

MINISTERIO DE INDUSTRIA
OFICINA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

422885

ES

CLASIFICACION INTERNACIONAL
422885
FECHA DE PRESENTACION

(14) A1



ESPAÑA

FC 7-5-76

PATENTE DE INVENCION

(1) TIPO DE SOLICITANTE	(2) FECHA	(3) PAIS
328.984	2 de febrero de 1973	EE.UU. de A.

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	

(7) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SOLUCIONES CONCENTRADAS DE PEROXIDO DE HIDROGENO

(8) SOLICITANTE (B)

FMC CORPORATION

(9) DIRECCION DEL SOLICITANTE

633 Third Avenue, New York, New York 10017.

(10) INVENTOR (S)

DONALD CHARLES WINKLEY

(11) ABOGADO (S)

(12) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

422885

422885

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 1569

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SOLUCIONES CONCENTRADAS DE
PEROXIDO DE HIDROGENO.

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la preparación de soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno que contienen cantidades sustanciales de amino (ácido metilfosfónico), cuyas soluciones son estables bajo condiciones de almacenamiento comercial.

5



5. En una solicitud copendiente de Donald C. Winkley, titulada "estabilización de soluciones acídicas de peróxido de hidrógeno conteniendo hierro", se describe un método para estabilizar soluciones altamente ácidas de peróxido de hidrógeno (pH inferior a 2) contra la descomposición llamada corta inducida por la presencia de 30 a 30.000 ppm de iones de hierro férrico. El método comprende el empleo de amino(ácidos metilfosfónicos) en cantidades que producen, en solución, tres grupos ácido sulfónico por cada ión férrico presente en
10. la solución. Sorprendentemente, estos ácidos fosfónicos, que se han utilizado ampliamente como agentes secuestrantes, precipitan por lo menos la masa del hierro de dichas soluciones, de modo que la descomposición del peróxido se reduce fuertemente.
15. En la práctica de dicho método, es conveniente añadir, a la solución ácida, un inhibidor conocido para la catálisis de la descomposición del peróxido de hidrógeno por metales pesados no ferrosos, tal como cobre. Para esta finalidad, el fenol es un aditivo preferido.
20. En un intento para producir concentrados de peróxido de hidrógeno conteniendo estos inhibidores, que podrían ser utilizados para proporcionar las proporciones adecuadas de inhibidores a peróxido de hidrógeno, se encontraron problemas de estabilidad. De forma muy inesperada, los amino(ácidos metilfosfónicos) que actúan para estabilizar al peróxido de hidrógeno a concentraciones muy bajas, inferiores a 0,1 %, producen en realidad una inestabilidad marcada en las soluciones
25. de peróxido de hidrógeno, cuando se utilizan en las concentraciones deseables de 3 a 5 % necesarias con el peróxido de
30. hidrógeno al 70 % comercial. Además, en dichas soluciones,

con o sin amino(ácido metilfosfónico), las pequeñas cantidades de fenol, deseable para este proceso, desaparecen totalmente en el espacio de unos cuantos días, debido aparentemente a la reacción con el peróxido.

5 Según esta invención, pueden producirse soluciones de peróxido de hidrógeno comercialmente aceptables, útiles en la preparación de soluciones ácidas resistentes al hierro, reaccionando 20 a 50% de peróxido de hidrógeno con aproximadamente 1 a 3% de amino(ácido metilfosfónico) o una sal soluble del mismo, y 0,05 a 0,5% de fenol. Dentro de estas gamas,
10 las soluciones son estables durante largos períodos de tiempo, constituyendo dichas soluciones unos concentrados aceptables para preparar baños de peróxido, altamente ácidos, estables, que son resistentes a la descomposición a causa de la presencia
15 de hierro.

