



ESPAÑA

(19) ES	(21) 443787	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	23 DIC. 1975	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
17285/74	24-12-74	Suiza
15304/75	26-11-75	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE ACIDO FOSFONICO"		
(71) SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Basilea (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Andreas Schmidt y Dr. Rudolf Kirchmayr		
(73) TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
(74) REPRESENTANTE		
JAIME ISERN CUYAS, Agente Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

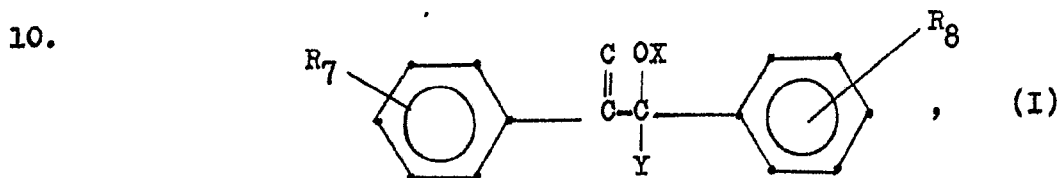
Este invento se refiere a nuevos fosfonatos que son derivados de la benzoína, así como a su empleo como iniciadores para la fotopolimerización de sistemas polimerizables insaturados.

5. Se sabe que los monómeros insaturados, o sus mezclas con polímeros insaturados, pueden ser polimerizados fotoquímicamente en presencia de iniciadores apropiados, como compuestos de carbonilo que contengan un halógeno en posición alfa respecto al grupo carbonílico, mercaptanos, disulfuros aromáticos, compuestos nitrosos, compuestos azoicos, benzoínas y éteres benzoínicos. En la técnica existe sin embargo necesidad de iniciadores que, con buena estabilidad para el almacenamiento en la obscuridad, desencadenen la fotopolimerización más rápidamente y al mismo tiempo proporcionen mayor rendimiento de polímero por unidad de tiempo de lo que es posible con los iniciadores que se han dado a conocer hasta ahora. Mediante la aplicación de tales fotoendurecedores mejorados podrían aprovecharse más económicamente las costosas instalaciones industriales de exposición ultravioleta.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se han descubierto ahora compuestos, descritos a continuación con detalle, que son aptos de manera asombrosamente ventajosa como iniciadores para la fotopolimerización de sistemas polimerizables que contengan compuestos insaturados. Su ventaja radica ante todo en un arranque

más rápido de la fotopolimerización y un rendimiento, alcanzable en virtud de ello, más alto por unidad de tiempo, a la vez que una excelente estabilidad para el almacenamiento en la oscuridad. Otra ventaja radica en que se trata de compuestos líquidos, o respectivamente cristalinos de buena solubilidad, y por tanto fáciles de incorporar.

5.

Los compuestos utilizables según este invento corresponden a la fórmula I



en la que

15.

X significa hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C, hidroxialquilo de 2-3 átomos de C, haloalquilo de 2-3 átomos de C, alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, alquenilo de 3-4 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C, 2-tetrahydrofuranilo, 2-tetrahidropiranilo, 2-(6-metoxi)-tetrahidropiranilo, fenilo o fenilo sustituido o un grupo de fosfonoalquilo de la fórmula  $-(CH_2)_n-P(O)(OR_1)(OR_2)$ ,

20.

25.

Y significa hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C, alquenilo de 3-4 átomos de C, ciclo-

- alquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C, fenilo o fenilo substituído o un grupo de fosfonoalquilo de la fórmula  $-\text{CH}(\text{R}_5)-\text{CH}(\text{R}_6)-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$  o un grupo de fosfonoalcoxilo de la fórmula  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$ ,
5.  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  y  $\text{R}_4$ , independientemente uno de otro, significan alquilo de 1 a 4 átomos de C, haloalquilo de 2-3 átomos de C, alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C o fenilo o fenilo substituído, o bien  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  juntos o  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  juntos significan un radical alquilénico de 2 a 7 átomos de C, ramificado o no,
10.  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C o fenilo,
15.  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de C, halógeno o fenilo y  $\underline{n}$  significa 2 ó 3,
20. con la condición de que uno a lo menos de los radicales X e Y represente un grupo de fosfonoalquilo o fosfonoalcoxilo conforme a la definición y con la condición además de que cuando Y sea un grupo de fosfonoalcoxilo X represente un grupo de fosfonoalquilo.
- 25.

Cuando X, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> o R<sub>8</sub> significan alquilo de 1 a 4 átomos de C, puede tratarse de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario o butilo terciario.

5. Cuando X es hidroxialquilo de 2-3 átomos de C, puede tratarse de hidroxietilo o hidroxipropilo.

10. Cuando X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> significan halogen-  
alquilo con 2-3 átomos de C, pueden ser, por ejemplo, 2-cloroetilo, 2,3-dibromopropilo o 2-bromoetilo. Cuando X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> son alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, puede tratarse, por ejemplo, de 1-metoxietilo, 2-etoxietilo, 1-propoxietilo, 2-isopropoxietilo, 1- o 2-butiloxietilo, 2- o 3-etoxipropilo o 2-hexiloxietilo.

