

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4454309号
(P4454309)

(45) 発行日 平成22年4月21日 (2010. 4. 21)

(24) 登録日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 487/04 (2006. 01)

C O 7 D 487/04 1 4 0

C O 7 D 519/00 (2006. 01)

C O 7 D 519/00 3 1 1

C O 8 F 2/50 (2006. 01)

C O 8 F 2/50

C O 8 G 18/18 (2006. 01)

C O 8 G 18/18

C O 8 G 59/68 (2006. 01)

C O 8 G 59/68

請求項の数 9 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-536239 (P2003-536239)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月8日 (2002. 10. 8)
 (65) 公表番号 特表2005-511536 (P2005-511536A)
 (43) 公表日 平成17年4月28日 (2005. 4. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/011238
 (87) 国際公開番号 W02003/033500
 (87) 国際公開日 平成15年4月24日 (2003. 4. 24)
 審査請求日 平成17年9月30日 (2005. 9. 30)
 (31) 優先権主張番号 2001 1911/01
 (32) 優先日 平成13年10月17日 (2001. 10. 17)
 (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, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

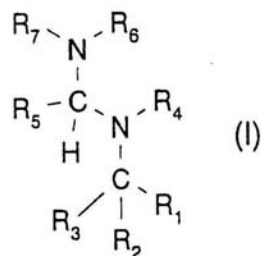
(54) 【発明の名称】 光活性化窒素塩基

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

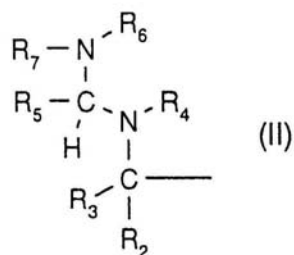
【化 1】



(式中、

R_1 は、フェニル、ナフチル、アントリル、アントラキノ - 2 - イル、ビフェニリル、ピレニル、チオキサントリル、チアントレニルまたはフェノチアジニルであり、これらの基は、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲン、もしくは式 (II) :

【化 2】



の基によって 1 回以上置換されており；

10

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

R_5 および R_7 は、一緒になって、 R_4 および R_6 とは独立して、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

但し、

(i) 11 - ベンジル - 1 , 11 - ジアザビシクロ〔 8 . 4 . 0 〕テトラデカン、

(ii) 10 - ベンジル - 8 - メチル - 1 , 10 - ジアザビシクロ〔 7 . 4 . 0 〕トリデカン、

20

(iii) 9 - ベンジル - 1 , 9 - ジアザビシクロ〔 6 . 4 . 0 〕ドデカン、

(iv) 8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ〔 5 . 4 . 0 〕ウンデカン

(v) 8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ〔 5 . 4 . 0 〕ウンデカン、

(vi) 7 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 7 - ジアザビシクロ〔 4 . 3 . 0 〕ノナンおよび

(vii) 7 - ベンジル - 2 - エチル - 1 , 7 - ジアザビシクロ〔 4 . 3 . 0 〕ノナンを除く、という条件である)

の化合物。

【請求項 2】

R_1 が、フェニル、ナフチル、アントリルまたはアントラキノ - 2 - イルであり、これらの基が、非置換であるか、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 NO_2 、 CN 、 OR_{12} 、ハロゲン、もしくは式 (II) の基によって 1 回以上置換されており；

30

R_{12} が、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_2 および R_3 が、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R_4 および R_6 が、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成し；

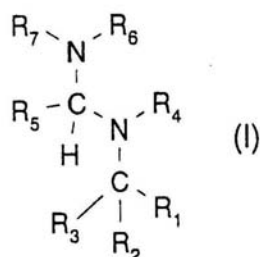
R_5 および R_7 が、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成する、請求項 1 記載の式 (I) の化合物。

【請求項 3】

40

(A) 式 (I) :

【化 4】



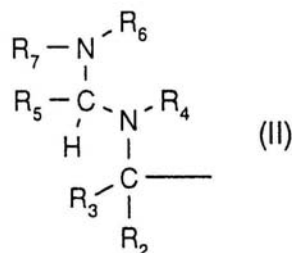
50

(式中、

R_1 は、フェニル、ナフチル、アントリル、アントラキノン - 2 - イル、ピフェニリル、ピレニル、チオキサントリル、チアントレニルまたはフェノチアジニルであり、これらの基は、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲン、もしくは式 (II)

:

【化 5】



10

の基によって 1 回以上置換されており；

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

R_5 および R_7 は、一緒になって、 R_4 および R_6 とは独立して、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

20

R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである）の少なくとも 1 種の化合物

ならびに

(B) 塩基触媒付加、縮合もしくは置換反応が可能である、または塩基触媒反応によって異なる形態に転換される少なくとも 1 種の有機化合物を含む組成物。

【請求項 4】

成分 (A) が、成分 (B) に基づいて 0.01 ~ 20 重量% の量で存在する、請求項 3 記載の組成物。

30

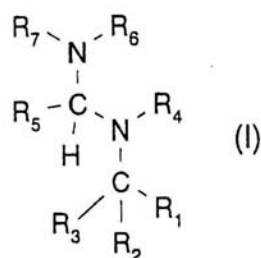
【請求項 5】

成分 (A) および (B) に加えて、増感剤 (C) を含む、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 6】

式 (I) :

【化 6】



40

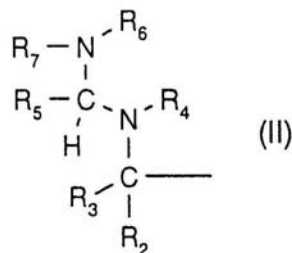
(式中、

R_1 は、フェニル、ナフチル、アントリル、アントラキノン - 2 - イル、ピフェニリル、ピレニル、チオキサントリル、チアントレニルまたはフェノチアジニルであり、これらの基は、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲン、もしくは式 (II)

:

50

【化 7】



の基によって 1 回以上置換されており；

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

R_5 および R_7 は、一緒になって、 R_4 および R_6 とは独立して、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；

R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである）
 の化合物の、光化学的に誘発される塩基触媒重合、付加または置換反応のための光開始剤としての使用。

【請求項 7】

コーティング、成形コンパウンドまたは光構造化層を調製するための、請求項 6 記載の化合物の使用。

【請求項 8】

請求項 3 記載の組成物によって少なくとも一つの表面がコーティングされているコーティング済基材。

【請求項 9】

請求項 3 記載の重合または架橋組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光化学的にアミジン誘導体に転換できるベンジル型置換を持つアミンおよび光化学的にアミジン誘導体を調製する方法に関する。本発明はさらに、ベンジル型置換を持つこれらのアミンを含む塩基重合性または塩基架橋性組成物、光化学的に誘発される塩基触媒反応を実施する方法およびベンジル型置換を持つアミンの、塩基触媒反応のための光開始剤としての使用に関する。

【0002】

塩基の光分解生成およびこれらの塩基を用いた光誘発架橋反応の光重合反応は、例えば、Frechet, J. Pure and Appl. Chem. (1992), 64, 1239, Shirai and Tsunooka, Prog. Polym. Sci. (1996), 21, 1 および Dietliker の "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Polymerisation", Wiley/SITA Technology 1998, chapter IV、第 479 ~ 517 頁によって記載されている。ここでは各種の光不安定性化合物が使用され、例えば、カルバメート [Cameron ら、米国特許第 5,545,509 号およびそこで引用されている参考文献；Cameron and Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303]、 α -ケトカルバメート [Cameron ら、J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 12925]、O-アシルオキシム [Ito ら、J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177]、ホルムアミド [Nishikubo ら、Polym. J. (1993) 25, 421; idem, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013] およびコアミン錯体 [C. Kutal ら、J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280] を含む。記載された化合物の照射は、例えばエポキシド、イソシアネートまたは第一級もしくは第二級アミンと反応可能な官能基を含有する他の樹脂成分の架橋剤として使用できる、第一級または第二級アミンを生成する。これらの系において

10

20

30

40

50

、各架橋反応は、アミンの光化学遊離の後に起こる。したがって、そのような系の感光性は限られている。

光化学的に遊離されたアミンが、塩基触媒付加、縮合または重合反応用の触媒として利用される場合、より高い感光性を持つ調合物を得ることができる。この場合、光化学的に遊離されたアミンは、多数の架橋方法の形成を触媒し、光化学反応のかなりの化学的強化、ひいては要望どおりのより高い感光性を生じさせる。

【 0 0 0 3 】

例えば塩基触媒反応の触媒として、第一級または第二級アミンはあまり適さない。例えば、Knoevenagel反応によるアミン触媒架橋などのための触媒としての光潜在性第一級アミンのいくつかの用途が公知である (Urankar and Frechet, Polym. Prepr. (1994), 35, 933)。しかし、第一級アミンの光化学遊離の後、この弱塩基の存在下での架橋反応は、室温においては非常に遅く、不完全である。したがって十分な架橋を得るために、調合物を 110℃ まで加熱することが必要である。

第三級アミンを生成するいくつかの光不安定性化合物が公知である。記載されているものは、例えばベンジル - およびジ - またはトリフェニルメタン - アンモニウム塩 [Bartlら、J. Am. Chem. Soc. (1990), 112, 6918; Hansonら、Polym. Mater. Sci. Eng. (1995), 72, 201] および N - (ベンゾフェノンメチル)トリ - N - アルキルアンモニウムトリフェニルボレート [Hassoonら、J. Am. Chem. Soc. (1995), 117, 11369; 国際公開公報第 97 / 16406 号、Hassoonら] を含む。これらの化合物の照射は、塩基触媒反応のための触媒としての使用にとって第一級または第二級アミンよりも適しているトリアルキルアミンを生成する。

N, N - ジメチルジチオカルバメート対イオンを持つ N - フェナシルアンモニウム塩もまた、照射を受けると第三級アミンを遊離する [Tachiら、J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. (2001), 39, 1329]。これらの化合物はすべて、多様な調合物中でその溶解度が限られる塩である。欧州特許第 898,202 号および国際公開公報第 01 / 92362 号より、例えばエポキシドへのカルボン酸の付加などの塩基触媒付加または縮合反応の触媒として使用できる第三級アミンを - アミノケトンから遊離できることが公知である。通例の第三級トリアルキルアミンよりも塩基性の高いアミン塩基を用いて多様な付加および縮合反応を触媒して、特に良好な効果を得ることができることが公知である。例えば、これは、例えばアセトアセテートおよびアクリレート基を含有するコーティング材料のための架橋反応として Michael 反応を架橋反応として使用した場合にあてはまる [Clemensら、J. Coating Technol. (1989), 61, 83; Noomen, Prog. Org. Coatings (1997), 32, 137]。これらの反応を触媒するのに特に適しているのは、アミジンまたはグアニジン型のアミンである。二環式アミジン、特に 1,8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU) および 1,5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノン - 5 - エン (DBN) およびテトラメチルグアニジン (TMG) は、そのような系に抜群に適した触媒であり、第三級トリアルキルアミンよりもはるかに迅速な架橋を生じさせる。この種の調合物へのこれらのアミジン強塩基の付加は、室温における自発的硬化を引き起こす。これらの化合物を用いても貯蔵安定性のワンポット系を生成することは不可能である。

したがって、活性塩基が熱反応または露光によって遊離可能であるこの種のアミジン塩基もしくは他の強塩基を潜在形態で調製する試みは十分あった。そうすることによって、熱および/または光の非存在下で貯蔵されるとしてもかなり長期間安定であり、熱または適当な波長の光による活性化の後のみに架橋するワンポット系を得ることが可能である。

例えば欧州特許第 448,154 号は、DBU、DBN または TMG などのアミジン塩基の、その塩の形態での使用を開示している。これらの塩基は熱的に活性化される。

露光したときに、これらの反応の触媒作用に適した強塩基が遊離することができるいくつかの光潜在性塩基が公知である。例えば国際公開公報第 94 / 28075 号は、アミン、アンモニウム化合物およびホスファン型の UV 脱保護性塩基を記載している。遮断剤として、特に - ケトカルボン酸、芳香族もしくは N - 複素環式ギ酸、酢酸またはオキソ酢酸誘導体が挙げられており、それらによりアミン塩基は非反応性の塩に転換され、照射を

受けると脱保護される。問題の塩はイオン性塩であるため、調合物へのその溶解性は限られる。

国際公開公報第 97/31033 号は、 pK_a 12 を有する塩基の光化学遊離を記載している。例として、N-ベンジルオキシカルボニルテトラメチルグアニジンが挙げられている。

照射を受けると対応する第三級アミン塩基を遊離する α -アンモニウム、 β -イミニウムもしくは γ -アミジニウムケトンまたはアルケンのイオン性塩が、例えば国際公開公報第 98/38195 号および国際公開公報第 00/10964 号に記載されている。国際公開公報第 98/32756 号は、照射を受けるとアミジン塩基を遊離することができる α -アミノケトンを開示している。対応する α -アミノアルケンは、国際公開公報第 98/41524 号に開示されている。この場合、塩基の遊離は、 α -アミノアルケン中の二重結合の特殊な位置によって可能になる、分子内 β -水素脱離反応によって起こる。国際公開公報第 98/32756 号または国際公開公報第 98/41524 号による光潜在性アミンから生成される強塩基は、例えば Michael 付加などの触媒反応に適している。

【0004】

それにもかかわらず、UV 光または可視光の照射を受けるとアミジン塩基を効率的に遊離し、塩基硬化性調合物において光の非存在で貯蔵時の安定性の高いワンポット系を生成する、強力な光活性化性アミン塩基が絶えず要望されている。

【0005】

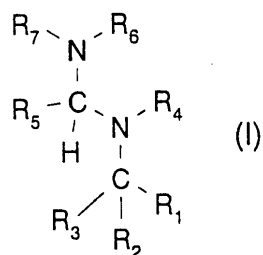
驚くべきことに今、 α -アミノケトン構造をも α -アミノアルケン構造をも含有しない特定の 1,3-ジアミン構造が、可視または UV 光への露光時にアミジン基を効率的に脱離させ、そうして塩基触媒作用の下で架橋可能である適当な調合物の架橋反応を誘発するということがわかった。光の非存在で、塩基触媒作用によって架橋可能である同じ調合物中の同じ化合物は、並外れた貯蔵安定性が上で言及した系の貯蔵安定性を顕著に超えるワンポット系を生成する。1,3-ジアミンは、アリールアルキル基によって窒素原子 1 個が置換されているジアミンであり、式 (I) を有する。

【0006】

したがって、本発明は、式 I の化合物を提供する。

【0007】

【化 11】



【0008】

式中、

R_1 は、波長範囲 200 nm ~ 650 nm で光を吸収可能な、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $C(O)R_{13}$ 、 $C(O)OR_{14}$ 、ハロゲン、もしくは式 (II) :

【0009】

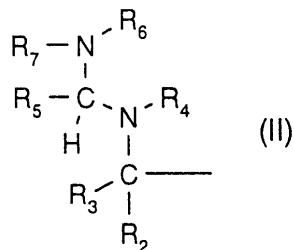
10

20

30

40

【化 1 2】



【0010】

10

の基によって1回以上置換されており、かつ吸収時にアミジン基の発生を導く光脱離を生起する、芳香族または複素環式芳香族基であり、

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、あるいは非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲンもしくは $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキルによって1回以上置換されているフェニルであり；

