

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES

11

NUMERO

21

469.892

10 AI

22

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 22 264.6	17 de mayo de 1.977	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; C08J; C08F	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR REACCIONES FOTOQUIMICAS PARA LA OBTEN CION DE POLIMEROS ORGANICOS.

71 SOLICITANTE (S)
MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
61 Darmstadt 2, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jürgen Gehlhaus., Dr. Manfred Kieser

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Muchas reacciones en la química orgánica se aceleran o bien resultan solamente posibles mediante irradiación con luz visible o radiación ultravioleta (UV).

5 Entre estas se encuentran, por ejemplo, las reacciones de disociación, por ejemplo, en la serie de la vitamina-D, reacciones de transposición, por ejemplo, isomerizaciones cis-trans, y reacciones de adición, por ejemplo, de anhídrido de ácido maléico a benceno. Las reacciones de adición de estas industrialmente más importantes son, sin embargo, las reacciones de polimerización iniciadas fotoquímicamente.

10 En todas estas reacciones es necesario que como mínimo un componente de la mezcla de reacción esté capacitado para absorber la luz o los rayos UV irradiados. Cuando este componente es uno de los reactantes se pueden realizar las reacciones sin ulteriores aditivos simplemente mediante radiación de la mezcla de reacción con luz o rayos UV. Frecuentemente, sin embargo, ninguno de los reactantes está capacitado para absorber en grados suficiente la radiación fotoquímicamente activa. En estos casos se agregan frecuentemente sustancias llamadas fotosensibilizadores que, si bien no participan en la reacción deseada, están sin embargo capacitadas para absorber la luz o los rayos UV irradiados y transferir la energía así recogida sobre uno de los reactantes. Criterios esenciales para la selección de tales sensibilizadores son, entre otros, la clase de la reacción a realizar, la proporción del espectro de absorción del sensibilizador con respecto a la distribución de energía espectral de la fuente de radiación disponible, la solubilidad del sensibilizador en la mezcla de reacción así

15

20

25 como la influenciación del producto final por los restos de sen-

sibilizador que quedan en él y/o de los productos que se forman durante la reacción fotoquímica.

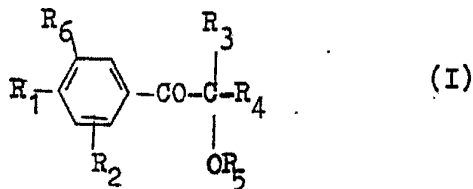
5 Como sensibilizadores para la fotopolimerización de compuestos insaturados se han empleado hasta ahora principalmente derivados de benzofenona, benzoinéteres, bencilmonoaceta-  
10 les y derivados de  $\alpha$ -halógenoacetofenona. Estas sustancias tienen sin embargo distintas desventajas por las que su aplicación industrial queda claramente limitada. Entre estas se encuentra especialmente la propiedad de polimerizar con compuestos de estos grupos de monómeros o prepolímeros mezclados, ya sin irradiación, en la oscuridad, es decir, que muchas mezclas de reacción con tales sensibilizadores poseen solo una reducida estabilidad en la oscuridad. Otros compuestos de estas clases tienen solo una reducida estabilidad química; así, por ejemplo, algunos bencilmonoacetales se disocian ya con cantidades muy reducidas de agua, por ejemplo, por la humedad del aire, en bencilo y alcohol. Otros sensibilizadores conocidos de éstos producen finalmente un amarilleamiento de los polímeros fabricados con ellos, que especialmente en los materiales sintéticos incoloros usuales, o, especialmente, en los colores de estampación endurecidos por UV es altamente indeseado. Para este terreno de aplicación mencionado en último lugar tiene también un papel muy importante la frecuente reducida solubilidad de los estabilizadores conocidos en los monómeros o prepolímeros. Como los colores de estampación por regla general contienen cantidades considerables de pigmentos coloreados, que absorben una gran parte de la energía radiada sin que actúe fotoquímicamente, se ha de emplear aquí una cantidad mayor de estabilizador. Esta asciende aquí frecuentemente a un 5 hasta 10% de la mezcla de reacción, es decir, del color de estampa-

15  
20  
25  
30

ción, mientras por lo demás en la industria de los materiales sintéticos bajo ausencia de aditivos coloreantes frecuentemente es totalmente suficiente un 1 hasta 2%. Esta concentración se puede lograr aún en la mayoría de los casos con sensibilizadores conocidos menos solubles. En las concentraciones necesarias para los colores de estampación cristalizan los sensibilizadores conocidos frecuentemente en forma parcial; independientemente de que las proporciones cristalizadas ya no actúan en forma sensibilizante dañan los cristales formados además también después de algún tiempo las placas de estampación compuestas de materiales relativamente blandos.

El cometido de la invención era la puesta a disposición de fotosensibilizadores, especialmente para la fotopolimerización de compuestos insaturados que en mezcla con otros reactantes sean estables bajo oscuridad, que ellos mismos o por sus productos subsiguientes no originen ningún amarilleamiento de los productos de reacción y que en los monómeros o prepolímeros sometidos generalmente a una fotopolimerización posean una solubilidad lo más alta posible. Además, deberán poseer una eficacia fotosensibilizante lo más alta posible en el margen de longitud de ondas de 250 hasta 500 nm, preferentemente entre 300 y 400 nm.

