



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 489 450** (13) **C9**

(51) МПК

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C01G 19/00 (2006.01)

C01G 29/00 (2006.01)

C01F 7/00 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2010119301/04, 10.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.10.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

17.10.2007 EP 07118662.1

14.12.2007 EP 07123189.8

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2011 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 10.08.2013

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции № 1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:
27.01.2014 Бюл. № 03

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **The effect of tri(n-butyl) tin(IV)-2-[3-benzoyl
phenyl] propionate on the degradation and
stabilisation of PVC in inert and oxidative
atmospheres.** (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.05.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/063608 (10.10.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/050115 (23.04.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"

(72) Автор(ы):

КОЛИ ШТЕК Рахель (CH),

ЛОРДЕЛО Каролин (FR),

ФОГЕЛЬ Томас (DE),

БОДЕН Жизель (CH),

БРАУН Пол (DE),

ДИТЛИКЕР Курт (CH),

ХЮСЛЕР Ринальдо (CH),

ЮНГ Туня (DE),

ЗИММЕНДИНГЕР Петер (CH),

СТЮДЕР Катя (FR),

КАРРУА Антуан (FR)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

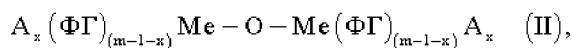
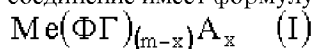
(54) ФОТОЛАТЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к
металлоорганическим латентным каталитическим
соединениям, которые являются подходящими в

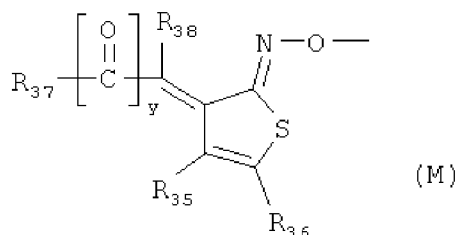
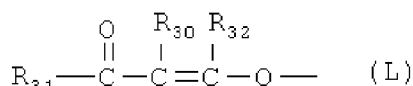
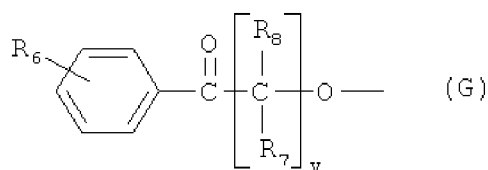
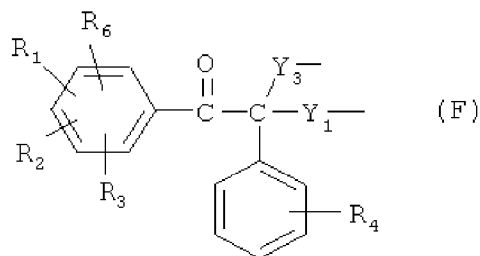
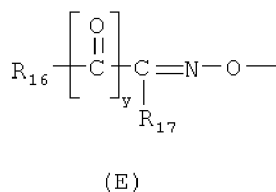
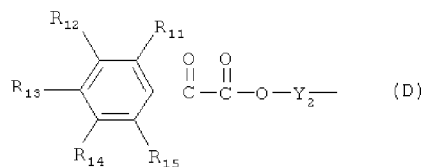
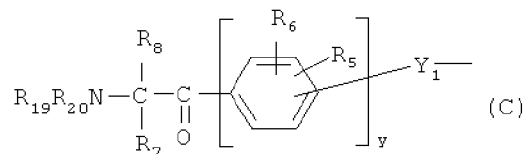
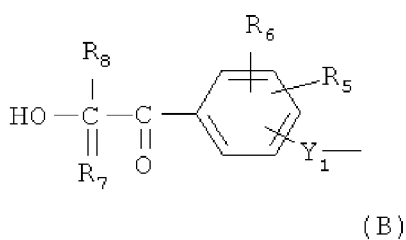
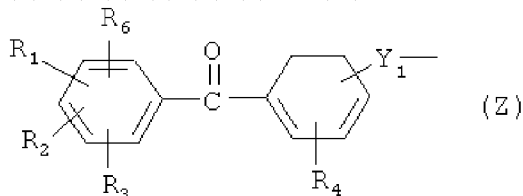
качестве катализаторов в реакциях
полиприсоединения или поликонденсации,
которые катализируются катализатором типа
кислоты Льюиса, в частности, для сшивки

блокированного или не блокированного изоцианата или изотиоцианатного компонента с полиолом или политиолом с формированием полиуретана (ПУ). Реакции полиприсоединения или поликонденсации инициируют тем, что катализатор освобождается при выдержке на электромагнитном излучении в интервале длин волн 200-800 нм. Латентное каталитическое соединение имеет формулу I или II



где Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti; m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до (m-1); A представляет собой алкил C₁-C₂₀, галоген, аралкил C₇-C₃₀, алкоксигруппу C₁-C₂₀, алканоилоксигруппу C₂-C₂₀, арил C₆-C₁₈ или арил C₆-C₁₈, который замещен одним или несколькими алкилами C₁-C₂₀; и при условии, что в случае, если x больше 1, A идентичны или различны; и ФГ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M)



где значения радикалов указаны в формуле изобретения. Также изобретение относится к полимеризуемой композиции и к способу полимеризации в присутствии указанных каталитических соединений. Изобретение позволяет инициировать реакцию только по желанию путем внешней активации, такой как нагревание или свет. Это способствует расширению рабочего окна с полимерной смесью до тех пор, пока не начнется цепная реакция. 5 н. и 7 з.п. ф-лы, 14 табл., 67 пр.

(56) (продолжение):

Iqbal, Azhar; Ishaq, Muhammad; Sarwar, Muhammad Ilyas; Frommann, Lars. Department of Chemistry. Quaid-I-Azam University, Islamabad, Pak. Polymers & Polymer Composites. 15(2), 121-130 (English) 2007 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 425376-10-9 CA. «Mass spectrometric studies of tributyltin(IV) carboxylates of biologically active ligands» Shahzadi, S.; Shahid, K.; Ali, S.; Bhatti, M. H. (Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pak.). Journal of the Chemical Society of Pakistan, 26(4), 395-399 (English) 2004 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 425376-10-9. CA «Synthesis, characterization, and biological activity of n-tributyltin derivatives of pharmaceutically active carboxylates». Shahzadi, Saira; Bhatti, Moazzam H.; Shahid, Khadija; Ali, Saqib; Tariq, Saadia R.; Mazhar, Mohammad; Khan, Khalid M. (Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pak.). Monatshefte fuer Chemie, 133(8), 1089-1096 (English) 2002

[найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 425376-10-9 CA. «Synthesis and characterization of tri-, di-, and chlorodiorganotin(IV) derivatives of 3-benzoyl- α -methylphenylacetic acid and 3-(2-thienyl)acrylic acid». Masood, Muhammad Tariq; Ali, Saqib; Danish, Muhammad; Mazhar, Muhammad (Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, 45320, Pak.). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32(1), 9-23 (English) 2002 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 199933-07-8, 425376-10-9 CA. «(Ketoprofenato)trimethyltin(IV)». Tahir, M. Nawaz; Ulku, Dincer; Ali, Saqib; Masood, Tariq; Danish, Mohammad; Mazhar, Mohammad (Dep. Eng. Physics, Hacettepe Univ., Ankara, 06532, Turk.). *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C53(11), 1574-1576 (English) 1997 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 199933-07-8 CA. «The crystal structures of tributyltin and triphenyltin esters of 2-benzoylbenzoic acid». Khoo, Lian Ee; Goh, Ngho Khang; Koh, Lip Lin; Xu, Yan; Bao, Sheng Luo; Mak, Thomas C. W. (School of Science, Nanyang Technological Univ., Singapore, 1025, Singapore). *Polyhedron*, 14(15/16), 2281-5 (English) 1995 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 87061-44-7 CA. «A new polymerization reaction for the synthesis of aromatic polyketones». Deeter, Gary A.; Moore, Jeffrey S. (Willard H. Dow Lab., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI, 48109-1055, USA). *Macromolecules*, 26(10), 2535-41 (English) 1993 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 147427-18-7 CA. «Cycloadditions of acetylenic organotins: synthetic applications of polyfunctional cyclic vinyltins». Jousseume, Bernard; Villeneuve, Patrice (Lab. Chim. Org. Organomet., Univ. Bordeaux I, Talence, F-33405, Fr.). *Tetrahedron*, 45(4), 1145-54 (English) 1989 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 122439-25-2 CA. «Di- and triorganotin(IV) derivatives of 2-benzoylbenzoic acid». Ng, S. W.; Zuckerman, J. J. (Dep. Chem., Univ. Oklahoma, Norman, OK, 73019, USA). *Journal of Organometallic Chemistry*, 249(1), 81-96 (English) 1983 [найдено 12.07.2012]. Найдено из: STN International, Колумбия, Огайо США, PN 87061-41-4, 87061-42-5, 87061-43-6, 87061-44-7 CA. US 3647746 A, 07.03.1972. US 3597462 A, 03.08.1971. US 3565929 A, 23.02.1971. FR 1487752 A, 07.07.1967. RU 2024553 C1, 15.12.1994. RU 2265035 C2, 27.11.2005. US 4549945 A1, 29.10.1985. US 5238744 A1, 24.08.1993. US 4960746 A1, 02.10.1990.

