

387549

P. - 46.684

P 20 04 158.1

28 DE



387549

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 01</u> <u>C 11</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>D</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Hans-Böckler-Allee 20, Hannover, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PERBORATO DE
SODIO TETRAHIDRATADO"

(Clase Internacional C01D)

19.1.71.

387549

23 LITROS



Los fabricantes de polvos para lavar si-
guen deseando un perborato de sodio que se corresponda en
cuanto a sus propiedades físicas con las de los otros com-
ponentes de agentes de lavado, o que al menos se aproxime
5 mucho a ellas. Este deseo concierne especialmente al tama-
ño de grano y a la densidad aparente del perborato de so-
dio. Además de ello es evidente que el perborato de sodio
deberá ser fabricado resistente a la abrasión con el fin
de excluir ampliamente el molesto desprendimiento de pol-
10 vo. Además, el perborato debe poseer naturalmente una bue-
na capacidad para fluir.

En la precipitación usual a partir de solu-
ciones de metaborato de sodio y peróxido de hidrógeno, re-
sulta perborato de sodio con una densidad aparente entre
15 0,65 y 0,80 kg/litro y con un diámetro medio de grano de
aproximadamente 0,3 mm. Los componentes de agente de lava-
do, por el contrario, tienen un diámetro medio de grano
algo mayor, aproximadamente de 0,5 mm, y una densidad apa-
rente considerablemente más baja de aproximadamente 0,35
20 kg/litro. Con el fin de evitar que los componentes del
polvo de lavado se separen entre ellos dentro del paquete,
es especialmente importante la disminución de la densidad
aparente del perborato de sodio. Por lo tanto, en los úl-
timos años se ha descrito toda una serie de procedimien-
25 tos que concernían predominantemente a una disminución de
la densidad aparente mediante una granulación.

Así, por ejemplo, a partir de la DAS
1.240.508 es conocido un procedimiento en el cual los gra-
nulos de perborato de sodio son preparados por recrista-
lización y aglomeración con un aglutinante a partir de te-
30
19.1.71.

387549

28 FEB 1971



trahidrato seco o secado ligeramente en exceso.

De acuerdo con otro procedimiento descrito en la DAS 1.275.521 se trabaja con soluciones sobresaturadas, parcialmente con adición de polvo. Los granulados se obtienen después por pulverización de una suspensión.

Sin embargo, todos estos procedimientos tienen la desventaja de que la preparación del perborato de sodio ligero, a causa de las más extensas manipulaciones necesarias y del gasto de aparatos más elevado es considerablemente más cara que la de un producto que se ha obtenido por precipitación a partir de soluciones con las concentraciones usuales. Por lo tanto, ya se han elaborado dos procedimientos para la preparación mediante precipitación de un perborato de sodio ligero y capaz de fluir. Uno de los procedimientos, descrito en la memoria de patente alemana 1.240.833, trabaja durante la precipitación con un exceso de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción, y el otro procedimiento, descrito en la memoria de patente alemana 1.109.152, trabaja con soluciones de perborato de sodio fuertemente sobresaturadas. A pesar de que resulta un procedimiento de preparación más favorable en cuanto a los costos en comparación con una granulación mediante la utilización de aparatos más sencillos, no se puede ignorar que aunque en los dos procedimientos resulta un producto ligero y capaz de fluir, la estabilidad mecánica del mismo no corresponde todavía no obstante a las previsiones óptimas, dado que los gránulos individuales poseen una pequeña resistencia mecánica y por lo tanto, durante el almacenamiento y sobre todo durante el transporte, son aplastados con facilidad, lo cual conduce a que

30
19.1.71.