Según la presente invención este cometido se soluciona por la puesta a disposición para su empleo como fotosensibilizadores de compuestos de fórmula general (I)



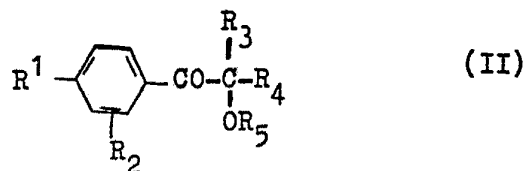
donde  $R_1$  significa hidrógeno, cloro, fenilo, dialquilamino con  
2-4 átomos de carbono ó alquilo o alcoxi, en cada caso con has-  
ta 18 átomos de carbono,  $R_2$  significa hidrógeno, cloro, bromo,  
alquilo o alcoxi, en cada caso con hasta 4 átomos de carbono,  
5  $R_3$  y  $R_4$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan hi-  
drógeno o alquilo con hasta 6 átomos de carbono,  $R_5$  significa  
hidrógeno, alquilo o alcanilo, en cada caso con hasta 4 áto-  
mos de carbono y  $R_6$  significa hidrógeno o metilo, donde sin  
embargo no todos los restos  $R_1$  hasta  $R_6$  son simultáneamente  
10 átomos de hidrógeno.

Se ha descubierto que los compuestos de fórmula ge-  
neral (I) tienen una buena eficacia fotosensibilizante para  
radiaciones del margen de longitud de onda de 250 hasta 500 nm  
y son, en la mayoría de los monómeros o bien prepolímeros em-  
15 pleados para las fotopolimerizaciones, por ejemplo, a base de  
ésteres insaturados, tales como ésteres de ácido acrílico,  
ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido maléico, o  
estireno, claramente mejor solubles que la mayoría de los sen-  
sibilizadores hasta ahora empleados. Las soluciones de los fo-  
20 tosensibilizadores de fórmula general (I) en estos monómeros y  
prepolímeros tienen, además, por regla general una mejor esta-  
bilidad al almacenamiento bajo oscuridad que, por ejemplo, las  
soluciones análogas de benzoinéteres. Finalmente, en las foto-  
polimerizaciones con los sensibilizadores de fórmula general  
25 (I) no se observa ningún amarilleamiento de los polímeros, o  
solo en una medida considerablemente más reducida que con los  
sensibilizadores hasta ahora usuales.

Objeto de la invención es, por lo tanto, el empleo  
de los compuestos de fórmula general (I) como fotosensibiliza-  
30 dores, especialmente para las fotopolimerizaciones de compues-

tos insaturados, así como para el endurecimiento por rayos UV en colores de estampación.

Objeto de la invención son, además, los nuevos compuestos de fórmula general (II),



5

donde  $R_1$  significa hidrógeno, fenilo, dialquilamino con 2-4 átomos de carbono, o alquilo o alcoxi, en cada caso con hasta 18 átomos de carbono,  $R_2$  significa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo o alcoxi, en cada caso con hasta 4 átomos de carbono,  $R_3$  y  $R_4$  significan alquilo con hasta 6 átomos de carbono, o uno de estos restos también hidrógeno y  $R_5$  significa hidrógeno, alquilo o alcancilo, en caso dado con hasta 4 átomos de carbono, bajo la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  así como  $R_3$  y  $R_4$  no sean simultáneamente átomos de hidrógeno, que  $R_1$  no sea metilo, metoxi o fenilo cuando  $R_2$  significa hidrógeno, así como  $R_3$  y  $R_4$  significan hidrógeno y/o metilo, y que  $R_2$  no sea metilo cuando  $R_1$  significa hidrógeno, así como  $R_3$  y  $R_4$  significan hidrógeno y/o metilo.

10

15

20

A la vista de las características estructurales comunes de los fotosensibilizadores hasta ahora usuales, que por regla general contienen dos núcleos de fenilo, en caso dado sustituidos, cuyos sistemas aromáticos están conjugados en forma cruzada a través de uno o dos átomos de carbono, es sorprendente que las hidroxialquilcetonas con solo un anillo aromático, empleadas según la presente invención, posean un efecto fotosensibilizador tan bueno. De hecho ya se han propuesto

25

y utilizado también la acetofenona y los derivados de la acetofenona como fotosensibilizadores, especialmente para las cicloadiciones fotoquímicas. Los resultados obtenidos con los compuestos de esta clase, especialmente los rendimientos cuantitativos y las reacciones fotoquímicas sensibilizadas con ellos, eran sin embargo en la mayoría de los casos claramente peores que los resultados obtenidos por ejemplo con benzofenona.

En la fórmula general (I) significa el resto  $R_1$  preferentemente alquilo o alcoxi con hasta 18 átomos de carbono, un átomo de cloro, dialquilamino con 2-4 átomos de carbono o fenilo, restos  $R_1$  especialmente preferentes son los grupos alquilo con hasta 12 átomos de carbono o el grupo dimetilamino.

El resto  $R_2$  es preferentemente hidrógeno. También puede ser un átomo de cloro o de bromo o un grupo metilo o metoxi que se encuentra en la posición 2, preferentemente, sin embargo, en la posición 3 del núcleo fenilo.

De los restos  $R_3$  y  $R_4$  preferentemente no más de uno es un átomo de hidrógeno. Tienen especial preferencia los compuestos en los cuales ambos restos  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilo que juntos contienen 2 hasta 10, preferentemente 2 hasta 8 átomos de carbono.

