

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	468614	10	AI
21				
22	FECHA DE PRESENTACION	07.ABR.1978		

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	22	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	77/095		8-4-77		Luxemburgo

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C01B/C11D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PERBORATO DE SODIO"

71	SOLICITANTE (S)
	INTEROX
	(DCR-PI LM-PKT/CDE INT 77/3)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

72	INVENTOR (ES)
	Jean Brichard y Jean-Claude Colery.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.402)

MCS/.

El invento se refiere a un nuevo perborato de sodio sólido particularmente rico en oxígeno activo. Igualmente se refiere a un procedimiento para su fabricación y su utilización como agente de blanqueamiento.

5 La mayor parte de los procedimientos de fabricación de perborato de sodio superoxidado trabajan para sobresecado del monohidrato y dan productos efervescentes que desprenden oxígeno molecular en su contacto con agua pero que presentan un bajo contenido de oxígeno activo (dosificable por valoración con permanganato).

10 Por reacción directa de un exceso de peróxido de hidrógeno con un borato en medio acuoso (patente británica 798.217 depositada el 21 de Octubre de 1.955 a nombre de Henkel et Cie GmbH) u orgánico (patente francesa 15 1.590.710 depositada el 30 de Septiembre de 1.968 a nombre de Sandoz, S.A.) ha sido sin embargo posible fabricar perboratos superoxidados de elevado contenido en oxígeno activo. Estos productos sin embargo parece que deben su elevado contenido en oxígeno activo a la presencia de peróxido de hidrógeno ocluido en el sólido. Por esto, presentan una resistencia a la fricción débil. Estos productos contienen además dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno activo.

20 La Sociedad solicitante ha encontrado ahora un nuevo perborato de sodio sólido superoxidado particularmente rico en oxígeno activo, que se distingue de los productos conocidos por un contenido en hidrógeno débil con relación al contenido en oxígeno activo y que presenta una resistencia a la fricción elevada.

25 El presente invento se refiere pues a per-

borato de sodio sólido superoxidado que contiene más de 17% en peso de oxígeno activo y menos de 1,4 átomos de hidrógeno por átomo de oxígeno activo.

5 Por oxígeno activo, la Sociedad solicitante intenta designar el oxígeno dosificable por valoración con permanganato de potasio.

10 El contenido en oxígeno activo del producto que es el objeto del presente invento está comprendido en general entre 17 y 32% en peso y más a menudo entre 17 y 28% en peso con relación al peso total del producto. Preferiblemente está comprendido entre 22 y 27% en peso. En general, el contenido de hidrógeno es tal que va de 0,7 a 1,4 átomos de hidrógeno y más a menudo de 0,9 a 1,3 átomos de hidrógeno por átomo de oxígeno activo.

15 Como la estructura química exacta de los productos obtenidos no ha podido ser definida con certeza, parece que los nuevos perboratos del invento responden a una fórmula global del tipo $(\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2)_x \cdot (\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_y \cdot (\text{NaBO}_3)_z$ en los que x, y y z tienen valores variables

20 tales como $1 \geq \frac{x}{x+y} \geq 0,43$ y $0 \leq \frac{z}{(x+y)} \leq 0,2$. La Sociedad solicitante no intenta sin embargo limitarse por esta interpretación de los resultados de análisis del producto, que no están dados más que como indicativos y con todas las reservas.

25 El perborato de sodio sólido superoxidado que es el objeto del invento se presenta habitualmente en forma de partículas de dimensiones muy variables. En general se presenta en forma de partículas que tienen dimensiones comprendidas entre 0,01 y 20 mm y más a menudo entre 0,05 y 5 mm. Estas partículas pueden aglomerarse

30

eventualmente en forma de gránulos o tabletas.

El presente invento se refiere igualmente a un procedimiento para la fabricación de perborato de sodio sólido superoxidado descrito antes.

5 El procedimiento consiste en introducir simultáneamente en un secador de lecho fluido que contiene gérmenes de dimensiones inferiores a las de las partículas de producto sólido que se desea obtener, una solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno en concentraciones superiores al 30% en peso y una solución que contiene metaborato de sodio en cantidad tal que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el metaborato de sodio introducidos en el lecho fluido sea superior a 1,12, y evaporar el agua presente en las soluciones acuosas por medio de gas de fluidización.

10 Preferiblemente, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno y la solución acuosa de metaborato de sodio se emplean en cantidades tales que la relación molar peróxido de hidrógeno: metaborato de sodio sea superior a 1,15. Se obtienen los mejores resultados cuando esta relación está comprendida entre 1,2 y 3. Para obtener perborato de sodio sólido superoxidado de contenido en oxígeno activo comprendido entre 22 y 27% en peso, esta relación molar está comprendida ventajosamente entre 1,7 y 3.

15 La solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno puede contener cantidades muy variables de este producto. Ventajosamente se utilizan soluciones acuosas que contienen 30 a 90% en peso de peróxido de hidrógeno y preferiblemente 35 a 80% en peso.

