

28



SECCION
CLASIFICACION
CLASE	<u>C-08</u>
SUBCLASE	<u>E</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 11 856. Sp.

373231

Memoria Descriptiva

sobre:

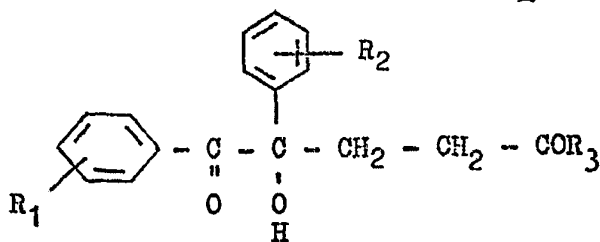
Perfeccionamientos en la fotopolimerización de
compuestos insaturados.

=====

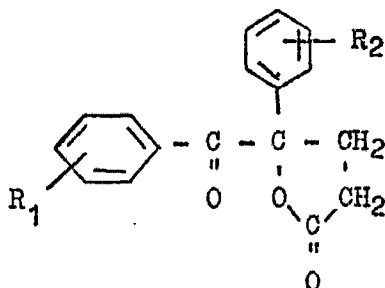
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

=====

El objeto de la presente invención son com-
puestos del ácido γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoilbu-
tírico de fórmula



5. en la que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono, metoxi o halógeno, R₃ significa -CH, -OR₄ ó -NH₂, en caso dado sustituido y R₄ significa alquilo inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono, o bien las lactamas de fórmula



Ejemplos de tales compuestos son:

	<u>°C</u>
Acido γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoilbutírico	p.f. 109-114°
Lactama del ácido γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoilbutírico	p.cb. 175-180° (0,2 Torr)
γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoilbutirato de metilo	p.f. 74 - 77°
α-(β-carbonamido-etil)-benzoína	p.f. 152-153°
α-(β-carbonamido-etil)-4,4'-dimetilbenzoína	p.f. 155-156°

373231



	°C
α -(β -carbonamido-etil)-4,4'-dimetoxi-benzoína	P.f. 148-149°
α -(β -carbonamido-etil)-4,4'-dicloro-benzoína	p.f. 152-153°
α -[β -(N-metoximetil)-carbonamido-etil]-benzoína	p.f. 98-99°

El objeto de la invención es, además, el empleo de estos compuestos como fotosensibilizadores para la fotopolimerización de compuestos insaturados.

- De los compuestos ya propuestos en la literatura como fotosensibilizadores (por ejemplo patentes US 2 367 661, 2 722 512 y 2 488 828 y patente francesa 1 450 589), que también son derivados benzoínicos, no se ha podido imponer ninguno en la técnica. Las razones para ello son la estabilidad demasiado reducida en la oscuridad y una reactividad muy baja de los compuestos polimerizables mezclados con tales sensibilizadores, en caso dado un descoloreamiento de los polímeros al almacenar durante largo tiempo a la luz del día; además algunos de los compuestos conocidos como sensibilizadores son de difícil acceso.

- Por el contrario se trata en los compuestos de la presente invención de sustancias reactivas, de fácil acceso, cuyas mezclas con compuestos polimerizables, en la oscuridad, son extraordinariamente estables al almacenamiento. También con respecto al descoloreamiento de los polímeros a la luz del día se comportan satisfactoriamente los compuestos de la presente invención. Debido a su contenido en grupos reactivos se pueden incor

26 NOV. 1954



373231

porar también fácilmente en los compuestos a polimerizar, por ejemplo, en los poliésteres insaturados.

En su empleo como fotosensibilizadores se emplean convenientemente en cantidades de aproximadamente un 0,1 hasta un 5 % en peso, preferentemente de un 0,5 hasta un 2,5 % en peso, bien solos o en mezcla entre sí o en mezcla con fotosensibilizadores de otra clase.

10. Como compuestos polimerizables son adecuados todos los productos cuyos enlaces dobles carbono-carbono están activados, por ejemplo, por átomos de halógeno, o grupos carbonilo, cianuro, carboxi, éster, amida, éter o arilo, así como los enlaces dobles o triples de carbono. Como ejemplos sean mencionados el acrilato de metilo, el acrilonitrilo, el cloruro de vinilo y el estireno.

