

(11) *Número de Publicação:* PT 94728 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C01B015/037 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1990.07.17	(73) <i>Titular(es):</i>	INTEROX CHEMICALS LTD. 3 BEDFORD SQUARE LONDON WC1B 3RA GB
(30) <i>Prioridade:</i>	1989.11.09 GB 8925376		
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1991.07.05	(72) <i>Inventor(es):</i>	NEIL DAVID FEASEY GB GARETH WILMOT MORRIS GB
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	12/96 1996.12.13	(74) <i>Mandatário(s):</i>	ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

(57) *Resumo:*

ESTABILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE PERÓXIDO
DE HIDROGÉNIO

[Fig.]

MEMÓRIA DESCRITIVA
DA
PATENTE DE INVENÇÃO
No 94 728

NOME: INTEROX CHEMICALS LIMITED

EPÍGRAFE: "Processo de estabilização de soluções concentradas
de peróxido de hidrogênio"

INVENTORES: Neil David Feasey e Gareth Wilmot Morris

Reivindicação do direito de prioridade (ao abrigo do artigo
4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883):

País:	REINO UNIDO
Data:	9 de Novembro de 1989
Nº:	8925376.9



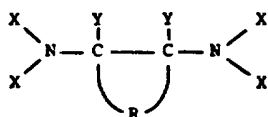
"Processo de estabilização de soluções concentradas de peróxido de hidrogênio"

para que

INTEROX CHEMICALS LIMITED, pretende obter privilégio de invenção em Portugal

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de estabilização de compostos de peroxigênio, por contacto com uma quantidade estabilizante do composto de fórmula geral:



na qual X representa um grupo ácido metilenofosfônico de fórmula $-\text{CH}_2-(\text{-PO}_3\text{H}_2)$ ou um seu sal, R representa um di-radical tetrametileno, opcionalmente substituído por alquilo, que completa um anel ciclo-alifático e, por isso, estabelece os dois grupos NX_2 numa configuração substancialmente fixa, e Y representa um grupo hidrogênio ou alquilo inferior.

De preferência adicionam-se conjuntamente com o estabilizador um ou mais co-estabilizadores, incluindo estanato, fosfatos, ácido hidroxibenzóico, ácido cítrico e nitrato.

O sistema estabilizador possibilita a diluição da solução, mesmo com água municipal.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se ao processo de estabilização de soluções concentradas de peróxido de hidrogênio e, em particular, a um processo no qual um estabilizador quelante de iões é nelas incorporado.

As soluções aquosas concentradas de peróxido de hidrogênio têm o problema de se decomporem durante o armazenamento ou utilização, e têm sido feitas muitas sugestões quanto às possíveis causas dessa decomposição. Estas incluem a aplicação de calor em excesso, a exposição a vários tipos de radiação e o contacto com vários tipos de superfície de recipientes, mas uma das causas mais difundidas é a contaminação da solução peroxídica com certos catalisadores, frequentemente em solução ou como partículas sólidas em contacto com ela. Esses catalisadores são, frequentemente, metais de transição dos quais os predominantes são os metais da primeira linha tais como o ferro, o cobre, o vanádio, o cobalto, o crômio e o níquel.

Tem havido muitas propostas para a estabilização de soluções de peróxido de hidrogênio, o que aqui significa reduzir a velocidade de decomposição do peróxido. O peróxido de hidrogênio é, normalmente, transportado e armazenado na forma de soluções concentradas de modo a minimizar o custo de transporte e armazenamento de mais água do que a necessária. A alta concentração do peróxido de hidrogênio, um oxidante muito utilizado, e a probabilidade da solução ser armazenada durante um tempo considerável, antes de ser usada, impõe um conjunto particular de requisitos para um processo de estabilização. Em particular, é desejável que o estabilizador seja eficaz sob condições ácidas e seja resistente à oxidação in situ, retendo, desse modo, a sua eficácia durante o armazenamento prolongado. Em segundo lugar, como é frequentemente desejável utilizar o peróxido a uma concentração menor do que aquela a que é transportado, a capacidade de diluição da solução tem, frequentemente, uma certa importância.

Tradicionalmente, as soluções concentradas têm sido obti-

- 3 -

das destilando soluções mais diluídas, e estabilizadas por incorporação de pequenas quantidades de estabilizadores inorgânicos e, em particular, pirofosfato e/ou silicatos. Mais recentemente, tem sido sugerido o uso de compostos orgânicos quelantes incluindo, especialmente, certas classes de ácidos carboxílicos orgânicos e ácidos fosfônicos orgânicos. Tais quelatos têm tido sucesso, até certo ponto, na estabilização de uma gama de soluções de peróxido de hidrogênio, incluindo soluções concentradas, mas o objectivo continua a ser produzir sistemas de estabilização ainda mais eficazes.

