

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **138 191 B1**

4(51) C 01 B 15/05
C 01 D 7/00
C 11 D 7/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 01 B / 207 572 7	(22)	31.08.78	(45)	26.03.86
				(44)	17.10.79

(71) VEB Eilenburger Chemie-Werk, 7280 Eilenburg, Ziegelstraße 2, DD
(72) Thiele, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Windisch, Rainer, Dipl.-Chem.; Matthes, Bernhard, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines stabilen Natriumkarbonat-Perhydrats

ISSN 0433-6461



6 Seiten

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines stabilen Natriumkarbonat-Perhydrats als bleichende Komponente in Wasch- und Bleichmittelmischungen durch Aufsprühen von stabilisierten wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen mit einem bevorzugten Gehalt von 50 bis 80 Ma.-% auf ein in Bewegung befindliches teilchenförmiges Natriumkarbonat, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Wasserstoffperoxid zur Stabilisierung bis zu 0,4 Mol/l eines löslichen Magnesiumsalzes, z. B. Magnesiumsulfat, ein Überschuß einer geeigneten Säure, z. B. Schwefelsäure, sowie unter Rühren eine wäßrige Silikatlösung, z. B. Wasserglas, bei einer Gesamtkonzentration bis zu 1 Mol/l (als SiO_2) zugegeben werden, wobei die Säuremenge so bemessen wird, daß die erhaltene Wasserstoffperoxidlösung einen pH-Wert ≤ 2 besitzt.
2. Verfahren nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß, bezogen auf die Wasserstoffperoxidlösung, bevorzugt Silikatkonzentrationen bis zu 0,2 Mol/l (an SiO_2) und Molverhältnisse Si:Mg von 1:1 bis 5:1 angewandt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1. bis 1.1., **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stabilisierung der Wasserstoffperoxidlösung kontinuierlich erfolgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines stabilen Natriumkarbonat-Perhydrats, welches sich als bleichende Komponente in festen Wasch- und Bleichmittelmischungen eignet und sich sowohl durch eine gute Lagerstabilität in der festen Mischung, als auch durch eine hohe Stabilität in der wäßrigen Bleich- und Waschflotte auszeichnet. Hierdurch ist es besonders geeignet zur Substitution von Natriumperborat in festen Wasch- und Bleichmittelmischungen, ohne daß es in der wäßrigen Lösung zu einem schnelleren Zerfall und damit zu erhöhter Faserschädigung kommt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gegenüber dem vorwiegend in festen Wasch- und Bleichmittelmischungen als Aktivsauerstoffträger zum Einsatz kommenden Natriumperborat, einer echten Peroxoverbindung, ergeben sich bei der Substitution durch Natriumkarbonat-Perhydrat Nachteile durch die geringere Lagerbeständigkeit in den festen Mischungen und auch durch den stärkeren Wasserstoffperoxidzerfall in wäßrigen Lösungen. Letzteres beruht auf der höheren Alkalität des nach Abspaltung des Wasserstoffperoxids in der wäßrigen Lösung vorliegenden Natriumkarbonats im Vergleich zum Natriummetaborat. Unter Bleichbedingungen führt aber ein schnellerer Wasserstoffperoxidzerfall bekanntlich zu einer größeren Faserschädigung. Dem wird sowohl durch eine optimale Stabilisierung der Wasch- und Bleichmittelformulierungen, als auch durch spezielle Stabilisierung des Natriumkarbonat-Perhydrats entgegenwirkt.

