



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월15일

(11) 등록번호 10-1528648

(24) 등록일자 2015년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/22 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7010601
- (22) 출원일자(국제) 2008년10월10일
 심사청구일자 2013년10월10일
- (85) 번역문제출일자 2010년05월14일
- (65) 공개번호 10-2010-0091182
- (43) 공개일자 2010년08월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/063608
- (87) 국제공개번호 WO 2009/050115
 국제공개일자 2009년04월23일
- (30) 우선권주장
 07118662.1 2007년10월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 07123189.8 2007년12월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2000066017 A
 JP소화48057428 A
- (73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트비카펜
- (72) 발명자
폴리 스텝, 라헬
 스위스 체하-4055 바젤 부르그펠더스트라쎄 69
로델롯, 캐롤라인
 프랑스 에프-68100 몰하우스 로저 살렝그로 6 에
 비뉴
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **유기금속 화합물을 기재로 하는 광잠재성 촉매**

(57) 요약

본 발명은 루이스산 유형 촉매로 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응에서, 특히 블로킹되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분과 폴리올 또는 폴리티올을 가교시켜 폴리우레탄(PU)을 형성하는데 있어, 촉매로 적합한 유기금속 잠재성 촉매 화합물을 제공한다.

(72) 발명자

보겔, 토마스

독일 79576 할팅겐 니콜라우스 회니거백 4

바우딘, 기셀레

스위스 체하-4123 알슈빌 바젤마트백 141

브라운, 폴

독일 79589 빈젠 막스-브롬바헤르-백 2

디에틀리커, 쿠르트

스위스 체하-4123 알슈빌 바젤마트백 132

휘슬러, 리날도

스위스 체하-4055 바젤 네펠저스트라쎄 41

중, 퉁야

독일 79618 라인펠덴-헤르텐 에그베르그스트라쎄 19

짐멘딩거, 페터

스위스 체하-4052 바젤 겔레르스트라쎄 164

스투더, 카티아

프랑스 에프-68170 릭스하임 그랑 튀 92 아

캐로이, 앙토안

프랑스 에프-74270 마를리오즈 세밍 드 라 페루스

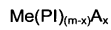
명세서

청구범위

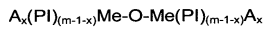
청구항 1

금속에 결합된 광활성 잔기(PI)를 포함하고, 하기 화학식 I 또는 II의 화합물인 것을 특징으로 하는 잠재성 촉매 화합물을 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위해 사용하는 방법이며, 상기 촉매가 200 내지 800 nm 파장 범위의 전자기 방사에 대한 노출에 의해 방출시 중부가 또는 중축합 반응이 개시되는 것인, 잠재성 촉매 화합물을 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위해 사용하는 방법.

<화학식 I>



<화학식 II>



[상기 식 중,

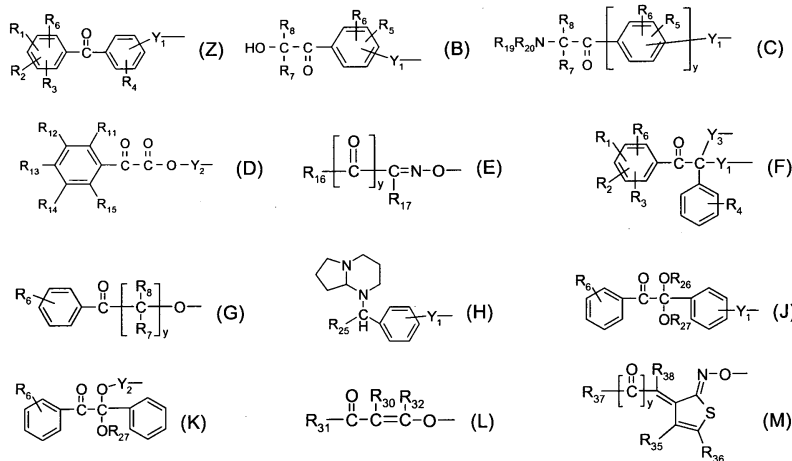
Me는 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고;

m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;

x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;

A는 C₁-C₂₀알킬, 할로겐, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시, C₆-C₁₈아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴이고; 단 x가 1보다 큰 경우 A는 동일하거나 또는 상이하고;

PI는 서로 독립적으로 하기 화학식 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), (L) 또는 (M)의 기이고;

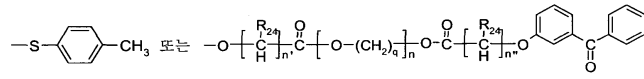


여기서,

y는 0 또는 1이고;

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로겐알킬, C₈-C₁₈아릴, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, 할로겐, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 개재될 수 있는 N(C₄-C₇-시클로알킬)이고;

R₄는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로겐알킬, 페닐, N(C₁-C₄-알킬)₂, COOCH₃,



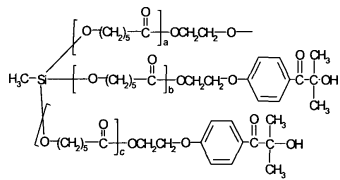
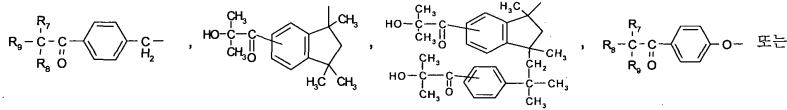
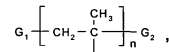
이거나, 또는 R₃ 및 R₄는 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CHCH₃이고;

n, n' 및 n"은 서로 독립적으로 1 내지 10이고;

q는 1 내지 4이고;

R₅는 수소 또는 C₁-C₁₈-알콕시이고;

R₆은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO-, H₂C=C(CH₃)-(CO)O-,

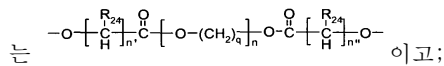


이고;

a, b 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 3이고;

G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

Y₁ 및 Y₃는 서로 독립적으로 직접 결합, O, (CO)O, NR₁₀, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O-, C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O- 또는



Y₂는 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌이고;

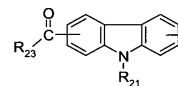
R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 페닐 또는 벤질이거나; 또는 R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

R₉는 OH 또는 NR₁₉R₂₀이고;

R₁₀은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₂히드록시알킬 또는 C₁-C₁₂할로게노알킬이고;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬, 또는 OH, C₁-C₄-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬이고; 이 때 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 O가 개재될 수 있거나; 또는 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬티오, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이고;

R₁₆은 둘 모두 치환되지 않았거나 또는 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₈시클로알킬, 벤질, 페녹시카르보닐, C₂-C₁₂알콕시 카르보닐, OR₂₁, SR₂₂, SOR₂₂, SO₂R₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상으로 1 내지 7회 치환된 페닐 또는 나프틸이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀은 R₂₁, R₂₂, R₁₉ 및 R₂₀ 라디칼 중 하나 이상을 통해 페닐 또는 나프틸 고리 상의 추가의 치환체와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 수 있거나; 또는 각각 페닐 또는 하나 이상의 OR₂₁,



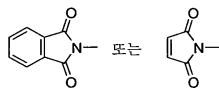
SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀으로 치환된 페닐로 치환되거나; 또는 R₁₆은 티오크산틸 또는 이고;

R₁₇은 수소; 치환되지 않은 C₁-C₂₀알킬, 또는 하나 이상의 할로젠, OR₂₁ 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬; 또는 C₃-C₈시클로알킬; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀으로 치환된 페닐; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀으로 치환된 C₁-C₂₀알카노일 또는 벤조일; 또는 C₂-C₁₂알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, -CONR₁₉R₂₀, NO₂, C₁-C₄할로알킬, S(O)_d-C₁-C₆알킬, S(O)_d-페닐이고;

d는 1 또는 2이고;

R₁₈은 수소, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & | \\ -\text{C}- & \text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 이고;

R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일이거나; 또는 각각 치환되지 않았거나 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 R₁₉ 및 R₂₀은 함께, O 또는 NR₂₁이 개재될 수 있거나, OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있거나, 또는 O 또는 NR₂₁이 개재되고 OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있는 C₂-C₆알킬렌이거나, 또는 이들이 부착되



어 있는 N-원자와 함께 이고;

R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는 OH, SH, CN, C₁-C₈알카노일, 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술폰과닐로 치환된 벤조일로 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는 각각 치환되지 않았거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰과닐, 페닐술폰과닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

R₂₃은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 4-모르폴리노페닐, C₁-C₁₂알킬페닐, 또는 O가 개재될 수 있는 C₃-C₈시클로알킬로 치환된 페닐이고;

R₂₄는 수소, 메틸 또는 에틸이고;

R₂₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

R₂₆ 및 R₂₇은 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는

R₂₆ 및 R₂₇은 함께 C₂-C₄알킬렌이고;

R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬, C₂-C₅알카노일, (C₁-C₄알콕시)카르보닐이거나, 또는 페닐, 벤조일 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬이거나; 또는 페닐 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 페닐이고;

R₃₁은 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, N(C₁-C₄알킬)₂, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

R₃₂는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

R₃₃은 C₁-C₄알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₆티오알킬, N(C₁-C₄알킬)₂, 벤조일 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 벤조일이고;

R₃₄는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬 또는 N(C₁-C₄알킬)₂이고;

R₃₅ 및 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, C₂-C₆알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐이거나, 또는 R₃₅ 및 R₃₆은 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이고;

R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및 -S-페닐로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상은 R₂₁, R₂₂, R₂₀ 및 R₁₉ 라디칼 중 하나 이상을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리 상의 추가의 치환체와 함께 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리의 탄소 원자 중 하나와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 수 있거나;

y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나; 또는

R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니고;

R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖거나, 치환되지 않았거나 CN-치환된 페닐, C₂-C₆알카노일, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상으로 치환된 벤조일이거나, 또는 R₃₈은 페녹시카르보닐, NO₂, C₁-C₄할로알킬이거나, 또는 R₃₇ 및 R₃₈은 CO 기와 함께, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상으로 치환된 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고, 상기 고리에는 O, S, NR₁₀ 및 CO 중 하나 이상이 개재될 수 있고, 상기 고리에 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합될 수 있고;

R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, 페닐, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I 또는 II의 잠재성 촉매 화합물에서

Me는 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고,

m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;

x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;

A는 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시 또는 C₆-C₁₈아릴이고;

PI는 서로 독립적으로 화학식 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) 또는 (M)의 기이고;

y는 0 또는 1이고;

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬이고;

R₄는 수소가거나, R₃ 및 R₄는 함께 S이고;

R₅는 수소이고;

R₆은 수소이고;

Y₁ 및 Y₃은 서로 독립적으로 O, (CO)O, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O- 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O-이고;

Y₂는 직접 결합이고;

R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬이거나; 또는 R₇ 및 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 수소이고;

R₁₆은 페닐이고;

R₁₇은 CN이고;



R₁₉ 및 R₂₀은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 이고;

R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬이거나, 또는 페닐 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬이고;

R₃₁은 C₁-C₁₂알킬, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

R₃₂은 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

R₃₃은 C₁-C₈알콕시 또는 벤조일이고;

R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬로 치환된 페닐이거나, 또는 y가 0인 경우, R₃₇은 또한 CN이고;

R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖는 것인, 잠재성 촉매 화합물을 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위해 사용하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 블로킹(blocking)되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분과 폴리올을 가교시켜 폴리우레탄(PU)을 형성하기 위한 것인, 잠재성 촉매 화합물을 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위해 사용하는 방법.

청구항 4

(a) 1종 이상의 블로킹되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분

(b) 1종 이상의 폴리올; 및

(c) 1종 이상의 제1항에 정의된 잠재성 촉매 화합물

을 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)에 더하여 추가의 첨가제 (d)를 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 총 조성물 기준으로 0.001 내지 15 중량%의 잠재성 촉매 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 7

제1항에 정의된 잠재성 촉매 화합물을 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물에 가하고, 수득되는 혼합물을 200 내지 800 nm 파장 범위의 전자기 방사로 조사하는 것을 특징으로 하는, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물의 중합 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 성분이 (a) 블로킹되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분 및 (b) 폴리올의 혼합물인, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물의 중합 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 전자기 방사로 조사하는 대신 상기 혼합물을 열 처리하거나, 상기 혼합물을 전자기 방사로 조사하고 이와 동시에 또는 상기 조사 후에 열 처리하는 것을 특징으로 하는, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물의 중합 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 접착제, 봉합, 피복, 포팅(potting) 성분, 인쇄 잉크, 인쇄 플레이트, 발포체, 성형 화합물 또는 광구조화된 층을 제조하기 위한 것인, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물의 중합 방법.

청구항 11

접착제, 피복, 봉합, 포팅 성분, 인쇄 잉크, 인쇄 플레이트, 발포체, 성형 화합물 또는 광구조화된 층을 제조하기 위해 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 중합가능한 조성물을 사용하는 방법.

청구항 12

적어도 하나의 표면 상에서 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 조성물로 피복된, 피복된 기재.

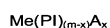
청구항 13

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 중합가능한 조성물을 경화시켜 수득된, 중합되거나 가교된 조성물.

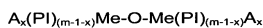
청구항 14

하기 화학식 I 또는 II의 잠재성 촉매 화합물.

<화학식 I>



<화학식 II>



[상기 식 중,

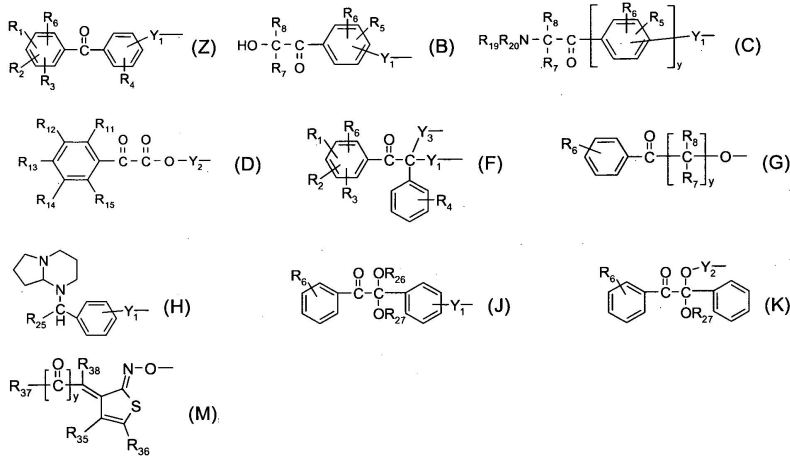
Me는 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고;

m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;

x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;

A는 C₁-C₂₀알킬, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시, C₆-C₁₈아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴이거나; 또는 x가 1인 경우 A는 또한 할로젠이고; 단 x가 1보다 큰 경우 A는 동일하거나 또는 상이하고;

PI는 서로 독립적으로 하기 화학식 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K) 또는 (M)의 기이고;

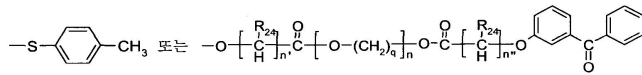


여기서,

y는 0 또는 1이고;

R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로겐알킬, C₆-C₁₈아릴, C₇-C₃₀아르알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, 할로겐, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 개재될 수 있는 N(C₄-C₇-시클로알킬)이고;

R₄는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로겐알킬, 페닐, N(C₁-C₄-알킬)₂, COOCH₃,



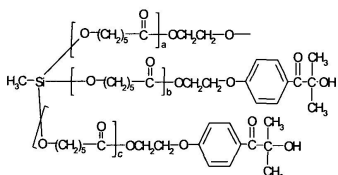
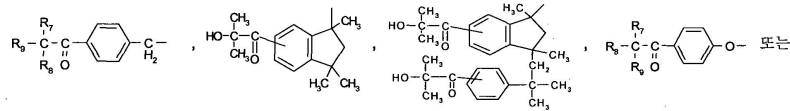
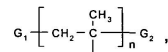
이거나, 또는 R₃ 및 R₄는 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CHCH₃이고;

n, n' 및 n"은 서로 독립적으로 1 내지 10이고;

q는 1 내지 4이고;

R₅는 수소 또는 C₁-C₁₈-알콕시이고;

R₆은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO-, H₂C=C(CH₃)-(CO)O-,

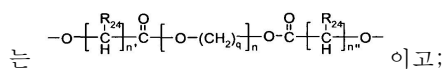


이고;

a, b 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 3이고;

G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

Y₁ 및 Y₃은 서로 독립적으로 직접 결합, O, (CO)O, NR₁₀, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O-, C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O- 또



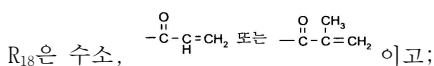
Y₂는 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌이고;

R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 페닐 또는 벤질이거나; 또는 R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

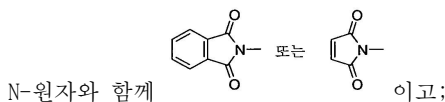
R₉는 OH 또는 NR₁₉R₂₀이고;

R₁₀은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₂히드록시알킬 또는 C₁-C₁₂할로게노알킬이고;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬, 또는 OH, C₁-C₄-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬이고; 이 때 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 O가 개재될 수 있거나; 또는 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬티오, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이고;



R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일; 또는 각각 치환되지 않았거나 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 R₁₉ 및 R₂₀은 함께, O 또는 NR₂₁이 개재될 수 있거나, OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있거나, 또는 O 또는 NR₂₁이 개재되고 OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있는 C₂-C₆알킬렌이거나, 또는 이들이 부착되어 있는



R₂₁은 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는 OH, SH, CN, C₁-C₈알카노일, 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술폰닐로 치환된 벤조일로 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는 각각 치환되지 않았거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰닐, 페닐술폰닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

R₂₄는 수소, 메틸 또는 에틸이고;

R₂₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

R₂₆ 및 R₂₇은 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는

R₂₆ 및 R₂₇은 함께 C₂-C₄알킬렌이고;

R₃₅ 및 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, C₂-C₆알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐이거나, 또는 R₃₅ 및 R₃₆은 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이고;

R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및 -S-페닐로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상은 R₂₁, R₂₂, R₂₀ 및 R₁₉ 라디칼 중 하나 이상을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리 상의 추가의 치환체와 함께 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴

고리의 탄소 원자 중 하나와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 수 있거나;

y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나; 또는

R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니고;

R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖거나, 치환되지 않았거나 CN-치환된 페닐, C₂-C₆알카노일, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상으로 치환된 벤조일이거나, 또는 R₃₈은 페녹시카르보닐, NO₂, C₁-C₄할로알킬이거나, 또는 R₃₇ 및 R₃₈은 CO 기와 함께, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀ 중 하나 이상으로 치환된 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고, 상기 고리에는 O, S, NR₁₀ 및 CO 중 하나 이상이 개재될 수 있고, 상기 고리에 하나 이상의 벤조 라디칼이 용합될 수 있고;

R₂₂는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는 OH, SH, CN, C₁-C₈알카노일, 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술파닐로 치환된 벤조일로 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는 각각 치환되지 않았거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술파닐, 페닐술파닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, 페닐, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 광잠재성(photolatent) 촉매 화합물, 및 특히 2 포트 폴리우레탄을 가교시키기 위한 촉매로서 그의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들면 벤조페논, 히드록시 또는 아미노케톤, 술포늄 또는 요오도늄 염 등과 같은 광잠재성 화합물을 촉매로 이용하여 라디칼 또는 양이온 가교성 성분을 경화시키는 것이 당 분야에 알려져 있다. 그러한 화합물은 예를 들면 문헌[Kurt Dietliker, "A compilation of photoinitiators commercially available for UV today", Sita Technology Ltd., Edinburgh and London, 2002; J.V. Crivello and K Dietliker, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints; Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, Ed. 2, Vol. III, 1998, Sita Technology Ltd., London]에 기재되어 있다.

[0003] 또한 이소시아네이트 성분을, 임의의 히드록실-관능성 화합물을 포함하는 폴리올 및 또한 폴리티올과, 유기금속성, 특히 주석 촉매의 존재 하에 가교시켜 예를 들면 폴리우레탄을 제조하는 것이 당 분야에 알려져 있다. 해당 촉매는 예를 들면 US 2005/0282700-A, US 5545600, US 4292252 등과 같은 다수의 공보에서 알려져 있다. 예를 들면 WO 2006/136211에 보고된 바, 실란 가교 접착제 또는 봉합에 사용되는 실록산 개질된 결합제 등과 같이, 다른 촉합 또는 부가 반응에 의한 가교를 촉매하기 위해 같은 종류의 유기금속성 촉매가 사용될 수도 있다.

[0004] 이들 촉매는 일반적으로 잠재성이 아니며 따라서 폴리올과 폴리-이소시아네이트, 또는 금속-촉매된 부가 또는 촉합 반응이 진행될 수 있는 다른 적합한 성분 사이의 반응은 촉매가 첨가되자마자 실온에서 개시된다. 예를 들면 온도와 같은 조건 및 농도에 의존하여, 대략 0.5 시간 내지 2 시간의 짧은 반응 시간 후, 반응이 완료된다. 이러한 반응 시간은, 일단 혼합물이 제조되면 조성물이 가공될 수 있는 동안의 작업 윈도우를 제한한다. 몇 가지 광잠재성 촉매가 2007년 12월에 공개된 WO 07/147851에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 열이나 빛과 같은 외부 활성화를 통해 필요 시에만 반응을 촉발할 수 있는 것이 매우 바람직하다. 이는 외부

촉발이 작동할 때까지 작업 윈도우를 수지 혼합물로 이상적으로 연장시키는 것을 가능하게 한다.

[0006] 또한, 환경적 측면에서, 통상적으로 사용되는 주석을 다른 더욱 환경 친화적인 금속으로 대체하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

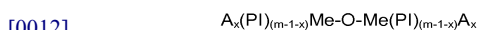
[0007] 즉, 본 발명은 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위한 잠재성 촉매 화합물의 용도에 관한 것이며, 상기 잠재성 촉매 화합물은 금속, 특히 Sn, Bi, Zr, Ti 또는 Al에 결합된 광활성 잔기(PI)를 포함하고, 상기 촉매가 200 내지 800 nm 파장 범위의 전자기 방사에 대한 노출에 의해 방출시 상기 중부가 또는 중축합 반응이 개시되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 해당하는 잠재성 촉매 화합물은 예를 들면 화학식 I 또는 II의 것이다:

[0009] <화학식 I>



[0011] <화학식 II>



[0013] 상기 식 중,

[0014] Me는 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고;

[0015] m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;

[0016] x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;

[0017] PI는 1가 또는 2가의 광활성 잔기이며, 단 (m-x) 또는 (m-1-x)가 1보다 큰 경우, PI는 동일하거나 또는 상이하고;

[0018] A는 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시, C₆-C₁₈아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴이고; 단 x가 1보다 큰 경우 A는 동일하거나 또는 상이하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 금속 Me의 "배위 수"는 해당 금속 원자에 대하여 가능한 리간드의 수이며, 이는 반드시 그럴 필요는 없지만 해당 금속 원자의 원자가일 수 있다. 금속의 경우 배위 수는 예를 들면 금속 복합체의 화학으로부터 당업자에게 알려져 있다. 주어진 금속 원자는 예를 들면 그 산화 상태에 따라 변하는 상이한 "배위 수"를 가질 수 있다. 즉 "배위 수"는 중심 원소(금속 원자)에 대한 부착 점의 총수를 의미하고, 통상적으로 2에서 16까지 변하며, 예를 들면 2-8, 2-6, 2-4 또는 2-3이다. 간단히 말하면, 복합체의 배위 수는 중심 금속 이온과 리간드의 상대적 크기에 의해, 그리고, 금속 이온의 전자적 배열에 의존하는 전하와 같은 전자적 요인에 의해 영향을 받는다.

[0020] Sn, Ti, Zr, Al 및 Bi의 경우 배위 수의 예는 2, 3, 4, 6 또는 8, 특히 3, 4, 6 또는 8, 바람직하게는 4 또는 6, 특히 4이다.

[0021] 예를 들면 킬레이트 복합체에서 산소 원자와 같이 리간드가 둘 이상의 가능한 배위 부위를 갖는 경우, 이는 금속 원자에 상이한 방식으로 배위될 수 있다. 배위 결합의 강도에 따라, 상이한 복합체는 안정한 이성체이거나, 실온에서 하나의 이성체로부터 다른 것으로 상호 변환할 수 있다. 즉, 본 발명의 화합물은 순수한 금속 복합체 뿐만 아니라 입체 및 위치 이성체의 혼합물을 또한 포함한다.

[0022] C₁-C₂₀알킬은 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형이며, 예를 들면 C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄알킬이다. 그 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 예를 들면 시클로펜틸, 헥실, 예를 들면 시클로헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 이코실이다.

[0023] C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₄-알킬, C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₄알킬은 해당하는 C-원자의 수 이하의, C₁-

C₂₀알킬에 대하여 위에 주어진 것과 같은 의미이다.

[0024] C₆-C₁₈아릴은 예를 들면 페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 피레닐, 특히 페닐 또는 나프틸, 바람직하게는 페닐이다.

[0025] 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴은 예를 들면 C₁-C₂₀알킬로 1 내지 5회, 예를 들면 1 내지 4회, 또는 1, 2 또는 3회 치환된 것이다. 알킬 치환체는 예를 들면 페닐 고리의 2,4,6-, 2,6-, 2,4-, 2,5-, 2,3,4-, 2-, 4- 또는 5-위치에 결합된다.

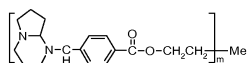
[0026] C₇-C₃₀아릴알킬은 C₆-C₁₈아릴로 치환된 전술한 바와 같은 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형 알킬이다. 바람직하게는 C₇-C₃₀아릴알킬에서 아릴은 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이다. 구체적인 예는 페닐-C₁-C₆알킬 또는 페닐-C₁-C₃알킬, 예를 들면 벤질, 페닐에틸, α-메틸벤질, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 α, α-디메틸벤질, 특히 벤질이다.

[0027] 본 발명의 맥락에서 광활성 잔기는, 특히 150 내지 800 nm, 예를 들면 200 내지 800 또는 200 내지 600 nm 파장의 빛으로 조사시 절단되는 잔기이다.

[0028] 바람직하게는 금속 원자는 C-원자-함유 라디칼에 의해 직접 리간드 또는 킬레이트에 그 모든 배위에서 결합되지는 않지만, 스페이서 기 O 또는 (CO)O를 통해 결합되며, 여기에서 금속은 이들 기의 해당 O-원자에 결합된다.

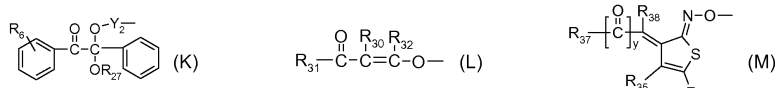
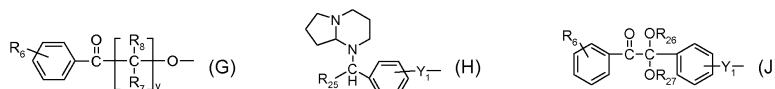
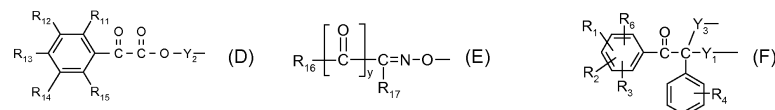
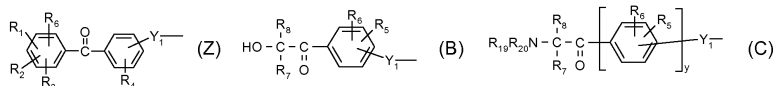
[0029] 잠재성 촉매 화합물 중 광활성 잔기(PI)가 라디칼을 유리시키는 잔기 또는 염기를 유리시키는 잔기인 잠재성 촉매 화합물이 특히 중요하다.

