



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	1562	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	15-9-76		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	75 28193		15-9-75		Francia.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CIID		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERSALES MIXTAS.

71	SOLICITANTE (S)
	PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	25 boulevard de l'Amiral Bruix, 75116 Paris, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Louis Mesaros, de nacionalidad francesa, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de pre-
paración de persales mixtas, susceptibles de liberar en so-
lución agua oxigenada. Más especialmente, la invención se
5 refiere a un procedimiento de preparación de persales mix-
tas estables en seco en mezcla lixiviable. La invención se
refiere también a la utilización de dichas persales como
agentes oxidantes en las mezclas lixiviables.

10 La rarificación de los minerales de boro y las nor-
mas de contaminación cada vez más severas costringen a los fa-
bricantes de lejías a elegir un producto susceptible de sus-
tituir al perborato en los polvos para lavado.

El percarbonato sódico, $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ parece ser
este producto e incluso posee además la ventaja sobre el
perborato de disolverse más rápidamente en el agua.

15 Sin embargo, el percarbonato sódico presenta el in-
conveniente de ser mucho menos estable que el perborato. En
efecto, tanto durante su utilización para el lavado, en los
paquetes de polvos de lavar vendidos al detall como en los
silos o durante su transporte desde el fabricante hasta el
20 preparador de lejías, el percarbonato sódico experimenta
descomposición con una pérdida de oxígeno activo muy netamen-
te superior a la del perborato. La eliminación de las impure-
zas, como los metales pesados, que catalizan la reacción de
descomposición permite resolver el problema planteado por la
25 inestabilidad del percarbonato en todas las circunstancias
excepto en el caso de la estabilidad en mezclas lixiviables.
Mientras que el perborato pierde menos del 4 % de su oxígeno
activo al cabo de 4 meses de conservación a la temperatura
ambiente en las mezclas lixiviables, un percarbonato tan es-
30 table como el perborato en las demás circunstancias, pierde

1 por lo menos el 20 % de su oxígeno activo.

5 Se han propuesto numerosas soluciones para mejorar la estabilidad del percarbonato en mezcla lixiviable. Las patentes francesas núms. 73/27.523, 73/35.424, 73/03115 y 74/02642 de la sociedad Interrox describen la estabilización del percarbonato por revestimiento con polímeros orgánicos que aíslan el grano de percarbonato de los otros constituyentes de la lejía. El tratamiento de revestimiento según estas patentes Interrox se realiza sobre los granos de percarbonato secos y consiste en una pulverización de su superficie con una solución del agente de revestimiento seguida de secado.

10 En su patente francesa n°2.227.320, la firma Du Pont de Nemours propone otra solución que consiste en pulverizar una solución que contiene iones Mg^{++} sobre la mezcla lixiviable en polvo y después proceder a un secado antes de introducir en ella el percarbonato, y de esta manera las impurezas que catalizan la descomposición del percarbonato se encuentran revestidas por la magnesia producida por reacción entre los iones Mg^{++} y los constituyentes alcalinos de la lejía.

15 20 Todas estas soluciones presentan el inconveniente de ser extraordinariamente costosas y de aumentar de forma prohibitiva el precio de las mezclas lixiviables así estabilizadas.

25 Por lo tanto, existe la necesidad industrial de disponer de un procedimiento económico de preparación de agentes oxidantes susceptibles de sustituir al perborato en las mezclas lixiviables y que presenten una estabilidad en seco satisfactoria en estas últimas.

30 Esta invención responde a este objeto.

La firma solicitante no ha orientado sus investiga-

1 ciones ni a la estabilización del percarbonato sódico ya pre-
parado ni a la inhibición de los constituyentes de la mezcla
lixiviable distintos del percarbonato sino a la preparación
5 directa de agentes oxidantes constituídos por persales mix-
tas estables en seco en una mezcla lixiviable.

Esta invención proporciona un procedimiento de prepa-
ración de estas persales mixtas estables en seco en mezclas
lixiviables por adición de agua oxigenada de una concentra-
10 ción entre 60 y 80 % en peso y conteniendo ácido etilendiami-
notetraacético (EDTA) en una cantidad comprendida entre 0,6
y 1,8 % en peso con respecto al H_2O_2 al 100 %, a un carbona-
to sódico monohidratado o a un carbonato sódico hidratado
que contiene entre 75 y 90 % en peso de Na_2CO_3 , caracteriza-
do porque se agrega a la mezcla de reacción por lo menos un
15 compuesto seleccionado entre sulfato sódico, sulfato potási-
co, pirofosfato sódico, pirofosfato potásico, metasilicato
sódico, disilicato sódico, citrato sódico, glucoheptonato
sódico, perborato sódico, carbonato sódico anhidro, carbonato
potásico y carbonato mixto de sodio y potasio.

20 La proporción de compuesto a agregar a 100 partes en
peso del carbonato monohidratado o hidratado de partida es
función de la naturaleza química de dicho compuesto. Es evi-
dente que es necesario agregar una cantidad de dicho compues-
to suficiente para obtener una persal mixta con una estabili-
25 dad adecuada pero no es conveniente agregar demasiado por
consideraciones de precio de coste.

