

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5250116号
(P5250116)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 5/34	(2006.01)	CO8K 5/34
CO9D 5/03	(2006.01)	CO9D 5/03
CO9D 201/00	(2006.01)	CO9D 201/00
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12

請求項の数 15 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-536854 (P2011-536854)
(86) (22) 出願日	平成21年11月18日 (2009. 11. 18)
(65) 公表番号	特表2012-509949 (P2012-509949A)
(43) 公表日	平成24年4月26日 (2012. 4. 26)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/065394
(87) 国際公開番号	W02010/057922
(87) 国際公開日	平成22年5月27日 (2010. 5. 27)
審査請求日	平成23年6月24日 (2011. 6. 24)
(31) 優先権主張番号	08169738.5
(32) 優先日	平成20年11月24日 (2008. 11. 24)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155
	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
	BASF SE
	ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
	D-67056 Ludwigshafen, Germany
(74) 代理人	100099483
	弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100061815
	弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100112793
	弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱潜在性塩基を含む硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

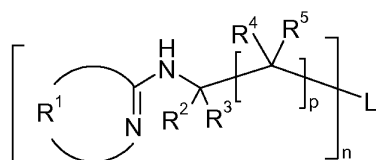
【請求項 1】

硬化性組成物であって、

(A) 塩基触媒又は求核触媒と重合可能又は架橋可能である有機材料及び

(B) 以下の式の化合物

【化 1】



(I)

(式中、

R¹ は、これが結合される炭素及び窒素原子と一緒に、単環式又は多環式 C₂ - C₂₀ 環系を形成し、該環系は更に 1 つ以上の O、S 及び／又は N のヘテロ原子を含有してよく及び／又は C₁ - C₁₈ アルキル；E によって置換される及び／又は D によって中断される C₁ - C₁₈ アルキル；E によって置換される及び／又は D によって中断される C₅ - C₁₂ シクロアルキル；C₅ - C₁₂ シクロアルケニル；C₂ - C₁₈ アルケニル；

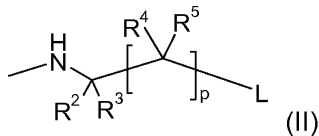
C₂ - C₁₈ アルキニル；C₆ - C₁₈ アリール；G によって置換される C₆ - C₁₈ アリール；C₂ - C₁₈ ヘテロアリール；G によって置換される C₂ - C₁₈ ヘテロアリ

ール； C_1-C_{18} アルコキシ；Eによって置換される及び／又はDによって中断される
 C_1-C_{18} アルコキシ； C_1-C_{18} アルキルチオ；Eによって置換される及び／又は
 Dによって中断される C_1-C_{18} アルキルチオ； C_7-C_{18} アラルキル；Gによって
 置換される C_7-C_{18} アラルキル；

ハロゲン；オキソ；OH；SH；CN； NH_2 ； NO_2 ；COOH； NHR^6 ； NR^7R^8 ； $CONH_2$ ； $CONR^9R^{10}$ ； COR^{11} ； $C(O)OR^{12}$ ； SO_2R^{13} ； SO_3R^{14} ； SO_2NHR^{15} ； $SO_2NR^{16}R^{17}$ によって置換されない又は置換さ
 れる；

又は前記環系は式

【化2】



の1つ以上の基によって置換され、

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係であり且つそれぞれH； C_1-C_{18} アルキル
 ；Eによって置換される及び／又はDによって中断される C_1-C_{18} アルキル； C_5-C_{12}
 C_{12} シクロアルキル；Eによって置換される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{12}
 アリール；Gによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール
 ；Gによって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリール； C_1-C_{18} アルコキシ；Eによ
 って置換される及び／又はDによって中断される C_1-C_{18} アルコキシ； C_7-C_{18}
 アラルキル；Gによって置換される C_7-C_{18} アラルキル； NHR^{18} 、 $NR^{19}R^{20}$
 $COOH$ であるか；

又は R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、又は R^2 及び R^4 は、それらが結合される炭素原子と
一緒に、合計で5～12員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は2つの R^5 は、隣接する炭素原子に結合し、それらが結合される炭素原子と一緒に、
合計で5～12員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し；

Dは $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{21}-$ ； $-SiR^{22}R^{23}-$ ； $-POR^{24}-$ ； $-CR^{25}=CR^{26}-$ ；又は $-C\equiv C-$ であり
 ；

Eは OR^{27} ； SR^{28} ； SOR^{29} ； SO_2R^{30} ； $NR^{31}R^{32}$ ； COR^{33} ； $COOR^{34}$ ； $CONR^{35}R^{36}$ ； $PO(R^{37})_2$ ； $Si(R^{38})_3$ ；CN；又はハ
 ロゲンであり；且つ

GはE又は C_1-C_{18} アルキルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、
 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、
 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、
 R^{37} 及び R^{38} は互いに無関係に C_1-C_{18} アルキル； $-O-$ によって中断される
 C_1-C_{18} アルキル； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル又は C_1-C_{18} ア
 ルコキシによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラルキル；Gによ
 って置換される C_7-C_{18} アラルキル； C_2-C_{18} ヘテロアリールであるか；

又は R^7 及び R^8 、 R^9 及び R^{10} 、 R^{16} 及び R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} 、 R^{31} 及び
 R^{32} 、又は R^{35} 及び R^{36} は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～7
員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、

Lはn原子価脱離基であり、

nは1、2、3又は4の整数であり；

pは1、2、3又は4の整数である）

を含む、硬化性組成物。

【請求項2】

nが1である場合、Lがハロゲン、OH、 OR^{40} 、 SR^{40} 、 $OCOR^{40}$ 、OCO

10

20

30

40

50

OR^{41} 、 $OCOR^{42}R^{43}$ 、 $OCSNR^{42}R^{43}$ 、 OSO_2R^{40} 、 OSO_3R^{40} 、 $NR^{42}R^{43}$ 、 $S^+R^{42}R^{43}X^-$ 、 $N^+R^{42}R^{43}R^{44}X^-$ 、 $P^+R^{42}R^{43}R^{44}X^-$ 、 $NHCOR^{40}$ 、 $N(COR^{45})_2$ 、 $NHSO_2R^{40}$ 、 $NHSO_3R^{40}$ 、 SO_2R^{40} 、 $OP(NR^{42}R^{43})_2$ 、 $OPO(NR^{42}R^{43})_2$ 、 $OP(OR^{40})_2$ 、 $OPO(OR^{40})_2$ 、 $OPO(R^{46})(OR^{47})$ 、 $OSi(R^{40})_3$ であり；

その際、

R^{40} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 及び R^{47} は、互いに無関係に H、 C_1-C_{18} アルキル又は E によって置換される及び／又は D によって中断される C_1-C_{18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、E によって置換される及び／又は D によって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；G によって置換される C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラルキル；G によって置換される C_7-C_{18} アラルキル； C_2-C_{18} ヘテロアリール；G によって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールであるか；

又は R^{42} 及び R^{43} が、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

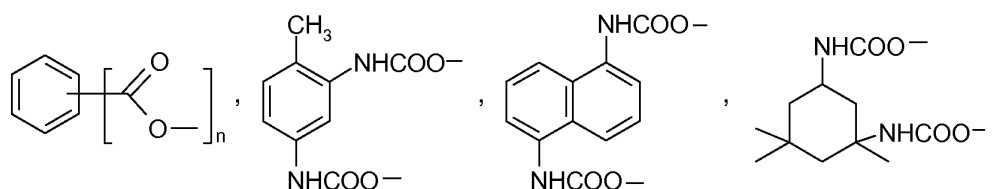
又は 2 つの R^{45} が、それらが結合される $-OC-N-CO-$ 基と一緒に、合計で 5～7 員環の複素環を完成する架橋基を形成し、；

R^{41} は C_1-C_{18} アルキル又は E によって置換される及び／又は D によって中断される C_1-C_{18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、E によって置換される及び／又は D によって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；G によって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；G によって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールであり；

X^- はハロゲン化物、水酸化物、 C_1-C_{18} アルキルスルホネート、 C_6-C_{18} アリールスルホネート、 $R^{48}COO^-$ 、 HSO_4^- 又は $1/2 SO_4^{2-}$ であり、ここで、 R^{48} は H、 C_1-C_{18} アルキル又は E によって置換される及び／又は D によって中断される C_1-C_{18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、E によって置換される及び／又は D によって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；G によって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；G によって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールである；

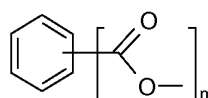
n が 2 である場合、L は $-OCO-O-$ 、

【化 3】



$-OSO_2O-$ 、 $-OCO-(CH_2)_q-COO-$ 、 $-OSi(CH_3)_2O-$ 、 $-OCONH(CH_2)_q$ であり、ここで q は 0 であるか又は 1～10 の整数であり；又は n が 3 又は 4 である場合、L は

【化 4】



である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が互いに無関係に H； C_1-C_8 アルキル； C_5-C_8 シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；G によって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；G によって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリール； C_1-C

10

20

30

40

50

$_4$ アルコキシ； $C_7 - C_{10}$ アラルキル； NHR^6 、 NR^7R^8 であり、
 その際、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに無関係に $C_1 - C_4$ アルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシによって置換される $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_7 - C_{10}$ アラルキルであるか；

又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～7員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、又は R^2 及び R^4 は、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で5～7員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は2つの R^5 は、隣接する炭素原子に結合し、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で5～7員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成する、請求項1又は2記載の組成物。

10

【請求項4】

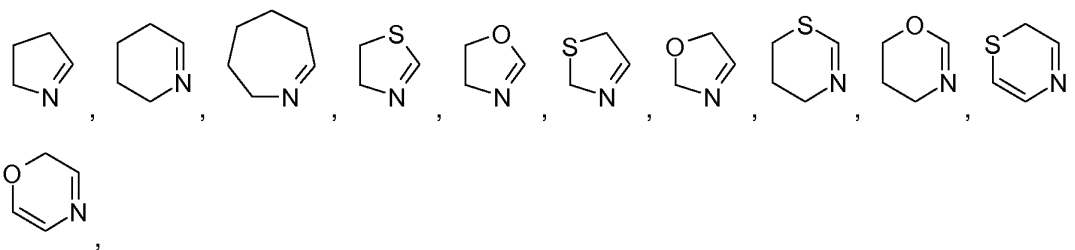
R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係にH又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、且つpは1又は2の整数である、請求項1から3までのいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】

R^1 が単環式又は多環式 $C_2 - C_{20}$ 環系であり、該環系はイミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、ピラゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、キナゾリノン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、プリン、キサンチン、ヒポキサンチン、グアニン、アデニン、プテリジン、プテリン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、

20

【化5】



30

からなる群から選択され、

前記環系は $C_1 - C_8$ アルキル； $C_5 - C_7$ シクロアルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール；Gによって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；Gによって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_8$ アルコキシ；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_1 - C_8$ アルコキシ； $C_7 - C_{11}$ アラルキル；Gによって置換される $C_7 - C_{11}$ アラルキル；

ハロゲン、OH、オキソ、CN、 NH_2 、 NHR^6 、 NR^7R^8 、 $CONH_2$ 、 $CONR^9R^{10}$ 、 COR^{11} 、 $C(O)OR^{12}$ によって置換されない又は置換され、

40

その際、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は互いに無関係に $C_1 - C_8$ アルキル； $-O-$ によって中断される $C_1 - C_8$ アルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_1 - C_8$ アルキル又は $C_1 - C_8$ アルコキシによって置換される $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_7 - C_{11}$ アラルキル；Gによって置換される $C_7 - C_{11}$ アラルキルであるか；

又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～7員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は前記環系は1つ以上のベンゼン環によって更に縮合環化する、

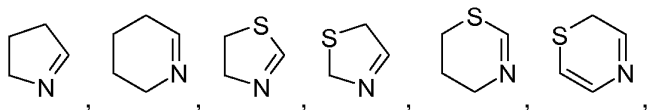
請求項1から4までのいずれか1項記載の硬化性組成物。

【請求項6】

50

R^1 が単環式又は多環式 $C_{10}-C_{20}$ 環系であり、該環系はイミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、1, 3, 5-トリアジン、プリン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン及び4, 4'-ビピリジン；

【化6】



10

からなる群から選択され、

前記環系は C_1-C_4 アルキル；フェニル； C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ又はハロゲンによって置換されるフェニル； C_1-C_4 アルコキシ；ベンジル；フェネチル；ハロゲン、OH、 NH_2 、

NHR^6 、 NR^7R^8 、 $CONH_2$ 、 $CONR^9R^{10}$ 、 COR^{11} 、 $C(O)OR^{12}$ によって置換されない又は置換され、

その際、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は互いに無関係に C_1-C_4 アルキル；フェニル；ベンジル；フェネチルであるか；

又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～6員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

20

又は前記環系は1つ以上のベンゼン環によって更に縮合環化する、請求項1から5までのいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

n が1であり且つ L がハロゲン、OH、 OR^{40} 、 SR^{40} 、 $OCOR^{40}$ 、 $OCOR^{41}$ 、 $CONR^{42}R^{43}$ 、 $OCSNR^{42}R^{43}$ 、 $NR^{42}R^{43}$ であり、

その際、

R^{40} 、 R^{42} 、 R^{43} は互いに無関係にH、 C_1-C_8 アルキル；フェニル；又はベンジルである、請求項1から6までのいずれか1項記載の組成物。

【請求項8】

30

成分(A) が以下の系：

a) アルコキシシラン又はアルコキシシロキサン側鎖を有するアクリレートコポリマー、
b) ヒドロキシル基含有ポリアクリレート及び／又はポリエステルと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系；

c) 官能性ポリアクリレート及び／又はポリエステルとポリエポキシドとを含む2成分系、その際、ポリアクリレート及び／又はポリエステルはカルボキシル又は無水物基を含有する、

d) フッ素変性又はケイ素変性ヒドロキシル基含有ポリアクリレート又はポリエステルと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系、

e) (ポリ) ケチミンと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系、

40

f) (ポリ) ケチミンと不飽和アクリレート樹脂又はアセトアセテート樹脂又はメチル α -アクリルアミドメチルグリコレートとを含む2成分系、

h) (ポリ) オキサゾリジンと無水物基を含有するポリアクリレート、又は不飽和アクリレート樹脂又はポリイソシアネートとを含む2成分系；

i) エポキシ基含有ポリアクリレートとカルボキシル基含有ポリアクリレート、又はジカルボン酸とを含む2成分系、

l) アリルグリシジルエーテルをベースとしたポリマー、

m) (ポリ) アルコールと(ポリ) イソシアネートとを含む2成分系、

n) α 、 β -エチレン性不飽和カルボニル化合物と活性化した CH_2 基を含有する化合物とを含む2成分系のうちの1つである、請求項1から7までのいずれか1項記載の組成物