[0030] PI는 광활성 잔기, 예를 들면 광잠재성 라디칼 또는 광활성 염기 화합물의 잔기이다. 광잠재성 라디칼 화합물의 잔기에 대한 예를 이하에 언급한다. 광잠재성 염기의 잔기의 예는 광잠재성 2차 또는 3차 아민, 구아니딘 또는 아미딘이다. 예를 들면 다음 화학식과 같은 구조이다.



[0031]

[0032] 적합한 광활성 잔기 PI는 예를 들면 하기 화학식 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), (L) 또는 (M)의 기이다.



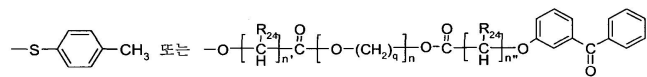
[0033]

[0034] 상기 식 중,

[0035] y는 0 또는 1이고;

[0036] R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, C₈-C₁₈아릴, C₇-C₃₀아르알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, 할로젠, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 임의로 개재된 N(C₄-C₇-시클로알킬)이고;

[0037] R₄는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, 페닐, N(C₁-C₄-알킬)₂, COOCH₃,



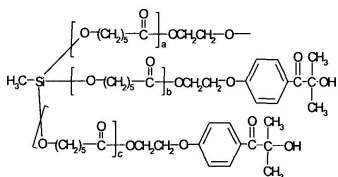
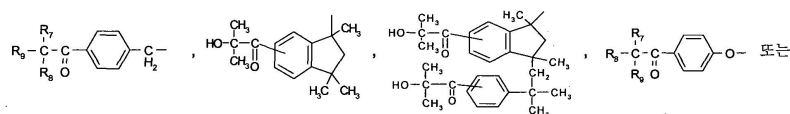
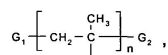
이거나, 또는 R₃ 및 R₄는 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CHCH₃, 특히 S이고;

[0038] n, n' 및 n"은 서로 독립적으로 1 내지 10이고;

[0039] q는 1 내지 4이고;

[0040] R₅는 수소 또는 C₁-C₁₈-알콕시이고;

[0041] R₆은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO-, H₂C=C(CH₃)-(CO)O-,

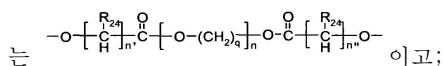


이고;

[0042] a, b 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 3이고;

[0043] G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 중합체 구조의 말단 기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고;

[0044] Y₁ 및 Y₃는 서로 독립적으로 직접 결합, O, (CO)O, NR₁₀, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O-, C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O- 또는



[0045] Y₂는 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌이고;

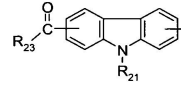
[0046] R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 페닐 또는 벤질이거나; 또는 R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

[0047] R₉는 OH 또는 NR₁₉R₂₀이고;

[0048] R₁₀은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₂히드록시알킬 또는 C₁-C₁₂할로게노알킬이고;

[0049] R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬, 또는 OH, C₁-C₄-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬이고; 이 때 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 O가 임의로 개재되어 있거나; 또는 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬티오, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이고;

[0050] R₁₆은 둘 모두 치환되지 않았거나 또는 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₈시클로알킬, 벤질, 페녹시카르보닐, C₂-C₁₂알콕시 카르보닐, OR₂₁, SR₂₂, SOR₂₂, SO₂R₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 1 내지 7회 치환된 페닐 또는 나프틸이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀은 임의로 R₂₁, R₂₂, R₁₉ 및/또는 R₂₀ 라디칼을 통해 페닐 또는 나프틸 고리 상의 추가의 치환체와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성하거나; 또는 각각 페닐 또는 하나 이상의 OR₂₁, SR₂₂ 및/또는



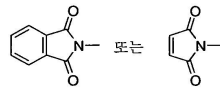
NR₁₉R₂₀으로 치환된 페닐로 치환되거나; 또는 R₁₆은 티오크산틸 또는 이고;

[0051] R₁₇은 수소; 치환되지 않은 C₁-C₂₀알킬, 또는 하나 이상의 할로젠, OR₂₁ 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬; 또는 C₃-C₈시클로알킬; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 페닐; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 C₁-C₂₀알카노일 또는 벤조일; 또는 C₂-C₁₂알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, -CONR₁₉R₂₀, NO₂, C₁-C₄할로알킬, S(O)_d-C₁-C₆알킬, S(O)_d-페닐이고;

[0052] d는 1 또는 2이고;

[0053] R₁₈은 수소, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & | \\ -\text{C} & -\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 이고;

[0054] R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일; 또는 각각 치환되지 않았거나 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 R₁₉ 및 R₂₀은 함께, O 또는 NR₂₁이 임의로 개재되고/되거나 OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 임의로 치환된 C₂-C₆알킬렌이거나, 또는 이들이 부



착되어 있는 N-원자와 함께 이고;

[0055] R₂₁ 및 R₂₂은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬; 또는 OH, SH, CN, C₁-C₈알카노일, 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술폰파닐로 치환된 벤조일로 치환된 C₁-C₈알킬; 또는 각각 치환되지 않았거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰파닐, 페닐술폰파닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

[0056] R₂₃은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 4-모르폴리노페닐, C₁-C₁₂알킬페닐, 또는 O가 임의로 개재된 C₃-C₈시클로알킬로 치환된 페닐이고;

[0057] R₂₄는 수소, 메틸 또는 에틸이고;

[0058] R₂₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

[0059] R₂₆ 및 R₂₇은 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는

[0060] R₂₆ 및 R₂₇은 함께 C₂-C₄알킬렌이고;

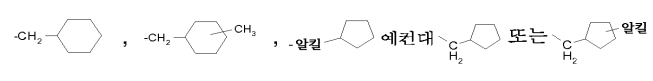
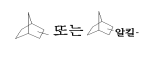
[0061] R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬, C₂-C₅알카노일, (C₁-C₄알콕시)카르보닐, 또는 페닐, 벤조일 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬; 또는 페닐 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 페닐이고;

[0062] R₃₁은 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, N(C₁-C₄알킬)₂, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

[0063] R₃₂는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

[0064] R₃₃은 C₁-C₄알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₆티오알킬, N(C₁-C₄알킬)₂, 벤조일 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 벤조일이고;

[0065] R₃₄는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬 또는 N(C₁-C₄알킬)₂이고;

- [0066] R₃₅ 및 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, C₂-C₆알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐이거나, 또는 R₃₅ 및 R₃₆은 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이고;
- [0067] R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및/또는 -S-페닐로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀은 R₂₁, R₂₂, R₂₀ 및/또는 R₁₉ 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리 상의 추가의 치환체와 함께 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리의 탄소 원자 중 하나와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 수 있거나;
- [0068] y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나; 또는
- [0069] R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니고;
- [0070] R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖거나, 치환되지 않았거나 CN-치환된 페닐, C₂-C₆알카노일, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 벤조일이거나, 또는 R₃₈은 페녹시카르보닐, NO₂, C₁-C₄할로알킬이거나, 또는 R₃₇ 및 R₃₈은 CO 기와 함께, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고, 상기 고리는 임의로 O, S, NR₁₀ 및/또는 CO가 개재되고, 임의로 상기 고리에 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합되고;
- [0071] R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, 페닐, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이다.
- [0072] C₁-C₁₂할로게노알킬은 모든 H-원자가 할로젠으로 대체되는 데 이르도록 할로젠으로 모노- 또는 폴리-치환된 전술한 알킬이다. 그 예는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이다.
- [0073] C₁-C₁₂히드록시알킬은 예를 들면 전술한 알킬이지만 OH로 모노- 또는 폴리치환된 것이다. 예를 들면, 알킬에 1 내지 6 개, 예를 들면 1 내지 4 개, 또는 1 또는 2 개의 OH-치환체가 위치한다. 그 예는 히드록시메틸, 히드록시에틸, 디히드록시프로필, 히드록시프로필, 디히드록시에틸, 특히 히드록시에틸이다.
- [0074] 알킬 사슬에 하나 이상의 O가 임의로 개재된, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬 또는 치환된 C₁-C₁₂-알킬은 예를 들면 1 내지 9회, 1 내지 7회, 또는 1 또는 2회 O가 개재된 것이다. 상기 기에 하나 초과 O가 개재될 경우, 상기 O-원자는 적어도 하나의 메틸렌 기에 의해 서로로부터 분리되어 있으며, 즉 O-원자는 비-연속적이다. 그 예는 다음 화학식의 구조 단위이다: -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -(CH₂CH₂O)₂-CH₃, -(CH₂CH₂O)₃CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, 또는 -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃.
- [0075] C₃-C₈시클로알킬은 예를 들면 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실이다.
- [0076] 본 출원의 맥락에서 C₃-C₈시클로알킬은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알킬로 이해되어야 하며, 따라서 예를 들면 메틸-시클로펜틸, 메틸- 또는 디메틸시클로헥실도 상기 정의에 포함됨을 의미한다. 추가의 예는 다음 화학식의 구조들:  , 뿐만 아니라 예를 들면  과 같은 가교 또는 융합된 고리 계이다.
- [0077] C₂-C₁₈알케닐 기는 모노 또는 폴리불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형이며, 예를 들면 C₂-C₈-, C₂-C₆- 또는 C₂-C₄알케닐이다. 그 예는 알릴, 메트알릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이다.

[0078] C₁-C₁₈-알콕시는 직쇄 또는 분지쇄이며 예를 들면 C₁-C₁₆-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄-알콕시이다. 그 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소-부틸옥시, tert-부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시, 옥타데실옥시 또는 이코실옥시, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시, tert-부틸옥시, 특히 메톡시이다.

[0079] C₁-C₂₀알킬렌은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 1-메틸에틸렌, 1,1-디메틸에틸렌, 부틸렌, 1-메틸프로필렌, 2-메틸-프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 헥사데실렌 또는 옥타데실렌 등이다. 특히, X는 C₁-C₁₂알킬렌, 예를 들면 에틸렌, 데실렌 또는

예를 들면 $\begin{matrix} -CH- \\ | \\ C_{11}H_{23} \end{matrix}$ 이다.

[0080] C₂-C₁₂알콕시카르보닐은 직쇄 또는 분지쇄이고, 예를 들면 C₂-C₆- 및 C₂-C₄알콕시카르보닐, 예를 들면 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐, 이소부틸옥시카르보닐, 1,1-디메틸프로폭시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, 헥실옥시카르보닐, 헵틸옥시카르보닐, 옥틸옥시카르보닐, 노닐옥시카르보닐, 데실옥시카르보닐 또는 도데실옥시카르보닐, 특히 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐 또는 이소-부틸옥시카르보닐, 바람직하게는 메톡시카르보닐이다.

[0081] C₁-C₂₀알카노일은 직쇄 또는 분지쇄이고, 예를 들면 C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄알카노일 또는 C₄-C₁₂- 또는 C₄-C₈알카노일이다. 그 예는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 도데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, 이코사노일, 바람직하게는 아세틸이다.

[0082] C₃-C₁₂알케노일은 모노 또는 폴리불포화이고 예를 들면 프로페노일, 2-메틸프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1,3-펜타디에노일, 5-헥세노일이다.

[0083] C₂-C₄알카노일옥시는 직쇄 또는 분지쇄이고, 예를 들면 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부타노일옥시, 이소부타노일옥시, 바람직하게는 아세틸옥시이다.

[0084] C₁-C₁₂알킬술팜라닐(=C₁-C₁₂알킬티오)은 C₁-C₁₂알킬이며, "일(y1)" 잔기에서 이는 하나의 -S-원자를 갖는다. C₁-C₁₂알킬은 상응하는 수의 C-원자에 이르도록 C₁-C₂₀알킬에 대하여 위에 주어진 것과 동일한 의미이다. C₁-C₄알킬술팜라닐은 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형이며, 예를 들면 메틸술팜라닐, 에틸술팜라닐, 프로필술팜라닐, 이소프로필술팜라닐, n-부틸술팜라닐, sec-부틸술팜라닐, 이소부틸술팜라닐, tert-부틸술팜라닐이다.

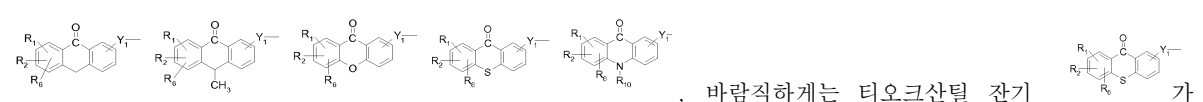
[0085] 페닐술팜라닐은 페닐티오이다.

[0086] 페닐-C₁-C₃알킬옥시는 C₇-C₃₀아릴알킬의 정의에서 위에 주어진 것과 같이 페닐-C₁-C₃알킬에 상응하는 의미를 가지며, 여기에서 분자의 나머지에 대한 상기 기의 결합에서 추가의 0-원자가 "옥시" 기로 존재한다. 그 예는 벤질옥시, 페닐에틸옥시, α-메틸벤질옥시, 특히 벤질옥시이다.

[0087] C₂-C₁₀알콕시알킬은 하나의 0-원자가 개재된 C₂-C₁₀알킬이다. C₂-C₁₀알킬은 상응하는 수의 C-원자에 이르도록 C₁-C₂₀알킬에 대하여 위에 주어진 것과 동일한 의미를 갖는다. 그 예는 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 프로폭시메틸, 프로폭시에틸, 프로폭시프로필이다.

[0088] 할로겐은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도 기, 특히 플루오로, 클로로 또는 브로모를 나타낸다.

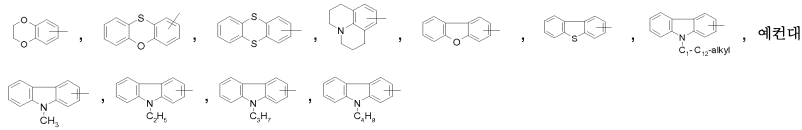
[0089] R₃와 R₄가 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CH(CH)₃인 경우, 예를 들면 다음 화학식의 구조:



형성된다.

[0090] 페닐, 나프틸, 벤조일 또는 나프토일 고리 위의 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및 NR₁₉R₂₀가 페닐, 나프틸, 벤조일 또는 나프

토일 고리 위의 다른 치환체와 함께 R₂₁, R₂₂, R₁₉ 및/또는 R₂₀ 기에 의해 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 경우, 2 또는 3 개의 고리를 포함하는 구조(페닐, 나프틸, 벤조일 또는 나프토일 고리 포함)가 수득된다. 그 예는



이다. 바람직하게는 카바졸 잔기가 형성된다.

[0091] R₁₉ 및 R₂₀이 함께, 0 또는 NR₂₁이 임의로 개재된 C₂-C₆알킬렌인 경우, 이들은 그들이 결합되어 있는 N-원자와 함께, 0 또는 NR₂₁이 임의로 개재된 5-원, 6-원 또는 7-원 고리를 형성함으로써, 예를 들면 아지리딘, 피롤, 피롤리딘, 옥사졸, 피리딘, 1,3-디아진, 1,2-디아진, 피페리딘 또는 모르폴린, 바람직하게는 모르폴린과 같은 포화 또는 불포화 고리를 형성한다.

[0092] 본 발명의 화학식 I 또는 II의 촉매 화합물에 둘 이상의 "A" 기가 존재할 경우, 상기 기는 동일하거나 또는 상이하다.

[0093] 본 발명의 맥락에서 "및/또는"이나 "또는/및"이라는 용어는 정의된 대체물(치환체) 중 하나가 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 정의된 대체물(치환체)의 여럿이 함께, 즉 상이한 대체물(치환체)의 혼합물로 존재할 수 있음을 표현하는 의미이다.

[0094] "적어도"라는 용어는 하나 또는 그 이상, 예를 들면 1 또는 2 또는 3 개, 바람직하게는 1 또는 2 개를 정의하는 의미이다.

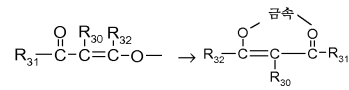
[0095] "임의로 치환된"이라는 용어는 언급하는 기가 치환되지 않았거나 치환된 것임을 의미한다.

[0096] 본 명세서와 이하의 청구항에 있어서, 문맥이 달리 요구하지 않는 한, "포함하다"는 단어 또는 "포함한다" 또는 "포함하는"과 같은 파생어는 언급된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계들의 군의 포함을 의미하지만, 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계들의 군을 배제하지는 않는 것으로 이해될 것이다.

[0097] 본 출원의 맥락에서 "(메트)아크릴레이트"라는 용어는 아크릴레이트 뿐만 아니라 상응하는 메타크릴레이트를 일컫는 의미이다.

[0098] 앞에 주어진 및 전체 본문의 맥락에서 일반적인 잠재성 촉매 화합물(특히 화학식 I 및 II의 것)에 대하여 언급된 바람직한 것은 화합물들 그 자체 뿐만 아니라, 청구항의 모든 카테고리들 의미하도록 의도된다. 즉, 상기 잠재성 촉매 화합물을 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 상기 화합물이 사용되는 용도 또는 방법 청구항을 의미한다.

[0099] 당업자는 이러한 류의 디케토 화합물의 복합체 형성에 친숙하다. 케토 기는 금속 원자와 함께, 케토 기의 엔올 형태를 통해 킬레이트 복합체를 형성하는 한편, 제2 결합은 배위 결합이다. 예를 들면 (L) 기와 같은 광활성



잔기(PI)는 예를 들면 와 같이 킬레이트를 형성할 수 있다. Me가 Zr인 경우, 본 발명의 화합물은 예를 들면 다음과 같이 리간드 (L)에 배위 중심 원자 (Zr)를 갖는다: ZrL₄, ZrL₂L'₂ (여기에서 리간드 L은 임의로 2가이다).

[0100] 추가의 예는 예를 들면 WO 2007/003966에 기재된 것과 같은 케토아미드이며, 그 개시는 여기에 참고문헌으로 도입된다.

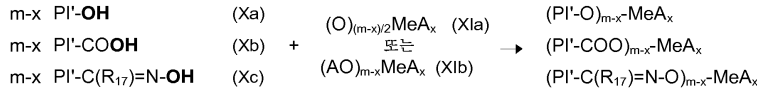
[0101] 본 발명의 화합물은 예를 들면 상응하는 알코올 또는 광활성 잔기의 산을 유기 금속 산화물, 유기 알콕시드 또는 아릴-금속(예를 들면 트리페닐 비스무트, 테트라페닐 주석)과 반응시킴으로써; 또는 광활성 잔기의 상응하는 할라이드와 유기 금속 할로겐화물과 반응시킴으로써 또는 광활성 잔기를 금속 할라이드(예를 들면 삼염화 알루미늄 또는 사염화 티탄)와 반응시킴으로써 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 옥심 에스테르 기를 갖는 화합물은 예를 들면 광활성 잔기의 상응하는 옥심을 유기 금속 산화물 또는 -알콕시드와 반응시킴으로써 제조된다. 상기 반응은 일반적으로 당업자에게 알려져 있고, 예를 들면 문헌[Alwyn G. Davies, "Organotin Chemistry", Ed.2, 2004, Wiley-VCH, Weinheim; Michel Pereyre, Jean-Paul Quinford, Alain Rahm, "Tin in organic

Synthesis", 1987, Butterworths, London]과 같은 화학 교과서에 발표되어 있다.

[0102] - 방법 1

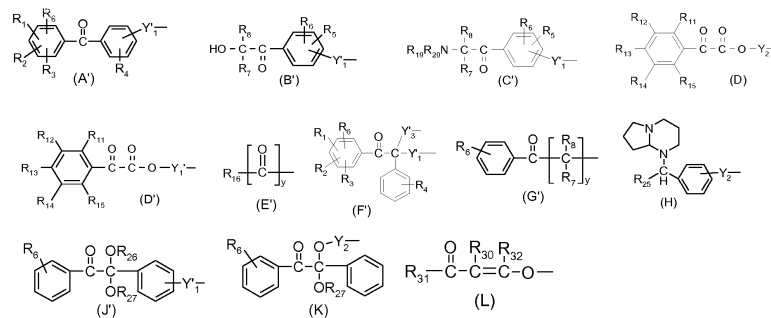
[0103] 따라서, "C-O-금속" 결합, "C-(CO)-O-금속" 결합 또는 "C=N-O-금속" 결합을 갖는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 예를 들면 화학식 (Xa), (Xb) 또는 (Xc)의 화합물을 금속 산화물 또는 금속 알콕시드 (XIa) 또는 (XIb)와 반응시킴으로써 수득된다:

[0104] <반응식 I'>



[0105]

[0106] 상기 식 중, R₁₇, m, x, Me 및 A는 상기 정의된 바와 같고, PI'는 (A'), (B'), (C'), (D), (D'), (E'), (F'), (G'), (H), (J'), (K) 또는 (L) 기이다:



[0107]

[0108] 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₉, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₉, R₂₀, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₃₀, R₃₁, R₃₂, Y₂ 및 y는 상기 정의된 바와 같고; Y₁ 및 Y₃는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌이고; 따라서 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물이 수득된다:

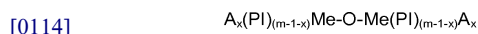
[0109] <화학식 I>



[0111] 상기 반응에서 PI'-산, PI'COOH (Xb)를 상응하는 산무수물(Xb'): PI'-COO(CO)-PI'로 대체하는 것도 가능성이 분명하다.

[0112] 상기 정의된 화학식 II의 화합물을 제조하기 위해

[0113] <화학식 II>

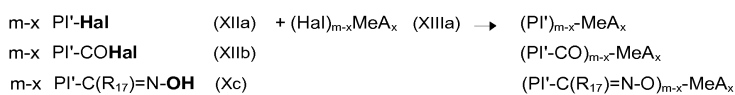


[0115] 동일한 방법이 적용되지만, 화학식 (XIa)의 금속 산화물 대신 상응하는 이량체성 알콕시드가 사용된다.

[0116] - 방법 2

[0117] "C-금속"-결합, "C-(CO)-금속" 결합 또는 "C=N-O-금속" 결합을 갖는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 예를 들면 화학식 (XIIa) 및 (XIIb)의 상응하는 PI-잔기 할라이드를 유기 금속 할라이드(XIIIa)와 반응시킴으로써 수득된다. 상응하는 옥심 에스테르 화합물은 예를 들면 유리 옥심(Xc)을 상이 유기 금속 할라이드(XIIIa)와 반응시킴으로써 제조된다:

[0118] <반응식 I'>



[0119]

[0120] 상기 식 중, Hal은 할로겐 원자, 특히 Cl 또는 Br이다. R₁₇, m, x, Me 및 A는 상기 정의된 바와 같고, PI'은 상기 정의된 바와 같다.

[0121] 본 발명의 화학식 II는 예를 들면 상기 반응에서 유기 할라이드(XIIIa)를 유기 할라이드 (XIIIb)로 교체함으로써 수득된다:

[0122] <화학식 XIIIb>



[0124] 상기 반응에서, 예를 들면 Zn가 촉매로 사용될 수 있다.

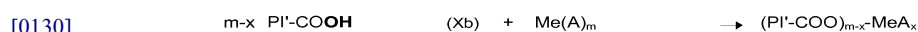
[0125] - 방법 3

[0126] 또한, 상기 반응은 상기 정의된 바와 같은 광활성 잔기 PI'-COOH (Xb) 또는 PI'-COO(CO)-PI' (Xb')의 산 또는 산무수물을 상기 정의된 바와 같이 유기 금속 할라이드 (Hal)_{m-x}MeA_x (XIIIa)와 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

[0127] - 방법 4

[0128] 본 발명의 화합물의 또 다른 제조 방법은 광개시제 잔기의 산(또는 산무수물), 예를 들면 상기 정의된 바와 같은 화학식 (Xb)의 화합물을 (아릴)(알킬) 금속, 예를 들면 디부틸-디페닐 주석 또는 트리페닐 비스무트와 반응시키는 데 있다:

[0129] <반응식 I'>



[0131] 식 중, PI', m, x, Me 및 A는 상기 정의된 바와 같지만, 분자 Me(A)_m 중 모든 A가 같지는 않으며, A 기의 적어도 하나는 아릴을 나타낸다.

[0132] - 방법 5

[0133] 적어도 하나의 광활성 잔기(PI)가 (L) 기인 본 발명의 화합물은 예를 들면 적절한 1,3-디케톤 화합물을 상응하는 금속 알콕시드 화합물과, 예를 들면 1-벤조일아세톤을 디메톡시-디부틸 주석과 반응시킴으로써 제조된다.

[0134] - 방법 6

[0135] 적어도 하나의 광활성 잔기(PI)가 (L) 기인 본 발명의 화합물은 예를 들면 적절한 1,3-디케톤 화합물을 상응하는 금속 할로겐화물 화합물과, 예를 들면 1-벤조일아세톤을 지르코늄 테트라클로라이드와 반응시킴으로써 제조된다.

[0136] - 방법 7

[0137] 적어도 하나의 광활성 잔기(PI)가 (L) 기인 본 발명의 화합물은 예를 들면 테트라-아세틸아세토네이트 금속 화합물을 PI'-COOH 화합물과, 예를 들면 1-벤조일아세톤과 지르코늄 테트라아세틸아세토네이트와 반응시킴으로써 제조된다.

[0138] Y₁이 NR₁₀인 화학식 I 또는 II의 화합물은 예를 들면 위에 주어진 방법 (1)에 따라, 알코올을 상응하는 아민으로, 산을 상응하는 아미드로 교체함으로써 제조된다.

[0139] 당업자는 그러한 유기금속 반응에서 취해야 할 조건 및 주의 사항에 친숙하다.

[0140] 예를 들면, 원리적으로 유기금속 중간체(금속 알콕시드, 예를 들면 주석 알콕시드, 금속 엔올레이트, 예를 들면 주석 엔올레이트, 금속 에스테르, 예를 들면 α-스탄닐 에스테르)는 습기에 매우 민감하므로 비활성 반응 대기 하에 작업하는 것이 유리하다. 따라서, 상기 반응은, 통상의 방법에 의해, 예를 들면 가열에 뒤따르는 배기에 의해 반응 이전 해당 반응 장치를 유리하게 비활성화함으로써 아르곤 기체 유동 하에 유리하게 수행된다.

[0141] 유기금속 카르복실레이트는 예를 들면 상응하는 카르복실산(또는 산무수물)을 유기 금속 산화물, 예를 들면 유기 주석 산화물, 또는 수산화물과, 통상적으로 상기 반응에서 형성되는 물을 공비 제거하면서, 반응시킴으로써 가장 쉽게 제조된다.

[0142] 본 발명의 생성물의 단리 및 후처리에서, 습기 및 산소에 대한 안정성에 따라 상응하는 적절한 주의를 기울이는 것이 또한 필요하다.

