

25 OCT 1959  
ESPANA



26 1972

20.103

Caso S.59/26

MEMORIA DESCRIPTIVA:

para solicitar

en

ESPAÑA

1er. CERTIFICADO DE ADICIÓN

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en  
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE  
PRINCIPAL" núm. 248.873, expedida el 30 de Abril  
de 1959, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERBORATO DE  
GRAN MOVILIDAD"

-----

La presente adición se refiere a un procedimien-  
to perfeccionado de perborato de sodio que permite obtener  
productos sólidos que poseen una densidad aparente poco  
elevada, una excelente movilidad en el estado seco y una ve-  
locidad de disolución en el agua mejorada.

5

261972



La solicitante ha descrito ya en la patente principal número 248.873 expedida el 30 de Abril de 1959, un perborato de sodio estabilizado, sólido, que se presenta en forma de pequeñas esferas porosas, de pared lisa o rugosa; se distingue de los productos ya conocidos por una gran  
5 movilidad en el estado seco, una densidad aparente comprendida entre 0,25 y 0,50 kgr/dm<sup>3</sup>. y por una granulometría regulable, relativamente poco extensa.

El procedimiento de preparación de éste perborato de sodio consiste en poner en contacto una solución de metaborato de sodio con una solución de peróxido de hidrógeno, en presencia de por lo menos uno de los componentes del estabilizador, siendo mantenido el medio de reacción bajo agitación continua y no turbulenta, y en efectuar la precipitación del perborato a una temperatura comprendida entre 0 y  
10 15 grados C., a partir de una solución en la cual la sobresaturación relativa del perborato, expresada por la relación entre el peso de perborato virtualmente presente en la solución y el peso de perborato normalmente soluble en el agua a  
15 20 grados C., está comprendida entre 4 y 12.

Según una de las variantes del procedimiento, se introduce uno de los componentes del estabilizador en la solución de peróxido de hidrógeno mientras se introduce el segundo componente cuando los reactivos están mezclados, antes  
20 25 de la precipitación del perborato de sodio.

Los productos obtenidos conforme a éste procedimiento presentan, sin embargo, el inconveniente de disolverse bastante lentamente en el agua.

La solicitante ha comprobado que es posible mejorar notablemente la velocidad de disolución en el agua de los  
30

261972

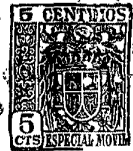


perboratos obtenidos conforme a éste procedimiento, sin  
atenuar sus otras características interesantes, especial-  
mente el aspecto cristalino, operando en presencia de un  
agente humectante e introduciendo el segundo componente del  
estabilizador en el curso de la precipitación del perborato  
de sodio o después de ésta.

El procedimiento perfeccionado que constituye  
el objeto de la adición, consiste por consiguiente, en po-  
ner en contacto una solución de metaborato de sodio con una  
solución de peróxido de hidrógeno que contiene un componen-  
te del estabilizador, en presencia de un agente humectante,  
en mantener continuamente el medio de reacción en agitación  
no turbulenta, en provocar la precipitación del perborato de  
sodio a una temperatura comprendida entre 0, y 15 grados C.,  
a partir de una solución en la cual la sobresaturación rela-  
tiva, expresada por la relación entre el peso de perborato  
virtualmente presente en la solución y el perborato normal-  
mente soluble en el agua a 20 grados C., está comprendida  
entre 4 y 12, no siendo introducido en el medio el segundo  
componente del estabilizador antes de que por lo menos una  
parte del perborato de sodio haya precipitado.

Entre los agentes humectantes particularmente apro-  
piados para la realización del procedimiento que constituye  
el objeto de la adición, conviene citar las sales alcalinas  
de los sulfatos y de los sulfonatos de alcoholilo de arilo y  
de alcohilarilo, los derivados de polioxipropileno-glicol,  
los derivados de polioxialquenos, los alcoholes polivinílicos  
y las alchoilcelulosas; ha de entenderse bien que se pueden  
utilizar todavía otros numerosos agentes humectantes, sin  
que se salga del marco de la adición.

