

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 520**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 7/12 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07858123 .8**

96 Fecha de presentación: **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099890**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54

Título: **Uso de una mezcla que contiene percarbonato para formulaciones de detergentes y lavavajillas**

30

Prioridad:

29.12.2006 EP 06127378

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

26.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

26.12.2012

73

Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72

Inventor/es:

**RABE, JÜRGEN H.;
VENBRUX, HENK L.J. y
CLEMENS, JOERG**

74

Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 393 520 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

Uso de una mezcla que contiene percarbonato para formulaciones de detergentes y lavavajillas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente europea presentada con el número 06127378.5 el 29 de diciembre de 2006.

Introducción

- 10 La presente invención se refiere en general al uso de una mezcla que contiene percarbonato para la fabricación de formulaciones de detergentes y lavavajillas

Antecedentes de la invención

- 15 El uso de percarbonato de sodio (o carbonato de sodio peroxihidrato) como agente de blanqueo en composiciones detergentes para lavado de ropa o lavado de la vajilla en el hogar es muy conocido. Comúnmente dichas composiciones detergentes contienen entre otros componentes zeolitas como material mejorador de detergencia, enzimas, activadores de blanqueo y/o perfumes. Sin embargo, la interacción entre el percarbonato de sodio y los otros componentes de la formulación conduce a la descomposición progresiva del percarbonato y por lo tanto a pérdidas del poder de blanqueo durante el almacenamiento y transporte de la composición.

Se han hecho varias propuestas para resolver este problema, por ejemplo mediante la interposición de una capa entre el percarbonato de sodio y su entorno, que se denomina capa de revestimiento.

- 25 Por ejemplo, el documento JP 2003146626 describe partículas de percarbonato de sodio co-granuladas y revestidas con polvo de carbonato de sodio o partículas de sulfato de sodio.

- 30 Sin embargo, aunque estos revestimientos generalmente mejoran la estabilidad del percarbonato a largo plazo, a menudo introducen componentes extraños adicionales en las composiciones detergentes, que no solamente se deberían evitar con respecto a consideraciones medioambientales, sino que por su parte tienen probabilidad de afectar negativamente a las propiedades de lavado de las formulaciones resultantes.

- 35 Además, las mezclas de percarbonato de sodio y carbonato, bicarbonato o sulfato de sodio también son conocidas, aunque actualmente solo se usan como impulsores de blanqueo. Los impulsores de blanqueo no son para usarse en la fabricación de las propias composiciones detergentes, sino que se conciben para ser aplicados por separado sobre la superficie o material textil, y dejados sobre la misma durante cierto tiempo antes del lavado propiamente dicho o etapa de limpieza con un detergente.

- 40 Aun así, los impulsores de blanqueo para uso en solitario, así como los polvos o partículas de percarbonato para uso en composiciones detergentes, antes de que se introduzcan efectivamente en dichas formulaciones, son mercancías relativamente peligrosas y por lo tanto tienen que cumplir estrictas reglamentaciones nacionales e internacionales con respecto a envasado, manejo, almacenamiento y transporte.

- 45 Dado que la cantidad de materias primas a base de percarbonato para uso en la fabricación de detergentes, lavavajillas y composiciones similares para el hogar y la industria que se despachan en todo el mundo representan aproximadamente 500000 MT al año con tendencia creciente, se pueden imaginar fácilmente los sobrecostos que se derivan de las estrictas reglamentaciones de seguridad.

Objeto de la invención

- 50 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una materia prima a base de percarbonato que está lista para formulación en la fabricación de formulaciones de detergentes o lavavajillas, presentando las mezclas buena estabilidad a largo plazo, siendo preferiblemente más seguras, y reduciendo las limitaciones de envasado, manejo, almacenamiento y/o transporte que se asocian generalmente con los productos conocidos, preferiblemente también sin que contengan componentes extraños adicionales a las formulaciones objetivo, por ejemplo composiciones de detergentes o lavavajillas.

Descripción general de la invención

- 60 Por consiguiente, la presente invención concierne al uso de una mezcla que comprende un primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio que tienen un tamaño medio de partícula de 400 a 1000 μm y uno o más tipos adicionales de partículas, teniendo cada tipo de partículas diferente composición química, para la fabricación de formulaciones de detergentes o lavavajillas, en la que las partículas del primer tipo que contienen percarbonato de sodio están revestidas y/o co-granuladas con un aditivo al menos, y en la que el aditivo es carbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y silicato de sodio en una cantidad de al menos 15% en peso del primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio.

