

PATENTE DE INVENCIÓN

Order letter No. 1625

432208

3. COPIA

Int. Cl.: C01B/C11D; B01J

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGLOMERADOS FUERTES, ESTABLES
Y DE LIBRE FLUENCIA DE PEROXIDO DE CARBONATO SODICO.

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York, New York 10017,
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un nuevo procedi-
miento para aglomerar peróxido de carbonato sódico con una
solución aglomerante acuosa que tiene una viscosidad de por
lo menos 30 centipoises.

5

El peróxido de carbonato sódico es un compuesto

cristalino que tiene la fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ que es capaz de liberar peróxido de hidrógeno en solución acuosa. Debido a esta propiedad, el peróxido de carbonato sódico es útil como agente blanqueante en formulaciones detergentes. Cuando se preparan formulaciones detergentes con peróxido de carbonato sódico, las formulaciones se mezclan en estado seco y a continuación se envasan. La presencia de agua, o de cantidades sustanciales de humedad, deben evitarse para evitar la descomposición del peróxido de carbonato sódico.

Uno de los problemas que ha surgido en la formulación de tales composiciones detergentes, ha consistido en la segregación de algunos de los componentes de la formulación detergente después del envasado. Esta segregación surge del empleo de peróxido de carbonato sódico comúnmente cristalizado que tiene una densidad en masa superior y una distribución del tamaño de partícula más pequeña que las otras partículas normalmente utilizadas en la formulación detergente.

Se han desarrollado varios procesos para aglomerar partículas de peróxido de carbonato sódico que tienen densidades en masa inferiores y distribuciones de tamaño de partícula superiores. Uno de tales procesos se describe en la Patente USA No. 3.463.618. Este proceso produce aglomerados de peróxido de carbonato sódico mediante la formación de una pasta de peróxido de carbonato sódico, paso de la pasta a través de un tamiz que tiene una abertura de 0,5 a 2,5 mm, secado de la pasta y paso de nuevo del aglomerado a través de un tamiz que tiene una abertura de 0,5 a 2,5 mm. Alternativamente, el peróxido de carbonato sódico se pone en contacto con agua y un medio inerte y se mantiene en estado turbulento hasta que se produce una forma granular.

Otros intentos para producir aglomerados de peróxido de carbonato sódico no han tenido éxito. Los aglomerados producidos contienen generalmente bajos contenidos en oxígeno activo y son inestables bajo las condiciones normales de almacenamiento con respecto a la pérdida de oxígeno activo.

Se ha descubierto sorprendentemente que se producen aglomerados fuertes, estables y de libre fluencia de peróxido de carbonato sódico sometiendo las partículas de peróxido de carbonato sódico a una agitación rotativa, poniendo en contacto las partículas con una solución aglomerante acuosa que tiene una viscosidad de por lo menos 30 centipoises y que contiene menos de 20 % en peso de agente aglomerante, continuando la agitación rotativa de las partículas húmedas resultantes hasta que se aglomeran, secando las partículas aglomeradas húmedas resultantes a temperaturas de aproximadamente 20 a 150°C y recuperando partículas aglomeradas secas de peróxido de carbonato sódico con densidades en masa de 0,4 a 1 g/cc aproximadamente.

Las partículas de peróxido de carbonato sódico producidas según la invención, son suficientemente fuertes para resistir la trituración por los equipos de manipulación convencionales utilizados en la formulación de detergentes. Los aglomerados tienen densidades en masa comercialmente aceptables del orden de 0,4 a 1 g/cc aproximadamente y distribuciones del tamaño de partícula comercialmente aceptables que hacen que el producto sea compatible con otros ingredientes de la formulación detergente. El producto es de libre fluencia y, en consecuencia, se puede manipular fácilmente. El empleo de una solución aglomerante acuosa que tiene una viscosidad de por lo menos 30 centipoises y que contiene menos de 20 % en peso de agente aglomerante, mejora también la estabilidad en almace-

namiento del peróxido de carbonato sódico.

Para realizar la invención, como material de alimentación se emplean partículas finamente divididas de peróxido de carbonato sódico o una mezcla de peróxido de carbonato sódico y cantidades menores de otros materiales sólidos solubles en agua. Los materiales sólidos solubles en agua son aquellos materiales normalmente encontrados en formulaciones detergentes, tales como carbonato sódico, tripolifosfato sódico, sulfato sódico, agentes humectantes y similares.