15. Cuando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos constituyen un radical alquilénico ramificado o no ramificado. pueden ser, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno o 2,2-diethyl-1,3-propileno.

20. Cuando X o Y significan alqueno con 3-4 átomos de C, puede tratarse de alilo, metililo o butenilo.

Cuando X, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> significan cicloalquilo con 5 a 7 átomos de C, pueden ser, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo o metilciclohexilo.

25. Cuando X, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> significan aralquilo de 7-8 átomos de C, puede tratarse de bencilo, metilbencilo o feniletilo.

X, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> en el significado de un grupo fenílico sustituido pueden ser, por ejemplo, halo-fenilo, alquilfenilo o alcoxifenilo.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I

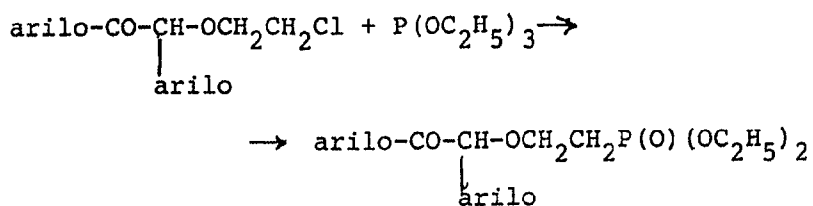
5. en los que
- a) Y es un grupo de fosfonoetilo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$  (en particular aquellos en los que X es alquilo de 1 a 4 átomos de C, haloalquilo de 2-3 átomos de C, alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C o fenilo) y R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son hidrógeno,
10. b) X es un grupo de fosfonoalquilo (y sobre todo aquellos en los que X es un grupo de fosfonoetilo), Y es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C o un grupo de fosfonoetilo y R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son hidrógeno,
15. c) X es un grupo de fosfonoalquilo e Y es un grupo de fosfonoalcoxilo (y en particular aquellos en los que X es un grupo de fosfonoetilo e Y es un grupo de fosfonoetoxilo), mientras que R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son hidrógeno.
20. En cada una de estas subclases se prefieren los compuestos en los que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan un radical alquílico de 1 a 4 átomos de C, un radical alcoxi-etílico de 3 a 6 átomos de C o un radical haloetílico o bien R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos constituyen un radical alquilénico
25. ramificado de 3 a 6 átomos de C.

Ejemplos de fosfonatos de la fórmula I son los compuestos siguientes:

- 1-oxo-2-(2-dimetilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano
5. 1-oxo-2-(2-diisopropilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-dibutilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-di-beta-cloroetilfosfonoetiloxi)-1,2-difenil-  
etano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-1,2,2-trifeniletano
10. 1-oxo-2-(2-dimetilfosfonoetoxi)-2-metil-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-2-metil-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-2-etil-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-2-(2-dietilfosfonoetil)-  
-1,2-difeniletano
15. 1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-1-(4-clorofenil)-2-fenil-  
etano  
1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetoxi)-1,2-di-(4-clorofenil)-  
-2-fenil-etano  
1-oxo-2-(3-dietilfosfonopropoxi)-1,2-difeniletano
20. 1-oxo-2-(3-dietilfosfonopropoxi)-1,2-di-(4-metil-  
fenil)-etano  
1-oxo-2-(3-dietilfosfonopropoxi)-1,2-di-(4-metoxi-  
fenil)-etano  
1-oxo-2-metoxi-2-(2-dimetilfosfonoetil)-1,2-difeniletano
25. 1-oxo-2-metoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-etoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-isopropoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano

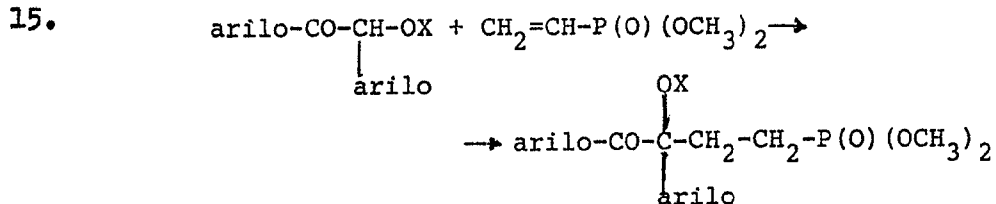
- 1-oxo-2-butoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-cloroetoxi)-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-metoxi-2-(2-diisopropilfosfonoetil)-1,2-difeniletano
- 5.
- 1-oxo-2-metoxi-2-(2-dibutilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-metoxi-2-(2-difenilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-metoxi-2-(2-di-beta-cloroetil-fosfonoetil)-1,2-difeniletano
- 10.
- 1-oxo-2-(1-metoxietoxi)-2-(2-dimetilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(1-butiloxietoxi)-2-(2-dimetilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2-(2-tetrahidrofuril)-2-(2-di-beta-metoxietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano
- 15.
- 1-oxo-2-(2-tetrahidropiranyl)-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2,2-di-(2-dimetilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2,2-di-(2-dietilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano
- 20.
- 1-oxo-2,2-di-(2-dibutilfosfonoetoxi)-1,2-difeniletano  
1-oxo-2,2-di-(3-dietilfosfonopropiloxi)-1,2-difeniletano.

