

380116

SECCION DE INVENTOS  
CLASIFICACION  
C07  
e

P.- 44.806

Case "T. 1132"

pd

Memoria descriptiva



380116

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad ~~de nacionalidad~~ italiana

con domicilio en 31, Foro Buonaparte, Milán, Italia

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDOS ORGANICOS" (Clase Internacional C07c)

18.5.1970





- o halógeno-sustituídos, o radicales heterocíclicos,  
que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituídos;
- 5  $R_2$  se selecciona del grupo constituido por hidrógeno,  
radicales alcoholo o cicloalcoholo que pueden ser  
alcohol- o halógeno-sustituídos, o radicales arilo,  
que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituídos;
- $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de carbono central, pueden  
formar un anillo cicloalifático que puede ser, asi-  
mismo, alcohol-, aril-, arilalcohol-, alcoholiden-,  
10 o arilalcoholiden-sustituídos;
- $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan del grupo constituido por hidróge-  
no, o radicales alcoholo, cicloalcoholo, arilo, o  
aril-alcoholo, que pueden ser alcoholo- o halógeno-  
sustituídos;
- 15  $R_3$  y  $R_4$  tomados simultáneamente con los dos átomos de  
carbono, pueden formar un anillo cicloalifático, tam-  
bién alcohol-, aril-, aril-alcohol- alcoholiden-, o  
arilalcoholiden-sustituído;
- $R_5$  y  $R_6$  pueden ser radicales alcoholo, aril-alcoholo,  
20 cicloalcoholo, o aril-ciclo-alcoholo, que pueden ser  
alcohol- o halógeno-sustituídos.

Se prefieren los grupos alcoholo terciarios,  
tales como: terc-butilo, terc-amilo o cumilo.

25 Los ejemplos de compuestos, comprendidos den-  
tro de la fórmula general antes citada, incluyen:

- a) 1 fenil-3,3-di(terc-butil peroxi)-propeno-1.
- b) 1 fenil-3,3-di(cumil peroxi)-propeno-1.
- c) 1 fenil-3,3-di(terc-butil peroxi)-buteno-1.
- d) 1 fenil-3,3-di(cumil peroxi)-buteno-1.
- 30 e) 1 fenil-3-terc-butil peroxi, 3-cumil peroxi-buteno-1.

380116



27

- f) 1 ciclohexiliden-2,2 di(terc-butil peroxi)-etano.
- g) 1 furil-3,3 di(terc-butil peroxi)-propeno-1.
- h) 1-furil-2 metil-3,3 di(terc-butil peroxi)-propeno-1.
- i) 1,1 di(terc-butil peroxi)-2 benciliden-ciclohexano.
- 5 l) 1,1 di(terc-butil peroxi)-2,6 di(4-hidroxi- benci- liden)ciclohexano.
- m) 1,1 di(terc-butil peroxi)-2,6 di(4 isopropil-benci- liden)ciclohexano.

10 Los diperoxidos según esta Invención tienen las propiedades inusitadas de estar dotados de una buena estabilidad y de una volatilidad baja, a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

15 Estas propiedades permiten a los compuestos, ser incorporados tanto en plastómeros, como agentes de reticulación, como en elastómeros insaturados, como agentes de vulcanización, sin ocasionar fenómenos secundarios molestos.

20 Según una forma de realización preferida, los diperoxidos de la Invención pueden prepararse haciendo reaccionar un derivado carbonílico insaturado disuelto en un disolvente adecuado, con un hidroperoxido orgánico, en presencia de un catalizador ácido, a una temperatura comprendida entre -30°C y +80°C, preferentemente entre -10°C y +50°C.

25 Los compuestos carbonílicos insaturados que pueden emplearse para los propósitos de esta Invención, están cubiertos por la fórmula general:





en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado antes expuesto.

5 Los ejemplos de tales compuestos carbonílicos incluyen, por ejemplo, aldehído cinámico, aldehído furil-acrílico, alfa-ciclo-oxiliden-acetaldehído, alfa-benciliden-acetona, y 2,6-benciliden-ciclohexanona.

10 Los hidroperóxidos que pueden utilizarse en esta Invención están comprendidos en el grupo constituido por hidroperóxidos de fórmula general R-OOH. Son ejemplos de tales compuestos:

hidroperóxido de terc-butilo y sus compuestos sustituidos,  
hidroperóxido de cumilo y sus compuestos sustituidos,  
15 monohidroperóxido de diisopropilbenceno,  
hidroperóxido de metil-ciclohexilo.  
2-metil-2 hidroperoxi-butino-3,  
hidroperóxido de mentano, y  
hidroperóxido de fenil ciclohexilo.