El resto  $R_5$  es preferentemente hidrógeno; cuando éste es un resto alquilo o alcanilo, tienen de estos preferencia el metilo, etilo y acetilo.

El resto  $R_6$  finalmente es preferentemente hidrógeno; este será entonces un grupo metilo solo cuando  $R_1$  sea hidrógeno y  $R_2$  sea un grupo 2-metilo.

Por lo tanto se emplean según la presente invención especialmente aquellos compuestos de fórmula general (I) como

fotosensibilizadores en los cuales como mínimo uno de los restos  $R_1$  hasta  $R_6$  tiene uno de los significados preferentes anteriormente mencionados. Algunos grupos de compuestos a emplear preferentemente según la presente invención se pueden expresar por las siguientes fórmulas parciales (Ia) hasta (Ip), que corresponden a la fórmula general (I) y donde los restos no especificados con más detalle tienen los significados indicados en la fórmula general (I), pero donde, sin embargo

5

10

15

20

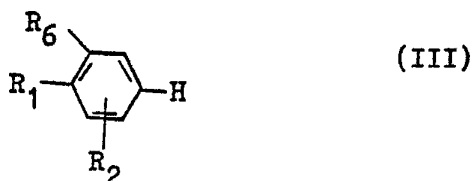
25

30

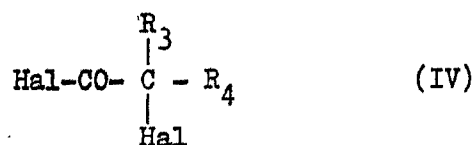
en (Ia)	$R_1$	significa alquilo con 1-12 átomos de carbono;
en (Ib)	$R_1$	significa alquilo con 3-12 átomos de carbono;
en (Ic)	$R_1$	significa dimetilamino;
en (Id)	$R_2$	significa hidrógeno;
en (Ie)	$R_2$	significa 3-cloro, 3-bromo, 3-metilo ó 3-metoxi;
en (If)	$R_1$	significa alquilo con 1-4 átomos de carbono y
	$R_2$	tiene uno de los significados indicados en (Ie);
en (Ig)	$R_3$ y $R_4$	son grupos metilo;
en (Ih)	$R_3$	significa etilo y $R_4$ significa n-butilo;
en (Ii)	$R_3$	significa metilo y $R_4$ significa etilo;
en (Ij)	$R_5$	significa hidrógeno;
en (Ik)	$R_5$	significa metilo, etilo o acetilo;
en (Il)	$R_1$	significa alquilo con 3-12 átomos de carbono y
	$R_2$ y $R_5$	significan hidrógeno;
en (Im)	$R_1$	significa alquilo con 3-12 átomos de carbono,
	$R_2$	significa hidrógeno y $R_3$ y $R_4$ significan metilo;
en (In)	$R_1$	significa alquilo con 1-12 átomos de carbono,
	$R_2$	significa hidrógeno, $R_3$ significa etilo y $R_4$
		significa n-butilo,
en (Io)	$R_6$	significa hidrógeno;
en (Ip)	$R_1$	significa hidrógeno, $R_2$ significa 2-metilo y
	$R_6$	significa metilo.

La obtención de algunos de los compuestos de fórmula general (I), a emplear según la presente invención, se conoce por Bull. Soc. Chim. France 1967, 1047-1052, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953), 5975-5978 y Zh. Obshch. Khim 34 (1964), 24-28. Su destacada eficacia fotosensibilizante no se describe ni se evidencia sin embargo en esta literatura. Los nuevos compuestos de fórmula general (I) se pueden obtener análogo a los procedimientos standard de la química orgánica descritos en la literatura mencionada.

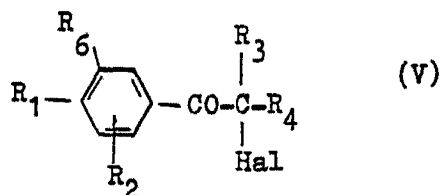
En un procedimiento de obtención preferente se hace reaccionar un derivado bencénico de fórmula general (III)



donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_6$  tienen los significados indicados, en presencia de un ácido Lewis, por ejemplo cloruro de aluminio, con un cloruro de ácido  $\alpha$ -halogenocarboxílico de fórmula general (IV)



donde  $R_3$  y  $R_4$  tienen los significados anteriormente indicados y Hal significa un átomo de halógeno, preferentemente cloro ó bromo, y la  $\alpha$ -halógenocetona así obtenida, de fórmula general (V)



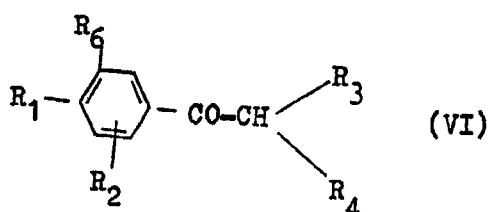
donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  y Hal tienen los significados anterior-  
 mente indicados, se saponifica en forma usual a la hidroxial-  
 quilfenona de fórmula general (I) ( $\text{R}_5 = \text{H}$ ). Cuando  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$   
 5 son grupos alquilo se logra esta saponificación mediante sim-  
 ple calentamiento de la  $\alpha$ -halógenocetona (V) con una solución  
 concentrada de un hidróxido alcalino en un disolvente miscible  
 con agua, tal como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol,  
 acetona o sulfóxido dimetílico. Sí uno o ambos de los restos  
 10  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son hidrógeno, entonces por regla general es convenien-  
 te transformar la  $\alpha$ -halógenocetona (V) primeramente por reac-  
 ción con una sal de ácido carboxílico, por ejemplo, acetato  
 sódico, en un disolvente orgánico anhidro, en una alcanoi-  
 loxilalquilfenona de fórmula general (I) ( $\text{R}_5 = \text{alcanoi-}$   
 15  $\text{lo}$ ) y trans-  
 formar ésta, en caso deseado, por hidrólisis en presencia de  
 un compuesto débilmente básico, por ejemplo, hidrogenocarbona-  
 to sódico, en la hidroxialquilfenona (I,  $\text{R}_5 = \text{H}$ ).