El peróxido de carbonato sódico se puede obtener mediante cualquier proceso conocido de la técnica anterior. Estos procesos incluyen la cristalización en un licor madre con o sin disolventes inertes, y métodos que salifiquen de la solución el peróxido de carbonato sódico. El peróxido de carbonato sódico deberá estar seco de agua y deberá encontrarse finamente dividido, es decir, con un tamaño de partícula inferior a la malla 50 aproximadamente (tamiz USA normalizado) y preferiblemente con un tamaño de partícula inferior a la malla 100 aproximadamente. En el caso de que la alimentación cristalina sea húmeda o en el caso de que contenga partículas más grandes que las de malla 50 aproximadamente, el peróxido de carbonato sódico se conforma en grandes grumos durante la aglomeración lo cual no es comercialmente aceptable. Las partículas de peróxido de carbonato sódico empleadas en esta invención o bien se producen comercialmente en forma de un polvo o bien se pueden obtener molturando material granular al tamaño apropiado. Mediante el empleo de partículas de este tamaño finamente dividido se produce un producto aglomerado que tiene densidades en masa disminuidas y distribuciones del tamaño de partícula claramente estrechas.

La alimentación de peróxido de carbonato sódico se añade continuamente a un tambor rotativo o a un disco rotativo. El aparato puede estar equipado con tabiques con el fin de evitar que el material se adhiera a la superficie del tambor o disco. El término "agitación rotativa" intenta cubrir los movimientos de tamboreo, rodadura o rotación impartidos a las partículas por el movimiento del tambor o disco. El equipo preferido es un disco rotativo, tal como un disco Dravo-Lurgi fabricado por Dravo Company. Cuando el peróxido de carbonato sódico se encuentra en agitación rotativa, se pone en contacto con la solución aglomerante acuosa. El método de contacto preferido es por pulverización de la solución acuosa sobre las partículas en movimiento.

Los agentes aglomerantes empleados en esta invención deben formar soluciones viscosas que tengan como mínimo 30 centipoises en menos de un 20 % en peso de concentración. Los agentes aglomerantes deberán ser también: (a) fácilmente solubles en agua y soluciones alcalinas; (b) neutros o alcalinos en solución; (c) no higroscópicos o esencialmente no higroscópicos; (d) de bajo contenido en metales de transición; y (e) inertes con respecto al peróxido de carbonato sódico. Los agentes aglomerantes que satisfacen los criterios principales así como los secundarios, pueden ser elegidos entre un gran número de materiales. Los siguientes materiales constituyen ejemplos de agentes aglomerantes útiles: sales de carboximetilcelulosa, tal como carboximetilcelulosa sódica; interpolímero de metilviniléter y anhídrido maléico e interpolímero reticulado o esterificado de metilviniléter y anhídrido maléico; polivinilpirrolidona y polivinilpirrolidona reticulada, o monómeros de polivinilpirrolidona; goma de guar y goma de guar

reticulada o sustituida; y carboxipolimetilenos. Los agentes aglomerantes preferidos son carboximetilcelulosa sódica, interpolímero de metilviniléter y anhídrido maléico, polivinilpirrolidona, goma de guar y carboxipolimetileno.

5 La solución acuosa que contiene el agente aglomerante tiene una viscosidad de como mínimo 30 centipoises y con preferencia entre 30 y 200 centipoises aproximadamente y más preferiblemente entre 55 y 85 centipoises aproximadamente. Se ha encontrado que estas viscosidades son suficientes para producir productos aglomerados que tienen una consistencia homogénea en tamaño de partículas así como partículas aglomeradas que no se rompen fácilmente. Deberán evitarse las soluciones aglomerantes que tengan una viscosidad inferior a unos 30 centipoises, para evitar grandes fluctuaciones en los tamaños de partícula. Estas bajas viscosidades producen generalmente partículas con una amplia e inconsistente distribución del tamaño de partícula (malla -10+100), segregando cuando se encuentran en almacenamiento. Las soluciones aglomerantes que tienen viscosidades superiores a 200 centipoises se pueden emplear incluso aunque no sean preferibles. Estas soluciones de alta viscosidad son con frecuencia difíciles de producir, mantener, manipular y pulverizar sobre las partículas rotativas.

