



1960 62037

**260357**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE ACUMULACION DE DIENO, ALTAMENTE INSATURADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido, alquienilizar hidrocarburos aromáticos con dienos, particularmente con butadieno, en presencia de catalizadores ácidos, como ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido silicofosfórico, cloruro de cinc, ácido alcan-sulfónico, etc. Al efecto se operaba de modo que se hacía reaccionar con un exceso de benceno el butadieno en forma gaseosa a temperatura moderada. Partiendo de benceno y butadieno se obtenía de esta manera difenilbutano, fenilbutenos, así como "polibutenilcompuestos", si bien no eran identificados los citados en último lugar. El monofenilbuteno

5.

10.

260357

12A



era obtenido, calculado sobre el butadieno aplicado, en rendimiento bueno, mientras que los productos más altamente alquenilados se presentaban en rendimiento menor y en forma de mezclas de carácter, en parte ya resinoso, cuya verificación ulterior se mostraba como difícil; estos productos, por consiguiente, no encontraban ningún interés práctico y no han sido ulteriormente investigados.

No obstante, se ha encontrado ahora que los productos más altamente alquenilados representan interesantes productos intermedios, siempre que en los mismos no estén contenidos en lo posible ningunos butanderivados saturados del benceno o bien del hidrocarburo aromático y que consistan en buten-derivados varias veces substituídos de los hidrocarburos aromáticos correspondientes. Tales hidrocarburos aromáticos altamente substituídos son , dejando aparte si su viscosidad es baja o alta, substancias de partida valiosas para la preparación de compuestos poliepoxicos, por ejemplo mediante epoxidación con ácido peracético. Además, pueden ser transformados por oxidación en polihidroxilcompuestos o ácidos policarboxílicos que a su vez tienen interés como substancias de partida para la preparación de resinas de poliésteres. Finalmente pueden ser transformados por hidrogenación también en productos saturados y forman entonces aceites de viscosidad media o elevada que pueden ser utilizados como aceites de engrase, como líquidos para la transmisión de la presión, etc.

Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que en la transposición conocida de hidrocarburos aromáticos con dienos conjugados, el grado de insaturación, o bien el número de los enlaces dobles por kg en el producto fi-

260557



nal puede ser aumentado muy notablemente, haciendo reaccionar el dieno en gran exceso, es decir de por lo menos 2 moles de dieno por 1 mol del hidrocarburo aromático, y utilizando como catalizador trifluoruro de boro, o bien sus complejos.

5.

Al efecto puede repercutir favorablemente, como es conocido para otras reacciones llevadas a cabo en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, la presencia de reducidas cantidades de agua, como pueden ser disueltas por ejemplo en los componentes reaccionales utilizados (3-800 ppm), o como se pueden sedimentar con empleo de equipos de aparatos refrigerados en la superficie de los mismos.

10.

Los productos de acumulación de dieno altamente insaturados obtenidos de esta manera, o bien sus mezclas, pueden ser transformados entonces de modo conocido por tratamiento con medios epoxidantes en los correspondientes compuestos poliepoxídicos con excelentes propiedades técnicas.

15.

Por lo tanto constituye objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de productos de acumulación de dieno altamente insaturados, caracterizado porque se transpone hidrocarburos aromáticos con dienos conjugados en presencia de trifluoruro de boro, o bien de sus complejos, a una temperatura entre 0° hasta + 30°C, y a cuyo efecto se hace reaccionar por 1 mol del hidrocarburo aromático por lo menos 2 moles del dieno.

20.

Los productos de acumulación de dieno obtenidos pueden ser transformados, eventualmente, por tratamiento con medios epoxidantes en los compuestos poliepoxídicos correspondientes. Los grupos alquénilo enlazados a núcleos aromáticos son transformados en esta epoxidación en grupos epoxialkilo.

30.



260357

1245

Como hidrocarburos aromáticos que pueden servir como sustancias de partida en el procedimiento según la invención, se cita por ejemplo: tolueno, o-, m-, y p-xileno, naftalina, naftalinas alkilsubstituídas, difenilo, difenilmetano, antraceno y particularmente benceno.

Como es natural, pueden ser utilizadas, asimismo, mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos, como benceno bruto, etc.

Como dienos que según la invención pueden ser utilizados como sustancias de partida se indica: 2-metilbutadieno-1,3 (isopreno), piperileno, 2-metilpentadieno-1,3, pentadieno-1,3, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, hexadieno-1,3, 1-cloro-2-metil-butadieno-1,3, 2-cloro-butadieno y particularmente butadieno-1,3.

