

380 117

380117

P - 44.841

Case T. 1149
pd

SECTION TRONCA
REGISTRACIONES

CO7



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad / ~~nacionalidad~~ italiana

con domicilio en 31, Foro Buonaparte, Milán, Italia.

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

28.5.70

380117

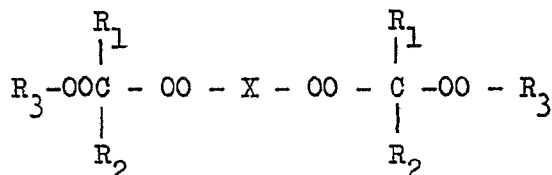


La presente Invención se refiere a una nueva serie de peróxidos orgánicos y más concretamente se refiere a nuevos peróxidos que tienen cuatro funciones peroxídicas, a un procedimiento para su preparación y a su empleo como iniciadores de polimerización radical, agentes de vulcanización para elastómeros, agentes de reticulación para plastómeros y como reactivos orgánicos.

Es bastante conocido lo importantes que son los compuestos orgánicos de naturaleza peroxídica como generadores de radicales libres y, por consiguiente, como iniciadores de polimerizaciones radicales, como agentes de reticulación para plastómeros y como agentes de vulcanización para elastómeros.

Es objeto de esta Invención el proporcionar un tipo particular de nuevos peróxidos orgánicos que tienen una buena estabilidad y una volatilidad baja, a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, especialmente adecuados tanto como vulcanizadores para elastómeros, que como agentes de reticulación para plastómeros.

La presente Invención proporciona una nueva serie de peróxidos orgánicos caracterizados por la presencia de cuatro grupos peroxídicos, que tienen la fórmula general:



en la que:

R_1 se selecciona del grupo constituido por hidrógeno, radicales alcohilo o cicloalcohilo, que pueden ser alcohilo o halógeno-sustituidos, radicales arilo, que pueden ser

380117



alcohol- o halógeno-sustituidos, o radicales oxialcoholo, oxialcoholarilo, u oxicicloalcoholo;

5 R₂ se selecciona del grupo constituido por hidrógeno, radicales alcoholo que tienen 2 átomos de carbono, por lo menos, radicales cicloalcoholo, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos, radicales arilo, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos, o radicales oxialcoholo, oxialcoholarilo, u oxicicloalcoholo;

10 R₁ y R₂, junto con el átomo de carbono central, pueden formar un anillo cicloalifático, que puede ser alcohol-, halógeno- o hidrox-sustituido;

15 R₃ se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholo o cicloalcoholo, que pueden ser halógeno-sustituidos, radicales arilo, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos, radicales oxi-alcoholo, oxi-alcoholarilo, u oxi-cicloalcoholo, radicales acilo, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos; se prefieren los grupos alcoholo terciarios tales como terc-butilo, terc-amilo y cumilo.

20 X se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholeno, radicales alquenilo, o radicales alquinileno, que pueden ser halógeno-sustituidos, radicales oxialcoholeno, radicales arileno, alcohol- o halógeno-sustituidos, radicales arilendialcoholo, radicales arilen-dialquenilénicos, o radicales dialquinilénicos, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos.

Los ejemplos de compuestos, dentro de la fórmula general antes citada, incluyen:

30 1) α - α' (2-cumil peroxi-isopropiliden-2-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,

380117



- 2) α - α' (2-cumil peroxi-isopropiliden-2-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 3) α - α' (2-terc-butyl peroxi-2-fenil etil-2-iden-2-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 5 4) α - α' (2-terc-butyl peroxi-2-fenil etil-2-iden-2-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 5) α - α' (2-cumil peroxi-2-fenil etil-2-iden-2-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 10 6) α - α' (2-cumil peroxi-2-fenil etil-2-iden-2-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 7) α - α' (2-terc-butyl peroxi-3-carboetoxi isopropiliden-2-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 8) α - α' (2-terc-butyl peroxi-3-carboetoxi isopropiliden-2-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 15 9) α - α' (2-cumil peroxi-3-carboetoxi-isopropiliden-2-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 10) α - α' (2-cumil peroxi-3-carboetoxi-isopropiliden-2-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 20 11) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 12) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 13) α - α' (1-cumil peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 25 14) α - α' (1-cumil peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,
- 15) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi) 1,3-diisopropilbenceno,
- 30 16) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi) 1,4-diisopropilbenceno,

380117



- 17) α - α' (1-cumil peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno,
- 18) α - α' (1-cumil peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno,
- 5 19) α - α' (1-terc-butyl peroxi-4-terc-butyl-diclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno,
- 20) α - α' (1-terc-butyl peroxi-4-terc-butyl-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno,
- 21) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,3-
10 -diisopropilbenceno,
- 22) α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,4-
-diisopropilbenceno,
- 23) α - α' (2-terc-butyl peroxi-n-butyliden-2-peroxi)1,3-diisopropilbenceno,
- 15 24) α - α' (4-terc-butyl peroxi-2,6,8-trimetil noniliden-4-peroxi)-1,3-diisopropilbenceno,
- 25) α - α' [2-terc-butyl peroxi-(3-fenil)propiliden-2-peroxi]1,3-diisopropilbenceno,
- 26) α - α' [1-cumil-peroxi-(4-terc-butyl)ciclohexiliden-1-
20 -peroxi]1,3-diisopropilbenceno.

Los peróxidos de esta Invención muestran las propiedades inusitadas de estar dotados de una buena estabilidad y una volatilidad baja a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Estas propiedades permiten incorporar los compuestos, apropiadamente, tanto a los plastómeros, como agentes de reticulación, que como a elastómeros, como agentes de vulcanización, sin dar lugar a fenómenos secundarios molestos.

Esta Invención proporciona, además, un procedimiento para la preparación de estos compuestos mediante dos

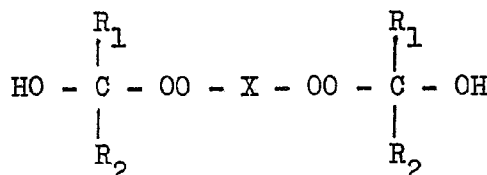
380117



fases subsiguientes; en la primera fase tiene lugar la reacc
ción de adición entre un bis-hidroperóxido y un compuesto
carbonílico, con formación de un diperóxido que tiene una
doble función hidroxílica; en la segunda fase tiene lugar
5 una reacción de condensación entre el diperóxido así obteni
do y un mono-hidróxido de tipo terciario.

Según una forma preferida de realización, los
peróxidos de la Invención se preparan haciendo reaccionar
en la primera fase, en un disolvente adecuado, un derivado
10 carbonílico orgánico de fórmula: $R_1 - CO - R_2$, en donde R_1
y R_2 se seleccionan del grupo constituido por hidrógeno, ra
dicales alcoholo o cicloalcoholo, que pueden ser alcohol-
o halógeno-sustituidos, radicales arilo que pueden ser al-
cohol- o halógeno sustituidos, radicales oxialcoholo, oxial
15coholarilo, u oxicicloalcoholo, y donde R_1 y R_2 , junto con
el átomo de carbono central, pueden formar un anillo ci-
cloalifático, que puede ser alcohol-, halógeno- o hidrox-
-sustituido, con un bis-hidroperóxido de fórmula general:
HOO-X-OOH, en la que X tiene el significado anteriormente
20 expuesto, en presencia de un agente deshidratante adecuado
y de un catalizador ácido, a una temperatura comprendida en
tre -30° y $+80^\circ C$, preferentemente entre $-10^\circ C$ y $+50^\circ C$.