15 La viscosidad de la solución aglomerante deberá obtenerse para bajas concentraciones de agente aglomerante. Las concentraciones de agente aglomerante son inferiores al 20 % en peso, con preferencia inferiores a un 5 % en peso y más preferiblemente inferiores a un 2 % en peso, con el fin de producir las viscosidades deseadas. Estas bajas concentraciones de agente aglomerante son necesarias para evitar la dilución del peróxido de carbonato sódico en el producto final. Esta di-

lución debería rebajar el contenido en oxígeno activo en el producto aglomerado y seco. Estas bajas concentraciones de agente aglomerante se prefieren también a causa de que parecen incrementar la estabilidad del peróxido de carbonato sódico en el producto final.

La cantidad de solución aglomerante acuosa que se pone en contacto con el peróxido de carbonato sódico, variará en función de factores tales como la cantidad de peróxido de carbonato sódico, viscosidad de la solución y cantidad de agente aglomerante presente en la solución. En general, es suficiente, para producir un producto aglomerado comercialmente aceptable, hasta un 3 % sobre una base en seco, del agente aglomerante o una cantidad correspondiente de 5 a 20 % en peso de solución aglomerante acuosa, con respecto al peróxido de carbonato sódico.

La solución aglomerante acuosa que se pone en contacto con las partículas rotativas, deberá tener una temperatura de unos 10 a 70°C, con preferencia de 20 a 35°C aproximadamente. Se prefieren las temperaturas inferiores a las superiores puesto que estas últimas disminuyen generalmente las viscosidades de la solución a niveles inaceptables. El peróxido de carbonato sódico que se encuentra bajo agitación rotativa puede calentarse también, si bien son satisfactorias el empleo de temperaturas ambiente.

Tras el contacto de las partículas de peróxido de carbonato sódico, agitadas, en rotación, con la solución aglomerante acuosa, las partículas individuales comienzan a aglomerarse.

La aglomeración continúa para incrementar de tamaño, sacándose los aglomerados del aparato aglomerante una vez que

aquellos han alcanzado el tamaño deseado. El tamaño deseado del producto aglomerado es de malla 16 a 50 aproximadamente. La cantidad de agente aglomerante que permanece en el producto final es de 0,01 a 3 % en peso aproximadamente.

5 Los aglomerados húmedos, después de extraerse de la zona de aglomeración, se secan para separar el agua libre que está presente. La etapa de secado se puede efectuar dejando reposar los aglomerados a temperatura ambiente, es decir alrededor de 20°C, o con preferencia calentando los aglomerados a 10 temperaturas moderadas, es decir de hasta unos 150°C. Alternativamente, los aglomerados se pueden secar mediante secado en vacío. La condición preferida para el secado consiste en un calentamiento moderado de los aglomerados a temperaturas suficientemente altas para secar el agua en exceso, pero suficientemente 15 bajas para evitar la pérdida de oxígeno activo del peróxido de carbonato sódico aglomerado. En consecuencia, la temperatura de secado más preferida es la de unos 60°C. Se puede emplear cualquier aparato para secar los aglomerados. Un 20 aparato conveniente para el secado es un secador de lecho fluido en donde las partículas están soportadas sobre una corriente que fluye ascendentemente de aire caliente seco u otro gas de secado.

25 Los productos de peróxido de carbonato sódico obtenidos según la invención son composiciones fuertes, estables y de libre fluencia, que contienen de 0,01 a 3 % en peso de agente aglomerante y que poseen densidades en masa de 0,4 a 1 g/cc aproximadamente, con preferencia de 0,8 a 1 g/cc aproximadamente; y por lo menos el 70 % del mismo tienen tamaños de partícula del orden de malla 16 a 50 aproximadamente.

30 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos,

en los cuales todos los tamaños de malla están basados en los tamaños de malla normalizados USA y todos los porcentajes son partes en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

