



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

458461

(10) ES	(11) NUMERO 458.461	(10) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 4-5-77	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 22 458.8	(32) FECHA 20-5-76	(33) PAIS Rep. Federal Alemana
---	-----------------------	-----------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(6) TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERCARBONATO SODICO ESTABILIZADO"

(7) SOLICITANTE (S)  
PERCKID-CHEMIE GMBH (71-PA/MH/BU)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Dr. Gustav-Adolph-Str. 3, 8023 Hüllriegelskreuth b. Munich, República Federal Alemana

(8) INVENTOR(ES)  
Dr. Felmut Dillenburg, Wilhelm Moser y Robert Jones

(73) TITULAR (ES)

(72) REPRESENTANTE  
DON FERNANDEZ DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.592)

1                    En modernos agentes de lavado, junto a perborato sódico se utiliza en medida creciente como com  
borato sódico se utiliza en medida creciente como com  
ponente blanqueante percarbonato sódico, a causa de -  
su tendencia a ceder oxígeno activo. Por otra parte,  
5                    la cesión de oxígeno no debe tener lugar prematuramen  
te, por lo que a estos compuestos se les añade un es-  
tabilizador que regula la cesión de oxígeno. Es una -  
misión importante estabilizar este compuesto en un --  
grado tal que pueda ser almacenado, tanto aisladamente  
10                   como también en contacto con los componentes habitua-  
les de los agentes de lavado, sin pérdidas apreciables  
de oxígeno activo.

                  El problema de la estabilización del perbo-  
rato sódico está ampliamente resuelto; ésta se reali-  
za añadiendo durante el proceso de preparación los es  
15                   tabilizadores conocidos, tales como por ejemplo sulfa  
to magnésico, silicato sódico, ácido etilendiaminote-  
traacético y otros. Sin embargo, no es posible trasla  
dar sin más este procedimiento de estabilización al -  
percarbonato sódico. La causa de ello hay que buscar-  
20                   la por una parte en la diferente constitución molecu-  
lar del percarbonato, y por otra, el proceso de cris-  
talización a partir de soluciones o suspensiones pue-  
de ser fácilmente perturbado por la adición de sustan-  
25                   cias extrañas, por lo que resultan cristales inadecu-  
dos para la práctica. De igual modo, la técnica, uti-  
lizada ampliamente hasta ahora, de la estabilización  
de percarbonato con silicatos, tampoco ha conducido a  
resultados satisfactorios.

30                   Un procedimiento habitual para la preparación

1 de percarbonato sódico consiste en hacer reaccionar --  
una solución de peróxido de hidrógeno con una solu- --  
ción o suspensión de carbonato sódico, eventualmente  
5 con adición simultánea de sal común para producir la  
precipitación por sales, y devolver al proceso las --  
aguas madres resultantes después de separación del --  
percarbonato sódico separado por cristalización. En --  
este caso a la solución o suspensión de carbonato só-  
dico se le puede añadir vidrio soluble como estabili-  
10 zador.

Se muestra que una adición de solución de --  
vidrio soluble antes o durante la cristalización ori-  
gina dificultades. Si la cantidad añadida es baja, --  
ciertamente la cristalización no se perjudica por si-  
licatos insolubles precipitados, pero los productos --  
15 finales obtenidos no están suficientemente estabiliza-  
dos. Si la cantidad añadida es mayor, resultan cierta-  
mente productos con estabilidad satisfactoria, pero --  
surgen problemas en la realización del proceso. El ---  
20 proceso de cristalización resulta perturbado; resul-  
tan fracciones finas indeseadas, y la formación de --  
gérmenes y el crecimiento de cristales transcurren de --  
modo ampliamente incontrolado. Se llega a perturbacio-  
nes del proceso de producción, la deshidratación de --  
25 la suspensión resultante de cristales de percarbonato  
se hace difícil. Al elevar aún más la adición de vi-  
drio soluble se acrecientan las dificultades menciona-  
das y la estabilidad química del percarbonato se redu-  
ce de nuevo.