251972



Entre los estabilizadores, se utiliza de preferencia el silicato de magnesio formado por la reacción entre el cloruro o el sulfato de magnesio y el silicato de sodio.- Se pueden emplear igualmente otros estabilizadores conocidos, por ejemplo los formados por la reacción de un halógeno alcalino- térreo con un silicato alcalino.

Según una variante preferida del procedimiento que constituye el objeto de la adición, se introduce el halogenuro alcalino térreo y el agente humectante en la solución de peróxido de hidrógeno, no siendo añadido al medio el silicato de sosa antes de que por lo menos una parte del perborato de sodio haya precipitado.

Se puede mejorar todavía la calidad del producto acabado, en particular su estabilidad, por la adición de una cantidad suplementaria de estabilizador al medio, después de la precipitación del perborato de sodio, adición realizada por la introducción simultánea de una cantidad apropiada de cada uno de los componentes del estabilizador.

La presencia de un agente humectante en el medio de reacción reduce notablemente el periodo durante el cual el perborato formado permanece en sobresaturación: conviene, por consiguiente, refrigerar rápida y enérgicamente el medio de reacción de modo que la temperatura sea inferior a 15 grados C. antes del comienzo y durante todo el periodo de la precipitación del perborato de sodio.- A éste efecto, se introduce la solución de metaborato de sodio en una solución de peróxido de hidrógeno previamente enfriada a 0 - 15 grados C. y se mantiene por refrigeración el medio de reacción a ésta temperatura, durante todo el periodo de precipitación del perborato de sodio.- Con el mismo objeto, la introducción de la solución

201572



de metaborato en la solución de peróxido de hidrógeno no ha de ser demasiado lenta; en general, ésta operación debe ser realizada en menos de media hora.- Se observa que si el perborato comienza a precipitar a una temperatura superior a 15 grados C., tiene tendencia a presentarse en estado de pequeños cristales que pueden fraguar en masa eventualmente en el reactor.

Se realiza ventajosamente la agitación del medio de reacción por medio de un agitador del tipo "ancla"; ha de vigilarse que aquella no se haga tumultuosa, porque se ha observado que es preferible que el medio de reacción sea desplazado en segmentos paralelos.- Una agitación periférica del orden de 0,5 a 1,5 m/seg. conduce generalmente a la obtención de productos satisfactorios.

Las cantidades de reactivos a emplear son sensiblemente próximas a las cantidades estequiométricas; se puede utilizar, sin embargo, un ligero exceso de uno u otro reactivo.

La solución de metaborato de sodio puede ser preparada previamente, por reacción entre la sosa cáustica y el borax, o ser formada "in situ" en el medio de reacción.- Esta variante presenta, sin embargo, el inconveniente de conducir a productos menos estables.

El invento que constituye el objeto de la presente adición es explicado con detalles haciendo referencia a los Ejemplos siguientes que están dados a título ilustrativo y que no limitan en absoluto el alcance del invento, que es susceptible de numerosas variantes que no salen de su marco.

En todos los Ejemplos, los pesos específicos aparentes de los perboratos obtenidos, han sido determinados según un método análogo a las normas ASTM D 392-38 y B 212-48, mé-

261972



todo explicado en la patente principal. El método de medición de la movilidad de los perboratos obtenidos está basado en la norma ASTM D 392-38, igualmente descrito en la patente principal.

5                   A causa de que no existen normas particulares para la medición de la velocidad de disolución de sustancias en el agua, la solicitante ha puesto a punto la prueba siguiente que permite comparar entre sí los diversos perboratos de sodio.

10                   En un recipiente del género "becher", cuyo fondo y una mitad de la pared lateral están exteriormente ennegrecidos y en el cual gira un agitador bipala de 80 mm de diámetro, se pone un litro de agua a 35 grados C.- Luego, se vierte un gramo del producto a examinar en el agua mantenida  
15 con agitación y se pone en marcha simultáneamente un cronógrafo.- Se observa el tiempo que transcurre hasta que todo el producto esté aparentemente disuelto.- Este tiempo expresa la velocidad de disolución.

