



P.- 32.145

Nº 95.143-9

Case A 19

326891

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de Mayo de 1.966, con el número 326.891

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad austriaca, establecida en Kufstein, Austria, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERBORATOS"

=====

Son ya conocidos numerosos procedimientos para la preparación de perboratos. En la técnica, se prepara por ejemplo primeramente peróxido de hidrógeno de forma electrolítica o por oxidación de antrahidroquinona u  
5 otros, compuestos orgánicos que contienen al menos 2 átomos de hidrógeno oxidables con formación de peróxido de hidrógeno en un medio acuoso, se concentra y se purifica la solución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida después de una hidrólisis o por extracción con agua, y se ha

326891

17



ce actuar ésta sobre un borato. Los procedimientos bosquejados son al menos de 3 etapas y precisan tanto energía eléctrica como extensas medidas de seguridad, para evitar accidentes. Por electrolisis de una solución que contiene borato se evitan algunas desventajas y se obtiene directamente, pero con un gran consumo de energía eléctrica, el perborato deseado.

El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de perboratos en el que se oxida en un disolvente un compuesto que contiene al menos 2 átomos de hidrógeno oxidables con formación de peróxido de hidrógeno, y la mezcla de oxidación es hecha reaccionar en presencia de agua directamente con boratos sólidos, caracterizado porque la oxidación se ejecuta en presencia del borato.

En la patente francesa 1.367.499 se describe un procedimiento, en el que una solución de un compuesto orgánico oxidable con formación de peróxido de hidrógeno, es primero oxidada y subsiguientemente es hecha reaccionar con borato sólido. Este procedimiento de dos etapas es superado en economía por el procedimiento según el invento de una sola etapa. También en el procedimiento de dos etapas para la preparación de perboratos es apropiado solamente un borato secado de forma costosa.

Se ha encontrado ahora que en la formación de perboratos a partir de boratos sólidos y peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico, en que no son solubles los boratos y perboratos, la velocidad de reacción aumenta con un contenido creciente en agua. Los boratos exentos de agua así como los que contienen agua de cristalización absorben peróxido de hidrógeno desde un disol-



vente orgánico exento de agua solamente con una velocidad de reacción muy limitada. Sin embargo, para la concentración en agua del disolvente están puestos límites por razones prácticas, a causa de la solubilidad en agua de los boratos y perboratos. Los compuestos de boro cristalinos suspendidos en el disolvente, poseen la tendencia a absorber agua para mayores concentraciones en agua del disolvente, lo que conduce primeramente a la formación de granos más gruesos y con nueva absorción de agua a la formación de una masa pegajosa. En ésta están ocluidas partes de borato y de esta forma son sustraídas a un contacto con el peróxido de hidrógeno. En el marco del aumento del tamaño de los granos se llega también pronto a inclusiones de disolvente y de los compuestos disueltos en éste, lo que puede conducir a impurezas no separables en el producto final.

Los boratos que contienen agua de cristalización liberan agua al absorber peróxido de hidrógeno y aumentan de esta manera la concentración en agua del disolvente. Por ello en la producción de perboratos en disolventes orgánicos es muy importante mantener durante todo el tiempo de reacción la concentración en agua del disolvente en un valor casi constante, que está precisamente por debajo de la concentración en la que aparece un crecimiento apreciable de los cristales de borato.

Son conocidos (por ejemplo a partir de la patente francesa citada) compuestos con 2 átomos de hidrógeno oxidables con formación de peróxido de hidrógeno, denominados en lo que sigue autooxidantes. Se trata en este caso principalmente de compuestos hidrazícos, especialmen-

326891



te hidrazobenceno, aminofenoles, y sobre todo hidroquinonas, por ejemplo antrahidroquinona o 2-etilantrahidroquinona.

5 Como disolvente se pueden utilizar por ejemplo alcoholes, éteres, ésteres o cetonas y mezclas de estos disolventes entre sí, e hidrocarburos, siempre que al menos una pequeña cantidad de agua sea soluble en ellos.