387549



Una ventaja especial del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en su gran simplicidad. Para la preparación de los cristales ligeros y resistentes a la abrasión se puede utilizar una instalación de cristalización tal como se utiliza también para la preparación de los cristales usuales. Bajo agitación en un dispositivo agitador con dispositivo de enfriamiento a una temperatura de al menos 15°C, preferiblemente entre 17 y 30°C, se reúne una solución de metaborato de sodio con una cantidad escasa- o exactamente estequiométrica o un exceso de solución de peróxido de hidrógeno, en concentraciones tales que el contenido de perborato de sodio tetrahidratado, calculado a partir de metaborato de sodio, asciende a 90 hasta 160 g/litro, preferiblemente 100 hasta 140 g/litro. Se espera a que comience la cristalización y se conecta inmediatamente el enfriamiento y se enfría de modo intenso. Bajo continuo enfriamiento, se incorpora entonces en la mezcla de reacción metaborato de sodio hasta el exceso previsto, de modo que preferiblemente al final de la cristalización existe en el medio de reacción una proporción molar de $H_2O_2:NaBO_2$ de 0,15 hasta 0,35:1. Después de terminada la cristalización se puede eliminar eventualmente una parte del exceso de metaborato de sodio por adición de peróxido de hidrógeno. La masa cristalina es liberada de las aguas madres. A continuación, la torta de cristales es secada de manera usual.

Un factor importante para la preparación de perborato de sodio tetrahidratado ligero y a pesar de ello resistente a la abrasión es la proporción molar de $H_2O_2:NaBO_2$ en el medio de reacción al comienzo de la pre-

19.1.71.

387549

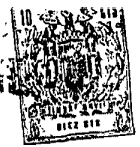
28 ENE



5 cipitación. Se ha encontrado que, bajo condiciones óptimas de temperatura y de concentración de 15 hasta 30°C o de 90 hasta 160 g/litro de perborato de sodio tetrahidratado, calculado a partir de metaborato de sodio, la densidad aparente de los cristales es tanto más baja cuanto mayor es el exceso de peróxido de hidrógeno al comienzo de la formación de cristales en la mezcla de reacción. Se
10 mostró también no obstante que se deben respetar determinados límites para que la densidad aparente no aumente demasiado o la resistencia a la abrasión no se haga demasiado pequeña. Con proporciones molares de H_2O_2 : $NaBO_2$ menores de 0,90:1 el producto cristalizado tiene una densidad aparente mayor de 0,50 kg/litro; con una proporción molar por encima de 1,50:1 resulta en efecto un producto ligero
15 con una densidad aparente menor de 0,35 kg/litro, pero su resistencia mecánica no satisface ya las exigencias de la práctica. Por lo tanto, es aconsejable una proporción molar de H_2O_2 : $NaBO_2$ de 0,90:1 hasta 1,50:1, preferiblemente de 0,95 hasta 1,3:1.

20 También la concentración de perborato de sodio tetrahidratado en la solución de reacción, calculado a partir de metaborato de sodio, al comienzo de la formación de cristales tiene una influencia sobre las propiedades de grano del perborato de sodio preparado. Con concentraciones más elevadas de perborato de sodio disminuye
25 la densidad aparente. No obstante, al mismo tiempo disminuye también la resistencia a la abrasión. Con concentraciones por encima de 160 g/litro, el producto cristalizado es en efecto suficientemente ligero, pero demasiado blando, es decir no es suficientemente resistente a la
30

19.1.71.



abrasión. Se sobreentiende evidentemente que concentraciones menores de 90 g/litro son poco rentables y por lo tanto carecen de interés como soluciones de trabajo.

5 Otro factor más que influye sobre las propiedades físicas del perborato de sodio es la temperatura de precipitación. Antes de la formación de cristales, según las condiciones de concentración y las proporciones molares, la temperatura en el medio de reacción ha de ser ajustada al menos a 15°C, preferiblemente a 17 hasta 30°C,
10 a saber, suponiendo que se comparan productos cristalizados con la misma densidad aparente, temperaturas más elevadas corresponden a proporciones molares más pequeñas de H_2O_2 : $NaBO_2$ y a concentraciones mayores de perborato de sodio, mientras que en el caso de una proporción molar
15 más elevada y de una concentración de perborato de sodio más reducida se ha de disminuir la temperatura.

Después del comienzo de la cristalización y durante la adición de metaborato de sodio se debe enfriar de modo tan intenso que se garantice una disminución de la temperatura. Preferiblemente, se deberá evacuar 60% del calor de cristalización liberado en el espacio de 10 hasta 15 minutos, y al final de la cristalización la temperatura deberá ascender a 5 hasta 1°C. Si se omite el enfriamiento y después de la formación de cristales la cristalización posterior se lleva a cabo a la temperatura de partida inalterada, los cristales ligeros poseen una resistencia a la abrasión demasiado pequeña.
20
25

Los cristales porosos, que resultan primero al estar presente una cantidad de peróxido de hidrógeno relativamente grande, influyen sobre la formación de
30
19.1.71.