25. La síntesis de los fosfonatos de este invento puede efectuarse de diversas maneras. Así, por ejemplo, pueden obtenerse compuestos de la fórmula I en los que X es un radical de fosfonoalquilo a partir de éteres haloalquílicos de benzoína o de alfa-alquilbenzoínas, por reacción con fosfitos de trialquilo, como se demuestra verbigracia en la ecuación reaccional siguiente:



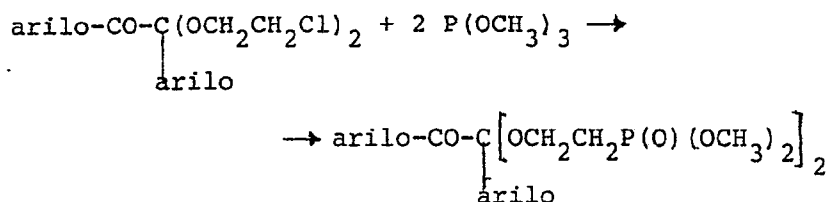
5. En lugar de los fosfitos de trialquilo pueden emplearse también los compuestos alcalinos de fosfitos de dialquilo.

10. Los compuestos de la fórmula I en los que Y es un radical de fosfonoalquilo pueden sintetizarse por adición de ésteres de ácidos fosfónicos insaturados, especialmente de ácido vinilfosfónico, a éter benzóico en presencia de catalizadores alcalinos, como se ilustra en ese ejemplo:



20. Cuando aquí X es un radical de fosfonoalquilo, se obtienen difosfonatos.

25. Los compuestos de la fórmula I en los que X es un radical de fosfonoalquilo e Y es un radical de fosfonoalcoxilo pueden sintetizarse, por ejemplo, a partir de 1,1-di-(haloalquil)-acetales del bencilo, por reacción con fosfitos. Esto se demuestra en el ejemplo siguiente:



5. Los fosfonatos de este invento pueden usarse como iniciadores para la fotopolimerización de sistemas polimerizables que contengan compuestos insaturados. Sistemas de esta índole son, por ejemplo, los monómeros insaturados como el éster metílico, etílico, n-butílico, terciobutílico, isooctílico o hidroxietílico de ácido acrílico, los ésteres alquílicos de ácido metacrílico, como el metacrilato de metilo o de etilo, los di-meta)-
10. -acrilatos de dioles alifáticos o polioles alifáticos, el tris-acrilato de trimetilolpropano, el tetraacrilato de pentaeritrita, el tris-acrilato de pentaeritrita, el
15. acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, la acrilamida, la metacrilamida, las acrilamidas N,N-disubstituídas y las metacrilamidas N,N-disubstituídas, el acetato de vinilo, el acrilato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster
20. divinílico de ácido succínico, el éter isobutilvinílico, el éter butandiol-1,4-divinílico, el estireno, los alquilestirenos, los haloestirenos, los divinilbencenos, la vinilnaftalina, la N-vinilpirrolidona, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el ftalato de dialilo, el maleato de dialilo, el isocianurato de trialilo, el
25. fosfato de trialilo, el éster dialílico de etilenglicol, el éter tetraalílico de pentaeritrita y las mezclas de tales monómeros.

- Sistemas fotopolimerizables son además los oligómeros o polímeros insaturados y sus mezclas con monómeros insaturados. A ellos pertenecen sobre todo las mezclas de poliésteres insaturados con monómeros insaturados. Por poliésteres insaturados deben entenderse por ejemplo los productos de policondensación a base de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, o sus derivados, con polioles. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados o 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 incluirse, para afinar el grado de saturación, 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-endometileno-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico, así como los anhídridos de estos ácidos dicarboxílicos.
- 5.
- 10.
- 15.
20.                   En calidad de polioles se emplean para la síntesis 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.
25.                   Otras modificaciones de las resinas de poliéster insaturadas son posible por inclusión de ácidos monocarboxílicos o monoalcoholes.

Estos poliésteres insaturados se emplean de ordinario en mezcla con monómeros insaturados que contienen grupos alílicos o vinílicos, preferentemente con estireno. Las mezclas de este tipo se pueden fotopolimerizar de manera ventajosa, convirtiéndolas en masas de moldeo o de recubrimiento, después de la adición de fosfonatos de la fórmula I.

