

36/340

PATENTE DE INVENCION

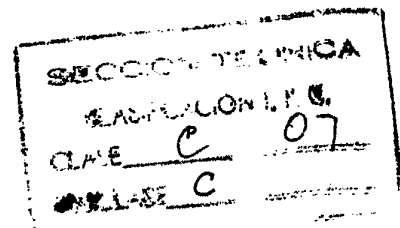
Case Nº 946-Spain.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PERESTERES ORGANICOS".



Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2, Park Avenue, New York, New York 10016, EE.UU. de A.

EXTRACTO -

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de perésteres y, más especialmente, a un procedimiento en el que los perésteres se preparan por la reacción entre un peroxiborato orgánico.

5.



- nico y un ácido carboxílico. En casos particularmente preferidos, este invento se refiere a procedimientos para la fabricación de perésteres alquílicos secundarios y terciarios y especialmente a la preparación de peracetatos, perbenzoatos, perpivalatos alquílicos terciarios, tales como peracetato y perbenzoato de t-butilo
- 5.

ANTECEDENTES DEL INVENTO -

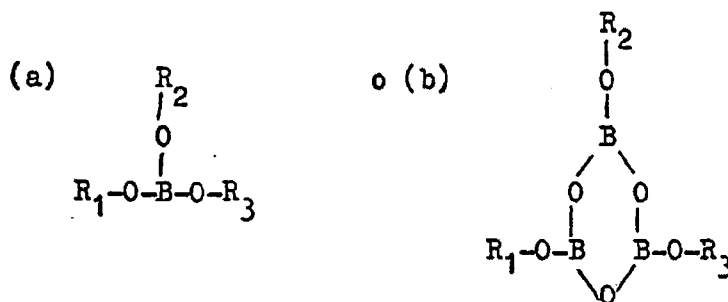
- Los perésteres constituyen artículos de valor comercial, por ser útiles, por ejemplo, como catalizadores de polimerización. Con anterioridad, los perésteres se han fabricado, principalmente, por reacciones entre hidroperóxidos y haluros o anhídridos de ácidos. Estos métodos de la técnica anterior, son de una utilidad algo restringida, a causa del número limitado de haluros y anhídridos de ácidos ofrecidos por el comercio. Además esos métodos han precisado la presencia de cantidades muy apreciables de materiales alcalinos en la reacción, a fin de obtener los productos deseados; corrientemente del orden de un mol de material básico por mol de cloruro o anhídrido de ácido. Especialmente al usar reactivos de anhídrido de ácido, la presencia de este material básico ha ocasionado pérdidas de rendimiento muy apreciables, debidas a la formación de sales. Además, estas reacciones de la técnica anterior son muy exotérmicas, dando origen a peligros muy importantes en cuanto a la seguridad, salvo en el caso de adoptar precauciones extremadas para controlar aquellas con gran precisión, lo cual aumenta el coste de dichos métodos. Consecuentemente,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



10 FEB 1969

ratos, siendo preferidos los primeros por su mayor disponibilidad y facilidad de preparación. Así los órgano-peroxiboratos adecuados para uso en la aplicación práctica de este invento, tienen las estructuras químicas siguientes:

5.



10.

15.

20.

25.

30.

Como observarán los peritos en la materia, la estructura (a) anterior es la del ortoborato, mientras que la (b) es la del metaborato. En las fórmulas anteriores, R_1 , R_2 y R_3 se eligen cada uno, del grupo constituido por hidrógeno, R y OR, siendo OR uno por lo menos de la terna, o sea, por lo menos de los grupos sustituyentes es un órgano-peróxido. "R", tal como se usa en el párrafo anterior es un radical orgánico que puede ser alquilo, alquilo sustituido, alquenilo, alquenilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, aralquilo, aralquilo sustituido, aralquenilo, aralquenilo sustituido, arilo o arilo sustituido. Convenientemente, R contiene de 1 a 30 átomos de carbono y, con preferencia, de 1 a 20 átomos de carbono. De los anteriores, R es convenientemente alquilo o aralquilo y, con preferencia, alquilo terciario, por ejemplo, t-butilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo o t-amilo. Las especies aralquilo más preferidas, son: los alfa-feniletil y alfa,alfa-dimetilfenil peroxiboratos. Se prefiere tam-



bién que el órgano-peroxiborato esté completamente peroxidado, o sea, que prácticamente todos los R_1 , R_2 y R_3 sean OR, para reducir al mínimo la formación de subproductos.