RU 2 4 8 9 4 5 0 C 9

RU 2 4 8 9 4 5 0 C 9



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 489 450** (13) **C9**

(51) Int. Cl.

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C01G 19/00 (2006.01)

C01G 29/00 (2006.01)

C01F 7/00 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2010119301/04, 10.10.2008**

(24) Effective date for property rights:
10.10.2008

Priority:

(30) Convention priority:

17.10.2007 EP 07118662.1

14.12.2007 EP 07123189.8

(43) Application published: **27.11.2011 Bull. 33**

(45) Date of publication: **10.08.2013**

(15) Correction information:
Corrected version no 1 (W1 C2)

(48) Corrigendum issued on:
27.01.2014 Bull. 03

(85) Commencement of national phase: **17.05.2010**

(86) PCT application:
EP 2008/063608 (10.10.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/050115 (23.04.2009)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

KOLI ShTEK Rakhel' (CH),

LORDELO Karolin (FR),

FOGEL' Tomas (DE),

BODEN Zhizel' (CH),

BRAUN Pol (DE),

DITLIKER Kurt (CH),

KhJuSLER Rinal'do (CH),

JuNG Tunja (DE),

ZIMMENDINGER Peter (CH),

STJuDER Katja (FR),

KARRUA Antuan (FR)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

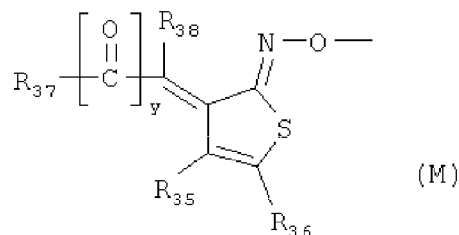
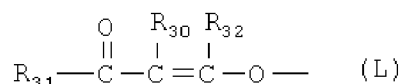
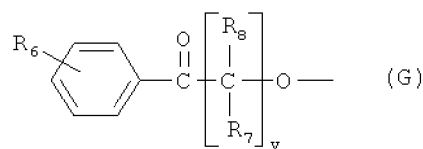
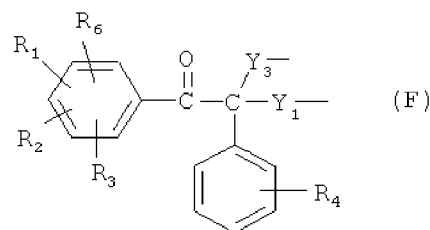
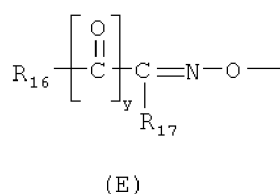
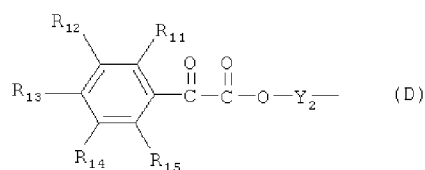
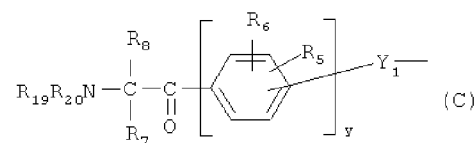
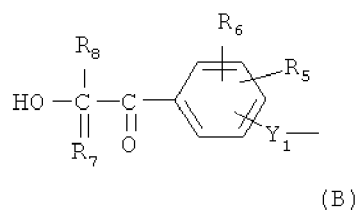
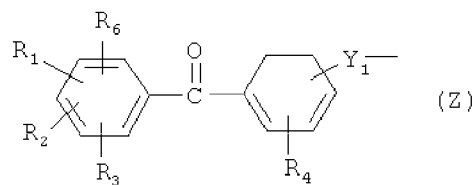
(54) PHOTOLATENT CATALYSTS BASED ON ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organometallic latent catalytic compounds which are suitable as catalysts in polyaddition or polycondensation reactions which are catalysed by a Lewis acid type catalyst, particularly for cross-linking a blocked or non-blocked isocyanate or an isothiocyanate component with a polyol or a polythiol to form polyurethane. Polyaddition or polycondensation reactions are initiated by that a catalyst is released while holding in electromagnetic radiation in wavelength range of 200-800 nm. The latent

catalytic compound has formula I or II, $\text{Me}(\text{FG})_{(m-x)}\text{A}_x$ (I); $\text{A}_x(\text{FG})_{(m-1-x)}\text{Me-O-Me}(\text{FG})_{(m-1-x)}\text{A}_x$ (II), where Me is Sn, Bi, Al, Zr or Ti; m is an integer from 1 to the coordination number of Me; x is an integer from 0 to (m-1); A is a $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl, halogen, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ aralkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkoxy group, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkanoyloxy group, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ aryl or $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ aryl, which is substituted with one or more $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyls; and under the condition that if x is greater than 1, A are identical or different; and FG independently represents a group of formula (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) or (M)



where values of radicals are given in the claim.
The invention also relates to a polymerisable composition and a method for polymerisation in the presence of said catalytic compounds. The invention enables to initiate the reaction only if desired by external activation, such as heating or light.

