



284 085

284085

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por veinte años en España, por "PROCEDIMIENTO PA
RA LA PRODUCCION DE NUEVOS PEROXIDOS DE GLICOL ETI
LENICO".

a favor de

LAPORTE CHEMICALS LIMITED

domiciliado en Kingsway, Luton, Bedfordshire, In-
glaterra.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente inglesa no.
1249/62 del 12 de enero de 1962.

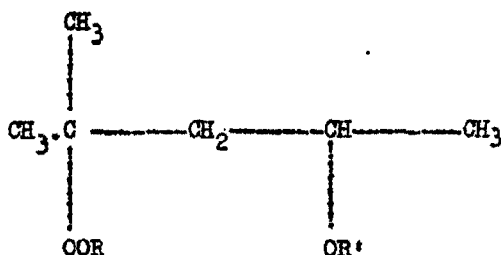
INVENTORES: Thomas David Manly, y David Rodney
Dixon ambos de nacionalidad inglesa.

284085



Esta invención se relaciona con compuestos peróxidos y especialmente con peróxidos orgánicos. La invención proporciona nuevos peróxidos (cuyo término se emplea aquí incluyendo los hidropéroxidos) de 2-metil pentan-2,4-diol, en adelante denominado para simplificar "glicol exilénico".

Los peróxidos de glicol exilénico proporcionados por la invención tienen la fórmula general:



en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo acilo, aróilo o alquilo, especialmente el t-butilo, t-amilo o el residuo de glicol exilénico ($\text{CH}_3\text{CHOR}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$); y R' es un átomo de hidrógeno o un grupo acilo, aróilo o alquilo.

Seis de tales peróxidos son: a) el hidropéroxido de glicol exilénico (R = R' = H), b) el benzoato perbenzoato de glicol exilénico (R = R' = COPh), c) el t-butil peróxido de glicol exilénico (R = t-butilo, R' = H), d) el peróxido de glicol diexilénico (R = residuo de glicol exilénico, R' = H), e) el t-butil peroxibenzoato de glicol exilénico (R = t-butilo, R' = COPh) (también denominado t-butil peróxido de glicol exilénico monobenzoilo) y f) el acetato peracetato de glicol exilénico (R = R' = COCH₃).

Se ha observado que los métodos clásicos de producción de peróxidos orgánicos dan muy pobres resultados cuando se aplican a la fabricación de los peróxidos de la presente invención. Se ha descubierto ahora que "protegiendo" el grupo alcohólico secundario del glicol, resulta posible un proceso más útil para la producción de los peróxidos de acuerdo con esta invención.

284085



Así, la invención proporciona además un procedimiento para la producción de peróxidos de glicol exilénico que responden a la fórmula general anteriormente mostrada, en cuya fórmula R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, especialmente t-alquilo (por ejemplo t-butilo ó t-amilo) y R' es un acilo, aroilo o alquilo, cuyo proceso comprende la operación de reaccionar el grupo alcohólico secundario del glicol exilénico con un reactivo tal como un haluro acilo o aroilo o un agente alquilador, eligiéndose de tal manera el reactivo y las condiciones de reacción que no se produzca sustancialmente ninguna reacción con el grupo alcohólico terciario del glicol; y la operación de reaccionar, en presencia de ácido fuerte, el producto así obtenido con peróxido de hidrógeno (por consiguiente R = H) ó hidroperóxido de t-alquilo (por ejemplo, t-butilo ó t-amilo) (por consiguiente, R = t-alquilo, por ejemplo t-butilo, etc.). Bajo condiciones normales durante la acilación y el tratamiento con peróxido de hidrógeno, el grupo alcohólico secundario será reaccionado hasta la exclusión sustancial del grupo terciario. Acidos fuertes adecuados para su empleo en la operación de peroxidación son los ácidos sulfúrico y fosfórico.

Un peróxido en el que R = R' = H puede obtenerse llevando a cabo las operaciones descritas en el párrafo anterior con el empleo de peróxido de hidrógeno e hidrolizando luego cuidadosamente (por ejemplo con una solución diluída de sosa cáustica) éster hidroperóxido de glicol exilénico para formar hidroperóxido de glicol exilénico. Si en este último procedimiento general la relación molar de peróxido de hidrógeno es apropiadamente reducida, entonces puede obtenerse un producto con R' = H y R = residuo de glicol exilénico. Un peróxido en el que R sea acilo, aroilo o alquilo y R' sea acilo, aroilo o alquilo puede obtenerse efectuando las operaciones del proceso descritas en el párrafo anterior con el empleo de peróxido de

284085



hidrógeno y reaccionando luego el peróxido así formado con un adecuado agente esterificador, tal como cloruros de acetilo o benzofilo, o un adecuado agente alquilador por ejemplo un sulfato de alquilo o tolueno-sulfonato de alquilo, cada uno de ellos en presencia de álcali.

