

352411



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LAPORTE CHEMICALS LIMITED.....

RESIDENCIA: Kingsway, Luton, BEDFORDSHIRE,.....

INGLATERRA.-.....

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE HIDROPEROXIDOS".

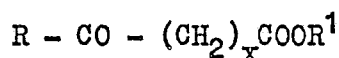
Prioridad: Patente británica n.º 15543/67 del 5-4-67.....



1 Este invento se refiere a compuestos peroxigenados y especialmente a nuevos hidroperóxidos.

El invento proporciona, como nuevos compuestos, hidroperóxidos de β - o γ -cetoésteres o β - o γ -cetoácidos.

5 Estos hidroperóxidos son preferiblemente los de cetoésteres o cetoácidos de fórmula general:



10 donde R y R¹ son radicales, que son iguales o diferentes, y que mantienen su identidad en presencia de peróxido de hidrógeno acuoso y de una fuente de menos de 1,0 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de cetoéster o cetoácido; x tiene un valor numérico de 1 ó 2.

15 El invento también proporciona hidroperóxidos de cetoésteres o cetoácidos de fórmula general $RCO-(CR''_2)_x COOR^1$, donde R y R¹ son radicales que mantienen su identidad en presencia de peróxido de hidrógeno acuoso y de una fuente de menos de 1,0 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de cetoácido o cetoéster, x tiene un valor numérico de 1 ó 2 y por lo menos una vez R'' es un radical alquilo que contiene 6 átomos de carbono o menos y las restantes veces R'' es un átomo de hidrógeno.

20 En especial el presente invento proporciona hidroperóxidos de cetoésteres o cetoácidos que responden a las fórmulas generales anteriores donde R, o R¹ en el caso de los cetoésteres, es un radical alquilo de 6 átomos de carbono o menos, particularmente un radical metilo o etilo, o es un radical cicloalquilo, en particular un radical ciclohexilo o ciclopentilo, y R'' es un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo. Preferiblemente, bien todos los radicales R'' son átomos de hidrógeno o uno de ellos es un ra

30



-4

1 dical alquilo y el resto son átomos de hidrógeno.

El invento proporciona en especial hidroperóxidos de
ácido acetoacético

acetoacetato de etilo

5 2-metilacetoacetato de etilo

ácido levúlico

levulato de etilo

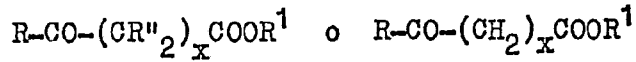
10 Empleamos el término "peróxido" aquí para denominar
la estructura " $\text{-}\underset{\cdot}{\text{C}}\text{-O-O-}\underset{\cdot}{\text{C}}\text{-}$ " y el término "peroxi" o "peroxi-
geno" para incluir tanto la estructura anterior como los
grupos hidroperóxido.

15 Los peróxidos de β - o γ -cetoácidos o β - o γ -ceto-
ésteres pueden ser producidos haciendo reaccionar peróxido
de hidrógeno con el cetoácido o el cetoéster en un medio
acuoso fuertemente ácido. Se cree que estos compuestos son
diperóxidos cíclicos que no contienen grupos hidroperóxidos.
Un ejemplo de medio fuertemente ácido es el que contiene 2 ó
3 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de cetoéster o ce-
toácido.

20 El presente invento proporciona un procedimiento pa-
ra la producción, esencialmente, de hidroperóxidos de β - o
 γ -cetoácidos o β - o γ -cetoésteres por formación, en un me-
dio inerte, de una mezcla de reacción que consiste en uno
o más β - o γ -cetoácidos y peróxido de hidrógeno acuoso o que
25 consiste en uno o más de tales cetoácidos o uno o más β - o
 γ -cetoésteres, peróxido de hidrógeno acuoso y una fuente adi-
cional de ión hidrógeno en una cantidad que es inferior a
la que produce la formación de grupos peróxido simplemente
y manteniendo la mezcla de reacción hasta que por lo menos
30 se ha consumido parte del peróxido de hidrógeno.



1 Preferiblemente los hidroperóxidos producidos son de
cetoésteres o cetoácidos de fórmula general:



5 donde R, R¹, R'' y x tienen los significados previamente
definidos.

10 Dependiendo de la identidad del cetoderivado de par-
tida, la reacción con peróxido de hidrógeno acuoso para
formar un hidroperóxido puede variar en su sensibilidad
frente a la presencia de una fuente adicional de ión hi-
drógeno.

15 Los hidroperóxidos producidos mediante este invento,
particularmente los compuestos cíclicos que contienen un
grupo hidroperoxi y peroxi, reaccionan con un terc-alcohol
y ácido sulfúrico para formar peróxidos de terc-alquilo,
por ejemplo, peróxidos de terc-butilo y terc-amilo.

 En general la reacción entre los β - o γ -cetoésteres
y el peróxido de hidrógeno acuoso requiere la presencia
como catalizador de por lo menos algo de ión hidrógeno.

20 Es adecuada una cantidad de 0,0001 átomos-gramo como
mínimo de ión hidrógeno adicional. Los hidroperóxidos de
estos cetoésteres dejan de aparecer en el producto de reac-
ción cuando se emplea un medio fuertemente ácido y por es-
ta razón preferimos mantener la concentración de ión hidró-
geno añadido en una cantidad inferior a 1 átomo-gramo por
25 mol de cetoéster. El límite superior de ión hidrógeno adi-
cional para la producción de hidroperóxidos puede variar
algo de acuerdo con la identidad del cetoéster utilizado
como material de partida y el límite superior exacto de
la cantidad de ión hidrógeno añadido puede ser determina-
do para cualquier cetoéster en particular determinando la
30



1 presencia de grupos hidroperóxido que son detectables por
medios conocidos.

5 La reacción entre los β - o γ -cetoácidos y el peróxido
de hidrógeno acuoso se produce al parecer más rápidamente
y no es necesaria la presencia de una fuente adicional de
ión hidrógeno como catalizador.

