



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.²: C 11 D 7/18



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

615 219

⑲ Numéro de la demande: 11716/76

⑦③ Titulaire(s):
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris 16e
(FR)

⑳ Date de dépôt: 15.09.1976

③① Priorité(s): 15.09.1975 FR 75 28193

⑦② Inventeur(s):
Louis Mesaros, Oullins (FR)

㉔ Brevet délivré le: 15.01.1980

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.01.1980

⑦④ Mandataire:
A. Braun, Basel

⑤④ Procédé de préparation de persels mixtes.

⑤⑦ Dans le procédé de préparation de persels mixtes susceptibles de libérer en solution de l'eau oxygénée, stables à sec en mélange lixiviel, consistant à traiter du carbonate de sodium monohydraté ou à 75-90 % de Na_2CO_3 par de l'eau oxygénée à 60-80 % contenant une faible proportion d'acide éthylène diamine tétracétique, on ajoute du sulfate, du carbonate ou du pyrophosphate de sodium ou de potassium ou du métasilicate, disilicate, citrate, glucoheptonate ou perborate de sodium. Les persels ainsi préparés peuvent être utilisés comme agents oxydants dans les mélanges lixiviels.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de persels mixtes susceptibles de libérer en solution de l'eau oxygénée et stables à sec en mélange lixiviel, par addition d'eau oxygénée titrant entre 60 et 80% en poids et contenant de l'acide éthylènediaminetétracétique en quantité comprise entre 0,6 et 1,8% en poids par rapport à H_2O_2 à 100%, à du carbonate de sodium monohydraté ou du carbonate de sodium hydraté titrant entre 75 et 90% en poids de Na_2CO_3 , caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange réactionnel au moins un composé choisi parmi le sulfate de sodium, le sulfate de potassium, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le métasilicate de sodium, le disilicate de sodium, le citrate de sodium, le glucoheptonate de sodium, le perborate de sodium, le carbonate de sodium anhydre, le carbonate de potassium et le carbonate mixte de sodium et potassium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé est ajouté après addition de l'eau oxygénée sur le carbonate de sodium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange réactionnel de 0,6 à 2% en poids de silicate de magnésium.

4. Utilisation des persels mixtes préparés par le procédé selon la revendication 1 comme agents oxydants dans les mélanges lixiviels.

La présente invention concerne un procédé de préparation de persels mixtes susceptibles de libérer en solution de l'eau oxygénée. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation de persels mixtes stables à sec en mélange lixiviel. L'invention concerne encore l'utilisation desdits persels comme agents oxydants dans les mélanges lixiviels.

La raréfaction des minerais de bore et les normes de pollution de plus en plus sévères contraignent les lessiviers à choisir un produit susceptible de remplacer le perborate dans les poudres pour lavages.

Le percarbonate de sodium, $2 Na_2CO_3, 3 H_2O_2$ semble devoir être ce produit et il possède même en outre l'avantage sur le perborate de se dissoudre plus rapidement dans l'eau.

Toutefois, le percarbonate de sodium présente l'inconvénient d'être beaucoup moins stable que le perborate. En effet, aussi bien au cours de son utilisation pour le lavage, dans les paquets des poudres à laver vendus au détail, que dans les silos ou lors de son transport du fabricant au lessivier, le percarbonate de sodium subit une décomposition avec perte d'oxygène actif très nettement supérieure à celle du perborate. L'élimination des impuretés, tels les métaux lourds, catalysant la réaction de décomposition, permet de résoudre le problème posé par l'instabilité du percarbonate dans toutes les circonstances à l'exception de la stabilité en mélanges lixiviels. Alors que le perborate perd moins de 4% de son oxygène actif après quatre mois de conservation à température ambiante dans les mélanges lixiviels, un percarbonate aussi stable que lui dans les autres circonstances perd au moins 20% de son oxygène actif.

De nombreuses solutions ont été proposées pour améliorer la stabilité du percarbonate en mélange lixiviel. Les brevets français N^{os} 73.27523, 73.35424, 73.03115 et 74.02642 de la société Interlox décrivent la stabilisation du percarbonate par enrobage par des polymères organiques isolant le grain de percarbonate des autres constituants de la lessive. Le traitement d'enrobage selon ces brevets Interlox s'effectue sur les grains de percarbonate secs et consiste en une pulvérisation à leur surface d'une solution d'agent d'enrobage suivie d'un séchage.

Dans son brevet français N^o 2227320, la société Du Pont de Nemours propose une autre solution consistant à pulvériser une solution contenant des ions Mg^{++} sur le mélange lixiviel en poudre,

puis à procéder à un séchage avant d'y introduire le percarbonate, les impuretés catalysant la décomposition du percarbonate se trouvant de ce fait enrobées par la magnésie produite par réaction entre les ions Mg^{++} et les constituants alcalins de la lessive.

