



531798

PATENTE DE INVENCION

FMC 1361.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PERBORATOS EFERVESCENTES".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PERBORATOS EFERVESCENTES".

Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento de fabricación de compuestos que entran en efervescencia al ponerse en agua, y mas particularmente con com -

5.

30 SEP 1966

puestos perboratos que poseen esta propiedad efervescente.

5. Ciertos compuestos perboratos que ceden oxígeno al ponerse en agua o en otros disolventes similares, por ejemplo alcoholes, son ya conocidos. En general, - estos compuestos se producen calentando perboratos a - temperaturas comprendidas entre 50 y 250°C. La conversión térmica se efectúa generalmente en calderas convencionales o incluso en tambores giratorios, separándose el vapor de agua durante la conversión. La reacción procede como sigue:



15. donde $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ representa perborato sódico monohidrato y BO_3Na representa el producto derivado del perborato. El arte anterior enseña también que la relación puede acentuarse efectuando el calentamiento bajo vacío o - pasando un gas inerte y seco o aire sobre la masa calentada para facilitar la separación del vapor de agua.

20. Este procedimiento presenta serios inconvenientes cuando se emplea a escala comercial. Entre ellos, figura el de que se destruyen cantidades materiales del - producto derivado del perborato durante la operación de - calentamiento. Esto se debe en parte a la presencia de un sobrecalentamiento local y a la imposibilidad de separar el agua del sistema con la suficiente rapidez para evitar que se acumule el agua desprendida y descomponga una porción del producto final. Asimismo, en las operaciones a gran escala se produce cierta aglomeración debido a la - fusión superficial de las partículas durante la conversión del perborato a su forma efervescente. Además, la opera-
- 25.
- 30.



- bilidad general del procedimiento no ha sido satisfactoria debido a un cambio de calor y control de temperatura muy definientes entre el recipiente calentado y las partículas de perborato. Sin tal control de temperatura, la reacción queda con frecuencia fuera de control y se produce una explosión dentro del recipiente de reacción. Como resultado existe la necesidad de un procedimiento de producción de estos materiales derivados de perboratos que evite estas dificultades y que proporcione un producto dotado de contenidos en "oxígeno gaseoso" uniformemente elevados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha descubierto ahora que pueden convertirse sales perboratos metálicas alcalinas, amónicas o metálicas alcalino-térreas en un producto derivado de perborato que entra en efervescencia cuando se pone en contacto con agua, mediante la suspensión de partículas del perborato en una corriente de gas inerte y al mantenimiento de la distancia media entre las partículas por lo menos en una magnitud aproximadamente igual a 0,07 veces el diámetro de las partículas, calentando la sal perborato mientras se encuentra en estado suspendido a una temperatura de 50 a 250°C aproximadamente, pero inferior al punto de fusión de las partículas durante la conversión hasta que se ha separado el agua formada durante la conversión, y la recuperación de un producto derivado de perborato, libremente fluido y finalmente dividido, con elevado contenido en "oxígeno gaseoso", que entra en efervescencia cuando se pone en contacto con agua.
- El término "oxígeno gaseoso" se refiere al oxígeno presente en el compuesto derivado del perborato -



que es liberado como oxígeno gaseoso cuando el compuesto entra en contacto con agua.

- En la práctica de la presente invención, puede emplearse cualquier perborato, tales como los preparados mediante la reacción de un borato simple o complejo con peróxido de hidrógeno, por ejemplo la reacción de peróxido de hidrógeno con un metaborato, tetraborato o pentaborato, o los preparados mediante reacción de peróxido de hidrógeno y ácido u óxido bóricos, o los preparados mediante reacción de peróxido sódico y ácido bórico o boratos. Entre los compuestos que pueden emplearse figuran el perborato amónico, perborato lítico, perborato sódico, perborato potásico, perborato rubídico, perborato césico, perborato magnésico, perborato cálcico, perborato estróncico, perborato bórico y perborato cincico. Cada uno de estos compuestos puede encontrarse en cualquiera de sus estados de hidratación. El compuesto preferido es el perborato sódico, que puede emplearse en su forma de monohidrato, trihidrato o tetrahidrato.