10 No obstante, es preferible utilizar por lo menos algo
de ión hidrógeno adicional y también es preferible no
emplear más de 1,0 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de
cetoácido.

De nuevo el límite superior exacto en el caso de cual-
quier cetoácido en particular puede ser determinado experi-
mentalmente.

15 El presente invento también incluye procedimientos para
la producción de hidroperóxidos de β - o γ -cetoácidos en
los que se emplean precursores de dichos ácidos, que forman
estos productos en contacto con peróxido de hidrógeno. La
dicetena es uno de estos precursores. Se cree que da lugar
20 á ácido per-acetoacético en contacto con peróxido de hidró-
geno acuoso y a continuación el ácido forma un hidroxiperó-
xido cíclico que reacciona con más peróxido de hidrógeno pa-
ra formar un hidróperoxi-peróxido cíclico. Por lo tanto el
presente invento incluye la producción de un hidroperóxido
de un cetoácido en el que la mezcla de reacción se forma a
25 partir de una dicetena que lo comprenda y peróxido de hidró-
geno acuoso.

30 El medio inerte utilizado en los presentes procesos
puede ser agua que puede ser proporcionada, total o parcial-
mente, por el peróxido de hidrógeno acuoso o bien puede ser
un medio disolvente orgánico, por ejemplo un disolvente or-



1 gánico hidrofílico para el cetoéster o cetoácido y un hidro-
peróxido correspondiente tal como dipropileno o hexilengli-
col o, por ejemplo, un disolvente orgánico hidrófobo para el
cetoéster o el cetoácido y el correspondiente hidropéroxido
5 tal como ftalato de dimetilo o dietilo. El cloruro de meti-
leno o uno o más fosfatos de trialquilo son disolventes ade-
cuados.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción del pe-
roxido de hidrógeno acuoso con un cetoéster se verifica con
10 menos rapidez que la producida con un cetoácido, con la con-
siguiente necesidad de catalizar la reacción mediante una
fuente adicional de ión hidrógeno. Cuando se emplean cantida-
des relativamente pequeñas de este catalizador adicional,
suele producirse un dihidropéroxido y cuando se emplean can-
15 tidades relativamente mayores del catalizador adicional sue-
le formarse un producto que posee las propiedades de hidro-
peróxido y de peróxido.

En el caso de los hidropéroxidos de cetoésteres es po-
sible, por lo tanto, controlar el tipo de producto hidropé-
20 roxidado que se obtiene controlando la cantidad de fuente
adicional de ión hidrógeno. El punto en el que el producto
dihidropéroxido deja de formarse varía con la identidad del
cetoéster empleado pero puede ser determinado con facilidad
experimentalmente. En el caso de los hidropéroxidos de ace-
25 toacetato de etilo, se obtiene un producto que presenta ex-
clusivamente propiedades de hidropéroxido cuando se emplean
menos de 0,01 átomos-gramo de ión hidrógeno adicional por
mol de acetoacetato de etilo.

Los dos tipos de hidropéroxidos son útiles aunque ejer-
30 cen efectos diferentes en la gelificación de las resinas de



1 poliéster no saturadas. Estos hidroperóxidos y el proceso
para su preparación son proporcionados por el presente in-
20 vento. La estructura de algunos de los hidroperóxidos pro-
porcionados aquí tiene tendencia a alterarse durante su
almacenamiento. Esta tendencia puede retardarse empleando
5 conocidos estabilizadores de los peróxidos.

La fuente de ión hidrógeno adicional utilizada en el
invento es preferiblemente un ácido mineral, en particular
un ácido mineral fuerte como el sulfúrico o el clorhídrico.
10 El ácido puede ser introducido en el medio de reacción es-
tando absorbido en un vehículo inerte. Otra posibilidad es
emplear un material sólido con cierto contenido en ión hi-
drógeno, por ejemplo un material arcilloso como el conocido
por el nombre comercial "Fulmont XX" o "Fulcat 14" o una
15 resina cambiadora de ión apropiada. El peróxido de hidróge-
no acuoso usado para la reacción contendrá también normal-
mente algo de ión hidrógeno.

El ácido puede ser introducido en la mezcla de reacción
a cualquier concentración que no produzca carbonizaciones
20 y, por ejemplo, es aconsejable introducir el ácido sulfúri-
co en la mezcla de reacción en forma de solución acuosa con
una concentración inferior al 50 % en peso/peso. El ácido
se introduce preferiblemente como solución acuosa del 5 al
20 % en peso/peso.

25 El peróxido de hidrógeno acuoso utilizado en este in-
vento es de preferencia de una concentración del 65 % en
peso/peso como mínimo y preferiblemente del 80 % como míni-
mo por ejemplo, todavía mejor del 85 % en peso/peso, excep-
to cuando se desea producir una nueva composición, de acuer-
do con el invento, a base de agua. El peróxido de hidróge-
30



1 no puede ser el producido en un proceso cíclico que implica
la reducción y oxidación alternativas de un producto inter-
medio orgánico, por ejemplo una antraquinona sustituida. De
preferencia el peróxido de hidrógeno acuoso se emplea en una
5 relación molar comprendida entre 1:1 y 3:1, basado en la can-
tidad de cetona utilizada.

El ajuste de las cantidades de medio inerte presente
durante la reacción y de las proporciones de los propios
reactivos da lugar a variaciones en la concentración del pro-
10 ducto hidroperóxido. Por ejemplo, puede aumentarse la con-
centración del producto aumentando la concentración de peró-
xido de hidrógeno acuoso utilizado, reduciendo la cantidad
de catalizador empleado o utilizando un catalizador sólido
que puede ser retirado fácilmente después de la reacción y
15 llevando a cabo esta reacción ya sea en la pequeñísima can-
tidad resultante de medio acuoso inerte o bien en un medio
en el que el producto hidroperóxido es insoluble, por ejem-
plo en un medio disolvente orgánico adecuado. El ácido re-
sidual y el peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado pue-
20 den ser eliminados lavando el producto con solución satura-
da de sulfato amónico cuando, por ejemplo, el ácido empleado
es el sulfúrico. A continuación el agua residual puede ser
reducida todavía más poniendo en contacto el producto con
sulfato sódico anhidro o un material similar. El hidroperóxi-
25 do resultante puede tener una pureza de hasta el 90 % o más
en peso. Por lo tanto este invento permite la producción de
nuevos hidroperóxidos en un estado prácticamente puro.

