

358592

P.- 39.453

Deutsche
Patentmeldung
P 16 43 891.0

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TARTRATO DE
CALCIO" (Clase Internacional C07c).

17.9.68

- 1 -

POOR
QUALITY



Es conocido preparar ácido DL-tartárico a partir de ácido maleico o de anhídrido de ácido maleico por reacción con peróxido de hidrógeno en solución acuosa con un valor de pH de 1 a 2, utilizando ácido wolfrámico en calidad de catalizador. Para lograr rendimientos superiores (70%) se debe trabajar en este caso con un exceso de ácido maleico. Por lo tanto, las aguas madres contienen, junto con el ácido tartárico que ha quedado en solución, mayores cantidades de ácido maleico. Por lo tanto, para la realización del procedimiento a escala técnica, es necesario volver a utilizar las aguas madres. Cuando se utilizan conjuntamente las aguas madres en la reacción de ácido maleico con peróxido de hidrógeno disminuye sin embargo el rendimiento hasta menos de 50% (Ind. and Engineering Che. Vol. 43, pág. 1780-1786).

Además, es conocido que el ácido maleico en presencia de ácido wolfrámico a un pH de 4 a 5,5 es oxidado de manera casi cuantitativa para formar epoxisuccinato disódico (Payne y Williams, J. org. Che. 24 (1959) pág. 54). Para alcanzar este valor de pH el ácido maleico es neutralizado parcialmente con solución de hidróxido de sodio y en el transcurso de la oxidación es mezclado con la cantidad de lejía de sosa equivalente para la preparación del compuesto disódico. Esta sal del ácido epoxisuccínico es muy estable y no puede ser saponificada por puesta a ebullición con agua. El ácido clorhídrico se adiciona al ácido cloromálico. La saponificación con ácido sulfúrico conduce a rendimientos solo excesivamente moderados de tartrato de calcio con formación de subproductos.

Se ha encontrado ahora que se puede preparar



tartrato de calcio con un rendimiento superior al 90% si se oxida maleato ácido de calcio con cantidades como máximo equimoleculares de peróxido de hidrógeno en ausencia prácticamente total de iones hierro en presencia de ácido wolfrámico o molibdénico y/o sus sales de amonio o alcalinas en calidad de catalizadores, y en presencia de agua a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 90°C, y acto seguido se hidroliza por ebullición el producto de oxidación sin aislamiento intermedio y eventualmente se trata de forma ulterior con hidróxido de calcio a las aguas madres liberadas del tartrato de calcio precipitado.

En la oxidación de maleato ácido de calcio se forma en primer lugar la sal de calcio del ácido epoxisuccínico junto con ácido maleico libre. Este último saponifica la sal de calcio por puesta a ebullición prácticamente sin formación de subproductos, para formar tartrato de calcio.

En el procedimiento según el invento se puede utilizar el peróxido de hidrógeno en cualquier concentración. Sin embargo, son generalmente aconsejables concentraciones desde aproximadamente 24% hasta aproximadamente 40%.

Es esencial que por cada mol de maleato ácido de calcio se emplee como máximo 1 mol de peróxido de hidrógeno. Se han de evitar mayores cantidades de H_2O_2 . Por el contrario, se pueden emplear no obstante con buen éxito también cantidades más pequeñas. Preferiblemente se trabaja con una proporción en moles de 1:1.

Además es esencial que se parta de soluciones



que están prácticamente libres de iones hierro; ya 30 a 40 partes por millón de iones hierro perturban la reacción y conducen a subproductos. Por lo tanto, los iones hierro deben ser eliminados antes de la reacción, de acuerdo con métodos de por si conocidos, por ejemplo por precipitación con hexaciano-ferrato de potasio.

Los catalizadores de oxidación pueden ser empleados en el procedimiento en las cantidades usuales de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3%, ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 1%.

La primera etapa de la reacción, la epoxidación, se realiza preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 60 y 80°C; la hidrólisis tiene lugar por calentamiento hasta aproximadamente 100°C y por ebullición bajo reflujo durante un espacio de tiempo de aproximadamente 1,5 horas.

Ejemplo.- 196 g (2 moles) de anhídrido de ácido maleico son disueltos a 60°C en 400 ml de H₂O y son mezclados con 75 g de Ca(OH)₂. La solución contiene 18 mg de hierro, que son precipitados con 400 mg de K₄Fe(CN)₆·3H₂O y son separados por filtración con carbón activo.

2 g de H₂WO₄ son añadidos en forma de sal de potasio, y se añaden gota a gota a 60°C 100 de H₂O₂ al 35% (estabilizado con 0,1% de ácido dipicolínico). Se agita durante dos horas a 60-65°C y durante una hora a 70-80°C; a continuación el H₂O₂ utilizado está completamente consumido, y se pone a ebullición bajo reflujo durante 2 horas. Después de reposar durante la noche el tartrato de calcio precipitado es filtrado con succión y secado.

Se obtienen 243 g de tartrato de calcio . 4 H₂O.



Por precipitación ulterior con 22 g de Ca(OH)_2 se pueden obtener otros 20 g de tartrato de calcio.

Se obtienen 263 g de tartrato de calcio con un contenido de 96,8%, lo cual corresponde a un rendimiento de 98% de la teoría.

La cromatografía en capa delgada de una muestra de tartrato de calcio tratada con H_2SO_4 no muestra ninguna impureza orgánica,

Si se completan las aguas madres con 1 mol de anhídrido de ácido maleico, se obtienen en nuevas reacciones rendimientos buenos practicamente invariables de tartrato de calcio.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 5 de octubre de 1.967, bajo el número P 16 43 891.8 (antes D 54. 267 IV/120), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- Un procedimiento para la preparación de tartrato de calcio caracterizado porque se oxida maleato ácido de calcio con cantidades como máximo equimoleculares de



peróxido de hidrógeno, en ausencia prácticamente total de iones hierro, en presencia de ácido wolfrámico o molibídico y/o sus sales de amonio o alcalinas en calidad de catalizadores y en presencia de agua a una temperatura de aproximadamente 50 a 90°C, y a continuación se hidroliza el producto de oxidación sin aislamiento intermedio por puesta a ebullición y eventualmente se trata de forma ulterior con hidróxido de calcio a las aguas madres liberadas de tartrato de calcio precipitado.

2.- Un procedimiento para la preparación de tartrato de calcio.

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

Esta Memoria consta de seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alba
21 Oct 1968