REF: Spa-61

441907
Int. Cl.: C01D

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

CONCEDIDA
2 DIC. 1976

SOLICITANTE: KAO SOAP CO., LTD.

RESIDENCIA: 1, 1-chome, Nihonbashi-Kayabacho,

Chuo-ku, TOKYO, Japón.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERCARBONATO SODICO O PERBORATO SODICO.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

POOR QUALITY

Se prepara percarbonato sódico o perborato sódico de gran volumen específico mezclando carbonato sódico o borato sódico, o una solución acuosa de los mismos, con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de un agente tensoactivo aniónico en una proporción superior a la concentración crítica para la formación de micelas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de percarbonato sódico o perborato sódico con buena fluidez y gran volumen específico.

Descripción de la técnica anterior

El perborato sódico ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) presenta excelente estabilidad y ha sido utilizado durante largo tiempo como agente blanqueador pulverulento en Europa y en América. Sin embargo, debido a que el efecto blanqueante de este compuesto es insuficiente a las temperaturas más bajas, en Japón, donde el lavado se realiza empleando agua fría, el perborato sódico no es muy adecuado como agente blanqueador y apenas es utilizado. El percarbonato sódico ($Na_2CO_3 \cdot 3/2H_2O_2$) presenta una mayor solubilidad en agua que el perborato sódico y tiene la ventaja de que se disuelve fácilmente en el agua fría. Por consiguiente, este agente blanqueador es ampliamente utilizado en Japón.

Una composición detergente blanqueadora convencional contiene un detergente en polvo al que se ha incorporado de 10 a 20 % en peso de percarbonato sódico o perborato sódico. Sin embargo, cuando este agente blanqueador se incorpora a un detergente, debido a las diferencias de volúmenes específicos, de formas y de tamaños de partícula de los dos componentes,

las sacudidas y las vibraciones que se producen durante el transporte hacen que el percarbonato sódico o el perborato sódico se concentren en la parte central del envase. Es decir, se produce un fenómeno de clasificación. Debido a este fenómeno de clasificación, la distribución del agente blanqueador en la composición detergente no resulta uniforme y no puede esperarse conseguir un efecto blanqueante uniforme del agente blanqueador. Además, estos peróxidos son defectuosos ya que su fluidez no es muy buena en estado de polvo y durante el almacenamiento se producen apelmazamientos fácilmente.

Antes de ahora se han propuesto diversos métodos como medio de reducir al mínimo o eliminar estas dificultades o inconvenientes. Por ejemplo, puede mencionarse un método que consiste en mezclar con agua un peróxido, como el percarbonato sódico, y granular y secar la mezcla; un método que consiste en agitar y fluidifcar un peróxido en un disolvente orgánico inerte como tetracloruro de carbono y secar el peróxido así tratado; un método que consiste en utilizar cloruro sódico como núcleo durante la precipitación del peróxido y un método que consiste en agregar agua a un peróxido fundido, agitar la mezcla, incorporar un polvo del mismo peróxido a la mezcla agitada y enfriar la mezcla con agitación. Sin embargo, de acuerdo con estos métodos conocidos es imposible obtener un agente blanqueador pulverulento con excelente fluidez y gran volumen específico.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Hemos descubierto un procedimiento para la preparación de percarbonato sódico o de perborato sódico de gran volumen específico, que resuelve los defectos e inconvenientes citados implicados en las técnicas convencionales. La inven-

ción proporciona un percarbonato sódico o un perborato sódico de gran volumen específico, que fluye libremente y que pueden ser incorporadas establemente a una composición detergente en polvo sin producir ninguna reducción de las propiedades de retención de la concentración del oxígeno activo del percarbonato sódico o del perborato sódico y al mismo tiempo evitando la clasificación del peróxido en la composición detergente pulverulenta. Más específicamente, de acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de percarbonato sódico o perborato sódico de gran volumen específico, que consiste en mezclar carbonato sódico o borato sódico, o una solución acuosa de cualquiera de ellos, con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en presencia de un agente tensoactivo aniónico que está presente en una proporción superior a la concentración crítica de dicho agente para la formación de micelas, con lo que precipita percarbonato sódico o perborato sódico de gran volumen específico.