Bei der Herstellung von Natriumkarbonat-Perhydrat nach dem „trockenen Verfahren“ durch Aufsprühen von Wasserstoffperoxidlösung mit 35 bis 90 Ma.-% H_2O_2 auf teilchenförmiges Natriumkarbonat (z. B. DE-OS 2 133 566, DE-OS 2 344 017, DD-PS 114 051) erfolgt die Stabilisierung vorzugsweise durch Magnesiumsilikat, Natriumsilikate und Kieselsäure allein oder als Mehrkomponentenstabilisator in Verbindung mit anderen stabilisierend wirkenden Substanzen wie organische Komplexbildner, z. B. Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure (z. B. DE-AS 1 060 849, DE-OS 2 641 220) oder Phosphate, z. B. Natriumtripolyphosphat, Natriumhexametaphosphat, Phosphoniumverbindungen (z. B. F.-PS. 1 113 332, F.-PS 999 775), um nur einige der großen Palette der dazu vorgeschlagenen Verbindungen zu nennen.

Beim „trockenen Verfahren“ besteht das Problem der Stabilisierung aber nicht allein in der Auswahl des geeigneten Stabilisatorsystems, es muß auch möglichst homogen und feindispers in das Endprodukt eingearbeitet werden, um seine größte Wirksamkeit zu entfalten. Dies bereitet besonders bei den in Wasser und Wasserstoffperoxid unlöslichen Stabilisatoren Magnesiumsilikat und Kieselsäure größere Schwierigkeiten. Die Zugabe erfolgt entweder in fester Form zu dem Endprodukt oder bereits zum Natriumkarbonat (z. B. DE-PS 870 092, DE-OS 1 767 796, DE-OS 2 641 220). Auch eine Magnesiumsilikataufschlammung kann zur besseren Verteilung zugegeben werden (z. B. DE-OS 2 344 017), oder es wird ein mit Magnesiumsilikat vorbehandeltes Natriumkarbonat eingesetzt (z. B. F.-PS. 1 367 499)

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bildung des Magnesiumsilikats in situ, indem das verwendete Natriumkarbonat mit Natriumsilikat behandelt wird und das Magnesiumsalz gelöst im Wasserstoffperoxid zugeführt wird, oder umgekehrt (z. B. DE-OS 1 667 801).

Auch die Zugabe einer Komponente mit dem Wasserstoffperoxid, während die zweite Komponente in Wasser gelöst nachträglich aufgesprüht wird, ist bereits vorgeschlagen worden (z. B. US-PS. 3 951 838). Hier sind auch die Verfahren zu nennen, bei denen lösliche Silikate, Magnesiumsalze oder Magnesiumsilikat mit und ohne weitere Zusätze, vorrangig zum Zwecke der Granulierung oder der Ausbildung einer Hüllschicht, auf das Natriumkarbonat-Perhydrat aufgesprüht werden, da damit ebenfalls eine verbesserte Stabilisierung erreicht werden soll (DE-OS 2 622 610, DE-OS 2 511 143, DE-OS 2 250 342, JP-PS. 7 592 870, JP-PS. 7 592 896, JP-PS 7 591 596). Um Kieselsäure in möglichst wirksamer kolloidaler Verteilung einzuarbeiten, wurde auch vorgeschlagen, ein durch Ionenaustausch aus einem wasserlöslichem Silikat hergestelltes beständiges SiO_2 -Hydrosol in einer Menge von 1 bis 10% auf das bereits gebildete Natriumkarbonat-Perhydrat aufzusprühen (US-PS. 3 951 838). Alle diese Verfahren gewährleisten allein keine optimale Stabilisierung, da es entweder nur unvollständig gelingt, die wirksamen Komponenten gleichmäßig im Produkt zu verteilen, oder es wird kein ausreichend hoher Dispersionsgrad erreicht. Die wirksamste Stabilisierung mit Magnesiumsilikat besteht in der Zugabe mit dem Wasserstoffperoxid in möglichst kolloidaler Form, da so eine gleichmäßige Verteilung auf das gesamte gebildete Natriumkarbonat-Perhydrat möglich ist. Das ist aber eine wesentliche Voraussetzung sowohl für eine gute Stabilisierung des Aktivsauerstoffs in fester Form als auch in der wäßrigen Lösung. Allerdings bereitet es Schwierigkeiten, auch ausreichend hohe Konzentrationen von kolloidal gelöstem Magnesiumsilikat mit dem Wasserstoffperoxid zuzuführen. Löst man die löslichen Magnesiumsalze wie z. B. MgSO_4 oder MgCl_2 im Wasserstoffperoxid auf und gibt danach unter Rühren die Silikatlösung, z. B. in Form von Wasserglas zu, so erhält man ein Magnesiumsilikat, welches leicht ausflockt. Dadurch ist die Einarbeitung in das Natriumkarbonat-Perhydrat erschwert und es wird nicht der optimale Stabilisierungseffekt erreicht. Auch wird durch die Ablagerung des Magnesiumsilikatgels an der Natriumkarbonat-Kornoberfläche die Reaktion mit dem flüssigem Wasserstoffperoxid verzögert. Das führt dazu, daß entweder nur geringe Mengen an Magnesiumsilikat im Bereich von 0,1 g/l in das Wasserstoffperoxid eingearbeitet werden, oder es müssen Schutzkolloide verwendet werden. In der DE-OS 2 344 017 wird z. B. beschrieben, daß durch Zugabe von 10 bis 20 ml