Las alcanoi-  
 loxilalquilfenonas de fórmula gene-  
 ral (I) ( $\text{R}_5 = \text{alcanoi-}$   
 20  $\text{lo}$ ) se pueden obtener también por acila-  
 ción de las hidroxialquilfenonas (I,  $\text{R}_5 = \text{H}$ ) con derivados de  
 ácido carboxílico adecuados, por ejemplo, anhídridos o haluros  
 de ácido carboxílico.

Las alcoxilalquilfenonas de fórmula general (I)  
 ( $\text{R}_5 = \text{alquilo}$ ) se pueden obtener, por ejemplo, por reacción  
 25 de las  $\alpha$ -halógenocetonas (V) con un alcoholato, por ejemplo,

etilato sódico, en un disolvente orgánico anhidro, tal como por ejemplo etanol.

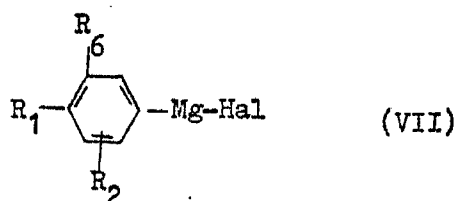
5 Además de por la reacción según Friedel-Crafts de (III) con (IV) se pueden obtener las  $\alpha$ -halógenocetonas (V) también por halogenación, preferentemente cloración o bromación de una fenona de fórmula general (VI)



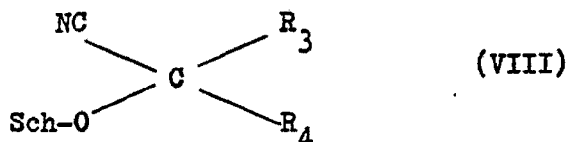
donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados anteriormente indicados, en forma en sí usual.

10 Este procedimiento se empleará preferentemente cuando la fenona (VI) sea de fácil acceso y en la halogenación no se presenten reacciones secundarias, por ejemplo, halogenación de los átomos de carbono en posición bencilo en R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>6</sub>.

15 Además, las hidroxialquilfenonas de fórmula general (I) se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de Grignard de fórmula general (VII)



20 donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub> y Hal tienen los significados anteriormente indicados, con una cianhidrina protegida en el oxígeno, de fórmula general (VIII)



donde Sch-O- significa un grupo hidroxilo protegido, estable  
 contra los compuestos de Grignard, por ejemplo, un grupo tetra-  
 hidropiranyléter y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  tienen los significados anteriormente  
 5 indicados y, a continuación, la mezcla de reacción se hidroliza  
 en forma usual en presencia de un ácido. Este procedimiento de  
 obtención se emplea preferentemente para la síntesis de los  
 compuestos de fórmula general (I) donde  $\text{R}_1$  es un grupo dialquil-  
 amino.

10 El empleo de los fotosensibilizadores de la  
 presente invención se efectúa en la forma usual para tales  
 productos. Por ejemplo, para la fotopolimerización de compues-  
 tos insaturados en estos materiales se disuelven sus prepolí-  
 meros o pre-copolímeros en un 0,05 hasta 15% en peso, preferen-  
 15 temente 0,1 hasta 12% en peso de uno o varios compuestos de  
 fórmula general (I), en caso dado junto con otros fotosensibi-  
 lizadores ya conocidos, y estas soluciones se irradian con luz  
 o rayos ultravioleta del margen de longitud de onda de 250  
 hasta 500 nm, preferentemente 300 hasta 400 nm. Como compuestos  
 20 insaturados que se pueden fotopolimerizar con los sensibiliza-  
 dores de la presente invención entran ante todo aquellos en  
 consideración cuyos dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  están activados, por  
 ejemplo, por átomos de halógeno, grupos carbonilo, ciano, car-  
 boxi, éster, amida, eter o arilo, o por ulteriores enlaces  
 25 dobles o triples conjugados. Ejemplos de tales compuestos son  
 cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de metilo,  
 acrilonitrilo, hidroxietilacrilato, ciclohexilacrilato, hidro-

xipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, bencilacrilato, 2-  
etilhexilacrilato, feniloxietilacrilato, alcoxietilacrilato  
inferior, tetrahidrofurfurilacrilato, N-vinilpirrolidona,  
N-vinilcarbazol, vinilacetato, estireno, divinilbenceno, y  
5 estirenos sustituidos. También se pueden fotopolimerizar con  
los sensibilizadores según la presente invención los compues-  
tos varias veces insaturados, tales como trimetilolpropandiacri-  
lato, bisfenol-A-diacrilato y -dimetacrilato propoxilados y  
1,6-hexandiol-diacrilato y pentaeritritatriacrilato. Como pre-  
10 polímeros y pre-copolímeros entran en consideración, por  
ejemplo, los poliésteres insaturados, materiales de acrílo,  
materiales de epóxi, uretanos, siliconas, resinas de aminopo-  
liamida y, especialmente, resinas acriladas, tales como aceite  
de silicona acrilado, poliéster acrilado, uretanos acrilados,  
15 poliamidas acriladas, aceite de soja acrilado, resina epóxi  
acrilada y resina de acrílo acrilada.