El uso de mezclas según se han definido anteriormente es una respuesta a la necesidad siempre creciente de los fabricantes de detergentes de ingredientes nuevos y fácilmente utilizables en la fabricación de sus productos.

5 En una realización preferida de la invención, la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla se clasifica como no oxidante según el método de prueba normalizado O.1 del Manual de Pruebas y Criterios, 4ª edición revisada sub-sección 34.4.1 de la ONU.

10 Las Naciones Unidas, UN, han desarrollado un esquema para la clasificación de ciertos tipos de mercancías peligrosas y dan descripciones de las pruebas y procedimientos para llegar a una clasificación para el transporte.

15 Las mercancías peligrosas son sustancias químicas o artículos que contienen sustancias químicas, que pueden plantear alguna amenaza a la seguridad de las personas o del medioambiente durante el transporte por sus propiedades químicas, físicas, o nucleares si no se identifican y envasan apropiadamente. Si se liberan accidentalmente, se pueden producir resultados indeseables tales como incendios y explosiones. El propósito de las diversas pruebas es proporcionar protección adecuada frente a los riesgos para la vida y la propiedad inherentes al transporte de materiales peligrosos en el comercio.

20 Por ejemplo, los polvos o las partículas de percarbonato, tales como los que se usan actualmente para la preparación de formulaciones detergentes, están clasificados típicamente como oxidantes (Clase 5 - Sustancias Oxidantes/División 5.1) según el método de prueba O.1 del Manual de Pruebas y Criterios, sub-sección 34.4.1 de la ONU (prueba UN-0.1, Transporte de mercancías peligrosas, 4ª edición revisada) y se tienen que etiquetar y manejar en consecuencia.

25 Por lo tanto, una ventaja importante de la invención es que las mezclas presentes son más seguras durante el envasado, manejo, almacenamiento y transporte y por lo tanto no requieren precauciones ni instalaciones técnicas particulares, lo que a su vez reduce considerablemente los costes asociados con su manejo y embarque.

30 En una realización preferida adicional, la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla tiene un contenido en oxígeno disponible hasta 13% en peso, preferiblemente hasta 12% en peso y lo más preferiblemente hasta 9% en peso.

35 El contenido de oxígeno disponible (AvOx) se mide mediante titulación con permanganato de potasio tras disolución en ácido sulfúrico (véase norma ISO 1917-1982). El AvOx máximo de las mezclas de percarbonato y aditivos para situarse por debajo de la clasificación como material 5.1 depende en cierta medida de la naturaleza del o los aditivos.

40 Por ejemplo, la mezcla de percarbonato de sodio del ejemplo 1 de esta invención, en la que el aditivo es carbonato de sodio, preferiblemente tiene un contenido de oxígeno disponible (AvOx) hasta 9% en peso. Por consiguiente, el contenido de oxígeno disponible se puede ajustar a cualquier valor por debajo de este límite, tal como de 3,0 a 9,0% en peso, preferiblemente de 6,0 a 8,5% en peso, según se requiera o se desee para el uso que se pretenda, controlando la cantidad del o los aditivos que no son percarbonato.

45 Por tanto, una importante ventaja adicional es que el contenido en oxígeno disponible superior anteriormente indicado es no solo suficiente para la mayoría de las necesidades en el sector de la formulación de detergentes y blanqueadores, sino que este contenido en oxígeno disponible es fácilmente ajustable dentro de estos límites de manera que se proporcionan mezclas que están listas para uso por el fabricante de detergentes en la formulación de sus detergentes, sin necesidad de tratamiento, instalación o manejo adicional alguno.

50 En un aspecto adicional, la invención proporciona mezclas que comprenden un primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio que tienen tamaños de partícula de 400 a 1000 μm y uno o más tipos adicionales de partículas, teniendo cada tipo de partículas diferente composición química, para la fabricación de formulaciones de detergentes o lavavajillas, en las que la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla se clasifica como no oxidante según el método de prueba normalizado O.1 del Manual de Pruebas y Criterios, 4ª edición revisada sub-sección 34.4.1 de la ONU. La cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla tiene un contenido en oxígeno disponible hasta 13% en peso, preferiblemente hasta 12% en peso y lo más preferiblemente hasta 9% en peso.

55 Según se ha descrito anteriormente, el beneficio de dichas mezclas es su mayor seguridad y por tanto sus menores costes de envasado, manejo, almacenamiento y/o transporte que se asocian generalmente con los productos conocidos.

