



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **172432**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 01 B 35/12, 15/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	882678	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	16.06.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	16.06.88	(30) Prioritet	17.06.87, IT, 20930/87
(41) Alm. tilgj.	19.12.88		
(44) Utlegningsdato	13.04.93		

(71) Patentsøker	Ausimont SpA, 31, Foro Buonaparte, Milano, IT
(72) Oppfinner	Antonino Condo', Milano, IT Renzo Ferrario, Milano, IT
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for fremstilling av granulært monohydratisert natriumperborat samt produkt fremstilt ved frengangsmåten**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte for fremstilling av granulært monohydratisert natriumperborat med høy abrasjonsmotstandsdyktighet. Det tilsvarende tetrahydratiserte perborat anvendes som utgangsmateriale, og en carboxylsyre som inneholder fra 1 til 3 C-atomer, eller et alkalimetallsalt av denne, tilsettes til det tetrahydratiserte perborat som allerede er tilstede i granulær tilstand. Derefter blir en dehydratisering av det tetrahydratiserte perborat utført. Et granulært og frittflytende monohydratisert natriumperborat fremstilt ved den foreliggende frengangsmåte har en tilgjengelig oxygentiter som er lik med eller høyere enn 15,0 vekt%, en romvekt som er likt med eller høyere enn 0,55 g/cm³, et knusetap som er likt med eller lavere enn 25% og et overflateareal av fra 4 til 8 m²/g.

• Oppfinnelsens bakgrunn

Det granulære monohydratiserte natriumperborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) blir i alminnelighet oppnådd ved dehydratisering av det såkalte tetrahydratiserte salt ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i granulær tilstand og blir hovedsakelig anvendt som blekemiddel for vaskemiddelblandinger.

Det monohydratiserte salt byr i det vesentlige på tre fordeler sammenlignet med det tetrahydratiserte salt, nemlig et høyere innhold av tilgjengelig oxygen, en høyere varmestabilitet og en høyere oppløsningshastighet i vann. Det er imidlertid kjent at monohydratiserte salt er bemerkelsesverdig mer sprøtt enn det tetrahydratiserte salt. En av hovedgrunnene som hittil har begrenset utnyttelsen av dette, beror på den kjensgjerning at som følge av fremstillingen av produktet involverer sprøheten en variasjon i fordelingen av partikkelstørrelsen og en anrikning av pulveret med de mest findelte fraksjoner. Hovedbrukerne av perborat ønsker ikke å ha et produkt som oppviser et høyt innhold av findelt pulver fordi dette forårsaker alvorlige hygienske og økologiske problemer når komponentene blandes og kan befordre sammenbakning av vaskemidlet når det fremstilles. For å unngå at det monohydratiserte salt på grunn av dets sprøhet vil bli knust av de pneumatiske transportanordninger (anvendt overalt av produsenter og brukere) foretrekkes det å transportere det monohydratiserte salt i sekker istedenfor i løs masse, og alt dette medfører høyere belastninger enten hva gjelder emballeringskravene eller redusert lagringskapasitet. Derav følger nødvendigheten av å ha et monohydratisert salt som har god abrasjonsmotstandsdyktighet og som kan transporteres i løs masse uten å føre til at det dannes noe findelt pulver. Tidligere ble to hovedmetoder benyttet:

- a) regulering av dehydratiseringsbetingelsene for det tetrahydratiserte perborat, og spesielt regulering av tørkeluftens temperatur og fuktighet (se for eksempel europeiske patenter 155894 og 194952, US patent 3623836, tyske publiserte patentsøknader 2444780 og 2258319 og fransk patent 1081421, idet innholdet av disse patenter skal utgjøre en integrerende del av den foreliggende patent-

søknad) eller
b) tilsetning av spesielle additiver til det monohydratiserte perborat (se for eksempel tysk patent 2203285).

I begge tilfeller var det imidlertid umulig å oppnå et produkt som kunne transporteres i løs masse og helt å tilfredsstille brukernes forventninger.