Los compuestos así obtenidos prueban ser peróxi-
dos de fórmula general:



en la que: R_1 y R_2 , así como X, tienen los significados in
30 dicados anteriormente. Compuestos comprendidos por la fórmu

4 JUN.

380117



la arriba citada son, por ejemplo:

- a) α - α' (2-hidroxi-isopropiliden-2-peroxi)1,3-diisopropilben
ceno;
- 5 b) α - α' (2-hidroxi-isopropiliden-2-peroxi)1,4-diisopropilben
ceno;
- c) α - α' (2-hidroxi-2-feniletíl-2-iden-peroxi)1,3-diisopro-
pilbenceno;
- d) α - α' (2-hidroxi-3-carboetoxi-isopropiliden-2-peroxi)1,3-
-diisopropilbenceno;
- 10 e) α - α' (2-hidroxi-3-carboetoxi-isopropiliden-2-peroxi)1,4-
-diisopropilbenceno;
- f) α - α' (1-hidroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,3-diisopropil
benceno;
- 15 g) α - α' (1-hidroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,4-diisopropil
benceno;
- h) α - α' (1-hidroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropil-
benceno;
- i) α - α' (1-hidroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropil-
benceno;
- 20 l) α - α' (1-hidroxi-4-terc-butíl-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-
-diisopropilbenceno;
- m) α - α' (1-hidroxi-4-terc-butíl-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-
-diisopropilbenceno;
- n) α - α' (1-hidroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,3-diisopropil
25 benceno;
- o) α - α' (1-hidroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,4-diisopropil
benceno;
- p) α - α' (2-hidroxi-n-butíliden-2-peroxi)1,3-diisopropilben-
ceno;
- 30 q) α - α' (4-hidroxi-2,6,8 trimetil noniliden-4-peroxi)1,3-
-diisopropilbenceno;

380117



r) α - α' [2-hidroxi-(3-fenil)-propiliden-2-peroxi] 1,3-diisopropilbenceno.

Los peróxidos comprendidos por la fórmula general citada, son compuestos nuevos que son útiles como iniciadores de polimerizaciones radicales.

Los per-compuestos así obtenidos se hacen reaccionar después, en la segunda fase del proceso de preparación, con mono-hidroperóxidos de fórmula general R-OOH, en presencia de agentes deshidratantes adecuados y catalizadores de naturaleza ácida, a una temperatura comprendida entre -30° y $+80^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -10° y $+50^{\circ}\text{C}$.

Son ejemplos de bis-hidroperóxidos que pueden utilizarse en esta Invención:

El diisopropilbenceno-1,3-dihidroperóxido,
el diisopropilbenceno-1,4-dihidroperóxido,
el 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxi-hexano,
el 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxi-hexeno-3, y
el 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxi-hexino-3.

Son ejemplos de compuestos carbonílicos utilizables, según la Invención: La metil-etil-cetona y sus compuestos sustituidos, el acetoacetato de etilo y sus compuestos sustituidos, la ciclopentanona y sus compuestos sustituidos, la ciclohexanona y sus compuestos sustituidos, el aldehído cinámico y sus compuestos sustituidos o compuestos de adición y el aldehído furil acrílico y sus compuestos sustituidos o compuestos de adición.

Los mono-hidroperóxidos que pueden emplearse en la segunda fase del procedimiento son del tipo: $\text{R}_3 - \text{OOH}$, en donde R_3 tiene el significado anteriormente expuesto, con preferencia para los compuestos que tienen un átomo de



carbono terciario unido al grupo hidroperóxido.

Son ejemplos de estos mono-hidroperóxidos:

El hidroperóxido de terc-butilo y sus compuestos sustituidos, el hidroperóxido de cumilo y sus compuestos sustituidos, el hidroperóxido de metil-ciclohexilo, el 2-metil-2-
5 -hidroperóxido-butin-3, y el hidroperóxido de mentano.

Los disolventes adecuados para esta Invención se seleccionan entre hidrocarburos alifáticos lineales, que pueden estar halogenados, hidrocarburos cicloalifáticos, que pueden estar halogenados, hidrocarburos aromáticos, que
10 pueden estar halogenados, o éter etílico.

La relación molar bis-hidroperóxido/ compuesto carbonílico, utilizada en la reacción de adición, está comprendida entre 1:1,2 y 1:10, preferiblemente entre 1:1,5 y 1:5. Los catalizadores de naturaleza ácida son del tipo del HCl y del H_2SO_4 .
15

Para la segunda fase, en la que tiene lugar una reacción de condensación, la relación diperóxido con una doble función hidroxílica/ mono-hidroperóxido, está comprendida entre 1:2 y 1:10, preferentemente entre 1:3 y 1:5.
20

Catalizadores adecuados, de naturaleza fuertemente ácida, se escogen entre HCl y H_2SO_4 . Tanto los diperóxidos hidroxílicos como los tetraperóxidos obtenidos según esta Invención, son solubles en los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en los disolventes orgánicos alifáticos y aromáticos clorados, en alcoholes alifáticos y en ésteres alifáticos.
25

Según otro aspecto particularmente interesante de esta Invención, se ha encontrado que los peróxidos de esta Invención actúan como excelentes agentes de vulcanización
30

380117



para elastómeros saturados, como agentes de reticulación para plastómeros y como iniciadores para polimerizaciones radicales.

5 La vulcanización se efectúa, según la presente In
vención, a una temperatura comprendida entre 140° y 190°C,
preferentemente entre 150° y 180°C, durante periodos de tiempo comprendidos entre 5 y 200 minutos, preferentemente comprendidos entre 5 y 15 minutos, utilizando un copolímero de etileno-propileno.

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

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

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

25 El empleo de los peróxidos de la In invención como agentes de reticulación para plastómeros encuentra su aplicación específica en las poliolefinas y particularmente en el polietileno, del cual mejora la resistencia mecánica a temperaturas altas, reduce la fragilidad a bajas temperaturas y la solubilidad en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, incluso clorados. Además aumenta también la resistencia del polímero a la luz, a la intemperie y al envejecimiento.

30 La reticulación se efectúa, según esta In invención,



a una temperatura comprendida entre 100° y 200°C, preferente
temente comprendida entre 145° y 165°C a una presión com-
prendida entre 50-200 kg/cm², durante periodos de tiempo
comprendidos entre 5 y 60 minutos, preferiblemente comprende
5 didos entre 10 y 30 minutos.

La concentración en peso del peróxido está com-
prendida entre el 0,5 y el 10%, preferentemente entre el 2
y el 5% con respecto al plastómero.