60 Sin embargo, durante el manejo y transporte de las mezclas, puede aparecer una segregación más o menos importante de las diferentes partículas, especialmente en condiciones adversas, que puede dar como resultado mezclas no homogéneas. Pero las mezclas no homogéneas se deberán evitar, al menos por dos razones. En primer lugar, el fabricante de detergentes solamente tiene posibilidad de usar las mezclas si está seguro de que al introducir la misma cantidad de mezcla obtiene como resultado la introducción de la misma cantidad de constituyente, en particular del componente activo, esto es percarbonato de sodio. En segundo lugar, si se produce segregación, hay

posibilidad de que algunas muestras, dependiendo de su posición dentro de la masa ya no cumplan los requisitos de no oxidante después del embarque.

5 Por lo tanto, las mezclas preferidas anteriores muestran preferiblemente una particular resistencia a la segregación, incluso en condiciones fuertemente adversas, que las hace particularmente adecuadas para transportes a larga distancia, etc., aplicando las medidas conocidas por una persona experta, tales como la adaptación de la densidad y/o el tamaño de los diferentes tipos de partículas.

10 Aun así, a partir de lo anterior es claro que el AVOx máximo de las mezclas se ha de elegir de tal manera que una cierta segregación no conduzca a una situación en la que algunas mezclas no cumplan los requisitos de no oxidantes.

15 Las partículas de percarbonato de sodio de la presente invención tienen un tamaño medio de partícula de al menos 300 μm , en particular al menos 400 μm , y más particularmente al menos 500 μm . El tamaño medio de partícula es como máximo 1600 μm , especialmente como máximo 1400 μm , siendo preferidos valores como máximo de 1000 μm , por ejemplo como máximo 800 μm .

20 El tamaño medio de las partículas se mide usando un juego de tamices (que contiene al menos 6 tamices de abertura de tamiz conocida) para obtener varias fracciones, y pesando cada fracción. El tamaño medio de partícula en μm (MPS) se calcula a continuación según la fórmula

$$MPS = 0,005 \sum_{i=0}^n [m_i (k_i + k_{i+1})]$$

25 en la que n es el número de tamices (sin incluir la bandeja del fondo), m_i es el peso de la fracción en % sobre el tamiz i y k_i es la abertura de tamiz en μm del tamiz i. El índice i aumenta con el aumento de la abertura de tamiz. La bandeja del tamiz de fondo se indica con el índice 0 y tiene una abertura de $k_0 = 0 \mu\text{m}$ y m_0 es el peso retenido en la bandeja de tamiz de fondo después del proceso de tamizado. k_{n+1} es igual a 1800 μm y es el tamaño máximo considerado para el cálculo de MPS. Un juego de tamices típico que da resultados fiables se define como sigue: $n=6$; $k_6 = 1400 \mu\text{m}$; $k_5 = 1000 \mu\text{m}$; $k_4 = 850 \mu\text{m}$; $k_3 = 600 \mu\text{m}$; $k_2 = 425 \mu\text{m}$; $k_1 = 150 \mu\text{m}$.

30 Según se ha mencionado anteriormente, la estabilidad de las mezclas es un aspecto importante en el contexto de la invención. Por lo tanto, la presente invención concierne además a una mezcla que contiene partículas de percarbonato de sodio y su uso en composiciones detergentes, con una estabilidad expresada como desprendimiento de calor a 40°C medido (como se ha descrito anteriormente) después de almacenamiento durante 7 días a 40°C, que es menos de 30 $\mu\text{W/g}$. En particular el desprendimiento de calor es menos de 20 $\mu\text{W/g}$, preferiblemente menos de 15 $\mu\text{W/g}$, y lo más
35 preferiblemente menos de 10 $\mu\text{W/g}$.

40 Las partículas que contienen percarbonato de sodio de la presente invención habitualmente tienen un tiempo de disolución del 90% de al menos 0,1 min, en particular al menos 0,5 min. Generalmente, el tiempo de disolución del 90% es como máximo 3 min, especialmente como máximo 2,5 min. El tiempo de disolución del 90% es el tiempo que se tarda para que la conductividad alcance el 90% de su valor final después de la adición de las partículas que contienen percarbonato de sodio sobre agua a 20°C y 2 g/l de concentración. El método que se usa está adaptado a partir de la norma ISO 3123-1976 para perboratos industriales, siendo las únicas diferencias que la altura del agitador es de 10 mm desde el fondo del vaso y el vaso es de 2 litros (diámetro interior 120 mm).

