

321459



321459

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

    PATENTE DE INVENCION    

SOLICITANTE: ELEKTROCHEMISCHE WERKE MÜNCHEN AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: 8021 Höllriegelskreuth bei München - ALEMANIA

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEROXIDOS  
DIACILICOS "

Prioridad: Patente alemana

n.º E 28 487 del 8.1.1965  
IV6/12 0



321459

- 4 -

1 Es conocido el producir peróxidos diacéticos a partir de cloruros de ácidos carboxílicos, con peróxido sódico o peróxido de hidrógeno y sosa cáustica.

5 En el transcurso del tiempo se han ido desarrollando dos orientaciones a este particular: O bien se operaba a temperaturas - bajas de  $-5^{\circ}\text{C}$ . hasta  $+20^{\circ}\text{C}$ . como máximo, transigiéndose entonces con tiempos de reacción bastante prolongados, de hasta una hora, o bien se llevaba a cabo la reacción a temperaturas más elevadas, de  $40^{\circ}$ . a  $60^{\circ}\text{C}$ ., con un tiempo de reacción de 0,5 a 20 minutos.

10 El método de baja temperatura adolece del inconveniente de un tiempo de trabajo más largo y costoso, mientras que el método de temperatura alta trae consigo el peligro de una disociación térmica o hidrolítica. Ahora bien, en ambas orientaciones se concede especial atención a la inhibición de la reacción de saponificación, a la que en muchos casos se cree preciso orillar mediante una elevada  
15 concentración de peróxido de hidrógeno, de hasta 10 a 60%.

Primitivamente se ha intentado acelerar la velocidad de la reacción mediante la adición de emulgentes. Las recomendaciones en el sentido de emplear compuestos sulfonados y oxietilado, demostraron en la práctica no ser a la larga suficientemente efectivas.  
20 Por otra parte, y en relación con ello, se presentó pronto el problema de tener que volver a romper al final emulsiones demasiado estables. Para ello se recomendó, a su vez, la adición de ácido sulfúrico diluido, con lo que resultó el peligro de la separación de ácido libre y perácido, en menoscabo del grado de pureza de los peróxidos diacéticos producidos.  
25

La dificultad estribaba hasta ahora, en lo siguiente: Por una parte, se precisaba un emulgente adicional a efectos de un curso favorable y rápido de la reacción, mientras que, por otra parte, era necesario romper al final la emulsión obtenida, para separar  
30

321459 - 4



1 limpiamente los productos de la reacción producidos, empleando para  
ello medios que no repercutieran desfavorablemente en el grado de pu  
reza de los peróxidos diacíclicos. Hasta ahora no parecía tener solu-  
ción este problema. La adición de emulgentes adolece además del in-  
5 conveniente de que con ello se provoca, durante la reacción, una fuer  
te formación de espuma, que resulta incontrolable.

Esta formación de espuma no sólomente resulta perturbado-  
ra por el peligro de rebose, sino que, tal como muestra la experien-  
cia, la espuma encierra también cantidades considerables de cloruro de  
10 ácido carboxílico que, por consiguiente, son sustraídas a la reacción.

