

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D295/112

C07D265/30

C07D241/04 C07D211/14

C08F 2/48

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110835.8

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1072662C

[22] 申请日 1997.4.30

[21] 申请号 97110835.8

[30] 优先权

[32]1996.5.3 [33]CH [31]1138/1996

[73] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 R·胡斯勒 R·施瓦布 R·鲁索利

审查员 周胡斌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 周中琦

权利要求书 6 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 环状胺取代的苯基烷基酮和其制备方法

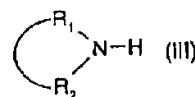
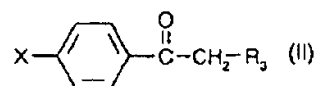
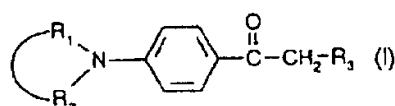
[57] 摘要

制备式 I 化合物的一种新的方法

由式 II 的对一卤苯基烷基酮

与式 III 的环状胺

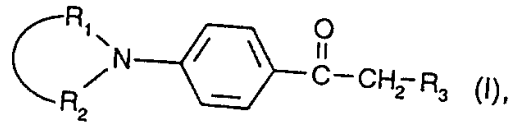
在水中, 温度至少是 130°C 进行氨解。在那些式子中 X 是一种卤原子和 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是在权利要求 1 中所说明的, 以及式 I 新化合物 和它们在制备光引发剂方面的应用, 这类光引发剂用于烯键类不饱和化合物的 光聚合反应。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

## 1. 一种式 (I) 的化合物



其中:

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  连在一起是直链或支链的, 未取代或被羟基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基, 羟甲基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧甲基、 $-\text{COO}$  ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基) 或苯基取代的  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  亚烷基, 它可被一个或多个的  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , 或  $-\text{N}(\text{R}_4)$  基团间断,

$\text{R}_3$  是直链或支链的, 未取代或被  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基, 苯氧基, 环己基或苯基取代的  $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  烷基, 和

$\text{R}_4$  是氢, 直链或支链的  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基, 直链或支链的  $\text{C}_3 - \text{C}_5$  链烯基,  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  苯基烷基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  羟基烷基或苯基, 其中若  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  连在一起是未取代的四亚甲基, 则  $\text{R}_3$  是未取代的  $\text{C}_6$  烷基。

2. 权利要求 1 的式 I 化合物, 其中:  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  连在一起是  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  亚烷基, 它是未取代的或被羟基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基, 羟甲基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧甲基,  $-\text{COO}$  ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基) 或苯基所取代和它可被一个或多个的  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  或  $-\text{N}(\text{R}_4)$  基团间断,  $\text{R}_3$  是  $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  烷基, 它是未取代的或被  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基, 苯氧基, 环己基或苯基所取代, 和  $\text{R}_4$  是氢,  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基,  $\text{C}_3 - \text{C}_5$  链烯基,  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  苯基烷基,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  羟烷基或苯基。

3. 权利要求 1 的式 I 的化合物, 其中:  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  连在一起是直链或支链的  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  亚烷基, 它可被  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  或  $-\text{N}(\text{R}_4)$  基团间断,  $\text{R}_3$  是  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  烷基, 和  $\text{R}_4$  是氢,  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基, 烯丙基, 苄基或  $\text{C}_2 - \text{C}_3$  羟烷基。

4. 权利要求 1 的式 I 的化合物, 其中:  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  与氮原子连接在一起,

是六元环，它另外可被  $-O-$ ， $-S-$  或  $-N(R_4)$  基团所间断， $R_3$  和  $R_4$  如同在权利要求 1 中所表明的。

5. 权利要求 1 的式 I 的化合物，其中：

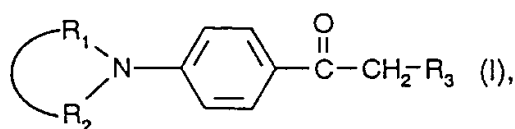
$R_1$  和  $R_2$  连在一起是  $C_4 - C_6$  亚烷基，它可被  $-O-$ ， $-S-$  或  $-N(R_4)$  基团间断，

$R_3$  是直链或支链，未取代的  $C_2 - C_7$  烷基，和  
 $R_4$  是氢或甲基。

6. 权利要求 1 的式 I 的化合物，其中： $R_1$  和  $R_2$  与氮原子连结在一起是吗啉基，和

$R_3$  是未取代的  $C_2 - C_{10}$  烷基

7. 一种为制备式 I 的化合物的方法：



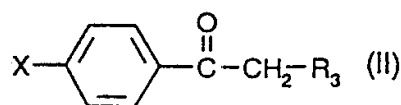
其中：

$R_1$  和  $R_2$  连在一起是直链或支链，未取代或被羟基， $C_1 - C_4$  烷氧基，羟甲基， $C_1 - C_4$  烷氧甲基、 $-\text{COO}(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  或苯基取代的且可被一个或多个的  $-O-$ ， $-S-$ ，或  $-N(R_4)$  基团取代的  $C_3 - C_{20}$  亚烷基， $R_3$  是直链或支链，未取代或被  $C_1 - C_4$  烷氧基，苯氧基，环己基或苯基取代的  $C_2 - C_{20}$  烷基，和

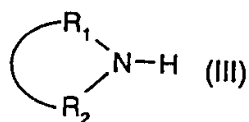
$R_4$  是氢，直链或支链的  $C_1 - C_3$  烷基，直链或支链的  $C_3 - C_5$  链烯基，

$C_7 - C_9$  苯基烷基， $C_1 - C_4$  羟烷基或苯基，

式 II 的 P-卤苯基烷基酮



用式 III 的环状胺



在水中，温度至少是 130℃ 进行氨解，在式 II，式 III 中 X 是卤原子和 R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 如同式 I 中所定义的。

8. 权利要求 7 的方法，它包括应用式 II 的对-卤苯基烷基酮，其中 X 是氯或溴，R<sub>3</sub> 如同在式 I 所定义的。

9. 权利要求 7 的方法，其中式 III 的环状胺用量，基于式 II 的对-卤苯基烷基酮，是 2.5 到 12 摩尔当量左右。

10. 权利要求 7 的方法，其中水的用量，基于式 II 的对-卤苯基烷基酮，是 1 到 100 摩尔当量左右。

11. 权利要求 7 的方法，它包括在压力容器内在压力下进行反应。

12. 权利要求 7 的方法，其中反应温度在 140° - 240℃ 左右范围内。

13. 权利要求 7 的方法，它包括把式 II 对-卤苯基烷基酮，与水和环状胺一起放在反应容器内，在反应时立即加热到最终所需温度或慢慢加热到最终温度。

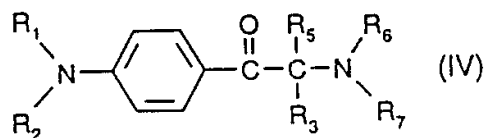
14. 权利要求 7 的方法，它包括进行反应时，把式 II 的对-卤苯基烷基酮加到预先已加热到反应温度的水和环状胺中去。

15. 权利要求 7 的方法，它包括把 1 份式 II 的对-溴苯基烷基酮或 1 份式 II 的对-氯苯基烷基酮，其中 R<sub>3</sub> 是直链或支链的，未取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> 烷基；和 5 份式 III 的环状胺，其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 连在一起是 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基，它可被 -O-，-S- 或 -N(R<sub>4</sub>) 基团所间断，R<sub>4</sub> 是氢或甲基；和 5 份水一起放入反应容器内，这些混合物在压力下进行反应，在使用对-溴苯基烷基酮时，反应温度为 160℃ - 180℃ 左右，在使用对-氯苯基烷基酮时，反应温度为 200° - 230℃。

16. 权利要求 7 的方法，它包括放置 10 到 20 份式 III 的环状胺，其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 连在一起是 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基，它可被 -O-，-S- 或 -N(R<sub>4</sub>) 基团所间断和 R<sub>4</sub> 是氢或甲基；和 20 到 40 份水在反应容器内，加入 2 到 4 份式 II 的对-氯苯基烷基酮，其中 R<sub>3</sub> 是直链或支链的，未取代的 C<sub>2</sub>

- C<sub>7</sub> 烷基，将这些混合物在压力下于 210°C - 230°C 左右进行反应。

17. 式 I 化合物制备式 IV 自由基光引发剂或其酸加成盐的应用，



其中：

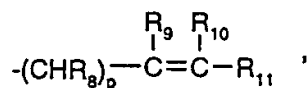
R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 连在一起是直链或支链的，未取代的 C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub> 亚烷基，它可被一个或一个以上 -O-，-S- 或 -N(R<sub>4</sub>) 基团所间断和/或它可被羟基，C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷氧基，羟甲基，C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷氧甲基，-COO(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基) 或苯基所取代。

R<sub>3</sub> 是直链或支链的 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 烷基，它是未取代的或被 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - 烷氧基，苯氧基，环己基或苯基取代的。

R<sub>4</sub> 是氢，C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基，C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub> 链烯基，C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> 苯基烷基，C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 羟烷基或苯基；