20 Los disolventes adecuados para los propósitos de esta Invención son, por ejemplo:

Hidrocarburos alifáticos lineales, que pueden estar halogenados, hidrocarburos aromáticos, que pueden estar halogenados, y éteres.

25 La proporción molar de compuesto carbonílico insaturado a hidroperóxido está comprendida entre 1 : 2 y 1 : 10, preferentemente entre 1 : 2,5 y 1 : 5.

Los catalizadores utilizados se seleccionan de la clase de ácidos sulfónicos.

30 Los nuevos diperóxidos, comprendidos en la



fórmula general citada anteriormente, son solubles en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en disolventes orgánicos alifáticos y aromáticos clorados y en ésteres alifáticos.

5 Una característica más de esta Invención, es que los diperoxidos de esta Invención actúan como excelentes agentes de reticulación para plastómeros, como agentes de vulcanización para elastómeros y como iniciadores para la polimerización radical.

10 El empleo de dichos diperoxidos para la reticulación de plastómeros, encuentra su aplicación, específicamente, en las poliolefinas y particularmente en el polietileno, del cual mejora la resistencia mecánica a altas temperaturas, reduce la fragilidad a bajas temperaturas y la solubilidad en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aún clorados. Además, aumenta la resistencia del polímero a la luz, la resistencia a la intemperie y la resistencia al envejecimiento.

15 La reticulación según esta Invención, se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 100° y 200°C, preferentemente entre 145° y 165°C, a una presión comprendida entre 50 y 200 kg/cm<sup>2</sup>, durante períodos de tiempo comprendidos entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 10 y 30 minutos.

20 La concentración, en peso, del peróxido, está comprendida entre 0,5 y 10%, preferentemente entre 2 y 5%, respecto del plastómero.

25 La vulcanización se efectúa a una temperatura comprendida entre 140° y 190°C, preferentemente entre 150° y 170°C, durante períodos de tiempo comprendidos entre 5

380116

27 MAY 1970



y 200 minutos, preferentemente comprendidos entre 5 y 15 minutos, utilizando un copolímero de etileno-propileno.

5 La concentración en peso del peróxido está comprendida entre 0,5 y 10%, preferentemente entre 2 y 5%, respecto al elastómero.

Han demostrado ser particularmente adecuadas para la vulcanización, las mezclas que tienen la composición siguiente:

10	Copolímero de etileno/propileno	=	100 partes
	Negro de humo	=	20-80 "
	ZnO	=	1-10 "
	Azufre	=	0,15 - 0,5 "
	Peróxido	=	0,005-0,02 moles

15 Las ventajas más notables que ofrece el empleo de los diperóxidos, según la Invención, en la reticulación de plastómeros y en la vulcanización de elastómeros saturados, son:

- 1) La posibilidad de obtener productos reticulados y vulcanizados, prácticamente inodoros.
- 2) Ausencia de fenómenos de "florescencia";
- 3) tiempos cortos y temperatura de vulcanización, baja.
- 4) la mayor eficacia de los nuevos diperóxidos permanece inalterada aún en presencia de cargas, agentes reforzantes, aditivos, co-agentes, plastificantes, pigmentos, y antioxidantes ya conocidos;
- 5) la posibilidad de obtener masas plastificantes y homogeneizadas sin fenómenos de pre-reticulación o pre-vulcanización, que obstaculizan el tratamiento posterior.

18.5.1970

380116



La presente Invención se ilustra, además, mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo nº 1

5 Se introdujeron en un matraz provisto de agitador, 200 g de benceno anhidro y 131,5 g de hidropéroxido de terc-butilo del 80%.

Se subió después la temperatura a 40°C y durante 10 minutos se añadieron, simultáneamente, 51,6 g de aldehído cinámico del 98% y 100 g de solución benzo-  
10 -metanólica de ácido paratoluensulfónico que tenía la composición siguiente:

0,14% de ácido paratoluensulfónico  
1,42% de metanol anhidro  
15 98,44% de benceno anhidro

La mezcla se agitó, entonces, durante 3 horas a 40°C; la solución orgánica se lavó con una solución de NaHCO<sub>3</sub> al 8%, después con NaOH al 5% y finalmente con agua hasta pH = 6,5.