EFFECT: widening the operating window with a polymer mixture until the chain reaction begins.

12 cl, 14 tbl, 67 ex

Текст описания приведен в факсимильном виде.

Настоящее изобретение относится к новым фотолатентным каталитическим соединениям и их применению в качестве катализаторов, в частности, для сшивания получаемого из 2 компонентов полиуретана.

Из уровня техники известно отверждение радикально или катионно сшивающихся компонентов путем применения фотолатентных соединений в качестве катализаторов, таких как, например, бензофенонов, гидрокси- или аминокетонов, солей сульфония или иодония и т.д. Такие соединения описаны, например, Kurt Dietliker в "A compilation of photoinitiators commercially available for UV today", Sita Technology Ltd., Edinburgh and London, 2002 и J.V. Crivello и K Dietliker в "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.

Далее в технологии известно получение, например, полиуретанов сшиванием изоцианатных компонентов с полиолами, включая любые соединения с гидроксильными функциональными группами, а также политиолы, в присутствии металлорганических, в особенности, содержащих олово катализаторов. Соответствующие катализаторы известны из многих публикаций, например, US 2005/0282700-A, US 5545600, US 4292252 и т.д. Тот же тип металлорганического катализатора также может быть использован, чтобы катализировать сшивку через другие реакции конденсации или присоединения, такие как, например, силоксановые

модифицированные связующие, как их используют в сшивании силановых адгезивов или герметиков, как сообщают, например, в WO 2006/136211.

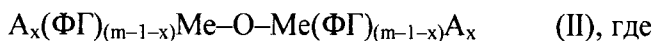
Эти катализаторы обычно не являются латентными, и тем самым реакция между полиолом и полиизоцианатами или другими подходящими компонентами, которые могут быть подвергнуты реакции присоединения или конденсации, катализируемой металлом, начинается при комнатной температуре, как только добавляют катализатор. После короткого времени реакции около от 0,5 до 2 ч, в зависимости от концентраций и условий, таких как, например, температура, реакция завершается. Это время реакции ограничивает рабочее окно, в течение которого композиция может быть переработана после того, как смесь была произведена. Несколько фотолатентных катализаторов раскрыты в международной заявке WO 07/147851, опубликованной в декабре 2007.

Очень желательно обладать способностью инициировать реакцию только по желанию путем внешней активации, такой как нагревание или свет. Это способствует расширению рабочего окна с полимерной смесью смол идеально, пока не включен внешний начальный центр цепной реакции.

Далее, с точки зрения охраны окружающей среды желательно заменять обычно используемое олово другим более безвредным для окружающей среды металлом.

Таким образом, настоящее изобретение состоит в применении латентного каталитического соединения для реакций полиприсоединения или поликонденсации, которые катализируются реагентами типа кислоты Льюиса, отличающемся тем, что латентное каталитическое соединение содержит фотоактивную группу (ФГ), связанную с металлом, в частности, с Sn, Bi, Zr, Ti или Al, и тем, что инициируют реакции полиприсоединения или поликонденсации тем, что катализатор освобождают действием электромагнитного излучения в интервале длин волн 200-800 нм.

Соответствующие латентные каталитические соединения имеют, например, формулу I или II



Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до (m-1);

ФГ представляет собой одновалентную или двухвалентную фотоактивную группу, при условии, что в случае, если (m-x) или (m-1-x) больше одного, ФГ идентичны или различны; и

A представляет собой алкил C₁-C₂₀, галоген, арилалкил C₇-C₃₀, алкоксигруппу C₁-C₂₀, алканоилоксигруппу C₂-C₂₀, арил C₆-C₁₈ или арил C₆-C₁₈, который замещен одним или несколькими алкилами C₁-C₂₀; и при условии, что в случае, если x больше одного, A идентичны или различны.

"Координационное число" металла Me представляет собой число возможных лигандов для соответствующего атома металла, которое, хоть и не обязательно, но может быть валентностью соответствующего атома металла. Координационные числа для металлов известны специалисту в данной области техники, например, в химии комплексов металлов. Данный атом металла может иметь различные "координационные числа", которые различаются, например, в зависимости от его состояния окисления. Таким образом, "координационное число" относится к общему количеству точек присоединения к центральному элементу (атому металла) и обычно варьируется от 2 до 16, например, 2-8, 2-6, 2-4 или 2-3. В простых терминах, координационное число комплекса находится под влиянием относительных размеров центрального иона металла и лигандов и электронных факторов, таких как заряд, который зависит от электронной конфигурации иона металла.