10 Entre los boratos utilizados para la obtención de perboratos se prefiere el metaborato de sodio. Se puede emplear borato de sodio en forma exenta de agua y en forma de sus hidratos. A partir de soluciones acuosas cristaliza a temperaturas de alrededor de 20°C el tetrahidrato, del que se puede separar muy fácilmente una parte de su agua de cristalización. Para la transformación completa en el dihidrato basta con la introducción de aire atmosférico a temperaturas por debajo de 90°C. La completa separación del agua de cristalización se puede lograr sin embargo solo por encima de 250°C. Para una fabricación de metaborato de sodio o de sus hidratos por caldeo de mezclas de determinados boratos con sosa cáustica se verifica lo mismo, pero en general se ha de preferir la preparación pasando por la solución, por razones de pureza. Según esto es interesante técnicamente sobre todo llevar el tetrahidrato y sus productos de secado fácilmente accesibles hasta el dehidrato para la obtención de perborato. Ya que el tetrahidrato absorbe con la mayor facilidad peróxido de hidrógeno y en este caso desprende mayor cantidad en peso de agua, las cargas de reacción en las que está presente al menos parcialmente el tetrahidrato, pueden tener solo poca agua en el disolvente, y eventualmen-

15

20

25

30



te se puede renunciar generalmente a ella. Sin embargo, cuanto más pobre es el metaborato en agua de cristalización tanto más agua se debe llevar a la solución. En presencia de 2 a 4 moles de agua por mol de metaborato de sodio en la carga de reacción (se calcula tanto el agua de hidratación como la que se encuentra en solución) se garantiza con seguridad un suave transcurso de la reacción.

Se logran los mejores resultados, tanto en lo que se refiere al rendimiento en perborato (referido al autooxidante empleado) como también en lo que se refiere al contenido del producto de perborato en oxígeno activo, cuando se utilizan, por cada mol de peróxido de hidrógeno teóricamente obtenible, 1,0 a 1,3 moles de metaborato de sodio. Cuanto más fino es el grano del metaborato empleado y cuanto mayor cuidado se pone en la incorporación del material sólido en la solución en la mejor distribución posible, tanto menor puede ser un exceso. Trabajando con un déficit de metaborato de sodio se puede aumentar todavía algo el contenido en oxígeno activo en el producto sólido, descendiendo fuertemente el rendimiento. Un aumento del exceso en metaborato de sodio por encima de 1,3 moles por mol de  $H_2O_2$  aumenta el rendimiento con contenido decreciente del producto sólido en oxígeno activo. El procedimiento según el invento funciona incluso utilizando grandes excesos o déficits de metaborato de sodio, pero fuera de las proporciones de 0,6 a 2,0 moles de metaborato de sodio por mol de peróxido de hidrógeno susceptible de obtenerse, las desventajas superan generalmente a las ventajas.

El procedimiento según el invento se puede lle

326891 174



var a cabo tanto a la temperatura ambiente como a temperaturas moderadamente disminuídas o moderadamente elevadas, preferiblemente a temperaturas entre 10 y 60°C.

5 Para una realización económica del procedimiento es esencial que se utilicen soluciones que tengan un contenido lo más alto posible en autooxidante. Los disolventes incorporados deben disolver ambos compuestos del autooxidante tan bien que no aparezcan separaciones ni en el estado reducido ni en el estado oxidado. Se encontró  
10 de que cuanto mayores concentraciones de trabajo en autooxidante permita un disolvente o mezcla de disolventes, se necesita también mayores concentraciones en agua para una rápida reacción y se admiten también tanto mayores concentraciones en agua, antes de que aparezcan fuertes  
15 crecimientos del tamaño de grano u aglomeraciones del material sólido.

El autooxidante es oxidado con oxígeno o con gases que contienen oxígeno, preferiblemente aire. La corriente gaseosa es insuflada en una distribución lo más  
20 fina posible a través de la solución del autooxidante, en que están suspendidos los boratos. En este caso se provoca simultáneamente un movimiento del líquido necesario para la distribución uniforme de los cristales de borato, que hace eventualmente supérfluo el empleo de un agitador.  
25 Para evitar un secado de la solución por la corriente de aire, éste puede ser eventualmente humedecido. Soluciones demasiado húmedas, por ejemplo al utilizar boratos poco secados son liberadas del agua en exceso por una corriente de gas (corriente de aire seco).