5. Por "substituído" como se emplea en el párrafo inmediatamente anterior, se indican radicales orgánicos que contengan substituyentes electrófilos o nucleófilos, tales como por ejemplo, radicales halógeno, nitro, alcoxi, tio o nitrilo.
10. En los casos en que sea -OR más de un R_1 , R_2 y R_3 , R puede ser radicales orgánicos iguales o distintos. Evidentemente, pueden emplearse mezclas de órgano-peroxiboratos, aunque en tales casos se obtienen desde luego mezclas de perésteres. Los siguientes son ejemplos de radicales orgánicos adecuados (o sea, "R" tal como se emplea en los párrafos inmediatamente anteriores.
- 15.

Alquilo

- metilo
- etilo
20. isopropilo
- propilo
- t-butilo
- 2-metil-2-butilo
- neopentilo
25. 2-metil-2-pentilo
- n-octilo
- 3-metildecilo

Otros n- e isoalquil radicales que contengan hasta 30 átomos de carbono.



Alquilo substituído

- metoximetilo
- cloropropilo
- acetilaminohexilo
- 5. 9-metiltio-n-octadecilo
- 4-nitro-2-pentilo
- 1-bromo-2,2,4-trimetil-4-pentilo
- metil-sulfonil-etilo

Alquenilo

- 10. vinilo
- alilo
- metalilo
- 3-butenilo
- 3-metilpentilo
- 15. 3-heptenilo
- 5-isopropil-2-decenilo
- 2-hept-3-enilo
- 4-hexadeca-5,7-dienilo

Alquenilo substituído

- 20. 2,2-diclorovinilo
- pentafluoroalilo
- 2-(2-cloroacetil)-1-butenil-3
- 1-hidroxy-4,5-dimetilhexen-6-il-4
- 2-metil-4-metil-disulfo-buten-1-il-3
- 25. 3-(2-metil-5,6-diazahept-1-eno
- 3-(4-1-vinilciclo-2-oxa-5-tiahexano-2)-buteno-1-il)
- 3,4,4,5,5-pentametil-6-nitro-hexen-1-il-3

Cicloalquilo

- ciclopropilo
- 30. metilciclopropilo



- dimetilciclopropilo
- ciclobutilo
- etilciclobutilo
- tetradecilciclobutilo
- 5. metiletilciclobutilo
- ciclopentilo
- tetrametilciclopentilo
- isobutilpentilo
- ciclopentilo
- 10. ciclohexil y ciclohexiloalquil substituído, tai
como metilciclohexilo
- ciclododecilo
- Cicloalquilo substituído
- bromociclobutilo
- 15. cianociclohexilo
- trietil-nitrociclooctilo
- diamino-metilciclohexilo
- Cicloalqueno
- ciclobutenilo
- 20. 3-metilciclobutenilo
- ciclopentenilo
- ciclohexenilo
- 3-metilciclohexenilo
- 2-bicicloheptenilo
- 25. 2-bicicloheptadienilo
- Cicloalqueno substituído
- 4-iodociclohexenilo
- 2-metil-4-mercaptociclohexenilo
- 2-etoxiciclobutilo
- 30. 3-t-butil-6-cianociclooctilo



Aralquilo

- fenilmetilo
- 2-(2-metilfenil)etilo
- 2-(2-fenil)propilo
- 5. 1-(1-naftilbutilo)
- 2-(5,6-benzociclohexilo)
- 1-(4,5-naftociclohexen-2-ilo)

Aralquilo substituído

- 2-(4-iodo-5,6-benzociclohexilo)
- 10. 1,2,3,4-tetrahidro-7-nitronaftilo-2
- 1,2,3-trihidro-4-mercaptofenantranil-1
- alfa, alfa-dimetil-4-nitrofenilmetilo