5.

Masas de moldeo que pueden fotopolimerizarse con compuestos de la fórmula I son, por ejemplo, las masas de moldeo llamadas "de secado al aire". Son éstas poliésteres insaturados que además de radicales de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados contienen también radicales de éteres beta,gamma-insaturados.

10.

Masas de recubrimiento que pueden fotopolimerizarse con compuestos de la fórmula I son, por ejemplo, los revestimientos de laca hechos de monómeros insaturados y polímeros insaturados. Estas lacas pueden fotopolimerizarse también por el procedimiento llamado "de fondo activo". En éste la masa de recubrimiento se aplica con el fotoiniciador a una capa que contiene peróxido, aplicada previamente al fondo, y a continuación se fotopolimeriza.

15.

20.

25.

Los compuestos o las mezclas fotopolimerizables pueden estabilizarse por adición de los inhibidores térmicos usuales en la preparación de masas sensibles a la luz. Como ejemplo de ellos cabe citar la hidroquinona, la p-quinona, el p-metoxifenol, la beta-naftilamina, el

beta-nafteno y los fenoles. Además, los compuestos fotopolimerizables o las mezclas respectivas pueden contener agentes transmisores de cadena, como la trietanolamina o el ciclohexeno.

5. Para excluir la acción inhibidora del oxígeno del aire es ventajoso añadir a las masas de recubrimiento con los fotoiniciadores parafinas, ceras o materias ceras. Estas sobrenadan al principio de la fotopolimerización y atajan así la acción inhibidora del oxígeno atmosférico.
10. Otra posibilidad de atajar la acción inhibidora del oxígeno del aire consiste en actuar bajo gas inerte o en añadir a la resina de poliéster materias de relleno impermeables a la radiación ultravioleta, como, por ejemplo, determinados silicatos. Las formulaciones así rellenas se endurecen rápidamente bajo los rayos ultravioleta, aun en presencia de aire, porque la cantidad de aglomerante está reducida en la superficie.
15. También la introducción de grupos autooxidables en la resina que se ha de endurecer puede excluir la acción inhibidora del oxígeno del aire. Dicha introducción puede efectuarse, por ejemplo, mediante copolimerización con ciertos compuestos alílicos.
20. A las masas de moldeo y de recubrimiento pueden añadirse asimismo pequeñas cantidades de absorbentes usuales de los rayos ultravioleta, sin que ello merme gran cosa la reactividad de los fotosensibilizadores. También pueden formularse las masas de moldeo y
- 25.

de recubrimiento con pequeñas cantidades de materias usuales de soporte y de relleno, como fibras de vidrio, fibras sintéticas, ácido silícico y talco, lo mismo que los agentes llamados "tixotropantes".

5. Los fosfonatos de este invento son además utilizables para la preparación de elementos fotopolimerizables de los que, después de la exposición y por lavado de arrastre, se preparan moldes de relieve para fines de impresión. A título de polímeros insaturados
10. en las capas fotopolimerizables para la preparación de moldes de relieve para fines de impresión son aptas especialmente las poliamidas sintéticas lineales. Monómeros insaturados fotopolimerizables que se usan en dichos polímeros para las capas sensibles a la luz
15. destinadas a la preparación de moldes de relieve son preferentemente los que contienen por lo menos dos enlaces dobles olefínicos polimerizables y, junto a los enlaces dobles, todavía grupos amídicos, como, por ejemplo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida y asimismo bis-acril- o bis-metacril-amidas de
20. diaminas.

- Otro uso de los compuestos de la fórmula I como fotoendurecedores radica en el secamiento, por radiación ultravioleta, de colores de impresión que contengan como aglomerante monómeros insaturados y polímeros insaturados. A base de aglomerantes con enlaces dobles conjugados, por ejemplo, pueden prepararse colores de impre-
- 25.

sión que bajo la acción de los rayos ultravioleta se secan en breve tiempo.

- Ejemplos de tales aglomerantes son los aceites de konjuen naturales o sintéticos, las resinas de poliéster insaturadas o los acrilatos o metacrilatos polifuncionales. Como aditamentos suelen contener dichos aglomerantes para colores de impresión agentes transmisores de cadena, como la trietanolamina o el ciclohexeno, o estabilizadores como la dietilhidroxilamina. Para tales
5. aglomerantes de colores de impresión los fosfonatos de este invento son iniciadores muy apropiados del endurecimiento fotoquímico.
- 10.

- Los compuestos de la fórmula I se incluyen convenientemente, para los campos de aplicación que se han indicado, en cantidades de 0,1 a 20 % en peso, y preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, y pueden ser incluidos solos o mezclados entre sí.
- 15.