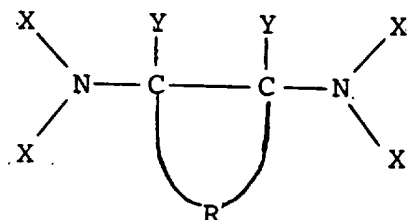
Para muitos fins, dois dos estabilizadores por quelação mais convenientes, que ganharam popularidade nos últimos anos, são o ácido 1,1,1-hidroxietilenodifosfônico (aqui abreviado para HEDP) e o ácido etilenodiaminatetrametilenofosfônico ou os seus sais de sódio ou potássio, aqui abreviado para EDTMP. Dois outros estabilizadores afins que também têm sido utilizados comercialmente de modo semelhante, são o ácido/sais nitrilo-trimetilenofosfônico (NTMP) e o ácido/sais dietilenotriaminapentametilenofosfônico (DTPMP). O uso destes estabilizadores como estabilizadores únicos, ou em conjunção com outros compostos foi descrito num grande número de patentes publicadas incluindo USP 3122417 (Henkel), USP 3234140 (Monsanto), USP 3383174 (FMC), USP 3387939 (Du Pont), USP 3542918 (Therachemie Chemisch Therapeutische), USP 3701825 (FMC), USP 3740187 (Monsanto) USP 3860391 (Benckiser-Knapsak), USP 3865435 (Kennecott Copper), USP 3903244 (FMC), USP 4059678 (FMC), USP 4070442 (du Pont), USP 4239643 (Monsanto), USP 4210565 (Oxysynthese), USP 4304762 (Unilever), e USP 4347149, 4497725 e 4525291 (todas da Interlox Chemicals).

É um objectivo do presente invento proporcionar um estabilizador para soluções concentradas de peróxido de hidrogênio que seja um estabilizador mais eficaz, pelo menos sob certas condições, do que os estabilizadores de ácidos fosfônicos orgânicos que foram aqui, anteriormente, identificados.

A incorporação de uma larga gama de compostos de ácido fosfônico em soluções alcalinas diluídas de peróxido de hidrogênio, usa-

das para o branqueamento de material fibroso celulósico, tem sido sugerida nalgumas das especificações precedentes, e em considerável detalhe por Ciba-Geigy AG em EP-A-0 210952, incluindo um certo número de compostos nos quais grupos ácido aminometilenofosfónico são dependentes de um nucleo carbocíclico. No entanto, nenhum dos compostos carbocíclicos substituídos é utilizado nos Exemplos, daí que a especificação não proporcione bases para afirmar que algum destes compostos tenha propriedades estabilizadoras superiores às dos compostos que foram exemplificadas, permite apenas um conhecimento para seleccionar um composto não exemplificado para melhorar a estabilidade e/ou a capacidade de diluição das soluções ácidas concentradas de peróxido de hidrogénio.

De acordo com um aspecto do presente invento é proporcionado um processo para a estabilização de soluções aquosas concentradas de peróxido de hidrogénio contra a decomposição, no qual o composto de peroxigénio é posto em contacto com uma quantidade eficaz de um estabilizador caracterizado por ter a fórmula geral:



na qual X representa um grupo ácido metilenofosfónico de fórmula $-\text{CH}_2-(\text{-PO}_3\text{H}_2)$ ou um seu sal, R representa um di-radical tetrametileno, opcionalmente substituído por alquilo, que completa um anel ciclo-alifático e, por isso, estabelece os dois grupos NX_2 numa configuração substancialmente fixa e Y representa um grupo hidrogénio ou alquilo inferior.