R_5 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは NR_8R_9 であり；

R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

20

R_4 および R_6 とは独立して、 R_5 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

R_5 が、基： NR_8R_9 である場合、 R_7 および R_9 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；但し、

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

(i) 11 - ベンジル - 1, 11 - ジアザビシクロ〔8.4.0〕テトラデカン、

(ii) 10 - ベンジル - 8 - メチル - 1, 10 - ジアザビシクロ〔7.4.0〕トリデカン、

30

(iii) 9 - ベンジル - 1, 9 - ジアザビシクロ〔6.4.0〕ドデカン、

(iv) 8 - ベンジル - 6 - メチル - 1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカンおよび

(v) 8 - ベンジル - 1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカンを除く、という条件である。

【0011】

これらの化合物は、塩基触媒オリゴマーまたはモノマーを用いて、並外れて高い貯蔵安定性を所有するワンポット系と呼ばれるものを生成することができる。露光のみが、例えば付加または縮合反応による重合または架橋を誘発する。重合性または架橋性系は、これらの化合物がモノマーまたはオリゴマーに影響を与えることなくモノマーまたはオリゴマー化合物に溶解可能であるため、完全にまたは実質的に無溶媒形態で調合できる。架橋反応を誘発するための活性触媒は、露光後まで生成されない。塩基触媒性オリゴマーまたはモノマーを含有するこれらの系は、多くの目的に、例えば塗料系、コーティング、成形コンパウンドまたは光リソグラフィ画像系などに使用できる。

40

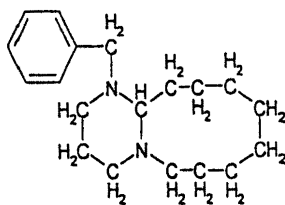
【0012】

請求項に含まれない化合物は以下の化合物である。

(i) 11 - ベンジル - 1, 11 - ジアザビシクロ〔8.4.0〕テトラデカン；

【0013】

【化 1 3】

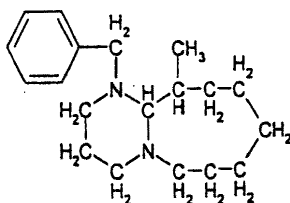


【 0 0 1 4】

(ii) 10 - ベンジル - 8 - メチル - 1 , 10 - ジアザビシクロ〔 7 . 4 . 0 〕トリデカン :

【 0 0 1 5】

【化 1 4】

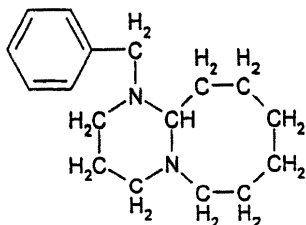


【 0 0 1 6】

(iii) 9 - ベンジル - 1 , 9 - ジアザビシクロ〔 6 . 4 . 0 〕ドデカン :

【 0 0 1 7】

【化 1 5】

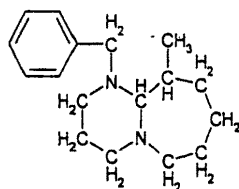


【 0 0 1 8】

(iv) 8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ〔 5 . 4 . 0 〕ウンデカン :

【 0 0 1 9】

【化 1 6】



【 0 0 2 0】

および

(v) 8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ〔 5 . 4 . 0 〕ウンデカン :

【 0 0 2 1】

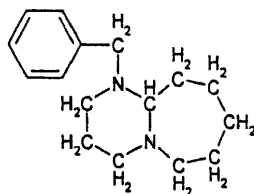
10

20

30

40

【化 17】



【0022】

除かれる化合物は、例えば、上で定義された式 I の、式中、 R_1 がフェニルであり、 R_2 および R_3 がいずれも水素であり、 R_4 および R_6 が、一緒になって、プロピレンを形成するならば、 R_5 および R_7 が、一緒になって、非置換であるか、またはメチル置換されているペンチレン、ヘキシレン、メチル置換されているヘプチレンもしくはオクチレンである化合物である。

10

言い換えれば、式 I の化合物において、 R_1 がフェニルであり、 R_2 および R_3 がいずれも水素であり、 R_4 および R_6 が、一緒になって、プロピレンを形成するならば、 R_5 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、またはメチル置換されているペンチレンでもなく、ヘキシレンでもなく、メチル置換されているヘプチレンでもなく、オクチレンでもない。

【0023】

芳香族または複素環式芳香族基 R_1 は、ヒュッケル $4n + 2$ 則に従う基である。

20

【0024】

放射線を吸収すると、基 R_1 は、アミジン基の発生を導く光脱離反応を生起する。言い換えれば、吸収時に R_1 は、隣接する炭素 - 窒素結合の開裂と、式 I の 2 個の窒素原子の間の炭素原子に位置する水素原子の脱離を生起し、そうしてアミジン二重結合を形成する。

【0025】

芳香族または複素環式芳香族基 R_1 の選択を通じて、広範囲内の吸収極大を変更し、そうして化合物の感光性を UV 領域から昼光領域に移動させることが可能である。

【0026】

最大 18 個の炭素原子を有する種々の基におけるアルキルは、 $C_1 \sim C_{18}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -、 $C_1 \sim C_4$ -、 $C_2 \sim C_{18}$ -、 $C_2 \sim C_{12}$ - もしくは $C_2 \sim C_4$ アルキルなどの分岐鎖状または非分岐鎖状基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、 sec - ブチル、イソブチル、 $tert$ - ブチル、2 - エチルブチル、 n - ペンチル、イソペンチル、1 - メチルペンチル、1, 3 - ジメチルブチル、 n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、 n - ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、 n - オクチル、2 - エチルヘキシル、1, 1, 3 - トリメチルヘキシル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1 - メチルウンデシル、ドデシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシルまたはオクタデシルである。好ましくは、1 ~ 12 個の炭素原子、特に 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキルである。

30

40

【0027】

2 ~ 18 個の炭素原子を有するアルケニルは、 $C_2 \sim C_{18}$ -、 $C_2 \sim C_{12}$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_3 \sim C_{18}$ -、 $C_3 \sim C_8$ アルケニルなどの分岐鎖状または非分岐鎖状基、例えばエテニル、プロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、 n - 2, 4 - ペンタジエニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、 n - 2 - オクテニル、 n - 2 - ドデセニル、イソドデセニル、オレイル、 n - 2 - オクタデセニルまたは 4 - オクタデセニルである。好ましくは、2 ~ 12 個の炭素原子、特に 2 ~ 6 個の炭素原子を有するアルケニルである。

【0028】

2 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキニルは、エチニル ($-C \equiv CH$)、プロピニル ($-C \equiv C-CH_3$)、

50

- $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、2 - ブチニル、3 - ブチニル、n - 2 - オクチニルまたは n - 2 - オクタデシニルなどの分岐鎖状又は非分岐鎖状基である。好ましくは、2 ~ 12 個の炭素原子、特に 2 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキニルである。

【0029】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレンブリッジの例は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレンまたはドデシレンである。これらのブリッジは例えば、非置換であるか、または 1 個以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基によって置換されている。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルは、炭素原子の相当する数まで上述のとおりである。

【0030】

定義が 1 個以上の置換基を指す場合、例えば 1 ~ 4 個、1 ~ 3 個、1 個または 2 個、好ましくは 1 個の置換基が存在する。

【0031】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ハロアルキルは、1 個以上のハロゲンによって置換されている、上述のような $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキルである。ハロゲン原子の数は、アルキルに通常存在する水素原子に一致することができる。言い換えれば、問題のアルキル基は、過ハロゲン化されていることができる。例は、モノ - ないしウンデカフルオロペンチル、モノ - ないしナノフルオロブチル、モノ - ないしヘプタフルオロプロピル、モノ - ないしペンタフルオロエチルならびにモノ - 、ジ - およびトリフルオロメチルの位置異性体であり、また、対応する塩素、臭素およびヨウ素化合物である。過フッ素化アルキル基が好ましい。その例は、ペルフルオロペンチル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロエチルおよび特にトリフルオロメチルである。

【0032】

ハロゲンは、Cl、F、Br または I、特に Cl、F または Br、好ましくは Cl である。

【0033】

NR_8R_9 または $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ アミノ基の例は、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、オクタデシルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ - n - ブチルアミノ、ジ - イソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノまたはジオクタデシルアミノなどの、それぞれモノアルキルアミノまたはジアルキルアミノ基である。さらなるジアルキルアミノ基は、メチルエチルアミノ、メチル - n - プロピルアミノ、メチルイソプロピルアミノ、メチル - n - ブチルアミノ、メチルイソブチルアミノ、エチルイソプロピルアミノ、エチル - n - ブチルアミノ、エチルイソブチルアミノ、エチル - tert - ブチルアミノ、イソプロピル - n - ブチルアミノまたはイソプロピルイソブチルアミノなどの、2 個の基が相互に独立して分岐鎖状又は非分岐鎖状であるジアルキルアミノ基である。

【0034】

18 個までの炭素原子を有する基 OR_{12} は、OH またはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、デシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシもしくはオクタデシルオキシなどの分岐鎖状又は非分岐鎖状基のいずれかである。好ましくは、1 ~ 12 個の炭素原子、特に 1 ~ 8 個の炭素原子、例えば 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルコキシである。

【0035】

基 SR_{12} の例は、SH、チオメチル、チオエチル、チオプロピル、チオブチル、チオペンチル、チオヘキシル、チオヘプチル、チオオクチルまたはチオオクタデシルであり、アルキル基は直鎖状または分岐鎖状である。

【0036】

芳香族基または複素環式芳香族基としての R_1 の例は、フェニル、1 - ナフチルおよび

10

20

30

40

50

2 - ナフチルの両ナフチル、フェナントリル、アントリル、好ましくは1 - アントリル、しかしまた2 - アントリルおよび9 - アントリル、ピフェニル、ピレニル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1 - ナフチル、チエニル、ベンゾ〔b〕チエニル、ナフト〔2, 3 - b〕チエニル、チアントレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサンテニル、チオキサンチル、フェノキサチイニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 - カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、テルフェニル、フルオレニル、フェノキサジニル、メトキシフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル、プロモフェニル、2 - クロロフェニル、2, 6 - ジクロロフェニル、3 - シアノフェニル、4 - シアノフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - ヒドロキシフェニル、2 - ヒドロキシフェニル、トルイル、キシリル、メシチル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニル、アミノフェニル、ジアミノフェニル、チオメチルフェニル、1 - フェニルアミノ - 4 - ナフチル、1 - メチルナフチル、2 - メチルナフチル、1 - メトキシ - 2 - ナフチル、2 - メトキシ - 1 - ナフチル、1 - ジメチルアミノ - 2 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 4 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 7 - ナフチル、1, 3 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 4 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 5 - ジメチル - 2 - ナフチル、1, 6 - ジメチル - 2 - ナフチル、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル、1, 4 - ジヒドロキシ - 2 - ナフチル、7 - フェナントリル、アントラキノ - 2 - イル (= 9, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イル)、3 - ベンゾ〔b〕チエニル、5 - ベンゾ〔b〕チエニル、2 - ベンゾ〔b〕チエニル、4 - ジベンゾフリル、4, 7 - ジベンゾフリル、4 - メチル - 7 - ジベンゾフリル、2 - キサンテニル、8 - メチル - 2 - キサンテニル、3 - キサンテニル、2 - フェノキシアチイニル、2, 7 - フェノキシアチイニル、2 - ピロリル、3 - ピロリル、5 - メチル - 3 - ピロリル、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、5 - イミダゾリル、2 - メチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 5 - イミダゾリル、3 - ピラゾリル、1 - メチル - 3 - ピラゾリル、1 - プロピル - 4 - ピラゾリル、2 - ピラジニル、5, 6 - ジメチル - 2 - ピラジニル、2 - インドリジニル、2 - メチル - 3 - イソインドリル、2 - メチル - 1 - イソインドリル、1 - メチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インドリル、1, 5 - ジメチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インダゾリル、2, 7 - ジメチル - 8 - プリニル、2 - メトキシ - 7 - メチル - 8 - プリニル、2 - キノリジニル、3 - イソキノリル、6 - イソキノリル、7 - イソキノリル、3 - メトキシ - 6 - イソキノリル、2 - キノリル、6 - キノリル、7 - キノリル、2 - メトキシ - 3 - キノリル、2 - メトキシ - 6 - キノリル、6 - フタラジニル、7 - フタラジニル、1 - メトキシ - 6 - フタラジニル、1, 4 - ジメトキシ - 6 - フタラジニル、1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル、2 - キノキサリニル、6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメチル - 6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメトキシ - 6 - キノキサリニル、2 - キナゾリニル、7 - キナゾリニル、2 - ジメチルアミノ - 6 - キナゾリニル、3 - シンノリニル、6 - シンノリニル、7 - シンノリニル、3 - メトキシ - 7 - シンノリニル、2 - プテリジニル、6 - プテリジニル、7 - プテリジニル、6, 7 - ジメトキシ - プテリジニル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、9 - メチル - 2 - カルバゾリル、9 - メチル - 3 - カルバゾリル、 - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 6 - イル、3 - フェナントリジニル、2 - アクリジニル、3 - アクリジニル、2 - ペリミジニル、1 - メチル - 5 - ペリミジニル、5 - フェナントロリニル、6 - フェナントロリニル、1 - フェジニル、2 - フェナジニル、3 - イソチアゾリル、4 - イソチアゾリル、5 - イソチアゾリル、2 - フェノチ

10

20

30

40

50

アジニル、10 - メチル - 3 - フェノチアジニル、3 - イソキサゾリル、4 - イソキサゾリル、5 - イソキサゾリル、4 - メチル - フラザニル、2 - フェノキサジニルまたは10 - メチル - 2 - フェノキサジニルである。

「および/または」という語は、定義された代替（置換基）1個だけが存在することができるのではなく、定義されたものの中から2個以上の異なる代替（置換基）と一緒に、すなわち異なる選択肢（置換基）の混合物が存在することが同様に可能であるという事実を表すものである。

「少なくとも」という語は、1以上、例えば1または2または3、好ましくは1または2を定義するものである。

明細書および請求項において、「含む」という語は、定義された対象または定義された対象の群が含まれるが、別途明確に述べない限り、明示的に言及されない他のものを除外しないことを意味すると理解されるものとする。

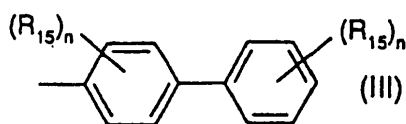
【0037】

式Iの好ましい化合物は、

R_1 が、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル、ピレニル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1 - ナフチル、チエニル、ベンゾ〔b〕チエニル、ナフト〔2, 3 - b〕チエニル、チアントレニル、アントラキノニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 β - カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、テルフェニル、スチルベニル、フルオレニルまたはフェノキサジニルであり、これらの基は、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $C(O)R_{13}$ 、 $C(O)OR_{14}$ 、ハロゲンもしくは式IIの基によって1回以上置換されているか、あるいは R^1 が、式(III)