Una cantidad demasiado grande de dicho compuesto tam-
bién puede crear dificultades de realización, como ocurre,
por ejemplo, en el caso del glucoheptonato sódico. Igualmen-
30 te es necesario evitar reducir demasiado el título del produc-

to final en oxígeno activo.

1 Por lo tanto, las cantidades de dicho compuesto son, en partes en peso por cada 100 partes en peso del carbonato de partida, de 20 a 130 y preferiblemente de 40 a 70 para el sulfato sódico y el sulfato potásico de 4 a 30 y preferiblemente de 6 a 12 para el pirofosfato sódico y el pirofosfato potásico el metasilicato sódico, el disilicato sodico , el citrato sódico y el perborato sódico, de 1 a 10 y preferiblemente de 2 a 5 para el glucoheptonato sódico y de 10 a 50 y preferiblemente de 15 a 30 para el carbonato sódico anhidro, el carbonato potásico y el carbonato mixto de sodio y potasio

5 La adición de agua oxigenada se realiza a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C aproximadamente de preferencia entre 35 y 55°C, en un tiempo comprendido entre 15 minutos y 2 horas aproximadamente, mejor entre una hora y hora y media.

10 Dicho compuesto puede ser agregado en cualquier fase del procedimiento; antes de que haya comenzado la alimentación de agua oxigenada durante o después de la adición de agua oxigenada. En un modo de realización preferido el compuesto se añade después de adición de agua oxigenada sobre el carbonato.

15 Según una variante del procedimiento, se agrega entre 0,6 y 2% en peso de silicato magnésico a la mezcla de reacción.

20 Las persales mixtas preparadas de acuerdo con la invención se utilizan como agentes oxidantes en las mezclas lixiviables.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

30 Descripción del ensayo de estabilidad utilizado en los ejemplos:

Se pesan los diversos ingredientes de la fórmula (compo-

1 nentes del polvo detergente y persal mixta a ensayar) y se
homogeneiza la composición obtenida durante 2 a 3 minutos me-
diante una espátula.

5 La composición homogeneizada se transfiere a una caja
blanca de cartón contraencolada (contenido 150 cm³) que se
cierra mediante una cinta adhesiva.

Se pesa y se numera la caja.

En el momento seleccionado, se pesa de nuevo la caja.

10 El contenido de la caja se introduce en 1000 ml de
agua desionizada, a la temperatura ambiente, y la solución
obtenida se deja durante 20 minutos bajo agitación magnética.

Con agitación, se toma una cantidad de 50 ml de solu-
ción que se vierte en un vaso que contiene 100 ml de ácido
sulfúrico 1N y se valora manganométricamente con agitación
magnética mediante una solución de KMnO₄ 0,1N.

15 Se trata de la misma forma la composición inicial.

20 Comparando el tenor en oxígeno activo de la composi-
ción inicial y de la composición en el momento elegido, se
obtiene la pérdida de oxígeno activo después de corregir la
pérdida de aumento de peso del polvo durante el ensayo consi-
derado.

25 Las medidas se realizan cada vez para varias muestras
de la misma composición. El resultado indicado es el resultado
estadístico. Los ensayos de envejecimiento se han realizado
todos después de una estancia de un mes en estufa seca a 43°C.

EJEMPLO 1: testigo

30 Este ejemplo relativo a la preparación de una persal
a base de carbonato sódico y de silicato magnésico no consti-
tuye parte de la invención. Solamente se da a título compa-
rativo.

Se carga un mezclador de 1 m³ con 300 kg de carbonato

1 sódico monohidratado. Después de poner en marcha el aparato,
se agregan 4,6 kg de silicato magnésico y a lo largo de 115
5 minutos se añaden 180 kg de agua oxigenada al 68 % en peso
de H_2O_2 conteniendo 2,3 kg de EDTA. La temperatura de la ma-
sa de reacción permanece por debajo de $50^\circ C$.

El producto obtenido se seca en lecho fluidificado.

El producto final da un contenido de oxígeno acti-
vo del 14,1 %.

Su diámetro medio es $\phi_M = 375$ micras.

10 Su densidad aparente sin comprimir es $d_a = 0,850$ g/cm³.

EJEMPLO 2

15 En un mezclador se cargan 315 g de sulfato sódico
anhidro y 250 g de carbonato sódico monohidratado. A lo lar-
go de 30 minutos se añaden 146,5 g de una solución de peróxi-
do de hidrógeno que contiene 1,9 g de EDTA. La temperatura
del polvo, húmedo al final de la operación, es de $30^\circ C$. A
continuación el producto se seca al aire.

20 Se obtienen 634 g de un producto que contiene 7,68 %
de oxígeno activo, constituido por granos con un diámetro me-
dio $\phi_M = 430$ micras y con una densidad aparente sin compri-
mir $d_a = 0,785$ g/cm³.

EJEMPLO 3

25 En un mezclador se cargan 11,8 g de pirofosfato sódico,
 $Na_2H_2P_2O_7$, y 250 g de carbonato sódico monohidratado. A
lo largo de 30 minutos se añaden 146,5 g de una solución de
peróxido de hidrógeno que contiene 1,9 g de EDTA. El producto
obtenido se seca al aire.

