

336866



F-34.333

BEG/BRL-405/66 Sp  
"Organic Peroxydicarbonates"

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 15 de febrero de 1967, con el núm. 336.866

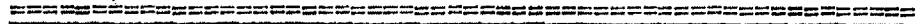
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de Koninklijke Industrieële Maatschappij NOURY  
& VAN DER LANDE N.V., entidad holandesa, establecida en  
Brink 13, Deventer, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO PEROXI-  
DICARBONATO ORGANICO"



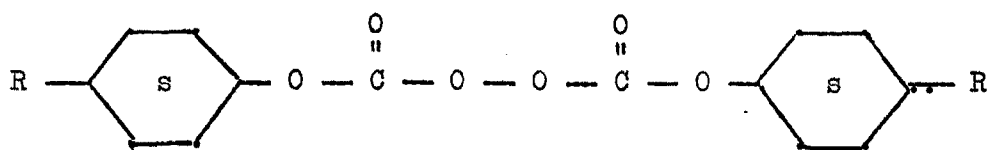
El presente invento se refiere a peroxidicar-  
bonatos de dicitclohexilo 4-sustituído, que se pueden uti-  
lizar, por ejemplo, en la polimerización de monómeros in-  
saturados polimerizables o susceptibles de ser polimeriza-  
5 dos; el invento se refiere también a un procedimiento para  
preparar estos peroxidicarbonatos de dicitclohexilo, y a com-  
posiciones polimerizables que comprenden un monómero poli-  
merizable y un peroxidicarbonato de dicitclohexilo de acuer-  
do con el invento.



Es conocido que los peroxidicarbonatos de diisopropilo, di-n-butilo y dicitclohexilo son eficaces como iniciadores en la polimerización de monómeros insaturados polimerizables. Compuestos típicos que pueden ser polimerizados son los que contienen grupos vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, acrilamida, metacrilamidas N-sustituídas, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo o compuestos que contienen grupos alilo, tales como acetato de alilo, bis(alil-carbonato) de dietilen glicol, y otros compuestos polimerizables, tales como etileno.

Sin embargo, los peroxidicarbonatos antes mencionados tienen la desventaja de que se descomponen a la temperatura ambiente y, a temperaturas ligeramente mayores, se descomponen de manera explosiva. Debido a esta característica, estos peroxidicarbonatos pueden ser manipulados, transportados y almacenados solo bajo refrigeración.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los peroxidicarbonatos de dicitclohexilo 4-sustituído anteriormente desconocidos, que tienen la fórmula estructural:



en que R representa un radical alcoholo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un radical cicloalcoholo o un radical cicloalcoholo-alcoholo, son estables a la temperatura ambiente, de manera que no necesitan ser refrigerados o estabilizados de otra manera durante el transporte y/o el almacenamiento.

336866



Los nuevos peroxidicarbonatos de dicitclohexi-  
lo sustituidos son sólidos a la temperatura ambiente, y  
puede ser utilizados como agentes oxidantes en polvo de  
blanqueo, como secantes para aceites de linaza, de tung,  
5 de soja y otros, como iniciadores en la polimerización  
de monómeros insaturados polimerizables que contienen gru-  
pos vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vini-  
lideno, bromuro de vinilo, acrilamida, metacrilamidas N-sus-  
tituidas, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de  
10 metilo o compuestos que contienen grupos alilo, tales co-  
mo acetato de alilo, bis(alil carbonato) de dietilen-gli-  
col y otros compuestos polimerizables, tales como etile-  
no.

Como iniciadores en la polimerización de cloruro  
15 de vinilo, los peroxidicarbonatos de dicitclohexilo 4-sus-  
tituido son más eficaces en cantidades moleculares equi-  
valentes que los peroxidicarbonatos hasta ahora empleados,  
lo cual es ventajoso desde un punto de vista económico.  
Los peroxidicarbonatos de dicitclohexilo preferiblemente uti-  
20 lizados son peroxidicarbonato de bis(4-isopropil ciclohe-  
xilo), peroxidicarbonato de bis(4-ter.butil ciclohexilo),  
peroxidicarbonato de bis(4-ter.-amil-ciclohexilo), peroxi-  
dicarbonato de bis(4-ciclohexil-isopropil-ciclohexilo) y pe-  
roxidicarbonato de bis(4-ciclohexil ciclohexilo).

25 Los peroxidicarbonatos de dicitclohexilo 4-sustituf-  
do, de acuerdo con el invento, pueden ser preparados hacien-  
do reaccionar los correspondientes haloformiatos preferible-  
mente los cloroformiatos, con una solución acuosa alcali-  
na de peróxido de hidrógeno, preferiblemente una solución  
30 acuosa de peróxido de hidrógeno y de hidróxido de sodio, y



preferiblemente a una temperatura por debajo de 45°C, y aislando el peroxidicarbonato formado.