【0038】

【化18】



【0039】

の基であり；

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} が、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R_{15} が、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 OH 、 CN 、 OR_{10} 、 SR_{10} 、ハロゲンまたは式IIの基であり；

n が、0、1、2または3である化合物である。

【0040】

特に好ましくは R_1 は、フェニル、ナフチル、アントリル、アントラキノ - 2 - イル、ピフェニル、ピレニル、チオキサントニル、チアントレニルまたはフェノチアジニルであり、これらの基は、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 NO_2 、 SR_{12} 、 OR_{12} または式IIの基によって1回以上置換されているか、または R_1 は、上の式IIIの基である。

【0041】

さらに特に好ましい化合物は、 R_1 が、フェニル、アントリル、ナフチル、アントラキ

ノン - 2 - イルまたはビフェニリルであり、基フェニル、アントリル、ナフチル、アントラキノ - 2 - イルおよびビフェニリルが非置換であるか、または CN 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 NO_2 、 CF_3 、 SR_{12} 、 OR_{12} または式IIの基によって1回以上置換されているか、または R_1 が、上で定義された式IIIの基である化合物である。

【0042】

特に好ましくは、 R_1 は、フェニル、4 - メチルフェニル、ビフェニリル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、4 - シアノフェニル、3 - シアノフェニル、2 - クロロフェニル、2, 6 - ジクロロフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - エテニルフェニル、4 - メチルチオフェニル、4 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ニトロフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、ナフチル、アントリルまたはアントラキノ - 2 - イルであるか、または R_1 は、式IIの基によってさらに置換されている上述の基のいずれかである。

好ましくは R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルである。

【0043】

同様に好ましくは、 R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジである。

【0044】

好ましくは、式Iの化合物中の R_5 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジであるか、あるいは R_5 が NR_8R_9 であるならば、 R_9 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成する。

【0045】

式Iの化合物の1つの特に好ましい群は、

R_1 が、フェニル、ナフチル、アントリル、アントラキノニル、チアントレニル、フルオレニルまたはチオキサンチルであり、これらの基が、非置換であるか、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 CN 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 NO_2 、 CF_3 、 SR_{12} 、 OR_{12} 、ハロゲンもしくは式IIの基によって1回以上置換されているか、あるいは R_1 が、式IIIの基であり；

n が、0または1であり；

R_{10} 、 R_{11} および R_{12} が、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R_2 および R_3 が、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R_4 および R_6 が、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成し；

R_5 および R_7 が、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成し；

R_{15} が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲンまたは式IIの基である化合物である。

特に好ましくは、

R_1 が、フェニル、ナフチル、アントリルまたはアントラキノニルであり、これらの基が、非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 NO_2 、 CN 、 OR_{12} もしくは式IIの基によって1回以上置換されており；

R_{12} が、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_2 および R_3 が、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R_4 および R_6 が、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成し；

R_5 および R_7 が、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキレンブリッジを形成する式Iの化合物である。

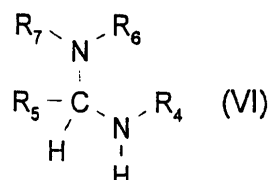
【0046】

本発明の化合物は、当業者に既知の種々の方法によって調製することができる。

一例として、式(I)の化合物は、式(V)：

【 0 0 4 7 】

【 化 1 9 】



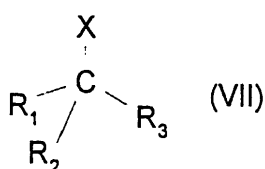
【 0 0 4 8 】

(式中、

R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、好ましい定義を含めて、上で定義したとおりである)
の化合物を、式 (VII) :

【 0 0 4 9 】

【 化 2 0 】



【 0 0 5 0 】

(式中、

R_1 、 R_2 および R_3 は、好ましい定義を含めて、上で定義したとおりであり、

X は、ハロゲン原子、 $OCOR_{16}$ または OSO_2R_{16} であり、

R_{16} は、1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって、またはフッ素によって置換されている $C_1 \sim C_8$ アルキル、ペルフルオロアルキルまたはアリールである)
の化合物と反応させることによって調製することができる。

ハロゲンは、好ましくは、臭素または塩素である。

【 0 0 5 1 】

式 (VI) の化合物の式 (VII) の化合物との反応は、それ自体既知の方法で実施することができる。溶媒または溶媒の混合物を使用することが有利であり、例は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルカノールおよびジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル、アセトンもしくは2-ブタノンなどのケトンまたはジメチルスルホキシドである。そのような溶媒の混合物を使用することも可能である。塩基を反応混合物に添加することが適当である。適当な塩基は、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの第三級アミンである。同じく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩基が適当である。

【 0 0 5 2 】

反応は、例えば - 10 ~ + 100 の範囲内の温度で実施することができる。好ましくは、+ 10 ~ + 70 の範囲である。

【 0 0 5 3 】

さらに、式 (I) の化合物は、例えば式 (V) :

【 0 0 5 4 】

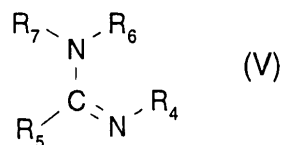
10

20

30

40

【化 2 1】



【 0 0 5 5 】

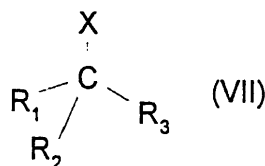
(式中、

R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、好ましい定義を含めて、上で定義したとおりである)
 の化合物を、式 (VII) :

10

【 0 0 5 6 】

【化 2 2】



【 0 0 5 7 】

(式中、

R_1 、 R_2 および R_3 は、好ましい定義を含めて、上で定義したとおりであり、
 X は、ハロゲン原子、 $OCOR_{16}$ または OSO_2R_{16} であり、
 R_{16} は、1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって、またはフッ素によって置換されている
 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ペルフルオロアルキルまたはアリールである)
 の化合物と反応させ、

20

反応生成物をその後の還元に付すことによって調製することができる。

ハロゲンは、好ましくは、臭素または塩素である。

【 0 0 5 8 】

式 (V) の化合物の式 (VII) の化合物との反応は、それ自体既知の方法で実施することが
 できる。溶媒または溶媒の混合物を使用することが有利であり、例は、ベンゼン、トル
 エン、キシレンなどの炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベ
 ンゼンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノ
 メチルエーテルなどのアルカノールおよびジエチルエーテル、ジブチルエーテル、tert - ブ
 チルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどの
 エーテル、アセトンもしくは2 - ブタノンなどのケトンまたはジメチルスルホキシドであ
 る。そのような溶媒の混合物を使用することも可能である。

30

反応は、例えば - 10 ~ + 100 の範囲内の温度で実施することができる。好まし
 くは 0 ~ + 70 の範囲である。

【 0 0 5 9 】

上述の反応は、第四級アンモニウム塩を生成する。この塩は、単離することもできるし
 、適当な還元剤を用いる処理によって本発明の式 (I) の化合物に直接転換することもで
 きる。本発明の式 (I) の化合物への還元は、当業者に既知である多様な方法にしたがっ
 て実施することができる。適当な還元剤は例えば、水素化リチウムアルミニウム、水素化
 ホウ素ナトリウム、シアノボロ水素化ナトリウムまたはジブチル水素化アルミニウムなど
 の金属水素化物である。同様に適したものは、適当な活性化剤と組合わせたポリメチルヒ
 ドロシロキサンなどの還元剤である (Lawrenceら、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. (19
 99), 3381)。さらに、触媒還元は、当該技術で慣例的であり、当業者に既知である金属
 触媒を用いて、水素によって実施することができる。

40

【 0 0 6 0 】

50

溶媒または溶媒の混合物を使用することが適切であり、例は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、tert - ブチルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどのエーテルである。特定の条件下では、使用する塩基によって、メタノール、エタノールなどのアルカノールもまた適当である。

反応は、例えば - 30 ~ + 100 の範囲内の温度で実施することができる。好ましくは - 10 ~ + 30 の範囲である。

【0061】

R₄およびR₆が、一緒になって、C₂ ~ C₁₂アルキレンブリッジであり、R₅およびR₇が、一緒になって、C₃ ~ C₁₂アルキレンブリッジである式(I)の化合物もまた、例えば、ロジウム触媒ヒドロホルミル化反応により、適切なN - アルケニル - , - ジアミンから出発して調製することができる。この方法は、例えばBergmannらによって、Aust. J. Chem. (1999), 52, 1131に記載されている。N - アルケニル - , - ジアミンは、ベンゼンなどの不活性溶媒中で、例えば圧力下で、ロジウム触媒作用を用いて、一酸化炭素および水素と反応させる。適当な触媒の例は、例えば酢酸ロジウムおよびトリフェニルホスフィンまたは6, 6 - { [3, 3 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 5, 5 - ジメトキシ - 1, 1 - ビフェニル] - 2, 2 - ジイル } ビス(オキシ) - ビス(ジベンゾ[d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン (BIPHEPHOS) などのホスフィンからその場で調製することができるようなロジウム錯体である。

【0062】

式(I)の化合物は、当業者に既知のさらなる合成法によって調製することもできる。

【0063】

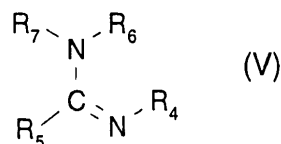
本発明の光潜在性塩基の調製において、異性体混合物を形成することもできる。これらの混合物は、例えば当業者に既知である慣例的な方法によって分離することができる。しかし、光潜在性塩基として直接形成された異性体混合物それぞれを使用することも可能である。

【0064】

本発明はさらに、式(V)：

【0065】

【化23】



【0066】

(式中、

R₅は、C₁ ~ C₁₈アルキルまたはNR₈R₉であり；

R₄、R₆、R₇、R₈およびR₉は、相互に独立して、水素またはC₁ ~ C₁₈アルキルであり；あるいは、

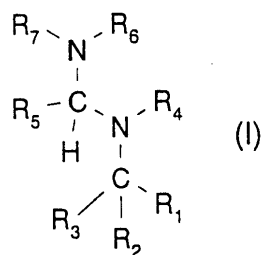
R₄およびR₆は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上のC₁ ~ C₄アルキルによって置換されているC₂ ~ C₁₂アルキレンブリッジを形成し；あるいは、

R₄およびR₆とは独立して、R₅およびR₇は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上のC₁ ~ C₄アルキルによって置換されているC₂ ~ C₁₂アルキレンブリッジを形成し；あるいは、

R₅が、基：NR₈R₉である場合、R₇およびR₉は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上のC₁ ~ C₄アルキル基によって置換されているC₂ ~ C₁₂アルキレンブリッジを形成する)

の化合物を調製する方法であって、

式 (I) :
 【 0 0 6 7 】
 【 化 2 4 】



10

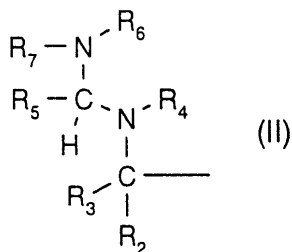
【 0 0 6 8 】

(式中、

R_1 は、波長範囲 2 0 0 nm ~ 6 5 0 nm で光を吸収可能な、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $C(O)R_{13}$ 、 $C(O)OR_{14}$ 、ハロゲン、もしくは式 (II) :

【 0 0 6 9 】

【 化 2 5 】



20

【 0 0 7 0 】

の基によって 1 回以上置換されており、かつ吸収時にアミジン基の発生を導く光脱離を生起する、芳香族または複素環式芳香族基であり、

30

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、あるいは非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲンもしくは $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキルによって 1 回以上置換されているフェニルであり ;

R_5 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、上で定義したとおりであり ;

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである) の化合物を、2 0 0 nm ~ 6 5 0 nm の波長を有する光の照射に付すことを含む方法を提供する。適当な場合には、例えば置換もしくは非置換のベンゾフェノンまたは置換もしくは非置換のチオキサントンなどの適当な増感剤を添加してもよい。適当な増感剤化合物 (C) は後で以下に述べる。

【 0 0 7 1 】

40

反応は、例えば、溶媒もしくは溶媒混合物中で、またはオリゴマーおよび / またはポリマーならびに適当な場合には溶媒の混合物中で実施される。式 (I) の化合物の濃度は、反応容器での光の吸収が本質的に完全であるように有利に設定される。

反応溶液は、好ましくは、露光中に攪拌され、適当な場合に冷却される。

適当な溶媒は、上で規定した溶媒である。

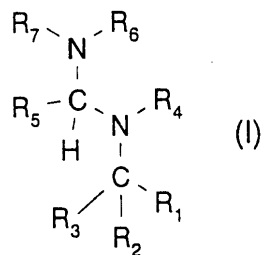
【 0 0 7 2 】

本発明により、式 I の有機化合物を光潜在性塩基として使用することができる。

したがって、本発明はまた、式 (I) :

【 0 0 7 3 】

【化 2 6】



【 0 0 7 4 】

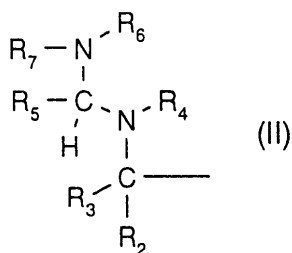
10

(式中、

R_1 は、波長範囲 200 nm ~ 650 nm で光を吸収可能な、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $C(O)R_{13}$ 、 $C(O)OR_{14}$ 、ハロゲン、もしくは式 (II) :

【 0 0 7 5 】

【化 2 7】



20

【 0 0 7 6 】

の基によって 1 回以上置換されており、かつ吸収時にアミジン基の発生を導く光脱離を生起する、芳香族または複素環式芳香族基であり、

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、あるいは非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲンもしくは $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキルによって 1 回以上置換されているフェニルであり；

30

R_5 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは NR_8R_9 であり；

R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

R_4 および R_6 とは独立して、 R_5 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

R_5 が、基： NR_8R_9 である場合、 R_7 および R_9 は、一緒になって、非置換であるか、または 1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；但し、

40

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである) の化合物の、光化学的に誘発される塩基触媒重合、付加または置換反応のための光開始剤としての使用を提供する。

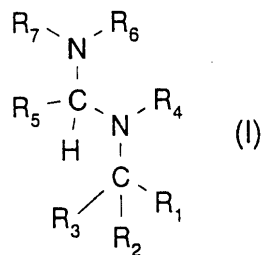
【 0 0 7 7 】

本発明はさらに

(A) 式 I :

【 0 0 7 8 】

【化 2 8】



【0079】

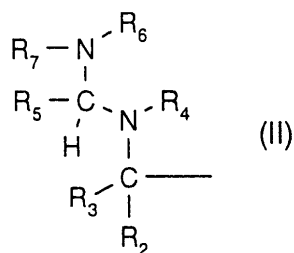
10

(式中、

R_1 は、波長範囲200nm～650nmで光を吸収可能な、非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキル、 NO_2 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $C(O)R_{13}$ 、 $C(O)OR_{14}$ 、ハロゲン、もしくは式(II)：

