P.- 39.294

97249 2/14
Case A 41

358337

20 SEP. 1968

Memoria descriptiva

20 SEP. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por** 20 **años**

a nombre de SANDOZ AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Basel, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERBORATOS"

(Clase Internacional C01b)

19.9.68.

El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de perboratos, oxidando un compuesto orgánico oxidable con formación de peróxido de hidrógeno, en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes orgánicos, y haciendo reaccionar la mezcla de oxidación en presencia de agua, todavía durante la oxidación o a continuación de ella, directamente con boratos sólidos.

De acuerdo con el procedimiento conocido de este tipo se prepararon hasta ahora solamente perboratos que, por cada mol de borato, contenían como máximo 1 mol de peróxido de hidrógeno ó 1 átomo-gramo de oxígeno activo. Usualmente, se emplea en este caso, por cada mol de borato, 1 mol de peróxido de hidrógeno o una cantidad del compuesto oxidable con formación de peróxido de hidrógeno, que sea equivalente a aquel mol de peróxido de hidrógeno. Lo más tarde en el momento en que se ha adicionado al borato la cantidad máxima de un átomo-gramo de oxígeno activo, el producto sólido es separado y purificado. Como material de partida para estos perboratos se utiliza la mayor parte de las veces metaborato de sodio, ya que por una parte éste permite adicionar por átomo-gramo del boro que determina esencialmente los costes de fabricación, 1 átomo-gramo de peróxido de hidrógeno, y por otra parte se encuentra presente en el producto final una cantidad relativamente pequeña de lastre o de sustancia inerte por átomo-gramo de oxígeno activo incorporado en forma sólida. Sin embargo, si se utiliza bórax en calidad de borato de partida, según los conceptos actuales se adiciona 1 mol de peróxido de hidrógeno a 1 mol de bórax, es decir a 4 átomos-gramo de boro, y con ello a un lastre relativamente grande, por lo

cual hasta ahora este material de partida, a pesar de su fácil asequibilidad y de su precio esencialmente más favorable con relación al metaborato, sólo ha alcanzado poca importancia para tal procedimiento.

También es conocido un procedimiento de preparar perboratos con un contenido de más de 1 mol de peróxido de hidrógeno ó 1 átomo-gramo de oxígeno activo por mol de borato. En este procedimiento, el borato es concentrado por evaporación hasta sequedad bajo presión reducida con un exceso relativamente grande de peróxido de hidrógeno acuoso. Sin embargo, tales operaciones, a causa de la fuerte tendencia a la descomposición del peróxido de hidrógeno, son muy peligrosas y caras. Por lo tanto, los boratos que contienen peróxido en alta concentración porcentual tenían siempre hasta ahora sólo un interés científico.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente, que se pueden evitar pérdidas de oxígeno activo en la reacción con boratos y que incluso se pueden obtener productos que contienen más de 1 átomo-gramo de oxígeno activo por mol de borato empleado, si la carga de reacción, por mol de peróxido de hidrógeno presente o resultante por la oxidación, contiene menos de 0,6, pero preferiblemente más de 0,1 moles, de borato. Después de finalizar la reacción se encuentran introducidos 1,05 a 4 átomos-gramo de oxígeno activo por mol del borato de partida. Cuando se utiliza metaborato alcalino en calidad de borato de partida, se obtiene de esta manera sencilla y no peligrosa un producto de perborato, que por cada mol de borato contiene más de 1,2 átomos-gramo de oxígeno activo. Usualmente se obtiene un producto que ha absorbido 1,4 a 1,8 átomos-gramo

de oxígeno activo por mol de metaborato. Si en lugar del metaborato se utiliza bórax en calidad de material de partida, mediante la realización del procedimiento según el invento también se puede obtener de manera rentable un producto de perborato. En efecto, de manera sorprendente, a partir del tetraborato disódico por acción de peróxido de hidrógeno en exceso se libera ácido bórico, que se disuelve total o parcialmente. Sin tener en cuenta el contenido de agua de cristalización, los procesos se pueden reproducir de manera puramente estequiométrica aproximadamente por las ecuaciones:

$$Na_2B_4O_7 + H_2O_2 \longrightarrow (Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2)$$

$$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\ NaBO_2 \cdot H_2O_2 + B_2O_3$$

$$2\ NaBO_2 \cdot H_2O_2 + H_2O_2 \longrightarrow NaBO_2 \cdot 2\ H_2O_2 + NaBO_2 \cdot H_2O_2$$

etc. El trióxido de boro no resulta como tal, sino que según las concentraciones de agua presentes se obtiene ácido metabórico o ácido ortobórico. Como quiera que la solución orgánica puede seguir siendo utilizada después de la reacción con el borato, es recomendable separar al menos parcialmente el ácido bórico que se ha disuelto. Esto puede realizarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo extracción por agitación con agua. De esta manera, de acuerdo con el procedimiento del invento, partiendo de tetraborato disódico, se pueden preparar productos de perborato en los cuales la proporción (átomos-gramo de oxígeno activo): (átomos-gramo de boro) es superior a 0,6. Junto con el perborato se obtiene, como otro producto extraordinariamente valioso técnicamente, ácido bórico. Esto trae

consigo, juntamente con la circunstancia ya citada, de que el tetraborato disódico es un material de partida muy favorable, el que ya es rentable la preparación de productos de perborato que muestran una proporción (átomos-gramo de oxígeno activo): (átomos-gramo de boro) menor que 1. La reacción del tetraborato disódico es continuada de la manera más apropiada hasta que se han hecho reaccionar 2 a 3,5 moles de oxígeno activo por mol de borato empleado.

También se pueden emplear otros poliboratos con el mismo éxito que con el tetraborato disódico.

En cualquier caso, con ayuda del procedimiento según el invento se obtienen perboratos alcalinos que, por n átomos-gramo de álcali, contienen más de 1 átomo-gramo de oxígeno activo, indicando n la basicidad del ácido bórico del que se deriva el borato de partida. Son conocidos medios orgánicos en los cuales se puede producir peróxido de hidrógeno por oxidación (paso de oxígeno o de gases que contienen oxígeno, preferiblemente aire). La mayor parte de las veces se trata en estos casos de soluciones de compuestos hidrazoicos, por ejemplo hidrazo-benceno, aminofenoles y sobre todo hidroquinonas, por ejemplo 2-alcohilantrahidroquinonas, o de alcoholes secundarios, por ejemplo isopropanol o ciclohexanol. En lo que sigue estas sustancias serán denominadas autooxidantes. En calidad de disolvente para los compuestos hidrazoicos, aminofenoles e hidroquinonas se pueden utilizar, por ejemplo, alcoholes, éteres, ésteres o cetonas y mezclas de estos disolventes entre ellos y de hidrocarburos, siempre que al menos el peróxido de hidrógeno producido y una pequeña cantidad de agua sean solubles en ellos. Cuando se utilizan los alco-

holes secundarios citados, se puede renunciar a la utilización de disolventes adicionales; un exceso de la sustancia que ha de ser oxidada puede servir en calidad de disolvente. Cuando se aprovechan alcoholes secundarios, la oxidación y la reacción con el borato no pueden llevarse a cabo de manera simultánea. En el procedimiento según el invento pueden utilizarse también perboratos alcalinos o mezclas de perboratos alcalinos y boratos con un contenido de oxígeno activo más pequeño que el contenido pretendido. En la carga de reacción se han de contar o calcular entonces el oxígeno activo contenido en el material sólido o el peróxido de hidrógeno allí combinado, con el peróxido de hidrógeno presente o el que se ha de formar sólo por oxidación. Así, por ejemplo, se puede tratar un borato primeramente con una solución orgánica que contenga relativamente poco peróxido de hidrógeno, y se puede tratar subsiguientemente el producto de perborato formado con más pequeño contenido de peróxido de hidrógeno, con una solución que es más rica en peróxido de hidrógeno o que por el contrario contiene en mayores concentraciones el compuesto que forma peróxido de hidrógeno en la oxidación. La solución orgánica que queda después de separar el perborato formado, contiene todavía algo de peróxido de hidrógeno, el cual a su vez puede ser hecho reaccionar con un borato hasta el agotamiento prácticamente total de la solución orgánica. De esta manera, se puede conducir al borato o al perborato en contracorriente con la solución que contiene peróxido de hidrógeno. Si en este caso se quiere hacer reaccionar con el borato ya durante la oxidación, se debe oxidar, al menos en una parte de las di-