El dieno es aplicado en gran exceso molar con respecto al hidrocarburo aromático, es decir se hace reaccionar, convenientemente, 2-8 moles, preferentemente 4-6 moles del dieno por cada vez 1 mol del hidrocarburo aromático.

La transposición del dieno con el hidrocarburo aromático es llevada a cabo según la invención, preferentemente, ya sea en presencia del propio trifluoruro de boro, o de trifluoruro de boro en forma de sus complejos como catalizadores. Como compuestos que con  $\text{BF}_3$  son aptos para la formación de complejos se indica: agua, alcoholes, fenoles, cetonas, ácidos carbóxicos, anhídridos carboxílicos, aminas, amidas, sulfuros, éteres, etc. Un catalizador muy bien apropiado es, por ejemplo el compuesto complejo a base de  $\text{BF}_3$  y éter dietílico.

La transposición del dieno con el hidrocarburo aromático puede llevarse a cabo, ya sea añadiendo previamente la



12 46  
260557

cantidad total del dieno, ya sea adicionándola de una vez al hidrocarburo aromático de modo que en la mezcla reaccional durante toda la duración de la reacción está presente el

exceso necesario del dieno; pero también se puede añadir

5. a presión con el mismo resultado el dieno por porciones, o continuamente. Con empleo de dienos de punto de ebullición bajo, como butadieno, se opera ventajosamente en un sistema cerrado, o bien en autoclave, y eso convenientemente a temperaturas medioradas hasta bajas, particularmente en el intervalo de temperaturas entre  $0^{\circ}$  y  $+30^{\circ}$ , eventualmente se puede utilizar simultáneamente un diluyente, como éter de petróleo. Convenientemente son seleccionadas cantidades del catalizador y temperatura reaccional de tal manera que el transcurso exotérmico de la reacción quede bien controlable. Esto es el caso generalmente, si la temperatura interior en el espacio reaccional está
10. situada sólo por pocos grados Celsius, a lo sumo  $5 - 10^{\circ}\text{C}$ , encima de la temperatura exterior.
- 15.

La elaboración ulterior de la masa reaccional tiene lugar, convenientemente, después de que la cantidad deseada del butadieno, o bien del dieno, haya quedado acumulada y que la viscosidad del producto reaccional aun no está demasiado alta.

20. Para esta finalidad el catalizador es inactivado por separación o destrucción, como por ejemplo mediante adición de sustancias alcalinas. Las sales formadas en la neutralización del catalizador son eliminadas por lavado; entonces el producto, mezclado convenientemente con un diluyente es deshidratado y liberado
25. mediante destilación del diluyente. También se puede transformar el trifluoruro de boro en complejos insolubles, como por ejemplo el complejo de  $\text{BF}_3$ -amoníaco, y separar por filtración.

30. Con empleo de por ejemplo 6 moles de butadieno por mol de ben-



260357

ceno es obtenido, según la variación de las demás condiciones reaccionales, un producto amarillo claro hasta claro como agua, turbio hasta claro como el agua, de viscosidad media hasta alta, que en virtud de su difícil fluidez probablemente contiene más que un núcleo bencénico por molécula y en virtud de los enlaces dobles de C=C no aromáticos que se pueden comprobar por análisis, contiene varios grupos butenilo por molécula.

5.

Las mezclas no descompuestas de los productos de acumulación de dieno insaturados pueden ser epoxidadas directamente, o se puede en caso deseado, descomponer las mezclas, primero, por ejemplo mediante destilación fraccionada en fracciones individuales que entonces son sometidas separadamente a la epoxidación. El proceder citado en último lugar es preferible por regla general, ya que de este modo se obtiene epoxirresinas que con respecto a su aptitud para finalidades de aplicación específicas están diferenciadas de modo deseado entre sí.

10.

La epoxidación de los productos de acumulación de dieno insaturados obtenidos según la invención puede ser llevada a cabo con arreglo a métodos conocidos, por ejemplo con ayuda de peróxido de oxígeno, convenientemente en presencia de ácidos orgánicos, como ácido fórmico, mediante perácidos orgánicos, como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido permonoftálico, etc. Se lleva a cabo la epoxidación, convenientemente, en presencia de disolventes, como cloroformo, éter etílico, cloruro de metileno, benceno, acetato de etilo, y a temperaturas entre -20 y +100°C, ventajosamente entre 10° y 60°C. Al operar con soluciones acuosas de medios epoxidantes además, no debería la fracción de agua en la mezcla reaccional, convenientemen-

15.

