

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 224**

51 Int. Cl.:

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 409/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013** **PCT/EP2013/071013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014** **WO14072143**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013** **E 13776762 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 2917179**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio y ácido peracético de equilibrio obtenible con el procedimiento**

30 Prioridad:

08.11.2012 EP 12191799

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.10.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

REINOLD, ANDREAS;
LEININGER, STEFAN y
HELLWIG, ANGELA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 684 224 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

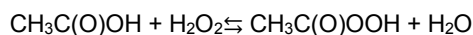
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio y ácido peracético de equilibrio obtenible con el procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio y al ácido peracético de equilibrio de baja corrosividad obtenible con el procedimiento.

10 El ácido peroxiacético encuentra aplicación como un agente desinfectante que muestra, ya a bajas temperaturas, una amplia acción contra bacterias y otros microorganismos, así como contra virus, y contra el cual no desarrollan resistencia bacterias ni virus. En este caso, el ácido peroxiacético tiene la ventaja de que, a las concentraciones de aplicación que se emplean para la desinfección, tras algún tiempo se efectúa una hidrólisis completa para dar ácido acético y peróxido de hidrógeno, de modo que se pierde la acción biocida y no se puede producir una acumulación de biocida.

15 Habitualmente se comercializa ácido peroxiacético en forma de ácido peracético de equilibrio, que se lleva a la concentración de aplicación deseada para la aplicación con agua. En este caso, se denomina ácido peracético de equilibrio una mezcla que contiene ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua en equilibrio químico. En este caso, el equilibrio químico se ajusta entre estos cuatro componentes correspondientemente a la siguiente ecuación de reacción:



20 Habitualmente se obtiene ácido peracético de equilibrio a partir de ácido acético y disolución acuosa de peróxido de hidrógeno mediante ajuste de este equilibrio. No obstante, en ausencia de otros componentes, el ajuste del equilibrio se efectúa apenas lentamente y requiere varios días a 20°C. Por consiguiente, para acelerar el ajuste del equilibrio se añade habitualmente ácido sulfúrico como catalizador. Una adición de mayores cantidades de ácido sulfúrico posibilita además la regulación de la cantidad dosificada de ácido peroxiacético a través de la conductividad de la disolución de desinfección en aplicaciones de desinfección.

25 El ácido peracético de equilibrio que contiene el ácido sulfúrico tiene el inconveniente de presentar acción corrosiva sobre materiales metálicos y no ser apto para almacenaje en contacto con acero refinado, ya que los iones hierro desprendidos catalizan la descomposición de ácido peroxiacético.

30 En el documento EP 0 087 343 se propone emplear ácido nítrico como catalizador para la producción de ácido peracético de equilibrio. De este modo se puede reducir la corrosión por picaduras en acero refinado, pero mediante tal ácido peracético de equilibrio se desprenden aún tanto iones hierro del acero refinado que el ácido peracético de equilibrio no es estable al almacenaje en contacto con acero refinado.

35 En el documento EP 0 742 206 A1 se propone emplear ácido polifosfórico como catalizador para la producción de ácido peracético de equilibrio. Mediante una adición de un 0,2 a un 10 % en peso de ácido polifosfórico se obtiene un ácido peracético de equilibrio, que es estable al almacenaje en presencia de acero refinado. Sin embargo es desfavorable que el ácido polifosfórico sea muy viscoso y, por lo tanto, sea difícil de dosificar en la producción del ácido peracético de equilibrio. Además, el contenido en ácido polifosfórico en el tratamiento de grandes volúmenes de agua, como la desinfección de desagües de depuradora o el tratamiento de agua de lastre de buques marítimos puede llevar a una eutrofización no deseada de aguas residuales.

40 Por consiguiente, existe además la necesidad de un procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio mediante reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno, que no presente el inconveniente del procedimiento conocido por el documento EP 0 742 206 A1, y que proporcione un ácido peracético de equilibrio que sea estable en presencia de acero refinado no presente acción eutrofizante.

El documento JP 10-330357 describe una producción de ácido peroxiacético mediante reacción de acetato de butilo con un 60 % en peso de disolución de peróxido de hidrógeno bajo adición de ácido metanosulfónico como catalizador. Mediante la reacción en ausencia de un ácido carboxílico se evitarán problemas de corrosión.