5 Partículas de peróxido de carbonato sódico, que
tienen un contenido en oxígeno activo de 15 %, una densidad en
masa de 0,75 g/cc y un tamaño de 10 % de malla +140 y 75 % de
malla +325, se añaden continuamente sobre un disco Dravo-Lurgi
de 99 cm de diámetro que gira a 19 rpm y está inclinado en 48°.
10 Las partículas en tamboreo sobre el disco se pulverizan enton-
ces con una solución aglomerante acuosa en una relación en pe-
so de 1 a 7 de solución aglomerante a partículas alimentadas
respectivamente. A medida que la solución aglomerante se pul-
veriza sobre las partículas en tamboreo, estas últimas comien-
zan a aglomerarse. Las partículas de peróxido de carbonato só-
15 dico aglomeradas, húmedas, continúan creciendo hasta que al-
canzan el tamaño en donde son capaces de desprenderse del
disco rotativo. Las partículas finas de malla -100 se separan
para su reciclo. Las partículas desprendidas se secan en un
20 lecho fluido mantenido a 55°C durante un tiempo de residencia
medio de 7 minutos. Las partículas secas se analizan con res-
pecto al contenido en oxígeno activo, densidad en masa, tamaño
de partícula, fragilidad y estabilidad a los cinco días.
Los resultados del análisis y constitución de la solución
25 aglomerante, se indican en la Tabla I. Se realizaron tres ex-
perimentos utilizando varios agentes aglomerantes a diversas
concentraciones. El ensayo de fragilidad es una medida de la
resistencia de las partículas secas y se efectúa como sigue:
Se tamiza una muestra de las partículas y se colocan 100 g de
30 la fracción de malla -10 +100 sobre un tamiz de malla 100 en

un sacudidor de tamiz RO-TAP[®]. En el tamiz de malla 100 se colocan tres bolas de caucho de 3,5 cm de diámetro, cada una de ellas con un peso de 28 g, se tapa y se pone en movimiento el sacudidor de tamiz RO-TAP[®] durante 15 minutos. La fracción que pasa a través del tamiz de malla -100 en comparación al peso de la muestra, se registra como porcentaje de fragilidad. Cuanto más pequeño sea el porcentaje de fragilidad, más resistente será la muestra a la rotura. Los valores de fragilidad de 11 % o menos son considerados bajos y aceptables.

El ensayo de estabilidad a los cinco días se efectúa del modo siguiente: Se coloca una muestra de 1 g en un matríz Erlenmeyer de boca ancha, de 250 ml, limpio y seco, y se cubre con papel Kraft recubierto de polietileno el cual se sella alrededor de los bordes del matríz. El matríz sellado se coloca en una atmósfera controlada a $49 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $90 \pm 2\%$ durante cinco días. La pérdida de oxígeno activo después de cinco días, se determina por valoración con sulfato amonio-cérico hasta un punto final de ferroina. La proporción del contenido en oxígeno activo que permanece con respecto al contenido en oxígeno activo original de la muestra se registra como porcentaje de estabilidad. Los valores de estabilidad superiores al 70 % se consideran necesarios para que el producto tenga una estabilidad en almacenamiento aceptable.

EJEMPLO 2

Las partículas de peróxido de carbonato sódico aglomeradas, producidas en el experimento inventivo 1 y en el experimento comparativo B, según el ejemplo 1, se añaden a formulaciones detergentes de lavado, disponibles en el comercio, para determinar la estabilidad a los cinco días de las parti-

5 culas. Las partículas aglomeradas se mezclan con detergentes a base de fosfatos y detergentes sin fosfatos, de modo que los detergentes mezclados contengan 1% en peso de partículas aglomeradas. Los resultados del ensayo de estabilidad a los cinco días, efectuado según el ejemplo 1, se indican en la Tabla II. Los detergentes mezclados que contienen peróxido de carbonato sódico aglomerado con carboximetilcelulosa, resultan ser unas eficaces composiciones de lavado que no segregan durante el almacenamiento.

10 La carboximetilcelulosa empleada en los ejemplos 1 y 2 como agente aglomerante, es Hercules [®] CMC-7MT identificada en la publicación de 1.971 de Hercules Inc. titulada "CMC-T". Este material (CMC-7MT) contiene 96% de carboximetilcelulosa, tiene un grado de sustitución de 0,7 aproximadamente, un grado de polimerización de 1.100 y un peso molecular de 250.000.

15 EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 con varias soluciones aglomerantes acuosas que tienen una viscosidad de por lo menos 30 centipoises y que contienen menos de 20% en peso de agente aglomerante. Las partículas secas son analizadas con respecto al contenido en oxígeno activo, densidad en masa, tamaño de partícula, fragilidad y estabilidad a los cinco días. En la Tabla III se resumen los resultados del análisis y la constitución de la solución aglomerante.