50

。

【請求項 9】

成分 (A) が 1 種のエポキシ樹脂又は異なるエポキシ樹脂の混合物である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 10】

更に、

(C) 成分 (B) 以外の硬化触媒及び

(D) 少なくとも 1 種の添加剤

を含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 11】

成分 (B) が、成分 (A) の質量を基準として、0.01～15 質量%の量で存在する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 12】

硬化性組成物がコーティング組成物又は接着剤組成物である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 13】

硬化性組成物が粉末コーティング組成物である、請求項 12 記載の組成物。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の硬化性組成物の硬化によって製造されたコーティング又は接合した物品。

【請求項 15】

請求項 1 記載の式 (I) の化合物の、加熱誘発塩基触媒重合又は架橋反応のための硬化触媒としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱潜在性アミジン塩基と、塩基触媒又は求核触媒と重合可能な又は架橋可能な有機材料と、を含む硬化性組成物に関する。特に、本発明は硬化性組成物、とりわけ粉末コーティング組成物、及び硬化性接着剤組成物に関し、さらに熱潜在性アミジン塩基の、加熱誘発塩基触媒重合又は架橋反応のための硬化触媒としての使用に関する。

【0002】

塩基が熱によって放出された化合物は熱潜在性塩基 (thermolatent base) と呼ばれる。熱潜在性塩基は、熱によって放出された塩基がそこで機能するように設計された種々のシステムにおいて利用されている。かかるシステムの例として、熱現像性写真材料、感熱性記録材料、アニオン重合性接着剤、コーティングによる被膜形成、シール性材料、コーキング材などが挙げられる。

【0003】

熱が利用される種々の画像形成材料での使用のための典型的な熱潜在性塩基は、例えば、GB 998, 949 号 (トリクロロ酢酸塩)、US-B-6, 699, 651 号 (α -スルホニル酢酸塩) に記載されている、カルボン酸の塩及び有機塩基である。DE-A-3530252 号は、熱潜在性塩基として、プロトン化グアニジン、アミジン又はそれらの環状誘導体を含む塩を記載している。これらの塩システムの使用は、熱によるカルボン酸の脱カルボキシル化が有機塩基の放出をもたらす事実による。他の熱潜在性塩基として US-A-4, 088, 496 号に開示された 2-カルボキシカルボキサミド誘導体、EP-A-0120661 号に開示されたヒドロキサム酸カルバメート及び EP-A-0118078 号に開示されたアルドキシムカルバメートが挙げられる。

【0004】

WO 98/04531 号は、脱カルボキシル化によるイミダゾール誘導体を放出する硬化触媒として N-アルコキシカルボニルイミダゾールを含むエポキシ樹脂をベースとする硬化性混合物を開示している。US-A-4, 189, 543 号も、かかる化合物の、

10

20

30

40

50

ポリウレタンフォームを製造する際の使用を記載している。

【0005】

硬化触媒として熱潜在性塩基を含む硬化性組成物を予め配合することができる。硬化触媒を含む予め配合された組成物の保管中の望ましくない早期硬化を抑制するために、保管中の硬化性組成物では良好な安定性を示すが、さらに使用温度で加熱された時に活性な塩基に迅速に転換される熱潜在性塩基が継続的に要求されている。

【0006】

ここで、ある一定の低い塩基性の置換アミジンが、高温にさらされた時に、環状のアミジン及び有意に高い塩基性の又は求核性のアミジンを放出することが分かった。これらの環状アミジンは、多くの塩基触媒重合及び架橋反応を開始させるのに十分に塩基性又は求核性である。

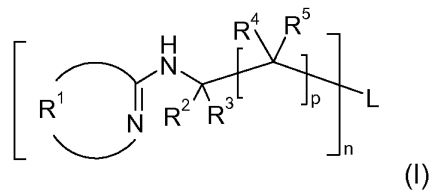
【0007】

従って、本発明は硬化性組成物であって、

(A) 塩基触媒又は求核触媒と重合可能又は架橋可能である有機材料及び

(B) 以下の式の化合物

【化1】



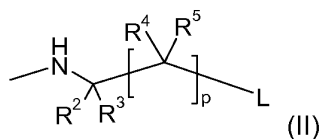
(式中、

R^1 は、これが結合される炭素及び窒素原子と一緒に、単環式又は多環式 $C_2 - C_{20}$ 環系を形成し、該環系は更に1つ以上のO、S及び／又はNのヘテロ原子を含有してよく及び／又は $C_1 - C_{18}$ アルキル；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキル；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル； $C_5 - C_{12}$ シクロアルケニル； $C_2 - C_{18}$ アルケニル； $C_2 - C_{18}$ アルキニル； $C_6 - C_{18}$ アリール；Gによって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；Gによって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_1 - C_{18}$ アルコキシ； $C_1 - C_{18}$ アルキルチオ；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキルチオ； $C_7 - C_{18}$ アラルキル；Gによって置換される $C_7 - C_{18}$ アラルキル；

ハロゲン；オキソ；OH；SH；CN； NH_2 ； NO_2 ；COOH； NHR^6 ； NR^7R^8 ； $CONH_2$ ； $CONR^9R^{10}$ ； COR^{11} ； $C(O)OR^{12}$ ； SO_2R^{13} ； SO_3R^{14} ； SO_2NHR^{15} ； $SO_2NR^{16}R^{17}$ によって置換されない又は置換されてよく；

又は前記環系は式

【化2】



の1つ以上の基によって置換され、

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係であり且つそれぞれH； $C_1 - C_{18}$ アルキル；Eによって置換される及び／又はDによって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキル； $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル；Eによって置換される $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール；Gによって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；Gによって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ；Eによ

10

20

30

40

50

って置換される及び／又はDによって中断される C_1-C_{18} アルコキシ； C_7-C_{18} アラルキル；Gによって置換される C_7-C_{18} アラルキル； NHR^{18} 、 $NR^{19}R^{20}$ 、 $COOH$ であるか；

又は R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、又は R^2 及び R^4 は、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で5～12員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は隣接する炭素原子に結合した2つの R^5 は、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で5～12員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

Dは $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{21}-$ ； $-SiR^{22}R^{23}-$ ； $-POR^{24}-$ ； $-CR^{25}=CR^{26}-$ ；又は $-C\equiv C-$ であり；

Eは OR^{27} ； SR^{28} ； SOR^{29} ； SO_2R^{30} ； $NR^{31}R^{32}$ ； COR^{33} ； $COOR^{34}$ ； $CONR^{35}R^{36}$ ； $PO(R^{37})_2$ ； $Si(R^{38})_3$ ； CN ；又はハロゲンであり；且つ

GはE又は C_1-C_{18} アルキルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} は互いに無関係に C_1-C_{18} アルキル； $-O-$ によって中断される C_1-C_{18} アルキル； C_6-C_{18} アリール； C_1-C_{18} アルキル又は C_1-C_{18} アルコキシによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラルキル；Gによ

って置換される C_7-C_{18} アラルキル； C_2-C_{18} ヘテロアリールであるか；
又は R^7 及び R^8 、 R^9 及び R^{10} 、 R^{16} 及び R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} 、 R^{31} 及び R^{32} 、又は R^{35} 及び R^{36} は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～7員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

Lはn原子価脱離基であり、

nは1、2、3又は4の整数であり；且つ

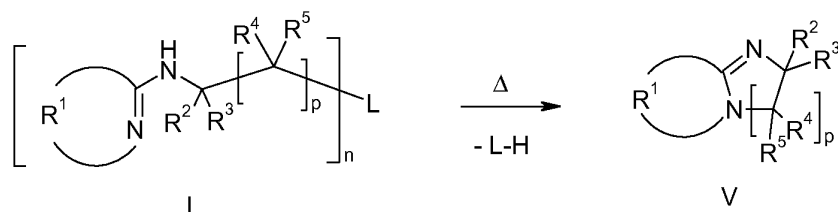
pは1、2、3又は4の整数である）

を含む、硬化性組成物に関する。

【0008】

式（I）の化合物は、室温で又はわずかに高い温度で本質的に不活性であり、本発明による組成物が加熱されるまで重合を促進させない。それらは高温で以下の反応スキームによって式（V）の化合物を放出する；

【化3】



【0009】

式（V）の化合物は、環状アミジンの構造を含有し、従って多くの塩基触媒重合又は架橋反応を開始させるのに十分に塩基性又は求核性である。これらの塩基が放出され且つそれらが活性である温度範囲は、置換パターンの選択によって広範囲で変化し得る。

【0010】

従って、式（I）の化合物は、特別の注意なしに極めて長い保存期間をもつ、塩基重合性オリゴマー又はモノマーによるいわゆるワンポット系を製造することができる。更に、かかる系は、使用直前の取扱量の削減及び良好なポットライフのための排気量の低下の観点から利点がある。この系は、悪影響を受けずに化合物をモノマー又はオリゴマー中に溶解させることができるので、ほとんど又は全く溶媒を用いずに配合され得る。これらの系は、多数の目的のために、特にコーティングのために、さらに特に粉末コーティングのた

めに利用され得る。

【0011】

高温で、熱潜在性塩基は、それらの放出された塩基の形で反応を触媒する。典型的には、触媒の活性に要求される反応温度は約50℃～約250℃であってよい。有利な温度範囲は、約80℃～約150℃、更に有利には約110℃～約130℃の範囲である。

【0012】

用語「熱潜在性塩基」は、「熱塩基前駆体」とも呼ばれ、加熱時に塩基性の又は求核性の化合物を放出する中性の又は弱塩基性の又は弱求核性の化合物を意味する。

【0013】

有利な実施態様において、本発明は、成分(B)として式(I)の化合物を含む硬化性組成物であって、その際、

nが1である場合、Lはハロゲン、OH、 OR^{40} 、 SR^{40} 、 $OCOR^{40}$ 、 $OCOR^{41}$ 、 $CONR^{42}R^{43}$ 、 $OCSNR^{42}R^{43}$ 、 OSO_2R^{40} 、 OSO_3R^{40} 、 $NR^{42}R^{43}$ 、 $S^+R^{42}R^{43}X^-$ 、 $N^+R^{42}R^{43}R^{44}X^-$ 、 $P^+R^{42}R^{43}R^{44}X^-$ 、 $NHCOR^{40}$ 、 $N(COR^{45})_2$ 、 $NHSO_2R^{40}$ 、 $NHSO_3R^{40}$ 、 SO_2R^{40} 、 $OP(NR^{42}R^{43})_2$ 、 $OPO(NR^{42}R^{43})_2$ 、 $OP(OR^{40})_2$ 、 $OPO(OR^{40})_2$ 、 $OPO(R^{46})(OR^{47})$ 、 $OSi(R^{40})_3$ であり；

ここで、

R^{40} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 及び R^{47} は、互いに無関係にH、 C_{1-18} アルキル又はEによって置換される及び／又はDによって中断される C_{1-18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、Eによって置換される及び／又はDによって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；Gによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラルキル；Gによって置換される C_7-C_{18} アラルキル； C_2-C_{18} ヘテロアリール；Gによって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールであるか；

又は R^{42} 及び R^{43} が、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で5～7員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

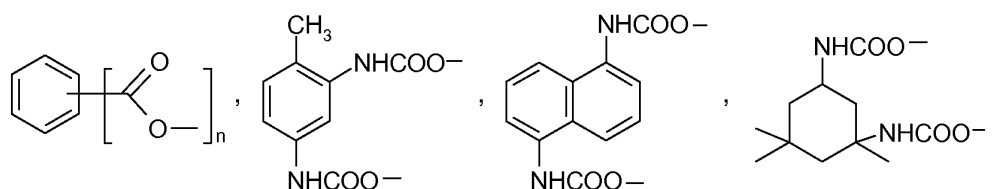
又は2つの R^{45} が、それらが結合される $-OC-N-CO-$ 基と一緒に、合計で5～7員環の複素環を完成する架橋基を形成し、；

R^{41} は C_{1-18} アルキル又はEによって置換される及び／又はDによって中断される C_{1-18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、Eによって置換される及び／又はDによって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；Gによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；Gによって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールであり；

X^- はハロゲン化物、水酸化物、 C_{1-18} アルキルスルホネート、 C_6-C_{18} アリールスルホネート、 $R^{48}COO^-$ 、 HSO_4^- 又は $1/2SO_4^{2-}$ であり、ここで、 R^{48} はH、 C_{1-18} アルキル又はEによって置換される及び／又はDによって中断される C_{1-18} アルキル； C_5-C_{12} シクロアルキル、Eによって置換される及び／又はDによって中断される C_5-C_{12} シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；Gによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；Gによって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリールであり；

nが2である場合、Lは $-OCO-O-$ 、

【化4】



10

20

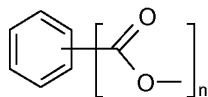
30

40

50

—OSO₂O—、—OCO—(CH₂)_q—COO—、—OSi(CH₃)₂O—、—OCONH(CH₂)_qであり、ここでqは0であるか又は1～10の整数である；又はnが3又は4である場合、Lは

【化5】



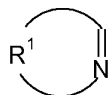
である、

硬化性組成物に関する。

【0014】

この定義では、請求項1に規定された通り、炭素及び窒素原子と一緒にR¹によって形成される環系は、

【化6】



に対応し、それが結合されるのは、単環式又は多環式C₂—C₂₀環系であり、該環系は、Nの他に、O、S及び／又はNのうち1つ以上のヘテロ原子を含有してよく及び／又は置換されない又は置換されてよい。

【0015】

該環系は、芳香族の又は非芳香族の複素環系であってよい。有利には、C₂—C₂₀環系は1～4個の縮合環化した環及びO、N及び／又はSから選択された5個以下のヘテロ原子を含む。更に有利には、C₂—C₂₀環系は1～3個の、例えば、1又は2個の、縮合環化した環及び1～3個の、例えば、1又は2個の、N及び／又はSから選択されたヘテロ原子を含む。

【0016】

アルキル基は、可能であれば、炭素原子の所定の範囲内で直鎖状又は分枝鎖状であってよい。例は、メチル、エチル、n-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、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、n-ヘキシル、1-メチルヘキシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、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、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、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、オクタデシルである。

【0017】

シクロアルキル基は、所定の範囲内で、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル及びジメチルシクロヘキシル、有利にはシクロヘキシルであってよい。シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基は、C₁—C₄アルキル及びハロゲンで1～3回置換され得るフェニルによって1回又は2回縮合され得る。

【0018】

シクロアルケニル基は、所定の範囲内で、例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、メチルシクロペンテニル、ジメチルシクロペンテニル及びメチルシクロヘキセニルであってよい。シクロアルケニルは、1つより多くの二重結合を含んでよく、それは共役又は非共役であってよく、例えば、1つの二重結合を含んでよい。