Toutes ces solutions présentent l'inconvénient d'être extrêmement coûteuses et d'augmenter de façon prohibitive le prix des mélanges lixiviels ainsi stabilisés.

Il existe donc un besoin industriel de disposer d'un procédé économique de préparation d'agents oxydants susceptibles de remplacer le perborate dans les mélanges lixiviels et présentant une stabilité à sec satisfaisante dans ces derniers.

La présente invention répond à cet objet.

La titulaire a orienté ses recherches non pas sur la stabilisation du percarbonate de sodium déjà préparé ou sur l'inhibition des constituants du mélange lixiviel autres que le percarbonate, mais sur la préparation directe d'agents d'oxydation, constitués par des persels mixtes stables à sec en mélange lixiviel.

La présente invention fournit un procédé de préparation de tels persels mixtes stables à sec en mélange lixiviel, par addition d'eau oxygénée titrant entre 60 et 80% en poids et contenant de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) en quantité comprise entre 0,6 et 1,8% en poids par rapport à H_2O_2 à 100%, à du carbonate de sodium monohydraté ou du carbonate de sodium hydraté titrant entre 75 et 90% en poids de Na_2CO_3 , caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange réactionnel au moins un composé choisi parmi le sulfate de sodium, le sulfate de potassium, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le métasilicate de sodium, le disilicate de sodium, le citrate de sodium, le glucoheptonate de sodium, le perborate de sodium, le carbonate de sodium anhydre, le carbonate de potassium et le carbonate mixte de sodium et potassium.

La proportion du composé à ajouter à 100 parties en poids du carbonate monohydraté ou hydraté de départ est fonction de la nature chimique dudit composé. D'une façon évidente, il faut ajouter suffisamment dudit composé pour obtenir un persel mixte ayant une stabilité adéquate, mais il n'est pas souhaitable d'en ajouter trop pour des considérations de prix de revient.

Une trop grande quantité dudit composé peut aussi entraîner des difficultés de réalisation, comme cela est le cas par exemple avec le glucoheptonate de sodium. Il faut également éviter d'abaisser trop le titre du produit final en oxygène actif.

Les quantités dudit composé sont donc, en parties en poids pour 100 parties en poids du carbonate de départ, 20 à 130, de préférence 40 à 70 pour le sulfate de sodium et le sulfate de potassium, 4 à 30, de préférence 6 à 12 pour le pyrophosphate de sodium et le pyrophosphate de potassium, le métasilicate de sodium, le disilicate de sodium, le citrate de sodium et le perborate de sodium, 1 à 10, de préférence 2 à 5 pour le glucoheptonate de sodium, de 10 à 50, de préférence 15 à 30 pour le carbonate de sodium anhydre, le carbonate de potassium et le carbonate mixte de sodium et de potassium.

L'addition d'eau oxygénée est effectuée à une température comprise entre environ 20 et 60°C, de préférence entre 35 et 55°C, en un temps compris entre environ 15 mn et 2 h, de préférence entre 1 h et 1 1/2 h.

Ledit composé peut être ajouté à n'importe quel stade du procédé: avant que l'alimentation en eau oxygénée n'ait commencé, pendant ou après l'addition d'eau oxygénée. Dans un mode de réalisation préférée, le composé est ajouté après addition de l'eau oxygénée sur le carbonate de sodium.

Selon une variante du procédé, on ajoute entre 0,6 et 2% en poids de silicate de magnésium au mélange réactionnel.

Les persels mixtes préparés selon l'invention sont utilisés comme agents oxydants dans les mélanges lixiviels.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Description du test de stabilité utilisé dans les exemples

— On pèse les divers ingrédients de la formule (composants de

la poudre détergente, persel mixte à tester) et on homogénéise la composition obtenue pendant 2 à 3 mn à l'aide d'une spatule.

– On transfère la composition homogénéisée dans une boîte blanche en carton contre-collé (contenance 150 cm³) que l'on ferme au moyen d'un ruban adhésif.

– On pèse et on numérote la boîte.

– A l'échéance choisie, on pèse de nouveau la boîte.

– On introduit le contenu de la boîte dans 1000 ml d'eau déionisée, à température ambiante, et on laisse la solution obtenue 20 mn sous agitation magnétique.

– On prélève sous agitation une quantité de 50 ml de solution que l'on coule dans un becher contenant 100 ml d'acide sulfurique 1N et on titre manganimétriquement sous agitation magnétique à l'aide d'une solution de KMnO₄ 0,1N.

– On traite de la même façon la composition initiale.

– La comparaison de la valeur en oxygène actif de la composition initiale et de la composition à l'échéance choisie donne la perte en oxygène actif, après correction de la perte ou du gain de poids de la poudre lors de l'essai considéré.

Les mesures sont à chaque fois effectuées pour plusieurs échantillons de la même composition. Le résultat indiqué est le résultat statistique. Les essais de vieillissement ont tous été effectués après une échéance d'un mois en étuve sèche à 43°C.