387549



5 cristales en el sentido de que resultan aglomerados que en su constitución son similares a los cristales de partida porosos. Estos aglomerados, dado que han crecido o ma- durado a baja temperatura y en un exceso de metaborato de sodio, alcanzan la deseada estabilidad mecánica.

10 Es conveniente separar la papilla o masa cristalina sobre una cinta transportadora de filtración bajo vacío. Después de la filtración con succión, la tor- ta de filtración, según las condiciones de preparación, contiene 20 hasta 35% de aguas madres ocluidas, que son eliminadas por uno de los métodos de secado usuales, pre- feriblemente en un secador de lecho fluidificado. El seca- do a baja temperatura durante un tiempo largo ha de ser preferido a un secado a temperatura más elevada y durante 15 un tiempo más corto. Las temperaturas de secado de aprox- imadamente 40 hasta 60°C, preferiblemente de 40 hasta 50°C, son las más favorables.

20 Evidentemente, durante la cristalización del perborato de sodio se pueden añadir estabilizadores para peróxido de hidrógeno, tales como vidrio soluble y compuestos de magnesio.

25 La ventaja especial del perborato de sodio tetrahidratado preparado de acuerdo con el procedimiento del invento consiste en que el perborato de sodio, a per- sar de su baja densidad aparente, posee una resistencia a la abrasión relativamente elevada. La resistencia a la abrasión es determinada del siguiente modo:

30 En un cilindro lleno hasta su mitad con bo- las de plomo de 5 mm de diámetro y que gira a 145 rpm se trata durante 15 minutos una cantidad de muestra del per-
19.1.71.

387549

23 Lit.



borato de sodio ligero, que previamente había sido tamizado sobre un tamiz DIN 30. A continuación se tamiza de nuevo. El contenido porcentual con un diámetro por debajo de 0,053 mm constituye la pérdida por abrasión.

5 El perborato de sodio preparado de acuerdo con el invento tiene según este ensayo una pérdida por abrasión de 4 hasta 6%, en comparación con un producto granulado con ayuda de aglutinantes que tiene una pérdida por abrasión de 20 hasta 25%. También el perborato de sodio producido por pulverización de una solución de cristales de perborato de sodio tiene una pérdida por abrasión mayor en aproximadamente que la del producto de acuerdo con el invento. Incluso un perborato de sodio preparado bajo las condiciones usuales, con una densidad aparente de 0,65 hasta 0,80 kg/litro, tiene todavía una pérdida por abrasión de 2 hasta 4%.

15 El perborato de sodio se debe caracterizar no solamente por una buena resistencia a la abrasión, sino que tampoco se debe aglomerar durante el almacenamiento. La aptitud para el almacenamiento puede ser ensayada por ejemplo del siguiente modo:

20 En una matriz destruible se carga una cantidad de muestra del producto que ha de ser investigado. A continuación se somete la matriz en una cámara de ambiente acondicionado a 40°C durante 100 horas a una presión de 2 kp/cm². Después de esto se abre de nuevo la matriz, y caso de que haya resultado un cuerpo moldeado por compresión, se corta desde él una probeta y se comprueba el peso de carga con el que se rompe.

30
19.1.71.

Si la carga necesaria para la destrucción

387549 28



5 del cuerpo moldeado por compresión se encuentra por encima de 1 kp/cm^2 , se puede esperar una mala aptitud para el almacenamiento del perborato de sodio ensayado. Por el contrario, por debajo de 1 kp/cm^2 , al disminuir la aptitud para ser cargado, se puede prever una aptitud para el almacenamiento cada vez mejor. El perborato de sodio preparado de acuerdo con el procedimiento del invento muestra, después del tratamiento por calor y por presión, resistencias de carga de aproximadamente $0,1 \text{ kp/cm}^2$.

10 También la aptitud del perborato de sodio para fluir se debe conservar enteramente a pesar de haber disminuído la densidad aparente. Esta puede ser determinada del siguiente modo:

15 En un embudo circular (diámetro superior 18 cm, diámetro de salida 1,6 cm, longitud de salida 16 cm, ángulo lateral 60° , altura de los lados 15 cm) cuya salida es susceptible de ser cerrada, se cargan 250 g del perborato de sodio que ha de ser ensayado. La aptitud para fluir es el tiempo en segundos que necesita el perborato de sodio para salir.

20 El perborato de sodio preparado de acuerdo con el invento tiene, dependiendo de la densidad aparente, un tiempo de salida de 4 hasta 10 segundos. En efecto, un perborato de sodio preparado del modo usual con densidad aparente más elevada sale en aproximadamente 4 hasta 6 segundos a causa de su superficie más lisa, pero la velocidad de fluidez de granulados producidos de acuerdo con el procedimiento conocido, con la misma densidad aparente y el mismo diámetro medio de grano que el producto obtenido de acuerdo con el invento, asciende a más de 10 segundos.

30
1).1.71.

387549

23 ENE

Ejemplo 1

En un dispositivo agitador a base de acero inoxidable de capacidad útil de $1,5 \text{ m}^3$, que está equipado con una envolvente de enfriamiento y un serpentín de enfriamiento (superficie de enfriamiento aproximadamente 10 m^2), se reunieron bajo agitación 905 litros de agua, 153 litros de peróxido de hidrógeno con un contenido de H_2O_2 de 192 g/litro y 262 litros de lejía de metaborato de sodio con un contenido de 209 g/litro de NaBO_2 . El medio de reacción fue mantenido a una temperatura de 25°C . Después del mezclado la concentración de perborato de sodio tetra hidratado, calculada a partir del contenido de metaborato de sodio, ascendía a 97 g/litro y la proporción molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaBO}_2$ era de 1,04:1.

Después de la iniciación de la cristalización, mediante conexión del enfriamiento (temperatura de la salmuera de enfriamiento - 15°C) se disminuyó la temperatura del medio de reacción en el espacio de 4 minutos hasta 19°C . Después de esto, mientras se continuaba el enfriamiento, se añadió una cantidad tal de lejía de metaborato de sodio con un contenido de 192 g/litro que al final de la cristalización existía en el medio de reacción una proporción molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaBO}_2$ de 0,27:1. La temperatura en el medio de reacción era de 1°C . A continuación, se añadieron 57 litros de una solución saturada de cloruro de sodio, con el fin de disminuir la solubilidad del perborato de sodio en la lejía de cristalización.

Después de la separación de los cristales en un filtro de banda (superficie de filtración $1,3 \text{ m}^2$) con un vacío de 220 mm de Hg, la torta de filtración con-

30
19.1.71.

38754923 ENE.



tenía todavía 28% de aguas madres adheridas u ocluidas. El secado se llevó a cabo en un lecho fluidificado con una temperatura del aire de secado de 40 hasta 50°C. Resultaron 120 kg de perborato de sodio con una densidad aparente de 0,42 kg/litro y un diámetro medio de grano de 0,4 mm. La pérdida por abrasión era de 4,0%, la capacidad para fluir era de 8 segundos. El contenido de oxígeno activo era de 10,40%.

Ejemplo 2

10 Se trabajó tal como se describe en el Ejemplo 1, respetándose, a diferencia del ejemplo 1, las siguientes condiciones:

15 Se emplearon 839 litros de agua y 219 litros de peróxido de hidrógeno con un contenido de 192 g/litro, de modo que existía una proporción molar de H_2O_2 : $NaBO_2$ de 1,49:1, la temperatura antes del comienzo de la cristalización era de 22°C, y que al final de la cristalización existía en el medio de reacción una proporción molar de H_2O_2 : $NaBO_2$ de 0,20:1.

20 Los cristales de perborato de sodio obtenidos tenían una densidad aparente de 0,39 kg/litro y una pérdida por abrasión de 6%. El contenido de oxígeno activo era de 10,44%.

Ejemplo 3

25 173 litros de peróxido de hidrógeno con un contenido de H_2O_2 de 192 g/litro y 253 litros de lejía de metaborato con un contenido de metaborato de sodio de 209 g/litro fueron reunidos bajo agitación con 875 litros de aguas madres de perborato con un contenido de perborato de sodio tetrahidratado de 5 g/litro, de modo que existía

30
19.1.71.



una proporción molar de H_2O_2 : $NaBO_2$ de 1,24:1. La temperatura del medio de reacción fue mantenida en $17^{\circ}C$. La concentración de perborato de sodio en el medio de reacción era de 98 g/litro.