- El perborato anteriormente definido se muele a un tamaño fino, preferiblemente inferior a 2mm de diámetro, y se coloca en un reactor de tubo hueco colocado verticalmente. Luego se pasa ascendentemente un gas inerte a través del fondo del tubo a un ritmo suficiente para mantener la distancia media entre las partículas por lo menos en una magnitud aproximadamente de 0,07 veces el diámetro de las partículas. El gas usado para suspender y separar las partículas ha de ser inerte respecto al compuesto perborato inicial y al producto final. Ejemplos de tales gases incluyen al argón, nitrógeno, aire, etc.,



La masa suspendida resultante puede calentarse luego por medios internos o externos. El calentamiento interno de las partículas puede obtenerse - calentando la corriente gaseosa inerte en flujo ascendente hasta que se ha alcanzado la temperatura deseada. Un método variante consiste en calentar exteriormente el reactor tubular mediante el uso de una adecuada camisa calentadora, de manera que las partículas - suspendidas en el reactor sean calentadas mediante la transferencia de calor a través de las paredes del reactor.

El calentamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, de manera que se obtenga un ritmo afectable de reacción sin una excesiva exotermia. La temperatura de las partículas en el reactor no han de permitirse nunca que rebasen el punto de fusión de las partículas suspendidas en aquel. Si ocurre esto, las partículas se tornarán viscosas y se aglomerarán; estas partículas serán entonces demasiado pesadas para ser sustentadas por el gas suspensor.

La conversión de perborato sódico monohidratado al producto deseado se realiza mejor a 110°C aproximadamente, durante un periodo de 5 horas. A temperaturas superiores por ejemplo de 120°C y superiores, la reacción pasa a ser elevadamente exotérmica. Por consiguiente, si se desea operar a estas temperaturas superiores, la temperatura deberá incrementarse con la suficiente lentitud para evitar que la reacción caiga fuera de control.

El perfil de temperaturas de la reacción de-



- pende en gran medida del específico perborato empleado en la reacción. Si se comienza con perborato sódico tetrahidrato, que funde a 65°C, deberá usarse una temperatura inicial de 55°C aproximadamente. Seguidamente la temperatura deberá elevarse de modo gradual
5. a unos 110°C hasta que se ha efectuado la conversión. durante esta conversión, el tetrahidrato se convierte a la forma monohidrato durante la porción inicial de la reacción. Seguidamente, la elevación de
10. la temperatura por encima de 65°C no funde al monohidrato recién formado y éste puede convertirse en el producto deseado bajo las mismas condiciones usadas para el perborato sódico monohidrato.
- Además de controlar la temperatura de las
15. partículas suspendidas, el contenido en vapor de agua ambiente ha de mantenerse por debajo del punto en que el vapor de agua descompone al producto derivado del perborato. Es decir, el agua formada en la reacción, que es arrastrada por el gas inerte, ha de separarse
20. a un ritmo suficiente para evitar que el vapor de agua descomponga al producto final. El exacto nivel de vapor de agua que puede tolerarse varía con las diferentes sales perboratos y por consiguiente ha de determinarse para cada sal. En el caso de perborato sódico,
25. pueden tolerarse concentraciones en vapor de agua tan elevadas como de 20 mg por litro, sin descomposición del producto del producto final derivado del perborato. Sin embargo, en el caso de perborato potásico, han de
30. hallarse presentes concentraciones en vapor de agua sustancialmente menores para evitar la descomposición



del producto final; concentraciones en vapor de agua superiores a 1 mg por litro no son generalmente recomendables en la fabricación de este compuesto derivado del perborato.

5. A fin de conseguir una adecuada separación del vapor de agua de la superficie de las partículas de perborato, es necesario que las partículas diágrafadas estén separadas por un espacio medio que sea - por lo menos 0,07 veces aproximadamente el diámetro de las partículas. Esta separación permite que el gas inerte barra el agua formada durante la conversión - sin que se produzca ninguna acumulación localizada de agua que pueda descomponer al producto final.
10. En la realización de la reacción, es generalmente preferible mover el reactivo perborato inicial - a un tamaño inferior a 2 mm de diámetro. Esto es deseable porque las partículas menores permiten mejor el - intermedio térmico en el reactor y facilitan la separación de vapor de agua de la superficie de las partículas por el gas inerte en flujo ascendente. Un molido fino aumenta el área superficial de una muestra unitaria del reactivo perborato y por consiguiente facilita del cambio de calor y vapor de agua durante la siguiente reacción.
15. El ritmo de flujo del gas inerte deberá - ser suficiente para suspender la carga de perborato de manera que la distancia entre las partículas sea por lo menos de 0,07 veces aproximadamente el diámetro - de las partículas, pero no lo suficiente para expulsar porciones de la carga de la parte superior del -
- 20.
- 25.
- 30.