Примеры координационных чисел для Sn, Ti, Zr, Al и Bi составляют 2, 3, 4, 6 или 8, в особенности, 3, 4, 6 или 8, предпочтительно, 4 или 6, в особенности, 4.

Если лиганд имеет два или больше возможных координационных места, например, атомы кислорода в хелатном комплексе, он может быть скоординирован различными способами с атомом металла. В зависимости от силы координационной связи, различные комплексы могут быть стабильными изомерами, или могут взаимно превращаться из одного изомера в другой при комнатной температуре. Таким образом, соединения по этому изобретению включают чистые комплексы металлов, но также и смеси из стерео- и регио-изомеров.

Алкил C_1-C_{20} является линейным или разветвленным или циклическим и представляет собой, например, алкилы C_1-C_{18} , C_1-C_{14} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 или C_1-C_4 . Примеры представляют собой метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, например, циклопентил, гексил, например, циклогексил, гептил, 2,4,4-триметилпентил, 2-этилгексил, октил, нонил, децил, додецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, октадецил и эйкозил.

Алкилы C_1-C_{18} , алкилы C_1-C_{14} , алкилы C_1-C_{12} , алкилы C_1-C_8 , алкилы C_1-C_6 и алкилы C_1-C_4 имеют те же самые значения, как указано выше для алкилов C_1-C_{20} до соответствующего числа атомов C.

Арил C_6-C_{18} представляет собой, например, фенил, нафтил, антрил, фенантрил или пиренил, в особенности, фенил или нафтил, предпочтительно, фенил.

Арил C_6-C_{18} , который замещен одним или несколькими алкилами C_1-C_{20} , представляет собой, например, замещенный 1-5 раз, например, 1-4 раза или один раз, два раза или три раза алкилами C_1-C_{20} . Алкильные заместители представляют собой, например, связанные в положениях 2,4,6-, 2,6-, 2,4-, 2,5-, 2,3,4-, 2-, 4- или 5- фенильного кольца.

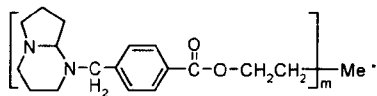
Арилалкил C_7-C_{30} представляет собой линейный или разветвленный или циклический алкил, как описано выше, замещенный арилом C_6-C_{18} . Предпочтительно, арил в арилалкиле C_7-C_{30} представляет собой фенил или нафтил, в особенности, фенил. Конкретные примеры представляют собой фенилалкил C_1-C_6 или фенилалкил C_1-C_3 , такие как бензил, фенилэтил, α -метилбензил, фенилпентил, фенилгексил или α,α -диметилбензил, особенно, бензил.

Фотоактивная группа в контексте настоящего изобретения представляет собой группу, которая распадается при облучении светом, в частности, с длиной волны 150-800 нм, например, 200-800 или 200-600 нм.

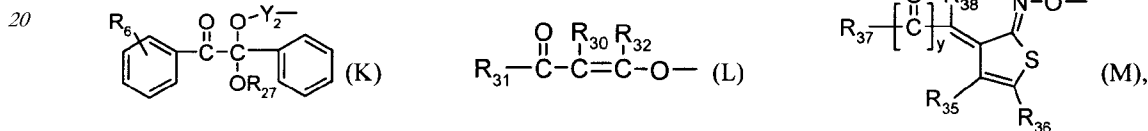
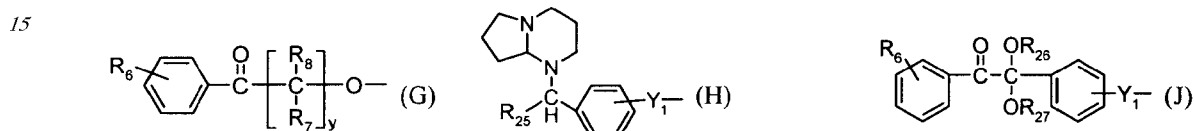
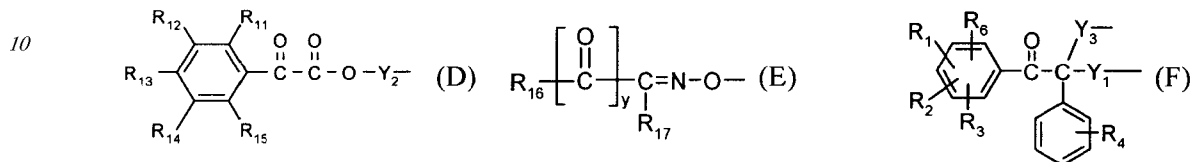
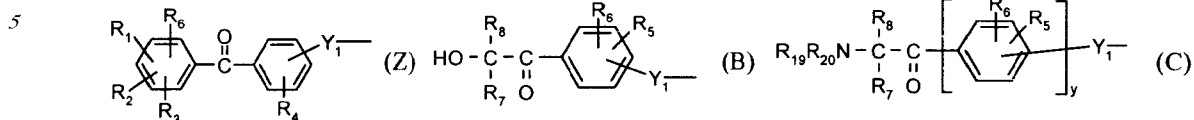
Предпочтительно, атом металла не связан во всех его координациях с лигандами или хелатами непосредственно через радикал, содержащий атом C, но через пространственную группу O или (CO)O, где металл связан с соответствующими атомами O этих групп.