20 Se eliminó después el disolvente, en vacío, a 30°C, obteniéndose 92 g de producto blanco, cristalino, como residuo.

Después de repetidas cristalizaciones en metanol, se obtuvieron 75 g de producto sólido, cristalino, que fue identificado como el 1-fenil-3,3-di(terc-  
25 -butil peroxi)-propeno-1. Este producto tenía las siguientes características:

Punto de fusión	58-59°C
Título, yodométrico	98%
30 Temperatura de descomposición	118°C

380116

27M



Vida media a 120°C

30 minutos

Contenido en Carbono en %: Encontrado 69,0-Calculado 69,36

Contenido en Hidrógeno en %: Encontrado 9,1 " 8,90

5

Ejemplo nº 2

Se introdujeron en un matraz provisto de agitador 200 g de hexano normal y 120 g de hidroperóxido de terc-butilo del 90%.

10

Se subió la temperatura a 42-45°C y se introdujeron simultáneamente, durante 10 minutos, 48,8 g aldehído furil-acrílico destilado y 160 g de una solución benzo-metanólica de ácido para-toluensulfónico, de la composición siguiente:

15

1,42% de metanol anhidro, 98,44% de benceno anhidro y 0,14% de ácido para-toluensulfónico.

20

Se agitó después esta mezcla durante 3 horas y 30 minutos, a 42-45°C. La solución orgánica se lavó después con agua, con una solución de NaHCO<sub>3</sub> al 8% y después, de nuevo, con agua. Se eliminó el disolvente en vacío a 40°C, trabajando a una presión final de 0,2 mm de Hg.

25

El residuo sólido (119 g) se recristalizó en metanol y se obtuvo un producto cristalino de color amarillo ligero, que fue identificado como el 1-furil-3,3-di(terc-butil peroxi)-propeno-1.

El producto mostró las características siguientes:

30

18.5.1970

380116

27M



	Punto de fusión	56-57°C
	Título, yodométrico	99,5%
	Temperatura de descomposición	104°C
	Vida media a 118°C	30 minutos
5	C encontrado	64,0%
	C calculado	63,36%
	H encontrado	8,7%
	H calculado	8,51%

10 Ejemplo nº 3:

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 50 cc de benceno y 14,5 g de hidroperóxido de cumeno del 83,8%. Después de elevar la temperatura de la solución a 42-45 °C, durante 15 minutos se introdujo en ella, gota a gota, una mezcla constituida por 5,1 g de aldehído cinámico del 98,2% y 20 g de una solución benzo-alcohólica de ácido para-toluensulfónico que tenía la composición siguiente: 0,2% de ácido para-toluensulfónico, 1,4% de alcohol etílico absoluto y 98,4% de benceno.

20 Se dejó la mezcla con agitación durante 3 horas a 45°C, y al cabo de este tiempo se lavó con agua, con NaHCO<sub>3</sub> al 5%, con NaOH al 5% y finalmente con agua, hasta neutralidad. Después se destiló el disolvente en vacío a 30°C-32°C obteniéndose con ello 14 g de un producto oleoso amarillo que se identificó como el 1-fenil-3,3-

25 -di(cumil peroxi)-propeno-1.

Este producto mostró las características siguientes:

30

18.5.1970



- titulación, yodométrica 77,6%
- $n_D^{20} = 1,5586$
- temperatura de descomposición 125°C
- vida media a 119°C 30 minutos
- 5 - C encontrado = 77,0%; C calculado = 77,4%
- H encontrado = 7,3% - H calculado = 7,22%

Ejemplo nº 4 :

Vulcanización

10 Los ensayos de vulcanización fueron llevados a cabo sobre mezclas compuestas por un copolímero de etileno-propileno.

15 En la Tabla 1 se comparan las velocidades de vulcanización determinadas sobre mezclas iguales conteniendo como peróxidos, 1-fenil-3,3-di(terc-butil-peroxi)-propeno-1; 1-furil-3,3-di(terc-butil peroxi)-propeno-1 y peróxido de dicumilo, respectivamente.