Los compuestos fotopolimerizables o sus mez-  
clas se pueden estabilizar mediante la adición de inhibidores  
conocidos en las cantidades usuales sin por ello influenciar  
20 en forma digna de mención el efecto sensibilizador de los  
fotosensibilizadores de la presente invención. Además pueden  
contener pigmentos o colorantes, tal y como son usuales en los  
colores de estampación fotoquímicamente endurecibles. En este  
caso se selecciona mayor la cantidad de sensibilizador, por  
25 ejemplo, de un 6 hasta 12% en peso, mientras para productos  
fotopolimerizables incoloros en la mayoría de los casos es to-  
talmente suficiente un 0,1 hasta 3% en peso. Como fotosensibi-  
lizadores conocidos, en caso dado utilizables junto con los  
sensibilizadores de la presente invención entran en considera-  
30 ción, por ejemplo, la cetona según Michlers (4,4'-bis/-dimetila-

mino/-benzofenona), 4,4'-bis(diethylamino)benzofenona, p-dimetilaminobenzaldehido, 4,4'-bis(dimetilamino)bencilo, p-dimetilaminobenzofenona, p-dimetilaminobenzofenocina, p-dimetilaminobencilo, 9-acridanonas, N-sustituidas, los compuestos de amino- (ó fenilo-)carbonilo descritos en la patente US 36 61 588, los compuestos de p-aminofenilcarbonilo descritos en la patente US 35 52 973, acetofenona, propiofenona, xantona, benzaldehido, benzofenona, p-clorobenzofenona, biacetilo, bencilo, fluorenona, ácido 3-nitro-4-clorobenzofenon-2-carboxílico, fenantrenquinona, benzoina y alquiléter de la benzoina, 2-clorotioxantona, 10-tioxantenona, 1-fenil-1,2-propandionoxima y los ésteres y éteres de la misma, isatina, antrona, hidroxipropilbenzoato, benzoilbenzoatacrilato, 2,4-dimetilbenzofenona, benzoilbifenilo, acenaftenoquinona ó dibenzosuberona. Como fuentes de irradiación para la realización de la fotopolimerización se puede emplear la luz solar o irradiadores artificiales. Son ventajosas las lámparas de alta o de baja presión de vapor de mercurio, las lámparas de xenon y de tungsteno; sin embargo también se pueden emplear las fuentes de luz laser.

Los ejemplos a continuación explican la invención sin limitarla. En estos ejemplos se indican las temperaturas en grados centígrados; las indicaciones de concentración y de porcentajes se refieren, siempre que no se indique otra cosa, al peso; las indicaciones de presión en los puntos de ebullición se indican en Torr.

Los ejemplos 1 a 6 se refieren a la obtención de los compuestos de fórmula general (I) a emplear según la presente invención:

EJEMPLO 1.-

En una suspensión de 665 g de cloruro de alumi

nio en 2000 cc de 1,2-dicloroetano se introducen a 0° 740 g de cloruro de  $\alpha$ -cloroisobutirilo (obtenido por cloración de cloruro isobutirílico en presencia de cantidades catalíticas de ácido clorosulfónico y cloranilo). A esta mezcla se gotean  
5 bajo fuerte agitación a 0 hasta 5° 1230 g de dodecilbenceno industrial, usual en el mercado (Marlican<sup>(R)</sup> der Chemischen Werke Hüls AG, Marl). Terminado el goteado se sigue agitando la mezcla de reacción a esta temperatura aún durante 45 minutos y a continuación se introduce y agita en una mezcla de 1000 g  
10 de hielo y 400 cc de ácido clorhídrico concentrado. La capa orgánica se separa, se lava dos veces, cada una con 300 cc de ácido clorhídrico diluido, se seca sobre cloruro de calcio y se evapora. La 1-(4'-dodecilfenil)-2-cloro-2-metil-propanona-(1) que queda se disuelve bajo ligero calentamiento en 2000 cc  
15 de alcohol isopropílico. Esta solución se calienta con 550 cc de lejía sódica acuosa al 32% bajo agitación durante 1½ horas hasta hervir y a continuación se vierte en 2000 cc de agua. La mezcla de reacción acuosa se extrae con 1000 cc de tolueno, el extracto se lava con 1000 cc de solución acuosa al 10% de  
20 cloruro sódico, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. La 1-(4'-dodecilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1) que queda se destila bajo presión reducida; p.eb. 0,01 180-183°.

En forma análoga se obtienen:

1-(4'-hexilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
25 1-(4'-octilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-nonilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-hexadecilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-octadecilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-hexiloxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
30 1-(4'-octiloxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

1-(4'-dodecilfenil)-2-hidroxi-2-etil-hexanona-(1),  
1-(4'-dodecilfenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1),  
1-(4'-clorofenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

p.eb.<sub>0,1</sub> 117-118°

5 1-fenil-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

p.eb.<sub>0,3</sub> 86-88°.

