

Span. D.1571



288800

288800

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE PERHIDRATO ORGANICOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. G.m.b.H., domiciliada en DUSSELDORF (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El peróxido de hidrógeno forma productos de adición con una serie de compuestos orgánicos, que son accesibles en forma sólida. Tales perhidratos orgánicos sólidos se obtienen generalmente mediante concentración o refrigeración intensiva de las soluciones de las materias orgánicas y agua oxigenada. Estos procedimientos son relativamente complicados en parte y requieren con frecuencia aparatos para facilitar un procedimiento económico. Además entraban hasta ahora en consideración como compuestos orgánicos, uretano, acetamida, ácido aminoacético y urea,
- 5.
- 10.

288800



para citar solamente algunos. Además únicamente han alcanzado una condición deseada en la práctica, como perhidrato orgánico sólido, los productos de adición de urea. Las soluciones de eso obtenibles poseen sin embargo la desventaja que siempre se presentan los componentes orgánicos en masas considerables, lo que es frecuentemente indeseable.

5.

Ahora se ha observado, que pueden prepararse compuestos de perhidrato orgánicos sólidos, que se dejan preparar en forma sencilla y rendimiento muy elevado, y además poseen una buena estabilidad más preferente, los cuales pueden prepararse a menudo soluciones en forma de trabajo adecuadas, las cuales solamente contienen a estos en pequeñas proporciones.

10.

Se llega a estos nuevos compuestos de perhidrato orgánico, al hacer reaccionar amino-1,3,5-triazinas con por lo menos dos grupos amino en la molécula con soluciones de peróxido de hidrógeno, con lo que se llega a utilizar, por lo menos 1 mol de H_2O_2 . Como componentes de triazina, pueden entrar en consideración, compuestos como por ejemplo 2,4-diamino-6-aryl-1,3,5-triazina. Sin embargo, es de preferencia adecuada, como producto de partida, la melamina corriente.

15.

20.

La reacción puede realizarse en forma que se añade en estado finamente dividido la triazina a una solución de peróxido de hidrógeno. A causa de la solubilidad en general pequeña de la triazina o bien de la melamina en agua es conveniente vigilar la buena mezcla de los componentes.

25.

La reacción puede realizarse sin aportación de

30.

238800



calor, especialmente mientras se realiza la reacción a un calentamiento deseado. Sin embargo, para impedir la descomposición del agua oxigenada es ventajoso no dejar aumentar la temperatura en la mezcla de reacción por encima de 40° C, y de preferencia por encima de 25° C.

5.

Por consiguiente, la síntesis puede realizarse eventualmente bajo refrigeración, en especial si se trabaja con soluciones conteniendo peróxido de hidrógeno fuertemente concentrado. Después de un tiempo muy corto ya

10.

se deposita en esta suspensión el perhidrato de amina-1,3,5-triazina, cuyo contenido en H_2O_2 para melamina,

asciende por ejemplo como máximo a un 21% sobre el

peso y le corresponde así una síntesis de un mol de tria-

15.

zina para un mol de H_2O_2 . El contenido en H_2O_2 del per-

hidrato de triazina formado se fija, como se observará

ulteriormente, según las proporciones de dosis empleadas

entre triazina y H_2O_2 , así como en especial la concentra-

ción de la solución de peróxido de hidrógeno. Se procuran

20.

para la reacción de preferencia, por mol de amina-1,3,5-

triazina por lo menos 1 mol de H_2O_2 en forma de una so-

lución de H_2O_2 de por lo menos al 5% en peso, de prefe-

rencia desde el 30 al 40% en peso.

Tras filtración del perhidrato de triazina, se

25.

regula la concentración de lo filtrado en H_2O_2 , mediante

adición de soluciones de peróxido de hidrógeno altamen-

te concentrado sobre el valor original objeto de reac-

ción renovada. Por consiguiente, es frecuente trabajar

30.

en la aplicación del procedimiento arriba descrito con

288800



un exceso seguro en H_2O_2 , de unos 2 a 6 moles, de preferencia de unos 2 a 3 moles de triazina. Eventualmente se puede utilizar luego lo filtrado directamente para la preparación de perhidratos de triazina con un contenido de

5. H_2O_2 inferior. Naturalmente también es posible alcanzar la concentración deseada de H_2O_2 mediante concentración de lo filtrado en vacío. Tras la separación, se seca y tritura el perhidrato de triazina en forma usual. Se obtiene un perhidrato que ya posee sin la adición de
10. estabilizadores una estabilidad característica.