30 Ya que el borato presente en la mezcla de reac-



ción absorbe muy rápidamente el peróxido de hidrógeno después de su formación, prácticamente apenas aparecen pérdidas en oxígeno activo, y la concentración de peróxido de hidrógeno en el disolvente permanece siempre en un valor bajo. Por lo tanto en el procedimiento según el invento también el rendimiento en perborato, referido al autooxidante empleado, es mayor que en el procedimiento de 2 etapas.

Después de acabada la reacción, es decir cuando el autooxidante fue oxidado completamente por el oxígeno, el perborato formado es separado de la solución por ejemplo por filtración o por centrifugación, es lavado con un disolvente apropiado y es secado.

El autooxidante en su disolvente puede ser utilizado de nuevo después de una reducción, por ejemplo con hidrógeno y paladio como catalizador. El perborato obtenido sirve sobre todo para la fabricación de agentes de lavado y de blanqueo.

Para la ejecución de los ensayos descritos en los ejemplos se emplearon reaccionantes cuya preparación se efectuó de la siguiente manera.

Como autooxidante sirvió 2-etilantrahidroquinona. Un mol de este compuesto pone en libertad 1 mol de peróxido de hidrógeno. Las soluciones se prepararon de manera que la 2-etilantraquinona fue disuelta en éster dimetílico de ácido ftálico o en una mezcla de iguales partes en volumen de mezcla de isómeros de xileno y mezcla de isómeros de acetato de metilciclohexilo y fue reducida, en presencia de paladio, que estaba aplicado hasta en 5% en peso sobre óxido de aluminio, con hidrógeno molecular

326891

17 JUN 1954



5 a 30°C. Sin embargo se redujo sólo aproximadamente la mitad de la 2-etilantraquinona contenida en la solución, para excluir en lo posible una sobrehidrogenación para obtener la 2-etiltetrahydroantraquinona. Ya que el punto de la oxidación completa de la 2-etilantraquinona se puede reconocer muy bien por la variación de color de pardo a amarillo claro, perturbaría mucho incluso la presencia de pequeñas cantidades de 2-etiltetrahydroantraquinona, ya que ésta muestra una variación de color igual, pero es difícilmente oxidable. Después de alcanzar el grado de reducción deseado se filtró hasta quedar exento de catalizador y el filtrado fue conservado hasta su utilización bajo nitrógeno puro. Las soluciones obtenidas de esta manera son designadas en lo que sigue como soluciones primitivas.

15 Se hicieron preparados de metaborato de sodio de intervalos uniformes de tamaño de granos por separación por aire con nitrógeno exento de ácido carbónico a través de un tubo vertical de 80 cm de largo con una sección transversal de 5,75 cm<sup>2</sup>. Se utilizaron las fracciones que no contenían ni partes que se separaban con una velocidad de circulación menor de 210 metros/hora ni partes que quedaban como residuo con una velocidad de circulación mayor de 420 metros/hora.

25 Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso y las temperaturas están dadas en °C.

Ejemplo 1

30 A través de un recipiente regulado termostáticamente a 20°C se bombeó, desde finas aberturas que estaban



en el suelo, aire con una presión parcial de vapor de agua de 1 torr. Sucesivamente se introdujeron en el recipiente 1,138 partes de metaborato de sodio (valor de análisis 7,49 átomos gramo de Na/kg, correspondiente a 3,75 moles de agua de cristalización por mol de borato de sodio) y 40 partes de una solución de 0,2 moles de 2-etil-antrahidroquinona/kg y 0,223 moles de 2-etilantraquinona/kg en dimetil éster de ácido ortoftálico ("solución primitiva"). El recipiente fue cerrado, la descarga de gas fue conectada con un rotámetro y se estableció la velocidad de paso en 350 litros por hora y kg de solución.

El metaborato de sodio se distribuyó rápidamente en la solución opaca de color pardo oscuro. Después de 40 minutos la mezcla de reacción comenzó a tener tonos de color más claros, hasta que finalmente después de 50 minutos era de color amarillo claro, con lo cual se mostró la completa oxidación de la 2-etil-antrahidroquinona.