En annen måte å løse problemet på er blitt angitt i det egne europeiske patent 202519. I henhold til dette patent blir additiver (i dette spesielle tilfelle natriummetasilikat) ikke anvendt på det ferdige monohydratiserte salt, men på det tetrahydratiserte salt før dette tørkes. På denne måte blir smeltepunktet for det tetrahydratiserte salt (som ellers er 63°C) senket slik at (under oppstartings-trinnet for dehydratiseringen på partikkeloverflaten) en innledende smelting finner sted ved hurtig fjernelse av krystallisasjonsvannmolekylene, og denne fjernelse bibringer sluttproduktet den ønskede stivhet. På denne måte er det mulig å oppnå en avgjørende forbedring av abrasjonsmotstandsdyktigheten for det monohydratiserte perborat på enkel måte og uavhengig av tørkemethoden. Tilsetningen av metasilikat gjør det imidlertid ikke mulig å oppnå et monohydratisert perborat som oppviser et spesielt høyt innhold av tilgjengelig oxygen, fordi metasilikat i alminnelighet holder meget fast på krystallisasjonsvannet som ikke blir fullstendig fjernet under de vanlige hydratiseringsbetingelser for det tetrahydratiserte perborat. Det har lenge vært forsøkt å komme frem til nye tilsetningsmidler som er istand til å senke smeltepunktet for det tetrahydratiserte perborat (og derved sikre at det tilsvarende monohydrat får høy abrasjonsmotstandsdyktighet) og som ikke inneholder noe krystallisasjonsvann ved slutten av dehydratiseringen, for derved å sikre et tilstrekkelig høyt innhold av tilgjengelig oxygen i sluttproduktet. Det er nu blitt utviklet en fremgangsmåte for å oppnå granulært monohydratisert perborat som har god abrasjonsmotstandsdyktighet, som også kan transporteres i løs masse og som oppviser et høyt innhold av tilgjengelig oxygen.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av granulært monohydratisert natriumperborat med høy abrasjonsmotstandsdyktighet frad t tilsvarende tetrahydratiserte perborat, og fremgangsmåten er særpreget ved at en carboxylsyre som inneholder fra 1 til 3 C-atomer, eller et alkalimetallsalt av denne, tilsettes det tetrahydratiserte perborat som allerede foreligger i granulær tilstand, hvoretter det tetrahydratiserte perborat dehydratiseres i overensstemmelse med generelt anvendte metoder inntil omdannelsen til monohydratisert natriumperborat er i det vesentlige fullstendig.

Et eksempel på salter som kan anvendes i henhold til oppfinnelsen, er natriumformiat, natriumacetat (vannfritt eller trihydratet) eller natriumpropionat. Disse salter er fullstendig forlikelige med monohydratisert perborat og med andre bestanddeler som er alminnelig anvendt i vaskemiddelopprifter. De er dessuten fullstendig oppløselige i vann og påvirker ikke på noen måte oppl seligheten og oppløsningshastigheten hverken for monohydratisert perborat eller for vaskemiddelblandingen. Disse salter kan anvendes alene, i blanding med hverandre eller blandet med natriumsilikater. I enkelte tilfeller representerer blandingen en forbedring sammenlignet med anvendelse av en enkelt forbindelse hva gjelder det monohydratiserte salts mekaniske motstandsdyktighet. Dette gjelder spesielt for acetat-formiatblandinger.

Den samlede mengde av carboxylsyre eller -salt, i forhold til tørt tetrahydratisert perborat, er generelt fra 0,2 til 2 vekt%. Mengder under 0,2 vekt% gir redusert virkning på abrasjonsmotstandsdyktigheten, mens mengder over 2 vekt% ikke forårsaker noen vesentlig forbedring. Tvertimot forverrer de innholdet av aktivt oxygen i det endelige monohydratiserte salt. Mengden av tørt carboxylat er fortrinnsvis fra 0,25 til 1 vekt%, basert på det tørre tetrahydratiserte perborat.

Salter av carboxylsyrer kan tilsettes i fast form eller, bedre, i form av en vandig oppløsning. Dersom det carboxy-

lerte salt tilsettes i fast form, foretrekkes det å tilsette saltet finmalt (i mølle) til det våte, granulære tetrahydratiserte perborat. Dersom carboxylsaltet eller -syren tilsettes som en vandig oppløsning, må denne oppløsning helles dråpevis eller sprøytes på det tørre eller våte, granulære, tetrahydratiserte perborat. I dette sistnevnte tilfelle må imidlertid det samlede frie vann i det tilsatte tetrahydratiserte perborat ikke være høyere enn 10 vekt%, basert på det tørre tetrahydratiserte perborat, fordi et alt for vått produkt forårsaker problemer hva gjelder bevegelse og fluidisering. Når en vandig oppløsning anvendes, må konsentrasjonene av additivet (i oppløsningen) i alminnelighet ligge innen området fra 5 til 50 vekt%. Tilberedningen av vandige oppløsninger av disse forbindelser byr imidlertid ikke på noe problem fordi disse er meget oppløselige i vann. Oppløsninger som er for fortynnede, gir opphav til et meget vått tetrahydratisert perborat som oppviser de ovennevnte ulemper. For konsentrerte oppløsninger kan på den annen side gi opphav til en uhomogen fordeling av tilsetningsmidlet i det tetrahydratiserte perborat (og dermed senke virkningen av tilsetningsmidlet som sådant). Prosessen blir fortrinnsvis utført under anvendelse av vandige oppløsninger som oppviser et carboxylsyre (eller -salt)-innhold av fra 5 til 40 vekt%, basert på oppløsningen.

