



ESPAÑA

10 ES	11 21	NÚMERO <b>447855</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 12-5-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO 20030/75	32 FECHA 13-5-75	33 PAIS INGLATERRA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C//C11D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDO DE DIFTALOILO.  18 ABR. 1977		
71 SOLICITANTE (S) INTEROX CHEMICALS LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Hanover House, 14 Hanover Square, London W1R OBE INGLATERRA		
72 INVENTOR (ES) David Smith Horne; Robert Eric Talbot y Peter John Russell todos ellos de nacionalidad britanica, los cuales han cedido sus derechos a la compañía solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

TF.

RESUMEN DE LA INVENCION

1  
5  
10  
Esta invención proporciona un procedimiento para la fabricación de peróxido de diftaloilo por reacción de anhídrido ftálico con peróxido de hidrógeno acuoso, a un pH controlado entre 8 y 10, preferiblemente entre 8,8 y 9,2 y a una temperatura baja mantenida preferiblemente entre 0 y 5°C y después separando el peróxido de diftaloilo de la solución, adecuadamente por acidulación y filtración. Es preferible emplear un exceso de anhídrido ftálico sólido que se separa por filtración antes de acidular la solución. Es conveniente que la concentración de la especie que contiene oxígeno activo se mantenga por debajo de 0,3 moles/litro.

15  
El peróxido de diftaloilo es especialmente adecuado para el blanqueo/lavado de tejidos, opcionalmente en combinación con una persal inorgánica, v.g. perborato sódico, a una temperatura de 30 a 60°C.

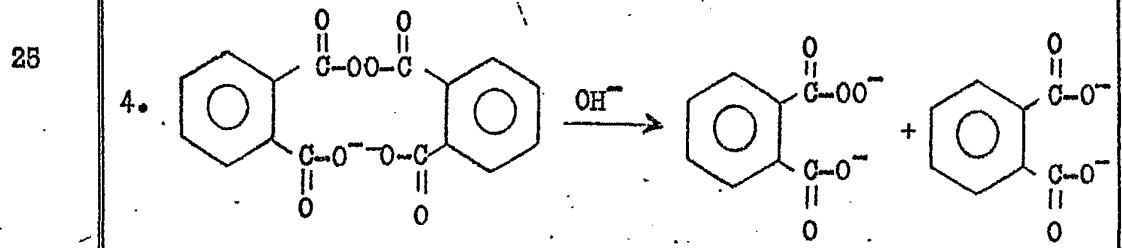
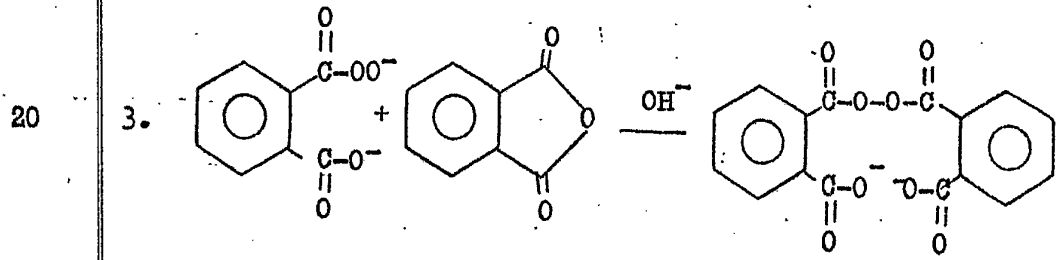
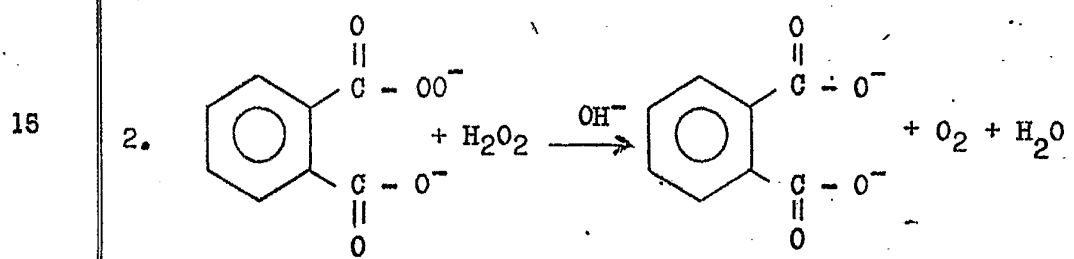
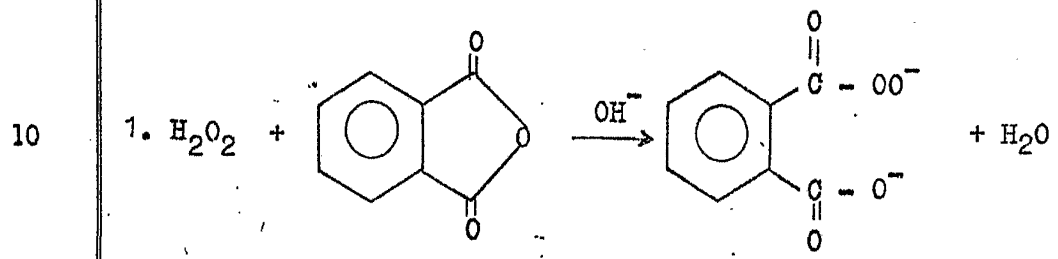
COMPENDIO DE LA INVENCION

20  
Esta invención se refiere a modificaciones o mejoras en un procedimiento para la preparación de peróxido de diftaloilo.

25  
30  
Hasta ahora, A. Baeyer y V. Villiger propusieron en 1901 que el peróxido de diftaloilo podría ser producido por reacción entre anhídrido ftálico y peróxido de hidrógeno en condiciones acuosas alcalinas, conteniendo la solución un exceso de peróxido de hidrógeno sobre la cantidad estequiométrica. Hemos encontrado que, al llevar a cabo la reacción, el pH de la solución desciende rápidamente desde un valor inicial de aproximadamente 13 a alrededor de 7. Aunque Baeyer y Villiger no dieron los rendimientos obtenidos, repitiendo su trabajo hemos obtenido rendimientos del orden de solamen-

1 te del 8 % del máximo teórico. Estos rendimientos son comercialmente inaceptables.

5 En un intento para mejorar los rendimientos de la reacción, hemos investigado los caminos de la reacción y hemos llegado a la teoría de que se producen cuatro reacciones principales y otras varias reacciones secundarias. Las cuatro reacciones principales son las siguientes:



30

1 De acuerdo con esta teoría, el peróxido de diftaloílo  
se prepara formando primero un anión monoperoxiftalato in-  
termedio y después haciendo reaccionar el producto interme-  
5 dio con otro mol de anhídrido ftálico. Las reacciones 2 y 4  
son reacciones competitivas con la reacción 3 y, en conse-  
cuencia, deben ser suprimidas o retardadas con objeto de  
obtener peróxido de diftaloílo con un rendimiento comercial-  
mente aceptable. Hemos encontrado que la velocidad de cada  
una de las reacciones 1 a 4 depende del pH y de la tempera-  
10 tura de la solución y de la concentración de las especies  
reaccionantes utilizadas. En especial, hemos encontrado que  
la reacción 3 transcurre más lentamente a medida que dismi-  
nuye el pH y que a valores del pH de 8 y más bajos transcu-  
rre a una velocidad inaceptablemente baja. Por otra parte,  
15 la reacción 4, hidrólisis del peróxido de diftaloílo en con-  
diciones alcalinas, transcurre más rápidamente a medida que  
aumenta el pH. A valores del pH superiores a 10, el peróxido  
de diftaloílo se hidroliza con tanta rapidez que es prácti-  
camente destruido a medida que es producido en la reacción 3  
20 y, por consiguiente, solamente se obtienen malos rendimien-  
tos de peróxido de diftaloílo.

Además, hemos encontrado que para favorecer la reac-  
ción 3 frente a las reacciones 2 y 4, es conveniente efec-  
25 tuar la reacción a temperatura baja.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-  
cedimiento para la preparación de peróxido de diftaloílo  
que comprende las etapas de hacer reaccionar anhídrido ftá-  
lico con peróxido de hidrógeno acuoso en condiciones alca-  
linas, controlando el pH de la solución entre 8 y 10 y la  
30 temperatura de la misma en un valor bajo durante el periodo

1 de producción de peróxido de diftaloílo y después recupera-  
ción del peróxido de diftaloílo de la solución. Se sobre-  
entiende que a un pH de 8 a 10 por lo menos parte del peró-  
xido de diftaloílo se encuentra en forma aniónica.

5 Efectuando este procedimiento, es posible mejorar los  
rendimientos de peróxido de diftaloílo. Es especialmente con-  
veniente mantener el pH de la solución entre 8,8 y 9,2, por-  
que a este pH la más favorecida es la reacción 3 en lugar  
de la 4. El pH puede mantenerse por cualquier método conven-  
10 cional, por ejemplo detectando un descenso del pH y, en con-  
secuencia, introduciendo manual o automáticamente en la so-  
lución una cantidad compensatoria de álcali tal como hidró-  
xido sódico. Otro método alternativo o adicional consiste en  
emplear reguladores en la solución. En la práctica, es con-  
15 veniente controlar el pH de la solución prácticamente duran-  
te todo el periodo de tiempo que transcurre después de mez-  
clar las sustancias reaccionantes, durante cuyo tiempo las  
reacciones 1 a 4 producirían una variación significativa en  
el pH si no se controlara.