Ante la natural sorpresa se ha descubierto ahora, que la  
transformación de cloruros de ácidos carboxílicos en peróxidos diaci-  
licos puede llevarse muy bien a cabo en emulsiones finisimas y, a pe-  
sar de ello, sin una molesta formación de espuma y sin dificultades al  
15 ser la emulsión rota posteriormente, si se cuida de que la mezcla de  
la reacción sea capaz de producir en el transcurso de la misma, tanto  
un emulgente, como también un agente inhibidor de la formación de es-  
puma, ambos en una dosificación óptima. Esto se consigue conforme  
al invento, de manera sorprendentemente sencilla, agregando al cloru-  
20 ro de ácido carboxílico 3 - 12% en peso, ventajosamente 4 - 8% en pe-  
so del ácido o del anhídrido del ácido correspondiente, así como 1,5  
- 5% en peso, ventajosamente 2,5 - 3,5% en peso de tricoloruro de fós-  
foro, e incorporando esta mezcla a una solución alcalina de peróxido  
de hidrógeno, mientras se agita intensamente y se enfría. Especial-  
25 mente en la obtención de peróxidos diacíclicos elevados, es convenien-  
te diluir la mezcla que contiene el cloruro de ácido carboxílico, con  
20 - 30% en volúmen de una fracción de bencina de un punto de ebulli-  
ción de 35 - 85°C.; con ello se facilita la reacción de la transfor-  
mación y el rompimiento ulterior de la emulsión. La solución acuosa  
30 alcalina de peróxido de hidrógeno así preparada, contiene 4 - 10% en  
peso, preferentemente 5 - 7% en peso de NaOH o la cantidad correspon



321459

1       diente de otro álcali, y 2 - 10% en peso, preferentemente 2 - 4% en peso de peróxido de hidrógeno.

          Por 1 mol de cloruro de ácido carboxílico, se emplean 1,2 -1,7 moles de álcali, convenientemente 1,4 - 1,6 moles de álcali, y  
5       0,6 - 0,8 moles de peróxido de hidrógeno, preferiblemente 0,65 - 0,75 moles de peróxido de hidrógeno. En lugar de peróxido de hidrógeno y sosa cáustica, se puede utilizar naturalmente también la cantidad correspondiente de peróxido sódico. A la solución alcalina inicial de peróxido de hidrógeno, se le pueden agregar todavía estabilizadores  
10       para el peróxido de hidrógeno, en sí conocidos. La adición de la mezcla que contiene el cloruro de ácido carboxílico, a la solución alcalina acuosa de peróxido de hidrógeno, puede llevarse a cabo en el transcurso de 2 - 20 minutos, a temperaturas de 30 - 5°C. Una vez finalizada la adición, se puede romper la emulsión producida en la reacción, diluyéndola simplemente con agua de 30 - 55°C., lo que en sí resulta sorprendente.

          A partir del anhídrido del ácido correspondiente agregado al cloruro de ácido carboxílico, o bien a partir del ácido correspondiente agregado al cloruro, de ácido carboxílico, se forma durante la  
20       adición y, por consiguiente, durante la reacción, el agente emulgente en forma de las correspondientes sales ácidas grasas y en la cantidad exacta precisa, tal como ya ha sido indicado. Al mismo tiempo, y a partir de 1 mol del anhídrido del ácido correspondiente, se forma 1/2 mol del peróxido diácílico correspondiente, de modo que la adición que  
25       provoca la acción emulgente, es aprovechada al mismo tiempo para la obtención del peróxido. El tricloruro de fósforo agregado al cloruro de ácido carboxílico, actúa en forma inhibidora de la formación de espuma, puesto que en su hidrolisis para transformarse en ácido fosforoso, se forman sobre la superficie de la mezcla de la reacción vapores de ácido clorhídrico, que deshacen la espuma posiblemente formada.

30



321459

1 Esto en sí resulta extraordinariamente sorprendente, si se tiene en cuenta que el tricloruro de fósforo se agrega en realidad a una solución fuertemente alcalina.