Después de 90 minutos en total se interrumpió la introducción de aire y se filtró la mezcla de reacción. El filtrado contenía solo 0,006 moles de peróxido de hidrógeno por kg. El residuo fue lavado varias veces con benceno y finalmente fue liberado de los restos adheridos de benceno por corta puesta en vacío.

Las 1,015 partes del producto blanco puro y de grano fino (valor de análisis 8,41 átomos gramo de Na/kg) contenían 7,62 moles de  $H_2O_2$  kg (correspondiente a 12,2% de oxígeno activo).

#### Ejemplo 2

Análogamente al ejemplo 1 se emplearon 0,9194

326891

174



partes de metaborato de sodio (valor de análisis 8,21 átomos gramo de Na/kg, correspondiente a 3,11 moles de agua de cristalización por mol de borato) y 35,27 partes de "solución primitiva". La presión parcial de vapor de agua del aire bombeado era de 5 torr.

Después de 42 minutos la mezcla de reacción era más clara y después de 53 minutos era de color amarillo claro. Se filtró después de 100 minutos, El filtrado contenía solamente 0,010 moles de  $H_2O_2$ /kg. La 0,903 partes obtenidas después del lavado del producto blanco puro y de grano fino consistían en un perborato de sodio con 8,35 átomos gramo de sodio por kg y 7,36 moles de peróxido de hidrógeno por kg (correspondiente a 11,7% de oxígeno activo).

15

### Ejemplo 3

Según la misma forma de trabajo que se describe en el ejemplo 1, se incorporaron en el recipiente de reacción a 60°C, 0,674 partes de metaborato de sodio (valor de análisis 10,0 átomos gramo de Na/kg, correspondiente a 1,9 moles de agua de cristalización por mol de borato) y 40 partes de una "solución primitiva" humedecida. La presión parcial de vapor de agua del aire era de 90 torr. La "solución primitiva" humedecida contenía por cada kg 0,151 moles de 2-etil-antrahidroquinona, 0,271 moles de 2-etilanttraquinona y 0,365 moles de agua, y el disolvente era nuevamente dimetil éster del ácido ortoftálico.

5 minutos después de la adición de la "solución primitiva" humedecida al metaborato de sodio, la mezcla de reacción era de color más claro y después de 9 minutos



era de color amarillo claro. La filtración tuvo lugar después de 20 minutos y dió un filtrado que contenía solo 0,0040 moles de peróxido de hidrógeno por kg. 0,73 partes de perborato granulado de color blanco puro, cuyo análisis era de 9,23 átomos gramo de Na/kg y 8,02 moles de  $H_2O_2$ /kg, constituían el producto final purificado.

#### Ejemplo 4

Según la forma de trabajo del ejemplo 1 se incorporaron en el recipiente de reacción a 40°C 0,4302 partes de metaborato de sodio (10,0 átomos gramo de Na/kg, correspondiente a 1,9 moles de agua de cristalización por mol de borato) y 41,2 partes de una "solución primitiva" humedecida. La "solución primitiva" humedecida contenía por kg 0,0950 moles de 2-etil-antraquinona, 0,0925 moles de 2-etilantraquinona y 0,0217 moles de agua, y como disolvente sirvió una mezcla de iguales partes en volumen de una mezcla de isómeros de xileno y una mezcla de isómeros de acetato de metilciclohexilo. La presión parcial de vapor de agua del aire bombeado a través de la mezcla de reacción era de 24 torr. y la velocidad de circulación era de 200 litros por hora y kg de solución.

3 minutos después de la adición de la "solución primitiva" humedecida al metaborato de sodio la mezcla de reacción era de color más claro y después de 5 minutos era de color amarillo claro. La filtración tuvo lugar después de 30 minutos y dio un filtrado que contenía solo 0,0020 moles de  $H_2O_2$ /kg. 0,460 partes de perborato blanco puro de grano fino, cuyo análisis dio 9,23 átomos gramo de Na/kg y 8,02 moles de  $H_2O_2$ /kg, constituían el producto

326891



final purificado.