En la práctica, el procedimiento de nuestro invento se
lleva a cabo adecuadamente mezclando el ácido o el éster, la
fuente de ión hidrógeno en caso de que se emplee y el medio
30



1 inerte y añadiendo gota a gota sobre la mezcla el peróxido
de hidrógeno acuoso. Es preferible mantener la mezcla agita
da durante la adición del peróxido de hidrógeno.

5 En algunas realizaciones del invento, la reacción con
el peróxido de hidrógeno puede no llegar a ser completa in-
mediatamente después de haber terminado la adición del peró-
xido de hidrógeno. Cuando se lleva a cabo la reacción en un
medio acuoso o en un medio orgánico que es un disolvente hi-
drofílico para el nuevo hidroperóxido formado, es preferible
10 dejar en reposo la mezcla de reacción y el medio durante un
periodo de tiempo que varía con las condiciones de reacción
empleadas pero que puede oscilar entre 15 minutos y 16 ho-
ras. Cuando la reacción se lleva a cabo en un medio hidró-
fobo o en un medio en el que el nuevo peróxido formado no
15 es soluble, es conveniente agitar la mezcla de reacción y
el medio durante el periodo de tiempo requerido. De prefe-
rencia la reacción se lleva a cabo entre 10°C y 30°C.

20 El presente invento proporciona especialmente un proce-
dimiento para la preparación de una composición que contie-
ne hidroperóxido de acetoacetato de etilo o hidroperóxido de
2-metil-acetoacetato de etilo, cuyo procedimiento consiste
en preparar una mezcla de reacción constituida por acetoace-
tato de etilo o 2-metilacetoacetato de etilo, de 1 a 3 mo-
les de peróxido de hidrógeno (en forma de solución acuosa
25 con una concentración del 80 % como mínimo) por cada mol de
acetoacetato de etilo y ácido mineral fuerte en cantidad su-
ficiente para proporcionar de 0,0001 a 0,01 átomos-gramo
de ión hidrógeno por mol de cetona, en un medio inerte for-
mado por un disolvente orgánico hidrófobo como el ftalato
30 de dimetilo en cantidad suficiente para dar una composición



1 hidroperoxídica de la concentración requerida y mantener la
mezcla de reacción en agitación a una temperatura compren-
dida entre 10°C y 30°C hasta que la reacción cesa práctica-
mente.

5 Los nuevos compuestos y composiciones de este invento,
más especialmente los obtenidos cuando para catalizar la
reacción se emplea menos de 0,01 átomos-gramo de ión hidró-
geno por mol de éster, son de la máxima utilidad para curar
10 resinas no saturadas. Por lo tanto, este invento también
proporciona un procedimiento para el curado de resinas no
saturadas, especialmente de resinas de poliéster no satura-
do catalizadas con compuestos de cobalto, en cuyo procedi-
miento se emplean los nuevos compuestos o composiciones y
también proporciona artículos manufacturados que contienen
15 las resinas así curadas. Son composiciones especialmente
útiles para este fin las producidas mediante el presente in-
vento en un medio inerte constituido por ftalato de dimeti-
lo. La solución de hidropéroxido de ftalato de metilo resul-
tante puede ser utilizada directamente en la gelificación
20 de resinas apropiadas.

A continuación ilustraremos el invento mediante los si-
guientes ejemplos.

EJEMPLO 1

25 En un vaso de precipitados se agitan 5 g de acetoace-
tato de etilo y 0,01 ml de ácido sulfúrico (5 % volumen/vol-
umen). A lo largo de un periodo de 10 minutos se añaden
3,05 g de peróxido de hidrógeno (86 % peso/peso). Se aplica
refrigeración externa para impedir que la temperatura sobre-
pase los 25°C. La mezcla de reacción se agita a la tempera-
30 tura ambiente durante 16 horas y se lava tres veces con solu



1 ción saturada de sulfato amónico (1/8 volúmenes) y después
se seca con sulfato sódico anhidro. La solución resultante
que comprende hidroperóxido de acetoacetato de etilo casi
puro da el siguiente análisis:

5 O_2 promedio = 10,8 %

H_2O_2 = 0,0 %

10 El producto corresponde al identificado como Especie II
en el Ejemplo 2 y su espectro infrarrojo en cloruro de meti-
leno presenta la absorción del carbonilo del grupo éster a
1730 cm^{-1} .

15 La naturaleza hidroperoxídica del producto es demostra-
da por la formación de una sal con trietilendiamina. (La ca-
pacidad de los hidroperóxidos para formar sales con la trie-
tilendiamina y otras aminas está descrita en la patente es-
tadounidense 3.236.850).

El método empleado es el siguiente:

20 Se disuelven 2,24g de trietilendiamina en 30 ml de éter
dietílico. A continuación se añaden lentamente, con agita-
ción, 7,84 g del producto. La mezcla de reacción agitada se
enfria después durante 20 minutos a $-40^{\circ}C$. Se obtiene un pre-
cipitado sólido blanco que se separa por filtración. El pro-
ducto crudo se recristaliza dos veces en etanol/éter dando
cristales blancos, p.f. $75-76^{\circ}C$.