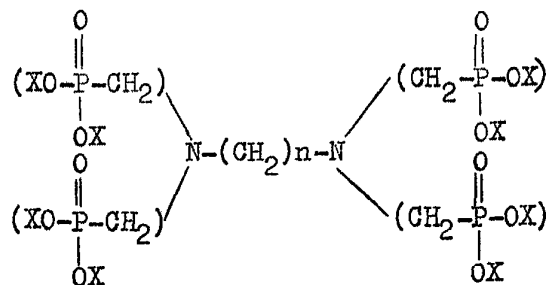
En los trabajos efectuados para controlar la descomposición rápida que produce el hierro en soluciones acuosas altamente ácidas de peróxido de hidrógeno (pH inferior a 2) que contienen normalmente 30 a 30.000 ppm de hierro, se encontró que los amino(ácidos metilfosfónicos) que eran solubles en
20 las soluciones de peróxido de hidrógeno fuertemente ácidas o sus sales solubles, precipitaron hierro férrico de estas soluciones, en lugar de producir la quelación del hierro; en el caso de utilizar tres grupos ácido fosfónico por cada ión
25 férrico, precipitó la masa del hierro y el resto que permanecía en solución era mucho menos activo a la hora de catalizar la descomposición del peróxido. Aparentemente, no existe explicación alguna para este fenómeno, sin embargo la adición parece controlar la descomposición del peróxido bajo estas condi-
30 ciones. Los amino(ácidos metilfosfónicos) pueden emplearse como



tales, o en forma de sus sales solubles; las sales de metales alcalinos, de amonio, de amonio sustituido, de magnesio y de calcio son en general tan solubles o más como los ácidos fosfónicos mismos.

5. El compuesto más simple que ha resultado eficaz es el ácido aminotrimetilfosfónico, $N(CH_2PO_3H)_3$. Este ácido es fácilmente soluble en ácido sulfúrico, al igual que sus sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido. La sustitución de uno o dos de los grupos metilfosfónico por radicales orgánicos, hace que el material y sus sales sean menos solubles, pero los compuestos sustituidos son útiles en tanto en cuanto sean solubles. El etilamino-bis(ácido metilfosfónico) y sus sales, son solubles; la sal sódica del dodecilamino-bis(ácido metilfosfónico) es soluble en agua y se prepara fácilmente una solución, pero precipita a gran escala cuando se añade a soluciones de ácido sulfúrico; sin embargo, permanece en solución lo suficiente para ser eficaz en el control de cantidades de hierro relativamente pequeñas. En general, el número total de átomos de carbono en los sustituyentes del nitrógeno, no deberá ser superior a 12 aproximadamente en el caso de que se desee mantener la solubilidad.

20. El amino (ácido metilfosfónico) empleado puede ser más complejo. Por ejemplo, se han utilizado diversos polimetilendiamina-tetra(ácidos metilfosfónicos) y sus sales, de fórmula general:



422885



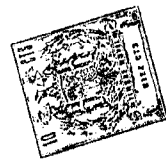
en la que n es $\bar{2} - 6$ y en donde los grupos X son hidrógeno, amonio, amonio sustituido, metal alcalino, magnesio o calcio.

5. Se ha encontrado que agentes auxiliares tales como fenol, empleado hasta el presente para controlar la descomposición del peróxido inducida por metales pesados no férricos tal como cobre, podrían ser añadidos a la composición para proporcionar una estabilidad mejorada. Generalmente, es suficiente una fracción menor de un porcentaje de fenol.

10. En la preparación de concentrados de peróxido de hidrógeno comercial para utilizarse en este proceso, se encontró, sorprendentemente, que el peróxido de hidrógeno al 70 % convencional, mezclado con 3 a 5 % de amino(ácido metilfosfónico) necesario para dar la relación correcta en los baños ácidos de decapado, no era suficientemente estable al almacenamiento para poder ser transportado. Además, cualquier fenol añadido a la solución desaparecía en el espacio de unos cuantos días, debido aparentemente a la reacción con el peróxido de hidrógeno.