iner 5%igen Polyvinylalkohollösung die Ausfällung von 0,5 bis 1,0g Magnesiumsilikat verhindert wird. Eine weitere, ebenfalls in der DE-OS. 2344017 beschriebene Möglichkeit zur Erhöhung der so eingearbeiteten $MgSiO_3$ -Menge besteht in dem gleichzeitigen Aufsprühen von zwei getrennt hergestellten Wasserstoffperoxidlösungen, von denen die eine das Magnesiumsalz, die andere das gelöste Silikat enthält.

Aus dem Dargestellten geht hervor, daß die Zugabe einer geeigneten Menge an Magnesiumsilikat mit dem Wasserstoffperoxid in kolloidaler Verteilung auf eine Reihe von Schwierigkeiten stößt und zusätzliche Aufwendungen erfordert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine ausreichende Menge von Magnesiumsilikat und/oder Kieselsäure als Hauptbestandteile eines Mehrkomponentenstabilisators zusammen mit der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zum festen Natriumkarbonat zuzugeben und dadurch bei Überwindung der genannten Nachteile bekannter Verfahren ein in festen Wasch- und Bleichmittelmischungen sowie in wäßrigen Bleichlösungen gleichermaßen stabiles Natriumkarbonat-Perhydrat zu erhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Magnesiumsilikat und/oder Kieselsäure als unlösliche Hauptbestandteile eines Mehrkomponentenstabilisators in ausreichender Menge und kolloidaler Verteilung mit dem Wasserstoffperoxid homogen in das Natriumkarbonat-Perhydrat einzuarbeiten.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß der zum Aufsprühen auf das in Bewegung befindliche Natriumkarbonat verwendete Wasserstoffperoxidlösung mit einem bevorzugten Gehalt von 50 bis 80 Ma.-% zur Stabilisierung bis zu 0,4 Mol/l eines löslichen Magnesiumsalzes, ein Überschuß einer geeigneten Säure sowie unter Rühren eine wäßrige Silikatlösung bis zu einer Gesamtmenge von 1,0 Mol/l (als SiO_2) sowie gegebenenfalls weitere wasserlösliche Bestandteile des Mehrkomponentenstabilisators zugegeben werden, wobei die Säuremenge so bemessen wird, daß die erhaltene Lösung einen pH-Wert ≤ 2 besitzt.

