

335722

16 ENE.



335722

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (8^a) (FRANCIA)
Avenue Matignon, 16,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PEROXIDOS DE ALFA-
HALOGENOLAUROILO"

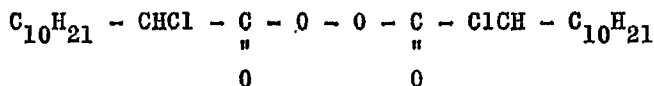


16 ENE

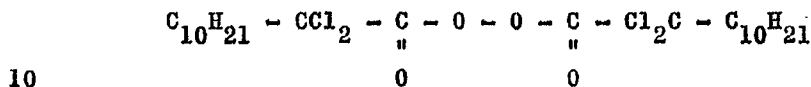
335722

Mediante el empleo del procedimiento de preparaci3n de per3xidos de alfa-halogenolauroilo que constituye el objeto de la invenci3n, se pueden obtener por ejemplo los per3xidos de alfa-halogenolauroilo diversamente substituidos siguientes:

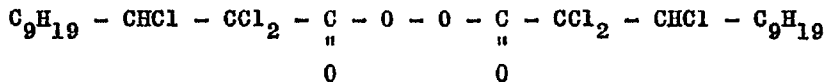
5 - per3xido de alfa-clorolauroilo, ya citado de la f3rmula:



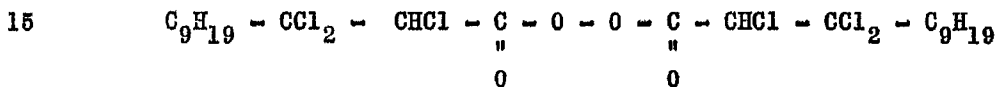
- per3xido de alfa-alfa-diclorolauroilo de f3rmula:



- per3xido de alfa-alfa-beta-triclorolauroilo de f3rmula:



- per3xido de alfa-beta-beta-triclorolauroilo, de f3rmula:



as3 como compuestos en los que el radical R definido anteriormente puede llevar substituyentes hal3genos, id3nticos o diferentes en uno o varios puntos de sus cadenas.

20 Entre los disolventes inertes frente a los constituyentes del medio reaccional empleado, bien separadamente, o bien en mezclas, en el curso del procedimiento de preparaci3n objeto de la invenci3n, se pueden citar a t3tulo de ejemplos, el n-hexano, el trifluorotricloreano, el 3ter de petr3leo, el 25 monofluorotriclorometano.

Entre las aplicaciones de los per3xidos de alfa-halogenolauroilo, se puede citar su empleo como generadores de ox3geno activo y como generadores de radicales libres.

30 A continuaci3n se citan diversas variantes del procedimiento de preparaci3n de per3xido de alfa-clorolauroilo y ello

335722

16 ENE.



a título no limitativo, sino puramente ilustrativo del procedimiento descrito.

Ejemplo 1

5 La preparación del peróxido de alfa-clorolauroilo es efectuada en un tubo de vidrio cilíndrico de 7 cm. de diámetro, 40 cm. de altura, que tiene un grifo de vaciado en la base; el tubo lleva una camisa para circulación de fluido refrigerador; está provisto de un agitador tulipa que gira a 150 vueltas/mn., de un termómetro, de una ampolla de bromo.

10 En el tubo se vierte una solución constituida por 250 g. de agua, 9,5 g. de NaOH, 67,5 g. de NaCl; se lleva esta mezcla a -10°C y se vierte lentamente bajo agitación 15 cc. de agua oxigenada a 334,5 g/l; esta adición dura 5 mn; la temperatura permanece en -10°C .

15 En la ampolla de bromo, se vierte una mezcla enfriada constituida por 100 gr. de n-hexano puro y 50,4 g. de cloruro de alfa-clorolauroilo; siempre bajo agitación enérgica, se vierte esta mezcla en el reactor a una velocidad tal que la temperatura permanece próxima a -10°C , lo que exige 20 minutos.