20 La velocidad de vulcanización fue determinada a 177°C en un reómetro Monsanto TM-10. Las mezclas utilizadas tenían la siguiente composición

25	Copolímero de etileno/propileno	100 partes
	Negro de humo	50 "
	ZnO	3 "
	Azufre	0,32 "
	Peróxido	0,01 moles

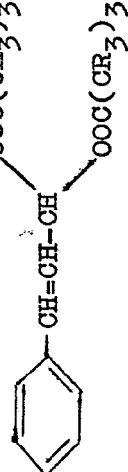
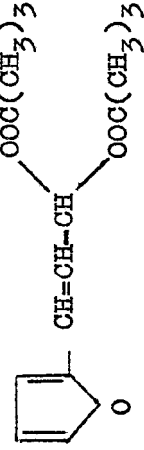
380116

27



T A B L A N º 1

Velocidad de vulcanización

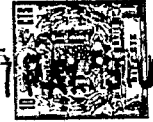
Peróxido	Vulcanización en el reómetro		
	Temperatura de vulcanización	Tiempo de vulcanización	
	°C	minutos	
Tipo   	Partes por 100 g de copolímero de etileno/propileno	177	6
	g	177	5
Peróxido de dicumilo	moles	177	14
	0,01		
	0,01		
	0,01		



La Tabla 2 relaciona las propiedades físicas de los productos vulcanizados obtenidos mediante el empleo del 1-fenil-3,3-di(terc-butil peroxi)-propeno-1 y del 1-furil-3,3-di(terc-butil peroxi)-propeno-1 para tiempos de vulcanización comprendidos entre 5 y 60 minutos a 150°C, respecto a los del peróxido de dicumilo a 165°C durante 30 minutos (siendo éstas las condiciones óptimas para dicho peróxido).

De los resultados de la Tabla 2 aparece bastante evidente, cómo a una temperatura baja corresponde una velocidad alta de vulcanización y mejores características físicas del producto vulcanizado respecto a las obtenidas utilizando peróxido de dicumilo a una temperatura más elevada (165°C) durante períodos de tiempo más largos (30 minutos).

380116



T A B L A N º 2

Características físicas de los Productos vulcanizados

P e r ó x i d o	Vulcanización		Propiedades físicas de los productos vulcanizados					Dureza IRHD
	Tem- pe- ra- tu- ra	Tiem- po	Resisten- cia a la tensión	Alar- gamien- to a ro- tura	Módulo al 100% de alarga- miento	Módulo al 200% de alarga- miento	Módulo al 300% de alarga- miento	
T i p o	Partes por 100 partes de copolif- mero de eti- leno/propi- leno	Minu- tos	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	
	moles	5	215	550	20	43	92	63
	g	10	218	460	25	66	127	65
	moles	15	192	370	24	67	137	65
	g	30	208	400	25	71	138	65
	g	60	192	400	25	65	133	65-66
	g	5	134	350	26	60	106	66
Peróxido de dicumilo	moles	10	145	390	27	60	104	66
	g	15	149	400	57	102	102	66
	g	30	125	320	59	106	106	66
	g	60	136	360	62	109	109	65
	g	30	180	410	21	58	119	68

18.5.1970

Ejemplo nº 5Reticulación

5 Los ensayos de reticulación fueron llevados a cabo sobre mezclas formadas, esencialmente, por polietileno de baja densidad y peróxido.

10 La Tabla 3 indica las propiedades físicas del polietileno reticulado utilizando diperóxidos preparados según los Ejemplos 1 y 2 (1-fenil-3,3-di(terc-butilperoxi)-propeno-1 y 1-furil-3,3-di(terc-butil peroxi-propeno-1), y diperóxidos conocidos (Peróxido de dicumilo).

Los resultados así obtenidos ponen de manifiesto, claramente, la acción de reticulación de los diperóxidos de la Invención.

380116

27



T A B L A N º 3

Reticulación de polietileno de baja densidad (0,918)  
Características físicas

Peróxido	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Punto de deformación kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la tensión kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento a rotura en %	Grado de hinchamiento en xilol a 80°C durante 21 horas
		Tiempo minutos	Temperatura °C				
Ninguno	-	20	145	57,8	73	150	soluble
<chem>CC(C)(C)C=C(C)C(C)(C)C</chem>	0,01	20	145	52	150	240	10,4
<chem>C1=CC=C(C1)C=C(C)C(C)(C)C</chem>	0,01	20	145	57	140	400	14
Peróxido de dicumilo	0,01	20	145	52,9	132	456	21,3



Ejemplo nº 6

La determinación del grado de hinchamiento se efectuó sobre el producto reticulado.