versas etapas, con aire o con un gas que contiene oxígeno. Cuando se aplica el principio de contracorriente, la carga de reacción ha de ser calculada según el presente invento a partir de la cantidad de borato o perborato de partida que entra en la primera etapa, y a partir de la cantidad de peróxido de hidrógeno o a partir de la cantidad de compuesto que forma peróxido de hidrógeno en la oxidación, que llegan en forma de soluciones más concentradas a la última etapa.

Se prefieren temperaturas de reacción entre 10 y 60ºC. Cuanto más fino es el grano del borato empleado y cuanto más cuidado se aplica a una introducción del material sólido en la solución en la mejor dispersión posible, tanto mejor es el rendimiento de borato que contiene peróxido.

La formación de los perboratos según el procedimiento del invento a partir de peróxido de hidrógeno y del correspondiente borato alcalino, transcurre hasta un cierto grado tanto más rápidamente cuanto mayor es la concentración de agua en la solución (en el medio orgánico). Si se eleva cada vez más esta concentración, finalmente ya no se obtiene el producto final en estado de polvo o granulado; resultan masas pegajosas, que pueden ser hechas solidificar y después trituradas. Si la concentración de agua es demasiado alta y con ello se hace demasiado intensa la aglutinación, se sustraen de ulterior reacción partículas de material sólido por recubrimiento con capas aglutinadas, y se llega también a considerables inclusiones de sustancias orgánicas. Al absorber peróxido de hidrógeno, los boratos que contienen agua de cristalización liberan

agua y aumentan de esta manera la concentración de agua en el disolvente. Por lo tanto, en la producción de perboratos según el procedimiento del invento, es ventajoso escoger las condiciones de reacción de tal manera que la concentración de agua durante la reacción no suba por encima de valores en los cuales se inicien aglutinaciones apreciables. En los casos en los que se oxida durante la reacción con el borato, se ofrece la posibilidad de retirar agua desde la solución con el aire de oxidación o con el gas de oxidación. Cuando se emplean productos que contienen metaborato de sodio o perborato de sodio, es especialmente ventajoso escoger la carga de reacción de tal manera que por 1 mol de peróxido de hidrógeno presente o de 1 mol de peróxido de hidrógeno que se ha de formar todavía por oxidación, resulten 1,5 a 4 moles de agua. Cuando se emplea tetraborato disódico es especialmente ventajoso que por 1 mol de peróxido de hidrógeno presente o que se ha de formar por oxidación resulten 2,5 a 7 moles de agua. En ambos casos el agua de cristalización ha de ser calculada con el borato empleado.

Para una realización rentable del procedimiento es esencial que se utilicen soluciones que muestren un contenido lo más alto posible de autooxidante. Los disolventes aprovechados deben disolver los dos compuestos del autooxidante de manera tan buena que no aparezcan deposiciones ni en estado reducido ni en estado oxidado. Después de terminarse la reacción, es decir, cuando la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución ya no disminuye o sólo disminuye ya muy lentamente, el perborato formado es separado de la fase líquida, por ejemplo por filtración o

por centrifugación, es lavado con un disolvente apropiado (de bajo punto de ebullición) y es secado.

El autooxidante en su disolvente es oxidado con oxígeno o con gases que contienen oxígeno, preferiblemente aire, con formación de peróxido de hidrógeno, y puede ser utilizado de nuevo después de reducción, por ejemplo con hidrógeno y paladio en calidad de catalizador. Así, el procedimiento según el invento para la preparación de perborato puede ser realizado en forma de procedimiento cíclico, y también es posible un modo de trabajo continuo.