Es wurde gefunden, daß unter den angegebenen Bedingungen ein Magnesiumsilikat- und/oder Kieselsäurehydrosol in Wasserstoffperoxid erhalten wird, welches eine störungsfreie Einarbeitung ausreichender Mengen dieser Stabilisatoren in gleichmäßiger kolloidaler Verteilung ermöglicht, wodurch die angestrebte gute Stabilisierung des Natriumkarbonat-Perhydrats erreicht wird. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise entsteht mit einer Silikatmenge bis zu ca. 0,2 Mol/l ein über längere Zeit, mindestens mehrere Tage, beständiges Hydrosol, unabhängig von der eingestellten Magnesiumkonzentration. Die so stabilisierten Wasserstoffperoxidlösungen können deshalb sowohl in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Verfahrensweise hergestellt und verarbeitet werden, wobei eine Vorratshaltung ohne weiteres möglich ist. Bei Lösungen mit höherer Silikatkonzentration im Bereich von 0,2 bis 1,0 Mol/l erhält man ebenfalls zunächst klare kolloidale Lösungen, die aber bis zur teilweisen oder vollständigen Gelierung nur 1 bis 24 Std. beständig sind. Dieser Zeitraum reicht aber vollständig aus, um bei kontinuierlicher Verfahrensweise das Hydrosol herzustellen und unmittelbar danach auf das Natriumkarbonat aufzusprühen, ohne Störungen durch Ausgelieren befürchten zu müssen. Voraussetzung dabei ist, daß der Säureüberschuß so bemessen wird, daß der erfindungsgemäß geforderte pH-Wert von ≤ 2 nicht überschritten wird. Bereits bei einem pH-Wert von 3 gelieren die Hydrosole bei höheren Silikatgehalten nach kurzer Zeit vollständig aus.

Zum Ansäuern kommt jede beliebige anorganische oder organische ausreichend starke Säure in Betracht, die nicht selbst die Zersetzung beschleunigt und mit den verwendeten Stabilisatoren keine schwerlöslichen Verbindungen eingeht. Vorteilhaft wird Schwefelsäure verwendet. Es ist aber auch möglich, sie anteilig oder vollständig durch solche Säuren zu ersetzen, die gleichzeitig wirksame Komponenten des Mehrkomponentenstabilisators darstellen, z. B. Aminopolykarbonsäuren u. a.

Als lösliche Magnesiumsalze im Sinne vorliegender Erfindung kommen besonders Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid in Betracht, als lösliche Silikate werden bevorzugt Wasserglaslösungen, aber auch feste Meta- oder Disilikate der Alkalimetalle eingesetzt. Handelsübliche Wasserglaslösungen, die einen Silikatgehalt über 30% aufweisen, sollten vor Zugabe mit Wasser auf höchstens 20% abgemischt werden, um eine bessere Auflösung im Wasserstoffperoxid zu erreichen.

Um nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Natriumkarbonat-Perhydrat zu erhalten, welches sowohl in festen Wasch- und Bleichmittelmischungen, als auch in wäßrigen Bleichlösungen eine gleichermaßen gute Stabilität besitzt, ist es im allgemeinen nicht erforderlich, die maximal mögliche Konzentration an Magnesiumsilikat- und/oder Kieselsäure im Wasserstoffperoxid zur Anwendung zu bringen. Es hat sich gezeigt, daß dazu bereits Stabilisatormengen unter 1%, bezogen auf das feste Endprodukt, völlig ausreichend sind. Bevorzugt sind deshalb Lösungen im Konzentrationsbereich bis 0,2 Mol/l Silikat zur Anwendung zu bringen, da sie beständige Hydrosole ergeben. Bei Verwendung eines solchen Hydrosols in 70 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid, aufgesprüht auf eine äquivalente Menge Natriumkarbonat, kann man so bis zu 0,8% Magnesiumsilikat oder 0,5% SiO_2 in das Endprodukt einbringen. Es hat sich weiter gezeigt, daß Magnesiumsilikatmengen um 0,2%, erfindungsgemäß in kolloidaler Verteilung mit dem Wasserstoffperoxid in das Produkt eingebracht, bereits eine ausreichende Stabilisierung der wäßrigen Lösung des Natriumkarbonat-Perhydrats ermöglichen. Wie bereits dargelegt, ist es für die Stabilität des Natriumkarbonat-Perhydrats in der festen Wasch- und Bleichmittelmischung aber von Vorteil, wenn neben dem Magnesiumsilikat noch überschüssige Kieselsäure vorliegt. Deshalb werden bevorzugt solche erfindungsgemäß hergestellten Wasserstoffperoxidlösungen eingesetzt, die maximal 0,2 Mol/l Silikat enthalten und bei denen das Molverhältnis Si:Mg im Bereich zwischen 1:1 und 5:1 eingestellt wird. Es ist aber im Rahmen der vorgegebenen Grenzwerte auch möglich, mit einem Magnesiumüberschuß zu arbeiten.