El análisis de esta sal da los siguientes resultados:

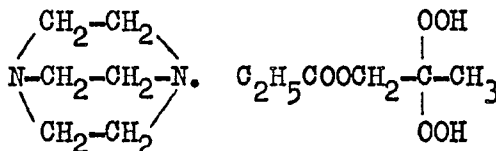
25 O_2 promedio = 10,8 %, C = 43,5 %, H = 8,0 %, N = 9,0 %

Los datos que se obtendrían teóricamente a partir del
compuesto I cuya fórmula se da a continuación son los si-
guientes:

30 O_2 promedio = 10,95 %, C = 49,3 %, H = 8,25 %, N = 9,59%



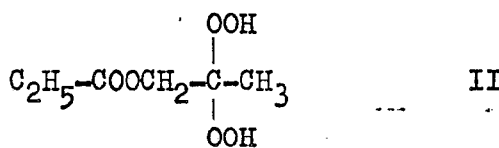
1



I

5

Por lo tanto el análisis sugiere que el hidroperóxido producido tiene la estructura



10

EJEMPLO 2

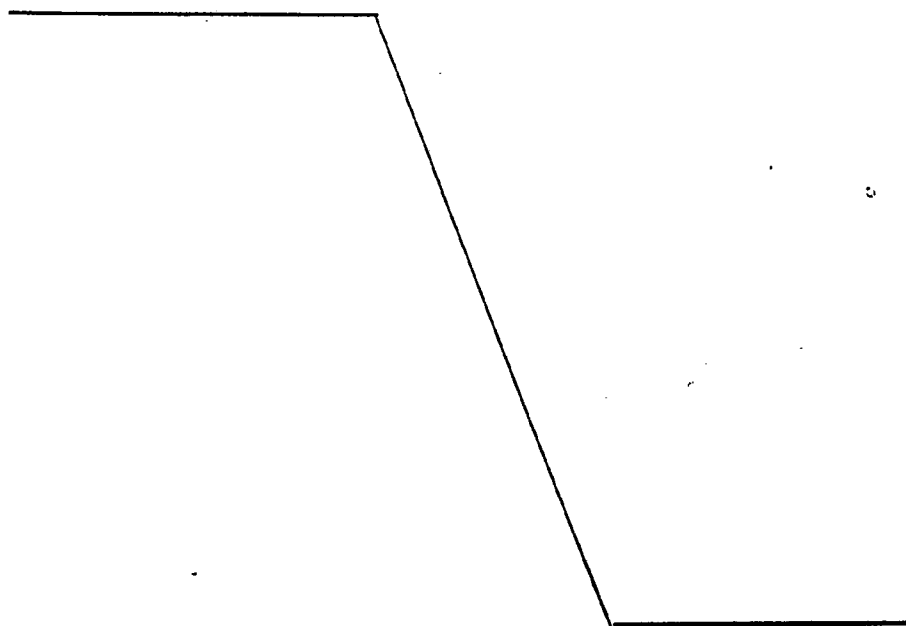
15

Se disuelven 5,0 g de acetoacetato de etilo en 5,0 g de ftalato de dimetilo y la solución se enfría a 0°C. Se añaden las cantidades de ácido indicadas en la Tabla I para cada experimento. A continuación se añade el peróxido de hidrógeno a lo largo de 15 minutos con agitación, en la cantidad indicada en la Tabla I para cada experimento. Después la mezcla de reacción se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente.

20

25

30





PRODUCTOS

Especies presentes	Contenido en O ₂ promedio (%)	Contenido en H ₂ O ₂ (%)
--------------------	--	--

TABLE I

Atomos-gramo H⁺/moles acetato de etilo

H⁺ catalizador proporcionado por H₂SO₄ (ml)

Peróxido de hidrógeno (sin 86%) (g)

Experimento

Experimento	Peróxido de hidrógeno (sin 86%) (g)	H ⁺ catalizador proporcionado por H ₂ SO ₄ (ml)	Atomos-gramo H ⁺ /moles acetato de etilo	no reacciona	Contenido en O ₂ promedio (%)	Contenido en H ₂ O ₂ (%)
1	6,1	-	-	II	9,12	0,8
2	6,1	0,013 (5 %)	0,00035	II	9,43	0,6
3	6,1	0,026 (5 %)	0,0007	II	9,65	0,3
4	6,1	0,026 (50 %)	0,007	II + III	9,65	0,2
5	3,05	0,26 (50 %)	0,07	II + III	9,9	0,3
6	6,1	0,26 (50 %)	0,07	III	10,55	0,4
7	6,1	1,3 (50 %)	0,35	III	9,85	0,1
8	3,05	2,6 (50 %)	0,7	III	10,1	0,3
9	6,1	2,6 (50 %)	0,7	III		

1

TABLA I

<u>Experimento</u>	<u>Peróxido de hidrógeno (sln 86%) (g)</u>	<u>H⁺ catalizador proporcionado por H₂SO₄ (ml)</u>	<u>Atomos-gramo H⁺/moles acetato de etilo</u>	<u>Esp</u>	
5	1	6,1	-	-	
	2	6,1	0,013 (5 %)	0,00035	
	3	6,1	0,026 (5 %)	0,0007	
	4	6,1	0,026 (50 %)	0,007	
10	5	3,05	0,26 (50 %)	0,07	I
	6	6,1	0,26 (50 %)	0,07	I
	7	6,1	1,3 (50 %)	0,35	
	8	3,05	2,6 (50 %)	0,7	
	9	6,1	2,6 (50 %)	0,7	

15

20

25

30



TABLA I

s-gramo
les ace
tato de
tilo

PRODUCTOS

	Especies pre sentes	Contenido en O ₂ promedio (%)	Contenido en H ₂ O ₂ (%)
-	n o	r e a c c i o n a	
035	II	9,12	0,8
07	II	9,43	0,6
7	II	9,65	0,3
	II + III	9,65	0,2
	II + III	9,9	0,3
	III	10,55	0,4
	III	9,85	0,1
	III	10,1	0,3



1 El producto de cada experimento se analiza, después
de la separación de la capa acuosa dado el caso, de lavar
con solución saturada de sulfato amónico y de secar sobre
5 sulfato sódico, por cromatografía en capa fina. Las mues-
tras se desarrollan con éter/cloruro de metileno (1:4) y
se detectan con una pulverización de yoduro de hidrógeno/
ácido acético.