Aralquenilo

- 1-fenil-1-metilpropen-1-ilo-3
- 15. 2-fenilbuten-1-ilo-3

Aralquenilo substituído

- 2-(p-n-butoxifenil)buten-1-ilo-3
- 1-(4-amino-1-naftil-2,4-dimetil-penten-4-ilo-3)

Arilo

- 20. fenilo
- 4-metilfenilo
- 3,5-dimetilfenilo
- o-butilfenilo
- 2-bifenilo
- 25. 2-(2'-metilbifenilo)
- 2-naftilo
- 1-naftilo
- 1-(3-metilnaftilo)
- 9-antranilo
- fenantranilo
- 30. tetradecilfenilo



Aril substituído

p-octoxifenilo

4-cloro-1-naftilo

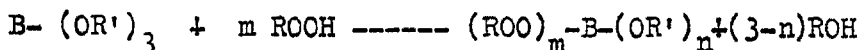
m-acetilfenilo

5. 2. Preparación del Organo-peroxiborato

Los procedimientos para la fabricación de órgano-peroxiborato son conocidos para los peritos en la materia y se hallan descritos en obras especializadas.

Ver, por ejemplo, Steinberg y McCloskey (autores) progresos en la Química del Boro, volumen 1, McMillan, New York (1964), página 285 y siguientes. Se describen también procedimientos especialmente adecuados para la preparación del órgano-peroxiborato reactivo, en la solicitud de patente pendiente nº Ser. 510.366 presentada en 29 de Noviembre de 1965.

De acuerdo con esta solicitud pendiente, un procedimiento especialmente ventajoso para la preparación de peroxiborato orgánico, es por la reacción de un hidroperóxido orgánico con un "borano" o ácido bórico o un óxido de boro. Uno de estos métodos se representa por la ecuación química siguiente:



en la que m es un entero de 1 a 3, n es un entero de 0 a 2 y m + n = 3. Como se utiliza en esta ecuación, R' es hidrógeno o un radical alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, y R tiene la significación antes indicada.

Durante la reacción se forma un compuesto hidroxilado y éste ha de retirarse de la zona de reacción a medida que esta prosigue. Cuando el material de par-



- tida para la preparación del peroxiborato orgánico es un ácido bórico, el compuesto hidroxilado, co-producto es agua. Análogamente cuando el reactivo bórico es un trialcoxiborano, el coproducto de la reacción será el alcohol o alcoholes correspondientes a los sustituyentes alquilo del compuesto de boro. Como se indicó, tanto si el compuesto de boro es un trialcoxiborano, como si es un ácido bórico, el compuesto hidroxilado co-producto, se retira de la zona de reacción mientras ésta prosigue.
- 5.
- 10.

- La reacción para la preparación del peroxiborato orgánico se realiza convenientemente a temperaturas del orden de 40 a 175°C aproximadamente, a presiones normalmente comprendidas entre 0,07 y 3,5 kg/cm².
- 15.
- Las proporciones molares de los reactivos expresadas en moles de hidroperóxido por átomo de boro varía, con preferencia entre 1:10 y 10:1 y, más adecuadamente es del orden de 1:2 a 2:1.

- Constituyen ejemplos específicos de peroxiborato susceptibles de prepararse de este modo y útiles también como materiales de partida para el procedimiento de este invento, son dimetoxi-alfa-feniletilperoxiborato, metoxi-di-alfa-feniletilperoxiborato, tri-(alfa-feniletilperoxi)borato, los alfa, alfa-dimetilperoxiboratos correspondientes, los compuestos etoxi, n-propoxi, 1-propoxi correspondientes, di-(butoxiterciario)-butilperoxiborato terciario, butoxi terciario di-(butilperoxiterciario)-borato, borato de tri-(c-butilperoxi) y similares. De éstos, se prefieren compuestos, tales como el borato de tri-(alfa-feniletilperoxi), el borato
- 20.
- 25.
- 30.



de tri-(t-butilperoxi), y el borato de tri-(cumilperoxi).