20.

25.

30.



260357

te, exceder de un 25%, para evitar una hidrólisis de los grupos epoxi formados que va demasiado lejos.

En los ejemplos siguientes, las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1.

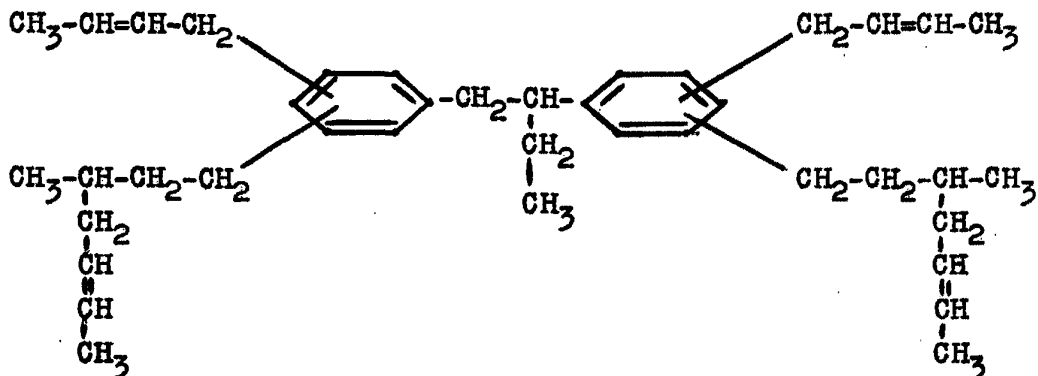
10. En una autoclave de 1,5 litros, esmaltada, provista de camisa de refrigeración, enfriada a  $-10^{\circ}$ , son cargados 117 g de éter de petróleo (punto de ebullición  $50-70^{\circ}$ ), 16 g de dietileterato de trifluoruro de boro (48% contenido de  $\text{BF}_3$ ), 117 g de benceno (1.1/2 moles) y 486 g de butadieno líquido (9 moles) que ha sido enfriado a unos  $-10^{\circ}$ , y la autoclave es cerrada inmediatamente. Bajo agitación y relleno de la camisa de refrigeración con agua de alrededor de  $17^{\circ}\text{C}$  se hace subir la temperatura interior dentro de
15. aproximadamente 40 minutos a  $18^{\circ}$ , a cuyo efecto se origina en la autoclave una sobrepresión de aproximadamente 1,15 atmósferas. Dentro de media hora ulterior se hace subir la temperatura exterior a aproximadamente  $20^{\circ}$ , en tanto que la temperatura interior ascienda paulatinamente
20. a  $27 - 29^{\circ}$ . Al cabo de unas 2 horas empieza a bajar la presión y después de más o menos 7 horas de tiempo reaccional la sobrepresión es aun sólo de aproximadamente 0,1 atmósfera. La composición inicial entonces es descargada, diluída con 400 cc de éter de petróleo, sacudida 3
25. veces con cada vez 200 cc de agua, y después de cautelosa separación del agua de lavado, con 100 cc de metanol que contiene disueltos 9,5 g de KOH, bien sacudida para decomponer trifluoruro de boro aun presente. Entonces son adicionados 100 cc de agua y se mezcla bien. Después de
30. haber estado en reposo es separada la capa inferior con-



260357

- sistente en metanol y agua, así como en los productos de neutralización del trifluoruro de boro. La capa superior que contiene el producto reaccional de benceno y butadieno, es sacudida tres veces con cada vez 200 cc de agua, ligeramente acidulada con 2 cc de ácido acético glacial, y finalmente lavada con cada vez 200 cc de agua hasta reacción neutra, lo cual ocurre después de sacudir 2 a 4 veces. Después de cuidadosa separación del resto de agua de lavado es secado con 50 g de sulfato de Na anhidro. La solución del producto reaccional es filtrada con un poco de materia auxiliar de filtración (por ejemplo kieselgur bajo la denominación de marca "HYFLO") y el éter de petróleo es separado por destilación al vacío débil a 70-95°. Se obtiene un rendimiento de 432 g de producto bruto (A) en forma de un jarabe de viscosidad media, casi claro como el agua. El análisis cuantitativo de este producto bruto (A), mediante reducción con carbón de paladio, enseña que por término medio están presentes 8,2 enlaces dobles por kg.