For å sikre en bedre fordeling av tilsetningsmidlet enten i tørr form eller som en oppløsning må dette tilsettes til tetrahydratet som holdes under agitasjon, i et egnet apparat, som f.eks. en roterende trommel, et bladblendeapparat eller et fluidisert skikt. Bevegelsen av massen må opprettholdes i hele den tid som er nødvendig for å sikre en perfekt blanding av komponentene. Oppløsningen av carboxylsyren eller -saltet i vann og tilsetningen av dette til tetrahydratisert natriumperborat blir i alminnelighet utført ved værelsetemperatur, men det er intet som tilsier at operatøren skal måtte unngå å utføre operasjonen ved en høyere eller lavere temperatur forutsatt at under tilsetningstrinnet vil en temperatur av 63°C som er tetrahydratisert natriumperborats smeltetemperatur, ikke bli overskredet.

Tørkingen av det tetrahydratiserte perborat til monohydrat-salt kan utføres ved anvendelse av vanlig anvendte metoder, under normalt trykk eller i vakuum, kontinuerlig eller satsvis, under statiske betingelser eller med et produkt som holdes i bevegelse. Generelt kan operasjonen utføres i et hvirvelskikttørkeapparat under anvendelse av varm luft og i ett eller flere trinn (spesielt i 1-4 seriekoblede trinn). Temperaturen til luften som kommer inn i tørkeapparatet, er i alminnelighet 80-180°C, fortrinnsvis 90-160°C. Det er mulig å anvende luft eller fuktig luft. I det sistnevnte tilfelle anbefales et fuktighetsinnhold som er lik eller lavere enn 86 g vann pr. kg tørr luft (duggpunkt lik eller lavere enn 50°C).

En fordel ved den foreliggende oppfinnelse er reduksjonen av findelt produkt som blåses bort av luftstrømmen, og denne mengde blir større jo høyere luftens hastighet er og jo mer findelt det tetrahydratiserte utgangssalt er.

Under tørking i et fluidisert skikt vil produktet som blåses bort i alminnelighet utgjøre (høyst) 5-15% av det tilførte tetrahydratiserte salt, og dette produkt må deretter separeres ved anvendelse av egnede innretninger (sykloner, hylsefiltre etc.) og tilsettes til produktet eller resirkuleres. Det har nu vist seg at ved anvendelse av en carboxylsyre eller et carboxylsyresalt ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte kan mengden av produkt som blåses bort reduseres til 50%.

En ytterligere fordel ved det granulære monohydratiserte salt som oppnås i henhold til den foreliggende oppfinnelse, er dets fullstendige forlikelighet med aktivatorer, mykningsmidler og andre generelt anvendte bestanddeler for blandinger basert på perborat, se for eksempel europeisk patent 137533 og den egne sveitsiske patentsøknad 04703/85-6.

Oppfinnelsen angår også et granulært og frittflytende monohydratisert natriumperborat oppnådd ved den foreliggende fremgangsmåte og med de egenskaper som er angitt i krav 13.

De nedenstående eksempler illustrerer en del sider ved oppfinnelsen.

• Arbeidsbetingelser som er felles for Eksemlene 1-10

En prøve av tetrahydratisert natriumperborat fra produksjon i industriell målestokk (formel: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tilgjengelig oxygentiter 10,2%) ble ved værelsetemperatur og i en roterende trommel (rustfritt stål, kapasitet 1 liter) besprøytet med en vandig oppløsning av en valgt carboxylsyre-forbindelse. Etter tilsetningen ble massen holdt under agitering i ytterligere ca. 15 minutter inntil homogeniseringen var fullstendig. Det på denne måte tilsatte salt ble derefter dehydratisert i et sylindrisk tørkeapparat med fluidisert skikt og laget av glass (diameter: 85 mm, høyde: 500 mm, diameter for fordeleren: 44 mm) med en strøm på 5000 Nl/h tørr luft (relativ fuktighet: 5%, ved 20°C) oppvarmet til en på forhånd bestemt temperatur. Prøven kom fra vanlig industriell produksjon og oppviste de følgende karakteristika:

tilgjengelig oxygeninnhold	= 10,18 vekt%;
romvekt	= 0,783 g/cm ³ ;
knusetap	= 9,9%

20 Partikkelstørrelse

større enn 0,80 mm	= 1,0%
0,60-0,80 mm	= 10,6%
0,40-0,60 mm	= 24,2%
0,31-0,40 mm	= 22,0%
0,20-0,31 mm	= 23,0%
0,16-0,20 mm	= 11,8%
0,10-0,16 mm	= 4,6%
mindre enn 0,10 mm	= 2,8%

30 Det monohydratiserte perborat oppnådd fra hvert forsøk ble karakterisert ved å bestemme det tilgjengelige oxygeninnhold, romvekten, knusetapet, oppløsningshastigheten, overflatearealet og fordelingen av partikkelstørrelsen.