20. Se pueden preparar concentrados estabilizados de peróxido empleando 20 a 50 % de peróxido de hidrógeno acuoso conteniendo aproximadamente 1 a 3 % de amino(ácido metilfosfónico) o una sal soluble del mismo, y 0,05 a 0,5 % de fenol. Dentro de estas gamas, puede obtenerse una estabilidad al almacenamiento comercial aceptable (por encima del 95 % de estabilidad durante 24 horas a 100°C) de los concentrados, junto con las proporciones adecuadas de peróxido a inhibidor para emplearse, cuando se mezcla el concentrado con ácido, en la producción de soluciones estables altamente ácidas útiles en el decapado de metales.

30. En general, se utilizan concentraciones inferiores



422805

de estabilizadores con las soluciones de peróxido menos concentradas. Los resultados óptimos se obtienen con peróxido de hidrógeno al 35 % comercial. Los concentrados estabilizados de peróxido se ajustan normalmente a un pH de 2 a 4 para lograr una estabilidad óptima en el almacenamiento; sin embargo, los concentrados solo necesitan tener un pH ácido (pH 6 ó inferior) para estabilizarse de modo eficaz.

5.

A continuación, se muestran ejemplos típicos de la invención.

10.

EJEMPLO 1

Se preparó una formulación de peróxido de hidrógeno al 35 % que contenía 1 % en peso de amino(ácido trimetilfosfónico) y 0,1 % en peso de fenol. El pH final del peróxido de hidrógeno se ajustó a 2,2, empleando hidróxido sódico. La formulación resultante tenía una estabilidad, durante 24 horas a 100°C, del 98 %. Esta estabilidad era bastante superior al mínimo de 95 % que se considera como seguro para la manipulación y transporte comercial.

15.

EJEMPLO 2

Se preparó otra formulación de peróxido de hidrógeno idéntica a la del ejemplo 1, pero conteniendo solo 0,5 % en peso de etilendiamina-tetra(ácido metilfosfónico) además de los otros ingredientes indicados. El etilendiamina-tetra(ácido metilfosfónico) se añadió como una solución de su sal sódica.

20.

El pH final fué ajustado a 2,2 con hidróxido sódico. La formulación tenía una estabilidad, durante 24 horas a 100°C, del 97,3 %, lo cual constituye un valor completamente satisfactorio.

25.

EJEMPLO 3

Se preparó una cantidad comercial elevada de una formulación de peróxido de hidrógeno al 35 %, conteniendo

30.

422885 - 7 -

2 % de amino(ácido trimetilfosfónico), 0,5 % de etilendiami-
natetra(ácido metilfosfónico) y 0,2 % de fenol. El nivel
inicial de fenol se midió analíticamente en 2.100 ppm. La
formulación fué almacenada en un bidón de 208 litros, reves-
5 tido de polietileno, durante 6 meses a temperatura ambiente.
Después de este período de almacenamiento, se midió el nivel
de fenol mediante dos técnicas analíticas distintas, siendo,
respectivamente, de 1.550 ppm y 1.515 ppm, permaneciendo el
peróxido esencialmente intacto. De este modo, el estabili-
10 zador auxiliar seleccionado tiene una vida media suficiente
en la formulación de peróxido para permitir que ésta se pre-
pare y almacene comercialmente.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
15 se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar soluciones concentra-
20 das de peróxido de hidrógeno, caracterizado porque compren-
de reaccionar de 20 a 50 % de peróxido de hidrógeno, con 1
a 3 % de un amino(ácido metilfosfónico) soluble, en forma
libre o en forma de una sal soluble, y con 0,05 a 0,5 % de
fenol.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se reacciona 35 % de peróxido de hidrógeno,
con una mezcla consistente en 2 % de amino(ácido trimetil-
fosfónico) y 0,5 % de etilendiamina-tetra(ácido trimetilfos-
fónico), y con 0,2 % de fenol.

3.- Procedimiento para preparar soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 14

1976

FMC CORPORATION

WILLIAM W. HUBERT
Director General