15. En forma especialmente ventajosa se pueden emplear las masas moldeables y de revestimiento de mezclas estabilizadas en la forma usual de poliésteres insaturados y compuestos monómeros copolimerizables, entendiéndose por poliésteres insaturados, como de costumbre, los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, tales como el ácido maleico y el ácido fumárico, con polioles, tales como etilenglicol y propanodiol-1,2. Una parte de los ácidos insaturados puede estar sustituida por ácidos saturados, así, por ejemplo, el ácido ftálico.

20. Son posibles otras modificaciones mediante la incorporación de ácidos monobásicos y alcoholes monobásicos. También se pueden emplear las llamadas masas moldeables.

25. También se pueden emplear las llamadas masas moldeables.

30. También se pueden emplear las llamadas masas moldeables.

373231 26 NOV.



deables de secado al aire que, además de los restos de ácidos dicarboxílicos α , β -insaturados contienen restos de éter β , γ -insaturado, bien sea como componente del poliéster, bien como componente de ulteriores componentes de la mezcla.

5.

Por compuestos monómeros copolimerizables se entienden los compuestos insaturados usuales en la técnica de los poliésteres con grupos vinilo, en caso de ser sustituidos en la posición α o grupos alilo sustituidos en la posición β , preferentemente estireno.

10.

Los compuestos fotopolimerizables o las mezclas pueden estar estabilizados por la adición de los inhibidores usuales, por ejemplo, hidroquinona, en la cantidad conocida. En caso dado se pueden emplear también simultáneamente catalizadores de polimerización, por ejemplo, peróxidos, en las cantidades usuales. En conexión con el empleo de hidroperóxidos cetónicos se pueden agregar para el endurecimiento más acelerado compuestos de metal, por ejemplo, naftenato de cobalto. En este caso se reduce sin embargo la estabilidad al almacenamiento de las masas fotopolimerizables. Por esta razón se recomienda en la preparación de revestimientos de laca trabajar según el llamado método de imprimación activa, en la que la masa de revestimiento se aplica sobre una imprimación o primera capa peroxidada aplicada sobre la base.

15.

20.

25.

Es especialmente ventajoso emplear las nuevas benzoínas en aquellas masas de revestimiento a las cuales se ha agregado parafina, o cera, o productos cereos que al comenzar la polimerización exudan y evitan el

30.

373231



26 NOV 1969

efecto inhibitor del oxígeno del aire.

- Para la protección de las bases sensibles a la luz, por ejemplo, las maderas claras, se les puede agregar a las masas moldeables y de revestimiento una reducida cantidad de absorbedores de ultravioleta usuales sin que por ello se reduzca apreciablemente la reactividad. Además pueden estar presentes durante la fotopolimerización reducidas cantidades de materiales soporte o de relleno usuales, así como agentes tixotrópicos, tales como fibras de cristal, fibras sintéticas, ácido silícico y talco.
- 5.
- 10.

- Como fuentes de irradiación para la realización de la fotopolimerización se pueden emplear la luz solar natural o irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de unos 250 hasta unos 500 m μ , preferentemente de unos 300 hasta unos 400 m μ . Son adecuadas, por ejemplo, las lámparas de vapor de mercurio, de xenon, y de tungsteno. También bajo la irradiación ultravioleta y visible de lámparas de material luminoso, pobres en energía, con una emisión de rayos de unos 300 hasta unos 580 m μ endurecen las masas según la presente invención rápidamente a piezas moldeadas y de revestimiento incolores.
- 15.
- 20.

- En la fabricación de piezas moldeables de las masas sensibilizadas repercute en forma especialmente favorable que las masas se puedan endurecer mediante una irradiación correspondientemente dosificada sin ningún calentamiento digno de mención, con lo cual también se pueden obtener piezas moldeadas grandes libres de agrietamientos. En ausencia de peróxidos y aceleradores de
- 25.
- 30.