- Tilgjengelig oxygen ble bestemt ved titrering med 0,1 N kalsiumpermanganat, og romdensiteten ble bestemt ved å måle massen av en prøve som fritt ble helt inn i en sylinder med kjent kapasitet (uten noen settling).
- Knusetap ble bestemt for fraksjonen mellom 0,4 og 0,8 mm (skarp åpning) i overensstemmelse med "European Standard

- Practice Instruction No. 7/17050" av 10. juni 1971, som simulerer en pneumatisk transport). Jo lavere verdien oppnådd ved denne knuseprøving er, desto høyere er prøvens abrasjonsmotstandsdyktighet.
- ⁵ - Oppløsningshastigheten ble målt ved anvendelse av ledningsmålemetoden for 1,5 g produkt siktet mellom 0,4 og 0,8 mm (skarp åpning) i 750 cm³ vann ved 20°C under agitasjon. Overflatearealet ble bestemt ved hjelp av BET-metoden, og fordelingen av partikkelstørrelsen ble
- ¹⁰ bestemt ved hjelp av en vibrerende sikt (50 g av produktet i 10 min på sikter i henhold til DIN serien 4188).

Eksempel 1 (Sammenlignende blindprøve)

En prøve på 250 g tørt, granulært, tetrahydratisert

¹⁵ perborat ble dehydratisert som sådant uten noen tidligere tilsetning av tilsetningsmiddel og ved å utføre tørkingen (i et fluidisert skikt) ved hjelp av 5000 Nl/h tørr luft, forvarmet ved 120°C i 70 minutter. Den fluidiserte masses

²⁰ gjennomsnittstemperatur i reaktoren efter ca. 20 minutter var 54°C, og den relative fuktighet i reaktoren var 14%. Karakteristikaene for det oppnådd produkt er gjengitt i Tabell 1.

Eksempel 2

²⁵ På prøven ifølge eksempel 1, i henhold til de tidligere beskrevne betingelser, ble en oppløsning sprøytet som var blitt oppnådd ved å oppløse 0,625 g natriumformiat (HCOONa) i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 6 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt gjort på denne måte,

³⁰ inneholdt 0,25 vekt% natriumformiat, basert på det tetrahydratiserte utgangspersborat, og ble dehydratisert (som i eksempel 1) ved hjelp av tørr luft (ved 91°C) i 135 min. Massens gjennomsnittstemperatur av 48°C, og den relative fuktighet i reaktoren var 12%. Det monohydratiserte per-

³⁵ borats karakteristika er gjengitt i Tabell. Det er klart at knusetapet sank drastisk til under tapet i henhold til eksempel 1.

• Eksempel 3

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,25 g natriumformiat i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 11 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 i overensstemmelse med de beskrevne betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen ble foretatt på denne måte og som inneholdt 0,5 vekt% formiat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som beskrevet i eksempel 2 ved hjelp av luft med 90°C i 135 min (massens gjennomsnittstemperatur = 47°C, den relative fuktighet = 12%). Egenskapene til det således oppnådde monohydratiserte perborat er gjengitt i Tabell I.

Eksempel 4

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,25 g vannfritt natriumacetat (CH₃COONa) i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 11 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 og i overensstemmelse med de ovenstående betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,5 vekt% natriumacetat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som beskrevet i eksempel 2 ved hjelp av luft med 120°C i 80 min (massens temperatur = 49°C, relativ fuktighet 18%). Det således oppnådde monohydrats egenskaper er gjengitt i Tabell I.

Eksempel 5

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 2,50 g vannfritt natriumacetat (CH₃COONa) i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 20 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 under anvendelse av de ovenstående betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 1 vekt% acetat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som beskrevet i eksempel 2 ved hjelp av luft med 120°C i 70 min (massens temperatur = 49°C, relativ fuktighet 18%). Det på denne måte oppnådde monohydrats egenskaper er gjengitt i Tabell I.

• Eksempel 6

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 5,0 g natriumacetat (CH_3COONa) i 10 cm^3 vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 40 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 ved anvendelse av de ovenstående betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 2 vekt% natriumacetat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som beskrevet i eksempel 2 med luft med 120°C i 80 min (massens temperatur = 49°C , relativ fuktighet 15%). Det på denne måte oppnådde monohydrats karakteristika er gjengitt i Tabell II.

Eksempel 7

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,25 g natriumpropionat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$) i 10 cm^3 vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 33 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 ved anvendelse av de ovenstående betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,5 vekt% propionat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som i eksempel 2 med luft med 120°C i 70 min (massens temperatur 52°C , relativ fuktighet 16%). Det på denne måte oppnådde monohydrats egenskaper er gjengitt i Tabell II.

25 Eksempel 8

En prøve på 260 g fuktig tetrahydratisert natriumperborat som inneholdt 4 vekt% fritt vann, ble intimt blandet med 4,15 g krystaller av trihydratisert natriumacetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 1 vekt% vannfritt acetat, basert på det tørre utgangstetrahydrat, ble dehydratisert som i eksempel 2 med luft med 120°C i 80 min (massens temperatur 51°C , relativ fuktighet 16%). Det på denne måte oppnådde monohydrats egenskaper er gjengitt i Tabell II.