30 Por consiguiente, hasta ahora no era posible

1 poner a disposición del mercado comercial en cantida-  
des técnicas un percarbonato que cumpliera los requi-  
sitos de una mayor estabilidad.

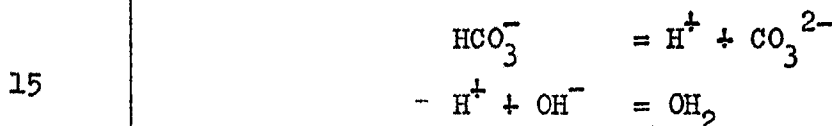
5 Se ha encontrado ahora que las dificultades  
anteriores no aparecen cuando el compuesto de silica-  
to soluble, de preferencia vidrio soluble sódico o po-  
tásico, se incorpora en el proceso en dos etapas, aña-  
diéndose durante la primera etapa lejía de sosa de un  
modo controlado.

10 Objeto de la invención es un procedimiento  
para la estabilización de percarbonato sódico en su -  
preparación a partir de una solución o suspensión de  
carbonato sódico y una solución de peróxido de hidró-  
15 geno, por adición de silicatos solubles en dos eta-  
pas, caracterizado porque en la primera etapa, a la -  
solución o suspensión de carbonato sódico, que tiene  
un valor de pH de 10-11, de preferencia de 10,3-10,8,  
se le añade 0,2-0,9% en peso de  $\text{SiO}_2$ , referido a per-  
carbonato sódico, en forma de un compuesto soluble de  
20 silicato, a la solución de peróxido de hidrógeno se -  
le añaden formadores de complejos con metales pesa- -  
dos, y después de que se ha separado por cristaliza-  
ción al menos 50%, de preferencia 70%, del percarbona-  
to sódico, a la suspensión de percarbonato sódico se  
25 le añaden 0,2-0,8% en peso de  $\text{SiO}_2$ , referido a todo -  
el percarbonato sódico existente, en forma de un com-  
puesto soluble de silicato, dosificándose la adición  
total de compuesto soluble de silicato de modo tal --  
que el producto acabado contenga 0,5-1,5, de preferen-  
30 cia 0,6-0,9% en peso de  $\text{SiO}_2$ .

1 En la primera etapa, a la solución o suspen  
 sión de carbonato sódico, preparada para la precipita  
 ción de percarbonato, se le añade vidrio soluble sódico  
 5 co o potásico en cantidades de 2-9 g de  $\text{SiO}_2$ /kg de --  
 percarbonato.

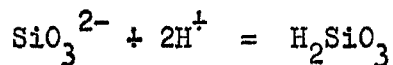
El valor del pH de la suspensión de carbona  
 to sódico debe ser de 10-11, de preferencia de 10,3 -  
 - 10,8; eventualmente, se ajusta a este valor por adi  
 ción de lejía de sosa.

10 ---Con ello se logra que, por una parte, la ma  
 yor parte del bicarbonato sódico existente en la solu  
 ción se transforme en carbonato sódico y agua, según  
 las ecuaciones:



pero por otra parte que no haya ningún exceso de le--  
 jía de sosa.

20 Con ello se asegura que sean eliminados su  
 ficientes iones  $\text{H}^+$  del medio de reacción, y que el vi  
 drio soluble añadido se mantenga en solución en forma  
 de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , es decir se impida la reacción, que se --  
 produce en caso contrario:



con subsiguiente separación de ácido silícico políme  
 ro insoluble, que perturba la cristalización de per--  
 carbonato. También la limitación a 2-9 g de  $\text{SiO}_2$ /kg -  
 de percarbonato sódico en el medio de reacción favore  
 ce la estabilización del silicato disuelto, es decir,  
 30 impide la formación de ácido silícico polímero insolu

1 ble.