45 En una realización preferida adicional de *la mezcla según la invención*, las partículas del primer tipo que contienen percarbonato de sodio están revestidas y/o co-granuladas al menos con un aditivo.

50 Los tipos adicionales de partículas y los aditivos utilizables en la presente invención pueden ser de cualquier naturaleza apropiada con respecto al uso que se pretende, esto es en composiciones detergentes. En particular, los tipos adicionales de partículas y, si es aplicable, los aditivos se eligen entre ingredientes de formulaciones de detergentes y lavavajillas que actúan por ejemplo como agente mejorador de detergencia, reserva alcalina, carga, potenciador de fluidez y/o protector de corrosión del vidrio, tales como, pero sin limitarse a ellos, sulfatos, bicarbonatos, trona, carbonatos, citratos, fosfatos, boratos, silicatos y/o cloruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo, así como sus hidratos y mezclas de los mismos, preferiblemente carbonatos, bicarbonatos, trona, silicatos, fosfatos (cuando estén
55 permitidos por la legislación), citratos o sulfatos; siendo especialmente preferidos carbonato y bicarbonato de sodio anhidros. Se prefieren carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, trona y sus mezclas.

60 Se ha de destacar que también es posible el uso de aditivo o aditivos líquidos como segundo o posterior aditivo para uno o más de los tipos adicionales de partículas, por ejemplo, cuando se usan carbonato, fosfatos, citratos y otras sales como aditivo sólido en el tipo adicional de partículas, estas partículas se pueden mezclar con una cantidad de dichas sustancias líquidas, tal que el líquido se absorba en el aditivo sólido. Dicho líquido podría ser una forma líquida ácida de los aditivos ya mencionados o, por ejemplo, un tensioactivo líquido o cualquier otro ingrediente líquido adecuado.

En una realización ventajosa de la invención, el aditivo es carbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y silicato de sodio en una cantidad de 20 a 60% en peso, preferiblemente 30 a 50% en peso y lo más preferible de 35 a 45% en peso, del primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio.

5 En las mezclas, el tipo adicional de partículas es preferiblemente bicarbonato de sodio, estando el contenido en oxígeno disponible de la mezcla por debajo de 11% en peso, teniendo la mezcla un contenido en percarbonato de sodio entre 70 y 90% en peso y un contenido en humedad medido por el método Mettler (véase más abajo) menor de 1,5% en peso. Son ventajosos los contenidos en percarbonato de sodio de 60 a 80% en peso, preferiblemente de 65 a 75% en peso, por ejemplo aproximadamente 70% en peso.

10 Como alternativa, el tipo adicional de partículas también puede ser de carbonato de sodio anhidro, estando el contenido en oxígeno disponible de la mezcla por debajo de 8% en peso, teniendo la mezcla un contenido en percarbonato de sodio entre 40 y 60% en peso y un contenido en humedad medido con el método Mettler menor de 1,5% en peso. Contenidos en percarbonato de sodio de 50 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 65% en peso, por ejemplo aproximadamente 60% dan buenos resultados.

15 También se pueden usar mezclas de formas anhidras e hidratadas de las sales anteriores, tales como carbonato de sodio anhidro y carbonato de sodio monohidrato para regular el contenido en agua al valor deseado.

20 Las partículas que contienen percarbonato de sodio anteriormente descritas y las mezclas que las contienen, se pueden producir mediante cualquier procedimiento adecuado.

En su forma básica, un procedimiento para la preparación de una mezcla con partículas que contienen solamente percarbonato de sodio generalmente comprende las siguientes etapas:

- 25 (a) una etapa de fabricación del percarbonato de sodio,
- (b) si es necesaria, una etapa de granulación del percarbonato de sodio de la etapa (a) para obtener partículas que tengan el tamaño apropiado,
- 30 (d) opcionalmente, una etapa de secado, y
- (e) una etapa de mezclado con tipos adicionales de partículas.

35 Un procedimiento adecuado para la preparación de una mezcla con partículas que contienen los dos, percarbonato de sodio y al menos un aditivo, comprende una etapa de fabricación del percarbonato de sodio, a la que sigue una o más etapas de tratamiento en las que el percarbonato de sodio se co-granula al menos con un aditivo y/o se reviste al menos con un aditivo.