• Eksempel 9

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,25 g vannfritt natriumacetat (CH_3COONa) 1,25 g natriumformiat (HCOONa) i 10 cm^3 vann (samlet konsentrasjon for oppløsningen 20 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 i overensstemmelse med de ovenfor beskrevne betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,5 vekt% formiat, basert på utgangstetrahydratet, ble dehydratisert som i eksempel 2 med luft med 91°C i 135 min (massens temperatur 47°C , relativ fuktighet 12%. Det således oppnådde monohydrats egenskaper som virkelig var utmerkede, er gjengitt i Tabell II.

Eksempel 10

En oppløsning oppnådd ved å oppløse 0,62 g vannfritt natriumacetat (CH_3COONa) og 1,88 g natriumformiat (HCOONa) i 10 cm^3 vann (samlet konsentrasjon for oppløsningen 20 vekt%) ble sprøytet på prøven ifølge eksempel 1 i overensstemmelse med de beskrevne betingelser. Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,75 vekt% formiat og 0,25 vekt% acetat, basert på utgangsperborattetrahydratet, ble dehydratisert som i eksempel 2 med luft med 91°C i 135 min (massens temperatur) 46°C , relativ fuktighet 13%). Det på denne måte oppnådde monohydrats egenskaper som virkelig var utmerkede, er gjengitt i Tabell II.

TABELL I (**)

Eksempel	1 (*)	2	3	4	5
Smelte- middel (vekt%)	-	Na- formiat 0,25	Se eks. 2 0,50	Na- acetat 0,50	se eks. 4 1,00
Temp.til luft (°C)	120	91	90	120	120
Temp. til massen (°C)	54	48	47	49	49
Relativ fuktighet (%)	14	12	12	15	18
Tørketid	70'	135'	135'	80'	70'
Tilgjengelig oxygen (vekt%)	15,65	15,61	15,52	15,54	15,43
Overflateareal (m ² /g)	9,7	6,4	5,8	5,7	5,6
Romvekt (g/cm ³)	0,561	0,554	0,565	0,565	0,577
Knusetap (1%) (%)	73,0	38,2	33,1	32,6	32,3
Oppløsningstid	under 1'	se eks. 1	se eks. 1	se eks. 1	se eks. 1

(*) Sammenligningseksempel

(**) Ved hvert forsøk ble korn av den dentritiske type oppnådd.

Tabell I (fortsatt)

Eksempel	1	2	3	4	5
Partikkelstørrelse:					
Større enn 0,80 mm	0,8%	0,8%	0,6%	0,6%	1,0%
fra 0,60 til 0,80 mm	10,2%	13,6%	8,4%	11,2%	13,2%
fra 0,40 til 0,60 mm	24,8%	28,6%	22,0%	27,6%	28,8%
fra 0,31 til 0,40 mm	22,4%	22,4%	21,2%	22,6%	24,0%
fra 0,20 til 0,31 mm	24,2%	22,0%	26,6%	24,2%	21,8%
fra 0,16 til 0,20 mm	11,8%	8,8%	13,2%	10,0%	8,6%
fra 0,10 til 0,16 mm	5,6%	3,4%	6,8%	3,4%	2,6%
mindre enn 0,10 mm	0,2%	0,4%	1,2%	0,4%	-
Pulver blåst bort					
a) gram	14,0	8,5	8,0	7,8	7,4
b) vekt% basert på det innmatede perborat	5,6%	3,4%	3,2%	3,1%	3,0%

TABELL II

Eksempel	6	7	8	9	10
Smelte- middel	Na- acetat	Vann- fritt Na-pro- pionat	Hydra- tisert Na- acetat	Acetat + formiat	Ace- tat + for- miat
(vekt%)	2,00	0,50	1,00	0,5+ 0,5	0,25+ 0,75
Lufttemp. (°C)	120	120	120	91	91
Massetemp. (°C)	49	52	51	47	46
Relativ fuktighet (%)	15	16	16	12	13
Tørketid	80'	70'	80'	135'	135'
Tilgjengelig oxygen (vekt%)	15,34	15,51	15,43	15,45	15,49
Overflateareal (m ² /g)	6,1	6,3	6,2	4,7	4,3
Romvekt (g/cm ³)	0,551	0,562	0,549	0,562	0,569
Knusetap (%)	36,2	38,0	37,1	23,9	21,8
Oppløsningstid	1'	se eks. 6	se eks. 6	se eks. 6	se eks. 6

Tabell II (fortsatt)

Eksempel	6	7	8	9	10
Partikkelstørrelse:					
5 Høyere enn 0,80 mm	1,0%	0,6%	1,0%	1,0%	1,0%
fra 0,60 til 0,80 mm	13,0%	14,6%	13,2%	12,4%	12,2%
fra 0,40 til 0,60 mm	30,0%	31,0%	30,6%	28,2%	27,6%
fra 0,31 til 0,40 mm	22,8%	22,8%	24,4%	22,6%	24,4%
10 fra 0,20 til 0,31 mm	22,0%	19,8%	22,6%	22,0%	24,6%
fra 0,16 til 0,20 mm	8,0%	9,0%	6,6%	9,4%	8,2%
fra 0,10 til 0,16 mm	3,0%	2,2%	1,4%	3,6%	1,8%
mindre enn 0,10 mm	0,2%	-	0,2%	-	0,2%
Pulver blåst bort					
15 a) gram	8,2	8,5	8,3	6,5	6,3
b) vekt% basert på det innmatede perborat	3,3%	3,4%	3,3%	2,6%	2,5%