En esta invención, es crítico emplear un agente tensoactivo aniónico, presente en una proporción superior a su concentración crítica para la formación de micelas. Otros tipos de agentes tensoactivos como los no iónicos, catiónicos y anfóteros, son ineficaces para formar un producto de gran volumen específico. También es crítico que la cantidad de agente tensoactivo aniónico sobrepase a su concentración crítica para la formación de micelas. Si la cantidad de agente tensoactivo aniónico es inferior a la concentración crítica para la formación de micelas, no puede obtenerse un producto con un volumen específico suficientemente alto. La concentración crítica mencionada para la formación de micelas ha sido ex-

plicada por M.L. Corrin y William D. Harkins, Journal of American Chemical Society, vol. 69 (1947), pág. 683.

Como agente tensoactivo aniónico que puede utilizarse en esta invención podemos mencionar, por ejemplo, los jabones, los sulfatos de alcoholes superiores, los alquilsulfonatos, los alquildisulfonatos, las sales de ácidos grasos sulfatados, los polioxietilen-alquil-éter-sulfatos, las sales de sulfatos alquilolados de amidas de ácidos grasos superiores, sulfonatos alquilados de amidas de ácidos grasos superiores, alquilbencenosulfonatos, alquilfenolsulfonatos, alquilnaftalensulfonatos, alquildifenilsulfonatos y similares.

Los objetivos de esta invención pueden alcanzarse siempre que la concentración del agente tensoactivo aniónico sea superior a su concentración crítica para la formación de micelas. Sin embargo, por razones de solubilidad no se prefiere una concentración demasiado elevada del agente tensoactivo aniónico. En general, el agente tensoactivo se utiliza a una concentración inferior al 5 % en peso, calculada sobre el peso de la mezcla de reacción completa.

Los agentes tensoactivos aniónicos son los jabones solubles en agua, v.g. las sales de sodio, potasio, amonio y alquilolamonio de ácidos grasos superiores o las sales de resina que contienen alrededor de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, como las sales sódicas y potásicas de las mezclas de ácidos grasos derivadas del aceite de coco y del sebo. Los agentes tensoactivos aniónicos también contienen detergentes sintéticos sulfatados y sulfonatados, solubles en agua, con un radical alquilo de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente alrededor de 12 a 22 átomos de carbono y un radical seleccionado entre el grupo

formado por radicales ésteres ácido sulfónico y ácido sulfúrico en su estructura molecular. El término alquilo incluye la porción alquílica de los radicales acilo superiores. Son ejemplos de agentes tensoactivos aniónicos sulfonatados los sulfonatos alquil-aromáticos tal como alquilbencenosulfonatos, alquilfenolsulfonatos y alquilnaftalensulfonatos donde el grupo alquilo contiene de 8 a 18 átomos de carbono; los olefinsulfonatos, los hidroxialcanosulfonatos y sus mezclas obtenidos a partir de olefinas de 8 a 25 y preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono; los alquilsulfonatos y disulfonatos del grupo alquilo de 10 a 20 átomos de carbono; y las sales de ácidos grasos superiores de 8 a 20 átomos de carbono esterificados con ácido isetiónico. Son ejemplos de agentes tensoactivos aniónicos sulfatados los sulfatos de alcoholes superiores de 8 a 18 átomos de carbono como laurilsulfato sódico y sulfato de sodio y alcohol del sebo; los sulfatos de monoglicéridos o diglicéridos de ácidos grasos superiores (C_{10}-C_{18}); los polioxietilen-alquil-éter-sulfatos de 1 a 6 moles de óxido de etileno y donde el grupo alquilo contiene de 8 a 18 átomos de carbono; polioxietilen-alquilfenol-éter-sulfatos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y donde el grupo alquilo contiene de 8 a 12 átomos de carbono; y los sulfatos de alcanolamidas de ácidos grasos superiores de 12 a 18 átomos de carbono, como la sal sódica del semiéster sulfúrico de la etanolamida láurica.