40 En una primera variación, el procedimiento para la preparación de la mezcla con partículas que contienen percarbonato de sodio revestidas con un aditivo al menos, comprende las siguientes etapas:

- (a) una etapa de fabricación del percarbonato de sodio,
- 45 (b) si es necesaria, una etapa de granulación del percarbonato de sodio solo de la etapa (a), para obtener partículas que tengan el tamaño apropiado,
- (c) una o más etapas de revestimiento que comprenden el revestimiento de las partículas obtenidas en la etapa (b) con un aditivo al menos, y
- 50 (d) opcionalmente, una etapa de secado,
- (e) una etapa de mezclado con tipos adicionales de partículas,
- 55 en las que el aditivo o los aditivos en cada etapa de revestimiento (c) pueden ser iguales o diferentes.

En una segunda variación, el procedimiento para la preparación de la mezcla con partículas que contienen percarbonato de sodio co-granuladas con un aditivo al menos y opcionalmente revestidas adicionalmente, comprende las siguientes etapas:

- 60 (a) una etapa de fabricación del percarbonato de sodio,
- (b) una etapa de co-granulación del percarbonato de sodio de la etapa (a) con un aditivo al menos,
- 65 (c) si se desea, una o más etapas de revestimiento que comprenden el revestimiento de las partículas obtenidas en la etapa (b) con un aditivo al menos,

(d) opcionalmente, una etapa de secado, y

(e) una etapa de mezclado con tipos adicionales de partículas,

en las que el aditivo o los aditivos en la etapa (b) y en cada etapa de revestimiento (c) pueden ser iguales o diferentes.

La primera etapa (a) para la fabricación de percarbonato de sodio se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento conocido para la preparación de percarbonato de sodio.

Según una primera opción, la etapa (a), puede ser un procedimiento de cristalización de fase líquida, en el que una disolución de carbonato de sodio se mezcla con una disolución de peróxido de hidrógeno y el percarbonato de sodio formado se precipita en partículas con núcleo de percarbonato de sodio, por ejemplo rebajando la temperatura y/o añadiendo agentes de precipitación. El percarbonato de sodio se separa del líquido por ejemplo por centrifugación o filtración. Generalmente no se requiere etapa de granulación (b). Un ejemplo de dicho procedimiento de cristalización se describe en la solicitud internacional WO 97/35806 de SOLVAY INTEROX.

Según una segunda opción, se pueden combinar la etapa (a) y la (b) en un procedimiento de granulación en lecho fluidizado, en el que una disolución o suspensión de carbonato de sodio y una disolución de peróxido de hidrógeno se pulverizan en un lecho de semillas de percarbonato de sodio que se fluidiza con ayuda de un gas de fluidización, el carbonato y el peróxido de hidrógeno reaccionan sobre la superficie de las partículas de semillas, de modo que las partículas semilla crecen hasta ser partículas de percarbonato de sodio. Un ejemplo de dicho procedimiento de granulación en lecho fluidizado se describe en el documento GB 1300855 de SOLVAY. En el caso de la etapa (b) de co-granulación en la segunda variación del procedimiento, los aditivos se pulverizan en corriente paralela con el percarbonato de sodio y el peróxido de hidrógeno, ya sea como una mezcla (en disolución o suspensión) con uno o con los dos o en una disolución o suspensión separada.

Según una tercera opción, la etapa (a) puede ser un procedimiento directo por reacción de una disolución de peróxido de hidrógeno con carbonato y/o bicarbonato de sodio sólidos. Un ejemplo de un procedimiento directo de este tipo se describe en la patente de Estados Unidos US 6054066 de SOLVAY INTEROX GmbH.

Las partículas de percarbonato de sodio que se obtienen según la primera opción de la etapa (a) (procedimiento de cristalización de fase líquida) contienen comúnmente más de 1% en peso de agua, estando el contenido en agua generalmente por debajo de 15% en peso. Las partículas que se obtienen según la segunda opción (procedimiento de granulación en lecho fluidizado) contienen en general menos de 1,5% en peso de agua, en particular menos de 1% en peso de agua, siendo lo más preferido un contenido en agua como máximo de 0,8% en peso. Las partículas que se obtienen según la tercera opción (procedimiento directo) contienen típicamente entre 0,1 y 25% en peso de agua.

El contenido en agua de las partículas de percarbonato de sodio se mide, en la estructura de la presente invención, según el siguiente método: se calienta una muestra y se mide la cantidad de agua liberada mediante el método METTLER usando un aparato secador Halógeno METTLER HR73 en el que se coloca una muestra fría de aproximadamente 7,5 g en una placa de aluminio, se pesa continuamente la muestra y se seca a 60°C hasta que el peso es constante (pérdida de peso máxima de 1 mg en 90 s.).