Интерес представляют собой, в особенности, латентные каталитические соединения, где фотоактивная группа (ФГ) латентного каталитического соединения представляет собой группу, освобождающую радикалы, или представляет собой группу, освобождающую основание.

ФГ является фотоактивной группой, которая, например, представляет собой группу фотолатентного радикала или фотолатентного основного соединения. Примеры групп фотолатентных радикальных соединений указаны ниже. Примеры групп фотолатентных оснований представляют собой фотолатентные вторичные или третичные амины, гуанидины или амидины. Например, структуры подобные



Подходящие фотоактивные группы ФГ представляют собой, например, группы формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), (L) или (M)



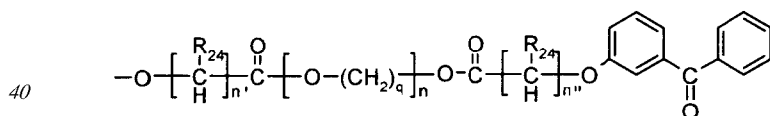
где

y составляет 0 или 1;

R₁, **R₂** и **R₃** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₆, галогеналкил C₁–C₄, арил C₈–C₁₈, аралкил C₇–C₃₀, алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, галоген, N(алкил C₁–C₄)₂ или N(циклоалкил C₄–C₇), который, необязательно, прерван –O– или –NR₁₀;

R₄ представляет собой водород, алкил C₁–C₄, галогеналкил C₁–C₄, фенил,

N(алкил C₁–C₄)₂, COOCH₃, –S–C₆H₄–CH₃ или



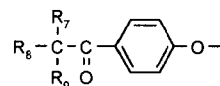
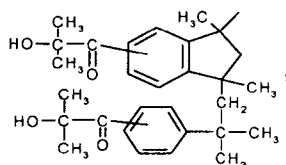
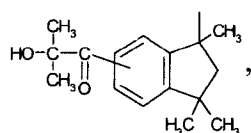
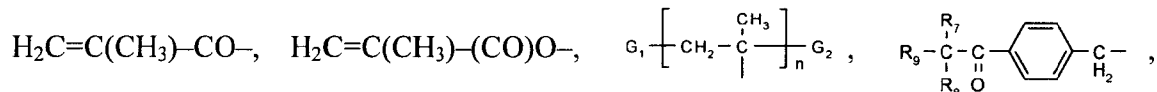
или R₃ и R₄ вместе представляют собой S, O, NR₁₀, CH₂ или CHCH₃, в особенности, S; и

n, **n'** и **n''** независимо друг от друга представляют собой 1-10;

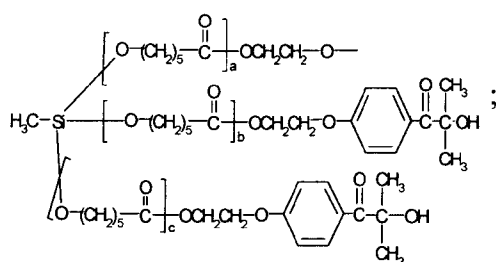
q составляет 1-4;

R₅ представляет собой водород или алкоксигруппу C₁-C₁₈;

R₆ представляет собой водород, алкил C₁-C₁₈, гидроксильный алкил C₁-C₁₂, алкоксигруппу C₁-C₁₈, OH, -OCH₂CH₂-OR₁₈, радикал морфолина, алкил C₁-C₁₈-S-, HS-, -NR₁₉R₂₀, H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=CH-CO-, H₂C=CH-(CO)O-,



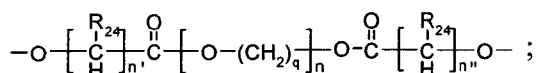
ИЛИ



a, b и c независимо друг от друга составляют 1-3;