Reconhecer-se-á que os estabilizadores do invento são, particularmente, caracterizados pelo facto de os dois substituintes azoto estarem ligados rigidamente, devido aos dois átomos de carbono intervenientes, normalmente presentes como grupos CH, fazerem parte de um núcleo alifático. Assim, a rotação dos dois extremos da molécula em torno do eixo carbono-carbono não pode ocorrer, numa exten-

são significativa, à temperatura de armazenamento dos compostos de peroxigênio. Apesar de, evidentemente, a rotação de cada grupo ácido aminodimetileno-fosfônico em torno do eixo azoto - átomo de carbono nuclear ainda ser possível, assim como o é a rotação de cada grupo ácido metileno-fosfônico em torno do eixo azoto-carbono metilênico, reconhecer-se-á que a extensão do movimento dos grupos ácido fosfônico um relativamente ao outro é muito reduzida. Desse modo, os estabilizadores do invento diferem dos estabilizadores mais próximos, disponíveis comercialmente, da arte anterior, nomeadamente o EDTMP. Consequentemente, pode ser teorizado que qualquer melhoramento da estabilização demonstrado pelos estabilizadores do invento, pode ser atribuído à restrição da rotação da molécula em torno do eixo carbono-carbono, anteriormente mencionado, mas para evitar dúvidas, compreender-se-á que o invento não depende da exactidão de qualquer teoria ou dedução no que respeita à sua eficácia.

Os estabilizadores correspondentes nos quais os grupos metileno foram substituídos por um ou mais substituintes alquilo inferior também podem ser utilizados, mas o seu atractivo comercial depende da localização de uma fonte convenientemente barata de material de partida diaminado ou, em alternativa, de um método barato para a sua preparação. Por alquilo inferior significa-se metilo, etilo, propilo ou butilo, incluindo isômeros lineares e não lineares. Similarmente, embora os dois átomos de carbono situados entre os grupos amino sejam, normalmente, grupos CH, o grupo hidrogênio em ambos ou em cada um deles pode ser substituído, de forma idêntica, por um grupo alquilo inferior.

É especialmente adequado utilizar o ácido ciclo-hexano-1,2-bis-aminodimetilfosfônico ou um seu sal solúvel, no qual os grupos amino estejam em posição trans entre si, em comparação com o isômero cis, que pode ser utilizado adicional ou alternativamente, mas menos vantajosamente. Portanto, pode ser particularmente conveniente utilizar um estabilizador no qual predomine o isômero trans, tendo em vista a disponibilidade da ciclo-hexano-1,2-diamina, predominantemente na forma trans, a qual pode ser prontamente substituí-

da por grupos ácido metilfosfônico.

Os compostos de ácido aminometilenofosfônico para a estabilização de peróxido de hidrogênio, de acordo com o presente invento, podem ser produzidos pelos métodos descritos ou empregues para se obterem compostos tais como o EDTMP, com a variação apropriada nos materiais amina de partida. Um tal processo é descrito, por exemplo, na USP 2 599 807 (Bersworth).

Compreender-se-á que o presente invento é baseado na observação da diminuição da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio quando é posto e mantido em contacto com o estabilizador do invento, durante períodos de armazenamento prolongados, e não em qualquer expectativa no que respeita à forma química do estabilizador após armazenamento prolongado. Tendo em atenção as fortes condições de oxidação na composição, é possível que o estabilizador do invento possa interagir com o peróxido de hidrogênio in situ, com consequente alteração na estrutura ou forma do estabilizador. Seria de esperar que qualquer uma destas interações ocorresse de uma forma similar ao modo como os outros compostos de ácido aminofosfônicos como EDTMP ou DTMP podem interagir em tais composições, mas é por si próprio evidente que qualquer uma dessas alterações não diminui, e pode mesmo aumentar, a capacidade dos compostos de aminofosfanato como um estabilizador, de modo que, para evitar qualquer dúvida, os resultados imediatos de tais interações, na medida em que ocorram, estão incluídos no espírito do invento.

Os estabilizadores do invento podem ser utilizados nas formas de ácido ou de sal solúvel, segundo os critérios do utilizador. É, em geral, vantajoso seleccionar materiais que não tenham iões halogeneto residuais ou que tenham apenas um pequeno nível residual, de modo a minimizar ou eliminar o efeito desses iões, dos quais o cloreto é o mais comum, o que pode enfraquecer nalgumas circunstâncias o efeito estabilizador dos estabilizadores ácido fosfônico. Por conseguinte, é preferível seleccionar estabilizadores que tenham sido acidificados com ácidos não halogenetos, como o ácido sulfúrico. Tendo em vista a relativamente pequena quantidade



- 7 -

de estabilizador utilizada, também pode ser utilizado um sal, tal como o sal de sódio, de potássio, de magnésio ou de amônio. Alternativamente, o contra-íão pode ser um catião orgânico adequado.

No contexto do presente invento, a gama de soluções concentradas de peróxido de hidrogénio inclui os graus de peróxido de hidrogénio concentrado que são tipicamente comercializados e transportados em muitas partes do mundo, e estão dentro dos limites de, aproximadamente, 25% p/p até 85% p/p, incluindo, especificamente, graus de cerca de 100 volumes, 35% p/p, 50% p/p, 65-70% p/p e 80-85% p/p. O pH das soluções concentradas situa-se, normalmente, na gama que vai de pH 0 até pH 6 e, em muitos casos, de cerca de pH 2 até 4.