5 Sin embargo, incluso con estos procesos las cantidades de producto obtenidas, aunque útiles, son reducidas debido a las condiciones ácidas que conducen a la hidrólisis del grupo éster "protector" e incluso a la descomposición del propio glicol.

10 Sin embargo, esta desventaja puede vencerse o mitigarse de acuerdo con una característica preferida de la invención, según la cual los procedimientos antes descritos son modificados llevando a cabo la operación que implica el uso de peróxido de hidrógeno ó hidropéroxido de t-alquilo (por ejemplo t-butilo) como destilación azeotrópica bajo condiciones suavemente ácidas en presencia de un disolvente o una mezcla de ellos que forme un azeotropo con agua. El benceno es un disolvente especialmente adecuado. Las condiciones suavemente ácidas pueden conseguirse empleando una resina ácida de cambio iónico, ya que normalmente la resina por sí sola es suficiente para producir las condiciones requeridas. Como variante, puede emplearse 15 un ácido sulfónico, por ejemplo el ácido p-tolueno sulfónico. Se comprenderá que en este proceso los productos obtenidos cuando se usa peróxido de hidrógeno pueden esterificarse por ejemplo para dar una agrupación deseada.

20 Usando esta técnica, no es ya necesario (aparte del caso que más adelante se menciona) esterificar el grupo alcohólico secundario antes de la reacción, resultando posible preparar directamente el hidropéroxido simple (a partir de peróxido de hidrógeno) y peróxido de glicol exilénico (por ejemplo a partir de hidropéroxido de t-butilo). Sin embargo, la esterificación del grupo alcohólico secundario 25 permite la preparación de peróxidos a partir de una amplia variedad 30

284085



de monoésteres de glicol exilénico, proporcionando así una fuente de numerosos peróxidos cuyas propiedades pueden ser ventajosamente influi-
das mediante selección del grupo éster usado. Como variante, el grupo
alcohólico secundario puede ser alquilado, por ejemplo metilado.

5 Puede resultar factible reaccionarlo de modo que sea sustituido, por
ejemplo, por un $-NH_2$, $-CN$ ó $-Cl$; los substitutivos empleados pueden ser
tales que resulten inertes a los reactivos peróxidos a emplear, o bien
pueden ser tales que sean intencionalmente oxidados, usándose una su-
ficiente cantidad adicional de peróxido para efectuar tal oxidación.

10 Si en el peróxido deseado R y R' no son H y han de ser dife-
rentes, entonces será todavía necesario esterificar (o alquilar, etc.)
el grupo alcohólico secundario antes de la reacción con peróxido de
hidrógeno o peróxido de t-butilo. Cuando se use peróxido de hidróge-
no, el resultante producto puede esterificarse adicionalmente para ob-
15 tener una agrupación deseada. Sin embargo, si R y R' han de ser igua-
les, entonces es posible producir primeramente el hidroperóxido como
se indica en el párrafo anterior y esterificar luego los grupos hidro-
peróxido y alcohol secundario en una operación empleando dos o más -
equivalentes de un reactivo adecuado (por ejemplo, cloruro de benzofe-
20 lo si R y R' han de ser $-COPh$).

Pueden emplearse adecuados hidroperóxidos aparte del t-butilo
en procesos de acuerdo con esta invención, por ejemplo hidroperóxido
de t-amilo, hidroperóxido de etilo y 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dime-
25 til exano.

La invención proporciona así un número considerable de peróxi-
dos de glicol exilénico en los que R y R' pueden ser ampliamente varia-
dos con la consiguiente variación del peso molecular y la volatilidad
por ejemplo, permitiendo la provisión de un peróxido con propiedades
a voluntad, en cierto grado al menos, según el fin particular a que
30 ha de destinarse.