Las ventajas más apreciables ofrecidas por el uso
de los peróxidos según esta Invención, en la vulcanización
10 de elastómeros saturados y en la reticulación de plastóme-
ros, son:

- 1) La posibilidad de obtener productos vulcanizados y reti-
culados practicamente inodoros.
- 15 2) Ausencia de fenómenos de "florescencia".
- 3) Tiempos cortos de vulcanización y bajas temperaturas de
vulcanización.
- 4) La superior eficacia de los nuevos peróxidos permanece
inalterada aun en presencia de cargas, agentes reforzante
20 tes, aditivos, co-agentes, plastificantes, pigmentos y
anti-oxidantes ya conocidos.

La presente Invención se ilustra seguidamente medi
dante los ejemplos siguientes.

EJEMPLO nº 1

25 200 cc de éter etílico, 60,6 g de sal sódica de
bis-hidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno del 67%, 51 g
de ciclopentanona del 99% y 20 g de cloruro cálcico anhidro,
molido, se introdujeron en un matraz provisto de agitador.

Esta mezcla se enfrió hasta una temperatura com-
30 prendida entre -15° y -10°C y durante 20 minutos se introdu

380117



Se agregaron lentamente 60 g de HCl del 36%. La mezcla se agitó después, durante 1 hora, a -5°C . La solución etérea se lavó entonces con agua y se trató con sulfato sódico anhidro.

El α - α' (1-hidroxi-ciclo pentiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno así obtenido (53 g determinados analíticamente) mostraba las características siguientes:

Título, iodométrico	98%
Vida media	30 minutos a 98°C
Temperatura de descomposición	45°C
% C = Encontrado	66,40 (Calculado 66,98)
% H = Encontrado	8,2 (Calculado 8,69)

En una solución toluénica al 10%, después de 80 horas a 40°C , no sufre degradación alguna.

EJEMPLO nº 2

53 g de α - α' (1-hidroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno, obtenido según el ejemplo 1, disueltos en 200 cc. de éter etílico, 44 g de hidroperóxido de terc-butilo del 80% y 40 g de cloruro cálcio anhidro, molido, fueron introducidos en un matraz provisto de agitador.

La solución etérea se enfrió después hasta -10°C y se introdujeron, durante 5 minutos, 20 g de ácido clorhídrico al 36%. Se dejó que la temperatura subiese hasta 0°C y la solución se agitó durante 1 hora a 0°C .

La fase etérea se lavó después con agua, con NaOH al 5% y, de nuevo, con agua.

El disolvente se eliminó después en vacío, a 30°C , obteniéndose con ello 69 g de un producto que se identificó como α - α' (1-terc-butyl peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno.

El producto así obtenido mostraba las caracterís



ticas siguientes:

$$d^{25} = 0,945$$

$$n_D^{25} = 1,447$$

5	Título, iodométrico:	99%
	Temperatura de descomposición:	114°C
	Vida media a 123°C =	30 minutos
	% de C = Encontrado 66,5 (Calculado 66,88)	
	% de H = Encontrado 9,4 (Calculado 9,36)	

10 EJEMPLO nº 3

300 cc de éter etílico, 41,8 g de bis-hidroperóxido de 1,4-diisopropilbenceno del 97,3%, 37,8 g de 4-terc-butil ciclohexanona del 98% y 18 g de cloruro cálcico anhidro, molido, fueron introducidos en un matraz provisto de agitador.

La mezcla se enfrió después hasta 0°C y durante 5 minutos se introdujeron 24 g de HCl del 36%. La temperatura se mantuvo a 0°C y se dejó agitando la mezcla durante 1 hora.

20 La solución etérea se lavó entonces con agua y se concentró después en vacío, evitando evaporar completamente el éter.

25 El α - α' (1-hidroxi-4-terc-butil-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno así obtenido (66 g, determinados analíticamente) se dejó en solución listo para la reacción subsiguiente, y mostró las características siguientes:

25	Título, iodométrico	98,5
	Temperatura de descomposición	62°C
30	Vida media a 112°C	30 minutos

380117



% de C = Encontrado 70,4 (calculado 71,87)

% de H = Encontrado 10,1 (calculado 10,18)

EJEMPLO nº 4

5 150 g de solución etérea que contenía 66 g de α - α' (1-hidroxi-4-terc-butil-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno, obtenido según el Ejemplo 3, 44 g de hidropéroxido de terc-butilo del 80% y 42 g de cloruro cálcico anhidro, molido, se introdujeron en un matraz provisto de agitador.

10 La solución se enfrió después hasta -5°C y durante 5 minutos se introdujeron 30 g de HCl del 36%. Cuidando de que la temperatura no excediera de 0°C , se mantuvo la solución con agitación, a esta temperatura durante 1 hora. La fase etérea se lavó con agua, después con NaOH al 5% y entonces otra vez con agua.

15 Seguidamente se eliminó el disolvente en vacío a 30°C , obteniéndose con ello un residuo (76 g) que se identificó como α - α' (1-terc-butil-peroxi-4-terc-butil-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno, y que tenía las características siguientes:

Punto de fusión	32-34 $^{\circ}\text{C}$
Título, iodométrico	99,8%
Temperatura de descomposición	109 $^{\circ}\text{C}$
Vida media a 121 $^{\circ}\text{C}$	30 minutos

25 % de C : Encontrado 69,6 (calculado 70,75)

% de H : Encontrado 10,5 (calculado 10,40)

EJEMPLO nº 5

30 200 cc de benceno, 81 g de sal sódica de bis-hidropéroxido de 1,3-diisopropilbenceno del 67%, 33,5 g de ciclohexanona del 99% y 25 g de cloruro cálcico anhidro, mo



lido, fueron introducidos en un matraz provisto de agitador.

Después se enfrió la mezcla hasta -10°C y durante 30 minutos se introdujeron, lentamente, 80 g de HCl del 36%. La mezcla se dejó agitando entonces, durante 1 hora a -5°C .

La solución bencénica se lavó después con agua y se deshidrató con sulfato sódico anhidro.

El α - α' (1-hidroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno así obtenido (71 g determinados analíticamente) se mantuvo en solución.

Este producto mostraba las características siguientes:

Título, iodométrico	98%
Temperatura de descomposición	55°C
Vida media a 115°C	30 minutos
% de C: Encontrado 68,0 (calculado 68,22)	
% de H: Encontrado 9,0 (calculado 9,07)	

EJEMPLO n^o 6

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 71 g de α - α' (1-hidroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno disueltos en 200 cc de benceno (obtenido según el ejemplo 5), 58 g de hidroperóxido de terc-butilo del 80% y 45 g de cloruro cálcico anhidro molido.

Esta solución bencénica se enfrió hasta -10°C y durante 5 minutos se introdujeron 27 g de ácido clorhídrico del 36%. La solución se mantuvo después en agitación durante 1 hora a $-5/0^{\circ}\text{C}$. La fase orgánica se lavó entonces con agua, después con NaOH al 5% y de nuevo con agua.

Se filtró luego la solución bencénica por una capa de sulfato sódico anhidro y "Celite" y el disolvente se

380117



eliminó en vacío a 30°C.

