



MAR. 1965

310647

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PERESTERES ORGANICOS", a favor de la firma alemana ELEKTROCHEMISCHE WERKE MUNCHEN A.G. , domiciliada en Höllriegelskreuth bei München (Alemania).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los perésteres orgánicos posee, como iniciadores de polimerización potencial de todas las polimerizaciones radicálicas, un gran interés técnico. Sin embargo, en la práctica solamente han hallado aplicación algunos perésteres orgánicos, por ejemplo perbenzoato, peracetato y permaleinato tercibutílico, ya que experimenta rápida desintegración radical mensurable, y por consiguiente son eficientes como iniciadores. En la zona de temperatura entre aproximadamente 80 y 110° C se descomponen con velocidad mensurable los peróxidos diacíclicos. Nuevamente se halló un peréster des-
- 5.
- 10.

310647



componible en forma insólitamente fácil, a saber el perpivalato terciobutílico y se utilizó para las polimerizaciones (véase Chemical and Engineering News de 24 de febrero de 1964, página 25).

5.

Otros perésteres orgánicos, que igualmente ya se descomponen a unos 80° C, se conocían aisladamente; sin embargo estos actúan sobre el coste de la reactividad de los radicales relativamente estables con ello originados, de forma que no pueden entrar en consideración como iniciadores, antes bien incluso desarrollan una acción inhibidora (véase

10.

P.D. Bartlett, *Experientia Suppl.* VII, 275, 1957, *The Initiation of Organic Chain Reactions*). Compendios más recientes sobre perésteres orgánicos todos hasta ahora conocidos se hallan en E.G.E. Hawkins, *Organic Peroxides*, E. y F.F. Spon 1961, Londres; A.G. Davis, *Organic Peroxides*, Butterworths 1961, Londres.

15.

Iniciadores económicamente utilizables para las polimerizaciones radicálicas en la zona de temperatura por debajo de 80° C fallan totalmente con el tiempo y tales iniciadores sufren una necesidad apremiante, ya que en esta zona de temperatura, los polímeros obtenidos poseen otras propiedades como polímeros, que se preparan a temperaturas elevadas.

20.

La invención se refiere pues a la preparación de una nueva clase de perésteres orgánicos, variable en amplios límites, que en la zona de temperatura desde temperatura ambiente a 90° C, y asimismo hasta 100° C aproximadamente bajo la temperatura de descomposición de los perésteres usuales, se descomponen rápidamente en radicales altamente

25.

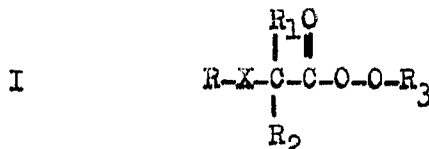
310647



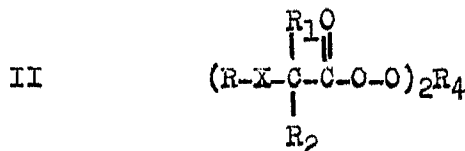
reactivos y con ello son efectivos como iniciadores, las polimerizaciones que transcurren en forma radical.

Los nuevos perésteres orgánicos preparables de acuerdo con la invención, tienen la fórmula general I, II, o III

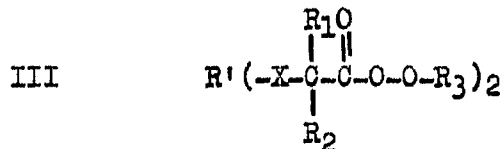
5.



10.



15.



20.

en las que

X significa un átomo de oxígeno o de azufre,

R significa un grupo alquílico, cicloalquílico, aralquílico, arílico o acílico sustituido o no sustituido,

25.

R' significa un grupo alquilénico, cicloalquilénico o arilénico sustituido o no sustituido,

310647



- R_1 significa hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o arílico sustituido o no sustituido, o junto con R un grupo alquilénico sustituido o no sustituido,
5. R_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o arílico sustituido o no sustituido, o junto con R_1 un grupo alquilénico sustituido o no sustituido, en donde, en caso que R sea un radical acílico, R_1 o R_2 significan hidrógeno o R_1 y R_2 poseen juntas 4 átomos de carbono a lo sumo,
10. R_3 significa un radical terciaralquílico o cicloalquílico, y
15. R_4 significa un radical alquilénico dterciario, saturado o insaturado.

- Ejemplos típicos del radical R son los grupos alquílicos no ramificados o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono como los grupos metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, amílico, isoamílico, octílico, isooctílico, decílico y dodecílico; los grupos aralquílicos, como el grupo bencílico o fenético, los grupos cicloalquílicos con 5 y 6 miembros, como los grupos ciclopentílico, ciclohexílico, metilciclopentílico o metilciclohexílico, los grupos arílicos, como los grupos fenílico, tolílico, dimetílico y tercibutilfenílico, metoxifenílico, etoxifenílico, mono- di- o trihalogenofenílicos o nitrofenílico, así como los
- 20.
- 25.

310647



radicales fenílicos correspondientes, y los grupos acílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 12 átomos de carbono o los ácidos carboxílicos aromáticos, como los grupos acetílico, propionílico, butirílico, caproilo o benzoilo.

5. Radicales R especialmente ventajosos son los grupos alquílicos con 1 a 12 átomos de carbono, como los grupos metílico, etílico, isopropílico y dodecílico, el grupo bencílico, el grupo ciclohexílico, los grupos fenílico, p-tolílico, p-nitrofenílico, p-metoxifenílico, o- y p-clorofenílico, 2,4-diclorofenílico y 2,4,5-triclorofenílico, así como los radicales acílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, no ramificados o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono.
- 10.

Ejemplos típicos de los radicales R' son los grupos alquílicos de peso molecular inferior con 2 a 4 átomos de carbono, como los grupos 1,2-etilénico, 1,2- o 1,3-propilénico, los grupos cicloalquilénicos, como el grupo 1,4-ciclohexilénico, o los grupos arulénicos, como los grupos 1,4-fenilénico o 1,4-naftilénico. El radical R' ventajoso es el radical 1,2-etilénico, 1,2-propilénico y 1,4-fenilénico.

15.

20.