284085



5 Así, por ejemplo, una aplicación de los peróxidos orgánicos es la del enlace transversal de polímeros sustancialmente saturados, tales como gomas de polietileno, polipropileno y silicona, cuando se desee una generación de radicales libres a temperaturas del orden de 150°C. Otras aplicaciones requieren también tal reactividad a elevada temperatura, por ejemplo la estimeración de alquidos y el moldeo de poliésteres. El peróxido de di-t-butilo funciona en este orden de temperatura, pero como tiene un punto de ebullición de 109°C, su uso queda restringido a aquellas aplicaciones en las que puede aplicarse una notable presión. El peróxido de dicumilo puede usarse a este orden de temperatura, pero produce acetofenona al descomponerse, que queda en el polímero produciendo un olor indeseable. Ahora bien, el hidroperóxido de glicol exilénico y el t-butil peroxibenzoato de glicol exilénico, por ejemplo, de la presente invención son eficaces en el mismo orden de temperatura, son mucho menos volátiles y producen pocos o ningún sub-producto indeseable. El empleo de un peróxido de acuerdo con esta invención, especialmente el t-butil peroxibenzoato de glicol exilénico, en la mencionada reacción de enlace transversal, se considera incluida en el ámbito de la presente invención.

20 Los siguientes ejemplos ilustran procedimientos de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1.- t-butil peroxibenzoato de glicol exilénico (R = t-butilo, R' = COPh)

25 Se añadieron 280 g (2,0 moléculas-gramo) de cloruro de benzoilo durante un período de 2 horas a 20-45°C, a una mezcla de 236 g de glicol exilénico (2,0 moléculas-gramo) y 180 g de piridina. Después de 18 horas, se lavó bien la mezcla para separar piridina, sales y glicol sin reaccionar, y se destiló (punto de ebullición de 170 a 176°C a 20 mm de Hg). Se mezclaron 45 g del éster con 48 g de hidroperóxido de t-butilo al 75% y 10 g de ácido sulfúrico al 70% fueron

30

284085



añadidos lentamente. Después de un tiempo de reacción de 2-1/2 horas, se neutralizó el ácido con solución de bicarbonato sódico, se secó el producto sobre sulfato cálcico y se extrajeron bajo vacío hidropéroxido de t-butilo y peróxido de di-t-butilo sin reaccionar. Producción: 25 g (42%) de un peróxido con un contenido disponible de oxígeno del 3,5% (teóricamente, 5,4%) como peróxido de di-t-alquilo (promedio de oxígeno debido al contenido de hidropéroxido, 0,8%).

Ejemplo 2.- Hidropéroxido de glicol exilénico (R = R' = H)

Se añadieron 90 g de Zeocarb 225 (forma ácida), resina de cambio iónico, a una mezcla de 120 g (3,0 moléculas-gramo) de peróxido de hidrógeno al 85%, 236 g (2,0 moléculas-gramo) de glicol exilénico y 400 g de benceno. El azeótropo benceno/agua fué separado a 40°C a una presión de 350 mm Hg, separándose también el benceno y devolviéndose al reactor. Aunque la cantidad teórica de agua a separar era de 54 g, se extrajo de hecho un total de 62 g, correspondiente a alguna formación de peróxido dialquílico. Después de la separación del restante benceno, se obtuvo un producto (220 g) que según análisis yodométrico consistía en un 73% aproximadamente de hidropéroxido de glicol exilénico y un 27% de peróxido de glicol diexilénico.

Ejemplo 3.- Benzoato perbenzoato de glicol exilénico: (R = R' = COC_6H_5)

Se disolvieron 67 g (0,35 molécula-gramo) del hidropéroxido preparado como se describe en el Ejemplo 2 en 300 g de solución de hidróxido sódico al 20% (1,5 moléculas-gramo) y se añadieron 140 g (1 molécula-gramo) de cloruro de benzofilo con agitación y mientras se enfriaba por debajo de 30°C. Después de 3 horas se separó la fase orgánica que se había formado, se lavó con álcali diluido y se secó, produciéndose 60 g del benzoato perbenzoato.

Ejemplo 4.- Peróxido de glicol diexilénico: (R = residuo de glicol exilénico, R' = H).

284085



Esto fué preparado de la manera general del Ejemplo 2, pero en este caso reaccionaron 236 g (2,0 moléculas-gramo) de glicol con 50 g (1,2 moléculas-gramo) de H₂O₂ al 85%. Se separaron 64 g de agua como azeotropo y se obtuvieron 224 g del producto.

5 Ejemplo 5.- t-butil peróxido de glicol exilénico (R = t-butilo, R'=H).

Esto fué preparado de la manera general del Ejemplo 2, reaccionándose 236 g de glicol con 240 g (2 moléculas-gramo) de hidroperóxido de t-butilo al 75%. Se separó un total de 63 g de agua, incluyendo una cantidad contenida en el hidroperóxido de t-butilo usado. Después de la separación del benceno y del peróxido de di-t-butilo a reducida presión, se obtuvo una producción de 220 g del requerido peróxido.