Se obtuvieron con ello 91 g de un producto identificado como α - α' (1-terc-butil-peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno. El producto mostraba las características siguientes:

$$d^{20} = 0,940$$

$$n_D^{25} = 1,452$$

Título, iodométrico 98,5%

10 Temperatura de descomposición: 113°C

Vida media a 135°C: 31 minutos

% de C: Encontrado 67,5 (calculado 67,81)

% de H: Encontrado 9,6 (calculado 9,6)

EJEMPLO nº 7

15 En un matraz provisto de agitador se introdujeron 200 cc de benceno, 50 g de bis-hidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno (sal sódica) del 60%, 15,8 g de metil-etil-cetona y 30 g de cloruro cálcico anhidro molido. La mezcla se enfrió hasta -5° - 0°C y durante 30 minutos se introdujeron lentamente 49 g de HCl del 36%. La mezcla se agitó luego durante 1 hora a 0°C. La solución bencénica se lavó con agua, y se deshidrató con sulfato sódico anhidro.

25 El α - α' (2-hidroxi-n.butiliden-2-peroxi)1,3-diisopropilbenceno así obtenido (37 g determinado analíticamente) mostraba las siguientes características:

Título, iodométrico 97%

Temperatura de descomposición: 50°C

Vida media a 122°C: 30 minutos

% de C: encontrado 65,3 (calculado 64,84)

30 % de H: encontrado 9,1 (calculado 9,25)

EJEMPLO nº 8

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 37 g de α - α' -(2-hidroxi-n.butiliden-2-peroxi)1,3-diisopropilbenceno (obtenido según el ejemplo 7), disueltos en 200 cc de benceno, 40 g de hidroperóxido de terc-butilo del 75% y 40 g de cloruro cálcico molido. La solución bencénica se enfrió entonces a -5°C y durante 10 minutos se introdujeron 30 g de ácido clorhídrico del 36%.

Se dejó que la temperatura subiese a $+5^{\circ}\text{C}$ y la solución se agitó durante 1 hora a esta temperatura de 5°C . La fase bencénica se lavó después con agua, a continuación con NaOH al 5% y después otra vez con agua.

El disolvente se eliminó en vacío a 30°C , con lo que se obtuvieron 39,5 g de residuo líquido de ligero color pajizo que se identificó como el α - α' -(2-terc-butil-peroxi-n.butiliden-2-peroxi)1,3-diisopropilbenceno. Este producto mostraba las características siguientes:

$$d^{25} = 0,915$$

$$n_D^{25} = 1,437$$

Título, iodométrico	94,6%
Temperatura de descomposición:	105°C
Vida media a 114°C	30 minutos
% de C: encontrado 65,8 (calculado 65,34)	
% de H: encontrado 9,7 (calculado 9,79)	

EJEMPLO nº 9

En un matraz provisto de agitador, se introdujeron 100 cc de benceno, 100 g de sal sódica del bis-hidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno del 60%, 81 g de 2,6,8-trimetil-4-nonanona y 30 g de cloruro cálcico anhidro mo-

380117



lido. La mezcla se enfrió entonces a -5°C - 0°C y durante 30 minutos se introdujeron 95 g de ácido clorhídrico del 36%. La temperatura se subió a $+5^{\circ}\text{C}$ y se dejó agitando la mezcla durante 1 hora.

5 La fase bencénica se lavó después con agua y se trató con sulfato sódico anhidro.

El α - α' (4-hidroxi-2,6,8-trimetil-noniliden-4-peroxi)1,3-diisopropilbenceno así obtenido (115 g determinado analíticamente) mostraba las características siguientes:

10 Título, iodométrico: 94%
Temperatura de descomposición: 67°C
Vida media a 107°C 30 minutos
% de C = encontrado 71,7 (calculado 72,68)
% de H = encontrado 10,9 (calculado 11,18)

15 EJEMPLO nº 10

115 g de α - α' (4-hidroxi-2,6,8-trimetil-noniliden-4-peroxi)1,3-diisopropilbenceno (obtenido según el ejemplo 9), disueltos en 100 cc de benceno, 79,5 g de hidropéroxido de terc-butilo del 75% y 40 g de cloruro cálcico anhidro, molido, se introdujeron en un matraz provisto de agitador.

20 La solución se enfrió entonces a -5°C y durante 10 minutos se introdujeron 40 g de ácido clorhídrico del 36%. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura subió a $+5^{\circ}\text{C}$ y se dejó entonces la solución con agitación a $+5^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora.

25 La fase bencénica se lavó con agua, después con NaOH al 5% y luego otra vez con agua. Se eliminó entonces el disolvente en vacío, a 30°C obteniéndose con ello un re
30 siduo líquido de color ligeramente parduzco que se identi-



ficó como el α - α' (4-terc-butil-peroxi-2,6,8-trimetil-noniliden-4-peroxi)1,3-diisopropilbenceno, que tenía las características siguientes:

$$n_D^{25} = 1,4576$$

5	Título, iodométrico	92%
	Temperatura de descomposición:	109°C
	Vida media a 116°C:	30 minutos
	% de C: encontrado 71,3 (calculado 71,50)	
	% de H: encontrado 11,1 (calculado 11,18)	

10 EJEMPLO n° 11

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 300 cc de benceno, 65,4 g de bis-hidroperóxido de 1,4-diisopropilbenceno del 95%, 50 g de ciclododecanona y 50 g de cloruro cálcico anhidro molido.

15 La mezcla se enfrió después a -10°C y durante 25 minutos se introdujeron 60 g de ácido clorhídrico del 36%.

La mezcla se agitó durante 1 hora a +5°C.

La solución bencénica se lavó entonces con agua y se deshidrató con sulfato sódico anhidro.

20 El α - α' (1-hidroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno así obtenido (80 g determinado analíticamente) mostraba las características siguientes:

	Título, iodométrico	98%
	Temperatura de descomposición:	59°C
25	Vida media a 114°C:	30 minutos
	% de C : encontrado 73,3 (calculado 73,17)	
	% de H : encontrado 10,3 (calculado 10,58)	

EJEMPLO n° 12

30 En un matraz provisto de agitador, se introdujeron 80 g de α - α' (1-hidroxi-ciclododeciliden-1-peroxi)1,4-

380117



-diisopropilbenceno (obtenido según el Ejemplo 11) disueltos en 300 cc de benceno, 66,7 g de hidroperóxido de terc-butilo del 66,7% y 40 g de cloruro cálcico anhidro molido.

La solución bencénica se enfrió entonces a 0°C y durante 10 minutos se introdujeron 5 g de ácido clorhídrico del 36%.

Se dejó después que la temperatura ascendiese a +5°C y esta solución se agitó entonces a esta temperatura (+5°C) durante 1 hora. La fase bencénica se lavó después con agua, con NaOH del 5% y otra vez, de nuevo, con agua.

Se eliminó el disolvente en vacío a 40°C, obteniéndose con ello 48 g de un residuo líquido amarillo que se identificó como el α - α' (1-terc-butyl-peroxi-ciclododecilden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno.