A solução estabilizada pode ser usada numa grande variedade de diferentes tipos de usos, depois de diluição e/ou ajuste de pH, necessários. Tais usos incluem, os usos em soluções fortemente ácidos para tratamento de metais, soluções ácidas ou alcalinas para extracção, separação ou purificação de metais, uso na desinfectação e em soluções alcalinas para uma gama de diferentes processos de branqueamento incluindo branqueamento de algodão ou outros tecidos textéis, papel, pasta de papel, palha, resíduos fabris e nas operações de branqueamento/lavagem domésticas ou para material queratinoso. Soluções contendo o estabilizador do invento são particularmente adequadas para uso em síntese química e podem ser usadas em conjunção com os catalisadores metálicos conhecidos, por exemplo, ferro para formar o reagente de Fenton, mantendo a reactividade não obstante o facto de tais metais serem complexados pelo estabilizador.

A concentração do estabilizador, a utilizar, de modo que ele seja eficaz é, normalmente, muito baixa em comparação com o peso do composto de peroxigénio, mas a quantidade efectivamente presente levará, frequentemente, em conta factores tais como a extensão em que a composição já está ou estará no futuro contaminada, especialmente, com catalisadores conhecidos como sendo capazes de decomporem compostos de peroxigénio, o pH da solução e a extensão



- 8 -

da estabilização necessária no uso. Em muitos casos, e especialmente em condições ácidas, a razão ponderal do composto de peroxigênio para o estabilizador será seleccionada da gama que vai de 140:1 até 70 000:1. É muitas vezes, em alternativa, expressa simplesmente em termos da quantidade de estabilizador na composição de peroxigênio, e isso é, normalmente, de pelo menos 10 ppm p/p e, geralmente não é mais de 5000 ppm, independentemente da concentração do composto de peroxigênio. A quantidade efectivamente presente, tipicamente, utilizada varia consoante os diferentes fins da utilização da composição. Assim, por exemplo, soluções de grau electrónico que tendem a utilizar os ingredientes mais puros contêm, normalmente, 10 a 50 ppm do estabilizador, graus de soluções destinadas a síntese química, tais como epoxidações e oxidações orgânicas controladas contêm, frequentemente, 50 a 1000 ppm do estabilizador, soluções destinadas ao tratamento de lentes de contacto contêm, tipicamente, o estabilizador na região dos 1000 ppm e soluções destinadas ao tratamento de metais, tais como soluções para decapagem de metais ou para polimento contêm frequentemente concentrações elevadas do estabilizador de 1000 a 5000 ppm, para contrariar as concentrações elevadas de catalisadores de metais de transição que essas soluções, eventualmente, contenham.

Compreender-se-á que os estabilizadores do invento podem ser substituídos pelos estabilizadores de ácido fosfónico anteriormente disponíveis tais como HEDP ou EDTMP, essencialmente nas mesmas quantidades, tal como foi descrito para a utilização desses estabilizadores anteriores.

Embora o estabilizador do invento possa ser empregue, se desejado, como único estabilizador, pode, também, ser empregue, vantajosamente, em combinação com as classes dos outros materiais que foram até aqui descritos como estabilizadores para peróxido de hidrogênio. Vantajosamente, sob certas condições, e expresso, tipicamente, em termos gerais quando o estabilizador de fosfonato representa a maior fracção ponderal, o sinergismo entre os estabilizadores é manifesto. Uma tal classe de co-estabilizadores inclui ácidos orgânicos contendo dois ou mais grupos funcionais. Esses grupos podem ser grupos ácido carboxílico ou, alternativamente, um ou mais deles,

- 9 -

podem ser grupos hidroxilo ou amino. Exemplos deste tipo de co-estabilizadores incluem o ácido cítrico e ácidos relacionados, como o ácido glucônico, e compostos aromáticos como o ácido salicílico, o ácido p-hidroxibenzóico e o ácido antranílico.

Uma outra classe de co-estabilizadores inclui fosfatos, termo pelo qual se significa não só o próprio ácido fosfórico e seus sais, mas também as várias espécies condensadas de fosfato incluindo, especialmente, tetrapirofosfatos e hexametafosfatos.