[0143] 금속 원자로서의 주석에 대하여, 일반적으로 카르본산 에스테르 및 테트라유기 주석 화합물은 특수 처리 없이 쉽게 취급될 수 있는 한편, 주석 알콕시드는 더 민감하다. 상기 화합물의 가수분해에 대한 민감성은, 케토 기, 니트릴 기, 에스테르 기, CF₃ 기 등과 같은 전자-끄는 기에 의해 감소될 수 있다.

[0144] 본 발명에 따르는 화합물을 위한 제조 방법에 적합한 용매는 예를 들면 비양성자성 용매, 특히 톨루엔, 크실렌, 디옥산 및 테트라히드로푸란(THF)이다.

[0145] 반응 온도는 예를 들면 실온(예, 20℃) 내지 약 200℃ 이하, 또는 실온 내지 150℃, 바람직하게는 50 내지 150℃의 범위이다.

[0146] 압력은 예를 들면 상압 (760 Torr) 내지 10 mmHg의 범위이며, 바람직하게는 약한 진공이 사용된다.

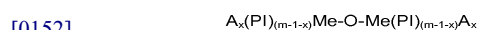
[0147] 상기 반응에 중간체로 사용될 수 있는 다수의 주석 화합물이 시판되는데, 특히 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 부틸-주석 유도체, 뿐만 아니라 다수의 Bi-, Zr-, Al- 및 Ti-복합체 또는 -유기금속 화합물이다.

[0148] 본 발명의 주제는 또한 신규의 잠재성 촉매 화합물이다. 그러므로, 하기 화학식 I 또는 II의 잠재성 촉매 화합물이 중요하다:

[0149] <화학식 I>



[0151] <화학식 II>



[0153] 상기 식 중,

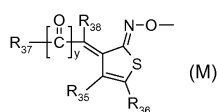
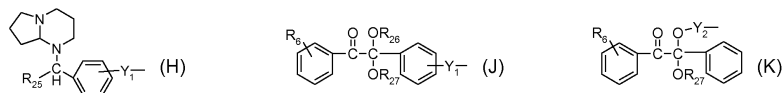
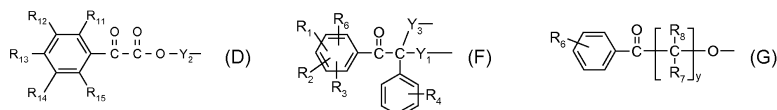
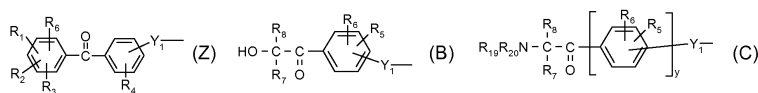
[0154] Me는 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고;

[0155] m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;

[0156] x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;

[0157] A는 C₁-C₂₀알킬, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시, C₆-C₁₈아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴이거나; x가 1인 경우, A는 또한 할로겐이고; 단 x가 1보다 큰 경우 A는 동일하거나 또는 상이 하고;

[0158] PI는 서로 독립적으로 하기 화학식 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K) 또는 (M)의 기이고;



[0159]

[0160]

여기서,

[0161]

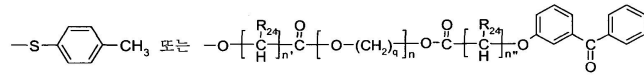
y는 0 또는 1이고;

[0162]

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, C₆-C₁₈아릴, C₇-C₃₀아르알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, 할로젠, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 임의로 개재된 N(C₄-C₇-시클로알킬)이고;

[0163]

R₄는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, 페닐, N(C₁-C₄-알킬)₂, COOCH₃,



이거나, 또는 R₃ 및 R₄는 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CHCH₃, 특히 S이고;

[0164]

n, n' 및 n"은 서로 독립적으로 1 내지 10이고;

[0165]

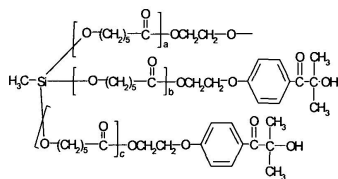
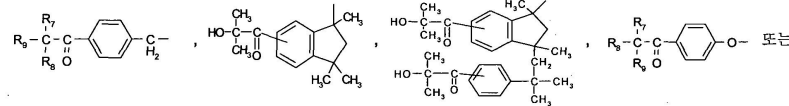
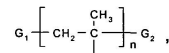
q는 1 내지 4이고;

[0166]

R₅는 수소 또는 C₁-C₁₈-알콕시이고;

[0167]

R₆은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO-, H₂C=C(CH₃)-(CO)O-,



이고;

[0168]

a, b 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 3이고;

[0169]

G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 중합체 구조의 말단 기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고;

[0170]

Y₁ 및 Y₃은 서로 독립적으로 직접 결합, O, (CO)O, NR₁₀, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O-, C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O- 또는

$-\text{O}-\left[\text{C}\left(\text{R}_3\right)_2-\text{C}\left(\text{O}\right)-\left(\text{CH}_2\right)_4\right]_n-\text{O}-\left[\text{C}\left(\text{R}_3\right)_2-\text{C}\left(\text{O}\right)-\right]_{n'}$ 이고;

[0171]

Y₂는 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌이고;

[0172]

R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 페닐 또는 벤질이거나; 또는 R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

[0173]

R₉는 OH 또는 NR₁₉R₂₀이고;

[0174]

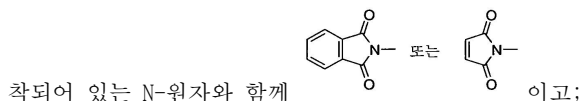
R₁₀은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₂히드록시알킬 또는 C₁-C₁₂할로게노알킬이고;

[0175]

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬, 또는 OH, C₁-C₄-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬이고; 이 때 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 O가 임의로 개재되어 있거나; 또는 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬티오, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이고;

[0176] R₁₈은 수소, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & | \\ -\text{C}- & \text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ 이고;

[0177] R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일; 또는 각각 치환되지 않았거나 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 R₁₉ 및 R₂₀은 함께, O 또는 NR₂₁이 임의로 개재되고/되거나 OH, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 임의로 치환된 C₂-C₆알킬렌이거나, 또는 이들이 부



[0178] R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬; 또는 OH, SH, CN, C₁-C₈알카노일, 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술폰파닐로 치환된 벤조일로 치환된 C₁-C₈알킬; 또는 각각 치환되지 않았거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰파닐, 페닐술폰파닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이고;

[0179] R₂₃은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 4-모르폴리노페닐, C₁-C₁₂알킬페닐, 또는 O가 임의로 개재된 C₃-C₈시클로알킬로 치환된 페닐이고;

[0180] R₂₄는 수소, 메틸 또는 에틸이고;

[0181] R₂₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

[0182] R₂₆ 및 R₂₇은 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는

[0183] R₂₆ 및 R₂₇은 함께 C₂-C₄알킬렌이고;

[0184] R₃₅ 및 R₃₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, C₂-C₆알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐이거나, 또는 R₃₅ 및 R₃₆은 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이고;

[0185] R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및/또는 -S-페닐로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴이고, 이 때 상기 치환체 OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀은 R₂₁, R₂₂, R₂₀ 및/또는 R₁₉ 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리 상의 추가의 치환체와 함께 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴 고리의 탄소 원자 중 하나와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성할 수 있거나;

[0186] y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나; 또는

[0187] R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니고;

[0188] R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖거나, 치환되지 않았거나 CN-치환된 페닐, C₂-C₆알카노일, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 벤조일이거나, 또는 R₃₈은 페녹시카르보닐, NO₂, C₁-C₄할로알킬이거나, 또는 R₃₇ 및 R₃₈은 CO 기와 함께, 치환되지 않았거나 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₂₁, SR₂₂ 및/또는 NR₁₉R₂₀으로 치환된 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고, 상기 고리는 임의로 O, S, NR₁₀ 및/또는 CO가 개재되고, 임의로 상기 고리에 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합되고;

[0189] R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, 페닐, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이다.


- [0190] 화학식 I 또는 II의 화합물에서 Me는 예를 들면 Sn, Bi, Zr 또는 Ti, 예를 들면 Bi, Zr 또는 Ti이거나, 예를 들면 Bi 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이다.
- [0191] 화학식 I 또는 II의 화합물에서 PI는 예를 들면
- [0192] 상기 정의된 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K) 또는 (M) 기,
- [0193] 예를 들면 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K) 또는 (M) 기;
- [0194] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K), (L) 또는 (M) 기;
- [0195] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (J), (K) 또는 (M) 기;
- [0196] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K) 또는 (L) 기;
- [0197] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (J) 또는 (K) 기;
- [0198] 또는 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) 또는 (M) 기;
- [0199] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F) 또는 (G) 기;
- [0200] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F) 또는 (G) 기;
- [0201] 또는 (Z) 또는 (L) 기;
- [0202] 또는 (Z), (B), (C), (D), (F), (G) 또는 (L) 기;
- [0203] 바람직하게는 (Z) 기이다.
- [0204] 특히 Me가 Bi인 경우, 중요한 광활성 잔기 "PI"의 예는 상기 정의된 바와 같은 화학식 (Z)의 기이며, 예를 들면 R₃ 및 R₄가 수소이고, R₁이 수소, 할로겐, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬티오인 것이다.
- [0205] 특히 Me가 Bi 및 Zr인 경우, 또한 중요한 것은 금속 원자에 결합된 2-3 개의 리간드 PI-(CO)O-이다.
- [0206] 본 발명의 화합물이 광활성 잔기 PI로 (L) 기를 포함하고 x가 0인 경우, 중요 화합물은 R₃₀, R₃₁ 또는 R₃₂ 기 중 적어도 하나가 방향족 기, 예를 들면 페닐 또는 벤질을 포함하는 것이다.
- [0207] 광활성 잔기 (L)에 더하여, 상기 정의된 기에서 선택된 (L) 외의 추가 광활성 잔기를 포함하는, x가 0이고 광활성 잔기 PI로 (L) 기를 포함하는 본 발명의 상기 화합물이 또한 중요하다.
- [0208] Me가 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이고,
- [0209] m은 1 내지 Me의 배위 수 이하의 정수를 나타내고;
- [0210] x는 0 내지 (m-1)의 정수이고;
- [0211] A는 C₁-C₂₀알킬, 할로겐, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시 또는 C₆-C₁₈아틸이고;
- [0212] PI는 서로 독립적으로 화학식 (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) 또는 (M)의 기이고;
- [0213] y는 0 또는 1이고;
- [0214] R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬이고;
- [0215] R₄는 수소가거나, R₃ 및 R₄는 함께 S이고;
- [0216] R₅는 수소이고;
- [0217] R₆은 수소이고;
- [0218] Y₁ 및 Y₃은 서로 독립적으로 O, (CO)O, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O- 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O-이고;
- [0219] Y₂는 직접 결합이고;
- [0220] R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬이거나; R₇ 및 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실

고리를 형성하고;

[0221] R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 수소이고;

[0222] R₁₆은 페닐이고;

[0223] R₁₇은 CN이고;

[0224] R₁₉ 및 R₂₀은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께  이고;

[0225] R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬, 또는 페닐 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬이고;

[0226] R₃₁은 C₁-C₁₂알킬, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

[0227] R₃₂은 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;

[0228] R₃₃은 C₁-C₈알콕시 또는 벤조일이고;

[0229] R₃₇은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬로 치환된 페닐이거나, y가 0인 경우, R₃₇은 또한 CN이고;

[0230] R₃₈은 R₃₇의 의미 중 하나를 갖는,

[0231] 화학식 I 또는 II의 잠재성 촉매 화합물이 중요하다.

[0232] x는 예를 들면 0 내지 (m-1)의 정수이고, 이는 예를 들면 0 내지 6; 0 내지 4; 또는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

[0233] 금속(Me)이 Sn인 경우, x는 예를 들면 바람직하게는 0, 2 또는 3, 특히 2 또는 3이다.

[0234] 금속(Me)이 Bi인 경우, x는 예를 들면 바람직하게는 0, 1 또는 2, 특히 0 또는 1이다.

[0235] 금속(Me)이 Zr인 경우, x는 예를 들면 0 또는 1, 특히 0이다.

[0236] 금속(Me)이 Al인 경우, x는 바람직하게는 0이다.

[0237] 금속(Me)이 Ti인 경우, x는 예를 들면 바람직하게는 0 또는 1 또는 2이다.

[0238] Me는 예를 들면 Sn, Bi, Al, Zr 또는 Ti이거나; Sn, Bi, Al 또는 Zr이거나; Sn, Bi, Al 또는 Ti이거나; Sn, Bi, Zr 또는 Ti이거나; Bi, Al, Zr 또는 Ti이거나; Bi, Zr 또는 Ti이거나; Bi 또는 Zr이다. 바람직한 것은 Sn, Bi, Zr, 특히 Bi 및 Zr이다.

[0239] A는 예를 들면 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₇-C₃₀아릴알킬, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시, C₆-C₁₈아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₂₀알킬로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴이거나;

[0240] 예를 들면 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₁-C₂₀알콕시, C₂-C₂₀알카노일옥시 또는 C₆-C₁₈아릴, 특히 C₁-C₁₂알킬 또는 페닐, 특히 C₁-C₁₂알킬이다.

[0241] A가 할로젠인 경우, x는 예를 들면 1 또는 2이다.

[0242] 둘 이상의 A 기가 분자 내에 존재할 경우, 상기 기들은 동일하거나 또는 상이함(A의 상기 주어진 정의 내에서)이 분명하다.

[0243] R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, C₆-C₁₈아릴, C₇-C₃₀아르알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, 할로젠, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 임의로 개재된 N(C₄-C₇-시클로알킬)이거나;

[0244] 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 -O- 또는 NR₁₀이 임의로 개재된 N(C₄-C₇-시클로알킬)이거나;

[0245] 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는

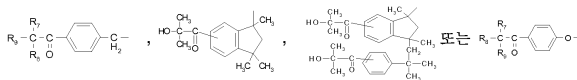
-O- 또는 NR₁₀이 임의로 개재된 N(C₁-C₇-시클로알킬)이거나;

[0246] 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄알킬티오, N(C₁-C₄-알킬)₂, 또는 모르폴리닐이거나; 예를 들면 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬이다.

[0247] R₄는 예를 들면 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로젠알킬, 페닐 또는 N(C₁-C₄-알킬)₂이거나, R₃ 및 R₄는 함께 S, O, NR₁₀, CH₂ 또는 CHCH₃, 특히 S이거나; R₄는 예를 들면 수소, C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₄-할로젠알킬이거나, R₃ 및 R₄는 함께 S, CH₂ 또는 CHCH₃, 특히 S이거나; R₄는 예를 들면 수소 또는 C₁-C₄-알킬이거나, R₃ 및 R₄는 함께 S이다.

[0248] R₅는 수소 또는 C₁-C₁₈-알콕시, 특히 수소이다.

[0249] R₆은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO-, H₂C=C(CH₃)-(CO)O-,



이거나; R₆은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, 모르폴리노, C₁-C₁₈알킬-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이거나;

[0250] R₆은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, OH, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또는 H₂C=C(CH₃)-(CO)O-이거나;

[0251] R₆은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시 또는 OH이거나;

[0252] R₆은 예를 들면 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬, 특히 수소이다.

[0253] Y₁ 및 Y₃은 예를 들면 서로 독립적으로 직접 결합, O, (CO)O, NR₁₀, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O-, C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O-이거나;

[0254] Y₁ 및 Y₃은 예를 들면 서로 독립적으로 O, (CO)O, C₁-C₂₀알킬렌, C₁-C₂₀알킬렌-O- 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)O-이고;

[0255] Y₂는 직접 결합 또는 C₁-C₂₀알킬렌; 특히 직접 결합이다.

[0256] R₇ 및 R₈은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 페닐 또는 벤질이거나; R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하거나;

[0257] R₇ 및 R₈은 예를 들면 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, 벤질, 또는 C₁-C₁₂-알킬로 치환된 벤질이거나; R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하거나;

[0258] R₇ 및 R₈은 예를 들면 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, 벤질이거나; R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하거나;

[0259] R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬이거나; R₇과 R₈은 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성한다.

[0260] R₁₀은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₂히드록시알킬 또는 C₁-C₁₂할로젠알킬이거나;

[0261] R₁₀은 예를 들면 수소, C₁-C₁₈-알킬 또는 C₂-C₁₈알케닐이거나; R₁₀은 예를 들면 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬, 특히 C₁-C₄알킬이다.

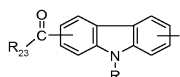
[0262] R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₂-알킬, 또는 OH, C₁-C₄-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬이고, 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 O가 임의로 개재되어 있거나; 서로 독립적으로 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬티오, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-, H₂C=C(CH₃)-CO- 또

는 $H_2C=C(CH_3)-(CO)O-$ 이거나;

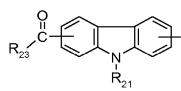
[0263] R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_4 -알콕시, C_1-C_4 -알킬티오, $NR_{19}R_{20}$, $H_2C=CH-CO-$, $H_2C=CH-(CO)O-$, $H_2C=C(CH_3)-CO-$ 또는 $H_2C=C(CH_3)-(CO)O-$ 이거나;

[0264] R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{12} -알킬, 특히 수소이다.

[0265] R_{16} 은 예를 들면 페닐 또는 나프틸 (둘다 치환되지 않았거나 할로젠, C_1-C_{12} 알킬, 페녹시카르보닐, C_2-C_{12} 알콕시카르보닐, OR_{21} , SR_{22} 및/또는 $NR_{19}R_{20}$ 으로 1 내지 7회 치환됨); [상기 치환체 OR_{21} , SR_{22} 및 $NR_{19}R_{20}$ 은 임의로 R_{21} , R_{22} , R_{19} 및/또는 R_{20} 기에 의해, 페닐 또는 나프틸 고리 상의 추가의 치환체와 함께 5-원 또는 6-원 고리를 형성하거나; 또는 각각 페닐 또는 하나 이상의 OR_{21} , SR_{22} 및/또는 $NR_{19}R_{20}$ 으로 치환된 페닐로 치환됨]이거나, 티오크

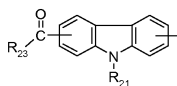


산틸 또는 이거나; R_{16} 은 예를 들면 치환되지 않았거나 할로젠, C_1-C_{12} 알킬, 페녹시카르보닐, C_2-C_{12} 알콕시카르보닐, OR_{21} , SR_{22} 및/또는 $NR_{19}R_{20}$ 으로 1 내지 7회 치환된 페닐이거나, 티오크산틸 또는



이거나;

[0266] R_{16} 은 예를 들면 치환되지 않았거나 할로젠, C_1-C_{12} 알킬 및/또는 SR_{22} 로 치환된 페닐이거나, 티오크산틸 또는



; 특히 R_{16} 은 페닐이다.

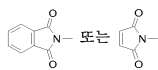
[0267] R_{17} 은 예를 들면 수소; 치환되지 않은 C_1-C_{20} 알킬, 또는 하나 이상의 할로젠, OR_{21} 또는 페닐로 치환된 C_1-C_{20} 알킬; 또는 C_3-C_8 시클로알킬; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 페닐, 할로젠, OR_{21} , SR_{22} 및/또는 $NR_{19}R_{20}$ 으로 치환된 페닐; 또는 치환되지 않았거나 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 페닐, OR_{21} , SR_{22} 및/또는 $NR_{19}R_{20}$ 으로 치환된 C_1-C_{20} 알카노일 또는 벤조일; 또는 C_2-C_{12} 알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, $-CONR_{19}R_{20}$, NO_2 또는 C_1-C_4 할로알킬이거나;

[0268] R_{17} 은 예를 들면 수소, C_1-C_{20} 알킬, 하나 이상의 할로젠으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬이거나, 페닐, C_1-C_{20} 알카노일, 벤조일, C_2-C_{12} 알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, $-CONR_{19}R_{20}$, NO_2 또는 C_1-C_4 할로알킬이거나;

[0269] R_{17} 은 예를 들면 수소, C_1-C_{20} 알킬, 하나 이상의 할로젠으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 CN이고;

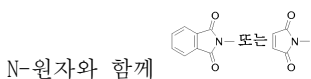
[0270] R_{17} 은 특히 하나 이상의 할로젠으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 CN, 특히 CN이다.

[0271] R_{19} 및 R_{20} 은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_4 히드록시알킬, C_2-C_{10} 알콕시알킬, C_2-C_5 알케닐, C_3-C_8 시클로알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_1-C_8 알카노일, C_3-C_{12} 알케노일, 벤조일; 또는 치환되지 않았거나 C_1-C_{12} 알킬, 벤조일 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 치환된 페닐이거나; R_{19} 및 R_{20} 은 함께, O 또는 NR_{21} 이 임의로 개재된 C_2-C_6 알킬렌이거나

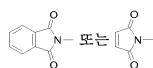


나, 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 이거나;

[0272] R_{19} 및 R_{20} 은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_4 히드록시알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_1-C_8 알카노일, 치환되지 않았거나 C_1-C_{12} 알킬로 치환된 페닐이거나; R_{19} 및 R_{20} 은 함께 모르폴리닐이거나 이들이 부착되어 있는



N-원자와 함께 이거나; R_{19} 및 R_{20} 은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_4 히드록시알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬 또는 페닐이거나; R_{19} 및 R_{20} 은 함께 모르폴리닐이거나 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께



이거나; 특히 R₁₉ 및 R₂₀은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께



이다.

- [0273] R₂₁ 및 R₂₂는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₈시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, 벤조일, 페닐 또는 나프틸이거나;
- [0274] R₂₁ 및 R₂₂는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, 벤질, 벤조일 또는 페닐; 특히 수소 또는 C₁-C₂₀알킬이다.
- [0275] R₂₃은 예를 들면 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 4-모르폴리노페닐, C₁-C₁₂알킬페닐, 또는 0가 임의로 개재된 C₃-C₈시클로알킬로 치환된 페닐이거나;
- [0276] R₂₃은 예를 들면 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 4-모르폴리노페닐 또는 C₁-C₁₂알킬페닐이거나; R₂₃은 예를 들면 4-모르폴리노페닐 또는 C₁₂알킬페닐이다.
- [0277] R₂₆ 및 R₂₇은 예를 들면 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; R₂₆과 R₂₇은 함께 C₂-C₄알킬렌이거나; R₂₆ 및 R₂₇은 예를 들면 서로 독립적으로 치환되지 않았거나 C₁-C₄알콕시 또는 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나;
- [0278] R₂₆과 R₂₇은 예를 들면 서로 독립적으로 C₁-C₂₀알킬이다.
- [0279] R₃₀은 예를 들면 수소, C₁-C₄알킬, C₂-C₅알카노일, (C₁-C₄알콕시)카르보닐, 또는 페닐, 벤조일 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬; 또는 페닐, 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 페닐이거나;
- [0280] R₃₀은 예를 들면 수소, C₁-C₄알킬, 페닐, 벤조일 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬, 또는 페닐이거나;
- [0281] R₃₀은 예를 들면 수소, C₁-C₄알킬, 페닐 또는 벤조일페닐로 치환된 알킬이다.
- [0282] R₃₁은 예를 들면 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, N(C₁-C₄알킬)₂, 페닐, 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이거나;
- [0283] R₃₁은 예를 들면 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이다.
- [0284] R₃₂는 예를 들면 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐, 또는 하나 이상의 R₃₃으로 치환된 페닐이고;
- [0285] R₃₃은 예를 들면 C₁-C₄알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₆티오알킬, N(C₁-C₄알킬)₂, 벤조일, 또는 하나 이상의 R₃₄로 치환된 벤조일이거나;
- [0286] R₃₃은 예를 들면 C₁-C₄알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₆티오알킬, N(C₁-C₄알킬)₂ 또는 벤조일이거나; R₃₃은 예를 들면 C₁-C₈알콕시, C₁-C₆티오알킬, N(C₁-C₄알킬)₂ 또는 벤조일이거나;
- [0287] R₃₃은 특히 C₁-C₈알콕시 또는 벤조일이다.
- [0288] R₃₄는 예를 들면 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬 또는 N(C₁-C₄알킬)₂이고; 특히 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 N(C₁-C₄알킬)₂, 특히 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이다.
- [0289] R₃₅ 및 R₃₆은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, C₂-C₆알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐이거나, 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이거나;
- [0290] R₃₅ 및 R₃₆은 예를 들면 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬이거나, 함께 -C(R₃₉)=C(R₄₀)-C(R₄₁)=C(R₄₂)-이거나;
- [0291] R₃₅ 및 R₃₆은 예를 들면 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬, 특히 수소이다.

- [0292] R₃₇은 예를 들면 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴[여기에서 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 C₄-C₂₀헤테로아릴은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및/또는 -S-페닐로 치환됨]이거나, y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나, R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니거나;
- [0293] R₃₇은 예를 들면 페닐 또는 나프틸[여기에서 페닐 또는 나프틸은 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및/또는 -S-페닐로 치환됨]이거나, y가 0인 경우, R₃₇은 또한 C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 CN이거나, R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니거나;
- [0294] R₃₇은 예를 들면 치환되지 않았거나 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ 및/또는 -S-페닐로 치환된 페닐이거나, y가 0인 경우, R₃₇은 또한 CN이거나, R₃₇은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 단 R₃₈은 동시에 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이 아니다.
- [0295] R₃₈은 예를 들면 R₃₇의 의미 중 하나를 갖는다.
- [0296] R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, 페닐, C₁-C₄알콕시, C₁-C₄티오알킬, -S-페닐, 페녹시, C₂-C₆알콕시카르보닐, 페녹시카르보닐, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이거나;
- [0297] R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 예를 들면 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, 할로젠, CN, NO₂ 또는 C₁-C₄할로알킬이거나;
- [0298] R₃₉, R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 예를 들면 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이다.
- [0299] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0300] 또한 하기 실시예 1 내지 59에 나타낸 것과 같은 화합물이 바람직하다.
- [0301] 금속 원자의 모든 배위에서 더욱 중요한 잠재성 촉매 화합물은 금속-C-결합을 포함한다 (금속-O-C 결합을 갖지 않음).
- [0302] 잠재성 촉매 화합물로 바람직한 것은 Sn부틸₃ 잔기를 함유하지 않는 상기 화합물이다.
- [0303] 본 조성물 및 그들을 가교시키는 방법은, 캡슐화제, 봉합, 접착제, 발포제, 인쇄 플레이트 및 피복, 특히 운송 (자동차) 및 산업용 피복에 유용하다. 운송용 피복에 있어서, 본 조성물은 OEM (주문자 상표부착 생산) 및 자동차 끝손질 피복에 유용하다. 이들은 또한 하도로 사용될 수도 있다. 이들은 주위 조건 하에 질긴 경질의 피복으로 경화되며, 투명하거나 안료첨가된, 기재 피복, 중간 피복 및 상단 피복에 사용될 수 있다. 이는 당 분야에서 운송 차량의 재도장에 특히 유용하다.
- [0304] 본 발명은 루이스-산 유형 반응물로 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위한 촉매로서 (광)잠재성 화합물을 제공한다. 폴리올과 이소시아네이트의 반응이 특히 바람직하다.
- [0305] 따라서, 본 발명의 대상은 또한 전술한 것과 같은 잠재성 촉매 화합물의, 루이스-산 유형 반응물에 의해 촉매되는 중부가 또는 중축합 반응을 위한, 특히 블로킹(blocking)되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분과 폴리올을 가교시켜 폴리우레탄(PU)을 형성하기 위한 촉매로서의 용도; 뿐만 아니라
- [0306] (a) 1종 이상의 블로킹되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트
- [0307] (b) 1종 이상의 폴리올; 및
- [0308] (c) 1종 이상의 전술한 잠재성 촉매 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물이다.
- [0309] 상기 광중합가능한 조성물은 총 조성물을 기준으로 일반적으로 0.001 내지 15 중량%, 예를 들면 0.05 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5%의 잠재성 촉매 화합물을 포함한다.
- [0310] 본 발명은 또한 금속 촉매 또는 각종 금속 촉매의 혼합물에 의해 촉매되는 여타 중부가 또는 중축합 가교 공정을 포함한다. 실리콘 고무의 실은 경화를 위해 금속 촉매를 사용하는 것은 예를 들면 EP 803540(P. Scholley

등)에 기재되어 있다. 그 응용을 위한 예는, 예를 들면 W02006136211 및 W02007117552에 보고된 바와 같은 실란 가교 접착제 또는 봉합에 사용되는 실록산 개질된 결합제이다. 금속 촉매된 가교 반응의 다른 예는 예를 들면 내마모성 및 내후성 피복의 제작(M. Priesch의 DE19935471)에 사용되는 실록산-말단 올리고머와 에폭시드의 반응, 에폭시 수지와 히드록실-말단 폴리(디메톡시실란) 및 아미노프로필트리에톡시실란 가교제의 반응 (M. Alagar et al., Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449), 또는 가수분해가능한 실릴 기로 종결된 폴리에테르와 에폭시 실란 및 케티민(Y. Murayama, JP06049346) 또는 EP399682(H. M. Haugsby 등)에 기재된 옥시모-에폭시 관능성 봉합의 반응이다. 생물부착 블로킹을 위해 실은 가황 (RTV) 실록산 고무를 사용하는 것이 GB 2444255(J. M. Delehanty 등)에 보고되어 있다. 금속 촉매에 의해 촉매되는 졸-겔 반응은 예를 들면 문헌[J. Mendez-Vivar, J. of Sol-Gel Sci. Technol. 2006, 38(2), 159]에 기재되어 있다.