3. El ácido carboxílico.

- Como en el caso del peroxiborato orgánico, pue-
den usarse una gran variedad de ácidos carboxílicos en
la práctica de este procedimiento. Los ácidos carboxí-
lico mono- o polibásicos, alquílico, aromáticos o alquil
aromáticos son adecuados como lo son también los ácidos
de los tipos anteriores que contienen además otros gru-
pos funcionales, tales como substituyentes éter, halóge-
no, nitro o carbalcoxi. Como ejemplos de ácidos carboxí-
licos, alquílicos, monobásicos, pueden citarse el ácido
fórmico, el acético, el propiónico, los ácidos n- e iso-
butílicos, el ácido piválico, el ácido valérico, el mi-
rístico, el esteárico, el acrílico, el metacrílico, el
crotónico, el sórbico, el angélico y el tíglico. Los
ácidos carboxílicos polibásicos, alquílicos, adecuados,
incluyen los ácidos oxálico, malónico, succínico, glu-
tárico, adípico, pimético y azelaico, así como, por
ejemplo, los ácidos maléico y fumárico, glutacónico,
2-octenodióico, 5-octeno-3,5,6-tricarboxílico y simi-
lares; los ácidos carboxílicos monobásicos aromáticos
y alquil-aromáticos incluyen los ácidos benzóico, ciná-
mico, benzóicos o-m-p-alquil substituídos, el ácido p-
clorobenzóico, el ácido acetilsalicílico, los ácidos
alfa- y beta-naftóico, y similares. Los ácidos carbo-
xílicos aromáticos y polibásicos adecuados, incluyen
los ácidos ftálico, tales como el tereftálico, el tri-
mésico, y similares. Los ácidos alquilaromáticos poli-
básicos apropiados, incluyen los ácido ftálico alquil
substituídos, tales como por ejemplo, el ácido 2-etil-



tereftálico y el 4 isopropilftálico, y similares.

Como en el caso del peroxiborato orgánico, es también posible utilizar mezclas de ácidos carboxílicos reactivos, pero en tal circunstancia, se obtienen mezclas de perésteres.

5.

En la mayoría de los casos, se desea generalmente utilizar los ácidos carboxílicos alquílicos o aromáticos, monobásicos, y se prefiere emplear de estos ácidos los que contengan 10 átomos de carbono o menos por molécula. El empleo de los ácidos benzóico, acético, isobutírico y piválico se prefiere especialmente dado que los perésteres de estos ácidos son los productos de esta clase más corrientemente deseados.

10.

B. Reacción de formación del peréster.

15.

La reacción se lleva a cabo en la fase líquida mezclando el peroxiborato orgánico con el ácido carboxílico, en condiciones adecuadas. Las temperaturas adecuadas están comprendidas entre -20°C y 125°C aproximadamente, convenientemente entre 0 y 60°C aproximadamente y con preferencia entre los límites de 20 a 40°C . Pueden emplearse presiones variables desde alrededor de 0,07 a 7 kg/cm^2 o más elevadas.

20.

25.

La reacción puede desarrollarse con o sin disolvente aunque el empleo de éste es conveniente casi siempre. Los disolventes adecuados son aquellos materiales orgánicos inertes en las condiciones de la reacción e incluyen los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos cicloalifáticos con por lo menos 6 átomos de carbono por molécula, los hidrocarburos alifáticos saturados con, como mínimo, 7 átomos de carbono por mo-

30.



lécua y los t-alcoholes, cetonas y éteres que son relativamente no-reactivos en los sistemas empleados.

Pueden usarse también mezclas de disolventes. Como ejemplos de disolventes satisfactorios, pueden citarse ben-

5. ceno, tolueno, diclohexano, n-heptano, alcoholes minerales, t-butanol, metiletil cetona, éter dietílico y similares.

La relación de ácido carboxílico a peroxiborato orgánico empleados en la reacción de este invento,

10. no es taxativa y sobre una base molar, puede ser del orden de 1:10 a 30:1. Sin embargo, es conveniente que la relación molar de grupos carboxilo del ácido carboxílico a los grupos peróxido del peroxiborato orgánico, sea como mínimo de 1 aproximadamente. Las relaciones

15. superiores de grupos carboxilo a grupos peroxi, es deseable, especialmente cuando se emplean peroxiboratos orgánicos incompletamente peroxidados (o sea peroxiboratos de las fórmulas estructurales anteriores en los que uno, por lo menos, de R_1 , R_2 , R_3 es R) dado que se mejora de este modo la plenitud de la reacción. En
20. general se prefiere no emplear relaciones molares de grupos carboxilo a peroxi, superiores a 5 aproximadamente, dado que con ello se obtienen ventajas muy pequeñas.

