



417307

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOACETALES DE  
1,2-DICETONAS AROMATICAS", a favor de la firma suiza CIBA-  
GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos bencil-monoace-  
tales, a un nuevo procedimiento para la preparación de  
bencil-monoacetales y a su empleo como sensibilizadores  
para la fotopolimerización de sistemas polimerizables que  
5. contienen compuestos insaturados, lo mismo que a su empleo  
para la reticulación fotoquímica de polimerizados linea-  
les.

Se sabe que los monómeros insaturados o sus mez-  
clas con polímeros insaturados pueden polimerizarse foto-  
10. químicamente en presencia de sensibilizadores apropiados,

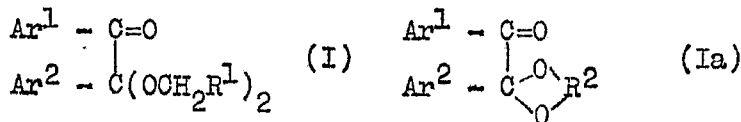
447307A



5. como compuestos de carbonilo que contengan un halógeno en la posición alfa respecto al grupo carbonílico, mercaptanos, disulfuros aromáticos, compuestos nitrosos, compuestos azoicos, benzoinas y éteres benzoinicos. Ahora bien, existe en la técnica necesidad de sensibilizadores que, poseyendo buena estabilidad para el almacenamiento en la obscuridad, desencadenen la fotopolimerización más rápidamente y al mismo tiempo aporten un mayor rendimiento de polímero por unidad de tiempo de lo que es posible con los sensibilizadores que se han dado a conocer hasta ahora. Mediante el empleo de tales sensibilizadores mejorados, se aprovecharían más económicamente las costosas instalaciones industriales de exposición ultravioleta.

10. Ahora se han descubierto los compuestos que a continuación se describen con detalle, los cuales se presentan de manera asombrosamente ventajosa como sensibilizadores para la fotopolimerización de sistemas polimerizables que contengan compuestos insaturados. Su ventaja consiste sobre todo en un inicio más rápido de la fotopolimerización y por tanto en un mayor rendimiento alcanzable respecto al tiempo, además de obtenerse excelente estabilidad durante el almacenamiento en la obscuridad. Estos compuestos son por otra parte aptos como sensibilizadores para la reticulación fotoquímica de polimerizados lineales, como, por ejemplo, el polietileno.

15. Los compuestos utilizables según este invento corresponden a la fórmula I o respectivamente Ia



417307



donde

- 5.  $R^1$  significa hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, alqueno de 2 ó 3 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, aralqueno de 8 ó 9 átomos de carbono o un grupo  $-(CH_2)_n-X$ ;
- $X$  significa halógeno,  $-OR^3$ ,  $-SR^3$ ,  $-OAr^3$ ,  $-O-\overset{O}{\parallel}C-R^3$  o  $-\overset{O}{\parallel}C-OR^3$ ;
- $n$  significa un número entero por valor de 1 a 3;
- 10.  $R^2$  significa un grupo  $-CH_2-\overset{R^2}{\underset{|}{CH}}-$  o  $-CH_2-\overset{R^4}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$ ;
- $R^3$  significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- $R^4$  significa hidrógeno o alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; y
- 15.  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  y  $Ar^3$ , independientemente uno de otro, significan cada uno un radical fenílico insustituído o a lo sumo trisustituído por halógeno, alquilo u  $-O$ -alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.

Se prefiere el empleo de los compuestos de la fórmula

- 20. I o respectivamente Ia en los que
  - $R^1$  significa hidrógeno, alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, bencilo, beta-estirilo o un grupo  $-(CH_2)_n-X$ ;
  - 25.  $X$  significa cloro, bromo,  $OH^3$ ,  $-SR^3$ ,  $-OAr^3$  o  $-SAr^3$ ;
  - $n$  significa 1 ó 2;
  - $R^2$  significa  $-(CH_2)_3-$  o  $-(CH_2)_2-$ ;
  - $R^3$  significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;
  - $Ar^1$  y  $Ar^2$ , independientemente uno de otro, significan

4173074 -

27 JUL 1974

cada uno un radical fenílico insustituído o bien mono- ó di-substituído por cloro, bromo o alquilo u -O-alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

y

5. Ar<sup>3</sup> significa fenilo.

Se prefiere especialmente el empleo de los compuestos de la fórmula I en los que

R<sup>1</sup> significa hidrógeno, alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CH<sub>2</sub>-X;

10. X significa cloro, bromo ó -OCH<sub>3</sub>; y

Ar<sup>1</sup> y Ar<sup>2</sup> significan fenilo.

Estos monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas de la fórmula I o respectivamente Ia son, con excepción del dimetilacetal y del monoetilenacetal del bencilo, compuestos

15. nuevos. El invento atañe por lo tanto también a los nuevos compuestos de la fórmula I o respectivamente Ia en los que

R<sup>1</sup> significa alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, alquienilo de 2 ó 3 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, aralquienilo de 8 ó 9 átomos de carbono o un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X;

20.

X significa halógeno, -OR<sup>3</sup>, -SR<sup>3</sup>, -OAr<sup>3</sup>, -SAr<sup>3</sup>, -O-C(=O)-R<sup>3</sup> ó -C(=O)-OR<sup>3</sup>;

n significa un número entero por valor de 1 a 3;

R<sup>2</sup> significa un grupo -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>4</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>4</sup>)-CH<sub>2</sub>- ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-

25.

R<sup>3</sup> significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sup>4</sup> significa alquilo de 1 a 18 átomos de carbono;

y

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> y Ar<sup>3</sup> independientemente uno de otro,

417307



significa cada uno un radical fenílico in -  
substituído o a lo sumo trisubstituído por  
halógeno, alquilo u -O-alquilo de 1 a 4 áto-  
mos de carbono o fenilo,

5. aunque, en el caso de que  $Ar^1$  o  $Ar^2$  o  $Ar^1$  y  $Ar^2$  representen  
un radical fenílico substituído de acuerdo con la defini-  
ción,

$R^1$  y  $R^4$  pueden significar también hidrógeno.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I o bien

10. Ia en los que

$R^1$  significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono,  
vinilo, bencilo, beta-estirilo o un grupo  
 $-(CH_2)_n-X$ ;

X significa cloro, bromo,  $-OR^3$ ,  $-SR^3$ ,  $-OAr^3$  o  
 $SAr^3$ ;

- 15.

$n$  significa 1 ó 2;

$R^2$  significa  $-(CH_2)_3-$ ;

$R^3$  significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

$Ar^1$  y  $Ar^2$ , independientemente uno de otro, significan

- 20.

cada uno un radical fenílico insubstituído o  
bien mono- o di-substituído por cloro, bromo,  
alquilo o -O-alquilo de 1 a 3 átomos de car-  
bono; y

$Ar^3$  significa fenilo,

25. aunque, en el caso de que  $Ar^1$  o  $Ar^2$  o  $Ar^1$  y  $Ar^2$  representen  
un radical fenílico substituído de acuerdo con la definición,

$R^1$  puede significar también hidrógeno y

$R^2$  puede significar también  $-CH_2-CH_2-$ ;

pero muy especialmente los compuestos en los que

417307.

- 6 -



$R^1$  significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo  $-CH_2-X$ ;

X significa cloro, bromo o  $-OCH_3$ ; y

$Ar^1$  y  $Ar^2$  significan fenilo.

5. Siempre que en el caso de  $R^1$ ,  $R^3$  y  $R^4$  de la fórmula I se trate de radicales alquílicos, éstos, dentro de los límites indicados, pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, hexilo, octilo, dodecilo, 2-etil-hexilo u octadecilo,  $R^1$  puede ser un radical alquénfílico, como vinilo, alfa-metil-vinilo, propenilo o alilo,  $R^1$ , en el significado de aralquilo o aralquénfílico, puede ser, por ejemplo, bencilo, alfa-metil-bencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, beta-feniletilo o beta-fenilvinilo.
10. Ejemplos de  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  y  $Ar^3$  en el significado de radical fenílico sustituido son :
- 4-clorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 3-metilfenilo, 4-secubutil-fenilo, 2-cloro-4-etilfenilo, 4-etoxifenilo, 2-metoxi-4-clorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo o 3,5-dicloro-4-propoxifenilo.
15. Ejemplos de compuestos de la fórmula I son :
- el bencil-dietilacetal,
- el bencil-dipropilacetal,
- el bencil-dibutilacetal,
25. el bencil-di-(beta-feniletil)-acetal,
- el bencil-dialilacetal,
- el bencil-di-(gamma-fenilalil)-acetal,
- el bencil-di-(2-metoxietil)-acetal,
- el bencil-di-(2-etoxietil)-acetal,

417307

- 7 -



- el bencil-di-(2-cloroetil)-acetal,  
el bencil-di-(2-bromoetil)-acetal,  
el bencil-di-(2-cloropropil)-acetal,  
el bencil-di-(2-metiltioetil)-acetal,  
5. el bencil-di-(2-tercibutil-tioetil)-acetal,  
el bencil-di-(2-feniltioetil)-acetal,  
el bencil-di-(2-fenoxietil)-acetal,  
el bencil-di-(2-acetoxietil)-acetal,  
el bencil-di-(2-butiroxietil)-acetal,  
10. el bencil-di-(2-etoxicarboniletal)-acetal,  
el bencil-di-(3-metoxicarbonilpropil)-acetal,  
el 4,4'-dimetilbencil-dimetilacetal,  
el 4,4'-difenilbencil-dietilacetal,  
el 2,2'-dimetoxibencil-dipropilacetal,  
15. el 4,4'-diclorobencil-dimetilacetal,  
el 4,4'-dibromobencil-dimetilacetal,  
el 4,4'-diisopropil-di-(2-cloroetil)-acetal,  
el 2,4,2', 4'-tetrametilbencil-dietilacetal,  
el 4-clorobencil-dimetilacetal,  
20. el 4-etoxibencil-dietilacetal,  
el 4-fenilbencil-dimetilacetal y  
el 2,4,6-trimetilbencil-di-(2-metoxietil)-acetal.

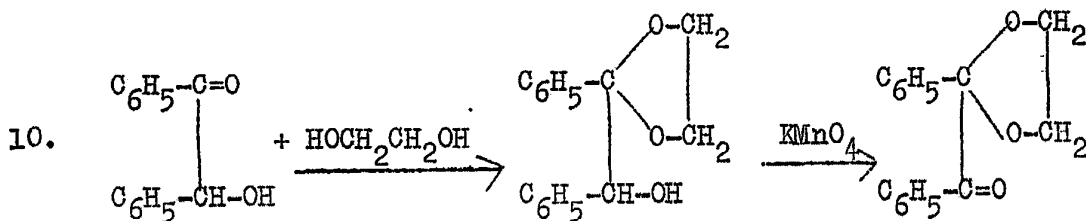
Ejemplos de compuestos de la fórmula Ia son :

- el 2-fenil-2-benzoil-4-metil-1,3-dioxolano,  
25. el 2-fenil-2-benzoil-4-hexil-1,3-dioxolano,  
el 2-fenil-2-benzoil-1,3-dioxano,  
el 2-fenil-2-benzoil-5-etil-1,3-dioxano,  
el 2-(4-cloro-fenil)-2-(4-clorobenzoil)-1,3-dioxolano y  
el 2-(4-tolil)-2-(4-metilbenzoil)-1,3-dioxano.



417307

La preparación de los monoacetales cíclicos de 1,2-dicetonas aromáticas de la fórmula Ia puede realizarse mediante acetalización de las respectivas benzoínas y oxidación consecutiva del benzoinacetal para formar el bencil-monoacetal, lo cual está descrito en el caso de monoetilenacetal del bencilo en el Journal of Amer. Chem. Soc. 81, 633 (1959) y a continuación se representa formulativamente:



15. Este procedimiento es utilizable también para otros bencil-monoacetales de la fórmula Ia.

20. Para la preparación de los monoacetales no cíclicos de 1,2-dicetonas aromáticas de la fórmula I todavía no se ha dado a conocer hasta ahora ningún procedimiento aplicable en general. El dimetilacetal del bencilo se ha preparado mediante reacción de bencilo con un exceso grande de óxido de bario y yoduro de metilo en dimetilformamida (Chem. Berichte 94, 2258 -1961-). Se obtiene así, después de separar en varias operaciones de purificación el éster metílico de ácido bencílico que se presenta como producto secundario, el bencil-dimetilacetal con 40% de rendimiento. Es-  
 25. te procedimiento es demasiado antieconómico para la preparación industrial, porque exige reactivos caros y da rendimientos bajos. Tampoco es técnicamente utilizable para la preparación, no descrita, de los homólogos superiores.

417307



Ahora se ha descubierto un procedimiento que permite con aplicabilidad general preparar monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas de la fórmula I de manera sencilla y con gran rendimiento y pureza. Este procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar una 1,2-dicetona aromática, o bien con un éster de ácido sulfuroso en presencia de un ácido anhídrido y de un alcohol, o bien con cloruro de tionilo y un alcohol.

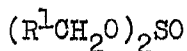
De preferencia se emplea para ello una 1,2-dicetona aromática de la fórmula II



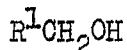
donde

$\text{Ar}^1$  y  $\text{Ar}^2$ , independientemente uno de otro, significan cada uno un radical fenílico insustituído o a lo sumo trisustituído por halógeno, alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

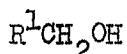
y se hace reaccionar ésta con un éster de ácido sulfuroso de la fórmula



en presencia de un ácido anhídrido y de un alcohol de la fórmula



o bien con cloruro de tionilo y un alcohol de la fórmula



donde

$\text{R}^1$  significa hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, alqueno de 2 ó 3



4173071

átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9  
átomos de carbono, aralqueno de 8 a 9  
átomos de carbono o un grupo  $-(CH_2)_n-X$   
en el que  $n$  representa un número entero

5. por valor de 1 a 3 y X representa halógeno,  
 $-OR^3$ ,  $-SR^3$ ,  $-OAr^3$ ,  $SAr^3$ ,  $-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-R^3$  o  $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-OR^3$   
 donde  $R^3$  significa un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de  
 carbono y  $Ar^3$  significa un radical fenílico insustituído  
 o a lo sumo trisustituído por halógeno, alquilo o alcoxi-  
 10. lo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.

Ejemplos de 1,2-dicetonas aromáticas que pueden  
emplearse para este procedimiento son el bencilo y los ben-  
cilos sustituidos, como, por ejemplo :

15. 4,4'-dimetilbencilo,  
 4,4'-diisopropilbencilo,  
 4,4'-difenilbencilo,  
 2,2'-dimetoxibencilo,  
 4-metilbencilo,  
 3-metoxibencilo,  
 20. 2,2'-dimetilbencilo,  
 4-cloro-4'-fenilbencilo,  
 4,4'-diclorobencilo,  
 3,3'-dibromobencilo,  
 2,4,2',4'-tetrametilbencilo,  
 25. 2,4,6-trimetilbencilo y  
 2,4-dicloro-4'-metilbencilo.

La preparación de estos derivados de bencilo es-  
tá descrita en la literatura; se efectúa, por ejemplo, me-  
diante oxidación de las benzoínas respectivas.

417301



Ejemplos de ésteres de ácidos sulfuroso que pueden utilizarse para este procedimiento son :

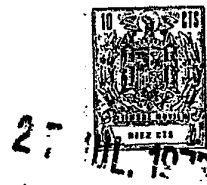
- el sulfito de dimetilo,
- el sulfito de dietilo,
- 5. el sulfito de dipropilo,
- el sulfito de dibutilo,
- el sulfito de dihexilo,
- el sulfito de dialilo,
- el sulfito de di-(beta-feniletilo),
- 10. el sulfito de di-(gamma-fenilalilo),
- el sulfito de di-(2-cloroetilo),
- el sulfito de di-(metoxietilo),
- el sulfito de di-(2-fenoxietilo),
- el sulfito de di-(2-metiltioetilo),
- 15. el sulfito de di-(2-feniltioetilo),
- el sulfito de di-(2-acetoxietilo) o
- el sulfito de di-(3-carbometoxipropilo).

La preparación de estos sulfitos se realiza por procedimientos conocidos en la literatura; por ejemplo, mediante reacción de los alcoholes respectivos con cloruro de tionilo.

En concepto de ácido anhídrido que debe acelerar la formación del acetal puede emplearse un ácido mineral anhídrido, como, por ejemplo, el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico; o bien un ácido de Lewis, como, por ejemplo, el fluoruro de boro o sus complejos. De preferencia se emplea ácido sulfúrico concentrado y ello en cantidad de un mol a lo menos por mol de dicetona.

En calidad de alcohol se emplea para mayor conve-

417307A



- niencia el alcohol correspondiente al éster de ácido sulfuroso; o sea, por ejemplo, el metanol en el caso de utilizarse sulfito de dimetilo o el isopropanol en el caso de utilizarse sulfito de diisopropilo. Si las dicetonas se hacen
5. reaccionar con cloruro de tionilo y un monoalcohol primario, como tal puede emplearse, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, alcohol alílico, alcohol beta-feniletílico, alcohol gamma-fenilalílico, 2-cloroetanol, 2-metoxietanol, 2-fenoxietanol, 2-metiltioetanol, 2-feniltio
10. etanol, 2-acetoxietanol, éster metílico de ácido hidroacrílico o éster butílico de ácido glicólico.

La reacción de las dicetonas con los ésteres de ácido sulfuroso en presencia de un ácido y un alcohol se realiza por lo general a temperatura de 20 a 120° C y preferentemente de 40 a 100° C.

15.

La reacción de las dicetonas con una mezcla de cloruro de tionilo y alcohol se efectúa convenientemente refrigerando a temperatura de 0 a 20° C aproximadamente, lo que hace que se forme sulfito. A continuación se prosigue

20. la reacción como se ha descrito antes a temperatura más alta.

Una variante del procedimiento consiste en hacer reaccionar una benzoina primeramente con cloruro de sulfurilo y a continuación con cloruro de tionilo y un alcohol.

25. En tal caso se emplea de preferencia una benzoina de la fórmula III.



y se hace reaccionar ésta con cloruro de sulfurilo y a con

4 7307

- 13 -

417307



tinuación con cloruro de tionilo y un alcohol  $R^1CH_2OH$  ( $Ar^1$ ,  $Ar^2$  y  $R^1$  tienen aquí el mismo significado que se ha definido antes).

- Ejemplos de tales benzoínas son, además de la
5. benzoína insustituída, las benzoínas sustituidas simétricamente o asimétricamente, como, por ejemplo :
- la 4-metil-benzoína,
  - la 4,4'-dimetil-benzoína,
  - la 2,2'-dimetil-benzoína,

10. la 4,4'-diisopropil-benzoína,

  - la 4,4'-difenil-benzoína,
  - la 3-metoxi-benzoína,
  - la 2,2'-dimetoxi-benzoína,
  - la 4,4'-diclorobenzoína,

15. la 4-cloro-4'-fenil-benzoína,

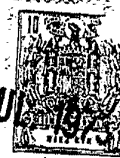
  - la 3,3'-dibromo-benzoína,
  - la 2,4,2',4'-tetrametil-benzoína,
  - la 2,4,6-trimetil-benzoína o
  - la 2,4-dicloro-4'-metil-benzoína.

20. La preparación de estas benzoínas está descrita en la literatura; puede realizarse sobre todo mediante condensación de los respectivos aldehidos aromáticos.

- En esta variante del procedimiento se forma a partir de la benzoína utilizada, por una reacción de oxidación con el cloruro de sulfurilo, el bencilo respectivo,
25. que, sin aislarlo, puede a continuación ser transformado en el bencil-monoacetal por reacción con cloruro de tionilo y un alcohol.

Para realizarlo, se suspende la benzoína en el

417307



5. cloruro de sulfurilo y se calienta despacio hasta unos 25-50°C. Terminada la oxidación, se separa por destilación el cloruro de sulfurilo sobrante y, después de enfriar hasta la temperatura del ambiente, se realiza la transformación que se ha descrito antes con cloruro de tionilo y el alcohol.

10. El aislamiento de los bencil-monoacetales de las mezclas de reacción se efectúa por procedimientos conocidos; por ejemplo, mediante evaporación de la solución, mediante tratamiento con agua o mediante refrigeración. Se obtienen así rendimientos superiores al 80% de monoacetal bruto, que si es preciso puede purificarse mediante recristalización, destilación u otros métodos conocidos.

15. Las propiedades físicas de los bencil-monoacetales dependen en gran medida de la naturaleza y la posición de los sustituyentes; por lo general, se trata de compuestos de fusión baja u oleosos, que son ilimitadamente estables a la temperatura ordinaria.

20. Los bencil-monoacetales preparables según este invento pueden servir de sensibilizadores para la fotopolimerización de sistemas polimerizables que contengan compuestos insaturados. Sistemas de esta índole son, por ejemplo, los monómeros insaturados como el éster metílico, el éster etílico, el éster butílico normal o el éster butílico terciario de ácido acrílico, ésteres alquílicos de ácido metacrílico, como los metacrilatos de metilo o el metacrilato de etilo, los di-(meta)-acrilatos de dioles alifáticos, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, la acrilamida, la metacrilamida, las acrilamidas y metacrilamidas, N,N-di

417307

- 15 -



5. substituídas, el acetato de vinilo, el acrilato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster divinílico de ácido succínico, el éter isobutil-vinílico, el éter butandiol-1,4-divinílico, el estireno, los alquil-estirenos, los halogen-estirenos, los divinil-bencenos, la vinyl-naftalina, la N--vinilpirrolidona, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el ftalato de dialilo, el maleato de dialilo, el isocianurato de trialilo, el fosfato de trialilo, el éter dialílico de etilenglicol, el éter tetraalílico de pentaeritrita y las mezclas de tales monómeros.

10. Sistemas fotopolimerizables son además los polímeros insaturados y sus mezclas con monómeros insaturados. Pertenecen a este aspecto sobre todo las mezclas de poliésteres insaturados con monómeros insaturados.
15. Por poliésteres insaturados deben entenderse, por ejemplo, los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, o sus derivados con polioles. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados o de sus derivados son el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido mesacónico y el ácido citracónico. Junto a los ácidos dicarboxílicos insaturados pueden estar incluidos, para afinar el grado de insaturabilidad, ácidos dicarboxílicos saturados o respectivamente indiferentes a la polimerización. Ejemplos de ellos son el ácido succínico, el ácido sebácico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico, los ácidos ftálicos halogenados o el ácido 3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahydroftálico, lo mismo que los anhídridos de estos ácidos dicarboxílicos.
- 20.
- 25.

417307A



5. En calidad de polioles se emplean para la preparación de los productos de policondensación principalmente glicoles, como el etilenglicol, el propandiol-1,2, el dietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-tetrametilenglicol y asimismo el trietilenglicol.

Otras modificaciones de las resinas de poliéster insaturadas son posibles por la inclusión de ácidos monocarboxílicos o de monoalcoholes.

10. Estos poliésteres insaturados se emplean de ordinario en mezcla con monómeros insaturados que contienen grupos de alilo o vinilo; preferentemente, con estireno. Tales mezclas, después de añadirles bencil-monoacetales de la fórmula I o respectivamente Ia, se pueden fotopolimerizar de manera ventajosa para formar masas de moldeo o de  
15. revestimiento.

Las masas de moldeo que pueden fotopolimerizarse con los compuestos de la fórmula I o respectivamente Ia son, por ejemplo, las masas de moldeo llamadas "de secado al aire". Estas son poliésteres insaturados que además de radicales de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados contienen radicales de éter beta,gamma-insaturados.  
20.

Las masas de revestimiento que pueden fotopolimerizarse con los compuestos de la fórmula I o respectivamente Ia son, por ejemplo, revestimientos de barniz a base de  
25. monómeros insaturados y polímeros insaturados. Estos barnices se pueden fotopolimerizar también por el procedimiento llamado "de fondo activo". Para ello se aplica la masa de revestimiento con el fotoiniciador a una capa que contiene peróxido, aplicada previamente sobre el fondo o sustrato,

417307

2 -



y a continuación se fotopolimeriza.

- Los compuestos o las mezclas fotopolimerizables pueden estabilizarse mediante la adición de los inhibidores térmicos usuales que hallan empleo en la preparación de masas sensibles a la luz. Como ejemplo de ellos cabe citar la hidroquinona, la para-quinona, el para-metoxifenol, la beta-naftilamina, el beta-nafteno y los fenoles. Para aumentar la estabilidad durante el almacenamiento en la oscuridad pueden añadirse además compuestos de cobre, como el nafatenato, el estearato o el octoato de cobre, compuestos de fósforo, como la trifenilfosfina, la tributilfosfina, el fosfito de trietilo, el fosfito de trifenilo o el fosfato de tribencilo, compuestos amónicos cuaternarios, como el cloruro de tetrametilamonio o el cloruro de tetrametilbencilamonio, o derivados de hidroxilamina, como la N,N-dietilhidroxilamina. Por otra parte, los compuestos o las mezclas fotopolimerizables pueden contener agentes transferidores de cadena, como la trietanolamina o el ciclohexeno.

- Para excluir la acción inhibidora del oxígeno atmosférico es ventajoso agregar parafinas, ceras o materias ceras a las masas de revestimiento con los fotosensibilizadores. Estas materias agregadas sobrenadan durante el principio de la fotopolimerización y suprimen así la acción inhibidora del oxígeno del aire.

- Otra posibilidad de suprimir la acción inhibidora del oxígeno atmosférico consiste en actuar bajo gas inerte o añadir a la resina de poliéster materias de relleno permeables a los rayos UV, como, por ejemplo, determinados silicatos. Las formulaciones así rellenas se endurecen rá-

4 7307

417307



pidamente bajo la radiación aún en presencia de aire, porque la cantidad de agente adhesivo está reducida en la superficie.

- También la introducción de grupos autooxidables en la resina que se ha de endurecer puede excluir la acción inhibidora del oxígeno atmosférico. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante copolimerización con ciertos compuestos de alilo.
- 5.

- Además, pueden añadirse a las masas de moldeo y de revestimiento pequeñas cantidades de absorbedores usuales de la radiación ultravioleta sin que ello merme fundamentalmente la reactividad de los fotosensibilizadores. Asimismo pueden estar formuladas las masas de revestimiento y de moldeo con pequeñas cantidades de materias usuales de vehículo y de relleno, así como de los llamados agentes tixotropantes, como fibras de vidrio, fibras sintéticas, ácido silícico y talco.
- 10.
- 15.

- Otro empleo de los compuestos de la fórmula I radica en la reticulación fotoquímica de polimerizados lineales, especialmente de polimerizados olefínicos. Por polimerizados olefínicos se entienden en este aspecto las poliolefinas, como el polietileno de alta presión y de baja presión, el polipropileno, el polibutileno, el poliisobutileno y los copolimerizados de etileno-acetato de vinilo. Por otra parte, con ayuda de los bencil-monoacetales pueden reticularse también por radiación ultravioleta copolimerizados de olefinas como el etileno, el propileno, el butileno o el isobutileno.
- 20.
- 25.

Los bencil-monoacetales son utilizables además



17307

27-36

- para preparar elementos fotopolimerizados, de los que, después de la exposición y mediante lavado, se preparan formas de relieve para fines de impresión. A título de polímeros insaturados en las capas fotopolimerizables destinadas a
5. la preparación de formas de relieve para fines de impresión son aptas particularmente las poliamidas sintéticas lineales. Monómeros insaturados fotopolimerizables que se usan en dichos polímeros para las capas fotosensibles destinadas a la preparación de formas de relieve son preferentemente los que contienen a lo menos dos enlaces dobles olefínicos polimerizables y, junto a los enlaces dobles, todavía grupos amídicos, como, por ejemplo, la metilen-bis-acrilamida, la metilen-bis-metacrilamida y asimismo las bis-acril- o bis-metacrilamidas de diaminas.
- 10.
15. Otro empleo de los bencil-monoacetales como fotosensibilizadores radica en el secado, mediante radiación ultravioleta, de colores para estampar que contienen monómeros insaturados y polímeros insaturados como adhesivo. Sobre la base de agentes adhesivos con enlaces dobles,
20. por ejemplo conjugados, se pueden preparar colores de estampación que se secan en breve tiempo bajo la acción de los rayos ultravioleta.
- Ejemplos de tales adhesivos son los aceites de Konjuen naturales o sintéticos, las resinas de poliéster insaturadas o los acrilatos y metacrilatos polifuncionales. Estos adhesivos para colores de estampación suelen
25. contener como aditivos agentes transferidores de cadena, como la trietanolamina o el ciclohexeno, agentes antiinhibidores, como los prepolímeros de ftalato de dialilo, o

417307



estabilizadores, como la dietil-hidroxilamina. Para tales adhesivos de colores de estampación, los bencil-monoacetales conformes a este invento constituyen catalizadores para el endurecimiento fotoquímico sumamente apropiados.

5. Los bencil-monoacetales de la fórmula I o respectivamente Ia se utilizan de conveniencia, para los campos de aplicación que se han indicado, en cantidades de 0,1 a 20% en peso (preferentemente, de un 0,5 a un 5% en peso) y ello tanto solos como en mezcla entre sí.

10. La adición de los sensibilizadores a los sistemas fotopolimerizables se efectúa por lo general mediante simple removimiento, pues la mayoría de estos sistemas son líquidos. Casi siempre se llega a una solución de los sensibilizadores conformes a este invento, con lo cual se asegura

15. su distribución uniforme y asimismo la transparencia de los polimerizados.

La polimerización de los sistemas así sensibilizados se realiza por los métodos conocidos de la fotopolimerización, mediante irradiación con luz rica en rayos de onda

20. corta. Como fuentes luminosas para la irradiación de los substratos que contienen los fotosensibilizadores de la fórmula I o respectivamente Ia son aptos los radiadores de mercurio de presión mediana, de presión alta y de presión baja, lo mismo que los tubos fosforescentes superactínicos cuyos

25. máximos de emisión se hallen en la zona entre las 300 y las 400 milimicras.

En los ejemplos que siguen se describe todavía con mayor detalle la preparación según este invento y el empleo de los bencil-monoacetales. En estos ejemplos, las partes

417307



significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Preparación de bencil-dimetilacetal

5. a) Método A

Se disuelven a temperatura de reflujo en 1000 cc de metanol seco 210,0 g de bencilo y 440 g de sulfito de dimetilo. A 60-65°, se instilan en esta solución, agitando y en el curso de 4 horas 200,0 g de ácido sulfúrico concentrado. A continuación se hierve en reflujo esta mezcla reaccional por 4 horas más. Al cabo de este tiempo, una muestra sólo presenta en el CD (gel de sílice neutro:eluyente:tolueno/ligroína 9:1) vestigios de bencilo. Se enfría entonces la solución, débilmente amarillenta, y se la neutraliza con carbonato potásico. Se separa el sulfato potásico precipitado, se trata el filtrado con 2 cc de fosfito de trimetilo, para separar los vestigios restantes de bencilo, se le mantiene por 2 horas a la temperatura del ambiente y luego se le evapora hasta sequedad. El residuo se destila en vacío.

10. A 140-141°/0,5 mm pasa el bencil-dimetilacetal en forma de un aceite incoloro, que cristaliza en el aplique. Punto de fusión 62-63°. Por este procedimiento se obtiene bencil-dimetilacetal con un rendimiento del 85 al 90% del teórico, calculado al respecto al bencilo utilizado. La absorción de las bandas de carbonilo del bencil-dimetilacetal resultante aparece en el espectro infrarrojo en la 5,91 micras.

$\lambda_{max}$  = 250,5 milimicras.

b) Método B

Se suspenden en 238,0 g de cloruro de tionilo

417307

27 JUL.



- 210,2 g de bencilo, se enfría esta suspensión hasta 4º y, con agitación lenta, se instilan en el curso de dos horas 128,0 g de metanol. Mientras tanto se mantiene la temperatura entre 2º y 7º. Después de la instilación, se deja caer despacio la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene así una solución amarilla límpida. Se calienta ésta durante 30 minutos a 50º y se la agita durante una hora a esta temperatura. Luego se destila en vacío el sulfito de metilo sobrante, se recoge en 400 cc de isopropanol el residuo oleoso y se introducen en la solución límpida 25 g de carbonato potásico y 16 cc de fosfito de trimetilo. Con el enfriamiento se segrega un precipitado cristalino. Se instilan, entre 7º y 10º, 350 cc de agua y luego se agita la mezcla reaccional. A continuación se separa por succión el precipitado cristalino, se le lava con isopropanol/agua 1:1 y se le seca en vacío a 40º.

Se obtiene así bencil-dimetilacetal en forma de cristales blancos, con un rendimiento del 84% respecto al teórico.

20. c) Método C

- Se suspenden en 135 g de cloruro de sulfurilo 106,0 g de benzoina y se agita esta suspensión durante 12 horas a la temperatura del ambiente. Luego se destila el exceso de cloruro de sulfurilo y se suspende el residuo en 120 g de cloruro de tionilo. Se instilan en esta suspensión, entre 2º y 7º y en el curso de 2 horas, 65 g de metanol. Después de la instilación se deja volver despacio la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente. Se obtiene así una solución límpida de color pardo amarillento. Se la ca-

417307



- lienta durante 30 minutos a 50° y se la agita a esta temperatura durante una hora. Luego se destila en vacío el sulfito de dimetilo sobrante y se recoge en 200 cc de isopropanol el residuo oleoso. Se obtiene una solución límpida,
5. en la que se introducen 15 g de carbonato potásico y 5 cc de fosfito de trimetilo. Con el enfriamiento se segrega un precipitado cristalino. Se instilan todavía 200 cc de agua y luego se filtra por succión la masa cristalina, se la lava con isopropanol/agua 1:1 y se la seca en vacío a 40°.
10. Se obtiene así bencil-dimetilacetal en forma de cristales blancos, con un rendimiento de 79% del teórico.

EJEMPLOS 2 a 4

Preparación de bencil-dialquialcetales

15. Se suspenden en 23,8 g de cloruro de tionilo 21 g de bencilo, y refrigerando hasta unos 5°, se instila lentamente la cantidad de alcanol indicada en la columna 2 de la tabla que sigue. Después de excluir la refrigeración, se agita por 4 horas a la temperatura del ambiente y por 1 hora todavía a 50°. Se concentra en vacío la solución amarilla,
20. se disuelve en 40 cc de isopropanol el residuo oleoso y se añaden a la solución 3 g de carbonato potásico y 0,6 cc de fosfito de trimetilo. Después de agregar 30 cc de agua, se segrega un precipitado cristalino del producto mencionado en la columna 3 de la tabla, el cual se separa por filtración y se recristaliza de isopropanol.
- 25.

417307

27



Ej. Nº	Alcohol empleado	Producto	p. de fusión/ p. de ebullición
2	19 g de etanol	bencen-detilacetal	p.f. 61-62º
3	24 g de n-propanol	bencen-di-n-propil acetal	p.f. 46-47º
4	30 g de n-butanol	bencen-di-n-butilacetal	p.e. 0,5 175º

EJEMPLO 5

Preparación de bencil-di-beta-metoxietil-acetal

10. a) Método B

Se suspenden en 23,8 g de cloruro de tionilo 21,0g de bencilo y se enfría la suspensión hasta 0º. En el curso de 30 minutos se instilan en esta suspensión 30,4 g de beta-metoxietanol, mientras se mantiene por refrigeración la temperatura entre 2 y 7º. Se lleva la mezcla reaccional en el curso de 6 horas hasta la temperatura del ambiente, con lo que se obtiene una solución límpida. Se calienta ésta por una hora a 60º y a continuación se la concentra en el evaporador giratorio. Se recoge el residuo en 40 cc de isopropanol y se le trata con 3 g de carbonato potásico y 0,6 cc de fosfito de trimetilo. Refrigerando, se instilan 35 cc de agua, lo que hace que empiecen a segregarse cristales blancos. Se separan éstos por succión y se recristaliza de etanol. Se obtiene así bencen-di-beta-metoxietil-acetal en forma de cristales blancos con punto de fusión de 67-69º.

25. b) Método C

Se depositan en 27,0 g de cloruro de sulfurilo 21,2 g de benzoina y se agita esta mezcla a la temperatura del ambiente durante 6 horas lo que hace que, con violento

417307



5. desprendimiento de gas, la mezcla reaccional se vuelve gradualmente amarilla. Cuando toda la benzoina se ha oxidado convirtiéndose en el bencilo, se destila en vacío el exceso de cloruro de sulfurilo y se recoge el residuo en 23,8 g de cloruro de tionilo. Se instilan entonces, a 5°, 30,4 g de éter monometílico de etilenglicol y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtiene bencil-di-beta-metoxietil-acetal en forma de cristales blancos con punto de fusión de 67-69°.

10.

EJEMPLO 6

Preparacion de bencil-di-beta-cloroetil-acetal.

15. Se enfría hasta 0° una suspensión de 21,0 g de bencilo en 23,8 g de cloruro de tionilo y, entre 0° y 5°, se instilan en esta suspensión en el curso de 30 minutos 35,3 g de 2-cloroetanol. Se agita la mezcla reaccional durante 6 horas a la temperatura del ambiente y a continuación durante una hora a 50-60°. Después de concentrarla en el evaporador giratorio, se trata el residuo con 3 g de carbonato potásico y 0,6 cc de fosfito de trimetilo y a 20. continuación se le recoge en 40 cc de isopropanol. Mediante la adición de agua, se origina un precipitado cristalino. Se separa éste por succión y se le recrystaliza de isopropanol. Se obtiene así bencil-di-beta-cloroetil-acetal en forma de cristales blancos con punto de fusión de 58-59°.

25.

EJEMPLO 7

Preparacion de bencil-di-beta-bromoetil-acetal.-

En una suspensión de 21,8 g de bencilo en 23,8 g de cloruro de tionilo que se enfría hasta 0°, se instilan, refrigerando y en el curso de 30 minutos, 50,0 g de



- 2-bromoetanol. Después de la instilación, se agita la mezcla reaccional por 8 horas a la temperatura del ambiente y a continuación por una hora a 50-60°. Se concentra en vacío, se disuelve el residuo en 40 cc de isopropanol y se trata
5. la solución con 3,0 g de carbonato potásico y 0,6 cc de fosfito de trimetilo. Con la adición de agua se forma un precipitado cristalino, que es separado por succión y re-
10. cristalizado de isopropanol. Se obtiene así bencil-di-beta-bromoetil-acetal en forma de cristales blancos, con punto de fusión de 79-80°.

#### EJEMPLO 8

##### Fotopolimerización de acrilato de metilo.-

- Se disuelven en 10,0 g de éster metílico de ácido acrílico recién destilado 0,1 g de diversos sensibilizadores, unos conocidos y otros conformes al invento. Se expone esta solución en un baño de agua termostatzado a 25° a
15. un tubo de vidrio de cuarzo de 1,5 cm de diámetro con quemador de alta presión de vapor de mercurio. La lámpara se halla a 10 cm de distancia del tubo de cuarzo. Antes de la
20. exposición, se hace pasar nitrógeno durante un minuto por la solución del sensibilizador y se prosigue el paso de nitrógeno también durante la exposición. La polimerización del monómero que se inicia durante la exposición se manifiesta por un aumento de temperatura de la solución irradiada.
25. El tiempo de exposición es de 20 segundos. Inmediatamente después de la exposición, se enfría la solución expuesta, para evitar una polimerización térmica. Se lava con pequeñas cantidades de acetato de etilo, en un matraz redondo, la solución en el monómero del polimerizado formado

417307

- 27 -

27 JUL



y a continuación se destilan en un evaporador giratorio el disolvente y la porción monomérica no polimerizada. Luego se seca el residuo polimérico en el armario secador de vacío, a 50-60°, y se le pesa.

5. En la tabla que sigue se exponen las cantidades de éster metílico de ácido poliacrílico obtenidas con diversos sensibilizadores en la prueba que acaba de describirse.

TABLA I

Porcenta- je en pe- so	Sensibilizador	Tiempo de inicio, en segundos	Cantidad de éster metílico de ácido poliacrílico for- mado en porcenta- je en peso.
1	Benzofina	11	6,2
1	éster benzoiniso propílico	8	7,7
1	bencil-dimetil- acetal	4	16,1

Sin fotoiniciador, la cantidad de la polimeriza-  
ción es inferior a 0,1 %.

20. De las cifras indicadas en la Tabla I resulta ma-  
nifiesta que los fotosensibilizadores conformes a este in-  
vento desencadenan más rápidamente la polimerización y pro-  
porcionan rendimientos de polímeros mayores que los foto-  
iniciadores conocidos.

25.

EJEMPLO 9

Fotopolimerización de acrilato de metilo.

En el mismo orden de ensayos que se ha descrito  
en el Ejemplo 8 se exponen soluciones en éster metílico de  
ácido acrílico de fotosensibilizadores conocidos y otros

417307



conformes al invento. Después de diversos intervalos de exposición, se evapora una muestra alícuota de la solución expuesta, se seca el residuo polimérico y se le pesa. Los resultados de esta serie de ensayos están compendiados en la

5. tabla 2 que sigue.

TABLA 2

Porcentaje en peso	Sensibilizador	Cantidad de éster metílico de ácido poliacrílico formado, en porcentaje en peso, después de .... segundos de exposición		
		10 segundos	20 segundos	30 segundos
10.	1 Benzoína	-	6,2	11,8
	1 éter benzoinico propílico	4,2	7,7	13,4
	1 bencil-dimetil-acetal	8,0	16,1	26,7

15. De las cifras indicadas en la Tabla 2 resulta evidente que los fotosensibilizadores conformes a este invento desencadenan la polimerización más rápidamente y dan rendimientos de polímero mayores que los fotoiniciadores conocidos.

20. EJEMPLO 10

Endurecimiento de resina de poliéster.-

Se introducen en resina de poliéster insaturada, según la formulación siguiente, 0,2 partes en peso de fotosensibilizadores conocidos y de otros conformes al invento:

25. 10,0 partes de resina de poliéster insaturada (poliéster a base de maleinato, con un contenido de estireno de 35%),

0,2 partes de fotosensibilizador y

0,1 parte de una solución al 10% de paragina en tolueno.

417307A

27



Se agita esta mezcla hasta disolución completa y a continuación se la extiende, con un extendedor de película (500 milimicras), sobre placas de vidrio. Las películas se exponen con una lámpara fluorescente de gran proporción de luz ultravioleta, a distancia de 5 cm. Después de un tiempo de exposición de 20 minutos, se determina con un aparato de péndulo la dureza de las películas (dureza pendular según König) . Los resultados de esta serie de ensayos de exponen en la Tabla 3 que sigue.

10.

TABLA 3

Sensibilizador	Dureza pentular sobre König después de 20 minutos de exposición
Benzoina	55
15. Eter benzoinisopropílico	82
Bencil-dimetilacetal	95
Bencil-dietilacetal	93
Bencil-dipropilacetal	86
Bencil-dibutilacetal	90
20. Bencil-di-beta-metoxietilacetal	83

EJEMPLO 11

Comprobación de la estabilidad durante el almacenamiento en la oscuridad.-

25.

A 25°, se prepara una solución al 2% de fotosensibilizadores conocidos y de otros conformes al invento en resina de poliéster insaturada (poliéster a base de maleinato con un contenido de estireno de 35%) y se determina por medio de una pipeta calibrada el tiempo de paso de una canti-



dad determinada de esta solución. Luego se guarda la solución en la obscuridad, a la temperatura del ambiente, y después de 2, 4 y 8 semanas de almacenamiento se determina el tiempo de paso de la misma manera. Para comparación, se ensaya también resina de poliéster sin aditivos. Los resultados de esta serie de pruebas están representados en la Tabla 4 que sigue.

TABLA 4

10. Sensibilizador	Tiempo de paso en segundos			
	al principio	al cabo de 2 semanas	al cabo de 4 semanas	al cabo de 8 semanas
Resina de poliéster sin aditivo	275	265	283	278
Benzoína	268	267	284	296
15. Eter benzoin-iso propílico	272	278	281	283
Bencil-dimetil-acetal	265	270	280	280

Las mismas mezclas se almacenaron en la obscuridad a 60° y se determinó el tiempo hasta la gelificación; este tiempo está expuesto en la tabla 5.

TABLA 5

Sensibilizador	Tiempo de almacenamiento a 60° hasta la gelificación
25. Benzoína	70 h
éter benzoin-iso propílico	190 h
bencil-dimetil-acetal	>230 h

417307

- 31 -



EJEMPLO 12

Fotorreticulación de polietileno.-

- En polietileno de 0,92 de densidad se introduce, valiéndose de una calandria mezcladora, bencildimetilacetato en concentración de 0,5 %. Del velo laminado que se obtiene se comprimen hojas de 0,1 mm de espesor, las cuales se exponen durante 40 minutos con una lámpara de mercurio de alta presión a la distancia de 10 cm. A continuación se extrae durante 5 minutos en tolueno hirviendo la hoja irradiada. El residuo de la extracción, que corresponde a la porción reticulada del polietileno, constituye el 24 % del peso de la hoja utilizada. Sin fotosensibilizador y en las mismas condiciones que se han descrito antes, no queda ningún residuo en la extracción.

15.

EJEMPLO 13

Endurecimiento de colores para estampación.-

- Una mezcla de
- 70 partes de trisacrilato de trimetilol-propanol  
10 partes de prepolímero de ftalato de dialilo y  
20 partes de bencil-di-beta-metoxietilacetato  
como adhesivo para pigmentos inorgánicos y orgánicos, se gelifica por irradiación con la lámpara de mercurio de alta presión en menos de un segundo.

- Lo mismo ocurre cuando en vez de metoxietilacetato se emplea la misma cantidad de bencil-dimetilacetato, de bencil-dibutilacetato o de bencil-di-beta-bromoetilacetato.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindi-

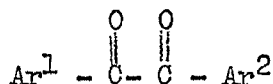
417307



caciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 11295/72 del 28 de julio de 1972 y 9417/73 del 28 de junio de 1973.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas, caracterizado por hacerse reaccionar una 1,2-dicetona aromática, o bien con un éster de ácido sulfuroso en presencia de un ácido anhídrido y un monoalcohol primario, o bien con cloruro de tionilo y un monoalcohol primario.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de dicetona aromática una de la fórmula



donde

15. Ar<sup>1</sup> y Ar<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, significan cada uno un radical fenílico insustituído o trisustituído, a lo sumo, por halógeno, alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de éster de ácido sulfuroso uno de la fórmula (R<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO

donde

25. R<sup>1</sup> significa hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, alqueno de 2 o 3 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, aralqueno de 8 ó 9 átomos de carbono o un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X (en el que n representa un número entero

ke

417307

- 33 -

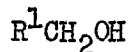


por valor de 1 a 3 y X representa halógeno),  
-OR<sup>3</sup>, -SR<sup>3</sup>, -OAr<sup>3</sup>, -SAr<sup>3</sup>,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-R}^3$  o  
 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-R}^3$

(donde R<sup>3</sup> significa un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono y Ar<sup>3</sup> significa un radical fenílico insustituido o tri-sustituido, a lo sumo, por halógeno o por alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono).

51

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de monoalcohol primario uno de la fórmula



donde

15. R<sub>1</sub> tiene el mismo significado que se le atribuye en la reivindicación 2.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de ácido anhídrido ácido sulfúrico concentrado, en cantidad a lo menos molar.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar la 1,2-dicetona aromática con 3 a 4 moles de un éster de ácido sulfuroso o con dos moles, a lo menos, de cloruro de tionilo y 4 moles, a lo menos, de un monoalcohol primario.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción de la 1,2-dicetona aromática con un éster de ácido sulfuroso en presencia de ácido y alcohol se realiza a temperatura de 20 a 120°, y

*Roz*

417307

- 34 -

417307



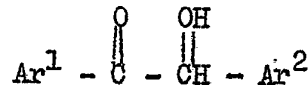
preferentemente de 40 a 100° C.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción de la 1,2-diacetona aromática con cloruro de tionilo y un monoalcohol primario se realiza primeramente a temperatura de 0 a 20°C y a continuación a temperatura de 20 a 120°C y preferentemente de 40 a 100°C.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante del mismo se hace reaccionar una benzoina primeramente con cloruro de sulfurilo y a continuación con cloruro de tionilo y un monoalcohol primario.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse en calidad de benzoina una de la fórmula

15.



donde

$\text{Ar}^1$  y  $\text{Ar}^2$  tienen el mismo significado que se les atribuye en la reivindicación 2.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse en calidad de monoalcohol primario uno de la fórmula  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OH}$

20.

donde

$\text{R}^1$  tiene el mismo significado que se le atribuye en la reivindicación 3.

25.

12.- Procedimiento para la preparación de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas.

Según se describe y reivindica en la presente me-

*Rey*



417307

moria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de julio de 1973.

p.a. JAIME ISERN

p.p.

~~Handwritten signature~~

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

*Rey*