[0311] 여기에 언급된 금속 촉매의 일부는 광잠재성 촉매로서의 용도로 청구되었다. 그러나 이들은 본 출원에서 청구된 것들과 같은 중부가 또는 중축합이 진행되지 않는 다양한 수지 계에 사용된다. 더 나아가서 이들은 필수적으로 보조-촉매를 필요로 한다. 예로서, 알루미늄 킬레이트 화합물이 EP76102(S. Hayase 등)에 의해 에폭시드의 광중합을 위한 촉매로 청구되어 있다. 그러나, α-케토실릴 화합물이 보조-촉매로 필요하다. 더욱이, 에폭시드 단독중합 외에, 상기 언급된 특허 출원에는 예를 들면 폴리올의 이소시아네이트에 대한 부가와 같은 여타 가교 공정이 언급되어 있지 않다.

[0312] 본 발명의 또 다른 대상은 청구항 1 내지 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물에 가하고 수득되는 혼합물에 200 내지 650 nm 파장 범위의 전자기 방사선을 조사하는 것을 특징으로 하는, 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 화합물의 중합 방법; 특히 루이스 산의 존재 하에 가교될 수 있는 성분이 (a) 블로킹되거나 블로킹되지 않은 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 성분 및 (b) 폴리올의 혼합물인 방법이다.

[0313] 본 발명의 또 다른 대상은 접착제, 피복, 봉합, 포팅 성분, 인쇄 잉크, 인쇄 플레이트, 발포체, 성형 화합물, 또는 광구조화된 층의 제조를 위한 전술한 방법, 뿐만 아니라 전술한 중합가능한 조성물의 접착제, 피복, 봉합, 포팅 성분, 인쇄 잉크, 인쇄 플레이트, 발포체, 성형 화합물 또는 광구조화된 층의 제조를 위한 용도이다. 또 다른 대상은 전술한 조성물로 적어도 하나의 표면이 피복된, 피복된 기재, 및 전술한 바와 같은 중합되거나 가교된 조성물이다.

[0314] 폴리올(성분 (b))은 적어도 2개의 히드록시 관능기를 갖는 중합체성 또는 올리고머성 유기 화학종으로 일반적으로 정의된다.

[0315] 적합한 폴리올의 예는 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 글리세롤, 1,2,6-헥산트리올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올, 시클로헥산-1,4-디메틸올, 네오펜틸 글리콜 및 히드록시피발산의 모노에스테르, 수소화 비스페놀 A, 1,5-펜탄 디올, 3-메틸-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 2,2,4-트리메틸 펜탄-1,3-디올, 디메틸올 프로피온산, 펜타에리 트리톨, 디-트리메틸올 프로판, 디펜타에리트리톨 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0316] 적어도 2 개의 히드록실-작용 기를 포함하는 히드록실-관능성 화합물은 예를 들면 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 예를 들면 폴리-THF-폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 히드록실-관능성 에폭시 수지, 알키드, 및 WO 93/17060에 기재된 것과 같은 덴드리머성 폴리올에서 선택될 수도 있다. 또한, 히드록실-관능성 올리고머 및 단량체, 예를 들면 피마자유 및 트리메틸올 프로판과 같은 HO-관능성 비닐 올리고머가 포함될 수 있다. 중요한 폴리올은 예를 들면 누플렉스 레진즈(Nuplex Resins)로부터 입수가능한 아크릴레이트 폴리올 세타룩스(Setalux®) 제품 (예, 세타룩스® 1157, Setal® 1606 BA-80), 또는 바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)의 제품인 데스모펜 (Desmophen®) 제품(예, 데스모펜® A VP LS 2350)이다.

[0317] 본 발명의 맥락에서, 예를 들면 워터본 2K 폴리우레탄과 같이 수성 계에 적합한 폴리올 성분이 사용될 수도 있다. 상기 폴리올 성분은 예를 들면 바이엘 머티리얼 사이언스로부터 베이히드롤 (BAYHYDROL®), 예를 들면 베이히드롤® XP2470이라는 상표로 시판된다.

[0318] 적합한 이소시아네이트 성분 (a)은 예를 들면 히드록실-과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 이소시아네이트이며, 다음 구조를 갖는다:
$$\left[\text{O}=\text{C}=\text{N}-\right]_{p \geq 2} \text{R}_{70}$$
 [식 중, R₇₀은 히드로카빌 구조임].

[0319] 유기 (폴리)이소시아네이트는 예를 들면 다관능성의, 바람직하게는 예를 들면 2.5 내지 5의 평균 NCO 관능성을

비-이온성 기로 치환된 유기 친수성 폴리이소시아네이트 화합물을 또한 포함할 수 있다. 예를 들면 총 고체 폴리이소시아네이트 화합물에 대하여 30 중량%, 예를 들면 20 중량%, 바람직하게는 15 중량%의 비이온성 기가 존재할 것이다.

- [0325] 여기에서 임의의 조성물 중, 중합체성 물질은 비교적 낮은 데서부터 비교적 높은 분자량의 범위일 수 있다. 이들은 용매(들)의 필요를 없애거나 최소화하도록 가교 이전 조성물의 점도를 낮게 유지하기 위해, 비교적 낮은 분자량의 것이 바람직하다.
- [0326] 조성물 중 임의로 존재할 수 있는 다른 물질 (d)는 1종 이상의 용매(및 용매로서만 작용함을 의미함)를 포함한다. 이들은 바람직하게는 히드록실 또는 1차 또는 2차 아미노와 같은 기를 함유하지 않는다.
- [0327] 용도에 따라, 상기 조성물은 다른 물질 (d)를 함유할 수 있다. 성분, 첨가제 또는 보조제 (d)의 예는 안료, 염료, 유화제 (계면활성제), 안료 분산 보조제, 평탄화제, 소공 방지제 (anti-cratering agent), 기포방지제, 습윤제, 침하 방지제 (antisagging agent), 열 안정화제, UV 흡수제, 산화방지제 및 충전제이다.
- [0328] 예를 들면, 특히 캡슐화제 및 봉합에 사용될 경우, 조성물은 충전제, 안료 및/또는 산화방지제를 함유할 수 있다.
- [0329] 피복으로 사용될 경우, 본 조성물은 후술하는 바 당 분야에 전형적으로 첨가되는 성분들을 임의로 함유한다. 예를 들면, 비활성이거나, 히드록실이나 이소시아네이트 외의 관능기를 가지며 또한 피복 조성물 중 다른 반응성 물질과 반응하는 여타 중합체 (e)(특히 저분자량의 것, "관능화된 올리고머")가 존재할 수 있다.
- [0330] 피복의 성분 또는 잠재적 가교제로 사용될 수 있는 상기 관능화된 올리고머의 대표적인 예는 다음과 같다:
- [0331] - 히드록실 올리고머: 예를 들면 펜타에리트리톨, 헥산디올, 트리메틸올 프로판 등과 같은 다관능성 알코올과 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸헥사히드로프탈산 무수물 등과 같은 고리형 단량체성 산무수물의 반응 생성물이 산 올리고머를 생성한다. 이들 산 올리고머는 부틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 등과 같은 단일관능성 에폭시와 또한 반응하여 히드록실 올리고머를 형성한다.
- [0332] - 실란 올리고머: 예를 들면 이소시아네이트 프로필트리에톡시 실란과 추가로 반응하는 상기 히드록실 올리고머.
- [0333] - 에폭시 올리고머: 예를 들면 헨츠만(Huntsman)의 제품인 아랄다이트 (Araldite[®]) CY-184와 같은 시클로헥산 디카르복실산의 디글리시딜 에스테르, 및 예를 들면 다이셀(Daicel)의 제품인 셀록시드 (Celloxide) 2021 등과 같은 지환족 에폭시, 또는 예를 들면 히드록시-말단 에폭시드화 폴리부타디엔, 예를 들면 사르토머(Sartomer)의 제품인 폴리 bd 600 및 605. 예를 들면 옥세탄 유도체, 예를 들면 토아고세이(Toagosei)의 제품인 OXT 101 및 121 또는 퍼스토프(Perstorp)의 제품인 TMPO가 반응성 물질로 또한 적합하다.
- [0334] - 알디민 올리고머: 예를 들면 이소부티르알데히드와 이소포론 디아민 등과 같은 디아민의 반응 생성물.
- [0335] - 케티민 올리고머: 예를 들면 메틸 이소부틸 케톤과 이소포론 디아민과 같은 디아민의 반응 생성물.
- [0336] - 멜라민 올리고머: 예를 들면 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)의 제품인 사이멜 (CYMEL[®]) 1168 등과 같은 시판 멜라민.
- [0337] - AB-관능화된 올리고머: 예를 들면 상기 산 올리고머를 당량 기준 50%의 부틸렌 옥시드와 같은 단일관능성 에폭시, 또는 히드록실과 상기 언급된 산 올리고머의 배합물 또는 상기 나타낸 임의의 다른 배합물과 추가로 반응시켜 제조된 산/히드록실 관능성 올리고머.
- [0338] - CD-관능화된 가교제: 예를 들면 디시 케미칼(Dixie Chemical)의 제품인 소르비톨 DCE-358[®]의 폴리글리시딜 에테르, 또는 히드록실 올리고머와 상기 언급된 에폭시 가교제의 배합물 또는 상기 나타낸 임의의 다른 배합물과 같은 에폭시/히드록실 관능성 가교제.
- [0339] 바람직한 관능화된 올리고머는 예를 들면 약 1.5를 넘지 않는 폴리분산성과 함께 약 3,000을 넘지 않는 중량 평균 분자량을 가지고; 더욱 바람직한 올리고머는 약 2,500을 넘지 않는 분자량 및 약 1.4를 넘지 않는 폴리분산성을 가지며; 가장 바람직한 올리고머는 약 2,200을 넘지 않는 분자량 및 약 1.25를 넘지 않는 폴리분산성을 갖는다.
- [0340] 기타 첨가제는 예를 들면 이소페론 디아민과 같은 디아민과 디에틸 말레에이트와 같은 디알킬 말레에이트의 반

응 생성물인 폴리아스파르트산 에스테르를 또한 포함한다.

- [0341] 임의로, 적어도 2 개의 히드록실-관능성 기를 포함하는 히드록실-관능성 화합물이 경화가능한 물질에 존재할 수 있다. 적어도 2 개의 히드록실-관능성 기를 포함하는 히드록실-관능성 화합물은 예를 들면 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 히드록실-관능성 에폭시 수지, 알키드, 및 WO 93/17060에 기재된 것과 같은 덴드리머성 폴리올에서 선택될 수 있다. 또한, 피마자유 및 트리메틸올 프로판과 같은 히드록실-관능성 올리고머 및 단량체가 포함될 수 있다. 중요한 폴리올은 예를 들면 누플렉스 레진즈로부터 입수가능한 아크릴레이트 폴리올 세타룩스® 1157이다.
- [0342] 피복 조성물은 1종 이상의 용매에 용해된 높은 고형분의 피복 계로 조제될 수 있다. 용매는 통상적으로 유기용매이다. 바람직한 용매는 석유 나프타 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤과 같은 케톤; 부틸 아세테이트 또는 헥실 아세테이트와 같은 에스테르; 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등과 같은 글리콜 에테르 에스테르를 포함한다.
- [0343] 본 발명의 조성물은 비고리형, 즉 직쇄 또는 방향족인 올리고머의 결합체 (e)를 추가로 함유할 수 있다. 그러한 비고리형 올리고머는 히드록실 올리고머 등에 예를 들면 숙신산 무수물- 또는 프탈산 무수물-유래된 잔기를 포함할 수 있다. 피복 조성물로서 본 발명의 조성물은 예를 들면, 개선된 외관, 침하 방지, 유동 및 평탄화 등을 위해, 3,000을 초과하는 중량 평균 분자량의 아크릴계 중합체, 또는 에트나 프로덕트 사(Etna Product Inc.)의 제품인 SCD®-1040과 같은 통상의 폴리에스테르를 결합체로서 또한 함유할 수 있다. 아크릴계 중합체는 예를 들면 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌 등과 같은 전형적인 단량체 및 히드록시 에틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 또는 감마-메타크릴프로필 트리메톡시실란 등과 같은 관능성 단량체로 이루어진다.
- [0344] 피복 조성물은 예를 들면 또한 유기 매질에 분산된 중합체 입자인 분산된 아크릴계 성분의 결합체 (e)를 함유할 수 있으며, 상기 입자는 입체적 안정화로 알려진 것에 의해 안정화된다. 이후, 입체 장벽의 외피로 싸인 분산된 상 또는 입자를 "거대분자 중합체" 또는 "코어"라 한다. 상기 코어에 부착된, 입체 장벽을 형성하는 안정화제를 "거대단량체 사슬" 또는 "암(arm)"이라 한다.
- [0345] 분산된 중합체는 분산된 중합체의 중량을 기준으로 약 10 내지 90%, 바람직하게는 50 내지 80%의, 약 50,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 고분자량 코어를 함유한다. 바람직한 평균 입자 크기는 0.1 내지 0.5 μm 이다. 코어에 부착된 암이 상기 분산된 중합체 중량의 약 10 내지 90%, 바람직하게는 10 내지 59%를 구성하고, 약 1,000 내지 30,000, 바람직하게는 1,000 내지 10,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 분산된 중합체의 거대분자 코어는 예를 들면, 에틸렌계 불포화 단량체(들)와 임의로 공중합된, 중합된 아크릴계 단량체(들)로 이루어져 있다. 적합한 단량체들은 스티렌, 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸렌계 불포화 모노카르복실산, 및/또는 실란-함유 단량체를 포함한다. 메틸 메타크릴레이트와 같은 단량체는 높은 Tg(유리 전이 온도)의 분산된 중합체에 기여하는 한편, 부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실아크릴레이트와 같이 "연화시키는" 단량체는 낮은 Tg의 분산된 중합체에 기여한다. 다른 임의의 단량체는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 아크릴로니트릴이다. 임의로, 거대분자 코어는 알릴 메타크릴레이트와 같은 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트의 사용, 또는 히드록실 잔기와 다관능성 이소시아네이트의 후 반응을 통해 가교될 수 있다. 코어에 부착된 거대단량체 암은, 각각이 알킬 기에 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 뿐만 아니라 고경 및/또는 가교를 위해 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트 또는 에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 중합된 단량체를 함유할 수 있다. 전형적으로 유용한 히드록시-함유 단량체는 전술한 바와 같은 히드록시 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.
- [0346] 임의로, 예를 들면 케톤 기재 킬레이트화제(추가제 첨가제 (d)로)가 피복 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 킬레이트화제의 예는 β -디카르보닐, α -히드록실 케톤, 융합된 방향족 β -히드록시 케톤, 디알킬 말로네이트, 아세트 아세트산 에스테르, 알킬 락테이트 및 알킬 피루베이트를 포함한다. 특히 아세틸 아세톤과 같은 β -디카르보닐이 사용된다. 예를 들면 케톤 기재 킬레이트화제가 고형분 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- [0347] 하나의 구현예에서, 피복 조성물은 포트 수명 연장제를 추가로 포함한다. 포트 수명 연장제는 광잠재성 촉매가 잠재 형태에서도 어느 정도의 촉매 활성을 나타내는 경우에 특히 유익하다. 광잠재성 촉매가 조성물의 포트 수명을 저하시키는 촉매 활성의 불순물을 함유하는 경우에도 그럴 수 있다. 포트 수명 연장제는 피복 조성물의 포트 수명, 즉 모든 성분의 혼합과, 점도가 너무 높아져서 조성물을 도포할 수 없는 순간 사이의 시간을 증가시킨다. 포트 수명 연장제는 상기 언급된 광잠재성 촉매와 유사한 양으로 적합하게 존재할 수 있다. 바람직한 포트 수명 연장제는, 특히 적용된 피복을 40 내지 60°C와 같은 상승된 온도에서 경화시킬 경우, 피복 조성물의

건조 속도에 부정적인 영향을 전혀 갖지 않거나 단지 제한되게 갖는다. 즉, 상기 포트 수명 연장제는 포트 수명 및 건조 속도의 균형을 개선한다. 포트 수명 연장제는 또한 피복의 외관에도 유익한 영향을 줄 수 있다. 적합한 포트 수명 연장제의 예는 카르복실 산기-함유 화합물, 예를 들면 아세트산, 프로피온산 또는 펜탄산이다. 방향족 카르복실 산기-함유 화합물, 특히 벤조산이 바람직하다. 다른 적합한 포트 수명 연장제는 2,4-펜탄디온과 같은 디카르보닐 화합물, 페놀계 화합물, 3차 부탄올 및 3차 아밀 알코올과 같은 3차 알코올, 및 티올 기-함유 화합물이다. 산기-연급된 포트 수명 연장제의 조합, 예를 들면 방향족 카르복실 산기-함유 화합물 및 티올 기-함유 화합물의 조합을 사용하는 것도 가능하다.

[0348] 본 발명에 따르는 조성물은 수성-기재 조성물, 용매 기재 조성물 또는 무용매 조성물일 수 있다. 상기 조성물은 액체 오투고머로 이루어질 수 있으므로, 높은 고형분의 조성물 또는 무용매 조성물로 사용하는 데 특히 적합하다. 그렇지 않으면, 본 발명의 피복 조성물은 이소시아네이트 반응성 화합물이 20℃를 초과하는 Tg를 갖는 수성의 분말 피복 분산액이다. 피복 조성물은 또한 분말 피복 조성물 및 고온 용융 피복 조성물에 사용될 수도 있다. 예를 들면 조성물 중 이론적 휘발성 용매 함량(VOC)은 약 450 g/l 미만, 예를 들면 약 350 g/l 미만, 또는 약 250 g/l 미만이다.

[0349] 특히 피복 조성물로서 본 발명의 조성물은 예를 들면 안료, 안정화제, 레올로지 조절제, 유동제, 인성강화제 및 충전제와 같은 통상의 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 그러한 추가의 첨가제는 물론 (피복) 조성물의 의도된 용도에 의존한다.

[0350] 본 발명에 따르는 조성물은 분무, 정전기적 분무, 롤러 피복, 커튼 피복, 침지 또는 솔질과 같은 통상의 기술에 의해 기재에 전형적으로 적용된다. 본 조성물은 예를 들면 자동차 및 기타 차량 본체 부품과 같은 옥외용 물품을 위한 투명 피복으로 유용하다. 상기 기재는 본 조성물을 이용한 피복에 앞서, 임의로 하도 및/또는 색 도장 또는 다른 표면 준비로 마련된다.

[0351] 피복 조성물의 층을, 예를 들면 방사선에 노출시킴으로써 상기 잠재성 촉매를 활성화시킨 후 예를 들면 수 분 내지 24 시간, 예를 들면 5 분 내지 3 시간의 범위, 바람직하게는 30 분 내지 8 시간 (방사원의 종류에 따라) 범위에서 주위 조건 하에 경화시켜, 원하는 피복 성질을 갖는 피복을 기재 위에 형성한다. 당업자는 실제 경화 시간은 두께, 잠재성 촉매의 농도, 조성물 중 성분을 포함하는 여러 변수에 의존하며, 이는 예를 들면 경화 속도를 촉진하기 위해 피복된 기재 위에 연속적으로 공기를 흘려주도록 하는 선풍기와 같은 임의의 추가 기계적 보조 수단에도 의존함을 잘 인식할 것이다. 바람직하게는, 경화 속도는 상기 피복된 기재를 일반적으로 약 60℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 예를 들면 약 15 내지 90 분의 시간 동안 가열함으로써 더욱 촉진될 수 있다. 예를 들면 가열은 오븐 중 가열에 의해, 시료에 열풍을 가함으로써, IR-노출에 의해, 마이크로파 또는 당 분야에 공지된 임의의 다른 적합한 수단에 의해 수행된다. 전술한 가열 단계는 OEM (주문자 상표부착 생산) 조건 하에 특히 유용하다. 경화 시간은 또한 예를 들면 대기 중 습도와 같은 여타 변수에도 의존할 수 있다.

[0352] 본 발명의 잠재성 촉매는 예를 들면 피복 적용 및 일반적으로 폴리우레탄의 경화가 요구되는 영역에서 사용될 수 있다. 예를 들면 상기 조성물은 산업 및 보수 피복 응용에서 투명 또는 안료첨가된 피복으로 적합하다.

[0353] 본 발명의 조성물은 또한, 예를 들면 감압 접착제, 라미네이트-형성 접착제, 고온-용융 접착제, 습기-경화 접착제, 실란 반응성 접착제 또는 실란 반응성 봉합 등의 제조, 및 관련 응용에서 uv-경화 접착제에 사용하기 적합하다.

[0354] 상기 접착제는 고온 용융 접착제 뿐만 아니라 수성 기재 또는 용매 기재 접착제, 액체 무용매 접착제 또는 2-부분 반응성 접착제일 수 있다. 특히 적합한 것은 감압 접착제 (PSA), 예를 들면 uv-경화성 고온 용융 감압 접착제이다. 상기 접착제는 예를 들면 1종 이상의 고무 성분, 점착부여제로서 1종 이상의 수지 성분 및 1종 이상의 오일 성분을 예를 들면 30:50:20의 중량 비로 포함한다. 적합한 점착부여제는 천연 또는 합성 수지이다. 당업자는 적합한 상용하는 화합물 뿐만 아니라 적합한 오일 성분 또는 고무를 알고 있다.

[0355] 이소시아네이트를 예를 들면 블럭 형태로 함유하는 예비-중합된 접착제는 예를 들면 높은 온도에서 처리되고, 고온용융 공정에 이어 기재 위에 피복된 후, 상기 블로킹된 이소시아네이트를 수반하는 추가의 경화 단계에 의해 완전한 경화가 수득되는데, 이는 광잠재성 촉매의 광활성에 의해 실행된다.

[0356] 고온용융 접착제는 감압 접착제로 중요하며, 환경적 관점에서 바람직하지 못한 용매 기재 조성물의 사용을 대체하는 데 적합하다. 높은 유동 점도를 수득하기 위한 고온용융 압출 공정은 높은 적용 온도를 필요로 한다. 이소시아네이트를 포함하는 본 발명의 조성물은 고온용융 피복의 제조에 가교제로 적합하며, 여기에서 가교제는 (메트)아크릴레이트 PSA의 관능성 공단량체와 함께 화학 반응에 진입한다. 피복 작업 후, PSA를 먼저 열적으로

가교시키거나, 이중 가교 메카니즘을 시행하고, 이어서 PSA를 자외선으로 가교시킨다. UV 가교 조사는 200 내지 400 nm 파장 범위의 단파 자외선 방사에 의해 수행되며, UV 방사원 장비 및 광잠재성 금속 촉매에 따라 예를 들면 650 nm까지 가시 영역에 확장될 수도 있다. 상기 시스템 및 공정은 예를 들면 US 2006/0052472에 기재되어 있으며, 그 개시는 여기에 참고문헌으로 도입된다.

[0357] 본 발명의 조성물은 다양한 기재 상에 적용하기 적합하며, 예를 들면 자동차 OEM (주문자 상표부착 생산) 또는 차체 피복에 전형적으로 사용되는 끝마무리 응용에서 투명 피복을 제공하는 데 특히 적합하다. 본 발명의 피복 조성물은 예를 들면 투명 피복 조성물, 안료첨가된 조성물, 금속화된 피복 조성물, 기재피복 조성물, 모노피복 조성물 또는 하도의 형태로 조제될 수 있다. 기재는 예를 들면 본 조성물을 이용한 피복에 앞서, 하도 및/또는 색 도장 또는 다른 표면 준비로 마련된다.

[0358] 본 발명의 피복 조성물을 적용하기 적합한 기재는, 예를 들면, 모터 홈, 캠핑 차량, 거주용 설비를 갖춘 밴, 밴, 레저용 차량, 레저용 기능 설상차, 모든 지형용 차량, 개인용 선박, 모터사이클, 자전거, 보트 및 항공기를 비제한적으로 포함하여, 트럭 본체, 버스, 농업 및 건축 장비, 트럭 덮개 및 커버, 상업용 트레일러, 소비자용 트레일러, 레크레이션 차량과 같은 임의의 가능한 부착물 또는 요소 뿐만 아니라, 음료 본체, 설비 본체, 레미콘 운반 차량 본체, 폐기물 운반 차량 본체, 및 소방차 및 구급 차량 본체를 비제한적으로 포함하는, 자동차 본체(또는 일반적으로 차량 본체), 자동차 하청업자에 의해 제조 및 도장되는 임의의 및 모든 아이템, 선로, 상업용 트럭 및 트럭 본체를 포함한다.

[0359] 상기 기재는 또한 산업 및 상업적 신규 건축 및 그의 보수; 시멘트 및 목재 바닥; 예를 들면 사무실 건물 및 집과 같은 상업 및 주거용 구조물의 벽; 유원지 장비; 주차장 및 도로와 같은 콘크리트 표면; 아스팔트 및 콘크리트 도로 표면, 목재 기재, 선박 표면; 다리, 타워와 같은 옥외 구조물; 코일 피복; 선로 차량; 인쇄 회로 기판; 기계류; OEM 도구; 신호계; 섬유유리 구조물; 스포츠 용품; 골프 공; 및 스포츠 장비를 포함한다.

