



ESPAÑA

19 ES	11 12 13	NUMERO 447413	10 A1
FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 19 299.8	30 de abril de 1.975	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07C	
34 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar ácido perpropiónico.		
71 SOLICITANTE (ES)		
12 DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER 22 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
12 Frankfurt/Main, República Federal Alemana. 22 Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Günter Frescher, Dr. Otto Weiberg, Dr. Helmut Waldmann, y Dr. Hermann Seifert.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

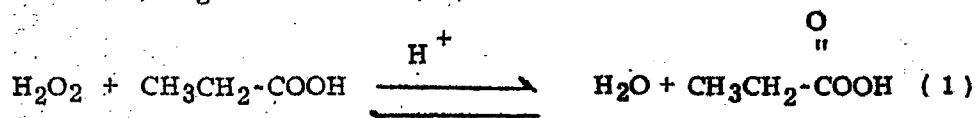
1

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido perpropiónico a partir de peróxido de hidrógeno y de ácido propiónico.

5

La síntesis de ácido perpropiónico a partir de peróxido de hidrógeno y de ácido propiónico es conocida (Swern, Organic Peroxides I, Wiley 1970, páginas 369-372). La reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico procede en presencia de un catalizador ácido, según la ecuación (1)

10



15

a formar una mezcla de equilibrio que contiene ácido perpropiónico, ácido propiónico, peróxido de hidrógeno, agua y el catalizador ácido. La concentración del ácido perpropiónico depende de las concentraciones de las sustancias de aplicación y de la relación molar de aplicación del peróxido de hidrógeno y del ácido propiónico. Por lo general, se emplea peróxido de hidrógeno en concentraciones de un 30 % hasta un 90 % en peso, preferiblemente de un 50 % hasta un 70 %. El ácido propiónico es aplicado preferiblemente en forma pura o como solución acuosa.

20

Como catalizadores ácidos son apropiados los ácidos minerales, por ejemplo ácido sulfúrico; sales ácidas, tales como por ejemplo sulfato de sodio e hidrógeno, o también intercambiadores de cationes a base de poliestirenos sulfonados parcialmente reticulados en la forma de iones H^+ . La proporción de estos catalizadores puede

25

1 variar dentro de límites amplios.

Las mezclas formadas según la ecuación (1) pueden ser empleadas en forma conocida para reacciones de oxidación.

5 Las mezclas de equilibrio formadas según la ecuación (1) se presentan también, como sustancias intermedias, en procedimientos para la producción de soluciones anhidras de ácido perpropionico (Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2. 262. 970).

10 Por ésto, es de importancia máxima poder producir y manejar las mencionadas mezclas de reacción bajo condiciones a prueba de explosiones.

Es conocido que peróxido de hidrógeno acuoso, particularmente en forma concentrada, puede formar con sustancias orgánicas mezclas explosivas y de peligro de explosión. Además es conocida la capacidad de explosión de los ácidos percarboxílicos inferiores en sustancia o de sus soluciones. Sorprendentemente, sin embargo, se mostro que mezclas de reacción, como las formadas en la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propionico en presencia de ácido sulfúrico según la ecuación (1), hasta en el caso del empleo de 50 % en peso de peróxido de hidrógeno, vale decir, de una relación en peso de peróxido de hidrógeno : agua = 1 y de ácido propionico anhidro, implican el peligro de explosión.

Ahora sorprendentemente se ha encontrado que puede producirse ácido perpropionico por reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propionico en presencia de ácido sulfúrico bajo condiciones

25

1 a prueba de explosiones, si se lleva a cabo la reacción de peróxido de
hidrógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfurico a una
proporción molar de aplicación de peróxido de hidrógeno : ácido propi-
nico menor de 1,4 : 1, si se limita la temperatura de reacción a una
5 temperatura máxima de 60°C y si se limita la relación en peso de per-
óxido de hidrógeno (100 %) : agua, antes del comienzo de la reacción,
con ácido propiónico, a máximamente 1,2, ascendiendo la concentración
del ácido sulfurico en la mezcla de reacción a un 10 hasta un 40 % en pe-
so.