Os co-estabilizadores mencionados atrás demonstram, frequentemente, sinergia quando empregues numa quantidade superior a cerca de 1 parte por parte, em peso, dos estabilizadores do invento, tal como na gama de 1:10 até 1:1 partes de co-estabilizador.

Adicionalmente, os estabilizadores do invento podem ser utilizados com outros estabilizadores convencionais, bem conhecidos, tais como os silicatos solúveis, e em particular os silicatos de magnésio, os estanatos e, particularmente, o estanato de sódio e os estabilizadores de fosfanato comercializados até aqui, como HEDP, EDTMP, NTMP, DTPMP e os correspondentes estabilizadores de ácidos amino-carboxílicos como EDTA e DTPA. Tais estabilizadores adicionais podem ser usados em quantidades segundo o critério do formulador mas, frequentemente, são individualmente seleccionados na gama de 0,1 a 10 partes p/p do estabilizador fosfonato do invento.

Vantajosamente, verificou-se que uma combinação particularmente eficaz de estabilizador que está bem adaptada à diluição com água da rede pública, inclui o CDTMP mais o estanato de sódio, seleccionado, preferivelmente, em concentrações de, respectivamente, 10 a 500 mg/l e 0,5 a 10 mg/l (calculada como Sn).

Adicionalmente, a solução estabilizadora do invento pode, também, incluir um agente tal como o ácido nítrico ou um seu sal solúvel que pode passivar certas superfícies metálicas, como o alumínio, o qual tem sido um material favorecido para armazenar soluções aquosas de peróxido de hidrogénio. Tipicamente, o nitrato pode

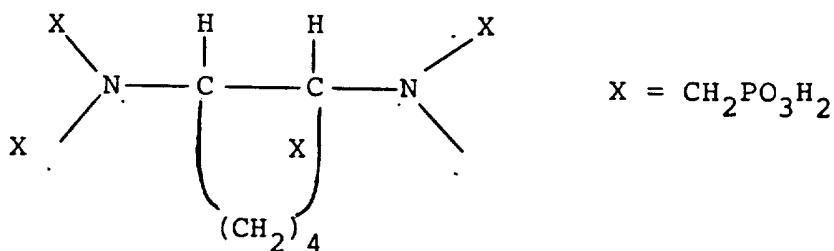


ser utilizado numa razão ponderal duas vezes superior ao peso do estabilizador do invento, ainda que mantendo, ou mesmo aumentando, a estabilidade do peróxido de hidrogênio.

Tendo descrito o invento em termos gerais, serão apresentadas, em seguida, concretizações específicas em maior detalhe apenas através de exemplos.

EXEMPLO 1 e COMPARAÇÃO C2

Neste exemplo é demonstrada a eficiência da estabilização por introdução de um composto amino, CDTMP tendo a fórmula:



o qual é comparado com HEDP.

O teste é realizado por diluição até 70% p/p, com água desionizada, de peróxido de hidrogênio a 85% p/p, não estabilizado, desionizado, introduzindo na solução aquosa ácida o respectivo composto estabilizador até uma concentração de 1000 mg/kg e diluição adicional da solução até à concentração de 35% p/p. Amostras em duplicado, cada uma com 25 ml da solução a 35% p/p foram, então, dopadas com uma mistura de compostos de metal de transição que se sabe serem capazes de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, nomeadamente ferro a uma concentração de $3,45 \times 10^{-3}$ g Fe^{3+} /litro e cobre a uma concentração de $7,85 \times 10^{-4}$ g Cu^{2+} /litro. As amostras foram, então, mantidas durante 3 horas, a 40°C e o volume de gás gerado é medido por um método de deslocamento de água à pressão ambiente (acrescida da pressão extra muito pequena devido à carga de poucos centímetros de água deslocada).

Verificou-se que, sob as condições deste teste, o caudal

médio de escape de gás no Exemplo 1 era só de $6,0 \times 10^{-3}$ ml/min comparado com o caudal médio de escape de gás da comparação HEDP, de $23,2 \times 10^{-3}$ ml/min, sob as mesmas condições de teste. Isto mostra que o estabilizador do invento era marcadamente mais eficaz do que o HEDP. Quando o mesmo peso de EDTMP (etilenodiamina-tetrametileno-fosfonato), um estabilizador de comparação, foi substituído neste teste por CDTMP, o seu caudal médio de libertação de gás foi $8,0 \times 10^{-3}$ ml/min o qual é significativamente pior que os resultados para CDTMP.