- En caso de una utilización o almacenamiento bajo condiciones en especial indeseadas, se puede elevar todavía la estabilidad mediante adición de estabilizadores de perhidrato de por sí conocidos. La adición de
15. estos estabilizadores puede realizarse antes o durante la reacción, pero en caso deseado también puede mezclarse estas materias al producto final. Como estabilizadores pueden entrar en consideración, compuesto en
20. sí conocidos para este objeto, como fosfato monosódico, pirofosfato di o tetrasódico, silicato magnésico, 8-oxiquiloleina, la sal bisódica del ácido etilen-diamino tetracético y en especial el ácido cítrico. Sin embargo, también pueden utilizarse para los nuevos perhidratos
25. aminotriazínicos en forma inversa, a la descrita arriba, en la que se añaden a los componentes sólidos la solución de peróxido de hidrógeno. La adición de la solución H_2O_2 puede realizarse continuamente o en forma de
30. porciones. Tal reacción puede realizarse en forma técnicamente ventajosa, en especial en una amasadora o

288800



un dispositivo técnico equivalente, como agitadores mecánicos. Naturalmente también es posible, en caso deseado, partir desde un principio de un trabajo en amasadora de mezcla total de los componentes o bien aportar ambos continuamente.

5.

También es conveniente en este modo operatorio, trabajar con soluciones de H_2O_2 , cuya concentración asciende por lo menos al 30% en peso. El producto reaccional es extraído después de realizada la reacción en estado todavía húmedo de la amasadora, y conducido sobre un dispositivo secador.

10.

Con objeto de evitar pérdidas de H_2O_2 , es usualmente ventajoso calentar para el secado el producto final sin rebasar los 50° C. Este modo operatorio es adecuado usualmente, en especial para la preparación continua de los nuevos compuestos de perhidrato.

15.

Los nuevos perhidratos orgánicos, preparables según el procedimiento descrito, se muestran como un polvo a granel que después de efectuado el secado para el almacenado no es conglomerable ni higroscópico. Posee la ventaja ya descrita al principio de una preparación sencilla con rendimiento elevado, una buena estabilidad y permite preparar a menudo soluciones de los componentes orgánicos, que solo lo contienen en medidas escasas.

20.

25.

Asimismo, se ha observado, que el peróxido de hidrógeno puede eliminarse con agua o también con disolventes orgánicos determinados con tal que se utilice el disolvente en un exceso suficiente. Para la preparación

30.

288800



de una solución conteniendo peróxido de hidrógeno que es pobre en sustancia orgánica, se carga una columna con perhidrato de melamina finamente molido y se deja pasar una dosis correspondiente de agua. Con ello se obtiene un filtrado, cuyo contenido en H_2O_2 es considerablemente más elevada que el que corresponde en el filtrado disuelto en dosis equivalente de melamina.

5.

10.

Sin embargo, también puede suceder, que se trate el perhidrato de amino-1,3,5-triazina con una dosis mayor de agua y se separe la amino-1,3,5-triazina, no disuelta mediante decantación o filtrado. El contenido en melamina en tales soluciones preparadas, asciende como máximo a un 0,3% y a 20° C.

15.

Como se ha descrito anteriormente, también se puede trabajar, en caso deseado con disolventes orgánicos, como dietiléter, etiléster del ácido acético, isobutanol y luego se obtiene una solución del peróxido de hidrógeno en los disolventes correspondientes.

20.

Además, para la preparación de soluciones de peróxido de hidrógeno, también pueden hallar utilización los nuevos perhidratos aminotriazínicos junto con otros componentes inorgánicos y orgánicos conocidos, en especial en procedimientos de limpieza y desinfección.

25.

E J E M P L O 1

30.

Se suspenden 126 g de melamina pura, finamente molida, durante unos 20 minutos, bajo agitación y a temperatura ambiente en 0,185 litros de solución de agua oxigenada

288800



al 35,6% en peso, que se estabilizó con unos 0,06 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. La proporción molar de melamina a H_2O_2 ascendió a 1:2,2.

5. Seguidamente se filtra el peridrato de melamina formado, se lava con una dosis escasa de agua y se seca a 45° C. Se obtiene un rendimiento por encima del 99% calculado sobre la melamina sustituida. El contenido de H_2O_2 del peridrato de melamina así obtenido asciende a 20,4%

10. en peso. Se adiciona la dosis de H_2O_2 que precipita en lo filtrado con la dosis de agua oxigenada, que es enlazada por la melamina, así resulta una pérdida en H_2O_2 , que asciende a un 3% y que por consiguiente es muy pequeña.

15.

EJEMPLO 2

20. Se suspenden 928 g de melamina en 1,67 litros de solución de agua oxigenada al 25,5% en peso, a la que se adiciona para estabilización 0,5 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (proporción molar de melamina H_2O_2 1:1,9). Se obtiene tras elaboración como en el ejemplo 1, 1140 gramos de peridrato de melamina con un contenido de H_2O_2 del 20% en peso.

25.

EJEMPLO 3

30. Se suspenden 378 g de melamina en proporción molar 1:3,0 con 0,79 litros de solución de agua oxigenada, cuya concentración asciende al 34,6% en peso. Lue-



288800

5. go se agita durante algún tiempo y se obtiene tras filtración y secado, 472 g de peridrato de melamina (contenido de H_2O_2 20,3%). Lo filtrado de la solución de H_2O_2 , cuya concentración en H_2O_2 tras la reacción y mediante el agua de lavado que se añade, asciende a un 24% en peso, se regula con solución de H_2O_2 al 50% en peso a una concentración de 384 gramos de H_2O_2 por litro. Esta solución se releva con melamina llevada a la reacción (proporción molar de melamina a H_2O_2 1:3). El peridrato de melamina que precipita según elaboración usual
10. tiene un contenido en H_2O_2 de 19,9% en peso.