20 Se continúa la agitación durante 1 hora manteniendo la temperatura a -10°C , lo que da una suspensión fina estable.

Bajo agitación muy reducida, se neutraliza progresivamente el medio reaccional por medio de ácido clorhídrico aproximadamente 5 veces normal, continuando la neutralización por medida del pH. Se utilizan aproximadamente 4 cm³ de este ácido para alcanzar un pH del orden de 6. Cuando la separación no se efectúa fácilmente, se vuelve a añadir un poco de ácido clorhídrico, pero ello no es conveniente, porque haciéndolo se libera el ácido graso de la sal de sodio que se forma al mismo tiempo que el peróxido de alfa-clorolauroilo, y pasa a la capa orgánica en lugar

25

30

335722

16 EN



0,0008 g. de oxígeno activo o incluso a 0,02335 g. de peróxido de alfa-clorolauroilo.

5 Se han tomado para efectuar la dosificación 0,3745 g. de solución peróxido de alfa-clorolauroilo que han absorbido 11 cm³ en equivalente de iodo N/10; la absorción del ensayo testigo en blanco es nula. Se tiene pues:

-Riqueza de la solución en oxígeno activo : 1,006%

-Riqueza de la solución orgánica en peróxido de alfa-clorolau- roilo : 29,36 %

10 -Peso de peróxido total obtenido $\frac{29,36 \times 119,2}{100} = 35$ gr.

-Peso teórico del peróxido de alfa-clorolauroilo:

$$\frac{467 \times 50,4}{2 \times 253} = 46,51 \text{ g.}$$

Se obtiene, pues, un rendimiento real de 75,2 % con relación al rendimiento teórico.

15 Al mismo tiempo que la dosificación del oxígeno activo, se puede realizar una dosificación del cloro por microanálisis. Esto último es generalmente muy próximo al porcentaje de cloro teórico calculado a partir del oxígeno activo, y que es para la solución orgánica de peróxido de alfa-clorolauroilo antes citada
20 de 4,46%.

Cuando el porcentaje de cloro es superior a este valor, se comprueba que al enfriar la solución hacia - 239C, se separan de ella copos.

25 El análisis muestra que éstos no contienen oxígeno activo, que tienen un porcentaje de cloro próximo al 15,1 % y un índice de acidez próximo al 238,8. Esto indica que están cons- tituidos por ácido-alfa-cloroláurico liberado por una acidificación demasiado grande del medio reaccional salido de la operación de peroxidación.

30 Se ha comprobado igualmente que se aumenta el rendimiento

335722¹⁶ ENE.



de peróxido de alfa-clorolauroilo, a expensas de la formación de la sal sódica del ácido graso, por una adaptación de la velocidad de la agitación y de su duración, a la forma del recipiente de reacción.

5 Ejemplo 2

Se opera como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se reemplaza el n-hexano por una mezcla de 50 g. de trifluorotri-
cloreto y de 50 gramos de éter de petróleo ($d_{20} = 0,644$, zona de ebullición 35-65°C). La velocidad de agitación llevada a
10 170 vueltas/min. es reducida a una duración de 20 mn. después de la adición del cloruro de ácido. Se recogen 132 g. de solución orgánica que contiene 0,946 % de oxígeno activo, o sea una solución que contiene 27,61% de peróxido.

El peso total de peróxido obtenido es de 36,5 g. lo
15 que corresponde a un rendimiento de 78%.

Ejemplo 3

Se opera como se ha descrito en el ejemplo 2, pero se reemplaza además la solución acuosa descrita en el ejemplo 1, por la mezcla siguiente:

- 20
- agua 500 cm³
 - NaOH 9,5 g.
 - NaCl 144 g.

