

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152737 B

(21) Patentansøgning nr.: 2149/78

(22) Indleveringsdag: 16 maj 1978

(41) Alm. tilgængelig: 18 nov 1978

(44) Fremlagt: 02 maj 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 maj 1977 DE 2722264

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 2/50

C 08 K 5/00

C 09 D 11/10

(71) Ansøger: *MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250; D-61 Darmstadt 2, DE

(72) Opfinder: Juergen *Gehlhaus; DE, Manfred *Kieser; DE

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) **Anvendelse af substituerede hydroxyalkylphenoner som fotosensibilisatorer**

(56) Fremdragne publikationer

DK 152737 B

Mange reaktioner i den organiske kemi fremmes eller gøres overhovedet først mulige ved bestråling med synligt lys eller ultraviolet stråling (UV). Til disse reaktioner hører f.eks. spaltningsreaktioner, f.eks. i vitamin D-rækken, omlejningsreaktioner, f.eks. cis-trans-isomeriseringer, og additionsreaktioner, f.eks. addition af maleinsyreanhydrid til benzen. De teknisk vigtigste af disse additionsreaktioner er imidlertid de fotokemisk initierede polymerisationsreaktioner.

Ved alle disse reaktioner er det nødvendigt, at i det mindste en bestanddel af reaktionsblandingen er i stand til at absorbere det indstrålede lys eller UV. Når denne bestanddel er én af reaktionsdeltagerne, kan reaktionerne uden yderligere tilsætninger simpelt hen udføres ved bestråling af reaktionsblandingen med lys

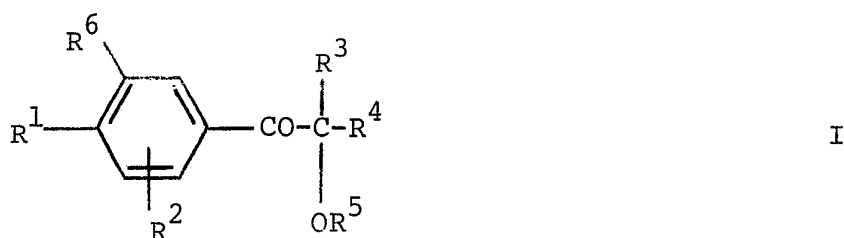
eller UV. Ofte er imidlertid ikke nogen af reaktionsdeltagerne i stand til at absorbere den fotokemisk virksomme stråling i tilstrækkeligt omfang. I disse tilfælde tilsættes der ofte stoffer, som kaldes fotosensibilisatorer, hvilke stoffer ganske vist ikke tager del i den ønskede reaktion, men er i stand til at absorbere indstrålet lys eller UV og overføre den herved optagne energi til en af reaktionsdeltagerne. Væsentlige kriterier for udvælgelsen af sådanne sensibilisatorer er bl.a. arten af den reaktion, der skal udføres, forholdet mellem sensibilisatorens absorptionsspektrum og den spektrale energifordeling for den til rådighed stående strålekilde, sensibilisatorens opløselighed i reaktionsblandingen samt den påvirkning af slutproduktet, der skyldes de i slutproduktet tilbageblivende rester af sensibilisatoren og/eller de ud fra sensibilisatoren under den fotokemiske reaktion dannede produkt.

Som sensibilisatorer til fotopolymerisationen af umættede forbindelser er hidtil hovedsagelig blevet anvendt benzophenonderivater, benzoinethere, benzilmonoacetaler og α -halogenacetophenonderivater. Disse stoffer har imidlertid forskellige ulemper, som i betydelig grad begrænser deres tekniske anvendelighed. Til disse ulemper hører især den egenskab, at de monomere eller præpolymere, som er tilsat forbindelser af disse klasser, allerede uden bestråling - i mørke - polymeriserer, dvs. at mange reaktionsblandinger med sådanne sensibilisatorer kun har en ringe mørkestabilitet. Andre forbindelser af disse klasser har kun en ringe kemisk stabilitet; således spaltes f.eks. mange benzilmonoacetaler allerede af meget små vandmængder, f.eks. ved luftens fugtighed, til benzil og alkohol. Andre af disse kendte sensibilisatorer bevirker endelig en gulfarvning af de med disse fremstillede polymerisater, hvilken gulfarvning især er højst uønsket ved sædvanligvis farveløse formstoffer eller især ved UV-hærdede trykfarver. Til det sidstnævnte anvendelsesområde spiller også den ofte ringe opløselighed af de kendte sensibilisatorer i de monomere eller præpolymere en vigtig rolle. Da trykfarver i reglen indeholder betragtelige mængder af farvede pigmenter, som absorberer en stor del af den indstrålede energi, uden at den bliver fotokemisk virksom, må der her tilsættes en større mængde sensibilisator. Denne mængde er her hyppigt 5 - 10 vægtprocent, beregnet på reaktionsblandingen, dvs. trykfarven,

medens 1 - 2 vægtprocent ofte er fuldstændigt tilstrækkeligt i formstofindustrien i fravær af farvende tilsætninger. Denne koncentration kan for det meste også stadig opnås med de lidet opløselige kendte sensibilisatorer. Ved de i trykfarver nødvendige koncentrationer sker der hyppigt delvis udkrystallisation af de kendte sensibilisatorer; bortset fra, at de udkrystalliserede andele ikke mere bliver virksomme til sensibilisering, beskadiger de dannede krystaller også efter nogen tid de af relativt bløde materialer bestående trykplader.