45 El modelo de utilidad DE 20 2007 005 732 U1 describe un agente de limpieza para la eliminación de depósitos sólidos en conductos de agua potable, que contiene un 1 a un 14 % en peso de ácido amidosulfónico, un 5 a un 10 % en peso de ácido metanosulfónico, un 0,075 a un 0,15 % en peso de ácido fosfonobutanotricarboxílico, un 0,3 %

en peso de 2-propanol y agua completando a un 100 %. El agente de limpieza puede estar provisto de acción desinfectante mediante adición de un 1 a un 10 % en peso de agente desinfectante, pudiéndose emplear como agentes desinfectantes sustancias que contienen peróxido de hidrógeno, como por ejemplo ácido peracético.

5 El documento WO 2012/001276 describe composiciones para la disolución de depósitos de oxalato que contienen ácido metanosulfónico y adicionalmente ácido fósfórico o ácido nítrico. Las composiciones pueden contener uno o varios aditivos, citándose como agentes desinfectantes, entre otros, ácido bromoacético, ácido peracético, ácido salicílico y peróxido de hidrógeno.

10 Sorprendentemente, ahora se descubrió que las tareas citadas anteriormente se pueden solucionar si se emplea ácido metanosulfónico como catalizador para la producción de ácido peracético de equilibrio a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio mediante reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno en mezcla de reacción acuosa, llevándose a cabo la reacción en presencia de ácido metanosulfónico como catalizador.

15 Además es objeto de la invención el empleo de ácido metanosulfónico como catalizador para la producción de ácido peracético de equilibrio a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.

Otro objeto de la invención es un ácido peracético de equilibrio que contiene ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua, y contiene ácido metanosulfónico.

20 En el procedimiento según la invención se hacen reaccionar ácido acético y peróxido de hidrógeno en mezcla de reacción acuosa en presencia de ácido metanosulfónico para dar ácido peracético de equilibrio. En este caso, el ácido metanosulfónico actúa como catalizador que aumenta la velocidad de reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno para dar ácido peroxiacético. La reacción se lleva a cabo preferentemente hasta que el contenido en ácido peroxiacético ha alcanzado más de un 90 %, y de modo especialmente preferente más de un 95 % del contenido presente en equilibrio químico.

25 En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción para la reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno contiene un 0,1 a un 2,0 % en peso de ácido metano sulfónico, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 2,0 % en peso de ácido metanosulfónico. Mediante el empleo de ácido metanosulfónico en este intervalo de concentración, por una parte se puede conseguir un ajuste de equilibrio sensible en un tiempo suficientemente corto, y por otra parte se puede obtener un ácido peracético de equilibrio que presenta una baja acción corrosiva sobre metales y una baja descomposición en contacto con metales.

30 En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción para la reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno contiene un 5 a un 30 % en peso de ácido metanosulfónico. Mediante el empleo de ácido metanosulfónico en este intervalo de concentraciones se puede obtener un ácido peracético de equilibrio, cuya dosificación para aplicaciones de desinfección se puede regular a través de la conductividad eléctrica de la disolución diluida, y que presenta una acción corrosiva sensiblemente menor frente a un ácido peracético de equilibrio que contiene cantidades apropiadas de ácido sulfúrico para el mismo fin. Además, en esta forma de
35 realización, la generación de calor en la mezcla de reacción es claramente menor que en el caso de empleo de una cantidad correspondiente de ácido sulfúrico.

40 Para el procedimiento según la invención se puede emplear ácido acético en forma pura o en forma de una disolución acuosa. Preferentemente se emplea ácido acético en forma pura. El peróxido de hidrógeno se emplea preferentemente en forma de una disolución acuosa con un contenido de un 10 a un 85 % en peso, de modo especialmente preferente un 25 a un 60 % en peso. Para la reacción, la mezcla de reacción puede contener también agua de manera opcional. Preferentemente, la mezcla de reacción acuosa no contiene ningún disolvente adicional aparte de agua. Las cantidades de ácido acético, peróxido de hidrógeno y agua en la mezcla de reacción se
45 seleccionan de modo que, tras ajuste de equilibrio, se alcanza el contenido deseado en ácido peroxiacético y peróxido de hidrógeno en el ácido peracético de equilibrio. A tal efecto, el ácido acético y el peróxido de hidrógeno se emplean preferentemente en una proporción molar en el intervalo de 0,5 a 10, de modo especialmente preferente 0,5 a 5.