G₁ и **G₂** независимо друг от друга представляют собой концевые группы полимерной структуры, предпочтительно, водород или метил;

Y₁ и **Y₃** независимо друг от друга представляют собой прямую связь, O, (CO)O, NR₁₀, алкилен C₁-C₂₀, алкилен C₁-C₂₀-O-, алкилен C₁-C₂₀-(CO)O- или



Y₂ представляет собой прямую связь или алкилен C₁-C₂₀;

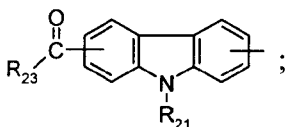
R₇ и **R₈** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁-C₆, не замещенный фенил или бензил; либо фенил или бензил, замещенный алкилом C₁-C₁₂; либо R₇ и R₈ вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

R₉ представляет собой OH или NR₁₉R₂₀;

R₁₀ представляет собой водород, алкил C₁–C₁₈, алкенил C₂–C₁₈, гидроксиалкил C₁–C₁₂ или галогеналкил C₁–C₁₂;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅ независимо друг от друга представляют собой водород, не замещенный алкил C₁–C₁₂ или алкил C₁–C₁₂, замещенный ОН, алкоксигруппу C₁–C₄, фенил, нафтил, галоген или CN; где алкильная цепь, необязательно, прервана одним или несколькими О; или **R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅** независимо друг от друга представляют собой алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH–CO–, H₂C=CH–(CO)O–, H₂C=C(CH₃)–CO– или H₂C=C(CH₃)–(CO)O–;

R₁₆ представляет собой фенил или нафтил, оба являются не замещенными или замещенными от 1 до 7 раз галогеном, алкилом C₁–C₁₂, циклоалкилом C₃–C₈, бензилом, феноксикарбонилем, алкоксикарбонилем C₂–C₁₂, OR₂₁, SR₂₂, SOR₂₂, SO₂R₂₂ и/или NR₁₉R₂₀, где заместители OR₂₁, SR₂₂ и NR₁₉R₂₀, необязательно, формируют 5- или 6-членные кольца через радикалы R₂₁, R₂₂, R₁₉ и/или R₂₀ с другими заместителями в фенильном или нафтильном кольце; либо каждый из которых замещен фенилом или фенилом, который замещен одним или несколькими OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀;

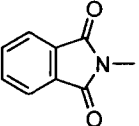
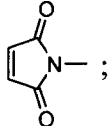
либо **R₁₆** представляет собой тиоксантил или  ;

R₁₇ представляет собой водород; не замещенный алкил C₁–C₂₀ или алкил C₁–C₂₀, замещенный одним или несколькими из галогена, OR₂₁ или фенила; либо представляет собой циклоалкил C₃–C₈; либо представляет собой фенил, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими из алкилов C₁–C₆, фенила, галогена, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀; или представляет собой алканойл C₁–C₂₀ или бензойл, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими из алкилов C₁–C₆, фенила, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀; или представляет собой алкоксикарбонил C₂–C₁₂, феноксикарбонил, CN, –CONR₁₉R₂₀, NO₂, галогеналкил C₁–C₄, S(O)_d–(алкил C₁–C₆); S(O)_d–фенил,

d составляет 1 или 2;

R₁₈ представляет собой водород, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2$ или $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$;

R₁₉ и **R₂₀** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₂₀, гидроксиполкил C₂–C₄, алкоксиполкил C₂–C₁₀, алкенил C₂–C₅, циклоалкил C₃–C₈, фенил(алкил C₁–C₃), алканойл C₁–C₈, алкеноойл C₃–C₁₂, бензойл; или представляют собой фенил или нафтил, каждый из которых является не замещенным или замещенным алкилом C₁–C₁₂, бензойлом или алкоксигруппой C₁–C₁₂; либо **R₁₉** и **R₂₀** вместе представляют собой алкилен C₂–C₆, необязательно, прерванный O или NR₂₁ и/или, необязательно, замещенный OH, алкоксигруппой C₁–C₄, алканойлоксигруппой C₂–C₄ или бензойлоксигруппой, либо, вместе с атомом N, к которому они

присоединены, составляют  или  ;

R₂₁ и **R₂₂** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₂₀, алкенил C₂–C₁₂, циклоалкил C₃–C₈, фенил(алкил C₁–C₃); либо представляют собой алкил C₁–C₈, который замещен OH, SH, CN, алканойлом C₁–C₈, бензойлом, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими алкилами C₁–C₆, галогеном, OH, алкоксигруппой C₁–C₄ или алкилсульфанилом C₁–C₄; или представляют собой фенил или нафтил, каждый из которых является не замещенным или замещенным галогеном, алкилом C₁–C₁₂, алкоксигруппой C₁–C₁₂, фенил(алкилоксидом C₁–C₃), феноксигруппой, алкилсульфанилом C₁–C₁₂, фенилсульфанилом, –N(алкил C₁–C₁₂)₂, дифениламиногруппой;