- Bajo la suposición de que esté presente por ejemplo un producto con dos núcleos bencénicos en la molécula, podría estar presente como producto principal probable, por ejemplo una mezcla de isómeros de la fórmula estructural siguiente



260357



5. Un producto de esta naturaleza presenta 4 enlaces dobles de C=C por mol, con un peso molecular de 534. El valor teórico calculado a base de ello, de 7,5 enlaces dobles por kg, queda bastante cerca al valor encontrado para el producto bruto (A).

10. El producto bruto (A) antes preparado que por kg contiene 8,2 enlaces dobles puede ser epoxidado como sigue: El producto de butenilación bruto (A) es recogido con 4 veces la cantidad de benceno o de cloroformo de modo que se obtiene una solución al 20%. Entonces es añadido a gotas bajo enfriamiento y buena agitación a 25-30° ácido peracético en forma de una solución al 42,5% o 33,1% a cuyo efecto se aplica, por equivalente de enlace doble del producto, 1,3 moles del ácido peracético. Se agita durante tanto tiempo hasta que quede consumido 1 mol de ácido peracético, a cuyo efecto el punto final es determinado mediante titulación del ácido peracético aun no transpuesto. Entonces es bien sacudida toda la mezcla 3 veces con agua, con solución de sosa saturada, hasta reacción alcalina, y otra vez bien con agua. Las fracciones acuosas individuales son bien extraídas con el disolvente utilizado, es decir benceno o cloroformo. Las soluciones reunidas son secadas sobre sulfato sódico y evaporadas al vacío. Se obtiene como residuo una resina con un contenido epoxídico de 3,95 equivalentes epoxídicos por kg.

20. La resina epoxídica obtenida es mezclada con 0,85 moles de anhídrido ftálico por equivalente de grupos epoxídicos a aproximadamente 120°. Entonces la mezcla es endurecida en un molde de aluminio (40 x 10 x 140 mm) durante 6 horas a 120° y seguidamente durante 15 horas a 160°. Se obtiene una pieza de colada que presenta un punto Martens (DIN) de 72° y una resis-

25.

30.



26357

tencia a la flexión por impacto de 5,42 cmkg/cm<sup>2</sup>.

E J E M P L O 2.

De modo análogo como está descrito en el ejemplo 1 son cargados en la autoclave enfriada 184 g de tolueno (2 moles), 184 g de éter de petróleo, 21 g de dietileterato de trifluoruro de boro y 432 g de butadieno (8 moles). Entonces se ajusta la temperatura exterior (camisa de refrigeración) a 10-15°, dejándola subir dentro de dos horas por ejemplo a 21°, a cuyo efecto la temperatura interior sube rápidamente en virtud de la reacción exotérmica más allá de la temperatura exterior, subiendo por ejemplo al cabo de 2 horas a 23°C con una sobrepresión máxima de 1,40 atmósferas. Entonces se mantiene la temperatura exterior durante 10 horas a unos 18°, mientras que la temperatura interior queda a 23° y la sobrepresión baja a unos 0,75 atmósferas. Entonces se hace ascender la temperatura exterior a unos 25°, manteniendo aun durante aproximadamente 3 horas a 25°; la terminación de la reacción a 25-27° de temperatura interior se aprecia por el descenso de presión a 0,1 ats.efs.

La composición inicial descargada entonces es diluida con 200 cc de éter de petróleo y lavada 4 veces con cada vez 200 cc de agua. Después de la separación del agua de lavado la capa superior orgánica es sacudida, primero, con 150 cc de metanol que contiene 12 g de KOH técnicamente pura, y entonces con 150 cc de agua, desechando cada vez la capa inferior. Después de lavado repetido otra vez, 4 veces con cada vez 200 cc de agua, la capa orgánica presenta reacción prácticamente neutra. Entonces es deshidratada con 50 g de sulfato sódico anhidro, filtrada, siendo separada por filtración al vacío de aproximadamente columna de Hg de 40 mm a unos 100°

12 AGO

26 1357

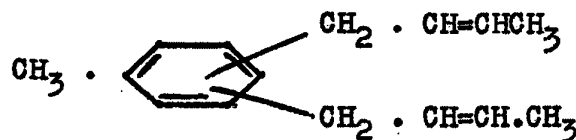


la cantidad principal del disolvente. Después de separados por destilación los últimos restos del éter de petróleo a 120° de temperatura del baño de aceite y un vacío de 40 mm de Hg se obtiene 527 g de producto bruto (B). La análisis cuantitativa de una prueba de este producto (B) mediante reducción con carbón de paladio e hidrógeno da un contenido de 8,13 enlaces dobles por kg. 515 g del producto bruto son sometidos a la destilación al alto vacío a columna de Hg de 0,1 a 0,2 mm.