El producto mostraba las características siguientes:

$$n_D^{25} = 1,4580$$

Título, iodométrico:	99%
Temperatura de descomposición:	109°C
Vida media a 120°C:	30 minutos
% de C: Encontrado 70,2 (calculado 71,89)	
% de H: Encontrado 10,9 (calculado 10,7)	

EJEMPLO n° 13

En un matraz provisto de agitador, se introdujeron 50 cc de benceno, 50 cc de éter etílico, 60,6 g de sal sódica del bis-hidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno del 67%, 27,7 g de bencil-metil-cetona del 97% y 30 g de cloruro cálcico anhidro molido.

Esta mezcla se enfrió a -15°C y entonces se añe-



dieron lentamente, en el transcurso de 30 minutos, 60 g de HCl del 36%. Después de esto se mantuvo la mezcla en agitación durante 1 hora a -5°C .

5 La solución orgánica así obtenida, se lavó después con agua, y se deshidrató con sulfato sódico anhidro. El producto así obtenido (37 g, determinado analíticamente) se identificó como α - α' [2-hidroxi-(3-fenil)-propiliden-2-peroxi]1,3-diisopropilbenceno, y se dejó en solución.

10 Una muestra analítica aislada mostró las características siguientes:

Título, iodométrico	93,5%
Temperatura de descomposición:	70°C
Vida media a 104°C :	30 minutos
C, encontrado = 71,9%; C, calculado = 72,85%	
15 H, encontrado = 7,4%; H, calculado = 7,74%	

EJEMPLO n^o 14

20 En un matraz provisto de agitador, se introdujeron 37 g de α - α' [2-hidroxi-(3-fenil)propiliden-2-peroxi]1,3-diisopropilbenceno (obtenido según el ejemplo anterior) disueltos en 50 cc de benceno y 50 cc de éter, 45,2 g de hidroperóxido de terc-butilo del 80% y 20 g de cloruro cálcico anhidro.

La solución se enfrió entonces a -5°C y se añadieron, durante 10 minutos, 20 g de ácido clorhídrico del 36%.

25 Mediante el calor exotérmico, la temperatura ascendió a $+5^{\circ}\text{C}$ y en esta cifra se mantuvo la solución durante 1 hora, bajo agitación.

Después de ésto se lavó la fase orgánica con agua, con NaOH al 5% y otra vez con agua, hasta neutralidad.

30 Después se eliminó el disolvente en vacío a 50°C ,

380117



obteniéndose con ello un residuo líquido, ligeramente opalescente (44 g) que se identificó como el α - α' [2-terc-butil-peroxi-(3-fenil)propiliden-2-peroxi] 1,3-diisopropilbenceno, que tenía las siguientes características:

5

$$n_D^{20} = 1,4988$$

Titulación iodométrica = 75%
Temperatura de descomposición = 132°C
Vida media a 123°C 30 minutos
C, encontrado : 72,9% - C, calculado : 71,44%
H, encontrado : 8,5% - H, calculado : 8,52%

10

EJEMPLO nº 15

15

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 50 cc de benceno, 50 cc de éter etílico, 21,4 g de sal sódica del bis-hidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno del 67%, 19,3 g de 4-terc-butyl-ciclohexanona y 10 g de cloruro cálcico anhidro molido.

20

Esta mezcla se enfrió entonces y durante 20 minutos se introdujeron, gota a gota, 20 g de HCl del 36%. La mezcla se sometió después a agitación durante 1 hora a -5°C.

La solución orgánica se lavó con agua y seguidamente se deshidrató con sulfato sódico anhidro. El residuo (32 g determinado por análisis), se identificó como el α - α' [1-hidroxi-(4-terc-butyl)-diclohexiliden-1-peroxi] 1,3-diisopropilbenceno, que se mantuvo en solución.

25

Una muestra analítica aislada, mostró las siguientes características:

Título, iodométrico 95%
Temperatura de descomposición 78°C
Vida media a 110°C 30 minutos

30

C encontrado = 71,3% ; C calculado = 71,87%
H encontrado = 10,0% ; H calculado = 10,18%

EJEMPLO nº 16

En un matraz provisto de agitador se introdujeron 32 g de alfa-alfa' [1-hidroxi-(4-terc-butil)ciclohexiliden-1-peroxi]1,3-diisopropilbenceno, disueltos en 50 cc de benceno y 50 cc de éter, y 15 g de cloruro cálcico anhidro. Durante 20 minutos se introdujeron en la mezcla, a -15°C, 43,9 g de hidropéroxido de cumeno del 83,4%. La solución se enfrió de nuevo a -15°C y se introdujeron 10 g de HCl del 36%, durante 10 minutos. Mediante el calor exotérmico, la temperatura ascendió a -5°C y la solución se mantuvo, después de esto, agitando durante 1 hora, entre -5°C y 0°C.

La fase orgánica se lavó con agua, con NaOH al 5% y otra vez con agua hasta alcanzar la neutralidad. Se eliminó el disolvente en vacío a 50°C, obteniéndose con ello un residuo ligeramente oleoso, que se identificó como el alfa-alfa' [1-cumil-peroxi-(terc-butil)ciclohexiliden-1-peroxi] 1,3-diisopropilbenceno, que mostraba las características siguientes:

20	n_D^{20} =	1,4985
	Título, iodométrico	90%
	Temperatura de descomposición	114°C
	Vida media a 125°C	30 minutos
	C encontrado = 75,1%; C calculado = 74,4%	
25	H encontrado = 8,5%; H calculado = 8,52%	

EJEMPLO nº 17

VULCANIZACION :

Los ensayos de vulcanización se llevaron a cabo sobre mezclas constituidas por un copolímero de etileno-propileno. En la Tabla 1 se han comparado las velocidades de

380117

4



vulcanización determinadas sobre mezclas iguales que conte
nían, como peróxidos, respectivamente:

α - α' (1-terc-butil-peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,3-
-diisopropilbenceno;

5 α - α' (1-terc-butil-peroxi-4-terc-butil-ciclohexiliden-1-
-peroxi)1,4-diisopropilbenceno;

α - α' (1-terc-butil-peroxi-ciclohexiliden-1-peroxi)1,3-
-diisopropilbenceno;

Peróxido de dicumilo.

10 Las velocidades de vulcanización se determinaron
a 177°C en un reómetro Monsanto TM-10. Las mezclas utiliza
das en el ensayo tenían la composición siguiente:

Copolímero de etileno-propileno	100 partes
Negro carbón	50 "
15 ZnO	3 "
Azufre	0,32 "
Peróxido	0,01 moles

La Tabla 2 indica las características físicas de
los productos vulcanizados obtenidos utilizando los peróxi
20 dos antes citados, para tiempos de vulcanización compendi
dos entre 5 y 60 minutos, a 150°C, en comparación con las
propiedades físicas de los productos vulcanizados obtenidos
utilizando peróxido de dicumilo y trabajando a 165°C, para
un tiempo de vulcanización de 30 minutos (siendo estas las
25 condiciones óptimas para dicho peróxido).