20                   EJEMPLO 1.-  
-----

Se prepara perborato de sodio conforme al procedimiento de la patente principal, con el fin de tener una base de comparación que permita apreciar la mejora introducida por la presente adición.

25                   En 984 gr. de una solución que contiene 100 gr/kgr. de peróxido de hidrógeno y 247 gr. de  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  por kgr. de solución de peróxido de hidrógeno, se introducen en 15 minutos 1000 gr. de una solución que contiene 190 gr/kgr. de metalorato de sodio y 8,33 gr. de una solución a 36 grados  
30 Be de silicato de sodio por kilogramo de solución de peró-

261972



xido de hidrógeno empleado.- La agitación del medio se ob-  
tiene por un agitador del tipo "ancla" que gira a 106 vuel-  
tas/minuto.- El medio de reacción es llevado en 15 minutos  
a una temperatura de 3 grados C. - El perborato precipita-  
do es separado de las aguas madre y luego secado.- Un gra-  
mo de éste perborato se disuelve en 345 segundos.

EJEMPLO 2.-  
-----

Se opera como en el Ejemplo 1, pero no se intro-  
duce silicato de sodio en la solución de metaborato de sodio.  
Un gramo de éste perborato se disuelve en 185 segundos' pero  
el perborato no posee más que una estabilidad mediocre.

EJEMPLO 3.-  
-----

Se opera como en el Ejemplo 2, pero se añade un  
agente humectante a la solución de peróxido de hidrógeno.-  
Así, con 1 gr. del agente humectante denominado "TEEPOL"  
por kgr. de solución de peróxido de hidrógeno y manteniendo  
la temperatura del medio de reacción a 3 grados C., se ob-  
tiene un perborato cuya velocidad de disolución es de 90 a  
120 segundos, pero poco estable.

En los Ejemplos 1 a 3, el agitador utilizado en  
la prueba de medición de la velocidad de disolución giraba a  
153 vueltas/minuto. Requiriendo la puesta en suspensión del  
perborato una agitación más violenta, se ha llevado la velo-  
cidad de agitación a 341 vueltas/minuto.- Así, un gr. de  
perborato preparado según el Ejemplo 3, se disuelve en 75  
segundos.

EJEMPLO 4.-  
-----

Se opera como en el Ejemplo 3, y, con el fin de

261972



mejorar la estabilidad del perborato de sodio, se añade al medio, después de la precipitación del perborato, 4,16 gr. de una solución a 36 grados Be de silicato de sodio por kgr. de solución de peróxido de hidrógeno.- La velocidad de disolución del perborato de estabilidad mejorada es de 105 segundos (agitación 341 vueltas/minuto).

EJEMPLO 5.-

Se procede como en el Ejemplo 4, pero después de la precipitación completa del perborato, se introduce como suplemento 1,23 gr. de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  por kgr. de solución de peróxido de hidrógeno.- Haciendo ésto, se mejora todavía la estabilidad del perborato de sodio.

La Tabla I resume los diferentes ejemplos y permite comparar entre sí los diferentes perboratos obtenidos.

La Tabla II permite comparar los resultados obtenidos cuando se utilizan agentes humectantes diferentes del denominado "TEEPOL".- Las pruebas, numeradas de 6 a 14, han sido realizadas según el ejemplo 4.

T A B L A I

E J E M P L O

Estabilizador introducido antes de la precipitación del perborato gr/kgr. de solución H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en solución H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $Na_2SiO_3$ a 36 grados Be en solución de metaborato
Estabilizador introducido después de la precipitación del perborato gr/kgr. de solución H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$MgSiO_3$ ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) $Na_2SiO_3$ 36° Be $Na_2SiO_3$ 36° Be
Agente humectante en soluciones H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gr/kgr. solución de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Velocidad de disolución en el agua - segundos - agitador 153 v/min.	
Velocidad de disolución en el agua - segundos - agitador 341 v/min.	
Estabilidad del perborato kgr. perborato descompuesto kgr. perborato empleado	Después de 6 horas a 40 grados C Después de 3 horas a 60 grados C
Peso específico aparente kgr/dm <sup>3</sup>	
Fluidez - tiempo en segundos	
Granulometría - clasificado 0,71 - 0,25 mm. gr/kgr.	