5 En la segunda fase, se introduce una cantidad adicional de vidrio soluble en la suspensión de percarbonato sódico, hasta concentraciones de 2-8 g de  $\text{SiO}_2$ /kg de percarbonato sódico, después de que se haya separado por cristalización al menos 50%, de preferencia 75% del percarbonato sódico. En las condiciones existentes en la suspensión de percarbonato, el vidrio soluble se polimeriza ampliamente para formar ácido silícico poco soluble, y se incluye en las capas exteriores de los cristales de percarbonato. En este lugar, el ácido silícico precipitado ya no puede influir perturbadoramente sobre la cristalización de percarbonato. De este modo se logra que dentro del cristal esté incluido silicato sódico soluble y pueda desarrollar por completo su efecto estabilizador, mientras que por el ácido silícico polímero incluido en la capa exterior, el percarbonato resulta protegido contra efectos exteriores que perjudican la estabilidad.

10

15

20

25 Para completar el efecto estabilizador de oxígeno activo, que tienen los silicatos, a la solución de peróxido de hidrógeno preparada para la precipitación de percarbonato se le añaden formadores de complejos con metales pesados, tales como ácidos fosfónicos, por ejemplo ácidos alcanfosfónicos y arilfosfónicos, ácido etilendiaminotetraacético y otros. Por regla general bastan concentraciones de 1-5 g de formadores de complejos, de preferencia 1-2 g/kg de percarbonato.

30

1                    Para aumentar aún más la estabilidad puede ser ventajoso añadir a la solución de peróxido de hidrógeno un compuesto de magnesio, por ejemplo sulfato magnésico.

5                    Con el fin de formar una estructura cristalina favorable se recomienda una adición de hexametafosfato sódico a la solución o suspensión de carbonato sódico, tal como se describe en la DOS 23 28 803.

10                   Por el procedimiento según la invención se obtiene un percarbonato sódico en forma cristalina -- ventajosa, estabilizado suficientemente para los requisitos de la práctica. \*La estabilidad química del percarbonato se puede comprobar por diferentes procedimientos de medición. En los ejemplos siguientes se eligieron dos métodos, uno de los cuales permite medir la estabilidad en seco a temperatura elevada (pérdida de oxígeno activo de las muestras en tantos por ciento, después de un tiempo de almacenamiento de dos horas a 105°C) y el otro permite medir la sensibilidad frente a impurezas metálicas introducidas desde --

15

20

25                   \* Los cristales tienen una forma esferolítica redonda. Por consiguiente el producto es libremente fluyente, se sedimenta bien en la suspensión de percarbonato, y se puede deshidratar y secar bien; en la manipulación no aparece ninguna formación de polvo. Por el contrario, en los procedimientos de preparación habituales hasta ahora, resultan cristales dendríticos voluminosos que tienen tendencia a la formación de polvo, y que pueden ser malamente deshidratados y secados.

30

1 el exterior (medición del tiempo hasta que una mues--  
tra, que había sido mezclada con una solución acuosa  
al 10 por ciento de 530 ppm de  $Fe^{3+}$ , presente como --  
cloruro férrico, haya alcanzado en un vaso Dewar de --  
5 500 ml una temperatura de  $100^{\circ}C$  como consecuencia de  
la descomposición). Como producto final bien estabili-  
zado puede servir un percarbonato, para el que según  
el primer ensayo se hubieran medido valores inferio--  
res a 10%, y según el segundo ensayo (ensayo de alma-  
10 cenamiento en caliente) tiempos superiores a 72 horas.

#### Ejemplo 1

En un recipiente con mecanismo de agitación  
se dispone previamente una suspensión de percarbonato  
15 sódico con 210 g de percarbonato sódico/litro. La tem-  
peratura se mantiene a  $17^{\circ}C$ .

