas o por rotura de partículas, a la formación de polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que no es apropiado ya para la utilización en detergentes.

Se ha encontrado ahora, que dicho polvo fino que contiene percarbonato de sodio en combinación con sulfato de sodio puede utilizarse ventajosamente para el recubrimiento de partículas de percarbonato de sodio y reciclarse así en un proceso de producción para partículas de percarbonato de sodio para formulaciones de detergentes y productos de limpieza.

Objeto de la invención es por tanto un proceso para la producción de partículas de percarbonato de sodio recubiertas por pulverización de una solución acuosa que contiene sulfato de sodio sobre partículas de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado con vaporización simultánea de agua, en el cual para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio se utiliza polvo fino que contiene sulfato de sodio y percarbonato de sodio.

Las partículas de percarbonato de sodio empleadas en el proceso correspondiente a la invención están constituidas de modo preferible esencialmente por carbonato de sodio perhidratado de la composición $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las

5 mismas pueden contener adicionalmente pequeñas cantidades de estabilizadores conocidos para compuestos peroxigenados, como por ejemplo sales de magnesio, silicatos, fosfatos y/o formadores de complejos de tipo quelato, como fosfonatos. La proporción de percarbonato de sodio en las partículas de percarbonato de sodio asciende preferiblemente a más de 80% en peso, y de modo particularmente preferible más de 95% en peso. La proporción de compuestos orgánicos de carbono es preferiblemente < 1% en peso, de modo particularmente preferido < 0,1% en peso. Preferiblemente, las partículas de percarbonato de sodio empleadas contienen pequeñas cantidades de aditivos, que actúan como estabilizadores del contenido de oxígeno activo, siendo la proporción de aditivos estabilizadores preferiblemente menor que 2% en peso. Como aditivos aumentadores de la estabilidad se utilizan preferiblemente sales de magnesio, vidrio soluble, estannatos, pirofosfatos, polifosfatos, poliácridatos, así como formadores de complejos de tipo quelato, de la serie de los ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos aminofosfónicos, ácidos fosfonocarboxílicos y ácidos hidroxifosfónicos, así como sus sales de metal alcalino, amonio o magnesio. En una forma de realización particularmente preferida, las partículas de percarbonato de sodio contienen como aditivo estabilizador un silicato de metal alcalino, preferiblemente vidrio soluble con un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendido en el intervalo de 1 a 3, en una cantidad de 0,1 a 1% en peso. En la forma de realización más preferida, las partículas de percarbonato de sodio contienen, además de esta cantidad de silicato de metal alcalino, un compuesto de magnesio en una cantidad de 50 a 2000 ppm de Mg^{2+} .

10 Las partículas de percarbonato de sodio empleadas en el proceso correspondiente a la invención pueden producirse según cualquiera de los procesos de producción conocidos para percarbonato de sodio. Un proceso de producción apropiado para percarbonato de sodio es la cristalización de percarbonato de sodio a partir de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y carbonato de sodio, donde la cristalización puede realizarse tanto en presencia como en ausencia de un agente de salado, a cuyo fin se remite por ejemplo a EP-A 0 703 190 y DE 2 744 574. Después del proceso de cristalización en presencia de un agente de salado, las partículas de percarbonato de sodio producidas pueden contener todavía pequeñas cantidades del agente de salado utilizado, como p.ej. cloruro de sodio. Es apropiada asimismo la granulación estructural en lecho fluidizado por pulverización de solución acuosa de peróxido de hidrógeno y solución acuosa de sosa sobre núcleos de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado con vaporización simultánea de agua, remitiéndose a modo de ejemplo a WO 95/06615. Adicionalmente, la transformación de carbonato de sodio sólido con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y secado subsiguiente es también un procedimiento de producción apropiado.

15 En una forma de realización preferida, las partículas de percarbonato de sodio empleadas se obtienen por granulación estructural a partir de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno en un lecho fluidizado. Por una granulación estructural de este tipo en un lecho fluidizado se obtienen partículas de percarbonato de sodio, que se diferencian por una estructura particularmente densa, en forma de cáscara, y una superficie más lisa de las partículas de percarbonato de sodio obtenidas por otros procesos de producción. Las partículas de percarbonato de sodio recubiertas según el proceso correspondiente a la invención, cuyo núcleo se ha producido por granulación estructural en un lecho fluidizado, exhiben, frente a partículas, cuyo núcleo se ha producido por cualquier otro proceso, una mejor estabilidad al almacenamiento en formulaciones de detergentes y productos de limpieza. Sorprendentemente, las partículas de percarbonato de sodio recubiertas según el proceso correspondiente a la invención, cuyo núcleo se ha producido por granulación estructural en un lecho fluidizado, exhiben también, frente a partículas cuyo núcleo se ha producido de manera análoga pero que se han recubierto solamente con una solución de sulfato de sodio, una estabilidad al almacenamiento adicionalmente mejorada en formulaciones de detergentes y productos de limpieza.

20 En el proceso correspondiente a la invención se utiliza, para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio, polvo fino que contiene sulfato de sodio y percarbonato de sodio. Para la producción de la solución, puede disolverse primeramente sulfato de sodio en agua y disolverse posteriormente en esta solución el polvo fino que contiene percarbonato de sodio. En una forma de realización alternativa preferida, se separa en un lavador de una corriente de gas polvo fino que contiene percarbonato de sodio, y la solución acuosa obtenida de este modo se utiliza para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio. Preferiblemente se conduce en este contexto al lavador una solución acuosa de lavado en un ciclo, en el cual se disuelve el polvo fino que contiene percarbonato de sodio con liberación de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno. El lavador puede trabajar en este contexto de tal modo que el peróxido de hidrógeno liberado se descompone en la solución de lavado en agua y oxígeno.