De los resultados indicados en la Tabla 2, apare
ce bastante evidente como a una temperatura baja correspon
de una velocidad de vulcanización alta y mejores caracterís
ticas de los productos vulcanizados obtenidos con los peróxi
30 dos de la Invención, respecto a las obtenidas empleando
peróxido de dicumilo.



380117

T A F L A No 1

Velocidad de vulcanización

P e r ó x i d o	Vulcanización en el reómetro	
	Temperatura de vulcanización °C	Tiempo de vulcanización -minutos
<p>T i p o</p> <p>Peróxido de dicumilo</p>	Partes por 100 g. de copolímero etileno/propileno	
	g =	moles =
	5,38	0,01
	6,79	"
5,66	"	
2,70	"	

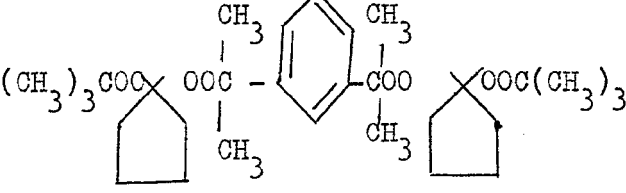
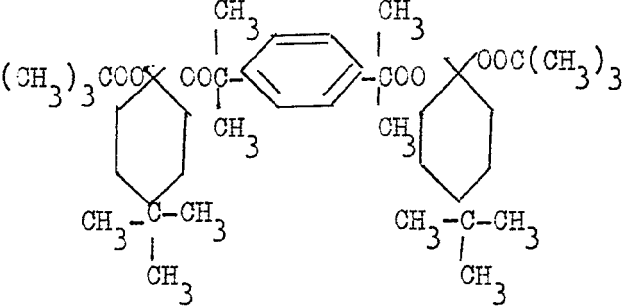
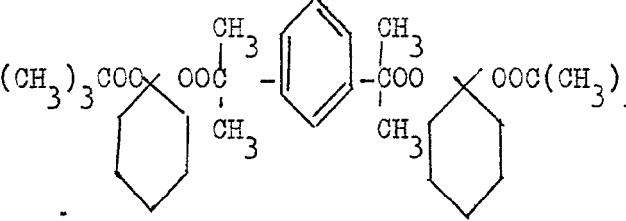
380117

- 25 - 194

380117

T A B L A N º 1

Velocidad de vulcanizaci

P e r ó x i d o		
T i p o	Partes por 100 de copolímero: etileno/propileno	
	g =	mol
	5,38	0,1
	6,79	"
	5,66	"
Peróxido de dicumilo	2,70	"

380117



L A Nº 1

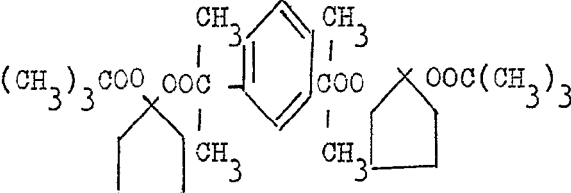
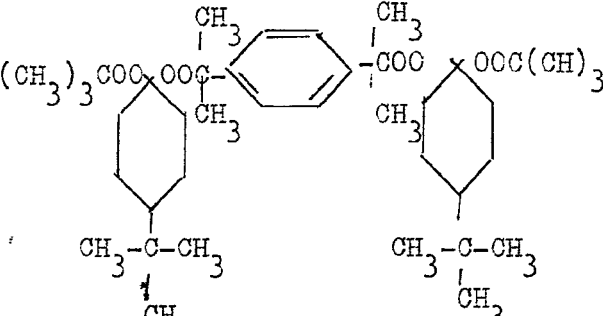
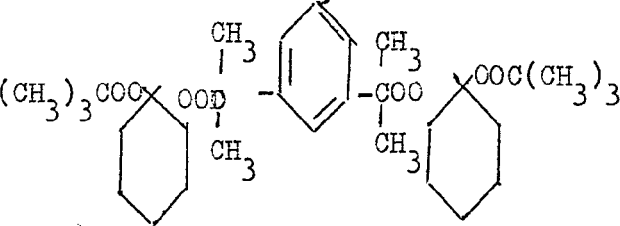
e vulcanización

		Vulcanización en el reómetro	
Partes por 100 g. de copolímero etileno/propileno		Temperatura de vulcanización °C	Tiempo de vulcanización -minutos
g =	moles =		
5,38	0,01	177	5
5,79	"	"	4,5
5,66	"	"	6
2,70	"	"	14

-25- Pri

380117

Características físicas del producto vulcanizado

P e r o x i d o			Vulcanización	
T i p o	Partes p.100 g de copolímero de etileno/propileno		Tempe- ratu- ra °C	Tiempo minuto:
	moles =	g =		
	0,01	5,38	150 " " " "	5 10 15 30 60
	0,01	6,79	150 " " "	5 10 15 30 60
	0,01	5,66	150 " " "	5 10 15 30 60
Peróxido de dicumilo	0,01	2,70	165	30



Vulcanización		Propiedades físicas del producto vulcanizado					
Temperatura °C	Tiempo minutos	Resistencia a la tensión Kg/cm ² =	Alargamiento a rotura en % =	Módulo a 100% Kg/cm ²	Módulo a 200% Kg/cm ²	Módulo a 300% Kg/cm ²	Dureza I.R.H.D
150	5	192	510	23	50	91	65-66
"	10	198	470	25	55	108	66
"	15	187	410	22	54	104	67
"	30	198	420	23	61	119	67
"	60	186	380	25	68	130	67
150	5	201	350	25	78	155	68-69
"	10	203	340	27	81	164	69
"	15	202	350	26	75	158	69
"	30	190	330	28	84	168	69
"	60	178	340	25	72	148	69
150	5	199	490	22	54	103	66
"	10	195	460	23	53	104	67
"	15	203	440	24	56	110	67-68
"	30	202	410	25	63	126	68
"	60	188	400	24	57	123	68
165	30	180	410	21	58	119	68

380117



EJEMPLO nº 18

RETICULACION

5 Los ensayos de reticulación se han llevado a cabo sobre mezclas constituidas, sustancialmente, por polietileno de baja densidad y peróxido.

En la Tabla 3 se han relacionado las características físicas de polietileno reticulado, empleando los peróxidos según la Invención, es decir, el (1-terc-butil-peroxi-ciclopentiliden-1-peroxi)1,3-diisopropilbenceno, el (1-terc-butil-peroxi-4-terc-butil-ciclohexiliden-1-peroxi)1,4-diisopropilbenceno y peróxidos conocidos (peróxido de dicumilo).

15 Los resultados así obtenidos ponen de manifiesto bastante claramente, la mejor acción de los peróxidos de la Invención.

EJEMPLO nº 19

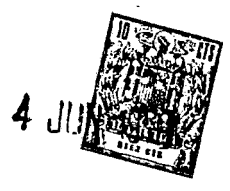
20 La determinación del grado de hinchamiento se determinó sobre el producto reticulado. Por "Grado de hinchamiento" debe entenderse el volumen de disolvente absorbido por unidad de volumen de polietileno reticulado.

