

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº Z/P 13.922

254856

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de peróxidos diacíclicos"

=====

Solicitante: CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad canadiense,  
domiciliada en McGill College Avenue, MONTREAL, QUEBEC,  
CANADA.

=====

Este invento se refiere a nuevos peróxidos orgánicos y a su empleo como catalizadores, o iniciadores, para la polimerización de compuestos etilénicamente no saturados, o con enlace etilénico.

5. Es conocido el emplear como catalizadores para la polimerización de compuestos etilénicamente no saturados, que contengan etileno, peróxidos diacíclicos tales como los peróxidos de dibenzoilo y de dilauroilo; se ha comprobado, sin embargo, que estos peróxidos tienen
10. una baja solubilidad, especialmente en hidrocarburos

254856

- 2 -

254856



- disolventes. Por ejemplo, una solución que contenga el 25% en peso de peróxido de dilauroilo en parafina líquida, adecuada para introducirse en un sistema de polimerización de etileno, precisa mantenerse a una temperatura de unos 50° C.; esto puede traducirse en la descomposición parcial del peróxido y el enfriamiento accidental puede dar por resultado el depósito, por cristalización, de peróxido sólido, y el bloqueo o interrupción del sistema de inyección del catalizador. Además, la necesidad de mantener los sistemas de alimentación para las soluciones de catalizador a una temperatura relativamente elevada, resulta a menudo inconveniente. Algunos otros peróxidos diacíclicos que se sabe poseen una elevada actividad catalítica, son insuficientemente solubles en disolventes adecuados, aun a temperaturas elevadas. Las mismas objeciones pueden ponerse a algunos otros compuestos peroxidados conocidos como catalizadores para reacciones de polimerización.

- Constituye pues un objeto de este invento el proporcionar nuevos compuestos que sean catalizadores eficaces para la polimerización de compuestos orgánicos no saturados que contengan el grupo  $>C = \underset{2}{CH}$ . Otro objeto es proporcionar catalizadores de polimerización, especialmente para polimerizar el etileno, dotados de solubilidad perfeccionada en hidrocarburos disolventes.

De acuerdo con este invento, se proporcionan, como nuevas composiciones de materia, peróxidos diacíclicos de la fórmula general



en la que R y R' difieren uno de otro

254856 - 3 -



pero son ambos radicales elegidos del grupo constituido por alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo alquil-sustituido y alquilo cicloalquil sustituido.

Los peróxidos pueden prepararse conveniente-

5. mente oxidando un ácido de la fórmula  $R.CO_2H$  al estado de perácido y haciendo reaccionar éste con el anhídrido de un haluro, especialmente el cloruro, de un ácido de fórmula  $R'.CO_2H$ , en las que  $R$  y  $R'$  tienen los significados antes indicados; el proporcionar este método de preparación es
10. una característica ulterior de este invento. Por ejemplo el peróxido de acetil-lauroilo puede prepararse haciendo reaccionar ácido perlaurico con anhídrido acético o cloruro de acetilo. De acuerdo con otro aspecto de este invento, un procedimiento para la polimerización de un
15. compuesto orgánico no-saturado que contenga el grupo  $>C = CH_2$  comprende el someter el compuesto a las condiciones de polimerización en presencia de una cantidad catalítica de un peróxido diacílico asimétrico de la clase antes descrita. El mencionado compuesto no
20. saturado, puede polimerizarse de este modo en sí mismo o en presencia de por lo menos otro compuesto etilénicamente no-saturado.

- Una característica especial de este invento es el procedimiento para la preparación de polímeros sólidos de etileno, que comprende el someter el etileno a
25. presiones superiores a 500 atmósferas y a temperaturas de  $10^\circ C.$  a  $220^\circ C.$  en presencia de un peróxido diacílico asimétrico, de la clase antes descrita.

- La temperatura a que se lleva a cabo la
30. reacción de polimerización del etileno, está comprendida

254856

- 4 -



- con preferencia entre 100° y 200° C.; la presión preferida es de 1.000 a 2.000 atmósferas para obtener proporciones económicas de reacción. Para cualquier catalizador determinado, la temperatura a que se obtiene la eficacia más elevada, depende de las demás condiciones de reacción, y de si el procedimiento es continuo o por partidas; la temperatura óptima para un proceso continuo, será más elevada que para un proceso intermitente, en igualdad de las demás condiciones. La reacción puede realizarse en presencia de un agente de transferencia en cadena, tal como por ejemplo hidrógeno; de un hidrocarburo saturado, por ejemplo etano, propano o ciclohexano; o de un hidrocarburo clorado, por ejemplo tetracloruro de carbono. Pueden también introducirse en las proximidades de la reacción anti-oxidantes y otros aditivos solubles en el polímero. La elección de la temperatura, presión y reactivos, se rige por el peso molecular y la densidad deseada del producto.