EXEMPLO 3 e COMPARAÇÃO 4

Neste exemplo, é demonstrada a eficácia na estabilização de peróxidos por introdução de CDTMP sob as condições seguintes, que simulam o efeito da diluição, no local, do peróxido de hidrogénio concentrado que foi transportado e tipicamente usa o fornecimento local de água que contém contaminantes metálicos.

Foi preparada, do mesmo modo que no Exemplo 1, uma solução de peróxido de hidrogénio a 70% p/p, contendo 1000 mg/l do estabilizador e foi, depois, armazenada à temperatura ambiente, que era cerca de 20 a 25°C durante o dia. Periodicamente, foram preparadas, três amostras, cada uma de 25 ml diluindo extractos até uma concentração de 35% p/p com água desionizada e introduzindo uma mistura de catalisadores de decomposição até às concentrações de, respectivamente:

- $1,2 \times 10^{-4}$ g/litro Al^{3+}
- $1,2 \times 10^{-4}$ g/litro Fe^{3+}
- $2,4 \times 10^{-5}$ g/litro Cu^{2+}
- $1,2 \times 10^{-5}$ g/litro Mn^{2+}
- $6,0 \times 10^{-6}$ g/litro Cr^{6+}

As amostras foram, então, aquecidas até 100°C durante três horas em tubos de ensaio de vidro e foi medida a quantidade de gás

libertado. A eficácia do estabilizador para armazenagem prolongada foi determinada por observação da alteração que houve na extensão da libertação do gás depois de períodos crescentes de armazenamento da solução a 70% p/p.

O caudal médio de libertação do gás das amostras de 25 ml foi de 0,033 ml/min no dia em que o estabilizador foi introduzido na solução a 70% p/p, e depois de, respectivamente, 2 meses, 4 meses e 5 meses de armazenamento os caudais médios foram 0,034, 0,039 e 0,049 ml/min.

Como meio de comparação, na Comparação C4, foi levada a cabo exactamente o mesmo teste usando o mesmo peso de HEDP, em vez de CDTMP e os caudais médios de libertação de gás foram, respectivamente, 0,021 ml/min no dia em que se preparou a solução a 70% p/p e 0,047 ml/min após 2 meses de armazenamento.

A partir dos resultados do Exemplo 3, pode-se ver que o CDTMP é, não só, um estabilizador muito bom ao ser introduzido numa composição de peroxigénio, mas também, que mantém muito bem as suas propriedades estabilizantes durante o armazenamento por períodos prolongados. Consequentemente, pode ser deduzido que mesmo que o CDTMP interactue de algum modo com os outros componentes da solução, o produto resultante também demonstra propriedades estabilizadoras.

Comparando os resultados obtidos no Exemplo 3 com os da Comparação 4, observar-se-á que o estabilizador do invento foi mais eficaz expresso numa base peso/peso para armazenamento prolongado e mais ainda se expresso na base da estabilização conferida por unidade de peso do grupo ácido fosfónico, já que a proporção de ácido fosfónico no HEDP é maior do que no CDTMP.

EXEMPLO 5

Neste exemplo, estabilizaram-se soluções diluídas de peróxido de hidrogénio (3% p/p), aproximadamente, em água biologicamente pura, isto é, adequada para uso na esterilização de lentes de



- 13 -

contacto, por introdução de CDTMP numa concentração de 50 a 1000 ppm. Alguns dos produtos do CDTMP foram tornados ácidos com ácido sulfúrico e alguns com ácido clorídrico. As amostras da solução foram armazenadas à temperatura ambiente em pequenas garrafas de polietileno rolhadas, que permitiriam que a pressão do gás iguale a pressão atmosférica externa. As soluções foram periodicamente testadas relativamente ao oxigénio residual disponível pelo teste padrão, usando iodeto de potássio e permanganato de potássio. Após 9 semanas, dentro dos limites de erro do procedimento do teste, não houve perda manifesta de oxigénio activo de nenhuma das amostras e, de facto, em média, evidenciam um ganho aparente de 1% de oxigénio disponível, uma constatação consistente com a perda mínima de água por evaporação no armazenamento. Este teste mostra, não só, quanto o CDTMP é um estabilizador eficaz, mas também que o estabilizador é um tanto tolerante quanto à presença de iões cloreto que têm sido implicados na decomposição peroxídica em certas condições.