Med den foreliggende opfindelse tilvejebringes fotosensibilisatorer, især til fotopolymerisationen af umættede forbindelser, som i blanding med de andre reaktionsdeltagere er mørkeoplageringsstabile, og som hverken selv eller på grund af deres følgeprodukter forårsager nogen gulfarvning af reaktionsprodukterne, og som har en så høj opløselighed som muligt i de monomere eller præpolymere, som sædvanligvis underkastes en fotopolymerisation. Desuden skal de i bølglængdeområdet 250 - 500 nm, fortrinsvis mellem 300 og 400 nm, have en så kraftig fotosensibiliserende virkning som muligt.

Opfindelsen angår anvendelse som fotosensibilisatorer af mindst én substitueret hydroxyalkylphenon med den almene formel I

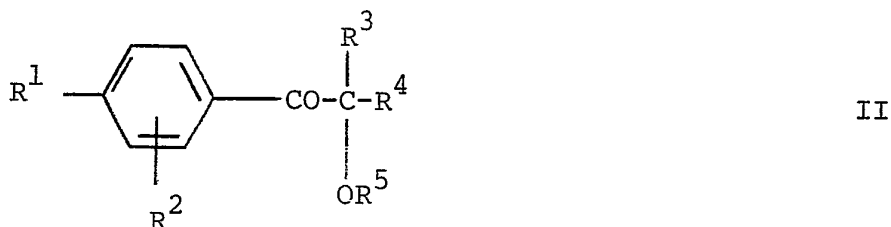


hvor R^1 betegner hydrogen, phenyl, dialkylamino med 2 - 4 carbonatomer eller alkyl eller alkoxy med hver højst 18 carbonatomer, R^2 betegner hydrogen, chlor, brom, alkyl eller alkoxy med hver højst 4 carbonatomer, R^3 og R^4 , som kan være ens eller forskellige, hver betegner alkyl med højst 6 carbonatomer og tilsammen 2 - 10 carbonatomer, R^5 betegner hydrogen, alkyl eller alkanoyl med hver højst 4 carbonatomer, og R^6 betegner hydrogen eller, når R^1 betegner hydrogen, og R^2 betegner 2-methyl, tillige methyl.

Det har vist sig, at forbindelserne med den almene formel I har en god fotosensibiliserende virkning for stråling i bølglængdeområdet 250 - 500 nm og er tydelig bedre opløselige end de fleste hidtil anvendte sensibilisatorer i de fleste til fotopolymerisation anvendte monomere eller præpolymere, f.eks. sådanne på basis af umættede estere såsom acrylsyreestere, methacrylsyreestere eller maleinsyreestere, eller styren. Opløsningerne af fotosensibilisatorerne med den almene formel I i disse monomere og præpolymere har desuden i reglen en bedre mørkeopbevaringsstabilitet end f.eks. analoge opløsninger af benzoinethere. Endvidere iagttages der ved fotopolymerisationer med sensibilisatorerne med den almene formel I ikke nogen gulfarvning af polymerisaterne eller kun en gulfarvning, som er væsentlig mindre end ved de hidtil sædvanlige sensibilisatorer.

Opfindelsen angår således anvendelsen af forbindelser med den almene formel I som fotosensibilisatorer, især til fotopolymerisation af umættede forbindelser samt til UV-hårdning af trykfarver.

Hidtil ukendte forbindelser er sådanne, som har den almene formel II



hvor R^1 betegner hydrogen, phenyl, dialkylamino med 2 - 4 carbonatomer eller alkyl eller alkoxy med hver højst 18 carbonatomer, R^2 betegner hydrogen, chlor, brom, alkyl eller alkoxy med hver højst 4 carbonatomer, R^3 og R^4 , som kan have samme eller forskellig betydning, betegner hver alkyl med højst 6 carbonatomer og tilsammen 2 - 10 carbonatomer, og R^5 betegner hydrogen, alkyl eller alkanoyl med hver højst 4 carbonatomer, med det forbehold, at ikke R^1 og R^2 samt R^3 og R^4 samtidig er hydrogenatomer, at ikke R^1 er methyl, methoxy eller phenyl, når R^2 er hydrogen samt R^3 og R^4 methyl, og at ikke R^2 er methyl, når R^1 er hydrogen samt R^3 og R^4 methyl.

Med hensyn til de fælles strukturkaraktistika hos de hidtil sædvanligt anvendte fotosensibilisatorer, som i reglen indeholder 2 eventuelt substituerede phenylkerner, hvis aromatiske systemer er krydskonjugerede over et eller to carbonatomer, er det overraskende, at de hydroxyalkylketoner, som anvendes ifølge opfindelsen, med kun én aromatisk ring har en så god fotosensibilisatorvirkning. Ganske vist er også acetophenon og derivater af acetophenon allerede blevet foreslået og anvendt som fotosensibilisatorer, især til fotokemiske cycloadditioner, men de med forbindelser af denne klasse opnåede resultater, især de kvantitative udbytter af de dermed sensibiliserede fotokemiske reaktioner, var imidlertid for det meste tydeligt dårligere end de f.eks. med benzophenon opnåede resultater.