- reactor. El ritmo de flujo necesario para conseguir esto variará considerablemente, dependiendo del tamaño y forma de las partículas, de la densidad de las partículas suspendidas y de la viscosidad del gas suspensor. En general, un ritmo de flujo gaseoso de 7 a 25 cm por segundo a través del reactor ha resultado ser satisfactorio para mantener las partículas suspendidas y separadas entre sí, como se indica anteriormente.
- 5.
10. La presente reacción puede efectuarse de modo discontinuo o continuo. En el procedimiento discontinuo, se suspende una carga del perborato en el reactor, se trata de elevada, temperatura durante un determinado periodo de reacción, por ejemplo de
15. 5 horas, y luego se retira la carta completa. En una operación continua, se añade de modo continuo una sal perborato a una masa de reacción suspendida en el reactor y se retira de modo continuo el producto derivado del perborato. El ritmo de adición y de retirada del producto se ajustan, respecto a la masa suspendida, de manera que el tiempo medio de permanencia del perborato añadido se encuentra dentro de los límites prescritos, por ejemplo de 2 a 5 horas aproximadamente. Si se desea, puede usarse una serie de reactores
20. conectados en serie, de manera que puedan efectuarse diferentes etapas que de la conversión a diferentes temperaturas. Por ejemplo, la etapa inicial puede efectuarse a una temperatura inferior, puede realizarse en un reactor y efectuarse porcoones subsiguientes
25. de las conversiones en uno o más reactores adicionales
- 30.



a temperaturas progresivamente mayores.

5. En una versión de la invención, se coloca un dispositivo detector de humedad en la corriente gaseosa por encima de las partículas suspendidas y se controla la temperatura de las partículas de manera que el ritmo de formación de agua y por consiguiente la humedad relativa de la corriente gaseosa, no pase de unos límites prescritos. En general, al aumentar la temperatura de las partículas, el ritmo de la reacción, y por consiguiente el de formación de agua aumenta también. Así, un método simple de control del contenido en vapor de agua de la atmósfera ambiente de las partículas en reacción, consiste en controlar las temperaturas de reacción.

10. Los presentes productos derivados de perboratos son útiles para disminuir el tiempo de disolución de materiales sólidos en agua. Por ejemplo los presentes productos efervescentes pueden incorporarse con varias formulaciones detergentes en masas consolidadas sólidas, por ejemplo tabletas detergentes, a fin de dispersar los ingredientes en la masa compacta rápidamente cuando esta se pone en agua. El uso de estos productos en mezcla con ingredientes, aparte de detergentes, entra también en la prevista utilidad de los mismos.

EJEMPLO 1

15. Se cargaron 150 gramos de perborato sódico comercial monohidrato, de una densidad volumétrica de 0,68 g por litro y de un tamaño medio de partícula de 0,1 a 0,6 mm. en una columna de vidrio de 3,2 cm



- de diámetro, de un volumen de 480 cm³. La columna tenía una camisa calentadora a través de la cual - podría fluir un medio de cambio de calor líquido. Se admitió aire en la columna a través de una placa
5. de vidrio fritado situada en el fondo de la columna, a razón de 10 cm por segundo para suspender la carga de perborato. La carga aumentó de volumen después de la admisión del aire desde 220 hasta 400 cm³ aproximadamente. Se puso en circulación aceite caliente, -
10. a una temperatura de 112°C, a través de la camisa de modo continuo, para mantener la temperatura dentro de la columna a 110°C. La carga de perborato se mantuvo a esta temperatura durante 5,5 horas. El contenido máximo en humedad de la corriente gaseosa superior fué de 17 mg por litro aproximadamente. Seguidamente se retiraron los contenidos de la columna y se obtuvieron 125 g de un material libremente fluido -
15. que entraba en efervescencia a su contacto con agua. Según análisis, este producto contenía un 9,56% en peso de oxígeno gaseoso.
- 20.

EJEMPLO 2

- Este ejemplo se efectuó en un reactor de 457 milímetros de diámetro, de 0,75 metros de altura y provisto de un fondo cónico. El reactor tenía una
25. entrada de aire en el vértice del cono y una camisa calentadora que rodeada a la porción cilíndrica del reactor. Se pasó aire seco ascendentemente a través del reactor a una velocidad de 0,105 metros por segundo en la porción cilíndrica del reactor. Luego se cargaron en éste 45 kilos de perborato sódico comercial
- 30.



monohidrato. Se puso en circulación un fluido calentador, a una temperatura de 110°C, a través de la camisa de modo continuo, para mantener la carga de perborato suspendida a una temperatura de 105°C. La reacción se continuó durante 2,5 horas. Seguidamente, se obtuvo - un material libremente fluido que entraba en erfevescencia al formar contacto con agua, cuyo producto poseía un contenido en oxígeno gaseoso del 6,0% en peso.

EJEMPLO 3

10. Se preparó un reactor con una columna en vidrio de 2,54 cm de diámetro y un volumen de 400 ml. La columna tenía un serpentín calentador de alambre de cromel enrollado alrededor de su superficie exterior. El serpentín se aisló contra pérdida de calor por medio de una cubierta de amianto. Se pasó aire seco y libre de dióxido de carbono ascendentemente a través de una placa de vidrio fritado situada en el fondo de la columna, a una velocidad de 10 cm por segundo. Seguidamente se cargaron 100 g de perborato potásico (contenido en oxígeno activo del 12,7%) en la columna. La corriente de aire superior se pasó a través de un filtro para la separación de polvo y luego a un detector de humedad. Una corriente eléctrica dirigida al serpentín calentador fué regulada manualmente con un transformador de voltaje variable, - de manera de que la temperatura de la carga fuese elevada lentamente sin exceder de un contenido en humedad de 1 mg por litro aproximadamente en la corriente gaseosa superior. Después de una reacción de 4 horas, se alcanzó una temperatura final de 160°C. Luego se separó un producto libremente fluido que entraba en efervescencia al



formar contacto con agua; según análisis, presentaba un 3,07% en peso de oxígeno gaseoso.

EJEMPLO 4

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 sustancialmente del mismo modo, usando cargas separadas de perborato magnésico y perborato amónico. En cada caso se obtuvo un producto libremente fluido que entraba en efervescencia y liberaba oxígeno al formar contacto con agua.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en norteamérica con fecha 30 de septiembre de 1965, bajo el número 491.810 acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "Procedimiento de fabricación de perboratos efervescentes", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento de fabricación de perboratos efervescentes caracterizándose porque comprende una sal - seleccionada entre el grupo consistente en perboratos amónicos, perboratos metálicos alcalinos y perboratos metálicos alcalino-térreos, en un producto derivado de perboratos que entra en efervescencia y libera gas oxígeno al formar
30. contacto con agua, por suspensión de partículas de la ci-



- tada sal en una corriente de gas inerte y por mantenimiento de la distancia media entre dichas partículas en una magnitud por lo menos igual a 0,07 veces aproximadamente el diámetro de dichas partículas, calentándose las mencionadas partículas mientras se encuentran en estado suspendido a una temperatura de 50 a 250°C aproximadamente, pero inferior al punto de fusión de tales partículas, durante la conversión, hasta que ha sido retirado el agua formada durante la conversión y recuperándose un producto derivado de perborato, libremente fluido y finamente dividido, que entra en efervescencia cuando forma contacto con agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizándose porque el contenido en vapor de agua del gas inerte que rodea a las partículas de sal suspendidas es suficientemente bajo para que no descomponga al producto derivado de perborato.
 - 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizada porque el contenido en vapor de agua del gas inerte no es superior a 20 mg por litro.
 - 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho gas inerte es aire.
 - 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque la citada sal es calentada a una temperatura de 50 a 110°C.
 - 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque en el que la citada sal es perborato sódico.
 - 7.- Procedimiento de fabricación de perboratos efervescentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria



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

Madrid, **30 SEP 1966**
FMC CORPORATION.

GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmado F. Hernández Ruiz