

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4545835号
(P4545835)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl.

C07D 295/10 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)

F 1

C07D 295/10 C S P Z
C07D 295/10 A
C08F 2/50

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平9-127945
 (22) 出願日 平成9年5月1日(1997.5.1)
 (65) 公開番号 特開平10-87643
 (43) 公開日 平成10年4月7日(1998.4.7)
 審査請求日 平成16年4月14日(2004.4.14)
 (31) 優先権主張番号 1138/96
 (32) 優先日 平成8年5月3日(1996.5.3)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 粂 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 寿夫
 (72) 発明者 リナルド ヒュスラー
 スイス国 3184 ブーネビル ドルフ
 シュトラーセ 52

最終頁に続く

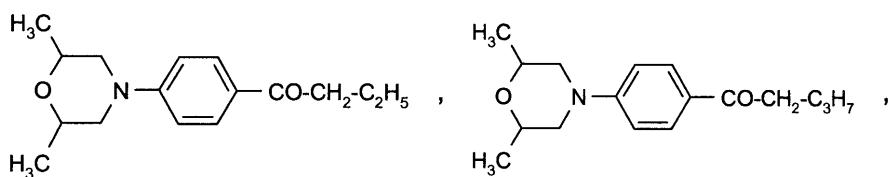
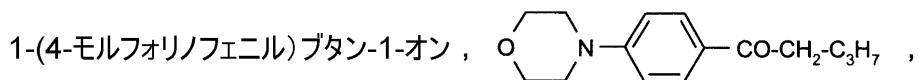
(54) 【発明の名称】環状アミンにより置換されたフェニルアルキルケトンおよび該化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

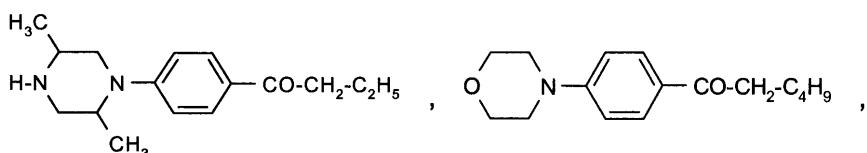
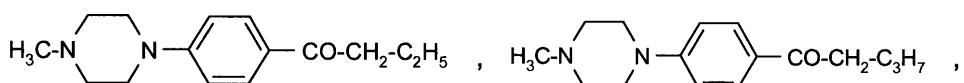
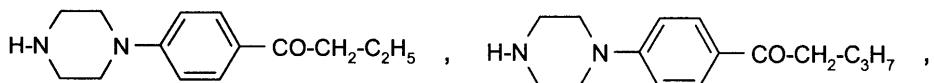
【請求項 1】

下記化合物。

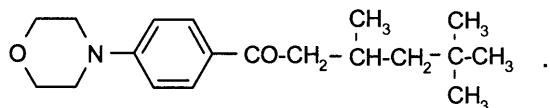
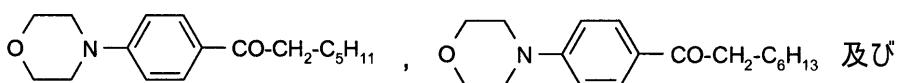
【化1】



10



20

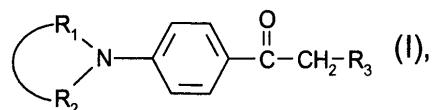


30

【請求項2】

次式(I)

【化2】



[式中、

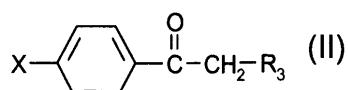
R₁およびR₂はそれらが結合している窒素原子とともにモルフォリニル基、ジメチルモルフォリニル基、ピペラジニル基、N-メチルピペラジニル基または2,5-ジメチルピペラジニル基を表し、および

40

R₃は直鎖のまたは分岐した、未置換の炭素原子数2ないし20のアルキル基またはシクロヘキシリル基、フェニル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基またはフェノキシ基で置換された炭素原子数2ないし20のアルキル基を表す。]で表される化合物の製造方法であって

次式(II)

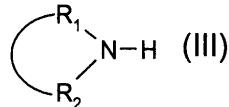
【化3】



50

で表される *p* - ハロフェニルアルキルケトンを
次式 (I I I)

【化 4】



で表される環状アミン

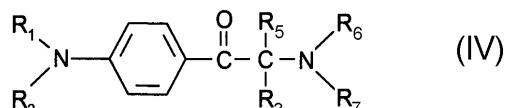
[各式中、 X はハロゲン原子を表し、 R₁、 R₂ および R₃ は式 I の定義と同じである。]
を用いた水中で、少なくとも 130 の温度でアミノリシスすることからなる方法。

【請求項 3】

10

次式 I V

【化 1 0】



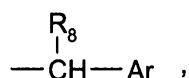
[式中、

R₁ および R₂ はそれらが結合している窒素原子とともにモルフォリニル基、ジメチルモルフォリニル基、ピペラジニル基、N - メチルピペラジニル基または 2 , 5 - ジメチルピペラジニル基を表し；

R₃ は未置換のまたは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、フェノキシ基、シクロヘキシル基またはフェニル基によって置換された、直鎖のまたは分岐した炭素原子数 2 ないし 20 のアルキル基を表し、

R₅ は次式

【化 1 1】



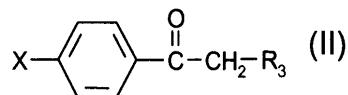
(式中、 Ar は未置換のまたは炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基によって置換されたフェニル基を表し、

R₈ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基またはフェニル基を表す。) を表し、

R₆ は水素原または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表し、および
R₇ は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表す。] で表される光開始剤またはその酸付加塩を製造するための方法であって、

次式 I I

【化 1 4】

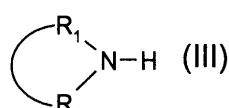


で表される *p* - ハロフェニルアルキルケトンと

次式 I I I

40

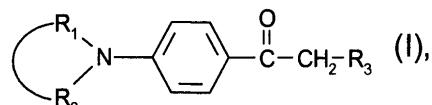
【化 1 5】



で表される環状アミン

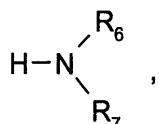
[各式中、 X はハロゲン原子を表し、 R₁、 R₂ および R₃ は式 I の定義と同じである。]
との、少なくとも 130 の温度で水中での、次式 I

【化16】



で表される環状アミンによって置換されたフェニルアルキルケトンへのアミノリシス、該式1で表されるフェニルアルキルケトン化合物のハロゲン化、次式

【化17】



10

で表されるアミンとの反応、引き続いて起こるR₅を導入する化合物との反応、および塩基性条件下で行われるステイーブンス転移による方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は環状アミンによって置換された新規フェニルアルキルケトン、その新規製造の方法、エチレン性不飽和化合物の光重合のための光開始剤を製造するためのそれらの利用、およびそのような光開始剤からなる光重合組成物に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

EP - B - 0 2 8 4 5 6 1は光開始剤として用いられる-アミノアセトフェノンを開示している。これらの化合物類は、芳香族アミンの場合、常にp-フルオロフェニルアルキレン-1-オンの誘導体から出発し、合成の最終段階においてp位に存在するフッ素原子がアミノ基と置換されるという一連の方法により製造される。該置換は炭酸カリウムの存在下でジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドのような有機溶媒中で実施される。

【0003】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、なかんずく、一方で環境的に問題があり望ましくない廃棄物処理が必要となる理由、および相対的に高い反応性のためにアミンに対して敏感であるという理由のためにフッ素化芳香族の使用を避ける反応を開発すること、および他方では有機溶媒中での反応が例えば低純度生成物や低収率のような副生成物によって多かれ少なかれ黒色の生成物をもたらす理由のために有機溶媒の使用を迷ることにある。

【0004】

p-位にハロゲン原子を含有するフェニルアルキルケトンにおいて、フェニル核中のハロゲン原子、特にフッ素原子または塩素原子がアミン基によって置換される文献記載の既知の方法は：

40

a) 有機溶媒中 [例えば EP - B - 0 1 3 8 7 5 4 によるジメチルスルホキシド中での1-(4-フルオロフェニル)-2-メチルプロパン-1-オンとピペリジンの反応、C H 2 0 0 3 6 5 による触媒としての銅粉末存在下におけるエタノール中でのp-クロロステアロフェノンとジメチルアミンとの反応、

T. I b a t a , Y. I s o g a m i , J. T o y o d a , B u l l .

C h e m . S o c . J p n . 6 4 (1) 4 2 - 4 9 (1 9 9 1) による超高压 (7 . 2 k b a r) を用いたテトラヒドロフラン中のクロロアセトフェノンとピロリジンの反応、J. O r g . C h e m . 3 1 (7) , 2 3 1 9 - 2 1 (1 9 6 6) によるジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド中での、1-(4-フルオロフェニル)プロパン-1-オンとピペリジンのようなアリサイクリックアミンとの反応。] で実施されるか、ま