【0080】

【化 2 9】



20

【0081】

の基によって1回以上置換されており、かつ吸収時にアミジン基の発生を導く光脱離を生起する、芳香族または複素環式芳香族基であり、

R_2 および R_3 は、相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、あるいは非置換であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、ハロゲンもしくは $C_1 \sim C_{18}$ ハロアルキルによって1回以上置換されているフェニルであり；

30

R_5 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは NR_8R_9 であり；

R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは

R_4 および R_6 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

R_4 および R_6 とは独立して、 R_5 および R_7 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；あるいは

R_5 が、基： NR_8R_9 である場合、 R_7 および R_9 は、一緒になって、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基によって置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンブリッジを形成し；但し、

40

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、相互に独立して、水素または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである）の少なくとも1種の化合物；

ならびに

(B) 塩基触媒付加、縮合もしくは置換反応が可能である、または塩基触媒反応によって異なる形態に転換される少なくとも1種の有機化合物を含む組成物を提供する。

【0082】

塩基触媒重合、付加、縮合または置換反応は、低分子量化合物(モノマー)によって、

50

オリゴマーによって、ポリマー化合物によって、またはそのような化合物の混合物によって実施することができる。本発明の光開始剤を使用して、モノマーおよびオリゴマー/ポリマーの両方に対して実施することができる反応の例は、Knoevenagel反応およびMichael付加反応である。適当な場合、アクリロイルオキシシランまたはアシルオキシシランの塩基触媒架橋の場合における大気湿度などの、さらなる成分の存在が、反応にとって有利または必要である。これは、例えば欧州特許第1092757号で開示されている。

【0083】

特に重要であるものは、成分(B)が、アニオン重合性または架橋性有機物質である組成物である。

有機物質は、単官能性または多官能性のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの形態にあってよい。

【0084】

特に好ましいオリゴマー/ポリマー系は、コーティング業界で慣例的であるようなバインダである。

【0085】

この種の塩基触媒性バインダの例は：

a) アルコキシシランおよび/またはアルコキシシロキサン側基を持つ、アクリル系コポリマー、例えば米国特許第4,772,672号、米国特許第4,444,974号または欧州特許第1092757号に記載されているポリマー；

b) ヒドロキシル含有ポリアクリレート、ポリエステルおよび/またはポリエーテルならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを含む二成分系；

c) 例えば欧州特許第898202号に記載されているような、機能性ポリアクリレートおよびポリエポキシドを含み、そのポリアクリレートがチオール、アミノ、カルボキシルおよび/または無水物基を含有する二成分系；

d) フッ素修飾またはシリコン修飾ヒドロキシル含有ポリアクリレート、ポリエステルおよび/またはポリエーテルならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを含む二成分系；

e) (ポリ)ケチミンおよび脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを含む二成分系；

f) (ポリ)ケチミンおよび不飽和アクリル樹脂もしくはアセトアセテート樹脂またはメチル - アクリルアミドメチルグリコレートを含む二成分系；

h) (ポリ)オキサゾリジンおよび無水物基を含有するポリアクリレートまたは不飽和アクリル樹脂もしくはポリイソシアネートを含む二成分系；

i) エポキシ - 機能性ポリアクリレートおよびカルボキシル含有またはアミノ含有ポリアクリレートを含む二成分系；

l) アリルグリシジルエーテルをベースとするポリマー；

m) (ポリ)アルコールおよび/または(ポリ)チオールならびに(ポリ)イソシアネートを含む二成分系；

n) 例えば欧州特許第161697号で(ポリ)マロネート基に関して記載されているような、 α,β -エチレン性不飽和カルボニル化合物および活性化 CH_2 基を含有するポリマー(活性化 CH_2 基が主鎖もしくは側鎖または両方に存在する)を含む二成分系。活性化 CH_2 基を含有する他の化合物は、(ポリ)アセトアセテートおよび(ポリ)シアノアセテートである。

o) 活性化 CH_2 基を含有するポリマー(活性化 CH_2 基が主鎖もしくは側鎖または両方に存在する)または(ポリ)アセトアセテートおよび(ポリ)シアノアセテートなどの、活性化 CH_2 基を含有するポリマーならびにテレフタルアルデヒドなどのポリアルデヒド架橋剤を含む二成分系

である。そのような系は、例えばUrankarら、Polym. Prepr. (1994), 35, 933に記載されている。

【0086】

塩基触媒性バインダのこの群の中で、以下が特に好ましい：

b) ヒドロキシル含有ポリアクリレート、ポリエステルおよび/またはポリエーテルならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを含む二成分系;

c) 機能性ポリアクリレートおよびポリエポキシドを含み、そのポリアクリレートがチオール、アミノ、カルボキシルおよび/または無水物基を含有する二成分系;

i) エポキシ - 機能性ポリアクリレートおよびカルボキシル含有またはアミノ含有ポリアクリレートを含む二成分系;

m) (ポリ) アルコールおよび/または (ポリ) チオールならびに (ポリ) イソシアネートを含む二成分系、ならびに

n) , - エチレン性不飽和カルボニル化合物および活性化 C H_2 基を含有するポリマー (活性化 C H_2 基が主鎖もしくは側鎖または両方に存在する) を含む二成分系。

10

【0087】

, - エチレン性不飽和カルボニル化合物および (ポリ) マロネートを含む二成分系ならびにその調製は、欧州特許第 1 6 1 6 8 7 号に記載されている。マロネート基は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、ポリアミドまたはポリビニルポリマーの主鎖または側鎖のどちらかに結合できる。 , - エチレン性不飽和カルボニル化合物は、カルボニル基によって活性化されるいかなる二重結合であってもよい。例は、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドである。エステル基においては、さらなるヒドロキシル基が存在することが可能である。ジエステルおよびトリエステルも可能である。例えば、ヘキサンジオールジアクリレートまたはトリメチロールプロパントリアクリレートが代表的である。アクリル酸の代わりに、例えばクロトン酸またはケイ皮酸などの他の酸およびそのエステルまたはアミドを使用することもできる。

20

【0088】

系の成分は、塩基触媒作用の下で室温で相互に反応して、多数の用途に適した架橋コーティング系を形成する。その既に良好な耐候安定性のおかげで、例えば外装用途にも適し、必要な場合は UV 吸収剤および他の光安定剤によってさらに安定化することができる。

【0089】

本発明の組成物中のさらに適当な成分 (B) は、エポキシ系を含む。エポキシ樹脂成分 B) を含む本発明の硬化性混合物を調製するのに適当なエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂技術において慣例的であるエポキシ樹脂である。そのような樹脂の例は: 分子内に少なくとも 2 個のカルボキシル基を有する化合物をエピクロロヒドリンまたは - メチルエピクロロヒドリンとそれぞれ反応させることによって得られるポリグリシジルエステルおよびポリ (- メチルグリシジル) エステルである。反応は、適切には、塩基の存在下で行われる。

30

分子内に少なくとも 2 個のカルボキシル基を有する化合物と同様に、脂肪族ポリカルボン酸を使用することが可能である。そのようなポリカルボン酸の例は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸または二量化もしくは三量化リノール酸である。しかし、テトラヒドロフタル酸、4 - メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または 4 - メチルヘキサヒドロフタル酸などの脂環式ポリカルボン酸を使用することも可能である。フタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸などの芳香族ポリカルボン酸を使用することも可能である。

40

少なくとも 2 個の遊離アルコール性ヒドロキシル基および/またはフェノール性ヒドロキシル基を含有する化合物を、アルカリ性条件下または酸性触媒の存在下で、エピクロロヒドリンまたは - メチルエピクロロヒドリンとそれぞれ反応させたのち、アルカリ処理することによって得られる、ポリグリシジルエーテルまたはポリ - (- メチルグリシジル) エーテル。

この種のグリシジルエーテルは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびより高級のポリ (オキシエチレン) グリコール、プロパン - 1, 2 - ジオールまたはポリ (オキシプロピレン) グリコール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ポリ (オキシテトラメチレン) グリコール、ペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、ヘキサン - 2, 4, 6 - トリオール、グリセロール、1,

50

1, 1 - トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビールなどの非環式アルコールならびにポリエピクロロヒドリンに由来する。しかし、それらはまた、例えば、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ビス(4 - ヒドロキシ - シクロヘキシル)メタンまたは2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどの脂環式アルコールに由来するか、あるいはN, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アニリンまたはp, p - ビス(2 - ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンなどの芳香核を有する。グリシジルエーテルはまた、例えばレゾルシノールもしくはハイドロキノンの単核フェノールに由来するか、またはビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4 - ジヒドロキシビフェニル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパンなどの多核フェノールをベースとし、また、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラールまたはフルフルアルデヒドなどのアルデヒドと、フェノールなどのフェノール類または4 - クロロフェノール、2 - メチルフェノールもしくは4 - tert - ブチルフェノールなどの、塩素原子またはC₁ ~ C₉アルキル基によって核内で置換されているフェノール類との縮合によって、あるいはビスフェノール、上で規定した種類のそれらとの縮合によって得られるノボラックにも由来する。

10

エピクロロヒドリンと、少なくとも2個のアミン水素原子を含有するアミンとの反応生成物を脱水素塩素化することによって得られるポリ(N - グリシジル)化合物。これらのアミンは、例えばアニリン、n - ブチルアミン、ビス(4 - アミノフェニル)メタン、m - キシリレンジアミンまたはビス(4 - メチルアミノフェニル)メタンである。

20

しかし、ポリ(N - グリシジル)化合物は、トリグリシジルイソシアヌレート、エチレン尿素または1, 3 - プロピレン尿素などのシクロアルキレン尿素のN, N - ジグリシジル誘導体および5, 5 - ジメチルヒダントインなどのヒダントインのジグリシジル誘導体をも含む。

ポリ(S - グリシジル)化合物、たとえばエタン - 1, 2 - ジチオールまたはビス(4 - メルカプトメチルフェニル)エーテルなどのジチオールに由来するジ - S - グリシジル誘導体。

脂環式エポキシ樹脂、たとえばビス(2, 3 - エポキシシクロペンチル)エーテル、2, 3 - エポキシ - シクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2 - ビス(2, 3 - エポキシシクロペンチルオキシ)エタンおよび3, 4 - エポキシシクロヘキシル - メチル3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート。

30

しかし、1, 2 - エポキシド基が異なるヘテロ原子および/または官能基に結合されているエポキシ樹脂を使用することも可能である。これらの化合物は、例えば、4 - アミノフェノールのN, N, O - トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、N - グリシジル - N - (2 - グリシジロキシプロピル) - 5, 5 - ジメチルヒダントインおよび2 - グリシジロキシ - 1, 3 - ビス(5, 5 - ジメチル - 1 - グリシジルヒダントイン - 3 - イル)プロパンを含む。

【0090】

成分(B)として、エポキシ樹脂の混合物を使用することも可能である。それゆえ、同じく本発明に準ずるものは、成分(B)としてエポキシ樹脂または種々のエポキシ樹脂の混合物を含む組成物である。

40

【0091】

組成物は、光開始剤、成分(A)を、成分(B)に基づいて例えば0.01 ~ 20重量%、好ましくは0.01 ~ 10重量%の量で含む。

【0092】

成分(B)はまた、塩基への暴露によって異なる形態に転換される化合物を含んでもよい。これらは、例えば、塩基触媒作用の下、例えば保護基の脱離によって適当な溶媒におけるその溶解度を変化させる化合物である。例は、例えばLeungによってPolym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30に記載されているような、塩基触媒作用の下で反応する化学増幅フ

50

オトレジスト調合物である。

塩基触媒作用の下で異なる形態に転換される適当な成分 (B) のさらなる例は、フォトレジスト用途の説明に関連して後述する。

【 0 0 9 3 】

光開始剤に加えて、成分 A)、光重合性混合物は、各種の添加剤を含んでもよい。これらの例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、パラ - ヒドロキシテンボ、p - メトキシフェノール、 - ナフトールまたは例えば 2 , 6 - ジ (tert - ブチル) - p - クレゾールなどの立体障害フェノール類などの、早期重合を防止するための熱抑制剤である。暗所貯蔵安定性を向上させるために、例えば銅ナフテネート、ステアリレートもしくはオクタートなどの銅化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイトもしくはトリベンジルホスファイトなどのリン化合物、テトラメチル塩化アンモニウムもしくはトリメチルベンジル塩化アンモニウムなどの第四級アンモニウム化合物または N - ジエチル - ヒドロキシルアミンもしくは N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアンモニウムもしくはアルミニウム塩、例えばクペロンなどのヒドロキシルアミン誘導体を使用することが可能である。重合中に大気酸素を排除するために、パラフィンまたは同様のワックス状物質を添加することが可能であり、ポリマー中での溶解度の欠如により、それらは重合開始時に表面に移動し、そこで空気の侵入を防止する透明な表面層を形成する。同様に酸素不浸透性層を適用することが可能である。少量で添加可能である光安定剤は、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、オキサリアミドまたはヒドロキシフェニル - s - トリアジン型などの UV 吸収剤である。個々の化合物またはこれらの化合物の混合物は、立体障害アミン (H A L S) を利用して、または利用せずに使用することができる。

【 0 0 9 4 】

そのような UV 吸収剤および光安定剤の例を以下に示す。

1 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、例えば 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - sec - ブチル - 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシ - カルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび 2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾールの混合物、2 , 2 - メチレン - ビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3 - tert - ブチル - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2

- ヒドロキシフェニル}ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換反応生成物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ - (式中、 $R=3$ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニル)。

2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、例えば4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ - 、4 - オクトキシ - 、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4, 2, 4 - トリヒドロキシおよび2 - ヒドロキシ - 4, 4 - ジメトキシ誘導体。

3. 置換および非置換安息香酸のエステル、例えば4 - tert - ブチルフェニルサリチラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - tert - ブチル - ベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンゾアート、ヘキサデシル3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアートおよび2 - メチル - 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート。

4. アクリレート、例えばエチルまたはイソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチルおよびブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメートおよびN - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。

5. 立体障害アミン、例えばビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - ヒドロキシエチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンおよびコハク酸の縮合物、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンおよび4 - tert - オクチルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - s - トリアジンの縮合物、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオアート、1, 1 - (1, 2 - エタンジイル) - ビス(3, 3, 5, 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジル)マロネート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリザスピロ - {4.5} - デカン - 2, 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンおよび4 - モルホリノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンの縮合物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンおよび1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンおよび1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ{4.5}デカン - 2, 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオン。

6. オキサリアミド、例えば4, 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2 - ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジオクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジ - ドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、

10

20

30

40

50

2 - エトキシ - 2 - エチルオキシ - アニリド、N, N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサラミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリドおよび 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドとのその混合物、o - および p - メトキシ - および o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

7. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、例えば 2, 4, 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - プロピル - オキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロピルオキシ) フェニル - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ) フェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - (2 - ヒドロキシプロポキシ - 2 - ヒドロキシフェニル)) - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシプロポキシ) フェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチル - フェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ] フェニル - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ] フェニル } - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

8. ホスファイトおよびホスホナイト、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリ (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビスイソデシルオキシペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 H - ジベンゾ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチルジベンゾ [d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイト。