EJEMPLO 2.-

10 Análogo al ejemplo 1 se preparan con 133 g de cloruro de aluminio en 500 cc de dicloroetano de 141 g de cloruro de  $\alpha$ -cloroisobutirilo y 92 g de tolueno la 1-(4'-metilfenil)-2-cloro-2-metil-propanona-(1) y el producto en bruto se disuelve en 500 cc de metanol anhidro. Bajo agitación se gotea una solución de 54 g de metilato sódico en 1500 cc de metanol, la mezcla de reacción se calienta a 60° y después se  
15 deja reposar durante 16 horas. A continuación se separa por filtración el cloruro sódico precipitado y el filtrado se evapora. La 1-(4'-metilfenil)-2-metoxi-2-metil-propanona que queda se destila bajo presión reducida; se obtienen 98,4 g del p.eb.  
20 0,03 75-77°.

En forma análoga se obtienen:

1-(4'-metilfenil)-2-etoxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-metilfenil)-2-butoxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-isopropilfenil)-2-etoxi-2-metil-propanona-(1),  
1-(4'-pentilfenil)-2-metoxi-2-metil-propanona-(1),  
25 1-(4'-metilfenil)-2-metoxi-2-etil-hexanona-(1),  
1-(4'-dodecilfenil)-2-etoxi-2-metil-propanona-(1).

EJEMPLO 3.-

30 Análogo al ejemplo 1 se preparan con 335 g de cloruro de aluminio en 1000 cc de dicloroetano de 300 g de to-

lueno y 455 g de cloruro de  $\alpha$ -cloropropionilo 550 g de 1-(4'-metilfenil)-2-cloropropanona-(1). El material en bruto se disuelve en 3000 cc de etanol y se calienta con 392 g de acetato potásico anhidro durante 15 horas hasta hervir. A continuación se evapora la mezcla de reacción bajo presión reducida, el residuo se recoge en 2500 cc de dietiléter y se filtra. El filtrado se evapora y la 1-(4'-metilfenil)-2-acetoxi-propanona-(1) que queda se destila bajo presión reducida; rendimiento 364 g, p.eb. 0,3 115-122°.

En forma análoga se obtienen:

4-terc-butil- $\alpha$ -acetoxi-acetofenona, p.eb. 0,3 140-143°;

1-(4'-terc.-butilfenil)-2-acetoxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb. 0,3 144-148°.

EJEMPLO 4.-

Una solución de 371 g de 1-(4'-metilfenil)-2-acetoxi-propanona-(1) en 3000 cc de alcohol isopropílico se mezcla con una solución de 151 g de hidrogenocarbonato sódico en 1200 cc de agua y la mezcla se calienta durante 15 horas bajo agitación hasta hervir. A continuación se separa el disolvente bajo presión reducida, el residuo se recoge en 500 cc de agua y se extrae tres veces, cada una con 300 cc de dietiléter. Los extractos etéricos reunidos se secan sobre sulfato sódico y se evapora. La 1-(4'-metilfenil)-2-hidroxipropanona-(1) que queda se destila bajo presión reducida; rendimiento: 224 g, p.eb. 0,3 85-90°.

En forma análoga se obtienen:

1-(3',4'-dimetilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb. 0,6 88-90°;

1-(4'-metoxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb. 0,1 125-129°.

1-(4'-bisfenilil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

p. f. 85°;

1-(4'-isopropilfenil)-2-hidroxi-butanona-(1),

1-(4'-isopropilfenil)-2-hidroxi-propanona-(1),

5 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-hidroxi-propanona-(1),

1-(4'-nonilfenil)-2-hidroxi-hexanona-(1).

EJEMPLO 5.-

10 A una solución de 0,1 mol de acetoncianhidrin-  
tetrahidropiraniléter en 50 cc de tetrahidrofurano anhídoro se  
gotea en el transcurso de 40 minutos, bajo agitación, una so-  
lución de 0,075 moles de bromuro de 4-dimetil-aminofenil-mag-  
nesio en 100 cc de tetrahidrofurano anhídoro y la mezcla de  
15 reacción se calienta aún durante 1,5 horas hasta hervir. A  
continuación se agretan 100 cc de ácido sulfúrico acuoso al  
10%, la mezcla se calienta de nuevo brevemente hasta hervir  
y después se ajusta con lejía sódica acuosa al 10% a un pH  
de aproximadamente 10. La mezcla de reacción débilmente alcali-  
na se agita tres veces, cada una con 150 cc de dietiléter,  
los extractos eféricos reunidos se lavan con 100 cc de agua,  
20 se filtra, y se seca sobre sulfato sódico. Después de separar  
el éter por destilación quedan 12 g de 1-(4'-dimetilaminofenil)-  
2-hidroxi-2-metil-propanona-(1), que se recristaliza en etanol;  
p.f. 115°.

En forma análoga se obtienen:

25 1-(4'-dietilaminofenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

1-(4'-etoxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

1-(4'-butiloxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),

1-(4'-dimetilaminofenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1),

1-(4'-dimetilaminofenil)-2-hidroxi-2-etil-butanona-(1).

EJEMPLO 6.-

- 5 a) A una suspensión de 1038 g de cloruro de aluminio anhidro en 3000 cc de dicloroetano se gotean a 6-10°, bajo enfriamiento con hielo, primeramente 750 g de cloruro isobutirílico y después 900 g de terc.-butilbenceno. La mezcla de  
10 reacción se deja reposar aún durante una hora a 6° y después durante 15 horas a temperatura ambiente. A continuación se introduce y agita lentamente en una solución de 600 cc de ácido clorhídrico concentrado en 2400 cc de agua, la fase orgánica se separa y la solución acuosa se lava una vez con  
15 600 cc de dicloroetano. Las fases orgánicas reunidas se lavan en cada caso una vez con cada vez 500 cc de ácido clorhídrico al 15% y agua, se seca sobre cloruro de calcio y se evapora. La 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-metil-propanona-(1), que queda se destila bajo presión reducida; rendimiento 1085 g p.eb.<sub>0,1</sub> 98 - 102°.
- 20 b) En una solución de 100 7 g de 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-metil-propanona-(1) en 3000 cc de metanol se introducen en presencia de 2 cc de ácido clorhídrico concentrado y 2 g de iodo, a 50° bajo agitación, en el transcurso de 1,5 horas, 550 g de cloro. A continuación se agita la mezcla de reacción aún durante 30 minutos a 50° y después se separa el disolvente por destilación. El residuo se recoge en 1000 cc de tolueno y se lava neutro hasta estar libre de cloro con  
25 solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico y solución de tiosulfato sódico. A continuación se separa el tolueno por destilación y la 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-cloro-2-metil-propanona-(1) en bruto que queda se disuelve en 2000 cc de alcohol isopropílico. A esta solución se agregan 420 cc de  
30 lejía sódica acuosa al 32% y la mezcla de reacción se ca-

5 lienta durante 1,5 horas hasta hervir. Después de enfriar se agita la mezcla de reacción con 1000 cc de tolueno, el extracto toluenico se lava con 1000 cc de solución acuosa al 10% de cloruro sódico, se seca sobre cloruro de calcio y se evapora. La 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1) que queda se destila bajo presión reducida; rendimiento: 839g p.eb.<sub>0,1</sub> 132-135°.

En forma análoga se obtienen:

- 10 1-(4'-metilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb.<sub>0,5</sub> 120-122°;
- 1-(4'-etilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb.<sub>0,3</sub> 104-109°;
- 1-(4'-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb.<sub>0,4</sub> 108-109°;
- 15 1-(3'-cloro-4'-metoxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.f. 92 - 93°;
- 1-(3'-bromo-4'-metoxifenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.f. 104-106°;
- 20 1-(3'-cloro-4'-metilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1),  
p.eb.<sub>0,7</sub> 130-135°;
- 1-(2',5'-dimetilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1);
- 1-(2'.4'-dimetilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1);
- 1-(4'-metilfenil)-2-hidroxi-2-etil-hexanona-(1);  
p.eb.<sub>0,3</sub> 155-158°;
- 25 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-hidroxi-2-etil-hexanona-(1),  
p.eb.<sub>0,2</sub> 162-166°;
- 1-(4'-isopentilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1);
- 1-(4'-metilfenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1);
- 1-(4'-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1);
- 30 1-(4'-terc.-butilfenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1);

1-(3',4'-dimetilfenil)-2-hidroxi-2-metil-butanona-(1).

Los siguientes ejemplos 7 hasta 14 se refieren al empleo de los fotosensibilizadores según la presente invención en la fotopolimerización de compuestos insaturados.

5 EJEMPLO 7.-

En cada caso 20 g de la resina de colada comercial a base de metilmetacrilato y alilmetacrilato, parcialmente polimerizados (Plexit<sup>(R)</sup> MU 51 de la firma Röhm GmbH, Darmstadt) se mezclan en cada caso con 0,4 g de un sensibilizador según la presente invención o bien un producto comparativo usual en el mercado. Después de disolución total del sensibilizador y mezcla igualada se almacenan las muestras en botellas de vidrio cerradas a 60° bajo oscuridad. En periodos regulares se comprueban en las mezclas el comianzo de la gelificación. Los resultados resumidos en la tabla a continuación son una medida de la estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad de las mezclas fotopolimerizables empleando los distintos sensibilizadores.

15 TABLA 7 B.

20

Ensayo nº	Sensibilizador	Estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad (días)
1	1,2-difenil-2,2-dimetoxi-etanona-(1)	4
2	Benzoinbutiléter	0,5
3	1-(4'-dodecilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propa- nona-(1)	5

30 Los resultados demuestran que las mezclas fotopolimerizables con el sensibilizador según la presente in-

vención (ensayo 3) tienen una estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad claramente mejor que las mezclas con los sensibilizadores conocidos (ensayos 1 y 2).

EJEMPLO 8.-

5 Análogo al ejemplo 7 se determina la estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad de mezclas fotopolimerizables de en cada caso 20 g de una resina de colada usual en el comercio a base de poliésteres y estireno insaturados ( Palatal <sup>®</sup> P 70 de la firma BASF AG, Ludwigshafen) y en cada 10 caso 0,4 g de un estabilizador según la presente invención y dos estabilizadores conocidos. Los resultados se han resumido en la tabla 8 B.

TABLA 8 B.