EXEMPLO 6

Neste exemplo, foi introduzido estabilizador CDTMP em soluções de peróxido de hidrogénio a 35% p/p, numa concentração de 20 a 1000 ppm. Concentrações intermédias foram 50, 100, 200 e 500 ppm. As soluções foram armazenadas a 32°C em garrafas de polietileno, a um pH de, aproximadamente, 3, e testadas periodicamente quanto ao conteúdo de oxigénio residual disponível, pelo método padrão KI/KMnO₄. Após 7 semanas de armazenamento, as soluções tinham perdido cerca de 0,1% do oxigénio disponível em 35%, isto é, 0,3%, excepto para a amostra contendo a menor quantidade de CDTMP, 20 ppm, que não mostrou qualquer perda manifesta da concentração do oxigénio disponível. Este exemplo demonstra que mesmo concentrações muito pequenas de estabilizador, 6 partes por 100 000 partes p/p de peróxido de hidrogénio, foram eficazes na estabilização a este pH.



- 14 -

EXEMPLO 7

Neste exemplo foi repetido o procedimento do Exemplo 3, mas substituindo pelo mesmo peso de CDTMP que foi preparado na presença de ácido sulfúrico, e estava assim essencialmente livre de cloreto, o CDTMP que continha níveis residuais de cloreto. Verificou-se que o caudal de libertação de gás foi apenas de 0,021 ml/min para uma amostra de 25 ml, medida no dia em que o estabilizador foi introduzido na solução concentrada de peróxido de hidrogénio. Isto indica que este produto foi ainda mais eficaz como estabilizador que o produto contendo cloreto.

EXEMPLO 8

Neste exemplo, foi seguido o procedimento do Exemplo 1, mas usando em vez de 1000 ppm de estabilizador, respectivamente 500 ppm de CDTMP em 8a, 500 ppm de CDTMP mais 100 ppm de ácido cítrico em 8b e 300 ppm de CDTMP mais 300 ppm de ácido cítrico em 8c. Verificou-se que relativamente a 8a, o caudal de libertação do gás em 8b, foi reduzido por um factor de 1,3 e que, em 8c, foi reduzido por um factor de 2,2. Isto demonstra claramente que o ácido cítrico em tais proporções estava a cooperar, provavelmente sinergicamente, com o CDTMP.

EXEMPLO 9

Neste exemplo, foi seguido o procedimento do Exemplo 1, mas usando, em vez de 1000 ppm de estabilizador, respectivamente, 500 ppm de CDTMP em 9a, 500 ppm de CDTMP mais 100 ppm de ácido p-hidroxibenzóico (PHBA) em 9b, e 400 ppm de CDTMP mais 200 ppm de PHBA em 9c. Verificou-se que, relativamente a 9a, o caudal de libertação do gás em 9b foi reduzido por um factor de 2,0 e que, em 9c, foi reduzido por um factor de 1,3. Isto demonstra claramente que o ácido p-hidroxibenzóico naquelas proporções estava a cooperar, provavelmente sinergicamente, com o CDTMP.

EXEMPLO 10

Neste exemplo, foi seguido o procedimento do Exemplo 1, mas usando, em vez de 1000 ppm de estabilizador, respectivamente 500 ppm de CDTMP em 10a, 500 ppm de CDTMP mais 100 ppm de pirofosfato de sódio em 10b e 300 ppm de CDTMP mais 300 ppm de pirofosfato de sódio em 10c. Verificou-se que, relativamente a 10 a, o caudal de libertação de gás, em 10b, foi reduzido por um factor de 1,6 e que, em 10c, foi reduzido por um factor de 1,3. Isto demonstra claramente que o pirofosfato de sódio naquelas proporções estava a cooperar, provavelmente sinergicamente, com o CDTMP.

EXEMPLO 11

Neste exemplo, foi seguido o procedimento do Exemplo 1, mas usando, em vez de 1000 ppm de estabilizador, respectivamente, 500 ppm de CDTMP em 11a, 500 ppm de CDTMP mais 100 ppm de ácido fosfórico em 11b, e 300 ppm de CDTMP mais 300 ppm de ácido fosfórico em 11c. Verificou-se que, relativamente a 11a, o caudal de libertação de gás em 11b foi reduzido por um factor de 2,7 e que, em 11c, foi reduzido por um factor de 1,8. Isto demonstra claramente que o ácido fosfórico naquelas proporções estava a cooperar, provavelmente sinergicamente, com o CDTMP.

EXEMPLO 12

Neste exemplo, foi seguido o procedimento do Exemplo 1, mas usando em vez de 1000 ppm de estabilizador, respectivamente, 500 ppm de CDTMP em 12a, 500 ppm de CDTMP mais 100 ppm de nitrato de sódio em 12b e 300 ppm de CDTMP mais 300 ppm de nitrato de sódio em 12c. Verificou-se que, relativamente a 12a, o caudal de libertação de gás em 12b foi reduzido por um factor de 1,6 e que em 12c foi reduzido por um factor de 1,3. Isto demonstra claramente que o ácido nítrico, embora não sendo um estabilizador por si só, naquelas proporções estava a cooperar, provavelmente sinergicamente, com o CDTMP.