[0360] 그러나, 본 발명의 조성물은 또한 예를 들면 플라스틱, 금속, 유리, 세라믹 등과 같은 기재 위에 접착제로서의 기능(이에 국한되지 않음)으로 일반적으로 적용될 수 있다.

[0361] 본 발명의 잠재성 촉매를 이용하여 가교될 이소시아네이트로서 블로킹된 이소시아네이트가 사용될 수도 있다. 상기 화합물은 조성물에 사용되기 전에 예를 들면 "탈블로킹"되거나, 반응 도중 탈블로킹되거나, 예를 들면 열 또는 광조사에 의한 잠재성 촉매의 "활성화" 과정에서 블로킹된 형태로 반응에 참여할 수 있다.

[0362] 블로킹된 이소시아네이트는 당 분야에 공지되어 있고, 예를 들면 리뷰 논문[D.A. Wicks, Z.W. Wicks, *Progress in Organic Coatings*, 41 (2001), 1-83] 뿐만 아니라 문헌[C. Guertler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, *Farbe+Lack* 2004, 110(12), 34]에 기재되어 있으며; 이들은 모두 여기에 참고문헌으로 도입된다.

[0363] 적합한 이소시아네이트 성분은 예를 들면 상기와 같다.

[0364] 적합한 이소시아네이트용 블로킹제는 당 분야에 공지된 것들이며, 예를 들면 알코올, 페놀, 아민, 이미드, 아미드, 구아니딘, 아미딘, 트리아졸, 피라졸, 활성 메틸렌 화합물, 케톡심, 옥심, 말론에스테르, 알킬아세토아세테이트, 포르미에이트, 락탐, 이미다졸, 트리아졸, 피라졸, CH-산성 고리형 케톤 및 머캅타이다.

[0365] 그 예는, 예를 들면 메틸, 에틸, 클로로에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 및 라우릴 알코올, 3,3,5-트리메틸헥산을 등을 포함하는 저급 지방족 알코올과 같은 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬 모노알코올 또는 페놀계 화합물이다. 방향족-알킬 알코올은 예를 들면 페닐카비놀 및 에틸페닐카비놀을 포함한다. 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸 글리콜 모노부틸 에테르 및 이들의 동등물과 같은 글리콜 에테르가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 페놀계 화합물의 예는 페놀, 크레졸, 크실렌올, 니트로페놀, 클로로페놀, 에틸 페놀, t-부틸 페놀 및 2,5-디-t-부틸-4-히드록시 톨루엔과 같은 치환된 페놀을 포함한다.

[0366] 사용될 수 있는 여타 블로킹제의 예는 디에틸에탄올아민과 같은 3차 히드록실 아민, 카프로락탐과 같은 락탐, 및 메틸 에틸 케톤 옥심, 아세톤 옥심 및 시클로헥산 옥심과 같은 옥심을 포함한다.

[0367] 구체적인 예는 부탄옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 말론 및 아세트산의 에틸레이트, 아세톤옥심, 3,5-디메틸피라졸, ε-카프로락탐, N-메틸-, N-에틸-, N-(이소)프로필, N-n-부틸, N-이소-부틸-, N-tert-부틸벤질아민 또는 1,1-디메틸벤질아민, N-알킬-N-1,1-디메틸메틸페닐아민; 벤질아민과 활성화된 이중 결합을 갖는 화합물의 부가물, 예를 들면 말론산 에스테르, N,N-디메틸아미노프로필벤질아민 및 3차 아민 기를 포함하는 다른 화합물이며, 여기에서 적절한 것은 치환된 벤질아민 및/또는 디벤질아민이다.

[0368] 일부 경우에 옥심과 페놀의 사용이 바람직한데, 그 이유는 상기 옥심 또는 페놀로 블로킹된 일부 특성의 폴리-이소시아네이트는 비교적 낮은 온도에서 탈블로킹되기 때문이다.

[0369] 적합한 CH-산성 케톤이 WO 04/058849에 기재되어 있고, 여기에 참고문헌으로 도입된다. 바람직한 것은 시클로펜탄온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시니트릴, 시클로헥산온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르보닐메탄, 특히 시클로펜탄온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시메틸에스테르 및 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르, 특히 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르 및 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르이다.

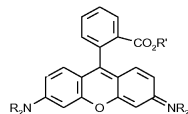
[0370] 상이한 블로킹제의 혼합물이 사용될 수도 있고, 본 발명에 청구된 조성물에 사용될 수 있는 블로킹된 이소시아네이트는 상이한 블로킹기를 가질 수 있음이 분명하다.

[0371] 상기 조성물은 블로킹된 이소시아네이트를, 총 조성물을 기준으로 예를 들면 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%의 양으로 함유한다. 예를 들면 이소시아네이트 대 폴리올의 비는 약 2:1 내지 1:2, 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1.2까지 변동한다. 블로킹된 이소시아네이트의 분자량(MW)은 예를 들면 약 100 내지 50000, 특히 200 내지 20000의 범위이다.

[0372] 광잠재성 촉매 (c)에 더하여, 상기 광중합가능한 조성물은 다양한 첨가제 (d)를 포함할 수 있다.

[0373] 본 발명의 대상은 또한, 성분 (a), (b) 및 (c)에 더하여 추가의 첨가제 (d), 특히 감광제 화합물을 포함하는 전술한 중합가능한 조성물이다.

[0374] 첨가제 (d)는 예를 들면 스펙트럼 감도를 이동시키거나 넓히는 추가의 보조 개시제 또는 민감화제이다. 일반적으로 이들은 예를 들면 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠마린 유도체와 같은 방향족 카르보닐 화합물, 또는 예를 들면 에너지 전이 또는 전자 전이에 의해 총 양자 수율을 개선하는 예오신, 로다민 및 에리트로신 염료와 같은 염료이다. 보조 개시제로 첨가될 수 있는 적합한 염료의 예는 트리알릴메탄, 예를 들면 말라카이트 그린, 인돌린, 티아진, 예를 들면 메틸렌 블루, 크산톤, 티오크산톤, 옥사진, 아크리딘 또는 펜아진, 예



를 들면 사프라닌, 및 화학식 (식 중, R은 알킬 또는 아릴이고 R'은 수소 또는 알킬 또는 아릴 기임)의 로다민(rhodamine), 예를 들면 로다민 B, 로다민 6G 또는 비올아민 (Violamine) R, 및 또한 술포로다민 B 또는 술포로다민 G이다. 예를 들면 5,7-디요오도-3-부톡시-6-플루오론과 같은 플루오론이 마찬가지로 적합하다.

[0375] 성분 (d)로 적합한 감광제의 추가의 구체적인 예는 다음과 같다.

[0376] 1. 티오크산톤류

[0377] 티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시카르보닐티오크산톤, 2-에톡시카르보닐티오크산톤, 3-(2-메톡시에톡시카르보닐)-티오크산톤, 4-부톡시카르보닐티오크산톤, 3-부톡시카르보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-페닐설퍼틸티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카르보닐]티오크산톤, 1,3-디메틸-2-히드록시-9H-티오크산텐-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카르보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, N-알릴티오크산톤-3,4-디카르복시이미드, N-옥틸티오크산톤-3,4-디카르복시이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-티오크산톤-3,4-디카르복시이미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메톡시티오크산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-카르복실산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 2-히드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

[0378] 2. 벤조페논류

[0379] 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸에틸아미노)

벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-히드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)-벤조페논, 1-[4-(4-벤조일-페닐술폰)-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-술폰일)-프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-히드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 1수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;

[0380] 3. 쿠마린류

[0381] 쿠마린 1, 쿠마린 2, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 102, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 314, 쿠마린 314T, 쿠마린 334, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로톡시쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로-쿠마린, 3,3'-카르보닐-비스[5,7-디(프로톡시)-쿠마린], 3,3'-카르보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노-쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로톡시쿠마린, 7-디메틸아미노-3-페닐쿠마린, 7-디에틸아미노-3-페닐쿠마린, JP 09-179299-A 및 JP 09-325209-A에 개시된 쿠마린 유도체, 예를 들면 7-[[4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일]아미노]-3-페닐쿠마린;

[0382] 4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린류

[0383] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

[0384] 5. 로다닌류

[0385] 4-디메틸아미노벤잘로다닌, 4-디에틸아미노벤잘로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-로다닌, JP 08-305019A에 개시된 화학식 [1], [2], [7]의 로다닌 유도체.

[0386] 6. 기타 화합물

[0387] 아세토페논, 3-메톡시아세토페논, 4-페닐아세토페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 덴실산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 피렌, 아미노피렌, 페릴렌, 페난트렌, 페난트렌퀴논, 9-플루오렌온, 디벤조수베론, 커큐민, 크산톤, 티오미클러 (thiomichler's) 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리덴) 케톤, 예를 들면, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)시클로펜탄온, 2-(4-디메틸아미노-벤질리덴)-인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노-페닐)-1-인단-5-일-프로펜온, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민, 예를 들면 N-페닐글리신, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부톡시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세토페논, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노) 벤조에이트.

[0388] 치환되지 않은 및 치환된 벤조페논류 또는 티오크산톤류가 특히 바람직하다. 적합한 벤조페논의 예는 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디페닐벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 2-메톡시카르보닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐 술폰, 4-메톡시-3,3'-메틸벤조페논, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 1,3-디메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤이다.

[0389] 예를 들면 벤조페논과 4-메틸벤조페논, 또는 4-메틸벤조페논과 2,4,6-트리메틸벤조페논의 혼합물과 같은 벤조페논 및/또는 티오크산톤의 혼합물이 마찬가지로 바람직하다.

[0390] 의도된 용도에 따라, 추가의 통상적인 첨가제 (d)는 광학적 증백제, 충전제, 안료, 염료, 습윤제, 평탄화 보조제, 정전방지제, 유동 개선제 및 접착 촉진제, 산화방지제, 광 안정화제, 예를 들면 히드록시벤조트리아졸, 히드록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 히드록시페닐-s-트리아진 계의 것들과 같은 UV-흡수제이다. 이들 화합

물은 개별적으로 또는 혼합물로, 입체 방해된 아민(HALS)의 존재 또는 부재 하에 사용될 수 있다.

- [0391] 상기 조성물은 또한 염료 및/또는 백색 또는 유색의 안료를 포함할 수 있다. 응용의 종류에 따라 유기 뿐만 아니라 무기 안료가 사용된다. 상기 첨가제는 당업자에게 공지되어 있으며, 몇 가지 예는 이산화 티탄 안료, 예를 들면 금홍석 계 또는 예추석 계, 카본 블랙 러스(Russ), 산화 아연, 예를 들면 징크 화이트, 산화 철 옐로우, 산화 철 레드와 같은 산화 철, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 바나듐산 비스무트, 카드뮴 옐로우 또는 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예는 모노- 또는 비스아조 안료, 뿐만 아니라 이들의 금속 복합체, 프탈로시아닌 안료, 폴리시클릭 안료, 예를 들면 페틸렌-, 안트라퀴논-, 티오인디고-, 치나크리돈- 또는 트리페닐메탄 안료, 뿐만 아니라 디케토-피롤로-피롤-, 이소인돌리논-, 예를 들면 테트라클로로이소인돌리논-, 이소인돌린-, 디옥사진-, 벤즈이미다졸론- 및 치노프탈론 안료이다.
- [0392] 안료는 본 발명에 따르는 조성물에서 단독으로 또는 조합되어 사용된다.
- [0393] 의도되는 용도에 따라, 안료는 당 분야에 통상적인 양으로, 예를 들면 전체 조성물을 기준으로 1 내지 60 중량%, 또는 10 내지 30 중량%의 양으로 사용된다.
- [0394] 상기 조성물은 또한 다양한 부류의 유기 염료를 포함할 수 있다. 그 예는 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 또는 금속 복합체 염료이다. 통상적인 농도는 예를 들면 전체 조성물을 기준으로 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다.
- [0395] 첨가제의 선택은 응용 분야 및 그 분야에 요구되는 성질에 따라 이루어진다. 전술한 첨가제들은 당 분야에 통상적이며 따라서 각각의 응용에 통상적인 양으로 첨가된다.
- [0396] 일부 경우에는, 빛에 노출하는 도중 또는 이후에 가열을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 방식으로 많은 경우에 가교 반응을 촉진하는 것이 가능하다.
- [0397] 본 발명에 따르는 전술한 방법에서, 전자기 방사선으로 조사하는 대신, 본 발명의 잠재성 촉매를 포함하는 혼합물을 열 처리할 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 또 하나의 가능성은 반응 혼합물을 전자기 방사선으로 조사하고, 조사와 동시에 또는 조사 후에 열 처리를 가하는 것이다.
- [0398] 그러므로, 본 발명의 대상은, 전자기 방사선을 조사하는 대신 상기 혼합물을 열 처리하거나, 상기 혼합물을 전자기 방사선으로 조사하고 상기 조사와 동시에 또는 조사 후에 열 처리하는 것을 특징으로 하는, 전술한 바와 같은 방법이다.
- [0399] 본 발명의 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들면 인쇄 잉크로서, 투명피복으로, 예를 들면 목재, 플라스틱 또는 금속을 위한 백색 도료로, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱을 위한 피복으로, 분말 피복으로, 건물 및 도로 표지를 위한 주광-경화성 외장 피복으로, 사진 재생 공정을 위해, 홀로그래피 기록 재료를 위해, 영상 기록 공정을 위해, 또는 유기 용매나 수성-알칼리성 매질을 이용하여 현상될 수 있는 인쇄 플레이트의 제조를 위해, 스크린 인쇄용 마스크의 제조를 위해, 치아 충전 물질로, 감압 접착제 및 습기 경화성 실란 개질된 접착제를 포함하는 접착제로, 봉합을 위해, 라미네이트 형성 수지로, 에칭 레지스트 또는 영구 레지스트로, 및 전자 회로용 땀납 마스크로, 포팅 성분을 위해, 성형품을 위해, 예를 들면 US 4575330에 기재된 것과 같은 대량 경화(투명 금형 중 UV 경화) 또는 입체사진식판술 공정에 의한 3-차원 물품의 제조를 위해, 복합 재료(예를 들면, 유리 섬유 및/또는 다른 섬유 및 기타 보조제를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르) 및 기타 두꺼운-층 조성물의 제조를 위해, 전자 요소의 피복 또는 캡슐화를 위해, 또는 광학 섬유용 피복으로 사용될 수 있다.
- [0400] 표면 피복에서, 모노불포화 단량체를 또한 함유하는 폴리불포화 단량체와 예비중합체의 혼합물을 사용하는 것이 통상적이다. 여기에서 예비중합체는 피복 막의 성질의 주된 원인이 되며, 이를 변화시키는 것은 숙련자로 하여금 경화된 막의 성질에 영향을 줄 수 있게 한다. 폴리불포화 단량체는 가교제로서 기능하며, 이는 피복 막을 불용성으로 만든다. 모노불포화 단량체는 반응성 희석제로 기능하며, 그에 의해 용매를 사용할 필요 없이 점도가 감소된다.
- [0401] 본 발명의 조성물은 또한 "이중-경화" 응용에 적합하다. 이중-경화는 열-가교 성분 및 UV-가교 성분을 또한 포함하는, 예를 들면 2K 폴리우레탄(열-경화성 성분) 및 아크릴레이트 성분(UV-경화성 성분)을 포함하는 계를 의미한다.
- [0402] 상기 "이중-경화" 조성물은 방사선 노출과 가열의 조합에 의해 경화되며, 여기에서 조사 및 가열은 동시에 수행되거나, 먼저 조사 단계가 수행되고 이어서 가열되거나, 상기 조성물을 먼저 가열한 다음 방사선에 노출시킨다.

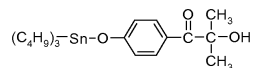
- [0403] 상기 "이중-경화" 조성물은 열-경화 성분을 위한 개시제 화합물 및 광경화 단계를 위한 본 발명에 따르는 광활성 화합물을 일반적으로 포함한다.
- [0404] 본 발명의 조성물은 예를 들면 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 특히 막의 형태인 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리올레핀 또는 셀룰로오스 아세테이트와 같은 플라스틱, 및 또한 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂와 같은 금속 등 모든 종류의 기재를 위한 피복 재료로 적합하며, 그 위에 의도하는 대로 블로킹 피복을 적용하거나, 상별 노출에 의해 상을 적용한다.
- [0405] 기재는 액체 조성물, 용액, 분산액, 에멀션 또는 현탁액을 기재에 적용함으로써 피복될 수 있다. 용매 및 농도의 선택은 조성물의 종류 및 피복 방법에 주로 의존한다. 용매는 비활성이어야 한다: 달리 말하면, 이는 성분들과 어떠한 화학 반응도 진행하지 않아야 하며, 피복 작업 후, 건조 공정에서 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로헥산온, 시클로헥산온, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트이다.
- [0406] 공지의 피복 공정을 이용하여, 용액을 기재에, 예를 들면 스펀 피복, 침지 피복, 나이프 피복, 커튼 피복, 솔질, 분무에 의해 - 특히 정전기적 분무 - 및 역 롤 피복 및 전기영동 침착에 의해 균일하게 적용한다. 임시의, 굴곡성 지지체에 층을 적용한 다음, 적층에 의한 층 전이에 의해 예를 들면 구리-클래드 회로 기판과 같은 최종 기재에 피복하는 것도 가능하다.
- [0407] 적용되는 양 (층 두께) 및 기재(층 지지체)의 성질은 원하는 적용 분야의 함수이다. 층 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1 μm 내지 100 μm 를 초과하는 값을 일반적으로 포함한다.
- [0408] 본 발명에 따르는 조성물은 전착 도료 또는 하도: 기재 수지로 히드록실기를 함유하는 수지 및 경화제로서, 블로킹제로 임의로 블로킹된 폴리이소시아네이트 화합물로 일반적으로 이루어진 전착 도료에 사용하기 또한 적합하다. 전착 단계는 예를 들면 탈이온수 등을 이용하여 약 5 내지 40 중량%의 고형분 농도로 희석하고 계의 pH를 4 내지 9의 범위로 조절한, 전착 도료용 수지 조성물을 포함하는 전착 욕의 온도를 15 내지 35°C로 통상적으로 조절함으로써 50 내지 400 kV의 부하 전압의 조건 하에 수행될 수 있다.
- [0409] 전착 도료용 수지 조성물을 이용하여 형성가능한 전착 피복 막의 막 두께는 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 이는 경화된 막 두께를 기준으로 일반적으로 10 내지 40 μm의 범위이다. UV 가교 조사는, 본 발명에 따르는 촉매 중 UV 광활성 잔기에 따라, 200 내지 650 nm 파장 범위에서 단파 자외선 방사에 의해 수행된다. 전착된 도료에 동시에 또는 나중에 열 경화 단계를 수행하는 것이 또한 가능하다. 그러한 도료의 예는 US 2005/0131193 및 US 2001/0053828에 기재되어 있으며, 둘 다 여기에 참고문헌으로 도입된다.
- [0410] 본 발명의 조성물은 또한 열 경화 또는 방사선-경화가능한 경화에 의해 "분말 피복 조성물" 또는 "분말 피복"을 제조하는 데 사용된다. "분말 피복 조성물" 또는 "분말 피복"은 문헌["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18", pages 438-444 (1991), Section 3.4]에 기재된 정의를 의미한다. 즉, 분말 피복은 열가소성 또는 소부가능한, 가교가능한 중합체에 의해 형성되며, 이는 분말 형태로, 주로 금속성인, 기재에 적용된다. 분말을 피복될 작업편과 접촉시키는 방법은, 정전기적 분말 분무, 정전기적 유동-베드 소결, 고정 베드 소결, 유동-베드 소결, 회전 소결 또는 원심분리 소결과 같은 다양한 적용 기술로 대표된다.
- [0411] 분말 피복 조성물을 위해 바람직한 유기 막-형성 결합체는, 예를 들면 에폭시 수지, 폴리에스테르-히드록시알킬아미드, 폴리에스테르-글리콜우릴, 에폭시-폴리에스테르 수지, 폴리에스테르-트리글리시딜 이소시아누레이트, 히드록시-관능성 폴리에스테르-블로킹된 폴리이소시아네이트, 히드록시-관능성 폴리에스테르-우레트디온, 경화제를 갖는 아크릴레이트 수지, 또는 상기 수지의 혼합물을 기재로 하는 가열건조 (stoving) 계이다.
- [0412] 방사선-경화성 분말 피복은 예를 들면 고체 수지 및 반응성 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들면 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물을 기재로 한다. 본 발명 조성물과의 혼화물인 - UV-경화성 분말 피복은 예를 들면 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드(예를 들면 메틸 아크릴아미도글리콜레이트), 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에스테르 및 자유-라디칼 광개시제와 혼합함으로써 조제될 수 있는데, 상기 조성물은 예를 들면 문헌[M. Wittig and Th. Gohmann, "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993]에 기재되어 있다. 분말 피복은 예를 들면 DE 4228514 및 EP 636669에 기재된 것과 같은 결합체를 또한 포함할 수 있다.

- [0413] 분말 피복은 백색 또는 유색의 안료를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는, 양호한 은폐력의 경화된 분말 피복을 제공하기 위해 금홍석 이산화 티탄이 50 중량% 이하의 농도로 사용될 수 있다. 상기 과정은 통상적으로, 예를 들면 금속 또는 목재 같은 기재 상에 분말의 정전기적 또는 마찰정전기적 분무, 가열에 의한 분말의 용융, 및 평활한 막이 형성된 후 상기 피복을 자외선 및/또는 가시광선을 이용하여 방사선-경화시키는 것을 포함한다.
- [0414] 본 발명의 조성물은 예를 들면 인쇄 잉크의 제조에 사용될 수도 있다. 인쇄 잉크는 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 당 분야에서 널리 사용되고 있으며, 문헌에 기재되어 있다. 이들은 예를 들면, 안료첨가된 인쇄 잉크 및 염료로 착색된 인쇄 잉크이다.
- [0415] 본 발명의 방사선-민감성 조성물은 상별로 노출될 수도 있다. 이러한 경우, 이들은 네거티브 레지스트로 사용된다. 이들은 전자제품(검류레지스트, 에칭 레지스트 및 뎀납 레지스트)을 위해, 오프셋 인쇄 플레이트, 플렉소인쇄 및 절판 인쇄 플레이트 또는 스크린 인쇄 플레이트와 같은 인쇄 플레플레이트의 제조를 위해, 표시 도장의 제조를 위해 적합하며, 화학적 분마를 위해 또는 집적 회로의 제조에서 마이크로레지스트로 사용될 수 있다. 따라서 가능한 층 지지체 및 피복된 기재의 가공 조건에 있어서 광범위한 변경이 존재한다.
- [0416] "상별로(imagewise)"라는 용어는 소정의 패턴을 포함하는 예를 들면 슬라이드 같은 광마스크를 통한 노출, 컴퓨터 제어 하에, 예를 들면 피복된 기재의 표면 위에서 움직여 상을 생성하는 레이저 빔에 의한 노출, 및 컴퓨터-제어된 전자 빔을 이용한 조사 모두에 관한 것이다.
- [0417] 재료의 상별 노출 뒤에, 현상에 앞서, 간단한 열 처리를 수행하는 것이 유리할 수 있는데, 여기에서 노출된 부분만이 열 경화된다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 130°C이고; 열 처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10 분 사이이다.
- [0418] 광경화를 위한 용도의 또 다른 분야는, 예를 들면 금속 패널 및 튜브, 캔 또는 병 뚜껑의 표면-피복과 같은 금속 피복의 광경화, 및 예를 들면 PVC를 기재로 한 바닥 또는 벽지와 같은 중합체 피복 위의 광경화이다.
- [0419] 종이 피복의 광경화의 예는 라벨, 기록 슬리브 또는 책 커버의 무색 광택이다.
- [0420] 본 발명의 조성물의 복합 조성물로부터 제조된 성형품을 제조하기 위한 용도도 마찬가지로 중요하다. 복합 조성물은 자체-지지되는 매트릭스 재료, 예를 들면 유리 섬유 페브릭, 또는, 예를 들면 식물 섬유로 제조되는데 [참고 K.-P. Mieck, T. Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370], 이는 광경화 조성물로 함침된다. 본 발명에 따르는 조성물로부터 제조되는 성형품은 높은 기계적 안정성 및 내성을 갖는다. 본 발명의 조성물은 또한 예를 들면 EP 007086에 기재된 것과 같이, 조성물의 성형, 함침 및 피복에 사용될 수도 있다. 상기 조성물의 예는, 그들의 경화 활성화 및 황변에 대한 내성에 대하여 엄격한 요건이 요구되는 정밀 피복 수지, 또는 편평하거나 세로 또는 가로로 골진 광 확산 패널과 같은 섬유-보강된 성형품이다.
- [0421] 신규 조성물의 방사선에 대한 민감성은 약 190 nm에서 UV 영역까지, 그리고 적외선 영역(약 20,000 nm, 특히 1200 nm), 특히 190 nm 내지 650 nm (임의로 전술한 민감화제와 조합된 광개시제 잔기에 의존하여) 내에까지 미치며, 따라서 매우 넓은 범위에 이른다. 적합한 방사선은 예를 들면 일광 또는 인공 광원으로부터의 빛에 존재한다. 결과적으로, 많은 수의 매우 다양한 종류의 광원이 사용된다. 점 광원 및 어레이("램프 카펫")가 모두 적합하다. 그 예는 탄소 아크 등, 크세논 아크 등, 중간압-, 초 고압-, 고압 및 저압 수은 등, 어찌면 금속 할라이드 도프를 갖는 것 (금속-할로겐 등), 마이크로파-자극된 금속 증기 등, 엑시머 등, 초화학선 형광등, 형광등, 아르곤 백열등, 전자 손전등, 사진 투광 조명등, 전자 빔 및 X-선이다. 등과 본 발명에 따라 노출될 기재 사이의 거리는 의도된 응용 및 등의 종류 및 출력에 따라 변할 수 있고, 예를 들면 2 cm 내지 150 cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면 248 nm에서 노출을 위한 크립톤 F 레이저와 같은 엑시머 레이저도 적합하다. 가시 영역의 레이저가 사용될 수도 있다.
- [0422] 그렇지 않으면, 화학선 방사는 발광 다이오드(LED) 또는 유기 발광 다이오드(OLED)에 의해, 예를 들면 UV 발광 다이오드(UV-LED)에 의해 제공된다. 상기 LED는 방사원의 순간적인 온/오프 스위칭을 가능하게 한다. 또한, UV-LED는 일반적으로 좁은 파장 분포를 가지며, 최대 파장을 원하는 대로 맞출 수 있고, 또한 전기 에너지의 UV 방사선으로의 효율적인 변환을 제공한다.
- [0423] 상기 언급된 바와 같이, 사용되는 광원에 따라, 많은 경우에, 그 흡수 스펙트럼이 가능한 한 방사원의 방출 스펙트럼에 근접하여 일치하는, 전술한 바와 같은 민감화제를 사용하는 것이 유리하다.
- [0424] 이하의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위를 이들 실시예에만 국한하는 것은 아니다.

본 명세서의 나머지 및 청구항에서 부 및 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 3 개 초과와 탄소 원자를 갖는 알킬기가 특정 이성체에 대한 언급 없이 실시예에 기재될 경우, 각 경우 n-이성체를 의미한다.

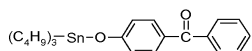
[0425] 제조예:

[0426] 실시예 1 2-히드록시-1-(4-[(트리부틸스탄닐)옥시]페닐)-2-메틸-프로판-1-온의 제조



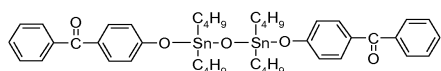
[0427] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서 3.0 g(16.6 mmol)의 2-히드록시-1-(4-히드록시페닐)-2-메틸프로판-1-온(EP 1072326, 실시예 A.1, A.2, A.3에 기재된 방법에 따라 수득됨)을 아르곤 하에 15 g의 무수 아세트니트릴에 용해시켰다. 5.9 g(18.3 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을 실온에서 1 시간에 걸쳐 서서히 가하였다. 1 시간 후, ¹H-NMR-스펙트럼에 의해 완전한 전환이 확인되었다. 반응 혼합물을 8 ml의 헵탄으로 2회 추출하고, 아세트니트릴 상을 농축시켰다. 5.6 g의 황색 조 생성물이 수득되었다. 상기 생성물을 20 ml의 헵탄에 용해시키면, 0.3 g의 갈색 오일이 침전되었다. 투명한 주 용액을 농축시키고 그 침전물을 고 진공 하에 건조시켰다. 5.2 g의 표제 생성물이 투명 오일로 수득되었다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0429] 실시예 2 4-[(트리부틸스탄닐)옥시]-벤조페논의 제조



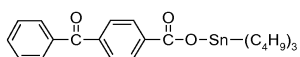
[0430] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서 1.5 g(7.6 mmol)의 4-히드록시-벤조페논을 25 ml의 1,2-디클로로에탄에 현탁시키고 아르곤 유동 하에 환류하도록 가열하였다. 2.7 g(8.4 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을 0.5 시간에 걸쳐 상기 용액에 가하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 의해 완전한 전환이 확인되었다. 용액을 농축시키고 고 진공 하에 건조시켰다. 4.1 g의 주황색 오일이 결정화되었다. 조 생성물을 90°C에서 20 ml의 헵탄에 용해시켰다. 용액을 식히면, 약 60°C에서 갈색의 결정이 생성되기 시작하였다. 여과 및 추가의 냉각 및 동결 후, 결정이 계속 형성되었다. 결정을 여과, 건조 및 분석하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. 융점이 76-82°C인 3.0 g의 표제 생성물이 수득되었다.

[0432] 실시예 3 옥시비스[디부틸(4-벤조일-페닐옥시)-주석]의 제조



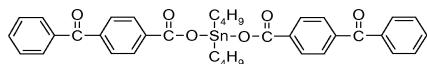
[0433] 벌브-대-벌브 증류 장치("Kugelrohr")에서, 3 g(15.1 mmol)의 4-히드록시벤조페논 및 1.9 g(7.6 mmol)의 디부틸주석 옥시드를 고 진공 (0.009 mbar) 하에 150°C까지 서서히 가열하였다. 혼합물이 용융하기 시작하며, 200°C에서 증류가 시작되어 약 10 분 후 종료되었다. 냉각 후 무색의 증류물은 ¹H-NMR-스펙트럼에 의해 4-히드록시-벤조페논으로 확인되었다. 잔류물(약 3.3 g)을 뜨거운 톨루엔으로부터 여러 번 결정화하였다. 융점이 150-159°C인 2.0 g의 표제 생성물이 수득되었다. 그 구조는 또한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0435] 실시예 4 트리-n-부틸-(4-벤조일-벤조일옥시)-주석의 제조



[0437] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서 2.0 g(8.8 mmol)의 4-벤조일벤조산을 아르곤 유동 하에 30 ml의 1,2-디클로로에탄에 현탁시키고, 환류하도록 가열하였다. 2.8 g(8.8 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을 0.5 시간에 걸쳐 서서히 가하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 의하면 전환이 완결되었다. 약간 탁한 뜨거운 용액을 여과하고, 냉각시키고 농축시켰다. 3.6 g의 조 생성물이 황색을 띤 오일로 수득되었다. 그 2.4 g을 벌브-대-벌브 증류 장치(0.03 mbar)에서 가열하고 190°C에서 증류시켰다. 1.9 g의 표제 생성물이 무색 오일로 수득되었다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

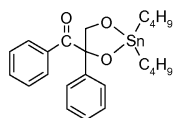
[0438] 실시예 5 비스[(4-벤조일-벤조일)옥시]디부틸스탄난의 제조



[0439]

[0440] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 3.0 g(13.3 mmol)의 4-벤조일벤조산 및 2.8 g(6.65 mmol)의 디부틸디페닐 주석을 아르곤 유동 하에 가열하였다. 상기 혼합물은 약 130℃에서 용융하며, 이를 교반하였다. 150℃까지 가열을 계속하였고, ¹H-NMR-스펙트럼으로 완전한 전환을 확인하였다. 120℃에서 10 ml의 무수 톨루엔을 가하고, 탁한 용액을 90℃에서 여과하였다. 실온에서, 상기 여액은 다시 탁해졌고, 이를 다시 한 번 여과하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 따르면, 잔류물은 4-벤조일벤조산이었다. 여액을 농축시키고, 4.4 g의 담황색 오일이 수득되었으며, 결정화되었다. 상기 생성물을 30 ml의 뜨거운 시클로헥산으로부터, 두 번째는 30 ml의 뜨거운 헵탄으로부터 결정화하였다. 융점이 109-115℃인 2.5 g의 백색 결정의 표제 생성물이 수득되었다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

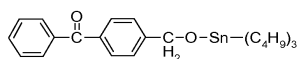
[0441] 실시예 6 2,2-디부틸-4-벤조일-4-페닐-1,3,2-디옥사스탄놀란의 제조



[0442]

[0443] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서 2.1 g(8.3 mmol)의 디부틸주석 옥시드, 2.0 g(8.3 mmol)의 2,3-디히드록시-1,2-디페닐-프로판-1-온 [문헌 H. J. Hageman, *Macro-molekulare Chemie, Rapid Communications* (1981), 2(8), 517-521에 따라 제조됨] 및 20 ml의 톨루엔을 아르곤 유동 하에 환류하도록 가열하였다. 소량의 물을 투명 용액으로부터 증류 제거하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 의하면, 전환은 2 시간 후에 완결되었다. 상기 용액을 농축시키고, 조 생성물(4.0 g)을 15 ml의 시클로헥산으로부터 재결정하였다. 백색 결정(2.3 g)을 10 ml의 헵탄 및 3 ml의 시클로헥산으로부터 재결정하였다. 융점이 140-145℃인 1.6 g의 표제 생성물이 백색 분말로 수득되었다. 그 구조는 또한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

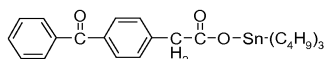
[0444] 실시예 7 4-[(트리부틸스탄닐)옥시메틸]-벤조페논의 제조



[0445]

[0446] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2.5 g(7.8 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을, 아르곤 하에 실온에서 15 ml의 1,2-디클로로에탄 중 1.5 g(7.1 mmol)의 4-(히드록시메틸)-벤조페논에 0.5 시간에 걸쳐 가하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 의해 완전한 전환을 확인하였다. 용액을 농축시키고, 조 생성물인 3.6 g의 황색 오일을 진공(0.016 mbar) 중 160-170℃에서 벌브-대-벌브 증류 장치에서 증류하였다. 수득되는 무색 오일(2.8 g)을 벌브-대-벌브 증류 장치에서 (0.020 mbar) 두 번째 증류하였다. 2.0 g의 표제 생성물이 무색 오일(비등 영역 294-308℃)로 수득되었다. 그 구조는 또한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0447] 실시예 8 트리-n-부틸{[4-(벤조일)페닐아세틸]옥시}-스탄난의 제조

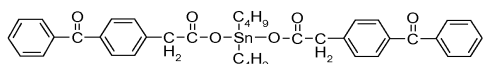


[0448]

[0449] (4-벤조일-페닐)-아세트산을 트리-n-부틸주석 메톡시드와 반응시켜 실시예 7에 기재된 것과 같은 방법에 따라 표제 생성물을 제조하였다.

[0450] 벌브-대-벌브 증류 장치에서 진공(0.030 mbar) 중 190℃에서 증류를 2회 수행하여, 3.2 g의 담황색 오일(DSC에 의한 비등 영역 331-350℃)을 수득하였는데, 이는 결정화하여 50 내지 53℃에서 녹았다. 그 구조는 또한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

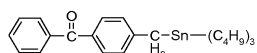
[0451] 실시예 9 비스-n-부틸-비스[4-(벤조일)페닐아세틸]옥시-스탄난의 제조



[0452]

[0453] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 3.0 g(12.5 mmol)의 (4-벤조일-페닐)-아세트산 및 2.4 g(6.25 mmol)의 디부틸디페닐주석을 아르곤 유동 하에 환류하도록 가열하였다. 상기 혼합물은 약 125℃에서 녹았다. 1 시간 후에 담황색 용액을 냉각시키고 3 ml의 따뜻한 헵탄 및 30 ml의 시클로헥산에 용해시켰다. 침전된 생성물을 실온에서 여과해내고, 다시 20 ml의 따뜻한 헵탄, 5 ml의 톨루엔 및 30 ml의 시클로헥산에 용해시켰다. 생성물이 결정화되며, 용점이 90-96℃(DSC)인 2.3 g의 백색 결정을 여과해낸다. 그 구조는 또한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다. 여액으로부터 0.7 g의 생성물이 더 수득되었다.

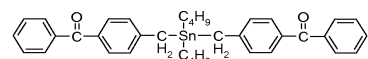
[0454] 실시예 10 [(4-벤조일)페닐메틸]-트리부틸-스탄난의 제조



[0455]

[0456] 2 ml의 테트라히드로푸란 (THF) 중 2.4 g(7.3 mmol)의 트리부틸주석 클로라이드를 질소 하에 50 ml의 건조 3구 플라스크에 넣었다. 0.48 g(7.3 mmol)의 아연 분말 및 1 방울의 염화 암모늄 포화 용액을 가하였다. 10 ml의 THF 중 2.0 g(7.3 mmol)의 (4-브로모메틸)벤조페논을 0.5 시간에 걸쳐 가하였다. 0.5 시간이 더 경과한 후, 반응이 완결되었고, 반응 혼합물을 20 ml의 톨루엔으로 희석하여 염화 나트륨 포화 용액으로 3회 세척하였다. 유기 상을 MgSO₄로 건조시키고, 여과 및 농축하였다. 3.3 g의 황색 오일이 조 생성물로 수득되었다. 2.1 g의 조 생성물을 벌브-대-벌브 증류 장치(0.010 mbar; 140-160℃)에서 분별 증류하여 1.0 g의 무색 표제 생성물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. 나머지 조 생성물을 또한 벌브-대-벌브 증류 장치(0.035 mbar; 140-180℃)에서 처리하여 0.55 g의 표제 생성물을 수득하였다. 역시 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 구조를 확인하였다. 생성물의 비등 영역은 DSC에 의해 측정되었으며 352-410℃였다. CDCl₃ 중 ¹¹⁹Sn-NMR-스펙트럼(186 MHz): δ = -5.7 ppm, 기준물질로 테트라부틸-스탄난 (δ = -11.7 ppm).

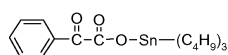
[0457] 실시예 11 비스[(4-벤조일)페닐메틸]-디부틸-스탄난의 제조



[0458]

[0459] 2 ml의 THF 중 2.2 g(7.3 mmol)의 디부틸주석 디클로라이드, 0.98 g(15.0 mmol)의 아연-분말, 1 방울의 염화 암모늄 포화 용액 및 4.0 g(14.6 mmol)의 (4-브로모메틸)-벤조페논을 실시예 10에 기재된 방법에 따라 반응시켰다. 3.9 g의 조 생성물을 황색 오일로 수득하였다. 벌브-대-벌브 증류 장치(0.017 mbar / 100-140℃) 중 분별 증류로 부산물(4-메틸벤조페논 및 (4-브로모메틸)벤조페논)을 제거하였다. ¹H-NMR-스펙트럼에 의하면, 잔류물인 3.4 g의 황색 오일은 비스[(4-벤조일)페닐메틸]-디부틸-스탄난이었다. 상기 잔류물을 톨루엔으로 희석하고 표백토(bleaching earth) 상에서 여과하여, 2.4 g의 담황색 오일을 수득하였다. 생성물의 구조는 ¹H-NMR- 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다. CDCl₃ 중 ¹¹⁹Sn-NMR-스펙트럼(186 MHz): δ = -8.8 ppm, 기준물질로 테트라부틸-스탄난 (δ = -11.7 ppm).

[0460] 실시예 12 페닐글리옥실옥시-트리부틸-스탄난의 제조

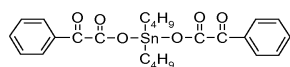


[0461]

[0462] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 6.64 g(20.7 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을, 20 ml의 1,2-디클로로에탄 중 3.0 g(20.0 mmol)의 페닐글리옥실산에 아르곤 하에 실온에서 0.5 시간에 걸쳐 가하였다. 상기 반응 혼합물을 100 ml의 헵탄에 붓고, 수득되는 침전물을 여과제거하였다. 여액을 농축시켜 8.7 g의 황색 오일을 수득하였다. 5.4 g의 상기 오일을 벌브-대-벌브 증류 장치(0.02 mbar / 120-140℃)에서 증류하였다. 2.6 g의 표제 생성물이 무색 오일로 수득되며, 이는 결정화되었다. 결정은 47-53℃에서 녹았다 (DSC). 생성물의 구조는 ¹H-

NMR- 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

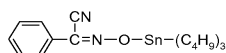
[0463] 실시예 13 비스(페닐글리옥실옥시)디부틸-스탄난의 제조



[0464]

[0465] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 4.9 g(33.0 mmol)의 페닐글리옥실산을 1.45 g(36.3 mmol) NaOH의 수용액 6 ml 중 질소 하에 0℃에서 용해시켰다. 15 ml의 THF 중 5.0 g(16.5 mmol)의 디부틸주석 디클로라이드를 0℃에서 0.5 시간에 걸쳐 적가하였다. 에멀션을 실온까지 서서히 가온한 다음, 40℃까지 가열하고 30 분 동안 교반하였다. 형성된 오일을 분리해내고, 수성 상을 메틸렌 클로라이드로 여러 차례 추출하였다. 오일 및 메틸렌 클로라이드 상을 합하고, MgSO₄로 건조시키고, 여과 및 농축하였다. 수득되는 오일을 20 ml의 헥산 및 10 ml의 톨루엔 중 가열하면서 용해시키고, 식혔다. 결정을 0℃에서 여과해 내고, 20 ml의 아세토니트릴에 용해시키고 10 ml의 헥산으로 추출하였다. 아세토니트릴 용액을 농축시켜 2.6 g의 표제 생성물을 황색 오일로 수득하였으며, 이를 10 ml의 헥산 및 4 ml의 o-크실렌으로부터 재결정하였다. 백색의 결정은 82-84℃에서 녹았다. 생성물의 구조는 ¹H-NMR- 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

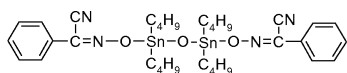
[0466] 실시예 14 [(트리부틸스탄닐)옥시이미노]벤젠아세토니트릴의 제조



[0467]

[0468] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 3.0 g(9.34 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을 아르곤 하에 1.36 g(9.34 mmol)의 (히드록시이미노)벤젠아세토니트릴에 주사기를 이용하여 가하였다. 상기 혼합물은 서서히 용해되었다. 반응 장치를 비우고 40℃로 서서히 가열하여 상기 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 수득되는 3.4 g의 황색 오일 중 2.7 g을 벌브-대-벌브 증류 장치(0.02 mbar / 130-220℃)에서 분별 증류하였다. 2.0g의 표제 생성물이 무색 오일로 수득되었다. 생성물의 구조는 ¹H-NMR- 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

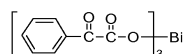
[0469] 실시예 15 옥시비스[디부틸(페닐-시아노-메틸리덴아미노옥시)-주석]의 제조



[0470]

[0471] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 5.1 g(17.1 mmol)의 디-n-부틸디메톡시 주석을, 5 ml의 톨루엔 중 5.0 g(34.2 mmol)의 (히드록시이미노)벤젠 아세토니트릴에 아르곤 하에 가하였다. 수득되는 용액을 환류 하에 (약 110℃) 가열하였다. 2 시간 후, 상기 용액을 10 ml의 톨루엔으로 희석하고, 0℃에서 결정화하였다. 농축된 여액으로부터 6.9 g의 갈색을 띤 결정이 수득되었으며, 이를 30 ml의 o-크실렌으로부터 재결정하였다. 나머지 여액으로부터 추가의 생성물이 수득되었다. 옥시비스[디부틸(페닐-시아노-메틸리덴아미노옥시)-주석]이 용점이 62-69℃(DSC)인 미세 황색 결정으로 결정화되었다. 2.5 g의 상기 결정이 수득되었다. 그 구조는 ¹H-NMR- 및 ¹³C-NMR-스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0472] 실시예 16: 비스무트(III)페닐옥소 아세테이트의 제조

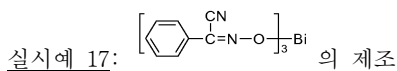


[0473]

[0474] 건조 3구 플라스크에서, 5 ml의 톨루엔에 용해된 1.5 g(3.4 mmol)의 트리페닐비스무트를 1.53 g(10.22 mmol)의 페닐글리옥실산에 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 70℃에서 0.5 시간 동안 가열하였다. 10 ml의 THF를 상기 혼합물에 가하고 용액을 80℃로 1 시간 동안 가열하였다. 혼합물을 실온까지 식히고 여과하여 1.2 g의 생성물을 수득하였으며, 이를 톨루엔으로부터 재결정하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0475] ¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.05 (m, 3x2 H arom.); 7.68 (m, 3x1 H arom.); 7.49 (m, 3x2 H arom.). ¹³C NMR (DMSO) δ [ppm]: 194 (C(O)); 170 (C(O)); 133 (CH arom.); 130 (CH arom.); 129 (CH arom.).

[0476]



[0477]

건조 3구 플라스크에서, 5 ml의 디옥산에 용해시킨 1.5 g(3.4 mmol)의 트리페닐 비스무트를 1.49 g(10.22 mmol)의 (히드록시이미노)벤젠아세토니트릴에 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 100℃로 24 시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 실온까지 식히고 농축시켜 1.5 g의 생성물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었다.

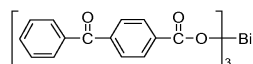
[0478]

¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 7.79 (m, 3x2 H arom.); 7.47 (m, 3x3 H arom.).

[0479]

실시예 18: 비스무트(III)벤조일 벤조에이트의 제조

[0480]



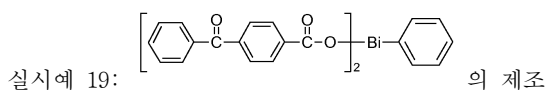
[0481]

건조 3구 플라스크에서, 5 ml의 디옥산에 용해시킨 1.5 g(3.4 mmol)의 트리페닐비스무트를 3 ml의 디옥산 중 2.31 g(10.2 mmol)의 벤조일벤조산의 용액에 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 110℃로 1.5 시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 실온까지 식히고 농축시켜 1.5 g의 생성물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0482]

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.02 (m, 3x2 H arom.); 7.56 (m, 3x4 H arom.); 7.46 (m, 3x1 H arom.); 7.30 (m, 3x2 H arom.).

[0483]



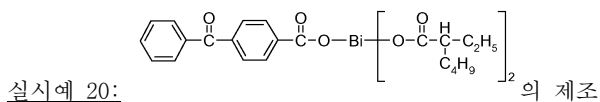
[0484]

건조 3구 플라스크에서, 10 ml의 톨루엔에 용해시킨 1.5 g(3.4 mmol)의 트리페닐비스무트를 10 ml의 톨루엔 중 1.54 g(6.8 mmol)의 벤조일벤조산의 용액에 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 100℃로 3.5 시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 실온까지 식히고 여과하여 2.1 g의 생성물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0485]

¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.83 (m, 2 H arom., Ph); 8.07 (m, 2x2 H arom., Ph-COO); 7.87 (m, 2 H arom., Ph); 7.81-7.63 (m, 2x5 H arom. Ph-C(O)-Ph-COO); 7.57 (m, 2x2 H arom. Ph-C(O)); 7.35 (m, 1 H arom. Ph).
¹³C NMR (DMSO) δ [ppm]: 194 (C(O)); 170 (C(O)); 133 (CH arom.); 130 (CH arom.); 129 (CH arom.).

[0486]



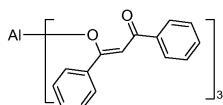
[0487]

건조 3구 플라스크에서, 0.92 g(6.38 mmol)의 2-에틸헥산산 및 0.77 g(3.40 mmol)의 벤조일벤조산을 2 ml의 디옥산에 아르곤 하에 용해시켰다. 5 ml의 디옥산에 용해시킨 1.5 g(3.40 mmol)의 트리페닐비스무트의 용액을 가하였다. 상기 혼합물을 110℃로 4 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 식히고 농축시키고 잔류물을 고진공 하에 70℃에서 건조시켜 2.1 g의 투명 수지를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0488]

실시예 21: 트리스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄의 제조

[0489]

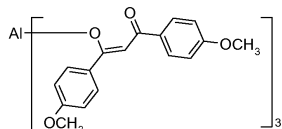


[0490]

100 ml 들이 3구 플라스크에서 3.36 g(0.015 mmol)의 디벤조일메탄을 가벼운 아르곤 유동 하에 50 g의 톨루엔에 용해시켰다. 0.7 g(0.005 mol)의 염화 알루미늄을 이어서 상기 용액에 가하였다. 첨가 후, 황색의 현탁액을

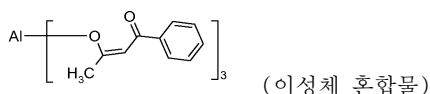
실온에서 20 시간 동안 교반하였다. 상기 현탁액을 여과하여, 융점이 103-147℃인 2.3 g(66%)의 트리스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄을 황색 고체로 수득하였다.

[0491] 실시예 22: 삼염화 알루미늄으로부터 트리스(1,3-디[4-메티옥시페닐]-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄의 제조



[0492] 본 실시예의 화합물은, 출발 물질로 1,3-비스(4-메톡시페닐)-1,3-프로판디온을 사용한 것 외에는, 실시예 21의 화합물에 대하여 기재된 방법에 따라 제조되었다. 트리스(1,3-디[4-메티옥시페닐]-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄이 266-274℃의 융점을 갖는 황색 고체로 수득되었다.

[0494] 실시예 23: 삼염화 알루미늄으로부터 트리스(1-페닐-1,3-부탄디오네이트-κO, κO')-알루미늄의 제조

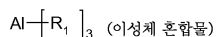


[0495] 아르곤이 가볍게 유동하는 50 ml 들이 3구 플라스크에서, 1.46 g(0.009 mol)의 1-페닐-1,3-부탄디온을 20 g의 톨루엔에 용해시켰다. 상기 용액에, 0.4 g(0.003 mol)의 염화 알루미늄을 가하였다. 첨가 후, 황색의 현탁액을 실온에서 20 시간 동안 교반하였다. 상기 현탁액을 여과하고 여액을 진공 하에 농축하였다. 헥산과 함께 교반 시 담황색 조 생성물 고체가 백색으로 되었다. 상기 현탁액을 여과하여, 0.8 g(52%)의 트리스(1-페닐-1,3-부탄디오네이트-κO, κO')-알루미늄을 224-229℃의 융점을 갖는 백색 고체로 수득하였다.

[0497] 실시예 24-26:

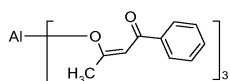
[0498] 하기 실시예 24-26의 화합물은, 1-페닐-1,3-부탄디온 대신 표 1에 나타난 출발 물질을 사용한 것 외에는 실시예 23에 기재된 방법에 따라 제조되었다.

표 1



실시예	출발 물질	R ₁	수율	외관	mp [°C]
24	에틸벤조일 아세테이트		27%	백색 고체	161-170
25	에틸-4-메톡시-벤조일 아세테이트		26%	황색 고체	121-129
26	4,4-디메틸-1-페닐펜탄-1,3-디온		34%	백색 고체	209-222

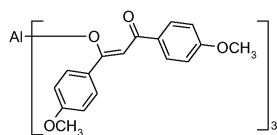
[0499] 실시예 27 알루미늄 트리스(이소프로폭시드)로부터 트리스(1-페닐-1,3-부탄디오네이트-κO, κO')-알루미늄의 제조



[0501] 100 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2.47 g(0.0152 mol)의 1-페닐-1,3-부탄디온을 80 g의 톨루엔에 용해시켰다. 상기 용액에, 1.02 g(0.005 mol)의 알루미늄 이소프로폭시드를 가하였다. 첨가 후, 황색의 현탁액을 환류 하에 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 그 후 실온까지 식히고 현탁액을 여과하였다. 여액을 진공 하에

농축시켜 담황색의 조 생성물 고체를 수득하였는데, 이는 헵탄 중 교반 시 백색으로 되었다. 상기 현탁액을 여과하여, 1.1 g(43%)의 트리스(1-페닐-1,3-부탄디오네이트-κO, κO')-알루미늄을 223-228℃의 융점을 갖는 백색 고체로 수득하였다.

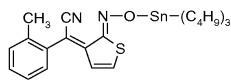
[0503] 실시예 28 알루미늄 트리스(이소프로폭시드)로부터 트리스(1,3-디[4-메티옥시페닐]-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄의 제조



[0504]

[0505] 4.32 g(0.0152 mol)의 1,3-비스(4-메톡시페닐)-1,3-프로판디온 및 150 g의 톨루엔을 250 ml 들이 건조 3구 플라스크에 넣었다. 상기 현탁액에, 1.02 g(0.005 mol)의 알루미늄이소프로폭시드를 가하였다. 첨가 후, 황색의 현탁액을 환류 하에 24 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 그 후 실온까지 식히고 현탁액을 여과하여, 2.0 g(46%)의 트리스(1,3-디[4-메티옥시페닐]-1,3-프로판디오네이트-κO, κO')-알루미늄을 273-281℃의 융점을 갖는 백색 고체로 수득하였다.