5 El procedimiento conforme al invento hace posible la obtención de peróxidos diacílicos muy puros con un rendimiento excelente, en un tiempo muy breve y sin necesidad de adoptar medidas especiales de precaución. Así, por ejemplo, no es necesario - tal como en algunos procedimientos más antiguos - agregar el cloruro de ácido carboxílico y la sosa cáustica dosificados en cantidades equivalentes al peróxido de hidrógeno, sino que la mezcla descrita, que contiene el cloruro de ácido carboxílico, puede ser agregada rápidamente a la solución alcalina de peróxido de hidrógeno preparada previamente, sin necesidad de adoptar medidas especiales de precaución, obteniéndose los mismos buenos rendimientos incluso realizando la adición de manera más o menos rápida; para la práctica resulta al mismo tiempo muy ventajoso, el que las temperaturas precisas puedan ser mantenidas sin dificultades especiales, incluso casi siempre con agua de refrigeración normal. A pesar de la separación sorprendentemente sencilla de la emulsión, no contiene el peróxido diacílico producido ningunas impurezas en cuanto a ácidos grasos, perácidos y sales ácidas grasas. Esta insensibilidad del procedimiento conforme al invento se basa, entre otras cosas, en que el peróxido de hidrógeno se encuentra en la solución alcalina acuosa preparada en las bajas concentraciones mencionadas. Es sorprendente que a pesar de ello, y tal como muestran los ejemplos siguientes, se obtengan los peróxidos diacílicos con rendimientos excelentes, no obstante fuera de esperar que a tales bajas concentraciones del peróxido de hidrógeno, tuviera lugar una fuerte participación de la indeseable reacción del cloruro ácido con el agua.

EJEMPLO I:

30 Agitando intensamente y enfriando a la vez, se agrega a

321459-4



1 gotas una solución constituida por 327 de cloruro del ácido láurico  
(1,5 moles), 8,84 g., de tricoloruro de fósforo (0,064 moles), 17.65 g.  
de anhídrido del ácido láurico (0,0462 moles) y 115 ml. de bencina, a  
la mezcla consistente en 96,35 mol. de peróxido de hidrógeno al 35% en  
5 peso (1,12 moles), 577 ml. de agua, 10 g. de pirofosfato sódico y 525,5  
ml. de sosa cáustica 3,7n (1,94 moles), empleando para ello 10 minutos  
y una temperatura de 15 a 28°. Una vez finalizada la adición, se añaa-  
de 1 litro de agua de 45°C., con lo que el peróxido se deposita hacia  
arriba. Después de un triple lavado, cada vez con 1 litro de agua de  
10 45°C., y de secado al aire a 45 a 50°, se obtienen 289 g. de un peró-  
xido dilaurílico al 99%, con un rendimiento de 93,5% (con relación al  
cloruro ácido empleado, más el anhídrido del ácido utilizado).

EJEMPLO II:

Agitando intensamente y enfriando a la vez, se agrega a  
15 gotas una solución constituida por 65,2 g. de cloruro del ácido láuri-  
co (0,299 moles), 1,873 g. de tricoloruro de fósforo (0,0136 moles),  
4,842 g. de anhídrido del ácido láurico (0,0126 moles), y 23 ml. de  
bencina, a la mezcla consistente en 20 ml. de peróxido de hidrógeno  
al 35% en peso (0,233 moles), 127 ml. de agua, 2 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  
20 99,7 ml. de sosa cáustica 3,96n (0,395 moles), empleando para ello 2  
minutos y una temperatura de 9 a 30°C. El tratamiento, el lavado y el  
secado, se llevan a cabo exactamente del mismo modo que en el ejemplo  
I. Se obtienen 59,41 g. de un producto al 98%, con un rendimiento de  
94% (compárese el ejemplo 10).

EJEMPLO III:

25 Agitando intensamente y enfriando a la vez con una solu-  
ción de hielo y sal común, se agrega a gotas una solución constituida  
por 63,85 g. de cloruro del ácido láurico (0,293 moles), 0,887 g. de  
tricoloruro de fósforo (0,0064 moles), 6,7 g. de anhídrido del ácido  
láurico (0,0175 moles) y 23 ml. de bencina, a una mezcla consistente  
30 en 19, 2 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en peso (0,224 moles),

321459



1 125,5 ml. de agua, 2 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y 94 ml. de sosa cáustica 3,7n  
(0,371 moles), empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 3  
a 10°C. El tratamiento, la separación y el secado, se llevan a cabo  
exactamente del mismo modo que en el ejemplo I. Se obtienen 60,4 g.  
5 de peróxido laurílico al 98%, con un rendimiento de 96,2% (compárese  
el ejemplo I.

