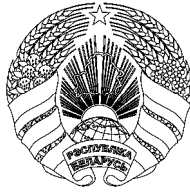


**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20466**

(13) **С1**

(46) **2016.10.30**

(51) МПК

C 11D 3/10 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
ДЛЯ МОЮЩИХ И ЧИСТЯЩИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ
СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ**

(21) Номер заявки: а 20130007

(22) 2013.01.03

(43) 2014.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Ещенко Людмила Семенов-
на; Сумич Андрей Иванович; Алек-
сеев Анатолий Дмитриевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение об-
разования "Белорусский государст-
венный технологический универ-
ситет" (ВУ)

(56) US 6262010 В1, 2001.

EP 0242138 В1, 1991.

СУМИЧ А.И. и др. Ресурсо- и энерго-
сберегающие технологии и оборудо-
вание, экологически безопасные техно-
логии. Материалы конференции. -
Ч. 2. - Минск, 2010. - С. 157-160.

GB 1012488, 1965.

GB 2315763 А, 1998.

GB 2315764 А, 1998.

WO 02/077141 А1.

WO 2005/007791 А1.

(57)

Способ получения гранулированного наполнителя для моющих и чистящих средств на основе сесквикарбоната натрия путем смешения кальцинированной соды и кислоты, **отличающийся** тем, что на кальцинированную соду при перемешивании напыляют водный раствор неорганической или органической кислоты, выбранной из группы, включающей соляную, серную, ортофосфорную, уксусную, щавелевую, пропионовую и лимонную кислоты, при мольном соотношении соды и кислоты, равном (2-10):1, и мольном соотношении воды и соды, равном (0,5-5,0):1,0.

Изобретение относится к области технологии синтетических моющих средств (СМС), а именно к "сухим" способам получения наполнителя для моющих средств бытового назначения.

Одним из перспективных направлений развития технологии порошкообразных моющих средств является разработка "сухих" способов их получения, основывающихся на смешении химически активных по отношению друг к другу жидких и порошкообразных компонентов. Наряду с этим, в связи с острой мировой проблемой фосфатов, решается ряд задач, связанных с разработкой мало- и бесфосфатных наполнителей и моющих средств на их основе. В этом отношении интерес представляют наполнители на основе сесквикарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который обладает ранозаживляющим, положительным дерматологическим, противоаллергенным действием, способностью очищать водоемы и восстанавливать их нормальную жизнедеятельность, повышать моющее действие поверхностно-активных веществ (ПАВ).

ВУ 20466 С1 2016.10.30

ВУ 20466 С1 2016.10.30

В патенте [1] рассмотрен состав и способ получения бесфосфатной моющей композиции на основе сесквикарбоната натрия, который включает 3 стадии: 1) смешение карбоната, гидрокарбоната натрия, додецилбензолсульфоната натрия, алкилбензолсульфоната аммония, алкилбензолсульфоната натрия, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, натриевые соли малеиновой, акриловой кислот с последующим увлажнением смеси; 2) приготовление пасты из этоксилированных $C_{10} - C_{16}$ жирных спиртов, этоксилированных предельных спиртов, диэтаноламидов жирных кислот (кокосовое масло) и жидкого стекла; 3) смешение пасты со смесью, полученной на первой стадии процесса.

Недостатками способа являются: 1) многостадийность процесса получения моющей композиции; 2) многокомпонентность моющей композиции, что снижает содержание сесквикарбоната натрия в конечном продукте.

В патенте [2] предлагается получать наполнитель для стиральных порошков, содержащий сесквикарбонат и слоистый силикат натрия в массовом соотношении (65,0-95,0):(35,0-5,5). Наполнитель синтезируют реакцией взаимодействия водных растворов гидрокарбоната натрия и жидкого стекла в гидротермальных условиях при 125-150 °С, протекающей в автоклаве, и последующей сушкой образовавшейся суспензии. Недостатки способа: 1) высокие энергозатраты при получении наполнителя, обусловленные проведением процесса в гидротермальных условиях и сушкой образующейся суспензии; 2) многостадийность процесса получения; 3) необходимость в специальном оборудовании для синтеза под давлением (автоклавы).

Наиболее близок к заявляемому способу патент [3], в котором предложен состав и способ получения гранулированного наполнителя моющих средств из двух составляющих частей: одна - с неионогенным ПАВ, а другая - с нейтральным ПАВ. Наполнитель с неионогенным ПАВ получают путем смешения ПАВ, кальцинированной соды и твердых водорастворимых ди-, три- и поликарбоновых кислот, в частности лимонной кислоты, в высокоскоростном смесителе с последующим увлажнением смеси при молярных соотношениях сода/кислота = (6,0-25,0):1,0, вода/сода = (0,4-1,5):1,0. При добавлении воды к сухой смеси соды и лимонной кислоты происходит растворение последней в воде и последующая нейтрализация ее содой, в результате которой образуется цитрат и гидрокарбонат натрия, кристаллизующийся с содой и водой в виде сесквикарбоната натрия:

$3Na_2CO_3 + H_3(C_6H_5O_7) + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O + Na_3(C_6H_5O_7) + CO_2$. Как следует из уравнения реакции, приводимого в патенте, а также применяемого диапазона молярного соотношения сода/кислота, авторы используют избыток соды по отношению к кислоте с целью снижения слеживаемости образующегося продукта. В изобретении также отмечается, что возможно образование влажного наполнителя и потому предложено осуществлять его сушку в кипящем слое.

Недостатками данного способа получения являются:

1) применение при получении наполнителя с неионогенным ПАВ твердых кислот требует отдельной подачи воды и твердой кислоты, которая при растворении в воде может неравномерно распределяться на твердой поверхности кальцинированной соды, вследствие чего состав образующихся продуктов будет существенно отличаться. Кроме этого, использование только твердых кислот сужает спектр применяемых кислот и, следовательно, моющих композиций на их основе;

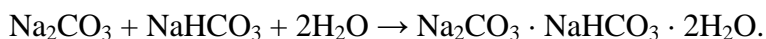
2) необходимость стадии сушки в кипящем слое, что обуславливает пылеунос и последующую очистку газообразной фазы;

3) низкий выход сесквикарбоната натрия, связанный с использованием избытка соды в 2-8,3 раза по отношению к стехиометрическому количеству кислоты.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в нейтрализации части соды неорганической или органической кислотой до образования гидрокарбоната натрия, который при взаимодействии с кальцинированной содой и водой образует кристаллогидрат сесквикарбоната натрия согласно следующим уравнениям реакции:

ВУ 20466 С1 2016.10.30

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H-X} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaX}$, где X - анион соляной, серной, ортофосфорной кислот или уксусной, пропионовой, щавелевой и лимонной кислот.



При этом в заявляемом способе при заданных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H-X}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{O}$ выход сесквикарбоната натрия в зависимости от природы кислоты достигает 70-100 %, что обеспечивает его высокое содержание в моющей композиции. Продуктом взаимодействия кальцинированной соды и протонсодержащего реагента является сухой гранулированный порошок, представляющий собой карбонатную фазу, которая включает сесквикарбонат натрия, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также натриевую соль применяемой кислоты. Полученный продукт может быть использован как основа для приготовления чистящих и моющих средств.

Поставленная задача достигается тем, что в предлагаемом способе гранулированный наполнитель для моющих и чистящих средств на основе сесквикарбоната натрия получают путем смешения кальцинированной соды и кислоты. При этом на кальцинированную соду при перемешивании напыляют водный раствор неорганической или органической кислоты, выбранной из группы, включающей соляную, серную, ортофосфорную, уксусную, щавелевую, пропионовую и лимонную кислоты, при мольном соотношении соды и кислоты, равном (2-10):1, и мольном соотношении воды и соды, равном (0,5-5,0):1,0.

Отличительные признаки данного способа:

1. Природа кислоты и ее агрегатное состояние. Использование водных растворов кислот позволяет равномерно распределять раствор кислоты по поверхности кальцинированной соды, избегая при этом ее локальных пересыщений. Выбор типа кислоты обусловлен целевым назначением моющего средства и ролью входящих в его состав производных протонсодержащих соединений. Так, применяя соляную кислоту, получают наполнитель, содержащий помимо сесквикарбоната натрия хлорид натрия, который играет роль электролита в составах бытовых моющих средств. Использование серной кислоты позволяет получить наполнитель, содержащий сульфат натрия - электролит и добавка, уменьшающая слеживаемость моющих средств. Фосфаты натрия, образующиеся при напылении раствора ортофосфорной кислоты на кальцинированную соду, снижают жесткость воды, повышают моющее действие ПАВ в составах технических моющих средств. Соли моно-, ди-, трикарбонных кислот обладают поверхностно-активными свойствами, комплексообразующей способностью и потому позволяют снизить или полностью исключить дополнительное введение в состав моющего средства ПАВ и веществ, устраняющих общую жесткость воды.

2. Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{HX} = (2-10):1$, где X - анион соляной, серной, ортофосфорной кислот или уксусной, щавелевой, пропионовой, лимонной кислот. При молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{HX}$, меньших, чем 2:1, т.е. при избытке кислоты, в составе наполнителя снижается содержание сесквикарбоната натрия и увеличивается массовая доля соли соответствующей кислоты. При молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{HX}$ выше 10:1, когда избыток кальцинированной соды составляет 1,5-2,0 раза выше стехиометрического ее количества, выход $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уменьшается, а доля непрореагировавшей соды увеличивается.

3. Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = (0,5-5,0):1,0$. Данное соотношение регулируется массовым содержанием воды в растворе кислоты. При молярных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$, меньших 0,5:1,0, снижается общее содержание воды в системе и, следовательно, выход сесквикарбоната натрия. Увеличение молярного соотношения свыше $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5,0:1,0$ обуславливает наличие несвязанной свободной воды и, вследствие этого, необходимость дополнительной стадии сушки продукта.

Преимущества способа:

1. Способ позволяет получить наполнитель с преобладающим содержанием сесквикарбоната натрия, что дает возможность разрабатывать составы безаллергенных моющих средств. Кроме этого, высокое содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствует улучшению ряда физико-технических свойств продукта, в частности, позволяет уменьшить насыпную плотность, увеличить гигроскопическую точку и, следовательно, снизить слеживаемость моющей композиции.

2. Использование водных растворов разнообразных по составу органических и неорганических кислот позволяет расширить ассортимент моющих композиций.

3. Высокая степень превращения кальцинированной соды в сесквикарбонат натрия и возможность регулирования содержания $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в моющей композиции.

4. Отсутствие стадии сушки, что связано с переходом содержащейся в системе свободной воды в химически связанную и кристаллогидратную.

Изобретение поясняется примерами получения в лабораторных условиях наполнителей моющих средств на основе сесквикарбоната натрия.

Примеры 1-3.

В блендер помещают кальцинированную соду и при постоянном перемешивании напыляют раствор соляной кислоты при следующих молярных соотношениях: сода/кислота = 2:1 и вода/сода = 5,5:1,0. Реакционная смесь разогревается и образуется суспензия, которую после охлаждения до 20 °С фильтруют и твердую фазу высушивают. Согласно рентгенофазовому анализу осадок представляет собой 100 %-ный сесквикарбонат натрия.

Для получения сухого продукта (пример 2), исключая стадии фильтрации и сушки, снижают молярное соотношение вода/сода до 1,0:1,0. В результате образуется твердый порошкообразный продукт с содержанием сесквикарбоната натрия в карбонатной фазе 11,2 мас. %. Полученный наполнитель не слеживается. Гигроскопическая точка составляет 68,9 %, насыпная плотность - 0,88 г/см³, преобладающей является фракция с размером гранул 106-500 мкм (60 мас. %).

При молярном соотношении вода/сода 0,2:1,0 образуется наполнитель с низким содержанием сесквикарбоната натрия, равным 5,7 мас. % (пример 3), с высокой насыпной плотностью (0,95 г/см³), низкой гигроскопической точкой (62,8 %) и высокой долей (45,8 мас. %) фракции размером 63-106 мкм.

В данных примерах в качестве производной протонсодержащего реагента, содержащейся в составе наполнителя, является хлорид натрия.

Примеры 4-5.

Наполнитель получают, как в примерах 2, 3, с тем отличием, что вместо раствора соляной кислоты используют раствор ортофосфорной кислоты. При смешении кальцинированной соды с раствором данной кислоты при молярных соотношениях сода/кислота и вода/сода, равных 1,5:1,0 и 2,0:1,0 соответственно, получаем наполнитель с массовой долей в карбонатной фазе сесквикарбоната натрия 8,5 мас. % (пример 4). Насыпная плотность данной композиции составляет 0,92 г/см³, гигроскопическая точка - 67,8 %, преобладает фракция с размером гранул 106-500 мкм. Производной протонсодержащего реагента является смесь солей ортофосфорной кислоты формулой $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Увеличение молярного соотношения сода/кислота до 4,5:1,0 мало влияет на содержание сесквикарбоната натрия (пример 5). Как видно из табл. 1, при данных условиях массовая доля $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе карбонатной фазы находится на уровне 7,9 мас. %. Насыпная плотность наполнителя - 0,98 г/см³, гигроскопическая точка - 64,5 %, преобладающей является фракция с размером частиц 106-500 мкм. Соли ортофосфорной кислоты представлены $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Примеры 6-7.

Наполнитель получают, как в примерах 4-5, при молярных соотношениях сода/кислота и вода/сода, равных 4,5:1,0 и 4,0:1,0 соответственно. Содержание сесквикарбо-

ВУ 20466 С1 2016.10.30

ната в составе карбонатной фазы равняется 85,2 мас. % (пример 6). Насыпная плотность составляет 0,90 г/см³, гигроскопическая точка 73 %, гранулы преимущественно имеют размер 106-1000 мкм. Фосфатсодержащую фазу образуют Na₂HPO₄ · 2H₂O, Na₂HPO₄ · 7H₂O.

В примере 7 наполнитель получают, как в примерах 4-6, при молярных соотношениях сода/кислота и вода/сода, равных 6,0:1,0 и 4,0:1,0 соответственно. При данных условиях удается достичь 100 %-ного выхода сесквикарбоната натрия, что обуславливает улучшение физико-технических свойств: увеличение гигроскопической точки до 92,5 %, снижение насыпной плотности до 0,89 г/см³. Продукт гранулирован, размер частиц преимущественно составляет 500-1000 мкм. Состав производной протонсодержащего реагента описывается формулой Na₃PO₄ · 12H₂O.

Примеры 8-9.

Наполнитель получают, как в примерах 4-7, при молярных соотношениях сода/кислота и вода/сода, равных 7,5:1,0 и 2,0:1,0 соответственно. Массовая доля сесквикарбоната натрия в составе карбонатной фазы равняется 61,7 мас. % (пример 8). Гигроскопическая точка - 62,5 %, насыпная плотность - 1,00 г/см³, размер гранул принадлежит интервалу 106-500 мкм.

При увеличении молярного соотношения сода/кислота до 10,5:1,0 наблюдается снижение содержания сесквикарбоната натрия до 46,6 мас. % (пример 9). Насыпная плотность составляет 0,79 г/см³, гигроскопическая точка - 62,7 %, преобладающий размер гранул - 106-500 мкм.

Другие примеры с использованием серной, уксусной, пропионовой, щавелевой, лимонной приведены в табл. 1, физико-технические свойства полученных композиций - в табл. 2.

Таблица 1

Примеры наполнителей для чистящих и моющих средств на основе сесквикарбоната натрия, полученных методом сухого смешения соды и протонных кислот

№ п/п	Кислота	Молярное соотношение Na ₂ CO ₃ : H-X	Молярное соотношение H ₂ O : Na ₂ CO ₃	Содержание сесквикарбоната натрия в карбонатной фазе, мас. %
1	Соляная ¹	2,0:1,0	5,5:1,0	100
2	Соляная	2,0:1,0	1,0:1,0	11,2
3	Соляная	2,0:1,0	0,2:1,0	5,7
4	Ортофосфорная	1,5:1,0	2,0:1,0	8,5
5	Ортофосфорная	4,5:1,0	2,0:1,0	7,9
6	«--«	4,5:1,0	4,0:1,0	85,2
7	«--«	6,0:1,0	4,0:1,0	100
8	«--«	7,5:1,0	2,0:1,0	61,7
9	«--«	10,5:1,0	2,0:1,0	46,6
10	Серная	3,0:1,0	0,5:1,0	47,6
11	CH ₃ COOH	2,0:1,0	2,5:1,0	32,5
12	CH ₃ CH ₂ COOH	2,0:1,0	1,0:1,0	33,3
13	HOOC-COOH	4,0:1,0	1,0:1,0	27,1
14	Лимонная	9,0:1,0	2,0:1,0	39,1

Примечания

1 - продуктом является суспензия, твердая фаза которой представляет 100 %-ный сесквикарбонат натрия;

ВУ 20466 С1 2016.10.30

Таблица 2

Физико-технические свойства наполнителей на основе сесквикарбоната натрия

При- мер №	Насып. плотн., г/см ³	Гигр. точка, %	Содержание фракции (мас. %) размером мкм					
			20-50	50-63	63-106	106-500	500-1000	более 1000
2	0,88	68,9	7,8	8,9	17,5	60,0	4,3	1,5
3	0,95	62,8	6,4	12,6	45,8	30,7	3,4	1,1
4	0,92	67,8	0	0	4,0	60,4	30,1	5,5
5	0,98	64,5	0	0,1	0,4	60,0	39,3	0,2
6	0,90	73,0	0	0,1	1,0	50,1	44,5	4,3
7	0,89	92,5	0	2,0	4,0	37,0	52,0	5,0
8	1,00	62,5	1,3	0,9	6,1	74,0	14,0	3,7
9	0,79	62,7	0	2,4	10,0	75,5	10,0	2,1
10	0,90	62,5	2,0	5,1	23,5	63,5	4,1	1,8
11	0,92	61,8	2,0	10,0	50,8	33,1	3,1	1,0
12	0,91	61,5	2,2	8,9	52,5	31,3	4,5	0,6
13	0,94	63,2	0,1	8,0	53,4	33,5	3,8	1,2
14	0,80	71,5	8,1	3,8	13,4	65,0	6,9	2,7

Источники информации:

1. Патент WO 02/077141 A1, МПК С 11D 1/86, 2002.
2. Патент WO 2005/007791 A1, МПК С 11D 11/04, 2005.
3. Патент US 6,262,010 B1, С 11D 17/00, 2001.