El agente tensoactivo aniónico puede ser agregado a una solución acuosa de carbonato sódico o de borato sódico o a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Además, el orden de mezcla o adición es opcional en esta invención. Más específicamente, puede obtenerse un percarbonato sódico o un

perborato sódico de gran volumen específico de forma similar por (1) adición del agente tensoactivo a una solución acuosa de carbonato sódico o borato sódico y, o bien (a) añadir la solución resultante sobre una solución acuosa de peróxido de hidrógeno o (b) añadir la solución acuosa de peróxido de hidrógeno sobre la solución antes mencionada o (2) adición del agente tensoactivo al peróxido de hidrógeno acuoso y, o bien (a) añadir la solución resultante a una solución acuosa de carbonato sódico o borato sódico o (b) añadir una solución acuosa de carbonato sódico o borato sódico sobre la solución de peróxido de hidrógeno antes mencionada. En esta invención se emplea de 15 a 70 % en peso de solución acuosa de carbonato sódico y de 10 a 100 % en peso de solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Alternativamente, se utiliza de 1 a 70 % en peso de solución acuosa de borato sódico y de 5 a 100 % en peso de solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Cuando el carbonato sódico o el borato sódico no se disuelven totalmente, puede utilizarse la suspensión líquida. Además, de acuerdo con esta invención, el carbonato sódico o el borato sódico sólidos pueden ser agregados sobre una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenga un agente tensoactivo.

La temperatura de reacción no es crítica, siempre que las soluciones permanezcan en fase líquida.

Una temperatura de reacción comprendida entre 0 y 80°C es aceptable y se prefiere la temperatura ambiente (5 a 25°C).

El percarbonato sódico o el perborato sódico precipitan en forma cristalina solamente si se mezcla una solución acuosa de carbonato sódico o borato sódico con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Solamente puede obtenerse un producto de gran volumen específico en presencia de un agente

tensoactivo aniónico durante esta precipitación. El uso de percarbonato sódico es especialmente preferido en esta invención. En el caso de otros peróxidos, como el aducto de fosfato-peróxido de hidrógeno, incluso cuando se mezcla una solución acuosa de un fosfato con peróxido de hidrógeno acuoso no se forman cristales; más bien, se obtienen cristales concentrando la mezcla líquida resultante. En este caso, aunque haya un agente tensoactivo aniónico en el sistema, no se obtiene un peróxido de gran volumen específico.

El percarbonato sódico o el perborato sódico preparados por el metodo citado de esta invención tienen un volumen específico de 2,0 a 3,0 veces mayor que el del percarbonato sódico o el del borato sódico preparados por las técnicas convencionales (es decir, la densidad del producto de esta invención es de la mitad a un tercio de la densidad del producto convencional). De acuerdo con esta invención, el percarbonato sódico o el perborato sódico tienen un volumen específico de 5 a 10 cc/g. Otra ventaja es que, cuando el percarbonato sódico o el perborato sódico preparados de acuerdo con el procedimiento de esta invención se separan de las aguas madres y se secan, no adoptan una forma aglomerada masiva e incluso si accidentalmente se aglomeran, los aglomerados son muy frágiles y pueden ser fácilmente pulverizados. Además, aunque el producto de esta invención se almacene durante un largo tiempo, no se produce apelmazamiento apreciable y retiene una excelente fluidez.