I den almene formel I betegner R^1 fortrinsvis alkyl eller alkoxy med højst 18 carbonatomer, dialkylamino med 2 - 4 carbonatomer eller phenyl. Særlig foretrukne grupper R^1 er alkylgrupper med højst 12 carbonatomer eller dimethylaminogruppen. R^2 er fortrinsvis hydrogen, men kan også f.eks. være et chlor- eller bromatom eller en methyl- eller methoxygruppe, som befinder sig i 2-stilling, fortrinsvis imidlertid i 3-stilling, i phenylkernen.

Især foretrækkes forbindelser, i hvilke begge symboler R^3 og R^4 betegner alkylgrupper, som tilsammen indeholder 2 - 10, fortrinsvis 2 - 8, carbonatomer.

R^5 er fortrinsvis hydrogen. Når R^5 er en alkyl- eller alkanoylgruppe, foretrækkes blandt disse methyl, ethyl og acetyl. R^6 er fortrinsvis hydrogen og er kun en methylgruppe i det tilfælde, hvor R^1 er hydrogen, og R^2 er en 2-methylgruppe.

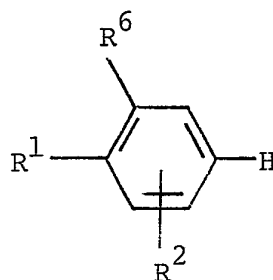
I overensstemmelse hermed anvendes ifølge opfindelsen især sådanne forbindelser med den almene formel I som fotosensibilisatorer, i hvilke mindst ét af symbolerne $R^1 - R^6$ har én af de ovenfor nævnte foretrukne betydninger. Nogle ifølge opfindelsen fortrinsvis anvendte klasser af forbindelser kan udtrykkes ved følgende delformler Ia - Ip, som svarer til den almene formel I, og hvorhos de ikke nærmere betegnede symboler har samme betydning som i den almene formel I, men hvor imidlertid

i Ia R^1 betegner alkyl med 1 - 12 carbonatomer,
i Ib R^1 betegner alkyl med 3 - 12 carbonatomer,

- i Ic R^1 betegner dimethylamino,
 i Id R^2 betegner hydrogen,
 i Ie R^2 betegner 3-chlor, 3-brom, 3-methyl eller 3-methoxy,
 i If R^1 betegner alkyl med 1 - 4 carbonatomer, og R^2 har en af de i sammenhæng med Ie angivne betydninger,
 i Ig R^3 og R^4 betegner methylgrupper,
 i Ih R^3 betegner ethyl og R^4 n-butyl,
 i Ii R^3 betegner methyl og R^4 ethyl,
 i Ij R^5 betegner hydrogen,
 i Ik R^5 betegner methyl, ethyl eller acetyl,
 i Il R^1 betegner alkyl med 3 - 12 carbonatomer, og R^2 og R^5 betegner hydrogen,
 i Im R^1 betegner alkyl med 3 - 12 carbonatomer, R^2 betegner hydrogen, og R^3 og R^4 betegner methyl,
 i In R^1 betegner alkyl med 1 - 12 carbonatomer, R^2 betegner hydrogen, R^3 betegner ethyl, og R^4 betegner n-butyl,
 i Io R^6 betegner hydrogen, og
 i Ip R^1 betegner hydrogen, R^2 betegner 2-methyl, og R^6 betegner methyl.

Fremstillingen af nogle af de ifølge opfindelsen anvendte forbindelser med den almene formel I er kendt fra Bull.Soc.Chim.France 1967, 1047 - 1052, J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953), 5975 - 5978 og Zh.Obshch. Khim 34 (1964), 24 - 28. Deres fremragende fotosensibiliserende virkning er imidlertid ikke beskrevet i disse litteratursteder og gøres ikke nærliggende af disse. De hidtil ukendte forbindelser med den almene formel I kan i analogi med de i de nævnte litteratursteder beskrevne forbindelser fremstilles efter standardmetoder i den organiske kemi.

Ved en foretrukken fremstillingsfremgangsmåde omsættes et benzen-derivat med den almene formel III

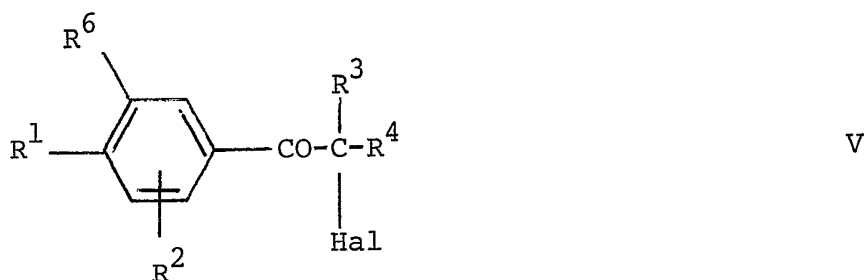


III

hvor R^1 , R^2 og R^6 har den ovenfor anførte betydning, i nærværelse af en Lewis-syre, f.eks. aluminiumchlorid, med et α -halogen-carboxylsyrechlorid med den almene formel IV



hvor R^3 og R^4 har den ovenfor anførte betydning, og Hal betegner et halogenatom, fortrinsvis chlor eller brom, og den således vundne α -halogenketon med den almene formel V

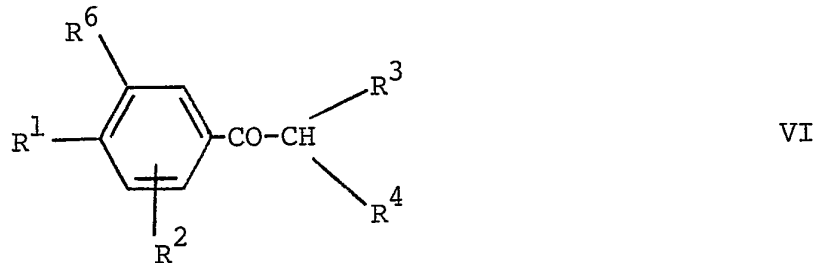


hvor R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 og Hal har den ovenfor anførte betydning, hydrolyseres på i og for sig sædvanlig måde til dannelsen af hydroxyalkylphenonen med den almene formel I, hvor R^5 er hydrogen. Når R^3 og R^4 er alkylgrupper, kan denne hydrolyse udføres ved simpel opvarmning af α -halogenketonen V med en koncentreret opløsning af et alkalimetaldhydroxid i et med vand blandbart opløsningsmiddel, f.eks. methanol, ethanol, isopropanol, acetone eller dimethylsulfoxid.

Alkanoyloxyalkylphenoner med den almene formel I (R^5 = alkanoyl) kan fremstilles ved acylering af hydroxyalkylphenonerne (I, R^5 = H) med egnede carboxylsyrederivater, f.eks. carboxylsyreanhydrider eller -halogenider.

Alkoxyalkylphenonerne med den almene formel I (R^5 = alkyl) kan f.eks. fremstilles ved omsætning af α -halogenketonerne V med et alkoholat, f.eks. natriumethylat, i et vandfrit organisk opløsningsmiddel, f.eks. ethanol.

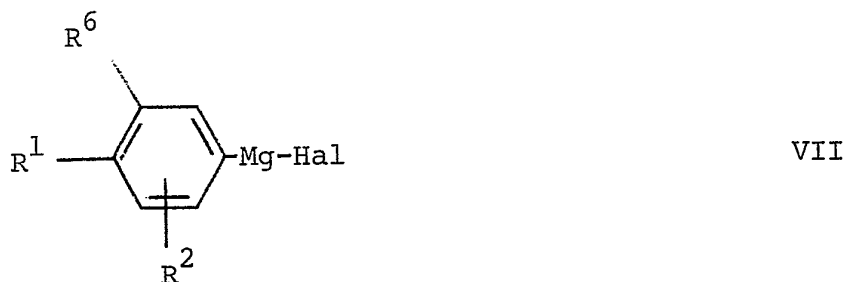
Foruden ved Friedel-Crafts-omsætningen af forbindelsen III med forbindelsen IV kan α -halogenketonerne V også fremstilles ved halogenering, f.eks. chlorering eller bromering, af en phenon med den almene formel VI



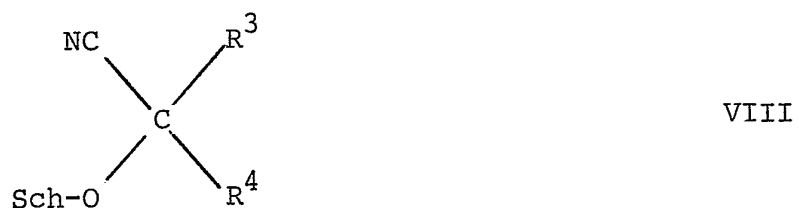
hvor R^1 , R^2 , R^3 , R^4 og R^6 har den ovenfor anførte betydning, på i og for sig sædvanlig måde.

Denne fremgangsmåde anvendes fortrinsvis i de tilfælde, hvor phenonen VI er lettilgængelig, og der ved halogeneringen ikke optræder nogen sidereaktioner, f.eks. halogenering af benzyllpositionerede carbonatomer i R^1 , R^2 og/eller R^6 .

Endvidere kan hydroxyalkylphenonerne med den almene formel I fremstilles ved, at en Grignard-forbindelse med den almene formel VII



hvor R^1 , R^2 , R^6 og Hal har den ovenfor anførte betydning, omsættes med en på oxygenatomet beskyttet cyanhydrin med den almene formel VIII



hvor Sch-O- betegner en over for Grignard-forbindelser bestandig, beskyttet hydroxylgruppe, f.eks. en tetrahydropyranylethergruppe,

og R^3 og R^4 har den ovenfor anførte betydning, hvorefter reaktionsblandingen på i og for sig kendt måde hydrolyseres i nærværelse af en syre. Denne fremstillingsfremgangsmåde foretrækkes til syntese af forbindelserne med den almene formel I, hvor R^1 er en dialkylaminogruppe.

Anvendelsen af fotosensibilisatorerne ifølge opfindelsen sker på for sådanne produkter sædvanlig måde. F.eks. opløser man til fotopolymerisation af umættede forbindelser i disse materialer, deres præpolymere eller præ-copolymere 0,05 - 15 vægtprocent, fortrinsvis 0,1 - 12 vægtprocent, af én eller flere forbindelser med den almene formel I, eventuelt sammen med andre, allerede kendte fotosensibilisatorer og bestråler disse opløsninger med lys eller UV-stråling af bølglængdeområdet 250 - 500 nm, fortrinsvis 300 - 400 nm. Som umættede forbindelser, der kan fotopolymeriseres med sensibilisatorerne ifølge opfindelsen, kommer alle sådanne forbindelser i betragtning, hvis C=C-dobbeltbindinger er aktiveret af f.eks. halogenatomer, carbonyl-, cyano-, carboxy-, ester-, amid-, ether- eller arylgrupper eller af konjugerede andre dobbelt- eller tredobbeltbindinger. Eksempler på sådanne forbindelser er vinylchlorid, vinylidenchlorid, acrylsyremethylester, acrylonitril, hydroxyethylacrylat, cyclohexylacrylat, hydroxypropylacrylat, hydroxyethylmethacrylat, benzylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, phenyloxyethylacrylat, lavere alkoxyethoxyacrylat, tetrahydrofurfurylacrylat, N-vinylpyrrolidon, N-vinylcarbazol, vinylacetat, styren, divinylbenzen og substituerede styrener. Også flere gange umættede forbindelser såsom trimethylolpropandiacrylat, propoxyleret bisphenol-A-diacrylat og -dimethacrylat og 1,6-hexandiol-diacrylat og pentaerythritoltriacrylat kan fotopolymeriseres med sensibilisatorerne ifølge opfindelsen. Som præpolymere og præ-copolymere kommer i betragtning f.eks. umættede polyestere, acrylmaterialer, epoxymaterialer, urethaner, siliconer, aminpolyamid-harpikser og især acrylerede harpikser såsom acryleret siliconolie, acryleret polyester, acrylerede urethaner, acrylerede polyamider, acryleret sojaolie, acryleret epoxyharpiks og acryleret acrylharpiks.

De fotopolymeriserbare forbindelser eller blandinger kan være stabiliseret ved tilsætning af kendte inhibitorer i de sædvanlige

mængder, uden at der derved sker nogen nævneværdig skadelig indvirkning på de ifølge opfindelsen anvendte fotosensibilisatorers sensibilisatorvirkning. Endvidere kan de indeholde de i de fotokemisk hårdnende trykfarver sædvanlige pigmenter eller farvestoffer. I dette tilfælde vælges sensibilisatormængden højere, f.eks. 6 - 12 vægtprocent, medens 0,1 - 3 vægtprocent i de fleste tilfælde er fuldt tilstrækkeligt til farveløse fotopolymeriserbare produkter. Som kendte fotosensibilisatorer, der eventuelt kan anvendes sammen med sensibilisatorerne ifølge opfindelsen, kan f.eks. nævnes Michler's keton (4,4'-bis(dimethylamino)benzophenon), 4,4'-bis(diethylamino)benzophenon, p-dimethylaminobenzaldehyd, 4,4'-bis(dimethylamino)benzil, p-dimethylaminobenzophenon, p-dimethylaminobenzoin, p-dimethylaminobenzil, N-substituerede 9-acridanoner, de i USA patentskrift nr. 36 61 588 beskrevne amino-(eller phenyl-)carbonylforbindelser, de i USA patentskrift nr. 35 52 973 beskrevne p-aminophenylcarbonylforbindelser, acetophenon, propiophenon, xanthon, benzaldehyd, benzophenon, p-chlorbenzophenon, biacetyl, benzil, fluorenon, 3-nitro-4-chlorbenzophenon-2-carboxylsyre, phenanthrenquinon, benzoin og alkylethere af benzoin, 2-chlorthioxanthon, 10-thioxanthenon, 1-phenyl-1,2-propandionoxim og esterne og etherne deraf, isatin, anthron, hydroxypropylbenzoat, benzoylbenzoatacrylat, 2,4-dimethylbenzophenon, benzoylbiphenyl, acenaphthoquinon eller dibenzosuberone. Som strålekilder til udførelse af fotopolymerisationen kan anvendes sollys eller kunstige stråleapparater. Fordelagtige er kviksølv damp-højtryks- eller -lavtrykslamper, xenon- og wolfram lamper, men laserlyskilder kan ligeledes anvendes.

Opfindelsen belyses nærmere ved følgende eksempler. I disse eksempler er temperaturerne angivet i °C, og koncentrations- og procentangivelser er, når intet andet er angivet, beregnet på vægtbasis. Trykangivelser ved kogepunkter er i Pa.

Eksempel 1 - 6 angår fremstillingen af de ifølge opfindelsen anvendte forbindelser med den almene formel I:

Eksempel 1.

Til en suspension af 665 g aluminiumchlorid i 2000 ml 1,2-dichlor-ethan sættes ved 0°C 740 g α -chlorisobutyrylchlorid (fremstillet ved chlorering af isobutyrylchlorid i nærværelse af katalytiske mængder chlorsulfonsyre og chloranil). Til denne blanding dryppes under kraftig omrøring ved 0 - 5°C 1230 g kommercielt teknisk dodecylbenzen (Marlican[®] fra Chemische Werke Hüls AG, Marl). Når tilsætningen er tilendebragt, omrøres reaktionsblandingen i yderligere 45 minutter ved nævnte temperatur, hvorpå den røres ud i en blanding af 1000 g is og 400 ml koncentreret saltsyre. Den organiske fase fraskilles, vaskes to gange med hver gang 300 ml fortyndet saltsyre, tørres over calciumchlorid og inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-dodecylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) opløses under omrøring og let opvarmning i 2000 ml isopropylalkohol. Denne opløsning opvarmes i 1 1/2 time til kogning sammen med 550 ml 32%'s vandig natriumhydroxidopløsning under omrøring, hvorefter blandingen hældes ud i 2000 ml vand. Den vandige reaktionsblanding ekstraheres med 1000 ml toluen, og ekstrakten vaskes med 1000 ml 10%'s vandig natriumchloridopløsning, tørres over natriumsulfat og inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) destilleres under reduceret tryk, kogepunkt 180 - 183°C/1,33 Pa.

På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

1-(4'-Hexylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-octylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-nonylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-hexadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-octadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-hexyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-octyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1),
1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1) og

1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1), kogepunkt $86 - 88^{\circ}\text{C}/39,9$ Pa.

Eksempel 2.

I analogi med eksempel 1 fremstilles med 133 g aluminiumchlorid i 500 ml dichlorethan ud fra 141 g α -chlorisobutyrylchlorid og 92 g toluen forbindelsen 1-(4'-methylphenyl)-2-chlor-2-methylpropanon-(1), og råproduktet opløses i 500 ml vandfrit methanol. Under omrøringen tildryppes en opløsning af 54 g natriummethylat i 1500 ml methanol, og reaktionsblandingen opvarmes til 60°C og henstår derefter i 16 timer. Derefter frafiltreres det udfældede natriumchlorid, og filtratet inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-methylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon destilleres under reduceret tryk. Der fås 98,4 g produkt med kogepunkt $75 - 77^{\circ}\text{C}/3,99$ Pa.

På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

1-(4'-Methylphenyl)-2-ethoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-methylphenyl)-2-butoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-isopropylphenyl)-2-ethoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-pentylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-methylphenyl)-2-methoxy-2-ethyl-hexanon-(1) og
1-(4'-dodecylphenyl)-2-ethoxy-2-methyl-propanon-(1).

Eksempel 3.

I analogi med eksempel 1 fremstilles med 335 g aluminiumchlorid i 1000 ml dichlorethan ud fra 300 g toluen og 455 g α -chlorpropionylchlorid 550 g af forbindelsen 1-(4'-methylphenyl)-2-chlorpropa- non-(1). Råmaterialet opløses i 3000 ml ethanol og opvarmes i 15 timer til kogning sammen med 392 g vandfrit kaliumacetat. Derefter inddampes reaktionsblandingen under reduceret tryk, og remanensen optages i 2500 ml diethylether og filtreres. Filtratet inddampes, og det som remanens vundne 1-(4'-methylphenyl)-2-acetoxy-propanon-(1) destilleres under reduceret tryk. Udbyttet er 364 g, kogepunkt $115 - 122^{\circ}\text{C}/39,9$ Pa.

På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

4-tert.butyl- α -acetoxy-acetophenon, kogepunkt 140 - 143°C/39,9 Pa,
og
1-(4'-tert.butylphenyl)-2-acetoxy-2-methyl-propanon-(1), kogepunkt
144 - 148°C/39,9 Pa.

Eksempel 4.

Til en opløsning af 371 g 1-(4'-methylphenyl)-2-acetoxypropanon-(1) i 3000 ml isopropylalkohol sættes en opløsning af 151 g natriumhydrogencarbonat i 1200 ml vand, og blandingen opvarmes i 15 timer til kogning under omrøring. Derefter afdestilleres opløsningsmidlet under reduceret tryk, og remanensen optages i 500 ml vand og ekstraheres tre gange med hver gang 300 ml diethylether. De forenede etherekstrakter tørres over natriumsulfat og inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-methylphenyl)-2-hydroxypropanon-(1) destilleres under reduceret tryk. Udbyttet er 224 g, kogepunkt 85 - 90°C/39,9 Pa.

På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

1-(3',4'-dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1), kogepunkt 88 - 90°C/79,8 Pa,
1-(4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1), kogepunkt 125 - 129°C/13,3 Pa,
1-(4'-biphenyllyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1), smeltepunkt 85°C,
1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-butanon-(1) og
1-(4'-nonylphenyl)-2-hydroxy-hexanon-(1).

Eksempel 5.

Til en opløsning af 0,1 mol acetonecyanhydrin-tetrahydropyranyl-ether i 50 ml vandfrit tetrahydrofuran dryppes i løbet af 40 minutter under omrøring en opløsning af 0,075 mol 4-dimethyl-aminophenyl-magnesiumbromid i 100 ml vandfrit tetrahydrofuran, og reak-

tionsblandingen opvarmes derefter i yderligere 1,5 timer til kogning. Derefter tilsættes 100 ml 10%'s vandig svovlsyre, og blandingen opvarmes endnu engang kort tid til kogning, hvorefter den med 10%'s vandig natriumhydroxidopløsning indstilles på en pH-værdi på ca. 10. Den svagt alkaliske reaktionsblanding ekstraheres tre gange med hver gang 150 ml diethylether, og de forenede etherekstrakter udvaskes med 100 ml vand, filtreres og tørres over natriumsulfat. Efter afdestillation af etheren fås som remanens 12 g 1-(4'-dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1), som omkrystalliseres af ethanol. Smeltepunkt 115°C.

På analog måde fremstilles følgende forbindelser:

1-(4'-Diethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-ethoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-butyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1) og
1-(4'-dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-butanon-(1).

Eksempel 6.

a) Til en suspension af 1038 g vandfrit aluminiumchlorid i 3000 ml dichlorethan dryppes ved 6 - 10°C under isafkøling først 750 g isobutyrylchlorid og derefter 900 g tert.butylbenzen. Reaktionsblandingen henstår i yderligere 1 time ved 6°C og derefter i 15 timer ved stuetemperatur. Derefter indrøres den langsomt i en opløsning af 600 ml koncentreret saltsyre i 2400 ml isvand, den organiske fase fraskilles, og den vandige opløsning udvaskes én gang med 600 ml dichlorethan. De forenede organiske faser vaskes hver én gang med 500 ml 5%'s saltsyre og 500 ml vand, tørres over calciumchlorid og inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-tert.-butylphenyl)-2-methyl-propanon-(1) destilleres under reduceret tryk. Udbytte 1085 g, kogepunkt 98 - 102°C/13,3 Pa.

b) Til en opløsning af 1007 g 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-methyl-propanon-(1) i 3000 ml methanol ledes i nærværelse af 2 ml koncentreret saltsyre og 2 g iod ved 50°C under omrøring 550 g chlor i løbet af 1,5 timer. Derefter omrøres reaktionsblandingen i yder-

ligere 30 minutter ved 50°C, hvorpå opløsningsmidlet afdestilleres. Remanensen optages i 1000 ml toluen og vaskes neutral og chlorfri med vandig natriumhydrogencarbonatopløsning og vandig natriumthiosulfatopløsning. Derefter afdestilleres toluenet, og det som remanens vundne rå 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-chlor-2-methylpropanon-(1) opløses i 2000 ml isopropylalkohol. Til denne opløsning sættes 420 ml 32%'s vandig natriumhydroxidopløsning, og reaktionsblandingen opvarmes til kogning i 1,5 timer. Efter afkøling udrystes reaktionsblandingen med 1000 ml toluen, og toluenekstrakten vaskes med 1000 ml 10%'s vandig natriumchloridopløsning, tørres over calciumchlorid og inddampes. Det som remanens vundne 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) destilleres under reduceret tryk. Udbyttet er 839 g, kogepunkt 132 - 135°C/13,3 Pa.

På analog måde fremstilles:

1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), kogepunkt 120 - 122°C/66,5 Pa,
 1-(4'-ethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), kogepunkt 104 - 109°C/39,9 Pa,
 1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), kogepunkt 108 - 109°C/53,2 Pa,
 1-(3'-chlor-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), smeltepunkt 92 - 93°C,
 1-(3'-brom-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), smeltepunkt 104 - 106°C,
 1-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1), kogepunkt 130 - 135°C/93,1 Pa,
 1-(2',5'-dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1),
 1-(2',4'-dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1),
 1-(4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-ethylhexanon-(1), kogepunkt 155 - 158°C/39,9 Pa,
 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-hydroxy-2-ethylhexanon-(1), kogepunkt 162 - 166°C/26,6 Pa,
 1-(4'-isopentylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1),
 1-(4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylbutanon-(1),
 1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylbutanon-(1),
 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylbutanon-(1) og
 1-(3',4'-dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylbutanon-(1).

De nedenstående eksempler 7 - 14 angår anvendelsen af fotosensibilisatorerne ifølge opfindelsen ved fotopolymerisation af umættede forbindelser.

Eksempel 7.

Til portioner på 20 g af en kommerciel støbeharpiks på basis af delvis polymeriseret methylnmethacrylat og allylmethacrylat (Plexit[®] MU 51 fra firmaet Röhm GmbH, Darmstadt) sættes 0,4 g af en sensibilisator ifølge opfindelsen eller et kommercielt sammenligningsprodukt. Efter fuldstændig opløsning af sensibilisatoren og ensartet gennemblanding oplagres prøverne i lukkede glasflasker i mørke ved 60°C. Med regelmæssige tidsintervaller konstateres det, om prøverne er begyndt at gelere. De i nedenstående tabel sammenfattede resultater er et mål for mørkelagerstabiliteten af fotopolymeriserbare blandinger under anvendelse af de forskellige sensibilisatorer:

Tabel B VII

Forsøg nr.	Sensibilisator	Mørkelagerstabilitet (dage)
1	1,2-diphenyl-2,2-dimethoxy-ethanon-(1)	4
2	benzoinbutylether	0,5
3	1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)	5

Resultaterne viser, at fotopolymeriserbare blandinger med sensibilisatoren ifølge opfindelsen (forsøg 3) har en tydelig bedre mørkelagerstabilitet end blandinger med de kendte sensibilisatorer (forsøg 1 og 2).

Eksempel 8.

I analogi med eksempel 7 bestemmes mørkelagerstabiliteten af fotopolymeriserbare blandinger, der hver består af 20 g af en kommerciel støbeharpiks på basis af umættede polyestere og styren (Palatal P 70 fra firmaet BASF AG, Ludwigshafen) og henholdsvis 0,4 g af en sensibilisator ifølge opfindelsen og to kendte sensibilisatorer. Resultaterne er sammenfattet i tabel B VIII:

Tabel B VIII

Forsøg nr.	Sensibilisator	Mørkelagerstabilitet (dage)
1	1,2-diphenyl-2,2-dimethoxy-ethanon-(1)	7
2	benzoinbutylether	8
3	1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)	12

Også disse resultater beviser de overlegne egenskaber, der udvises af den ifølge opfindelsen anvendte sensibilisator.

Eksempel 9.

Til portioner på 50 g af en kommerciel støbeharpiks på basis af delvis polymeriseret methylnmethacrylat og allylmethacrylat (Plexit[®] MU 51 fra firmaet Röhm GmbH, Darmstadt) sættes 1,25 g 1-(4'-tert.-butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) henholdsvis benzoin-

butylether som sensibilisator, og blandingerne udstryges på glasplader til lag med tykkelse 250 μ m. Straks efter udstrygningen bestråles lagene 30 sekunder fra en afstand på 11 cm med en kviksølvdamplampe. Af begge materialer dannes et hårdt lag med ikke-klæbrig overflade, hvilket lag ved anvendelse af den ifølge opfindelsen benyttede sensibilisator er farveløst og klart, medens det ved anvendelse af den kendte benzoinether derimod har en tydelig gullig farvning.

Eksempel 10.

En opløsning af 0,2 g 1-(4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) i 10 g trimethylolpropantriacrylat udstryges på en glasplade til et 50 μ m tykt lag og bestråles som beskrevet i eksempel 9. Der fås et hårdt, farveløst, glasklart overtræk med højglans.

Eksempel 11.

En opløsning af 0,1 g 1-(2',5'-dimethylphenyl)-2-methoxy-2-methylpropanon-(1) og 0,1 g benzoinbutylether i 10 g trimethylolpropantriacrylat påføres med en gummivalse i et lag på ca. 100 μ m på hvidt tegnepapir. Efter bestråling som beskrevet i eksempel 9 fås et farveløst, skinnende lag.

Eksempel 12.

I en opløsning af 0,8 g 1-(4'-tert.butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) og 0,8 g 1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) i 16,4 g pentaerythritoltriacrylat dispergeres 2,0 g blåt kobber-phthalocyanin-pigment ensartet. Med denne dispersion indfarves en rasterkliché, og hvidt papir påtrykkes dermed. Den efter trykningen klæbrige trykoverflade bestråles derefter i 20 sekunder fra en afstand på 11 cm med en kviksølvdamplampe. Der fås et klæbefrit, gnidefast tryk.

Eksempel 13.

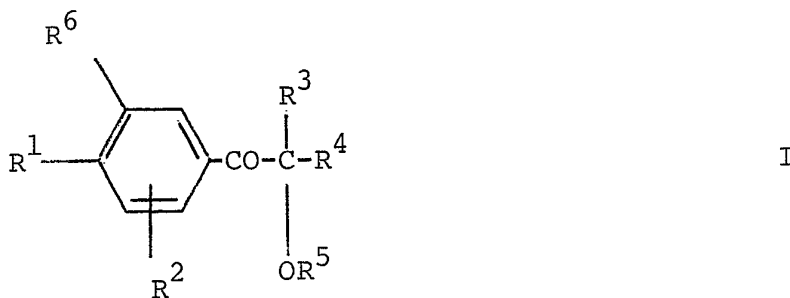
En opløsning af 0,2 g 1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) i trimethylolpropantriacrylat påføres med 25 μ m-spiralskraber på hvidt, glittet papir, og laget bestråles på samme måde som beskrevet i eksempel 9. Der fås et skinnende, farveløst, kløbefrit lag.

Eksempel 14.

En opløsning af 0,75 g 1-(4'-chlorphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) i en blanding af 20 g trimethylolpropantriacrylat og 10 g butandioldiacrylat påføres med en 25 μ m-spiralskraber på hvidt, glittet papir, og der bestråles som beskrevet i eksempel 9. Der fås et farveløst lag med højglans.

PATENTKRAV

1. Anvendelse af mindst én substitueret hydroxyalkylphenon med den almene formel I



hvor R¹ betegner hydrogen, phenyl, dialkylamino med 2 - 4 carbonatomer eller alkyl eller alkoxy med hver højst 18 carbonatomer, R² betegner hydrogen, chlor, brom, alkyl eller alkoxy med hver højst 4 carbonatomer, R³ og R⁴, som kan være ens eller forskellige, hver betegner alkyl med højst 6 carbonatomer og tilsammen 2 - 10 carbonatomer, R⁵ betegner hydrogen, alkyl eller alkanoyl med hver højst 4 carbonatomer, og R⁶ betegner hydrogen eller, når R¹ betegner hydrogen, og R² betegner 2-methyl, tillige methyl, som fotosensibilisator ved fotopolymerisation af umættede forbindelser.

2. Anvendelse af en substitueret hydroxyalkylphenon som fotosensibilisator ifølge krav 1 ved UV-hærdning af trykfarver.