20 Se pueden utilizar concentraciones superiores

30

16038

de peróxido de hidrógeno pero esto necesita precauciones particulares para evitar cualquier riesgo de explosión.

La solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno puede contener eventualmente ciertos aditivos susceptibles principalmente de mejorar la estabilidad tales como por ejemplo los señalados en el libro de W.C. Schumb y colaboradores (Hydrogen peroxide, Reinhold Publ. Corp. N.Y., 1.955). Entre estos son adecuados el estannato y el fosfato de sodio. La adición de estos estabilizadores, sin ser indispensable, se efectúa frecuentemente. Estos estabilizadores se utilizan en general a razón de 0,001 al 1% en peso del peso de peróxido de hidrógeno al 100%. Igualmente se puede añadir a la solución de peróxido de hidrógeno otros aditivos como por ejemplo estabilizadores o precursores de la estabilización del perborato tales como los señalados por W. Machu (Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, Springer, Viena, 1.951) y más particularmente tales como sulfato de magnesio, así como inhibidores de la corrosión tales como los nitratos y agentes para corregir el pH. Los estabilizadores de perborato pueden utilizarse a razón de 1 a 50 g de estabilizador por kg de peróxido de hidrógeno al 100%. Estos aditivos, sin embargo, no son indispensables.

La solución acuosa que contiene metaborato de sodio puede contener cantidades muy variables de este producto en los límites de solubilidad de este último, estando estos límites por supuesto en función de la temperatura de la solución. En general se utilizan soluciones que contienen de 5 a 40% en peso de metaborato de sodio calculado como NaBO_2 . Interesan mucho las soluciones ob-

tenidas industrialmente durante el ataque de los minerales de boro por soluciones de hidróxido de sodio. Estas soluciones contienen habitualmente de 10 a 35% en peso de metaborato de sodio calculado como NaBO_2 . Igualmente se puede añadir a la solución de metaborato otros aditivos como por ejemplo estabilizadores o precursores de la estabilización de perborato tales como los señalados por W. Machu y más particularmente tales como los silicatos alcalinos. Los estabilizadores de perborato pueden utilizarse a razón de 1 a 50 g de estabilizador por kg de metaborato de sodio. Estos aditivos sin embargo no son indispensables.

Igualmente se puede añadir bien a la solución que contiene el peróxido de hidrógeno, bien a la solución que contiene el metaborato de sodio, o bien a las dos, sin que sea indispensable, un aditivo que permita evitar una cristalización prematura del perborato en el inyector durante la introducción de las dos soluciones en el lecho fluido por un mismo inyector. Pueden utilizarse para este fin varios aditivos tales como por ejemplo hexametafosfato de sodio. De igual manera se puede añadir a al menos una de las soluciones de metaborato de sodio o de peróxido de hidrógeno un agente tensioactivo con el fin de obtener perborato de sodio superoxidado a velocidad de disolución creciente. Ejemplos de agentes tensioactivos que interesan para este fin están dados en el libro "Surface Active Agents" de A.M. Schwarz. La cantidad de agente tensioactivo utilizado para este fin está comprendida en general entre 0,01 y 2% en peso del peso de perborato de sodio superoxidado.

Las soluciones de los reactivos se introdu-

cen en el lecho fluidizado al mismo tiempo bien separada-
mente por dos inyectores distintos bien por un solo inyec-
tor, efectuándose la premezcla en el interior o a la entra-
da del inyector. Estas soluciones se introducen en el seno
5 mismo del lecho fluidizado de cualquier manera conocida
por sí. Se puede utilizar por ejemplo, con este fin inyec-
tores neumáticos tales como pulverizadores.

La temperatura de las soluciones puede va-
riar en límites bastante amplios. Preferiblemente no so-
10 brepasa la del lecho fluidizado de forma que se evitan las
cristalizaciones imprevistas en los inyectores cuando se
utilizan soluciones concentradas. En general se utilizan
temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y
70°C y preferiblemente entre 15 y 60°C. Las temperaturas
15 de las dos soluciones no deben necesariamente ser idénti-
cas.

La temperatura del lecho fluido no sobre-
pasa la temperatura del comienzo de descomposición del
perborato de sodio superoxidado, es decir aproximadamente
20 95°C. En general está comprendida entre la temperatura
ambiente y 95°C, habitualmente entre 35 y 90°C, y prefe-
riblemente entre 45 y 80°C. La temperatura del aire u
otro gas portador introducido por la parte inferior del
lecho fluidizado, por ejemplo a través de una tela o de
25 una placa de distribución, puede variar entre amplios lí-
mites dependiendo principalmente de la temperatura del
lecho que se desea mantener, de la cantidad de agua que
hay que eliminar y del caudal del gas portador. Muy a
menudo está comprendida entre 105 y 250°C. Sin embargo
30 pueden igualmente interesar otras temperaturas.