Si en calidad de borato de partida se utiliza tetraborato disódico o un poliborato similar, y se trabaja en un procedimiento cíclico, no es necesario de ninguna manera retirar el ácido bórico de manera completa desde la solución orgánica después de cada ciclo.

Los perboratos obtenidos de esta manera sirven sobre todo en calidad de agentes blanqueantes y son añadidos a agentes para lavado. Son al menos tan estables como los productos de la composición $NaBO_2.H_2O_2.xH_2O$, los únicos preparados hasta ahora en grandes cantidades, pero son esencialmente más baratos en la fabricación y en general son más rentables también con pesos iguales en la aplicación, siendo menor, a igualdad de acción de oxidación, la descomposición a la forma de sales de boro caras y venenosas.

En los siguientes ejemplos las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso. Las temperaturas están dadas en grados Celsius.

Ejemplo 1.- 1.500 partes de solución de trabajo oxidada entraron en un recipiente susceptible de ser cerrado

herméticamente,provisto de dispositivos de agitación, y que fué regulado termostáticamente a 40ºC. La solución contenía en calidad de disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = 180-220ºC) en la proporción ponderal de 75:25, 0,178 moles de peróxido de hidrógeno por kg., 0,610 moles de agua por kg, y originalmente había sido mezclada con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg. En la solución se introdujeron rápidamente 5,40 partes de metaborato de sodio finamente dividido (valor analítico 14,83 átomos-gramo de Na por kg., correspondiente a 0,09 moles de agua de cristalización por mol de $NaBO_2$), determinándose la intensidad de agitación de manera que el material sólido se dispersó homogéneamente en el líquido. Después que se hubo agitado durante 40 minutos, la mezcla de reacción fué filtrada. El filtrado contenía 0,093 moles de peróxido de hidrógeno por kg. El residuo fué lavado con benceno y finalmente fué liberado de los restos de benceno adheridos por corta puesta bajo vacío.

Las 9,45 partes del producto blanco contenían 12,80 moles de peróxido de hidrógeno por kg (20,5% de oxígeno activo) y 8,42 átomos-gramo de Na/kg.

Ejemplo 2.- 1.500 partes de solución de trabajo oxidada entraron en un recipiente susceptible de ser cerrado herméticamente provisto de dispositivo de agitación, el cual fué regulado termostáticamente a 40ºC. La solución contenía en calidad de disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = = 180-220ºC) en la proporción ponderal de 75:25, 0,181 moles de peróxido de hidrógeno por kg., 0,560 moles de

agua por kg. y originalmente había sido mezclada con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg. En la solución se introdujeron rápidamente 10,6 partes de metaborato de sodio finamente dividido (valor analítico 14,83 átomos-gramo de Na/kg correspondiente a 0,09 moles de agua de cristalización por mol de $NaBO_2$), determinándose la intensidad de agitación de tal manera que el material sólido se dispersó homogéneamente en el líquido. Después que se hubo agitado durante 40 minutos, la mezcla de reacción fué filtrada. El filtrado contenía 0,053 moles de peróxido de hidrógeno por kg. El residuo fué lavado con benceno y finalmente fué liberado de los restos de benceno adheridos por corta puesta bajo vacío.

Las 17,8 partes del polvo blanco contenían 10,54 moles de peróxido de hidrógeno por kg. (16,9% de oxígeno activo) y 8,79 átomos-gramo de Na por kg.

Ejemplo 3.- La forma de proceder correspondía al ejemplo 1, sólo que en lugar de borato se utilizaron 24,5 partes de perborato sódico finamente dividido (valor analítico 9,42 átomos-gramo de sodio y boro por kg. y 7,00 moles de peróxido de hidrógeno por kg. correspondiente a 0,84 moles de agua de cristalización por mol de $NaBO_2$) y 1.440 partes de una solución de trabajo oxidada. Esta contenía en calidad de disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = = 180-220ºC) en la proporción ponderal de 75:25, 0,155 moles de peróxido de hidrógeno por kg., 0,480 moles de agua por kg, y había sido mezclada originalmente con 0,330 moles de 2-etil-antraquinona por kg. La temperatura de reacción fué de 40ºC y el tiempo de reacción fué de

40 minutos. El filtrado contenía 0,043 moles de peróxido de hidrógeno por kg. Las 27,0 partes del producto blanco contenían 12,10 moles de peróxido de hidrógeno por kg. (19,4% de oxígeno activo) y 8,52 átomos-gramo de Na por kg.