20 Como puede deducirse de las reacciones hasta ahora  
descritas, se cree que la producción de peróxido de difta-  
loílo transcurre a través de un producto intermedio. Hemos  
encontrado que la reacción 1 transcurre suavemente a tempe-  
raturas comprendidas entre 0°C y unos 40°C en condiciones  
25 neutras o débilmente alcalinas. En general, bajo estas con-  
diciones, la reacción 1 transcurre a una velocidad mucho  
mayor que las reacciones 2 ó 3. En consecuencia, es posible  
realizar la preparación de peróxido de diftaloílo en dos  
etapas, produciendo en la primera etapa el producto interme-  
30 dio, utilizando las condiciones antes mencionadas y des-

1 pués haciendo reaccionar el producto intermedio con más anhí-  
drido ftálico a temperatura baja y a un pH controlado entre  
8 y 10. En la práctica, sin embargo, es conveniente efectuar  
5 la preparación en un solo reactor, sin separar las dos eta-  
pas, manteniendo la temperatura continuamente en un valor  
igual o inferior a 10°C aproximadamente y de preferencia  
igual o inferior a 5°C.

10 En las realizaciones especialmente preferidas, se em-  
plea un importante exceso de anhídrido ftálico sobre la can-  
tidad estequiométrica de 2 moles por mol de peróxido de hi-  
drógeno. El exceso sobre la cantidad estequiométrica es ge-  
neralmente de 2 moles como mínimo de anhídrido ftálico por  
15 mol de peróxido de hidrógeno y con frecuencia está compendi-  
do entre 2 y 3 moles. Empleando este exceso de anhídrido ftá-  
lico, en lugar del exceso de peróxido de hidrógeno sugerido  
por Baeyer y Villiger, se cree que puede suprimirse la reac-  
ción 2 permitiendo con ello que una mayor proporción del  
producto intermedio reaccione con más anhídrido ftálico pa-  
ra producir peróxido de diftaloílo.

20 En general, es conveniente introducir anhídrido ftá-  
lico sólido en la solución de peróxido de hidrógeno, de ma-  
nera que cuando se emplea un exceso de anhídrido ftálico,  
es conveniente interponer una etapa de separación entre la  
25 producción del peróxido de diftaloílo y su recuperación. En  
la etapa de separación, el anhídrido ftálico sólido se sepa-  
ra mediante técnicas adecuadas tales como filtración o cen-  
trifugación y puede ser reciclado. Durante la separación, es  
preferible controlar la temperatura de la solución a un ni-  
vel igual o inferior a unos 10°C y convenientemente a apro-  
30 ximadamente la temperatura a la cual se ha controlado la

1 preparación.

5 El peróxido de diftaloílo puede ser recuperado convenientemente acidulando la solución, adecuadamente mezclando con un ácido mineral diluido tal como ácido sulfúrico hasta que el pH es suficientemente bajo para que el peróxido de diftaloílo se separe por precipitación. Pueden mezclarse y enfriarse bien con objeto de disipar y eliminar el calor de dilución y neutralización generado por dicha acidulación. El precipitado puede ser separado de la solución por técnicas convencionales como filtración, floculación o centrifugación y puede ser lavado y secado. Así, en algunas realizaciones especialmente preferidas de esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de peróxido de diftaloílo que comprende las etapas de hacer reaccionar peróxido de hidrógeno acuoso con anhídrido ftálico, presente en una proporción de por lo menos 4 moles por mol de peróxido de hidrógeno, a una temperatura controlada entre 0° y 5°C y a un pH controlado entre 8,8 y 9,2, hasta que se ha preparado por lo menos algo de peróxido de diftaloílo, separar de la solución el exceso de anhídrido ftálico, acidular la solución hasta que el peróxido de diftaloílo precipita de la misma y separar de la solución el peróxido de diftaloílo precipitado.

25 En la práctica, se prefiere continuar el proceso para la preparación de peróxido de diftaloílo hasta que la mayor parte del oxígeno disponible se encuentra en el peróxido de diftaloílo en lugar de en cualquier otra especie peroxidada.