373231 26



metal se puede interrumpir el endurecimiento en caso dado mediante oscurecimiento y, después de un almacenamiento de los pre-polímeros así obtenidos, terminarlos en cualquier momento arbitrario.

5. Los nuevos compuestos se pueden obtener en forma en si conocida mediante adición de derivados del ácido acrílico a benzoinas y, en caso dado, ulterior reacción de los productos de condensación.

10. El ácido γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoílico se puede obtener, por ejemplo, según las instrucciones siguientes:

15. A una solución de 21,2 g de benzoina en 200 cc de terc.butanol se agregan, a 70°, 20 cc de acrilato de etilo en 50 cc de lejía sódica acuosa al 10 %. A continuación se deja enfriar la mezcla de reacción, se diluye con 5 veces su cantidad de agua y se separa por filtración de la benzoina sin reaccionar. El filtrado se acidifica cuidadosamente y se extrae con éter. Después de la elaboración usual se obtiene un producto en
20. bruto del que, después de agregar benceno, se separan 23 g de cristales. Después de la recristalización en éter/éter de petróleo se obtienen 8,5 g de cristales blancos. P.f. 109 - 114°C (Ciclación a la lactona).

25. La γ -lactona del ácido γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoilbutírico se puede obtener, por ejemplo, según las instrucciones siguientes:

30. A una solución de 25 g de benzoina en 200 cc de terc.butanol se agregan, a 70°, 43 g de acrilato de etilo y 50 cc de lejía sódica acuosa al 10 %. A continuación se mezcla la solución de reacción con 1 l de agua



y se enfría. La benzoina sin reaccionar se separa por filtración, el filtrado alcalino se acidifica. Después de la elaboración usual se obtienen 15,6 g de ácido en bruto, que se disuelven en benceno, y se filtra a través de gel de sílice. Por destilación se pueden obtener 9,3 g de aceite puro. P.eb. 175 - 180°C (0,2 Torr) n_D^{30} 1,5895 - 1,5907.

La α -(β -carbonamido-etil)-benzoina se puede obtener, por ejemplo, según las instrucciones siguientes:

10.

A una solución de 42,5 g de benzoina en 600 g de terc.butanol se agregan a 60°C una mezcla de 12 g de acrilonitrilo y 30 g de lejía potásica al 10 %. A continuación se deja enfriar el preparado, se agregan a 3 litros de agua de hielo, se aspira del precipitado obtenido y se lava a continuación con agua. Después de la recristalización en acetato de etilo se obtienen 25 g de α -(β -carbonamido-etil)-benzoina, P.f. 152 - 153°C.

15.

La amida se obtiene, por ejemplo, también de la manera siguiente:

20.

A una solución de 21,2 g de benzoina en 250 cc de terc.butanol se agregan a 60°C una mezcla de 7,1 g de acrilamida y 30 cc de lejía sódica al 10 %. A continuación se deja enfriar, se vierte en 3 litros de agua de hielo, se aspira del precipitado obtenido y se lava ulteriormente con agua. El precipitado se recoge en benceno y se filtra a través de gel de sílice. Se obtienen así 13,4 g de benzoina sin variar y 7,3 g de la amida arriba descrita (p.f. 152-153°C).

25.

30.

El éster metílico se puede obtener, por ejemplo,

373231



de la manera siguiente:

- 3 g del ácido libre se disuelven en 10 cc de éter, se mezcla con solución etérea de diazometano en exceso y se deja reposar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Después de evaporar el éter y recristalizar el residuo en éter/éter de petróleo se obtienen 1,7 g de γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoil-butirato de metilo. P.f. 74 - 77°C.
- 5.

Ejemplo 1

- 10 g de acrilato de metilo extraído y recién destilado se mezclan con 0,1 g de α -(β -carbonamido-etil)-benzoína.
- 10.