30 El producto final seco contiene 14,4 % de oxígeno
activo.

1 Su diámetro medio es $\phi_M = 410$ micras y su densidad aparente sin comprimir es $d_a = 0,790 \text{ g/cm}^3$.

EJEMPLO 4

5 Se opera como en el Ejemplo 2 anterior pero sustituyendo el sulfato sódico por 12,6 g de glucoheptonato sódico que se agrega al mismo tiempo que el agua oxigenada.

El producto final contiene 14,9 % de oxígeno activo, $\phi_M = 215 \mu$, $d_a = 0,747 \text{ g/cm}^3$.

EJEMPLO 5

10 En un mezclador de 1 m^3 se cargan 300 kg de carbonato sódico monohidratado y a lo largo de 115 minutos se añaden 180 kg de agua oxigenada que contiene 68 % en peso de H_2O_2 y 2,3 kg de EDTA. La temperatura de la masa de reacción no pasa de 50°C .

15 A continuación se añaden 40 kg de carbonato sódico anhidro y el producto se seca en lecho fluidificado.

El producto final contiene 12,2 % de oxígeno activo, $\phi_M = 445$ micras, $d_a = 0,910 \text{ g/cm}^3$.

EJEMPLO 6

20 En un mezclador de 1 m^3 se cargan 300 kg de carbonato sódico monohidratado y se agregan 180 kg de agua oxigenada que contiene 68 % en peso de H_2O_2 y 2,3 kg de EDTA. En el minuto 90 de la adición de agua oxigenada se añaden, a lo largo de 8 minutos, después de la adición del 80 % de la cantidad total de esta última, 40 kg de perborato sódico muy fino procedente del desempolvado del aire de los secaderos de una fabricación industrial. La totalidad del agua oxigenada se agrega en 115 minutos.

30 El producto se seca en lecho fluidificado.

El producto final contiene 14,6 % de oxígeno activo,

1 $\phi M = 368$ micras, $d_a = 0,880$ g/cm³.

5 Se preparan unas mezclas lixiviables que contienen 2,5 % de oxígeno activo a partir de las persales preparadas según los Ejemplos 1 a 6 y las lejías cuya fórmula se encuentra en la Tabla II dada más adelante.

Las estabilidades de estas mezclas se determinan utilizando el ensayo de estabilidad anteriormente descrito sobre composiciones que contienen 50 g de lejías A o B y del orden de 10 g de persales según los Ejemplos 1 a 6.

10 Los resultados de las medidas de estabilidad así efectuadas se encuentran en la Tabla I dada a continuación.

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>% de pérdida de oxígeno activo</u>	
	<u>Lejía A</u>	<u>Lejía B</u>
15 1, testigo	47,2	26,8
2	27,8	9,8
3	23,4	10,8
4	25,7	10,4
5	21,6	10,1
20 6	19,5	8,9
Perborato sódico*	7	5

* El perborato probado a título comparativo se preparó según el procedimiento de la patente francesa 71/00900 del 13 de Enero de 1971 de la misma firma solicitante.

25

30

1

TABLA II

<u>Constituyente</u>	<u>Lejía A</u>	<u>Lejía B</u>
<u>Fosfatos</u>		
tripolifosfato	48,7	30,4
5 pirofosfato	9,8	4,0
ortofosfato (disódico)	1,0	1,0
metafosfato	-	12,0
<u>Tensoactivos</u>		
jabones	9,7	
10 sulfonatos	-	13,5 %
no iónicos	-	
Silicato sódico	11,2	5,3
Sulfato sódico	6,5	7,25
Carbonato sódico	3,7	2,65
15 Agua	resto hasta 100	resto hasta 100

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

REIVINDICACIONES

20

1. Un procedimiento de preparación de persales mixtas susceptibles de liberar en solución agua oxigenada y estables en seco en mezcla lixiviable, que consiste en agregar agua oxigenada que contiene entre 60 y 80 % en peso de H_2O_2 y EDTA en una proporción comprendida entre 0,6 y 1,8 % en peso con respecto al H_2O_2 al 100 %, sobre un carbonato sódico monohidratado o un carbonato sódico hidratado que contiene entre 75 y 90 % en peso de Na_2CO_3 , caracterizado por agregar a la mezcla de reacción por lo menos un compuesto seleccionado entre sulfato sódico, sulfato potásico, pirofosfato sódico, pirofosfato potásico, metasilicato sódico, disilica-

25

30

1 to sódico, citrato sódico, glucoheptonato sódico, perborato
sódico, carbonato sódico anhidro, carbonato potásico y car-
bonato mixto de sodio y potasio.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1
en el cual el mencionado compuesto se añade después de la
adición de agua oxigenada sobre el carbonato de sodio.

3.- Un procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1 y 2 donde se agrega a la mezcla de reacción 0,6
y 2% en peso de silicato magnésico.

10 4.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERSALES MIXTAS.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de once páginas
mecanografiadas.

Madrid, 15 septiembre 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.D.

20

25

30