Además, como el percarbonato sódico y el perborato sódico, preparados de acuerdo con el procedimiento de esta invención, se encuentran en un estado muy finamente dividido, cuando se mezclan con un detergente en polvo, se prefiere em-

plear un percarbonato sódico o un perborato sódico granulados, formados por granulación por extrusión o similares. Debido a que el producto granulado así formado tiene un volumen específico mayor que el percarbonato sódico o que el perborato sódico preparados por los métodos convencionales, pueden ser establemente incorporados a un detergente en polvo sin producir separación ni clasificación. Además, cuando el percarbonato sódico o el perborato sódico preparados de acuerdo con esta invención se mezclan con un detergente en polvo, tienen una estabilidad superior o por lo menos comparable a la estabilidad del producto preparado por métodos convencionales. En el proceso de granulación antes mencionado, el polvo de percarbonato sódico o de perborato sódico de esta invención se mezcla con 5 a 20 % en peso, calculado sobre el polvo, de agua y hasta 10 % en peso de un ligante como carboximetilcelulosa y otros convencionales y la mezcla se somete a granulación para obtener un gránulo con un tamaño de partícula de 0,5 a 5 mm.

Esta invención será descrita ahora con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, donde todas las referencias a "%" se dan en peso.

EJEMPLO 1

Se disuelven 318 g de carbonato sódico en 750 ml de una solución acuosa de un agente tensoactivo como se indica en la Tabla I, se añaden a la solución 460 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % y se agita la mezcla. Se enfría la solución y los cristales precipitados se recuperan por filtración, se calientan y se secan a vacío. Los volúmenes específicos del percarbonato sódico pulverulento así obtenido y de sus aglomerados preparados por granulación por extrusión,

así como la estabilidad en almacenamiento del producto granulado mezclado en un detergente en polvo, fueron medidos.

Método de granulación

El percarbonato sódico en polvo se mezcla con alrededor de 10 % en peso, calculado sobre el polvo, de una solución acuosa que contiene 3 % de carboximetilcelulosa y la mezcla se granula a través de un tamiz con un tamaño de malla de 1 mm, utilizando un granulador por extrusión (Eck Pelletor Modelo D-60 manufacturado por Fuji Powder Co.). El producto granulado se seca a 60°C durante una hora.

Ensayo de estabilidad en almacenamiento

Se mezclan 10 partes en peso del percarbonato sódico granulado con 90 partes en peso de un detergente en polvo comercial (manufacturado y vendido bajo el nombre comercial de "New Beads" por Kao Soap Co., con un volumen específico de 4,0 aproximadamente). En una caja de cartón se introducen 500 g de la mezcla y se almacena en una atmósfera de solución acuosa saturada de cloruro amónico (a una temperatura de 30°C y una humedad relativa del 80 %). Transcurridos 20 días, se mide la concentración de oxígeno disponible para determinar la relación residual del mismo, es decir, la cantidad de oxígeno disponible al final del ensayo dividida por la cantidad de oxígeno disponible al principio del ensayo y multiplicado por 100.

Los resultados se encuentran en la Tabla I.