Arbeidsbetingelser felles for eksemplene 11-16

Det tetrahydratiserte Na-perborat ifølge eksemplene 1-10 ble ved værelsetemperatur og i den nevnte roterende trommel besprøytet med en vandig oppløsning av en på forhånd bestemt carboxylsyre. Deretter ble det fortsatt som i de forutgående eksempler, men med svak modifisering av mengden av og fuktigheten til den innmatede luft (som oppviste et duggpunkt av fra 0 til 30°C, nemlig et fuktighetsinnhold av fra 0 til 28 g pr. kg tørr luft), idet den samme luft var blitt forvarmet ved en på forhånd bestemt temperatur, i avhengighet av de andre betingelser for hvert enkelt forsøk.

Eksempel 11

300 g tørt, granulært, tetrahydratisert Na-perborat ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,10 g eddiksyre i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 9,9 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,36 vekt% eddiksyre, ble dehydratisert i 40 minutter ved hjelp av

- 6000 N liter/h luft mettet med vann ved 30°C (fuktighetsinnhold 28 g/kg) og derefter oppvarmet ved 140°C. Dehydratiseringsblandingens gjennomsnittstemperatur (ved utløpet av skiktet) var ca. 57°C, og den tilsvarende relative fuktighet var 35% (fuktighetsinnhold 38 g H₂O pr. kg tørr luft). Det oppnådde monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Eksempel 12

- 10 300 g av prøven ifølge eksempel 11 ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 2,16 g eddiksyre i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 17,7 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,72 vekt% eddiksyre, ble dehydratisert i 43 minutter ved hjelp av 6000 N liter/h luft mettet med vann ved 25°C (fuktighetsinnhold 20 g/kg) og derefter oppvarmet ved 140 °C. Dehydratiseringsblandingens gjennomsnittstemperatur var ca. 55°C, og den relative fuktighet var 32% (fuktighetsinnhold 32 g/kg). Det monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Eksempel 13

- 25 300 g av prøven ifølge eksempel 11 ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,00 g maursyre i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 9,1 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,33 vekt% maursyre, ble dehydratisert i 38 minutter ved hjelp av 6000 N liter/h luft mettet med vann ved 25°C (fuktighetsinnhold 20 g/kg) og derefter oppvarmet ved 140°C. Dehydratiseringsblandingens gjennomsnittstemperatur var ca. 55°C, og den relative fuktighet var 35% (fuktighetsinnhold 34 g/kg). Det monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Eksempel 14

- 35 300 g av prøven ifølge eksempel 1 ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,10 g eddiksyre og 1,00 g maursyre i 10 cm³ vann (global oppløsningskonsentra-

- sjon ca. 17,3 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,36 vekt% eddiksyre og 0,33 vekt% maursyre, ble dehydratisert i 45 minutter ved hjelp av 6000 N liter/h luft mettet med vann ved 20°C (fuktighetsinnhold 15 g/kg og derefter oppvarmet ved 140°C). Gjennomsnittstemperaturen for dehydratiseringsblandingen var ca. 55°C, og den relative fuktighet var 29% (fuktighetsinnhold 30 g/kg). Det monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Eksempel 15

300 g av prøven ifølge eksempel 11 ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,10 g eddiksyre og 1,00 g maursyre i 10 cm³ vann (global oppløsningskonsentrasjon ca. 17,3 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,36 vekt% eddiksyre og 0,33 vekt% maursyre, ble dehydratisert i 40 minutter ved hjelp av 6000 N liter/h tørr luft (fuktighetsinnhold 5 g/kg) oppvarmet ved 140°C. Gjennomsnittstemperaturen for den dehydratiserende blanding var ca. 55°C, og den relative fuktighet var 20% (fuktighetsinnhold 22 g/kg). Det monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Eksempel 16

300 g av prøven ifølge eksempel 11 ble besprøytet med en oppløsning oppnådd ved å oppløse 1,20 g propionsyre i 10 cm³ vann (oppløsningens konsentrasjon ca. 10,7 vekt%). Perboratet hvortil tilsetningen var blitt foretatt på denne måte og som inneholdt 0,40 vekt% propionsyre, ble dehydratisert i 40 minutter ved hjelp av 6000 N liter/h luft mettet med vann ved 30°C (fuktighetsinnhold 28 g/kg) og derefter oppvarmet ved 140°C. Dehydratiseringsblandings gjennomsnittstemperatur var ca. 56°C, og den relative fuktighet var 36% (fuktighetsinnhold lik 38,4 g/kg). Det monohydratiserte perborats egenskaper er gjengitt i Tabell III.