20. Otros compuestos etilénicamente no saturados susceptibles de polimerizarse por el procedimiento de este invento, comprenden el estireno, el cloruro de vinilo, el acetato de vinilo, el metacrilato de metilo y compuestos relacionados.

25. Los peróxidos diacíclicos dotados de las propiedades más útiles como catalizadores de polimerización, especialmente para la polimerización del etileno, son aquellos en los que la suma de los átomos de carbono de los grupos R y R' de la fórmula anterior, es por lo menos 8 sin exceder de 25. Esta clase abarca los compuestos que se ha observado poseen una elevada eficiencia catalítica
- 30.

254856

- 5 -



5. combinada con una mejor solubilidad. Por ejemplo, el peróxido acetil-lauroílico tiene una elevada actividad catalítica y puede introducirse en forma de una solución al 25%, en parafina medicinal, a una temperatura tan reducida como 30° C., en una reacción de polimerización del etileno. Cuando los grupos R y R' son radicales alquílicos, pueden ser radicales de cadena lineal o de cadena ramificada.

10. Los compuestos distintos del peróxido acetil-lauroílico, comprendidos en la clase preferida de los peróxidos diacílicos, comprenden, por ejemplo, el peróxido de isobutiril-lauroilo, el peróxido de 2-etilhexanoil-lauroilo, el peróxido de pivalil-lauroilo, el peróxido de metilciclohexilcarbonil-lauroilo, el peróxido de acetil-caprilo, el peróxido de palmitoil 15. 3,5,5-trimetilhexanoilo y el peróxido de ciclopropilacetil-lauroilo.

20. Los compuestos comprendidos en esta clase varían en cuanto a la temperatura a que presentan la máxima actividad catalítica y comprenden compuestos útiles para catalizar la polimerización del etileno a temperaturas comprendidas entre 10° y 120° C. a que pueden prepararse polímeros lineales de densidad relativamente elevada. Los compuestos varían también en 25. eficiencia a sus temperaturas óptimas, de tal modo que algunos de los catalizadores necesitan emplearse en concentraciones superiores a las de los demás. La proporción óptima de los catalizadores cuando se usan para la polimerización del propileno está, sin embargo, 30. comprendida corrientemente entre 100 y 1.000 partes por



1960

254856 - 6 -

millón de partes de etileno, en peso.

Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1 - A 21,6 g. de ácido perláurico se añadieron

5. a 25° C., 11,2 g. de anhídrido acético.

El ácido se disolvió inmediatamente y al cabo de pocos minutos empezó la cristalización del producto. Después de 3 horas, a 25° C., se añadieron 50 ml. de agua y se separó por filtración el peróxido de acetil-lauroilo.

10. Una recristalización en éter de petróleo proporcionó peróxido de acetil-lauroilo puro, que fundía a 37° C. Su espectro infra-rojo de absorción (solución en pentano) acusó intensas bandas de carbonilo a 1.812 y 1.786  $\text{cm}^{-1}$ .

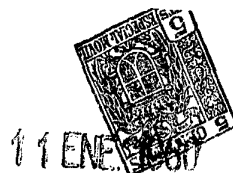
Análisis: Encontrado, C, 65,1%; H, 10,2% ;

15. O activo, 6,1%. Calculado para C H O : C, 65,08%;  
14 26 4  
H, 10,14%; O activo 6,19%.

EJEMPLO 2 - Se disolvieron 10 g. de ácido perláurico y

- 5 g. de cloruro de isobutirilo, en 40 ml. de éter secado al sodio, enfriados a -10° C. y se agitaron a esta temperatura mientras se añadian 3,7 g. de piridina, a gotas, y durante otras 4,5 horas después. La solución etérea se separó del producto sólido y se lavó sucesivamente con agua, ácido clorhídrico N/100, agua, bicarbonato acuoso, agua y se secó sobre sulfato sódico, conservándose en un refrigerador. El espectro infra-rojo de esta solución contenía bandas de absorción a 1.805, 1.779 y 1.741  $\text{cm}^{-1}$ , que indicaban que la solución contenía una mezcla de peróxido acílico y de perácido no alterado. El éter se desprendió por evaporación, y el residuo se disolvió nuevamente en pentano y se liberó de ácido
- 20.
- 25.
- 30.

254856 - 7 -



Por cristalización a  $-30^{\circ}$  y extracción con álcali acuoso. El material purificado acusó una absorción infra-roja en  $1.812$  y  $1.785 \text{ cm}^{-1}$  (peróxido acílico "doublet") y ninguna otra banda en la región de absorción C:O. Análisis:

5. encontrado C, 66,4%; H, 10,6%; O activo, 5,3%; calculado para peróxido isobutiril-lauroílico: C, 67,1%; H, 10,50%; O activo, 5,6%. El peróxido fundía a  $10-12^{\circ}$  C. y se descomponía, con desprendimiento de gas, a  $55-60^{\circ}$  C.

EJEMPLO 3 - Se hicieron reaccionar 10 g. de ácido perláurico,

10. 6,3 g. de cloruro de 2-etilhexanoilo y 3,7 g. de piridina, en 40 ml. de éter secado con sodio a  $-10^{\circ}$  C. de modo análogo al del ejemplo 2. El producto se trabajó y liberó de ácido, de modo similar y produjo un material que acusaba una absorción de luz en la zona infra-roja

15. a  $1.811$  y  $1.785 \text{ cm}^{-1}$  (peróxido acílico "doublet") y ninguna otra banda acusada en la región de absorción C:O. Análisis: encontrado, C, 70,5%; H, 11,7%; O activo 3,9%; calculado para peróxido de 2-etilhexanoil lauroilo, C, 70,2%; H, 11,1%; O activo, 4,7%; el peróxido fundía entre

20.  $-8^{\circ}$  y  $-10^{\circ}$  C. y se descomponía, desprendiendo gas ligeramente a  $55^{\circ}$  C. enérgicamente a  $80^{\circ}$  C.

EJEMPLO 4 - Se hicieron reaccionar 10 g. de ácido

- perláurico, 5,3 g. de cloruro de pivalilo y 3,7 g. de piridina, en 40 ml. de éter secado con sodio, a  $-10^{\circ}$  C. de modo análogo al del ejemplo 2. El producto se trató de modo similar y produjo un material que acusaba una energética absorción de luz en la zona infra-roja, a  $1.809$  y  $1.786 \text{ cm}^{-1}$  (peróxido acílico "doublet") y una débil absorción a  $1.742 \text{ cm}^{-1}$ . Una solución diluida en pentano perdió la mitad de su contenido
- 25.
- 30.

- 8 - 254856



de oxígeno peroxílico, durante 3 días de conservación a 0° C.

- EJEMPLO 5 - Se mezclaron y enfriaron a 15° C., 20 g. de aceite mineral, 50 ml. de agua y 20 g. (0,105 mol.) de ácido peracético (comercial, 40%). Se añadieron con agitación 17 g. (20% de exceso) de carbonato sódico después de lo cual la temperatura descendió a 5° C. y se formó una pasta, a la que se añadieron 16,4 g. (0,1 mol.) de cloruro caprílico y la temperatura se conservó por debajo de 10° durante 1 hora. La temperatura a continuación se dejó elevar a 25° C. durante otra hora, y se separó la capa superior. Después de lavar y secar en sulfato sódico, esta solución se aceite mineral se tituló iodimétricamente a 45% de peróxido de acetyl-caprililo.
5. Al enfriar a 0° C. se depositó por cristalización peróxido puro de acetyl-caprililo (punto de fusión de 3° a 3,5° C.) Este peróxido se comprobó que era completamente miscible con parafina líquida a temperaturas superiores a su punto de fusión, y razonablemente soluble por debajo de él. No era sensible a los choques, y no detonaba al arder.
10. 15. 20.

- EJEMPLO 6 - En un recipiente de 80 c.c. de acero inoxidable para reacción a presión elevada, se colocaron 0,25 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido acetyl-laurílico por 100 ml. de esencia pesada. El recipiente se cerró y se extrajo repetidamente el aire interior con etileno libre de oxígeno. A continuación el recipiente se cargó con etileno libre de oxígeno hasta una presión de 1.400 atmósferas, y se calentó a 100° C.
25. 30. Después de un periodo inicial de inducción, la presión del



- contenido empezó a descender y se elevó nuevamente a 1.400 atmósferas por adición de nueva cantidad de etileno. Cuando el descenso de la presión acumulada fué de 100 atmósferas, se enfrió el recipiente, se dejó escapar la presión y se abrió dicho recipiente. Se comprobó que se habían producido 7,3 g. de un polímero sólido y blanco de etileno.
5. EJEMPLO 7 - En un experimento similar al descrito en el Ejemplo 6, se utilizaron 0.25 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido de isobutiril-lauroilo por 100 ml. de esencia pesada. La presión aplicada fué de 1.400 atmósferas y la temperatura, 70° C. Se produjeron 5,7 g. de polímero de etileno.
10. EJEMPLO 8 - En un experimento análogo al descrito en el Ejemplo 6, se usaron 0,25 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido de 2-etilhexanoil-lauroilo. La presión aplicada fué de 1.400 atmósferas, y la temperatura 60° C. Se obtuvieron 5 g. de polímero de etileno.
15. EJEMPLO 9 - Se introdujeron en un recipiente de acero inoxidable para reacciones a presión elevada, de 80 ml. de capacidad, 0,25 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido de acetyl-caprililo por 100 ml. de esencia pesada. El recipiente se cerró y se extrajo el aire con etileno libre de oxígeno. A continuación, se cargó el recipiente con etileno libre de oxígeno, a una presión de 1.450 atmosferas, se calentó a una temperatura de 100° C., con agitación y se conservó a esta temperatura durante 1 hora; la presión se mantuvo a 1.450 atmósferas, por la repetida adición de nuevas cantidades de etileno.
20. Al final de este periodo, se enfrió el recipiente, se soltó
- 25.
- 30.