5 Con el fin de ilustrar la naturaleza del invento, se indican los siguientes ejemplos, sobreentendiéndose que esta descripción y estos ejemplos se presentan aquí solo a título de ilustración y no de limitación del alcance del invento.

Ejemplo 1.- Se añadieron, con agitación, 109,2 g. de una solución acuosa de NaOH al 33% en peso/peso, a 36,7 g. de solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% en peso/peso y 675 ml de agua. La temperatura de la mezcla fué ajustada entonces a 40°C. Subsiguientemente, se añadieron como emulsionador 0,69 ml de una solución acuosa al 27% en peso/peso de (7-etil-2-metil undecil-4)-sulfato de sodio (marca registrada "Tergitol" An-4).

15 Se añadieron gota a gota con agitación continua a 40°C, en un espacio de 45 minutos, 208,1 gramos de cloroformiato de 4-ter.butil-ciclohexilo al 94,5%, seguido por 7,4 g de una solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% en peso/peso, 20 continuandose entonces la agitación durante 45 minutos a 40°C. Después de enfriar la mezcla de reacción a la temperatura ambiente, el peroxidicarbonato formado fué separado por filtración, secado a 30°C y recristalizado a partir de pentano. Se obtuvieron 196 g de peroxidicarbonato de 25 bis(4-ter-butil ciclohexilo); rendimiento; 92% (calculado sobre el cloroformiato de 4-ter.butil-ciclohexilo inicial).

Ejemplo 2.- De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, se preparó peroxidicarbonato de bis(4-ter. 30 amil ciclohexilo) partiendo de cloroformiato de 4-ter. amil ciclohexilo.



Ejemplo 3.- De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, se preparó peroxidicarbonato de bis(4-isopropil ciclohexilo) partiendo de cloroformiato de 4-isopropil ciclohexilo.

5 Ejemplo 4.- De la misma manera que se describe en el ejemplo 1, se preparó peroxidicarbonato de bis(4-ciclohexil isopropil ciclohexilo) partiendo de cloroformiato de 4-ciclohexil isopropil ciclohexilo.

10 Ejemplo 5.- De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, se preparó peroxidicarbonato de bis(4-ciclohexil ciclohexilo), partiendo de cloroformiato de 4-ciclohexil ciclohexilo.

Datos que se refieren a los peroxidicarbonatos preparados de acuerdo con los ejemplos 1-5:

Ejemplo	1		2		3		4		5	
%	Deter- minado	Calcu- lado	Deter- minado	Calcu- lado	Deter- minado	Calcu- lado	Deter- minado	Calcu- lado	Deter- minado	Calcu- lado
O Acti- vo	4,00	4,03	3,71	3,75	4,23	4,32	2,90	2,99	3,48	3,55
C	66,31	66,20	67,75	67,60	64,13	64,95	72,27	71,90	69,55	69,30
H	9,65	9,62	10,02	9,93	9,42	9,25	10,46	10,17	9,63	9,39
Peróxi- do	99,0	-	99,0	-	98,0	-	97,0	e	98,0	-

15 Ejemplo 6.- Con el fin de determinar su estabilidad muestras de peroxidicarbonatos de acuerdo con el invento y de peroxidicarbonatos conocidos fueron colocadas en un tubo de vidrio "Pyrex" (marca registrada), y fueron mantenidas a la temperatura constante de 30°C utilizando un baño de temperatura



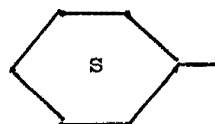
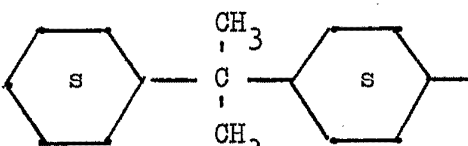

constante de 30°C.