25. La reacción puede llevarse a cabo catalítica o no catalíticamente, aunque se emplean convenientemente catalizadores para aumentar la celeridad de la reacción. Son catalizadores adecuados para este objeto, los ácidos enérgicos, por ejemplo, el sulfúrico, el perclórico, el p-tolueno sulfónico y el trifluoruro de boro.
- 30.



Pueden utilizarse las resinas de intercambio catiónico, tales como los poliestirenos sulfonados, Además, de los ácidos enérgicos pueden emplearse catalizadores de este rificación, tales como, por ejemplo, sales de cinc, antimonio, cadmio y plomo, tales como los cloruros, acetatos, naftenatos, etc. Cuando se utilizan catalizadores de concentraciones están comprendidas entre los límites de 0,01 a 5% en peso de la masa total de reacción. Las concentraciones de catalizadores superiores al 5% en peso de la masa total que reacciona, pueden emplearse, aunque con ello se obtiene una ventaja muy pequeña.

Los períodos de reacción adecuados para la aplicación del procedimiento de este invento, varían de acuerdo con los reactivos verdaderamente empleados. En general son adecuados los períodos de reacción comprendidos entre alrededor de 1 minuto y 48 horas aproximadamente. Empleando los reactivos preferidos antes citados, en combinación con catalizadores y disolventes apropiados, los períodos de reacción estarán comprendidos, en general, entre unos 10 minutos y alrededor de 24 horas.

Después de terminar la reacción, el peréster producido puede recuperarse de distintos modos. Uno de los procedimientos de recuperación implica la filtración o el centrifugado para separar el ácido bórico sub-producto, obteniéndose un peréster producto bruto, como filtrado. Como variante, una vez terminada la reacción, el ácido bórico puede solubilizarse, por ejemplo, poniendo en contacto el efluente de la reacción con agua suficiente u otro disolvente para disolver dicho ácido.



El peréster bruto, producto, puede a continuación refinarse lavándolo con agua y/o materiales acuosos alcalinos, por ejemplo, carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, bicarbonatos, hidróxidos de los mismos, etc., para separar el ácido sin reaccionar, los catalizadores y el boro residual. El producto resultante es luego satisfactorio para usarse en aplicaciones comerciales, tales como por ejemplo, para catalizadores de polimerización.

5.

10.

EJEMPLOS -

Los ejemplos siguientes se ofrecen para aclarar más aún este invento, pero no están destinados a limitar el alcance del mismo. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes en los ejemplos siguientes, son ponderales.

15.

EJEMPLO 1 -

El tri-(t-butilperoxi) borato, se prepara como sigue:

20.

A un sistema de reacción que comprende una vasija de reacción junto con una columna de destilación tipo Oldershaw de 18 platos se cargan 91,7 partes de una solución de t-butil hidroperóxido en benceno (39,1% de hidroperóxido) y 404,5 partes de borato de trimetilo.

25.

Después de cargarse estos materiales, el contenido del reactor se calienta a la presión atmosférica. Pronto empiezan a producirse vapores que se dirigen a la columna de destilación. El producto de cabeza inicial de dicha columna es un azeotropo de metanol y borato de tri-metilo (de punto de ebullición 55°C). Cuando no se desprende ya metanol del reactor, la presión en el sis-

30.



- tema de reacción se reduce a 300 mm de mercurio y el borato de trimetilo residual se retira del reactor. Durante la retirada del borato de trimetilo residual la columna de destilación funciona con una temperatura superior de 45°C y una relación de reflujo de 5:1. La retirada del borato de trimetilo residual es completa cuando la temperatura del reactor (o sea el depósito del alambique) es de 74°C. De este modo, se obtienen 78,7 partes de borato de tri-(t-butilperoxi) en forma de una solución en benceno. Después de la hidrólisis de una parte de esta mezcla y de la titulación iodométrica de la misma, se comprueba que este material contiene por gramo, 3,775 milimoles de hidroperóxido de t-butilo.
5. Empleado el borato de tri-(t-butilperoxi) preparado como antes se describe, puede prepararse el peracetato de t-butilo del modo siguiente.
10. Se cargan en un reactor 2,5 partes de la solución del borato de tri-(t-butilperoxi) en benceno, 1,15 partes de ácido acético y 0,03 parte de ácido sulfúrico al 98%. El reactor se mantiene a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Al cabo de 2 horas, empieza a precipitar ácido bórico sólido del medio de reacción y después de 7 horas la reacción parece haberse completado.
15. El efluente de la reacción se filtra y se lava con agua. El análisis acusa un rendimiento molar de aproximadamente 80% de peracetato de t-butilo, sobre la base del peroxiborato cargado.
- 20.
- 25.