10 En contra de todo lo que se esperaba, bajo una
carga térmica con un encerramiento definido parcial en manguitos o cas-
quillos de acero, y bajo la carga de las mezclas de reacción por el golpe
de detonación de una carga de transmisión en un manguito de acero bajo
encerramiento (Explosivstoffe 9, 4 (1961), se ha encontrado que mezclas
15 de reacción tales como las formadas según la ecuación (1) llegan a ser
a prueba de explosiones, si se limita la proporción molar de aplicación
de peróxido de hidrógeno : ácido propiónico a menos de 1,4 : 1, preferi-
blemente 0,8-1,3 : 1, si se limita la temperatura de reacción a la tem-
peratura máxima de 60°C y si se limita la relación en peso de peróxido
20 de hidrógeno (100 % en peso) : agua, antes del comienzo de la reacción
con ácido propiónico, a máximamente 1,2, ascendiendo la concentración
del ácido sulfurico en la mezcla de reacción a un 10 al 40 % en peso.
Un aumento de la relación molar de aplicación de peróxido de hidrógeno :
ácido propiónico, por ejemplo de 1,3 a 1,5, a igual concentración de apli-
25 cación de peróxido de hidrógeno, ya da una mezcla de reacción que a

1 60°C muestra las propiedades de una sustancia altamente explosiva.

La temperatura de reacción en la producción de mezclas de reacción, por lo general, esta entre 20 y 60°C, preferiblemente entre 30 y 45°C y de particular preferencia a 35-40°C.

5 La presente invención es detallada por los siguientes ensayos, explicándose también el concepto "riesgo de explosión" ahí empleado.

Ejemplo:

10 Para formarse un juicio sobre el riesgo de explosión de sustancias, hay diversos métodos. Para la presente invención, al objeto de formarse un juicio sobre el riesgo de explosión de las mezclas de reacción formadas en la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico, se recurre al comportamiento bajo una carga térmica con encerramiento definido parcial y al comportamiento bajo esfuerzos provocados por el golpe de detonación de una carga de transmisión.

15 Un procedimiento para la determinación de la sensibilidad de sustancias explosivas a una carga térmica, el cual conduce a valores numéricos diferenciados comparables, es el calentamiento de las sustancias en un manguito o casquillo de acero que está cerrado por una placa de tobera con abertura definida. El manguito o casquillo está fabricado de chapa de embutido y tiene un diámetro interior de 24 mm, una longitud de 75 mm y un espesor de pared de 0,5 mm. En su extremo abierto, el casquillo está provisto de un reborde. El casquillo está cerrado por una placa de tobera circular provista de una perforación. Se emplean

1 placas de tobera con los siguientes diámetros para la abertura cilíndrica de escape de los gases de descomposición, a saber, de 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 20 mm.

5 En los manguitos o casquillos se introducen las sustancias a ensayar, pudiendo proveerse las paredes del manguito o casquillo con un revestimiento de polietileno o lo similar para impedir la iniciación de una descomposición catalítica. El volumen de la prueba de sustancia asciende a aproximadamente 27 ml. Para la carga térmica, mediante 4 mecheros Teclu, se suministra como término medio una cantidad de calor de 2,4 kcal/seg. En 3 ensayos ha de producirse por lo menos una explosión en la que el manguito es descompuesto en 3 o más partes ("diámetro límite"). El diámetro límite así determinado ha de ser considerado una medida para la sensibilidad térmica de la sustancia ensayada. Cuanto más elevado el diámetro límite, tanto más alta es la sensibilidad térmica. Valores de 2 a 2,5 han de ser considerados 10 valores de transición en el margen peligroso.

15

En la tabla que sigue mas adelante, están representados los resultados de las investigaciones de las mezclas de reacción hechas según el procedimiento precedentemente descrito.

20 A fin de obtener datos ulteriores referentes al peligro de explosión de las mezclas de reacción, se investigó el comportamiento de las mezclas de reacción bajo los esfuerzos producidos por el golpe de detonación de una carga de transmisión bajo encerramiento. A este efecto, unos 940 ml de las mezclas de reacción, bajo encerramiento en un manguito de acero de 5,01 cm de diámetro, fueron expuestos 25

1 al golpe de detonación de una carga de transmisión de 50 g de hexógeno
con 5 % de cera. En el presente caso se hicieron las condiciones toda-
vía más severas de tal manera que se elevó la temperatura a 60°C y a
las mezclas de reacción se suministró oxígeno, agregándose piedras de
5 cuarzo recubiertas con paladio. Para las investigaciones se emplearon
tubos de acero de 5,01 cm de diámetro, de 5 mm de espesor de pared
y de 500 mm de longitud producidos por embutido sin costura y provisto
de un fondo soldado. El extremo abierto es cerrado con una tapa roscada,
en cuyo interior está sujeta la carga adicional. La tapa tiene una perfo-
10 ración para el detonador eléctrico con cápsula explosiva. Este método da
un resultado a claro referente a la capacidad de explosión de una sustan-
cia, indicándose si la explosión provocada fué transmitida total o par-
cialmente o no fué transmitida y si el tubo fué descompuesto en fragmen-
tos. Las mezclas de reacción investigadas fueron preparadas de peroxi-
15 do de hidrógeno de la concentración indicada, con el empleo de ácido pro-
piónico anhidro y de ácido sulfúrico concentrado. La proporción de ácido
sulfúrico era de un 30 % en peso, calculado sobre la mezcla de peróxido
de hidrógeno acuoso y de ácido propiónico.

Los resultados de los ensayos en manguitos o
20 casquillos de acero y de los ensayos en los tubos de acero de 5,01 cm,
están indicados en la siguiente tabla.

T a b l a

Relación en peso de peróxido de hidrógeno : agua en el peróxido de hidrógeno de aplicación	relación molar de aplicación de peróxido de hidrógeno : ácido propiónico	casquillo de acero diámetro límite (mm)	tubo de acero de 5,01 cm con carga de transmisión
1) 1,0	0,5	1,5	
2) 1,0	0,8	-	ninguna explosión
3) 1,0	1,0	2	ninguna explosión
4) 1,0	1,2	-	ninguna explosión
5) 1,0	1,5	2,5	explosión entera
6) 1,22	0,8	2	
7) 1,22	1,0	2	ninguna explosión
8) 1,22	1,2	2,5	ninguna explosión
9) 1,22	1,3	-	ninguna explosión
10) 1,22	1,4	-	explosión entera
11) 1,22	1,5	4	

Como puede apreciarse de la tabla, llega a entrarse en el margen de riesgo de explosión, si se limita la relación en peso de peróxido de hidrógeno : agua en el peróxido de hidrógeno de aplicación a máximamente 1,22, pero se aumenta la relación molar de aplicación de peróxido de hidrógeno : ácido propiónico a 1,4-1,5.-

1

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

=====

10

1.- Procedimiento para preparar ácido perpropiónico, por reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico, en presencia de ácido sulfúrico, bajo condiciones a prueba de explosiones, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico en una proporción molar de aplicación de peróxido de hidrógeno : ácido propiónico menor de 1,4 : 1, se limita la temperatura de reacción a la temperatura máxima de 60°C y se limita la relación en peso de peróxido de hidrógeno (100 % en peso) : agua, antes del comienzo de la reacción con ácido propiónico, a como máximo 1,2, ascendiendo la concentración del ácido sulfúrico en la mezcla de reacción a un 10 hasta un 40 % en peso.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 30 a 45°C.

25

3.- Procedimiento para preparar ácido perpropiónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

1 Esta Memoria consta de 10 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ABR. 1976

5 DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS
ROESSLER. Y

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

~~ROESSLER, ARSINO Y CA~~
~~Dr. P. P. P. L. G. G. G.~~