Los resultados son los siguientes:

RF H_2O_2 = 0,20 - 0,30

10 RF Especie II = 0,31 - 0,44

RF Especie III = 0,57 - 0,63

EJEMPLO 3

15 En un vaso de precipitados se agitan 50 g de aceto-
acetato de etilo, 50 g de ftalato de dimetilo y 0,1 ml de
ácido sulfúrico (5 % volumen/volumen). A continuación se
añaden 29,9 g de peróxido de hidrógeno (88 % peso/peso) a
lo largo de 10 minutos, manteniendo la temperatura por de-
bajo de 30°C. Al cabo de 2 horas de reacción, la mezcla se
enfria a 0°C y se agregan 13 ml de ácido sulfúrico (50 %
20 peso/peso). Se deja que la mezcla de reacción se caliente
lentamente y se agita a la temperatura ambiente durante la
noche. Se despreja la capa inferior y la capa orgánica su-
perior se lava cuatro veces con solución saturada de sulfa-
to amónico. Después de secar sobre sulfato sódico se obtie-
nen 88,1 g de producto con el siguiente análisis:

25 O_2 promedio = 9,8 %

El producto contiene solamente la Especie III (RF
0,57 - 0,63) identificado en el Ejemplo 2.

Estructura de la Especie III

30 La siguiente evidencia indica que la Especie III



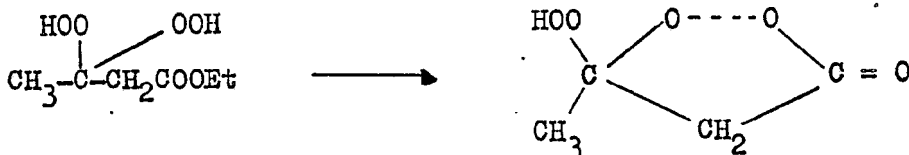
-4 APR 1968

1
5
10
15
20
25
30

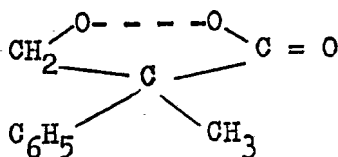
contiene un grupo hidroperóxido:

- (i) tiene lugar la reacción con tetraacetato de plomo;
- (ii) se forma una sal con trietilendiamina;
- (iii) la actividad en el curado catalizado con cobalto de los poliésteres no saturados.

El espectro infrarrojo de la Especie III en cloruro de metileno presenta una intensa absorción a 1815 cm^{-1} . Esta gran desviación en la absorción del grupo carbonilo de la Especie III con respecto a la Especie II, indica que tiene lugar un importante cambio estructural y puede ser atribuida a una ciclación:

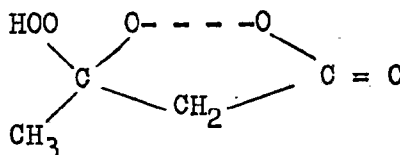


Se prepara una peroxilactona que presenta una absorción de carbonilo a 1810 cm^{-1} .



F.D. Greene, W. Adam
y G.A. Knudsen,
J. Org. Chem. 31, 2087
(1966)

Por lo tanto, la estructura propuesta puede justificar las propiedades hidroperoxídicas y la intensa absorción en infrarrojo a 1815 cm^{-1} . Por lo tanto creemos que la Especie III es



EJEMPLO 4

En un vaso de precipitados se agitan 10 g de acetato de etilo, 10 g de ftalato de dimetilo y 0,02 ml de



1 ácido sulfúrico (solución acuosa al 5 % volumen/volumen) que
es equivalente a 0,00027 átomos-gramo de ión hidrógeno por
cada mol de acetoacetato de etilo. A lo largo de un periodo
de 15 minutos se agregan gota a gota 6,1 g de peróxido de
5 hidrógeno (86 % peso/peso). La mezcla de reacción se enfría
desde el exterior de forma que la temperatura no sobrepase
los 25°C. Se agita la mezcla de reacción a la temperatura am-
biente durante 16 horas más, se lava con solución saturada
de sulfato amónico (1/8 volúmenes) y se seca sobre sulfato
10 sódico anhidro. La solución resultante en ftalato de dime-
tilo da el siguiente análisis:

O_2 promedio = 6,8 %

H_2O_2 = 3,3 %

15 El análisis por cromatografía en capa fina demuestra que la
solución contiene una especie hidroperoxídica.

Esta solución de hidroperóxido es muy activa en el
curado de la resina de poliéster no saturada conocida por
Crystic 189, catalizado con octoato de cobalto.

EJEMPLO 5

20 En un vaso de precipitados se agitan 14,4 g de levu-
lato de etilo, 8,7 g de ftalato de dimetilo y 0,015 ml de
ácido sulfúrico (5 % volumen/volumen) que es equivalente a
0,001 átomos-gramos de ión hidrógeno por mol de levulato de
etilo. A lo largo de un periodo de 15 minutos se agregan,
25 gota a gota, 8,6 g de peróxido de hidrógeno (86 % peso/pe-
so). Se aplica refrigeración externa para impedir que la
temperatura sobrepase los 25°C. La mezcla de reacción se
agita durante 16 horas más a la temperatura ambiente, se la-
va con solución saturada de sulfato amónico (1/8 volúmenes)
30 y se seca sobre sulfato sódico anhidro. La solución resul-



1 tante da el siguiente análisis:

O_2 promedio = 8,8 %

H_2O_2 = 0,3 %

5 Esta solución de hidroperóxido de levulato de etilo es eficaz en el curado de las resinas de poliéster no saturado catalizado con naftenato de cobalto.