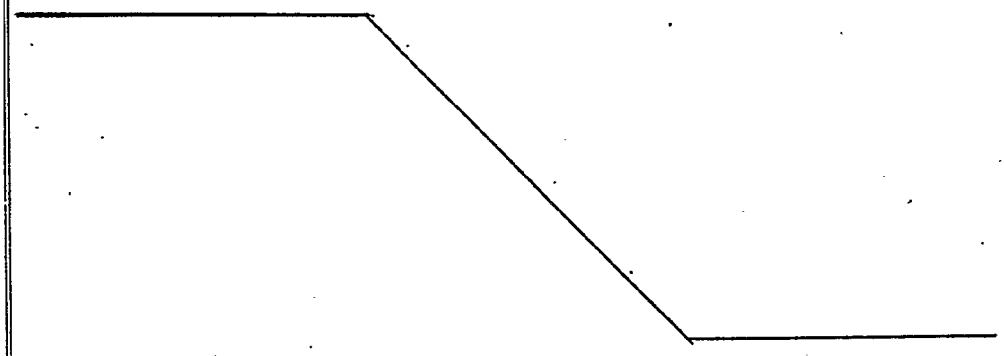

TABLA I

Operación núm.	Agente tensoactivo	Concentración (%)	Volumen específico (cc/g) producto pulverulento	Volumen específico (cc/g) producto granulado	Estabilidad, (relación residual efectiva de oxígeno, %)
1	no agregado	0	2,9	1,6	47
2	dodecilsulfato sódico	0,1	8,8	4,6	55
3	dodecilbencenosulfonato sódico	0,1	7,2	3,8	54
4	oleato sódico	0,1	7,4	3,9	49
5	dodecilsulfato sódico**	0,001	3,0	1,7	50
6	éter polioxietilenlaurílico (P = 9)	0,1	3,1	1,7	54
7	cloruro de alquildimetilbencilamonio*	0,5	3,0	1,6	46
8	alquildimetilbetaína*	0,1	4,4	2,1	55

* Mezcla de compuestos que difieren en el número del grupo alquilo dentro de los límites 12 a 14.

** El valor de la concentración crítica para la formación de micelas del dodecilsulfato sódico en la solución acuosa de carbonato sódico utilizada en este ejemplo es alrededor de 0,007 % calculado de acuerdo con la fórmula de Carrin-Harkina.

TABLA I

Operación núm.	Agente tensoactivo	Concentración (%)	Volumen específico (cc/g) producto pulverulento	Volumen específico (cc/g) producto granula
1	no agregado	0	2,9	1,6
2	dodecilsulfato sódico	0,1	8,8	4,6
3	dodecilbencenosulfonato sódico	0,1	7,2	3,8
4	oleato sódico	0,1	7,4	3,9
5	dodecilsulfato sódico**	0,001	3,0	1,7
6	éter polioxietilenlaurílico (P = 9)	0,1	3,1	1,7
7	cloruro de alquildimetilbencilamonio*	0,5	3,0	1,6
8	alquildimetilbetaína*	0,1	4,4	2,1

* Mezcla de compuestos que difieren en el número del grupo alquilo dentr

** El valor de la concentración crítica para la formación de micelas del sa de carbonato sódico utilizada en este ejemplo es alrededor de 0,007 Carrin-Harkina.

TABLA I

ı- ón	Volumen específico (cc/g) producto pulverulento	producto granulado	Estabilidad, (relación residual efectiva de oxígeno, %)
	2,9	1,6	47
	8,8	4,6	55
	7,2	3,8	54
	7,4	3,9	49
01	3,0	1,7	50
	3,1	1,7	54
	3,0	1,6	46
	4,4	2,1	55

ro del grupo alquilo dentro de los límites 12 a 14.

formación de micelas del dodecilsulfato sódico en la solución acuo
mplo es alrededor de 0,007 % calculado de acuerdo con la fórmula de

Como se deduce de los resultados anteriores, el percarbonato sódico preparado de acuerdo con el procedimiento de esta invención (Operaciones núms. 2 a 4) tiene un volumen específico alrededor de 2,5 a 3 veces mayor que el volumen específico del producto preparado por el método convencional. Pero cuando se emplea un agente tensoactivo no iónico, catiónito o anfótero (Operaciones núms. 6 a 8), no puede obtenerse un producto con un volumen específico tan alto. También se observa que, incluso cuando se emplea un agente tensoactivo aniónico, si su concentración es inferior a su concentración crítica para la formación de micelas (Operación nº 5), no puede obtenerse un producto con un elevado volumen específico.

Los productos granulados obtenidos en las Operaciones núms. 1 y 2 se mezclan con el detergente en polvo, se envasan las mezclas en cajas de cartón, las cajas de cartón se cargan en un vagón y se someten a un ensayo de transporte. Se observa una clasificación extrema en el caso del producto de la Operación nº 1 pero no se produce clasificación apreciable en el caso del producto de la Operación nº 2.

