



PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case Nº Z/P.13.923.

254857

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de ésteres peroxicarbónicos"

Solicitante: CANADIAN INDUSTRIES LIMITED entidad canadiense e
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,
domiciliadas respectivamente en 1253 McGill College Avenue,
MONTREAL, QUEBEC, CANADA e Imperial Chemical House,
Millbank, LONDRES, INGLATERRA.

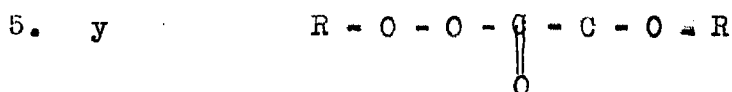
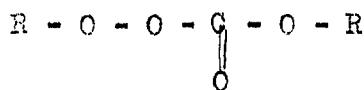
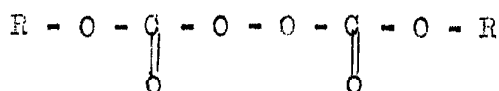
Este invento se refiere a nuevos ésteres peroxicarbónicos, susceptibles de funcionar como catalizadores o iniciadores para la producción de radicales libres, para procedimientos de adición-polimerización.

5. Los ésteres peroxidicarbónicos, monoperoxicarbónicos y diperoxycarbónicos, que tienen respectivamente las fórmulas generales:

254857



- 2 -

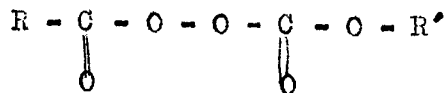


- son conocidos en la técnica y algunos de ellos, especialmente los ésteres peroxidicarbónicos se han empleado como catalizadores para la polimerización de esteres vinilicos y de etileno. Aunque poseen una gran utilidad para este objeto, los ésteres peroxi-dicarbónicos adolecen de ciertas restricciones inherentes a su solubilidad y a su estabilidad térmica específica; son demasiado insolubles en esencias minerales y en hidrocarburos disolventes análogos, para poderlos manejar con seguridad en solución a bajas temperaturas y a temperaturas elevadas, a las que son solubles, es posible que se presente una descomposición perjudicial. Se ha descubierto una nueva clase de ésteres peroxicarbónicos dotados de mejor solubilidad y que, a causa de la inestabilidad no complican los procedimientos de polimerización que catalizan, y que, además, son eficaces para la iniciación de grados útiles de polimerización en determinadas zonas de temperaturas, no accesibles convenientemente por el empleo de catalizadores conocidos, en un proceso técnico.

De acuerdo con este invento se proporcionan nuevas composiciones de materia, ésteres acil-peroxicarbó-

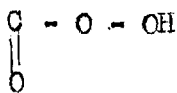


nicos , que tienen la fórmula general



5. en la que R y R' representan radicales elegidos de los residuos hidrocarburos no sustituidos y sustituidos.

Los esteres acil-peroxicarbónicos pueden prepararse haciendo reaccionar un ácido peroxicarbónico de la fórmula general



10. con un haloformiato de la fórmula general $Hal - \underset{\text{O}}{\underset{||}{C}} - OR'$

comunmente el cloroformiato. La reacción, con preferencia, se realiza en presencia de una base, por ejemplo, hidróxido sódico, si la reacción no es preciso que sea anhidra,

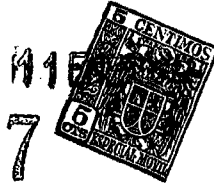
15. o piridina.

De acuerdo con otra característica de este invento, un procedimiento para la producción de polimeros comprende el someter un compuesto que contenga el grupo $>C = \underset{2}{CH}$ a las condiciones de polimerización, en presencia

20. de una cantidad catalítica de un éster peroxicarbónico-acílico, como se describe. Los compuestos que pueden polimerizarse por este procedimiento comprenden: etileno, estireno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y otros ésteres vinílicos y compuestos relacionados. Los ésteres peroxicarbónico-acílicos, son especialmente útiles como catalizadores para la polimerización

25. de etileno.

Los perácidos adecuados para usarse en la obtención de los ésteres de elevada actividad catalítica



- comprenden los ácidos perláurico, perbenzóico, percaprótico, per-3-etilhexanoico y perpivalico. Los cloroformatos apropiados comprenden los cloroformatos de metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, amilo, ciclohexilo y cloroalkilo.
5. Los ésteres peroxycarbónicos de acilo preferidos para emplearse como catalizadores de polimerización del etileno, son aquellos en los que la suma de átomos de carbono contenidos por los grupos R y R' en la fórmula anterior, está comprendida entre 6 y 20. Estos grupos pueden ser
10. grupos hidrocarburoados, no sustituidos, o pueden contener sustituyentes, especialmente halógenos o grupos hidrocarburoados, enlazados a través del oxígeno del éter. Constituyen ésteres especialmente preferidos aquellos en los que R contiene de 6 a 16 átomos de carbono y
15. R' de 1 a 8 átomos de carbono.

- En la polimerización de etileno utilizando como catalizadores ésteres acilperoxycarbónicos, las presiones de polimerización son con preferencia superiores a 500 atmósferas, corrientemente entre 1.000 y 2.000
20. atmósferas. La temperatura de polimerización es superior a 10° C. y, preferentemente, está comprendida entre 50° y 200° C. Para cualquier catalizador determinado, la temperatura a la que se obtiene la mayor eficiencia, depende de las demás condiciones y de si el procedimiento es
25. intermitente o continuo; la temperatura óptima para un procedimiento continuo, será más elevada que la utilizada en un procedimiento intermitente, en igualdad de las demás condiciones. La polimerización, si se desea, puede realizarse en presencia de un medio de reacción
30. inerte, tal como el benceno o el éter de petróleo. Si se

254857 - 5 -



- desea, pueden añadirse al etileno agentes de transformación en cadena, que comprenden, por ejemplo, hidrógeno, etano, propano, ciclohexano y otros hidrocarburos saturados, así como hidrocarburos alifáticos clorados tales como el tetracloruro de carbono. Análogamente, en el ambiente de la reacción pueden introducirse antioxidantes y otros aditivos solubles en el polímero.

- Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno por los ejemplos siguientes que describen la producción de algunos ésteres acilperoxicarbónicos de este invento y su empleo como catalizadores de polimerización.

- EJEMPLO 1 - A una mezcla de 5,4 g. de ácido perlaurico, 2,4 g. de cloroforniato de metilo y 15 ml. de éter anhidro, previamente enfriada a 0° C., se añadieron 2 g. de piridina de tal modo que la temperatura de reacción no excediera de 5° C. Se agregaron otros 25 ml. de éter y la suspensión se agitó durante una hora, se diluyó con agua y se extrajo con éter. El producto sólido bruto se recristalizó tres veces en pentano, por debajo de -25° C., obteniéndose carbonato de lauroilperoximetilo que fundía a 18° C. y se descomponía a 80° C. con desprendimiento de gas. Su espectro de absorción infrarrojo (solución en pentano) acusaba bandas intensas C : O a 1.818 y 1.795 cm^{-1} ; no se encontró absorción a 1.750 ni a 1.706 cm^{-1} , indicándose así la ausencia de ácidos perlaurico y laurico respectivamente. Análisis: encontrado, C, 61,4%; H, 9,4%; O activo 5,6%; calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 61,3%; H, 9,5% O activo, 5,8%.

- En un recipiente de 80 cc. de acero inoxidable y para reacciones a presión elevada, se colocaron 0,25 ml.

254857 - 6 -

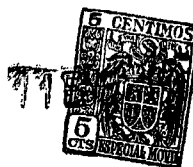


- de una solución que contenía 5 g. de carbonato de lauroil peroxi-metilo por 100 ml. de esencia pesada; el recipiente se cerró y el aire contenido se extrajo repetidamente por medio de etileno libre de oxígeno. El recipiente se
5. cargó a continuación con etileno libre de oxígeno, hasta una presión de 1.400 atmósferas, y se calentó a 80° C. Después de un periodo de inducción inicial, la presión del contenido empezó a descender y se restableció repetidamente a 1.400 atmosferas, por la adición de nuevo etileno.
10. Cuando la caída acumulada de presión fué de 105 atmosferas, se enfrió el recipiente, se soltó la presión y se abrió aquel. Se comprobó que se habían producido 5,9 g. de un polimero de etileno sólido y blanco.

- EJEMPLO 2 - A una solución de 29 g. de
15. perbenzoato sódico en 100 ml. de agua, a 0° C., se le añadieron a gotas, con agitación, 25 g. de cloroformiato de isopropilo; la agitación se continuó durante 1,5 horas y la mezcla se dejó reposar durante la noche a 0° C.
20. El precipitado se disolvió en 50 ml. de cloroformo, y el ácido se eliminó por extracción con solución N/10 de hidróxido sódico. Después de secar sobre sulfato sódico anhidro, la solución clorofórmica se conservó durante 3 días a -12° C. Por filtración se separaron
25. cristales de peróxido de benzilo, y al filtrado se le añadió metanol para precipitar carbonato de benzoil-peroxi-isopropilo, que fundía a 56-58° C. Análisis: encontrado: C, 59,1%; H, 5,4%; O activo, 7%; calculado para
- $$\begin{matrix} C & H & O \\ 14 & 10 & 4 \end{matrix} : C, 58,92\%; H, 5,40\%; O \text{ activo } 7,13\%.$$
30. EJEMPLO 3 - En 7 ml. de éter a 0° C. se

254857

- 7 -



- hicieron reaccionar de un modo análogo al del ejemplo 1, 1,15 g. de cloroformiato de isopropilo, 2 g. de ácido perlaurico y 0,73 g. de piridina. La solución etérea se lavó con agua y se secó, y el producto se
5. aisló por cristalización y filtración a -70° C. El carbonato de lauroilperoxi-isopropilo fundía a unos 10° C. transformándose en un aceite amarillo, y se descomponía de 80 a 85° C. con desprendimiento de gas. Disuelto en pentano, presentaba energías bandas de
10. absorción infra-roja, a 1.815 y 1.787 cm^{-1} ; se observaban bandas débiles a 1.735 y 1.707 cm^{-1} . Análisis: encontrado: C, 64,2%; H, 10,2%; O activo, 3,5%; calculado para
 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5$: C, 63,6%; H, 9,9%; O activo 5,3%. En un experimento de polimerización similar al descrito en el
15. ejemplo 1, se usó 0,25 ml. de una solución que contenía 5% de carbonato de lauroil-peroxi-isopropilo por 100 ml. de pentano. La presión aplicada fué de 1.000 atmósferas y la temperatura, 80° C. Se obtuvieron 5,2 g. de polímero de etileno.
20. EJEMPLO 4 - A una solución de 6,5 g. de ácido perlaurico y 6,2 g. de cloroformiato de 3,5,5-trimetilhexilo, en 50 ml. de éter, se le añadió a gotas, a 0° C. una solución de 2,4 g. de piridina en 10 ml. de éter. La mezcla se agitó durante 3
25. horas en total y se agregaron 20 ml. de agua. La capa etérea se separó y se lavó con ácido y con álcali; después de secar sobre sulfato sódico anhidro, se retiró el disolvente en vacío. El aceite residual se enfrió a -40° C. durante 12 horas y por filtración se separaron cristales
30. de peróxido de lauroilo (0,275 g.). El carbonato de



lauroilperoxi-3,5,5-trimetilhexilo no pudo cristalizarse, pero su espectro de absorción infra-roja en solución en pentano, presentaba bandas a 1.792 y 1.818 cm^{-1} , características de los carbonatos de acilperoxi-alkilos.

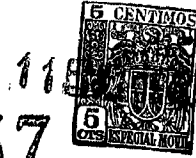
5. En un experimento de polimerización similar al descrito en el ejemplo 1, se utilizó 0,25 ml. de una solución que contenía 5 g. de carbonato de lauroilperoxi-3,5,5-trimetilhexilo, por 100 ml. de esencia pesada. La presión aplicada fué de 1.400 atmósferas, y
10. la temperatura 80° C. Se formaron 5,9 g. de polímero de etileno.

- EJEMPLO 5 - Se mezclaron 100 g. de metacrilato de metilo con 4 ml. de una solución que contenía 5 g. de carbonato de caprililperoxi-isopropilo 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 formando un polímero vítreo e incoloro.