- La adición de los iniciadores a los sistemas fotopolimerizables se realiza en general por simple remoción, ya que la mayoría de estos sistemas son líquidos. Casi siempre se llega a una solución de los fotoendurecedores de este invento, con lo cual se asegura su distribución homogénea, así como la transparencia de los polimerizados.
- 20.

- La polimerización de los sistemas así sensibilizados se realiza por los métodos conocidos de la fotopolimerización mediante irradiación con luz rica en
- 25.

rayos de onda corta. Como fuentes de luz para la irradiación de los substratos que contienen los fotoiniciadores de la fórmula I son aptos los irradiadores de mercurio de presión mediana, alta y baja, así como los tubos fluorescentes superactínicos cuyos máximos de emisión se hallan en el intervalo de 300 a 400 milimicras.

5. En los ejemplos que siguen se describen con más detalle la preparación y el empleo según este invento de los fosfonatos de la fórmula I. En ellos, las partes significan partes en peso y la temperatura está expresada en grados centígrados.

Ejemplo 1

15. Se disuelven en 100 cc de sulfóxido de dimetilo 16,4 g (0,1 mol) de éter metílico de benzofina. Mientras se hace pasar nitrógeno, se instilan 3 cc de lejía 4 N de sosa cáustica. A continuación se instilan en el curso de 10 minutos 18,0 g (0,11 moles) de fosfonato de dietilvinilo. Se sigue agitando a la temperatura del ambiente y bajo nitrógeno durante 16 horas todavía y luego se neutraliza con ácido clorhídrico 2 N. Después de evaporación completa bajo presión reducida, se toma en tolueno el residuo oleoso, se le lava dos veces con agua y se le vuelve a evaporar por completo en el evaporador giratorio. El 1-oxo-2-(2-dietilfosfonoetil)-2-metoxi-1,2-difeniletano así obtenido es un aceite

amarillento ligeramente viscoso, que cristaliza con el reposo. (Punto de fusión: 60-62°). (Iniciador n° 1).

Ejemplo 2

5. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el éter metílico de benzoína por la cantidad equivalente de éter isopropílico de benzoína, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene el 1-oxo-2-isopropoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano, de  $n_D^{20} = 1,5318$ . (Iniciador n° 2).

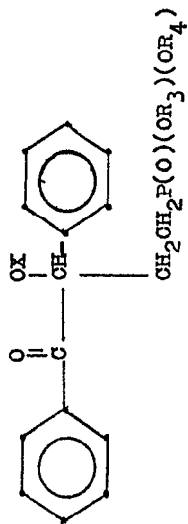
10.

Ejemplo 3

15. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el éter metílico de benzoína por la cantidad equivalente de éter etílico de benzoína, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene el 1-oxo-2-etoxi-2-(2-dietilfosfonoetil)-1,2-difeniletano, que funde a 75°. (Iniciador n° 3).

Ejemplo 4

20. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el éter metílico de benzoína por la cantidad equivalente de otro éter benzoinico de la fórmula  $C_6H_5-CO-CH(OX)-C_6H_5$  y se le hace reaccionar con un fosfonato de vinilo de la fórmula  $CH_2=CH-P(O)(OR_3)(OR_4)$ , procediendo en lo demás de la misma manera que antes se obtienen los compuestos reseñados en la tabla que sigue, que tienen la fórmula
- 25.



Indicador No	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Punto fusión	Análisis elemental		
					C	H	F
					Calc. Hall.	Calc. Hall.	Calc. Hall.
4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-			7,13 7,1
5		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121e			
6		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		65,23	65,39	7,18 7,33
7	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		62,98	63,20	6,40 6,60
8	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		208e	65,68	65,29	6,72 6,80
9	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		61,32	61,30	6,93 7,1
10	-CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		62,06	62,4	7,16 7,2
11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>				6,94 7,3
12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl				6,67 6,5
13	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				6,54 6,27
14	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>				7,94 7,52
15	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		62,75	63,2	6,53 7,1
16	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				6,47 6,4
17	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		63,82	64,3	6,85 6,8
							8,23 7,8

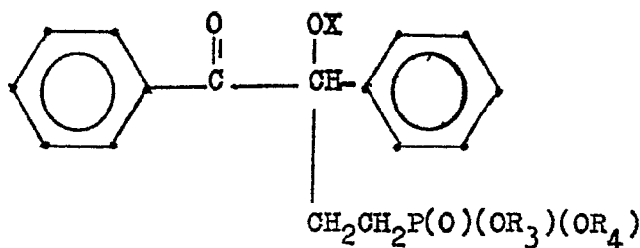
5.

10.

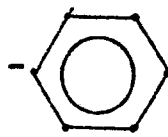
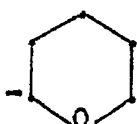
15.

20.

25.



5.

