

378787

SECCION	
CLASIFICACION	
CLASE	607
SUBCLASE	C

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 166-Sp.

378787



Memoria Descriptiva

sobre:

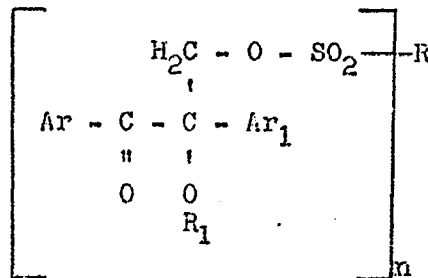
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE α -METILOL-BENZOIN-SULFONATOS.

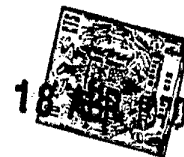
=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemans, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar α -metilol-benzoin-sulfonatos de fórmula I





5. en la que R significa un resto alquilo inferior, un resto arilo, un resto alquileno ó un resto aromático bivalente, R_1 signifique hidrógeno o un resto alquilo inferior, Ar y Ar_1 restos aromáticos iguales o diferentes, en caso dado sustituido por alquilo, alcoxi o halógeno, y n represente 1 ó 2.

Ejemplos de tales ésteres son el α -hidroximetilbenzoin-metanosulfonato, -bencenosulfonato, -p-toluenosulfonato y - β -naftalensulfonato, el α -hidroximetil-4,4'-dimetilbenzoin-bencenosulfonato, el α -hidroximetil-4,4'-diclorobenzoin-bencenosulfonato, el α -hidroximetilbenzoin-isopropiléter-bencenosulfonato y el bis-(α -hidroximetilbenzoin)-difenilmetano-4,4'-disulfonato.

10.

Los nuevos sulfonatos son sustancias cristalinas incoloras que funden sin descomposición por encima de los 100°C y que se disuelven en muchos disolventes orgánicos.

15.

Se caracteriza por una propiedad especial, concretamente porque al ser irradiados con luz ultravioleta se descomponen bajo liberación del ácido sulfónico. Por esta razón son especialmente adecuados como catalizadores de endurecimiento activables por rayos ultravioletas para resinas o composiciones de resinas endurecibles por ácidos. Tales resinas son, por ejemplo, las resinas fenólicas y los aminoplásticos, especialmente las resinas de úrea y de melamina, que o bien como tales, en forma químicamente modificadas, o en mezcla con resinas de otra clase, por ejemplo, nitrocelulosa o resinas alquídicas, se emplean en gran escala, por ejemplo, como lacas, también así llamadas lacas

20.

25.

30.



- foto-resistentes, y para el recubrimiento de textiles. Además sean mencionadas: las resinas epoxi endurecibles por ácidos, los compuestos metilólicos y los metiloléteres de polycarboxiamidas, por ejemplo, las poliacril y
5. y -metacrilamidas así como las resinas alquídicas que contienen grupos uretano, según la publicación de solicitud de patente alemana 1.270.719, y los polímeros que contienen carbamatos de N-metilolamidas, por ejemplo, a su vez aquellas que se derivan de las poliacril o
10. -metacrilamidas.

Por lo tanto, la invención contemple el empleo de los nuevos α -metilolbenzoin-sulfonatos como aditivos a las resinas o composiciones de resinas endurecibles por ácidos.

15. Las cantidades a agregar se encuentran por lo general entre 0,1 y 10 % en peso, preferentemente entre aproximadamente 1 y 6 % en peso, referido a las masas endurecibles.

20. Se pueden emplear por sí solas, pero también en mezcla entre sí. Preferentemente se empleen los ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ya que en ellos estén especialmente destacadas las ventajosas propiedades.