Ejemplos típicos del radical R₁ son los grupos alquílicos no ramificados o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, como los grupos metílico, etílico o butílico, los grupos cicloalquílicos de 5 y 6 miembros, como el grupo ciclohexílico, y los grupos arílicos, como el grupo fenílico. Cuando el radical R₁ se enlaza con el radical R bajo formación de un grupo alquilénico, este grupo puede ser, por ejemplo un grupo 1,3-trimetilénico o 1,4-tetrametilénico. El radical R₁

25.

310647



especialmente ventajoso es el hidrógeno, un grupo alquílico no ramificado o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o junto con R un grupo 1,3-trimetilénico.

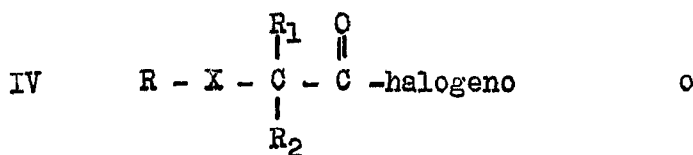
5. Ejemplos típicos del radical R_2 son los grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como los grupos metílico, etílico o butílico, los grupos cicloalquílicos con 5 y 6 miembros, como el grupo ciclohexílico, y los grupos arílicos, como el grupo fenílico. Cuando el radical R_2 está enlazado con el radical R_1 bajo formación de un grupo alquilénico, este grupo puede ser por ejemplo un grupo 1,5-pentametilénico o 1,4-tetrametilénico. El radical R_2 especialmente ventajoso es hidrógeno, un grupo alquílico no ramificado o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo fenílico o junto con R_1 un grupo 1,5-pentametilénico.
- 10.
- 15.

- Ejemplos típicos y ventajosos del radical R_3 son los radicales tercibutílico y terciamílico y sus derivados halogenados, así como los radicales pinílico, p-metílico y el radical 9-decahidronaftílico. Es especialmente ventajoso para R_3 el radical tercibutílico.
- 20.

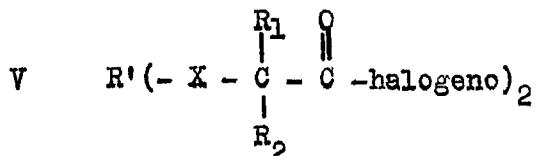
Ejemplos típicos y ventajosos del radical R_4 son el radical 2,5-dimetil-2,5-hexilénico y el radical 2,5-dimetil-2,5-hexin-3-ilénico.

25. El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque se lleva a reacción a una temperatura entre $+25^{\circ}$ y -70° C o en presencia de un agente ligador de ácido o con la sal hidróperóxido-alcalina o alcalinotérrea, un haluro de ácido carboxílico de la fórmula general IV o V

310847



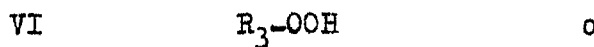
5.



10.

con un peróxido de hidrógeno de la fórmula general VI o VII

15.



20.



en las que

25.

X, R, R', R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen la significación citada y halógeno significa un átomo de fluor, cloro o bromo, de preferencia un átomo de cloro,

y se aísla el peréster originado. La reacción se puede realizar en presencia o ausencia de un disolvente o diluyente. Ejemplos de disolventes son el agua y los disolventes orgánicos, como éteres, cetonas, ésteres e hidrocarburos alifá-

310647



ticos y aromáticos y sus mezclas.

5. El tiempo de reacción depende de la temperatura reaccional y de la reactividad de los haluros de ácido carboxílico y/o peróxido de hidrógeno sustituidos. El tiempo reaccional en las recetas de 5 g de medida asciende en general desde unos 5 a 60 minutos.

10. El haluro de ácido carboxílico se lleva a reacción con el peróxido de hidrógeno en tales proporciones de dosis, de forma que por lo menos un equivalente del grupo de haluro de ácido carboxílico presenta cada grupo de peróxido de hidrógeno o a la inversa. Al realizar la reacción en solución acuosa, que contiene un agente ligador de ácido (aceptor de ácido), se utiliza de preferencia el haluro de ácido carboxílico en exceso, mientras que al trabar en un disolvente o diluyente orgánico se coloca de preferencia el peróxido de hidrógeno en exceso.

20. Ejemplos de agentes ligadores de ácido utilizables en el procedimiento de acuerdo con la invención son hidróxidos, óxidos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, así como aminas orgánicas terciarias, como trimetilamina, trietilamina, piridina y otras bases heterocíclicas no acilables. Al utilizar una sal de peróxido de hidrógeno no se requiere la presencia de un agente ligador de ácido.

25. El asilado del peréster originado se realiza al trabajar en fase acuosa, mediante filtración, decantación o extracción. Al trabajar en disolvente orgánico o se filtran las sales precipitadas o se disuelven en agua, y la solución acuo-

310647



- sa se separa del disolvente orgánico. El disolvente orgánico se evapora bajo presión reducida eventualmente tras lavado tras lavado debilmente ácido o básico de la mezcla reaccional. Cuando la reacción se realiza sin disolvente,
5. la mezcla reaccional se lava con ácido diluido y lejía y a continuación se extrae o filtra eventualmente. El peróxido de hidrógeno en exceso puede eliminarse mediante evaporación bajo presión reducida o adsorción, por ejemplo en óxido de aluminio o silicato magnésico.
10. Ejemplos típicos de los nuevos perésteres orgánicos preparables de acuerdo con la invención son los ésteres de peróxido de hidrógeno tercibutílico, de peróxido de hidrógeno terciamílico, de peróxido de hidrógeno de pinano, de
15. peróxido de hidrógeno de p-metano, de decahidronaftil-9-hidroperóxido, de 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexano, o de 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexil-3 y de los ácidos fenoxiacético, fenilmercaptoacético, 2- y 4-clorofenoxiacético, metoxiacético, etoxiacético, p-cresiloxiacético, isopropiloxiacético, O-acetil-láctico, O-propionil-láctico, O-acetilglicólico,
20. O-propionilglicólico, O-acetil-alfa-hidroxiisobutírico, O-propionil-alfa-hidroxiisobutírico, alfa-fenoxi-butírico, alfa-fenilmercaptobutírico, alfa-4-clorofenoxibutírico, benzilmercaptoacético, n-octilmercaptoacético, n-dodecilmercaptoacético, O,O'-etilenglicol-diacético, O,O'-hidroquinondiacético,
25. 4-bromofenoxiacético, 4-bromofenilmercaptoacético, 4-metoxifenoxiacético, 4-metoxi-fenilmercaptoacético, O-acetilmandélico, O-propionilmandélico, ciclohexilglicólico, p-nitrofenoxiacético, p-nitrofenilmercaptoacético, p-tolilmer-

310647



captoacético, tetrahidrofuran-2-carboxílico, tetrahidrotiofen-2-carboxílico, 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-diclorofenilmercaptoacético, 2,4,5-triclorofenoxiacético, 2,4,5-triclorofenilmercaptoacético y alfa-metoxiciclohexancarboxílico.