25 El método adoptado consiste en suspender un cestillo conteniendo una lámina de polietileno reticulado de unos 0,2 g, en un tubo de ensayo conteniendo 100 cc de xileno estabilizado con 0,1 g del antioxidante fenólico 4,4-tio-bis(3-metil-6-terc-butil-fenol). El ensayo se lleva a cabo durante 21 horas a 80°C. El grado de hinchamiento se determina mediante la siguiente fórmula:

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

30

380117



en la que:

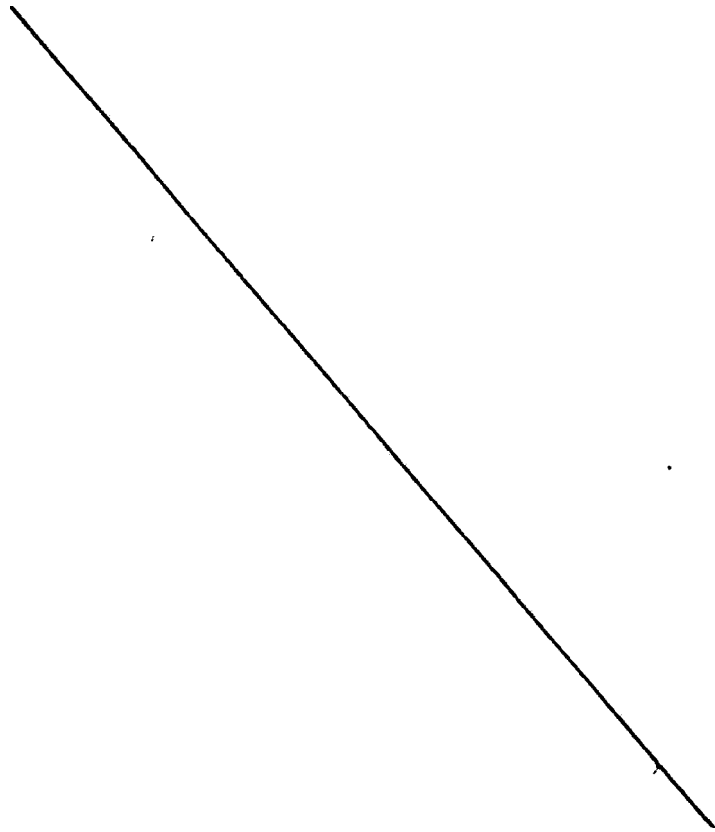
a = Peso de la muestra en ensayo después de 21 horas a 80°C en xileno.

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

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

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

10 Los resultados obtenidos, comparados con los obtenidos cuando se utilizó peróxido de dicumilo, se indican en la Tabla 4.



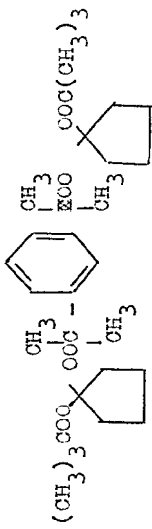
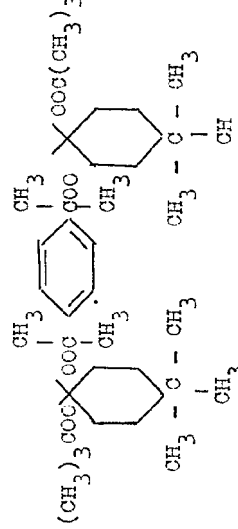
380117

380117



T A B L A No 3

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

P E R O X I D O	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Punto de deformación Kg/cm ² =	Resistencia a la tensión Kg/cm ² =	Alargamiento a rotura %
		Tiempo minutos	Temper. °C =			
None	-	20	145	57,8	73	150
	0,01	20	145	55	150	570
	0,01	20	145	52,7	137	260
Peróxido de dicumilo	0,01	20	145	52,9	132	456

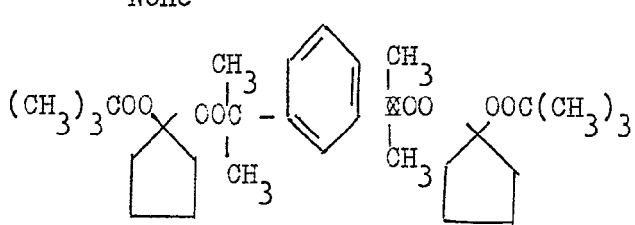
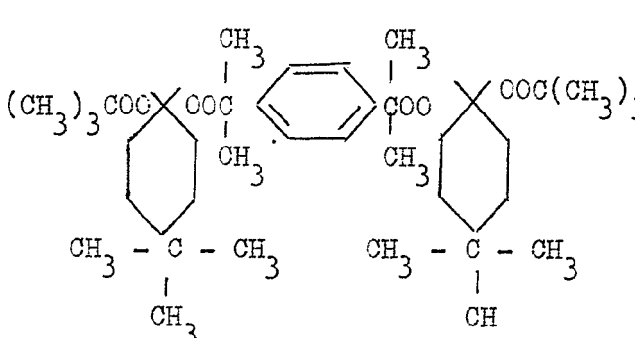
-29- Bin

- 29 -

380117

T A B L A N º 3

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

P E R O X I D O	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulac	
		Tiempo minutos	Te
None	-	20	
	0,01	20	
	0,01	20	
Peróxido de dicumilo	0,01	20	

380117



L A Nº 3

Reticulación		Punto de deformación Kg/cm ² =	Resistencia a la tensión Kg/cm ² =	Alargamiento a rotura %
Tiempo minutos	Temper. = °C =			
20	145	57,8	73	150
20	145	55	150	570
20	145	52,7	137	260
20	145	52,9	132	456

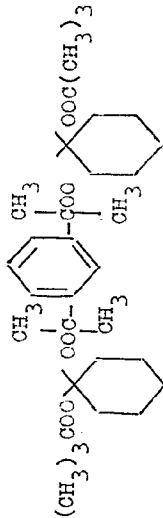
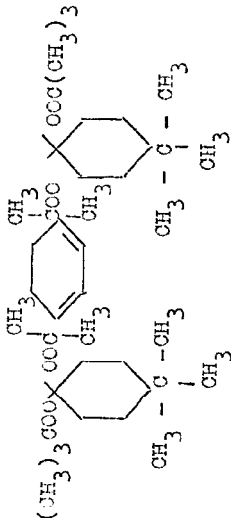
-29- Bis

380117

380117

T A D I A N P 4

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

P E R O X I D O	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Grado de hinchamiento
		Tiempo minutos	Temper. °C	
	0,01	20	145	16,5
	0,01	20	145	20,2
Peróxido de dicumilo	0,01	20	145	21,3