Se somete el medio reaccional a 1 hora de agitación, a una velocidad de 150 vueltas/mn. manteniendo siempre la temperatura a -10°C, después de la adición del cloruro de alfa-clorolauroilo.
25 Se recogen 164 g. de solución orgánica que contiene 37,7 g. de peróxido de alfa-clorolauroilo, el rendimiento obtenido es de 84%.

Ejemplo 4

30 Se opera como en el ejemplo 1, pero se reemplaza el

335722 16 ENE.



n-hexano por una mezcla de 50 g. de éter de petróleo y 50 g. de monofluorotriclorometano. Se obtienen en estas condiciones 140 g. de solución orgánica peroxídica que contiene 1,417 g. de oxígeno activo, o sea 1,012%, o incluso 41,368 g. de peróxido de alfa-clorolauroilo o sea el 29,548%. El peso teóricamente ostensible de peróxido es de 46,14 g., y el rendimiento de la operación, de 89,6%.

- Se ha determinado el calor de formación del peróxido de alfa-clorolauroilo en la mezcla disolvente, éter de petróleo, trifluorotricloroetano descrita en el ejemplo 2, y ello en una cámara fría a -10°C. El líquido calorimétrico es el n-butanol puro. Se encuentra que Q es igual a 50 K calorías/molécula.

- Se ha establecido el espectro infrarojo de la solución de peróxido de alfa-clorolauroilo en n-hexano puro, al 30%, a una temperatura de -20°C, bajo 0,1 mm. de espesor. Una célula que contiene n-hexano puro bajo un espesor de 0,8 mm. a la temperatura ambiente es colocada en el haz de referencia. Se ha establecido del mismo modo el espectro I R del peróxido de lauroilo.

Los siguientes cuadros dan comparativamente las principales longitudes de onda de absorción en micras de dos peróxidos entre 5 y 10 micras con sus intensidades relativas: F = Fuerte, m = media, f = débil.

	<u>Peróxido de lauroilo</u>	<u>Peróxido de alfacloro lauroilo</u>
	5,52 F	5,48 F
25	5,60 F	5,58 F
	7,08 f	7,00 m
	7,42 f	7,40 m
	8,88 m	8,6 m
	9,50 F	8,9 m
30		9,5 F

335722 16 ENE.



Las bandas de absorción del grupo peroxi a 5,52 y 5,60 en el espectro del peróxido de lauroilo se encuentran deportadas del lado de las longitudes de onda más débiles por el átomo de cloro en el peróxido de alfaclorolauroilo.

5 Se han medido igualmente las duraciones de vida media de la solución de peróxido en el hexano al 30% y esto a tres temperaturas diferentes. Las curvas establecidas por las medidas iodométricas de la evolución de las soluciones en función del tiempo han mostrado que la solución inicialmente al 30% de peróxido de alfa-clorolauroilo pierde el 50% de su oxígeno activo

- 10
- en 5 horas a 20°C
 - en 35 horas a 0,2°C
 - en 675 horas a ~ 23°C

Entre las aplicaciones de los peróxidos de alfa-halogeno-lauroilo que responden a la fórmula general dada, se puede

15

sitar su empleo como generadores de oxígeno activo y como generadores de radicales libres.

N O T A

En resumen, esta patente de invención se contrae a

20

las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento de fabricación de peróxidos de alfa-halogenolauroilo, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un halogenuro del ácido correspondiente al peróxido a obtener, en estado diluido en un disolvente, eventualmente

25

una mezcla de disolventes inertes frente a los componentes del medio reaccional, con agua oxigenada, en presencia de sosa cáustica a baja temperatura, bajo fuerte agitación, y luego en separar el peróxido formado después de la neutralización del medio reaccional mediante un ácido.

30

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª,

335722

16 ENE



caracterizado porque los indicados disolventes frente al medio reaccional son elegidos en el grupo formado por el n-hexano, el trifluorotricloretano, éter de petróleo y monofluorotriclorometano.

5

3ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PEROXIDOS DE ALFA-HALOGENOLAUROILO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 10 páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 ENE. 1967

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN