

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de patentes
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	466.033
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	16-1-1978

10 A1

5 ENE. 1979
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 12 138.6-41	19-3-1977	R.F.A.

37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL COAB	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

34 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE PERCARBONATO SODICO"

36 SOLICITANTE (ES)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/EL 7139 PV)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), R.F.A.

35 INVENTOR (ES)
Dr. Hans Klebe, Dr. Gerd Knippschild y Hubert Schuster

35 TITULAR (ES)

34 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.767)

jga

POOR
QUALITY

1

La invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas de percarbonato de sodio de nuevo tipo.

5

El empleo de percarbonato de sodio como agente de blanqueo sólo o en agentes de limpieza se hace cada vez más interesante, ya que se imponen cada vez más los procesos de lavado a temperaturas más bajas, hasta la temperatura ambiente.

10

Frente a perborato de sodio tetrahidratado (oxígeno activo teórico = 10,4 %) tiene la ventaja de la mayor solubilidad a 20°C y del mayor contenido de oxígeno activo (oxígeno activo teórico = 15,3 %) pero tiene el grave inconveniente de que es muy poco estable en almacenamiento en atmósfera no seca. Así, bastan ya cantidades pequeñas de humedad, que son absorbidas desde la atmósfera y/o están presentes en un agente de lavado, para poner en marcha la descomposición del percarbonato.

15

Sobre todo en zonas calientes, donde reina una temperatura elevada, la descomposición, una vez iniciada, avanza rápidamente.

20

Se reconoció ya prontamente este problema y por ello desde hace mucho se ha intentado aumentar la estabilidad en almacenamiento del percarbonato de sodio, a saber de diferentes maneras.

25

Así, se ha intentado obtener una estabilidad mejor con ayuda de aerosoles, tales como aerosol de ácido silícico (memoria de patente alemana 870 092). También debería aumentarse la estabilidad mediante adición de ácido benzoico (DT-OS 1 767 796).

30

En tales casos, los aditivos se introducen durante la preparación del percarbonato o en el producto

acabado a continuación de la preparación.

Además, se intentó ya obtener un producto más estable empleando los estabilizadores y formadores de complejos que eliminaban las impurezas de carbonato de sodio utilizado, o las impurezas que aparecían durante el procedimiento (DT-OS 2 234 135).

También se realizó de varias maneras la idea de preservar a las partículas de percarbonato contra influencias de descomposición mediante envolvimiento con una capa protectora. Así, se empleó ya según la memoria de patente francesa 893.115, parafina, resina natural o sintética, o según la DT-OS 2 511 143 polietilenglicol, o se utilizaron copolímeros, en los que uno de los monómeros era cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno (DT-OS 2 402 392/393).

Además se propuso como envolvente una solución de silicato de sodio (memoria de patente británica 174 891) o una mezcla de silicato y de fluosilicato (DT-OS 2 511 143) o un sol acuoso de silicatos (memoria de patente belga 820.741).

Sin embargo, se manifestó que la estabilidad sólo se presentaba, si el almacenamiento se efectuaba en aire seco a 20°C.

Así como, no obstante, por cualesquiera razones, estaba presente siempre tanta humedad que empezaba la descomposición del percarbonato, aumentaba la temperatura de almacenamiento debido al calor de descomposición, por lo cual se aceleraba la descomposición adicional del percarbonato - así como debido al agua procedente de la descomposición de peróxido de hidrógeno.

Así, resultaron por ejemplo pérdidas de oxígeno activo de 40 % y más ya en el espacio de 15 días, si el ensayo de estabilidad se realizaba a 40°C y con 80% de humedad relativa del aire (DT-OS 2 511 143).

5 Por lo tanto es misión de la invención obtener un percarbonato relativamente estable en ambiente húmedo y caliente, cuya pérdida de oxígeno activo sea todavía relativamente pequeña incluso en tal ambiente y cuya velocidad de disolución, en sí buena, se conserve después de la
10 estabilización.

Se ha hallado ahora que esta misión se puede alcanzar por medio de una partícula de percarbonato de so dio, que consta de un núcleo de percarbonato de sodio y de una envolvente a base de un silicato de sodio y de percar
15 bonato de sodio y/o de tripolifosfato de sodio.

Esta partícula de percarbonato de sodio contiene generalmente 8 a 15% en peso de oxígeno activo.

20 Las partículas de percarbonato de sodio según la invención tienen según el sistema de aparatos de preparación- forma esférica o casi esférica, y se presentan en un tamaño de desde polvo hasta 2 mm.

Evidentemente se entran dentro de estas partículas de percarbonato también aquellas que según el gra do de impurificación de los componentes de partida contie nen igualmente esta impureza.
25

Como percarbonato de sodio puede emplearse percarbonato de sodio preparado según procedimientos cono cidos, directamente a partir del proceso de preparación con aguas madres todavía adheridas, o percarbonato de so
30 dio seco, en todo caso en un tamaño de grano de desde pol-

vo hasta 1,00 mm.

Para el envolvimiento se utilizan como sustancia envolvente el percarbonato de sodio y el tripolifosfato de sodio en forma finamente dividida, el percarbonato de sodio preferentemente en forma de polvo.

Como silicato de sodio entran en consideración metasilicato de sodio (Na_2SiO_3), disilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4).

Un silicato preferido es metasilicato de sodio o silicatos disueltos, por ejemplo en forma de vidrio soluble.

Una cantidad de silicato de sodio correspondiente a 0,1 hasta 1% de SiO_2 en las partículas de percarbonato de sodio es normalmente suficiente. Para exigencias de estabilidad especialmente altas las partículas de percarbonato de sodio pueden contener también hasta 5 % en peso de SiO_2 .

Sin embargo, se puede registrar también un efecto de estabilización ya con una cantidad de silicato que corresponde a 0,05 % en peso de SiO_2 . Una cantidad favorable para el contenido de SiO_2 de las partículas es 0,5 a 1,0 % en peso.

Para la preparación de las partículas de percarbonato de sodio según la invención se humedece el percarbonato de sodio preferentemente con solución de silicato y se aplica la sustancia de envolvente.

Es también posible humedecer primeramente con agua el percarbonato de sodio o emplear un percarbonato de sodio con aguas madres todavía adheridas, que proceden directamente del proceso de preparación, pero deberían usar-

se en ese caso una solución de silicato de sodio concentra-
da de forma correspondientemente más intensa - según esta
cantidad de agua ya presente - ya que el percarbonato de
sodio dispuesto previamente sólo debe estar humedecido, es
5 decir sólo tan húmedo que se adhiera sobre él la sustancia
de envolvente que se ha de aplicar.

Es también posible aplicar además de la sus-
tancia envolvente también el silicato de sodio en forma só-
lida o en una mezcla de sustancia de envolvente y silicato
10 de sodio.

Sólo que en el último caso esta mezcla debe-
ría ser lo más homogénea posible.

La humectación con una solución de silicato
de sodio se efectúa según el aparato mezclador empleado
15 (tambor giratorio, tornillo sin fin granulador, plato gra-
nulado) y su grado de intensidad de mezcla mediante apli-
cación por rociado o chorro libre, por ejemplo en un tam-
bor giratorio mediante rociado o en un tornillo sin fin
granulador mediante afluencia directa en virtud de su mez-
clado intenso.
20

El recubrimiento tiene lugar mediante procedi-
mientos conocidos, tales como cuidadoso espolvoreo sobre
el material a mano con una pala, incorporación por espol-
voreo cuidadoso con movimiento simultáneo, o adición dosi-
25 ficada a través de un canal con movimiento simultáneo etc.

La cantidad de agua que se ha de aplicar de-
pende del sistema de aparatos. En el sistema de aparatos
empleado la cantidad de agua rociada ascendió por ejemplo
a aproximadamente 4 % del percarbonato de sodio utilizado,
30 véanse ejemplos.

Si el sistema de aparatos permite un humedecimiento intenso del grano de percarbonato, se utilizará una cantidad de agua superior; si el sistema de aparatos empleado permite un humedecimiento reducido, debe utilizarse una cantidad de agua menor que aproximadamente 4 %. Esto se puede comprobar fácilmente mediante un ensayo manual.

La sucesión "humedecer y recubrir" puede realizarse una o varias veces, según qué grado de envolvimiento se desea. Finalmente se puede conseguir un envolvimiento completo con silicato de sodio y /o con tripolifosfato de sodio.

El espesor deseado depende de la finalidad de empleo. Las partículas de percarbonato de sodio preparadas de esta manera pueden deshidratarse a continuación total o parcialmente, es decir liberarse del agua de humedecimiento.

La humectación y el envolvimiento tienen lugar generalmente sobre platos granuladores, en tornillos sin fin granuladores, en tambores granuladores y en otros sistemas de aparatos conocidos.

En los ejemplos siguientes se dispone previamente el percarbonato de sodio en un tambor giratorio y en una primera etapa de procedimiento se rocía con solución de vidrio soluble y en una segunda etapa de procedimiento se envuelve con polvo de percarbonato de sodio o con tripolifosfato de sodio.