En el momento de la puesta en marcha del lecho fluidizado, se introduce en el lecho gérmenes cuyas dimensiones son inferiores a las de los gránulos de perborato de sodio superoxidado que se desea obtener. Estos gérmenes son preferiblemente partículas de perborato de sodio superoxidado. Partículas de otras persales inorgánicas tales como percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidratado, perborato de sodio monohidratado o fosfatos perhidratados pueden interesar igualmente pues aseguran también una distribución homogénea del oxígeno activo en los gránulos.

Durante el funcionamiento, la presencia en el lecho fluido de gérmenes de dimensiones inferiores a las de los gránulos que se desean obtener es igualmente indispensable. Estos gérmenes están constituidos, al menos en parte, de perborato de sodio superoxidado fino producido principalmente en el lecho. Igualmente se puede aumentar la proporción de gérmenes introduciendo voluntariamente en el lecho perborato de sodio superoxidado fino o destruyendo mecánicamente en el seno del lecho incluso una parte de los gránulos ya formados o incluso utilizando simultáneamente estos dos procedimientos.

Las partículas de perborato de sodio superoxidado fino que se pueden introducir en el lecho provienen del desecho de la producción, después de trituración fuera del lecho fluidizado de los gránulos demasiado gruesos de perborato de sodio superoxidado producido en el secador, de la recirculación de los finos arrastrados fuera del lecho por el gas de fluidización, de la fabricación según otro procedimiento y de la trituración eventual de las

partículas de perborato de sodio superoxidado o simultáneamente de varias de estas posibilidades.

Igualmente se puede equipar el secador del lecho fluidizado de uno o varios dispositivos tales como trituradores, agitadores o rascadores que destruyan mecánicamente los aglomerados y provoquen simultáneamente la formación de gérmenes. Estos dispositivos permiten igualmente evitar el asentamiento y la formación de masa en el lecho. En los lechos fluidos de grandes dimensiones, estos dispositivos son sin embargo poco utilizados, porque no se observa la formación de aglomerados. En este caso se prefiere en general introducir en el lecho fluido perborato de sodio superoxidado fino de recirculación o desecho cuando se desea aumentar la proporción de gérmenes en el lecho. La técnica utilizada preferida para aumentar la proporción de gérmenes en el lecho consiste en recircular los finos arrastrados fuera del lecho por el gas de fluidización.

La alimentación del producto sólido puede hacerse de cualquier manera conocida, por ejemplo por medio de un sistema Venturi. La carga sólida tiene en general un diámetro medio de partículas inferior a 0,4 mm, a menudo comprendido entre 0,01 y 0,35 mm. Entendiéndose bien que estos valores no se dan más que como ejemplos y que se pueden utilizar partículas de dimensiones diferentes.

Las dimensiones de las partículas dependen principalmente de la proporción de gérmenes presentes en el lecho, siendo el grosor de las partículas inversamente proporcional al contenido de gérmenes. El grosor de los

grános será pues inversamente proporcional a la cantidad de perborato de sodio superoxidado fino introducido voluntariamente en el lecho y al índice de utilización de los dispositivos de destrucción mecánica de los granos, (trituration, ...)

5

Las dimensiones de las partículas depende igualmente de la presión del gas en él o los inyectores que permiten introducir las soluciones en el lecho fluido, siendo el grosor de los granos inversamente proporcional a la presión.

10

La regulación de la dimensión de los gránulos al valor deseado puede hacerse fácilmente por tanto variando la proporción de los gérmenes en el lecho, bien por introducción de gérmenes, bien por destrucción interna de los gránulos o haciendo variar la presión en los inyectores o incluso utilizando simultáneamente estos dos procedimientos.

15

El procedimiento según el invento puede realizarse en forma continua o discontinua. El secador del lecho fluidizado puede ser de forma cilíndrica, cilindrocónica, paralelepípedica o de cualquier otra forma que permita la aplicación del procedimiento.

20

La salida de los gránulos puede hacerse por cualquier dispositivo conocido, por ejemplo por elutriación por el fondo del secador o por una tubería lateral dispuesto en el fondo del secador o por desbordamiento por una tubería lateral, determinando esta tubería entonces la altura del lecho fluidizado.

25

Los gases salidos del lecho fluido pasan a través de un separador de finos tal como por ejemplo un ciclón. Los gases extraídos pueden enviarse a la atmósfe-

30

ra o eventualmente recircularse al lecho fluido, parcial o totalmente después de la eliminación del vapor de agua que contienen por secado o condensación.

5 El procedimiento según el invento se revela particularmente interesante pues permite la obtención en una etapa del perborato de sodio superoxidado sólido de contenido de oxígeno activo muy elevado. Además, presenta la ventaja de permitir la obtención de un producto de buena fluidez que tiene un bajo índice de desgaste.