Se midió la velocidad de descomposición de los peroxidicarbonatos determinando el contenido de oxígeno activo de las muestras a intervalos dados de tiempo. Los datos obtenidos están tabulados seguidamente:

5

336106



$\left[ \text{Z} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_n$ <p style="text-align: right;">siendo Z</p>	<p>Estabilidad a 30°C</p>
$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Descomposición completa en 0,5 horas</p>
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	<p>Descomposición completa en dos días.</p>
	<p>Descomposición completa en dos días.</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{11} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">s</p>	<p>Descomposición completa en dos días</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{11} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">s</p>	<p>No hay descomposición después de dos meses</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{11} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">s</p>	<p>No hay descomposición después de dos meses</p>
	<p>No hay descomposición después de dos meses</p>
	<p>No hay descomposición después de dos meses</p>



Ejemplo 7.- Se utilizó en la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo la siguiente descomposición:

5 cloruro de vinilo, 100 partes; agua destilada 300 partes; "Elvanol" 50-42 0,3 partes (un polialcohol vinílico); peróxido - diversas cantidades, tal como se indica seguidamente:

Peroxidi carbonato	Concentración de peróxido milimoles/kg de monómero	Tiempo de polimerización en horas	% de conversión
1	2,5	6	75
2	2,5	6	76
3	2,5	6	90
4	2,5	6	88
1	5	6	95
2	5	6	95
3	5	4	95
4	5	4	93
1	10	4	96
2	10	4	97

1 = peroxidicarbonato de diisopropilo

2 = peroxidicarbonato de dicitclohexilo

10 3 = peroxidicarbonato de bis(4-ter-butyl-ciclohexilo)

22.2.1967

- 8 - 336866



4 = peroxidicarbonato de bis(4-ter.amil-ciclohexilo).

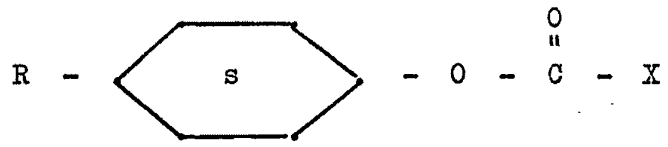
5 A partir de la tabla, se puede observar fácilmente que con peroxidicarbonato de bis(4-ter.butilciclohexilo) o con peroxidicarbonato de bis(4-ter-amil ciclohexilo) en la misma cantidad molar y en el mismo tiempo, se obtiene una mayor conversión que con peroxidicarbonato de diisopropilo o con peroxidicarbonato de dicitclohexilo; alternativamente, se logra el mismo grado de conversión en un tiempo más corto.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 28 de febrero de 1966, bajo el número 8714/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para la preparación de un nuevo peroxidicarbonato orgánico, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula.



22.2.1967

336866



donde R representa un radical alcohilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un radical cicloalcohol o un radical cicloalcohol-alcohilo y X es un átomo de halógeno con una solución alcalina de peróxido de hidrógeno acuosa.

5                   2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se utiliza un cloroformato y una solución acuosa de hidróxido de sodio peróxido de hidrógeno.

10                   3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 45°C.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual R representa isopropilo, butilo terciario, amilo terciario, ciclohexilisopropilo o ciclohexilo.

15                   5.- Un procedimiento para la polimerización peroxídica de monómeros insaturados polimerizables en el cual se utiliza como peróxido, un peroxidicarbonato orgánico preparado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

20                   6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el peróxido es peroxidicarbonato de bis(4-isopropilciclohexilo); peroxidicarbonato de bis(4-ter, butil ciclohexilo); peroxidicarbonato de bis(4-ter, amil ciclohexilo); peroxidicarbonato de bis(4-ciclohexilisopropilciclohexilo); peroxidicarbonato de bis(4-ciclohexilciclohexilo).

25                   7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, en el cual el monómero insaturado polimerizable es cloruro de vinilo.

30                   8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el peróxido es peroxidicarbonato de bis(4-ter, butilciclohexilo) o peroxidicarbonato de bis(4-ter, amilci-

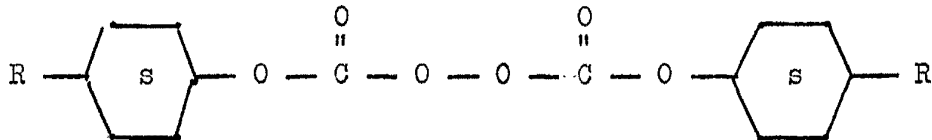


clohexilo).

9.- Un polimero cuando se prepara por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-8.

10.- Una composición polimera que comprende un monómero polimerizable y un peroxidicarbonato orgánico que tiene la fórmula

5



en la cual R representa un radical alcohilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un radical cicloalcohilo o un radical cicloalcohil-alcohilo, presente en una cantidad suficiente para producir la polimerización del monómero bajo condiciones de polimerización.

10

11.- Una composición según la reivindicación 10, en la cual el monómero es cloruro de vinilo y el peróxido es peroxidicarbonato de bis(4-ter, butilciclohexilo) o peroxidicarbonato de bis(4-ter, amilciclohexilo).

15

12.- Un procedimiento para la preparación de un nuevo peroxidicarbonato orgánico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20

La presente Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 FEB 1967

P.A.

336866

Alberto de Eizabu  
Por Redón

RM

22.2.1967

- 11 -