30 Aunque en general puede emplearse cualquier concentración de sustancias reaccionantes y aunque puede considerarse

1 que resultará ventajoso utilizar grandes concentraciones de  
sustancias reaccionantes de manera que el peróxido de difta-  
loílo sea precipitado rápidamente de la solución, hemos en-  
contrado sorprendentemente que pueden obtenerse mayores ren-  
5 dimientos empleando bajas concentraciones de las sustancias  
reaccionantes. En particular hemos encontrado conveniente man-  
tener la concentración de oxígeno activo en solución por de-  
bajo de alrededor de 5000 ppm y preferiblemente por debajo  
de 3000 ppm de oxígeno activo. Como el peróxido de hidróge-  
10 no que es el producto intermedio postulado y el peróxido de  
diftaloílo contienen cada uno de ellos solamente un átomo de  
oxígeno activo por molécula, se sobreentiende que esto supo-  
ne mantener la concentración total de estas especies por de-  
bajo de alrededor de 0,3 moles por litro y preferiblemente  
15 por debajo de alrededor de 0,2 moles por litro. Con objeto  
de hacer un uso razonable del aparato empleado, es preferi-  
ble emplear la concentración de 0,15 a 0,2 moles de especie  
conteniendo oxígeno activo por litro.

20 Además, aunque se recupera de la solución prácticamen-  
te la totalidad del peróxido de diftaloílo, hemos encontrado  
que queda en solución una pequeña proporción de ácido mono-  
peroxiftálico. Este puede ser recuperado lavando con un di-  
solvente orgánico como éter. La especie que contiene oxíge-  
no activo puede ser separada del disolvente orgánico lavando  
25 en un álcali acuoso y después devolviéndola al reactor, re-  
duciendo con ello la cantidad de anhídrido ftálico nuevo  
requerido y en consecuencia aumentando el rendimiento global  
de peróxido de diftaloílo calculado sobre la cantidad de  
anhídrido ftálico consumida.

30 La preparación de peróxido de diftaloílo tal como se

1 describe aquí puede ser llevada a cabo convenientemente en  
un procedimiento cíclico continuo o en forma discontinua.  
En la práctica, el tamaño del equipo y los caudales de sus-  
tancias reaccionantes y de solución se establecen de forma  
5 que se consume prácticamente la totalidad del peróxido de hi-  
drógeno. En general, hemos encontrado que puede ser suficien-  
te un periodo de reacción de alrededor de media hora pero  
este puede variar de acuerdo con el tamaño de la remesa uti-  
lizada.

10 El peróxido de diftaloilo producido mediante la pre-  
paración aquí descrita puede ser empleado como iniciador de  
la polimerización, especialmente en la polimerización en  
emulsión, como agente vulcanizante, en especial para la re-  
ticulación de polímeros solubles en agua y como germicida,  
15 de forma similar al peróxido de hidrógeno. También puede ser  
incorporado a composiciones blanqueadoras o detergentes en  
las cuales, por sí mismo o en combinación con un compuesto  
peroxo inorgánico como tetrahidrato de perborato sódico,  
actúa como fuente de ácido monoperoxiftálico que es un agen-  
te blanqueador.  
20

El peróxido de diftaloilo, en común con otros muchos  
peróxidos orgánicos, puede ser sensible al impacto especial-  
mente cuando está esencialmente puro y seco y debe ser mani-  
pulado con el debido cuidado y atención. Pueden emplearse  
25 diluyentes y revestimientos con sustancias compatibles para  
reducir cualquier peligro.

En una solicitud de patente copendiente describimos  
varias sustancias que son compatibles. Pueden agregarse sus-  
tancias esencialmente insolubles en agua, tales como ácido  
30 ftálico, en cualquier fase conveniente, por ejemplo al lí-

1 quido que contiene el peróxido de ftaloílo precipitado, mientras que las sustancias solubles en agua como el sulfato sódico o magnésico deben ser agregadas preferiblemente a la torta del filtro lavada.

5 Se sobreentiende que esta invención no depende de, ni está restringida por ninguna hipótesis, teoría o postulado particular. Las hipótesis, teorías o postulados incluidos en esta memoria se dan solamente para una mejor comprensión del invento.

10 Habiendo descrito la invención en términos generales, describiremos ahora una realización con más detalle solamente a título de ejemplo.