Tabell III

Eksempel	11	12	13	14	15	16
Smelte-	CH ₃ COOH	se	HCOOH	HCOOH	se	Pro-
middel		eks.11		+CH ₃	eks.14	pion-
				COOH		syre
(vekt%)	0,36	0,72	0,33	0,33	se	0,40
				+0,36	eks.14	
Fuktighetsinnhold						
til innmatet						
luft (g/kg)	28	20	20	15	5	28
Lufttemp. (°C)	140	140	140	140	140	140
Massetemp. (°C)(*)	57	55	55	55	55	56
Relativ	35%	32%	35%	29%	20	36%
fuktighet (*)						
Fuktighetsinnhold	38	32	34	30	22	38.4
til utløps-						
luften (*)						
Tørketid (min)	40	43	38	30	40	40
Tilgjengelig						
O ₂ (vekt%)	15,72	15,70	15,38	15,57	15,74	15,60
Overflate-						
areal (m ² /g)	i.t.	i.t.	i.t.	i.t.	i.t.	i.t.
Romvekt						
(g/cm ³)	0,570	0,562	0,565	0,568	0,558	0,565
Knusetap (%)	18	21,3	19,4	19,1	25,2	22,0
Oppløsningstid	under	se	se	se	se	se
	1'	eks. 11	eks. 11	eks. 1	eks. 1	eks.11

(*) Ved utløpet av trommelen.

Tabell III (fortsatt)

	Eksempel	11	12	13	14	15	16
5	<u>Partikkelstørrelse</u>						
	Høyere enn 0,80 mm	0,4	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8
	fra 0,60 til 0,80 mm	10,4	13,6	13,4	13,6	13,5	13,4
	fra 0,40 til 0,60 mm	29,0	29,8	29,0	32,6	29,5	29,1
	fra 0,31 til 0,40 mm	29,6	24,0	25,8	24,2	24,1	25,8
10	fra 0,20 til 0,31 mm	24,8	23,6	23,6	20,8	24,1	23,3
	fra 0,16 til 0,20 mm	7,6	7,2	6,8	6,8	7,4	7,1
	fra 0,10 til 0,16 mm	1,2	0,8	0,6	1,2	0,6	0,6
	Mindre enn 0,10 mm	-	-	-	-	-	-
15	<u>Pulver blåst bort</u>						
	a) gram	4,5	8,0	i.t.	3	12	8,0
	b) vekt%, basert på det innmatede per- borat	1,5	3,2	i.t.	1	4	3,2

i.t. = ikke tilgjengelig

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av granulært mono-
hydratisert natriumperborat med høy abrasjonsmotstands-
dyktighet fra det tilsvarende tetrahydratiserte perborat,
karakterisert ved at en carboxylsyre som
inneholder fra 1 til 3 C-atomer, eller et alkalimetallsalt
av denne, tilsettes det tetrahydratiserte perborat som
allerede foreligger i granulær tilstand, hvorefter det
tetrahydratiserte perborat dehydratiseres i overensstemmelse
med generelt anvendte metoder inntil omdannelsen til mono-
hydratisert natriumperborat er i det vesentlige fullstendig.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det som carboxylsyre
anvendes maursyre, eddiksyre eller blandinger derav.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at et natriumsalt an-
vendes som alkalimetallsaltet.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
karakterisert ved at natriumformiat,
vannfritt eller trihydratisert natriumacetat, natrium-
propionat eller blandinger derav anvendes som natriumsaltet.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4,
karakterisert ved at en blanding av
natriumformiat og natriumacetat anvendes som natriumsaltet.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,
karakterisert ved at 0,2-2 vekt%, for-
trinnsvis 0,25-1 vekt%, carboxylsyre eller alkalimetallsalt
anvendes, basert på tørt tetrahydratisert natriumper-
borat.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,
karakterisert ved at carboxylsyren eller

- alkalimetallsaltet tilsettes i tørr form eller som en vandig oppløsning til det tetrahydratiserte natriumperborat som holdes under agitasjon.

5 8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at carboxylsyren eller
alkalimetallsaltet tilsettes som en vandig oppløsning, idet
det anvendes en mengde av syre eller salt av fra 5 til 50
vekt%, fortrinnsvis fra 5 til 40 vekt%, basert på oppløsningen.

10

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1-8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den innmatede luft
kommer inn i dehydratiseringssonen med en temperatur
på 80 til 180°C og et fuktighetsinnhold som er likt med
15 eller lavere enn 86 g vann pr. kg tørr luft (duggpunkt som
er likt med eller lavere enn 50°C), og hvor gjennomsnittstemp-
peraturen for massen som skal dehydratiseres er fra 45-
63°C.

20

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1-9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den innmatede luft
kommer inn i dehydratiseringssonen med en temperatur
på 90 til 160°C og et fuktighetsinnhold på 0 til 28
g/kg (duggpunkt 0-30°C), fortrinnsvis fra 15 til 28 g/kg
25 (duggpunkt 20-30°C).