【0019】

アルケニル基は、可能であれば、炭素原子の所定の範囲内で直鎖状又は分枝鎖状であってよい。例はビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、n-ペンター-2,4-ジエニル、3-メチルブト-2-エニル、n-

10

20

30

40

50

オクトー２－エニル、 n －ドデカ－２－エニル、イソドデセニル、オレイル、 n －ドデカ－２－エニル又は n －オクタデカ－４－エニルである。用語アルケニルは、１つより多くの二重結合を有する残基も含み、それは共役又は非共役であってよく、例えば、１つの二重結合を含んでよい。

【００２０】

アルキニル基は、可能であれば、炭素原子の所定の範囲内で直鎖状又は分枝鎖状であってよい。例はエチニル、１－プロピン－３－イル、１－ブチン－４－イル、１－ペンチン－５－イル、２－メチル－３－ブチン－２－イル、１，４－ペンタジイン－３－イル、１，３－ペンタジイン－５－イル、１－ヘキシン－６－イル、シス－３－メチル－２－ペンテン－４－イン－１－イル、トランス－３－メチル－２－ペンテン－４－イン－１－イル、１，３－ヘキサジイン－５－イル、１－オクチン－８－イル、１－ノニン－９－イル又は１－デシン－１０－イルである。用語アルキニルはまた、１つより多くの三重結合を有する残基、及び三重結合と二重結合とを有する残基を含み、その全ては共役又は非共役であってよい。例えば、アルキニルは１つの三重結合を含む。

10

【００２１】

用語「アリール基」は、典型的には C_6-C_{18} アリール、例えば、フェニル、インデニル、アズレニル、ナフチル、ビフェニル又はテルフェニル、 as －インダセニル、 s －インダセニル、アセナフチレニル、フェナントリル、フルオランテニル、トリフェニレニル、クリセニル、ナフタセン、ピセニル、ペリレニル、ペンタフェニル、ヘキサセニル、ピレニル、又はアントラセニル、有利にはフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、９－フェナントリル、２－又は９－フルオレニル、３－又は４－ビフェニルである。

20

【００２２】

アルコキシ基は、炭素原子の所定の範囲内で直鎖状又は分枝鎖状のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、 n －プロポキシ、イソプロポキシ、 n －ブトキシ、 sec －ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ －ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又は $tert$ －アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ及びオクタデシルオキシであってよい。

【００２３】

用語「アルキルチオ基」は、エーテル結合の酸素原子が硫黄原子によって置換されることを除き、アルコキシ基と同じ基を意味する。

30

【００２４】

アラキル基は、炭素原子の所定の範囲内で、例えば、ベンジル、２－ベンジル－２－プロピル、 β －フェニル－エチル（フェネチル）、 α ， α －ジメチルベンジル、 ω －フェニル－ブチル、 ω ， ω －ジメチル－ ω －フェニル－ブチル、 ω －フェニル－ドデシルであってよく、その際、脂肪族及び芳香族の両方の炭化水素基は置換されない又は置換されてよい。有利な例は、ベンジル、フェネチル及び α ， α －ジメチルベンジルである。

【００２５】

用語「ヘテロアリール基」、特に C_2-C_{18} ヘテロアリールは環であり、その際、窒素、酸素又は硫黄は可能なヘテロ原子であり、典型的には、少なくとも６つの共役した π －電子を有する５～１８個の原子を有する不飽和の複素環基、例えば、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ジベンゾ[b，d]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、２ H －ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、２ H －クロメニル、キサントニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、１ H －ピロリジニル、イソインドリル、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、３ H －インドリル、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、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、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

40

50

バゾリル、4 a H-カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、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、イソオキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニルである。

【0026】

ハロゲンは、I、Br、Cl、F、特に、Br又はClを指す。

【0027】

R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、 R^2 及び R^4 又は2つの R^5 によって形成された5～12員環の例は、NR'、O及びSから選択された1つの追加のヘテロ原子を有するシクロアルカンであり、その際、R'は C_{1-8} アルキル又はフェニルであり、及び／又は前記環はEによって置換される及び／又はDによって中断されてよい。5～7員のシクロアルカンが有利である。

10

【0028】

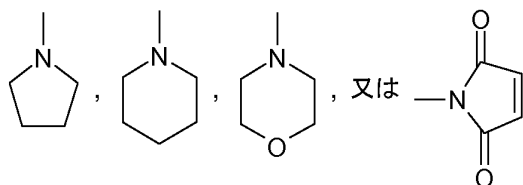
R^7 及び R^8 、 R^9 及び R^{10} 、 R^{16} 及び R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} 、 R^{31} 及び R^{32} 、 R^{35} 及び R^{36} 、又は R^{42} 及び R^{43} によって形成された5～7員環の例は、3～6個の炭素原子及び場合によりNR'、O及びSから選択される1つの追加のヘテロ原子を有するヘテロシクロアルカン又はヘテロシクロアルケンであり、その際、R'は C_{1-8} アルキル又はフェニルであり；前記5～7員環はEによって置換される及び／又はDによって中断されてよい。

【0029】

20

例は、

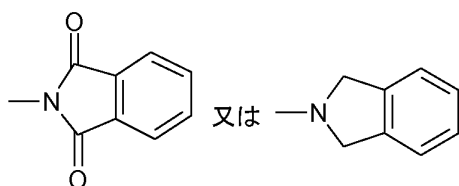
【化7】



であり、これは二環系の一部、例えば、

【化8】

30



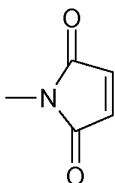
であってよい。

【0030】

2つの R^{45} によって形成された5～7員環の例は、3～6個の炭素原子を有するヘテロシクロアルカン又はヘテロシクロアルケン、例えば、

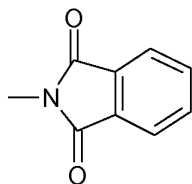
40

【化9】



であり、これは二環系、例えば、

【化 10】



の一部であってよい。

【0031】

R^4 及び R^5 に対する用語「それぞれ」は、 p が 2、3 又は 4 である場合、 R^4 及び R^5 が互いに無関係に異なる意味を有し得ることを意味する。

10

【0032】

上述の通り、前述の基は E によって置換される及び／又は、所望であれば、D によって中断されてよい。中断は当然ながら単結合によって互いに結合した少なくとも 2 つの炭素原子を含有する基の場合のみ可能である； C_6-C_{18} アリールは中断されていない；中断されたアリールアルキル又はアルキルアリールはアルキル部分に単位 D を含有する。1 つ以上の E によって置換される及び／又は 1 つ以上の単位 D によって中断される C_1-C_{18} アルキルは、例えば、 $(CH_2CH_2O)_s-R^x$ （式中、 s は 1～9 の範囲の数であり、 R^x は H 又は C_1-C_{10} アルキル又は C_2-C_{10} アルカノイル（例えば、 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$ ）、 $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$ （式中、 R^y は C_1-C_{18} アルキル、 C_5-C_{12} シクロアルキル、フェニル、 C_7-C_{15} フェニルアルキルであり、且つ $R^{y'}$ は R^y と同じ定義を包含するか又は H である））； C_1-C_8 アルキレン- $COO-R^z$ 、例えば、 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ （式中、 R^z は H、 C_1-C_{18} アルキル、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ であり、且つ R^x は上述の定義を包含する）； $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ ； $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ である。

20

【0033】

用語「G によって置換される」とは、1 つ以上の、特に 1～3 つの置換基 G が存在し得ることを意味する。

【0034】

用語「少なくとも」とは、1 つ以上、例えば、1 つ又は 2 つ又は 3 つ、有利には 1 つ又は 2 つを定義することを意図する。

30

【0035】

別の有利な実施態様において、硬化性組成物は、成分 (B) として式 (I) の化合物を含み、その際、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係に H； C_1-C_8 アルキル； C_5-C_8 シクロアルキル； C_6-C_{18} アリール；G によって置換される C_6-C_{18} アリール； C_2-C_{18} ヘテロアリール；G によって置換される C_2-C_{18} ヘテロアリール； C_1-C_4 アルコキシ； C_7-C_{10} アラルキル； NHR^6 、 NR^7R^8 であり、その際、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに無関係に C_1-C_4 アルキル； C_6-C_{12} アリール； C_1-C_4 アルキル又は C_1-C_4 アルコキシによって置換される C_6-C_{12} アリール； C_7-C_{10} アラルキルであるか；

40

又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、又は R^2 及び R^4 は、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は 2 つの R^5 は、隣接する炭素原子に結合し、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

【0036】

有利には、組成物は成分 (B) として式 (I) の化合物を含み、その際、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係に H 又は C_1-C_4 アルキルであり、且つ

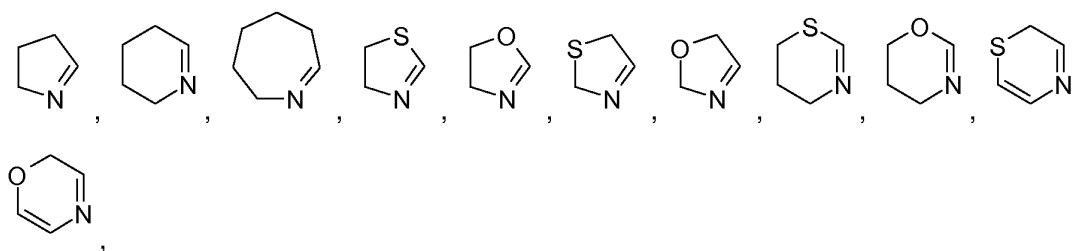
50

p は 1 又は 2 の整数である。

【0037】

別の有利な実施態様において、本発明は成分 (B) として式 (I) の化合物を含む組成物に関し、その際、 R^1 は単環式又は多環式 $C_2 - C_{20}$ 環系であり、該環系はイミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、ピラゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、キナゾリノン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、プリン、キサンチン、ヒポキサンチン、グアニン、アデニン、プテリジン、プテリン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、

【化 11】



からなる群から選択され、

前記環系は、 $C_1 - C_8$ アルキル； $C_5 - C_7$ シクロアルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール；G によって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；G によって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_8$ アルコキシ；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_8$ アルコキシ； $C_7 - C_{11}$ アラルキル；G によって置換される $C_7 - C_{11}$ アラルキル；

ハロゲン、OH、オキソ、CN、 NH_2 、 NHR^6 、 NR^7R^8 、 $CONH_2$ 、 $CONR^9R^{10}$ 、 COR^{11} 、 $C(O)OR^{12}$ によって置換されない又は置換され、

その際、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は互いに無関係に $C_1 - C_8$ アルキル； $-O-$ によって中断される $C_1 - C_8$ アルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_1 - C_8$ アルキル又は $C_1 - C_8$ アルコキシによって置換される $C_6 - C_{12}$ アリール； $C_7 - C_{11}$ アラルキル；G によって置換される $C_7 - C_{11}$ アラルキルであるか；

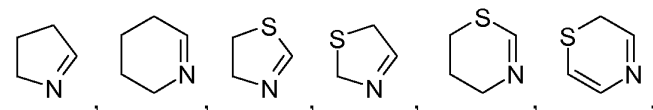
又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は前記環系は 1 つ以上のベンゼン環によって更に縮合環化する。

【0038】

成分 (B) として式 (I) の化合物を含む組成物であって、その際、 R^1 は、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、プリン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン及び 4, 4'-ビピリジン；

【化 12】



からなる群から選択される単環式又は多環式 $C_1 - C_{20}$ 環系であり、

前記環系は $C_1 - C_4$ アルキル；フェニル； $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ

又はハロゲンによって置換されるフェニル； $C_1 - C_4$ アルコキシ；ベンジル；フェネチル；ハロゲン、OH、 NH_2 、 NHR^6 、 NR^7R^8 、 $CONH_2$ 、 $CONR^9R^{10}$ 、 COR^{11} 、 $C(O)OR^{12}$ によって置換されない又は置換され、
 その際、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は互いに無関係に $C_1 - C_4$ アルキル；フェニル；ベンジル；フェネチルであるか；

又は R^7 及び R^8 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で 5 ～ 6 員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し；

又は前記環系は 1 つ以上のベンゼン環によって更に縮合環化する、
 組成物が更に有利である。

【0039】

10

別の有利な実施態様において、本発明は、成分 (B) として式 (I) の化合物を含む組成物であって、その際、 n は 1 であり且つ L はハロゲン、OH、 OR^{40} 、 SR^{40} 、 COR^{40} 、 $OCOOR^{41}$ 、 $CONR^{42}R^{43}$ 、 $OCSNR^{42}R^{43}$ 、 $NR^{42}R^{43}$ であり、

その際、 R^{40} 、 R^{42} 、 R^{43} は互いに無関係に H、 $C_1 - C_8$ アルキル；フェニル；又はベンジルである、
 組成物に関する。