EJEMPLO IV:

Agitando intensamente y enfriando a la vez, se agrega a  
gotas una solución constituida por 95,4 g. de cloruro del ácido laurí  
10 lico (0,3 moles), 2,11 g. de tricloruro de fósforo (0,015 moles), 2,81  
g. de ácido láurico (0,041 moles), y 23 ml. de bencina, a una mezcla  
consistente en 19,27 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en peso (0,225  
moles), y 129 ml. de agua, empleando para ello 10 minutos y una tempe-  
ratura de 18 a 26°C. La separación, el tratamiento y el secado, se  
15 llevan a cabo exactamente del mismo modo que en el ejemplo I. Se ob-  
tienen 57,65 g. de un peróxido laurílico al 98,8%, con un rendimiento  
de 95,5% (compárese el ejemplo I).

EJEMPLO V:

Agitando intensamente y enfriando a la vez, se agrega a  
20 gotas una solución constituida por 64,2 de cloruro del ácido mirísti-  
co (0,26 moles), 1,77 g. de tricloruro de fósforo (0,012 moles), 7,75  
g. de anhídrido del ácido mirístico (0,018 moles), y 23 ml. de benci-  
na, empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 20 a 25°C., a  
una mezcla consistente en 16,75 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en  
25 peso (0,195 moles), 140 ml. de agua, 2,0 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y 93,3 ml.  
de sosa cáustica 3,74n (0,348 moles). Una vez finalizada la adición,  
se añade 1 litro de agua de 50°C., con lo que el peróxido formado se  
deposita hacia arriba. Después de separadas las aguas madres, se mez  
cla el peróxido con sosa cáustica ln. diluida y, una vez decantada la  
30 fase alcalina, se lava cuatro veces, utilizando para ello cada vez -



321459

1 500 ml. de agua a 50°C. Se obtienen 57,9 g. de peróxido miristílico al 99%, con un rendimiento de 91%.

EJEMPLO VI:

5 Agitando intensamente y enfriando a la vez, se agrega a gotas una solución constituida por 66,2 g. de cloruro del ácido palmítico (0,241 moles), 2,37 g. de tricloruro de fósforo (0,0172 moles, 5,21 g. de anhídrido del ácido palmítico (0,0105 moles) y 23 ml. de bencina, a una mezcla consistente en 16,92 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% (0,197 moles), 140 ml. de agua y 2,0 g. de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$ , y - 10 96,6 ml. de sosa cáustica 3,4n (0,361 moles), empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 20 a 25°C. La separación se lleva a cabo mediante la adición de 5 - 6 litros de agua de 40°C., con lo que el peróxido formado se deposita hacia arriba. Este se lava todavía tres - 15 veces, cada una de ellas con 500 ml. de agua de 35°C. Se obtienen 55,5 g. de peróxido palmítico al 97,7%, con un rendimiento de 84,2%.

EJEMPLO VII:

Agitando intensamente y enfriando a la vez moderadamente, se agrega a gotas la solución calentada a 30°C. y constituida por 65,45 g. de cloruro del ácido esteárico (0,216 moles), 1,71 g. de tricloruro de fosfato (0,0125 moles), 69 g. de anhídrido del ácido esteárico (0,012 moles), y 23 ml. de bencina, a una mezcla consistente en 14,32 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en peso (0,167 moles), 79 ml. de agua, 2,0 g. de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$  y 83,2 ml. de sosa cáustica 3,74 n (0,312 moles), empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 20 - 30°C. 20 La separación, el tratamiento y el secado, se llevan a cabo exactamente del mismo modo que en el ejemplo 6°. Se obtienen 64,9 g. de un peróxido estearílico al 88%, con un rendimiento de 87,7%. 25

EJEMPLO VIII:

30 Agitando intensamente y enfriando a la vez moderadamente, se agrega a gotas una mezcla constituida por 161,2 g. de cloruro del

