

19 ABR. 1963



P.- 23.989

284274

284274

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

CERTIFICADO DE ADICION

formulado el 18 de enero de 1963, con el número 284.274

en

ESPAÑA

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER, entidad alemana establecida en Weiss-
frauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL"
Nº 269.394, expedida el 26 de octubre de 1961, por: "Pro-
cedimiento para la fabricación de soluciones acuosas de
ácido peracético puro"

=====

En la patente principal nº 269.394 se describe un
procedimiento para la preparación de soluciones acuosas
de ácido peracético puro, a partir de peróxido de hidró-
geno y ácido acético. El procedimiento está caracterizado
5 porque se hacen reaccionar peróxido de hidrógeno y ácido
acético en presencia de un catalizador ácido, y se separa
por destilación de la mezcla de reacción el ácido peracé-
tico juntamente con agua; para ello se utiliza el peróxido
de hidrógeno y el ácido acético en una relación molar de
10 más de 1, ventajosamente en una relación molar de 5:1 a

15:1.

284274



Convenientemente se trabaja a temperaturas entre 20 y 80°, preferentemente a 40-65° C, y a presión reducida.

El ácido peracético acuoso puro puede ser destilado a vacío a través de una columna de rectificación, para lo cual se puede trabajar también de una manera continua. Para ello se completa el líquido de reacción, empobrecido en peróxido de hidrógeno y ácido acético, mediante la adición continua de peróxido de hidrógeno y ácido acético en relación molar 1:1. Lo mejor es limitar la concentración del peróxido de hidrógeno o del ácido acético que se está añadiendo, de tal manera que la cantidad de agua introducida corresponda a la que se separa por destilación con el ácido peracético.

Como catalizador ácido se utiliza ventajosamente ácido sulfúrico, en cantidades de más de 3 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso, con relación a la cantidad de la mezcla reaccionante.

El ácido peracético acuoso así obtenido puede transformarse en soluciones en disolventes orgánicos exentas de agua, separando el agua de una manera conocida mediante una destilación azeotrópica con disolventes que arrastren el agua y utilizando una parte del disolvente para diluir el ácido peracético.

En la práctica de este procedimiento se descubrió que se pueden obtener también otros ácidos percarboxílicos bajos, aparte del ácido acético, si como material de partida se utilizan, en lugar de ácido acético, otros ácidos carboxílicos alifáticos bajos, por ejemplo ácido propiónico o ácido butírico. En lo demás se trabaja exac-

284274



tamente igual como se describe en la patente principal.

Los perácidos así obtenidos pueden ser transformados asimismo según el procedimiento de la patente principal, en soluciones exentas de agua.

5 Ejemplo 1

En un evaporador de circulación de aproximadamente 1,5 litros de capacidad, provisto de una columna de cuerpos de relleno de 1,80 m de longitud por 30 mm de diámetro y de un deflegnador, se introducen 986,0 g de peróxido de hidrógeno de 50 % en peso, 107,5 g de ácido propiónico (del 100 %), 219 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 10,9 gramos de ácido oxietano difosfónico como estabilizador. La mezcla se calienta hasta ebullición a una presión de 45 Torr, y se recoge destilado después de establecer el equilibrio de la columna. Simultáneamente, se introduce continuamente en el evaporador, en promedio en 1 hora, una mezcla de 136,8 gramos de peróxido de hidrógeno de 33,5 % en peso y 99,8 g de ácido propiónico (del 100 %). Como destilado se recogen un promedio horario de 228,6 gramos de ácido perpropiónico acuoso puro. El destilado consiste en 51,5 % en peso de ácido perpropiónico y 48,5 % en peso de agua.

Después de un funcionamiento del aparato de 162,5 horas, se obtuvo el siguiente balance:

25

284274

19



Sustancia	Cargado pre- viamente g	Residuo g	Introducido en 162,5 horas g	Destilado g
H ₂ O ₂ (100 %)	493,0	449,0	7446	-
Acido propiónico	107,5	11,6	16224	-
Acido sulfúrico	219,0	219,0	-	-
Estabilizador	10,9	10,9	-	-
Acido perpropiónico	-	64,8	-	19135
Agua	493,0	484,7	14783	18021
	<u>1323,4</u>	<u>1240,0</u>	<u>38453</u>	<u>37156</u>
g de peroxígeno	232,0	222,6	3504	3401

Balance de material

Empleado	Obtenido	Pérdida de lo empleado
----------	----------	---------------------------

Cantidades totales

Carga previa: 1323,4 g	Residuo: 1240,0 g	1380,4 g =
Entrada: 38453,0 g	Destilado: 37156,0 g	
<u>39776,4 g</u>	<u>38396,0 g</u>	3,5 %