25 La carboximetilcelulosa empleada en el experimento 2 como agente aglomerante es Hercules [®] CMC-7H identificado en la publicación de 1.971 de Hercules Inc. titulada "Cellulose Gum." Este material (CMC-7H) contiene 96% de carboximetilcelulosa, tiene un grado de sustitución de 0,7 aproximadamente, un grado de polimerización de 3.200 y un peso molecular de 700.000. La

30

5 polivinilpirrolidona empleada en el experimento 3 como agente aglomerante es GAF Corp. PVP K-90 identificado en Encyclopedia of Chemical Technology, Volúmen 21, segunda edición, páginas 427 a 440, 1970. El carboxipolimetileno empleado en el experimento 4 como agente aglomerante es Carbopol [®] 941 de B. F. Goodrich. La goma guar empleada en el experimento 5 como agente aglomerante es Jaguar [®] A-20D de Stein, Hall and Co. Inc. El interpolímero de polivinilmetiléter y anhídrido maléico, empleado en el experimento 6, como agente aglomerante, es

10 Gantrez [®] AN-169 de GAF Corp.

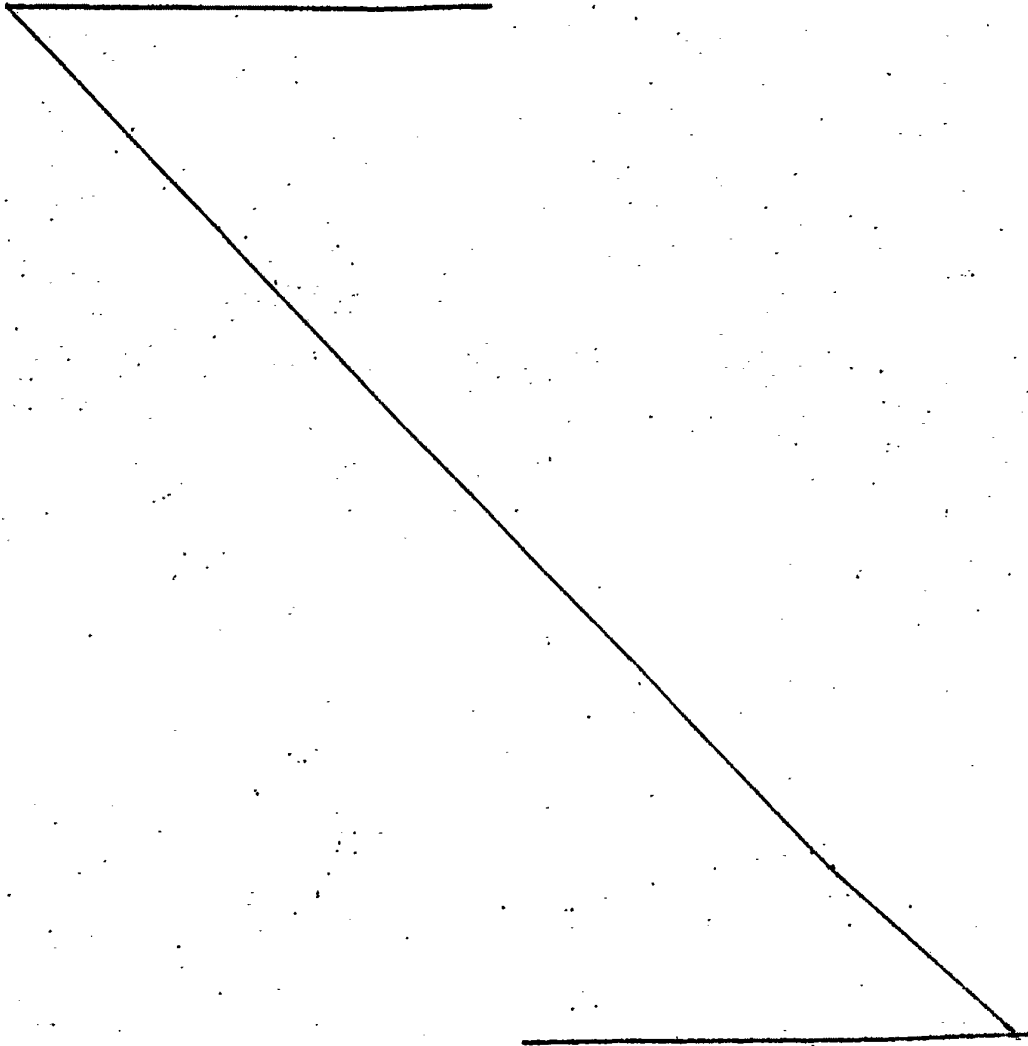


TABLA I

<u>Ejemplo 1</u>	<u>Agente aglomerante</u>	<u>% en peso en agua</u>	<u>Viscosidad en centipoises</u>	<u>% de oxígeno activo</u>	<u>Densidad en masa g/cc</u>
Experimento inventivo 1	Carboximetilcelulosa	1,72	65	15,0	0,80
Experimento comparativo A	Carboximetilcelulosa	1,46	25	15,0	0,90
Experimento comparativo B	Silicato sódico en una relación molar de 1,8 SiO ₂ /Na ₂ O	40,00	65	14,5	0,80
<u>Ejemplo 1</u>	<u>Estabilidad a los 5 días % de oxígeno activo que permanece</u>	<u>% de fragilidad</u>	<u>Distribución del tamaño de partícula Malla standard USA</u>		
			<u>-12+40</u>	<u>-40+100</u>	<u>+100</u>
Experimento inventivo 1	85	8	81	15	4,0
Experimento comparativo A	85	15	Grandes variaciones		
Experimento comparativo B	75	8	63	34	3,0

TABLA II

Estabilidad a los 5 días

<u>Agente aglomerante</u>	<u>Silicato sódico - Relación molar SiO₂/Na₂O, 1,8</u>	<u>Carboximetilcelulosa Viscosidad 65 centipoises</u>
<u>Basado en fosfato</u>		
Producto A	81	94
Producto B	68	92
Producto C	80	92
<u>No basado en fosfato</u>		
Producto D	77	93

TABLA III

Ejemplo 3	Agente aglomerante	% en peso en agua	Viscosidad en centipoises	% de oxígeno activo	Densidad en masa g/cc
Experimento inventivo 2	Carboximetilcelulosa	0,25	70	14,6	0,69
Experimento inventivo 3	Polivinilpirrolidona	4,48	64	14,7	0,66
Experimento inventivo 4	Carboxipolimetileno	0,32	76	14,4	0,68
Experimento inventivo 5	Goma Guar	0,33	75	14,7	0,65
Experimento inventivo 6	Interpolimero de polimetilviniléter y anhídrido maleico	0,31	82	14,7	0,70
Ejemplo 3	Estabilidad a los 5 días % de oxígeno activo que permanece	% de fragilidad	Distribución del tamaño de partícula malla standard USA		