Con agitación y enfriamiento se hacen afluir  
continuamente una solución de peróxido de hidrógeno -  
con 596 g de  $H_2O_2$ /litro, que contiene 2 g/litro de --  
20 ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, y una suspensión  
de carbonato sódico con 220 g/litro de  $Na_2CO_3$ , a la -  
que se había añadido 1 g/litro de  $SiO_2$  en forma de so-  
lución de vidrio soluble ( $Na_2O \cdot 3,5 SiO_2$ ), es decir,  
3,7 g de  $SiO_2$ /kg de percarbonato sódico. La suspen- -  
25 sión de carbonato sódico, que ha sido preparada a par-  
tir de aguas madres devueltas al sistema, que contie-  
nen 1,5 g de  $SiO_2$ /litro, con adición de  $Na_2CO_3$ , NaCl  
y hexametáfosfato sódico, se ajusta previamente con -  
lejía de sosa a un valor de pH de 10,5. Al mismo tiem-  
30 po, se introduce continuamente una cantidad tal de --

1 cloruro sódico sólido que se mantenga una concentra--  
ción de NaCl de 240 g/litro.

5 Desde el recipiente con mecanismo de agita--  
ción, la suspensión de percarbonato sódico, en la que  
está precipitado un 75% del percarbonato cristaliza--  
ble, es evacuada a un recipiente con mecanismo de agi--  
tación y enfriamiento, en el que se mantiene la tempe--  
ratura a 10°C. Se añaden continuamente 0,7 g de --  
10  $\text{SiO}_2$ /litro en forma de una solución de vidrio soluble  
( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5 \text{SiO}_2$ ), es decir, 3,3 g de  $\text{SiO}_2$ /kg de per--  
carbonato sódico.

15 A continuación, la suspensión de cristales  
se deshidrata de modo habitual y el percarbonato se --  
seca. Las aguas madres son utilizadas para la prepara--  
ción de suspensión de nueva aportación. Puesto que --  
por medio de la solución diluída de peróxido de hidró--  
geno se introduce en el proceso adicionalmente agua,  
una parte de las aguas madres se desecha. La adición  
de vidrio soluble durante la primera y la segunda eta--  
20 pas tiene en cuenta esta introducción de agua, y por  
consiguiente se dosifica de modo que se mantenga la --  
concentración de silicato deseada en las aguas madres.

25 El producto final tiene un contenido de oxí--  
geno activo de 13,8% y un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 0,7% y  
un contenido de ácido fosfónico de 0,1%.

30 Una muestra posee, según el ensayo de esta--  
bilidad en seco, aún 12,97% de oxígeno activo, es de--  
cir, la muestra ha perdido sólo 6% de su oxígeno acti--  
vo. Una segunda muestra, que ha sido sometida al ensa--  
yo antes descrito de impurezas metálicas introducidas

1 desde el exterior (ensayo de almacenamiento en calien-  
te), no se ha calentado a 100°C ni siquiera después de  
72 horas.

5 Si se trabaja en condiciones por lo demás -  
iguales, pero el valor del pH de la suspensión de car-  
bonato sódico se ajusta a 11,2, el percarbonato obte-  
nido tiene un contenido de oxígeno activo de 13,3%, y  
en la muestra para la estabilidad en seco aparece una  
pérdida de 25% del oxígeno activo. Si el valor del pH  
10 de la suspensión de carbonato sódico se ajusta a 9,8,  
el producto resultante está finamente dividido, es de  
cir, ya no es tan granular. Posee un contenido de oxí-  
geno activo de 12,9%, y después del ensayo de estabi-  
lidad en seco aún de 11,22%, es decir se ha producido  
15 una pérdida de oxígeno activo de 13%. Ambos productos  
muestran también una menor estabilidad frente a impu-  
rezas metálicas introducidas desde el exterior; según  
el ensayo descrito, las muestras se han calentado a -  
100° después de 72 horas.

20

### Ejemplo 2

Al repetir el ejemplo 1, sólo con la dife--  
rencia de que la solución de peróxido de hidrógeno no  
contenía ningún formador de complejos con metales pe-  
sados, es decir, ningún ácido fosfónico, el producto  
25 final tenía un contenido de oxígeno activo de 13,7% y  
un contenido de SiO<sub>2</sub> de 0,7%. En el ensayo de estabi-  
lidad en seco, una muestra había perdido 9% de su oxí-  
geno activo: el ensayo de estabilidad en caliente dio  
30 igual resultado que en el ejemplo 1.