Exemple 1 : témoin

Cet exemple concernant la préparation d'un persel à base de carbonate de sodium et de silicate de magnésium ne fait pas partie de l'invention. Il n'est donné qu'à titre de témoin.

On charge un mélangeur de 1 m³ avec 300 kg de carbonate de sodium monohydraté. Après mise en marche de l'appareil, on ajoute 4,6 kg de silicate de magnésium et on alimente en 115 mn 180 kg d'eau oxygénée titrant 68% en poids de H₂O₂ et contenant 2,3 kg d'EDTA. La température de la masse réactionnelle reste inférieure à 50°C.

On sèche le produit obtenu en lit fluidisé.

Le produit final titre 14,1% en oxygène actif.

Son diamètre moyen est ØM = 375 µ.

Sa densité apparente non tassée est da = 0,850 g/cm³.

Exemple 2

On charge dans un mélangeur 315 g de sulfate de sodium anhydre et 250 g de carbonate de sodium monohydraté. On ajoute en 30 mn 146,5 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène contenant 1,9 g d'EDTA. La température de la poudre, humide en fin d'opération, est de 30°C. On sèche ensuite le produit à l'air.

On obtient 634 g d'un produit, titrant 7,68% en oxygène actif, constitué de grains de diamètre moyen ØM de 430 µ et de densité apparente non tassée da = 0,785 g/cm³.

Exemple 3

On charge dans un mélangeur 11,8 g de pyrophosphate de sodium Na₂H₂P₂O₇ et 250 g de carbonate de sodium monohydraté. On ajoute en 30 mn 146,5 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène contenant 1,9 g d'EDTA. On sèche le produit obtenu à l'air.

Le titre du produit final séché est de 14,4% en oxygène actif.

Son diamètre moyen est ØM = 410 µ et sa densité apparente non tassée da = 0,790 g/cm³.

Exemple 4

On opère comme dans l'exemple 2 ci-dessus, mais en remplaçant le sulfate de sodium par 12,6 g de glucoheptonate de sodium que l'on ajoute en même temps que l'eau oxygénée.

Le produit final titre 14,9% en oxygène actif; ØM = 215 µ; da = 0,747 g/cm³.

Exemple 5

On charge dans un mélangeur de 1 m³ 300 kg de carbonate de

sodium monohydraté et on ajoute en 115 mn 180 kg d'eau oxygénée titrant 68% en poids de H₂O₂ et contenant 2,3 kg d'EDTA. La température de la masse réactionnelle ne dépasse pas 50°C.

On ajoute ensuite 40 kg de carbonate de sodium anhydre et on sèche le produit en lit fluidisé.

Le produit final titre 12,2% en oxygène actif; ØM = 445 µ; da = 0,910 g/cm³.

Exemple 6

On charge dans un mélangeur de 1 m³ 300 kg de carbonate de sodium monohydraté et on ajoute 180 kg d'eau oxygénée titrant 68% en poids de H₂O₂ et contenant 2,3 kg d'EDTA. A la 90^e minute d'addition de l'eau oxygénée, on ajoute en 8 mn, après addition de 80% de la quantité totale de cette dernière, 40 kg de perborate de sodium très fin provenant du dépoussiérage de l'air des séchoirs d'une fabrication industrielle. La totalité de l'eau oxygénée est alimentée en 115 mn.

On sèche le produit en lit fluidisé.

Le produit final titre 14,6% en oxygène actif. ØM = 368 µ; da = 0,880 g/cm³.

Des mélanges lixiviels titrant 2,5% d'oxygène actif sont préparés à partir des persels préparés selon les exemples 1 à 6 et les lessives dont la formule est donnée au tableau 2.

Les stabilités de ces mélanges sont déterminées en utilisant le test de stabilité précédemment décrit sur des compositions comportant 50 g de lessives A ou B et de l'ordre de 10 g de persels selon les exemples 1 à 6.

Les résultats des mesures de stabilité ainsi effectuées sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Lessive A	Lessive B
	% de pertes en oxygène actif	
1 : témoin	47,2	26,8
2	27,8	9,8
3	23,4	10,8
4	25,7	10,4
5	21,6	10,1
6	19,5	8,9
Perborate de Na*	7	5

* Le perborate testé à titre de comparaison a été préparé selon le procédé du brevet français N° 71.00900 du 13 janvier 1971 de la titulaire.

Tableau 2

Constituants	Lessive A	Lessive B
<i>Phosphates</i>		
– tripolyphosphate	48,7	30,4
– pyrophosphate	9,8	4,0
– orthophosphate (disodique)	1,0	1,0
– métaphosphate	–	12,0
<i>Tensio-actifs</i>		
– savons	9,7	13,5%
– sulfonates	–	
– non ioniques	–	
<i>Silicate de soude</i>	11,2	5,3
<i>Sulfate de soude</i>	6,5	7,25
<i>Carbonate de soude</i>	3,7	2,65
<i>Eau</i>	complément à 100	complément à 100