15 Se prepara peróxido de diftaloílo agregando gradualmente 7,2 g de anhídrido ftálico finamente pulverizado, a lo largo de un periodo de 5 minutos, a 90 cm<sup>3</sup> de una solución de peróxido de hidrógeno al 0,46 % en peso, mantenida a una temperatura de 1 a 3°C mediante el uso de una camisa refrigerante y a un pH de 9 ± 0,2 mediante la adición gota a gota de hidróxido sódico suficiente para contrarrestar la  
20 generación de acidez a medida que transcurre la reacción. La solución se agita constantemente de manera que la proporción de anhídrido ftálico finamente pulverizado que no pasa a disolución permanezca en suspensión y la temperatura y el pH se controlan durante 25 minutos más, al cabo de los cuales se ha consumido prácticamente la totalidad del peróxido de hidrógeno. Se filtra la suspensión sobre ácido sulfúrico (10 % en peso, 30 cm<sup>3</sup>) y precipita prácticamente la  
25 totalidad del peróxido de diftaloílo. El sólido separado por filtración se lava con agua y después se seca para recuperar 3,03 g de anhídrido ftálico. El filtrado acidulado se  
30

1 centrifuga y el precipitado que se separa se lava con 40 cm<sup>3</sup>  
de agua y se seca dando 3,1 g de peróxido de diftaloílo. El  
análisis yodométrico del producto crudo indica que contiene  
5 89,1 % de material activo y una cantidad despreciable de  
ácido monoperoxiftálico, dando un rendimiento de reacción  
del 59,4 % sobre el anhídrido ftálico consumido.

El líquido que sobrenada en la centrifuga se pone en  
contacto con éter (tres veces con 30 cm<sup>3</sup> cada vez) y se  
recuperan 0,4 g de ácido monoperoxiftálico del éter.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de peróxido  
de diftaloílo que comprende las etapas de hacer reaccionar  
15 anhídrido ftálico con peróxido de hidrógeno acuoso en con-  
diciones alcalinas y después recuperar peróxido de difta-  
loílo de la solución, caracterizado por controlar el pH de  
la solución entre 8 y 10 y la temperatura de la solución  
en un nivel bajo durante el periodo de producción de peró-  
xido de diftaloílo.  
20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el pH se mantiene entre 8,8 y 9,2 du-  
rante el periodo de producción de peróxido de diftaloílo.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó  
2, caracterizado porque la temperatura de la solución se  
25 mantiene en 5°C o por debajo de este valor durante el perio-  
do de producción de peróxido de diftaloílo.

4. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque una primera etapa  
30 comprende la reacción entre peróxido de hidrógeno y anhídri-

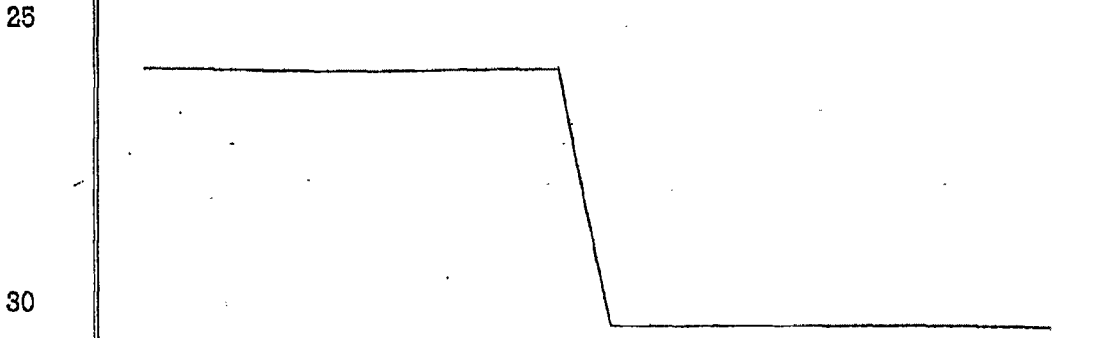
1 do ftálico para formar un producto intermedio, en condicio-  
nes neutras o débilmente alcalinas, y una segunda etapa com-  
prende la producción de peróxido de diftaloilo a partir del  
5 compuesto intermedio, al pH y a la baja temperatura con-  
trolados.

5 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un exceso  
de 2 moles como mínimo de anhídrido ftálico por mol de peró-  
xido de hidrógeno, sobre la cantidad estequiométrica de 2 mo-  
10 les por mol de peróxido de hidrógeno.

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 5, caracterizado porque la concentración de  
especie que contiene oxígeno activo en solución es de 0,15  
a 0,2 moles/litro.

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 6, caracterizado porque el peróxido de difta-  
loilo se recupera acidulando la solución hasta que precipi-  
ta de la misma el peróxido de diftaloilo.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 7, caracterizado porque la solución de la que  
se ha recuperado el peróxido de diftaloilo se pone en con-  
tacto con un disolvente orgánico y se recuperan del disol-  
vente las especies que contienen oxígeno activo para ser uti-  
lizadas de nuevo en el proceso de reacción.



1

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDO DE DIFTA-  
LOILO.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 12 de Mayo de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.D.

10

15

20

25

30