50 El ácido metanosulfónico se emplea preferentemente en forma pura o en forma de una disolución acuosa, de modo especialmente preferente en forma de una disolución acuosa, que contiene un 1 a un 40 % en peso de agua, para el procedimiento según la invención. En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la

mezcla de reacción se produce mediante mezclado de ácido acético, disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con un contenido de un 25 a un 60 % en peso de peróxido de hidrógeno y ácido metanosulfónico, pudiendo contener el ácido metanosulfónico un 1 a un 40 % en peso de agua.

El orden en el que se añaden ácido acético, peróxido de hidrógeno y ácido metanosulfónico a la mezcla de reacción no es esencial para el procedimiento según la invención. No obstante, preferentemente se dispone ácido acético y se añade con dosificación peróxido de hidrógeno para evitar una formación de mezclas, en las que se pueden producir velocidades de aumento de presión demasiado elevadas debido a una descomposición autoacelerativa. Preferentemente se añade ácido metanosulfónico tras mezclado de ácido acético y peróxido de hidrógeno, o se añade una de las sustancias de empleo ácido acético o disolución de peróxido de hidrógeno. De modo especialmente preferente se añade el ácido metanosulfónico a la disolución de peróxido de hidrógeno.

Para la producción de la mezcla de reacción acuosa, en el procedimiento según la invención se pueden mezclar entre sí ácido acético y disolución acuosa de peróxido de hidrógeno por cargas. Alternativamente, también se pueden mezclar de manera continua ácido acético y disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, a modo de ejemplo a través de un mezclador estático. Para un mezclado continuo se puede emplear el procedimiento descrito en el documento WO 02/26459. Tras el mezclado de ácido acético y disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, la reacción para dar ácido peracético de equilibrio se puede efectuar en cualquier depósito. Ya que el calor de reacción de la transformación es reducido, la reacción se puede efectuar sin refrigeración, e incluso por vía adiabática. En una forma de realización preferente, la reacción se efectúa tras el mezclado en un depósito de almacenaje o depósito de transporte para ácido peracético de equilibrio.

El ácido peracético de equilibrio según la invención obtenible con el procedimiento según la invención comprende ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético, agua y ácido metanosulfónico. En este caso, ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua están en equilibrio químico. El ácido peracético de equilibrio según la invención contiene preferentemente un 2 a un 24 % en peso, de modo especialmente preferente un 3 a un 17 % en peso, y en especial un 4 a un 15 % en peso de ácido peroxiacético.

En una forma de realización preferente, el ácido peracético de equilibrio según la invención contiene un 2 a un 12 % en peso de ácido peroxiacético y un 5 a un 30 % en peso de ácido metanosulfónico, y la proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a ácido peroxiacético se sitúa en el intervalo de 2 a 5. En esta forma de realización, la dilución de ácido peracético de equilibrio a la concentración de aplicación para aplicaciones de desinfección se puede regular mediante la conductividad eléctrica de la disolución diluida.

En otra forma de realización preferente, el ácido peracético de equilibrio según la invención contiene aún hasta un 5 % en peso de uno o varios agentes tensioactivos adicionalmente a ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético, agua y ácido metanosulfónico. Los agentes tensioactivos apropiados para empleo en ácido peracético de equilibrio son conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo por los documentos DE 26 16 049 A1, EP 147 207, WO 93/10088, EP 873 687 y WO 98/37762. Son agentes tensioactivos preferentes agentes tensioactivos aniónicos, como sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquilbenceno, y agentes tensioactivos no iónicos, como alcoxilatos de alcohol graso, alcoxilatos de ácido graso y óxidos de amina terciarios con un resto alquilo de cadena larga. Mediante la adición de agentes tensioactivos se pueden producir ácidos peracéticos de equilibrio, que también se extienden sobre una superficie a desinfectar tras dilución a la concentración de aplicación para aplicaciones de desinfección, y humedecen la misma completamente. De este modo, en el caso de una pulverización de la disolución diluida sobre una superficie se puede asegurar que la superficie se trate completamente con ácido peroxiacético.