Inicia- dor Nº	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Punto fusión
4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
5		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121°
6		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
7	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
8	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		208°
9	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
10	-CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	
13	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
14	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
15	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
16	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
17	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

10.

15.

20.

25.

Punto fusión	Análisis elemental					
	C		H		F	
	Calc.	Hall.	Calc.	Hall.	Calc.	Hall.
-					7,13	7,1
121º						
	65,23	65,39	7,18	7,33	6,72	6,3
	62,98	63,20	6,40	6,60	8,55	8,2
208º	65,68	65,29	6,72	6,80	7,71	7,7
	61,32	61,30	6,93	7,1	6,87	6,7
					6,94	7,3
	62,06	62,4	7,16	7,2	6,67	6,5
					6,54	6,27
					7,94	7,52
					6,53	7,1
	62,75	63,2	7,37	7,4	6,47	6,4
					6,85	6,8
	63,82	64,3	6,70	6,9	8,23	7,8

Ejemplo 5

Se agitan a 175° C durante 4 horas 27,5 g (0,1 mol) de éter 2-cloroetil-benzoínico y 37,5 g (0,15 moles) de fosfito de tributilo, con lo que se destila cloruro de butilo (punto de ebullición: 78° C). Aplicando vacío de chorro de agua y a continuación alto vacío (0,01 Torr) se destila el fosfito de tributilo sobrante. El residuo se purifica en una columna de gel de sílice, con tolueno : metanol = 9 : 9 como eluente. R<sub>f</sub> = 0,35.

10. Se obtiene así el éter (2-dibutil-fosfonoetil)-benzoínico, en forma de aceite amarillento de la composición elemental siguiente:

C <sub>cal</sub> : 66,65 %	H <sub>cal</sub> : 7,69 %	P <sub>cal</sub> : 7,16 %
C <sub>hall</sub> : 66,4 %	H <sub>hall</sub> : 7,8 %	P <sub>hall</sub> : 6,9 %

15. (Iniciador n° 18).

Ejemplo 6

Si en el Ejemplo 8 se reemplaza el fosfito de tributilo por la cantidad equivalente de fosfito de trietilo y se calienta solamente a 160° C, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene el éter (2-dietilfosfonoetil)-benzoínico, en forma de un aceite amarillento de la composición elemental siguiente:

C <sub>cal</sub> : 63,82 %	H <sub>cal</sub> : 6,70 %	P <sub>cal</sub> : 8,23 %
C <sub>hall</sub> : 64,05 %	H <sub>hall</sub> : 7,02 %	P <sub>hall</sub> : 8,16 %

25. (Iniciador n° 19).

Ejemplo 7

- Agitando, se calientan conjuntamente a 160° durante 16 horas 70,6 g (0,2 moles) de bencil-di-(2-cloroetil)-cetal y 99,6 g (0,6 moles) de fosfito de trietilo. A continuación se separa por destilación bajo presión reducida el fosfito de trietilo sobrante y se purifica el residuo en una columna de gel de sílice con tolueno : metanol = 9 : 1 como eluente. Se obtienen así dos fracciones. La fracción 1 se compone de bencil-(2-dietilfosfonoetil)-(2-cloroetil)-cetal en forma de aceite amarillento, de la composición elemental siguiente:

Cl<sub>cal</sub>: 7,79 %    P<sub>cal</sub>: 6,81 %

Cl<sub>hall</sub>: 7,71 %    P<sub>hall</sub>: 6,85 %

(Iniciador n° 20).

- La fracción 2 se compone de bencil-bis-(2-dietilfosfonoetil)-cetal, asimismo un aceite amarillento, de la composición elemental siguiente:

C<sub>cal</sub>: 56,11 %    H<sub>cal</sub>: 6,88 %    P<sub>cal</sub>: 11,13 %

C<sub>hall</sub>: 56,50 %    H<sub>hall</sub>: 6,97 %    P<sub>hall</sub>: 11,05 %

- (Iniciador n° 21).

Ejemplo 8

- Se disuelven en 10,0 g de éster metílico de ácido acrílico, recién destilado, 0,1 g de diversos foto-iniciadores conocidos y otros conformes al invento. Se expone esta solución en un baño de María termoestabilizado

- a 25° C, en un tubo de vidrio de cuarzo de 1,5 cm de diámetro, con un soplete de alta presión de vapor de mercurio. La lámpara se halla a 10 cm de distancia del tubo de cuarzo. Antes de la exposición se hace pasar
5. durante 1 minuto nitrógeno por la solución del iniciador y también durante la exposición se prosigue el paso de nitrógeno. La polimerización del monómero que se inicia durante la exposición se da a conocer por un ascenso de temperatura de la solución irradiada. El tiempo de
10. exposición hasta que asciende la temperatura en la solución se anota como tiempo de arranque. El tiempo de exposición es de 20 segundos. Inmediatamente después de la exposición, se enfría la solución expuesta, para evitar una polimerización térmica. La solución en el
15. monómero del polimerizado formado se lava con pequeñas cantidades de acetato de etilo en un matraz redondo y a continuación se separan por destilación en un evaporador giratorio el disolvente y la porción monomérica no polimerizada. El residuo polimérico se seca a 50-60° en
20. el secador de vacío y luego se pesa.

En la tabla que sigue se exponen las cantidades de éter metílico de ácido poliacrílico obtenidas con diversos iniciadores en el orden de ensayo que se ha descrito antes.

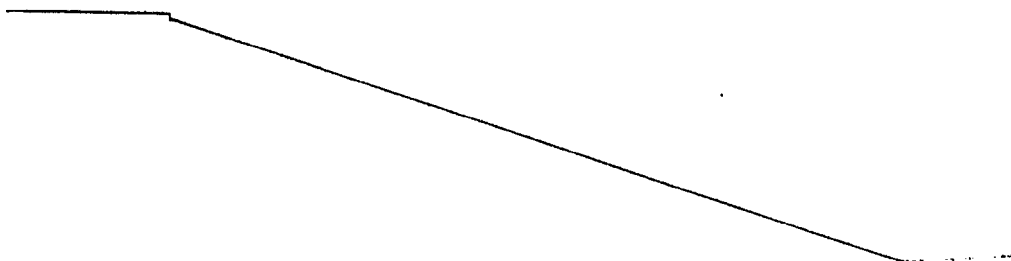


Tabla A

	% en peso de iniciador	Tiempo de arranque en segundos	Cantidad, en % en peso, de éster metílico de ácido poli-acrílico formado
5	1 % de benzoína	5	6,5
	1 % de éter benzoinisopropílico	4	7,7
	1 % de iniciador nº 1	3	12
	1 % " " nº 2	6	5
	1 % " " nº 3	8	6
10	1 % " " nº 4	4	10
	1 % " " nº 5	9	4
	1 % " " nº 6	4	8
	1 % " " nº 7	5	6
	1 % " " nº 8	6	8
15.	1 % " " nº 9	5	8
	1 % " " nº 10	5	9
	1 % " " nº 11	11	5
	1 % " " nº 12	6	8
	1 % " " nº 13	3	5,6
20.	1% " " nº 14	13	3
	1 % " " nº 15	14	3
	1 % " " nº 18	14	5
	1 % " " nº 19	5	9
	1 % " " nº 20	3	10
25.	1 % " " nº 21	4	10

Sin fotoiniciador la cantidad de polimerización es inferior a 0,1 %.

5. De las cifras expuestas en la Tabla A resulta evidente que, comparados con los fotoiniciadores conocidos, las fotoiniciadores según este invento desencadenan la polimerización más rápidamente y dan rendimientos más altos de polímero.

Ejemplo 9

10. Se incorporan a resina de poliéster insaturada 0,2 partes en peso de fotoiniciadores conocidos y de fotoiniciadores según el invento, empleando la formulación siguiente:

15. 10,0 partes de resina de poliéster insaturada (poliéster a base de maleinato, con un contenido de estireno de 35 %),  
0,2 partes de fotoiniciador y  
0,1 parte de una solución al 10 % de parafina en tolueno.

20. Se agita esta mezcla hasta disolución completa y a continuación se la extiende sobre placas de vidrio con un extendedor de película (500 micras). Se exponen las películas con una lámpara fluorescente de gran proporción de rayos ultravioleta, a 5 cm de distancia. Después de un período de exposición de 20 minutos, se determina la dureza de las películas con un aparato de péndulo (dureza pendular
- 25.

según König). Los resultados de esta serie de ensayos se exponen en la tabla que sigue.

Tabla B

Iniciador	Dureza pendular (según König) después de un período de exposición de 20 minutos
Benzofina	55
Iniciador n° 1	70

Ejemplo 10

10. Se incorporan a trisacrilato de trismetilolpropano 0,2 partes de fotoiniciadores conocidos y de fotoiniciadores según el invento, empleando la formulación siguiente:

15. 10,0 partes de trisacrilato de trismetilolpropano,  
0,2 partes de fotoiniciador y  
0,1 parte de una solución al 10 % de parafina en tolueno.

20. Se agita esta mezcla hasta la disolución completa y a continuación se la extiende sobre placas de vidrio con un extensor de película (200 micras). Se exponen las placas con un tubo fluorescente de gran proporción de rayos ultravioleta, a 5 cm de distancia.

Después de un período de exposición de 5 minutos, se determina la dureza de las películas con un aparato pendular (dureza pendular según König). Los resultados de esta serie de ensayos se exponen en la tabla que sigue.

5.

Tabla C

10.

Iniciador	Dureza pendular (según König) después de un período de exposición de 5 minutos
Eter benzoinisopropílico	63
Iniciador n° 1	65

15.

Sin adición de iniciador, la película de acrilato se mantiene líquida después de 5 minutos de exposición.

Ejemplo 11

20.

Se prepara a 25° una solución al 2 % de fotoiniciadores conocidos y de fotoiniciadores según el invento en resina de poliéster insaturada (poliéster a base de maleinato, con un contenido de estireno de 35 %), se guarda la solución a 60° C en la obscuridad y se la examina cada día, determinando el número de días que

transcurren hasta que la solución se solidifica. Para comparación, se ensaya al mismo tiempo resina de poliéster sin aditivo.

5. Los resultados de esta serie de ensayos se exponen en la tabla que sigue.

Tabla D

Fotoiniciador	Días hasta la solidificación
10. Resina de poliéster sin aditivo	18
Benzoina	1
Eter benzoinisopropílico	11-12
Iniciador n° 1	19-20

=.=

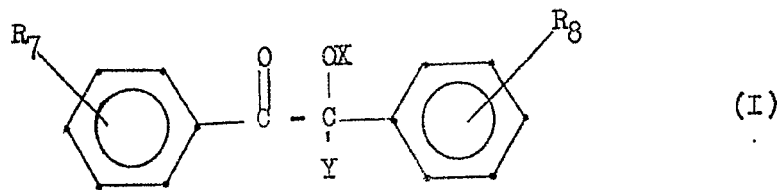
15.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suiza n.ºs. 17285/74 del 24.12.74 y 15304/75 del 26.11.75.

20.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfónico, de la fórmula general (I)



5. en la que

X significa hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C, hidroxialquilo de 2-3 átomos de C, haloalquilo de 2-3 átomos de C, alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, alqueniilo de 3-4 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C, 2-tetrahydrofuranilo, 2-tetrahidropirranilo, 2-(6-metoxi)-tetrahidropirranilo, fenilo o fenilo sustituido o un grupo de fosfonoalquilo de la fórmula  $-(CH_2)_n-P(O)(OR_1)(OR_2)$ ,

15. Y significa un grupo de fosfonoalquilo de la fórmula  $-CH(R_5)-CH(R_6)-P(O)(OR_3)(OR_4)$ ,

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$ ,

20. independientemente uno de otro, significan alquilo de 1 a 4 átomos de C, haloalquilo de 2-3 átomos de C, alcoxialquilo de 3 a 8 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C, fenilo o fenilo sustituido, o bien

25.  $R_1$  y  $R_2$  juntos o  $R_3$  y  $R_4$  juntos significan un radical alquilico de 2 a 7 átomos de C, ramificado o no,

$R_5$  y  $R_6$ , independientemente uno de otro, significan

hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C o fenilo,

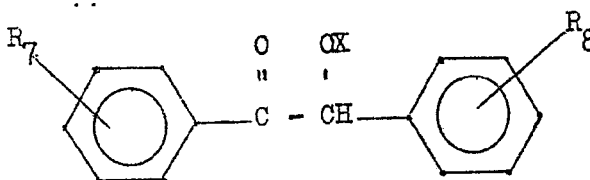
R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de C, halógeno o fenilo y

5.

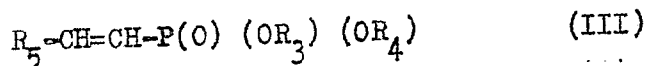
n significa 2 o 3,

caracterizado por hacerse reaccionar un éter benzoinico de la fórmula II

10.



con un éster de ácido fosfónico insaturado de la fórmula III



15.

en presencia de catalizadores alcalinos, en cuyas fórmulas los substituyentes tienen el mismo significado antes expuesto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en que cuando:

20.

X es un grupo de fosfonoalquilo de la fórmula  $-(CH_2)_n-P(O)(OR_1)(OR_2)$ , según se define en la reivindicación 1, e

25.

Y alternativamente significa hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de C, alqueno de 3-4 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de C, aralquilo de 7-8 átomos de C, fenilo o fenilo substituido o un grupo de fosfonoalquilo de

la fórmula  $-\text{CH}(\text{R}_5)-\text{CH}(\text{R}_6)-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$   
 o un grupo de fosfonoalcoxilo de la fórmula  
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$ ,

mientras que el resto de substituyentes tienen el mismo

5. significado asignado en la reivindicación 1, se hace reaccionar en una segunda etapa, un compuesto de la fórmula I en el que X representa un radical haloalquílico  $-(\text{CH}_2)_n-\text{Hal}$  (donde "Hal" puede significar cloro o bromo) con un fosfito de trialquilo de la fórmula  $(\text{R}_1\text{O})\text{P}(\text{OR}_2)_2$  o con un compuesto alcalino de un fosfito de dialquilo de la fórmula  $\text{HP}(\text{O})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)$ .
- 10.

3. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfónico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 DIC. 1971  
 p. a.

JAIMESERN CUYAS  
 P. P.  