【0040】

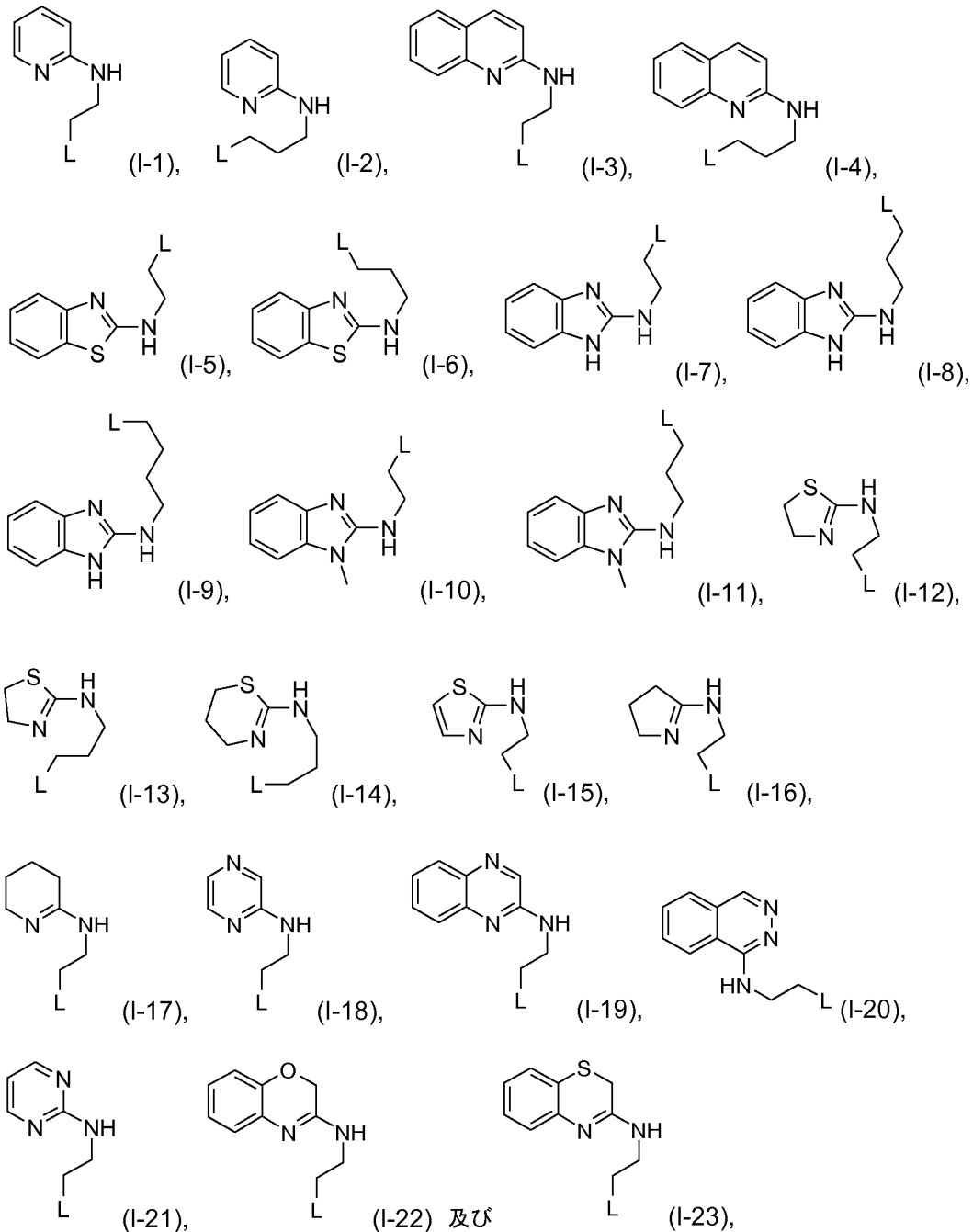
成分 (B) として式 (I) の化合物を含む組成物であって、その際、 n は 1 であり且つ L はハロゲン、OH、OMe、SMe、 NH_2 、NMe₂、OCOMe、OCOPh、OCOtBu、OCSNMe₂、OCONMe₂、OCONHMe、OCONHEt、OCONHPh、OCOOME、OCOOtBu、OCOOPh、OCOCH₂Ph である、
 組成物が特に有利である。

20

【0041】

特定の好適な熱潜在性塩基の例として

【化 1 3】

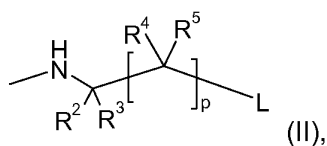


が挙げられ、その際、Lは上で定義された通りであり、有利にはハロゲン、OH、OMe、SMe、NH₂、NMe₂、OCOMe、OCOPh、OCOtBu、OCSNMe₂、OCONMe₂、OCONHMe、OCONHEt、OCONHPh、OCOOME、OCOOtBu、OCOOPh、OCOCH₂Phである。

【0042】

単環式又は多環式C₂ - C₂₀環系が式(I I)

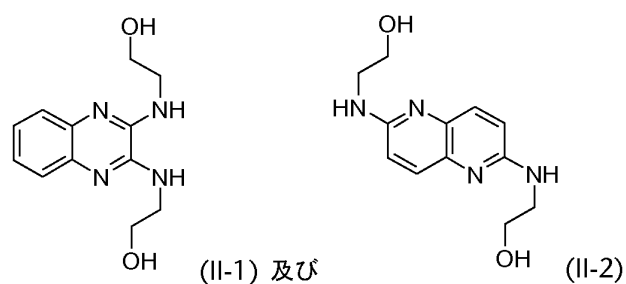
【化 1 4】



(式中、R²、R³、R⁴、R⁵、L及びpは上で定義された通りである)

の1つ以上の基によって置換される、熱潜在性塩基の例として、

【化15】



10

が挙げられる。

【0043】

弱熱潜在性塩基、式(I)の化合物の、放出又は活性化された塩基、式(V)の化合物への転換は、前述の反応スキームに従って、塩基度の増加によって達成される。一般的に、式(V)の化合物は、6～15のpKa値、有利には8～15のpKa値を有し、転換の間のpKaの変化は約2～8である。

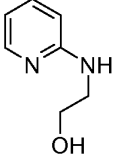
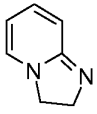
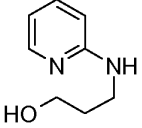
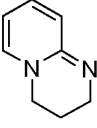
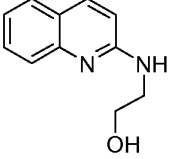
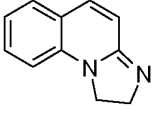
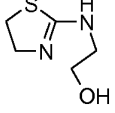
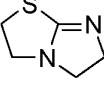
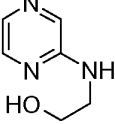
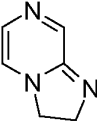
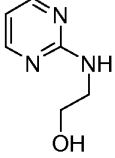
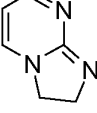
【0044】

例えば、塩基度の上昇は、表1に示す通り、Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solarisを使用して計算されたpKaデータを用いて実証してよい。

20

【表 1】

表1

熱潜在性塩基	放出された塩基
 $\text{pK}_a = 5.93 \pm 0.19$	 $\text{pK}_a = 12.5 \pm 0.50$
 $\text{pK}_a = 6.20 \pm 0.19$	 $\text{pK}_a = 10.44 \pm 0.20$
 $\text{pK}_a = 4.85 \pm 0.61$	 $\text{pK}_a = 10.91 \pm 0.20$
 $\text{pK}_a = 5.73 \pm 0.50$	 $\text{pK}_a = 10.78 \pm 0.20$
 $\text{pK}_a = 2.26 \pm 0.23$	 $\text{pK}_a = 9.30 \pm 0.50$
 $\text{pK}_a = 3.84 \pm 0.12$	 $\text{pK}_a = 10.10 \pm 0.50$

【0045】

成分（A）、即ち、塩基触媒又は求核触媒と重合可能又は架橋可能である有機材料は、一般的に単官能又は多官能のモノマー、オリゴマー又はポリマーの形であってよい。特に有利なオリゴマー／ポリマー系は、コーティング産業において慣例的なバインダー又はコーティング系である。

【0046】

従って、別の有利な実施態様において、本発明は、成分（A）が以下の系の1つである、硬化性組成物に関する：

a) アルコキシシラン又はアルコキシシロキサン側鎖を有するアクリレートコポリマー、例えば、US-A-4, 772, 672号又はUS-A-4, 444, 974号に記載されたポリマー；

- b) ヒドロキシル基含有ポリアクリレート、ポリエステル及び／又はポリエーテルと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系；
- c) 官能性ポリアクリレート及び／又はポリエステルとポリエポキシドとを含む2成分系、その際、ポリアクリレート及び／又はポリエステルはカルボキシル又は無水物基を含有する；
- d) フッ素変性又はケイ素変性ヒドロキシル基含有ポリアクリレート、ポリエステル及び／又はポリエーテルと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系；
- e) (ポリ) ケチミンと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系；
- f) (ポリ) ケチミンと不飽和アクリレート樹脂又はアセトアセテート樹脂又はメチル α -アクリルアミドメチルグリコレートとを含む2成分系；
- h) (ポリ) オキサゾリジンと無水物基を含有するポリアクリレート、又は不飽和アクリレート樹脂又はポリイソシアネートとを含む2成分系；
- i) エポキシ含有ポリアクリレートとカルボキシル基含有ポリアクリレート又はジカルボン酸、例えば、ドデカン二酸とを含む2成分系；
- l) アリルグリシジルエーテルをベースとしたポリマー；
- m) (ポリ) アルコールと(ポリ) イソシアネートとを含む2成分系；
- n) α , β -エチレン性不飽和カルボニル化合物と活性化した CH_2 基を含有するポリマーとを含む2成分系、その際、活性化した CH_2 基は、例えば、(ポリ) マロネート基について E P-B-0 1 6 1 6 9 7 号に記載された通り、主鎖に又は側鎖に又はその両方のいずれかに存在することが可能である。活性化した CH_2 基を有する他の化合物は(ポリ) アセトアセテート及び(ポリ) シアノアセテートである。

10

20

【0047】

これらの塩基触媒性バインダーの中では以下のものが特に有利である：

- b) ヒドロキシル基含有ポリアクリレート、ポリエステル及び／又はポリエーテルと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとを含む2成分系；
- c) 官能性ポリアクリレート及び／又はポリエステルとポリエポキシドとを含む2成分系、その際、ポリアクリレート及び／又はポリエステルはカルボキシル又は無水物基を含有する；
- i) エポキシ含有ポリアクリレートとカルボキシル基含有ポリアクリレート又はジカルボン酸、例えば、ドデカン二酸とを含む2成分系；
- m) (ポリ) アルコールと(ポリ) イソシアネートとを含む2成分系；及び
- n) α , β -エチレン性不飽和カルボニル化合物と活性化した CH_2 基を含有するポリマーとを含む2成分系、その際、活性化した CH_2 基は、例えば、(ポリ) マロネート基について E P-B-0 1 6 1 6 9 7 号に記載された通り、主鎖に又は側鎖に又はその両方のいずれかに存在することが可能である。活性化した CH_2 基を有する他の化合物は(ポリ) アセトアセテート及び(ポリ) シアノアセテートである。

30

【0048】

α , β -エチレン性不飽和カルボニル化合物及び(ポリ) マロネートを含む2成分系及びその製法は E P-B-0 1 6 1 6 9 7 号に記載されている。マロネート基はここで主鎖又は側鎖のいずれかでポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、ポリアミド又はポリビニルポリマーに結合することができる。使用される α , β -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二重結合であってよい。例はアクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドである。エステル基において追加のヒドロキシル基が存在することも可能である。ジエステル及びトリエステルも可能である。

40

【0049】

典型例はヘキサンジオールジアクリレート又はトリメチロールプロパントリアクリレートである。アクリル酸の代わりに、他の酸及びそれらのエステル又はアミド、例えば、クロトン酸又はケイ皮酸を使用することも可能である。

【0050】

50

ベース触媒の下で、系の成分が互いに反応して架橋したコーティング系を形成し、これは多くの用途に好適である。これは、その良好な固有の耐候性のために、例えば、外装用途に好適であり、並びに要求される場合、UV吸収剤及び他の光安定剤によって追加的に安定化することができる。

【0051】

上述の系の混合物も可能である。

【0052】

新規組成物中の成分(A)として好適な他の系はエポキシ系である。エポキシ樹脂は、成分(A)としてエポキシ樹脂を含む新規な硬化性混合物の製造に好適であり、エポキシ樹脂技術において慣用のものであり、かかるエポキシ樹脂の例は以下のものである：

10

【0053】

I) 分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得られる、ポリグリシジル及びポリ(β-メチルグリシジル)エステル。反応は、塩基の存在下で適切に実施される。分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物として脂肪族ポリカルボン酸を使用することが可能である。かかる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、アゼライン酸又は二量化又は三量化リノール酸である。しかしながら、シクロ-脂肪族ポリカルボン酸、例えば、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-ヒドロフタル酸又は4-メチルヘキサヒドロフタル酸を使用することも可能である。更に、芳香族ポリカルボン酸、例えば、

20

【0054】

II) アルカリ性条件下で又は後にアリカリ処理を用いる酸触媒の存在下で、少なくとも2つの遊離のアルコール性ヒドロキシル基及び／又はフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物と、エピクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得られる、ポリグリシジル又はポリ(β-メチルグリシジル)エーテル。

【0055】

この種のグリシジルエーテルは、例えば、非環式アルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1, 2-ジオール又はポリ(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、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール、及びポリエピクロロヒドリンから誘導される。それらは、例えば、脂環式アルコール、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)メタン又は2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンに由来するか、又は芳香族核、例えば、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン又はp, p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンを有する。グリシジルエーテルはまた、単核のフェノール、例えば、レソルシノール又はヒドロキノンから誘導されるか、又は多核のフェノール、例えば、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)プロパンをベースとしてよく、またノボラック(アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラル又はフルフラルデヒドと、フェノール、例えば、フェノールとの、又は核が塩素原子又はC₁-C₉アルキル基(例は4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、又は4-tert-ブチルフェノールである)によって置換されるフェノールとの縮合、又はビスフェノール(上で定義された種のもの)との縮合によって得られる)から得られる。

30

40

【0056】

50

I I I) アミノ窒素原子に結合した少なくとも2つの活性水素を含有するアミンとのエピクロロヒドリンの反応生成物の脱塩酸によって得られる、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-キシレンジアミン又はビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。

【0057】

ポリ(N-グリシジル)化合物として、トリグリシジルイソシアヌレート、シクロアルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体、例えば、エチレン尿素又は1, 3-プロピレン尿素、及びヒダントインのジグリシジル誘導体、例えば、5, 5-ジメチルヒダントインも挙げられる。

【0058】

I V) ポリ(S-グリシジル)化合物、例えば、ジチオール、例えば、エタン-1, 2-ジチオール又はビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルから誘導されたジ-S-グリシジル誘導体。

【0059】

V) 脂環式エポキシ樹脂、例えば、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)エタン又は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ノカルボキシレート。

【0060】

しかしながら、1, 2-エポキシド基が異なるヘテロ原子及び／又は官能性基に結合されるエポキシ樹脂を使用することも可能である；これらの化合物として、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-グリシジルオキシプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントイン又は2-グリシジルオキシ-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)プロパンが挙げられる。

【0061】

エポキシ樹脂の混合物は成分(A)として使用してもよい。

【0062】

従って、別の有利な実施態様において、本発明は、成分(A)がエポキシ樹脂又は異なるエポキシ樹脂の混合物である、組成物に関する。

【0063】

典型的には、熱潜在性塩基は、成分(A)の質量を基準として、0.01~15質量%、有利には0.1~10質量%、更に有利には0.1~2質量%の量で、本発明による硬化性組成物において使用してよい。

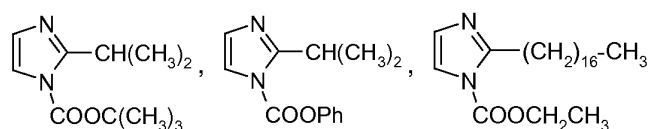
【0064】

成分(B)、即ち、熱潜在性塩基は、単独で、又は2種以上のそれらの組み合わせとして使用してよい。更に、それらは公知の熱潜在性塩基と一緒に組み合わせとして使用してよい。公知の熱潜在性塩基の例は、先行技術に記述された文献に記載されている。