			-12+40	-40+100	-100
Experimento inventivo 2	83	8	95	2	3
Experimento inventivo 3	87	10	76	15	9
Experimento inventivo 4	89	9	70	21	9
Experimento inventivo 5	74	10	78	11	11
Experimento inventivo 6	90	11	80	8	12

N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos patentes presentadas en Norteamérica con los números y fechas siguientes: No. 418.801 de 23 de noviembre de 1.973 y No. 514.529 de 15 de octubre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGLOMERADOS FUERTES, ESTABLES Y DE LIBRE FLUENCIA DE PEROXIDO DE CARBONATO SODICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar aglomerados fuertes, estables y de libre fluencia de peróxido de carbonato sódico, caracterizado porque comprende las etapas de:

someter a agitación rotativa partículas de peróxido de carbonato sódico;

poner en contacto las partículas rotativas con una solución aglomerante acuosa que tiene una viscosidad de por lo menos 30 centipoises y que contiene menos de 20 % en peso de agente aglomerante;

continuar la agitación rotativa de las partículas húmedas resultantes hasta que se aglomeran;

secar las partículas húmedas aglomeradas resultantes a temperaturas de 20 a 150°C; y

recuperar las partículas aglomeradas y secas de peróxido de carbonato sódico con una densidad en masa de 0,4 a 1 g/cc .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución aglomerante acuosa contiene menos de 5 % en peso de agente aglomerante y tiene una viscosidad comprendida entre 30 y 200 centipoises.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución aglomerante acuosa contiene 2% en peso de agente aglomerante y tiene una viscosidad comprendida entre 55 y 85 centipoises.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución aglomerante acuosa se pulveriza sobre las partículas de rotación de peróxido de carbonato sódico.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peróxido de carbonato sódico alimentado tiene un tamaño inferior a la malla 50.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos el 70 % de las partículas aglomeradas y secas tienen un tamaño de partícula de malla 16 a 50.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente aglomerante se elige de un material consistente en carboximetilcelulosa sódica, interpolímero de metilviniléter y anhídrido maleico, polivinilpirrolidona, goma Guar y carboxipolimetileno.

20 8.- Procedimiento para preparar aglomerados fuertes, estables y de libre fluencia de peróxido de carbonato sódico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 NOV. 1974

FMC CORPORATION.

... ..
p. Firmado L. Gaito Fernández