Mediante la expresión "grado de hinchamiento" debe entenderse el volumen de disolvente absorbido por el volumen de polietileno reticulado. El método empleado consiste en suspender un cestillo, que contiene una plancha de unos 0,2 g de polietileno reticulado, en un tubo de ensayo que contiene 100 cc de xileno estabilizado con 0,1 g de antioxidante fenólico, es decir, 4,4-tio-bis(3-metil-6-terc-butil-fenol). La operación se lleva a cabo a 80°C durante 21 horas.

El grado de hinchamiento viene dado por la fórmula siguiente :

15

$$1,07 \cdot \frac{(a - b) - c}{c} + 1$$

en la que:

20

a = Peso de la muestra en ensayo, después de 21 horas a 80°C en xileno

b = Peso de la muestra en ensayo, antes del ensayo

c = Peso de la muestra en ensayo después de secar, al término del ensayo.

25

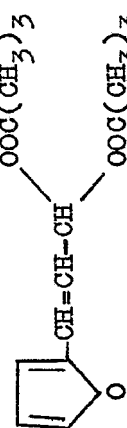
$$1,07 = \frac{\text{Densidad del polietileno a } 80^{\circ}\text{C}}{\text{Densidad del xileno a } 80^{\circ}\text{C}}$$

30

Los resultados obtenidos, comparados con los obtenidos cuando se ha utilizado el peróxido de dicumilo, están indicados en la Tabla 4.

T A B L A N º 4

Reticulación de polietileno de baja densidad (0,918) - Grado de hinchamiento

P e r ó x i d o	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Grado de hinchamiento en xileno a 80°C durante 21 horas
		Tiempo minutos	Temperatura °C	
Ninguno	-	20	145	Soluble
$\begin{array}{c} \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\   \\ \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0,01	20	145	10,4
	0,01	20	145	14
Peróxido de dicumilo	0,01	20	145	21,3

380116

21



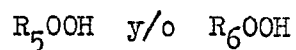
18.5.1970



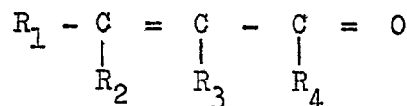
380116



tituido por hidrógeno, o radicales alcoholo-, ciclo-alcoholo-, arilo-, o aril-alcoholo, que pueden ser alcoholo- o halógeno-sustituídos; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados simultáneamente - con los dos átomos de carbono, pueden formar un anillo ciclo-alifático, también alcoholil-, aril-, aril-alcoholil-, alcoholiliden-, o aril-alcoholiliden-sustituído; R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser radicales alcoholo, aril-alcoholo, ciclo-alcoholo, o aril-cicloalcoholo, que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituídos. Son preferidos los grupos alcoholo terciarios tales como terc-butilo, terc-amilo y cumilo, que se caracteriza por hacer reaccionar un mono-hidroperóxido de fórmula general



en las que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados antes expuestos, con un compuesto carbonílico insaturado, de fórmula general



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, y R<sub>4</sub> tienen los significados antes citados, en presencia de un catalizador ácido, a una temperatura comprendida entre -30° y +80°C, en una relación molar de compuesto carbonílico/hidroperóxido, comprendida entre 1:2 y 1:10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, - que se caracteriza por estar comprendida la proporción molar preferida de compuesto carbonílico/hidroperóxido, - entre 1:2,5 y 1:5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, - que se caracteriza por estar comprendida, preferentemente,

18.5.1970

*[Handwritten signature]*



la temperatura de reacción, entre  $-10^{\circ}$  y  $50^{\circ}\text{C}$ .

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por seleccionar el catalizador ácido de la clase de ácidos sulfónicos.

5  
5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que se caracteriza por ser los disolventes utilizados hidrocarburos alifáticos, aún halogenados, hidrocarburos aromáticos, aún halogenados, y éteres.

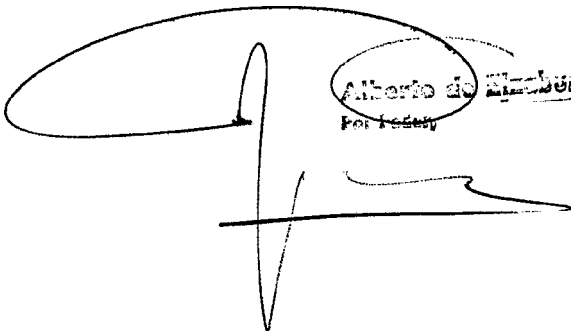
10  
6.- Procedimiento para la preparación de peróxidos orgánicos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 29 SEI. 1972

P.A.

  
Alberto de Alzaburu  
Por defecto