50

たは

b) 溶媒無し [例えは B . G . Kresze and H . Goetz , Chem . Berichte 90 , 2161 , 2174 (1957)] による収率 19 % の 1 - (4 - ピペリジノフェニル) エタノンをもたらす p - プロモアセトフェノンとピペリジンの還流下での反応、

c) 水中 [例えは T . Lundstedt , P . Thoren , R . Carlson , Acta Chemica Scand . B 38 , 1984 No . 8 S . 717 - 719 による加圧下で水中での p - クロロアセトフェノンのジメチルアミンとの反応、 U S - A - 1946058 による触媒としての銅酸化物の存在下における水中で加圧下での p - クロロアセトフェノンのアンモニア水溶液との反応、 J P 78 - 40404 による水中で加圧下で触媒としての銅粉末存在下での p - クロロアセトフェノンのモノまたはジアルキルアミンとの反応 (一方では爆発が起こり、 他方では収率が 80 % に満たない反応) 。] で実施される。] 10

【 0005 】

驚くべきことに、 現在では特殊な条件下における p - ハロフェニルアルキルケトン、 特に相当する p - プロモ化合物および p - クロロ化合物とアミン、 特に環状アミンとの水中での反応は非常に選択的におよびよく進行し高い収率を与える反応であることが明らかになつた。

【 0006 】

環状アミンによってフェニル核の p - 位が置換されおよびさらにケト基の 位に遊離メチレン基を持つようなわずかなフェニルアルキルケトンが知られている； 参考文献はなかんずく、 E P - B - 0138754 [2 - メチル - 1 (4 - ピペリジノフェニル) プロパン - 1 - オン] ； C H 200365 [p - ジメチルアミノステアロフォン (ここで記述されるジメチルアミノ基は具体的な例は与えられていないがピペリジンとも置換されてもよいとされる)] ； G . Kresze and H . Goetz , Chem . Berichte 90 , 2161 , 2174 (1957) [1 - (4 - ピペリジノフェニル) エタノン] ； T . Ibata , Y . Isogami , J . Toyoda , Bull . Chem . Soc . Jpn . 64 (1) , 42 - 49 (1991) [1 - (4 - ピロリドン) アセトフェノン] ； および J . Org . Chem . 31 (7) , 2319 - 21 (1966) , [1 - (4 - ピペリジノフェニル) プロパン - 1 - オン] で与えられる。] 20

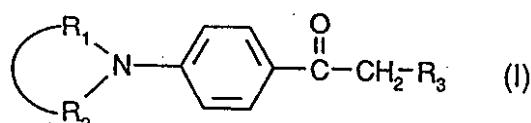
【 0007 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明と同時に与えられた問題への解決は、 なかんずく、 特殊な光開始剤を製造するための新規中間体として使用することのできる p 位が環状アミンによって置換されている新規フェニルアルキルケトン、 およびこの中間体の製造のための新規な方法に関する。

環状アミンによって p 置換された新規フェニルアルキルケトンは次式 I

【 化 18 】



[式中、

R₁ および R₂ は一緒になって 1 個またはそれ以上の - O - 、 - S - または - N (R₄) 基によって中断されてもよい直鎖のまたは分岐した未置換のまたは置換された炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基を表し、

R₃ は直鎖のまたは分岐した未置換のまたは置換された炭素原子数 2 ないし 20 のアルキル基を表し、

R₄ は水素原子、 直鎖のまたは分岐した炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、 直鎖のまたは分岐した炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、 炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアル

10

20

30

40

50

キル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表すか、
 R₁ および R₂ が一緒になって未置換のテトラメチレン基を表す場合には、R₃ は未置換
 の炭素原子数 6 のアルキル基を表す。] で表される化合物である。

【0008】

R₁ および R₂ が一緒になって炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基を表す場合には、
 該基は窒素原子に結合するために複素環系となる。該 N - 複素環系は -O- 、 -S- お
 よび / または -N(R₄) 基のような 1 個またはそれ以上のさらなるヘテロ原子によって
 中断されてもよくおよび 1 回または数回にわたりさらに置換されてもよい。

【0009】

適した炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基は、直鎖のおよび分岐したアルキレン基並
 びに例えば水酸基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、ヒドロキシメチル基、炭素原
 子数 1 ないし 4 のアルコキシメチル基、 -COO (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基
 またはフェニル基で置換されてもよい置換体である。

【0010】

直鎖のまたは分岐した炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基は代表的にはトリ、テトラ
 、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ、デカ、ドデカまたはオクタデカメチレン並びに 2 ,
 2 -ジメチルトリメチレンまたは 1 , 3 , 3 -トリメチルテトラメチレンである。

【0011】

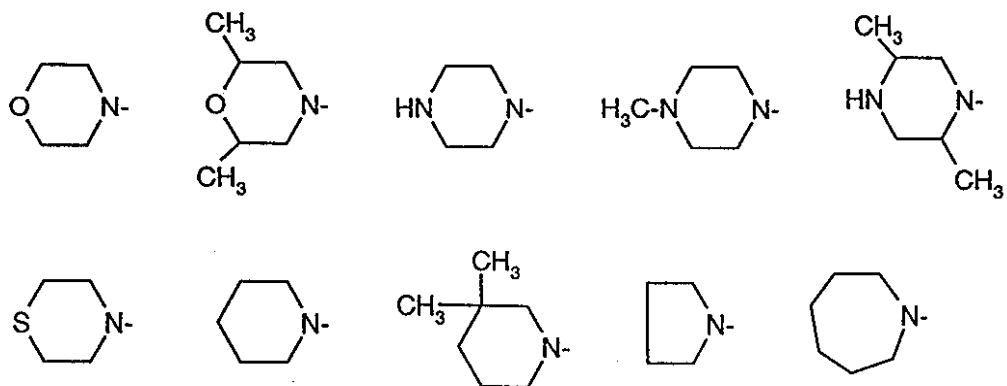
酸素原子、硫黄原子または -N(R₄) - によって中断されている炭素原子数 3 ないし 2
 0 のアルキレン基は 1 回または数回にわたり中断されることができ、代表的には、 -CH

₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH(CH₃) - O - CH(CH₃) - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (O - CH₂ - CH₂ -)₂ - O - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (O - CH₂ - CH₂ -)₃ - O - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (O - CH₂ - CH₂ -)₄ - O - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ -
 、
 - CH₂ - CH₂ - (O - CH₂ - CH₂ -)₂ - NH - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ -
 CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (O - CH₂ - CH₂ -)₂ - NH - (CH₂ - CH₂ - O -)₂ -
 CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - N(CH₃) - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH(CH₃) - CH₂ - NH - CH(CH₃) - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - C
 H₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (NH - CH₂ - CH₂ -)₂ - NH - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - (NH - CH₂ - CH₂ -)₄ - NH - CH₂ - CH₂ - 、
 - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - NH - CH
 2 - CH₂ - CH₂ - または
 - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - CH₂ - NH - CH₂ - N
 H - CH₂ - CH₂ - CH₂ - である。

【0012】

R₁ および R₂ はそれらが結合している窒素原子と一緒にになって代表的には下記の複素環
 基を表す。

【化19】

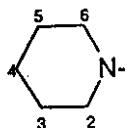


10

【0013】

6員環系複素環基は次式で表される6位が置換されていなくてもよい。

【化20】



20

【0014】

6員環系、とりわけモルフォリノ基が好ましい。

【0015】

R_3 は直鎖のまたは分岐してよい未置換のまたは置換された炭素原子数2ないし20のアルキル基と定義される。その説明的な例は下記のアルキル基である；エチル基、プロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、第2ブチル基、イソブチル基、第3ブチル基、2-エチルブチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、1-メチルヘキシル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2,2,4,4-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、イソデシル基、1-メチルウンデシル基または1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基。

30

【0016】

これらの炭素原子数2ないし20のアルキル基は、例えばシクロヘキシル基、フェニル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基またはフェノキシ基によって1回または数回にわたってさらに置換されてもよい。

【0017】

40

この場合、 R_3 基は代表的には：2-メトキシエチル基、3-ブトキシプロピル基、2-イソプロポキシエチル基、4-フェニノキシブチル基、2-フェニルエチル基または3-フェニルプロピル基である。

【0018】

特に好ましいアルキル基 R_3 は2ないし10個の炭素原子を含有する、好ましくは2ないし7個の炭素原子を含有する、特に好ましくはエチルまたはプロピルのように2ないし5個の炭素原子を含有する未置換の直鎖または分岐したアルキル基である。