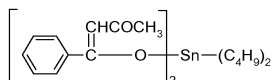
[0506] 실시예 29 의 제조



[0507] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2.6 g(8.25 mmol)의 트리-n-부틸메톡시 주석을 2.0 g(8.25 mmol)의 [5-(E)-히드록시이미노]-5H-티오펜-(2E)-일리덴]-o-톨릴아세토니트릴에 주사기를 이용하여 아르곤 하에 가하였다. 반응 장치를 비우고, 30℃까지 서서히 가열하여, 그 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 펜탄에 용해시키고 아세토니트릴로 추출하였다. 펜탄을 농축시켰다. 2.0 g의 표제 생성물이 주황색 오일로 수득되었다. 생성물의 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

[0508] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.30-7.20 (m, 4 H arom); 6.86 (d, 1H, S-CH=CH); 6.02 (d, 1H, S-CH=CH); 2.35 (s, 3H, CH₃-arom); 1.70 (m, 3x2 H, CH₂); 1.37 (m, 12 H, CH₂-CH₂); 0.90 (t, 9 H, CH₃)

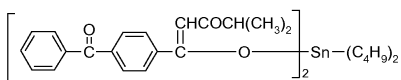
[0509] 실시예 30 의 제조



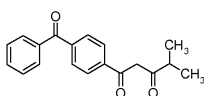
[0510] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1.82 g(6.16 mmol)의 디-n-부틸디메톡시 주석을 20 ml의 1,2-디클로로에탄 중 2 g(12.33 mmol)의 1-벤조일아세톤에 실온에서 아르곤 하에 0.5 시간에 걸쳐 가하였다. 상기 용액의 농도는 조 생성물(3.6 g)을 황색 오일로 제공하였다. 이 생성물을 펜탄에 용해시키고 아세토니트릴로 추출하였다. 펜탄 용액을 농축시켜 생성물(2.0 g)을 황색 투명 오일로 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. Bp > 221℃ (분해; DSC)

[0511] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93-7.90 (d, 2 H arom.); 7.49-7.41 (m, 2x3 H arom.); 6.01 (s, 2 H); 2.17 (s, 2x3 H CH₃).

[0512] 실시예 31 의 제조



[0513] 31.1 리간드 1-(4-벤조일-페닐)-4-메틸-펜탄-1,3-디온의 제조



[0514]

[0515] 10 g(39 mmol)의 벤조일벤조산 에틸 에스테르를, 60 ml의 THF 중 3.94 g(35 mmol)의 포타슘-tert-부톡시드 현

탁액에 0℃에서 아르곤 하에 가하였다. 온도를 25℃까지 올리면서, 2.82 g(33 mmol)의 3-메틸-2-부탄올을 1 시간 내에 가하였다. 40℃에서 2 시간 후, 반응 혼합물을 10 ml의 진한 HCl을 함유하는 500 ml의 빙수에 부었다. 톨루엔으로 추출하고 증발시켜 조 생성물(8.5 g)을 수득하고, 이를 헵탄에서 결정화에 의해 정제하여 3.7 g의 백색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 76.5-78℃.

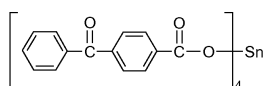
[0516] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99-7.97 (d, 2 H arom.); 7.87-7.84 (d, 2 H arom.); 7.82-7.79 (d, 2 H arom.); 7.62-7.59 (t, 1 H arom.); 7.52-7.48 (t, 2 H arom.); 6.25 (s, 1 H); 2.69-2.64 (m, 1 H); 1.25-1.23 (d, 2x3 H CH₃)

[0517] 31.2 표제 화합물의 제조

[0518] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.75 g(2.55 mmol)의 디-n-부틸디메톡시 주석을 아르곤 하에, 20 ml의 1,2-디클로로에탄 중 실시예 31.1에서 수득된 1.5 g(5.09 mmol)의 화합물에 실온에서 0.5 시간에 걸쳐 가하였다. 상기 용액을 농축시켜 조 생성물(1.8 g)을 주황색 오일로 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp > 287℃ 분해 (DSC).

[0519] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.03-8.0 (d, 2x2 H arom.); 7.9-7.8 (m, 2x4 H arom.); 7.65-7.60 (t, 2 H arom.); 7.53-7.48 (t, 2x2 H arom.); 6.0 (s, 2 H); 2.61-2.57 (m, 2 H); 1.25 (d, 2x 2x3 H CH₃)

[0520] 실시예 32 테트라-(4-벤조일-벤조일옥시)-주석의 제조

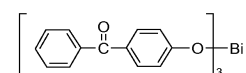


[0521]

[0522] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1.27 g(5.6 mmol)의 4-벤조일-벤조산을 5 ml의 디옥산 중 0.5 g(1.41 mmol)의 테트라이소프로폭시드 주석에 실온에서 아르곤 하에 가하였다. 반응물을 50℃에서 2 시간 동안 가열하였다. 상기 용액을 농축시켜 1.4 g의 주황색 고체를 수득하였다. 톨루엔 중 결정화시켜 0.6 g의 회색 고체를 수득하였으며, 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp 191-197℃ (DSC)

[0523] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.27-8.25 (d, 4x2 H arom.); 7.9-7.8 (m, 4x4 H arom.); 7.67-7.64 (t, 4 H arom.); 7.55-7.48 (t, 4x 2 H arom.);

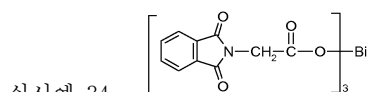
[0524] 실시예 33 트리스-(4-벤조일-벤질옥시)-비스무트의 제조



[0525]

[0526] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1.81 g(10.1 mmol)의 소듐 메틸레이트를 15 ml의 THF 중 2.0 g(10.1 mmol)의 4-히드록시벤조페논에 0℃에서 아르곤 하에 가하였다. 반응물을 15 분 동안 교반하였다. THF 중 1.06 g(3.36 mmol)의 삼염화 비스무트의 현탁액을 30 분에 걸쳐 가하고, 혼합물을 0℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과 및 농축시켜 1.8 g의 황색 고체를 수득하였으며, 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp 390-522℃ (DSC, 분해).

[0527] ¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 7.7-7.58 (m, 3x5 H arom.); 7.5-7.48 (d, 3x2 H arom.); 7.76-7.73 (d, 3x 2 H arom.)

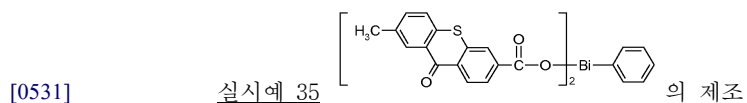


[0528] 실시예 34 의 제조

[0529] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 15 ml의 디옥산에 용해시킨 2.0 g(4.5 mmol)의 트리페닐비스무트를 3 ml의 디옥산 중 2.8 g(13.6 mmol)의 N-프탈로일글리신의 용액에 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 80℃로 3.5 시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 실온까지 식히고, 여과 및 농축시켜 3.2 g의 생성물을 수득하였다. 그 구

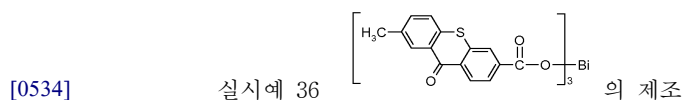
조는 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 324-329°C

[0530] $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ [ppm]: 7.88-7.86 (m, 3x 4 H arom.); 4.18 (s, 3x2 H CH₂).

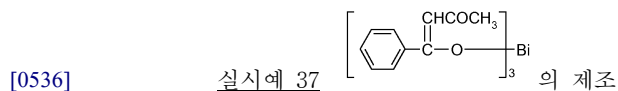


[0532] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 15 ml의 톨루엔에 용해시킨 3.0 g(6.8 mmol)의 트리페닐비스무트를, 15 ml 톨루엔 중 3.5 g(12.9 mmol)의 7-메틸-9-옥소-9H-티오크산텐-3-카르복실산 용액에 60°C에서 아르곤 하에 가하고, 수득되는 용액을 100°C로 2 시간 동안 가열하였다. 혼합물을 실온까지 식히고, 침전되는 생성물을 여과하여 황색 고체(4.8 g)를 수득하였다. 그 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 263-294°C

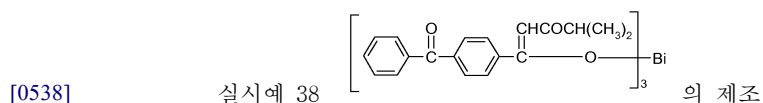
[0533] $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ [ppm]: 8.86-8.84 (d, 2 H 페닐); 7.94-7.88 (t, 2 H 페닐); 7.41-7.3 (m, (1 H 페닐); 8.53-8.46 (d, 2 H arom); 8.36 (s, 2 H arom) 8.22 (s, 2H arom); 8.02-7.99 (d,2H arom); 7.74-7.71 (d, 2H arom); 7.63-7.59 (d,2H arom) 2.45 (s, 2x3H CH₃)



[0535] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.25 g(1.57 mmol)의 2-에틸카프로산을, 10 ml의 디옥산에 용해시킨 1.3 g(1.57 mmol)의 실시예 37 화합물의 현탁액에 100°C에서 아르곤 하에 가하고, 1.5 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온까지 식히고, 표제 화합물(1.0 g)을 여과에 의해 황색 고체로 분리하였으며, 그 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 확인되었다. mp: >350°C (분해, DSC).

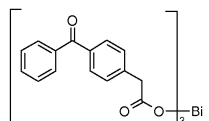


[0537] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1.81 g(10.1 mmol)의 30% 소듐 메탄올레이트 용액을, 15 ml의 THF 중 1.63 g(10.1 mmol)의 벤조일아세톤의 용액에 아르곤 하에 0°C에서 가하였다. 0°C에서 0.5 시간 동안 교반 후, 20 ml의 THF 중 1.06 g(3.36 mmol)의 삼염화 비스무트의 현탁액을 가하고, 0°C에서 2 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 여과 및 농축시켜 2.0 g의 생성물을 수득하였다. 그 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 175:194°C.



[0539] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.61 g(3.39 mmol)의 30% 소듐 메탄올레이트 용액을 5 ml THF 중 실시예 31.1의 화합물 1.0 g(3.39 mmol)의 용액에 아르곤 하에 0°C에서 가하였다. 0°C에서 0.5 시간 동안 교반한 후, 10 ml의 THF 중 0.36 g(1.13 mmol)의 삼염화 비스무트의 현탁액을 가하였다. 혼합물을 0°C에서 1 시간 동안 교반하고, 25°C까지 서서히 가온하고, 여과하였다. 투명한 여액을 농축시켜 1.1 g의 황색 오일을 수득하였다. 그 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 245-345°C (분해 DSC)

[0540] $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99-7.96 (d, 4x 2 H arom.); 7.86-7.79 (m, 4x4 H arom.); 7.61-7.59 (t, 4 H arom.); 7.52-7.49 (t, 4x 2 H arom.); 6.24 (s, 4 H, CH); 2.60 (m, 4 H,CH); 1.24-1.17 (d, 4x 2x3 H, CH₃).



실시예 39 []₃Bi 의 제조

[0541]

[0542] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 8 ml의 디옥산 중 1.04 g(2.36 mmol)의 트리페닐비스무트를, 1.7 g(7.07 mmol)의 4-벤조일페닐-아세트산에 필터를 통해 가하고, 혼합물을 100℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 실온까지 식힌 후, 상기 혼합물을 여과 및 증발시켜 1.6 g의 백색 발포체를 수득하였으며, 그 구조는 ¹H- 및 ¹³C-NMR에 의해 확인되었다. mp = 264-323℃ (DSC).

[0542]

[0543]

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.66-7.60 (t, 3x 4 H arom.); 7.54-7.49 (t, 3x1 H arom.); 7.40-7.35 (t, 3x2 H arom.); 7.27-7.24 (t, 3x 2 H arom.); 3.52 (s, 3x2 H, CH₂)

[0544]

Me = Zr인 화합물에 대한 이하의 제조예에서 (실시예 40-46, 50.2, 52.2 및 53), 다음의 일반적인 과정이 사용되었다:

[0545]

일반 과정 A: 지르코늄(IV) 테트라부톡시드와

[0546]

1) 알코올과의

[0547]

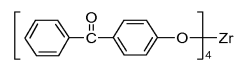
또는 2) 산과의

[0548]

또는 3) 1,3-디카르보닐 화합물과의 반응

[0549]

건조 3구 플라스크에서, 지르코늄 테트라부톡시드 (Zr(OBu)₄)를 아르곤 하에 5 ml의 디옥산에 용해시킨다. 1) 또는 2) 또는 3)의 10 ml 디옥산 용액을 30 분 동안 가한다. 반응 혼합물을 실시예에 표시된 반응 조건 하에 교반한다. 디옥산의 증발에 의해 생성물을 단리시키고; 필요할 경우, 추가의 정제를 각 화합물에 대하여 나타낸다. 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인된다.

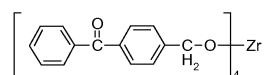


실시예 40 []₄Zr 의 제조

[0550]

[0551] 2.0 g의 Zr(OBu)₄ 및 3.30 g의 4-히드록시벤조페논을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었다. 반응물을 25℃에서 2 시간 동안 교반하고 50℃에서 증발시켜 3.8 g의 생성물을 주황색 고체로 수득하였다. mp: 337:367℃ (분해, DSC).

[0551]

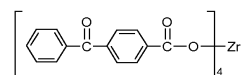


실시예 41 []₄Zr 의 제조

[0552]

[0553] 1.55 g의 Zr(OBu)₄ 및 2.74 g의 4-(히드록시메틸)-벤조페논을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 40℃에서 2 시간 동안 교반하고 50℃에서 증발시켜 2.9 g의 생성물을 황색 수지로 수득하였다. mp: > 151℃ (분해, DSC).

[0553]



실시예 42 []₄Zr 의 제조

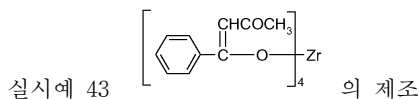
[0554]

[0555] 1.59 g의 Zr(OBu)₄ 및 3.0 g의 벤조일벤조산을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 25℃에서 2 시간 동안 교반하고 60℃에서 증발시켜 2.7 g의 백색 고체를 수득하였다. mp: 189-204℃ (DSC).

[0555]

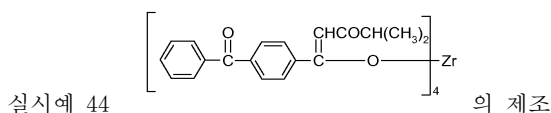
[0556]

¹H-NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.18-8.12 (d, 4x 2 H arom.); 7.84-7.82 (d, 4x 2 H arom.); 7.76-7.75 (d, 4x 2 H arom.); 7.74-7.69 (m, 4 H arom.); 7.61-7.56 (m, 4x 2 H arom.);



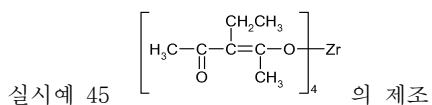
[0558] 1.48 g의 Zr(OBu)₄ 및 2.0 g의 벤조일-아세톤을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 45℃에서 0.5 시간 동안 교반하고 60℃에서 증발시켰다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정하여 1.44 g의 백색 고체를 수득하였다. mp: 214-223℃.

[0559] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.88-7.86 (d, 4x 2 H arom.); 7.41-7.36 (t, 4 H arom.); 7.30-7.25 (t, 4x 2 H arom.); 6.19 (s, 4 H, CH); 2.10 (s, 4x 3 H, CH₃);



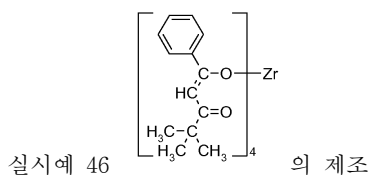
[0561] 1.45 g의 Zr(OBu)₄ 및 1.12 g의 실시예 31.1의 화합물을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 25℃에서 1 시간 및 60℃에서 0.5 시간 동안 교반한 다음 60℃에서 증발시켜 1.3 g의 황색 고체를 수득하였다. mp: 217-221℃.

[0562] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.01-7.98 (d, 4x 2 H arom.); 7.79-7.73 (m, 4x4 H arom.); 7.61-7.55 (t, 4 H arom.); 7.49-7.44 (t, 4x 2 H arom.); 6.24 (s, 4 H, CH); 2.62-2.53 (m, 4 H, CH); 1.14-1.11 (d, 4x 2x3 H, CH₃);



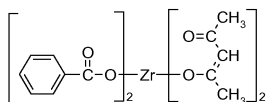
[0564] 1.60 g의 Zr(OBu)₄ 및 1.74 g의 3-에틸-2,4-펜타디온을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 25℃에서 1 시간 및 40℃에서 2 시간 동안 교반한 다음 45℃에서 증발시켰다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정하여 0.7 g의 백색 고체를 수득하였다: mp: 191-197℃.

[0565] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (q, 4x2 H, CH₂.); 2.17 및 2.09 (2 s, 2 이성체, 합하여 4x2x3 H, CH₃.); 1.05 (m, 4x3 H, CH₃.).



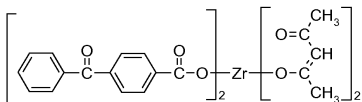
[0567] 3.52 g(7.34 mmol)의 Zr(OBu)₄ 및 6.1 g(29.37 mmol)의 2,2-디메틸-5-페닐-3,5-펜타디온을 이용하여, 일반 과정 A에 따라 제조되었으며, 반응물을 45℃에서 0.5 시간 동안 교반하고 진공 하에 45℃에서 증발시켰다. 잔류물을 15 ml의 시클로헥산에 용해시키고 45℃로 0.5 시간 동안 가열하였다. 진공 하에 증발시켜 5.8 g의 끈적한 투명 고체를 수득하였으며, 그 구조는 ¹H- 및 ¹³C-NMR에 의해 확인되었다.

[0568] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (d, 4x2 H arom); 7.40-7.24 (m, 4x3 H arom); 6.29 (m, 4 H, CH); 1.25 및 1.13 (2 s, 2 이성체, 합하여 4x3x3 H, CH₃.);



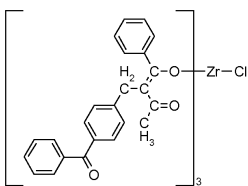
[0569] 실시예 47 의 제조

[0570] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 5 ml의 디옥산 중 0.75 g(6.15 mmol)의 벤조산을, 20 ml의 디옥산 중 1.5 g(3.1 mmol)의 지르코늄 (IV) 테트라-아세틸아세토네이트의 용액에 1 시간에 걸쳐 실온에서 가하였다. 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하고, 60°C에서 증발시켰다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정하여 73%의 표제 생성물, 14%의 지르코늄 테트라벤조에이트, 3%의 지르코늄 (IV) 테트라-아세틸아세토네이트, 10%의 아세틸아세토네이트의 혼합물(¹H-NMR에 의해 확인)로 이루어진 생성물을 수득하였다. mp = 177-181°C (DSC).

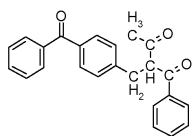


[0571] 실시예 48 의 제조

[0572] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2.31 g(10.25 mmol)의 벤조일벤조산을, 35 ml의 디클로로에탄 중 2.5 g(5.12 mmol)의 지르코늄 (IV) 테트라-아세틸아세토네이트의 용액에 실온에서 가하였다. 혼합물을 70°C에서 3 시간 동안 가열하였다. 3.5 시간 후, 2 ml의 디옥산을 가하고, 혼합물을 여과하고 60°C에서 증발시켰다. 생성물은 69%의 표제 생성물, 14%의 지르코늄 테트라벤조일벤조에이트, 3%의 지르코늄 (IV) 테트라아세틸아세토네이트, 13%의 아세틸아세토네이트 (¹H-NMR에 의해 확인)의 혼합물로 분리되었다. mp = 75-135°C (DSC, 분해).



[0573] 실시예 49 의 제조



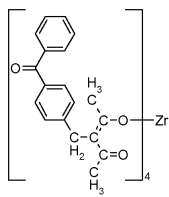
[0574] 49.1 리간드 의 제조

[0575] 10.04 g(72.7 mmol)의 무수 탄산 칼륨을, 100 ml의 MEK 중 17.7 g(109 mmol)의 벤조일아세톤 용액에 가하였다. 58 mg의 테트라부틸암모늄 브로마이드(촉매)를 가하였다. 100°C에서 2 시간 동안 교반 후, 혼합물을 60°C까지 식히고, 10 ml MEK 중 10 g(36.3 mmol)의 벤조일벤질브로마이드 용액을 가하였다. 반응물을 100°C에서 0.5 시간 동안 교반한 다음 실온까지 식히고, 여과 및 증발시켰다. 조 생성물을 증류하여 5.2 g의 황색 오일을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: > 270°C (분해, DSC).

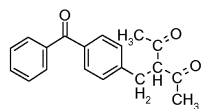
[0576] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93 (d, 2 H arom); 7.73 (m, 4 H arom); 7.59 (m, 1 H arom); 7.48 (m, 5 H arom); 7.32 (d, 2 H arom); 4.83 (t, 1 H, CH); 3.40 (m, 2 H, CH₂); 2.16 (s, 3 H, CH₃). MS Cl (i-부탄): 357(MH⁺)

[0577] 49.2 표제 화합물의 제조

[0578] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.76 g(4.2 mmol)의 30% 소듐 메탄올레이트 용액을, 15 ml THF 중 1.5 g(4.2 mmol)의 3-(4-벤조일-벤질)-1-페닐-2,4-펜타디온의 용액에 아르곤 하에 0°C에서 가하였다. 0°C에서 0.5 시간 동안 교반한 후, 5 ml의 THF 중 0.245 g(1.05 mmol)의 사업화 지르코늄 용액을 가하고, 실온에서 2 시간 및 50°C에서 3 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 여과 및 농축하여 1.65 g의 주황색 오일을 수득하였다. 톨루엔 및 시클로헥산으로 처리하여 표제 생성물을 황색 고체로 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 MS 스펙트럼에 의해 확인되었다. MS APCI (neg) 1191 (M-1H).



[0579] 실시예 50 의 제조



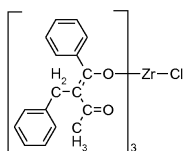
[0580] 50.1 리간드 의 제조

[0581] 1.5 g (10.9 mmol)의 무수 탄산 칼륨을 20 ml의 2-부탄온 중 2.31 g(21.8 mmol)의 아세틸아세톤의 용액에 가하였다. 13 mg의 테트라부틸암모늄 브로마이드(촉매)를 가하였다. 100℃에서 2 시간 동안 교반 후, 혼합물을 35℃까지 식히고, 10 ml의 2-부탄온 중 2 g(36.3 mmol)의 4-벤조일벤질브로마이드 용액을 가하였다. 반응물을 40℃에서 5 시간 동안 교반한 다음 실온까지 식히고, 여과 및 증발시켰다. 2.1 g의 조 생성물을 크로마토그래피(톨루엔 / 에틸 아세테이트 9/1)로 정제하여 1.6 g의 백색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp: 84:94℃.

[0582] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.76 (m, 4 H arom); 7.59 (m, 1 H arom); 7.47 (m, 2 H arom); 7.28 (m, 2 H arom); 4.05 (t, 1 H, CH 디케토); 3.75 (s, 2 H, CH₂ 엔올); 3.23 (d, 2 H, CH₂ 디케토); 2.18 (s, 3 H, CH₃ 디케토); 2.1 (s, 3 H, CH₃ 엔올)

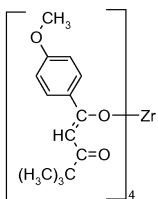
[0583] 50.2 표제 화합물의 제조

[0584] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.51 g(1.1 mmol)의 Zr(OBu)₄를 3 ml 디옥산 중 1.21 g(4.10 mmol)의 4-벤조일벤질-2,4-펜타디온에 가하였다. 혼합물을 실온에서 1 시간 및 50℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 증발시켜 1.1 g의 표제 생성물을 주황색 고체로 수득하였으며, 이를 톨루엔으로부터 재결정하여 0.39 g의 백색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었다. mp = 159-169℃ (DSC)

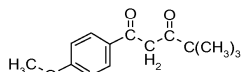


[0585] 실시예 51 의 제조

[0586] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.71 g(3.96 mmol)의 30% 소듐 메탄올레이트 용액을, 15 ml의 THF 중 1 g(3.96 mmol)의 3-벤질-1-페닐-2,4-펜타디온의 용액에 0℃에서 아르곤 하에 가하였다. 0℃에서 0.5 시간 동안 교반 후, 10 ml의 THF 중 0.23 g(0.99 mmol)의 사업화 지르코늄 용액을 가하고, 실온에서 2.5 시간 동안 교반을 계속하였다. 80 mg의 소듐 메탄올레이트를 가하고 혼합물을 0.5 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과 및 농축하여 1 g의 주황색 오일을 수득하였다. 톨루엔 및 펜탄으로 처리하여 0.5 g의 표제 생성물을 황색 고체로 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 MS APCI (neg) 879.1 (M-1H)에 의해 확인되었다.



[0587] 실시예 52 의 제조



[0588] 52.1 리간드 의 제조

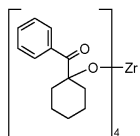
[0589] 11.24 g(96.78 mmol)의 메틸 피발레이트를, 60 ml의 DMF 중 14.48 g(129 mmol)의 포타슘 tert-부톡시드의 용액에 아르곤 하에 40℃에서 가하였다. 10 ml의 DMF에 용해시킨 9.69 g(64.5 mmol)의 4-메톡시아세트페논을 40-50℃에서 1 시간 내에 가하였다. 40℃에서 20 시간 후, 반응 혼합물을 30 ml의 H₂SO₄ 10%를 함유하는 200 ml의 빙수에 부었다. 생성물을 여과하고 헵탄에서 결정화에 의해 정제하여 6.6 g의 백색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다. mp 55-60℃

[0590] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.87 (d, 2 H arom); 6.94 (d, 2 H arom); 6.23 (s, 2 H, CH₂); 3.86 (s, 3 H, OCH₃); 1.24 (s, 3x3 H, 3 CH₃).GC-MS: 357(MH⁺)

[0591] 52.1 표제 화합물의 제조

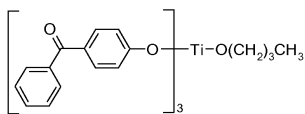
[0592] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1 ml의 디옥산 중 1.28 g(2.66 mmol)의 Zr(OBu)₄를, 15 ml의 디옥산 중 2.5 g(10.67 mmol)의 5-(4-메톡시페닐)-2,2-디메틸-3,5-펜타디온 용액에 가하였다. 실온에서 2.5 시간 교반 후, 혼합물을 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 톨루엔 및 헵탄으로 처리하고 여과하였다. 여액을 농축시켜 1.9 g의 표제 화합물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H- 및 ¹³C-NMR, 및 MS에 의해 확인되었다.

[0593] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.88 (d, 4x2 H arom); 6.79 (d, 4x2 H arom); 6.21 (s, 4 H, CH) 1.16 및 1.13 (2 s, 2 이성체, 합하여 4x3x3H, CH₃)



[0594] 실시예 53 의 제조

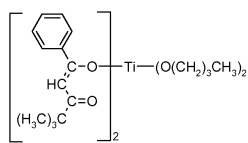
[0595] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 15 ml의 디클로로메탄 중 3.41 g(16.68 mmol)의 (1-히드록시-시클로헥실)-페닐-메탄온(IRGACURE® 184)을, 15 ml의 디클로로메탄 중 Zr(OBu)₄ 용액에 실온에서 가하고, 혼합물을 4 시간 동안 교반하였다. 진공 하에 농축시킨 후, 잔류물을 헵탄으로 처리하여 3.5 g의 백색 고체, mp. 318-326℃ (DSC)를 수득하였다.



[0596] 실시예 54 의 제조

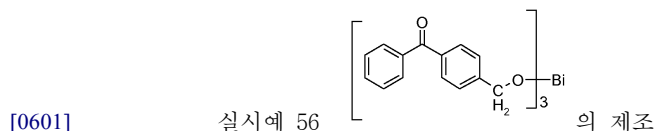
[0597] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2 g(10.09 mmol)의 4-히드록시벤조페논을 1.14 g(3.36 mmol)의 티탄 (IV) 테트라-부톡시드에 가하였다. 혼합물을 진공 하에 80℃로 1 시간 동안 가열하였다. 톨루엔(4 ml)을 가하고 혼합물을 진공 하에 45℃에서 농축시켜 표제 생성물을 적색 발포체로 수득하였다. 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었다. mp = 111-125℃.

[0598] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.75 (m, 3x4 H arom); 7.56 (m, 3 H arom); 7.46 (m, 3x2 H arom); 6.75 (d, 3x2 H arom); 3.72 (m, 2 H, CH₂); 1.60 (m, 2 H, CH₂); 1.40 (m, 2 H, CH₂) 0.90 (m, 3 H, CH₃)



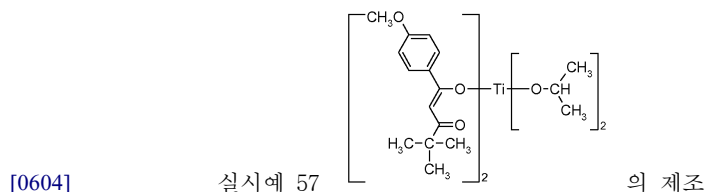
[0599] 실시예 55 의 제조

[0600] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 1.5 (7.34 mmol)의 2,2-디메틸-5-페닐-3,5-펜타디온을 1.25 g(3.67 mmol)의 티탄 (IV) 테트라부틸레이트에 가하였다. 혼합물을 진공 하에 2 시간 동안 40℃로 가열하였다. 실온까지 식히면 1.6 g의 주황색 오일이 수득되었다. 그 구조는 ¹H- 및 ¹³C-NMR, 및 MS에 의해 확인되었다. mp = 294-304℃ (DSC)

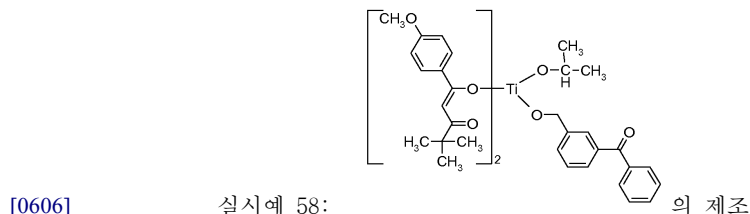


[0602] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 2.54 g(14.1 mmol)의 30% 소듐 메탄올레이트 용액을, 15 ml의 THF 중 3.0 g(14.1 mmol)의 4-(히드록시메틸)-벤조페논의 용액에 아르곤 하에 0℃에서 가하였다. 0℃에서 0.5 시간 동안 교반 후, 20 ml THF 중 1.48 g(4.71 mmol)의 삼염화 비스무트 현탁액을 가하고, 0℃에서 2 시간 및 25℃에서 1 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 여과 및 농축하여 2.0 g의 생성물을 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR에 의해 확인되었다.

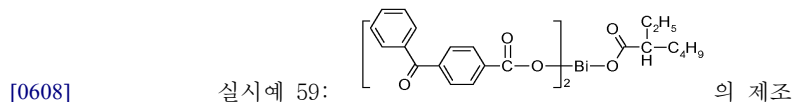
[0603] ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.80 (m, 3x4 H arom); 7.59 (m, 3 H arom); 7.49 (m, 3x4 H arom); 4.79 (s, 3x2 H, CH₂).



[0605] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 10 ml의 THF에 용해시킨 2.0 g(8.53 mmol)의 실시예 52.1 화합물을 1.21 g(4.26 mmol)의 티탄 (IV) 테트라-이소프로필레이트에 가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 3 시간 동안 교반하고 증발시켜 2.7 g의 주황색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H- 및 ¹³C-NMR, 및 MS APCI 573.19 (M - OCH(CH₃)₂)에 의해 확인되었다. mp = 252-303℃ (DSC).



[0607] 25 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.27 g(1.26 mmol)의 4-(히드록시메틸)-벤조페논을 0.8 g(1.26 mmol)의 실시예 57 화합물에 가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 0.5 시간 동안 교반하고 증발시켜 1.0 g의 주황색 고체를 수득하였다. 그 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었다. mp = 253-295℃ (분해 DSC).



[0609] 50 ml 들이 건조 3구 플라스크에서, 0.72 g(4.49 mmol)의 2-에틸헥산산을, 50 ml의 톨루엔에 용해시킨 실시예 19의 생성물 4.0 g(4.49 mmol)의 용액에 100℃에서 가하였다. 혼합물을 110℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 실온에서 냉각 시, 고체가 형성되었으며, 여과에 의해 단리되었다. mp: 374-403℃ (DSC).

[0610] 응용예:

[0611] 중합가능한 조성물은 일반적으로 고형분 기준 0.04 중량% 내지 15 중량% 사이의 유기금속 화합물을 포함한다.

- [0612] /A/- 폴리아크릴 폴리올 및 지방족 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 2 팩 폴리우레탄 계의 경화
- [0613] 폴리우레탄은 두 기본 성분의 반응 생성물이다: 폴리올 (성분 A) 및 폴리이소시아네이트 (성분 B). 유기금속성 광잠재성 촉매를 A 및 B의 총 조성물에 가하여 A와 B의 반응을 촉진하였다. 필요하다면, 통상의 민감화제를 계에 가하여 광촉매의 활성화를 촉진한다. 이하의 실시예에서 성분 A는 폴리이소시아네이트 외의 모든 성분을 포함한다. 광잠재성 촉매 및 민감화제를 성분 A 내에 조심스럽게 혼합한 다음 성분 B를 가하였다.
- [0614] 성분 A
- [0615] 73.1 부의 폴리올 (데스모펜® A VP LS 2350; 바이엘 AG)
- [0616] 0.9 부의 유동 개선제 (Byk 355; Byk-Chemie)
- [0617] 0.7 부의 소포제 (Byk 141; Byk-Chemie)
- [0618] 0.7 부의 유동 개선제 (Byk 333; Byk-Chemie)
- [0619] 24.6 부의 크실렌/메톡시프로필아세테이트/부틸아세테이트 (1/1/1)
- [0620] 성분 B
- [0621] 지방족 폴리이소시아네이트 [(HDI-삼량체) 데스모두르® N3390 BA; 바이엘 AG]
- [0622] 기본 시험 조성물은 다음으로 이루어진다:
- [0623] 7.52 부의 성분 A
- [0624] 2.00 부의 성분 B
- [0625] 실시예 A1
- [0626] 0.5 중량%의 유기금속 촉매 및 0.5 중량%의 민감화제(벤조페논; DAROCUR® BP, Ciba Inc.)를 기본 시험 조성물에 가하여 시험 시료를 제조하였다.
- [0627] 상기 혼합물을 2 개의 30 cm 길이 유리판 위에 76 μm 스플릿 피복기로 적용하였다. 하나의 판은 IST 메츠 (Metz)의 제품인 UV 처리기(80 W/cm에서 작동하는 2 개의 수은등)를 이용하여 5 m/분의 벨트 속도로 조사되었고, 두 번째 것은 조사되지 않았다. 혼합물의 반응성은 "끈적임 없는 시간(tack free time)"을 측정함으로써 결정되었다. 그러므로, 시료를 ByK 가드너 (Gardner)의 제품인 건조 기록기 상에 고정시키고, 거기에서 바늘은 24 시간 동안 피복된 기재 상에 일정한 속도로 움직였다. 기록은 암실 중 실온에서 수행되었다. "끈적임 없는 시간"은, 기록기의 바늘과 닿을 때 표면 위에 끈적임이 남지 않도록 시료가 경화되는 데 필요한 시간이다. "끈적임 없는 시간"의 값이 작을수록, 폴리올과 이소시아네이트의 반응은 빠르다.
- [0628] 조사된 시료와 조사되지 않은 시료(조사된 시료의 끈적임 없는 값은 조사되지 않은 것의 끈적임 없는 값보다 낮음)의 "끈적임 없는 시간"의 값 사이의 차가 클수록, 촉매의 "광잠재성"이 크다.
- [0629] 조성물의 포트수명을 실온에서 육안으로 모니터링하였다. 달리 말하면, 이는 조성물이 플라스크에서 겔화되는 시간에 해당한다.
- [0630] 포트수명의 값이 클수록, 플라스크 내 혼합물은 안정하다.
- [0631] 시험에 사용된 촉매, 및 시험 결과를 하기 표 1에 요약한다.

[0632] <표 1>

촉매	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 암실에서	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 5 m/분에서 2x80W	시각적 포트 수명 (시간)
촉매 및 민감화제 비함유	20.0	-	> 8.0
다부틸 주석 라우레이트 (DBTL)* ¹	1.0	1.0	0.33
실시예 13	5.0	5.5	0.33
실시예 14	13.2	7.0	6.0
실시예 15	3.0	1.0	0.33
실시예 1	11.5	3.5	> 8.0
실시예 4	21.0	3.0	> 8.0
실시예 5	1.75	1.75	0.33
실시예 2	16.0	3.0	> 8.0
실시예 3	1.25	0.5	0.33
실시예 6	6.0	4.0	0.33

*¹ (C₄H₉)₂Sn[O(CO)-(CH₂)₁₀CH₃]₂ CAS: 77-56-7; 공급원 Merck

[0633]

[0634] 실시예 A2

[0635] 0.01 중량%의 유기금속 촉매 및 0.01 중량%의 민감화제(벤조페논, DAROCUR® BP; Ciba Inc.)를 가하여 시료를 제조하였다.

[0636] 상기 혼합물을 2 개의 30 cm 길이 유리판 위에 76 μm 스플릿 피복기로 적용하였다. 하나의 판은 IST 메츠의 제품인 UV 처리기(80 W/cm에서 작동하는 2 개의 수은등)를 이용하여 5 m/분의 벨트 속도로 조사되었고, 두 번째 것은 조사되지 않았다.

[0637] 혼합물의 반응성은 "끈적임 없는 시간"을 측정함으로써 결정되었다. 그러므로, 시료를 ByK 가드너의 제품인 건조 기록기 상에 고정시키고, 거기에서 바늘은 24 시간 동안 피복된 기재 상에 일정한 속도로 움직였다. 기록은 암실 중 실온에서 수행되었다. "끈적임 없는 시간"은, 기록기의 바늘과 닿을 때 표면 위에 끈적임이 남지 않도록 시료가 경화되는 데 필요한 시간이다. "끈적임 없는 시간"의 값이 작을수록, 폴리올과 이소시아네이트의 반응은 빠르다.

[0638] 조사된 시료와 조사되지 않은 시료(조사된 시료의 끈적임 없는 값은 조사되지 않은 것의 끈적임 없는 값보다 낮음)의 "끈적임 없는 시간"의 값 사이의 차가 클수록, 촉매의 "광감재성"이 크다.

[0639] 시험에 사용된 촉매, 및 시험 결과를 하기 표 2에 요약한다.

표 2

촉매	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 암실에서	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 5 m/분에서 2x80W
다부틸 주석 라우레이트 (DBTL)* ¹	7.0	7.0
실시예 15	5.0	3.5
실시예 1	11.0	12.0
실시예 4	16.5	12.0
실시예 2	15.5	14.0

*¹ (C₄H₉)₂Sn[O(CO)-(CH₂)₁₀CH₃]₂ CAS: 77-56-7; 공급원 Merck

[0640]

[0641] 실시예 A3

[0642] 시험을 위하여 다음 시료를 제조하였다:

시료	촉매 조성
A3-1	촉매 비합유
A3-2	0.01% 디부틸 주석 라우레이트 (DBTL) [[C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)-(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; 공급원 Merck]
A3-3	0.014% 실시예 4의 화합물 0.1% 벤조페논 (DAROCUR® BP, Ciba Inc.)
A3-4	0.5% 실시예 4의 화합물 0.1% 벤조페논 (DAROCUR® BP, Ciba Inc.)

[0643]

[0644]

상기 혼합물을 12 μm의 보정된 와이어 감긴 바 피복기로 BaF₂ 렌즈 위에 적용하였다. 시료 3 및 4는 IST 메츠의 제품인 UV 처리기(80 W/cm에서 작동하는 2 개의 수은등)에 5 m/분의 벨트 속도로 노출되었고, 시료 1 및 2는 조사되지 않았다. 두 경우 모두, NCO-신호의 소멸은 옴닉(OMNIC®) 소프트웨어와 조합된 써모(Thermo)의 제품인 IR 분광광도계 니콜렛 (Nicolet) 380에 의해 추적되었다. IR-측정은 정상적으로 240 분 동안 수행되었다. 시험 도중 렌즈는 60℃에서 암실 보관되었다. NCO 함량의 감소가 빠를수록, 조성물의 반응성이 더 높다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

시간 (분)	NCO 함량 (%)			
	시료 A3-1	시료 A3-2	시료 A3-3	시료 A3-4
조사 이전	100	100	100	100
조사 후	100	100	93	90
10	98	89	93	73
20	92	80	86	62
40	79	69	75	51
60	73	61	65	44
240	37	28	30	19

[0645]

[0646]

실시예 A4

[0647]

시험을 위해 다음 시료를 제조하였다:

시료	촉매 조성
A4-1	0.5% 디부틸 주석 라우레이트 (DBTL) [[C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)-(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; 공급원 Merck]
A4-2	0.01% DBTL
A4-3	0.5%의 실시예 4 화합물
A4-4	0.5%의 실시예 4 화합물 0.1%의 벤조페논 (DAROCUR® BP, Ciba Inc.)

[0648]

[0649]

상기 혼합물을 암실 중 실온에서 보관하였다. 0, 10, 75 및 330 분 후 23℃에서 레오미터 MCR 100(CP 50-1/Q1)을 이용하여 점도를 측정함으로써 각 조성물의 포트수명을 모니터링하였다. 점도는 시간에 따라 증가하였다.

[0650]

점도의 증가가 느릴수록, 조성물의 포트수명은 길고, 따라서 작업 윈도우가 더 넓어진다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

시간 (분)	23℃에서의 점도 (mPa*s)			
	시료 A4-1	시료 A4-2	시료 A4-3	시료 A4-4
0	155	127	115	130
10	653.2	129	116	135
75	고형분	209	150	157
330	고형분	1100	374	390

[0651]

- [0652] 상기 종합가능한 조성물은 고흡분 기준 0.04% 내지 15 중량% 사이의 유기금속성 화합물을 일반적으로 포함한다.
- [0653] 이하의 응용에서, 즉 실시예 A5 내지 C1을 포함하여, 시료는 동일한 금속 농도에서 다양한 유기금속 촉매들 사이에 비교를 가능케하는 농도로 유기금속 촉매를 가하여 제조되었다.
- [0654] 실시예 A 5:
- [0655] 0.1%(고형분 기준)의 금속 및 0.5 중량%(고형분 기준)의 민감화제(벤조페논, DAROCUR® BP; Ciba Inc)에서 유기금속 촉매를 가하여 시료를 제조하였다.
- [0656] 상기 혼합물을 2 개의 30 cm 길이 유리판 위에 76 μm 스플릿 피복기로 적용하였다. 하나의 판은 IST 메츠의 제품인 UV 처리기(100 W/cm에서 작동하는 2 개의 수은등)를 이용하여 5 m/분의 벨트 속도로 조사되었고, 두 번째 것은 조사되지 않았다. 혼합물의 반응성은 "끈적임 없는 시간"을 측정함으로써 결정되었다. 그러므로, 시료를 ByK 가드너의 제품인 건조 기록기 상에 고정시키고, 거기에서 바늘은 24 시간 동안 피복된 기재 상에 일정한 속도로 움직였다. 기록은 암실 중 실온에서 수행되었다. "끈적임 없는 시간"은, 기록기의 바늘과 닿을 때 표면 위에 끈적임이 남지 않도록 시료가 경화되는 데 필요한 시간이다. "끈적임 없는 시간"의 값이 작을수록, 폴리올과 이소시아네이트의 반응은 빠르다.
- [0657] 조사된 시료와 조사되지 않은 시료(조사된 시료의 끈적임 없는 값은 조사되지 않은 것의 끈적임 없는 값보다 낮음)의 "끈적임 없는 시간"의 값 사이의 차가 클수록, 촉매의 "광잠재성"이 크다.
- [0658] 시험에 사용된 촉매, 및 결과를 하기 표 5에 요약한다.

표 5

촉매	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 암실에서	적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 5 m/분에서 2x100W
실시예 2	10.5	3
실시예 4	8	4.5
실시예 59	1.5	0.5
실시예 19	3.5	1.5
실시예 17	4.5	2
실시예 33	3.5	2.5
실시예 34	3.5	1.75
실시예 38	5.5	2.75
실시예 37	6.5	3.5
실시예 39	2	1
실시예 44	0.75	0.5
실시예 46	0.5	0
실시예 42	8	6
실시예 45	5.5	3.25
실시예 41	16	8.25
실시예 55	4	1.75
실시예 54	5.75	4.3
실시예 26	6.25	5
실시예 25	11	7.25
실시예 24	8.75	7

[0659]

[0660] 실시예 A6

[0661] 시험을 위해 이하의 시료를 제조하였다:

시료	촉매 조성
A6-1	0.04중량%(고형분 기준)의 실시예 59 화합물 (0.01% Bi) 0.5 중량%(고형분 기준)의 벤조페논 (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)
A6-2	0.04 중량%(고형분 기준)의 실시예 59 화합물 (0.01% Bi) 0.5 중량%(고형분 기준)의 [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메탄온 (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
A6-3	0.04 중량%(고형분 기준)의 실시예 59 화합물 (0.01% Bi) 0.5 중량%(고형분 기준)의 이소프로필티오크산톤 (ITX; DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)
A6-4	0.07 중량%(고형분 기준)의 실시예 31 화합물 (0.01% Sn) 0.5 중량%(고형분 기준)의 벤조페논(DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)
A6-5	0.07 중량%(고형분 기준)의 실시예 31 화합물 (0.01% Sn) 0.5 중량%(고형분 기준)의 [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메탄온 (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
A6-6	0.07 중량%(고형분 기준)의 실시예 31 화합물 (0.01% Sn) 0.5 중량%(고형분 기준)의 ITX (DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)

[0662]

[0663] 상기 혼합물을 2 개의 30 cm 길이 유리판 위에 76 μm 스플릿 피복기로 적용하였다. 하나의 판은 닥터 휠레 게 엠베하 (Dr. Hoenle GmbH)의 제품인 우바스팟(UVASPOT) 400/T 등 (갈륨 도핑된 등) 아래 노출되었고, 두 번째 것은 조사되지 않았다. 혼합물의 반응성은 "끈적임 없는 시간"을 측정함으로써 결정되었다. 그러므로, 시료를 ByK 가드너의 제품인 건조 기록기 상에 고정시키고, 거기에서 바늘은 24 시간 동안 피복된 기재 상에 일정한 속도로 움직였다. 기록은 암실 중 실온에서 수행되었다. "끈적임 없는 시간"은, 기록기의 바늘과 닿을 때 표면 위에 끈적임이 남지 않도록 시료가 경화되는 데 필요한 시간이다. "끈적임 없는 시간"의 값이 작을수록, 폴리올과 이소시아네이트의 반응은 빠르다.

[0664] 조사된 시료와 조사되지 않은 시료(조사된 시료의 끈적임 없는 값은 조사되지 않은 것의 끈적임 없는 값보다 낮음)의 "끈적임 없는 시간"의 값 사이의 차가 클수록, 촉매의 "광잠재성"이 크다.

[0665] 결과를 하기 표 6에 기재한다.

표 6

시료	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 암실에서	끈적임 없는 시간 (단계 3/4) (시간) 우바스팟 등 아래에서 6 분
A6-1	7	4
A6-2	6.5	3.25
A6-3	6	2.5
A6-4	6	3
A6-5	6.75	4.5
A6-6	5.75	4

[0666]

[0667] /B/ - 단일 팩 폴리우레탄 계의 경화:

[0668] 폴리우레탄은 두 기본 성분의 반응 생성물이다: 폴리올 (성분 A) 및 폴리이소시아네이트 (성분 B). 단일 팩 폴리우레탄의 경우, 폴리이소시아네이트는 블로킹된 폴리이소시아네이트이다. 고온이 블로킹기를 제거할 수 있으며, 이러한 식으로 가교를 가능케 한다. 광잠재성 유기금속 촉매를 조성물에 가하여 A와 B의 반응을 촉진한다. 필요하다면, 통상의 민감화제를 계에 가하여 광촉매의 활성화를 촉진한다.

[0669] 이하의 실시예에서 촉매 및 민감화제는 성분 A 내에 혼합된다.

[0670] 성분 A

[0671] 1 부의 폴리올(테스모펜® 1100, 즉, 분지화된 폴리에스테르 폴리올; 바이엘 M.S.)

[0672] 1 부의 부틸아세테이트

[0673] 높은 표면 인장 감소를 위한 0.1 부의 실리콘 첨가제 (Byk 306; Byk-Chemie)

- [0674] 성분 B
- [0675] 블로킹된 이소시아네이트 (테스모두르® BL 4265 SN, IPDI를 기재로 하는 블로킹된 지방족 폴리이소시아네이트; 바이엘 머티리얼 사이언스)
- [0676] 기본 시험 조성물은 다음 성분으로 이루어진다:
- [0677] 8.4 부의 성분 A
- [0678] 7.56 부의 성분 B
- [0679] 실시예 B1
- [0680] 시험을 위해 이하의 시료를 제조하였다:

시료	촉매 조성
B1-1	촉매 비함유
B1-2	0.2 중량%(고형분 기준)의 실시예 4 화합물 (고형분 기준 0.05% Sn) + 0.5 중량%(고형분 기준)의 벤조페논 (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)
B1-3	0.4 중량%(고형분 기준)의 실시예 4 화합물 (고형분 기준 0.1% Sn) + 0.5 중량%(고형분 기준)의 벤조페논 (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)

- [0681]
- [0682] 상기 혼합물을 2 개의 알루미늄 코일 피복 위에 120 μm 보정된 와이어 감긴 바를 이용하여 적용하였다. 하나의 판은 IST 메츠의 제품인 UV 처리기(100 W/cm에서 작동하는 2 개의 수은등)를 이용하여 5 m/분의 벨트 속도로 조사한 후, 130℃에서 20 분 동안 가열하였고, 두 번째 것은 단지 130℃에서 20 분 동안 가열하였다.
- [0683] 경화된 피복의 진자 경도(Koenig; DIN 53157)는 경화 후 30 분에 측정하였다. 진자 경도 측정값이 높을수록, 경화된 표면은 더 단단하고, 중합은 더 효율적이다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

경화 조건	진자 경도 (sec.)		
	시료 B1-1	시료 B1-2	시료 B1-3
20 분 130℃	관적임/ 측정불가	관적임/ 측정불가	관적임/ 측정불가
UV + 20 분 130℃	관적임/ 측정불가	24	28

- [0684]
- [0685] /C/ - 2 팩 폴리우레탄 계의 경화
- [0686] 폴리우레탄은 두 기본 성분의 반응 생성물이다: 폴리올 (성분 A) 및 폴리이소시아네이트 (성분 B). 유기금속성 광잠재성 촉매를 A와 B의 조성물에 가한다 (A와 B의 반응을 촉진하도록). 필요하다면, 통상의 민감화제를 계에 가하여 광촉매의 활성화를 촉진한다.

[0687] 이하의 실시예에서 성분 A는 폴리올 외의 성분을 포함한다. 광잠재성 촉매 및 민감화제는 성분 A 내에 혼합된다.

- [0688] 성분 A
- [0689] 8.18 부의 폴리에스테르 폴리올 (Setal® 1606 BA-80; 누플렉스 레진즈)
- [0690] 0.182 부의 유동 개선제 (Byk 331; Byk-Chemie) BuAc 중 10%
- [0691] 5.1 부의 부틸아세테이트

- [0692] 성분 B
- [0693] 지방족 폴리이소시아네이트 [(HDI-삼량체) 톨로네이트(Tolonate)® HDT LV 2D103; Rodia]
- [0694] 기본 시험 조성물은 다음 성분으로 이루어진다:
- [0695] 13.46 부의 성분 A
- [0696] 3.84 부의 성분 B
- [0697] 실시예 C1

[0698] 시험을 위해 이하의 시료를 제조하였다:

시료	촉매 조성
C1-1	촉매 비합유
C1-2	0.44 중량%(고형분 기준)의 실시예 4 화합물 (0.1% Sn) 0.5 중량%(고형분 기준)의 [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메탄은 (Speedcure ® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
C1-3	0.4 중량%(고형분 기준)의 실시예 59 화합물 (0.1% Bi) 0.5 중량%(고형분 기준)의 [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메탄은 (Speedcure ® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)

[0699]

[0700]

12 μm 보정된 와이어 감긴 바 피복기를 이용하여 2 개의 BaF₂ 렌즈 위에 상기 혼합물을 적용하였다. 하나의 렌즈는 흰레의 제품인 우바 스팟 400/T(갈륨 도핑된 등)에 단 6 분만 노출시켰고, 다른 것은 우바 스팟 등에 1 분 노출시키고 60°C에서 30 분 동안 건조시켰다. 두 경우 모두, NCO-신호의 소멸은 옴닉® 소프트웨어와 조합된 써모의 제품인 IR 분광광도계 니콜렛 380에 의해 추적되었다. IR-측정은 경화 이전 및 이후에 수행되었다. NCO 함량이 낮을수록, 중합반응은 더 좋다.

[0701]

경화 공정의 종료 시 건조된 필름을 수득하는 것이 중요하다. 이는 "터치 건조 방법"(손가락으로 건드렸을 때 표면에 끈적임이 남아있지 않은 경우 건조된 필름이 수득됨)에 의해 모니터링된다. 상기 평가를 위해, 조성물을 알루미늄 코일 피복 위에 120 μm 보정된 와이어 감긴 것을 이용하여 적용하였다.

[0702]

결과를 표 13 및 14에 나타낸다.

표 13

	C1-1	C1-2	C1-3
	6 분 UVA 스팟 등	6 분 UVA 스팟 등	6 분 UVA 스팟 등
	미반응 NCO (%)		
경화 이전	100	100	100
조사 이후	72	21	50
	필름 외관 (터치 건조)		
경화 이전	액체	액체	액체
조사 이후	액체	건조됨	끈적임

[0703]

표 14

	C1-1	C1-2	C1-3
	1 분 UVA 스팟 등 + 30 분 60°C	1 분 UVA 스팟 등 + 30 분 60°C	1 분 UVA 스팟 등 + 30 분 60°C
	미반응 NCO (%)		
경화 이전	100	100	100
조사 + 30분 60°C 이 후	97	86	62
	필름 외관 (터치 건조)		
경화 이전	액체	액체	액체
조사 + 30분 60°C 이 후	액체	건조됨	건조됨

[0704]