10 Además, permite preparar perborato de sodio superoxidado en partículas de dimensiones previamente determinadas de forma que sean compatibles con el uso deseado. Por último, las pérdidas de peróxido de hidrógeno son pequeñas y no sobrepasan en general el 10% en peso.

15 El procedimiento según el invento puede realizarse en aparatos tales como por ejemplo los representados en las Figuras 1 y 2 anexas que se refieren a modos de realización práctica del procedimiento según el invento.

20 La Figura 1 representa un lecho de partículas 1 fluidizado por medio de un gas tal como aire que entra en el sistema por la vía 2 después de haber sido calentado previamente en un precalentador 3 alimentado por aire por la vía 23 y cuya temperatura está controlada por medio de un regulador 4. El aire caliente

25 pasa a la caja de viento 5, atraviesa la rejilla 6 y penetra en el lecho fluido 1 coronado por una zona 7 que permite enviar de nuevo una parte de los finos al lecho fluido. Una tubería 24 permite la introducción de un triturador en el fondo del lecho.

30

Los gases salidos del lecho fluido pasan por la vía 8 a un colector de finos o ciclón 9 y abandonan el aparato por el ventilador 10. Los finos se recuperan en 11.

5 Los gérmenes constituidos principalmente por la totalidad de los finos recuperados en 11, se envían, por un pasillo o corredor vibrante 12, al lecho fluido con ayuda de un Venturi 13 alimentado con aire comprimido por la vía 14.

10 La solución que contiene peróxido de hidrógeno sale por la vía 18 de la reserva termoestática de almacenamiento 17 mantenida a la temperatura requerida y la solución que contiene el metaborato de sodio sale por la vía 25 de la reserva termoestática de almacenamiento 15 26 mantenida igualmente a la temperatura requerida, pudiendo ser las dos temperaturas idénticas o diferentes. Las dos soluciones se mezclan y pulverizan en el lecho fluido con ayuda de un pulverizador 19, alimentado con aire comprimido por la vía 20, siendo recalentado el aire en 20 21.

El producto granulado se recoge bien por desbordamiento por la vía 22, bien por elutriación por la vía 27.

25 La Figura 2 representa un aparato similar al representado en la Figura 1 en el que el pulverizador único está sustituido por dos pulverizadores.

La solución que contiene peróxido de hidrógeno sale por la vía 18 de la reserva termoestática de almacenamiento 17 mantenida a la temperatura requerida y se pulveriza en el lecho fluido con ayuda de un pulve-

rizador 19a, alimentado con aire comprimido por la vía 20a, siendo recalentado el aire en 21a.

5 La solución que contiene metaborato de sodio sale por la vía 25 de la reserva termoestática de almacenamiento 26 mantenida a la temperatura requerida y se pulveriza en el lecho fluido con ayuda de un pulverizador 19b, alimentado con aire comprimido por la vía 20b, siendo recalentado el aire en 21b.

10 Las otras características del aparato son idénticas a las del aparato representado en la Figura 1.

15 El nuevo perborato de sodio sólido superoxidado según el invento puede utilizarse ventajosamente como agente oxidante y agente de blanqueamiento. El nuevo perborato conviene particularmente para empleos en los que es adecuado tener una disolución lenta del producto en agua de forma que se libere el oxígeno activo lentamente a medida que avanza el estado del procedimiento.

20 El nuevo perborato de sodio sólido superoxidado puede emplearse por tanto ventajosamente en las composiciones utilizadas para la desodorización, remojo, lavado, limpieza, blanqueamiento, lavado de la vajilla, limpieza de manchas principalmente manchas de café, o lavado de los dientes. Igualmente puede convenir como agente de neutralización, durante las permanentes en frío o como agente antivesicante.

25 Las composiciones de acción de blanqueamiento contienen en general:

- de 0,1 a 90% en peso de perborato de sodio sólido superoxidado según el invento.

30 - de 0 a 50% en peso de agentes tensioactivos catiónicos,

aniónicos o no iónicos tales como los citados en el libro "Surface Active Agents" de A. M. Schwarz y J. W. Perry o en la patente de Estados Unidos 3.159.581.

5 - de 0 a 50% en peso de uno o varios "mejoradores de la detergencia" conocidos, tales como polifosfatos, polímeros carboxilados, nitrilotriacetato de sodio y sales del ácido etilen-diamintetraacético.

10 - de 0 a 20% en peso de aditivos diversos tales como principalmente enzimas, azulantes ópticos, agentes de anti-re deposición de suciedades, reguladores del pH, activadores de persales, colorantes, perfumes, inhibidores de la corrosión, inhibidores del empañamiento y desinfectantes.

15 Los procedimientos de lavado, limpieza, remojo o blanqueamiento que aplican tales composiciones se realizan en general a temperaturas de 10 a 130°C y dichas composiciones se aplican a razón de 0,5 a 20 g/l de baño acuoso.

20 Con el fin de ilustrar el invento, sin limitar por tanto el alcance, se dan a continuación ejemplos de fabricación de perborato de sodio superoxidado y ejemplos que ponen en evidencia las propiedades de dicho producto.