321459

- 4



1 del ácido caprílico (1 mol), 5,67 g. de tricloruro de fósforo (0,041 moles) y 15,77 g. de anhídrido del ácido caprílico (0,058 moles), a una mezcla consistente en 67,2 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en peso (0,782 moles), 26 ml. de agua, 5,6 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y 384 ml. de sosa cáustica 3,74n (1,433 moles), empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 20 a 36°C. Se agita durante 5 minutos a aproximadamente 28°C., y una vez añadidos 500 ml. de agua de 30°C., se separa en un embudo separador el peróxido dicapriloílico líquido. Después de tres lavados, cada vez con 200 ml. de agua a 20°C., se seca brevemente sobre sulfato sódico. Se obtienen 128,9 g. de un peróxido al 98,6%, con un rendimiento de 84,2%.

EJEMPLO IX:

15 Para demostrar el progreso del procedimiento conforme al invento, se lleva a cabo un ensayo, en por lo demás condiciones análogas, pero sin la adición del ácido correspondiente o del anhídrido del ácido correspondiente, y sin tricloruro de fósforo. Para ello se agrega a gotas una solución constituida por 654 g. de cloruro del ácido láurico (3 moles) y 230 ml. de bencina, en una mezcla consistente en 192,7 ml. de peróxido de hidrógeno al 35% en peso (2,25 moles), 923 ml. de agua, 20,0 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y 1055 ml. de sosa cáustica 3,7n (3,9 moles), empleando para ello 10 minutos y una temperatura de 16 a 27°C. Una vez finalizada la adición, es necesario interrumpir el ensayo por rebosar el contenido del recipiente agitador. La temperatura sube a más de 40°C.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, ha de recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

30 1ª.- Un procedimiento para la obtención de peróxidos dicapriloílicos con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena, mediante la reacción de cloruros de ácidos carboxílicos con soluciones alcalinas acuo



321459

1 sas que contienen peróxido de hidrógeno, caracterizado porque al clo  
2 ruro de ácido carboxílico hecho reaccionar, se le agregan 2 - 14% en  
3 peso, ventajosamente 3 - 12% en peso del ácido o del anhídrido del  
4 ácido correspondiente, así como 1,0 - 5% en peso, ventajosamente 1,2  
5 - 4% en peso de tricloruro de fósforo, incorporándose esta mezcla, agi  
tando y enfriando, a una solución alcalina de peróxido de hidrógeno.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1ª., caracterizado porque la mezcla que contiene el cloruro de ácido  
6 carboxílico, se diluye con 20 - 40% en volumen de una fracción de ben  
7 cina de una gama de puntos de ebullición de 35 - 85°C.  
10

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio  
11 nes 1ª. y 2ª., caracterizado porque la solución acuosa alcalina pre  
12 parada, contiene 4 - 15% en peso, preferentemente 5 - 8% en peso de  
13 NaOH, o bien la cantidad correspondiente de otro álcali, y 2 - 10% en  
14 peso, preferiblemente 2 - 6% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
15

4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones  
16 1ª. a 3ª., caracterizado porque la adición de la mezcla que contiene  
17 el cloruro de ácido carboxílico a la solución alcalina acuosa de peró  
18 xido de hidrógeno, se lleva a cabo en el transcurso de 2 - 20 minutos  
19 y a temperaturas de 30 - 5°C.  
20

5º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio  
21 nes 1ª a 4ª., caracterizado porque después de la reacción, la emulsión  
22 se rompe diluyéndola sencillamente con agua.

6º.- Se reivindica por último como objeto sobre el que  
23 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, por: "UN PROCE  
24 DIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEROXIDOS DIACILICOS".  
25



321459

1

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de once páginas mecanografiadas por una sola cara.

5

Madrid, 4 de Enero de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

Fdo.: Juan Pedraza Montoro

15

20

25

30