EJEMPLO 6

10 En un vaso de precipitados se agitan 10 g de levulato de etilo y 0,02 ml de ácido sulfúrico (5 % volumen/volumen). A continuación se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 10 minutos, 5,46 g de peróxido de hidrógeno (86 %), mientras se enfría la vasija de reacción para impedir que la temperatura pase de 20°C. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 16 horas, se lava dos veces con solución saturada de sulfato amónico y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El hidroperóxido de levulato de etilo esencialmente puro obtenido da el siguiente análisis:

15 O_2 promedio = 13,0 %

20 H_2O_2 = 0,2 %

25 El peróxido de levulato de etilo concentrado reacciona con trietilendiamina en éter dando una sal higroscópica. Esta reacción indica que la especie principal en el peróxido de levulato de etilo preparado en las condiciones citadas es de hecho un hidroperóxido.

EJEMPLO 7

30 En un vaso de precipitados se agitan 10 g de acetoacetato de etilo, 20 g de ftalato de dimetilo y 0,02 ml de ácido sulfúrico (5 % volumen/volumen). A continuación se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 15 minu-



1 tos, 6,1 g de peróxido de hidrógeno (86 % peso/peso). El
 procedimiento de reacción y el tratamiento se lleva a cabo
 en la forma descrita en el Ejemplo 1. La solución resultan-
 te da el siguiente análisis:

5 O_2 promedio = 3,5 %

H_2O_2 = 0,6 %

Las propiedades de curado de esta solución de hidrope-
 róxido se compararon con las de un peróxido de metil-etil-
 cetona comercial (MEKP RGS) en la Tabla II. Los resultados
 demuestran que el hidroperóxido de acetoacetato de etilo
 10 conteniendo solamente 3,5 % de oxígeno disponible es por lo
 menos tan activo como la solución de MEKP con un contenido
 en oxígeno disponible del 13 %.

TABLA II

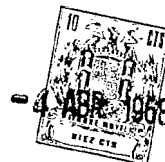
15 Gelificación de la resina Crystic 189 empleando una solu-
 ción acelerante al 1 % de cobalto (1 % de naftenato de co-
 balto en white spirit/estireno)

	Peso de compuesto peroxigenado aña- dido a la resina	Peróxido de acetoaceta to de etilo, O_2 prome- dio = 3,5 %			MEKP RGS, O_2 promedio = 13 %		
		tg	tc	T_m °C	tg	tc	T_m °C
20	1	28	52	118	30	53	140
	2	14	24	124	9,5	20	140
	3	9	18	124	7,5	19	154
	4	7,5	16	131	7	17	152

25 tg = tiempo para gelificar (minutos)

tc = tiempo para llegar al máximo de exotermia (minutos)

T_m °C = temperatura máxima



1

TABLA III

Comparación de las propiedades peligrosas de la solución de hidroperóxido de acetoacetato de etilo con las de

MEKP RGS

5

<u>Ensayo</u>	<u>Hidroperóxido de acetoacetato de etilo, O₂ promedio = 3,5%</u>	<u>MEKP RGS O₂ promedio = 13,0%</u>
Tiempo de ignición (ensayo del disco)	230 segundos	5-10 segundos
Ensayo de presión-tiempo	no llega a 300 psi (21 kg/cm ²)	70 milisegundos
Sensibilidad a la compresión adiabática	no se descompone a 140 kg.cm.	descomposición a 10-15 kg.cm.

10

15

20

El ensayo del tiempo de ignición se realizó colocando 2 ml de la solución que contenía el hidroperóxido en un disco de vidrio sinterizado (40 mm de diámetro, 3 mm de espesor, nº 0). Sobre el disco se colocó un mechero de gas de microchorro, ajustado de forma que haga arder 2 ml de di-propilenglicol técnicamente puro sobre un disco similar en 130 segundos. El tiempo de ignición es el requerido para que la solución comience a arder y para que la llama se extienda sobre la mitad aproximadamente de la superficie del disco.

25

El ensayo de presión/tiempo se realizó confinando una muestra de la solución de hidroperóxido dentro de un espacio cerrado cuyo volumen es aproximadamente nueve veces el de la muestra. A continuación se pone la muestra en ignición y se mide el tiempo necesario para que la presión dentro del espacio cerrado aumente desde 100 psi a 300 psi (7 a 21 kg/cm²).

30

El ensayo de sensibilidad a la compresión adiabática se realizó confinando una muestra del hidroperóxido con un



1 volumen igual de aire en un espacio cerrado y sometiendo la muestra y el aire a compresión adiabática. Se mide la energía requerida para iniciar la combustión de la muestra.

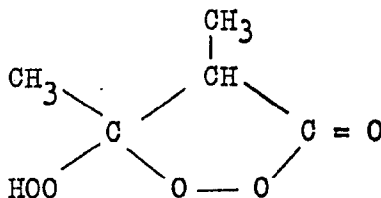
EJEMPLO 8

5 En un vaso de precipitados se agitan 14,4 g de 2-metil-acetoacetato de etilo, 12,9 g de fosfato de trietilo y 0,004 ml de ácido sulfúrico (5 % volumen/volumen) y se agregan gota a gota, durante 10 minutos, 7,66 g de peróxido de hidrógeno (86 % peso/peso). Se aplica refrigeración externa para mantener la temperatura a 20°C. Al cabo de 1 hora la mezcla de reacción se enfría a 0°C y se añaden 3,38 ml de ácido sulfúrico (50 % volumen/volumen). La mezcla de reacción se mantiene a 0°C durante 4 horas más y después se deja calentar hasta la temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. La solución de peróxido resultante se lava con solución saturada de sulfato amónico y se seca sobre sulfato sódico anhidro.

15 O_2 promedio = 8,91 %

H_2O_2 = 1,25 %

20 En las condiciones descritas anteriormente, se produce una ciclación dando 5-hidroperoxi-4,5-dimetil-1,2-dioxolan-3-ona:



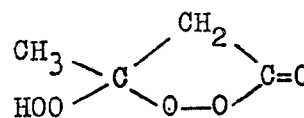
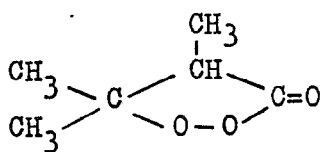
30 Se encuentra que este hidroperóxido es activo en el curado catalizado con cobalto de la resina Crystic 189 (acelerante al 1 % de cobalto).

