

328259



PATENTE DE INTRODUCCION

=====  
I.C.I. Case Nº P.15232.  
=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR PEROXIDOS  
ORGANICOS".

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en: Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con la purifi-  
cación de peróxidos orgánicos, más particularmente  
de perésteres y peróxidos de acilo.

Los peróxidos de acilo orgánicos y los  
5. perésteres se usan, por ejemplo, como catalizadores

22 JUN 1954

- 2 -

328259



- para la polimerización de monómeros no saturados, como intermediarios para la producción de otros compuestos químicos, y como agentes blanqueadores. Para algunas aplicaciones, y particularmente cuando
5. tienen que usarse como catalizadores de la polimerización, los peróxidos de acilo o los perésteres es necesario que estén en una forma muy pura; de otra manera, las impurezas presentes pueden tener efectos indeseables, por ejemplo, reducir la eficiencia de la reacción catalítica, producir olor en el polímero, estimular la descomposición del catalizador durante su almacenamiento.
- 10.

- Los perésteres y los peróxidos de acilo, tal como se preparan suelen ser impuros, conteniendo impurezas neutras y ácidas; y los que no son cristalinos son especialmente difíciles de purificar y usualmente no pueden purificarse por técnicas como destilación por su inestabilidad térmica. Los peróxidos de acilo y los perésteres que cristalizan
15. se manejan a menudo preferiblemente en soluciones, en virtud de la sensibilidad al choque de los compuestos sólidos.
- 20.

- El procedimiento de preparación de los peróxidos de acilo o los perésteres (que generalmente son solubles en disolventes orgánicos, pero insolubles en agua) incluyen por lo general la eliminación de las impurezas ácidas o básicas por un lavado con reactivos acuosos diluidos como una solución de carbonato de sodio, piridina acuosa, y ácido sulfúrico diluido; las impurezas neutras, sin embargo,
- 25.
- 30.



- no son generalmente afectadas por dichos reactivos. El uso de reactivos más fuertemente alcalinos, como hidróxidos de potasio o sodio diluídos, hidrolizan las impurezas neutras, pero se ha descubierto también que hidrolizan el peréster o el peróxido, dando como resultado una destrucción parcial o completa.
5. Ahora hemos descubierto que si se usa amoníaco para lavar el peróxido de acilo o el peréster impuro, las impurezas neutras son hidrolizadas y eliminadas por las impurezas ácidas, pero sorprendentemente el peróxido no es afectado. Es precisamente con esta acción inesperadamente específica del amoníaco que se relaciona la presente invención.
10. De acuerdo con la presente invención, por consiguiente, un procedimiento para purificar un peróxido orgánico elegido en el grupo que consiste en perésteres y peróxidos de acilo comprende poner en contacto el peróxido orgánico con amoníaco.
15. Preferiblemente el peréster o el peróxido de acilo se lava con una solución acuosa diluída de amoníaco. Alternativamente puede ponerse en contacto con amoníaco gaseoso, pero en ese caso el tratamiento va seguido preferiblemente por un lavado con agua, ya que no todas las impurezas se precipitarán. Cuando el peróxido de acilo o el peréster es líquido a las temperaturas normales, puede tratarse con el amoníaco acuoso, o con amoníaco gaseoso, con o sin la adición de un solvente orgánico. Cuando es un sólido, debe disolverse en un disolvente orgánico immiscible con agua.
- 20.
- 25.
- 30.

- 328259



1926

- En el procedimiento preferido, el peróxido de acilo o el peréster, o una solución del mismo, se agita con amoníaco acuoso durante un período de tiempo apropiado, que dependerá de la cantidad tratada y de la naturaleza de las impurezas, se separa de la solución de amoníaco, se lava con agua, y se seca.
5. El peróxido de acilo o el peréster puede lavarse, por supuesto, más de una vez, o continuamente, si se desea con amoníaco acuoso.
10. Los peróxidos de acilo o los perésteres pueden haberse preparado por cualquiera de los métodos conocidos en el arte. Los métodos apropiados para preparar peróxidos de acilo incluyen por ejemplo: la reacción de peróxido de hidrógeno con los cloruros de ácido apropiado con anhídridos de ácidos,
15. 
$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{RCOCl} \longrightarrow \text{R.CO.O.O.CO.R} + 2\text{HCl};$$
 la reacción de un perácido con un anhídrido de un ácido o un haluro,
- $$\text{R.CO.O.OH} + \text{R'.CO.Ol} \longrightarrow \text{R.CO.O.O.CO.R'} + \text{HCl};$$
 y
20. la oxidación con aire de una mezcla de un aldehído y un anhídrido de un ácido,
- $$\text{R.CHO} + (\text{R'CO})_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R.CO.O.O.CO.R'} + \text{R'COOH}.$$
 Los dos últimos métodos se usan más particularmente para la producción de peróxidos asimétricos.
25. Los perésteres suelen prepararse por la acilación de un hidroperóxido usando un haluro de acilo o un ceteno.
- Las impurezas que es probable que estén contenidas en los peróxidos de acilo producidos por cualquiera de los anteriores métodos incluyen com-
- 30.



2 JUN

puestos de acilo, por ejemplo, ácidos carboxílicos, cloruros de ácidos, perácidos y ésteres. En los perésteres, pueden esperarse como impurezas ácidos carboxílicos, cloruros de ácidos, ésteres e hidroperóxidos.