261972

1	2	3	3	4	5
2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47
8,33	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1,23
-	-	-	-	-	4,16
-	-	-	-	4,16	-
-	-	1	1	1	1
345	185	90-120	-	-	-
-	-	-	75	105	105
0,04	0,46	0,50	0,50	-	-
-	-	0,65	0,65	0,07	0,05
0,35	0,47	0,34	0,34	0,44	0,43
5	4	6	6	4	4
688	670	643	643	782	694

T A B L A II

Prueba nº	E M U L S I O N A N T E		
	T i p o	N a t u r a l e z a	gr/kgr. sol. de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
6	SIPON L 20	Sulfato de alcoholo	1
7	MERSOLAT H 80 (solución de 210 gr/kgr. de solución)	Sulfonato de alcoholo	1
8	WAROLAT KL	" "	1
9	NACCONOL (solución de 210 gr/kgr. de solución)	Sulfonato de alcohol- arilo	1
10	SINNOPON NT	Sulfonato de alcohol- arilo	1
11	PLURONIC 64	derivado de polioxi- propilenoglicol	1
12	MULGOPENE BC	derivado de polioxi- alqueno	1
13	ELWANOL 72/60 (solución de 210 gr/kgr. de solución)	Alcohol polivinílico.	1
14	METHOGEL (solución de 210 gr/kgr. de solución)	Metilcelulosa	1



261972

Velocidad de disolución seg. (agitador 341 v/min.)	Estabilidad del perborato en kgr.de perborato descompuesto por kgr.de perborato en 3 horas a 60° C.	Peso específico aparente kgr/dm <sup>3</sup> ,	Fluidez en segundos.	Granulometría clasificada 0,71-0,25 mm. gr/kgr.
75	0,04	0,36	5	734
105	0,02	0,38	5	768
90	0,06	0,43	4	807
120	0,08	0,43	4	766
105	0,05	0,42	5	821
135	0,08	0,45	4	803
135	0,06	0,46	4	756
105	0,07	0,44	4	763
120	0,04	0,44	4	792

261972



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 7 de Diciembre de 1959, bajo el nº 812.340, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 248.873, por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERBORATO DE GRAN MOVILIDAD", en el cual, se pone en contacto una solución de metaborato de sodio con una solución de peróxido de hidrógeno que contiene uno de los componentes del estabilizador del perborato de sodio, siendo mantenido el medio continuamente en agitación no tumultuosa, y se precipita el perborato de sodio a una temperatura comprendida entre 0 y 15 grados C., a partir de una solución en la cual la sobresaturación relativa, expresada por la relación entre el peso de perborato virtualmente presente en la solución y el perborato normalmente soluble en el agua a 20 grados C., está comprendida entre 4 y 12, caracterizadas porque se opera en presencia de un agente humectante y porque el segundo componente de estabilizador del perborato de sodio no es introducido en el medio antes de que por lo menos una parte del perborato de sodio haya precipitado.

20

25

30

261972



2º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que el agente humectante es elegido entre las sales alcalinas de un sulfato o de un sulfonato de alcoholito, de arilo o de alcoholilarilo.

5 3º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que el agente humectante es elegido entre los derivados de polioxipropilenglicoles.

10 4º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que el agente humectante es elegido entre los alcoholes polivinílicos.

5º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que el agente humectante es elegido entre los derivados de polioxialquenos.

15 6º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que el agente humectante es elegido entre las alcoholcelulosas.

20 7º.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas por que la solución de peróxido de hidrógeno es previamente refrigerada a 0,15º y el medio de reacción es mantenido a ésta temperatura hasta que la precipitación del perborato de sodio sea completa

8º.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 248.873.

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

25 Esta Memoria consta de trece hojas escritas



por una sola de sus caras.

261972

Madrid, 20 OCT. 1950

P. A.

*[Handwritten signature]*

E.F.G.