Ensayo nº	Sensibilizador	Estabilidad al almacenamiento bajo oscuridad (días)
1	1,2-difenil-2,2-dimetoxi- etanona-(1)	7
2	Benzoinbutiléter	8
3	1-(4'-dodecilfenil)-2- hidroxi-2-metil-propanona-(1)	12

También estos resultados demuestran las propiedades superiores del estabilizador según la presente invención.

EJEMPLO 9.-

25 En cada caso 50 g de una resina de colada usual en el mercado a base de metilmetacrilato y alilmetacrilato parcialmente polimerizados (Plexit <sup>®</sup> MU 51 de la firma Röhm GmbH, Darmstadt) se mezclan en cada caso con 1, 25 g de 1-(4'-  
30

5      terc.-butilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1) o bien  
benzoinbutiléter como sensibilizador y se aplica sobre placas  
de vidrio en capas de 250  $\mu$ m de espesor. Inmediatamente des-  
pués de la aplicación se irradian las capas desde una distancia  
10      de 11 cm con una lámpara de vapor de mercurio durante 30 segun-  
dos. De ambos materiales se forma una capa dura con superficie  
no pegajosa que al emplear el sensibilizador de la presente in-  
vención está incoloramente clara, al emplear el benzoinéter  
conocido por el contrario tiene un coloreamiento claramente  
amarillo,

EJEMPLO 10.-

15      Una solución de 0,2 g de 1-(4'-metilfenil)-2-  
hidroxi-2-metil-propanona-(1) en 10 g de triacrilato de trime-  
tilolpropano se aplica sobre una placa de vidrio en una capa  
de 50  $\mu$ m de espesor y se irradia como en el ejemplo 9. Se ob-  
tiene un revestimiento duro, incoloro, claro como vidrio y  
de alto brillo.

EJEMPLO 11.-

20      Una solución de 0,1 g de 1-(2',5'-dimetilfe-  
nil)-2-metoxi-2-metilpropanona-(1) y 0,1 g de benzoinbutiléter  
en 10 g de triacrilato de trimetilolpropano se aplica con un  
rodillo de goma en un espesor de unos 100  $\mu$ m sobre papel de  
dibujo blanco. Después de irradiar como en el ejemplo 9 se for-  
ma un recubrimiento incoloro, brillante.

25      EJEMPLO 12.-

30      En una solución de 0,8 g de 1-(4'-terc.-butil-  
fenil)-2-hidroxi-2-metilpropanona-(1) y 0,8 g de 1-(4'-isopro-  
pilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropanona-(1) en 16,4 g de triacri-  
lato de pentaeritritol se dispersan en forma igualada 2,0 g  
de pigmento azul de ftalocianina de cobre. Con esta dispersión

se tiñe un cliché reticulado y con el se imprime papel blanco. La superficie del estampado pegajosa después del proceso de estampación se irradia a continuación durante 20 segundos desde una distancia de 11 cm con una lámpara de vapor de mercurio. Se obtiene una estampación libre de pegajosidad, resistente al restregado.

EJEMPLO 13.-

Una solución de 0,2 g de 1-fenil-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1) en 10g de triacrilato del trimetilolpropano se aplica con una rasqueta de espiral de 25  $\mu$ m sobre papel blanco, pintado, y la aplicación se irradia como en el ejemplo 9. Se obtiene un revestimiento brillante, incoloro, libre de pegajosidad.

EJEMPLO 14.-

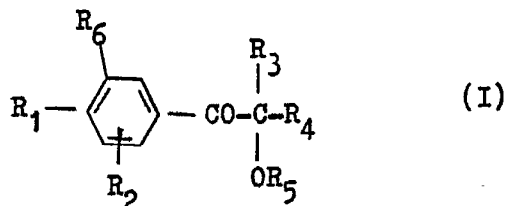
Una solución de 0,75 g de 1-(4'-clorofenil)-2-hidroxi-2-metil-propanona-(1) en una mezcla de 20 g de triacrilato de trimetilolpropano y 10 g de diacrilato de butandiol se aplica con una rasqueta espiral de 25  $\mu$ m sobre papel blanco, pintado y se irradia como en el ejemplo 9. Se obtiene un recubrimiento incoloro, de alto brillo.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para realizar reacciones fotoquímicas, caracterizado porque los reactantes se radian junto con un fotosensibilizador de fórmula general (I):

5



donde  $R_1$  significa hidrógeno, cloro, fenilo, dialquilamino con 2 - 4 átomos de carbono o alquilo o alcoxi en cada caso con hasta 18 átomos de carbono,

10

$R_2$  significa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo o alcoxi, en cada caso con hasta 4 átomos de carbono,

$R_3$  y  $R_4$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno o alquilo con hasta 6 átomos de hidrógeno,

$R_5$  significa hidrógeno, alquilo o alcancilo, en cada caso con hasta 4 átomos de carbono y

15

$R_6$  significa hidrógeno o metilo, bajo la condición de que no todos los restos  $R_1$  hasta  $R_6$  sean simultáneamente hidrógeno, con luz o radiaciones ultravioleta del margen de longitud de onda de 250 hasta 500 nm.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno o varios compuestos insaturados fotopolimerizables, sus prepolímeros o pre-copolímeros se radian en presencia de un 0,05 hasta 15% en peso de como mínimo un fotosensibilizador de fórmula general I.

25

3.- Procedimiento para realizar reacciones fotoquímicas para la obtención de polímeros orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 27 FEB. 1979

MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER  
HAFTUNG.

J. W. GOMEZ ASECO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