Ejemplo 5

Según la forma de trabajo descrita en el ejemplo 1 se incorporaron en el recipiente de reacción a 20°C, 0,2467 partes de metaborato de sodio (14,73 átomos gramo de Na/kg, correspondientes a 0,11 moles de agua de cristalización por mol de borato) y 34,72 partes de una "solución primitiva" humedecida. La "solución primitiva" humedecida contenía por kg 0,0950 moles de 2-etilantrahidroquinona, 0,0925 moles de 2-etilantraquinona y 0,0428 moles de agua, y como disolvente servía de nuevo, igual que en el ejemplo 4, una mezcla de iguales partes en volumen de mezcla de isómeros de xileno y mezcla de isómeros de acetato de metilciclohexilo. La presión parcial de vapor de agua del aire bombeado a través de la mezcla de reacción era de 16 torr y la velocidad de circulación era de 200 litros por hora y kg de solución.

2 minutos después de la adición de la "solución primitiva" humedecida al metaborato de sodio la mezcla de reacción adoptó tonos más claros y después de 5 minutos era de color amarillo claro. La filtración tuvo lugar después de 100 minutos y dio un filtrado que contenía 0,012 moles de  $H_2O_2$ /kg. Como producto final quedaron 0,365 partes de cristales de grano fino de color blanco puro cuyo análisis dio 7,8 moles de  $H_2O_2$ /kg y 9,99 átomos gramo de Na/kg.

Ejemplo 6

Según la forma de trabajo descrita en el ejemplo

326891



5 plo 1 se incorporaron en el recipiente de reacción a 10°C  
0,3151 partes de metaborato de sodio (14,73 átomos gramo  
de Na/kg, correspondientes a 0,11 moles de agua de crist  
lización por mol de borato) y 34,72 partes de una "solu-  
ción primitiva". La solución primitiva contenía por cada  
kg 0,067 moles de 2-etilantraquinona y 0,0723 moles  
de 2-etilantraquinona y como disolvente servía de nuev  
una mezcla de iguales partes en volumen de mezcla de isó-  
meros de xileno y mezcla de isómeros de acetato de metil-  
10 ciclohexilo. La presión parcial de vapor de agua del aire  
bombeado a través de la mezcla de reacción era de 7 torr,  
y la velocidad de circulación era de 200 litros por hora  
y kg de solución.

15 4 minutos después de la adición de la "solución  
primitiva" humedecida al metaborato de sodio, la mezcla  
de reacción era de color amarillo claro. La filtración tu  
vo lugar después de 150 minutos. El filtrado contenía so-  
lamente 0,0005 moles de  $H_2O_2$ /kg. El residuo después del  
lavado era de color blanco puro y de grano fino y conte-  
20 nía 4,70 moles de  $H_2O_2$ /kg.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Austria, el 20 de Mayo de 1.965, bajo el núme-  
ro A 4586/65, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 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 siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de perboratos, en que se oxida en un disolvente un compuesto que contiene al menos 2 átomos de hidrógeno oxidables con formación de peróxido de hidrógeno, y en que se hace reaccionar la mezcla de oxidación en presencia de agua directamente con boratos sólidos, caracterizado, porque la oxidación se lleva a cabo en presencia del borato.

10 2.- Un procedimiento para la preparación de perboratos según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos oxidables se utilizan hidroquinonas o aminofenoles.

15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado, porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 60°C.

20 4.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque se emplea 0,6 a 2,0, preferiblemente 1,0 a 1,3 moles de metaborato de sodio por mol de peróxido de hidrógeno susceptible de obtenerse.

25 5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la carga de reacción están presentes por cada mol de borato al menos 2 moles de agua.

30 6.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la carga de reacción están presentes 2 a 4 moles de agua por cada mol de metaborato de sodio.

326891



7.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agua está disuelta en la mezcla de reacción y/o está presente como agua de cristalización.

5 8.- Un procedimiento para la preparación de perboratos.

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

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

Madrid,

17 JUN. 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Fedco

G.D.S.

*M Es*