- Se ilumina con un mechero de alta presión de vapor de mercurio (Philips HPK 125 W/L) a través de cristal de cuarzo en un baño de agua de 24°C, a una distancia de 10 cm. La solución del sensibilizador en el monómero se encuentra aquí bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de cuarzo cuyo diámetro interior asciende a 1,7 cm. El tiempo de exposición asciende a 2½ minutos. Inmediatamente después de la exposición se introduce el recipiente de cuarzo en una mezcla de acetona/hielo seco para evitar una polimerización térmica. La solución del polímero en el monómero y las partes del polímero sólido que se encuentran en el lado interior de los recipientes de cuarzo, en el lado dirigido hacia el mechero de alta presión de vapor de mercurio se disuelven en un matraz redondo pequeño con reducidas cantidades de un disolvente (cloruro de metileno).
- 15.
- 20.
- 25.

- A continuación se separan por destilación, en un evaporador rotativo, las partes de monómero no polimerizadas, así como el disolvente. Después de secar en vacío
- 30.

373231



hasta obtener constancia en el peso a 60° asciende la cantidad de polímero a un 12,8 % en peso.

Si falta el sensibilizador se encuentra la cantidad de polímero por debajo de un 0,1 %.

5. Ejemplo 2

Un poliéster insaturado, obtenido por condensación de 152 partes en peso de anhídrido maleico, 141 partes de anhídrido ftálico y 195 partes en peso de propandiol-1,2 se mezcla con 0,045 partes en peso de hidroquinona y disuelto en un 65 % en peso en estireno.

10.

A cada 100 partes en peso de esta forma de suministro resinosa se le agregan 2 partes en peso de fotosensibilizadores, por una parte conocidos y, por otra parte, según la presente invención y las mezclas se almacenan bajo exclusión de luz, a 60°C, hasta gelificar. En la Tabla 1 se indican los sensibilizadores empleados y los valores de estabilidad al almacenamiento a 60°C.

15.

T a b l a 1

Sensibilizador	Estabilidad al almacenamiento a 60°C
Benzoina	menos de 1 día
Benzoinetiléter	menos de 1 día
Acido γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoilbutírico	más de 10 días
γ-lacrona del ácido γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoil-butírico	más de 10 días
γ-hidroxi-γ-fenil-γ-benzoil-butirato de metilo	más de 10 días

Ejemplo 3

Cada vez 100 partes en peso de la forma de sumi-



373231

- nistro resinosa, descrita en el ejemplo 2, se mezclan con 20 partes de estireno, 1 parte en peso de solución al 10 % de parafina (p.f. 52-53°C) en tolueno así como benzoina ó bién fotosensibilizadores según la presente invención en cantidades equimolares. Las soluciones así obtenidas se aplican con un estirador de películas (500 μ) sobre placas de cristal y se expone a la irradiación de una lámpara de material luminoso (Osram L 40 W/70-1) a una distancia de 5 cm.
- 5.
10. En la tabla 2 se indican los tiempos de exudación de la parafina y los tiempos hasta alcanzar la dureza de lápiz >6H.

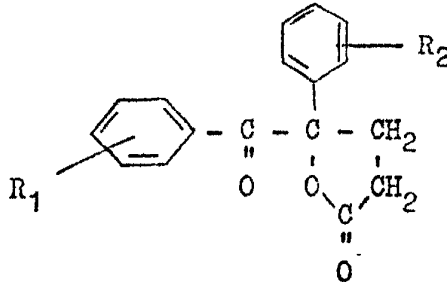
T a b l a 2

<u>Sensibilizador</u>	<u>Aditivo en partes en peso referido a la forma de suministro como resina</u>	<u>Tiempo de exudación de la parafina, después de minutos</u>	<u>Dureza de lápiz, 6H, después de minutos</u>
Benzoina	1,06	4,9	20,0
Acido γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoilbutírico	1,42	1,9	16,0
γ -hidroxi- γ -fenil- γ -benzoilbutirato de metilo	1,49	2,6	19,0
α -(β -carbonamido- γ -etil)-benzoina	1,42	1,9	16,0

- N O T A -

15. 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

373231 26 NOV 1969



2^a.- Perfeccionamientos en la fotopolimerización de compuestos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 26 NOV. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODA
S. de Respons. F. Hernández Ruiz