【0065】

熱潜在性塩基の好適な例は、WO 98/04531号に記載された通り、N-アルコキシカルボニルイミダゾール、例えば、

【化16】



又はUS-A-5, 623, 023号に記載されたイミダゾール誘導体である。

【0066】

更に、光潜在性塩基を本発明の硬化性組成物に添加してよい。光潜在性塩基の例は、キ

10

20

30

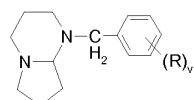
40

50

ヤップされたアミン化合物、例えば、以下の種類の化合物である：*o*-ニトロベンジルオキシカルボニルアミン、3, 5-ジメトキシ- α , α -ジメチルベンジルオキシカルボニルアミン、アニリドのベンゾインカルバメート誘導体、光潜在性グアニジン、一般的に光潜在性の第4級アミン、例えば、ケトカルボン酸のアンモニウム塩、又は他のカルボキシレート、ベンズヒドリルアンモニウム塩、N-(ベンゾフェノニルメチル)-トリ-N-アルキルアンモニウムトリフェニルアルキルボレート、金属錯体ベースの光潜在性塩基、例えば、コバルトアミン錯体、タングステン及びクロムピリジニウムペンタカルボニル錯体、金属ベースのアニオン生成光重合開始剤、例えば、クロム及びコバルト錯体「レイネック (Reinecke)」塩又は金属ポルフィリン。それらの例は、J.V. Crivello, K. Dietliker "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", Vol. III of "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", 第2版、J. Wiley and Sons/SITA Technology (London), 1998又はWO 98/32756号、WO 98/38195号、WO 98/41524号及びWO 00/10964号に開示されている。

【0067】

本発明による組成物のための光潜在性塩基触媒として、WO 97/31033号に記載された塩基も好適である。それらは特に第2級のアミン、グアニジン又はアミジンをベースとする潜在性塩基である。光潜在性塩基供与体として、EP-A-0898202号に記載された α -アミノケトン化合物、例えば、(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又は(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタンも好適である。更に興味深い光潜在性塩基化合物は、以下の構造



、例えば、WO 03/33500号に開示されたものである。

【0068】

光潜在性塩基は、一般に、成分(A)の質量を基準として、0~10質量%、有利には0.01~10質量%及び更に有利には0.01~2質量%の量で存在してよい。

【0069】

場合により、熱潜在性塩基は、成分(C)と呼ばれる、更なる硬化触媒、例えば、別の塩基と組み合わせて使用してよい。好適な例は、芳香族アミン、例えば、イミダゾール又は置換イミダゾール、例えば、2-メチルイミダゾール、又はピリジン、脂肪族アミン、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、モルホリン、ピペラジン又はピペリジン、又はアミジン、例えば、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン(DBU)又は1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、又はそれらの混合物である。

【0070】

追加の硬化触媒は、成分(A)の質量を基準として、0~1質量%、有利には0.5~1質量%の量で、本発明の硬化性組成物中に存在し得る。

【0071】

一般に、更なる添加剤、即ち成分(D)としての、本発明の硬化触媒として、顔料、染料、充填剤、ワックス、均展剤、脱気剤、電荷制御剤、蛍光増白剤、定着剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、レオロジー及びチキソトロップ剤又は光重合開始剤の群の1種又は複数種の化合物を挙げてよい。該組成物として、腐食防止剤、例えば、耐食顔料、例えば、リン酸塩又はホウ酸塩含有顔料又は金属酸化物顔料、又は他の有機又は無機腐食防止剤、例えば、ニトロイソフタル酸の塩、リン酸エステル、工業等級のアミン又は置換ベンゾトリアゾールをも挙げてよい。追加の添加剤は、通常、成分(A)の質量を基準として、0~20質量%、有利には0.1~15質量%の量で、添加してよい。

【0072】

従って、有利な実施態様において、本発明は更に、
(C) 成分 (B) 以外の硬化触媒及び
(D) 少なくとも 1 種の添加剤
を含む硬化性組成物に関する。

【0073】

更に有利な実施態様において、本発明は更に、
(C) 成分 (B) 以外の硬化触媒及び
(D) 顔料、染料、充填剤、ワックス、安定剤、均展剤、レオロジー及びチキソトロピー
剤、脱気剤、電荷制御剤、蛍光増白剤、定着剤、防炎加工剤及び可塑剤からなる群から選
択される少なくとも 1 種の添加剤
を含む硬化性組成物に関する。

10

【0074】

追加の添加剤の例を以下に示す。

【0075】

1. 酸化防止剤

1. 1. アルキル化モノフェノール、例えば 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、ノニルフェノール（側鎖内で直鎖状又は分枝鎖状である）、例えば、2, 6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデカ-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデカ-1'-イル)フェノール、及びそれらの混合物。

20

【0076】

1. 2. アルキルチオメチルフェノール、例えば、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジードデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

30

【0077】

1. 3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペート。

40

【0078】

1. 4. トコフェロール、例えば、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、及びそれらの混合物（ビタミン E）。

【0079】

1. 5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-sec-アミルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-

50

ヒドロキシフェニル)ージスルフィド。

【0080】

1. 6. アルキリデンビスフェノール、例えば、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α-メチルシクロヘキシル)ーフェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(α-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(α, α-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレンジグリコールビス[3, 3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ージシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン。

【0081】

1. 7. O-、N-、及びS-ベンジル化合物、例えば、3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

【0082】

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば、ジオクタデシル-2, 2-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル)マロネート、ジ-オクタデシル-2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)マロネート、ジ-ドデシルメルカプトエチル-2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]-2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート。

【0083】

1. 9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3, 5, 6-テトラ-メチルベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェノール。

【0084】

1. 10. トリアジン化合物、例えば、2, 4-ビス(オクチルメルカプト)-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 2, 3-トリアジン、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

10

【0085】

1. 11. ベンジルホスホネート、例えば、ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエステルのカルシウム塩。

20

【0086】

1. 12. アシルアミノフェノール、例えば、4-ヒドロキシラウルアニリド (hydroxylauranilide)、4-ヒドロキシステアルアニリド、オクチルN-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) カルバメート。

【0087】

1. 13. β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2] オクタンとのエステル。

30

【0088】

1. 14. β -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス-(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2] オクタン; 3, 9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンとのエステル。

40

【0089】

1. 15. β -(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸

50

と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2. 2. 2〕オクタンとのエステル。

【0090】

1. 16. 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2. 2. 2〕オクタンとのエステル。

【0091】

1. 17. β -（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のアミド、例えば、N, N'-ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）ヘキサメチレンジアミド、N, N'-ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）トリメチレンジアミド、N, N'-ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）ヒドラジド、N, N'-ビス〔2-（3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオニルオキシ）エチル〕オキサミド（Naugard（登録商標）XL-1、供給元Uniroyal）。

【0092】

1. 18. アスコルビン酸（ビタミンC）

【0093】

1. 19. アミン系酸化防止剤、例えば、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス（1, 4-ジメチルペンチル）-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス（1-エチル-3-メチルペンチル）-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス（1-メチルヘプチル）-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス（2-ナフチル）-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-（1, 3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-（1-メチルヘプチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、4-（p-トルエンスルファモイル）ジフェニルアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-（4-tert-オクチルフェニル）-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えば、p, p'-ジ-tert-オクチルジフェニルアミン、4-n-ブチルアミノフェノール、4-ブチルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタデカノイルアミノフェノール、ビス（4-メトキシフェニル）アミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1,

10

20

30

40

50

2-ビス〔(2-メチルフェニル)アミノ〕エタン、1, 2-ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o-トリル)ピグアニド、ビス〔4-(1', 3'-ジメチルブチル)フェニル〕アミン、tert-オクチル化N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノアルキル化及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化及びジアルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化及びジアルキル化tert-ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-4H-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノアルキル化及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルフェノチアジンの混合物、モノアルキル化及びジアルキル化tert-オクチル-フェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 4-ジアミノブト-2-エン、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリド-4-イル-ヘキサメチレン)ジアミン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリド-4-イル)セバケート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オール。

10

【0094】

2. 紫外線吸収剤及び光安定剤

2. 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'-オクチルオキシフェニル)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-(α , α -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)-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)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、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、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]-2H-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； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2-$ 、ここでR=3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニル、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(α , α -ジメチルベンジル)-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-[2'-ヒドロキシ-3'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-5'-(α , α -ジメチル

20

30

40

50

ベンジル)ーフェニル]ベンゾトリアゾール。

【0095】

2. 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-オクチルオキシ、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'-トリヒドロキシ及び2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体。

【0096】

2. 3. 置換及び非置換の安息香酸のエステル、例えば、4-tert-ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレソルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レソルシノール、ベンゾイルレソルシノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート。

10

【0097】

2. 4. アクリレート、例えば、エチル α -シアノー β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル α -シアノー β , β -ジフェニルアクリレート、メチル α -カルボメトキシシンナメート、メチル α -シアノー β -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル α -シアノー β -メチル-p-メトキシシンナメート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシシンナメート及びN-(β -カルボメトキシ β -シアノビニル)-2-メチルインドリン。

20

【0098】

2. 5. ニッケル化合物、例えば、2, 2'-チオービス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチル-ブチル)フェノール]のニッケル錯体、例えば、n-ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN-シクロヘキシルジエタノールアミンなどの追加の配位子を有する又は有していない、1:1又は1:2錯体、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えば、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステルのニッケル塩、ケトキシムの、例えば、2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル-ウンデシルケトキシムのニッケル錯体、追加の配位子を有する又は有していない、1-フェニル-4-ラウロイル-5-ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

30

【0099】

2. 6. 立体障害アミン、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-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-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-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-(2-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とコハク酸との縮合物、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と4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジ-クロロ-1, 3, 5-トリアジンとの直鎖状又は環状縮合物、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-テトラカルボキシレート、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-トリアザスピロ[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

40

50

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と4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの直鎖状又は環状縮合物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合物、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-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合物、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、4-ヘキサデシルオキシ-と4-ステアシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの混合物、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と4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン並びに4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの縮合物(CAS登録番号[136504-96-6]); 1, 6-ヘキサンジアミンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、並びにN, N'-ジブチルアミンと4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの縮合物(CAS登録番号[192268-64-7]); N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサー-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4, 5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサー-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4, 5]デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N, N'-ビス-ホルミル-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、4-メトキシ-メチレンマロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オキシ-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物- α -オレフィンコポリマーと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジン又は1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジンとの反応生成物。

【0100】

2. 7. オキサミド、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-ブトキシオキサニリド(butoxanilide)、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブトキシオキサニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキシオキサニリド(ethoxanilide)、及びその2-エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-tert-ブトキシオキサニリドとの混合物、o-及びp-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物、並びにo-及びp-エトキシ-二置換オキサニリドの混合物。

【0101】

2. 8. 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(

10

20

30

40

50

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-プロポキシ)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)-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)-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。

10

20

【0102】

3. 金属不活性化剤、例えば、N,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラール-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N,N'-ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

30

【0103】

4. ホスフィット及びホスホナイト、例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスフィット、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ィット、ビス(2,4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、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ィット、ジイソデシルオキシペンタエリトリトールジホスフィット、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ィット、ビス(2,4,6-トリス(tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、トリステアリルソルビトールトリホスフィット、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-12H-ジベンズ[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)メチルホスフィット、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィット、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、2,2',2''-ニトリロー[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル)-2,2

40

50

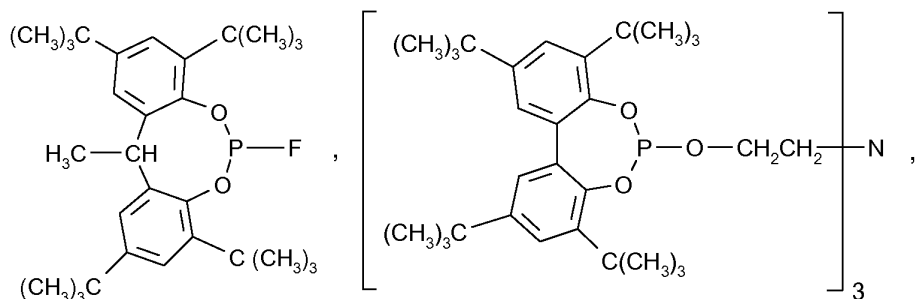
ージイル)ホスフィット]、2-エチルヘキシル(3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスフィット、5-ブチル-5-エチル-2-(2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)-1, 3, 2-ジオキサホスフィラン。

【0104】

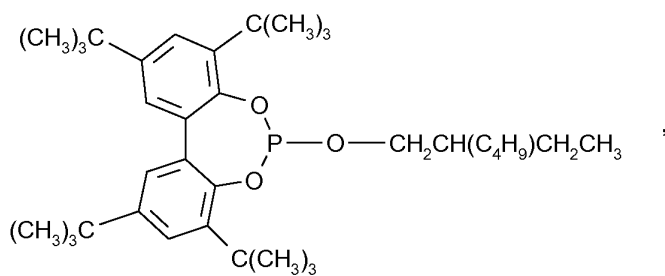
以下のホスフィットが特に有利である：

トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット(lrgafos(登録商標)168、Ciba-Geigy)、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

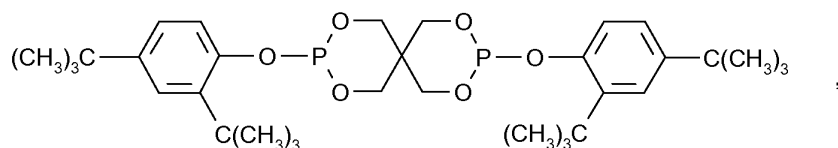
【化18】



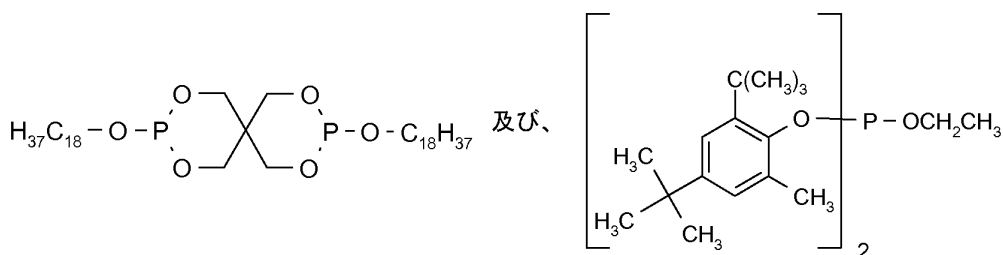
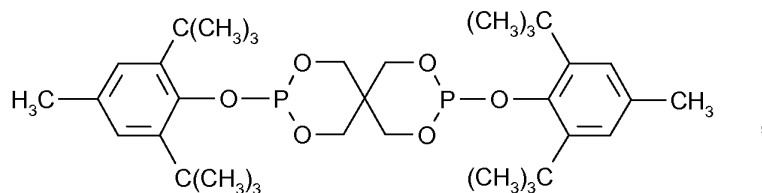
10