5.

Perésteres especialmente ventajosos se derivan de los ácidos fenoxiacéticos preparados en técnica elevada, conocidos como herbicidas, y sus derivados halogenados, como los ácidos 2- y 4-cloro, 2,4-dicloro- y 2,4,5-triclorofenoxiacético, y el ácido metilclorofenoxiacético.

10.

Los perésteres orgánicos obtenidos son compuestos oleosos o cristalinos incoloros, o a lo sumo teñidos de color débilmente amarillo, que se caracterizan por la absorción de carbonilo típica de los perésteres a aproximadamente 1790 cm^{-1} (5,6 micras) en los infrarrojos. Al calentar los compuestos se desdobra anhídrido carbónico. El tiempo medio de la descomposición se puede determinar con ayuda del desarrollo de los gases. Los datos siguientes para descomposiciones realizadas a 90°C en clorobenceno son valores típicos para el tiempo medio de descomposición de los perésteres preparables de acuerdo con la invención. Para comparación se indica el tiempo medio de la descomposición del per-tercibutiléster del ácido acético conocido; véase Modern Plastics, febrero 1959, página 146, Tabla I, Ejemplo J, así como P.D.Bartlett y R.R.Hiatt, J. Am. Chem. Soc. 80, página 1399, tabla I (1958).

15.

20.

25.

310847



Tiempo medio a 90° C

- per-tercibutiléster del ácido p-clorofenoxi-acético ~ 8 minutos
- 5. per-tercibutiléster del ácido fenilmercapto-acético ~ 4 minutos
- per-tercibutiléster del ácido fenoxiacético ~ 2,5 minutos
- 10. per-tercibutiléster del ácido p-cresiloxi-acético ~ 1,5 minutos
- per-tercibutiléster del ácido etoxi-acético ~ 10 segundos
- 15. per-tercibutiléster del ácido acético ~ 88 horas (a 85° C en C₆H₆)

20. Si la termolisis de los perésteres se realiza, por ejemplo en presencia de compuestos vinílicos, de estireno o acrílicos monómeros, se originan muy rápidamente polimeros incoloros, por ejemplo ya a 50° C. Lo mismo se dejan preparar con ayuda de los perésteres preparados de acuerdo con la invención, por ejemplo también copolímeros y en general

25. se parte de polimerizaciones que transcurren en forma totalmente radical y otras reacciones en cadena radicálicas. Asimismo se pueden utilizar los nuevos perésteres orgánicos para la reticulación o endurecimiento de compuestos insatu-

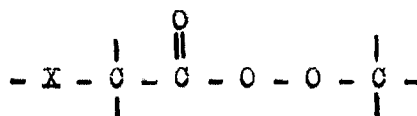


310647

rados de peso molecular elevado, por ejemplo resinas alquídicas, elastómeros sintéticos y naturales. Además se dejan preparar con su ayuda, polietileno, según el procedimiento de alta presión, con una densidad de 0,94.

5. La tendencia de los nuevos perésteres a la descomposición en la zona de temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 90° C es tanto más sorprendente cuanto la elevada velocidad de descomposición no se adquiere mediante una estabilidad elevada e inercia reaccional de los radicales con ello originados. Se fija sobre una teoría determinada admisible, que es responsable de la fácil tendencia a la descomposición de los perésteres preparables de acuerdo con la invención, la parte estructural
- 10.

15.



en la que

20.

X significa un átomo de oxígeno o de azufre.

25.

Según las apariencias, el átomo de oxígeno o de azufre realiza un efecto polar, que reduce únicamente la energía libre de activación de la termolisis. La clase de los sustituyentes R, R', R₁ y R₂ de las fórmulas generales I, II y III ejerce asimismo una influencia provechosa sobre la temperatura de descomposición o bien velocidad de descomposición, que en los perésteres preparables de acuerdo con la invención es evidentemente distinta de los valores

310647



indicados anteriormente para las velocidades de descomposición. Por lo tanto, se puede, mediante variación de los sustituyentes R, R', R₁ y R₂ en una amplia zona para cada temperatura, preparar un peréster llamado "cortado a la medida" de eficiencia máxima y que conduce a polímeros óptimos. Asimismo la variación de los componentes del peróxido de hidrógeno en la molécula del peréster abre hacia otras posibilidades.

- 5.
10. Los nuevos perésteres orgánicos se pueden preparar en forma fácil y económica, lo que es posible, además de con la forma de síntesis simple descrita, por la accesibilidad fácil y barata de los compuestos de partida. Los ácidos alfa-ariloxi-, alfa-alquiloxi- y alfa-hidroxicarboxílico y los tiocompuestos correspondientes se obtienen por ejemplo
15. mediante reacción de las sales de los ácidos alfa-halogenocarboxílicos con un fenolato, alcoholato o bien de los compuestos hidroxílicos y sus tihalógenos o hidróxidos alcalinos. También la síntesis de la cianhidrina, que a partir
20. de los compuestos de carbonilo da los alfa-hidroxinitrilos, y la reacción de la forma halogena de los compuestos de adición de los compuestos de carbonilo con un alcoholato abre el camino de la síntesis. Asimismo, se conoce la oxidación directa de los monoéteres de glicol para llegar a los ácidos
25. carboxílicos correspondientes con funciones de éter en posición alfa.