Bei der Verfahrensweise gemäß vorliegender Erfindung kann auch in an sich bekannter Weise die Magnesiumsilikat-Kieselsäurestabilisierung durch weitere — ebenfalls bevorzugt mit dem Wasserstoffperoxid zuzugebende — Stabilisatoren wirkungsvoll ergänzt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich Kombinationen mit den Salzen der Aminopolykarbonsäuren erwiesen, die bekanntlich einen zusätzlichen Schutz gegen die katalytische Wirksamkeit bestimmter Verunreinigungen, z. B. von Cu^{2+} -Ionen, ermöglichen. So besteht z. B. eine vorteilhafte Ergänzung in der Zugabe von 0,01 bis 0,1%

Athylendiamintetraessigsäure, bezogen auf das Endprodukt. Ein nach den Merkmalen vorliegender Erfindung hergestelltes Natriumkarbonat-Perhydrat weist in wäßriger Lösung eine für die optimale Führung der Bleiche bei geringer Faserschädigung günstige Zerfallscharakteristik auf. Es ist besonders überraschend, daß es sogar eine geringere Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt als eine gleich konzentrierte Lösung handelsüblichen Natriumperborats.

In Fig. 1 sind die Zersetzungskurven wäßriger Lösungen mit einem Gehalt von 3g/l Aktivsauerstoffträger bei einer Bleichtemperatur von 90° dargestellt. Neben den erfindungsgemäß zusammengesetzten Produkten (s. Beispiele 2 bis 4) wurden

Vergleichsmuster handelsüblichen Perborats und Natriumkarbonat-Perhydrats einbezogen. Noch deutlicher werden die Vorteile der erfindungsgemäß stabilisierten Produkte durch einen Zersetzungstest mit und ohne Zusatz von Katalysatoren nachgewiesen. Dazu werden 0,3g des Aktivsauerstoffträgers in einem ausgekochten Glastiegel eingewogen, in 100 ml, im Thermostaten auf 75°C vortemperiertes Wasser, gegeben. Nach 30 min wird die Abnahme an Wasserstoffperoxid jodometrisch ermittelt. Zum Vergleich wurde der gleiche Test unter Verwendung eines Wassers durchgeführt, welches einen Zusatz von 0,03 mg/l Fe und 0,02 mg/l Cu enthält. Die Ergebnisse dieses Tests, angegeben im prozentualen Anteil an Wasserstoffperoxid vom Ausgangsgehalt nach 30 min, sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

	Ergebnis des Zersetzungstests	
	ohne Katalysator	mit Fe + Cu
Perborat (handelsüblich)	85 %	4 %
Natriumkarbonat-Perhydrat (handelsüblich)	23 %	15 %
Natriumkarbonat-Perhydrat durch Kristallisation aus MgSiO ₃ -haltiger Lösung hergestellt	78 %	6 %
Natriumkarbonat-Perhydrat, erfindungsgemäß stabilisiert (nach Beispielen 2 bis 4)	90 bis 98 %	85 bis 95 %

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den erfindungsgemäß stabilisierten Produkten der schädliche Einfluß einer Verunreinigung durch Metallionen auf ein Minimum herabgemindert ist. Für den Einsatz des Natriumkarbonat-Perhydrats in festen Waschmittelmischungen treten allerdings diese Eigenschaften in den Hintergrund, da die Zerfallscharakteristik in der Lösung durch entsprechende Stabilisierung des Waschmittelmischungs eingestellt werden kann. Hier kommt es insbesondere auf eine gute Lagerstabilität des erfindungsgemäß hergestellten Aktivsauerstoffträgers in der festen Mischung an. Diese kann aber bekanntlich auch durch die Wechselwirkung mit anderen Waschmittelbestandteilen negativ beeinflußt werden. Negativ wirken sich hohe Feuchtegehalte und der unmittelbare Kontakt mit einer Reihe von Waschmittelbestandteilen aus. Durch den Einsatz des erfindungsgemäß hergestellten Produktes in granulierter Form kann die Kontaktfläche verringert und dadurch dieser Einfluß minimiert werden. Dazu kann in bekannter Weise entweder das als Vorläufer verwendete Natriumkarbonat in einer Körnung von 0,1 bis ca. 1 mm eingesetzt werden, oder es wird ein Granulierhilfsmittel zusammen mit dem erfindungsgemäß stabilisierten Wasserstoffperoxid bzw. in einer nachgeschalteten Verfahrensstufe als wäßrige Lösung oder Dispersion aufgesprüht. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der negativen Einflüsse der Waschmittelbestandteile einschließlich der Feuchtigkeit besteht darin, das erfindungsgemäß hergestellte Natriumkarbonat nachträglich mit einer Umhüllung nach einem bekannten Verfahren zu versehen. Dabei können sowohl wasserlösliche Hüllmittel wie Natriumkarbonat, Magnesiumsulfat, Natriumsilikat, als auch weniger wasserlösliche bzw. wasserabweisende Hüllmittel wie Siliziumdioxid, Paraffine, Polyäthylenglykole u. a. Anwendung finden. Vorteilhaft wirkt sich auch aus, wenn das erfindungsgemäß stabilisierte Wasserstoffperoxid nur in einer solchen Menge aufgebracht wird, daß im Endprodukt gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung nach der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ noch ein Überschuß von 10 bis 40 % an wasserfreiem Natriumkarbonat verbleibt. Das ergibt einen Feuchtigkeitspuffer, der während der Lagerung das durch Zersetzung gebildete oder aus der Umgebung aufgenommene Wasser bei niedrigem Sättigungsdampfdruck zu binden in der Lage ist. So ist beispielsweise ein Produkt mit einem 33%igem Natriumkarbonatgehalt dazu in der Lage, die sich bei Zersetzung des gesamten Aktivsauerstoffs bildende Wassermenge als Monohydrat zu binden. Es gelingt so bei immer noch ausreichend hohen Aktivsauerstoffgehalten (mindestens dem Perborat vergleichbar), die Feuchtigkeit weitgehend von Natriumkarbonat-Perhydrat fernzuhalten, wodurch die Lagerbeständigkeit günstig beeinflußt wird. Für die Herstellung eines gemäß vorliegender Erfindung stabilisierten Natriumkarbonat-Perhydrats eignen sich im Prinzip bekannte trockene Verfahren unter Verwendung von Wirbelschicht-, Wirbelschleuder- oder Drehtrommelreaktoren. Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Es wurden mit Magnesiumsilikat bzw. Kieselsäure stabilisierte Wasserstoffperoxidlösungen in folgender Weise hergestellt: 100,0g 70%iges Wasserstoffperoxid wurden in ein Becherglas gegeben und unter Rühren mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei wurde die Schwefelsäuremenge so bemessen, daß nach Neutralisation der Wasserglaslösung noch ein Säureüberschuß verbleibt. Sodann wurde das $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und unter Rühren gelöst. Erst dann erfolgte das langsame Einrühren des Wasserglases (30 Gew.-%; $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:3,4$), das vorher durch Zusatz weiteren Wassers (1 Teil Wasserglas: 1 Teil H_2O) verdünnt wurde. Die erhaltenen Lösungen wurden 48 Stunden beobachtet.