El ácido peracético de equilibrio según la invención puede contener adicionalmente uno o varios estabilizadores que estabilizan ácido peroxiacético contra una descomposición catalítica debida a iones de metales pesados. Los estabilizadores apropiados para ácido peroxiacético son conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo por el documento EP 742 206 B1, párrafos [0016] y [0017]. Son estabilizadores preferentes ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dipicolínico y sus sales metálicas alcalinas.

El ácido peracético de equilibrio según la invención puede contener adicionalmente uno o varios compuestos estabilizadores de dureza, que pueden complejar iones calcio y magnesio. Los compuestos estabilizadores de dureza apropiados para ácido peracético de equilibrio son conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo por el documento EP 945 405 B1, párrafo [0005]. Como compuesto estabilizador de dureza se emplea preferentemente un copolímero que contiene grupos carboxilo. Son especialmente preferentes polímeros de la serie (i) polímeros producidos mediante polimerización oxidativa de acroleína o de acroleína y ácido acrílico, (ii) ácido

poliacrílico, (iii) copolímeros de ácido acrílico y otro ácido carboxílico insaturado, en especial ácido maleico, y (iv) ácido polimaleico, situándose el peso molecular medio M_w del polímero en el intervalo de 500 a 25000, en especial 1000 a 15000. En el ácido peracético de equilibrio, los grupos carboxilo del polímero estabilizador de dureza pueden estar transformados parcialmente en grupos percarboxilo.

- 5 En una forma de realización preferente, el ácido peracético de equilibrio según la invención contiene menos de un 1 % en peso de compuestos adicionales aparte de ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético, agua, ácido metanosulfónico, opcionalmente hasta un 5 % en peso de agentes tensioactivos, y opcionalmente hasta un 10 % en peso de polímeros que contienen grupos carboxilo.

Los siguientes ejemplos explican la invención, pero sin limitar el objeto de la invención.

10 Ejemplos

Ejemplos 1 a 5

Velocidad de ajuste de equilibrio para un ácido peracético de equilibrio al 15 % en peso

- 15 Se mantuvo a 20°C una mezcla constituida por un 28,2 % en peso de peróxido de hidrógeno, un 28,4 % en peso de ácido acético, la proporción ponderal de catalizador indicada en la tabla 1 y en el resto agua, y se siguió el aumento del contenido en ácido peroxiacético con el tiempo mediante titración redox, hasta que el contenido en ácido peroxiacético permaneció constante, es decir, hasta que se había alcanzado el equilibrio. A tal efecto se tomaron muestras, se hizo reaccionar el peróxido de hidrógeno contenido en las mismas mediante titración rápida con sulfato de Ce(IV) e indicador de ferroína, inmediatamente a continuación se mezcló con un exceso de yoduro potásico, y el yodo liberado mediante reacción con ácido peroxiacético se titró con tiosulfato e indicador de fuerza.
- 20 la concentración de ácido peroxiacético se valoró según una cinética de pseudoprimer orden. A tal efecto se representó $\ln[(C_G - c)/C_G]$ frente al tiempo de reacción t para los valores de medición de las primeras 8 h, siendo C_G la concentración de ácido peroxiacético en equilibrio y c la concentración de ácido peroxiacético en el momento t . La representación proporciona una recta, a partir de cuya pendiente se calcularon los tiempos t_{88} hasta la consecución de un 88 % de la concentración de equilibrio reunidos en la tabla 1. Esta valoración según una cinética de pseudoprimer orden subestima el tiempo hasta la consecución de un 88 % de la concentración de equilibrio aproximadamente en el factor 1,3.
- 25

Tabla 1

Velocidad de ajuste de equilibrio		
Ejemplo	Catalizador	t_{88} en h
1*	1,0 % en peso de H_2SO_4	18
2*	2,0 % en peso de ácido polifosfórico	16
3	0,5 % en peso de CH_3SO_3H	38
4	1,0 % en peso de CH_3SO_3H	20
5	1,5 % en peso de CH_3SO_3H	14
*no según la invención		