El agua aplicada, requerida para el envolvimiento, puede eliminarse nuevamente total o parcialmente mediante procedimientos de secado conocidos - como se ha

dicho-

La envolvente externa de las partículas de percarbonato de sodio consta por consiguiente de silicato de sodio con percarbonato de sodio, o con tripolifosfato de sodio, o con percarbonato de sodio y tripolifosfato de sodio.

La cantidad X de sustancia indiferente se obtiene según el ejemplo de cálculo siguiente, con la hipótesis de que el agua aplicada se había eliminado en 100 %:

$$(1) 100 \text{ g de NaPc (14 \% de Oa)} + x \text{ g} = y \text{ g (10 \% de Oa)}$$

$$10 \%(y) = 14 \text{ g de Oa}$$

$$100 \%(y) = 140 \text{ g} \quad (2)$$

(2) empleado en (1):

$$100 \text{ g de NaPc} + x \text{ g de NaTPP} = 140 \text{ g de y (NaTPP = tripolifosfato de sodio)}$$

$$x = 40 \text{ g de sustancia indiferente}$$

=====

es decir, 100 g de NaPc (14% de Oa) pueden involucrarse con 40 g de sustancia indiferente, es decir aproximadamente 28,5 % referido a las partículas de NaPc obtenidas con 10 % de oxígeno activo. De éstos, 28,5 % son - correspondientemente a un contenido de SiO₂ de 0,05 - 5% de SiO₂ - una cantidad correspondiente de silicato de sodio, y el resto es tripolifosfato de sodio.

El aumento de la estabilidad en atmósfera húmeda se demuestra mediante el siguiente ensayo de estabilidad:

Se recopila una serie de ensayos con los productos de ensayo de los ejemplos 1 y 2, el producto de partida de percarbonato de sodio y perborato de sodio tetra-

hidratado (como patrón) y de cada una de las muestras se incorporan por pesada cada vez aproximadamente 2 g en vidrios de reloj abiertos (diámetro 35 mm, altura = 30 mm).

5 Todas las muestras de esta serie de ensayos se introducen en un desecador (diámetro = 150 mm, altura = 150 mm), en el que están dispuestos previamente 670 ml de ácido sulfúrico al 10,56 % y se conservan en un incubador a + 30°C durante 4 días. Otros dos desecadores con igual carga de muestras se conservan en el incubador durante 7 y 10 días a +30°C.

10 Mediante el ácido sulfúrico dispuesto previamente en los desecadores se obtiene 96% de humedad relativa del aire. Después de concluido el ensayo, se analiza el contenido total de cada uno de los vidrios de reloj de ensayo.

15 Este método de estabilidad manifiesta que frente al percarbonato de sodio no envuelto con polvo de percarbonato de sodio y/o con tripolifosfato de sodio y silicato de sodio se ha conseguido una estabilización superior del oxígeno activo.

20 El procedimiento se explica por medio de los siguientes ejemplos:

NaPc = percarbonato de sodio

NaPb = perborato de sodio

Oa = oxígeno activo

SG = densidad aparente

g/l = gramo/litro

25 Ejemplo 1

30 En un tambor giratorio (diámetro 250 mm, altura

ra = 250 mm), que contiene 4 nervios de arrastre de 15 mm de anchura a iguales distancias, se disponen previamente 1.080 g de percarbonato de sodio con una inclinación de 15° y a una velocidad de rotación de 30 rpm, y en las siguientes etapas de procedimiento se rocían con 130 ml de solución de vidrio soluble (que contiene 40,8 g de vidrio soluble de 36°Bé) y se envuelven con 120 g de tripolifosfato de sodio:

Etapa de procedimiento	Adición de tripolifosfato de sodio g	Adición de vidrio soluble ml	Tiempo minutos/segundos
1	-	43	1'
2	22	-	4'
3	-	20	45"
4	19	-	3' 45"
5	-	20	45"
6	28	-	5'
7	-	20	57"
8	33	-	5'
9	-	27	36"
10	18	-	4'

Después de la última etapa de procedimiento se seca el producto de ensayo en el desecador a 55 hasta 60°C, durante aproximadamente 60 minutos. Para los datos

de análisis, véase página 12.