【 0095 】

さらなる添加剤の例を以下に示す。

10

20

30

40

50

充填剤および補強剤、例えば炭酸カルシウム、シリケート、ガラス繊維、ガラスビーズ、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉および他の天然生成物の粉または繊維、合成繊維。

他の添加剤、例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、均染助剤、光学増白剤、防炎加工剤、静電気防止剤、発泡剤。

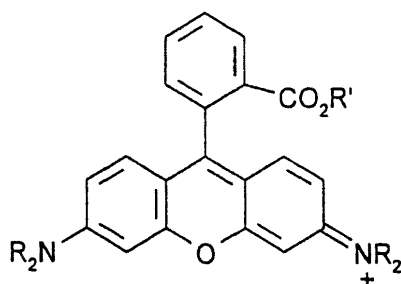
【0096】

上述の添加剤に加えて、さらなる共開始剤または増感剤が存在することも可能である。一般に、これらは、例えばエネルギー移動または電子移動によって量子収量全体を向上させる芳香族ケトンまたは染料である。共開始剤として添加できる適当な染料の例は、トリ

10

【0097】

【化30】



20

【0098】

(式中、Rは、アルキルまたはアリールであり、R'は、水素またはアルキルもしくはアリール基である)

のローダミン、例えばローダミンB、ローダミン6GまたはピオラミンRならびにスルホローダミンBまたはスルホローダミンアミンGである。同様に適当なのは、例えば5,7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオロンなどのフルオロンである。

30

【0099】

本発明はさらに、成分(A)および(B)に加えて増感剤(C)を含む、上述の組成物を提供する。

【0100】

好ましい成分(C)は、置換または非置換のベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノンなどの芳香族ケトンまたはオキサジン、アクリジン、フェナジンおよびローダミンなどの染料である。

【0101】

これに関連して同じく適当なのは、例えば米国特許第4,772,530号、英国特許第2307474号、英国特許第2307473、英国特許第2307472および欧州特許第775706号に記載されているような、染料とホウ酸塩との組合せである。

40

【0102】

特に好ましくは、置換ベンゾフェノンまたはチオキサントンである。適当なベンゾフェノンの例は、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(エチルメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジフェニルベンゾフェノン、4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(p-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4-メトキシ-3,3'-メチルベンゾフェノン、イソプロピルチオキサン

50

トン、クロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、1, 3 - ジメチル - 2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)チオキサントンである。同様に好ましいものは、ベンゾフェノンおよび/またはチオキサントンの混合物、例えばベンゾフェノンおよび4 - メチルベンゾフェノンの、または4 - メチルベンゾフェノンおよび2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンの混合物である。

【0103】

個別に、または混合物として使用できるそのような光増感剤(C)のさらなる例を以下に示す。

1. チオキサントン類

チオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、3 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、3 - クロロチオキサントン、2 - ドデシルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、1 - メトキシカルボニルチオキサントン、2 - エトキシカルボニルチオキサントン、3 - (2 - メトキシエトキシカルボニル)チオキサントン、4 - ブトキシカルボニルチオキサントン、3 - ブトキシカルボニル - 7 - メチルチオキサントン、1 - シアノ - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - エトキシチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - アミノチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - フェニルスルフリルチオキサントン、3, 4 - ジ - [2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]チオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - (1 - メチル - 1 - モルホリノエチル)チオキサントン、2 - メチル - 6 - ジメトキシメチルチオキサントン、2 - メチル - 6 - (1, 1 - ジメトキシベンジル)チオキサントン、2 - モルホリノメチルチオキサントン、2 - メチル - 6 - モルホリノメチルチオキサントン、N - アリルチオキサントン - 3, 4 - ジカルボキシミド、N - オクチル - チオキサントン - 3, 4 - ジカルボキシミド、N - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)チオキサントン - 3, 4 - ジカルボキシミド、1 - フェノキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メトキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メチルチオキサントン、チオキサントン2 - ポリエチレングリコールエステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド)；

2. ベンゾフェノン類

ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4, 4 - ジメトキシベンゾフェノン、4, 4 - ジメチルベンゾフェノン、4, 4 - ジクロロベンゾフェノン、4, 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4 - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル)ベンゾフェノン、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾアート、4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ)ベンゾフェノン、4 - (4 - トリルチオ)ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N, N, N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイル - フェノキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド - 水和物、4 - (13 - アクリロイル - 1, 4, 7, 10, 13 - ペンタオキサトリデシル)ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N, N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル)オキシル]エチルベンゼンメタンアミニウムクロリド；

3. 3 - アシルクマリン

3 - ベンゾイルクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジ(プロポキシ)クマリン、3 - ベンゾイル - 6, 8 - ジクロロクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - クロロクマリン、3, 3 - カルボニルピス[5, 7 - ジ(プロポキシ)クマリン]、3, 3 - カルボニルピス(7 - メトキシクマリン)、3, 3 - カルボニルピス(7 - ジエチルアミノクマリン)、3 - イソブチロイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジエトキシクマリン、3 -

10

20

30

40

50

ベンゾイル - 5 , 7 - ジブトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (メトキシエトキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (アリルオキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - イソブチロイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) クマリン、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) クマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - チエノイルクマリン、3 - (4 - シアノベンゾイル) - 5 , 7 - ジメトキシクマリン ;

4 . 3 - (アロイルメチレン) チアゾリン

3 - メチル - 2 - ベンゾイルメチレン - - ナフトチアゾリン、3 - メチル - 2 - ベンゾイルメチレンベンゾチアゾリン、3 - エチル - 2 - プロピオニルメチレン - - ナフトチアゾリン ;

5 . 他のカルボニル化合物

アセトフェノン、3 - メトキシアセトフェノン、4 - フェニルアセトフェノン、ベンジル、2 - アセチルナフタレン、2 - ナフトアルデヒド、9 , 10 - アントラキノン、9 - フルオレノン、ジベンゾスベロン、キサントン、2 , 5 - ビス (4 - ジエチルアミノベンジリデン) シクロペンタノン、2 - (4 - ジメチルアミノベンジリデン) インダン - 1 - オンまたは 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1 - インダン - 5 - イル - プロペノンなどの - (パラ - ジメチルアミノベンジリデン) ケトン、3 - フェニルチオフタルイミド、N - メチル - 3 , 5 - ジ (エチルチオ) フタルイミド。

上述の塩基触媒型 (硬化性) バインダ、成分 B) に加えて、組成物は他のバインダを含んでもよい。例えばさらなるオレフィン性不飽和化合物が可能である。不飽和化合物は、1 個以上のオレフィン性二重結合を含んでもよい。それらは低分子量 (モノマー) またはより高分子量 (オリゴマー) でもよい。二重結合を有するモノマーの例は、メチル、エチル、ブチル、2 - エチルヘキシルまたは 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などの、アルキルまたはヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートである。シリコーンアクリレートも興味深い。さらなる例は、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、ビニルアセテートなどのビニルエステル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル、スチレン、アルキル - およびハロースチレン、N - ビニルピロリドン、ビニルクロリドまたはビニリデンクロリドである。

【 0 1 0 4 】

2 個以上の二重結合を有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールまたはビスフェノール A のジアクリレート、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレートもしくは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、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレートまたはトリス (2 - アクリロイルエチル) イソシアヌレートである。

【 0 1 0 5 】

比較的高分子量 (オリゴマー) のポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、ビニルエーテル基またはエポキシ基を含有するアクリル化ポリエステルまたはポリエステル、ポリウレタンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマーのさらなる例は、主にマレイン酸、フタル酸および 1 種以上のジオールから調製され、約 500 ~ 3000 の分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。さらに、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマーならびにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシ主鎖を持つマレアート末端オリゴマーを利用することもできる。特にビニルエーテル官能性オリゴマーおよびポリマーの組合せは、国際公開公報第 90 / 01512 号に記載されており、非常に適当である。しかし、ビニルエーテルおよびマレイン酸官能化モノマーのコポリマーも適当である。この種の不飽和オリゴマーは、プレポリマーと呼ぶこともできる。

【 0 1 0 6 】

特に適当な例は、エチレン性不飽和カルボン酸およびポリオールまたはポリエポキシドのエステルおよび不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタンおよびそのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエンおよびブタジエンコポリマー、ポリイソプレンおよびイソプレンコポリマーなどの鎖または側基にエチレン性不飽和基を有するポリマー、側鎖に(メタ)アクリル基を有するポリマーおよびコポリマー、ならびに1種以上のそのようなポリマーの混合物である。

【 0 1 0 7 】

さらに、そのようなラジカル硬化性モノマー、オリゴマー/ポリマーが使用される場合、ラジカル中に解離するさらなる光開始剤を添加することが賢明である。そのような光開始剤は既知であり、工業的に製造されている。例は、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、特に - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパノン、ジアルコキシアセトフェノン、(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノエタンなどの - ヒドロキシ - または - アミノアセトフェノン、(4 - モルホリノベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノプロパン、4 - アロイル - 1, 3 - ジオキソラン、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルケタール、フェニルグリオキサラートおよびその誘導体、二量体フェニルグリオキサラート、(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドなどのモノアシルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル)(2, 4, 4 - トリメチルペンタ - 1 - イル) - ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドまたはビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)(2, 4 - ジペントキシフェニル)ホスフィンオキシドなどのビスアシルホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド、オキシムエステル、例えばジシクロペンタジエニルビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - ピロロフェニル)チタンなどのフェロセニウム化合物またはチタノセンである。

例は、欧州特許第284, 561号で詳述されている。硬化/架橋が異なる機構によって起こるこの種のポリマー系は、ハイブリッド系とも呼ばれる。

【 0 1 0 8 】

本発明の組成物は、非反応性バインダをそれらに添加することも可能であり、そのことは、光重合性化合物が液体または粘性物質である場合に特に賢明である。非反応性バインダの量は、全固形分に基づいて、例えば5 ~ 95重量%、好ましくは10 ~ 90重量%、特に40 ~ 90重量%となりうる。非反応性バインダの選択は、使用の分野にしたがって、水性および有機溶媒系での現像の可能性、基材への付着および酸素に対する感受性などの、この使用に必要な特性にしたがって行われる。

【 0 1 0 9 】

適当なバインダの例は、約5000 ~ 2, 000, 000、好ましくは10, 000 ~ 1, 000, 000の分子量を有するポリマーである。例は：ホモおよびコポリマー性アクリレートならびにメタクリレート、例えばメチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルアクリレート)；セルロースアセテート、セルロースアセテートブチラート、メチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロースエステルおよびエーテル；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランなどのポリエーテル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリビニルクロリド、ビニルクロリド/ビニリデンクロリドのコポリマー、ビニリデンクロリドとアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびビニルアセテートとのコポリマー、ポリビニルアセテート、コポリ(エチレン/ビニルアセテート)、ポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)などのポリマーならびにポリ(エチレングリコールテレフタレート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)などのポリエステルである。

【0110】

本発明はさらに、請求項8記載の組成物を200nm～650nmの波長を有する光の照射に付すことを含む、塩基触媒反応を実施する方法を提供する。

【0111】

ある場合においては、露光の間または後に加熱を実施することが好都合である。このようにして、多くの場合で架橋反応を加速することができる。

【0112】

同じく本発明に準ずるものは、コーティング、成形コンパウンドまたは光構造化層を調製するための式Iの化合物の使用およびコーティング、成形コンパウンドまたは光構造化層を調製するための上述の方法である。

【0113】

本発明はさらに、少なくとも一つの表面を上記組成物でコーティングされたコーティング済基材およびコーティング済基材を画像様の露光に付したのち非露光部分を溶媒によって除去することを含む、レリーフ画像を写真的に作成する方法を提供する。ここで特に興味深いのは、レーザービームによる上述の露光である。

本発明のさらなる主題は、上述のような重合または架橋組成物である。

【0114】

新規組成物の光に対する感受性は一般に、約200nmからUV領域を通して赤外領域(約20,000nm、特に1200nm)まで広がり、それゆえ非常に広範囲にわたる。適当な照射は、例えば、太陽光または人工光源からの光を含む。それゆえ、多数の非常に異なるタイプの光源を使用できる。点光源および平坦なラジエータ(ランプカーペット)の両方が適当である。例は、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、望ましい場合にはハロゲン化金属によってドーピングされた中圧、高圧および低圧水銀ランプ(金属ハロゲンランプ)、マイクロ波刺激金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光管、蛍光灯、白熱アルゴンランプ、電子フラッシュライト、キセノンフラッシュライト、写真用投光ランプ、シンクロトンまたはレーザープラズマによって生成される電子ビームおよびX線である。ランプと露光される本発明の基材との距離は、用途ならびにランプのタイプおよび/または電力によって、例えば2～150cmで変化しうる。同じく特に適したものは、レーザー光源、例えばエキシマレーザーである。可視領域またはIR領域におけるレーザーを使用することもできる。ここで非常に有利であるものは、新規材料の非常に高い感受性および染料を共開始剤として使用することによる吸収波長のレーザー線への適合の可能性である。本方法により、電子機器産業におけるプリント回路、リソグラフィオフセット印刷版またはレリーフ印刷版および写真画像記録材料を製造することが可能である。

【0115】

使用される光源により、吸収スペクトルが放射線源の放出スペクトルにできるだけ一致する、上述の増感剤を利用することが多くの場合で有利である。

【0116】

本発明の組成物は、例えば、電子部品のコーティングまたは封入用、または光ファイバーのコーティングとしての、複合材料(例えばガラス繊維および/または他の繊維ならびに他の助剤を含みうる、スチレン性ポリエステル)および他の厚層組成物の調製に関する米国特許第4,575,330号に記載されているように、各種の目的に、例えば印刷インクとして、クリアコートとして、白色塗料として、例えば木材または金属用にコーティング材として、特に紙、木材、金属またはプラスチック用に粉末コーティングとして、建物または道路をマーキングするための昼光硬化性外装コーティングとして、写真複製方法用に、ホログラフィック記録材料用に、有機溶媒または水性アルカリ性溶媒を用いて現像できる印刷版の画像記録方法用または作成用に、スクリーン印刷のマスクの作成用に、歯科充填材として、感圧性接着剤を含む接着剤として、積層樹脂として、エッチレジストまたは永久レジストとしておよび電子回路のソルダマスクとして、塊状硬化(透明型でのUV硬化)によるまたは立体リソグラフィ法による三次元物品の作成用に利用できる。

【0117】

特に興味深いものは、あらゆる種類の基材、例えば建物、フェンス、合板パネルへの外装コーティング、石、コンクリートまたは金属へのコーティングとして、および車、鉄道または航空機などの車両コーティング用などの、装飾的コーティングを調製するための本発明の組成物の使用である。組成物は同様に、自動車OEM仕上げおよび自動車再仕上に、および車体、自動車用プラスチック部品および車体搭載自動車部品の仕上げ用にも使用できる。発明の開始剤は、サフェーサ、ベースコートまたはクリアコート中でマルチコート系に使用できる。顔料入りトップコートにおけるその使用もまた可能である。