10

Ejemplo 6.- Acetato peracetato de glicol exilénico: (R = R' = COCH₃)

Se disolvieron 50 g del hidroperóxido preparado como se describe en el Ejemplo 2 en 100 ml de éter y 80 g de piridina. Se añadieron lentamente 75 g de cloruro de acetilo mientras se mantenía la temperatura a 5° C. Después de 3 horas, se añadió la mezola de la reacción a 100 ml de agua + 100 ml de ClH al 10%. La fase orgánica fué separada y lavada con 100 ml de solución de CO₃Na₂ al 10% y finalmente se lavó el producto dos veces con agua. La producción de acetato peracetato de glicol exilénico fué de 17 g.

15

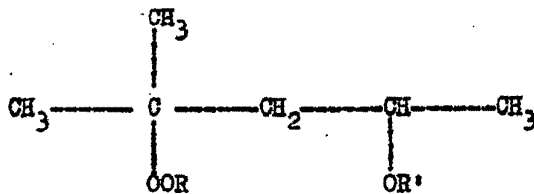
20

REIVINDICACIONES

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25

1. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS PEROXIDOS DE GLICOL EXILENICO" de fórmula general



30

284085



5 en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo acilo, aroflo o alquilo o el residuo de glicol exilénico ($\text{CH}_2\text{CHOR}'\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) y R' es un átomo de hidrógeno o un grupo acilo, aroflo o alquilo, cuyo procedimiento se caracteriza en primer lugar por la operación de reaccionar el grupo alcohólico secundario del glicol exilénico con un reactivo tal como un haluro acilo o aroflo o un agente alquilador para dar la requerida agrupación R', eligiéndose de tal manera el reactivo y las condiciones de reacción que prácticamente no se produzca reacción alguna con el grupo alcohólico terciario del glicol; y en segundo lugar la operación de reaccionar en presencia de ácido fuerte el producto así obtenido con peróxido de hidrógeno (por consiguiente, R = H) o un alquilo, especialmente hidroperóxido de alquilo (por consiguiente, R = alquilo, especialmente t-alquilo).

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea peróxido de hidrógeno, caracterizado porque el resultante hidroperóxido éster es hidrolizado para formar hidroperóxido de glicol exilénico, es decir R = R' = H.

20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno es empleado en cantidad molar suficiente solo para dar R = residuo de glicol exilénico en la fórmula general mostrada en la reivindicación 1.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea peróxido de hidrógeno, caracterizado porque el peróxido éster así formado es reaccionado con un adecuado agente esterificador o alquilador para producir un peróxido en el que R y R' sean acilos, arofllos o alquilos.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por la modificación de llevar a cabo la operación de reacción con peróxido de hidrógeno o alquilo, especialmente hidroperóxido de t-alquilo, como destilación azeotrópica bajo condiciones



284085

suavemente ácidas en presencia de un disolvente o mezcla de ellos que forme un azeotropo con agua.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1 para producir peróxido de glicol exilénico en el que R = H ó alquilo, especialmente t-butilo, y R'=H, caracterizado por la modificación que supone la omisión de la primera operación citada y la realización de la referida segunda operación como reacción de glicol exilénico con peróxido de hidrógeno (por consiguiente R = H) o un álcali, por ejemplo hidropéroxido de t-butilo (por consiguiente, R = alquilo, por ejemplo t-butilo) bajo condiciones suavemente ácidas y en presencia de un adecuado disolvente o mezcla de ellos, realizándose la reacción bajo unas condiciones tales que el agua sea separada como azeotropo con el referido disolvente o mezcla de ellos.

15 7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque las condiciones suavemente ácidas se obtienen empleando una resina de cambio iónico.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque las condiciones suavemente ácidas se obtienen empleando ácido sulfónico, por ejemplo ácido p-tolueno sulfónico.

20 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7 u 8 en cuanto dependan de la reivindicación 6, en el que se emplea peróxido de hidrógeno, caracterizado porque el producto formado es reaccionado con dos equivalentes por lo menos de un adecuado agente esterificador o alquilador, siendo por consiguiente R y R' acilos arofos o alquilos.

25 10. Procedimiento para la producción de peróxido de glicol diexilénico, caracterizado por la realización de las operaciones de la reivindicación 6 empleando glicol exilénico y peróxido de hidrógeno en una relación molar de 2:1 sustancialmente.

30 11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de



284085

recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS PEROXIDOS DE GLICOL ETILENICO".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once páginas escritas a máquina.

Madrid, 11 de Enero 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30