- 10 - 254856

la presión y se abrió aquel. Se habían formado 6,7 g. de un polimero sólido y blanco de etileno.

EJEMPLO 10 - Se mezclaron 100 g. de metacrilato de metilo con 4 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido de acetyl caprililo por 100 ml. de esencia pesada, y se calentó a 50° C., en una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 16 horas, la mezcla se había solidificado para formar un polimero vítreo e incoloro.

5.

EJEMPLO 11 - Se mezclaron 100 g. de estireno con 4 ml. de una solución que contenía 5 g. de peróxido de acetyl-caprililo por 100 ml. de esencia pesada, y se calentó a 50° C. en una atmósfera de nitrógeno, durante 16 horas. A continuación la mezcla se vertió en 300 ml. de metanol y el sólido precipitado se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó para obtener 35 g. de poliestireno.

10.

15.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 16 de enero de 1959, nº 1.636, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de peróxidos diacílicos"; caracterizándose por lo siguiente:

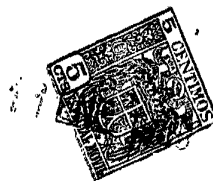
20.

25.

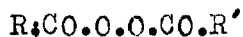
30.

254856

- 11 -



1<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de peróxidos diacíclicos, caracterizado por ser éstos de la fórmula general



5. en la que R y R' se diferencian uno de otro, pero son ambos radicales elegidos del grupo constituido por alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo alquil-sustituido y alquilo cicloalquil-sustituido.

10. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido es el peróxido de acetyl-lauroilo.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido es el peróxido de isobutiril-lauroilo.

15. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido es el peróxido de 2-etil-hexanoil-lauroilo.

20. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido es el peróxido de pivalil-lauroilo.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido es el peróxido de acetyl-caprililo.

25. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por comprender el oxidar un ácido de la fórmula  $R.COOH$  para transformarlo en perácido y el hacer reaccionar éste con el anhídrido o un haluro de un ácido de la fórmula  $R'COOH$ .

30. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de peróxidos diacíclicos, caracterizado por permitir la polimerización

254856

- 12 -



- de un compuesto orgánico no-saturado que contenga el grupo  $\text{>C} = \text{CH}_2$  y por comprender el someter el compuesto a las condiciones de polimerización, en presencia de una cantidad catalítica de un peróxido diacílico no-simétrico,
5. como se especifica en la reivindicación 1ª.
- 9ª.- Procedimiento de obtención de peróxidos diacílicos, caracterizado por permitir la obtención de polímeros sólidos de etileno y por comprender el someter el etileno a una presión superior a 500 atmosferas y
10. a una temperatura comprendida entre 10º y 220º C. en presencia de una cantidad catalítica de un peróxido diacílico no simétrico, según lo especificado en la reivindicación 1ª.
- 10ª.- Procedimiento, según lo especificado
15. en la reivindicación 9ª, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 100º y 200º C.
- 11ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 9ª ó 10ª, caracterizado porque la presión es de 1.000 a 2.000 atmosferas.
20. 12ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 11ª, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un agente de transferencia en cadena.
- 13ª.- Procedimiento, según lo especificado
25. en cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 12ª, caracterizado porque el peróxido diacílico utilizado como catalizador es tal que la suma de los átomos de carbono de los grupos R y R' es por lo menos 8 y no excede de 25.
- 14ª.- Procedimiento, según lo especificado en
30. cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 13ª, caracterizado



porque el peróxido diacílico es el peróxido de acetil-lauroilo.

5. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido diacílico es el peróxido de isobutiril-lauroilo.

10. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido diacílico es el peróxido de 2-etil-hexanoil-lauroilo.

15. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido diacílico es el peróxido de pivalil-lauroilo.

15. 18<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque el peróxido diacílico es el peróxido de acetil-caprililo.

20. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8<sup>a</sup>, o en cualquiera de las reivindicaciones 13<sup>a</sup> a 18<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto orgánico no saturado, es el metacrilato de metilo.

25. 20<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8<sup>a</sup> o en cualquiera de las reivindicaciones 13<sup>a</sup> a 18<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto orgánico no saturado es el estireno.

30. 21<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de peróxidos diacílicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

71 ENE 1960