【0118】

表面コーティングにおいて、プレポリマーと、単不飽和モノマーをも含むポリ不飽和モノマーとの混合物を使用することが普通である。ここでのプレポリマーは主にコーティングフィルムの特性的原因であり、それを変化させることにより、熟練作業者は、硬化フィルムの特性に影響を及ぼすことができる。多不飽和モノマーは、架橋剤として機能し、コーティングフィルムを不溶性にする。単不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、それによって溶媒を使用する必要なく粘度が低下する。

【0119】

発明の光硬化性組成物は、例えば、あらゆる種類の基材のコーティング材料として適当であり、例は、上に保護コーティングまたは画像様の露光により、画像を施すことが目的である、木材、織物、紙、セラミック、ガラス、特にフィルムの形態のポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィンまたはセルロースアセテートなどのプラスチックならびにAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoおよびGaAs、SiまたはSiO₂などの金属である。

【0120】

基材は、液体組成物、溶液または懸濁液を基材に塗布することによってコーティングできる。溶媒および濃度の選択は主に、組成物のタイプおよびコーティング方法によって変わる。溶媒は、不活性であるべきである。言い換えれば、成分とでいかなる化学反応をも起こさず、コーティング操作の後に乾燥法において再度除去できるべきである。適当な溶媒の例は、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、エチルアセテート、n-ブチルアセテートおよびエチル3-エトキシプロピオネートなどの、ケトン、エーテルおよびエステルである。

既知のコーティング方法を使用して、溶液は、例えばスピンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、ブラッシング、噴霧（特に静電噴霧）およびリバースロールコーティングによって、および電気泳動蒸着によって、基材に均一に塗布される。また、感光性層を一時的な可撓性支持体に塗布したのち最終基材、例えば銅クラッド回路基板を積層による層転写によってコーティングすることも可能である。

【0121】

塗布される量（層厚）および基材の性質（層支持体）は、所望の応用分野の関数である。層厚の範囲は一般に、約0.1 μmから約100 μmを超える値を含む。

【0122】

本発明の放射線感受性組成物は、画像様の露光に付すこともできる。この場合、それらはネガレジストとして使用される。それらは電子部品（ガルバノレジスト、エッチレジストおよびはんだレジスト）に、オフセット印刷版、フレキソ印刷およびレリーフ印刷版またはスクリーン印刷版などの印刷版の作成に、マーキングスタンプの作成に適当であり、集積回路の製造においてケミカルミリングに、またはマイクロレジストとして使用できる。考えられる層支持体において、およびコーティング済基材の加工条件において、相応した広範囲の変形がある。

【0123】

本発明の放射線感受性組成物が、光化学的に遊離されたアミンの影響下で水不溶性形態

から水溶性形態に転換される樹脂である場合、それらは画像様の露光でポジレジストとして使用することができる。そのような樹脂の例は、NiuらによってJ. Polym. Mater. Sci. Eng. (1996), 75, 427に記載されている、ベンズイソオキサゾールおよびフェノール基を含有するポリスチレン樹脂、または、例えばUrancarらによってMacromolecules (1997), 30, 1304に記載されている、ヒドロキシル基の一部または全部が、塩基触媒作用の下で脱離できる炭酸基によって保護されているポリヒドロキシルスチレン樹脂である。

【0124】

「画像様の」露光という用語は、所定のパターンを含有するフォトマスク、例えばスライドを通した露光、例えばコーティング済基材の表面上で、コンピュータ制御下で移動され、そして画像およびコンピュータ制御電子ビームによる照射を生成するレーザー光による露光の両方に関する。

10

材料の画像様の露光の後および現像の前に、露光部分のみが熱硬化される短時間の熱処理を実施することが有利であるかもしれない。利用される温度は、一般に50～150および好ましくは80～130である。熱処理の期間は一般に0.25～10分である。

光硬化のさらなる使用分野は、金属コーティング、例えば金属パネルおよび管、缶またはピンの頂部の表面コーティングおよび例えばPVCをベースとする床または壁カバーのポリマーコーティングでの光硬化である。

紙コーティングの光硬化の例は、ラベル、レコードジャケットまたはブックカバーの無色ワニス塗装である。

20

【0125】

複合組成物から作成された成形物の硬化への本発明の化合物の使用は、同様に興味深い。複合組成物は、硬化性調合物に含浸された自立マトリクス材料、例えばガラス繊維織物、または例えば植物繊維〔K.-P. Miesch, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370を参照〕でできている。本発明の化合物を用いた複合組成物から作成される成形物は、高い機械安定性および耐性を有する。本発明の化合物はまた、例えば欧州特許第7086号に記載されているように、光硬化剤として組成物の成形、含浸およびコーティングに使用できる。そのような組成物の例は、硬化活性および耐黄変性に関して厳しい要件が定められているファインコーティング樹脂あるいは平面または縦もしくは横波形光拡散パネルなどの繊維強化成形物である。

30

【0126】

以下に続く実施例が、発明を実施例に制限すること希望せずに、発明を説明する。明細書の残りおよび請求項において、別途指示しない限り、部および%値は重量基準である。3個を超える炭素原子を有するアルキル基が、包含される異性体を示さずに言及される場合、それは常に、意図されるn-異性体である。

【0127】

実施例1

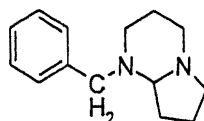
【0128】

5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナンの調製

【0129】

40

【化31】



【0130】

1. 1:1, 5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナン

2. 5 l スルホン化フラスコを、tert-ブチルメチルエーテル1470 ml中の1,5-ジアザ〔4.3.0〕ノン-5-エン125 g (1 mol)で満たした。その後、水素化リチウムアルミニウム18.97 g (0.5 mol)を数回に分けて溶液に導入し、生じたエマル

50

ジョンを室温で1時間攪拌した。続いて反応混合物を2時間にわたって55～57℃まで加温し、室温にて一晩、完了まで攪拌した。その後、薄層クロマトグラフィーによると、出発物質は完全に反応を起こしていた。反応混合物を0℃に冷却し、注意して水19mlおよび次に濃度10%の水酸化ナトリウム溶液19mlを添加した。最後に、さらに水57mlを添加した。混合物を1時間攪拌した後、Hyfloに通してろ過し、吸引フィルタ上の生成物をtert-ブチルメチルエーテル200mlによって、および塩化メチレン200ml×2回によって洗浄した。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、回転蒸発器で溶媒を留去した。1,5-ジアザ〔4.3.0〕ノナン105.99gが黄色を帯びた油状物として得られた。

さらなる精製では、粗生成物を、Vigreuxカラムを使用して47～53mbarで蒸留した。82～85℃で出た画分が純生成物を含んでいた。収量：無色油状物として1,5-ジアザ〔4.3.0〕ノナン89.13g(75%)。

$^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) [ppm]: 3.5 (広帯域信号 NH); 3.05-3.0 (1H, m), 3.0-2.9 (m, 1H), 2.9-2.8 (m, 2H), 2.7-2.6 (m, 1H), 2.05-1.95 (m, 1H); 1.85-1.45 (m, 5H); 1.4-1.35 (m, 2H)。

【0131】

1,5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナン

750mlスルホン化フラスコで、水酸化ナトリウム21.0g(0.525mol)およびヨウ化カリウム5.81g(0.035mol)をジクロロメタン350mlに懸濁した。次に塩化ベンジル44.31g(0.35mol)および5-ベンジル-1,5-ジアザ〔4.3.0〕ノナン44.71g(0.35mol)を添加し、懸濁液を室温にて攪拌した。24時間後、 $^1\text{H NMR}$ の塩化ベンジル中のベンジル性プロトンの信号はもはや視認できなかった。反応混合物を水200mlに注加した。有機相を分離漏斗で分離したのち、溶媒を回転蒸発器で除去した。残った黄色を帯びた液体にヘキサン500mlを添加した。沈殿した塩をろ過によって除去し、溶媒を回転蒸発器で留去した。静置するとゆっくりと固化する5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナン43.07gを淡い黄色を帯びた油状物として得られた。

さらなる精製では、粗生成物を、Vigreuxカラムで減圧下($p = 10^{-1}\text{mbar}$)にて蒸留した。所望の生成物を含む129～136℃で出た画分を合わせた。無色の5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナン26.2gが得られ、冷却すると、晶出した。生成物の融点は38～40℃であった。

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$ について計算した元素分析:

計算値: C 77.73% H 9.32% N 12.95%

実測値: C 77.49% H 9.38% N 12.97%

$^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) [ppm]: 7.35-7.15 (5H, m, ArH), 3.80 (d, $J = 15\text{ Hz}$, 1H $\text{PhCH}_2\text{N=}$), 3.04 (1H, d, $J = 15\text{ Hz}$, $\text{PhCH}_2\text{N=}$), 3.0-2.9 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C(6)), 2.45-2.3 (m, 1H), 2.25-2.05 (m, 1H); 2.05-1.55 (m, 7H), 1.4-1.3 (m, 1H)。

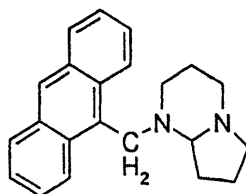
【0132】

実施例2

5-(アントラセン-9-イル-メチル)-1,5-ジアザ〔4.3.0〕ノナンの調製

【0133】

【化32】



【0134】

実施例2の化合物は、塩化ベンジルの代わりに9-クロロメチルアントラセンを用いて

、実施例 1 で規定した手順によって調製した。生成物は、黄色を帯びた固体として得られた。

$C_{22}H_{24}N_2$ について計算した元素分析：

計算値：C 83.50% H 7.64% N 8.85%

実測値：C 83.00% H 7.93% N 8.73%

1H NMR (d_6 -DMSO) [ppm]: 8.58 (d, $J = 8$, 2 ArH); 8.57 (s, 1 ArH); 8.08 (d, $J = 8$, 2 ArH); 7.55-7.45 (m, 4 ArH); 4.6 (d, $J = 15$ Hz, 1H $PhCH_2N=$), 4.25 (1H, d, $J = 15$ Hz, $PhCH_2N=$), 3.05-2.85 (m, 3 H), 2.7-2.9 (m, 1 H, H-C(6)), 2.3-1.6 (m, 8 H), 1.25-1.23 (m, 1H)。

【0135】

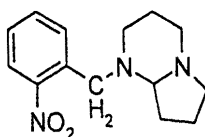
10

実施例 3

5 - (2 - ニトロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナンの調製

【0136】

【化33】



【0137】

20

350 ml スルホン化フラスコ中で、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 2.80 g (19.8 mmol) を、トルエン (60 ml) 中の 1, 5 - ジアザ〔4.3.0〕ノナン (1.1 で述べたように調製) 2.50 g の溶液に添加した。次にトルエン (50 ml) 中の 2 - ニトロベンジルプロミド 4.28 g (19.8 mmol) をゆっくりと滴下し、溶液を室温にて攪拌した。17 時間後、反応混合物を Hyflo に通してろ過した。ろ液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。ろ過、溶媒の蒸発およびクロマトグラフィー (移動相：9:1 アセトン/メタノール) により、5 - (2 - ニトロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナン (3.66 g, 71%) が褐色固体としてえられた。

1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: 7.82 (2H, m, ArH), 7.50 (1H, m, ArH), 7.30 (1H, m, ArH), 4.11 (d, $J = 16$ Hz, 1H $PhCH_2N=$), 3.40 (1H, d, $J = 16$ Hz, $PhCH_2N=$), 3.06 (m, 2 H), 2.72 (m, 1 H), 2.53 (m, 1H), 2.28-2.01 (m, 2H); 1.96-1.75 (m, 4H); 1.70-1.41 (m, 2H); 1.17 (m, 1H)。

30

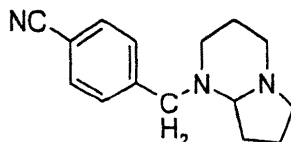
【0138】

実施例 4

5 - (4 - シアノベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナンの調製

【0139】

【化34】



40

【0140】

1 l の三口フラスコで 4 - (ブロモメチル) ベンゾニトリル 18.19 g (0.09 mol) をアセトニトリル 480 ml に溶解させ、炭酸カリウム 12.44 g (0.09 mol) および薬さじ先端分のヨウ化カリウムを溶液に加えた。生じた懸濁液に、攪拌しながら室温にて、1, 5 - ジアザ〔4.3.0〕ノナン (1.1 で述べたように調製) 11.4 g (0.09 mol) を滴下して混合した。反応混合物を一晩攪拌して、次にろ過した。回転蒸発器での蒸留による溶媒の除去により、粘ちょうな褐色油状物が得られた。この油状物を tert - ブチルメチルエーテルによる複数回の抽出によって、純 5 - (4 - シアノベンジ

50

ル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナンが非晶質のオレンジ色固体として得られた。

C₁₅H₁₉N₃について計算した元素分析：

計算値：C 74.65% H 7.94% N 17.41%

実測値：C 74.29% H 8.00% N 16.63%

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.61 (d, J = 10 Hz, 2 ArH, H-C(2'))及びH-C(6')); 7.52 (d, J = 10 Hz, 2 ArH, H-C(3'))及びH-C(5')); 3.94 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.17 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.15-3.05 (m, 2H), 2.85-2.75 (m, 1H, H-C(6)), 2.5-2.40 (m, 1H); 2.35-2.215 (m, 1H); 2.15-1.6 (m, 7H); 1.5-1.4 (m, 1H)。

【 0 1 4 1 】

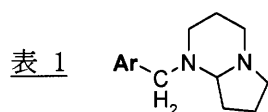
10

実施例 5 ~ 6

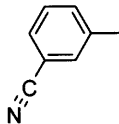
以下の実施例 5 および 6 は、実施例 4 で記載した方法を用いて実施したが、4 - (ブロモメチル) ベンゾニトリルの代わりに、相当するアラルキルプロミド R - Br を利用した。化合物およびその物理データを表 1 に再現する。

【 0 1 4 2 】

【表 1】

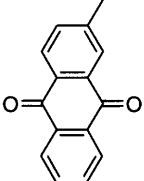


20

実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析[%]
5		5 - (3' - シアノベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン 橙色の固体 ¹ H NMR (CDCl ₃): 7.7 (s, 1 ArH, H-C(2')); 7.63 (d, J = 8 Hz, 1 ArH, H-C(4')); 7.52 (d, J = 8 Hz, 1 ArH, H-C(6')); 7.40 (t, J = 8 Hz, 1 ArH, H-C(5')); 3.92 (d, J = 15, 1H PhCH ₂ N=), 3.14 (d, J = 15, 1H PhCH ₂ N=), 3.15-3.05 (m, 2H), 2.85-2.75 (m, 1H, H-C(6)), 2.5-2.45 (m, 1H); 2.3-2.15 (m, 1H); 2.1-1.6 (m, 7H); 1.55-1.45 (m, 1H) C ₁₅ H ₁₉ N ₃ の元素分析計算値: 計算値 : C 74.65 H 7.94 N 17.41 実測値 : C 74.43 H 7.95 N 17.41