20



30



40

【0105】

5. ヒドロキシルアミン、例えば、N, N-ジベンジルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクチルヒドロキシルアミン、N, N-ジラウリルヒドロキシルアミン、N, N-ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒ

50

ドロキシルアミン、水素化タローアミンから誘導されるN，N－ジアルキルヒドロキシルアミン。

【0106】

6．ニトロソ、例えば、N－ベンジル－アルファーフェニルニトロソ、N－エチル－アルファーメチルニトロソ、N－オクチル－アルファーヘプチルニトロソ、N－ラウリル－アルファーウンデシルニトロソ、N－テトラデシル－アルファートリデシルニトロソ、N－ヘキサデシル－アルファーペンタデシルニトロソ、N－オクタデシル－アルファーヘプタデシルニトロソ、N－ヘキサデシル－アルファーヘプタデシルニトロソ、N－オクタデシル－アルファーペンタデシルニトロソ、N－ヘプタデシル－アルファーヘプターデシルニトロソ、N－オクタデシル－アルファーヘキサデシルニトロソ、水素化タローアミンから誘導されるN，N－ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されるニトロソ。

10

【0107】

7．チオ相乗剤、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

【0108】

8．過氧化物除去剤、例えば、β－チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルのエステル、メルカプトベンズイミダゾール又は2－メルカプト－ベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリールテトラキス（β－ドデシルメルカプト）プロピオネート。

20

【0109】

9．ポリアミド安定剤、例えば、銅塩とヨウ化物及び／又はリン化合物との組み合わせ、及び二価のマンガン塩。

【0110】

10．塩基性補助安定剤、例えば、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、ウレア誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム及びパルミチン酸カリウム、ピロカテコール酸アンチモン又はピロカテコール酸亜鉛。

30

【0111】

11．成核剤、例えば、無機物質、例えば、滑石、金属酸化物、例えば、二酸化チタン又は酸化マグネシウム、有利にはアルカリ土類金属の燐酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；有機化合物、例えば、モノカルボン酸又はポリカルボン酸並びにそれらの塩、例えば、4－tert－ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；ポリマー化合物、例えば、イオン性コポリマー（イオノマー）。特に、1，3：2，4－ビス（3'，4'－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、1，3：2，4－ジ（パラメチルベンジリデン）ソルビトール、及び1，3：2，4－ジ（ベンジリデン）ソルビトールが有利である。

【0112】

12．充填剤及び強化剤、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、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然物の粉末又は繊維、合成繊維。

40

【0113】

13．他の添加物、例えば、可塑剤、潤滑剤、均展剤、乳化剤、顔料、流動添加剤及びチキソトロップ剤、流れ調整剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤及び膨張剤。

【0114】

14．ベンゾフラノン及びインドリノン、例えば、米国特許第4，325，863号；米国特許第4，338，244号；米国特許第5，175，312号；米国特許第5，216，052号；米国特許第5，252，643号；DE－A－4316611号；DE

50

ーA-4316622号; DE-A-4316876号; EP-A-0589839号又はEP-A-0591102号に開示されているもの、あるいは3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]-ベンゾフラン-2-オン、3, 3'-ビス[5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3, 5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3, 4-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(2, 3-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-tert-ブチルベンゾフラン-2-オン。

10

【0115】

上述の塩基重合性又は架橋性バインダーに加えて、成分(A)、該組成物は、他のバインダーも同様に含んでよい。例えば、更なるオレフィン性不飽和化合物を使用することが可能である。不飽和化合物は1つ以上のオレフィン性二重結合を含んでよい。それらは低分子量(モノマー)又は高分子量(オリゴマー)のものであってよい。二重結合を有するモノマーの例は、アルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレート、例えば、メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル又は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又はエチルメタクリレートである。シリコンアクリレートも興味深い。更なる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルエーテル、例えば、イソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキル-及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルクロリド又はビニリデンクロリドである。

20

【0116】

複数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又はビスフェノール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又はペンタエリトリールテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、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又はトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレートである。

30

【0117】

高分子量の多不飽和化合物(オリゴマー)の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリエステル又はビニルエーテル基又はエポキシ基を含有するポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、主としてマレイン酸、フタル酸及び1種又は複数種のジオールから製造され且つ約500~3000の分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。更に、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、さらにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレイン酸末端オリゴマーを使用することも可能である。特に、WO90/01512号に記載された、ビニルエーテルを有するオリゴマー及びポリマーの組み合わせが非常に好適である。ビニルエーテル及びマレイン酸官能化モノマーのコポリマーも好適である。この種の不飽和オリゴマーもプレポリマーと呼ばれてよい。

40

【0118】

特に好適な例は、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオール又はポリエポキシドとのエステル、及び主鎖又は側鎖中にエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば、不飽和ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン並びにそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソプレン及びイソプレンコポリマー、側鎖中に(メタ)アクリル基を有するポリマー及びコポリマー、並びに1種又は複数種のか

50

かるポリマーの混合物である。

【0119】

更に、かかるラジカル的な硬化性モノマー、オリゴマー／ポリマーが使用される場合、更なる光重合開始剤又はラジカルに解離する熱ラジカル開始剤を添加することが適切である。かかる光重合開始剤は公知であり且つ工業的に製造される。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、 α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、ジアルコキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシー又は α -アミノアセトフェノン、4-アロイル-1, 3-ジオキソラン、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール、モノアシルホスフィンオキシド、ビスシルホスフィンオキシド、フェロセニウム化合物又はチタノセンである。

10

【0120】

例はE P-A-284561号に規定されている。硬化／架橋が異なる機構によって行われるこの種のポリマー系もハイブリッド系と呼ばれる。

【0121】

非反応性のバインダーを新規な組成物に添加することも可能であり、これはアニオン重合可能な又は架橋可能な有機材料、成分(A)が液体物質又は粘性物質である場合に特に適切である。非反応性バインダーの量は、成分(A)の質量を基準として、例えば、5～95質量%、有利には10～90質量%、特に、40～90質量%であってよい。非反応性バインダーの選択は、使用の分野に応じて並びにこの使用に要求される特性、例えば、水性及び有機溶媒系での開発の可能性、物質への接着性及び酸素への感受性に応じてなされる。

20

【0122】

好適なバインダーの例は、約5000～2,000,000、有利には10,000～1,000,000の分子量を有するポリマーである。例は、ホモポリマー及びコポリマーのアクリレート及びメタクリレート、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)；セルロースエステル及びエーテル、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、例えば、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；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及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)、ポリマー、例えば、ポリカプロラクタム及びポリ(ヘキサメチレンアジプアミド)並びにポリエステル、例えば、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)及びポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)である。

30

【0123】

本発明による硬化性組成物は、当該技術分野で公知の方法によって製造される。成分(B)、即ち、式(I)によって表される熱潜在性塩基、及び任意の更なる添加剤が、成分(A)、即ち、アニオン重合可能な又は架橋可能な有機材料、及び任意の追加のバインダーに個別に添加されるか又は互いに混合されてよい。

40

【0124】

成分(B)及び任意の更なる添加剤の、成分(A)及び任意のバインダー中への組み込みは、公知の方法、例えば、粉末の形態での乾式混合によって又は溶液又は懸濁液の形態での湿式混合によって実施される。好適な溶媒は、例えば、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン又はエチルアセテートである。通常の混合装置は、例えば、攪はん機、混練機、ローラーであり、又は固体の場合、乾燥ミキサーである。

【0125】

新規な硬化性組成物は、種々の目的のために、有利にはコーティング組成物として、使用してよい。新規な硬化性組成物は、例えば、全種類の物質(例は木材、織物、紙、セラ

50

ミック、ガラス、プラスチック、例えば、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、ポリオレフィン又はセルロースアセテート、さらに金属、例えば、Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCo及びGaAs、Si又はSiO₂である)のためのコーティング材料として好適である。

【0126】

当該コーティング組成物は、特に補修塗装の場合の、金属の最終コーティング及び自動車のソリッドシェード仕上(solid shade finishes)の両方に、並びに種々のコイルコーティング用途に特に好適である。本発明によるコーティング組成物は、有利には、2つの方法、一度塗り法(single-coat method)又は二度塗り法(two-coat method)のいずれかによる、従来の方式で適用される。後者の方法において、顔料含有ベースコートが最初に塗布され、次いでその上にクリアラッカーのコートが被覆される。

10

【0127】

水溶性、水混和性又は水分散性コーティングが所望される場合、樹脂に存在する酸基のアンモニウム塩が形成される。

【0128】

熱潜在性塩基、成分(B)は、有機溶媒又は水がコーティング組成物中に存在しない場合、特に有用である。これは典型的には粉末コーティングの場合である。

【0129】

粉末コーティングは公知の技術であり、例えば、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 18"、第438~444頁(1991年)に記載されている。粉末コーティング法において、粉末は一般的に空気の供給によって流動され、帯電され、そして接地された、有利には金属基材に適用される。その後この基材は加熱され、この間に付着粉末が溶融し、合体し且つ金属表面上で凝集性のフィルムを形成する。粉末コーティングは溶媒を全く必要としないので、この技術は特に環境にやさしい。

20

【0130】

粉末が被覆されるべき加工物と接触される方式は、種々の適用技術、例えば、コロナ又は摩擦電気ピストルによる静電粉末噴霧、静電流動床焼結又は磁性ブラシ技術を用いることによって特徴付けられる。

【0131】

新規な硬化性組成物は、感圧接着剤などの接着剤として、電気又は電子構成部品のコーティング又は封入のための積層用樹脂として、又は光ファイバーのためのコーティングとしても使用してよい。

30

【0132】

液体組成物、溶液又は懸濁液としての本発明の硬化性組成物を基材に適用することも可能である。溶媒及び濃度の選択は、主に組成物の種類及びコーティングプロセスに依存する。溶媒は不活性でなければならない：換言すれば、溶媒は成分との化学反応を受けず且つ乾燥プロセスにおいて、コーティング操作後に再び除去可能でなければならない。好適な溶媒の例は、ケトン、エーテル及びエステル、例えば、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-ブチルアセテート及びエチル3-エトキシプロピオネートである。

40

【0133】

公知のコーティングプロセスを用いる際、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、はけ塗りによって、噴霧、特に静電噴霧及びリバースロールコーティングによって、及び電気泳動塗装によって均一に基材に塗布される。

【0134】

塗布される量(層厚さ)及び基材の性質(層支持体)は、所望の適用分野の目的による

50

。層厚さの範囲は一般的に約 0.1 μm から 100 μm を上回る値を含む。

【0135】

コーティングを形成するための本発明の硬化性組成物の硬化などは、コーティング技術において通常利用される方式で行われる。熱硬化は一般的に 60℃～250℃の間、有利には 80℃～150℃の間の温度で組成物を加熱することを意味する。熱硬化性粉末コーティングの場合、有利な温度範囲は 120℃～200℃の間である。

【0136】

光潜在性塩基が組成物中に存在する場合、組成物を 200 nm～650 nm、有利には 250 nm～400 nm の波長を有する光を用いて照射することによって該組成物を硬化してよい。

10

【0137】

ある場合には、光への曝露の間又はその後に加熱を実行することが有利である。この方法において、多くの場合、架橋反応を促進することが可能である。

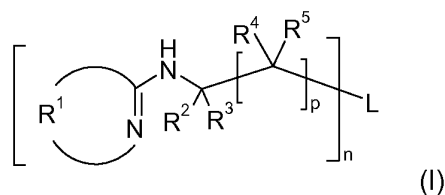
【0138】

硬化時間は、例えば、熱硬化性コーティングの場合、1～60分の範囲であってよい。

【0139】

本発明はまた式 (I)

【化19】



20

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、L、p 及び n は上述の意味及び有利な意味を有する)

の化合物の、加熱誘発塩基触媒重合又は架橋反応のための、特に成分 (A) を含む組成物を硬化するための硬化触媒としての使用に関する。

【0140】

更に、本発明はコーティング組成物、特に粉末コーティング組成物、又は接着剤組成物の製造のための式 (I) の化合物の使用に関する。

30

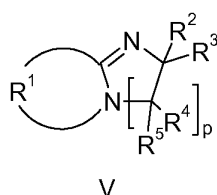
【0141】

別の態様において、本発明は重合した又は架橋した新規な化合物、例えば、上述のような、本発明の硬化性組成物の硬化によって製造されたコーティング又は結合材に関する。

【0142】

別の態様において、本発明は、コーティング又は接合した物品に関し、該コーティング又は接合した物品は、式 (V)

【化20】



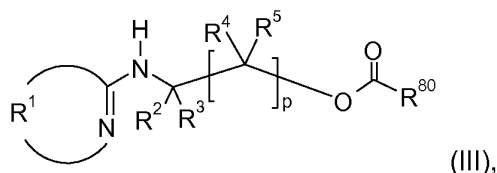
40

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 及び p は上で定義された通りである) の化合物、及び重合した又は架橋した有機材料を含む。

【0143】

式 (I) の化合物の幾つかは公知の化合物である。式 (I) (式中、L は特定の脱離基である) の多数の化合物は新規な化合物である。本発明はさらに、式 (I I I)

【化 2 1】



(式中、

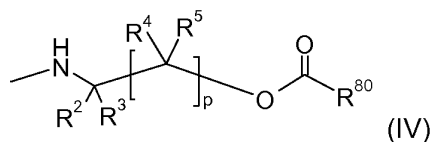
R^1 は $C_2 - C_{20}$ 環系、S 又は N の 2 つ以下のヘテロ原子を含有する、単環系又は S 又は N の 1 つ以上のヘテロ原子を含有する、多環系のいずれかであり、

前記環系は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキル； $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル； $C_2 - C_{18}$ アルケニル； $C_2 - C_{18}$ アルキニル； $C_6 - C_{18}$ アリール；G によって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；G によって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_{18}$ アルコキシ； $C_1 - C_{18}$ アルキルチオ；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキルチオ； $C_7 - C_{18}$ アラルキル；G によって置換される $C_7 - C_{18}$ アラルキル；

ハロゲン；オキソ；OH；SH；CN； NH_2 ；COOH； NHR^6 ； NR^7R^8 ；CO
 NH_2 ； $CONR^9R^{10}$ ； COR^{11} ； $C(O)OR^{12}$ ； SO_2R^{13} ； SO_3R^{14} ； SO_2NHR^{15} ； $SO_2NR^{16}R^{17}$ によって置換されない又は置換される；