- 4 ABR 1968



1

Peso de peróxido añadido



5

Solución de O₂ promedio = 6%

Solución de O₂ promedio = 6%

	tg	tc	T _m °C	tg	tc	T _m °C
1	29	41	125	58	87	130
2	12	18	130	15	24	129
3	7	12	115	7	11	127
4	5	10	128	5	9	134

10

tg = tiempo de gelificación (minutos)
 tc = tiempo para que se produzca una exotermia máxima
 T_m °C = temperatura máxima exotérmica

EJEMPLO 9

15

Se disuelven 11,61 g (0,1 moles) de ácido 4-oxovalérico (ácido levulínico) en 150 ml de cloruro de metileno, se añaden 0,03 ml de ácido sulfúrico (5 %) y la mezcla se enfría a 0°C. Se añaden lentamente 7,66 g (0,2 moles) de peróxido de hidrógeno (87,6%), a 0°C se deja que la mezcla de reacción se caliente a la temperatura ambiente y se agita durante la noche. La solución en cloruro de metileno se lava con solución de sulfato amónico saturado, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se evapora para dar un sólido blanco. El producto se recristaliza en cloruro de metileno a -30°C para dar un compuesto identificado como γ-hidroperoxi-γ-valerolactona.

25

EJEMPLO 10

Se disuelven 3,0 g (0,03 moles) de ácido acetoacético en 20 ml de cloruro de metileno, se agregan 0,005 ml de ácido sulfúrico (5 %) y se añaden gota a gota 2,28 g (0,06 mo-

30



1 les) de peróxido de hidrógeno (88 %), manteniendo la mezcla
de reacción a 20°C. Después de agitar durante toda la noche
la solución en cloruro de metileno, se lava con solución
5 saturada de sulfato anónico y se seca (Na₂SO₄). Por C.C.D.
y espectroscopía infrarroja se identificó la especie pero-
xídica simple presente como 5-hidroxiperoxi-5-metil-1,2-
dioxolan-3-ona.

EJEMPLO 11

10 Gelificación de la resina Crystic 189 utilizando la Espe-
cie III PAAE preparado en el Ejemplo 3 en PDM/PTE (O₂ pro-
medio = 4,0 %) y acelerante al 1% de cobalto

<u>Adición %</u>	<u>tg</u>	<u>tc</u>	<u>T_{max}</u>
1	>120	-	-
2	65	82	122
15 3	30	40	122
4	21	30	137

EJEMPLO 12

20 Se disuelven 2,1 g (0,025 moles) de dicetena en
50 ml de cloruro de metileno y se añaden 0,1 ml de ácido
sulfúrico (50 %). A continuación se agregan gota a gota
1,96 g (0,05 moles) de peróxido de hidrógeno (87 %), man-
teniendo la temperatura a 0°C y la mezcla de reacción se
25 deja calentar después hasta la temperatura ambiente y se
agita durante toda la noche. A continuación la solución
en cloruro de metileno se lava con solución de sulfato amó-
nico (3 x 50 ml) y se seca (Na₂SO₄). Por C.C.D. y espec-
troscopía infrarroja se identifica la especie peroxídica
simple presente como 5-hidroperoxi-5-metil-1,2-dioxolan-
30 3-ona.



1

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

5

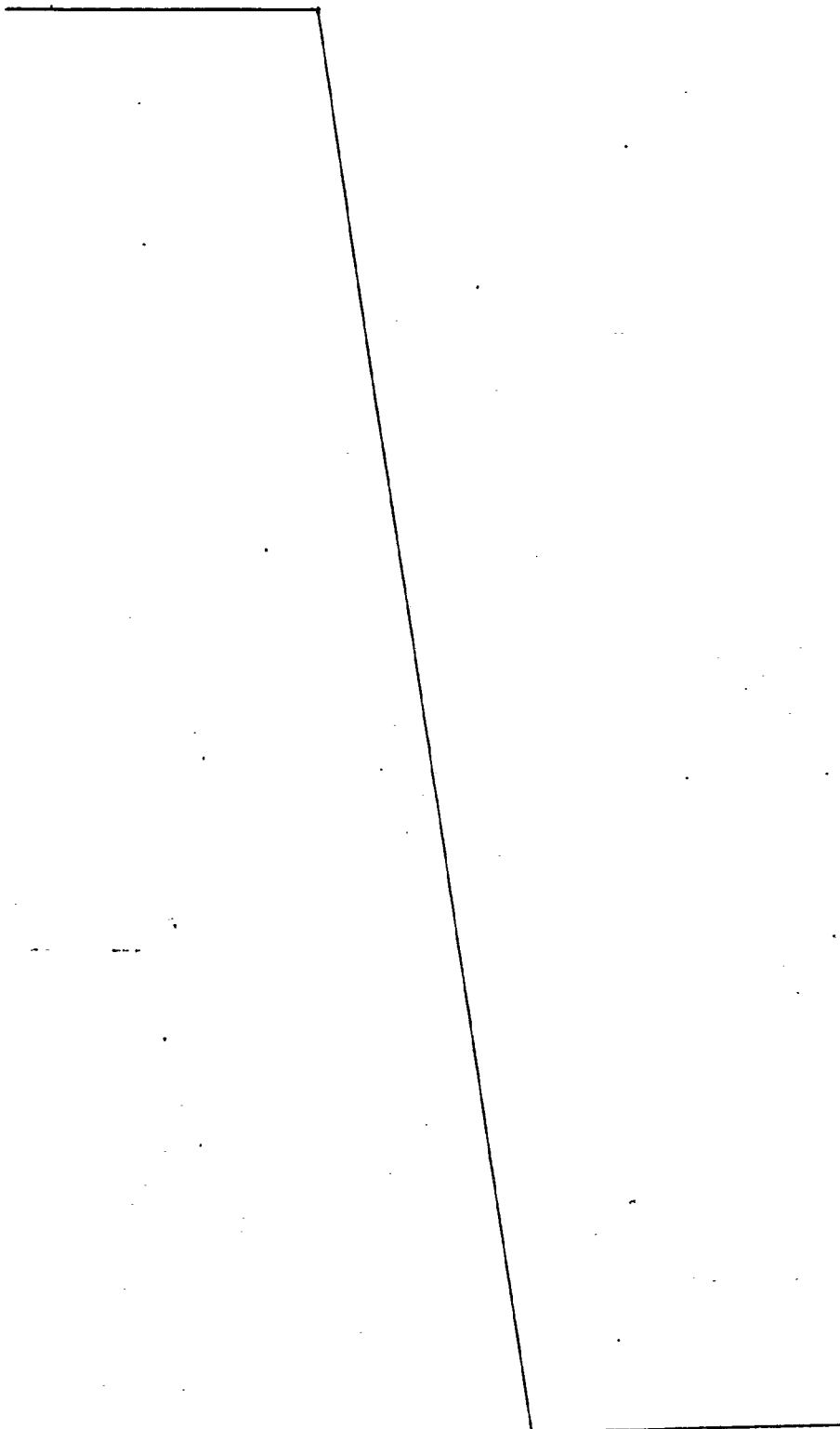
10

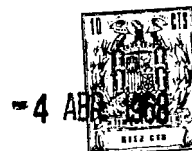
15

20

25

30





REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un procedimiento para la producción de hidroperóxidos que consiste en preparar, en un medio inerte, una mezcla de reacción constituida por uno o más β - o γ -cetoácidos y peróxido de hidrógeno acuoso o constituida por uno o más β - o γ -cetoésteres o β - o γ -cetoácidos, peróxido de hidrógeno acuoso y una fuente adicional de ión hidrógeno en una cantidad que es inferior a la que daría lugar a la formación de peroxi-derivados conteniendo solamente grupos peróxido y mantener la mezcla de reacción hasta que por lo menos se ha consumido parte del peróxido de hidrógeno.

15
20
25

2. Un procedimiento para la producción de hidroperóxidos que consiste en preparar una mezcla de reacción constituida por uno o más cetoésteres o cetoácidos que responden a la fórmula $R-CO(CH_2)_x COOR^1$, donde R y R¹ son radicales que mantienen su identidad en presencia de peróxido de hidrógeno acuoso y de una fuente de menos de 1,0 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de cetoéster o de cetoácido y x tiene un valor numérico de 1 ó 2, junto con peróxido de hidrógeno acuoso y una fuente adicional de ión hidrógeno en una cantidad inferior a 1,0 átomos-gramo por mol de cetoácido o de cetoéster y mantener la mezcla de reacción hasta que por lo menos se ha consumido una parte del peróxido de hidrógeno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que, en el caso de los cetoésteres, R y R¹ son radicales alquilo de 6 átomos de carbono o menos.

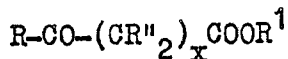
30

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 ó 3, en el que se emplea una fuente adicio



1 nal de 0,0001 átomos-gramo a 1,0 átomos-gramo de ión hidró-
 geno por mol de cetoéster o de cetoácido.

5 5. Un procedimiento para la producción de hidrope-
 róxidos que consiste en preparar, en un medio inerte, una
 mezcla de reacción constituida por uno o más cetoésteres o
 cetoácidos de fórmula



10 donde R y R¹ son radicales que conservan su identidad en
 presencia de peróxido de hidrógeno acuoso y de una fuente
 de menos de 1,0 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de
 cetoéster o cetoácido, x tiene un valor numérico de 1 ó 2
 y por lo menos una vez R'' es un radical alquilo de 6 átomos
 de carbono o menos y las restantes veces R'' es un átomo de
15 hidrógeno, junto con peróxido de hidrógeno acuoso y una
 fuente adicional de ión hidrógeno en una cantidad que es
 inferior a la que daría lugar a la formación de peróxi-de-
 rivados conteniendo solamente grupos peróxido o que está
 constituida por el cetoácido mencionado y peróxido de hi-
 drógeno acuoso.

20 6. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
 vindicações 2, 3 ó 4, en el que la fuente de ión hidróge-
 no es un ácido mineral.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
 vindicações 2 a 6, en el que el peróxido de hidrógeno
 acuoso utilizado tiene una concentración comprendida entre
 el 65 % y el 85 % en peso/peso.

30 8. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
 vindicações 2 a 7, en el que el peróxido de hidrógeno se
 utiliza a razón de 1 a 3 moles por mol de cetoéster o de
 cetoácido.



1 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 8, en el que el medio inerte es un disolvente orgánico para el cetoéster o el cetoácido y para el hidroperóxido.

5 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 9 para la producción de un hidroperóxido de un cetoéster, en el que la fuente adicional de ión hidrógeno es una cantidad que da lugar a la formación de un peroxi-derivado que contiene solamente grupos hidroperóxido.

10 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, en el que el cetoéster es acetoacetato de etilo y se emplea una fuente adicional de 0,0001 átomos-gramo a 0,01 átomos-gramo de ión hidrógeno por mol de cetoéster.

15 12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 11, en el que el peróxido de hidrógeno acuoso tiene una concentración del 80 % en peso/peso como mínimo y es utilizado en una proporción no superior a 1 mol por cada mol de cetoéster o cetoácido y la mezcla de reacción se mantiene hasta que se ha consumido todo el peróxido de hidrógeno y a continuación se seca la mezcla de reacción por medios químicos.

20 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción está constituida por un cetoácido y peróxido de hidrógeno acuoso.

25 14. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que R, R¹ en el caso de los cetoésteres y Rⁿ una vez solamente, son radicales alquilo y dichos radicales alquilo contienen 6 átomos de carbono o menos.

30 15. Un procedimiento según las Reivindicaciones 5 ó 14, en el que el cetoéster o el cetoácido es solamente



-4 ABR 1968

1 2-metil-acetoacetato de etilo.

16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROPEROXIDOS".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Abril de 1.968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30