30

40

実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析[%]
6		5-(1-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾ[4,3-b]ピリジン-5-イル)メチル-2-クロロベンジル 吸湿性の橙色の固体 <i>¹H</i> NMR (<i>d</i> ₆ -DMSO): 8.25-8.05 (m, 4 ArH); 7.95-7.9 (m, 2 ArH); 7.85-7.8 (m, 1 ArH); 3.93 (d, J = 15, 1H PhCH ₂ N=), 3.42 (d, J = 15, 1H PhCH ₂ N=), 3.05-2.95 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C(6)), 2.6-2.5 (m, 1H); 2.2-1.9 (m, 4H); 1.75-1.5 (m, 43H); 1.4-1.35 (m, 1H)

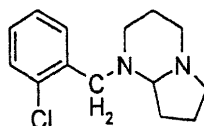
【0143】

実施例7

5-(2-クロロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナンの調製

【0144】

【化35】



【0145】

250mlの三つ口フラスコで、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン 5g(0.04mol)をテトラヒドロフラン100mlに溶解させ、室温にて2-クロロ塩化ベンジル6.48g(0.04mol)を攪拌しながらゆっくり添加した。無色懸濁液が生成し、それを一晩攪拌した。次に懸濁液をろ過し、ろ過によって単離した塩を洗浄し、洗浄した塩をテトラヒドロフラン100ml中で懸濁させた。この懸濁液に水素化リチウムアルミニウム0.76g(0.02mol)を数回に分けて添加した。添加終了後に、反応混合物を室温にて一晩攪拌した。次に0℃まで冷却し、水0.8g、次に濃度10%の水酸化ナトリウム溶液0.8gおよびさらに水2.4gを滴下して添加した。生じた懸濁液を室温にて30分間攪拌して、次にろ過した。ろ過ケーキをテトラヒドロフランで洗浄し、合わせた有機相を乾燥させ、回転蒸発器で濃縮した。5-(2-クロロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン7.15gが無色の油状物として得られた。

C₁₄H₁₉ClN₂について計算した元素分析:

計算値: C 67.05% H 7.64% N 11.17%

実測値: C 66.95% H 7.84% N 10.90%

¹H NMR (*d*₆-DMSO) [ppm]: 7.51 (d, J = 7.5 Hz, 1H, ArH (C(3'))), 7.41 (d, J = 7.5 Hz, 1H, ArH (C(4'))), 7.35-7.25 (m, 3H, ArH), 3.79 (1H, d, J = 15 Hz, PhCH₂N=), 3.27 (1H, d, J = 15 Hz, PhCH₂N=), 3.0-2.9 (m, 2H), 2.8-2.7(m, 1H) 2.6-2.5 (m, 1H), 2.2-2.1 (m, 2H); 2.10-1.3 (m, 6H)。

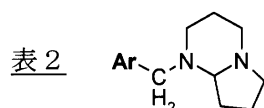
【0146】

実施例8~13

以下の実施例8~13は、2-クロロ塩化ベンジルの代わりに、各場合に相当するアラールキルクロリドAr-CH₂-Clを用いて、実施例7で記載した方法によって実施した。化合物およびその物理データを表2に示す。

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】



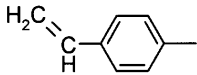
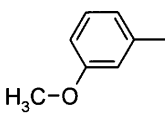
実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析 [%]
8		<p>5 - (4' - メチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン</p> <p>無色の結晶、融点 4 4 °C</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.16 及び 7.09 (2 d, 各々 2 H, ArH on C(2', 3', 5' 及び 6')); 3.75 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 2.94 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.0-2.9 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C(6)), 2.45-2.35 (m, 1H), 2.27 (s, 3H, CH₃-Ar); 2.2-2.15 (m, 1H); 2.05-1.85 (m, 2H), 1.8-1.55 (m, 5H) 及び 1.4-1.3 (m, 1H)</p> <p>C₁₅H₂₂N₂の元素分析計算値: 計算値 : C 78.21 H 9.63 N 12.16 実測値 : C 78.11 H 9.68 N 12.04</p>
9		<p>5 - (2' , 4' , 6' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン</p> <p>無色の油状物</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 6.78 (s, 2 ArH C(3' 及び C(5'))); 3.62 (d, J = 10, 1H PhCH₂N=), 3.11 (d, J = 10, 1H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.55-2.5 (m, 1H), 2.45-2.35 (m, 1H, H-C(6)), 2.30 (s, 6H, CH₃-C(2') 及び CH₃-C(6')); 2.2-2.1 (m, 1 H); 2.18 (s, 3H, CH₃-C(4')); 2.05-1.95 (m, 1H) 1.85-1.45 (m, 6H); 1.4-1.3 (m, 1H)</p> <p>C₁₇H₂₆N₂の元素分析: 計算値 : C 79.02 H 10.14 N 10.84 実測値 : C 78.25 H 10.26 N 10.47</p>

10

20

30

40

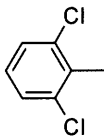
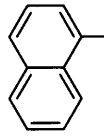
実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析 [%]
10		<p>5 - (4' - エテニルベンジル) - 1, 5 - ジザビシクロ [4. 3. 0] ノナン 黄色を帯びた油状物</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.41 (d, 2 ArH); 7.25 (d, 2 ArH); 6.69 (dxd, J_{trans} = 15, J_{cis} = 8, 1H, H-C(7')); 6.8 (d, J_{trans} = 15, 1 H H_{trans}-C(8')); 5.22 (d, J_{cis} = 8, 1H, H_{cis}-C(8')); 3.76 (d, J = 12, PhCH₂N=), 3.73 (s, 3H, CH₃O); 3.03 (d, J = 10, 1H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.45-2.35 (m, 1H, H-C(6)); 2.2-2.1 (m, 1 H); 2.05-1.50 (m, 7H); 1.4-1.35 (m, 1H)</p> <p>C₁₆H₂₂N₂の元素分析計算値 計算値 : C 79.29 H 9.15 N 11.56 実測値 : C 78.61 H 9.42 N 11.22</p>
11		<p>5 - (3' - トリメチルベンジル) - 1, 5 - ジザビシクロ [4. 3. 0] ノナン 無色の油状物</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.22 (t, 1 ArH C(5')); 6.86 (s, 1 ArH C(2')); 6.81 及び 6.74 (each d, 2 ArH C(4') 及び C(6')); 3.76 (d, J = 12, PhCH₂N=), 3.73 (s, 3H, CH₃O); 3.0 (d, J = 10, 1H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.45-2.35 (m, 1H, H-C(6)); 2.2-2.1 (m, 1 H); 2.05-1.45 (m, 7H); 1.4-1.3 (m, 1H)</p> <p>C₁₅H₂₂N₂Oの元素分析計算値 計算値 : C 73.13 H 9.00 N 11.37 実測値 : C 72.96 H 9.09 N 10.71</p>

10

20

30

40

実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析 [%]
12		<p>5 - (2', 3' -ジクロロベンジル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン</p> <p>無色の結晶、融点 1 2 3 °C</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.27 (d, J = 10, 2 ArH C(3' 及び C5')); 7.12 (t, J = 10, 1 ArH C(4')); 3.98 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.59 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=); 3.15-3.05 (m, 2H), 2.8-2.7 (m, 1H, H-C(6)), 2.55-2.5 (m, 1H), 2.3-2.2 (m, 1 H); 2.2-1.65 (m, 7H) 1.5-1.4 (m, 1H)</p> <p>C₁₄H₁₈Cl₂N₂の元素分析: 計算値: C 58.96 H 6.36 N 9.82 実測値: C 59.28 H 6.62 N 9.84</p>
13		<p>5 - (ナフト-2-イル-メチル) - 1, 5 - ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナン</p> <p>黄色を帯びた結晶、融点 7 2 °C</p> <p>¹H NMR (CDCl₃): 8.45 (d, 1 ArH); 7.83 (d, 1 ArH); 7.76 (d, 1 ArH); 7.55-7.45 (m, 3 ArH); 7.38 (m, 3 ArH); 4.43 (d, J = 15, PhCH₂N=), 3.41 (d, J = 10, 1H PhCH₂N=); 3.2-3.05 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.50-2.45 (m, 1H, H-C(6)); 2.3-2.2 (m, 1 H); 2.2-1.7 (m, 7H); 1.4-1.35 (m, 1H)</p> <p>C₁₈H₂₂N₂の元素分析: 計算値: C 81.16 H 8.32 N 10.52 実測値: C 80.98 H 8.48 N 10.34</p>

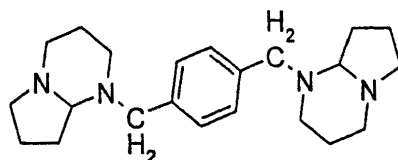
【 0 1 4 8 】

実施例 1 4

1, 4 - ビス (1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) ベンゼンの調製

【 0 1 4 9 】

【 化 3 6 】



【 0 1 5 0 】

本化合物は、1,4-ジクロロメチルベンゼン 0.5 mol 当量をハロゲン化アラルキルとして用いて、実施例 7 で記載した方法によって調製した。生成物を、110 の融点を有する無色固体として得た。

^1H NMR (CDCl_3) [ppm]: 7.27 (AB系の信号, 4 ArH), 3.9 (2H, d, $J = 1$ Hz, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{}$), 3.15-3.05 (m, 4H); 3.04 (2H, d, $J = 10$ Hz, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{}$), 2.90-2.85 (m, 2 H) 2.4-2.35 (m, 2H, H-C(6)及びH-C(6'))); 2.3-2.2 (m, 2H), 2.15-1.6 (m, 14 H); 1.5-1.45 (m, 2H).

【0151】

実施例 15 ~ 17

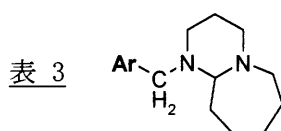
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-8-イル誘導体の調製

10

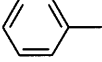
表 3 に示す化合物は、1,5-ジアザ[4.3.0]ノン-5-エンの代わりに1,8-ジアザ[5.4.0]ウンデカ-7-エンを用いて、そして表に示すアラルキルクロリド $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ を用いて、実施例 7 で記載した方法によって調製した。

【0152】

【表 3】

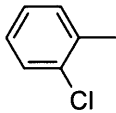
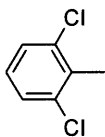


20

実施例	Ar	名称及び分析データ ^1H NMR [ppm] / 元素分析 [%]
15		8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン 無色の油状物 ^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.3-7.15 (m, 5 ArH); 3.83 (d, $J = 15$, 1H $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{}$), 3.3 (d, $J = 15$, 1H $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{}$); 3.3-3.25 (m, 1H), 3.0-2.9 (m, 1H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C(7)), 2.65-2.40 (m, 2H); 2.23 (m, 1 H); 1.95-1.85 (m, 1H); 1.75-1.4 (m, 8 H) 1.35-1.25 (m, 1 H); 1.15-1.05 (m, 1H) $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$ の元素分析: 計算値: C 78.64 H 9.90 N 11.46 実測値: C 78.16 H 10.22 N 11.29

30

40

実施例	A r	名称及び分析データ 1H NMR [ppm] / 元素分析 [%]
16		<p>8 - (2' - クロロベンジル) - 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカン</p> <p>無色の油状物</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (d_6-DMSO): 7.55-7.45 (m, 1 ArH); 7.4-7.35 (m 1 ArH); 7.35-7.15 (m, 2 ArH); 3.9 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.65-3.55 (m, 1H); 3.47 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=); 3.45-3.35 (m, 1H), 2.95-2.85 (m, 2H), 2.7-2.65 (m, 1H, H-C(7)), 2.6-2.40 (m, 2H); 2.23 (m, 1 H); 1.95-1.4 (m, 8 H) 1.3-1.25 (m, 1 H); 1.15-1.05 (m, 1H)</p> <p>C₁₆H₂₃ClN₂の元素分析: 計算値: C 68.92 H 8.31 N 10.05 実測値: C 68.56 H 8.61 N 9.65</p>
17		<p>8 - (2', 6' - ジクロロベンジル) - 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカン</p> <p>ベージュ色の固体、融点 86 °C</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): 7.26 (d, J = 7.5, 2 ArH, H-C(3') 及び H-C(5')); 7.14 (t, J = 7.5, 1 ArH, H-C(4')); 4.13 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=), 3.77 (d, J = 15, 1H PhCH₂N=); 3.45-3.35 (m, 1H); 3.05-2.95 (m, 1H), 2.95-2.85 (m, 1H, H-C(7)), 2.75-2.65 (m, 2H), 2.6-2.40 (m, 2H); 2.15-2.05 (m, 1 H); 2.0-1.85 (m, 2H); 1.8-1.65 (m, 2H); 1.65-1.45 (m, 3 H) 1.4-1.25 (m, 2 H)</p> <p>C₁₆H₂₂Cl₂N₂の元素分析: 計算値: C 61.35 H 7.08 N 8.94 実測値: C 61.52 H 7.19 N 8.85</p>

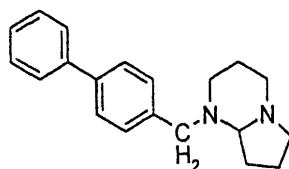
【 0 1 5 3 】

実施例 1 8

4 - (ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナニルメチル) - 1, 1 - ビフェニル

【 0 1 5 4 】

【化 3 7】



【 0 1 5 5 】

本化合物は、例えば 4 - (クロロメチル) - 1, 1' - ビフェニル 1.0 mol 当量をハロゲン化アルキルとして用いて、実施例 7 で記載した方法によって調製した。化合物が黄色を帯びた油状物として得られた。

10

C₂₀H₂₄N₂ について計算した元素分析：

計算値：C 82.15 H 8.27 N 9.58

実測値：C 82.20 H 8.48 N 9.22

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.60-7.25 (9H, m, ArH), 3.95 (d, J = 15 Hz, 1H ArCH₂N=), 3.10 (1H, d, J = 15 Hz, ArCH₂N=), 3.15-3.05 (m, 2 H), 2.90-2.85 (m, 1 H, H-C(6)), 2.45-2.40 (m, 1H), 2.24 (q, J = 7.5, 1H); 2.15-1.95 (m, 2H), 1.95-1.55 (m, 5H); 1.47 (D with FS, J = 7.5; 1H)。

【 0 1 5 6 】

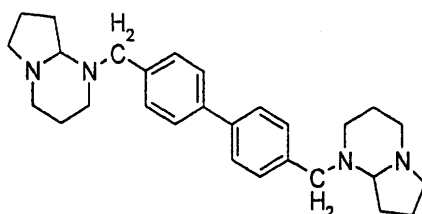
実施例 1 9

4, 4' - ビス (ジアザビシクロ [4.3.0] ノナニルメチル) - 1, 1' - ビフェニルの調製

20

【 0 1 5 7 】

【化 3 8】



30

【 0 1 5 8 】

本化合物は、例えば 4, 4' - ビス (クロロメチル) - 1, 1' - ビフェニル 0.5 mol 当量をハロゲン化アルキルとして用いて、実施例 7 で記載した方法によって調製した。粗生成物を黄色油として得て、シリカゲルによるクロマトグラフィーで精製した (溶離剤：3 : 1 アセトン / メタノール)。

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.55-7.15 (8H, m, ArH), 3.96 (d, J = 15 Hz, 2H ArCH₂N=), 3.10 (2H, d, J = 15 Hz, ArCH₂N=), 3.15-3.05 (m, 4 H), 2.90-2.85 (m, 2 H), 2.45-2.40 (m, 2H), 2.25 (q, J = 7.5, 2H); 2.20-2.00 (m, 4H), 2.00-1.55 (m, 10H); 1.48 (D with FS, J = 7.5; 2H)。

【 0 1 5 9 】

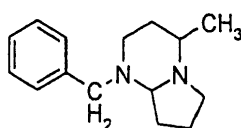
40

実施例 2 0

5 - ベンジル - 2 - メチル - 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナンの調製

【 0 1 6 0 】

【化 3 9】



【 0 1 6 1 】

50

20.1: 3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピオニトリル

ナトリウムシアニド 58.8 g (1.2 mol) およびベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 22.28 g (0.12 mol) を水 360 ml に溶解させた。その後、2-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロモエタン 181.03 g (1.0 mol) を滴下し、反応混合物を 90 ° で加熱した。6 時間後に冷却し、水 400 ml で希釈し、エーテルによる抽出を行った。硫酸マグネシウム上で乾燥させ、溶媒を蒸発させると、3-[1,3]-ジオキソラン-2-イルプロピオニトリル 111.85 g が赤を帯びた油状物として得られ、これをさらに精製せずに反応の次の段階で使用した。

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 5.03 (t, J = 7.5 Hz, 1H); 4.05-3.85 (m, 4H, ジオキソラン環上のH), 2.47 (t, J = 7.5, 2H-C(2)); 2.1-2.0 (m, 2H-C(3)).