Ejemplos 1 a 3R

25 Los ensayos 1 y 2 recogidos más adelante se han realizado en continuo en un aparato del mismo tipo que el representado en la Figura 1. El secador de sección rectangular contiene dos trozos de dimensiones diferentes. El tramo inferior tiene una longitud de 30 cm, una anchura de 15 cm y una altura por encima de la rejilla de distribución del aire de 90 cm, mientras que el tramo superior 7 tiene una longitud de 60 cm, una anchura de 30 cm y una

altura de 30 cm. La placa de distribución del gas 6 está constituida por una chapa de acero inoxidable perforada, con orificios de 0,5 mm de diámetro.

5 La salida de los gránulos se efectúa por desbordamiento por una tubería lateral 22 situada a 600 mm de la rejilla de distribución.

10 El lecho de partículas está fluidizado por introducción a través de la placa de distribución de gases de una corriente de aire caliente. Inicialmente el secador contiene perborato de sodio monohidratado obtenido por deshidratación de perborato de sodio tetrahidratado. El diámetro medio de esta carga es de 0,32 mm.

15 El secador está alimentado en continuo en solución acuosa de peróxido de hidrógeno y en solución acuosa de metaborato de sodio, por un pulverizador que se sumerge en el seno del lecho fluido. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno contiene, además del sulfato de magnesio, aproximadamente 5 a 100 ppm de estannato de sodio y cantidades comparables de fosfato de sodio.

20 Las condiciones de trabajo en régimen están recogidas en la tabla 1 siguiente.

25 El ensayo 3 R ha sido realizado como comparación; se refiere a un modo de fabricación de perborato de sodio monohidratado. Este ensayo ha sido realizado en un aparato del mismo tipo que el presentado en la Figura 1. Esta vez el lecho fluido tiene una sección cilíndrica de 152 mm de diámetro y de 915 mm de altura de la parte inferior y de 305 mm de diámetro y de 300 mm de altura en la parte superior. Los ensayos 1 y 2 se han realizado según el invento.

30

TABLA I

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3 R
Aire de fluidización	90	90	55
caudal	$N\ m^3/h$		
Temperatura de la capa fluidizada	70	69	77
	$^{\circ}C$		
Alimentación de los pulverizadores	11,5	11,5	2,2
Aire			
Caudal	60	60	90
Temperatura	$^{\circ}C$		
Presión	4,5	4,5	1,3
	$kg\ e/cm^2$		
Solución de peróxido de hidrógeno	1,42	1,524	0,55
Caudal			
Temperatura	22	22	25
	$^{\circ}C$		

TABLA I (cont.)

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3 R
Concentración en H_2O_2 en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50,1 1,5	50,1 1,5	26 0,78
Solución de metaborato de sodio			
Caudal	2,27	1,966	1,3
Temperatura	50	50	45
Concentración en $NaBO_2$	30,2	30,2	20,2
Relación molar en la introducción $H_2O_2/NaBO_2$	2,008	2,49	1,05
Recirculación de los finos			
Caudal de aire en el Venturi	0,45	0,45	1,3
Presión del aire en el Venturi	0,4	0,4	1,3
Producción	28,8	27,6	23
Rendimiento de la fijación de oxígeno	94,3	91,5	100

Examen de los productos

Los diferentes productos obtenidos en los Ejemplos 1 y 2, denominados respectivamente producto 1 y producto 2 se han comparado con el producto obtenido en el Ejemplo 3R de comparación llamado producto.3R

El índice de desgaste que es un aspecto importante del presente invento ha sido medido según el ensayo descrito en la norma ISO/TC 47/WG 11 (secretariado - 86) 167 de British Standard Institution.

El peso específico aparente por vertido libre, que es otro aspecto del presente invento, se determina por un procedimiento análogo al descrito en A.S.T.M. Standards D 392-38 y B 212-48, preconizados respectivamente para la medida de los pesos específicos aparentes de los polvos para moldeo y de los polvos metálicos. El aparato utilizado es sin embargo ligeramente diferente. Contiene una tolva troncocónica cuya base mayor tiene un diámetro de 53 mm y la base pequeña, provista de un obturador de abertura total, tiene un diámetro de 21 mm, siendo la altura entre las bases de 58 mm y el volumen útil de aproximadamente 60 cm³.

El cubilete cilíndrico de un volumen de 50 cm³ tiene un diámetro interior de 37 mm y una altura igual a aproximadamente 46 mm. La base de la tolva está colocada a 65 mm por encima del fondo del cubilete. El modo de trabajo es idéntico al descrito en las normas ASTM. Se cierra el obturador de la tolva y se rellena ésta con el producto que hay que examinar y se enrasa al nivel del borde superior de la tolva con ayuda de una lámina rectilínea. Se dispone el cubilete en el eje de la

tolva y se abre el obturador. Después del vertido de la materia, se enrasa al nivel superior del cubilete. El peso específico aparente por vertido libre es igual a la relación entre el peso de materia en el cubilete expresado en kg y el volumen del cubilete expresado en dm^3 .

El contenido de oxígeno activo del perborato de sodio superoxidado se determina por valoración con permanganato de potasio.

El contenido de oxígeno "desarrollable" del perborato de sodio superoxidado se determina por medida del volumen de oxígeno desprendido durante la adición de un exceso de agua al producto seco.

El contenido de agua total (libre o no) de perborato de sodio superoxidado se obtiene por diferencia entre la pérdida de peso observada (oxígeno activo + oxígeno desarrollable + agua) durante una termogravimetría por medio de una termobalanza y los contenidos de oxígeno activo y oxígeno desarrollable medidos por los métodos antes indicados. El contenido de hidrógeno elemental es por supuesto igual al doble de la cantidad de agua (en moles) perdida durante la termogravimetría.

Los contenidos de boro total y de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) se determinan por valoración.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla II siguiente.

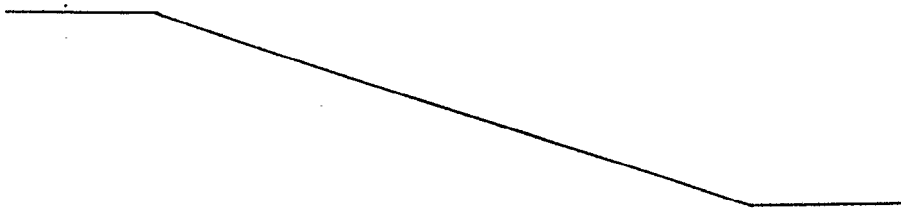


TABLA II

Productos	1	2	3R
<u>Composición</u>			
oxígeno activo	240,0	260,0	159,0
oxígeno desarrollable	4,2	4,9	5,0
agua	147,8	148,1	180,0
hidrógeno elemental: oxígeno activo	1,09	1,01	2,1
boro total (excepción hecha del			
bórax) expresado en NaBO ₂	588	566	641,5
bórax (Na ₂ B ₄ O ₇)	10,0	10,0	8,0
estabilizador (MgSO ₄)	7,9	9,5	5,0
diversos (impurezas)	2,1	1,5	1,5
<u>Propiedades físicas</u>			
Peso específico aparente	1,13	1,16	0,63
Diámetro medio	0,320	0,350	0,690
Índice de desgaste (norma ISO)	1,5	1,5	3,5

El examen de la Tabla II muestra que los productos según el invento tienen un contenido de oxígeno activo elevado y un contenido de hidrógeno mucho más bajo que el del perborato de sodio monohidratado. Además se caracterizan por una resistencia a la fricción muy grande y por un peso específico aparente elevado.

Ejemplo 4

Este ejemplo tiene por objeto poner de manifiesto la estabilidad del producto según el invento durante el almacenamiento en presencia de otros constituyentes de un polvo para lavar sin enzimas.

Se utilizan mezclas que contienen 1,05 g de oxígeno activo que contiene bien 10,5 g de perborato de sodio tetrahidratado (producto 4R), bien 6,6 g de perborato de sodio monohidratado obtenido en el ensayo 3R (producto 3R), bien 4,4 g de perborato de sodio superoxidado obtenido en el ensayo 1 (producto 1) y 42 g de un polvo comercial sin enzimas cuya composición se da en la Tabla III.

TABLA III

Constituyentes	g
Carbonato de sodio	1,6
Silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)	4,0
Tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	13,1
Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	2,7
Ortofosfato de sodio (Na_2HPO_4)	0,2
Sulfato de sodio	6,7
Materias orgánicas tensioactivas	
jabón	3,5

TABLA III (cont.)

Constituyentes	g
alcohilsulfato de sodio	1,2
alcoholarilsulfonato de sodio	3,7
condensado de óxido de etileno sobre alcohol graso	1,8
diversos	3,4

Después de homogeneización, se introducen las mezclas en cajas de cartón (11,5 x 7 x 2 cm) recubiertas por el derecho y por el revés por una película de acetato de celulosa (permeabilidad 550 g H₂O/m². día); las cajas así preparadas se almacenan entonces a 28°C en atmósfera de 70% de humedad relativa, durante respectivamente 8 semanas.

Otra serie de cajas, recubiertas de cera micro cristalina (permeabilidad 5 g H₂/m². día) se preparan igualmente y se almacenan a 35°C en atmósfera al 80% de humedad relativa durante 4 y 8 semanas.

Después de cada duración de almacenamiento, se dosifica el oxígeno activo del polvo por valoración directa con KMnO₄ N/2 y se evalúa la pérdida de oxígeno activo con relación al oxígeno activo inicial.

Los resultados de los ensayos de conservación se dan en la Tabla IV siguiente. Muestran la notable superioridad de los productos del invento con relación al perborato de sodio tetrahidratado y al perborato de sodio monohidratado.