La etapa de revestimiento (c) se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de revestimiento adecuado que permita que las partículas de percarbonato de sodio opcionalmente secas se pongan en contacto con el o los aditivos de revestimiento. Para este propósito, se puede usar como aparato de revestimiento cualquier tipo de mezclador o reactor de lecho fluidizado. Se prefiere un mezclador, especialmente de los que contienen un tambor de mezclado con dispositivos rotatorios tales como los del tipo Lödige.

En la etapa (c), el o los aditivos se pueden usar en forma de una disolución (preferiblemente una disolución acuosa) o en forma de una suspensión o papilla, o bien en forma de polvo. El uso de un aditivo de revestimiento en forma de polvo se describe en la solicitud internacional WO 01/62663 de SOLVAY (Sociedad Anónima). Se prefieren disoluciones del aditivo de revestimiento, especialmente disoluciones acuosas.

Durante la etapa (c), se recomienda tener presente en el sistema una cantidad mínima de humedad que permita que la capa de revestimiento se una a la superficie de las partículas de percarbonato de sodio y/o los polvos se "peguen" a la superficie de las partículas de percarbonato o a la capa de revestimiento. Esta humedad puede estar ya presente en el interior de las partículas de percarbonato. También se puede añadir como el diluyente de la disolución acuosa o papilla del agente de revestimiento, o también se puede añadir tal cual. En el caso de revestimiento en un mezclador, el contenido en humedad es habitualmente al menos 2% en peso del peso de las partículas secas de núcleo de percarbonato de sodio, en particular al menos 3% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso. El contenido en humedad puede ascender hasta 30% en peso del peso de partículas secas de percarbonato de sodio, especialmente hasta 20% en peso, en la mayoría de los casos hasta 15% en peso. En el caso de revestimiento en un reactor de lecho fluidizado, el contenido en humedad puede ser más bajo.

La etapa (c) del procedimiento anterior generalmente se lleva a cabo a una temperatura de 20°C al menos. En muchos casos la temperatura es como máximo 80°C, y especialmente como máximo 65°C.

5 En una forma particular de realización del procedimiento anterior, la etapa (c) se lleva a cabo en un mezclador o un reactor de lecho fluidizado o consecutivamente en un mezclador y un reactor de lecho fluidizado usando al menos una disolución o una suspensión de un aditivo al menos.

10 La etapa de secado (d) se puede hacer en cualquier reactor apropiado, tal como en un secador de lecho fluidizado, en un secador de tambor rotatorio, en una estufa o en una estufa con circulación de aire. La etapa de secado (d) del procedimiento de la presente invención puede ser una etapa distinta de la etapa (c) o se puede llevar a cabo simultáneamente con la etapa (c) en el mismo aparato. Cuando la etapa de revestimiento (c) se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, entonces preferiblemente la etapa de secado (d) se lleva a cabo simultáneamente con la etapa de revestimiento (c) en el mismo reactor de lecho fluidizado. Las temperaturas típicas para esta etapa son de 50 a 210°C, especialmente de 100 a 160°C.

15 En el procedimiento anterior, puede ser más ventajoso añadir al menos una etapa de revestimiento adicional entre las etapas (c) y (d), opcionalmente precedida por una etapa de secado. Esto es particularmente útil cuando la o las etapas de secado adicionales se llevan a cabo en un reactor de lecho fluidizado.

20 El procedimiento anterior puede comprender también una o más etapas de tamizado (intermedias o finales) a fin de obtener partículas finales que contengan percarbonato de sodio y/o mezclas que tengan un $D_{90} \geq 500 \mu\text{m}$, esto es 90% en peso de las partículas tienen un diámetro de 500 μm o más.

25 En la etapa de mezclado (e), se mezclan las partículas que contienen percarbonato de sodio opcionalmente revestidas y/o co-granuladas usando métodos convencionales, tales como un mezclador mecánico o un mezclador de lecho fluidizado, se describen diferentes sistemas de mezclado en Perry's Chemical Engineers' Handbook, seventh Edition; Chapter 19.10 to 19.16, con uno o más tipos adicionales de partículas de diferente composición química, que comprenden ingredientes que se eligen entre los que se han definido anteriormente.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: Mezcla de sosa y percarbonato de sodio

35 Se mezclan durante 5 minutos sosa densa (carbonato de sodio granulado) y percarbonato de sodio (Oxyper S131 con 13,7% de AvOx) en un mezclador de cizalla de arado (Tipo Lödige) en una proporción de aproximadamente 60:40 con variación alrededor de este valor (muestras 1/3 a 3/3).