Frente a la mayoría de iniciadores peroxídicos conocidos, los representantes estables de los nuevos perésteres

310647



preparables de acuerdo con la invención poseen la ventaja ulterior, tras las experiencias hasta ahora realizadas en calor seco de descomponer sin explosión sino únicamente de estallar sin efecto.

5.

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento de acuerdo con la invención. Las descomposiciones se realizaron en etilbenceno o clorobenceno como disolvente.

EJEMPLO 1

10.

5,1 g de cloruro del ácido fenoxi-acético (30 milimoles) en 20 cc de éter de petróleo (40-60° C) se instilan gota a gota en el término de 5 minutos bajo agitación a una solución enfriada a -10° C de 3,0 g (33 milimoles) de peróxido de hidrógeno terciobutílico y 2,5 g (32 milimoles) de piridina en 50 cc de éter de petróleo. Tras otros 10 minutos de agitación se filtra del clorhidrato de piridina precipitado, lo filtrado se lava hasta neutralidad con ácido sulfúrico diluido y solución de bicarbonato sódico, se seca con

15.

20.

sulfato magnésico y el disolvente se evapora bajo presión reducida. Como residuo permanecen 5,7 g de aceite (85%) incoloro que detona al calentar, cuyo espectro infrarrojo posee una doble banda fuerte entre 1780 y 1790 cm^{-1} . En igual forma se preparan los ésteres correspondientes de

25.

peróxido de hidrógeno de pinano y de p-metano, que descomponen a unos 70° C en clorobenceno bajo generación de CO_2 .

EJEMPLO 2

3,7 g de cloruro p-cresiloxi-acetilico (20 mili-



- moles) se disuelven en 15 cc de éter de petróleo y se instilan gota a gota a 0° C, bajo agitación en el término de 10 minutos a 2,5 g de peróxido de hidrógeno tercibutílico (28 milimoles) y 1,6 g de piridina (20 milimoles). Tras filtración del clorhidrato de piridina precipitado se prensa la solución mediante una capa de 5 cm de espesor de óxido de aluminio neutro para eliminar el peróxido de hidrógeno excedente. Tras la eliminación del disolvente bajo presión reducida permanecen 3,5 g de per-tercibutiléster del ácido p-cresiloxi-acético (74%) oleoso incoloro, cuyo grupo carbonilo origina una doble banda característica a 1780 - 1790 cm^{-1} .

E J E M P L O 3

15. 3,8 g (20 milimoles) de cloruro de ácido fenilmercapto-acético se hacen reaccionar de acuerdo con los ejemplos 1 y 2, con 2,5 g (28 milimoles) de peróxido de hidrógeno tercibutílico y 1,6 g (20 milimoles) de piridina. La solución reaccional se lava directamente hasta neutralidad con ácido sulfúrico diluido y solución de bicarbonato sódico, se seca con sulfato magnésico, se prensa mediante una corta columna de óxido de aluminio y se evapora bajo presión reducida. Permanecen 4,0 g del peréster (83 %) como aceite debilmente amarillo, que se absorbe fuertemente en infrarrojos a 1795 cm^{-1} .

E J E M P L O 4

2,0 g (10 milimoles) de cloruro de ácido p-cloro-

310647



5. fenoxi-acético en 20 cc de éter se instilan gota a gota a 0° C bajo agitación, en el término de 5 minutos, en una solución de 1,5 g (16 milimoles) de peróxido de hidrógeno terciбутílico y 0,9 g de piridina (11 milimoles) en 40 cc de éter.

10. Tras otros 5 minutos se lava la solución filtrada con ácido sulfúrico diluido y lejía de sosa diluida, se seca con sulfato sódico y se prensa mediante una capa de 5 cm de espesor de óxido de aluminio. Tras la evaporación del disolvente permanecen 2,2 g (85%) de per-tercibutiléster del ácido p-clorofenoxi-acético cristalino, incoloro, de punto de fusión 49° C. El espectro infrarrojo muestra la doble banda típica a 1790 - 1800 cm^{-1} ; la termolisis produce a 90° C como en el ejemplo 1 y 2, CO_2 prácticamente cuantitativo.

15. En igual forma se prepara el éster del ácido p-clorofenilmercaptoacético y peróxido de hidrógeno terci-butílico, que descompone a unos 70° C en etilbenceno bajo generación de CO_2 .

E J E M P L O 5

25. 1,35 g de peróxido de hidrógeno terci-butílico (15 milimoles) y 600 mg de sosa cáustica (15 milimoles) se disuelven en 30 cc de agua helada y en el término de 10 minutos bajo fuerte agitación se tratan con 2,0 g (10 milimoles) de cloruro del ácido p-clorofenoxiacético. Después de 30 minutos de agitación se filtran 2,3 g (89%) del per-tercibutiléster del ácido p-clorofenoxi-acético sólido, granulado



310647

y se seca. Punto de fusión 45-47° C.

E J E M P L O 6

5. Análogamente al ejemplo 1 se instilan gota a gota en el término de 3 minutos bajo agitación 2,5 g (20 milimoles) de cloruro del ácido etoxiacético en 10 cc de éter de petróleo (punto de ebullición 40-60° C) a una solución enfriada a -10° C de 2,5 g (28 milimoles) de peróxido de hidrógeno tercibutílico y 1,7 g de piridina en 30 cc de éter de petróleo. Tras la elaboración de acuerdo con el ejemplo 1, se obtienen 2,4 g (16,4 milimoles) de per-tercibutiléster del ácido etoxiacético en 82% de rendimiento. Tiempo medio de generación de CO₂, 10 segundos a 90° C. Precaución al trabajar con grandes dosis. El producto debe almacenarse, de preferencia por debajo de 0° C.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 7

20. Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y 25° C, se prepara a partir de 8,0 g (48 milimoles) de cloruro del ácido O-propionil-láctico y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido O-propionil-láctico. Rendimiento 8,4 g (38,5 milimoles), 80% del valor teórico. Tiempo medio de la generación del CO₂, 70 minutos a 90° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹.
- 25.

En igual forma se prepara el éster correspondiente del peróxido de hidrógeno tercibutílico y del ácido

310847



O-benzoil-láctico, que descompone a unos 100° C bajo generación de CO₂.