TABLA IV

Característica de los percompuestos utilizados	Producto	28°C-70%HR % de oxígeno activo perdido		35°C-80%HR % de oxígeno activo perdido	
		4 sem.	8 sem.	4 sem.	8 sem.
partículas de perborato de sodio tetrahidratado	4 R	2	4	6	14
partículas de perborato de sodio monohidratado	3 R	4	5	6	12
partículas de perborato de sodio superoxidado del ensayo I	1	3	3	4	6

- 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la fabricación de perborato de sodio, sólido, superoxidado, en partículas, que contiene más del 17% en peso de oxígeno activo y menos de 1,4 átomos de hidrógeno por átomo de oxígeno activo caracterizado porque se introduce simultáneamente, en un secador de lecho fluido que contiene gérmenes de dimensiones inferiores a las de las partículas de perborato que se desea obtener, una solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno en concentración superior al 30% en peso y una solución acuosa que contiene metaborato de sodio en cantidades tales que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el metaborato de sodio introducido en el lecho fluido sea superior a 1,12 y porque se evapora el agua presente en las soluciones acuosas por medio de gas de fluidización.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el metaborato de sodio es superior a 1,15.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el metaborato de sodio está comprendida

entre 1,2 y 3.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el metaborato de sodio está comprendida entre 1,7 y 3.

5^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque la temperatura del lecho fluido está comprendida entre la temperatura ambiente y 95°C.

10 6^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno contiene de 30 a 90% en peso de peróxido de hidrógeno.

15 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la solución que contiene peróxido de hidrógeno contiene de 35 a 80% en peso de peróxido de hidrógeno.

20 8^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque la solución acuosa que contiene metaborato de sodio contiene de 5 a 40% en peso de metaborato de sodio.

25 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la solución que contiene metaborato de sodio contiene de 10 a 35% en peso de metaborato de sodio.

30 10^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque los gérmenes de dimensiones inferiores a las de los gránulos que se desea obtener están constituidos al menos parcialmente de partículas finas recirculadas de perborato de so-

dio superoxidado.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
PERBORATO DE SODIO.

5 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 veinticinco hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07.ABR.1978

P.A.