Peroxígeno

Carga previa: 232,0 g	Residuo: 222,6 g	112,4 g =
Entrada: 3504,0 g	Destilado: 3401,0 g	
<u>3736,0 g</u>	<u>3623,6 g</u>	3,0 %



19

284274

Ejemplo 2

En el aparato descrito en el Ejemplo 1 se cargan previamente 938,0 gramos de peróxido de hidrógeno de 50 % en peso, 121,5 gramos de ácido n-butírico (100 % en peso), 212,0

5 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 10,6 gramos de ácido oxietanodifosfónico, y se destilan a 45 Torr. Se retiran 197,7 g por hora de destilado, que contiene 42,7 % en peso de ácido per-n-butírico y 57,3 % en peso de agua. Simultáneamente, se introducen en el evaporador 129,5 g de peróxido

10 de hidrógeno de 22,15 % en peso y 76,2 g de ácido n-butírico (del 100 % en peso) por hora. Al cabo de 210,0 horas se produjo el siguiente balance:

Sustancia	Cargado previamente, g	Residuo g	Entrada en 210,0 horas, g	Destilado g
H ₂ O ₂ (100 %)	469,0	369,0	6025	-
Acido n-butírico	121,5	16,2	16007	-
Acido sulfúrico	212,0	212,0	-	-
Estabilizador	10,6	10,6	-	-
Acido per-n-butírico	-	114,0	-	17729
Agua	469,0	402,2	21175	23790
	<u>1282,1</u>	<u>1124,0</u>	<u>43207</u>	<u>41519</u>
g de peroxígeno	220,8	191,0	2835,2	2727,5

28427419

Balance de material

Empleado	Obtenido	Pérdida
----------	----------	---------

Cantidades totales

Carga previa: 1282,1 g	Residuo: 1124,0 g	1846,1 g =
Entrada: 43207,0 g	Destilado: 41519,0 g	
<hr/>	<hr/>	
44489,1 g	42643,0 g	4,1 %

Peroxígeno

Carga previa: 220,8 g	Residuo: 191,0 g	137,5 g =
Entrada: 2835,2 g	Destilado: 2727,5 g	
<hr/>	<hr/>	
3056,0 g	2918,5 g	4,5 %

Ejemplo 3

Como se describe en el Ejemplo 1, se cargan previamente 944,0 gramos de peróxido de hidrógeno de 50 % en peso, 122,0 gramos de ácido isobutírico (100 % en peso), 213,0 g de ácido sulfúrico concentrado y 10,6 g de ácido oxietanodifosfónico, y se destilan a 45 Torr. Se retiran 214,2 g de destilado de 57,0 % en peso de ácido per-isobutírico y 43 % en peso de agua por hora. Simultáneamente, se introducen en el evaporador 111,7 g de peróxido de hidrógeno de 36,3 % en peso y 105,0 g de ácido isobutírico (100 % en peso) por hora. Después de una duración del experimento de 177,5 horas, se produjo el siguiente balance:

284274

19



Sustancia	Carga previa, g	Residuo, g	Entrada en 177,5 horas, g	Destilado, g
H ₂ O ₂ (100 %)	472,0	368,0	7197	-
Acido isobutírico	122,0	76,0	18651	-
Acido sulfúrico	213,0	213,0	-	-
Estabilizador	10,6	10,6	-	-
Acido per-i-butírico	-	74,0	-	21670
Agua	472,0	578,4	12629	16347
	<u>1389,6</u>	<u>1320,0</u>	<u>38477</u>	<u>38017</u>
g de peroxígeno	222,1	184,6	3387,0	3330,7

Balance de material

Empleado	Obtenido	Pérdida
<u>Cantidades totales</u>		
Carga previa: 1389,6 g	Residuo: 1320,0 g	529,6 g =
Entrada: 38477,0 g	Destilado: 38017,0 g	
<u>39866,6 g</u>	<u>39337,0 g</u>	1,3 %
<u>Peroxígeno</u>		
Carga previa: 222,1 g	Residuo: 184,6 g	93,8 g =
Entrada: 3387,0 g	Destilado: 3330,7 g	
<u>3609,1 g</u>	<u>3515,3 g</u>	2,6 %

284274

19



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 1 de febrero de 1962, bajo el núm. D 38047 IV b/ 12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10 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:

15 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 269.394, o sea por un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de ácidos percarboxílicos alifáticos bajos, además de ácido peracético, a partir de peróxido de hidrógeno y de los ácidos carboxílicos correspondientes, caracterizado porque los ácidos percarbóxicos así obtenidos se transforman eventualmente en so-

20 luciones anhidras.

2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 269.394.

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

25 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina

por una sola cara.

284274



Madrid, 19 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Euzkadi
P. A.

~~A.F.A.~~