

446641

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	
(22)	- 7 ABR. 1976	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 1 25 14 680.9	(32) FECHA 4.4.75	(33) PAIS Alemania
---	----------------------	-----------------------

(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; C08L; C08K	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	---------------------------------------

(70) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BENZOL-TERC.-BIFILETEROS.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Hans-Joachim Traenckner
Hans-Georg Heine y
Hans Rudolph.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

POOR
QUALITY

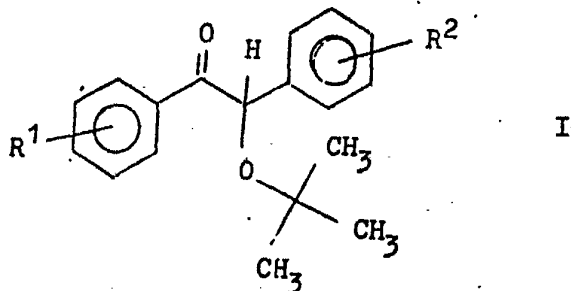
La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de benzoín-terc.butiléteres así como a su empleo como iniciadores para el endurecimiento por rayos ultravioleta de resinas de poliéster insaturadas.

5 Los éteres benzoínicos de los alcoholes primarios y secundarios ya se emplean como iniciadores para la polimerización inducida por luz ultravioleta de, por ejemplo, monómeros de vinilo y resinas de poliéster insaturadas (véase, por ejemplo, las patentes US 2.367.661, 2.367.670 así como
10 2.722.512).

Los benzoinalquiléteres se pueden obtener por reacción de benzoína con alcoholes en presencia de hidrógeno clorado (Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2412 (1894); J. chem. Soc. 91, 1384 (1907) así como 93, 950 (1908). De esta manera
15 se obtienen, por ejemplo, los benzoínmetiléteres y -etiléteres. Además se conoce la obtención (J. chem. Soc. 77, 729 (1900) de los benzoinalquiléteres por alquilación de benzoína con ioduros alquílicos y óxido de plata. Así, la alquilación de la benzoína con ioduro isopropílico/óxido de plata
20 suministra el benzoínisopropiléter. Este compuesto y los benzoínéteres de alcoholes secundarios en general se pueden obtener también según la publicación alemana DOS 1.904.740 de benzoína y de los correspondientes alcoholes secundarios en rendimientos mejores.

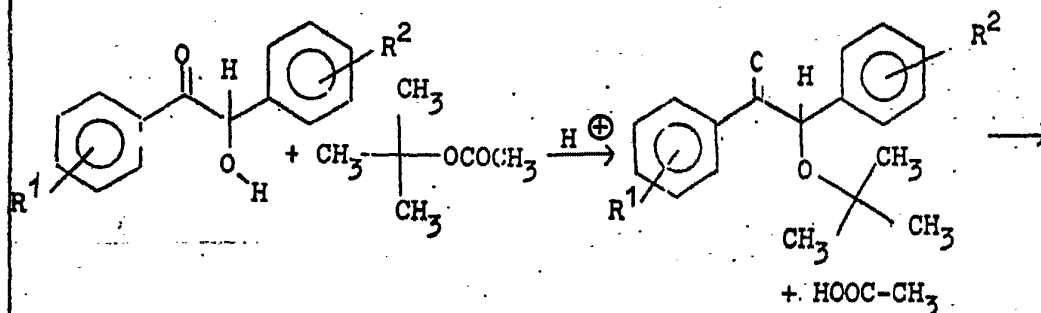
25 Un procedimiento adecuado para la obtención del benzoín-terc.butiléter no se ha descrito, por el contrario, en la literatura. Los ensayos de obtener este compuesto según el procedimiento utilizable en forma general según arriba indicado, es decir, por reacción de benzoína con terc.butanol e hidrógeno clorado no han dado resultado.
30

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de benzoín-terc.butiléteres de fórmula general I



5 donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, fenilo, alcoxicarbonilo, un resto C_1-C_6 -alquilo o alcoxi, que se caracteriza porque la correspondiente benzoína, en caso dado en presencia de disolventes apróticos, se hace reaccionar con ésteres terc.butílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, ácidos dicarboxílicos o del ácido carbónico con terc.butiléteres o isobutileno en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas entre 10 y 120°C, preferentemente entre 20 y 60°C.

15 Los benzoín-terc.butiléteres se forman, al emplear, por ejemplo, terc.butilacetato, probablemente según la siguiente ecuación:



Los restos R₁ y R₂ pueden ser, por ejemplo, halógeno, tal como flúor, cloro y bromo, siendo preferentemente cloro. Como restos alquilo y alcoxi inferiores entran en consideración aquéllos con hasta 6, especialmente con hasta 3 átomos de carbono; como ejemplos sean mencionados: los restos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.butilo, terc.butilo, n-amilo, n-hexilo así como los demás restos pentilo y hexilo isómeros.

Los restos alcoxi corresponden en su alcance de importancia a los restos alquilo. Preferentemente sean mencionados los restos metoxi y etoxi.

Los catalizadores ácidos pueden ser todos los ácidos Lewis, en especial los ácidos protónicos inorgánicos y orgánicos fuertes, los ácidos sulfónicos orgánicos y los intercambiadores de iones ácidos. Como ácidos Lewis son adecuados el trifluoruro de boro y sus productos de adición con éteres cíclicos y de cadena abierta, cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, cloruro de cinc, tetracloruro de estaño y cloruro de hierro-III. Con preferencia sean mencionados: trifluoruro de boro, trifluoruro de boro/dietileterato, trifluoruro de boro/di-n-butileterato así como trifluoruro de boro/tetrahidrofurano.

Como ácidos inorgánicos entran, por ejemplo, en

consideración: ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido fosfórico, bisulfato potásico y como ácido orgánico el ácido trifluoracético. Tienen preferencia el ácido sulfúrico y el ácido perclórico.

5 Como ácidos sulfónicos orgánicos son adecuados el ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido naftalindisulfónico-(2,5). Como intercambiadores de iones ácidos sean mencionados, por ejemplo, los poliestirenos reticulados y sulfonados (por ejemplo, LEWATIT[®] de Bayer AG).

10 Compuestos de partida preferentes para la obtención de los benzoin-terc.butiléteres de fórmula I son la benzoína, 4,4'-dimetilbenzoína, 4-metilbenzoína, 4,4'-dietilbenzoína.

15 El segundo reactante es, en principio, un agente de alquilación, que introduzca grupos terc.butílicos en la benzoína o bien en el derivado benzoínico. En especial son adecuados:

I) El éster terc.butílico de ácidos orgánicos

20 Los ácidos en que se basan pueden ser ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 0 - 20$) tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido n-caprónico, ácido n-valeriánico, ácido n-caprílico, ácido estearínico o ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, tales como, por ejemplo, el ácido isobutírico, ácido isovaleriánico, los ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo, de fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ ($m = 0 - 20$) tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido aceláico, ácido subérico, ácido malónico, o los ácidos dicarboxílicos alifáticos ramificados,

25

30

tales como, por ejemplo, el ácido metilmalónico, ácido metilsuccínico, ácido α -metiladípico, los ácidos carboxílicos aralifáticos (tales como ácido fenilacético, ácido β -fenilpropiónico, ácido γ -fenilbutírico) y los ácidos carboxílicos aromáticos (tales como el ácido benzóico, ácido p-tolúílico, ácido p-clorobenzóico, ácido naftalín-1-(o bien -2-)carboxílico).

- 2) Los terc.butiléteres, tales como metil-, etil- o isopropil-terc.butiléter, di-terc.butiléter.
- 3) Isobutileno.

Como disolventes apróticos se pueden emplear los mismos ésteres de terc.butilo o, por ejemplo, hidrocarburos, ésteres, cetonas, éteres, o hidrocarburos clorados. Las reacciones con isobutileno se efectúan ventajosamente en aquellos disolventes que no sean alquilados fácilmente bajo las condiciones de reacción, tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno o acetato de etilo.

Por lo general, se efectúa el procedimiento a presión normal. Sin embargo, también es posible y, por ejemplo, en el caso de emplear isobutileno como reactante, puede ser ventajoso el trabajar a presión más elevada. Aquí se puede ajustar la presión mediante la correspondiente adición de isobutileno al producto de reacción.

La reacción se puede realizar a temperaturas entre 10 y 120°C, dependiendo el margen más favorable de los componentes de reacción empleados. Preferentemente se trabaja a 20 hasta 60°C. Los tiempos de reacción necesarios se encuentran, por lo general, entre 2 y 6) horas, y dependen, naturalmente, de la temperatura de reacción, de la clase y

de la concentración de los reactantes. El agente de alquilación se emplea preferentemente en exceso, ya que frecuentemente sirve, al mismo tiempo, como disolvente. Si la reacción se efectúa con terc.butilésteres como agente de alquilación, éste se puede reciclar en circuito. La concentración de los catalizadores ácidos es bastante variable. Por lo general, se emplean 0,1 - 10 % en peso del catalizador ácido, referido a la totalidad de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción, que, por lo general, además del producto de reacción contiene restos de materiales de partida sin reaccionar así como del catalizador ácido, se puede elaborar en la forma usual. Ha demostrado ser conveniente neutralizar el ácido, por ejemplo, mediante adición de bicarbonato sódico, sosa o lejía alcalina, retirar la fase orgánica y aislar el benzoínéter en bruto resultante según métodos usuales, por ejemplo, por destilación o cristalización y purificarle. En caso dado, se puede destilar también bajo presión más reducida; se cristaliza con especial ventaja en alcoholes alifáticos inferiores, a veces bajo adición de agua. La solución del producto de reacción se puede clarificar en caso dado, antes de la cristalización, con ayuda de agentes clarificadores y absorbentes usuales, tales como carbón activo, tierra de infusorios, etc., pudiéndose emplear agentes de filtración usuales. En "Farben und Lack", 79, 1153 (1973) se indica que un producto allí denominado como benzoín-terc.butiléter del punto de fusión 27,5 - 28°C tiene una reactividad demasiado reducida para el endurecimiento por rayos ultravioletas de resinas de poliéster insaturadas. El benzoín-terc.butiléter obtenido según la presente invención tiene, por el contrario, un

punto de fusión de 107 - 108^oC y tiene una buena reactividad para el endurecimiento por rayos ultravioleta de tales resinas de poliéster.

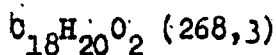
5 El objeto de la invención es, por lo tanto, también el empleo de los benzoín-terc.butiléteres de fórmula I, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, como fotoiniciadores para el endurecimiento por ultravioleta de resinas de poliéster insaturadas, (véase publicación alemana DOS 1.694.149). Todos los benzoín-terc.butiléteres
10 obtenidos según la presente invención muestran una excelente solubilidad y estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad en resinas de poliéster insaturadas, una buena reactividad para el endurecimiento bajo luz ultravioleta.

Ejemplo 1

15 Una suspensión de 53,0 g (0,25 moles) de benzoína en 2960 cc de acetato terc.butilico se mezcla a 20 - 25^oC con 12,8 g de ácido sulfúrico concentrado y a esta temperatura se agita hasta que la benzoína esté ampliamente reaccionada (65 - 80 horas). El ácido sulfúrico se neutraliza
20 mediante adición de 280 g de bicarbonato sódico así como 500 cc de agua y las fases se separan. La fase orgánica se lava dos veces con solución acuosa saturada de bicarbonato, solución de sal común y después una vez con agua. Después de clarificar sobre sulfato sódico anhidro se separa por
25 destilación en vacío el terc.butilacetato en exceso (90 %) y se obtienen 55,3 g de cristales incoloros hasta ligeramente amarillentos del punto de fusión 98 - 103^oC. Disolviendo y precipitando de éter así como hexano se obtienen 35,7 g (53 %) de benzoín-terc.butiléter del punto de fusión 108^oC.

30 Si el producto contiene aún benzoína sin reaccio-

nar, ésta se puede eliminar mediante disociación con ácido periódico.



Calculado: C 80,5 H 7,51

5 Encontrado: 80,30 7,35

RMN ($CDCl_3$): τ 8,71 (singlet, 9 H) 4,36 (singlet 1 H)

2,8 - 2,3 (Multiplet, 6 aromat. H) y 2,1 - 1,85 (Multiplet 4 H).

10

UV	λ max.	249 nm (13.700)	(ciclohexano)
		344 nm (255)	
		343 nm (255)	(benceno)
		250 nm (13.000)	(etanol)
		332 nm (280)	

Ejemplo 2

15

4,24 g (0,02 moles) de benzoína se disuelven en 150 cc de acetato terc.butilico y se agregan 2,6 g de ácido perclórico al 60 %. Se agita a 20°C hasta que se hayan reaccionado aproximadamente un 80 % de benzoína. A continuación se neutraliza con bicarbonato sódico cristalino y se elabora como descrito bajo el ejemplo 1.

20

Rendimiento: 2,7 g (46 %) de benzoín-terc.butiléter del punto de fusión 107 - 108°C.

Ejemplo 3

25

En una suspensión de 42,4 g (0,2 moles) de benzoína y 5 cc de ácido sulfúrico concentrado en 700 cc de acetato de etilo se conducen bajo agitación a 20°C 72 g de isobutileno previamente condensado. En el plazo de 48 horas se obtiene una solución homogénea. Se neutraliza el ácido sulfú-

rico mediante adición de solución acuosa saturada de bicar-
bonato, las fases se separan, la fase orgánica se lava con
agua hasta reaccionar neutro y se clarifica sobre sulfato
de magnesio anhidro y la solución se concentra en vacío por
5 evaporación. El residuo cristalino (4,0 g) se disuelve y
precipita dos veces en metanol y se obtienen 29,0 g (54 %)
de cristales del punto de fusión 103 - 105°.

Ejemplo 4

En una suspensión de 127,2 g; (0,6 moles) de
10 benzoína en 1200 cc de clorobenceno se introducen bajo agi-
tación a 20°C 210 cc de isobutileno previamente condensado.
Después de agregar 15 cc de eterato de trifluoruro de boro
se agita durante 15 horas. La solución homogénea se satura
con isobutileno, se agita durante 8 horas a 20°C y se ela-
15 hora como indicado para el ejemplo 1. Se obtienen 151 g de
cristales amarillos, que, después de disolver y precipitar
dos veces en metanol dan 81,9 g (51 %) de benzoín-terc.-
nutiléter incoloro del p.f. 105 - 107,5°C. De las lejías ma-
dre se pudieron obtener ulteriores 24 g (15 %) de terc.bu-
20 tiléter del punto de fusión 100 - 105°C.

Ejemplo 5

Una solución de 21,2 g (0,1 mol) de benzoína y 4
g de cloruro de cinc anhidro en 300 cc de acetato de terc.-
butilo se calientan durante 25 horas a 50 - 60°C. A conti-
25 nuación se lava la solución con agua para retirar el cloru-
ro de cinc, se clarifica sobre sulfato de magnesio anhidro
y se concentra por evaporación. Residuo: 40,6 g. Después de
retirar la benzoína sin reaccionar con ácido periódico
(véase anteriormente) se obtienen 2,4 g (9 %) de benzoín-

terc.butiléter del punto de fusión 107 - 108°C.

Ejemplo 6

5 A una suspensión de 10,6 g (0,05 moles) de benzoína y 25 g de una resina de poliestireno reticulada, sulfonada (resina intercambiadora de cationes) en 200 cc de clorobenceno se le agregan bajo agitación a 30°C en el plazo de 48 horas en total 210 cc de isobutileno previamente condensado. Después de separar el catalizador se concentra la solución en vacío y el residuo se recristaliza dos veces en
10 metanol. Rendimiento: 12 g de benzoína-terc.butiléter del p.f. 101 - 107°C. La benzoína contenida en el producto se extrae con ácido periódico. Se obtienen así 8,2 g (61 %) de terc.butiléter libre de benzoína del p.f. 107 - 108,5°C.

Ejemplo 7

15 Una solución de 24,0 g (0,1 mol) de 4,4'-dimetilbenzoína y 5,0 g de ácido sulfúrico concentrado en 150 cc de acetato terc.butilico se agita a 20°C hasta que el cromatograma de capa delgada indique una amplia reacción de la benzoína. A continuación se neutraliza con 30 g de hidrógeno-
20 nocarbonato sódico cristalizado y bajo agitación se agrega agua. Después de la elaboración usual se obtienen 29,0 g de aceite amarillo, que a 20°C cristaliza después de algún tiempo. Su solución en éter se mezcla con 5,0 g de ácido periódico y se agita durante 60 minutos a 20°C. Después de
25 separar el ácido metaiódico se lava el filtrado en la forma usual, la fase etérica se evapora y el residuo cristalino incoloro se recristaliza en metanol. Rendimiento: 17,8 g (59,9 %) de 4,4'-dimetilbenzoína-terc.butiléter del p.f. 75,5-76°C.

$C_{20}H_{21}O_2$ Calculado: C 81,01 H 8,16

(296,4) Encontrado: 81,0 8,26

RMN ($CDCl_3$) τ : 8,73 (Singlet, 9 H), 7,8 (Singlet, 3 H)
7,7 (Singlet, 3 H) 4,4 (Singlet, 1 H)
3,0-2,45 (Multiplet, 4 H) y 2,1-1,85 (Duble-
t, 4 aromat. H).

Ejemplo 8

4,24 g (0,02 moles) de benzoína se disuelven en 150 cc de acetato terc.butílico y se mezcla con 5 g de una resina de poliestireno reticulada y sulfonada (LEWATIT[®] 3333 de Bayer AG). Se agita a 20°C hasta que se haya formado aproximadamente un 80 % de benzoín-terc.butiléter. Se elabora como descrito bajo el ejemplo 1 y se obtienen 2,5 g (42 %) de cristales incoloros del p.f. 107 - 108°C.

Ejemplo 9

4,24 g (0,02 moles) de benzoína se disuelven en 150 cc de n-butilacetato, que contiene 6,0 g de di-terc.butiléter de ácido oxálico y después de agregar 2,6 g de ácido perclórico al 60 % se agita a 20°C hasta que haya reaccionado aproximadamente un 50 % de la benzoína empleada. Después de la elaboración usual (véase ejemplo 1) se obtienen 2,3 g (39 %) de benzoín-terc.butiléter del punto de fusión 105 - 107°C.

Ejemplo 10

Un poliéster insaturado, obtenido por condensación en fusión de 152 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 141 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 195

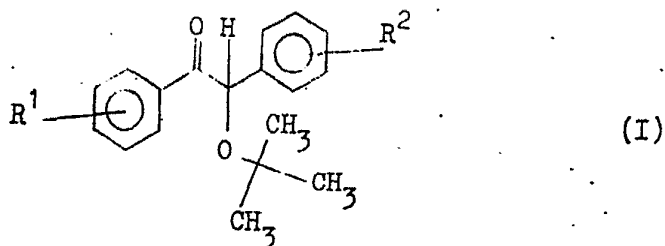
partes en peso de propandiol-1,3 se mezcla con 0,045 partes en peso de hidroquinona y se disuelve al 65 % en peso en estireno. 100 partes en peso de la resina obtenida se mezclan con 20 partes en peso de estireno, 1 parte en peso de una solución al 10 % en peso de parafina (punto de fusión 52 - 53^oC) en tolueno y 3,22 partes en peso de benzoín-terc.-butiléter. Con un estirador de películas se aplican a continuación películas de 500 u de espesor sobre placas de vidrio y se exponen en un trayecto de luz dispuesto para el endurecimiento por ultravioleta de resinas de poliéster insaturadas con un avance exactamente graduado. Después de irradiar durante 90 segundos bajo tubos de materia luminosa superactínica (Philips TLAK, 40 Watt) y durante 30 segundos bajo irradiadores de alta presión de mercurio (Philips HTQ 7, 4 lámparas por metro lineal), así como un almacenamiento durante una hora bajo oscuridad se determinó después de esmerilar el revestimiento la dureza al péndulo según Albert-König. Esta medición dió 105 segundos.

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de benzoín-terc.butiléteres de fórmula



5 donde R¹ y R² son iguales o diferentes y significan hidró-
geno, halógeno, fenilo, alcóxicarbonilo, un resto C₁-C₆-al-
quilo o C₁-C₆-alcoxi, caracterizado porque la correspondien-
te benzoina se hace reaccionar, en caso dado en presencia
de disolventes apróticos, con ésteres de terc.butilo de áci-
dos carboxílicos alifáticos, aromáticos, o aralifáticos,
ácidos dicarboxílicos o del ácido carbónico con ésteres
10 terc.butílicos o con isobutileno en presencia de catalizado-
res ácidos a temperaturas entre 10 y 120°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque como catalizador ácido se emplea ácido
sulfúrico o ácido perclórico a temperaturas de reacción en-
tre 20 y 60°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque como disolventes apróticos se emplean
éster acético, cloro- o diclorobenceno y como catalizador
ácido ésteratos de trifluoruro de boro o ácido sulfúrico.

20 4.- Procedimiento para la obtención de benzoin-
terc.butiléteres, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

ALBERTO AGUIRRE Y RUBEN
García Fernández