EJEMPLO 4

15. Se suspenden melamina en solución de agua oxigenada al 49,9% en peso en la proporción molar de 1:3,5. Se obtiene tras elaboración igual al ejemplo 1, un peridrato de melamina con 20,5% en peso de H_2O_2 .

20. EJEMPLO 5

25. En una forma de trabajo como en el ejemplo 1, se hacen reaccionar una solución de agua oxigenada al 5% en peso con melamina en proporción molar 1:1. Se obtiene un peridrato, cuyo contenido en H_2O_2 asciende al 12,2% en peso.

EJEMPLO 6

30. Se tratan durante 30 minutos 126 g de melamina



288800

con 0,35 litros de solución de H_2O_2 al 10% en peso.

La proporción molar de melamina a H_2O_2 asciende a 1:1,1.

Se obtiene tras filtración y lavado con 0,15 litros de agua, 145 g de peridrato con un contenido de 13,1%

5. en peso de H_2O_2 .

Si se coloca por el contrario los productos de partida en la proporción molar 1:3,2, se obtiene en igual forma de trabajo 149 g de peridrato con 15,6% en peso de H_2O_2 .

10.

EJEMPLO 7

Se hacen reaccionar 126 g de melamina en 0,27 litros de solución de agua oxigenada (35,6% en peso, proporción molar en melamina a $H_2O_2 = 1:3,2$). A la solución de agua oxigenada se añadió además 3 gramos de silicato magnésico para la estabilización. Se obtienen tras filtración y secado, un peridrato de melamina con 20,9% en peso de H_2O_2 .

15.

20.

Se suspenden 100 g de peridrato de melamina finamente molido, como se describe anteriormente, bajo agitación en un litro de agua a 20° C., y así se obtiene tras filtración una solución que contiene 20,9 g de H_2O_2 en un litro. El contenido de melamina de esta solución asciende por el contrario solamente a 0,3%.

25.

Si se utiliza en lugar de peridrato de melamina como producto de partida, el peridrato de urea usual en el mercado para la preparación de una de tales soluciones de H_2O_2 , se obtiene esta en aproximadamente 12 ve-

30.



ces la dosis en sustancia orgánica.

EJEMPLO 8

288800

5. Se suspenden 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina con solución de agua oxigenada en proporción molar 1:5,8. La concentración de la solución de agua oxigenada, que se estabilizó mediante una dosis escasa de pirofosfato sódico, asciende a 35,6% en peso. La mezcla reaccional
10. se agita luego todavía durante un cierto tiempo y el peridrato formado de 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina se filtra, se lava y se seca. El contenido en H_2O_2 del producto así originado asciende a un 11%. La solución de H_2O_2 que precipita como filtrado se utiliza de nuevo
15. para una nueva droga.

EJEMPLO 9

20. A 2 litros de una solución de agua oxigenada al 35,3% en peso se introducen 0,6 g de $Na_4P_2O_7$ así como 3kg de melamina (proporción molar a $H_2O_2 = 1:1$) y la mezcla reaccional se mezcla durante 15 minutos con ayuda de un dispositivo agitador planetario. La temperatura se eleva a 45° C en la reacción que tiene lugar. El peridrato de melamina que precipita se seca a 45° C y
25. posee un contenido de H_2O_2 de 20,4%. El rendimiento asciende a 3,77 kg, practicamente al 100% calculado sobre la melamina. Del H_2O_2 alcanzado en la utilización, están presentes en el producto final el 96%.



EJEMPLO 10

288800

Se amasan durante 20 minutos en una masa amasadora y en proporción molar 1:1, melamina y solución de H_2O_2 (35,3% en peso) y el producto se seca seguidamente a $45^\circ C$.

5. Se obtiene un perhidrato de melamina con 20,9% en H_2O_2 en rendimiento practicamente al 100%, calculado sobre la melamina.



288800

N O T A

Hecha la descripción del presente invento lo que se declara como no divulgado ni practicado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de perhidrato orgánicos, caracterizados porque se hace reaccionar amino-1,3,5-triazina con por lo menos dos grupos amino en la molécula con soluciones de agua oxigenada, con lo que se consigue emplear por mol de triazina por lo menos 1 mol de H_2O_2 .
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se consigue utilizar por mol de amino-1,3,5-triazina de 2 a 6 moles de H_2O_2 , y tras separación del perhidrato de triazina, lo filtrado se utiliza para una reacción renovada, eventualmente tras adición previa de solución de H_2O_2 concentrada.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza en una amasadora o en un dispositivo técnico equivalente.
20. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la melamina y el H_2O_2 se sitúan en una proporción molar 1:1 para la acción y se utiliza una solución de H_2O_2 por lo menos al 30% en peso.

288800



5. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de perhidrato orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 6 de Junio de 1963.

HENKEL & CIE. G.m.b.H.

p. a.

JAIIE ISEIN MIRALLES
P. P.