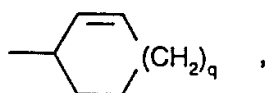
R<sub>5</sub> 是下列任何一种

a) 一种基，式如下：



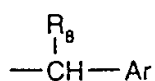
其中 p 是 0 或 1，或

b) 一种基，式如下：



其中 q 是 0, 1, 2 或 3，或

c) 一种基，式如下：



其中 Ar 是苯基, 萘基, 呋喃基, 噻吩基, 吡啶基, 它们是未取代的或被卤素, 羟基,  $C_1-C_{12}$  烷基取代, 或被由羟基, 卤素,  $-N(R_{12})_2$ ,  $C_1-C_{12}$  烷氧基,  $-COO(C_1-C_{18}$  烷基),  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  或  $-OCO-(C_1-C_4)$  烷基取代的  $C_1-C_4$  烷基所取代; 被  $C_1-C_{12}$  烷氧基, 或被由  $-COO(C_1-C_{18}$  烷基) 或  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  取代的  $C_1-C_4$  烷氧基所取代; 或被  $-(OCH_2CH_2)_nOH$ ,  $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ ,  $C_1-C_8$  烷硫基, 苯氧基,  $-COO(C_1-C_{18}$  烷基),  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ , 苯基或苯甲酰基取代, 其中  $n$  是 1-20,

在这些式子中

$R_{12}$  是氢,  $C_1-C_8$  烷基,  $C_3-C_5$  链烯基,  $C_7-C_9$  苯基烷基,  $C_1-C_4$  羟烷基或苯基,

$R_8$  是氢,  $C_1-C_8$  烷基或苯基, 和

$R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  是彼此独立的氢或  $C_1-C_4$  烷基, 或  $R_9$  和  $R_{10}$  连在一起是  $C_3-C_7$  亚烷基,

$R_6$  是氢,  $C_1-C_{12}$  烷基; 被羟基,  $C_1-C_4$  烷氧基,  $-CN$  或  $-COO(C_1-C_4$  烷基) 取代的  $C_2-C_4$  烷基;  $C_3-C_5$  链烯基,  $C_5-C_{12}$  环烷基或  $C_7-C_9$  苯基烷基,

$R_7$  是  $C_1-C_{12}$  烷基; 被羟基,  $C_1-C_4$  烷氧基, 氰基, 或  $-COO(C_1-C_4$  烷基) 取代的  $C_2-C_4$  烷基;  $C_3-C_5$  链烯基,  $C_5-C_{12}$  环烷基,  $C_7-C_9$  苯基烷基, 苯基, 或被卤素,  $C_1-C_{12}$  烷基,  $C_1-C_4$  烷氧基或  $-COO(C_1-C_4$  烷基) 取代的苯基, 或  $R_7$  与  $R_3$  连在一起是  $C_1-C_7$  亚烷基,  $C_7-C_{10}$  苯基亚烷基, 邻-亚二甲苯基, 2-亚丁烯基或  $C_2-C_3$  氧亚烷基或氮亚烷基, 或

$R_6$  和  $R_7$  连在一起是  $C_3-C_7$  亚烷基, 它可被  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$  或  $-N(R_{13})$  所间断或被羟基,  $C_1-C_4$  烷氧基或  $-COO(C_1-C_4$  烷基) 所取代, 其中  $R_{13}$  是卤素,  $C_1-C_{12}$  烷基, 它可被一个或多个的  $-O$

- 所间断;  $C_3 - C_5$  链烯基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_1 - C_4$  羟基烷基,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$ ,  $C_2 - C_8$  烷酰基或苯甲酰基。

# 说 明 书

## 环状胺取代的苯基烷基酮和其制备方法

本发明涉及新的环状胺取代的苯基烷基酮类，涉及制备这类化合物的一种新的方法，涉及它们在制备光引发剂方面的应用，这类光引发剂用于烯类不饱和化合物的光聚合反应，也涉及包含这类光引发剂的光可聚组合物。

EP - B - 0284561 披露了用作为光引发剂的  $\alpha$ -氨基苯乙酮。这类化合物经一系列操作步骤来制备，在芳胺情况下，总是以对-氟苯基烷基-1-酮的衍生物为起始原料，在合成的最后一步，对位的氟被氨基置换。这种置换反应，在碳酸钾存在下，在有机溶剂如二甲基甲酰胺或二甲亚砜中进行。

本发明目的之一在于，一方面开发一类反应，这类反应避免使用氟芳族化合物，因为这类化合物在生态上是成问题的，需要处理讨厌的废物，也由于它们相对高的反应性，对于胺类是敏感的，另一方面避免使用有机溶剂，由于在这种条件下操作，或多或少会得到含有副产物的黑色产物，即纯度低的产物和低的产量。

对位含有卤原子的苯基烷基酮，苯核上的卤原子特别是氟或氯被氨基置换，这类方法文献已有报导，进行如下：

a) 在一种有机溶剂中（例如，EP - B - 0138754，1 - (4 - 氟苯基) - 2 - 甲基 - 1 - 丙酮与哌啶在二甲亚砜中的反应；CH200365，对 - 氟硬脂苯酮与二甲胺，在催化剂铜粉存在下，在乙醇中的反应；T.Ibata, Y.isogami, J.Toyoda, 日本化学会志 64 (1) 42 - 49 (1991)，氟代苯乙酮与四氢吡咯在四氢呋喃中在非常高的压力（7.2 千巴）下的反应；美国有机化学杂志，31 (7)，2319 - 21 (1966)，1 - (4 - 氟苯基) - 1 - 丙酮与脂环胺如哌啶在二甲基甲酰胺或二甲亚砜中的反应，或

b) 不用溶剂（例如，B.G.克雷兹和 H.戈茨，德国化学学报，

90,2161, 2174 (1957)), 对-溴苯乙酮与哌啶在回流下反应, 得到 1-(4-哌啶子基苯基)乙酮, 产率 19%; 或

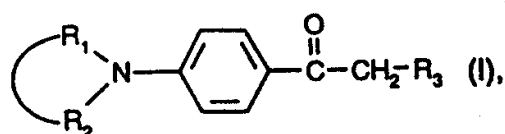
c) 在水中 (例如: T.路德斯蒂德, P.桑伦, R.卡森, 斯基的纳维亚化学学报, B38, 1984, No.8S.717-719; 对-氯苯乙酮与二甲胺在压力下在水中的反应; US-A-1946058 对-氯苯乙酮与氨水, 在催化剂氧化铜存在下在压力下的反应; JP78-40404, 对-氯苯乙酮与单或双烷基胺在水中在压力下和在催化剂铜粉存在下的反应) 这些反应一方面发生过爆炸, 另一方面产率低于 80%。

出于意外的, 目前已经发现在特殊条件下, 对-卤代苯基烷基酮, 特别是相应的对-溴和对-氯化物与胺类, 特别是环状胺类, 在水中可很有选择性地和顺利地进行反应, 并得到高产量。

仅有很少在苯核的对位被环状胺取代, 而且在酮基的  $\alpha$ -位还有一个自由的亚甲基的苯基烷基酮是已知的; 有关的参考文献见, EP-B-0138754 (2-甲基-1-(4-哌啶子基苯基)-1-丙酮); CH200365 (对-二甲胺基硬脂苯酮, 按说明这个二甲胺基也可被哌啶置换, 然而, 没有给出任何具体的例子); G.克雷兹和 H.戈茨, 德国化学学报, 90, 2161, 2174 (1957), (1-(4-哌啶子基苯基)乙酮); T.Ibata, Y.Isogami, J.Toyoda, 日本化学会志 64 (1), 42-49 (1991), (1-(4-吡咯烷酮)苯乙酮); 和美国有机化学杂志 31 (7), 2319-21 (1966), (1-(4-哌啶子基苯基)-1-丙酮)。

本发明涉及新的在对位被环状胺取代的苯基烷基酮, 特别是它可作为新的中间体用于制备特殊的光引发剂, 并涉及制备这类中间体的一种新的方法。同时, 本发明也是对遇到的问题解决方法。

这类新的对位被环状胺取代的苯基烷基酮类化合物见式 (I)



其中:

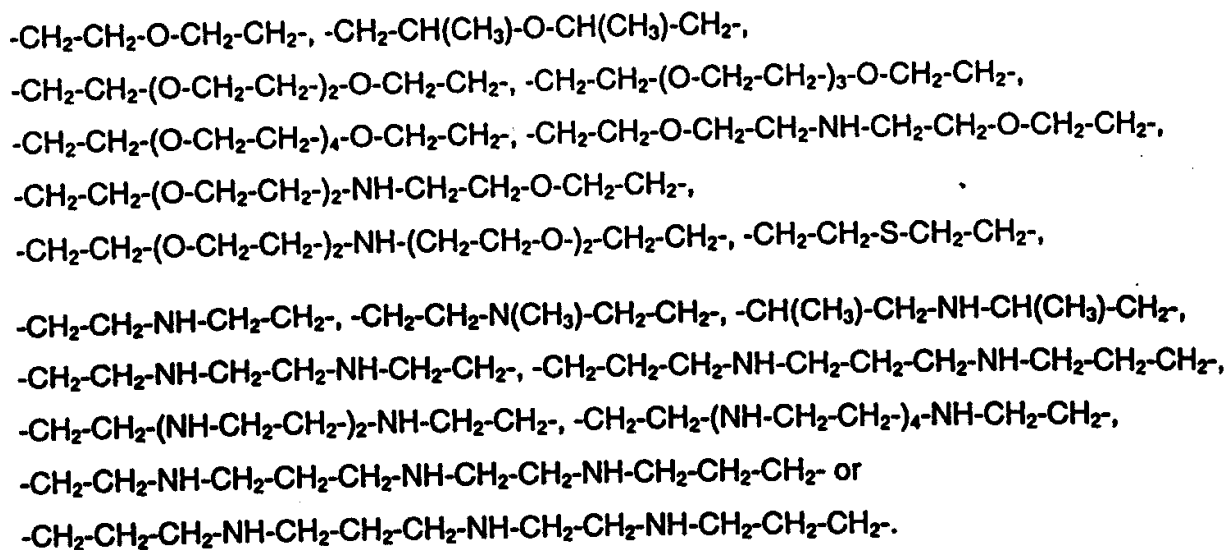
$R_1$  和  $R_2$  连在一起是直链或支链的, 未取代或取代的  $C_3 - C_{20}$  - 亚烷基, 它可被一个或多于一个的  $-O-$ ,  $-S-$ , 或  $-N(R_4)$  基团间断,  $R_3$  是直链或支链的, 未取代或取代的  $C_2 - C_{20}$  烷基, 和  $R_4$  是氢, 直链或支链的  $C_1 - C_3$  烷基, 直链或支链的  $C_3 - C_5$  - 链烯基,  $C_7 - C_9$  - 苯基烷基,  $C_1 - C_4$  - 羟基烷基或苯基, 其中若  $R_1$  和  $R_2$  是联在一起的未取代的四亚甲基,  $R_3$  是未取代的  $C_6$  烷基。

如果  $R_1$  和  $R_2$  连在一起是  $C_3 - C_{20}$  亚烷基, 由于连接到氮原子上, 上述基团是一种杂环体系。这种氮杂环体系可被一个或多个外加的杂原子如  $-O-$ ,  $-S-$  和/或  $-N(R_4)$  基团所间断, 并且可另外被取代一次或若干次。

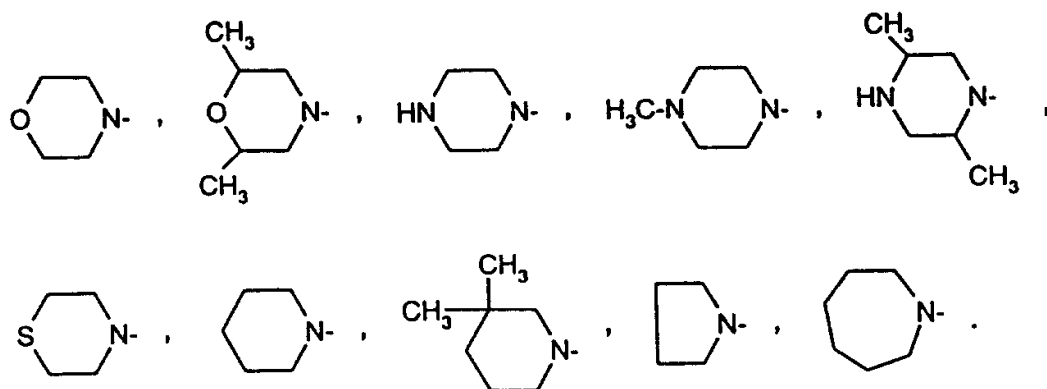
适当的  $C_3 - C_{20}$  亚烷基团是直链也可以是支链的亚烷基团, 并且可被如羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 羟甲基,  $C_1 - C_4$  烷氧甲基,  $-COO(C_1 - C_4$  烷基) 或也被苯基取代。

直链或支链的  $C_3 - C_{20}$  亚烷基典型的是 1, 3 - 亚丙基, 1, 4 - 亚丁基, 1, 5 - 亚戊基, 1, 6 - 亚己基, 1, 7 - 亚庚基, 1, 8 - 亚辛基, 1, 10 - 亚癸基, 1, 12 - 亚十二烷基, 或 1, 18 - 亚十八烷基, 和 2, 2 - 二甲基 - 1, 3 - 亚丙基或 1, 3, 3, - 三甲基 1, 4 - 亚丁基。

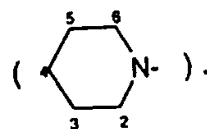
$C_3 - C_{20}$  亚烷基它可被氧, 硫或  $-N(R_4)$  - 间断一次或多次, 典型的是:



$R_1$  和  $R_2$  与氮原子连结在一起，典型的是下列杂环基：



六元体系的杂环基在 6 - 位可以是未被取代的



优选六元环体系，特别是 - 吗啉代。

定义为未取代或取代的  $C_2 - C_{20}$  烷基的  $R_3$ ，也可以是直链或支链的，其实例是下列烷基：乙基，丙基，正丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，异丙基，仲丁基，异丁基，叔丁基，2 - 乙基丁基，异戊基，1 - 甲基戊基，1, 3 - 二甲基丁基，1 - 甲基己基，异庚基，1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基，2, 2, 4, 4 - 四甲基丁基，1 - 甲基庚基，3 - 甲基庚基，2 - 乙基己基，1, 1, 3 - 三甲基己基，1, 1, 3, 3 - 四甲基戊基，异癸基，1 - 甲基十一烷基或 1, 1, 3, 3, 5, 5 - 六甲基己基。

这些  $C_2 - C_{20}$  烷基可另外被取代一次或若干次，例如被环己基，苯基， $C_1 - C_4$  烷氧基或苯氧基取代。

在这种情况下， $R_3$  基典型的是：2 - 甲氧基乙基，3 - 丁氧基丙基，2 - 异丙氧基乙基，4 - 苯氧基丁基，2 - 苯基乙基或 3 - 苯基丙基。

特别优选的烷基  $R_3$  是未取代的，直链的或支链的具有 2 到 10 个碳原子的烷基，其中优选具有 2 到 7 个碳原子的烷基，特别优选的是具有 2

到 5 个碳原子的烷基，如乙基或丙基。

定义为  $C_1 - C_3$  烷基的  $R_4$  可以是直链或支链的，典型的是甲基，乙基，正和异丙基。

定义为  $C_3 - C_5$  链烯基的  $R_4$  是直链或支链的链烯基，典型的丙烯基或烯丙基，丁烯基，如 2 - 丁烯基，3 - 丁烯基和异丁烯基，和戊烯基如正 - 2, 4 - 戊二烯基。

定义为  $C_7 - C_9$  苯基烷基的  $R_4$ ，典型的是苄基， $\alpha$  - 甲基苄基， $\alpha$ ， $\alpha$  - 二甲基苄基或 2 - 苯基乙基。

定义为  $C_1 - C_4$  羟基烷基的  $R_4$ ，典型的是 2 - 羟基乙基，2 - 羟基丙基或 2 - 羟基异丁基。

在优选的式 I 化合物中， $R_4$  是氢， $C_1 - C_3$  烷基，烯丙基，苄基或  $C_2 - C_3$  - 羟基烷基，并优选氢或甲基。

那些符合于式 I 的化合物是优选的，其中， $R_1$  和  $R_2$  连在一起是  $C_3 - C_{20}$  亚烷基，它是未取代的或被羟基， $C_1 - C_4$  烷氧基，羟基甲基， $C_1 - C_4$  烷氧基甲基， $-COO$  ( $C_1 - C_4$  烷基) 或苯基所取代，而且它可被一个或多个  $-O-$ ， $-S-$  或  $-N(R_4)$  基团间断。 $R_3$  是  $C_2 - C_{20}$  烷基，它是未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷氧基，苯氧基，环己基或苯基所取代，和

$R_4$  是氢， $C_1 - C_3$  烷基， $C_3 - C_5$  链烯基， $C_7 - C_9$  苯基烷基， $C_1 - C_4$  羟基烷基或苯基，特别是这类化合物，其中：

$R_1$  和  $R_2$  相连一起是直链或支链的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基，这些亚烷基可被  $-O-$ ， $-S-$  或  $-N(R_4)$  基团所间断。

$R_3$  是  $C_2 - C_{10}$  烷基，和

$R_4$  是氢， $C_1 - C_3$  烷基，烯丙基，苄基或  $C_2 - C_3$  羟基烷基。

或其中

$R_1$  和  $R_2$  相连在一起是直链或支链的  $C_4 - C_8$  亚烷基，它形成六元环，并可被  $-O-$ ， $-S-$ ， $-N(R_4)$  基团所间断。

$R_3$  是  $C_2 - C_7$  烷基，和

$R_4$  是氢或甲基，

和优选那些，其中

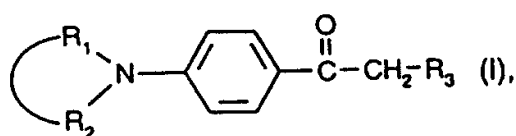
$R_1$  和  $R_2$  与 N - 原子连结在一起, 是一种六元环, 它可另外地被 - O -,  
- S - 或 - N ( $R_4$ ) 基团所间断, 或其中:

$R_1$  和  $R_2$  与 N - 原子连接在一起是一个吗啉基, 二甲基吗啉基, 哌嗪基,  
N - 甲基哌嗪基或 2, 5 - 二甲基哌嗪基,

特别是那些, 其中  $R_1$  和  $R_2$  与 N - 原子连接在一起, 形成吗啉基。

式 I 类化合物的制备是通过一种新的方法来进行的, 构成了本发明  
涉及的另一方面

这种新的方法是为了制备式 I 化合物,



其中:

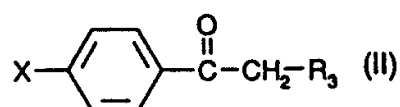
$R_1$  和  $R_2$  连结在一起是直链或支链、未取代或取代的  $C_3 - C_{20}$  - 亚烷基,  
它可被一个或多个的 - O -, - S - 或 - N ( $R_4$ ) 基团所间断,

$R_3$  是直链或支链、未取代或取代的  $C_2 - C_{20}$  烷基和

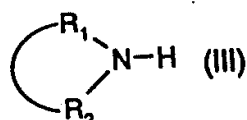
$R_4$  是氢, 直链或支链的  $C_1 - C_3$  烷基, 直链或支链的  $C_3 - C_5$  - 链烯基,

$C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_1 - C_4$  羟烷基或苯基,

该方法在于式 II 的对 - 卤代苯基烷基酮



与一种式 III 的环状胺的氨解



反应在水中, 温度至少是  $130^\circ\text{C}$  进行, 在式 II 和式 III 中 X 是卤原子和

$R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  是按式 I 的定义。

式 II 的对-卤代苯基烷基酮是优选的一种, 其中 X 是溴, 优选的 X 是氯。

式 III 的环状胺优选过量存在, 基于式 II 的对-卤代苯基烷基酮。优选过量从 2.5 到 20 摩尔当量, 最好优选过量 2.5 到 12 摩尔当量。

水的用量, 按 1 摩尔当量的式 II 对-卤代苯基烷基酮计算, 需用大约 1 到 100 摩尔当量, 优选 2 到 20 摩尔当量, 更好优选 2.5 到 10 摩尔当量; 然而, 更多量的水也可以。

本反应在高压钢容器内, 在压力下 (大约 3 - 30 巴), 可方便地进行, 优选安装有浆叶搅拌器, 压力计和热电偶的钢高压反应器。然而, 本反应也可不用压力容器, 在回流条件下 (大约  $105^{\circ}$  -  $110^{\circ}\text{C}$ ) 进行。

适宜的反应温度范围是  $140^{\circ}\text{C}$  到  $240^{\circ}\text{C}$  左右, 优选  $150^{\circ}\text{C}$  到  $230^{\circ}\text{C}$ 。当用式 II 对-溴苯基烷基酮操作时, 温度范围是  $140^{\circ}\text{C}$  到  $200^{\circ}\text{C}$  左右, 优选  $160^{\circ}\text{C}$  到  $180^{\circ}\text{C}$ , 当用式 II 对-氯苯基烷基酮操作时, 温度范围是  $180^{\circ}\text{C}$  到  $240^{\circ}\text{C}$  左右, 优选  $200^{\circ}\text{C}$  到  $230^{\circ}\text{C}$ 。

催化剂可以加入, 但不是必需的。虽然催化剂可加速反应到一定程度, 但不用催化剂的操作减少了生态上的问题, 并使加入重金属的优点显得不那么重要了。

特别适宜的催化剂是:

铜或镍的化合物或它们的盐, 典型的是氯化亚铜, 溴化亚铜, 碘化亚铜, 溴化铜, 氯化铜, 碳酸铜, 硫酸铜, 氧化铜以及铜粉, 或醋酸镍, 氧化镍, 氯化镍和溴化镍。

这些催化剂的用量按重量计是 0.1 到 15 % 左右, 优选 0.5 到 5 %, 按式 II 对-卤代苯基烷基酮的用量为 100 % 计算。

此外, 进行本反应时, 溶剂原则上是不需要的, 但也可应用。已发现适宜的溶剂是高沸点的和极性溶剂, 典型的是二甘醇, 二甘醇单甲醚, 二甘醇二甲醚, 苄醇, 苯乙醇或苯氧乙醇。

式 III 环状胺与式 II 对-卤代苯基烷基酮的反应, 优选下述任一方法进行:

a) 式 II 对-卤代苯基烷基酮与水和环状胺一起放置在反应容器内, 立

即加热到最终的温度，或

b)式 II 对 - 卤苯基烷基酮与水 and 胺一起放入反应容器，在反应期间慢慢加热数小时以达到最终温度，或

c)式 II 对 - 卤苯基烷基酮，在反应时，最好以熔融的形式加到预先已加热到反应温度的水和环状胺中去。这种不同的方法的特点是减少或消除了非常高的温度下一种自动催化降解的危险性，这种方法可进行如下：所有的组份放置在反应容器内，在温度范围为  $140\text{ }^{\circ}\text{C} - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右，在数小时内加入式 IIP - 溴代苯基烷基酮，慢慢地提升温度，在 3 - 12 小时内从低温度达到高温度，或者在温度范围为  $180\text{ }^{\circ}\text{C} - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右，在数小时内加入式 II 对 - 氯苯基烷基酮，慢慢地提升温度，大约在 3 - 12 小时内从低温度达到所需的高温度。

为了安全起见，要适当地控制住对 - 卤苯基烷基酮的积聚。

一种优选的操作方法典型的是，包括放置 1 份（此处和以下各处，份数是按摩尔量计）式 II 对 - 溴苯基烷基酮或 1 份对 - 氯苯基烷基酮，其中  $R_3$  是直链或支链，未取代的  $C_2 - C_7$  烷基；和 5 份式 III 环状胺，其中相连在一起的  $R_1$  和  $R_2$  是  $C_4 - C_6$  亚烷基，它可被 - O -、- S - 或 N ( $R_4$ ) 基团所间断，和  $R_4$  是氢或甲基；和 5 份水加到反应容器内，这些混合物在压力下，温度为  $160\text{ }^{\circ}\text{C} - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  或  $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右进行反应。或者那种方法，包括放置 10 到 20 份的式 III 环状胺，其中相连的  $R_1$  和  $R_3$  是  $C_4 - C_6$  亚烷基，它可被 - O -，- S -，或 - N ( $R_4$ ) 基团所间断， $R_4$  是氢或甲基；和 20 到 40 份水在反应容器内，加入 2 到 4 份的式 II 对 - 氯苯基烷基酮，其中  $R_3$  是直链或支链的未取代的  $C_2 - C_7$  烷基，这些混合物在压力下，于  $210\text{ }^{\circ}\text{C} - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右进行反应。

被环状胺取代的新的式 I 苯基烷基酮的处理和纯化按通法进行，典型的是通过蒸馏，结晶和过滤。

式 III 环状胺是已知化合物，某一些可以购得，也可按已知的方法制备（例如霍本 - 韦尔，11/1 卷（1957）p.26-29,32-33 和 63 - 67；有机合成，集卷 3,307(1955)；美国化学会志 109 卷 1496 - 1502 页（1987）或四面体，卷 40，1433 - 1456 页（1984））。

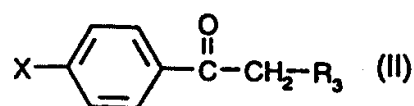
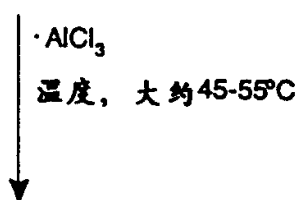
上述的环状胺，典型的是下列化合物：吗啉，哌啶，吡咯烷，哌嗪，

N-甲基哌嗪, 2, 6-二甲基吗啉, 二甲基哌啶, 二甲基哌嗪, 硫代吗啉, 4-羟基哌啶, 3-乙氧羰基哌啶或六亚甲基亚胺。

式 II 对-卤苯基烷基酮也是已知的(例如弗里德尔-克拉夫斯和有关的反应, 作者 C.A.奥拉, 出版社 J.wiley and Sons、纽约(1964), 卷3, 第1和第2部分; 化学评论(Chem.Rev.)55卷, 229页(1955); 有机合成, 集卷3, 第14页(1955)和美国化学会会志, 109卷 7122页(1987)。

个别化合物的实例是: 1-(4-溴苯基)-正-1-丁酮, 1-(4-溴苯基)-正-1-戊酮, 1-(4-溴苯基)-正-1-己酮, 1-(4-溴苯基)-正-1-庚酮, 1-(4-溴苯基)-正-1-辛酮, 1-(4-溴苯基)-异-1-壬酮, 1-(4-氯苯基)-正-1-丁酮和 1-(4-氯苯基)-正-1-戊酮。

式 II 对-卤苯基烷基酮的制备是按已知的方法进行。典型的是从卤代苯和一种链烷羧酸的酰氯, 经弗里德尔-克拉夫斯反应, 按下列反应式进行:



对卤代苯基烷基酮

这些式子中的 X 是卤原子, 优选氯或溴, R<sub>3</sub> 的含义如前文引述的两种离析物, 卤代苯和链烷羧酸酰氯, 是已知的。

卤代苯类的典型例子, 优选的是一溴代苯, 特别是一氯代苯。

链烷羧酸酰氯的典型例子是丁酰氯，异丁酰氯，正戊酰氯，异戊酰氯，己酰氯，庚酰氯，辛酰氯，壬酰氯，癸酰氯，月桂酸酰氯，肉豆蔻酸酰氯，棕榈酸酰氯，硬脂酸酰氯，花生酸酰氯，二十烷酸酰氯和二十二烷酸酰氯。

由这些反应得到的式 II 对-卤苯基烷基酮在与式 III 环状胺进一步反应之前，必需进行分离。

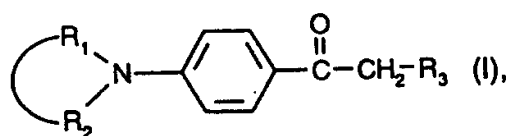
令人惊奇的是式 II 对-卤苯基烷基酮与式 III 环状胺的反应，在加入水后会非常有效地防止有色副产物和树脂化的形成，得到非常纯的光亮的产品，纯度大于 99.0%，这个结果，当初在文献叙述过的基础上是没有预见到的。

与在有机溶剂如二甲亚砷或二甲基甲酰胺的操作相比较，在水中的操作具有生态上的优越性，特别是在大规模生产时。

也令人惊异的，式 II 对-卤苯基烷基酮与式 III 环状胺的反应，即卤素的置换反应，在活性小的苯衍生物情况下，在水中仍进行得如此平稳和快速。

也是出乎意料的，氨解反应的进行没有必要加入催化剂并得到 88% 到 96% 的高产率；而且不存在催化剂省略了必须从最终产物中除去它，除去催化剂通常涉及到耗费时间的操作。

化合物式 I 或者是通过已阐述的新的方法得到的化合物，



其中：

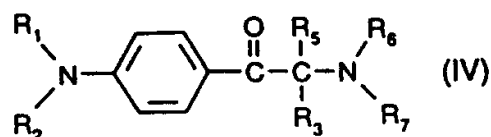
$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  连在一起是直链或支链，未取代或取代的  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  - 亚烷基，它可被一个或一个以上  $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$  或  $-\text{N}(\text{R}_4)$  基团所间断。

$\text{R}_3$  是直链或支链，未取代或取代的  $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  烷基，

$\text{R}_4$  是氢，直链或支链的  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基，直链或支链的  $\text{C}_3 - \text{C}_5$  - 链烯基，

$\text{C}_7 - \text{C}_9$  苯基烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_4$  羟基烷基或苯基，

特别用于制备式 IV 自由基光引发剂



或者是它们与酸的加成盐，其中：

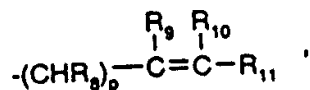
$R_1$  和  $R_2$  相连在一起是直链或支链，未取代的  $C_3 - C_{20}$  亚烷基，它可被一个或一个以上的  $-O-$ ， $-S-$  或  $-N(R_4)$  基团所间断和/或它可被羟基， $C_1 - C_4$  烷氧基，羟甲基， $C_1 - C_4$  烷氧基甲基， $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  或苯基取代。

$R_3$  是直链或支链的  $C_2 - C_{20}$  烷基，它是未取代的或被  $C_1 - C_4$  - 烷氧基，苯氧基，环己基或苯基取代的。

$R_4$  是氢， $C_1 - C_3$  烷基， $C_3 - C_5$  链烯基， $C_7 - C_9$  苯基烷基， $C_1 - C_4$  羟基烷基或苯基；

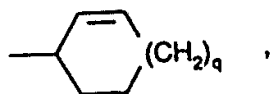
$R_5$  是下列任一种

a) 化学式如下的基团：



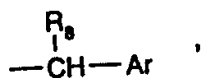
其中  $p$  是 0 或 1，或

b) 化学式如下的基团：



其中  $q$  是 0，1，2 或 3，或

c) 化学式如下的基团：



其中  $\text{Ar}$  是苯基，萘基，呋喃基，噻吩基或吡啶基，它们是未取代的或被

卤素, 羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷基所取代, 或被由羟基, 卤素,  $-N(R_{12})_2$ ,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基,  $-COO(C_1 - C_{18} \text{ 烷基})$ ,  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  或  $-OCO(C_1 - C_4)$  - 烷基取代的  $C_1 - C_4$  烷基所取代; 被  $C_1 - C_{12}$  - 烷氧基或被由  $-COO(C_1 - C_{18} \text{ 烷基})$  或  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  取代的  $C_1 - C_4$  烷氧基所取代; 或被  $-(OCH_2CH_2)_nOH$ ,  $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ ,  $C_1 - C_8$  烷硫基, 苯氧基,  $-COO(C_1 - C_{18} \text{ 烷基})$ ,  $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ , 苯基或苯甲酰基所取代, 其中  $n$  是  $1 - 20$ 。

在这些式子中

$R_{12}$  是氢,  $C_1 - C_8$  烷基,  $C_3 - C_5$  - 链烯基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_1 - C_4$  羟基烷基或苯基,

$R_8$  是氢,  $C_1 - C_8$  烷基或苯基, 和

$R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  是彼此独立的氢或  $C_1 - C_4$  烷基或  $R_9$  和  $R_{10}$  结合在一起是  $C_3 - C_7$  亚烷基。

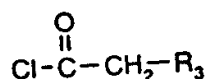
$R_6$  是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基; 被羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 氰基或  $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  取代的  $C_2 - C_4$  烷基;  $C_3 - C_5$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基或  $C_7 - C_9$  苯基烷基,

$R_7$  是  $C_1 - C_{12}$  烷基; 被羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 氰基或  $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  取代的  $C_2 - C_4$  烷基;  $C_3 - C_5$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基, 苯基或被卤素,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  取代的苯基, 或  $R_7$  与  $R_3$  连在一起是  $C_1 - C_7$  亚烷基,  $C_7 - C_{10}$  苯基亚烷基, 邻-亚二甲苯基, 2-亚丁烯基或  $C_2 - C_3$  氧亚烷基或氮亚烷基,

或  $R_6$  和  $R_7$  连在一起是  $C_3 - C_7$  亚烷基, 它可被  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$  或  $-N(R_{13})-$  间断或可被羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$  取代, 其中  $R_{13}$  是氢, 被一个或一个以上  $-O-$  间断的  $C_1 - C_{12}$  烷基;  $C_3 - C_5$  链烯基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_1 - C_4$  羟基烷基,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$ ,  $C_2 - C_8$  链烷酰基或苯甲酰基。

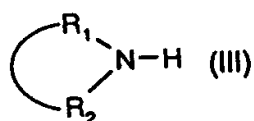
本发明的方法从而允许以一种简单的方法, 这种方法可很好地在

规模生产中实现，从一卤代苯和一种如下式酰氯：

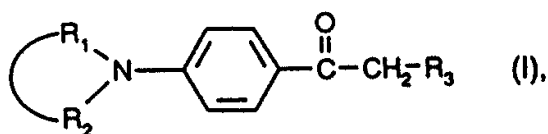


为起始原料，制备式 IV 光引发剂。

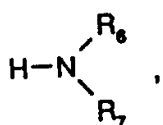
上述两种原料通过弗里德尔-克拉夫斯反应，得到式 II 对-卤代苯基烷基酮，接着用式 III 环状胺



在水中，温度至少是 130 °C 进行氨解，在式 II 和式 III 中 X 是卤原子， $\text{R}_1$ ， $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  如前文所定义的，氨解后得到式 I 环状胺取代的苯基烷基酮

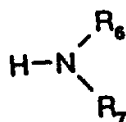


将式 I 化合物卤化，并与下式一种胺，反应后



接着与一化合物反应引入  $\text{R}_5$ ，并在碱性条件下进行史蒂文斯重排。

式 I 苯基烷基酮类化合物的卤化是与溴或氯在溶剂如冰醋酸中在室温进行的  $\alpha$ -卤化反应。紧接着的胺化反应，用一种下式胺



其中  $R_6$  和  $R_7$  为前文所定义的 (如二甲胺), 在适当的溶剂例如甲基乙基酮中进行反应。胺化后再与一种化合物进行反应引入  $R_5$  基团, 典型的是溴苄, 氯苄, 烯丙基溴或烯丙基氯, 随后在碱性条件例如在氢氧化钠或氢氧化钾存在下进行史蒂文斯重排。

由于存在碱性的氨基, 式 IV 光引发剂加入酸后可转变为与相应的酸加成的盐。这些酸可以是无机或有机酸, 这类酸的实例是  $HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4$ , 单-或聚羧酸, 典型的是乙酸, 油酸, 丁二酸, 癸二酸, 酒石酸或  $CF_3COOH$ , 磺酸类如  $CH_3SO_3H, C_{12}H_{25}SO_3H, P-C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3H, P-CH_3-C_6H_4-SO_3H$  或  $CF_3SO_3H$ , 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 聚丙烯酸, 聚甲基丙烯酸和苯甲酸。

应用于可进行自由基聚合的化合物的光引发剂是这类化合物, 它们当用短波长光照射时会断裂成为游离基散片, 而这些游离基散片是烯类不饱和化合物进行聚合反应的实际引发剂。

这类光引发剂主要应用于烯类不饱和化合物或包含这类化合物的混合物的光聚合反应, 应用于光固化颜料体系如油墨或白色的面漆, 应用于光固化的非颜料体系, 如紫外可固化的油墨, 应用于制备光刻胶和印刷板并应用于外表的清漆, 这种漆于日光下在表面后硬化。

这类不饱和化合物可包含一个或一个以上的烯属双键, 可以是低分子的 (单体) 或高分子的 (低聚体)。含有一个双键的单体的实例是丙烯酸烷基酯或丙烯酸羟基烷基酯, 或甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸羟基烷基酯, 典型的是丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯或丙烯酸 2-羟基乙基酯, 丙烯酸异冰片基酯, 甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯, 另外的例子是丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-取代的 (甲基) 丙烯酰胺, 乙烯基酯如乙酸乙烯基酯, 乙烯基醚如异丁基乙烯基醚, 苯乙烯, 烷基苯乙烯, 卤代苯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮, 氯乙烯或 1, 1-二氯乙烯。

含有若干个双键的单体的实例是二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸丙二醇酯, 二丙烯酸新戊二醇酯, 二丙烯酸-1, 6-己二醇酯或二丙烯酸双酚 A 酯, 4, 4'-双 (2-丙烯酰氧乙氧基) 二苯基丙烷, 三丙烯酸三羟甲基丙烷酯, 三丙烯酸季戊四醇酯或四丙烯酸季戊四醇酯, 丙烯酸

乙烯基酯，二乙烯基苯，丁二酸二乙烯基酯，邻苯二甲酸二烯丙基酯，磷酸三烯丙基酯，异氰脲酸三烯丙基酯或异氰脲酸三（2-丙烯酰氧基乙基）酯。

较高分子（低聚体）多不饱和化合物的实例是丙烯酸酯化的环氧树脂，丙烯酸酯化的聚醚，丙烯酸酯化的聚氨酯或丙烯酸酯化的聚酯。其他不饱和低聚体的例子是不饱和聚酯树脂，这类树脂大部分是从马来酸，邻苯二甲酸和一种或几种二醇制得，制得的低聚物分子量为 500 到 3000 左右，这种不饱和低聚体亦可称谓预聚物。

经常使用预聚物与一种多不饱和单体的双组分混合物，或者附加了一种单不饱和单体的三组分混合物，在这种情况下的预聚物对于漆膜的性质有特别决定性的影响，熟练的人可通过变更预聚物来影响固化膜的性质。多不饱和单体的作用为交联剂，使漆膜成为不溶性的。单不饱和单体用作降低粘度的反应稀释剂，使之不必再用溶剂。

这类基于预聚物的双和三组分体系应用于油墨以及油漆，光刻胶或其他可光固化化合物。这种应用于油墨的粘合剂，经常也是基于可光固化预聚物的单组分体系。

不饱和聚酯树脂大部分是与一种单不饱和单体，优选苯乙烯，一起以双组分体系形式应用。对于光刻胶经常使用的是特定的单组分体系，如聚马来酰亚胺，聚查耳酮或聚酰亚胺，正如在 DE - OS2 308 830 中所描述的。

这类不饱和化合物与非光可聚成膜组分也可混合使用。例如所述组分可以是物理干燥的聚合物或它们在有机溶剂中的溶液，典型的是硝化纤维素或乙酰丁酸纤维素。然而，也可以是化学或热可固化树脂如聚异氰酸酯，聚环氧化物或三聚氰胺树脂。热可固化树脂另外的用途是很重要的，它可应用于所谓混合体系，这种体系第一步是光聚合，然后第二步通过加热后处理进行交联。

除光引发剂以外，可光聚合的混合物也可包括各种添加剂。它的典型例子是一种阻止过早的聚合反应的热抑止剂，如氢醌或立体阻禁的酚类。为了提高在暗中储藏的稳定性可能应用的化合物如铜化合物类，磷化合物，季铵盐化合物或羟胺衍生物。为了在聚合反应进行时达到排除

大气中氧的目的，加入石蜡或相似的蜡状物质是可以的，这些物质在聚合反应开始时移动到体系的表面。作为光稳定剂，可以加入少量的紫外吸收剂如苯并三唑，二苯酮或 N, N'-二苯基乙二酰胺类物质。甚至，最好加入的光稳定性是不吸收紫外光的，典型的是立体阻禁的胺类 (HALS)。

在特殊情况下，应用二种或二种以上式 IV 光引发剂的混合物是有利的，当然，应用与已知的光引发剂的混合物也是允许的，用于构成混合物的典型的已知光引发剂是二苯酮，苯乙酮衍生物，安息香醚，苯偶酰缩酮，单丙烯酰基氧化膦，双酰基氧化膦。

为了加速光聚合反应，加入胺类是可以的，如三乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，对-二甲氨基苯甲酸乙酯，米蚩酮或双二乙氨基二苯酮。胺类的作用可通过加入二苯酮类型的芳香酮而增强。

加入光敏剂也可达到加速光聚合反应的目的，它改变或增宽光谱的敏感性，这类光敏剂特别是芳族羰基化合物如二苯酮衍生物类，噻吨酮类衍生物，蒽醌类衍生物和 3-酰基香豆素类衍生物还有 3-(芳酰亚甲基)噻唑啉。

光引发剂效力可通过加入带有氟有机基团的二茂合钛衍生物而增强，如在 EP-A-122 233, 186 626 和 318 894 中所披露的，典型的加入量是 0.1 - 20%。这类二茂合钛的实例是双(甲基环戊二烯基)·双-(2, 3, 6-三氟苯基)合钛，双(环戊二烯基)·双(4-二丁氨基-2, 3, 5, 6-四氟苯基)合钛，异氰酸双-(甲基环戊二烯基)·2-(三氟甲基)苯基合钛，三氟乙酸双(环戊二烯基)·2-(三氟甲基)苯基合钛，双(甲基环戊二烯基)·双(4-癸氧基-2, 3, 5, 6-四氟苯基)合钛，双(环戊二烯基)·双-[2, 6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯基]合钛，双(甲基环戊二烯基)·双-[2, 6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯基]合钛，，双(环戊二烯基)·双-[2, 6-二氟-3-(2, 5-二甲基-吡咯-1-基)苯基]合钛，和双(甲基环戊二烯基)·双-[2, 6-二氟-3-(2, 5-二甲基-吡咯-1-基)苯基]合钛，液态的  $\alpha$ -氨基酮对这些混合物是特别适宜的。

这种光可聚组合物包含

A)至少一种烯类不饱和光可聚化合物, 和

B)至少一种式 IV 光引发剂, 和

C)非必须的其它已知的和通常的添加剂

可在不同的用途中使用, 特别重要的是在颜料或染色体系中使用, 如油墨、照相的复制方法, 图像的记录过程和地形形态制作。

另一重要的应用领域是外用清漆, 它可以是着色的或不着色的, 特别重要的是在白色面漆中的混合物, 已了解这种混合物是  $\text{TiO}_2$  着色的外用清漆。存在在光固化化合物中的颜料可以是一种无机颜料, 典型的是二氧化钛(金红石或锐钛矿), 氧化铁黄, 氧化铁红、铬黄, 铬绿, 镍钛黄, 群青青, 钴蓝, 镉黄, 镉红或锌白。这种颜料也可以是一种有机颜料, 典型的是单偶氮颜料或双偶氮颜料, 或它们的金属络合物, 酞菁颜料, 多环颜料, 典型的是, 硫靛蓝, 黄烷士酮, 喹吖酮, 四氯异二氢氮茛酮或三苯基甲烷颜料。然而这类颜料也可以是碳黑或一种金属粉, 典型的是铝粉或铜粉。这类颜料也可能是两种或两种以上不同颜料的混合物, 经常可方便地获得特定的色泽。

颜料可以总量的 5 - 60 % 的重量比存在, 在油墨中, 颜料的含量通常是 10 - 30 %。

进一步的应用领域是光刻胶的辐射固化, 无银胶片的光交联, 以及印刷板的制备。另外应用于外用清漆于日光下表面的后固化。在光刻胶或复印胶膜方面, 为了着色也经常用染料来代替颜料, 这些染料可以是一大类非常广泛而又多样化的有机染料, 典型的是偶氮染料, 次甲基染料, 蒽醌类染料或金属络合物染料。在所用浓度下这些染料溶解在各自的结合剂中, 使用的浓度, 通常是组合物总量的 0.1-20 % 重量比, 优选 1 - 5 % 重量比。

在引述的应用领域, 光引发剂常规的使用量, 是可光聚组合物的 0.1-20 % 重量比, 优选 0.5 - 5 % 左右重量比。

聚合反应由已知的光聚合方法进行, 即用光照射, 这种光在短波辐射方面是丰富的。适用的光源, 例如是中压汞灯, 高压汞灯和低压汞灯, 超光化性荧光管, 金属卤化物灯或激光, 最大的发射范围从 250 到 450

纳米。在与光敏剂或二茂铁衍生物结合情况下，应用波长达到 600 纳米的长波长光或激光束也是可能的。

下列例子说明本发明，但不限于这些例子。

**例 1:** 181.7 克 (0.80 摩尔) 1 - (4 - 溴苯基) - 1 - 丁酮, 348.5 克 (4.0 摩尔) 纯的吗啉和 72.0 克 (4.0 摩尔) 的去离子水, 放置在 1 升的高压反应器内。关闭反应器, 在 90 分钟左右, 把溶液加热到 170 °C。反应器内的压力从 0 升到 5 - 6 巴, 然后在 4 - 5 巴稳定 1 小时。反应液在 170 °C, 搅拌 28 小时左右。随后冷却反应溶液并在 80 °C 左右从反应器中取出。

反应溶液在蒸馏装置中加热到 104 °C 左右蒸出水, 然后在低真空度下蒸去吗啉。蒸馏后, 加入 144.0 克 (0.80 摩尔) 的甲醇钠在甲醇中浓度为 30 % 的溶液, 并加热悬浮液通过蒸馏除去甲醇。当甲醇完全蒸出后, 将反应混合物抽真空, 通过蒸馏除去吗啉。随后, 在 80 °C 左右加入 90 克去离子水并搅拌, 然后分出水, 剩下的物相 (粗产量 196 克左右, 大约理论量的 105 %) 用 150 毫升 (117.5 克) 异丙醇稀释, 冷却并种晶使之结晶。悬浮物在 -10 °C 左右滤出并用冷的异丙醇洗涤, 得到 148.7 克 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮 (理论产量的 79.6 %), 是浅米色的晶体, 熔点 64.5 °C - 65.5 °C, 纯度大于 99.0 %。

元素分析:

	% C		% H		% N
计算值	72.07	计算值	8.21	计算值	6.00
实验值	72.03	实验值	8.29	实验值	5.92

从滤液 (异丙醇) 中可进一步得到 19.8 克 (大约理论量的 10 %) 的 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮。

重复例 1 的制法, 但应用表 1 等分子数的环状胺和表 1 等分子数的 1 - (4 - 溴苯基) 烷基酮, 得到被环状胺取代的表 1 苯基烷基酮类化合物, 这些化合物的物理分析数据也在表 1 中表明。

表 1.

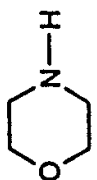
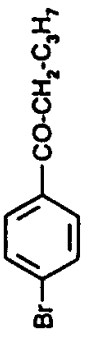
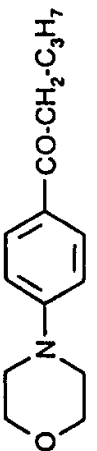
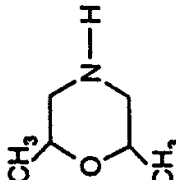
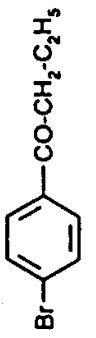
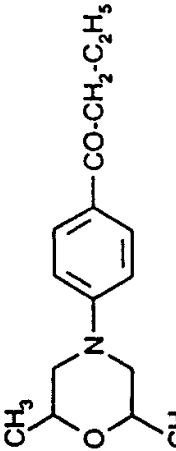
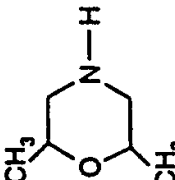
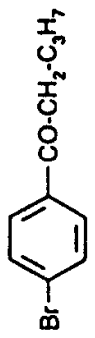
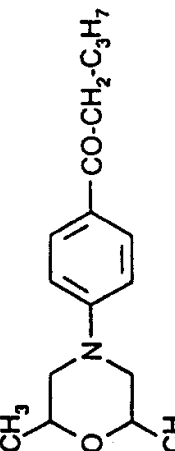
例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点 °C	% C	% H	% N
2				68.5-70.5	计算值 72.84 实验值 72.86	8.56 8.76	5.66 5.36
3				90.2-91.7	计算值 73.54 实验值 73.57	8.87 8.85	5.36 5.28
4				76.7-77.3	计算值 74.15 实验值 74.15	9.15 9.18	5.09 5.04

表 I (续)

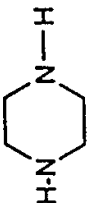
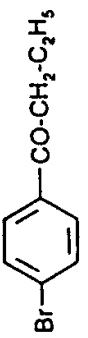
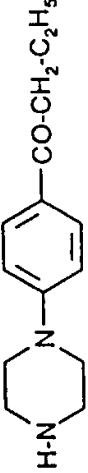
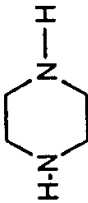
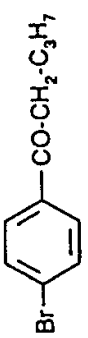
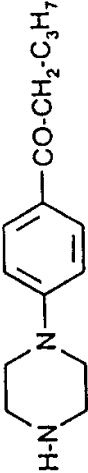
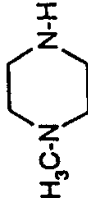
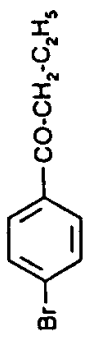

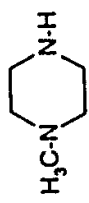
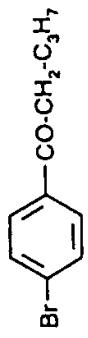

例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点 °C	% C	% H	% N
5				67-69	计算值 72.38 实验值 72.44	8.68 8.51	12.06 12.01
6				61-65.2	计算值 73.13 实验值 73.22	9.00 9.6	11.37 11.35
7				96-98	计算值 73.13 实验值 73.17	9.00 9.03	11.37 11.31
8				74.1-76.8	计算值 73.81 实验值 74.04	9.29 9.27	10.75 10.65

表 1 (续)

例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点 °C	% C	% H	% N
9				74.6-76.7	计算值 73.81 实验值 74.03	9.29 9.55	10.76 10.76
10				27-31	计算值 67.43 实验值 67.50	7.68 7.85	** 5.62 5.75
11				47.5-49.5	计算值 77.88 实验值 77.66	9.15 9.27	6.05 5.95

表 1 (续)

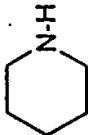
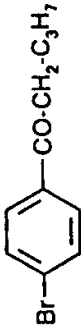
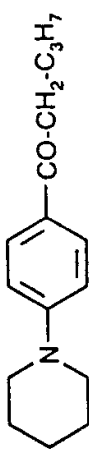
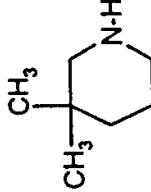
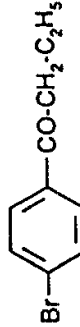
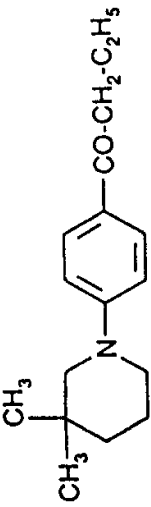
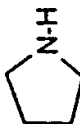
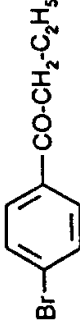
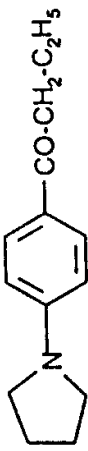
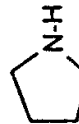
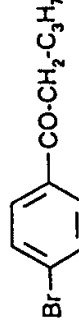
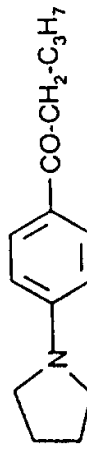
例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点, °C	% C	% H	% N
12				56.8-60.1	计算值 78.32 实验值 78.33	9.45 9.42	5.71 5.57
13				47-48.7	计算值 78.72 实验值 78.61	9.71 9.90	5.40 5.31
14				83.5-85.3	计算值 77.38 实验值 77.25	8.81 8.89	6.45 6.40
15				83-84.7	计算值 77.88 实验值 77.80	9.15 9.34	6.05 6.01

表 I (续)

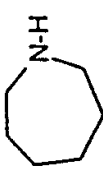
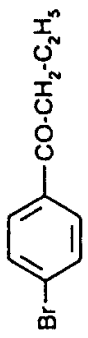
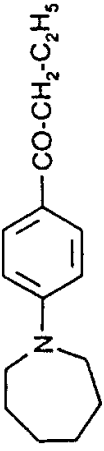
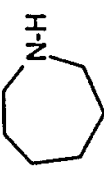
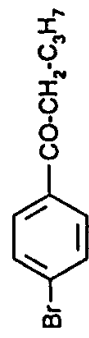
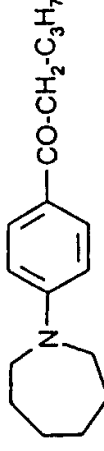
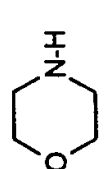
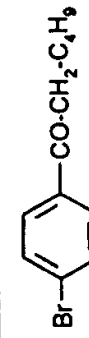
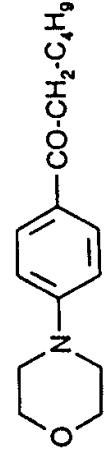
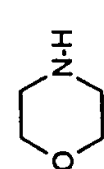
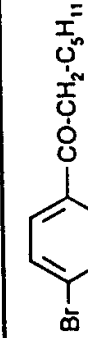
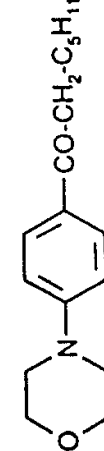
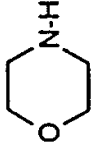
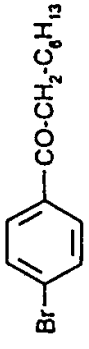
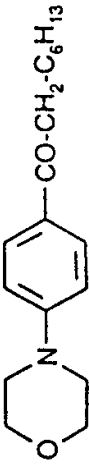
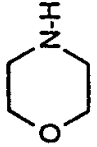
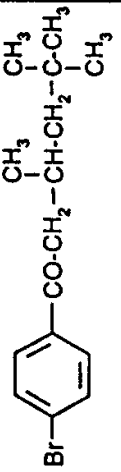
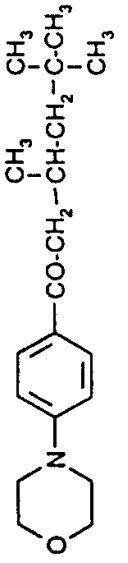
例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点, °C	% C	% H	% N
16				32-34	计算值 78.32 实验值 78.23	9.45 9.37	5.71 5.64
17				55.5-57.2	计算值 78.72 实验值 78.61	9.71 9.83	5.40 5.53
18				66-67	计算值 73.53 实验值 73.53	8.87 8.85	5.36 5.25
19				55-56	计算值 74.14 实验值 74.17	9.15 9.22	5.09 4.93

表 1 (续).

例	环状胺	1-(4-溴苯基)烷基酮	环状胺取代的苯基烷基酮	物理分析数据			
				熔点 °C	% C	% H	% N
20				59-60	计算值 74.70 实验值 74.20	9.40 9.38	4.84 4.41
21				76-77.8	计算值 75.21 实验值 75.25	9.63 9.69	4.61 4.31

\*\* % S: 计算值 :12.86实验值: 12.97

例 22: 392.1 克 ( 4.50 摩尔 ) 纯的吗啉和 162.0 克 ( 9.00 摩尔 ) 的去离子水放置在 1 升的高压反应器, 关闭反应器, 将反应溶液加热并搅拌, 在 1 小时左右升温到 220 °C, 反应器的压力达到 20 巴。随后, 在 220 °C, 于 5 小时内, 均匀地加入 164.4 克 ( 0.90 摩尔 ) 1 - ( 4 - 氯苯基 ) - 1 - 丁酮。加完后, 压力下降到 18 巴左右, 反应过程已进行到超过 80 %。然后在 220 °C 继续搅拌 5 小时, 压力缓慢降到 17 巴, 然后让反应混合物冷却到 80 °C。

吗啉盐用 75.6g ( 0.945 摩尔 ) 氢氧化钠的 50 % 溶液中和。在减压下, 于 80 °C 到 100 °C, 蒸出吗啉和水的混合物, 然后加入 180 克去离子水和 203 克沸点特定的醇 ( 沸点范围 110 °C - 140 °C )。混合物在少量活性碳存在于, 于 80 °C 通过过滤澄清。在 80 °C 分出水相。产物从沸点特定的醇中结晶出来, 过滤, 干燥, 得到最终产物 1 - ( 4 - 吗啉代苯基 ) - 1 - 丁酮 200.6 克 ( 理论产量的 95.5 % 左右), 这种米色的产品纯度 >99.0 %, 熔点 64.8 °C。滤液中仅有产物和离析物。

元素分析:

	%C		% H		%N
计算值	72.07	计算值	8.21	计算值	6.00
实验值	72.09	实验值	8.26	实验值	5.86

例 23: 392.1 克 ( 4.50 摩尔 ) 纯的吗啉和 162.0 克 ( 9.00 摩尔 ) 去离子水放入 1 升的高压反应器。关闭反应器, 用 60 分钟左右, 加热到 215 °C - 220 °C, 压力达到 19.9 巴。随后, 用压力泵以液相形式加入 164.4 克 ( 0.90 摩尔 ) 的 1 - ( 4 - 氯苯基 ) - 1 - 丁酮, 温度保持在 215 °C - 220 °C。加料时间持续 3 小时。压力降到 18.5 巴, 然后在 215 °C - 220 °C, 继续搅拌 3 小时, 压力降到 17.8 巴, 然后冷却反应液到 80 °C 左右。

反应液转移到蒸馏装置中, 并加入小粒状氢氧化钠 36.0 克 ( 0.90 摩尔 )。在减压下, 于 70 °C - 90 °C 蒸出水和吗啉, 最终的真空度是 30 毫巴左右。装置用氮气放空后, 在 88 °C 左右加入 171.8 克的去离子水和 30.2 克甲苯。搅拌后, 分出水并蒸去甲苯。热的

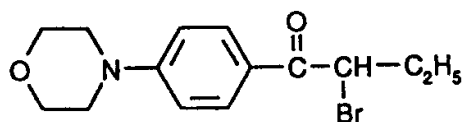
反应液中加入 152.9 克异丙醇，然后在 65 ℃ 左右，经压滤漏斗抽滤而澄清。将异丙醇溶液冷却和种晶，悬浮物在 0 ℃ 左右滤出并用冷的异丙醇洗涤，得到 186.7 克 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮 (理论产量的 88.9 %)，淡米色晶体，熔点 64.4 ℃ - 65.5 ℃。

例 24: 164.4 克 (0.90 摩尔) 的 1 - (4 - 氯苯基) - 1 - 丁酮，392.1 克 (4.50 摩尔) 纯的吗啉，162.0 克 (9.00 摩尔) 的去离子水和 0.89 克 (0.90 毫摩尔) 的氯化亚铜放入 1 升的高压反应器。关闭反应器，加热反应液并搅拌，在 1 小时左右升温到 180 ℃，然后进一步缓慢地加热反应液，每小时升温 10 ℃ 左右，经 4 小时，反应液温度达到 220 ℃，压力达到 20 巴，让反应液在 220 ℃ 继续反应 5 小时，压力缓慢地降到 17 巴，然后让反应液冷却到 80 ℃。

吗啉盐用 75.6 克 (0.945 摩尔) 的氢氧化钠 50 % 溶液中和并沉淀出催化剂。在减压下于 80 ℃ - 100 ℃ 蒸出吗啉和水的混合物，随后，加入 180 克去离子水和 203 克特定沸点的醇 (沸点范围 110 ℃ - 140 ℃)。混合物在 80 ℃ 和少量活性碳存在下过滤澄清除去催化剂。在 80 ℃ 分出水相。产物从特定沸点醇中结晶出来，过滤，干燥，得到最终产物 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮 199.8 克 (理论产量的 95.2 % 左右)，该米色产品的纯度 >99.0 %，熔点 64.8 ℃。在滤液中只发现有产品和离析物。

例 25:

a) 2 - 溴 - 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮

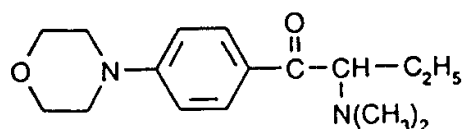


在 2.5 升的磺化烧瓶中，将例 1 的产品 466.6 克 (2 摩尔) 的 1 - (4 - 吗啉代苯基) - 1 - 丁酮溶在 600 毫升 (10.5 摩尔) 的冰醋酸中，温度降到 5 ℃。在稍许冷却下，在室温，经 2.5 小时左右，向混合物中滴加入 319.6 克 (2 摩尔) 的溴，用薄层色谱法检

测溴化的终点。随后，300克冰加到反应液中，再在1小时内滴加由1600克（12摩尔）氢氧化钠600克冰配成的氢氧化钠溶液，充分冷却。黄色悬浮液的pH值接近6，然后过滤并用水洗涤。晶体干燥。晶体在99℃ - 102℃熔化。产物2-溴-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮产率为631.2克。粗产品的氢核磁共振图谱与表明的结构相符合。

元素分析:	% C	% H	% N	% Br
计算值	53.86	5.81	4.49	25.59
实验值	53.23	5.73	4.24	25.50

b) 2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮

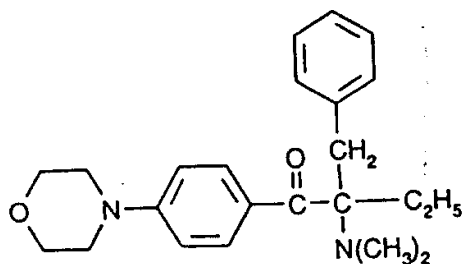


在2.5升的磺化烧瓶中，放入按上节a)制得的312.2g（1摩尔）的2-溴-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮，并加入600毫升甲基乙基酮后加热，搅拌，温度达到50℃。207.3克（1.5摩尔）的碳酸钾加到所得的溶液中，然而，在50℃，用1.5小时，向悬浮液中通入56.6克（1.3摩尔）的气态二甲胺。让混合物进一步反应4到5个小时，直到薄层层析法检测表明不再留有离析物。然后向悬浮物中加入550毫升水并搅拌。分出水相，剩下的900毫升有机相中含有2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮，不经任何加工即可用来进行下一步反应。

在一次平行试验中，有机相经浓缩，得到的晶体用己烷重结晶并干燥，得到235.1克淡黄色晶体，熔点范围53℃ - 56℃，产物2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮的氢核磁图谱与表明的结构相符。

元素分析:	% C	% H	% N
计算值	69.53	8.75	10.14
实验值	68.91	8.59	9.74

c) 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮



在 2.5 升磺化烧瓶内，按上节 b) 制得的 900 毫升 (1 摩尔) 2-甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮溶液重新加热到 50℃，然后在 20 分钟内滴加入 179.9g (1.05 摩尔) 的溴苄。混合物在 50℃ 搅拌 3-4 小时，直到薄层层析表明不再留有离析物。让温度升到 60℃，在 45 分钟内逐渐增量地加入 80 克 (2 摩尔) 粉状的氢氧化钠，混合物在 50℃ 继续搅拌 1 到 2 小时，直到薄层层析表明不再留有离析物。向反应混合物中加入 150 毫升水并搅拌，分出水相，有机相用真空旋转蒸发器浓缩。在烧瓶中剩下 378.3 克淡黄色的 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮粗产品，熔点范围 102℃ - 110℃。将粗产品溶在 600 毫升乙醇中，冷却、结晶、滤出后用冷的乙醇洗涤。干燥后的晶体熔点范围 114℃ - 115℃。气相色谱和薄层层析检测表明它们是纯的。2-苄基-2-甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮的产量是 299.0 克。从母液中还可再分离到 22.4 克纯的产品。纯产品的氢核磁图谱与表明的结构相符合。

元素分析:	% C	% H	% N
计算值	75.38	8.25	7.64
实验值	75.23	8.21	7.58