E J E M P L O 8

5. Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y 25° C, se prepara a partir de 13,6 g (0,1 moles) de cloruro del ácido O-acetilglucónico y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido O-acetilglucónico. Rendimiento 15,6 g (0,082 moles),
10. 82% del valor teórico. Tiempo medio de la generación del CO₂, 100 minutos a 100° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹.

E J E M P L O 9

15. Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y 25° C, se prepara a partir de 4,0 g (24 milimoles) de cloruro del ácido O-acetil-alfa-hidroxiisobutírico y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido alfa-acetoxiisobutírico. Rendimiento 4,6 g (21 milimoles), 88% del valor teórico.
20. Tiempo medio de la generación de CO₂, 7 minutos a 90° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹.

25. E J E M P L O 10

Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y 25 ° C., se prepara a partir de 5,0 g

310847



- (25 milimoles) de cloruro del ácido alfa-fenoxibutílico y peróxido de hidrógeno terciбутílico, el per-tercibutiléster del ácido alfa-fenoxibutílico. Rendimiento 5,8 g (23 milimoles) 92% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂ 50 segundos a 90° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹.
- 5.

EJEMPLO 11

- Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 5° y -25° C, se prepara a partir de 2,94 g (27 milimoles) de cloruro metoxiacético y peróxido de hidrógeno terciбутílico el per-tercibutiléster del ácido metoxiacético. Rendimiento 2,84 g (17,6 milimoles), 65% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂, 52 minutos a 40° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1788 cm⁻¹. El compuesto se debe almacenar de preferencia por debajo de 0° C.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 12

- Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y -25° C., se prepara a partir de 3,67 g (27 milimoles) de cloruro isopropiloxiacético y peróxido de hidrógeno terciбутílico, el per-tercibutiléster del ácido isopropiloxiacético. Rendimiento 2,68 g (14,3 milimoles), 53% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂, 24 minutos a 40° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1775 cm⁻¹. El compuesto debe almacenarse de prefe-
- 20.
- 25.

310647

46



rencia por debajo de 0° C.

EJEMPLO 13

5. Análogamente al ejemplo 3, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y 25° C., se prepara a partir de 5,40 g (27 milimoles) de cloruro del ácido bencilmercaptoacético y peróxido de hidrógeno terciobutílico, el per-terciobutiléster del ácido bencilmercaptoacético. Rendimiento 4,8 g (18,9 milimoles), 70% del valor teórico.

10.

Tiempo medio de la generación de CO₂, 40 minutos a 40° C., absorción infrarroja del grupo CO a 1760 cm⁻¹.

EJEMPLO 14

15. Análogamente al ejemplo 4, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y -20° C., se prepara a partir de 4,19 g (15,0 milimoles) de cloruro del ácido n-dodecilmercaptoacético y peróxido de hidrógeno terciamílico, el per-terciamiléster del ácido n-dodecilmercaptoacético. Rendimiento 2,4 g (7,0 milimoles), 47% del valor teórico.

20.

Tiempo medio de la generación de CO₂, 20 minutos a 60° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1770 cm⁻¹.

25.

En igual forma se prepara el éster correspondiente del peróxido de hidrógeno terciobutílico, que se descompone en la misma zona de temperatura bajo generación de CO₂.



310647

EJEMPLO 15

5. Análogamente al ejemplo 4, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y -20°, se prepara a partir de 2,63 g (10 milimoles) de cloruro 0,0'-hidroquinon-diacetilico y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el di-per-tercibutiléster del ácido 0,0'-hidroquinon-diacético. Rendimiento 2,35 g (6,3 milimoles), 63% del valor teórico.

10. Tiempo medio de la generación de CO₂, 50 minutos a 60° C., absorción infrarroja del grupo CO a 1770 cm⁻¹.

15. En igual forma se preparan el di-per-tercibutiléster del ácido 0,0'-etilenglicol- y 0,0'-1,2-propilenglicol diacético. Los compuestos se descomponen al calentar a 60° C en etilbenceno bajo generación de CO₂.

EJEMPLO 16

20. Análogamente al ejemplo 4, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y -20° C., se prepara a partir de 5,9 g (24 milimoles) de cloruro p-bromofenoxiacetilico y peróxido de hidrógeno tercibutílico el per-tercibutiléster del ácido p-bromofenoxiacético. Rendimiento 4,8° (16 milimoles) 67% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂, 45 minutos a 70°C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹. Punto de fusión de 60 a 62° C.

25. En igual forma se prepara el éster correspondiente del peróxido de hidrógeno terciamílico, que descompone a 70° C., en clorobenceno bajo generación de CO₂.



310647

16

EJEMPLO 17

5. Análogamente al ejemplo 4, pero sin embargo a una temperatura entre 0° y -20° C, se prepara a partir de 12,2 g (61 milimoles) de cloruro p-metoxifenoxiacético y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido p-metoxifenoxiacético. Rendimiento 12,7 g (50 milimoles), 82% del valor teórico.

10. Tiempo medio de la generación de CO₂, 27 minutos a 60° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1795 cm⁻¹.

En igual forma se prepara el éster correspondiente de peróxido de hidrógeno terciamílico. El éster se descompone a 60° C en etilbenceno bajo generación de CO₂.

15.

EJEMPLO 18

20. Análogamente al ejemplo 5, se prepara a partir de 2,87 g (13,2 milimoles) de cloruro del ácido O-acetilmandélico y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido O-acetilmandélico. Rendimiento 2,5 g (9,4 milimoles), 70% del valor teórico.

Tiempo medio de la generación de CO₂, 20 minutos a 60° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1770 cm⁻¹.

25.

EJEMPLO 19

A una solución de 670 g de hidróxido sódico y 1,5 g (16,5 milimoles) de peróxido de hidrógeno tercibutílico

310847



- en 15 cc de agua se ceden a 0° C, bajo agitación, 2,54 g (15 milimoles) de cloruro del ácido ciclohexilacético. Después de 2 horas se fija el aceite precipitado en éter de petróleo frío, la solución de éter de petróleo se lava hasta
5. neutralidad, se seca sobre sulfato sódico y se evapora bajo presión reducida. Se obtienen 1,90 g (8,25 milimoles) de pertercibutiléster del ácido ciclohexilacético, como aceite incoloro. Rendimiento 55% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂, 3 minutos a 60° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 cm⁻¹.
- 10.

En igual forma se prepara el éster de peróxido de hidrógeno terci-amílico, que descompone a 60° C en clorobenceno bajo generación de CO₂.

15.

E J E M P L O 20

- 2,40 g (11,1 milimoles) de cloruro del ácido p-nitrofenoxiacético, 0,89 g de piridina y 1,4 g (15,5 milimoles) de peróxido de hidrógeno terci-butílico se llevan a
20. reacción a 0° C en cloroformo. Tras finalizar la reacción se lava la solución de cloroformo con agua, se seca sobre sulfato magnésico y se purifica cromatográficamente en silicato de aluminio-magnesio (Florisil). Luego se evapora la solución de cloroformo bajo presión reducida. Permanecen
25. 1,62 g (6,0 milimoles; 54% del valor teórico) de pertercibutiléster del ácido p-nitrofenoxiacético, que funde a 85° C bajo descomposición.

Tiempo medio de la generación de CO₂, 12,5 minu-

310647



16 1/2

tos a 90° C o bien 46 minutos a 80° C.

En igual forma se prepara el éster correspondiente del peróxido de hidrógeno de p-metano, que se descompone a 80° C en clorobenceno bajo generación de CO₂.

5.

E J E M P L O 21

En el término de 35 minutos se instilan gota a gota a -10° C, 4,0 g (20 milimoles) de cloruro del ácido p-tolilmercaptoacético, disuelto en 20 cc de éter de petróleo, en una solución de 1,58 g de piridina y 2,70 g (30 milimoles) de peróxido de hidrógeno tercibutílico en 40 cc de éter de petróleo. Tras 15 minutos se lava hasta neutralidad la solución en frío, se seca sobre sulfato magnésico y se purifica cromatográficamente en óxido de aluminio. Luego se evapora la solución bajo presión reducida. Permanecen 4,8 g (19 milimoles: 95% del valor teórico) de per-tercibutiléster oleoso del ácido tolilmercaptoacético.

10.

15.

20.

Tiempo medio de la generación de CO₂, 16 minutos a 70° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1775 cm⁻¹.

E J E M P L O 22

Análogamente al ejemplo 21, se hacen reaccionar 4,3 g (32 milimoles) de cloruro del ácido tetrahidrofuran-2-carboxílico con peróxido de hidrógeno tercibutílico a -25° C para llegar al per-tercibutiléster del ácido tetrahidrofuran-2-carboxílico. Rendimiento 6,0 g (32 milimoles), 100% del

25.

310847



valor teórico. Precaución al trabajar en grandes dosis.
Entre 40 y 60° C se descompone el compuesto en etilbenceno
(6,0 g por 100 cc) totalmente bajo autocalentamiento.

5. En igual forma se prepara el per-tercibutiléster del ácido tetrahidrotiofen-2-carboxílico, que se descompone en igual zona de temperatura bajo generación de CO₂.

E J E M P L O 23

10. Análogamente al ejemplo 21 se prepara a partir de 2,74 g (10 milimoles) de cloruro del ácido 2,4,5-tricloro-fenoxiacético y peróxido de hidrógeno tercibutílico en éter dietílico, el per-tercibutiléster del ácido 2,4,5-tricloro-fenoxiacético. Rendimiento 2,31 g (7,1 milimoles), 71% del valor teórico. Tiempo medio de la generación de CO₂, 6 minutos a 100° C. Absorción infrarroja del grupo CO a 1790 y 1775 cm⁻¹.
- 15.

E J E M P L O 24

20. Análogamente al ejemplo 23, se prepara a partir de 2,39 g (10 milimoles) de cloruro del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y peróxido de hidrógeno tercibutílico, el per-tercibutiléster del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Rendimiento 2,2 g (7,6 milimoles), 76% del valor teórico. n_D²⁰ 1,5052.
- 25.

Tiempo medio de la generación CO₂, 123 minutos a 70° C.

En igual forma se prepara el éster correspon-

310347

16 MAY



diente del peróxido de hidrógeno terciamílico, que se des-
compone en etilbenceno a unos 70° C., bajo generación de
CO₂.

5. EJEMPLO 25

3,84 g (20 milimoles) de sal sódica pulverizada
del decahidronaftil-9-hidroperóxido se suspenden en 20 cc
de éter dietílico exento de agua y se tratan a -20° C, en
el término de 15 minutos con una solución de 3,40 g (20 mi-
limoles) de cloruro del ácido fenoxiacético en 20 cc de éter.
Tras una hora de reposo la solución se lava hasta neutrali-
dad en frío y se seca con sulfato magnésico. Tras el eva-
porado bajo presión reducida permanecen 4,7 g (15,5 milimo-
les; 77% del valor teórico) del per-9-decahidronaftiléster
del ácido fenoxiacético, como aceite incoloro. Tiempo medio
de la generación de CO₂, 3 minutos a 70° C. Absorción in-
frarroja del grupo CO a 1790 y 1775 cm⁻¹.

En igual forma se prepara el éster del peróxido
de hidrógeno 9-decahidronaftílico con ácido p-metoxifenoxiacé-
tico, que se descomponen a 70° C., en etilbenceno bajo gene-
ración de CO₂.

EJEMPLO 26

Para la preparación de 2,5-dimetilhexan-2,5-di-
(peroxi-fenoxi-acetato) se disuelven 23,2 g (125 milimoles)
de 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexano (= 2,5-DMH) de 96% de
pureza bajo enfriamiento por agua del grifo (de 10 a 12° C)

310647



- en la solución de 14,0 g (350 milimoles) de hidróxido sódico en 175 cc de agua. Para evitar una grumosidad del producto se adiciona como humectante 1 cc de N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuocinato tetrasódico y en el término
5. de una hora se instilan gota a gota de 10 a 12° C., 47,8 g (280 milimoles) de cloruro fenoxiacético; el dipéster inicia inmediatamente la precipitación cristalina. Tras finalizar la instilación gota a gota, la mezcla reaccional se agita todavía 4 horas y media a la misma temperatura.
10. Luego la mezcla se trata con 5 cc de lejía de sosa 2n.