30

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fuktighetsinnholdet
ved utløpet fra dehydratiseringssonen er fra 10 til 52 g/kg,
den relative fuktighet er fra 10 til 40%, og temperaturen
er fra 45 til 60°C, idet slike betingelser er representert
ved området ABCDE på Fig. 1.

35

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1-11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fuktighetsinnholdet
ved utløpet fra dehydratiseringssonen er fra 20 til 40 g/kg,
den relative fuktighet er fra 20 til 36%, og temperaturen er
fra 47 til 57°C, idet slike betingelser er representert ved

området FGHKM PÅ Fig. 2.

13. Granulært og frittflytende monohydratisert natrium-perborat,

karakterisert ved at det er oppnådd ved fremgangsmåten ifølge krav 1-12 og med de følgende egenskaper:

- tilgjengelig oxygentiter: lik eller høyere enn 15,0 vekt%,
- romvekt: lik eller høyere enn $0,55 \text{ g/cm}^3$,
- knusetap: likt eller lavere enn 25% og
- overflateareal: fra 4 til $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

172432

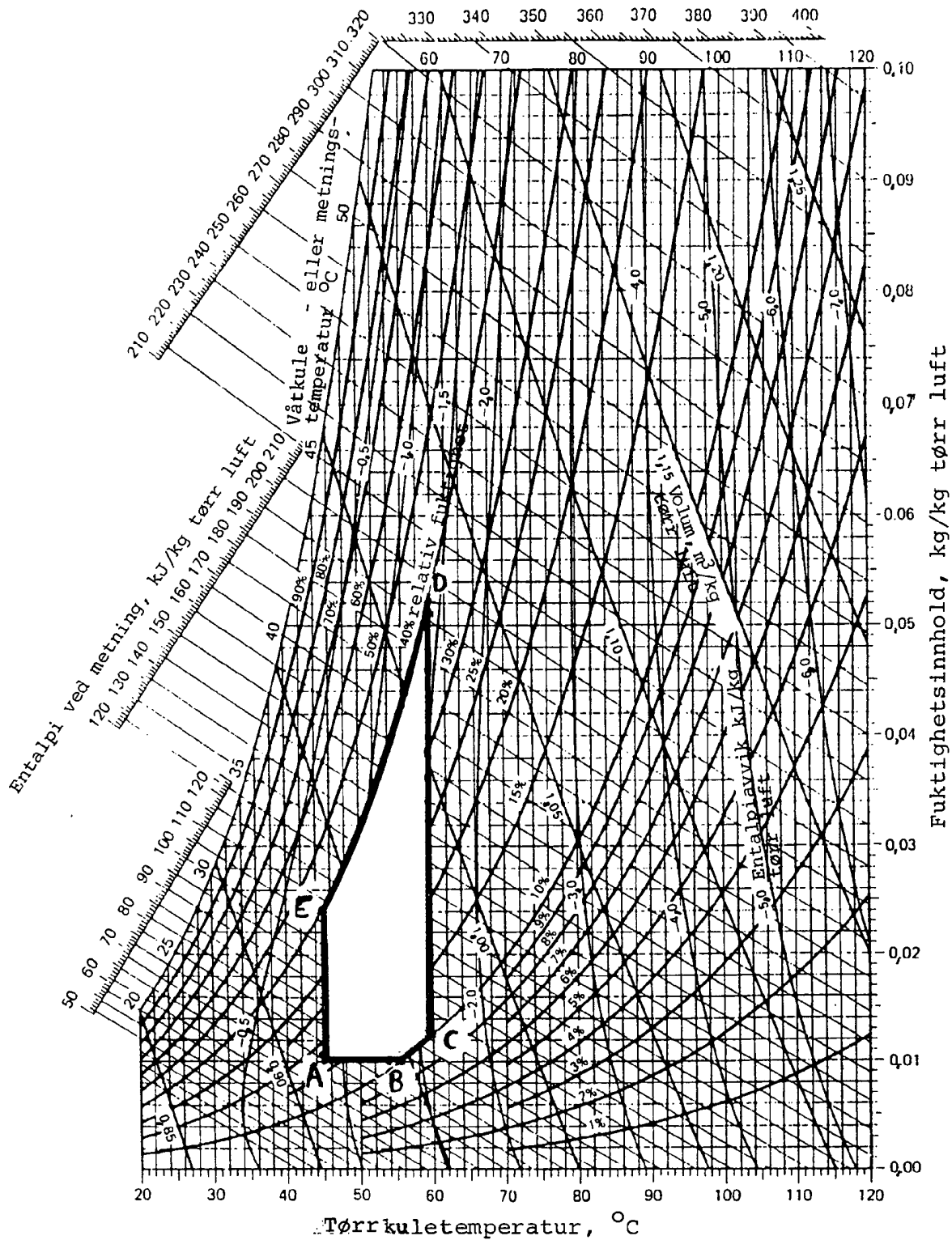


FIG. 1

172432

FIG. 2