- EJEMPLO 6 - Se mezclaron 100 g. de estireno con 4 ml. de una solución que contenía 5 g. de carbonato de caprililperoxi-isopropilo por 100 ml. de esencia pesada, y se calentó a 50° C. en una atmósfera de nitrógeno, durante 16 horas. A continuación se vertió la mezcla en 300 ml. de metanol y el precipitado sólido se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó para obtener 40 g. de poliestireno.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
30. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 16 de enero de 1959, nº 1.637, acogándose, 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 ésteres peroxicarbónicos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1º.- Procedimiento de obtención de ésteres peroxicarbónicos, caracterizado porque éstos se ajustan a la fórmula



15. en la que R y R' representan radicales elegidos de radicales hidrocarbурados y de radicales hidrocarbурados sustituidos.

20. 2º.- Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque R y R' son radicales hidrocarbурados.

25. 3º.- Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque R y R' se eligen de entre radicales hidrocarbурados halogenados, y radicales hidrocarbурados sustituidos, a través de los átomos de oxígeno del éter, con otros radicales hidrocarbурados.

4º.- Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster es el carbonato de lauroilperoxi-metilo.

30. 5º.- Procedimiento, segun lo especificado en



la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster es el carbonato del benzoilperoxi-isopropilo.

5. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster es el carbonato de lauroilperoxi-isopropilo.

7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster es el carbonato de caprililperoxi-isopropilo.

10. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster es el carbonato de lauroilperoxi-3,5,5-trimetilhexilo.

15. 9ª.- Procedimiento, de obtención de ésteres peroxicarbónicos, caracterizado por permitir la producción de polímeros y por comprender el someter un compuesto que contenga el grupo $\text{>C} = \underset{2}{\text{CH}}$ a las condiciones de polimerización, en presencia de una cantidad catalítica de un éster peroxicarbónico-asílico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª.

20. 10ª.- Procedimiento de obtención de ésteres peroxicarbónicos, caracterizado por permitir la polimerización de etileno y por comprender el someter el etileno a una presión superior a 500 atmósferas y a una temperatura mayor de 10º C. en presencia de una cantidad catalítica de un éster peroxicarbónico, según lo especificado en

25. la reivindicación 1ª.

30. 11ª.- Procedimiento de obtención de ésteres peroxicarbónicos, caracterizado por permitir la polimerización de etileno y por comprender el someter el etileno a una presión superior a 500 atmósferas y a una temperatura mayor de 10º C. en presencia de una cantidad catalítica



de un éster peroxicarbónico según lo especificado en la reivindicación 2ª.

5. 12ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque la suma de los átomos de carbono contenidos en los grupos R y R' de la fórmula del éster peroxicarbónico acílico es de 6 a 20.

10. 13ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12ª, caracterizado porque el radical R contiene de 6 a 16 átomos de carbono y el radical R' de 1 a 8 átomos de carbono.

14ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque el éster peroxicarbónico es el carbonato de lauroilperoxi-metilo.

15. 15ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque el éster peroxicarbónico es el carbonato de benzoilperoxi-isopropilo.

20. 16ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque el éster peroxicarbónico es el carbonato de lauroilperoxi-isopropilo.

17ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque el éster peroxicarbónico es el carbonato de caprililperoxi-isopropilo.

25. 18ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11ª, caracterizado porque el éster peroxicarbónico es el carbonato de lauroilperoxi-3,5,5-trimetilhexilo.

30. 19ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 18ª, caracteri-

- 12 - 254857



zado porque la presión de polimerización es de entre 1.000 y 2.000 atmosferas.

5. 20^º.-- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 10^a a 19^a, caracterizado porque la temperatura de polimerización está comprendida entre 50^º y 200^º C.

10. 21^º.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9^a, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo $>C = CH_2$ es el metacrilato de metilo.

22^º.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9^a, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo $>C = CH_2$ es el estireno.

15. 23^º.-- Procedimiento de obtención de ésteres peroxicarbónicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 ENE 1960

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED

e

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. DOMÍNGUEZ ACEBO Y MODET