40 La proporción entre percarbonato de sodio (PCS) y sosa (SA) se hizo variar de manera que las mezclas resultantes tuvieran un AvOx según la Tabla A a continuación.

Tabla A

Muestra	MEZCLA 60/40 (1/3)	MEZCLA 60/40 (2/3)	MEZCLA 60/40 (3/3)
Humedad (M60)	0,95%	1,10%	0,82%
AvOx	7,52%	8,08%	8,93%
W(PCS)	55,7%	59,9%	66,1%

45 Debido a la distribución de tamaño de partícula que se presenta en la Tabla B, todas las muestras se trituran por debajo de 500 μm para la prueba UN 0.1. Se han vuelto a ensayar y se han confirmado los contenidos de AvOx antes y después de la preparación de la muestra.

Tabla B

Muestra	MEZCLA 60/40 (1/3)	MEZCLA 60/40 (2/3)	MEZCLA 60/40 (3/3)
W (>500 μm)	53,3%	60,8%	66,4%
W (<500 μm)	46,7%	39,2%	33,6%

50 Para responder a la pregunta principal "¿Muestra la mezcla de percarbonato de sodio con sosa propiedades oxidantes con relación a la División 5.1 del Manual de Mercancías Peligrosas?", solamente se determinan el tiempo de referencia para el grupo de envasado III (PGIII) y la mezcla de quemado más rápido (aquí: muestra a celulosa en la proporción de 4 a 1). En la Tabla C se dan los tiempos de quemado de referencia medios y las desviaciones típicas.

Tabla C

Muestra	proporción (sólido:celulosa)	Tiempo (s)	Clasificación
Referencia PGIII*	3:7	80±5	5.1, PGIII
MEZCLA 60/40 (1/3)	4:1	92±4	No 5.1 (no oxidante)
MEZCLA 60/40 (2/3)	4:1	108±10	No 5.1 (no oxidante)
MEZCLA 60/40 (3/3)	4:1	124±12	No 5.1 (no oxidante)

* sólido oxidante de referencia: bromato de potasio (no es según la invención)

5 Considerando los tiempos de quemado de la referencia y de la muestra que se han determinado y sus correspondientes desviaciones típicas según se muestran en la Tabla C, un contenido en AvOx $\geq 9\%$ en peso puede conducir a una clasificación en el límite en el caso de la sosa densa como aditivo. Por lo tanto, en la práctica, se puede usar en general un AvOx máximo de 8,5% en peso en una mezcla de percarbonato con sosa densa.

10 Ejemplo 2: Mezcla de bicarbonato de sodio y percarbonato de sodio

Se añaden continuamente bicarbonato de sodio y percarbonato de sodio a un lecho fluidizado en una proporción de 70% en peso de percarbonato y 30% en peso de bicarbonato de sodio.

15 Para esta evaluación, se usan dos lotes de Oxyper S131 en dos ensayos. El contenido en oxígeno disponible (AvOx) para ambos se establece en 13,7% en peso. La pureza del polvo de BICAR (bicarbonato) usado se establece en 97,9% en peso por titulación con ácido. La Tabla D presenta la correspondiente distribución de tamaño de partícula del polvo de BICAR (bicarbonato de sodio) usado. El AvOx de la mezcla resultante fue aproximadamente 9,5% en peso.

20 Tabla D - tamaños de partícula del polvo de BICAR

Malla [μm]	% en peso
>500	0,8
>250	1,3
>125	64,4
<125	33,5

25 Para los efectos de clasificación, solamente se determinan los tiempos de referencia para grupo III o II de envasado y para las mezclas 4:1 (muestra a celulosa) relevantes.

30 El contenido de finos por debajo de 500 μm está por encima de 10% en peso; por lo tanto, la muestra se muele completamente por debajo de 500 μm sin excesiva presión. Las mezclas 4:1 probadas muestran pequeñas llamas durante un breve tiempo después de la ignición, que dejan de arder enseguida. La combustión principal de las mezclas se podría definir como de "encendido rápido".

Los tiempos de referencia y combustión medios se presentan en la Tabla E. El AvOx de la mezcla probada fue ~9,5% en peso.