Außerdem wurden Vergleichsproben ohne ausreichenden Säurezusatz hergestellt und stark saure Mischungen durch Neutralisation des Säureüberschusses auf pH-Werte von 2 bis 4 eingestellt (Vergleichsproben Nr. 4a/5a bzw. Nr. 4b/5b). In der Tabelle 2 sind die Konzentration an H_2SO_4 im H_2O_2 , die eingesetzten Stabilisatorkonzentrationen sowie der Zustand der stabilisierten Lösung gegenübergestellt. Das Beispiel zeigt, daß alle Gemische mit einem pH-Wert von 1 oder 2 je nach SiO_2 -Konzentration eine Beständigkeit von mehreren Tagen bis herab zu mindestens 1 Stunde besitzen. Dagegen erfolgt bei den Proben Nr. 4b bzw. 5b eine langsame Gelierung der im stark sauren Zustand ebenso beständigen, nach der Neutralisation jedoch getrübbten Lösungen. Neutralisiert man bis zu höheren pH-Werten (4–5), so erfolgt die Gelierung innerhalb einiger Minuten. Denselben Zustand erhält man direkt, wenn weniger als die stöchiometrische notwendige Säuremenge zugegeben wird (Proben 4a, 5a), wobei sich ein pH-Wert von 4–5 einstellt.

Die Proben 1 bis 10 stellen über einen Zeitraum von 1 Stunde bis zu mehreren Tagen stabile SiO_2 -Sole dar, die sich problemlos in diesem Zustand verarbeiten lassen.

Tabelle 2

Probe-Nr.	Säure ¹⁾ (mol/l)	MgSO ₄ ²⁾ (mol/l)	SiO ₂ ³⁾ (mol/l)	pH ⁴⁾	Zustand der Lösung
1	0,08	0,052	0,035	1	klar, beständig (48 h)
2	0,08	0,078	0,053	1	klar, beständig (48 h)
3	0,12	0,156	0,106	1	klar, beständig (48 h)
4	0,24	0,311	0,211	1	klar, beständig (48 h)
4 a	0,08	0,311	0,211	4-5	sofort geliefert
4 b	Probe 4; nachträglich			(3)	langsam geliert (15 min)
	neutralisiert			(2)	trüb, beständig (48 h)
5	0,24	—	0,211	1	klar, beständig (48 h)
5 a	0,08	—	0,211	4-5	sofort geliert
5 b	Probe 5; nachträglich			(3)	langsam geliert (15 min)
	neutralisiert			(2)	trüb, beständig (48 h)
6	0,40	—	0,372	1	klar, Gel. nach 8 h
7	0,60	—	0,509	1	klar, Gel. nach 3 h
8	0,80	—	0,624	1	klar, Gel. nach 3 h
9	0,60	0,052	0,509	1	trüb, Gel. nach 1,5 h
10	0,60	0,311	0,509	1	trüb, Gel. nach 1,5 h

¹⁾ als H₂SO₄

^{2), 3)} es wurden MgSO₄ · 7H₂O bzw. Na₂O · 3,4 SiO₂ (30 Gew.-%) verwendet

⁴⁾ pH-Wert der abgemischten (in Klammern: der teilweise neutralisierten) Lösung

Beispiel 2

Mischungen von 70%igem Wasserstoffperoxid mit Stabilisatoren, die in ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise den in Beispiel 1 genannten entsprachen, wurden mit wasserfreien, freifließendem Natriumkarbonat zur Reaktion gebracht und das feuchte Produkt einer Trocknung unterzogen. Zusätzlich wurde dem 70%igen Wasserstoffperoxid vor der Einarbeitung der genannten Stabilisatoren noch EDTA in einer Menge von ca. 0,43 g/l zugesetzt.