Al efecto son obtenidas las fracciones siguientes:

10. hasta 70°: Destilado de cabeza (resto del disolvente) de 6 g
- hasta 150°: Primera fracción de 135 g con 8,56 enlaces dobles por kg.
- hasta 200°: Segunda fracción de 71 g con 9,02 enlaces dobles por kg
- encima de 200°: residuo de 288 g con 7,0 enlaces dobles por kg.

15. Las fracciones primera y segunda representan líquidos de baja viscosidad de intenso poder refringente, transparentes claros como el agua. Aparte de reducidas mezclas de monobuteniltolueno éstas fracciones consisten probablemente en lo principal de toluenos de dibutenilo isómeros de fórmula



20. Estos isómeros presentan 2 enlaces dobles por mol con un peso molecular de 200,1. El valor teórico calculado a base de ello de 10 enlaces dobles por kg, por consiguiente, queda situado bastante cerca a los valores encontrados para las fracciones primera y segunda. El residuo presenta un producto siruposo, algo amarillento y algo turbio, con un contenido de

12 460



260357

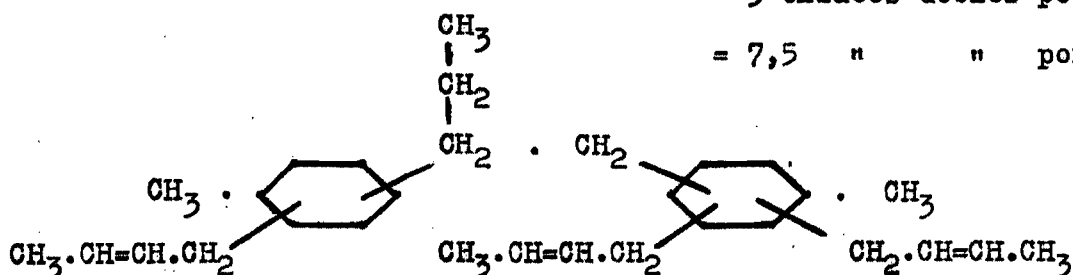
7,0 enlaces dobles por kg. Suponiendo que esté presente por ejemplo una mezcla de productos isómeros que contienen en la molécula dos núcleos de tolueno, podría estar presente como producto principal por ejemplo una mezcla de isómeros de la siguiente fórmula estructural:

5.

$$MG = 400,2$$

3 enlaces dobles por mol

$$= 7,5 \quad " \quad " \quad \text{por kg}$$



Tal producto presenta 3 enlaces dobles por mol con un peso molecular de 400,2. El valor teórico, calculado a base de ello de 7,5 enlaces dobles por kg queda bastante cerca del valor encontrado para el residuo.

10.

El producto bruto (B) antes preparado puede ser epoxidado como sigue:

980 g del producto bruto (B) antes preparado que contiene por kg 8,1 enlaces dobles, es recogido en 2800 g de benceno y calentado, con adición de 200 g de ácido fórmico al 85% y 350 g de sulfato sódico, en un matraz con agitador

15.

bajo buena agitación, a 28°C. Entonces se añade a gotas en el transcurso de 2½ a 3 horas 426 g de peróxido de hidrógeno al 83%, a cuyo efecto se mantiene la temperatura reaccional bajo

20.

ligero enfriamiento a 28-30°. Entonces se deja reaccionar posteriormente aun a la misma temperatura bajo agitación durante 7-8 horas.

Entonces la capa acuosa inferior es separada en el



1246  
260357

- embudo separador de la capa superior, orgánica, clara, y esta última es agitada durante la noche a temperatura ambiente con 300 g de sosa. Entonces el ácido fórmico está neutralizado y se separa por filtración de la sosa y del sulfato de Na. La solución clara obtenida, primero es evaporada al vacío de trompa de agua y de esta manera es recuperada la cantidad principal del benceno; el residuo es aun liberado, al alto vacío de aproximadamente 0,4 mm de Hg, en aproximadamente 2 horas, a 95°, de las últimas fracciones volátiles. Se obtiene
5. 1036 g de epoxirresina que contiene 3,9 equivalentes epoxídicos/kg. Esta puede ser transformada de modo análogo al descrito en el ejemplo 1, por endurecimiento, en una resina infusible con buenas propiedades mecánicas.

E J E M P L O 3.