10 FEB 1960

EJEMPLO 2 -

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, empleando 0,003 parte de H_2SO_4 como catalizador, una temperatura de $60^{\circ}C$ en el reactor y un período de reacción de tres horas. El rendimiento de peracetato de t-butilo es del 50% (basado en el equivalente de TBHP).

EJEMPLO 3 -

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto el empleo de 2,3 partes de ácido benzóico en lugar de ácido acético. Se obtiene un rendimiento del 82% de perbenzoato de t-butilo.

EJEMPLO 4 -

15. Se repite el ejemplo 1, con 1,03 partes de ácido ftálico en lugar de ácido acético. Temperatura del reactor, $35^{\circ}C$ y período de reacción 5 horas. Se obtiene un rendimiento del 63% de perftalato de butilo diterciario.

EJEMPLO 5 -

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, empleando 0,43 parte de ácido oxálico en lugar de ácido acético. No se usa catalizador. Temperatura del reactor, $45^{\circ}C$ y período de reacción 8 horas. El rendimiento de peroxalato de di t-butilo es de 47%.

25. EJEMPLO 6 -

30. Se sintetiza el borato de tri (t-amilperoxi) partiendo del hidroperóxido de t-amilo de un modo prácticamente idéntico al empleado para el tratamiento del borato de tri (t-butilperoxi) en el ejemplo 1. La solución de peroxiborato en benceno se analiza



(después de la hidrólisis) y se comprueba que contiene 2,5 milimoles de hidroperóxido por gramo.

5. A 10 partes de esta solución se le añaden 3 partes de ácido acético y 0,13 parte de H_2SO_4 (98%). Después de 8 horas a la temperatura ambiente, se obtiene un rendimiento de 78% (base molar) de peracetato de t-amilo.

EJEMPLO 7 -

10. El borato de tri (alfa-feniletilperoxi) se sintetiza de modo prácticamente igual al empleado para el derivado de t-butilo en el ejemplo 1, excepto el empleo de etilbenceno, como disolvente, en lugar de benceno. La solución contiene 1,6 milimoles de hidroperóxido por gramo, después de la hidrólisis.

15. A 10 partes de esta solución, se añaden 4,74 partes de ácido propiónico y 0,07 g de H_2SO_4 al 98%. La mezcla se deja permanecer a la temperatura ambiente, 16 horas con agitación. El rendimiento de perpropionato de alfa-fenil etilo es de 63%.

20. EJEMPLO 8 -

25. El borato de tri (peróxido de cumilo) se sintetiza de modo prácticamente igual al empleado en el ejemplo 1, excepto el empleo de cumeno como disolvente. La solución contiene 1,85 milimoles de hidroperóxido por gramo, después de la hidrólisis.

30. A 10 partes de esta solución se añaden 5,6 partes de ácido piválico y 0,16 parte de H_2SO_4 concentrado. La mezcla se deja reposar 20 horas a la temperatura ambiente, con agitación. El rendimiento de perpivalato de cumilo es de 52%.



EJEMPLO 9 -

5. El borato de tri (peróxido de metilciclohexi-
lo) en metilciclohexano, se sintetiza prácticamente
del mismo modo empleado en el ejemplo 1. La solución
contiene 2,1 milimoles de hidroperóxido por gramo (des-
pués de la hidrólisis).

10. A 10 partes de esta solución se añaden 2,52
partes de ácido acético y 0,03 parte de H_2SO_4 concen-
trado. La mezcla se deja reposar a la temperatura am-
biente, con agitación, durante 10 horas. El rendimien-
to de peracetato de metilciclohexilo, es de 68%.