Ejemplo 6

Estabilidad al almacenaje en contacto con acero refinado

- Se hizo reaccionar una mezcla constituida por 1275,5 g de peróxido de hidrógeno al 49,4 % en peso PERSYNTH® 500LC, 1171,2 g de ácido acético, 530,2 g de agua completamente desalinizada, 21,0 g de ácido metanosulfónico, 2,0 g de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y 0,3 g de ácido piridin-2,6-dicarboxílico mediante reposo a temperatura ambiente para dar ácido peracético de equilibrio. El ácido peracético de equilibrio formado contenía un 15,2 % en peso de ácido peroxiacético, un 14,3 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 0,7 % en peso de ácido metanosulfónico. Para este ácido peracético de equilibrio se determinó una temperatura de descomposición autoacelerativa (SADT) de 50°C para un almacenaje en un tanque de acero refinado de 17,5 m³ no aislado con un procedimiento de ensayo UN H.2 para materiales peligrosos de la clase UN 5.2, en un ensayo de almacenaje térmico adiabático en un vaso Dewar esférico de 1 l bajo adición de un cupón metálico decapado.

Ejemplo 7

Estabilidad al almacenaje en el caso de contenido elevado en ácido metanosulfónico

- Para un ácido peracético de equilibrio que contenía un 5,3 % en peso de ácido peroxiacético, un 23,7 % en peso de peróxido de hidrógeno, un 4,8 % en peso de ácido acético, un 15,0 % en peso de ácido metanosulfónico, un 0,04 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, un 0,01 % en peso de ácido piridin-2,6-dicarboxílico y un 51,1 % en peso de agua se determinó una temperatura de descomposición autoacelerativa (SADT) de al menos 60°C para un almacenaje en un recipiente de 50 kg con el procedimiento de ensayo UN H.4 para materiales peligrosos de la clase UN 5.2, en un ensayo de almacenaje térmico isoperibólico a 55°C en un vaso Dewar cilíndrico de 0,5 l.
- Para el mismo ácido peracético de equilibrio se determinó una temperatura de descomposición autoacelerativa (SADT) de 70°C para un almacenaje en un HDPE-IBC de 1 m³ con el procedimiento de ensayo UN H.2 para materiales peligrosos de la clase UN 5.2, en un ensayo de almacenaje superadiabático con 1 l de muestra y dos plaquetas de HDPE de dimensiones 20*60*2 mm en un vaso Dewar esférico de 1 l.
- Para un ácido peracético de equilibrio con la misma composición se llevaron a cabo los ensayos correspondientes a la Sección 20, diagrama de flujo de la Fig. 20.1 de UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, y se obtuvo una clasificación como peróxido orgánico tipo F, es decir, para el ácido peracético de equilibrio entra en consideración un transporte en IBCs o en contenedores cisterna.

Ejemplos 8 a 11

Acción corrosiva de disoluciones diluidas y estabilidad al almacenaje de larga duración

- En el ejemplo 8 se mezclaron 1141,0 g de peróxido de hidrógeno al 49,4 % en peso PERSYNTH® 500LC, 567,6 g de ácido acético, 269,9 g de agua completamente desalinizada, 19,8 g de ácido sulfúrico al 98 % en peso, 1,6 g de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y 0,24 g de ácido piridin-2,6-dicarboxílico, y se hicieron reaccionar los mismos mediante reposo a temperatura ambiente para dar ácido peracético de equilibrio. El ácido peracético de equilibrio formado contenía un 14,5 % en peso de ácido peroxiacético, un 21,4 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 1,0 % en peso de ácido sulfúrico. Se diluyeron 3 partes de ácido peracético de equilibrio con 997 partes de agua completamente desalinizada para dar una disolución de desinfección. La disolución de desinfección obtenida de este modo se almacenó a temperatura ambiente en contacto con un cupón de material (número de material de acero 1.0038 con las dimensiones 60*20*3 mm), que se decapó previamente 1 h a 20°C con ácido clorhídrico inhibido. Después de 24 h, el cupón de material estaba claramente oxidado y la disolución se había teñido de amarillento, el contenido en ácido peroxiacético había descendido a 2 ppm (determinado con tiras de ensayo Merck Reflectoquant®). A partir del descenso de peso del cupón de material se calculó un desgaste de material de 0,4 mm/a. Sin cupón de material, el contenido en ácido peroxiacético se situaba en 380 ppm después de 24 h y en 370 ppm después de 72 h (determinado mediante colorimetría con reactivo de color ABTS).
- En el ejemplo 9 se repitió el ejemplo 8, pero en lugar de ácido sulfúrico se emplearon 28,6 g de ácido metanosulfónico al 70 % en peso Lutropur MSA de la firma BASF, y la cantidad de agua desalinizada se redujo a 261,2 g. El ácido peracético de equilibrio formado contenía un 14,6 % en peso de ácido peroxiacético, un 21,6 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 1,0 % en peso de ácido metanosulfónico. La disolución de desinfección producida mediante dilución no mostraba ninguna coloración en el almacenaje en contacto con el cupón de material, tampoco en el cupón de material era visible ninguna modificación después de 72 h. A partir del descenso de peso