In einer Drehtrommel von 30 cm Durchmesser und 60 cm Länge wurden 2000 g Natriumkarbonat vorgelegt und auf die sich ständig erneuernde Oberfläche der Trägersubstanz stabilisiertes Wasserstoffperoxid gemäß Probe 3 des Beispiels 1 in einer Menge von 900 g, bezogen auf das unstabilisierte Wasserstoffperoxid, während 40 Minuten aufgesprüht. Zur Abführung des Wassers und der Reaktionswärme wurde ein Warmluftstrom von 80°C durch die Drehtrommel geführt. Nach Zugabe des Wasserstoffperoxids wurde unter denselben Bedingungen 10 Minuten lang nachgetrocknet. Ausgetretenes staubförmiges Produkt wurde aus der Abluft gefiltert und wieder zur Hauptmenge hinzugefügt. Es wurden 2595 g Natriumkarbonat-Perhydrat mit einem Gehalt von 22,6 Ma.-% Wasserstoffperoxid und 2,3 Ma.-% Wasser erhalten. Das Produkt enthielt ferner einen Sodaüberschuß gegenüber dem stöchiometrisch zusammengesetzten Natriumkarbonat-Perhydrat der Formel 2 Na₂CO₃ · 3H₂O₂ von etwa 39%. Das Wasserstoffperoxid wurde mit 93%iger Ausbeute zurückgewonnen. Das so hergestellte Produkt verlor bei 16stündiger Lagerung im Trockenschrank bei 65°C lediglich 2,5% seines Aktivsauerstoffs. Damit ist dieses Produkt anderen Mustern, für die Werte, die unter denselben Bedingungen ermittelt wurden, vorliegen (siehe DE-AS 2357966), zumindest gleichwertig im Hinblick auf die Thermostatenhaltbarkeit.

Beispiel 3

Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 2 wurde ein Natriumkarbonat-Perhydrat unter Verwendung von stabilisiertem Wasserstoffperoxid gemäß Probe 4 des Beispiels 1 gewonnen. Das Produkt, das mit einer Ausbeute an Wasserstoffperoxid von 91,5% erhalten wurde, enthielt 24,1 Ma.-% an Wasserstoffperoxid und 2,9 Ma.-% an Wasser. Unter gleichen Bedingungen im Trockenschrank verlor das Produkt lediglich 1,6% seines Aktivsauerstoffs.

Beispiel 4

In einem weiteren Versuch, der auf die gleiche Weise wie im Beispiel 2 durchgeführt wurde, benutzte man ein stabilisiertes Wasserstoffperoxid gemäß Probe 10 des Beispiels 1. Das getrocknete Produkt enthielt 21,3 Ma.-% an Wasserstoffperoxid und 3,1 Ma.-% an Wasser. Die H₂O₂-Rückgewinnung betrug 93,5%. Das Produkt verlor unter den genannten Testbedingungen lediglich 1,2% seines Aktivsauerstoffs.

Beispiel 5

Die nach den Beispielen 2 bis 4 hergestellten Produkte wurden einem Zersetzungstest unterworfen, wobei nach der bereits beschriebenen Verfahrensweise, allerdings bei 90°C, vorgegangen wurde. Die erhaltenen Zersetzungskurven sind, umgerechnet auf einen gleichen Anfangsgehalt an Wasserstoffperoxid, in Fig. 1 dargestellt. Als Vergleichsmuster wurden Proben handelsüblichen Perborats und Natriumkarbonat-Perhydrats auf die gleiche Weise getestet. Aus dem Kurvenverlauf geht hervor, daß die erfindungsgemäß stabilisierten Produkte in der wäßrigen Lösung unter Bleichbedingungen die geringste Zersetzungsneigung aufweisen. Die Ergebnisse gehen konform mit den bereits in Tabelle 1 dargestellten Werten bei einer Meßtemperatur von 75°C mit und ohne Zusatz von Zersetzungskatalysatoren.

Die in Fig. 1 dargestellten Kurven betreffen 1 Natriumkarbonat-Perhydrat gemäß Beispiel 2, 2 Natriumkarbonat-Perhydrat gemäß Beispiel 3, 3 Natriumkarbonat-Perhydrat gemäß Beispiel 4, 4 handelsübliches Natriumkarbonat-Perhydrat und 5 handelsübliches Natriumperborat.

Fig. 1