35 Tabla E - comparación de velocidades de combustión

Muestra	proporción (sólido:celulosa)	Tiempo (s)	Clasificación
Referencia PGIII*	3:7	84±3	5.1, PGIII
Referencia PGII*	2:3	38±2	5.1, PGII
MEZCLA 70/30 muestra 1	4:1	159±23	No 5.1 (no oxidante)
MEZCLA 70/30 muestra 2	4:1	175±16	No 5.1 (no oxidante)

* sólido oxidante de referencia: bromato de potasio (no es según la invención)

40 En consecuencia, los resultados indican un contenido en percarbonato de sodio máximo posible de más de 70% en peso en una mezcla con bicarbonato de sodio para que sea una formulación no oxidante en términos de transporte.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una mezcla que comprende un primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio que tienen un tamaño medio de partícula de 400 a 1000 μm , y uno o más tipos adicionales de partículas, teniendo cada tipo de partículas diferente composición química, para la fabricación de formulaciones de detergentes o lavavajillas; en la que las partículas del primer tipo que contienen percarbonato de sodio están revestidas y/o co-granuladas al menos con un aditivo, y en la que el aditivo es carbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y silicato de sodio en una cantidad de al menos 15% en peso del primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio.
- 10 2. El uso según la reivindicación 1, en el que la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla se clasifica como no oxidante según el método de prueba normalizado O.1 del Manual de Pruebas y Criterios, 4ª edición revisada sub-sección 34.4.1 de la ONU.
- 15 3. El uso según la reivindicación 1 o la 2, en el que la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla tiene un contenido en oxígeno disponible hasta 13% en peso.
4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla tiene $D_{90} \geq 500\mu\text{m}$.
- 20 5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el o los tipos adicionales de partículas y, si es aplicable, el al menos un aditivo se eligen entre ingredientes de formulaciones de detergentes y lavavajillas que actúan como agente mejorador de detergencia, reserva alcalina, carga, potenciador de fluidez y/o protector de corrosión del vidrio, tales como sulfatos, bicarbonatos, carbonatos, citratos, fosfatos, boratos, silicatos y/o cloruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo, así como sus hidratos y mezclas de los mismos.
- 25 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tipo adicional de partículas es bicarbonato de sodio, el contenido en oxígeno disponible de la mezcla está por debajo de 11% en peso, la mezcla tiene un contenido en percarbonato de sodio entre 70 y 90% en peso y las partículas tienen un contenido en humedad, medido con el método Mettler menor de 1,5% en peso.
- 30 7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tipo adicional de partículas es carbonato de sodio anhidro, el contenido en oxígeno disponible de la mezcla está por debajo de 10% en peso, preferiblemente por debajo de 9% en peso, la mezcla tiene un contenido en percarbonato de sodio entre 40 y 60% en peso y un contenido en humedad, medido con el método Karl-Fischer menor de 1% en peso, preferiblemente menor de 0,5% en peso.
- 35 8. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los tipos adicionales de partículas comprenden componentes que se eligen entre ingredientes de formulaciones de detergentes y lavavajillas que actúan como agente mejorador de detergencia, reserva alcalina, carga, potenciador de fluidez y/o protector de corrosión del vidrio, tales como sulfatos, bicarbonatos, carbonatos, citratos, fosfatos, boratos, silicatos y/o cloruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo, así como sus hidratos y mezclas de los mismos.
- 40 9. Una mezcla que comprende un primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio que tienen un tamaño medio de partícula de 400 a 1000 μm , y uno o más tipos adicionales de partículas, teniendo cada tipo de partículas diferente composición química, para la fabricación de formulaciones de detergentes o lavavajillas; en la que las partículas del primer tipo que contienen percarbonato de sodio están revestidas y/o co-granuladas con un aditivo al menos, en la que el aditivo es carbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y silicato de sodio en una cantidad de al menos 15% en peso del primer tipo de partículas que contienen percarbonato de sodio, y en la que la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla se clasifica como no oxidante según el método de prueba normalizado O.1 del Manual de Pruebas y Criterios, 4ª edición revisada sub-sección 34.4.1 de la ONU y la cantidad total de constituyentes distintos de percarbonato de sodio en la mezcla es tal que la mezcla tiene un contenido en oxígeno disponible hasta 13% en peso.
- 45 50 10. La mezcla según la reivindicación 9, que tiene $D_{90} \geq 500\mu\text{m}$.
- 55 11. La mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el o los tipos adicionales de partículas y, si es aplicable, el al menos un aditivo se eligen entre ingredientes de formulaciones de detergentes y lavavajillas que actúan como agente mejorador de detergencia, reserva alcalina, carga, potenciador de fluidez y/o protector de corrosión del vidrio, tales como sulfatos, bicarbonatos, carbonatos, citratos, fosfatos, boratos, silicatos y/o cloruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo, así como sus hidratos y mezclas de los mismos, preferiblemente carbonato, o bicarbonato de sodio.