del cupón de material se calculó un desgaste de material de menos de 0,01 mm/a. El contenido en ácido peroxiacético en contacto con el cupon de material se situaba en 380 ppm después de 24 h y en 350 ppm después de 72 h, y en 380 después de 24 h y en 360 ppm después de 72 h sin cupón de material.

5 En el ejemplo 10 se mezclaron 1052,7 g de peróxido de hidrógeno al 49,4 % en peso PERSYNTH® 500LC, 160,1 g de ácido acético, 479,7 g de agua completamente desalinizada, 306,2 g de ácido sulfúrico al 98 % en peso, 1,4 g de ácido 11-hidroxietano-1,1-difosfónico y 0,18 g de ácido piridin-2,6-dicarboxílico, y se hicieron reaccionar los mismos mediante reposo a temperatura ambiente para dar ácido peracético de equilibrio. El ácido peracético de equilibrio formado contenía un 5,0 % en peso de ácido peroxiacético, un 23,7 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 15,0 % en peso de ácido sulfúrico. Se diluyó 1 parte de ácido peracético de equilibrio con 99 partes de agua
10 completamente desalinizada para dar una disolución de desinfección. La disolución de desinfección obtenida de este modo se almacenó en contacto con un cupón de material, como en el ejemplo 8. Ya después de 15 minutos, el cupón de material se había oxidado claramente, la disolución se había teñido de amarillo y era turbia después de 24 h, el contenido en ácido peroxiacético había descendido a 7 ppm (determinado con tiras de ensayo Merck Reflectoquant®). A partir del descenso de peso del cupón de material se calculó un desgaste de material de 8 mm/a.
15 Sin cupón de material, el contenido en ácido peroxiacético se situaba en 370 ppm después de 24 h (determinado mediante colorimetría con reactivo de color ABTS).

En el ejemplo 11 se repitió el ejemplo 10, pero en lugar de ácido sulfúrico se emplearon 428,7 g de ácido metanosulfónico al 70 % en peso Lutropur MSA de la firma BASF, y la cantidad de agua desalinizada se redujo a 357,3 g. El ácido peracético de equilibrio formado contenía un 4,7 % en peso de ácido peroxiacético, un 23,9 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 15,0 % en peso de ácido metanosulfónico. La disolución de desinfección producida mediante dilución no mostraba ninguna coloración o turbidez tras 48 h de almacenaje en contacto con el cupón de material, tampoco en el cupón de material era visible ninguna modificación después de 48 h. A partir del descenso de peso del cupón de material se calculó un desgaste de material de 2,7 mm/a. El contenido en ácido peroxiacético en contacto con el cupon de material se situaba en 270 ppm después de 24 h y en 80 ppm después de 48 h, y en 360 después de 24 h y en 300 ppm después de 48 h sin cupón de material.
20
25

Para los ácidos peracéticos de equilibrio no diluidos se determinó además la estabilidad al almacenaje en el caso de un almacenaje a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo de 86 semanas, extrayéndose muestras respectivamente y determinándose los contenidos en ácido peracético (PES) y peróxido de hidrógeno como en los ejemplos 1 a 5. A partir de los contenidos en ácido peracético (PES) y peróxido de hidrógeno determinados de este modo se calculó el contenido total en oxígeno activo (contenido en AO). Los resultados se reúnen en la tabla 2.
30