【0019】

炭素原子数1ないし3のアルキル基と定義される R_4 は直鎖または分岐してよく代表的にはメチル基、エチル基、n-およびイソプロピル基である。

50

【0020】

炭素原子数3ないし5のアルケニル基と定義されるR₄は直鎖または分岐したアルケニル基、代表的にはプロペニル基またはアリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基およびイソブテニル基のようなブテニル基並びにn-2, 4-ペントジエニル基のようなペントニル基である。

【0021】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基と定義されるR₄は代表的にはベンジル基、-メチルベンジル基、-ジメチルベンジル基または2-フェニルエチル基である。

【0022】

炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基と定義されるR₄は代表的には2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基または2-ヒドロキシイソブチル基である。

10

【0023】

式Iで表される好ましい化合物中で、R₄は水素原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、アリル基、ベンジル基または炭素原子数2ないし3のヒドロキシアルキル基および、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0024】

好ましい化合物は式I [式中、

R₁およびR₂は一緒になって未置換のまたは水酸基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、ヒドロキシメチル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシメチル基、-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基またはフェニル基によって置換されたおよび1個またはそれ以上の-O-、-S-または-N(R₄)基によって中断されてもよい炭素原子数3ないし20のアルキレン基を表し、

20

R₃は未置換のまたは、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、シクロヘキシル基またはフェニル基によって置換された炭素原子数2ないし20のアルキル基を表し、および

R₄は水素原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数3ないし5のアルケニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表す。]で表される化合物で、特に[式中、

R₁およびR₂は一緒になって1個の-O-、-S-または-N(R₄)基によって中断されてよい直鎖のまたは分岐した炭素原子数4ないし12のアルキレン基を表し、

30

R₃は炭素原子数2ないし10のアルキル基を表し、および

R₄は水素原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、アリル基、ベンジル基または炭素原子数2ないし3のヒドロキシアルキル基を表す。]で表される化合物または、[式中、R₁およびR₂は一緒になって1個の-O-、-S-または-N(R₄)基によって中断されてよい6員環を形成する直鎖のまたは分岐した炭素原子数4ないし8のアルキレン基を表し、

R₃は炭素原子数2ないし7のアルキル基を表し、および

R₄は水素原子またはメチル基を表す。]で表される化合物、および好ましくは[式中、R₁およびR₂はそれらが結合した窒素原子とともにさらに1個の-O-、-S-または-N(R₄)基によって中断されてよい6員環を表す。]で表される化合物または、

40

[式中、

R₁およびR₂はそれらが結合した窒素原子とともにモルフォリニル基、ジメチルモルフオリニル基、ピペラジニル基、N-メチルピペラジニル基または2,5-ジメチルピペラジニル基、特にR₁およびR₂はそれらが結合している窒素原子と一緒にになってモルフォリニルラジカルを表す。]で表される化合物である。

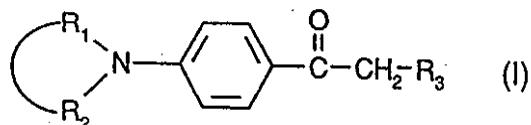
【0025】

次式Iで表される化合物の製造は本発明に關した異なった方面からの新規な方法により行われる。

次式I

50

【化 2 1】



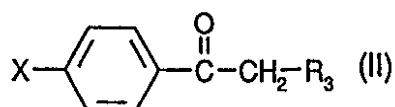
[式中、

R₁ および R₂ は一緒になって 1 個またはそれ以上の - O - 、 - S - または - N (R₄) 基によって中断されてもよい直鎖のまたは分岐した未置換のまたは置換された炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基を表し、

R₃ は直鎖のまたは分岐した未置換のまたは置換された炭素原子数 2 ないし 20 のアルキル基を表し、

R₄ は水素原子、直鎖のまたは分岐した炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、直鎖のまたは分岐した炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表す。] で表される化合物の製造の新規な方法は、次式 II

【化 2 2】

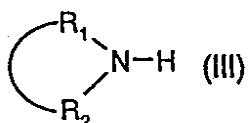


10

20

で表される p - ハロフェニルアルキルケトンを次式 III

【化 2 3】



30

で表される環状アミン

[各式中、X はハロゲン原子を表すおよび R₁ 、 R₂ および R₃ は式 I の定義と同じである。] と水中で少なくとも 130 の温度でアミノリシスすることからなる。

【0026】

式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンは好ましくは X が臭素原子および塩素原子を表すものである。

【0027】

式 III で表される環状アミンは、好ましくは式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンに基づいて過剰に存在する。この過剰量は好ましくは約 2.5 ないし 20 モル当量、より好ましくは 2.5 ないし 12 モル当量である。

40

【0028】

水は式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトン 1 モル当量に基づいて、約 1 ないし 100 モル当量、好ましくは 2 ないし 20 モル当量およびより好ましくは 2.5 ないし 10 モル当量の量で存在する。しかしながら大量の水もまた致命的ではない。

【0029】

反応は都合よく加圧下 (3 ないし 30 bar) で加圧反応器、好ましくはスクリュー攪拌器、圧力計および熱電対を装備した鋼鉄製高压反応器中で実施される。しかしながら加圧反応器なしに還流下 (105 ないし 110 の温度) で反応を実施することもまた可能である。

【0030】

50

温度は都合よく 140 ないし 240 の温度、好ましくは 150 ないし 230 の温度範囲である。式 II で表される p - プロモフェニルアルキルケトンとの反応時は、温度は 140 ないし 200 、好ましくは 160 ないし 180 の温度範囲でありおよび式 II で表される p - クロロフェニルアルキルケトンとの反応時は、温度は 180 ないし 240 、好ましくは 200 ないし 230 の温度範囲である。

【0031】

触媒は、強制ではないが添加されてもよい。それらは確かな範囲で反応を促進するけれども、触媒無しでの反応は環境的問題を減じおよび添加する重金属の重要性を減ずるという利点を示す。

【0032】

10

適した触媒は特に：

代表的には塩化銅 (I) 、臭化銅 (I) 、ヨウ化銅 (I) 、臭化銅 (II) 、塩化銅 (II) 、炭酸銅、硫酸銅 (II) 、酸化銅および銅粉末または酢酸ニッケル、酸化ニッケル、塩化ニッケルおよび臭化ニッケルのような銅化合物またはニッケル化合物またはそれらの塩である。

【0033】

これらの触媒は式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンの重量 % に基づいて 0.1 ないし 1.5 重量 % 、好ましくは 0.5 ないし 5 重量 % の量で使用される。

【0034】

20

他の溶媒は原則的には反応を実施するために必要とされない、しかし付加的に用いられてもよい。都合の良い溶媒は、代表的にはジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエ - テル、ジエチレングリドリジメチルエ - テル、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコ - ルまたはフェノキシエタノールのような高沸点および極性を持つ溶媒であることが判明している。

【0035】

式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンと式 III で表される環状アミンとの反応は好ましくは

a) 式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンが水および環状アミンとともに反応容器中に入れられおよび最終温度まで素早く加熱される方法、または

b) 式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンが水および環状アミンとともに反応容器中に入れられ最終温度まで反応中数時間以上にわたり徐々に加熱される方法、または

c) 式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンが反応中、好ましくは溶解した状態で反応温度まで予め加熱させられた水および環状アミンへ添加される方法で実施される。この方法の変化は特に超高温での自己触媒分解の危険を減ずるまたは排除する。例えば反応容器中に全ての成分を入れおよび式 II で表される p - プロモフェニルアルキルケトンを約 140 ないし 190 の温度範囲で数時間にわたり添加し、温度は徐々に約 3 ないし 1.2 時間にわたり低温から高温レベルへ昇温される方法、または式 II で表される p - クロロフェニルアルキルケトンを約 180 ないし 230 の温度範囲で数時間にわたり添加し、温度は徐々に約 3 ないし 1.2 時間にわたり低温から高温レベルへ昇温される方法により実施することができる。

30

【0036】

40

安全の理由のために p - ハロフェニルアルキルケトンの堆積は適宜に調節される。

【0037】

好ましい工程の方法は代表的には、式 II で表される p - プロモフェニルアルキルケトン 1 部 (以下の " 部 " はモル量に基づく) または p - クロロフェニルアルキルケトン 1 部 [式中、 R_3 は直鎖のまたは分岐した未置換の炭素原子数 2 ないし 7 のアルキル基を表す。] 、式 III で表される環状アミン 5 部 [式中、 R_1 および R_2 は一緒になって 1 個の -O - 、 -S - または -N (R_4) 基によって中断されてもよい炭素原子数 4 ないし 6 のアルキレン基を表し、 R_4 は水素原子またはメチル基を表す。] および水 5 部を反応容器中

50

に入れおよび該混合物を加圧下で約160ないし180の温度または200ないし230の温度で反応させることからなる、または式I I Iで表される環状アミン10ないし20部[式中、R₁およびR₂は一緒にになって1個の-O-、-S-、または-N(R₄)基によって中断されてもよい炭素原子数4ないし6のアルキレン基を表すおよび、R₄は水素原子またはメチル基を表す。]と水20ないし40部を反応容器中に入れ、式I Iで表されるp-クロロフェニルアルキルケトン2ないし4部[式中、R₃は直鎖のまたは分岐した未置換の炭素原子数2ないし7のアルキル基を表す。]を添加し、および該混合物を加圧下で210ないし230の温度で反応させることである。

【0038】

環状アミンによって置換された式Iで表される新規フェニルアルキルケトンの処理および精製は、代表的には蒸留、結晶化およびろ過のような既知の方法により実施される。

【0039】

式I I Iで表される環状アミンは既知でいくつかは市販されており、および既知の方法[例えば、Houben-Weyl, Vol. 11/1 (1957) p. 26-29, 32-33 and 63-67; Org. Synth. Coll. Vol. 3, 307 (1955); JACS 109, 1496-1502 (1987)またはTetrahedron Vol. 40, 1433-1456 (1984)]によって製造されることができる。

【0040】

該環状アミンは代表的には以下の化合物である: モルフォリン、ピペリジン、ピロリジン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、2,6-ジメチルモルフォリン、ジメチルピペリジン、ジメチルピペラジン、チオモルフォリン、4-ヒドロキシピペリジン、3-エトキシカルボニルピペリジンまたはヘキサメチレンイミン。

【0041】

式I Iで表されるp-ハロフェニルアルキルケトンもまた既知である[例えば、フリーデル-クラフツおよび関連した反応、Ed. C. A. Olah, J. Wiley and Sons, N. Y. (1964) Vol. 3, Parts 1+2; Chem. Rev. 55, 229 (1995); Org. Synth. Coll. Vol. 3, 14 (1955)およびJACS 109, 7122 (1987)]。

【0042】

個々の化合物の説明的な例は: 1-(4-ブロモフェニル)-n-ブタン-1-オン、1-(4-ブロモフェニル)-n-ペンタン-1-オン、1-(4-ブロモフェニル)-n-ヘキサン-1-オン、1-(4-ブロモフェニル)-n-オクタン-1-オン、1-(4-ブロモフェニル)-イソノナン-1-オン、1-(4-クロロフェニル)-n-ブタン-1-オンおよび1-(4-クロロフェニル)-n-ペンタン-1-オンである。

【0043】

式I Iで表されるp-ハロフェニルアルキルケトンの製造は既知の方法、代表的には下記の反応図に従ったハロベンゼンおよびアルカンカルボン酸塩化物からのフリーデル-クラフツ反応で実施される。

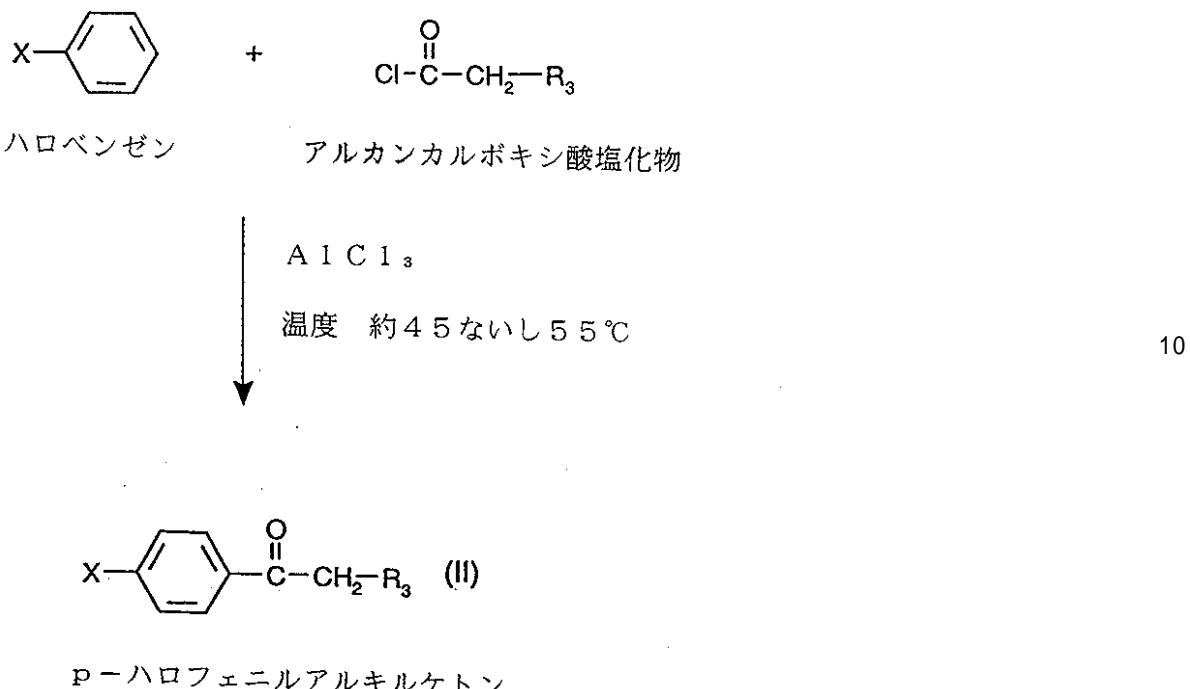
【化24】

10

20

30

40



【0044】

これらの式中でのXはハロゲン原子、好ましくは塩素原子または臭素原子を表し、およびR₃は上記した意味を有する。

【0045】

ハロベンゼンおよびアルカンカルボン酸塩化物双方の生成物(educts)は既知である。

【0046】

ハロベンゼンの代表的な例は好ましくはモノプロモベンゼン、特にモノクロロベンゼンである。

【0047】

アルカンカルボン酸塩化物の代表的な例は、例えば酪酸塩化物、イソ酪酸塩化物、n-吉草酸塩化物、イソ吉草酸塩化物、ヘキサン酸塩化物、エナント酸塩化物、カブリル酸塩化物、ペラルゴニン酸塩化物、カブリン酸塩化物、ラウリン酸塩化物、ミリスチン酸塩化物、パルミチン酸塩化物、ステアリン酸塩化物、アラキニン酸塩化物、イコサンカルボン酸塩化物およびベヘン酸塩化物である。

【0048】

この反応によって得られる式IIで表されるp-ハロフェニルアルキルケトンは、式IIIで表される環状アミンとさらに反応させるために予め分離されなければならない。

【0049】

式IIで表されるp-ハロフェニルアルキルケトンの式IIIで表される環状アミンとの反応へ水を添加することが有色の副生成物の生成および樹脂化を効果的に防ぎ、純度99.0%以上の純度の純粋で明るい生成物を与えることは、驚くべきことでありおよび最初に述べた文献に基づいて予見されることではなかった。

【0050】

ジメチルスルホキシドまたはジメチルホルムアミドのような有機溶媒中での処理と比較して、水中での処理は特に大規模製造において環境的な利点がある。

【0051】

式IIで表されるp-ハロフェニルアルキルケトンの式IIIで表される低活性ベンゼン誘導体であるハロゲン置換体の環状アミンとの反応は穏やかにおよび素早く水中で進行することもまた驚くべきことである。

20

30

40

50

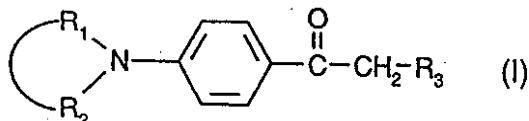
【0052】

アミノリシス反応が触媒の強制的な添加無しに進行し88%ないし96%の高い収率を与えることもまた驚くべきことであり、さらに触媒の不在は通常時間を消費する工程を引き起こすことになる触媒を最終生成物から除かなければならない必要性を節約する。

【0053】

次式I

【化25】

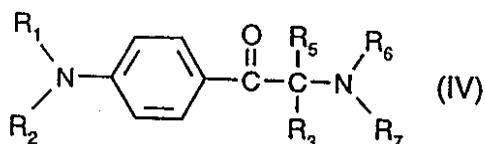


[式中、R₁ および R₂ は一緒になって 1 個またはそれ以上の -O-、-S- または -N (R₄) 基によって中断されてもよい直鎖のまたは分岐した未置換または置換された炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基を表し、

R₃ は直鎖のまたは分岐した未置換のまたは置換された炭素原子数 2 ないし 20 のアルキル基を表し、および

R₄ は水素原子、直鎖のまたは分岐した炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、直鎖のまたは分岐した炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表す。] で表される化合物または言及した新規方法によって得られる化合物は、特に次式IV

【化26】



[式中、

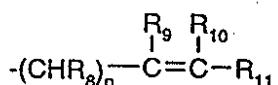
R₁ および R₂ は一緒になって 1 個またはそれ以上の -O-、-S- または -N (R₄) 基によって中断されてもよく、および / または水酸基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、ヒドロキシメチル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシメチル基、-COO (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基またはフェニル基によって置換されてもよい直鎖のまたは分岐した未置換の炭素原子数 3 ないし 20 のアルキレン基を表し、

R₃ は未置換のまたは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、フェノキシ基、シクロヘキシル基またはフェニル基によって置換された直鎖のまたは分岐した炭素原子数 2 ないし 20 のアルキル基を表し、

R₄ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表し、

R₅ は (a) 次式

【化27】



(式中、p は零または 1 を表す。) で表される基か、

(b) 次式

【化28】

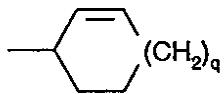
10

20

30

40

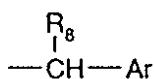
50



(式中、qは零、1、2、または3を表す。)で表される基か、

(c) 次式

【化29】



10

(式中、Arは未置換のまたはハロゲン原子、OH、炭素原子数1ないし12のアルキル基またはOH、ハロゲン原子、-N(R₁₂)₂、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、-COO(炭素原子数1ないし18のアルキル)基、-CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃または-OCO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基によって置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基によって、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基によって、または-COO(炭素原子数1ないし18のアルキル)基または-CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃によって置換された炭素原子数1ないし4のアルコキシ基によって、または

20

-OCH₂CH₂)_nOH、-(OCH₂CH₂)_nOCH₃、炭素原子数1ないし8のアルキルチオ基、フェノキシ基、-COO(炭素原子数1ないし18のアルキル)基、-CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃、フェニル基またはベンゾイル基によって置換されたフェニル、ナフチル、フリル、チエニルまたはピリジル基を表し、

nは1ないし20を表す。)で表される基を表し、各式中

R₁₂は水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数3ないし5のアルケニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数1ないし4のヒドロキシアルキル基またはフェニル基を表し、

R₈は水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表し、およびR₉、R₁₀およびR₁₁は他と互いに独立して水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、またはR₉およびR₁₀は一緒になって炭素原子数3ないし7のアルキレン基を表し、

30

R₆は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基；水酸基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、-CNまたは-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基によって置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基；炭素原子数3ないし5のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表し、

R₇は炭素原子数1ないし12のアルキル基；水酸基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、-CNまたは-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基によって置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基；炭素原子数3ないし5のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基または-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基によって置換されたフェニル基を表すか、またはR₇はR₃と一緒にになって炭素原子数1ないし7のアルキレン基、炭素原子数7ないし10のフェニルアルキレン基、o-キシリレン基、2-ブテニレン基または炭素原子数2ないし3のオキサアルキレン基またはアザアルキレン基を表すか、または

40

R₆およびR₇は一緒になって-O-、-S-、-CO-または-N(R₁₃)-によって中断されてもよく、または水酸基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基または-COO

50

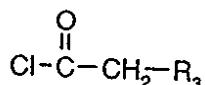
(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基によって置換されてもよい炭素原子数 3 ないし 7 のアルキレン基を表し、

R_{13} は水素原子、 1 個またはそれ以上の - O - によって中断されてもよい炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基；炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、 - CH₂CH₂CN、 - CH₂CH₂COO (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、炭素原子数 2 ないし 8 のアルカノイル基またはベンゾイル基を表す。] で表されるラジカル光開始剤またはそれらの酸添加塩の製造のために使用される。

【0054】

本発明の方法はこのようにして大規模製造においてとても良く実現しうる簡単な方法であり、式 IV で表される光開始剤の製造は、モノハロベンゼンと次式 10

【化 30】

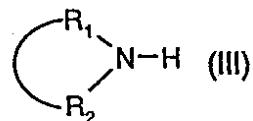


で表される酸塩化物の

式 II で表される p - ハロフェニルアルキルケトンへのフリーデル - クラフツ反応により 20
出発し、および

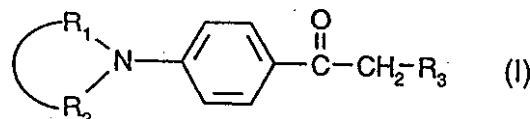
次式 III

【化 31】



で表される環状アミン (式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は上記の定義と同じである。) との 30
水中で少なくとも 130 の温度での式 I

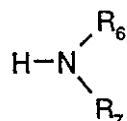
【化 32】



で表される環状アミンによって置換されたフェニルアルキルケトンへのアミノリシス、式 I で表される該フェニルアルキルケトン化合物のハロゲン化、

次式

【化 33】



で表されるアミンとの反応、

引き続く R_5 を導入する化合物との反応および塩基性条件下でのスティーブンス転移等の単純な方法からなる。

【0055】

10

20

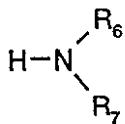
30

40

50

式 I で表されるフェニルアルキルケトン化合物のハロゲン化は例えば臭素原子または塩素原子との氷酢酸のような溶媒中での室温における - ハロゲン化である。次式

【化 3 4】



で表されるアミン

[式中、 R_6 および R_7 は上記の定義と同じである（例えばジメチルアミン）。]

10

との引き続くアミン化は例えばメチルエチルケトンのような適した溶媒中で実施される。アミン化の後、代表的には NaOH または KOH のような塩基性条件下での引き続くスティーブンス転移とともに、代表的には臭化ベンジル、塩化ベンジル、臭化アリルまたは塩化アリルのような R_5 基を導入する化合物との反応が実施される。

【0056】

塩基性アミノ基の存在のために、式 I V で表される光開始剤は酸の添加によって対応する酸添加塩へと変換されてよい。これらの酸は無機または有機酸であることができる。そのような酸の説明的な例は、 HCl 、 HBr 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、代表的には酢酸、オレイン酸、コハク酸、セバシン酸、酒石酸のようなモノまたはポリカルボン酸または CF_3COOH 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{p-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ のようなスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸および安息香酸である。

20

【0057】

ラジカル重合できる化合物のための光開始剤とは、短波長の光を照射した時にラジカル断片へと破壊されおよびエチレン性不飽和化合物の重合のための実際の開始剤となるものである。

【0058】

これらの光開始剤は主に、印刷インクまたは白色仕上剤のような光硬化着色システム、フォトレジストおよびプリント板製造のための紫外線硬化性印刷インクのような光硬化非着色システム並びに昼光で表面上で後硬化する表面ワニスのためのエチレン性不飽和化合物またはそのような化合物を含有する混合物の光重合について使用される。

30

【0059】

不飽和化合物は 1 個またはそれ以上のオレフィン性 2 重結合を含有することができ低分子（モノマー）またはより高分子（オリゴマー）であってよい。2 重結合を含有するモノマーの説明的な例はアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートであり、代表的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートまたは 2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレートまたはエチルメタクリレートである。更なる例はアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキルスチレン、ハロゲンスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

40

【0060】

いくつかの 2 重結合を含有するモノマーの説明的な例は、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレートまたはビスフェノール A ジアクリレート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールブロパントリアクリレート、ペンタエリトリートリトリアクリレートまたはペンタエリトリト-ルテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、コハク酸ジビニル

50

、フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、トリアリルイソシアナートまたはトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアナートである。

【0061】

より高分子(オリゴマー)なポリ不飽和化合物の説明的な例は、アクリル化ホキシ樹脂、アクリル化ポリエーテル、アクリル化ポリウレタンまたはアクリル化ポリエステルである。不飽和オリゴマーの他の例はほとんどマレイン酸、フタル酸および1個またはそれ以上のジオールから製造され、および約500ないし3000の分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。該不飽和オリゴマーはプレポリマーと呼ぶ事も出来る。

【0062】

しばしば、プレポリマーとポリ不飽和モノマーの2成分混合物またはさらにモノ不飽和モノマーを含有した3成分混合物が使用される。この場合プレポリマーは特に着色フィルムの性質において決定的であり、それを変更する事により熟練した人は硬化フィルムの性質に影響を及ぼすことが出来る。ポリ不飽和モノマーが塗料フィルムを不溶化する架橋剤としてふるまう。モノ不飽和モノマーは粘度を減少させる希釈剤として作用し溶媒の使用を必要にする。

【0063】

そのようなプレポリマーに基づいた2および3成分系は印刷インクおよび塗料、フォトレジストまたは他の光硬化化合物のために使用される。印刷インクのために使用される結合剤もしばしば光硬化プレポリマーに基づいた1成分系である。

【0064】

不飽和ポリエステル樹脂はほとんどモノ不飽和モノマー、好ましくはスチレンとともに2成分系で使用される。フォトレジストについてはポリマレイン酸イミド、ポリカルコンまたはポリイミドのような、D E - O S 2308830に記述されている特別な1成分系がしばしば使用される。

【0065】

不飽和化合物は非光重合性フィルム形成成分との混合物としても使用されることが出来る。該成分は例えば代表的にはニトロセルロースまたはアセトブチル酸セルロースのような物理的に乾燥したポリマーまたは有機溶媒中でのそれらの溶液であることが出来る。しかしながら、それらはポリイソシアナート、ポリエポキシドまたはメラミン樹脂のような化学的にまたは熱的に硬化する樹脂である事も出来る。熱硬化性樹脂のさらなる使用は、第一段階で光重合されその後第二段階で熱後処理により架橋されるというハイブリッドシステムと呼ばれることにおいて重要である。

【0066】

光開始剤に加えて、光重合性混合物は異なった添加剤を含有することができる。それらの代表的な例はハイドロキノンまたは立体障害性フェノールのような未成熟重合を防ぐための熱阻害剤である。暗所貯蔵安定性を増加させるために例えば銅化合物、リン酸化合物、4級アンモニウム化合物またはヒドロキシルアミン誘導体の使用が可能である。重合中に大気中の酸素を除去する目的で、重合の始めに表面を移動するパラフィンまたは同様のワックス性物質を加える事が可能である。光安定剤としてベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンまたはオキサカルアニリド型のようなわずかな量の紫外線吸収剤が加えられてもよい。さらによいのは代表的には立体障害性アミン(HALS)のような紫外線を吸収しない光安定剤を添加する事である。

【0067】

特別な場合において、式IVで表される2またはそれ以上の光開始剤の混合物を使用する事は利点があるかもしれない。もちろん代表的にはベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、モノアクリルフェノスフィンオキシドまたはビスアシルフェノスフィンオキシドのような既知の光開始剤との混合物を使用する事も可能である。

【0068】

光重合を促進するためにトリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、エチル

10

20

30

40

50

p-ジメチルアミノベンゾエート、ミヒラ-ケトン (M i c h l e r ' s k e t o n e) またはビスジエチルアミノベンゾフェノンのようなアミンを添加することが可能である。アミンの作用はベンゾフェノン型の芳香族ケトンを添加する事によって強めることが出来る。

【 0 0 6 9 】

光重合の促進はスペクトル感受性を移動させるためのまたは広げるための感光剤を添加する事によってなし遂げることもできる。そのような感光剤は特にベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体および3-アシルクマリン誘導体および3-(アロイルメチレン)-チアゾニンのような芳香族カルボニル化合物である。

【 0 0 7 0 】

光開始剤の効率は E P - A - 1 2 2 2 2 3 、 1 8 6 6 2 6 および 3 1 8 8 9 4 に開示されているような、代表的には 0.1 ないし 20 % の量のフッ素有機基をもつチタノセン誘導体の添加により増加される。そのようなチタノセンの説明的な例はビス-(メチルシクロペニタジエニル)-ビス-(2,3,6-トリフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス-(4-ジブチルアミノ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)チタニウム、ビス(メチルシクロペニタジエニル)-2-(トリフルオロメチル)フェニルチタニウムイソシアート、ビス(シクロペニタジエニル)-2-(トリフルオロメチル)フェニルチタニウムトリフルオロアセテート、ビス(メチルシクロペニタジエニル)-ビス(4-デシロキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタニウム、ビス(メチルシクロペニタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(2,5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル]チタニウムおよびビス(メチルシクロペニタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(2,5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル]チタニウムである。液体アミノケトンは特にこれらの混合物について安定である。

【 0 0 7 1 】

- A) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和光重合性化合物、および
- B) 少なくとも 1 個の式 I V で表される光開始剤および、
- C) 所望のさらなる既知のおよび慣用的な添加剤

からなる光重合組成物は種々の目的に使用することが出来る。特に重要であるのは写真複写工程、画像記録工程およびレリーフ像の製造のための印刷インクのような染料または着色システムにおけるそれらの使用である。

【 0 0 7 2 】

施用の他の重要な分野は着色のまたは非着色の表面ワニスである。 $T i O_2$ 着色された表面ワニスであると理解される白色仕上剤の混合物は特に重要である。

光硬化性化合物中に存在する顔料は、代表的には 2 酸化チタン (ルチルまたはアナテース) 、酸化鉄黄、酸化鉄赤、クロム黄、クロム緑、ニッケルチタン黄、群青、コバルト青、カドミウム黄、カドミウム赤または亜鉛白のような無機顔料であってよい。顔料は代表的にはモノアゾ顔料またはビスアゾ顔料、またはそれらの金属複合体、フタロシアニン顔料、多環式顔料、代表的にはペリレン、チオインディゴ、フラバントロン、クイナクリドン、テトラクロルイソインドリノンまたはトリフェニルメタン顔料のような有機顔料であってよい。しかしながら、顔料は炭素黒または代表的にはアルミニウム粉末または銅粉末のような金属粉末であってもよい。顔料は特別な色合いを得るために都合よく使用される 2 種またはそれ以上の異なった顔料類の混合であることもできる。

【 0 0 7 3 】

顔料は全体量に基づいて 5 ないし 60 重量 % の量で存在することができる。印刷インク中では、顔料は通常 10 ないし 30 % の量で存在している。

【 0 0 7 4 】

施用のさらなる分野はフォトレジストの照射硬化、無銀フィルムの光架橋およびプリント

10

20

30

40

50

板の製造である。他の使用は表面上で昼光で後硬化する表面ワニスのための使用である。フォトレジストまたは複写フィルムにおいて、染料もまた着色のための顔料の代わりにしばしば使用される。これらの染料は代表的にはアゾ染料、メチル染料、アントラキノン染料または金属複合体染料のように種類においてとても広い変化を持つ有機染料であってよい。使用される濃度において、これらの染料は各々の結合剤に溶解する。慣用的な濃度は全成分に基づいて0.1ないし20重量%好ましくは1ないし5重量%である。

【0075】

施用の例挙した分野において、光開始剤は光重合性組成物に基づいて0.1ないし20重量%、好ましくは0.5ないし5重量%の量で都合よく使用される。

重合は短波長の照射に富んだ光の照射による光重合の既知の方法によって実施される。適した光源は例えば中圧水銀灯、高圧水銀灯および低圧水銀灯、超光活性化蛍光灯、金属ハライドランプまたは発光極大が250ないし450nmの範囲のレーザーである。感光剤またはフェロセン誘導体との組み合わせの場合には長波長光または600nmまでのレーザー光を使用することもできる。

【0076】

【発明の実施の形態】

以下の非限定的実施例が本発明を説明する。

実施例1: 181.7g (0.80mol) の1-(4-プロモフェニル)ブタン-1-オン、348.5g (4.0mol) のモルフォリンプルム (p u r u m) および72.0g (4.0mol) の脱イオン水が1リットルの高圧反応器中に入れられる。反応器は密封され溶液は約90分にわたり170 の温度へ加熱される。反応器中の圧力は5ないし6barに上昇し1時間後4ないし5barで安定する。反応溶液は約28時間、約170 の温度で攪拌される。その後、反応溶液は冷却され約80 の温度で反応器から取り出される。

反応溶液は水を蒸留して除去するために蒸留装置中で約104 の温度へ加熱される。モルフォリンはその後弱吸引下の蒸留によって除去される。蒸留後、144.0g (0.80mol) のナトリウムメチレート30%メタノール溶液が添加され懸濁液は蒸留によってメタノールを除去するために加熱される。メタノール蒸留が完了した後、反応溶液は真空排気されおよびモルフォリンは蒸留によって除かれる。その後、90g の脱イオン水が約80 の温度で添加されおよび攪拌される。水がその後除去される。残存相 (粗収量196g、理論量の105%) が150ml (117.5g) のイソプロパノールで希釈され、冷却されおよび結晶化の種を投入される。懸濁液は約-10 の温度でろ過されおよび冷却されたイソプロパノールで洗浄され、薄いベージュ色の結晶の状態で64.5ないし65.5 の温度の融点および99.0%以上の純度を持つ148.7g の1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン (理論量の79.6%) を与える。

元素分析

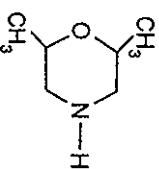
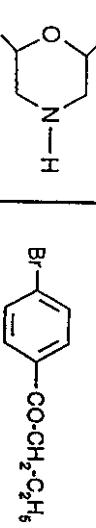
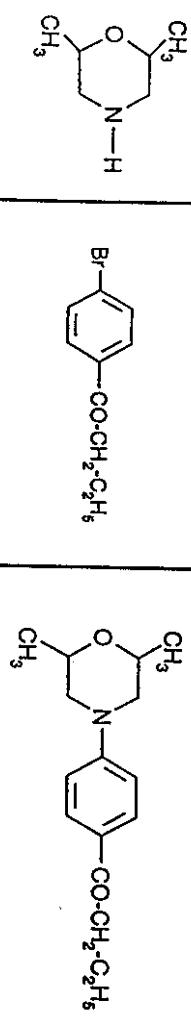
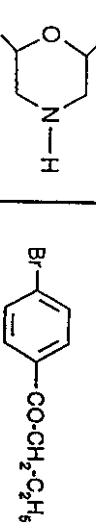
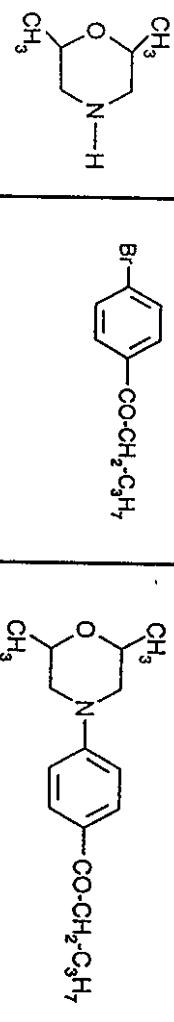
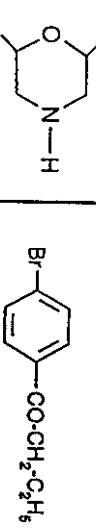
	%C	%H	%N
計算値	72.07	8.21	6.00
実測値	72.03	8.29	5.92

さらに19.8% (理論量の10%) の1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンをろ液 (イソプロパノール) から得ることが可能である。

表1に示す当量の環状アミンおよび件に示す当量の1-(4-プロモフェニル)アルキルケトンを用いて、件に示す環状アミンにより置換されたフェニルアルキルケトン化合物を与える実施例1の工程が繰り返された。それらの物理分析データも件に示す。

【表1】

表1

実施例	環状アミン	1-(4-ブロモフェニル)アルキルケトン	物理分析データ			
			融点 °C	% C	% H	% N
2			68.5-70.5	計算値 72.84 実測値 72.86	8.56 8.76	5.56 5.36
3			90.2-91.7	計算値 73.54 実測値 73.57	8.87 8.85	5.36 5.28
4			76.7-77.3	計算値 74.15 実測値 74.15	9.15 9.18	5.09 5.04

【表2】

表1 (続き)

実施例	環状アミン	1-(4-ブロモフェニル)アルキルケトン	物理分析データ				
			融点 °C	% C	% H	% N	
5	H-N C1 N-H	Br- C6 -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅	H-N C1 N-H C6 -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅	67-69	計算値 72.38 実測値 72.44	8.68 8.51	12.06 12.01
6	H-N C1 N-H	Br- C6 -CO-CH ₂ -C ₃ H ₇	H-N C1 N-H C6 -CO-CH ₂ -C ₃ H ₇	61-65.2	計算値 73.13 実測値 73.22	9.00 9.6	11.37 11.35
7	H ₃ C-N C1 N-H	Br- C6 -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅	H ₃ C-N C1 N-H C6 -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅	96-98	計算値 73.13 実測値 73.17	9.00 9.03	11.37 11.34
8	H ₃ C-N C1 N-H	Br- C6 -CO-CH ₂ -C ₃ H ₇	H ₃ C-N C1 N-H C6 -CO-CH ₂ -C ₃ H ₇	74.1-76.8	計算値 73.81 実測値 74.04	9.29 9.27	10.76 10.65

【表3】

表1 (続き)

実施例	環状アミン	1-(4-ブロモフェニル)アルキルケトン	物理分析データ			
			融点 °C	% C	% H	% N
9			74.6-76.7	計算値 73.81 実測値 74.03	9.29 9.55	10.76 10.76
10			27-31	計算値 67.43 実測値 67.50	7.68 7.85	5.62 5.75
11			47.5-49.5	計算値 77.88 実測値 77.66	9.15 9.27	6.05 5.95

【表4】

表1 (続き)

実施例	環状アミン	1-(4-ブロモフェニル)アルキルケトン	物理分析データ			
			融点 °C	% C	% H	% N
12			56.8-60.1	計算値 78.32 実測値 78.33	9.45 9.42	5.71 5.57
13			47-48.7	計算値 78.72 実測値 78.61	9.71 9.90	5.40 5.31
14			83.5-85.3	計算値 77.38 実測値 77.25	8.81 8.89	6.45 6.40
15			83-84.7	計算値 77.88 実測値 77.80	9.15 9.34	6.05 6.01

【表5】

表1 (続き)

実施例	環状アミン	1-(4-ブロモフェニル) アリキルケトン	物理分析データ			
			融点 °C	% C	% H	% N
16			32-34	計算値 78.32 実測値 78.23	9.45 9.37	5.71 5.64
17			55.5-57.2	計算値 78.72 実測値 78.61	9.71 9.83	5.40 5.53
18			66-67	計算値 73.53 実測値 73.53	8.87 8.85	5.36 5.25
19			55-56	計算値 74.14 実測値 74.17	9.15 9.22	5.09 4.93

【表6】

表1 (続き)

実施例	環状アミン 1-(4-プロモフェニル) アルキルケトン	環状アミンにより置換された フェニルアルキルケトン	物理分析データ			
			融点 °C	% C	% H	% N
20			59-60	計算値 74.70 実測値 74.20	9.40 9.38	4.84 4.41
21			76-77.8	計算値 75.21 実測値 75.25	9.63 9.69	4.61 4.31

** % S: 計算値: 12.86 実測値: 12.97

【0077】

実施例 22: 392.1 g (4.50 mol) のモルフォリンプルム (p u r u m) および 162.0 g (9.00 mol) の脱イオン水が 1 リットルの高压反応器中に入れられる。反応器は密封されおよび溶液は攪拌されつつ約 1 時間にわたり 220 °C の温度へ加熱され、反応器中の圧力は 20 bar に上昇する。その後、164.4 g (0.90 mol)

10

20

30

40

50

) の 1 - (4 - クロロフェニル) ブタン - 1 - オンが 5 時間にわたり 220 の温度で均一に添加される。添加の終了によって圧力は約 18 bar に降下し、反応はその過程の 80 % 以上を終了する。反応混合物はその後さらに 5 時間 220 の温度で攪拌され、圧力は徐々に 17 bar へと降下する。反応混合物はその後 80 の温度まで冷却される。

モルフォリン塩は 75.6 g (0.945 mol) の 50 % 水酸化ナトリウム溶液によって中和される。モルフォリンおよび水の混合物は減圧下の 80 ないし 100 の温度で蒸留される。180 g の脱イオン水および 203 g の特別な沸点を持つアルコール (110 ないし 140 の温度の沸騰範囲) がその後添加される。この混合物はわずかな量の活性炭上で 80 の温度でのろ過によって浄化される。水相は 80 の温度で分離される。生成物を特別な沸点を持つアルコールから結晶化し、ろ過し乾燥すると収量 200.6 g の 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン (理論量の 95.5 %) の最終生成物が得られる。ベージュ色の生成物は 99.0 % 以上の純度および 64.8 の温度の融点を持つ。生成物および抽出物 (e d u c t) のみがろ液中に見出される。

元素分析

	%C	%H	%N
計算値	72.07	8.21	6.00
実測値	72.09	8.26	5.86

【 0078 】

実施例 23 : 392.1 g (4.50 mol) のモルフォリンプルム (p u r u m) および 162.0 g (9.00 mol) の脱イオン水が 1 リットルの高圧反応器中に入れられる。反応器は密封され 215 ないし 220 の温度まで約 60 分間にわたり加熱され、圧力は 19.9 bar に達する。その後、164.4 g (0.90 mol) の 1 - (4 - クロロフェニル) ブタン - 1 - オンが液体の状態で圧力ポンプを使用して添加され、温度は 215 ないし 220 の温度に保たれる。添加の期間は 3 時間である。圧力は 18.5 bar へと降下する。攪拌がその後さらに 3 時間、215 ないし 220 の温度で継続され、圧力は 17.8 bar へと降下する。反応溶液はその後約 80 の温度まで冷却される。

反応溶液は蒸留装置に移され、微粒状の 36.0 g (0.90 mol) の水酸化ナトリウムが入れられる。水およびその後モルフォリンもまた 70 ないし 90 の温度で減圧下での蒸留によって除去される。最終圧力は約 30 mbar となる。装置は窒素によって解放されおよびその後 171.8 g の脱イオン水および 30.2 g のトルエンが約 88 の温度で添加される。攪拌後、水は分離されおよびトルエンは蒸留によって除去される。暖かい反応溶液へ 152.9 g のイソプロパノールが入れられおよびその後約 65 の温度で圧力フィルター上でのろ過によって浄化される。イソプロパノール溶液は冷却されおよび結晶化の種を投入される。懸濁液は約 0 の温度でろ過されおよびその後低温イソプロパノールで洗浄され、薄いベージュ色の結晶の状態で 64.4 ないし 65.5 の温度の融点を持つ 186.7 g の 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン (理論量の 88.9 %) を与える。

【 0079 】

実施例 24 : 164.4 g (0.90 mol) の 1 - (4 - クロロフェニル) ブタン - 1 - オン、392.1 g (4.50 mol) のモルフォリンプルム (p u r u m) 、162.0 g (9.00 mol) の脱イオン水および 0.89 g (0.90 mol) の塩化銅 (I) が 1 リットルの高圧反応器中に入れられる。反応器は密封され溶液は攪拌されつつ約 1 時間にわたり 180 の温度まで加熱される。溶液はその後徐々に 1 時間に約 10 の温度昇温するようにさらに加熱される。4 時間にわたり溶液は 220 の温度および 20 bar の圧力に達する。溶液は 220 の温度でさらに 5 時間、反応させられ、圧力は 17 bar へと徐々に降下する。反応溶液はその後 80 の温度まで冷却される。

モルフォリン塩は 75.6 g (0.945 mol) の 50 % 水酸化ナトリウム溶液によっ

10

20

30

40

50

て中和され、触媒は沈殿させられる。モルフォリンおよび水の混合物は減圧下で 80 ないし 100 の温度で蒸留される。その後 180 g の脱イオン水および 203 g の特別な沸点を持つアルコール(110 ないし 140 の温度の沸騰範囲)が添加される。混合物は触媒を除くためにわずかな量の活性炭上で 80 の温度でのろ過によって浄化される。水相は 80 の温度で分離される。生成物は特別な沸点を持つアルコールから結晶化し、ろ過し乾燥すると収量 199.8 g の 1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン(理論量の 95.2%)の最終生成物を得る。ベージュ色の生成物は 99.0% 以上の純度および 64.8 の温度の融点を持つ。生成物および抽出物(eds)のみが溶液中に見出される。

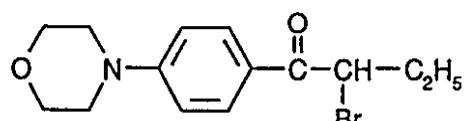
【0080】

10

例 25 :

a) 2-ブロモ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン

【化 35】



2.5 リットルのスルホン化フラスコ中で、実施例 1 の 466.6 g (2 mol) の 1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンが 600 ml (10.5 mol) の冰酢酸に溶解され、温度が 5 まで冷却される。わずかな冷却とともに 319.6 g (2 mol) の臭素がこの溶液に約 2.5 時間にわたり室温で滴下添加される。臭素化の終了は薄層クロマトグラフィーを使用して検査する。その後 300 g の氷が反応溶液に添加されおよび 1600 g (12 mol) の水酸化ナトリウムおよび 600 g の氷から製造された水酸化ナトリウム溶液が 1 時間にわたりよく冷却されつつ滴下添加される。黄色懸濁液はほぼ 6 の pH を有しおよびその後ろ過されおよび水で洗浄される。結晶は乾燥させられる。それらは 99 ないし 102 の温度で溶解する。収量は 631.2 g の 2-ブロモ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンである。粗生成物の¹H-NMR スペクトルは示された構造のそれを表している。

元素分析

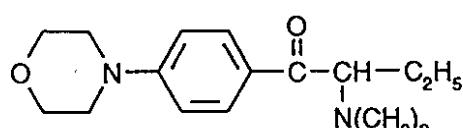
30

	%C	%H	%N	%Br
計算値	53.86	5.81	4.49	25.59
実測値	53.23	5.73	4.24	25.50

【0081】

b) 2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン

【化 36】



2.5 リットルのスルホン化フラスコ中で、上記 a) 記載の 312.2 g (1 mol) の 2-ブロモ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンが 600 ml のメチルエチルケトンに入れられ、攪拌しつつ 50 の温度へ加熱される。207.3 g (1.5 mol) の炭酸カルシウムが結果としてできる溶液へ添加されおよびその後 56.6 g (1.3 mol) のガス状のジメチルアミンが懸濁液中に 1.5 時間にわたり 50 の温度で通気される。混合物はさらに 4 ないし 5 時間、薄層クロマトグラフィーが抽出物(eds)のみが溶液中に見出される。

40

50

uct) が残っていないことを示すまで反応させられる。懸濁液はその後 550 ml の水に入れられおよび攪拌される。水相が分離されおよび 2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンを含有する 900 ml の有機層が一切の変性無しに次の反応段階に使用される。

平行した試験において、有機相は濃縮される。そのようにして得られた結晶はヘキサンより再結晶されおよび乾燥され、53ないし 56 の温度で融解する 235.1 g の薄黄色結晶を与える。生成物、2-ジ-メチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンの¹H-NMRスペクトルは示された構造のそれを表している。

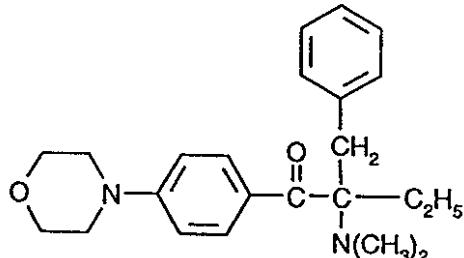
元素分析

	%C	%H	%N
計算値	69.53	8.75	10.14
実測値	68.91	8.59	9.74

【0082】

c) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン

【化37】



2.5リットルのスルホン化フラスコ中で、上記b)記載の2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンの900 ml の溶液(1 mol)が再び50 の温度まで加熱される。179.7 g (1.05 mol) の臭化ベンゼンがその後20分にわたり滴下添加される。混合物は3ないし4時間、50 の温度で薄層クロマトグラフィーが抽出物(educt)が残っていないことを示すまで攪拌される。温度は60 の温度に昇温されおよびその後80 g (2 mol) の水酸化ナトリウム粉末が暫時45分にわたり添加される。

混合物はその後さらに1ないし2時間50 の温度で薄層クロマトグラフィーが抽出物(educt)が残っていないことを示すまで攪拌される。反応混合物は150 ml の水を入れられ攪拌される。水相が分離されおよび有機層が減圧回転蒸発器で濃縮される。102ないし110 の温度の融点を有する2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンの378.3 g の黄色の粗生成物がフラスコ中に残留する。粗生成物は600 ml のエタノールに加熱溶解させられ、冷却され、結晶化され、ろ過されおよびその後冷却されたエタノールで洗浄される。結晶は乾燥させられる。それらは114ないし115 の温度で融解しおよびガスクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーはそれらが純粋であることを示す。収量は299.0 g の2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンである。さらに22.4 g の純粋な生成物を母液から分離することができる。

純粋な生成物の¹H-NMRスペクトルは示された構造のそれを表している。

元素分析

	%C	%H	%N
計算値	75.38	8.25	7.64
実測値	75.23	8.21	7.58

フロントページの続き

(72)発明者 ルドルフ シュワベ
スイス国 3076 ウォルフ ブルグレンシュトラーセ 11
(72)発明者 レト ルイソリ
スイス国 4434 ホルスタイン ストゥッリング 3

審査官 安藤 倫世

(56)参考文献 特開昭60-084248 (JP, A)
特開昭63-264560 (JP, A)
特開平03-173867 (JP, A)
特開平03-095143 (JP, A)
英国特許出願公開第01164608 (GB, A)
米国特許第03317538 (US, A)
特公昭63-054710 (JP, B1)
特開昭61-134346 (JP, A)
特表平06-500112 (JP, A)
米国特許第03975388 (US, A)
特開昭48-085576 (JP, A)
特表2000-502343 (JP, A)
Bartulin, Juan, Synthesis and mesogenic properties of N'-(4-acylphenyl)-N-alkylpiperazines, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999), 1987年, (12), 1881-6
Ishihara, Yuji, Central cholinergic agents. IV. Synthesis and acetylcholinesterase inhibitory activities of -[N-ethyl-N-(phenylmethyl)amino]-1-phenyl-1-alkanones and their analogs with partial conformational restriction, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1993年, 41(3), 529-38
Najer, Henry, New carbamates with local anesthetic activity. VI. Derivatives of ethyl p-aminobenzoate, p-aminophenyl alkyl ketones, and p-phenetidine, Bulletin de la Societe Chimique de France, 1957年, 471-9
Welstead, William J., Aroylalkylpyrrolidines. Central nervous system depressants, Journal of Medicinal Chemistry, 1969年, 12(3), 435-41
Hicks, Terence A., Potential antiinflammatory compounds. 1. Antiinflammatory phenylpiperidine derivatives, Journal of Medicinal Chemistry, 1979年, 22(12), 1460-4
Ibata, Toshikazu, Nucleophilic substitution of aromatic halides with amines under high pressure, Chemistry Letters, 1987年, (6), 1187-90

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 295/10
C07D 211/14
C07D 241/04
C07D 265/30
C08F 2/50
CA/REGISTRY(STN)