Ejemplo 4.- 1.500 partes de solución de trabajo oxidada entraron en un recipiente susceptible de ser cerrado herméticamente, equipado con un dispositivo de agitación, el cual fué regulado termostáticamente a 40ºC. La solución contenía en calidad de disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = = 180-220ºC) en la proporción ponderal de 75:25, 0,183 moles de peróxido de hidrógeno por kg, 0,500 moles de agua por kg, y había sido mezclada originalmente con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg. En la solución se introdujeron rápidamente 14,5 partes de tetraborato disódico finamente dividido (valor analítico 8,34 átomos-gramo de Na por kg, correspondiente a 2,15 moles de agua de cristalización por mol de $Na_2B_4O_7$), determinándose la intensidad de agitación de tal manera que el material sólido se dispersó homogéneamente en el líquido.

Después que se hubo agitado durante 40 minutos, la mezcla de reacción fué filtrada. El filtrado contenía 0,061 moles de peróxido de hidrógeno por kg. y 0,049 moles de boro por kg. El residuo fué lavado con benceno y finalmente fué liberado de los restos de benoeno adheridos por corta puesta bajo vacío.

Las 16,9 partes del producto blanco contenían 10,63 moles de peróxido de hidrógeno por kg (17,0% de oxígeno activo), 7,12 átomos-gramo de sodio por kg. y 9,96 átomos-

gramo de B por kg.

El filtrado fué extraído a 60ºC por agitación con 400 partes de agua. Después de la separación de fases, la fase acuosa fué concentrada por evaporación hasta 30 partes y seguidamente se hizo cristalizar el ácido ortobórico por enfriamiento hasta 5º. Después de filtrar, lavar con agua enfriada con hielo y de secar a continuación, estaban presentes 1,45 partes de ácido ortobórico blanco. La fase orgánica, que contenía todavía 0,023 átomos-gramo de boro por kg., pudo ser utilizada para una nueva sucesión de hidrogenación, oxidación y reacción.

Ejemplo 5.- A través de un recipiente regulado termostáticamente a 40ºC, se bombeó, procediendo de finos orificios en el fondo, aire con una presión parcial de vapor de agua de 42 Torr. Sucesivamente entraron en el recipiente 13,86 partes de metaborato sódico finamente dividido (valor analítico 10,25 átomos-gramo de Na por kg., correspondiente a 1,76 moles de agua de cristalización por mol de $NaBO_2$) y 1.500 partes de una solución de trabajo hidrogenada. Esta contenía como disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = = 180-220ºC) en la proporción de 75:25, 0,172 moles de hidroquinona por kg., 0,330 moles de agua por kg, y había sido mezclada originalmente con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg.

El orificio de llenado, del recipiente fué cerrado herméticamente, la salida de gas fué unida con un rotámetro y se ajustó el caudal de aire a 200 litros por hora y por kg. de solución. El metaborato de sodio se dispersó rápidamente en la solución opaca de color pardo-oscuro.

Después de 40 minutos en total se interrumpió la introducción de aire y se filtró la mezcla de reacción. El filtrado contenía 0,041 moles de peróxido de hidrógeno por kg. El residuo fué lavado con benceno y finalmente fué liberado de los restos de benceno adheridos por corta puesta bajo vacío. Las 16,1 partes del producto blanco contenían 11,95 moles de H_2O_2 por kg. (19,1% de oxígeno activo) y 8,74 átomos-gramo de Na por kg.