1            Ejemplo 3

5            Se procedió como en el ejemplo 1, sólo que  
a la suspensión de carbonato sódico se le añadieron -  
0,7 g/l de  $\text{SiO}_2$  en forma de una solución de vidrio so-  
luble, es decir 2,7 g de  $\text{SiO}_2$ /kg de percarbonato sódico,  
y de que a la suspensión de percarbonato, después  
de que se había separado por cristalización 70% del -  
percarbonato, se le añadieron 0,5 g de  $\text{SiO}_2$ /litro en  
forma de una solución de vidrio soluble, es decir - -  
10           2,3 g de  $\text{SiO}_2$ /kg de percarbonato sódico. El percarbo-  
nato sódico precipitado tenía, después del secado, un  
contenido de oxígeno de 13,78% y un contenido de  $\text{SiO}_2$   
de 0,5%. En el ensayo de estabilidad en seco se produ-  
jo una pérdida de 8% del oxígeno activo. En el ensayo  
15           de almacenamiento en caliente no se pudo comprobar --  
ninguna variación frente al producto preparado según  
el ejemplo 1.

20           Ejemplo 4

Si a la suspensión de carbonato sódico se -  
le añaden 2,6 g de  $\text{SiO}_2$ /litro, es decir 8 g de  $\text{SiO}_2$ /kg  
de percarbonato sódico, y a la suspensión de percarbo-  
nato se le añaden 2,0 g de  $\text{SiO}_2$ /litro, es decir 7,0 g  
de  $\text{SiO}_2$ /kg de percarbonato sódico, y se procede por -  
25           lo demás como se ha descrito en el ejemplo 1, el pro-  
ducto final tiene un contenido de oxígeno activo de -  
13,72% y un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 1,5%. En el ensayo -  
de estabilidad en seco el percarbonato perdió sólo 8%  
de su contenido de oxígeno activo; en el ensayo del -  
30           almacenamiento en caliente se comprobó el mismo valor

1 que en el producto según el ejemplo 1.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud - de Patente de Invención en España, por VEINTE años, - son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de percarbonato sódico estabilizado por reacción de una solución o suspensión de carbonato sódico con una solución de peróxido de hidrógeno, bajo adición de silicatos solubles en dos etapas, caracterizado porque en la primera etapa, a la solución o suspensión de carbonato sódico, que tiene un valor de pH de 10-11, de preferencia 10,3-10,8, se le añade 0,2-0,9% en peso de  $\text{SiO}_2$ , referido a percarbonato sódico, en forma de un compuesto soluble de silicato, a la solución de peróxido de hidrógeno se le añaden formadores de complejos con metales pesados, y después de que se ha separado por cristalización al menos 50% y de preferencia 70% del percarbonato sódico, a la suspensión de percarbonato sódico se le añade 0,2-0,8% en peso de  $\text{SiO}_2$ , referido a todo el percarbonato sódico

30

04058

1 presente, en forma de un compuesto soluble de silicato,  
dosificándose la adición total de compuesto soluble de  
silicato de modo tal que el producto final contenga 0,5-1,5,  
de preferencia 0,6-0,9% en peso de  $\text{SiO}_2$ .

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque el valor del pH de la solución o sus-  
pensión de carbonato sódico se ajusta por adición de lejía  
de sosa.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª y 2ª, caracterizado porque como formador de complejos  
se utiliza un ácido fosfónico.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 3ª, caracterizado porque a la solución o suspensión  
de carbonato sódico se le añaden fosfatos polímeros.

15 5ª.- Procedimiento para la preparación de per-  
carbonato sódico estabilizado.

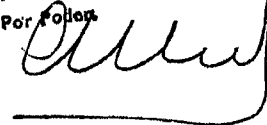
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 09.MAY.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poderes



C4050  
VGD.