Tabla 2

Estabilidad al almacenaje de larga duración				
Ejemplo	Tiempo de almacenaje [semanas]	Contenido en PES [% en peso]	Contenido en H ₂ O ₂ [% en peso]	Contenido en AO [% en peso]
8*	1	14,6	21,6	13,2
	3	14,6	21,6	13,2
	7	14,6	21,6	13,2
	16	14,6	21,6	13,2
	26	14,5	21,4	13,1
	86	12,8	20,2	12,2

Estabilidad al almacenaje de larga duración				
Ejemplo	Tiempo de almacenaje [semanas]	Contenido en PES [% en peso]	Contenido en H ₂ O ₂ [% en peso]	Contenido en AO [% en peso]
9	1	14,6	21,6	13,2
	3	14,6	21,6	13,2
	7	14,6	21,6	13,2
	16	14,6	21,6	13,2
	26	14,5	21,5	13, 2
	86	13,6	20,9	12, 7
10*	1	5,1	23,7	12,2
	3	5,0	23,6	12,1
	7	5,0	23,6	12,1
	16	4,9	2,3	12,0
	26	4,9	23,1	11,9
	86	3,9	21,6	11,0
11	1	4,7	23,9	12,2
	3	4,7	23,9	12,2
	7	4,7	23,9	12,2
	16	4,7	23,8	12,1
	26	4,7	23,9	12,2
	86	4,3	24,0	12,2
* No según la invención				

Los ejemplos muestran que los ácidos peracéticos de equilibrio según la invención presentan una menor corrosividad y una mayor estabilidad al almacenaje que ácidos peracéticos de equilibrio comparables, que contienen ácido sulfúrico en lugar de ácido metanosulfónico.

- 5 Para los ácidos peracéticos de equilibrio obtenidos en los ejemplos 10 y 11 se determinó además la conductividad eléctrica a 25°C sin diluir y tras dilución con agua completamente desalinizada en los factores 10, 100 y 1000 con un conductómetro WTW 340i con electrodo Tetracon 325. Los resultados se reúnen en la tabla 3.

Tabla 3

Conductividad eléctrica		
Ejemplo	10*	11
Conductividad eléctrica en mS/cm:		
Sin dilución	300	200
Diluido 10 veces	65	53
Diluido 100 veces	8,5	5,8
Diluido 1000 veces	1,25	0,74
*No según la invención		

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de ácido peracético de equilibrio mediante reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno en mezcla de reacción acuosa, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de ácido metanosulfónico como catalizador.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de reacción contiene un 0,1 a un 2,0 % en peso de ácido metanosulfónico.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla de reacción no contiene ningún disolvente adicional.
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la mezcla de reacción se produce mediante mezclado de ácido acético, disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con un contenido de un 25 a un 60 % en peso de peróxido de hidrógeno y ácido metanosulfónico, pudiendo contener el ácido metanosulfónico un 1 a un 40 % en peso de agua.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se emplean ácido acético y peróxido de hidrógeno en una proporción molar en el intervalo de 0,5 a 10.
- 15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo hasta que el contenido en ácido peroxiacético ha alcanzado más de un 90 % del contenido presente en equilibrio químico.
- 7.- Empleo de ácido metanosulfónico como catalizador para la producción de ácido peracético de equilibrio a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.
- 20 8.- Ácido peracético de equilibrio que comprende ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua, caracterizado por que contiene ácido metanosulfónico.
- 9.- Ácido peracético de equilibrio según la reivindicación 8, caracterizado por que contiene un 0 a un 5 % en peso de agentes tensioactivos, un 0 a un 10 % en peso de polímeros que contienen grupos carboxilo, y menos de un 1 % en peso de compuestos adicionales.
- 25 10.- Ácido peracético de equilibrio según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que contiene un 3 a un 17 % en peso de ácido peroxiacético.
- 11.- Ácido peroxiacético de equilibrio según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que contiene un 2 a un 12 % en peso de ácido peroxiacético y un 5 a un 30 % en peso de ácido metanosulfónico, y la proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a ácido peroxiacético se sitúa en el intervalo de 2 a 5.