IR (フィルム): 2230 cm⁻¹ (ニトリル)。

10

【0162】

20.2: 3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミン

水素化リチウムアルミニウム 50.1 g (1.32 mol) をエーテル 500 ml 中で懸濁させた。この懸濁液に、3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピオニトリル 111.9 g (0.88 mol) の溶液を滴下した。続いて混合物を還流下で 2.5 時間加熱した。冷却後、水 50 g、濃度 10 % の水酸化ナトリウム溶液 50 g およびさらなる水 150 g を添加した。次に、混合物をろ過し、ろ液を塩化カルシウム上で乾燥させ、濃縮した。得られたオレンジ色油状物を続いて減圧下で蒸留した (オーバーヘッド温度 = 46 °C, p = 0.016 mbar)。これにより、3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミン 68.4 g が得られた。

20

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 4.88 (t, J = 7.5 Hz, 1H); 4.00-3.80 (m, 4H, ジオキソラン環上のH), 2.73 (t, J = 7.5, 2H-C(2)); 1.75-1.65 (m, 2H); 1.65-1.50; 1.15 (広帯域 s, 2HN)。

【0163】

20.3: 3-(3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミノ)ブチロニトリル

3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミン 49.85 g (0.38 mol) およびクロトニトリル 43.34 g (0.646 mol) を 200 ml 丸底フラスコ内で合わせ、100 °C にて 72 時間加熱した。冷却後、褐色の塊をエチルアセートで希釈し、水洗した。有機相を炭酸カルシウム上で乾燥させ、シリカゲルによるろ過によって精製した (溶離剤: エチルアセート)。溶媒の蒸発により、3-(3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミノ)ブチロニトリル 69.8 g が赤を帯びた油状物として得られ、これをさらに精製せずに反応の次の段階で使用した。

30

¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 4.88 (t, J = 7.5 Hz, 1H); 4.05-3.80 (m, 4H, ジオキソラン環上のH), 3.02 (六重線, 1H, H-C(3)); 2.65 (t, J = 7.5, 2H HC(6); 5 H), 2.44 (d, J = 7.5; 2H); 1.75-1.5 (m, 4 H); 1.25 (d, J = 7.5, 3H CH₃-C(3)); 1.2 (広帯域 s, 1H NH)。

IR (フィルム): 2240 cm⁻¹ (ニトリル)。

40

【0164】

20.4: 3-{3-(3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル)プロピルアミノ}-1-アミノブタン

1.5 リットルのスルホン化フラスコで、水素化リチウムアルミニウム 10.7 g (0.282 mol) をジエチルエーテル 620 ml 中で懸濁させた。次にジエチルエーテル 210 ml 中の 3-(3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル-プロピルアミノ)ブチロニトリル 55.9 g (0.282 mol) の溶液をゆっくりと滴下した。続いて混合物を 35 °C にて 3 時間加熱した。0 °C に冷却した後、水 10.7 g、濃度 10 % の NaOH 10.7 g および次にさらなる水 32.1 g を注意して滴下した。反応溶液を Hyflo に通してろ過し、減圧下で濃縮した。これにより、3-{3-(3-[1,3]-ジオキソラン-2-イル)プロピルアミノ}-1-アミノブタン 49.86 g が赤みを帯びた液体として得られ、これを

50

さらに精製せずに反応の次の段階で使用した。

^1H NMR (CDCl_3) [ppm]: 4.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H); 4.05-3.85 (m, 4H, ジオキソラン環上のH), 2.85-2.55 (m, 5 H), 1.75-1.4 (m, 6 H); 1.45 (広帯域 s, 3H; 2 HN(1), 1 HN(3)); 1.7 (d, $J = 7.5$, 3H $\text{CH}_3\text{-C}(3)$)。

【0165】

20.5 : 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン

500mlの三口フラスコで、3 - { 3 - ([1 , 3] - ジオキソラン - 2 - イル) プロピルアミノ } - 1 - アミノブタン 41.08g (0.2mol) を、濃度 33 % の塩酸 65gおよび水 100mlに添加し、混合物を3時間、激しく攪拌した。次に、濃度 30 % の水酸化ナトリウム溶液 100mlの滴下により中和し、中和溶液を CH_2Cl_2 による抽出に付した。有機抽出物を炭酸ナトリウム上で乾燥させ、濃縮した。これにより、赤を帯びた液体 27.54gが得られた。高真空での蒸留 (オーバーヘッド温度 = 34、 $p = 0.006$ mbar) により、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン 15.87gが無色の油状物として得られた。

^1H NMR (CDCl_3) [ppm]: 3.23 (txd, $J = 7.5/3$ Hz, 1H); 3.12 (dxd, $J = 10/5$ Hz, 1H), 2.88 (dxd, $J = 7.5/5$ Hz 1 H), 2.73 (txd, $J = 7.5/3$ Hz, 1H); 2.30-2.20 (m, 1H); 2.10-1.95 (m, 2H), 1.70 (m, 1H); 1.65 (m, 1H); 1.55-1.40 (m, 2H); 1.35-1.20 (m, 2H); 1.12 (d, $J = 7.5$, 3H $\text{CH}_3\text{-C}(2)$)。

【0166】

20.6 : 5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン

250mlのスルホン化フラスコをトルエン 40ml中の塩化ベンジル 2.53gで満たし、炭酸カリウム 2.76g (0.02mol) を添加した。生じた懸濁液をヨウ化カリウム 0.33g (0.002mol) と混合したのち、トルエン 10ml中の 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン 2.8g (0.02mol) の溶液を攪拌しながらゆっくり滴下した。その後、懸濁液を室温にて20時間攪拌し、次に還流下で2時間加熱した。冷却後、反応溶液を水に注入し、水相をトルエンによって繰り返し抽出した。合わせた有機相を炭酸カリウム上で乾燥させ、濃縮した。 ^1H NMRにより、いくつかの不純物に加えて、5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナンを主生成物として含有するオレンジがかった赤色の油状物が得られた。

さらなる精製で、この油状物を、シリカゲルにより、3 : 1 アセトン / メタノールを溶離剤として用いてクロマトグラフィーに付した。純生成物を含有する収集した画分を濃縮したのち、純 5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン 2.36gが淡い黄色を帯びた油状物として得られた。

^1H NMR (CDCl_3) [ppm]: 7.35-7.15 (5H, m, ArH), 3.94 (d, $J = 15$ Hz, 1H $\text{PhCH}_2\text{N=}$), 3.28 (m, 1H); 3.04 (d, $J = 15$ Hz, 1H, $\text{PhCH}_2\text{N=}$), 2.85-2.75 (m, 1 H, H-C(6)), 2.50-2.4 (m, 1H); 2.20-2.00 (m, 3H); 1.95-1.45 (m, 6H), 1.12 (d, $J = 7.5$ 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$)。

構造をマスペクトル ($\text{MH}^+ = 231$) によって確認した。

【0167】

実施例 21

二成分クリアコートの硬化

21.1 : イソホロンジイソシアネートおよび 4 - ヒドロキシブチルアクリレートに基づとするウレタンアクリレートの調製

反応は窒素雰囲気下で実施し、市販の化学薬品はすべて、さらに精製せずに利用した。

イソホロンジイソシアネート 1566.8g (NCO 13.78mol)、ジラウリル酸ジブチルスズ 2.3g、2, 5 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール 2.3gおよびブチルアセテート 802.8gを、凝縮器および滴下用器具を備えた三口フラスコに充填した。乾燥窒素を反応混合物中に散布し、温度を 60 までゆっくりと上昇させた。4 - ヒドロキシ - ブチルアクリレート 1987g (13.78mol) を添加し、反応溶液を 80 までゆっくりと加温した。温度を 80 に保ち、滴下用器具をブチルアセテート (86.6g

）ですすいだ。イソシアネートの残量の滴定により、反応を監視し、イソシアネート含有量が固形分に基づいて0.2%未満になったところで終了した。以下の物理的性質を持つ反応生成物が得られた。

4-ヒドロキシブチルアクリレートの残量：固形分に基づいて<0.002%（HPLC分析）

色：<<ガードナー1

粘度：43 cPa s（20℃）

固形分：79.3%（140℃にて1時間）

GPCデータ（ポリスチレン標準） M_n 778、 M_w 796、 $d = 1.02$

【0168】

10

21.2：マロネートポリエステル調製の調製

反応は窒素雰囲気下で実施し、市販の化学薬品はすべて、さらに精製せずに利用した。

攪拌装置および凝縮器を備えた反応容器中、1,5ペンタンジオール1045g、ジエチルマロネート1377.4gおよびキシレン242.1gを還流下で注意して加熱した。反応混合物の最高温度は196℃であったが、凝縮器の上部の温度は79℃に維持した。このようにして、97.7%の転換率に相当するエタノール862gを留去した。

次に、キシレンを減圧下で温度200℃にて除去した。得られたポリマーは、固形分に基づいて、固体98.6%、粘度2710 mPa sおよび酸価0.3 mg KOH/gを有していた。 M_n は、1838であり、 M_w は、3186であり、色は、APHAスケールで175であった（American Public Health Association; "Hazen" colour number; ISO 6271）。

20

【0169】

21.3：光重合性調合物の調製

21.1および21.2で記載したように調製した2種の樹脂成分を重量比1:2.125で混合した。次に、Byk 306（Byk Chemie）0.5部（ブチルアセテート中10%）を添加した。同じく調合物には、増感剤0.5%、ベンゾフェノン、“BP”（Fluka）または2-イソプロピルチオキサントンおよび4-イソプロピルチオキサントンの混合物、「ITX」（登録商標）QUANTACURE ITX, Rahn AG）および表4に記載の開始剤2.5%を添加した。

反応性試験は、乾燥時間測定装置（Byk GardnerのByk-Rekorder）で行った。平面ガラス板上で針を一定の速度で引いた。光開始剤を含む調合物を、スロット高75 μmのドクターブレードを用いてこのガラス板に塗布した。測定の間、1 m離れた2個の昼光ランプ（Original Hanau 40W 001660）を用いて、測定装置を露光させた。段階1は、成分がまだ相互に反応していない時間を反映した。続いて調合物のゲル化および硬化が開始した。表4の結果の段階3によって示される時間に調合物の硬化は終了した。個々の段階に達するのにかかる時間が短くなればなるほど、調合物はより反応性となった。測定時間を、表4の「段階1」および「段階3」と示された列に示す。

30

硬度および黄変を試験するために、調合物を、白塗り合板パネルにスロット高100 μmのドクターブレードを用いて塗布した。硬化は、6 TL 40 W / 03（Philips）ランプの下で24時間の期間にわたって行った。これにケーニッヒ振り子硬度（DIN 53157）およびCIELAB黄色値 b^* （DIN 6174）の測定が続いた。測定した振り子硬度を表4の「PH」の列に、黄色値を「 b^* 」と示された列に示す。

40

【0170】

【表 4】

表 4

実施例からの 化合物	増感剤	段階 1 〔時間〕	段階 3 〔時間〕	PH 〔秒〕	b*
1	BP	2	4.5	49	3.9
2	BP	1	3.25	15	10.7
11	BP	2	5	27	3.9
13	BP	3	6.5	35	4.6
17	BP	3	6	32	4.2
4	ITX	0.25	0.5	57	7.4
5	ITX	0.5	0.75	45	6.9
7	ITX	0.5	0.75	48	6.7
9	ITX	0.25	0.5	43	7.1
10	ITX	1.75	2	50	6.4
14	ITX	0.5	0.75	48	7.4

BP =ベンゾフェノン; ITX =イソプロピルチオキサントン

【 0 1 7 1 】

実施例 2 2

二成分クリアコートの貯蔵安定性の判定

実施例 1 による光潜在性アミン 2 . 5 % およびベンゾフェノン 0 . 5 % を含む、実施例 2 1 で記載した二成分クリアコートの貯蔵安定性を判定した。このために、サンプルを暗所で室温にて 2 ヶ月間貯蔵した。測定したパラメータは、ポイズ単位の粘度であった。粘度が、観測期間内に有意に上昇しない場合、調合物は、貯蔵に対して安定であると見なした。観測期間にわたって、測定したサンプルは貯蔵に対して安定であった。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 139/04 (2006.01) C 0 9 D 139/04

- (72)発明者 ボーダン, ジゼル
スイス国、ツェーハー - 4 1 2 3 アルシュヴィル、パーゼルマッТВェーク 1 4 1
- (72)発明者 ディートリカー, クルト
スイス国、ツェーハー - 4 1 2 3 アルシュヴィル、パーゼルマッТВェーク 1 3 2
- (72)発明者 ユング, トゥニヤ
ドイツ国、7 9 6 1 8 ラインフェルデン - ヘルテン、エッグベルクシュトラーセ 1 9

審査官 天野 貴子

- (56)参考文献 特表2001-515500(JP, A)
特表2001-512421(JP, A)
特表2000-500440(JP, A)
特開昭62-209067(JP, A)
JONES, R.C.F. et al., Tetrahedron Lett., 1989年, Vol.30/No.39, p.5365-5368
BERGMANN, D.J. et al., Aust. J. Chem., 1999年, Vol.52, p.1131-1138
ZHANG, W. et al., J. Org. Chem., 1999年, Vol.64/No.2, p.458-463

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 487/04
C07D 519/00
C08F 2/50
C08G 18/18
C08G 59/68
C09D 139/04
CA/REGISTRY(STN)