Ejemplo 2

5 Tal como se describe en el ejemplo 1, se dis-
ponen previamente en un tambor giratorio 1.080 g de per-
carbonato de sodio con una inclinación de 15° y una velo-
10 cidad de rotación de 30 rpm y en las siguientes etapas de
procedimiento se rocían con 120 ml de solución de vidrio
soluble (que contiene 40,8 g de vidrio soluble de 36° Bé)
y se envuelve con 182 g de polvo de percarbonato de sodio

15	Etapa de procedi- miento	Adición de polvo de NaPc g	Adición de vidrio soluble ml	Tiempo minutos/segundos
	1	-	43	1'
	2	30	-	5'
	3	-	20	50"
20	4	42	-	6'
	5	-	20	1'
	6	29	-	4' 30"
	7	-	20	1'
	8	19	-	3'
25	9	23	-	
	10	-	17	
	11	39	-	

30

Después de la última etapa de procedimiento

23018

se seca el producto de ensayo en el desecador a 55 hasta 60°C durante aproximadamente 60 minutos. Para los datos de análisis, véase tabla de la página 12.

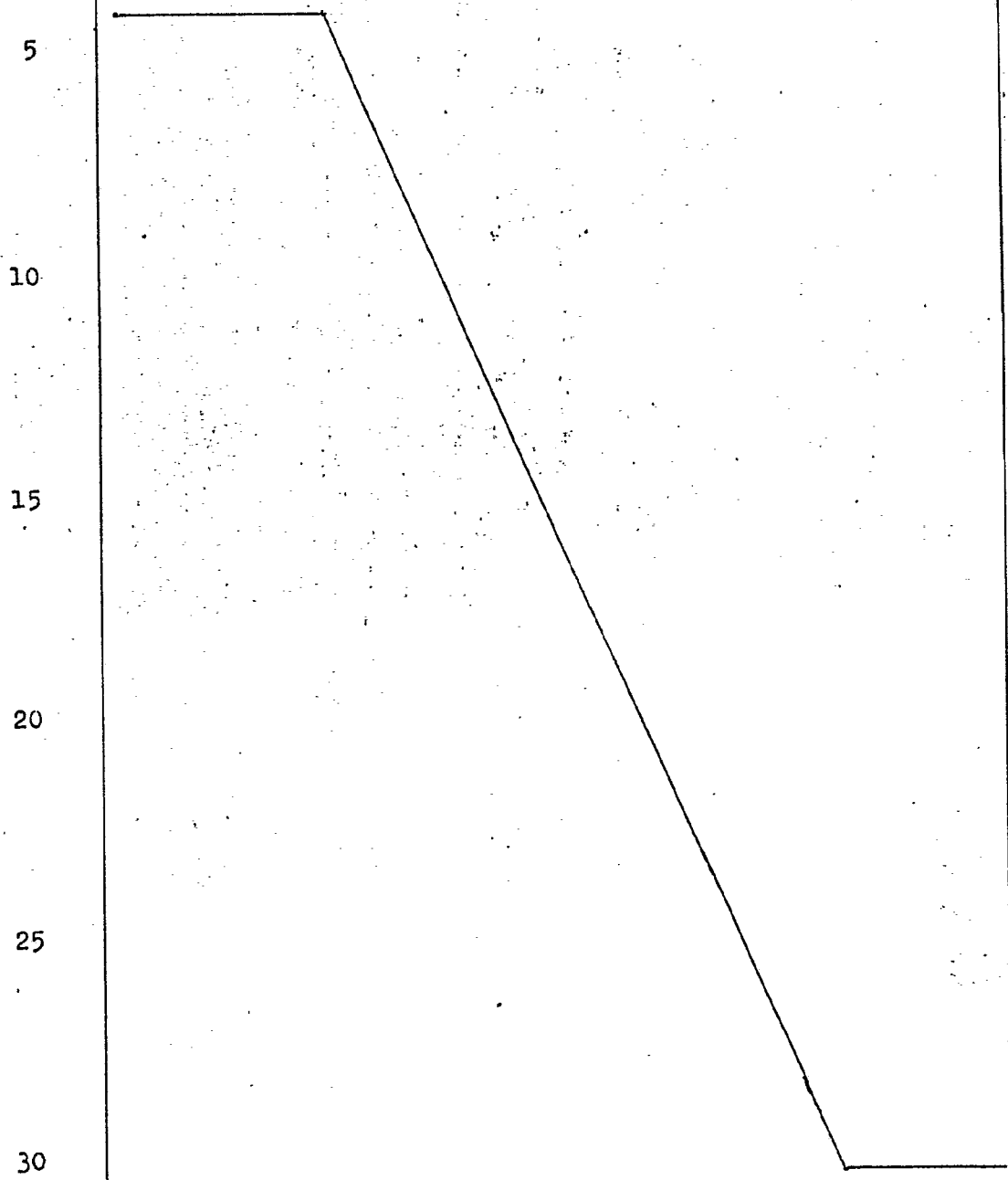


Tabla de los resultados de análisis

	Patrón	
	NaPb tetrahidratado	
Oxígeno activo (0a)	%	10,20
Na ₂ O	%	20,38
P ₂ O ₃	%	22,77
CO ₂	%	-
SiO ₂	%	0,002
P ₂ O ₅	%	0,003 ^{1/2}
Densidad aparente	kg/l	0,760
Análisis granulométrico sobre 0,8 mm	%	0
	sobre 0,5 mm	35
	sobre 0,4 mm	17
	sobre 0,2 mm	43
	sobre 0,1 mm	4
	Resto	1
Descomposición después de 4 días	%	0
de oxígeno no activo a + 30°C y con 96% de humedad relativa del aire	%	0
	después de 7 días	0
	después de 10 días	0

(*) n.d.= no determinado

Hoja núm. 1	Productos de partida			Productos de ensayo	
	Sustancia de partida de NaPc	Polvo de NaPc	Tripolifosfato de sodio	Ejemplo 1	Ejemplo 2
	13,20	12,92	-	11,79	13,15
	38,51	n.d. (*)	n.d.	35,77	38,13
	-	-	-	-	-
	27,33	n.d.	-	23,95	27,03
	0,01	n.d.	-	0,88	0,74
	0,58	n.d.	58,9	8,5	n.d.
	0,930	0,890	0,680	0,850	0,840
	0	0	0	0	0
	38	0	1	47	53
	18	0	4	21	20
	32	1	30	27	23
	11	62	38	5	4
	1	37	27	0	0
	43	-	-	10	6
	94	-	-	31	28
	100	-	-	53	44

Tabla de los resultados de análisis

		Patrón
		NaPb tetrahidratado
Oxígeno activo (Oa)	%	10,20
Na ₂ O	%	20,38
B ₂ O ₃	%	22,77
CO ₂	%	-
SiO ₂	%	0,002
P ₂ O ₅	%	0,003 ⁿ
Densidad aparente	kg/l	0,760 ³³³
Análisis granulométrico sobre 0,8 mm %		0
sobre 0,5 mm %		35
sobre 0,4 mm %		17
sobre 0,2 mm %		43
sobre 0,1 mm %		4
Resto %		1
Descomposición de oxígeno no activo a + 30°C y con 96% de hu medad relativa del aire	después de 4 días %	0
	después de 7 días %	0
	después de 10 días %	0

Sustan
tida

Control	Productos de partida			Productos de ensayo	
	Sustancia de partida de NaPc	Polvo de NaPc	Tripolifosfato de sodio	Ejemplo 1	Ejemplo 2
1,20	13,20	12,92	-	11,79	13,15
0,38	38,51	n.d. (*)	n.d.	35,77	38,13
2,77	-	-	-	-	-
-	27,33	n.d.	-	23,95	27,03
0,002	0,01	n.d.	-	0,88	0,74
0,003	0,58	n.d.	58,9	8,5	n.d.
0,760	0,930	0,890	0,680	0,850	0,840
	0	0	0	0	0
	38	0	1	47	53
	18	0	4	21	20
	32	1	30	27	23
	11	62	38	5	4
	1	37	27	0	0
	43	-	-	10	6
	94	-	-	31	28
	100	-	-	53	44

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de partículas de percarbonato sódico que constan de un núcleo de percarbonato sódico y de una envolvente a base de un silicado sódico y percarbonato sódico y/o tripolifosfato sódico, caracterizado porque el núcleo de percarbonato sódico se envuelve una o varias veces mediante una secuencia de
15 "humedecimiento y recubrimiento", de tal manera que dicho núcleo se humedece primero con una solución de silicato y a continuación se recubre con polvo de percarbonato sódico y/o con tripolifosfato sódico.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se ajustan las partículas a un contenido total de oxígeno activo de 8 a 15%.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se ajustan las partículas a un contenido de SiO_2 de 0,05 a 5% en peso.

25 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la envolvente se prepara empleando silicatos sódicos en forma de vidrio soluble y empleando polvo de percarbonato sódico.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la envolvente se prepara em-

pleando silicatos sódicos en forma de vidrio soluble y por recubrimiento subsiguiente con tripolifosfato sódico.

5 6a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se elimina de nuevo, total o parcialmente, el agua de la solución de silicato de sodio aplicada.

7a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE PERCARBONATO SODICO.

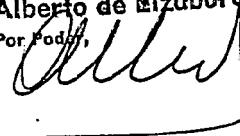
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 31.OCT.1978

P.A.

15 Alberto de Elizaburu
Por Poder,



15

20

25

30

MRS