EXEMPLO 13

Neste exemplo, é demonstrada a eficácia do estabilizador do invento na redução da decomposição do peróxido de hidrogênio na sua diluição com água da rede pública. Em cada ensaio, peróxido de hidrogênio aquoso a 35% p/p, e contendo as quantidades de estabilizador especificadas, é diluído para uma concentração de 6% com água da rede pública de Luton, Inglaterra, e o seu pH é ajustado a pH 2,5. A estabilidade da solução resultante foi determinada aquecendo amostras de 25 ml (em triplicado) até 100°C e medindo o volume de gás libertado na decomposição do peróxido. A quantidade cumulativa média das 3 amostras, após 3 horas, é dada abaixo. O ensaio 13a que não está de acordo com o invento é dado apenas como comparação. Na Tabela, o peso de CDTMP dado é o do ingrediente activo, introduzido na forma de uma solução aquosa a 30% p/p, o peso de pirofosfato de sódio é calculado como PO_4 e o peso do estanato de sódio é calculado como SN.

A TABELA

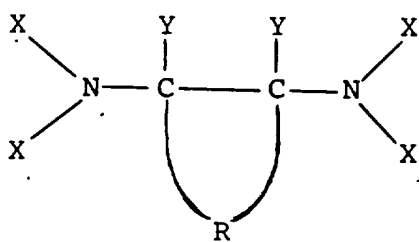
Ensaio Nº	Sistema Estabilizador - mg/l de			gás libertado ml
	CDTMP	Fosfato	Estanato	
13a	-	170	60	4,7
13b	900	170	-	1,2
13c	228	170	-	2,7
13d	30	170	5	1,4

A partir da Tabela pode ver-se que é possível obter um grau de diluição do peróxido de hidrogênio que omite ou reduz substancialmente a concentração de estanato, ainda que mantendo ou melhorando a estabilidade do produto depois da diluição. Pode também ver-se, comparando os ensaios 13b, 13c e 13d, que a adição de apenas 5 mg/l de estanato permite uma extensão de estabilização similar à atingida usando só a trigésima parte da quantidade de CDTMP do ensaio 13b, demonstrando desse modo, a cooperação sinérgica entre os componentes do sistema estabilizador em 13d.

- 17 -

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para a estabilização de uma solução aquosa concentrada de peróxido de hidrogênio, contra a decomposição, caracterizado por compreender promover o contacto do composto de peroxigênio com uma quantidade eficaz de um estabilizador, tendo o estabilizador a fórmula geral:



na qual X representa um grupo ácido metileno-fosfônico de fórmula $-\text{CH}_2-(\text{-PO}_3\text{H}_2)$ ou um seu sal, R representa um di-radical tetrametileno, opcionalmente substituído por alquilo, que completa um anel ciclo-alifático e, por isso estabelece os dois grupos NX_2 numa configuração substancialmente fixa e Y representa um hidrogênio ou um grupo alquilo inferior.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o estabilizador ser ácido ciclo-hexano-1,2-diaminotetrametileno-fosfônico.

3 - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o estabilizador ser introduzido em solução aquosa ácida contendo peróxido de hidrogênio numa razão, ponderal, de estabilizador para percomposto de 1:140 a 1:70 000.

4 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por se empregar o estabilizador em conjugação com um co-estabilizador seleccionado de entre ácidos orgânicos contendo uma pluralidade de grupos funcionais, que podem ser grupos ácidos carboxílicos e/ou sulfônicos ou grupos hidroxilo ou amino.

- 18 -

5 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o co-estabilizador compreender um ácido hidroxicarboxílico alifático ou aromático.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o co-estabilizador ser ácido cítrico ou ácido p-hidroxibenzóico.

7 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o estabilizador ser empregue em conjugação com um co-estabilizador seleccionado de entre fosfatos.

8 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 7, caracterizado por o co-estabilizador ser empregue numa razão ponderal, relativamente ao estabilizador, de até cerca de 1:1

9 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o estabilizador ser empregue em conjugação com nitrato ou estanato ou com ambos.

Lisboa,

17 JUL 1980

Por INTEROX CHEMICALS LIMITED

- O AGENTE OFICIAL -