又は前記環系は式

【化 2 2】



の 1 つ以上の基によって置換され、

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係であり且つ任意の別の R^4 又は R^5 からの R^4 又は R^5 はそれぞれ無関係に H； $C_1 - C_{18}$ アルキル；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_{18}$ アルキル； $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル；E によって置換される $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル； $C_6 - C_{12}$ アリール；G によって置換される $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール；G によって置換される $C_2 - C_{18}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ；E によって置換される及び／又は D によって中断される $C_1 - C_{18}$ アルコキシ； $C_7 - C_{18}$ アラルキル；G によって置換される $C_7 - C_{18}$ アラルキル； NHR^{18} 、 $NR^{19}R^{20}$ 、COOH であり；

又は R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^5 、又は R^2 及び R^4 は、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で 5 ～ 12 員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

又は 2 つの R^5 は、隣接する炭素原子に結合し、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計で 5 ～ 12 員環の炭素環又は複素環を完成する有機架橋基を形成し、；

D は $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{21}-$ ； $-SiR^{22}R^{23}-$ ； $-POR^{24}-$ ； $-CR^{25}=CR^{26}-$ ；又は $-C\equiv C-$ であり；

E は OR^{27} ； SR^{28} ； SOR^{29} ； SO_2R^{30} ； $NR^{31}R^{32}$ ； COR^{33} ； $COOR^{34}$ ； $CONR^{35}R^{36}$ ； $PO(R^{37})_2$ ； $Si(R^{38})_3$ ；CN；Cl、Br、又は I であり；且つ

G は E 又は $C_1 - C_{18}$ アルキルである；

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、

10

20

30

40

50

R^{37} 及び R^{38} は互いに無関係に C_{1-18} アルキル； $-O-$ によって中断される C_{1-18} アルキル； C_6-C_{18} アリール； C_{1-18} アルキル又は C_{1-18} アルコキシによって置換される C_6-C_{18} アリール； C_7-C_{18} アラルキル； G によって置換される C_7-C_{18} アラルキル； C_2-C_{18} ヘテロアリールであるか；

又は R^7 及び R^8 、 R^9 及び R^{10} 、 R^{16} 及び R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} 、 R^{29} 及び R^{30} 、又は R^{33} 及び R^{34} は、それらが結合される窒素原子と一緒に、合計で 5～7 員環の複素環を完成する有機架橋基を形成し、

R^{80} は C_{1-18} アルコキシ、 OC_6-C_{18} アリール、 NHC_6-C_{18} アリール、 NHC_{1-18} アルキルであり；

p は 1 又は 2 の整数であるが、

但し、 p が 1 であり且つ環系がピリジン又はピリミジンである場合、 R^3 及び R^4 はフェニルではない、又は

p が 1 であり且つ環系がピリミジンである場合、前記ピリミジン環はハロゲンによって置換されないことを条件とする)

の化合物に関する。

【0144】

有利な化合物は式 (I I I) の化合物であり、ここで、

R^1 は S 又は N のうち 2 つ以下のヘテロ原子を含有する及び／又は C_{1-18} アルキルによって置換されない又は置換される、単環式又は多環式 C_2-C_{20} 環系であり；

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係であり且つ任意の別の R^4 又は R^5 からの R^4 又は R^5 はそれぞれ無関係に H 又は C_{1-18} アルキルであり、

R^{80} は C_{1-18} アルコキシ、 OC_6-C_{18} アリール、 NHC_6-C_{18} アリール、 NHC_{1-18} アルキルであり；且つ

p は 1 又は 2 の整数である。

【0145】

式 (I-1) ～ (I-21) 及び (I-23) の化合物が更に有利であり、その際、 L は $OC(=O)NHMe$ 、 $OC(=O)NHt$ 、 $OC(=O)NHPh$ 、 $OC(=O)OMe$ 、 $OC(=O)OtBu$ 、 $OC(=O)OPh$ 、 $OC(=O)CH_2Ph$ である。

【0146】

成分 (B) の化合物は、種々の公知技術によって製造してよい。例えば、一製造方法は、D.-H. Yangら、J. Chem. Res. 9, 2006, 600-601, V. Birmanら、Org. Lett. 9(1), 2007, 37-40又はM.J. Weiss, C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, 1858-1859によって記載される通り、ハロ置換ヘテロ環と適切なアミンとを反応させることからなる。別の製造方法は、A.P. Grayら、J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, 4351-4355又はW.H. Yankoら、J. Am. Chem. Soc. 67, 1945, 664-668又はF. C. Whitmoreら、J. Am. Chem. Soc. 67, 1945, 393によって記載される通り、アミノ置換ヘテロ環と好適なエポキシド又はアルキル化剤とを反応させることである。

【0147】

式 (I) 中の脱離基 L に対応する、成分 (B) のヒドロキシ又はアミノ基は、より良い求核基 L を得るために更に変性されてよい。

【0148】

本発明の硬化性組成物は、上述の熱潜在性アミジンベースを使用することによって優れた貯蔵安定性を有する。塩基重合性オリゴマー又はモノマーを用いる、いわゆるワンポットシステムは、特別な注意なしに極めて長い貯蔵寿命を有し、これは使用直前の取り扱いの削減及びより良好なポットライフによるより少ない量の廃棄物の観点から利点がある。ナイフ塗布可能な時間、即ち、組成物を扱うために必要とされる、組成物が硬化する前の期間は、長くなる。

【0149】

さらに、硬化性組成物は、上昇した温度によって、例えば、粉末コーティングの生成にとって特に興味深い押出しによって、製造してよい。一般的に、粉末コーティングは、熱

10

20

30

40

50

潜在性塩基を活性化し得る温度よりも低い温度で得られてよい。粉末コーティングを製造するために適した温度は80～120℃であってよい。従って、硬化性組成物の製造並びに適用の温度範囲は増大する。

【0150】

本発明の組成物の硬化によって得られたコーティングは、製造後の時間に並びにある一定の時間後により少ない黄変を示す。更に、コーティングの均展、有利には本発明の粉末コーティングの塗布によって得られるものが改善される。

【0151】

上記の硬化性組成物に対して与えられた定義及び有利な選択は、任意の組み合わせに並びに本発明の他の態様のための組み合わせに適用される。

10

【0152】

以下の実施例は例示的な目的のためだけであり、且つ、本発明をいかなるようにも制限するとは解釈されないものとする。特に記載がない限り、詳細な説明又は特許請求の範囲に記載された部及びパーセンテージは質量部であり、室温は20～25℃の範囲の温度を意味する。反応は、特に記載のない限り、窒素雰囲気下で且つ光の不在下で行われる。

【0153】

例えば、測定に利用された装置は以下のものである：

¹H NMR：Bruker 300MHz 分光計

IR分光法：Nicolet 380 FT-IR スペクトロメータ

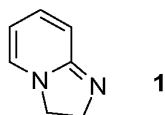
【0154】

20

実施例

実施例 1（参照例）

【化 2 3】



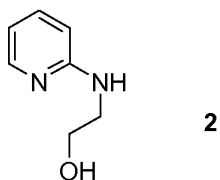
化合物はV. Birmanら、J. Am. Chem. Soc. 126, 2004, 12226-12227に従って調製する。

【0155】

30

実施例 2

【化 2 4】



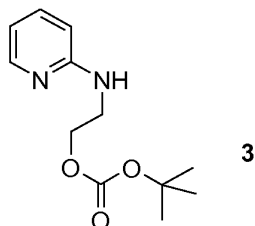
化合物はV. Birmanら、J. Am. Chem. Soc. 126, 2004, 12226-12227に従って調製する。

【0156】

40

実施例 3

【化 2 5】



4-ジメチルアミノノーピリジン0.5g及びトリエチルアミン28ml（0.2モル）

50

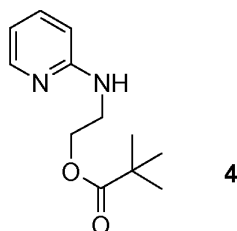
を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)エタノール(2) 13.8 g (0.1 mol) のテトラヒドロフラン溶液 50 ml に添加する。次いで、ジ-tert-ブチルカルボネート 26.2 g (0.12 mol) のテトラヒドロフラン溶液 50 ml を10分の間に添加し、得られた混合物を室温で20時間攪拌する。溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート(9:1~5:1)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付すと17.3 gの3が淡黄色の油状物として得られる。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.08 (d, 1H, $J=5.1$ Hz), 7.40 (m, 1H), 6.57 (m, 1H), 6.41 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.8 (bs, NH), 4.26 (t, 2H, $J=5.4$ Hz), 3.64 (m, 2H), 1.49 (s, t-Bu).

【0157】

実施例4

【化26】



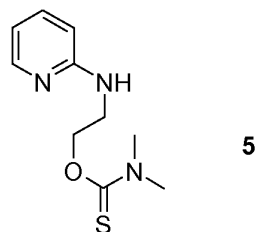
4-ジメチルアミノ-ピリジン 0.05 g 及びトリエチルアミン 1.6 ml (0.011 mol) を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)-エタノール(2) 1.38 g (0.011 mol) のテトラヒドロフラン溶液 10 ml に添加する。次いで、ピバロイルクロリド 1.32 g (0.011 mol) を10分の間に添加し、得られた混合物を室温で20時間攪拌する。該混合物を氷水 100 ml 中に注ぎ、その沈殿した油をジクロロメタン 20 ml で4回抽出する。合わせた抽出物を水で洗い且つ MgSO_4 で乾燥させる。次いで溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート(8:1~8:2)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付すと1.39 gの4が淡黄色の油状物として得られる。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.08 (d, 1H, $J=5.1$ Hz), 7.40 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.43 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.8 (bs, NH), 4.26 (t, 2H, $J=5.4$ Hz), 3.60 (m, 2H), 1.19 (s, t-Bu).

【0158】

実施例5

【化27】



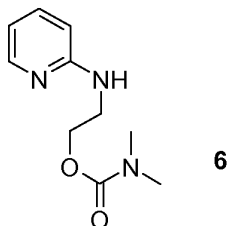
水素化ナトリウム 0.58 g (0.0132 mol) (鉱油中55%) を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)-エタノール(2) 1.66 g (0.012 mol) のジメチルホルムアミド溶液 6 ml に添加し、得られた混合物を30分攪拌する。次いで該混合物を3℃に冷却し、ジメチルチオカルバモイルクロリド 1.65 g (0.0132 mol) を10分の間に添加する。得られた混合物を2時間攪拌し、次いで氷水 20 ml に注入する。沈殿した油をジクロロメタン 25 ml で3回抽出し、合わせた抽出物を水で洗い且つ MgSO_4 で乾燥させる。次いで溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート(7:3)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付すと1.95 gの5が黄色の油状物として得られる。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.08 (d, 1H, $J=5.1$ Hz), 7.41 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.43 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.8 (bs, NH), 4.70 (t, 2H, $J=5.4$ Hz), 3.70 (m, 2H), 3.36 (s, CH_3), 3.08 (s, CH_3).

【0159】

実施例 6

【化28】



10

水素化ナトリウム 0.58 g (0.0132 mol) (鉱油中 55%) を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)-エタノール (2) 1.66 g (0.012 mol) のジメチルホルムアミド溶液 6 ml に添加し、得られた混合物を 30 分攪拌する。次いで該混合物を 3℃ に冷却し、ジメチルカルバモイルクロリド 1.42 g (0.0132 mol) を 10 分の間に添加する。得られた混合物を 2 時間攪拌し、次いで氷水 100 ml に注入する。沈殿した固体をジクロロメタン 20 ml で 5 回抽出し、合わせた抽出物を水で洗い且つ MgSO_4 で乾燥させる。溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート (3: 7) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付す。純粋な分画をヘキサン-エチルアセテートから再結晶化すると 1.65 g の 6 が白色固体として得られる (融点 49~52℃)。

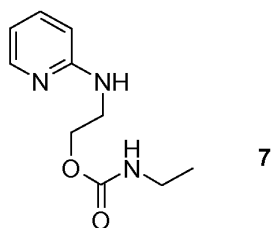
20

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.08 (d, 1H, $J=4.8$ Hz), 7.40 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.43 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.8 (bs, NH), 4.29 (t, 2H, $J=5.4$ Hz), 3.58 (m, 2H), 2.91 (s, CH_3), 2.88 (s, CH_3).

【0160】

実施例 7

【化29】



30

4-ジメチルアミノピリジン 160 mg 及びエチルイソシアネート 5.05 ml (0.064 mol) を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)-エタノール (2) 7.6 g (0.055 mol) のジクロロメタン溶液 35 ml に添加し、得られた混合物を室温で 20 時間攪拌する。溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート (1:1~3:7) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付す。純粋な分画をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶化すると 12.9 g の 7 が白色固体として得られる (融点 80~83℃)。

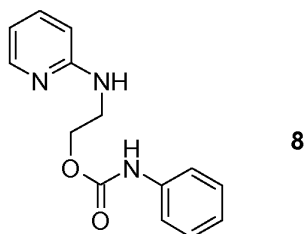
40

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.07 (d, 1H, $J=5.1$ Hz), 7.39 (m, 1H), 6.55 (m, 1H), 6.41 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 5.04 (bs, 2NH), 4.26 (m, 2H), 3.55 (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 1.12 (m, 3H).

【0161】

実施例 8

【化 3 0】



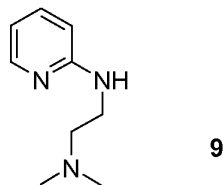
4-ジメチルアミノピリジン 60 mg 及びフェニルイソシアネート 1.31 g (0.011 モル) を、2-(ピリジン-2-イルアミノ)エタノール (2) 1.38 g (0.011 モル) のジクロロメタン溶液 10 ml に添加し、得られた混合物を室温で 75 時間攪拌する。溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート (3:7) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付す。純粋な分画をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶化すると 1.84 g の 8 が白色固体として得られる (融点 80~81 °C)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.09 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.46-7.26 (m, C₆H₅), 7.09 (m, 1H), 6.75 (bs, NH), 6.60 (m, 1H), 6.45 (d, 1H, J=8.4 Hz), 4.90 (bs, NH), 4.38 (t, 2H, J=5.4 Hz), 3.66 (m, 2H).