25 En una forma preferida de realización, se utiliza en el proceso correspondiente a la invención un polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado del gas residual de un lecho fluidizado, en el cual se produce percarbonato de sodio por granulación estructural a partir de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno.

30 En una forma preferida de realización adicional, se utiliza en el proceso correspondiente a la invención polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado del gas residual del lecho fluidizado del proceso correspondiente a la invención. Este polvo fino que contiene percarbonato de sodio contiene, además de percarbonato de sodio, sulfato de sodio. Preferiblemente, la proporción de percarbonato de sodio en el polvo fino está comprendida en el intervalo de 50 a 80% en peso, y la proporción de sulfato de sodio en el intervalo de 50 a 20% en peso. Con esta forma de realización se pueden evitar las pérdidas de sulfato de sodio durante la incorporación del recubrimiento sobre las partículas de percarbonato de sodio, y el sulfato de sodio empleado puede utilizarse en su totalidad para la producción del recubrimiento.

35 En una forma de realización asimismo preferida, se utiliza en el proceso correspondiente a la invención polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado de una corriente de gas de un transporte neumático de

partículas de percarbonato de sodio. Con esta forma de realización, en particular, la abrasión del material de recubrimiento que se produce durante un transporte neumático de partículas de percarbonato de sodio recubiertas, puede devolverse de nuevo al proceso y reutilizarse para el recubrimiento.

5 En el proceso correspondiente a la invención la solución acuosa que contiene sulfato de sodio en un lecho fluidizado se pulveriza sobre partículas de percarbonato de sodio. Durante la pulverización de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio, se vaporiza ya preferiblemente por aporte de calor la mayor parte del agua contenida en ella, particularmente más de 90% del agua contenida en la solución acuosa, de tal modo que durante la incorporación del recubrimiento se disuelve sólo de nuevo una pequeña proporción del material subyacente y se forma ya durante la pulverización un recubrimiento sólido. La pulverización de la solución acuosa se realiza preferiblemente según el proceso descrito en EP-A 0 970 917, pudiendo conseguirse con ello, ya con pequeñas cantidades de material de recubrimiento, un recubrimiento compacto. La pulverización se realiza preferiblemente con adición de un gas de secado al lecho fluidizado, de tal modo que se ajusta en el lecho fluidizado una temperatura comprendida en el intervalo de 30 a 90°C, preferiblemente 50 a 70°C.

10 Los polvos finos que contienen sulfato de sodio y percarbonato de sodio se utilizan preferiblemente en cantidades tales que la solución acuosa que se pulveriza sobre las partículas de percarbonato de sodio, contiene sulfato de sodio y carbonato de sodio en una relación en peso comprendida en el intervalo de 95:5 a 75:25. Por la pulverización de soluciones con esta relación de sulfato de sodio y carbonato de sodio se obtienen partículas de percarbonato de sodio recubiertas, que exhiben frente a las partículas de percarbonato de sodio con un recubrimiento de sulfato de sodio una estabilidad mejorada al almacenamiento en formulaciones de detergentes y productos de limpieza, y exhiben simultáneamente una susceptibilidad de ensilado satisfactoria.

15 En una forma de realización preferida, la solución acuosa producida con utilización de polvo fino que contiene sulfato de sodio y percarbonato de sodio contiene en total no más de 25% en peso de sales disueltas. Mientras que la técnica anterior propugna, para la incorporación de un recubrimiento, utilizar soluciones lo más concentradas posible de los componentes del recubrimiento a fin de mantener pequeña la cantidad de agua a vaporizar, se ha encontrado sorprendentemente, que las partículas de percarbonato de sodio con un recubrimiento, que se ha producido por pulverización de una solución acuosa con no más de 25% en peso de sales disueltas, exhiben una mejor estabilidad al almacenamiento en formulaciones de detergentes y productos de limpieza que las partículas de percarbonato de sodio que se han obtenido por pulverización de una solución acuosa con un contenido mayor de sales disueltas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de partículas de percarbonato de sodio recubiertas por pulverización de una solución acuosa que contiene sulfato de sodio sobre partículas de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado con vaporización simultánea de agua,
5 caracterizado porque,
para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio se utiliza polvo fino que contiene sulfato de sodio y percarbonato de sodio.
2. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado porque,
10 en un lavador se separa de una corriente de gas un polvo fino que contiene percarbonato de sodio y la solución acuosa así obtenida se utiliza para la producción de la solución acuosa que contiene sulfato de sodio.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque,
se utiliza polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado del gas residual del lecho fluidizado.
- 15 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2,
caracterizado porque,
se utiliza polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado de una corriente de gas de un transporte neumático de partículas de percarbonato de sodio.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2,
20 caracterizado porque,
se utiliza polvo fino que contiene percarbonato de sodio, que se ha separado del gas residual de un lecho fluidizado, en el cual se produce percarbonato de sodio por granulación estructural a partir de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
25 caracterizado porque,
la solución acuosa contiene sulfato de sodio y carbonato de sodio en una relación en peso comprendida en el intervalo de 95:5 a 75:25.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque,
30 la solución acuosa se pulveriza sobre partículas de percarbonato de sodio, que se obtienen por granulación estructural a partir de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno en un lecho fluidizado.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizado porque,
la solución acuosa no contiene más de 25% en peso de sales disueltas.