-30- Bui

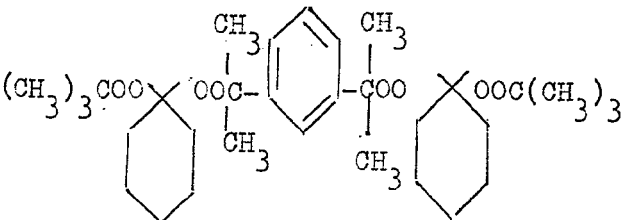
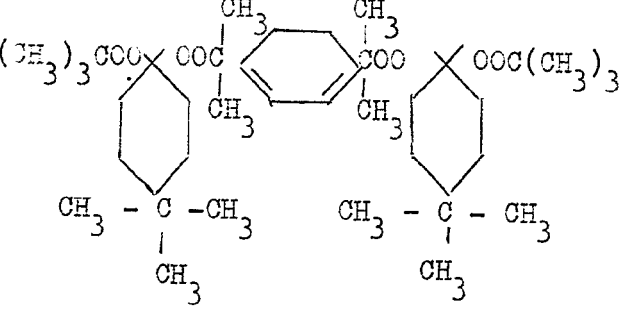
- 30 -

380117

T A B L A N º 4

Reticulación de polietileno de baja densidad (0,918)

Grado de hinchamiento

P E R O X I D O	Moles de peróxido en 100 g de polietileno
	0,01
	0,01
Peróxido de dicumilo	0,01

380117



A Nº 4

Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Grado de hinchamiento
	Tiempo minutos	Temper. °C	
0,01	20	145	16,5
0,01	20	145	20,2
0,01	20	145	21,3

-30- Bin



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Italia, el 12 de Agosto de 1.969, bajo el N° 20839 A/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

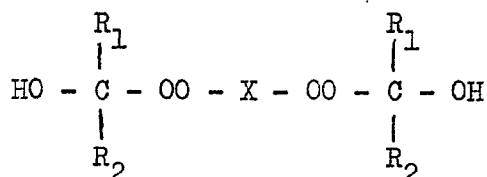
5

N O T A

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

1.- Procedimiento para la preparación de peróxidos orgánicos de fórmula general:

15



20

25

30

en la que R_1 y R_2 se seleccionan del grupo constituido por hidrógeno, radicales alcoholo o cicloalcoholo, que pueden ser alcohol o halógeno-sustituidos, radicales arilo, que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos, o radicales oxialcoholo, oxialcohol-arilo u oxi-cicloalcoholo; R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono central pueden formar un anillo cicloalifático que puede ser alcohol-, halógeno-, o hidroxil-sustituido; X se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholeno, alquenileno, o alquinileno, que pueden ser halógeno-sustituidos, radicales oxialcoholeno, radicales arileno, alcohol- o halógeno-sustituidos, o radicales arilencialcoholo, arilencialquenilo o arilencialquinilo,

28.5.70

380117



que pueden ser alcohol- o halógeno-sustituidos, consistien-
do el procedimiento en hacer reaccionar un compuesto carbo-
nílico, de fórmula general:



en la que R_1 y R_2 tienen el significado antes expuesto, en
presencia de un catalizador de naturaleza ácida y de un agen-
te deshidratante, con un bis-hidroperóxido de fórmula gene-
ral:



en la que X tiene el significado anteriormente indicado,
efectuando la reacción a una temperatura comprendida entre
-30° y + 80°C, preferentemente comprendida entre -10° y
+ 50°C.

15

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que
se caracteriza por seleccionar el catalizador de naturale-
za ácida, del grupo constituido por HCl y H_2SO_4 .

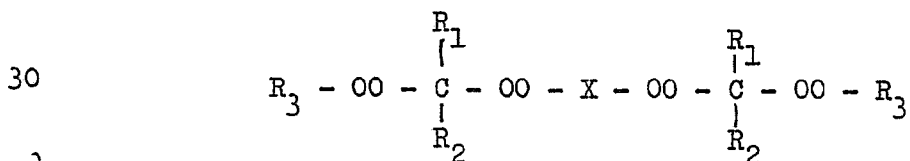
20

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que
se caracteriza por estar comprendida la relación molar de
bis-hidroperóxido/compuesto carbonílico, entre 1:1,2 y 1:10,
preferentemente entre 1:1,5 y 1:5.

25

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, que
se caracteriza por seleccionar los disolventes utilizados
entre hidrocarburos alifáticos, incluso halogenados, hidro-
carburos aromáticos, incluso halogenados, y éteres.

5.- Procedimiento para la preparación de peróxi-
dos orgánicos de fórmula general:



[Handwritten signature]

28.5.70



en la que: R_1 y R_2 seleccionan del grupo constituido por hidrógeno, radicales alcohilo o cicloalcohilo, que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituidos, radicales arilo, que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituidos, o radicales oxialcohilo, oxialcoholil-arilo u oxicicloalcohilo; R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono central pueden formar un anillo cicloalifático que puede ser alcoholil-, halógeno- o hidroxisustituido; R_3 se selecciona del grupo constituido por radicales alcohilo o cicloalcohilo, que pueden ser halógeno-sustituidos, radicales arilo que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituidos, radicales oxi-alcohilo, oxialcoholil-arilo u oxicicloalcohilo, radicales acilo, o radicales ciclo-acilo, que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituidos. Son preferidos los grupos alcohilo terciarios, tales como terc-butilo, terc-amilo y cumilo; X se selecciona del grupo constituido por radicales alcoholileno, alquenileno, o alquinileno, que pueden ser halógeno-sustituidos, radicales oxialcoholileno, radicales arileno, alcoholil- o halógeno-sustituidos, o radicales arilendialcohilo, arilendialquenilo, arilendialquinilo, que pueden ser alcoholil- o halógeno-sustituidos, obtenidos haciendo reaccionar los peróxidos obtenidos según el procedimiento de la reivindicación 1, con monohidroperóxidos de la fórmula general R_3OOH , en la que R_3 tiene el significado antes citado, en presencia de un catalizador de naturaleza ácida y un agente deshidratante.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, que se caracteriza por seleccionar el catalizador de naturaleza ácida del grupo constituido por HCl y H_2SO_4 .

7.- Procedimiento, según la reivindicación 5, que se caracteriza por estar comprendida la temperatura de reac-

28.5.70

380147

29



ción entre -30° y $+ 80^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -10° y $+ 50^{\circ}\text{C}$.

5 8.- Procedimiento, según la reivindicación 5, que se caracteriza por estar comprendida la relación molar peróxido con una doble función hidroxilica/monohidroperóxido entre 1:2 y 1:10, preferentemente entre 1:3 y 1:5.

10 9.- Procedimiento, según la reivindicación 5, que se caracteriza por escoger los disolventes utilizados entre hidrocarburos alifáticos lineales, que pueden estar halogenados, hidrocarburos aromáticos, que pueden estar halogenados y éteres.

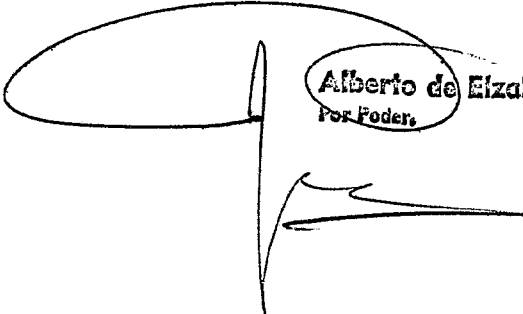
15 10.- Procedimiento para la preparación de peróxidos orgánicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 SET. 1972

P.A.


Alberto de Elizaburu
Por Poder.

23.9.72
MCM

Ref.