15. En una caldera con agitador de 50 litros de acero V2A, son incorporados a temperatura ambiente 9,2 kg de tolueno, 9,2 kg de éter de petróleo del punto de ebullición 50-70°, y 1,05 kg de etileterato de trifluoruro de boro con un contenido de 48,5% de BF<sub>3</sub> bajo agitación (70 r.p.m). Entonces se introduce
20. bajo presión en el transcurso de unas 10 horas 21,6 kg de butadieno en porciones de 1-3 kg, a cuyo efecto la sobrepresión de primero 0,5 atmósferas va subiendo a una sobrepresión máxima de 2,2 atmósferas. La reacción ligeramente exotérmica, al efecto, hace subir la temperatura a 23-20°, donde queda mantenida constante mediante enfriamiento. Al cabo de ulteriores
25. 15 horas la sobrepresión ha bajado a alrededor de 0 atmósferas. La caldera reaccional entonces es enfriada a unos 15° y el butadieno excesivo es separado por destilación. La solución reaccional remanente es amasada con una solución de 8 kg de metanol,
30. 8 kg de agua y 1,3 kg de lejía de sosa concentrada (aproxima-

12 A



260357

- damente al 30%); entonces se adiciona posteriormente otra vez 100 ml de lejía de sosa concentrada (al 30%) y 1 litro de agua hasta que la reacción es débilmente básica (papel amarillo brillante vira a rojo anaranjado). Después de efectuada la separación de capas, la capa inferior de agua-metanol es separada, y la solución reaccional es lavada aun 2 veces con cada vez 12 litros de agua, a cuyo efecto cada vez es bien agitado durante 10 minutos, dejando seguidamente sedimentarse otra vez.
5. La solución reaccional entonces es secada con 3 kg de sulfato de Na anhidro, y finalmente elaborada ulteriormente con el mismo volumen de alcohol metílico. Al efecto se produce la separación en dos capas. La capa inferior insoluble en metanol contiene una mezcla de productos de butenilación isómeros que contiene en la molécula dos núcleos de tolueno. La capa superior contiene los monobutenil- y dibuteniltoluenos solubles en metanol.
- 10.
- 15.

Después de separado por destilación el metanol y el éter de petróleo de las capas inferior y superior, son obtenidas las dos fracciones principales:

20. I. Fracción soluble en metanol de 1,74 kg, conteniendo 8,2 enlaces dobles/kg;
- II. Fracción insoluble en metanol de 14,61 kg, conteniendo 7,5 enlaces dobles/kg.

25. La fracción I soluble en metanol consiste en lo principal -como enseña el fraccionamiento ulterior mediante destilación- en una mezcla de aproximadamente partes iguales de monobutenil-tolueno (teóricos: 6,76 equivalentes epoxídicos/kg) y di-butenil-tolueno (teóricos: 10 equivalentes epoxídicos/kg).

La fracción II, insoluble en metanol, consiste probablemente en lo principal en un producto de acumulación de bu-



260357

tadieno que contiene 2 núcleos de tolilo con la estructura química probable indicada al final del ejemplo.2.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

10. Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 76 917, del 13.8.59 y 6847/60, del 16.6.60, existiendo en ambas unidad de invención:
15. 1. Procedimiento para la preparación de productos de acumulación de dieno, altamente insaturados, caracterizado porque se transpone hidrocarburos aromáticos con dienos conjugados en presencia de trifluoruro de boro, o bien de sus complejos, como catalizador, haciendo reaccionar al efecto con 1 mol del hidrocarburo aromático, por lo menos dos moles del dieno.
20. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone 1 mol de hidrocarburo aromático con 4-6 moles del dieno conjugado.
25. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición del hi-



260357

drocarburo aromático con el dieno conjugado a una temperatura entre 0° y +30°C.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición del hidrocarburo aromático con el dieno conjugado en presencia de di-
5. tileterato de trifluoruro de boro.
5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza butadieno como dieno conjugado.
6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se hace reaccionar por lo menos 2 moles, preferentemente 4 a 6 moles de butadieno con 1 mol de benceno o tolueno.
7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trata los productos de acumulación de dieno insaturados obtenidos seguidamente con medios epoxidantes.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza perácidos orgánicos, como ácido peracético o ácido perbenzoico, como medios epoxidantes.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, juntamente con ácidos orgánicos, como ácido fórmico, como medios epoxidantes.
10. Procedimiento para la preparación de productos de acumulación de dieno, altamente insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de dieciseis hojas, foliadas y escritas amáquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de agosto de 1.960.

P. a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.