EJEMPLO 2

Una sal inorgánica de las citadas en la Tabla II se disuelve en 750 ml de una solución acuosa que contiene 0,1 % de dodecilsulfato sódico como agente tensoactivo, se añade a la solución peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % y se agita la mezcla. De esta forma se preparan varios peróxidos inorgánicos en la forma descrita en el Ejemplo 1 y el volumen específico y la estabilidad en almacenamiento de estos productos se determinan mediante el mismo ensayo descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

Operación núm.	Sal inorgánica	Agente tensoactivo	Cantidad (g) de sal inorgánica	Cantidad (g) de H_2O_2	Volumen específico (cc/g) producto pulverulento	Volumen específico (cc/g) producto granulado	Relación residual de oxígeno disponible (%)
1	carbonato sódico	no agregado	318	460	2,9	1,6	47
	idem	agregado	318	460	8,8	4,6	55
2	borato sódico	no agregado	177	180	3,9	2,0	100
	idem	agregado	177	180	5,3	2,7	100
3	pirofosfato sódico	no agregado	420	210	3,5	1,8	0
	idem	agregado	420	210	3,6	1,8	0
4	tripolifosfato sódico	no agregado	400	100	-	-	-
	idem	agregado	400	100	-	-	-

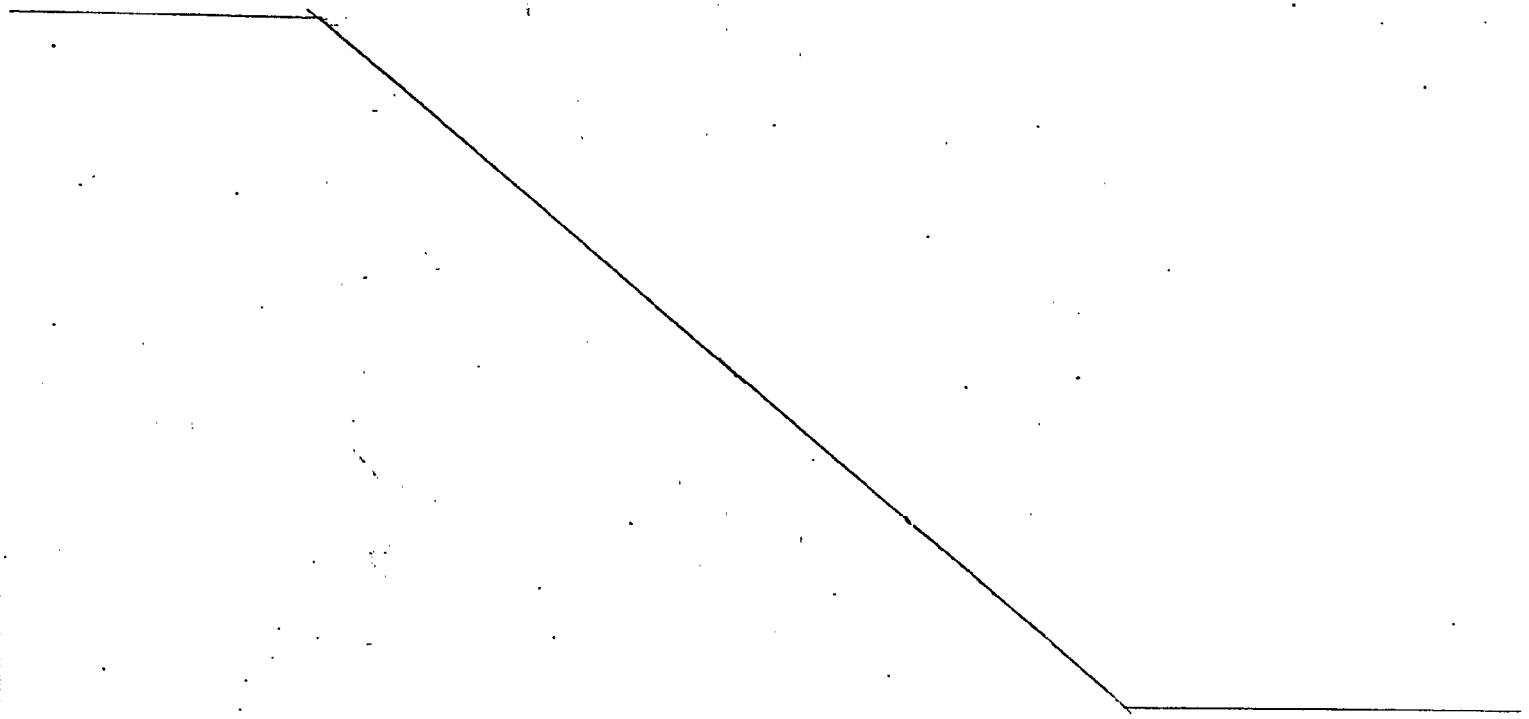

TABLA II

Operación núm.	Sal inorgánica	Agente tensoactivo	Cantidad (g) de sal inorgánica	Cantidad(g) de H_2O_2
1	carbonato sódico	no agregado	318	460
	idem	agregado	318	460
2	borato sódico	no agregado	177	180
	idem	agregado	177	180
3	pirofosfato sódico	no agregado	420	210
	idem	agregado	420	210
4	tripolifosfato sódico	no agregado	400	100
	idem	agregado	400	100

TABLA II

ivo	Cantidad (g) de sal inorgánica	Cantidad(g) de H_2O_2	Volumen específico (cc/g) producto pulverulento	Volumen específico (cc/g) producto granulado	Relación residual de oxígeno disponible (%)
	318	460	2,9	1,6	47
	318	460	8,8	4,6	55
	177	180	3,9	2,0	100
	177	180	5,3	2,7	100
	420	210	3,5	1,8	0
	420	210	3,6	1,8	0
	400	100	-	-	-
	400	100	-	-	-