EJEMPLO 10 -

15. El borato de tri (peróxido de ciclohexilo)
se sintetiza prácticamente del mismo modo empleado en
el ejemplo 1 para el derivado de t-butilo, excepto el
empleo del ciclohexano como disolvente. La solución
contiene 1,4 milimoles de hidroperóxido por gramo (des-
pués de la hidrólisis).

20. A 10 partes de esta solución se añaden 4,2
partes de ácido nitroacético y 0,028 parte de H_2SO_4
concentrado. Esta mezcla se deja reposar durante 12
horas a la temperatura ambiente, con agitación. El ren-
dimiento de nitroacetato de ciclohexil-peróxido, es de
56%.

25. La descripción anterior aclara los procedi-
mientos de este invento, por cuyo medio se obtienen la
adaptabilidad y las ventajas del mismo. Se comprenderá
la posibilidad de que los peritos en la materia intro-
duzcan modificaciones y variaciones, sin separarse del
30. espíritu de aquél. Así, pues, debe tenerse presente que



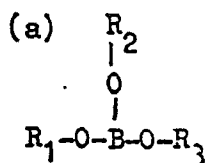
todo lo que figura en la descripción anterior ha de interpretarse como aclaratorio y de ningún modo como limitativo.

- N O T A -

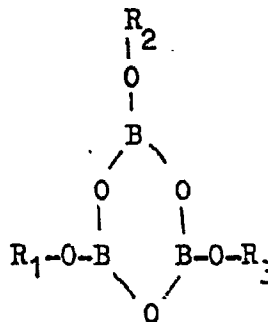
- 5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
- 10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 12 de Diciembre de 1967, bajo el Nº Ser. 689.771, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PERESTERES ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

- 20. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de perésteres orgánicos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar, por lo menos, un elemento del grupo de compuestos órgano-boro seleccionados del grupo constituido por:

25.



y (b)



30.



7^a, caracterizado porque el ácido es ácido pivalico.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación

7^a, caracterizado porque el ácido es ácido acético.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación

5. 1^a, caracterizado porque R es t-alquilo, con menos de 20 átomos de carbono, el ácido carboxílico se elige del grupo constituido por ácidos carboxílicos alquílicos monobásicos, que contengan no más de 10 átomos de carbono por molécula y ácidos aromáticos que contengan no más de 10 átomos de carbono por molécula, e incluye la etapa de recuperar el peréster producido.

11^a.-Procedimiento según la reivindicación

10. 1^a, caracterizado porque la reacción se conduce a temperatura comprendida entre -20 y 125°C aproximadamente.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación

15. 11^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 60°C aproximadamente.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación

20. 12^a, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 20 y 40°C aproximadamente.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación

- 14^a, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un disolvente orgánico.

15^a.- Procedimiento según la reivindicación

25. 14^a, caracterizado porque el disolvente se elige del grupo constituido por hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos cicloalifáticos con, por lo menos, 6 átomos de carbono por molécula, hidrocarburos alifáticos saturados con, por lo menos, 7 átomos de carbono por mo-
- 30.



lécula, t-alcoholes, cetonas y éteres.

5. 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación molar de grupos carboxilo en el ácido carboxílico a grupos peróxido en el compuesto órgano-bórico, es 1 por lo menos.

10. 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la relación molar de grupos carboxilo del ácido carboxílico a grupos peróxido en el compuesto órgano-bórico, no es superior a 5, aproximadamente.

18^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

15. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque el catalizador es un ácido enérgico.

20. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un peroxiborato orgánico con un ácido carboxílico, para formar el peréster del ácido carboxílico.

21^a.- Procedimiento, según la reivindicación 20^a, caracterizado porque el peroxiborato orgánico es un orto-peroxiborato.

25. 22^a.- Procedimiento según la reivindicación 20^a, caracterizado porque el peroxiborato orgánico es un meta-peroxiborato.

23^a.- Procedimiento para la fabricación de perésteres orgánicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



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

Madrid,

10 FEB 1959

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ARIAS Y CORDERO
Firmado: F. Hernandez Rula