10
Alberto de Elizabur
Por Poder

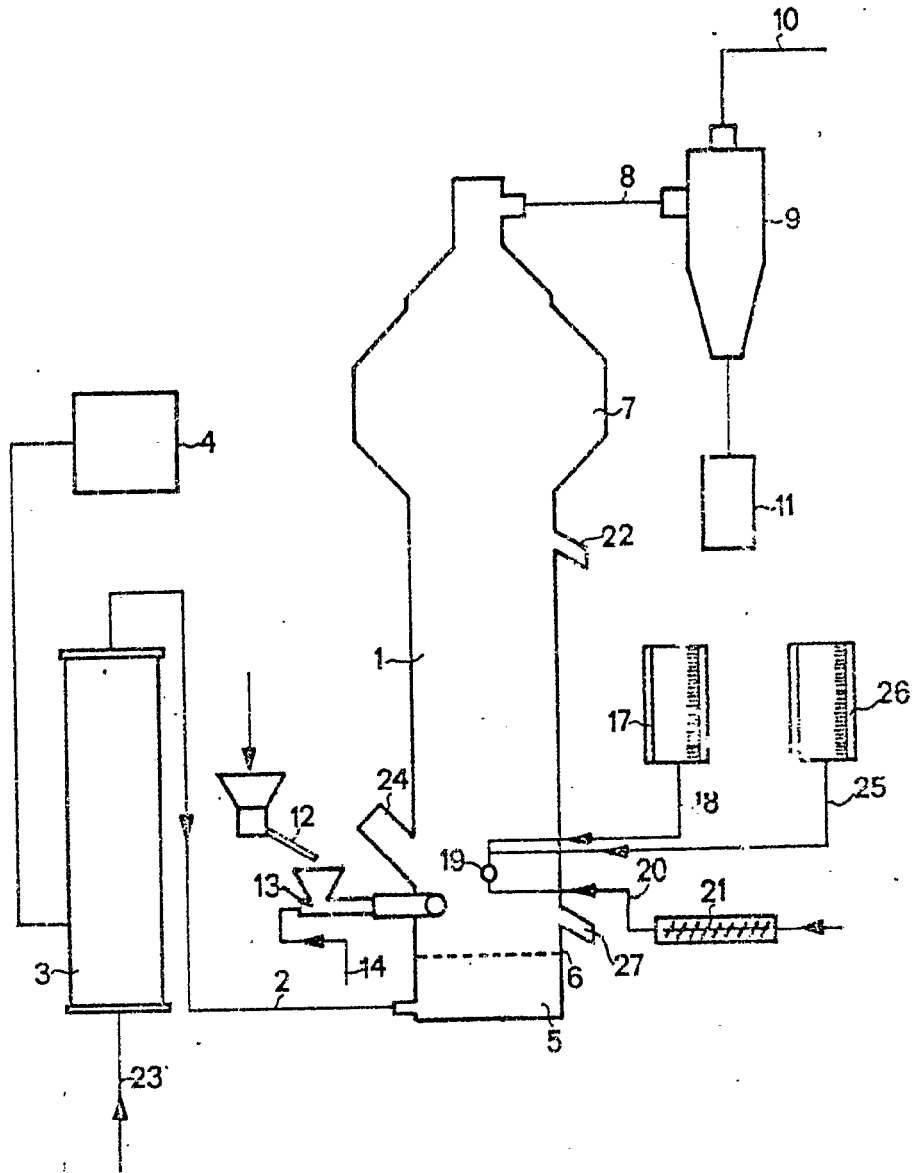


16038

FB.

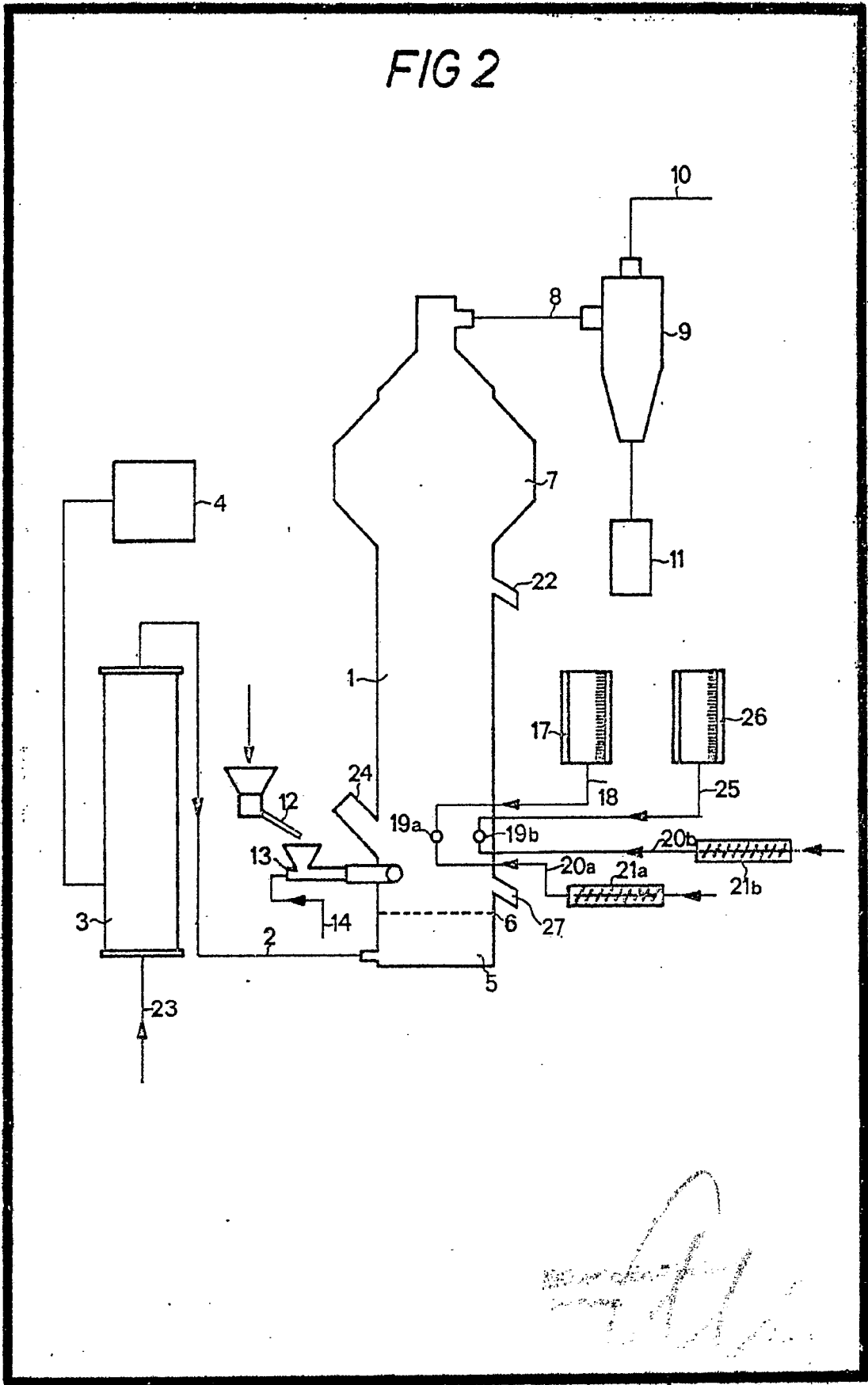
8 8 4 7 2 1

FIG 1



Ministerio de Fomento
D. C. 1000

FIG 2



[Handwritten signature]