Ejemplo 6.- Tal como se describe en el ejemplo 5, se emplearon 7,56 partes de metaborato sódico finamente dividido (valor analítico 10,25 átomos-gramo de Na por kg., correspondiente a 1,76 moles de agua de cristalización) y 1500 partes de una disolución de trabajo hidrogenada. Este contenía como disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = = 180-220ºC) en la proporción 75:25, 0,172 moles de hidroquinona por kg., 0,350 moles de agua por kg. y había sido mezclada originalmente con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg.

El caudal de aire fué de 200 litros por hora y por kg de solución, la presión parcial de vapor de agua del aire fué de 43 Torr y el tiempo de reacción fué de 40 minutos.

El filtrado contenía 0,085 moles de peróxido de hidrógeno por kg. Las 9,20 partes del producto blanco contenían 13,12 moles de H_2O_2 por kg. (21,0% de oxígeno activo) y 8,38 átomos-gramo de Na por kg.

Ejemplo 7.- Tal como se indica en el ejemplo 5, se emplearon 28,10 partes de bórax finamente dividido (valor analítico 5,37 átomos-gramo de Na por kg., correspondiente

a 9,50 moles de agua de cristalización por mol de $Na_2B_4O_7$) y 1.204 partes de una solución de trabajo hidrogenada. Esta contenía en calidad de disolvente éster dimetílico del ácido ortoftálico, 0,248 moles de hidroquinona, 0,200 moles de agua por kg. y había sido mezclada originalmente con 0,500 moles de 2-etil-antraquinona por kg. El caudal de aire fué de 540 litros por hora y por kg. de solución, la presión parcial de vapor de agua del aire fué de 20 Torr y el tiempo de reacción fué de 60 minutos.

El filtrado contenía 0,053 moles de peróxido de hidrógeno y 0,051 moles de boro por kg. Las 23,65 partes del producto blanco contenían 9,68 moles de H_2O_2 por kg. (15,5% de oxígeno activo), 6,35 átomos-gramo de Na por kg. y 10,18 átomos-gramo de boro por kg.

Ejemplo 8.- El modo de proceder correspondía al ejemplo 5, sólo que en lugar de borato se emplearon 21,58 partes de perborato sódico finamente dividido (valor analítico 9,14 átomos-gramo de Na por kg. y 8,50 moles de H_2O_2 por kg. correspondiente a 0,67 moles de agua de cristalización por mol de $NaBO_2$) y 1.500 partes de una solución de trabajo hidrogenada. Esta contenía en calidad de disolvente una mezcla de 2-etil-hexanol-1 y una fracción de aromáticos (p. de eb. = 180-220ºC) en la proporción de 75:25, 0,175 moles de hidroquinona por kg., 0,450 moles de agua por kg. y había sido mezclada originalmente con 0,340 moles de 2-etil-antraquinona por kg. El caudal de aire fué de 200 litros por hora y kg. de solución, la presión parcial de vapor de agua del aire fué de 46 Torr y el tiempo de reacción fué de 40 minutos.

El filtrado contenía 0,072 moles de peróxido de hi-

drógeno por kg. Las 24,50 partes del producto blanco contenían 13,60 moles de H_2O_2 por kg. (21,8% de oxígeno activo) y 8,00 átomos-gramo de Na por kg.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el día 23 de Julio de 1968, bajo el Nº 11050/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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:

1.- Procedimiento para la preparación de perboratos, oxidando un compuesto orgánico que contiene al menos 2 átomos de hidrógeno, oxidables, con formación de peróxido de hidrógeno, en un disolvente o en una mezcla de disolventes, y haciendo reaccionar simultáneamente o a continuación con boratos sólidos en presencia de agua, caracterizado porque por mol de peróxido de hidrógeno presente o que resulta de la oxidación se emplean menos de 0,6 moles de borato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por cada mol de peróxido de hidrógeno presente o que resulta de la oxidación, se emplean más de 0,1 moles de borato.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un metaborato alcalino.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque se emplea tetraborato disódico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se conducen en contracorriente la solución orgánica y el borato.

6.- Procedimiento para la preparación de perboratos.

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

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

Madrid, 20 SEP. 1968

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder