

Int. Cl. <sup>2</sup> COFF	38968
----------------------------	-------

MEMORIA DESCRIPTIVA  
correspondiente a la solicitud de una

**CONCEDIDA**

-5 OCT. 1976

PATENTE DE INVENCION  
POR 20 AÑOS  
en ESPAÑA

Solicitante: Sun Chemical Corporation

Nacionalidad: estadounidense

Domicilio: 200 Park Avenue, New York 10017 U.S.A.

Enunciado: "METODO PARA OBTENER NUEVOS COMPUESTOS POLIHALOGENADOS AROMATICOS COMO FOTOCATALIZADORES PARA COMPUESTOS MONOMERICOS ETILERICAMENTE INSATURADOS"

...00000...

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a catalizadores de fotopolimerización. Más particularmente, se refiere a nuevos compuestos polihaloacilos aromáticos como fotocatalizadores para compuestos monoméricos etilénicamente insaturados.

5.- El empleo de materiales monoméricos insaturados etilénicamente fotopolimerizables en composiciones para recubrimientos, tintas de imprenta, adhesivos y similares, es ya conocido. También se sabe que dichos materiales monoméricos se convierten en polímeros por acción de la radiación y que se polimerizan a mayor ritmo cuando se exponen a la radiación en presencia de un fotocatalizador.

10.- El empleo de estas composiciones fotopolimerizables en tintas, recubrimientos, adhesivos y placas de imprenta foto poliméricas presensibilizadas, se ha descrito por ejemplo, en las patentes U.S.A. Nº 3.551.235; Nº 3.551.246; Nº 3.551.311; Nº 3.552.387; y Nº 3.759.809.

15.- Ahora se ha descubierto, que determinados oligómeros aromáticos polihaloacilos y polímeros superiores son catalizadores efectivos para la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados.

20.- Los catalizadores de esta invención son compuestos aromáticos polihaloacilos que pueden prepararse por cualquier método conocido y conveniente, como por ejemplo, (1) por un proceso de dos etapas incluyendo (a) la reacción de un compuesto aromático inicial adecuado con un agente acilador tal como un haluro acilo, anhídrido ácido, o ácido carboxílico para formar su derivado acilo y después (b) halogenando el derivado acílico para obtener el compuesto aromático polihaloacilo deseado o por (2) un proceso de dos etapas incluyendo la reacción del compuesto aromático inicial con un agente acilador polihalogenado tal -

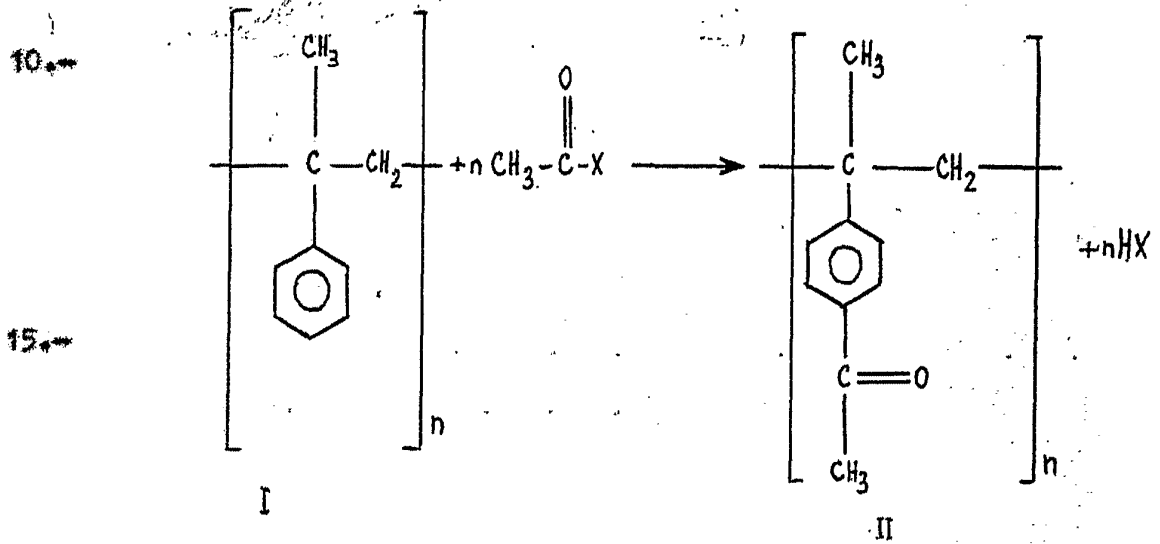
25.-

30.-

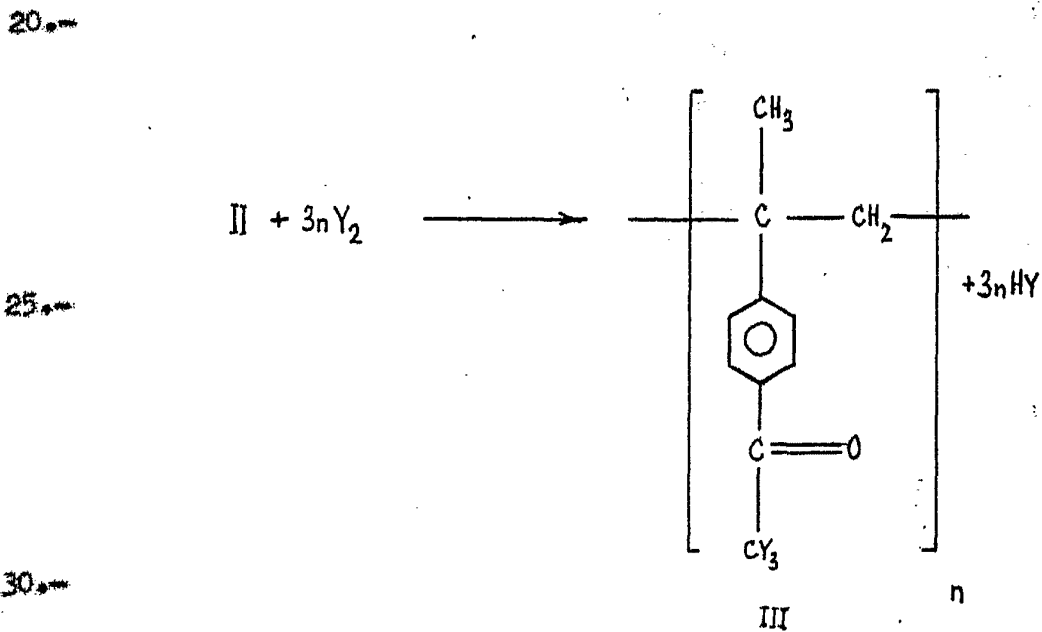
como el haluro de polihaloacilo, un anhídrido ácido polihalo o un ácido carboxílico polihalogenado.

La preparación de los compuestos de esta invención se ilustrará como sigue con poli( $\alpha$ -metilistireno) como material inicial y poli(p-tribaloacetilo- $\alpha$ -metilistireno) como producto; sin embargo, no se pretende limitarse a ellos:

(a)



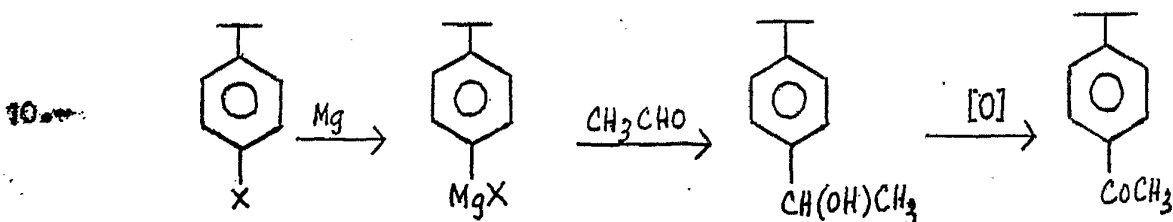
(b)



donde  $n$  es un entero de 2 a alrededor de 100 y  $X$  e  $Y$  son cloro, bromo, yodo o fluor y pueden ser iguales o diferentes.

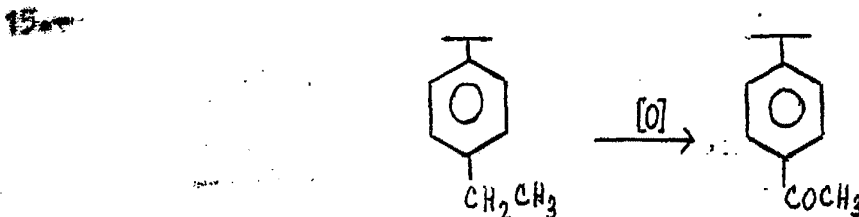
Otros procedimientos por los que puede hacerse el derivado de acetilo intermedio, incluyen por ejemplo,

- 5.- (1) la preparación del alcohol partiendo de un compuesto poli(haloaromático) y acetaldehído por medio de la reacción de Grignard, seguido de oxidación:

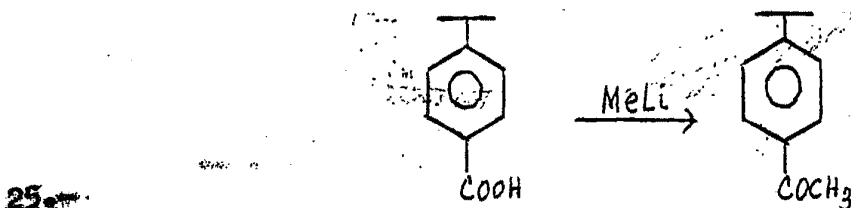


donde  $X$  es cloro, bromo o yodo.

- (2) Oxidación de un compuesto poli(etilaromático)



- 20.- (3) Resección de un ácido poli(aromático) con un alquilo metálico.



30.- El material de partida puede ser poli( $\alpha$ -metilestireno) como se indica anteriormente; otros materiales poliaromáticos de partida adecuados incluyen, pero sin limitación, bifenil, tarfenilos, y poli(fenileno); óxido de difenilo poli(óxidos de fenileno); poli(benzilo) y poli(ésteres de fenilglicidilo); poli

(óxidos de estireno); poli-(estireno), poli(vinil tolueno) -  
y copolímeros de los mismos; poli(éteres del fenilvinilo); po-  
li(fenilacrilatos); poli(fenimetaacrilatos), poli(fenacrilatos  
5.- sustituidos), poli(fenilmetacrílatos sustituidos); di y tri-  
fenilmetano y compuestos que contienen la estructura del di-  
o trifenilmetano, tales como poli(xililenos) y colorantes de  
trifenilmetano; resinas de cumarona-indeno; naftalina, fenan-  
treno, antraceno, y otros compuestos condensados de anillo y  
composiciones que contengan estructura condensada en anillo;  
10.- y similares; y sus mezclas.

El haluro de acilo del paso (a) de la reacción -  
pueden ser cloro, bromo o fluor y el halógeno del paso (b) de  
la reacción puede ser cloro, bromo, yodo o fluor.

La reacción (a) generalmente se produce dentro de la  
15.- gama de temperaturas de alrededor de -40° a 120° C, y con pre-  
ferencia alrededor de -10° C a 5° C. La reacción (b) se produ-  
ce dentro de la gama de temperaturas de 0° a 120° C aproxima-  
damente, y con preferencia de 20° a 100° C. Cada reacción tie-  
ne lugar en presencia de un solvente adecuado, por ej., tetra-  
20.- cloroetano, dicloroetano, cloroformo, un nitrohidrocarbano, -  
disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y similares, en  
presencia o en ausencia de un catalizador adecuado, por ej.,  
cloruro de aluminio; cloruro férrico, cloruro de zinc; yodo,  
un ácido inorgánico, por ej., ácido sulfúrico, hidrocórico o  
25.- polifosfórico; y similares.

Cuando se emplea una reacción de un solo paso, el -  
compuesto poliaromático de partida puede ser uno de los indic-  
dos anteriormente. Cuando el reactivo es un haluro de acilo, -  
tiene la fórmula

30.-



5.- donde X e Y son cloro, bromo, yodo o flúor y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de haluros polihalocetilos incluyen, aunque sin limitación, cloruro de tricloroacetilo, bromuro de tricloroacetilo, cloruro de tribromoacetilo, cloruro de dicloroacetilo, cloruro de trifluoroacetilo, cloruro de perfluoroalkilo, cloruro de percloroalkilo, cloruro de perbromoalkilo, cloruro de periodoalkilo, y similares.

10.- Los ejemplos de compuestos de esta invención incluyen, aunque sin limitación, poli(dicloroacetil- $\alpha$ -metilestireno), poli(dibromoacetil- $\alpha$ -metilestireno), poli(tricloroacetil- $\alpha$ -metilestireno), poli(tribromoacetil-estireno), poli(diiodoacetil-estireno), poli(tricloroacetil-estireno), poli(tricloroacetil-estireno), poli(tricloroacetilfenil óxido), poli (tricloroacetilfenil glicidil éter), poli (tricloroacetilviniltolueno), poli(p-tricloroacetilfenil acrilato), poli(tricloroacetilbenzilo), y tricloroacetil-p-terfenil).

15.- Los fotocatalizadores de esta invención pueden usarse con cualquier compuesto polimerizable etilénicamente insaturado que tenga por lo menos un grupo  $\text{CH}=\text{C}$   $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{C}$   $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ , o  $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$  por molécula, como por ejemplo los acrilatos, metacrilatos, maleatos e itaconatos de alcoholes monohídricos o alcoholes polihídricos, por ej., alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico, alcohol hexílico, 2-etilhexil alcohol, alcohol laurílico, alcohol dilauroaminoetilico, alcohol hidroxietílico, 2-metoxietil alcohol, glicol etilénico, trietilenglicol, tetraetilenglicol, neopentilglicol, 1,10-decanediol, trimetiloctano, trimetilolpropano, butanediol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, otros polipentaeritritoles, sorbitol, d-manitol y similares, acrilatos, metacrilatos, maleatos e ita-

20.-  
25.-  
30.-

- 5.- conatos modificados; prepolimeros acrilados, metacrilados, maleados e itaconados, por ej., resinas epoxídicas, resinas alquídicas con aceite o sin aceite, uretanos, poliesteres lineales; éteres vinílicos, tales como éter vinilético, éter vinilbutílico, éter hidroxietilvinílico, éter aminopropilvinílico, éter dimetilaminoetilvinílico, y viniloxipropoxietanol; ésteres viniloxialquílicos, tales como el acetato de viniloxetilo; metacrilonitrilo o acrilonitrilo; acrilamida o metacrilamida y sus derivados sustituidos N; ésteres de vinilo tales como cloruro de vinilo; bromuro de vinilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato y estearato de vinilo; ésteres de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno y cianuro de vinilideno; estireno; estirenos sustituidos tales como el metilestireno, dimetilestireno y estirenos halogenados; 10.- 15.- cetonas de vinilo tales como ketona de metilvinilo, ketona de etilvinilo y ketona de vinilfenilo; y similares, y mezclas de las mismas.

20.- La relación de la cantidad de compuesto monomérico con la cantidad de catalizador es de 50 a 99 aproximadamente; 1 a 50, y con preferencia de 94 a 99; 1 a 6 aproximadamente.

25.- En las formulas que utilizan estas composiciones pueden incorporarse modificaciones conocidas, incluyendo plastificantes; colorantes, agentes humectantes del colorante, tales como diclorometilestearato y otros ésteres grasos ácidos; agentes niveladores, tales como lanolina, ceras de parafina y ceras naturales; y similares. Estos modificadores generalmente se utilizan en cantidades que pueden llegar hasta alrededor del 3% en peso, con preferencia al 1% aproximadamente, según el peso total de la fórmula. Las formulas pueden prepararse de cualquier forma conocida y conveniente.

30.-

Las variables que determinan el régimen a que se dará una composición fotopolimerizable, incluyen la naturaleza del sustrato, los ingredientes específicos de la composición, la concentración del fotocatalizador, el grosor del material, la naturaleza e intensidad de la fuente de radiación y su distancia del material; la presencia o ausencia de oxígeno y la temperatura de la atmósfera circundante. La irradiación puede realizarse por cualquier o una combinación de varios métodos. La composición puede exponerse por ejemplo, a una luz actínica de cualquier fuente y de cualquier tipo, mientras que proporcione una cantidad efectiva de radiación ultravioleta, ya que las composiciones susceptibles de activación por luz actínica generalmente muestran su mayor sensibilidad de 180nm a 400 nm aproximadamente, y con preferencia de 200nm a 300nm; haces de electrones; emisores de rayos gamma, y similares; y combinaciones de los mismos. Las fuentes adecuadas incluyen, aunque sin limitación, arcos de carbono, arcos de vapor de mercurio, lámparas de impulsos de xenón, lámparas fluorescentes con fósforos emisores de luz ultravioleta, lámparas incandescentes de argón, lámparas de flujo fotográfico, aceleradores Van der Graaff, etc.

El tiempo de irradiación ha de ser suficiente para producir la dosis efectiva. La irradiación puede realizarse a cualquier temperatura conveniente, y lo más adecuado es realizarla a la temperatura ambiente por razones prácticas. Las distancias de la fuente de radiación al lugar de trabajo pueden variar de 1 pulgada a 6 pies, y con preferencia, aproximadamente de 1-6 pulgadas.

Cuando se curan por radiación, las composiciones son secas, flexibles, resistentes a la abrasión y químicamente res-

5.-

sistentes; así mismo tienen una excelente receptividad a la tinta, compensación hidrofílica-hidrofóbica, resolución escalar, y enrollamiento inicial, haciéndolos particularmente adecuados para aplicaciones tales como placas litográficas de impresión presensibilizadas y fotoresistencias. Las composiciones son también útiles como tintas de imprenta; adhesivos para láminas, películas, papeles, tejidos, y similares; recubrimientos para metales, plásticos, papel, madera, láminas, tejidos cristal, cartón, cartón piedra, y similares; señalizadores para carreteras, aparcamientos, pistas aéreas y superficies similares, etc.

10.-

15.-

Cuando se utilizan como vehículos para tintas, por ej., tintas de imprenta, las composiciones pueden colorearse con cualquiera de varios pigmentos convencionales orgánicos, e inorgánicos por ej., naranja al molibdato, blanco titanio, amarillo cromo, azul ftalocianina, y negro al carbono, así como colorearse con colorantes en una cantidad convencional. Por ejemplo, el vehículo puede emplearse en una cantidad del 20 al 99,9% aproximadamente, y la cantidad de colorante puede variar del 0,1 al 80% aproximadamente del peso de la composición total.

20.-

25.-

El material que puede imprimirse incluye papel, papel con carga de arcilla y cartón fuerte. Además, las composiciones son adecuadas para el tratamiento de tejidos, tanto naturales como sintéticos, por ej., en vehículos para tintas de estampado de tejidos o para tratamientos especializados de tejidos para producir repelencia al agua, resistencia al aceite y manchas, resistencia al arrugamiento, etc.

30.-

Cuando se utilizan los materiales fotopolimerizables como adhesivos, por lo menos uno de los sustratos ha de ser translúcido o transparente cuando se utiliza la luz ultravioleta

- ta. Cuando la fuente de radiación es un haz de electrones o radiación gamma, por lo menos uno de los sustratos ha de ser capaz de transmitir electrones o radiación gamma de alta potencia, respectivamente, y ninguno ha de ser necesariamente transparente a la luz. Las laminaciones típicas incluyen celofán recubierto con polímero para películas de celofán recubiertas de polímero, películas de celofán recubiertas de polímero a polipropileno, Mylar a una sustancia metálica como aluminio o cobre, polipropileno a aluminio y similares.
- 5.-
- 10.- Las composiciones fotopolimerizables pueden utilizarse para recubrimientos de metales y particularmente para metales que posteriormente han de imprimirse. También pueden imprimirse o recubrirse el cristal y los plásticos, y los recubrimientos se aplican a la manera convencional por rodillo o pulverizador. Pueden emplearse sistemas de recubrimiento con pigmentos para varias películas de poliéster y vinilo; cristal, celofán recubierto de polímero; polietileno tratado y sin tratar, por ejemplo en forma de vasos o botellas desechables; polipropileno tratado y sin tratar; y similares. Los ejemplos de metales que pueden recubrirse incluyen placa de estaño calibrada o sin calibrar.
- 15.-
- 20.- Los elementos fotopolimerizables preparados partiendo de los materiales comprenden un soporte, por ej., una lámina o placa, que lleva sobrepuesta una capa del material fotopolimerizable anteriormente descrito. Los materiales de base o soporte adecuados incluyen metales, por ej., placas de acero y aluminio; láminas y hojas; y películas o placas compuestas o varias resinas sintéticas para la formación de películas o polímeros altos, tales como polímeros de adición, y en particular polímeros de vinilo, por ej., polímeros de acrílico de vinilo;
- 25.-
- 30.-

5.- polímeros de cloruro de vinilideno; copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo, acetato de vinilo, o acrilonitrilo; y copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o acrilonitrilo; polímeros de condensación lineal tales como un poliéster, por ej., tereftalato de polietileno; poliamidas; etc. En la resina sintética o bases de polímeros puede haber aprestos o agentes de refuerzo. Además, las bases muy reflexivas pueden tratarse para que absorban la luz ultravioleta, o puede interponerse una capa que absorba la luz entre la base y la capa fotopolimerizable.

10.- Los elementos fotopolimerizables pueden hacerse expone- niendo a la radiación partes seleccionadas de la capa fotopolimerizable de los mismos hasta que se termine la polimerización de adición en la profundidad deseada en las partes expuestas. 15.- Las partes no expuestas de la capa se quitan a continuación, por ej., utilizando disolventes que disuelvan el monómero o prepolímero, pero no el polímero.

20.- Cuando se utilizan como tintas de imprenta, composi- ciones de recubrimiento y adhesivos, las composiciones aquí des- critas se utilizan sin disolventes volátiles y poseen muchas ventajas sobre las tintas oleocerosinas y del tipo solvente con- vencionales, así como sobre los recubrimientos convencionales. No hay que pretrearar o preparar el sustrato de ninguna forma. El empleo de disolventes volátiles y los riesgos correspondien- tes y la polución del aire se evitan. Las tintas y recubrimien- 25.- tos tienen una característica de adherencia excelente al sub- trato tras la exposición a la radiación. Tienen buen brillo y resistencia a la fricción y soportan temperaturas de hasta 150° C aproximadamente, y -20° C o aproximadas. Las láminas o chapas impresas o recubiertas pueden mecanizarse y tornearse inmediata- 30.- mente después de la exposición a la fuente de energía.

El invento y sus ventajas se comprenderán mejor con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, pero no se pretende limitarlo a ellos. En los ejemplos, las partes se dan en peso, a menos que se especifique en contrario. Excepto indicación en contrario, cuando el ingrediente es sólido a la temperatura ambiente, la mezcla puede calentarse para fundir el ingrediente sólido, pero generalmente no por encima de los 100° C, o puede utilizarse en una mezcla con otros ingredientes líquidos. A menos que se especifique en contrario, las condiciones atmosféricas y de temperatura, son las ambientales.

EJEMPLO I

(A) En un matraz de un litro secado a la llana, -- provisto de un agitador, tubo de secado, embudo de añadido, y termómetro, se cargaron 251 gramos de cloruro de aluminio y 250 ml. de disulfuro de carbono. Durante un periodo de 80 minutos se añadieron, una solución de 218 gramos de poli( $\alpha$ -metil estireno), que se puede obtener como Dow Resin 276-V2 de The Dow Chemical Company, en 158 gramos de cloruro de acetilo manteniendo la temperatura a -5° - 5° C. Se dejó calentar la mezcla de 15° C durante 40 minutos y a continuación se descargó en una mezcla de hielo-HCl, se lavó hasta neutralizarla y se tomó en benceno/metilometilketona. El agua residual se eliminó azotrópicamente. El producto se extrajo al vacío para producir 230 gramos (77,5%) de un líquido amber oscuro con una viscosidad Gardner de 29-740 (855-1066 poise).

Análisis: Teórico 10,00% C

Hallado 10,40% C

Su espectro por infrarrojos mostró una absorción de carbonilo a 5,97 micrómetros.

El producto no era lacrimógeno y tenía poco olor.

EJEMPLO 2

5.- El empleo de  $\alpha, \alpha$ -dicloroacetofenona (DCAP) y  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tricloroacetofenona (TCAP) como fotocatalizadores es ya conocida. Sin embargo, estos compuestos tienen una aplicación comercial limitada. Debido a sus propiedades lacrimógenas, el compuesto dicloro es inadecuado para su empleo en tintas y recubrimientos. El compuesto tricloro es menos irritante que el compuesto dicloro, pero es algo irritante y tiene un olor molesto, prohibiendo su empleo en tintas y otras aplicaciones en películas finas. Se ha hecho una comparación de las propiedades de estos compuestos y un producto de este invento, Poly-TCAP, preparado en el Ejemplo 1.

10.- (A) Se colocaron un gramo de TCAP y de PolyTCAP en un cristal de reloj y se mantuvieron en un horno a 50° C durante 72 horas. Las pérdidas de peso, debidas a evaporación, fueron las siguientes:

TCAP	96,4%
PolyTCAP	0,3%

15.- Estos datos demuestran la superioridad de PolyTCAP sobre su análogo TCAP en cuanto a falta de volatilidad.

20.- (B) Se suspendieron y agitaron un gramo de TCAP y uno de PolyTCAP finamente dividido en 100 cc. de agua destilada neutra durante 18 horas. Las capas acuosas se separaron de los compuestos orgánicos, y las cantidades de N/5 NaOH necesarias para neutralizar 50 cc. alícuotas de los líquidos acuosos se midieron. Las cantidades de base para alcanzar un punto de fenolftaleína fueron las siguientes:

TCAP	0,32 ml.
PolyTCAP	0,03 ml.

Estos datos muestran la superioridad del PolyTCAP sobre su análogo TCAP en cuanto a resistencia a la hidrólisis.

(C) Para demostrar las velocidades relativas de curación de mezclas de materiales monoméricos etilénicamente insaturados con DCAP, TCAP, y PolyTCAP como catalizadores, se hicieron verificaciones con varios monómeros con (a) ningún catalizador, (b) DCAP, (c) TCAP, y (d) PolyTCAP; en (b), (c) y (d) la relación de monómero: catalizador fue de 90:10, excepto cuando estuvo indicado un aumento para el triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato. Las composiciones a una distancia de 3 pulgadas de una lámpara ultravioleta de 200W/pulgada.

T A B L A

Monómero	Velocidades de Curación, segundos				
	sin catalizador (a)	DCAP (b)	TCAP (c)	Poly (d)	
15.- Tetraacrilato de pentaeritritol	40	-	0.5	0.2	
20.- Triacrilato de trimetilpropano	90	-	5	3	
25.- Triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato (como se describe en la patente USA nº 3,759,809)	28	2.3	0.7-0.8	0.5-0.5	
		+ 3% catalizador	3.5	1.4-1.8	1.5-1.6
		+ 5% catalizador	2.5	1.0-1.2	1.0-1.1
30.- 1,6-diacrilato de hexano diol	145	-	6	4	
Acrilato de etilo	180 (se evapora)	-	35	40	
Metacrilato de metilo	180 (se evapora)	-	25	20	
Estireno	180 (se evapora)	-	30	27	
Benceno de divinilo	180 (se evapora)	-	45	36	

En estos datos puede observarse que las composicio-  
nes que contiene PolyTCAP como catalizador se curan más rapi-  
damente que las composiciones que contienen DCAP o TCAP como  
catalizador.

5.-

EJEMPLO 3

10.-

En un matraz de tres litros secado a la llama, pro-  
visto de termómetro, agitador, tubo de secado, y embudo de -  
adición, se cargaron 750 ml. de tetracloruro de carbono, y -  
133,3 gramos (1 mol) de cloruro de aluminio. Se añadió rápida-  
mente una solución de 118,2 gramos (equivalente 1) de poli( $\alpha$ -  
metilastireno), que puede conseguirse como Dow Resin 276-V2 de  
The Dow Chemical Company, en 300 ml. de tetracloruro de carbo-  
no a 2-6° C, y se mantuvo durante 15 minutos mientras las me-  
zclas se hacían de color marrón.

15.-

Se añadió cloruro de tricloroacetilo (181,8 gramos, -  
1 mol) de -10 a 5° C. durante 50 minutos. A continuación se -  
elevó la temperatura a 10° C y se mantuvo en este punto duran-  
te una hora y media. Se vertió la mezcla de reacción en una -  
mezcla de hielo-HCl, se lavó, se secó en CaCl<sub>2</sub>, se filtró y se  
depuró al vacío para eliminar el tetracloruro de carbono. El -  
rendimiento de poli(tricloroacetil- $\alpha$ -metilastireno) fue de -  
112,5 gramos (45, 2%) de un líquido viscoso marrón oscuro.

20.-

EJEMPLO 4

25.-

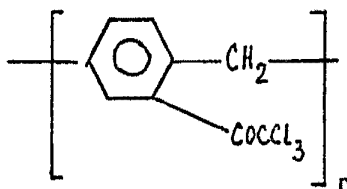
(A) A 200 ml. de cloruro de bencilo se añadieron en  
un matraz de tres litros secado a la llama, provisto de termó-  
metro, agitador, tubo de secado, y embudo de adición, 2 ml  
de SnCl<sub>4</sub>, y se dejó la mezcla reposar durante la noche. A con-  
tinuación se disolvió en dióxano y se precipitó en agua. Una -  
solución de 36 gramos del producto, polí (bencilo), en 54 ml.  
de dicloroetano se añadió a una solución de 62,3 gramos de - -

30.-

5. AlCl<sub>3</sub> y 33,3 gramos de cloruro de acetilo en 229 ml. de di-  
 cloroetano de -5 a 10° C, manteniéndose a esta temperatura duran-  
 te 3 horas. A continuación la mezcla se templó en una mezcla  
 de hielo-HCl; se lavó sucesivamente con HCl, NaHCO<sub>3</sub> y agua; y  
 se precipitó en hexano. El producto fue de 22,1 gramos de po-  
 li(acetilbencilo).

10. Se disolvieron 20,6 gramos del poli(acetilbencilo) -  
 en 162 ml. de ácido acético glacial y 100 ml de dicloroetano.  
 Se roció con 85 gramos de gas de cloro en reflujo y a continua-  
 ción se roció con nitrógeno. A continuación se añadieron 58,5  
 gramos de acetato sódico anhidro, se calentó hasta el reflujo,  
 y se roció con 60 gramos de gas de cloro. A continuación la -  
 mezcla se templó en agua más Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La capa orgánica se lavó  
 con agua y se precipitó en metanol.

15. El producto poli(tricloroacetilbencilo) se obtuvo -  
 con un rendimiento de 31,1 gramos. Tiene la siguiente estructu-  
 ra nominal.



Análisis:	Teórico	45,2% Cl
	Real	42,9% Cl

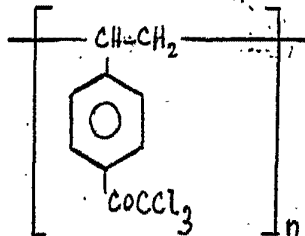
25. (B) Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 (C) con  
 una mezcla del 95% de triacrilato de pentaeritritol modificado  
 con isocianato, y el 5% del producto de la parte A. La veloci-  
 dad de curación fue de 0,6 segundos.

EJEMPLO 5

30. (A) Se disolvieron 149,4 gramos de AlCl<sub>3</sub> y 12,6 ml. -  
 de cloruro de tricloroacetilo en 550 ml. de dicloroetano, en -

5.- un matraz de tres litros provisto de termómetro, agitador, tubo de secado y embudo de inclusión. Se añadió una solución de 100 gramos de poliestireno en 40 ml. de dicloroetano de -5 a 0° C. La mezcla se descargó en una mezcla de hielo-HCl; se lavó sucesivamente con HCl, NaHCO<sub>3</sub> y agua; y se secó en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El producto se depuró al vacío para producir 102,8 gramos de poli(tricloroacetilostireno) con la estructura nominal siguiente:

10.-



15.-

Análisis:	Teórico	42,7% Cl
	Real	16,4% Cl

(B) Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 (C), con una mezcla del 95% de triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato y el 5% del producto de la parte (A). La velocidad de curación fue de 2,8 segundos.

20.-

#### EJEMPLO 4

25.-

(A) En un matraz de tres litros secado a la llama, provisto de agitador, tubo de secado, embudo de inclusión y termómetro, se añadieron 22,4 gramos de AlCl<sub>3</sub> y 12,4 gramos de cloruro de acetilo disueltos en 90 ml. de *sym*-tetracloroetano. Se añadió una solución de 32,2 gramos de *p*-terfenil en 1600 ml de *sym*-tetracloroetano a 0-5° C. A continuación se descargó la mezcla en una mezcla de hielo-HCl y se lavó sucesivamente con HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y agua. La capa orgánica resultante se hirvió y se obtuvieron 30,1 gramos de *p*(bifenilil) acetofenona, fundiendo el producto crudo a 227-232° C.

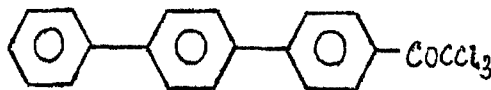
30.-

Una mezcla de 29,3 gramos de la p-(bifenilil) acetofenona en 1250 ml. de ácido acético glacial se roció con 21 gramos de gas de cloro a 95-100° C, y a continuación con nitrógeno.

5.-

Señalieron 16 gramos de acetato sódico anhidro, calentándose la mezcla a 93° C, y a continuación se roció con 16 gramos de gas de cloro a 93-97° C. La mezcla se descargó en una mezcla de agua y Na SO<sub>4</sub>. Se quitó el disolvente por ebullición y el producto sólido, p-(bifenilil)-2,2,2-tricloroacetofenona, se recuperó. Tiene la siguiente estructura nominal.

10.-



Análisis: Teórico	28,3% Cl
Real	30,1% Cl

15.-

(B) El procedimiento del Ejemplo 2 (C) se repitió con una mezcla del 95% de triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato y el 5% del producto de la parte (A). La velocidad de curación fue de 1,8 segundos.

EJEMPLOS 7

20.-

(A) En un matraz seco a la llama, provisto de agitador, tubo de succión, embudo de inclusión y termómetro, se cargaron sucesivamente 200,1 gramos de AlCl<sub>3</sub> en 150 ml. de CS<sub>2</sub>, 53,3 ml. de cloruro de acetilo y 30 gramos de mesitileno. La mezcla se hizo refluir durante 1 hora y a continuación se descargó en una mezcla de hielo-HCl. Se eliminó el CS<sub>2</sub> al vacío, y el producto, diacetilmesitileno, que funde a 43,5-44,5° C se recristalizó partiendo de éter de petróleo.

25.-

Se agitaron 10,2 gramos de diacetilmesitileno y 474 gramos de una solución de hipoclorito de sodio al 5,25% en agua, a 55° C, durante 7 horas y a continuación a la tempera

30.-

tura ambiente durante un fin de semana. La torta orgánica húmeda se recuperó por decantación y el producto, bis(tricloroacetil)metileno, que funde a 95,0-96,5° C se reconstituyó — partiendo de etanol.

- 5.- (B) Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 (C) — con mezclas de (1) 95% de triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato y el 5% del producto de la parte (A) y (2) 90% de triacrilato de pentaeritritol modificado con isocianato y el 10% del producto de la parte (A). Las velocidades de curación fueron de 1,7 y 1,0 segundos, respectivamente.
- 10.-

#### EJEMPLO 8

- Se preparó una tinta moliendo en un triturador de tres rodillos el 85% de (1) una composición consistente en el 90% de tetraacrilato de pentaeritritol y el 10% de PolyTCAP y (2) el 15% de amarillo de bencidina. La tinta se aplicó a una prensa Miehle para imprimir papel recubierto. El papel impreso se expuso a una distancia de 1-3/4 de pulgada de lámparas ultravioleta (2 lámparas) de 27 pulgada 200 W/pulgada. La tinta se secó para formar una película dura y resistente a una velocidad de la prensa de 350 pies/minuto, y mostró un excelente brillo y resistencia al agua.
- 15.-
- 20.-

#### EJEMPLO 9

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 8, con cada uno de los siguientes sustratos en lugar de papel recubierto: cristal, cartón sulfitado con carga de arcilla, lámina de aluminio sin tratar y película de poliolefin sobre cartón laminado. Los resultados fueron similares.
- 25.-

#### EJEMPLO 10

- Se hizo un laminado de una película de celofán recubierto con polímero y una película de polipropileno orientado.
- 30.-

con una mezcla de los siguientes ingredientes entre otros:  
95 partes de dimetacrilato de trimetilololano y 5 partes de  
poli(tricloroacetil-~~X~~- metilestireno).

5.- El laminado se expuso a una distancia de 2,0 pulgada  
das de una lámpara ultravioleta de 100 W/pulgada. Se consiguió  
una unión hermética en 4,0 segundos.

#### EJEMPLO 11

10.- Se repitió el proceso del ejemplo 10 con cada uno  
de los siguientes sustratos: Celofan recubierto de seran y ce  
lofan recubierto de seran polietileno tratado con superficie  
de descarga corena y celofan recubierto, y dicloruro de polivi  
nilideno polipropileno recubierto y Mylar.

15.- Las laminaciones tuvieron éxito como lo probaron las  
uniones rotas con resistencias de unión mínimas de 300 gramos  
por pulgadas.

#### EJEMPLO 12

20.- Se repitieron los procedimientos de los ejemplos 2 -  
(C), 4(B), 5(B), 6(B) y 7-11, excepto que en lugar de exponer-  
las a la luz ultravioleta, las muestras se pasaron, sobre una  
correa transportadora, por debajo del haz de un acelerador li  
neal de electrones Dynacote de 300.000 V., a una velocidad y  
corriente de haz ajustada para producir un ritmo de dosis  
ción de 0,5 megaradios/segundo.

25.- Estos sistemas produjeron materiales resinosos de de  
diferentes grados de dureza en películas de 0,5 a 20 mils de  
grosor, con superficies viscosas.

#### EJEMPLO 13

30.- Se repitieron los procedimientos de los ejemplos 2(C),  
4(B), 5(B), 6(B), y 7-11 excepto que en lugar de exponerlas a  
la luz ultravioleta, las muestras se expusieron a una combina -

5.- ción de luz ultravioleta y radiación con haz de electrones, - en varias disposiciones; luz ultravioleta, a continuación haz de electrones; haz de electrones, a continuación luz ultravioleta; luz ultravioleta antes y después del haz de electrones; haz de electrones antes y después de la radiación ultravioleta; y haz de electrones y radiación de luz ultravioleta simultáneamente. Los resultados fueron similares.

NOTA

10.- Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

REIVINDICACIONES

15.- 1ª.- Método para obtener nuevos compuestos polihalocilos aromáticos como fotocatalizadores para compuestos monoméricos etilénicamente insaturados, de acuerdo con cuyo procedimiento se produce un compuesto polimérico aromático con una unidad de polihalocilo unida al mismo incluyendo los pasos de -- (a) reacción de un compuesto aromático de partida con un agente acilador; y (b) halogenando el derivado acilo para obtener el compuesto aromático polihalocilo deseado.

20.- 2ª.- Método para obtener nuevos compuestos polihalocilos aromáticos como fotocatalizadores para compuestos monoméricos etilénicamente insaturados, que incluye la reacción de -- un compuesto de partida aromático con un agente acilador polihalogenado.

25.- 3ª.- Método para obtener nuevos compuestos polihalocilos aromáticos como fotocatalizadores para compuestos monoméricos etilénicamente insaturados, según reivindicación 1 ó 2 -- en el que el agente acilador polihalogenado es un haluro polihalocilo, un anhídrido polihalocilo, un anhídrido polihalocilo, o un ácido carboxílico polihalogenado.

30.-

5.-

49.- Método para obtener nuevos compuestos polihaloaromáticos como fotocatalizadores para compuestos monoméricos etilénicamente insaturados, de acuerdo con cuyo procedimiento se prepara una composición fotopolimerizable incluyendo la reacción del producto de reacción según la reivindicación 1 ó 2 con un monómero etilénicamente insaturado.

50.- "MÉTODO PARA OBTENER NUEVOS COMPUESTOS POLIHALOAROMÁTICOS COMO FOTOCATALIZADORES PARA COMPUESTOS MONOMÉRICOS ETILÉNICAMENTE INSATURADOS"

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de VEINTIDOS hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras y dibujos que la ilustran.

Madrid, 30 de junio de 1.975

E. GONZÁLEZ FERRÁS  
P. P.