- Los cristales se succionan, para liberar el ácido que se adhiere se suspende 2 veces en 300 cc de agua, a la que se adicionaron algunos cc de lejía de sosa 2n, y se deslie durante unos 10 minutos.
- 15.

- Tras el presecado del producto en el desecador sobre ácido silícico-xerogel y secado sobre P₂O₅ en la cámara frigorífica se obtienen 45,7 g de dipéster bruto como polvo incoloro finamente granuloso de punto de fusión
20. 69-70° C. (descomposición). Conteniendo O_a 8,17 mVal/g (= 91,2% de pureza); el rendimiento puro asciende por lo tanto al 75% del valor teórico.

- Una receta análoga a -3° C para obtener el mismo grosor requiere 2 cc del humectante arriba citado; el rendimiento puro asciende al 79% del valor teórico, conteniendo O_a 0,39 mVal/g (93,7 % de pureza), punto de fusión
25. 71,5-72,5° C (descomposición).

Una prueba purificada a 0° C mediante varias so-

310647

16 MAR



luciones en cloruro de metileno e introducción agitando de la solución en 3 veces la dosis de éter de petróleo (punto de ebullición 30-85°C) funde a 77-78°C bajo descomposición.

5. En igual forma se prepara el diperéster de 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexin-3, que se descompone al calentar a 90°C en etilbenceno, bajo generación de CO₂.

E J E M P L O 27

10. Para la preparación de 2,5-dimetilhexan-2,5-di-
peroxi-(4-clorofenoxi)-acetato se instila gota a gota, análogamente al ejemplo 26, a -4°C, una solución de 57,4 g (280 milimoles) de cloruro p-clorofenoxiacético en 80 cc de acetona exenta de agua, en el término de 2 horas,
15. a una solución de 23,2 g de 2,5-DMH (125 milimoles) de 96% de pureza, 14,0 g (350 milimoles) de hidróxido sódico y 2 cc del humectante citado en el ejemplo 26, en 175 cc de agua. A esta reacción realizada con precaución bajo refrigeración con hielo, la utilización de acetona como disolvente para el cloruro de ácido conduce por el contrario a la refrigeración con agua del grifo, ya que de lo contrario el peligro de solidificación del cloruro de ácido existe en el punto de instilación gota a gota.
- 20.
25. Tras finalizar la adición gota a gota, la mezcla reaccional se agita durante 4 horas a -4°C y el diperéster incoloro, finamente cristalino, se aísla y se seca de acuerdo con el ejemplo 26. Rendimiento: 51,3 g de producto

310647



bruto de punto de fusión 80,5 - 81°C (descomposición); conteniendo 0a 6,62 mVal/g (85,3% de pureza); el rendimiento puro asciende por consiguiente al 69% del valor teórico.

5.

Una prueba, que se obtuvo a 0°C mediante solución en cloroformo e introducción agitando en 4-5 veces la dosis de metanol, funde a 91,5-92°C (descomposición).

10.

En igual forma se prepara el éster correspondiente del ácido p-bromofenoxiacético, del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y del ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, que se descompone en cloroformo a unos 70°C bajo generación de CO₂.

EJEMPLO 28

15.

Para la preparación de 2,5-dimetilhexan-2,5-di(peroxi-fenil-mercaptoacetato), se adiciona gota a gota a -35°C en el término de 2 horas, bajo agitación, una solución de 22,4 g (120 milimoles) de cloruro fenilmercaptoacetílico en 100 cc de éter dietílico a una solución de 9,3 g (50 milimoles) de 2,5-DMH de 96% de pureza y 15,8 g (200 milimoles) de piridina en 250 cc de éter dietílico. Tras finalizar la adición gota a gota, la mezcla reaccional se agita todavía durante 6 horas a esta temperatura.

20.

25.

La mezcla reaccional calentada a 0°C se filtra del clorhidrato de piridina precipitado y lo filtrado se sacude varias veces, uno tras otro, con ácido sulfúrico 2n enfriado con hielo, solución de carbonato sódico 2n y agua.

310647



5. Tras el secado de la solución con sulfato magnésico se destila a -20°C el éter bajo presión reducida. Permanecen 26,3 g (rendimiento teórico del diperéster: 24 g) de un producto amarillento, finamente cristalino, que funde entre -3° y $+2^{\circ}$ sin nitidez, bajo descomposición.

10. Tras adición de una dosis nivelada del diperéster en una solución de 30 cc de ácido acético glacial y 1 cc de ácido yodhídrico al 57% se separa tras 30 minutos de reposo, el 93,5% de la dosis de yodo teórica; corresponde a 7,82 mVal/g O_2 . Con ello el rendimiento es practicamente cuantitativo.

15. A continuación, la elevada actividad de alguno de los perésteres preparables de acuerdo con la invención para una polimerización se ensaya para el endurecimiento de masas de resina de poliéster insaturada y se compara con la acción de un catalizador peroxídico conocido como altamente activo, especialmente el per-tercibutiléster del ácido pivalínico.

20. La masa de poliéster aquí utilizada es una mezcla de 70 partes en peso de un poliéster insaturado preparado mediante esterificación de 2 moles de ácido maleico y 1 mol de ácido ftálico con 3,3 moles de propandiol, con 30 partes en peso de estireno, a las que se adicionan 0,01 partes en peso de hidroquinona.