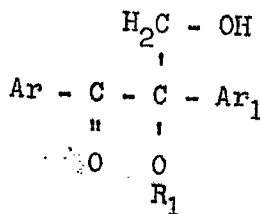
25. Mientras las resinas y las composiciones de resinas endurecibles no son estables al almacenamiento después de agregar los endurecedores ácidos tradicionales, sino que ya después de breve tiempo gelifican y se endurecen, la especial ventaja del empleo de los nuevos sulfonatos como aditivo a las
30. resinas y composiciones de resinas endurecibles por

378787

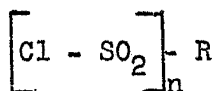


ácidos consiste en que las resinas y las composiciones de resina, también después de la adición de los sulfonatos, son en la oscuridad prácticamente ilimitadamente almacenables, la gelificación y el endurecimiento, en embargo, se presenta inmediatamente bajo irradiación de rayos ultravioleta y entonces se termina rápidamente.

5. Los nuevos sulfonatos se pueden obtener por reacción de n moles de una α -hidroximetilbenzoína de fórmula II



con 1 mol como mínimo de un cloruro de ácido de fórmula



15. en presencia de un agente aceptor de cloruro de hidrógeno, preferentemente de una amina terciaria, y en caso de un disolvente, a temperatura ambiente o temperatura moderadamente elevada.



Sorprendentemente, el cloruro de ácido sulfónico reacciona solo con el grupo hidroxilo del grupo hidroximetilo.

5. Como agentes aceptores de cloruro de hidrógeno se pueden emplear, por ejemplo, trietilemina, lutidinas, colidinas, quinolins y piridina.

Disolventes adecuados, en caso dado a emplear, son, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y éter.

10. Por lo tanto, la invención se refiere finalmente también a un procedimiento para la obtención de α -metiol-benzoin-sulfonatos de la fórmula I de arriba mediante reacción de n moles de una α -hidroximetilbenzoína de la fórmula II de arriba con 1 mol

15. como mínimo de un cloruro de ácido de la fórmula III de arriba, en presencia de un agente aceptor de cloruro de hidrógeno y en caso dado de un disolvente, a temperatura ambiente o temperatura solo moderadamente elevadas.

20. Ejemplo 1

α -hidroximetilbenzoin-p-toluenosulfonato.

25. 121 g (0,5 moles) de α -hidroximetilbenzoína se disuelven en 120 cc de piridina, bajo adición de 60 cc de benceno, y se esterifica con 105 g (0,55 moles) de sulfocloruro de p-tolueno a 25°C. Después de 24 horas se vierte la mezcla de reacción sobre una mezcla de hielo y ácido clorhídrico 2N y se elabora. P.f. 131,5 - 133°C (cloruro de metileno/éter de petróleo); rendimiento: 89,5 g (45 % de la teoría)
- 30.



$C_{22}H_{20}O_5S$ (396) calculado: C 66,6 H 5,0 O 20,2 S 8,07%
 hallado: 66,7 4,9 20,2 8,10%

Ejemplo 2

α -hidroximetilbenzoïn-bencenosulfonato

5. Según el ejemplo 1 se esterifican 121 g (0,5 moles) de α -hidroximetilbenzoïne con 100 g (0,56 moles) de sulfocloruro de benceno en 120 cc de piridina, bajo adición de 60 cc de benceno. P.f. 155-156°C (cloruro de metileno); rendimiento: 165,4 g (91 % de la teoría)

10. $C_{21}H_{18}O_5S$ (382) calculado: C 66,0 H 4,71 O 20,9 S 8,37 %
 hallado: 65,8 4,68 21,0 8,16

Ejemplo 3

α -hidroximetilbenzoïn-metanosulfonato

15. Según el ejemplo 1 se esterifican 121 g (0,5 moles) de α -hidroximetilbenzoïne con 63 g (0,55 moles) de sulfocloruro de metano en 48 g (0,6 moles) de piridina, bajo adición de 300 cc de benceno. P.f. 111 - 112°C (etanol); rendimiento: 116 g (72 % de la teoría)

20. $C_{16}H_{16}O_5S$ (320) calculado: C 60,0 H 5,0 O 25,0 S 10,0 %
 hallado: 60,0 4,96 25,2 9,9

Ejemplo 4

α -hidroximetilbenzoïn- β -naftelinsulfonato

25. Según el ejemplo 1 se esterifican 55,6 g (0,23 moles) de α -hidroximetilbenzoïne con 82 g (0,25 moles) de sulfocloruro de β -naftaleno en 60 cc de piri-



dina, bajo edición de 60 cc de benceno. P.f. 121-123°C (cloruro de metileno); rendimiento: 88 g (85 % de la teoría).

$C_{25}H_{20}O_5S$ (432,4) calculado: C 69,5 H 4,66 O 18,5 S 7,4%
hallado: 69,4 4,78 18,5 7,3

5.

Ejemplo 5

α -hidroximetil-4,4'-dimetilbenzoinbencenosulfonato.

13,5 g (0,05 moles) de α -hidroximetil-4,4'-dimetilbenzoína se esterifican con 9,8 g (0,055 moles) de sulfocloruro de benceno en 15 cc de piridina a 25°C. Después de la elaboración usual se obtienen 20,4 g de un aceite teñido de amarillo que se recristaliza dos veces en cloruro de metileno/éter de petróleo. P.f. 121-123°C; rendimiento: 16,1 g (79 % de la teoría)

10.

15. $C_{23}H_{22}O_5S$ (410,5) calculado: C 67,30 H 5,40 O 19,48 S 7,81%
hallado: 67,2 5,33 19,4 7,70%

Ejemplo 6

α -hidroximetil-4,4'-diclorobenzoinbencenosulfonato

20.

Según el ejemplo 5, se esterifican 6,2 g (0,02 moles) de α -hidroximetil-4,4'-diclorobenzoina con 3,9 g (0,022 moles) de sulfocloruro de benceno en 8 cc de piridina. P.f. 134 - 135°C (éter/éter de petróleo); rendimiento: 4,3 g (47 % de la teoría)

378787¹⁸



$C_{21}H_{16}Cl_2O_5S$ (451,3) calculado: C 55,88 H 3,57 Cl 15,71 O 17,72 S 7,10
hallado: 55,70 3,52 15,70 18,40 7,01

Ejemplo 7

α -hidroximetilbenzoin-isopropiléter-bencenosulfonato

5. Según el ejemplo 1 se esterifican 10,4 g ($2,8 \cdot 10^{-2}$ moles) de α -hidroximetilbenzoinisopropiléter con 5,3 g ($3 \cdot 10^{-2}$ moles) de sulfocloruro de benceno en 12 cc de piridina. P.f. 102 - 104°C (éter/éter de petróleo); rendimiento: 8,3 g (70 % de la teoría).
- 10.

$C_{24}H_{24}O_5S$ (424) calculado: C 67,90 H 5,70 O 18,85 S 7,55 %
hallado: 68,0 5,67 18,8 7,56

Ejemplo 8

Una laca endurecible por ácido se prepara como sigue:

15. 60 partes en peso de una solución al 60 % de una resina alquídica en butanol (la resina alquídica se obtuvo por condensación de 90,2 partes en peso de aceite de ricino, 128,4 partes en peso de aceite de soja 95,1 partes en peso de trimetilolpropano, 76,3 partes en peso de pentaeritrita, 14,3 partes en peso de ácido benzoico y 196,8 partes en peso de anhídrido ftélico hasta un índice de acidez 8 y un índice hidroxilo 170)
20. 40 partes en peso de la solución usual en el mercado al 60 % de un condensado de úres-formaldehído en butanol.
- 25.



7 partes en peso de glicoletilico

7 partes en peso de butanol

7 partes en peso de etanol

1 parte en peso de una solución al 1 % de aceite de sili-
cons en xileno.

5.

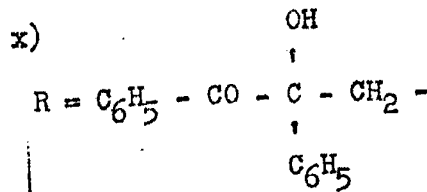
Esta laca se mezcla con aditivos según la tabla. Las mezclas obtenidas se aplican con un estirador de películas (100 /u) sobre placas de cristal y después se sigue tratando según la tabla. El mechero de

10.

alta presión empleado para la irradiación se trata de un aparato de la Quarzlampengesellschaft mbH, Hansu (S 500) que actúa desde una distancia de 20 cm sobre los revestimientos.

T A B L A

Iniciador	Aditivo en partes en peso referido a la laca	Endurecimiento en minutos al irradiar con:		
		luz diurna	Mechero de alta presión	2 minutos con mechero de alta presión, después con luz diurna
1. Acido p-toluenosulfónico	6,0	60		
2. ^{x)} R-metanosulfonato	2,3	180	6,5	50
3. ^{x)} R-bencenosulfonato	2,2	180	8	50
4. ^{x)} R-p-toluenosulfonato	1,9	180	7,5	50



378787



- 10 -

Mientras el preparado que contiene el ácido p-toluenosulfónico gelifica después de pocos minutos y después ya no se puede seguir elaborando, los preparados según la presente invención son estables al almacenamiento bajo exclusión de luz.

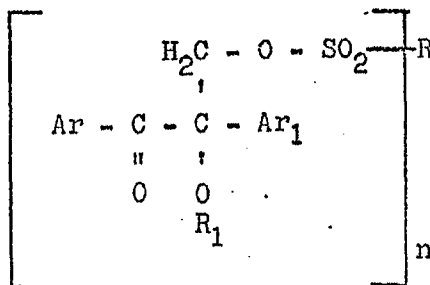
5. Si después de un almacenamiento de 5 meses se endurecen según la tabla a temperatura ambiente se obtiene el mismo desarrollo de la reacción.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 19 678.2 de 18 de abril de 1.969, escogiéndose 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 solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE α -METILOL-BENZOIN-SULFONATOS; caracterizándose por lo siguiente:

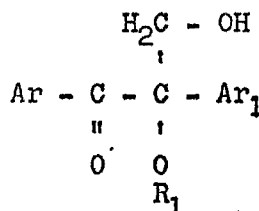
25.

- 1.- Procedimiento para la obtención de α -metilol-benzoin-sulfonatos, de fórmula I:



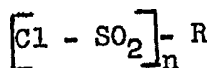
en la que R significa un resto alquilo inferior, un resto arilo, un resto alquileno o un resto aromático bivalente, R₁ significa hidrógeno o un resto alquilo inferior, Ar y Ar₁, restos aromáticos iguales o diferentes, en caso dado sustituidos por alquilo, alcoxi o halógeno y n represente 1 ó 2, caracterizado porque n moles de una α-hidroximetilbenzoína de fórmula II:

5.

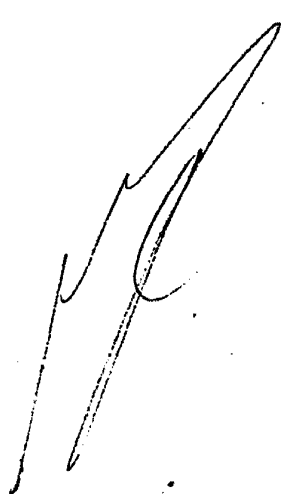


en la que R₁, Ar y Ar₁ se definen como anteriormente, se hacen reaccionar con 1 mol como mínimo de un cloruro de ácido sulfónico de fórmula III:

10.



en la que R y n se definen como anteriormente, en presencia de un agente aceptor de cloruro de hidrógeno y en caso dado de un disolvente, a temperatura ambiente o temperatura solo moderadamente elevada.



378787



2.- Procedimiento para la obtención de ~~el~~
-metilol-benzoin-sulfonatos; tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

5. Este Memoria conste de doce hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid

18 ABR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GÓMEZ ACEBO Y MODY
Firmado: F. Hernández Ruiz