5. Nuestra invención se ilustra, pero no se limita por los ejemplos que siguen en los cuales todas las partes dadas son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1 -

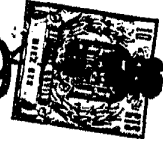
10. Una cantidad de 9,2 g. de peróxido de propionilo 3,5,5-trimetilhexanoilo de una pureza de 73,5% (que se había purificado en el curso de su preparación lavándolo sucesivamente con ácido sulfúrico diluido, una solución de carbonato de sodio, una solución de bisulfito de sodio y agua) se agitó con amoníaco acuoso (2,5 ml. de amoníaco de una densidad de 0,880 en 25 ml. de agua) durante 5 minutos, se separó,
15. se lavó con agua (2 x 20 ml.) y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se obtuvieron así 7,15 g. de 3,5,5-trimetilhexanoil peróxido de propionilo de una pureza
20. de 93,6%.

EJEMPLO 2 -

25. Una cantidad de 9,5 g. de 3,5,5-trimetilhexanoil peróxido de acetilo de una pureza de 81,1% (que en su preparación se había purificado como se ha descrito para el peróxido usado en el Ejemplo 1) se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Dió 8,1 g. de un material de una pureza de 92,0%.

328259

- 6 -



EJEMPLO 3 -

5. Una cantidad de 9,8 g. de peróxido de bis-3,5,5-trimetilhexanoilo de una pureza de 93,6%, (que previamente se había lavado con agua, con piridina acuosa, con agua, con ácido sulfúrico diluido, y con agua) se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1; dió 8,8 g. de un material de 99,5% puro.

EJEMPLO 4 -

10. Una cantidad de 20 ml. de una solución de perbenzoato de t-butilo que se encuentra en el comercio, 41,5% p/v en aceite de parafina medicinal se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Dió 17 ml. de una solución de peróxido de 47,5% p/v.
- 15.

EJEMPLO 5 -

20. Una cantidad de 100 g. de una solución de per-2-etil hexanoato de t-butilo 38,0% p/v en espíritu blanco (que previamente se había lavado con una solución diluida de cloruro de sodio y con agua se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Dió 73 g. de una solución 50,2% p/p del peróxido.

EJEMPLO 6 -

25. Una cantidad de 20 g. de una solución de perpivalato de t-butilo lavada con agua, 30,7% p/p en espíritu blanco, se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Dió 19,0 g. de una solución 32,2% p/p del peróxido.

328259



EJEMPLO 7 -

5. Una cantidad de 15 ml. de una solución de peróxido de octanoilo que se encuentra en el comercio 17,4% p/v en aceite de parafina medicinal se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1; dió 13,4 ml. de una solución 18,3% p/v del peróxido.

EJEMPLO 8 -

10. Una cantidad de 20 ml. de una solución de peróxido de decanoilo que se encuentra en el comercio 10,3% p/v en éter de petróleo 100-120 se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1; dió 19,0 ml. de una solución 10,8% p/v del peróxido.

15. EJEMPLO 9 -

20. Una cantidad de 20 ml. de una solución de peróxido de p-clorobenzoilo que se encuentra en el comercio fácilmente 41,5% p/v en aceite de parafina medicinal se lavó con amoníaco acuoso y después se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1; dió 17,0 ml. de una solución 47,5% p/v del peróxido.

EJEMPLO 10 -

25. Para fines de comparación, una cantidad de 10,95 g. de peróxido de bis 3,5,5-trimetilexanoilo de una pureza de 95,3% se agitó con una solución diluida de hidróxido de sodio (20 ml. de una solución al 10%(p/v) durante 5 minutos. Después se separó, se lavó con agua (2 x 20 ml.) y se secó sobre sulfato de sodio. Quedaron 10,05 g. de peróxido de bis 3,5,5-trimetilexanoilo 94,7% puro, lo que indicaba que se
- 30.



había producido alguna descomposición del peróxido, y los productos de la descomposición no habían sido eliminados por la solución de hidróxido de sodio y agua.

5.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

10.

Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR PEROXIDOS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1ª.- Procedimiento para purificar peróxidos orgánicos elegidos del grupo formado por perésteres y peróxidos de acilo, caracterizado porque se pone en contacto el peróxido orgánico con amoníaco.

20.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el peróxido orgánico se disuelve en un disolvente orgánico inmiscible con agua para formar una solución que se pone en contacto con amoníaco.

25.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el peróxido orgánico o una solución del mismo se lava con una solución acuosa de amoníaco.

30.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el peróxido orgánico o una

328259



solución del mismo se lava agitándola con amoníaco acuoso y después se lava con agua.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el peróxido orgánico o una solución del mismo se pone en contacto con amoníaco gaseoso, y después se lava con agua.
10. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de propionilo 3,5,5-trimetil-exanoilo.
15. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de acetyl 3,5,5-trimetil-exanoilo.
20. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de bis-3,5,5-trimetil-exanoilo.
25. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es perbenzoato de t-butilo.
30. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es per-2-etil-exanoato de t-butilo.
- 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es perpivalato de t-butilo.
- 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque

328259 - 10 -



el peróxido orgánico es peróxido de octanoilo.

13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de decanoilo.

5.

14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de p-clorobenzoilo.

15ª.- "Procedimiento para purificar peróxidos orgánicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 22 JUN. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
Ingenieros F. Hernández Ruiz