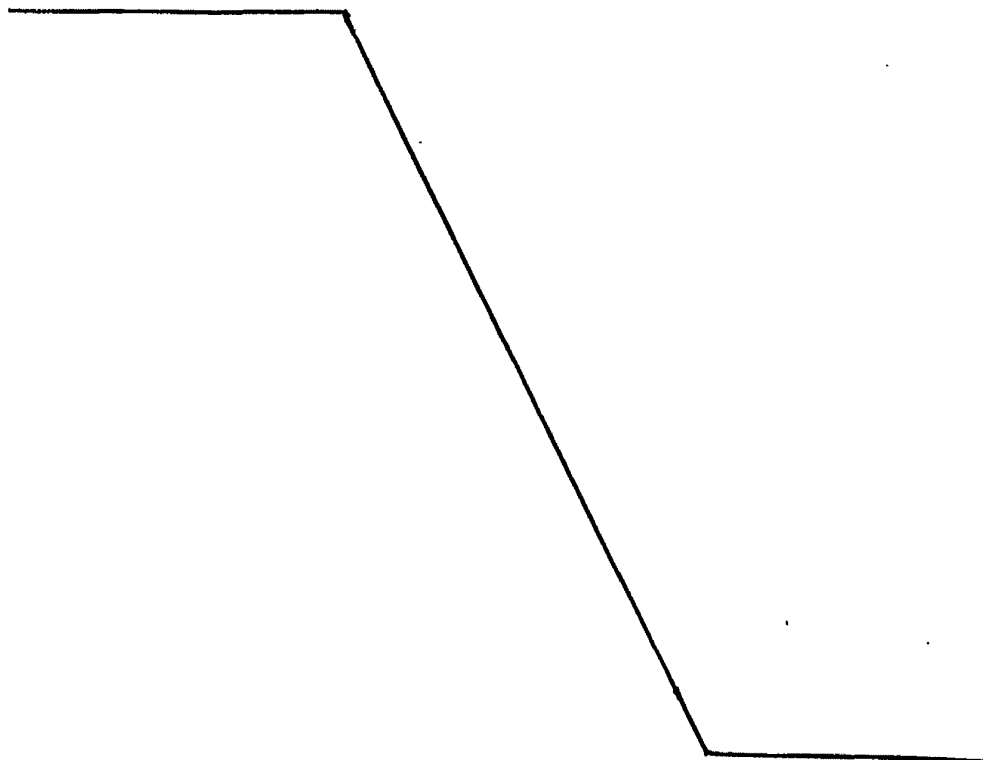
25. En todos los ensayos se mezcla a cada 50 g de esta masa de resina de poliéster insaturada, el peróxido indicado en la división 1 de la tabla en las dosis indicadas en la división 2 y las mezclas se dejan reposar en los vasos

310647



- de precipitado a temperatura ambiente (20 - 25°C) o bien en un baño maria, cuya temperatura se mantiene constante a 40°C. Con un termoelemento se mide la temperatura de la mezcla en dependencia del tiempo y se determina cuando se alcanza la temperatura máxima. Este tiempo corresponde aproximadamente al tiempo de endurecimiento. Además se determina, después de que tiempo empieza la masa a gelificar.
- 5.

- Los resultados de ensayo se resumen en la siguiente tabla: todos los datos de tanto por ciento son tantos por ciento sobre el peso, que se calculan sobre la dosis colocada de la masa de resina de poliéster insaturada.
- 10.





310847

16 MAR

T A B L A

Peréster	Dosis, %	temperatura, ° C	Tiempo hasta la gelificación, minutos	Tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima, minutos
per-tercibutilés- ter del ácido etoxiacético	2	temperatura ambiente	3	5
"	1,2	40	1	3
per-tercibutilés- ter del ácido fenilmercaptoacé- tico	2	temperatura ambiente	61	78
"	1,2	40	16	20
per-tercibutilés- ter del ácido fenoxiacético	2	temperatura ambiente	102	143
"	1,2	40	24	29
per-tercibutilés- ter del ácido pivalínico	2	temperatura ambiente	tras 300 minutos todavía sin ge- lificación	-
"	1,2	40	150	180

310647



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº R 37 475 IVb/12 o, del 17 de marzo de 1.964.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de perésteres orgánicos de la fórmula general I, II o III



en la que

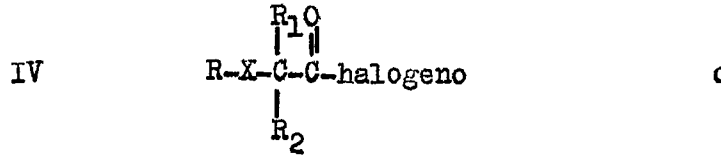
310647



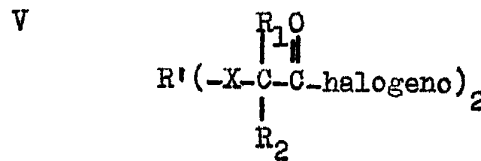
16 MAR.

- X significa un átomo de oxígeno o de azufre,
- R significa un grupo alquílico, cicloalquílico, aralquílico, arílico o acílico sustituido o no sustituido,
- 5.
- R' significa un grupo alquilénico, cicloalquilénico o arilénico sustituido o no sustituido,
- R₁ significa hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o arílico sustituido o no sustituido, o junto con R un grupo alquilénico sustituido o no sustituido,
- 10.
- R₂ significa hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o arílico sustituido o no sustituido, o junto con R₁ un grupo alquilénico sustituido o no sustituido, en donde, en caso de que R sea un radical acílico, R₁ o R₂ significan hidrógeno, o R₁ y R₂ poseen juntas 4 átomos de carbono a lo sumo,
- 15.
- R₃ significa un radical tercialquílico o tercicloalquílico y
- 20.
- R₄ significa un radical alquilénico diterciario, saturado o insaturado,
- 25.
- caracterizado porque un haluro de ácido carboxílico de la fórmula general IV o V

310647



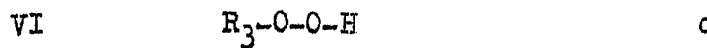
5.



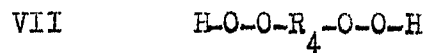
10.

se lleva a reacción a una temperatura entre +25 y -70°C en presencia de un agente ligador de ácido y en presencia o ausencia de un disolvente, con un peróxido de hidrógeno orgánico de la fórmula general VI o VII

15.



20.



en la que

X, R, R', R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen la significación

25.

indicada anteriormente y

halógeno significa un átomo de fluor, cloro o bromo, y se aísla el peréster originado.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque el

310647



haluro de ácido carboxílico se lleva a reacción con la sal alcalina o alcalinotérrea de peróxido de hidrógeno en ausencia de un agente ligador de ácido.

5. 3.- Procedimiento para la preparación de perésteres orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de marzo de 1.965.

p.a.

JAIME ISERN

P. P.