【0162】

実施例 9

【化 3 1】

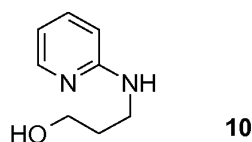


化合物を K. Kovacs, T. Vajda, Chemistry & Industry, 1959, 259 によって記載される通り製造する。

【0163】

実施例 10

【化 3 2】

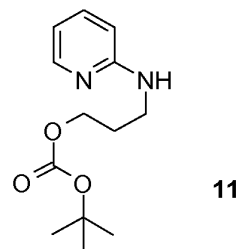


化合物を D. Heckmann ら、Angew. Chem., Internat. Ed. 46(19), 2007, 3571-3574 によって記載される通り製造する。

【0164】

実施例 11

【化 3 3】



ジ-tert-ブチルジカーボネート 2.62 g (0.012 モル) のテトラヒドロフラン溶液 4 ml を、3-(ピリジン-2-イルアミノ)プロパン-1-オール (10) 1.52 g (0.01 モル)、4-ジメチルアミノピリジン 0.055 g 及びトリエ

10

20

30

40

50

チルアミン 2.8 ml (0.02 モル) のテトラヒドロフラン溶液 2 ml に添加し、得られた混合物を室温で 24 時間攪拌する。次いで溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート (9:1) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付すと 1.02 g の 11 が無色の固体として得られ、これは静置すると固化する (融点 55~57 °C)。

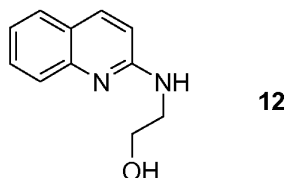
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.07 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 7.41 (m, 1H), 6.56 (m, 1H), 6.39 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.7 (bs, NH), 4.19 (t, 2H, $J=5.7$ Hz), 3.41 (m, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.49 (s, t-Bu).

【0165】

実施例 12

10

【化 34】



2-クロロキノリン 16.3 g (0.1 モル) と 2-アミノエタノール 24.5 g (0.4 モル) との混合物を 170 °C に 21 時間加熱する。次いで、該混合物を室温に冷却し、氷水 180 ml をそれに添加する。沈殿した固体をジクロロメタン 120 ml 中に溶解し、得られた溶液を水 15 ml で 2 回洗い、 MgSO_4 で乾燥させ且つ蒸発させる。残留物をジクロロメタン-エチルアセテートから再結晶化すると 13.04 g の 12 が淡黄色の固体として得られる (融点 119~122 °C)。

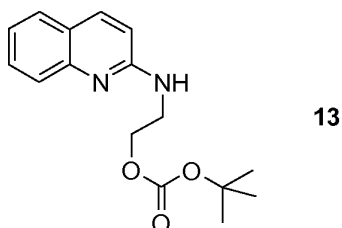
20

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.79-7.49 (m, 4H), 7.26-7.19 (m, 1H), 6.63 (d, 1H, $J=9$ Hz), 6.0 (bs, NH), 5.34 (bs, NH), 3.86 (m, 2H), 3.66 (m, 2H).

【0166】

実施例 13

【化 35】



30

ジ-tert-ブチルジカーボネート 2.62 g (0.012 モル) のテトラヒドロフラン溶液 5 ml を、2-(キノリン-2-イルアミノ)-エタノール (12) 1.88 g (0.01 モル)、4-ジメチルアミノピリジン 0.055 g 及びトリエチルアミン 2.8 ml (0.02 モル) のテトラヒドロフラン溶液 7 ml に添加し、得られた混合物を 40 °C で 1 時間攪拌する。次いで溶媒を蒸発させ、残留物を、ジクロロメタン-エチルアセテート (9:1) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付す。純粋な分画をヘキサン-エチルアセテートから再結晶化すると 1.37 g の 13 が無色の固体として得られる (融点 113~116 °C)。

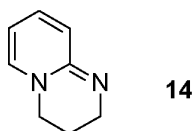
40

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.83-7.50 (m, 4H), 7.26-7.19 (m, 1H), 6.56 (m, 1H), 6.63 (d, 1H, $J=8.7$ Hz), 5.1 (bs, NH), 4.34 (t, 2H, $J=5.7$ Hz), 3.86 (m, 2H), 1.49 (s, t-Bu).

【0167】

実施例 14 (参照例)

【化 3 6】

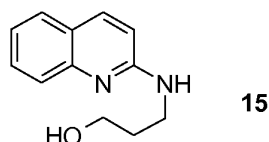


化合物をT. Yamazakiら、Yakugaku Zasshi, 88(2), 1968, 212-215によって記載される通り製造する。

【0 1 6 8】

実施例 1 5

【化 3 7】

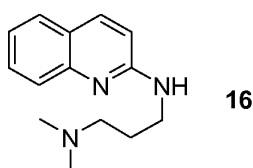


化合物をM. Nagataら、Yakugaku Zasshi, 83, 1963, 682-689によって記載される通り製造する。

【0 1 6 9】

実施例 1 6

【化 3 8】



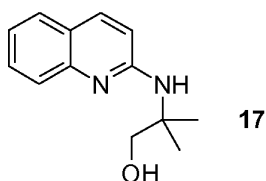
2-クロロキノリン 8. 15 g (0. 05 モル) と 3-ジメチルアミノプロピルアミン 15. 3 g (0. 15 モル) との混合物を 170℃ で 17 時間加熱する。次いで得られた混合物を室温に冷却し、氷水 80 ml をそれに添加する。沈殿した油をジクロロメタン 10 ml で抽出し、得られた溶液を水 40 ml 及び 2 M Na₂CO₃ 25 ml で洗い、分離した有機層をMgSO₄で乾燥させ且つ蒸発させると9. 5 g の 16 が淡黄色の油状物として得られる。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.80-7.40 (m, 4H), 7.20-7.10 (m, 1H), 6.61 (d, 1H, J=9Hz), 5.65 (bs, NH), 3.56 (m, 2H), 2.42 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 2.25 (s, 2xCH₃); 1.81 (m, 2H).

【0 1 7 0】

実施例 1 7

【化 3 9】



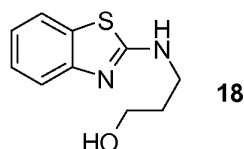
2-クロロキノリン 16. 3 g (0. 1 モル) と 2-アミノ-2-メチルプロパノール 26. 8 g (0. 3 モル) との混合物を 170℃ で 4 8 時間加熱する。次いで得られた混合物を室温に冷却し、氷水 270 ml をそれに添加する。生成物を濾別して乾燥させると 16. 15 g の固体が得られ、これをエタノールから 2 回再結晶化させると 7. 9 g の 17 が灰色の固体として得られる。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.8-6.6 (m, 6H), 5.0 (bs, NH), 3.71 (s, 2H), 1.43 (s, 6H).

【0 1 7 1】

実施例 1 8

【化 4 0】

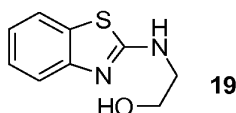


化合物をV. Birmanら、Org. Lett. 9(1), 2007, 37-40によって記載される通り製造する。

【 0 1 7 2】

実施例 1 9

【化 4 1】

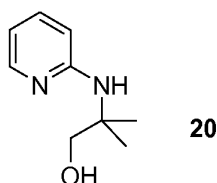


化合物をM. Kobayashiら、Tetrahedron Lett., 47(26), 2006, 4347-4350によって記載される通り製造する。

【 0 1 7 3】

実施例 2 0

【化 4 2】



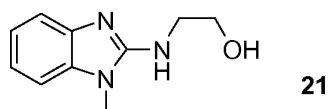
2-ブロモピリジン 16.6 g (0.105 モル) と 2-アミノ-2-メチルプロパノール (29 g, 0.325 モル) 29 g (0.325 モル) との混合物を 170℃で 84 時間加熱する。次いで得られた混合物を室温に冷却し、氷水 200 ml をそれに添加する。生成物をジクロロメタン 30 ml で 4 回抽出し、合わせた抽出物を MgSO₄ で乾燥させ且つ蒸発させると 12.7 g の褐色の油状物が得られ、これをエチルアセテート-ヘキサン (1:1) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフに付すと 7.15 g の 20 が淡黄色の固体として得られる (融点 90~94℃)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.97 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.45-7.35 (m, 1H), 6.58-6.53 (m, 1H), 6.42 (d, 1H, J=8.4Hz), 4.5 (bs, NH), 3.62 (s, 2H), 1.34 (s, 6H).

【 0 1 7 4】

実施例 2 1

【化 4 3】

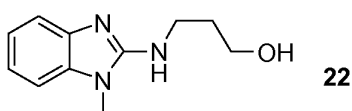


化合物をA.M. Simonovら、Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, 6, 1975, 826-828によって記載される通り製造する。

【 0 1 7 5】

実施例 2 2

【化 4 4】



10

20

30

40

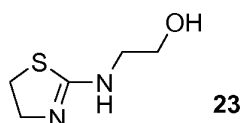
50

化合物をV.A. Anisimovaら、Pharm. Chem. J. 36(9), 2002, 468-473によって記載される通り製造する。

【0176】

実施例23

【化45】

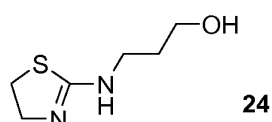


化合物をR. C. Clappら、J. Org. Chem., 28(8), 1964, 2172-2174によって記載される通り製造する。 10

【0177】

実施例24

【化46】

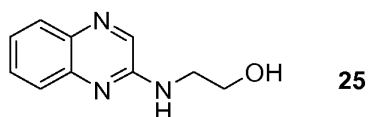


化合物をR. C. Clappら、J. Heterocycl. Chem., 7(6), 1970, 1357-1361によって記載される通り製造する。 20

【0178】

実施例25

【化47】

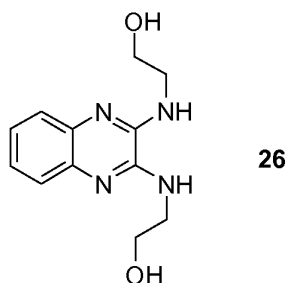


化合物をH. Otomasuら、Yakugaku Zasshi, 90(11), 1970, 1391-1395によって記載される通り製造する。

【0179】

実施例26

【化48】

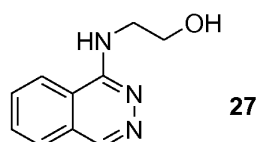


化合物をI.N. Goncharovら、Zhurnal Obshchei Khimii 32, 1962, 3332-3339によって記載される通り製造する。

【0180】

実施例27

【化49】



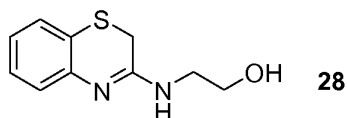
化合物をR.N. Castleら、J. Heterocycl. Chem., 3(3), 1966, 381-383によって記載さ 50

れる通り製造する。

【0181】

実施例 28

【化50】



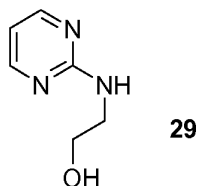
化合物をK. Bhandariら、Indian. J. Chem., Sect. B, 17B(2), 1979, 107-110によって記載される通り製造する。

10

【0182】

実施例 29

【化51】



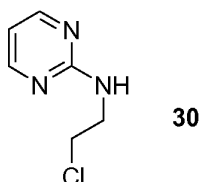
化合物をJ.N. Singhら、J. Indian Chem. Soc., 40, 1963, 195-198によって記載される通り製造する。

20

【0183】

実施例 30

【化52】



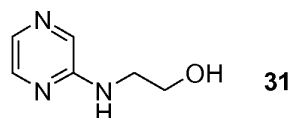
化合物をJ.N. Singhら、J. Indian Chem. Soc. 43(5), 1966, 308-310によって記載される通り製造する。

30

【0184】

実施例 31

【化53】



化合物をG. Cignarellaら、J. Med. Chem. 8(3), 1965, 326-331によって記載される通り製造する。

40

【0185】

適用の実施例

酸官能性ポリエステル及びエポキシ官能性ポリマーからなる粉末コーティング配合物（触媒なしで200℃で20分硬化させる）を使用する。

【0186】

固体コーティング配合物を、適用の容易性のために、50%固体でメチルイソブチルケトンに溶解させる。硬化触媒を、固体を基準として、0.5～1.5質量%の種々の量で添加する。熱潜在性化合物を、参照塩基としてイミダゾール又は化合物1と比較する。配合物を、ワイヤーバーを使用して250μmの湿潤厚さで塗布する。溶媒を室温で30分蒸発させ、コーティング配合物を所定の時間及び特定の温度で硬化させる（表2～4

50

を参照のこと)。硬化の過程を、減衰全反射赤外（I R）分光法を使用して評価する。8 1 4～8 4 1 c m⁻¹での安定な参照ピークと比較した8 9 9～9 2 1 c m⁻¹でのエポキシに起因するピークの弱まりを、エポキシ基の変換率の計算のために使用する。

【表 2】

表2：イミダゾール及び化合物1による硬化の比較

参照塩基 / 活性化塩基	量 [質量%]	5' 100 °C での変換[%]	15' 120 °C での変換[%]
-	0	0	13
イミダゾール	0.5	26	100
1	0.5	13	98

10

【0 1 8 7】

色ずれ又は黄変を、それぞれ、Δ Eで、C I E L A Bシステムに従って測定する。1 5分後の変換で1 2 0 °Cで1を含む組成物のΔ Eは、イミダゾールを含む組成物の対応値よりも3 0 %良好であることが分かる。

【表 3】

表3：異なる濃度、時間及び温度におけるイミダゾールと熱潜在性塩基（化合物2、3及び7）との比較

参照塩基 / 熱潜在性塩基	量 [質量%]	5' 130 °C での変換[%]	5' 150 °C での変換[%]
イミダゾール	0.5	35	100
2	0.5	26	97
3	1.0	22	94
3	1.5	23	100
7	1.0	14	95
7	1.5	29	93

20

30

【表 4】

表4：異なる温度におけるイミダゾールと熱潜在性塩基（化合物16）との比較

参照塩基 / 熱潜在性塩基	量 [質量%]	5' 100°C での変換[%]	5' 130°C での変換[%]	5' 150°C での変換[%]	5' 180°C での変換[%]
イミダゾール	1	53	74	100	100
16	1	0	0	20	100

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 8 G 59/40	(2006.01)	C 0 8 G 59/40	
C 0 7 D 213/74	(2006.01)	C 0 7 D 213/74	C S P
C 0 7 D 215/38	(2006.01)	C 0 7 D 215/38	

(74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)復代理人 100167852
弁理士 宮城 康史

(72)発明者 ペーター ネスファドバ
スイス国 マーリー ルート デ プラレッテ 83アー

(72)発明者 リュシエンヌ ブニオン フォルガー
スイス国 プフェフィンゲン シュタイングルーベンヴェーク 12

(72)発明者 ラルフ クニシュカ
ドイツ連邦共和国 レアラッハ ズィークメーア 3

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特表2003-529643 (JP, A)
特開平07-138237 (JP, A)
特表2004-503562 (JP, A)
特表2007-509116 (JP, A)
特開昭62-161819 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	1/00-101/16
C 0 8 K	5/34
C 0 8 G	59/40
C 0 9 D	5/03
C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	201/00
C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	201/00
C 0 7 D	213/74
C 0 7 D	215/38