5 Después de la iniciación de la cristalización se enfrió a $14^{\circ}C$ en el espacio de 4 minutos y se añadió más cantidad de lejía de metaborato. Al mismo tiempo se añadieron al medio de reacción durante la cristalización 1,5 litros de solución saturada de sulfato de magnesio para la estabilización del peróxido de hidrógeno. El
10 perborato de sodio tetrahidratado resultante, que fue secado y separado tal como se describe en el Ejemplo 1, tenía una densidad aparente de 0,46 g/litro y una pérdida por abrasión de 4%. El contenido de oxígeno activo era de
15 10,44%.

Ejemplo 4

 Respetando las condiciones descritas en el Ejemplo 1, sólo con la excepción de que se añadieron 427 litros de agua, con lo cual la concentración de perborato de sodio antes del comienzo de la cristalización era de
20 152 g/litro, y de que antes de la adición de lejía de metaborato se enfrió a $22^{\circ}C$ en el espacio de 4 minutos, se obtuvieron cristales de perborato de sodio con una densidad aparente de 0,38 kg/litro y una pérdida por abrasión
25 de 6%. El contenido de oxígeno activo era de 10,46%.

 El perborato de sodio obtenido en los ejemplos 2 hasta 4 correspondía en sus restantes propiedades, tales como distribución de tamaños de grano y aptitud para la fluidez, al producto obtenido en el Ejemplo 1.

30
19.1.71.

La presente solicitud que corresponde a la

387549

23 ENZ. 73



presentada en la República Federal Alemana, el 30 de Enero de 1970, bajo el Nº P 20 04 158.1, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1.- Procedimiento para la preparación de un perborato de sodio tetrahidratado resistente a la abrasión y capaz de fluir con baja densidad aparente, por reacción de una solución de metaborato de sodio con peróxido de hidrógeno, caracterizado porque hasta el comienzo
15 de la cristalización el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad escasa- o exactamente estequiométrica o en exceso, la temperatura del medio de reacción asciende al menos a 150C o más y las soluciones de reacción son empleadas en una concentración tal que existe un contenido
20 de perborato de sodio tetrahidratado, calculado a partir de metaborato de sodio, de 90 hasta 160 g/litro, preferiblemente de 100 hasta 140 g/litro, y porque después de iniciarse la cristalización se prosigue la precipitación con un exceso de metaborato de sodio bajo un enfriamiento tan intenso que se garantiza una disminución de la
24

19.1.71.

Ref.



temperatura, y después de terminada la cristalización se separa el perborato de sodio precipitado y se seca.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque hasta el comienzo de la cristalización existe en el medio de reacción una proporción molar de $H_2O_2:NaBO_2$ de 0,90:1 hasta 1,5:1, preferiblemente de 0,95 hasta 1,3:1.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque hasta el comienzo de la cristalización la temperatura del medio de reacción es mantenida en 15 hasta 30°C.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3 caracterizado porque al final de la cristalización existe en el medio de reacción una proporción molar de $H_2O_2:NaBO_2$ de 0,15 hasta 0,35:1.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque después de iniciarse la cristalización se enfría tan intensamente que se evacua 60% del calor de cristalización liberado en el espacio de 10 hasta 15 minutos y porque al final de la cristalización reina una temperatura de 1 hasta 5°C.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque a las soluciones de reacción se añaden estabilizadores para el peróxido de hidrógeno.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la separación del perborato de sodio desde las aguas madres tiene lugar sobre un filtro de banda bajo vacío.

30
19.1.71.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones

387549

23 ENE



nes 1 hasta 7, caracterizado porque el secado del perborato de sodio se lleva a cabo a temperaturas entre 40 y 60°C, preferiblemente a 40 hasta 50°C.

5 9.- Procedimiento para la preparación de un perborato de sodio tetrahidratado.

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

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

Madrid,

23 ENE 1971

P. A.

For Pouch *Arte*

G.D.S.
19.1.71.

Prof.