De acuerdo con el procedimiento de esta invención (Operaciones núms. 1 y 2, que contienen agente tensoactivo "agregado"), se obtiene un peróxido en polvo con un gran volumen específico y buena fluidez pero, en la Operación nº 3, como el peróxido no precipitó como cristales, aun secando en un baño de agua a 100°C y pulverizando, no puede obtenerse un producto con gran volumen específico. En la Operación nº 4, aunque se trató de secar en un baño de agua, el secado no se produjo en grado suficiente y el producto estaba demasiado pulverizado no pudiendo ser medido el volumen específico.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de percarbonato sódico o perborato sódico, de gran volumen específico, que comprende las operaciones de: mezclar (1) carbonato sódico o borato sódico, o una solución acuosa de los mismos, con (2) una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, habiendo disuelto por lo menos en una de dichas soluciones un agente tensoactivo orgánico aniónico, soluble en agua y donde la concentración de agente tensoactivo en la mezcla es superior a la concentración crítica para la formación de micelas de dicho agente tensoactivo y es inferior a alrededor del 5 % en peso, calculado sobre el peso de la mezcla de reacción total, con lo que precipitan cristales de percarbonato sódico o perborato sódico de gran volumen específico y recuperar dichos cristales de la mezcla de reacción.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la solución (1) es una solución de carbonato sódico.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la

solución (1) es una solución de borato sódico.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, que incluye la operación de mezclar dichos cristales con una solución acuosa de un agente ligante compatible eficaz para ligar entre sí dichos cristales y después formar agregados de dichos cristales por granulación por extrusión.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente tensoactivo orgánico aniónico soluble en agua está seleccionado entre el grupo formado por jabones solubles en agua y agentes tensoactivos sulfatados o sulfonatados solubles en agua, con un radical alquilo de 8 a 26 átomos de carbono y con un radical ácido sulfónico o un radical éster de ácido sulfúrico en la molécula.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERCABONATO SODICO O PERBORATO SODICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presentememoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 Octubre 1.975
BERNARDO UNGRIA
p.p.