R₂₃ представляет собой алкил C₁–C₁₂, фенил, 4-морфолинфенил, (алкил C₁–C₁₂)фенил или фенил, замещенный циклоалкилом C₃–C₈, который, необязательно, прерван O; и

R₂₄ представляет собой водород, метил или этил;

R₂₅ представляет собой водород или алкил C₁–C₄;

R₂₆ и **R₂₇** независимо друг от друга представляют собой алкил C₁–C₂₀, который является не замещенным или замещенным алкоксигруппой C₁–C₄ или фенилом,

либо **R₂₆** и **R₂₇** вместе представляют собой алкилен C₂–C₄;

R₃₀ представляет собой водород, алкил C₁–C₄, алканоил C₂–C₅, (алкокси C₁–C₄)карбонил, или представляет собой алкил, который замещен фенилом, бензоилом или бензоилфенилом; либо представляет собой фенил или фенил, замещенный одной или несколькими R₃₄;

R₃₁ представляет собой алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, N(алкил C₁–C₄)₂, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₂ представляет собой алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₃ представляет собой алкил C₁–C₄, алкоксигруппу C₁–C₈, алкилтиогруппу C₁–C₆, N(алкил C₁–C₄)₂, бензоил или бензоил, замещенный одним или несколькими R₃₄; и

R₃₄ представляет собой алкил C₁–C₄, алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄ или N(алкил C₁–C₄)₂;

R₃₅ и **R₃₆** независимо друг от друга представляют собой водород, галоген, алкил C₁–C₄, алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, галогеналкил C₁–C₄, CN, NO₂, алканоил C₂–C₆, бензоил, фенил, –S–фенил, феноксигруппу, алкоксикарбонил C₂–C₆, феноксикарбонил, или R₃₅ и R₃₆ вместе представляют собой –C(R₃₉)=C(R₄₀)–C(R₄₁)=C(R₄₂)–;

R₃₇ представляет собой фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C₄–C₂₀, где фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C₄–C₂₀ являются не замещенными или замещенными одним или несколькими из алкилов C₁–C₁₂, галогеналкила C₁–C₄, галогена, фенила, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀ и/или –S–фенил, причем возможно для заместителей OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀ формировать 5- или 6-членные кольца через радикалы R₂₁, R₂₂, R₂₀ и/или R₁₉ с другими заместителями на фенильном, нафтильном, антрацильном, фенантрильном или гетероарильном C₄–C₂₀ кольце, либо с одним из углеродных атомов фенильного, нафтильного, антрацильного, фенантрильного или гетероарильного C₄–C₂₀ кольца, или, если у равно 0, R₃₇ дополнительно представляет собой алкоксикарбонил C₂–C₆, феноксикарбонил или CN; либо R₃₇ представляет собой водород или алкил C₁–C₁₂, при условии, что R₃₈ не представляет собой одновременно водород или алкил C₁–C₁₂;

R₃₈ имеет одно из значений **R₃₇** или представляет собой не замещенный или CN-замещенный фенил, алканойл C₂–C₆, бензоил, который является не замещенным или замещенным алкилом C₁–C₆, фенилом, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀, либо **R₃₈** представляет собой феноксикарбонил, NO₂, галогеналкил C₁–C₄, или **R₃₇** и **R₃₈** вместе с группой CO формируют 5- или 6-членное кольцо, которое является не замещенным или замещенным алкилом C₁–C₆, фенилом, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀, и указанное кольцо, необязательно, прервано O, S, NR₁₀ и/или CO, и, необязательно, с указанным кольцом конденсирован один или несколько бензо-радикалов;

R₃₉, **R₄₀**, **R₄₁** и **R₄₂** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₄, галоген, фенил, алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, –S–фенил, феноксигруппу, алкоксикарбонил C₂–C₆, феноксикарбонил, CN, NO₂ или галогеналкил C₁–C₄.

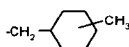
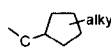
Галогеналкил C₁–C₁₂ представляет собой алкил, как описано выше, который является моно- или полизамещенным галогеном, вплоть до замены всех H-атомов галогеном. Примеры представляют собой хлорметил, трихлорметил, трифторметил или 2-бромпропил, в особенности, трифторметил или трихлорметил.

Гидроксиалкил C₁–C₁₂ представляет собой, например, алкил, который описан выше, однако моно- или полизамещенный OH. Для примера, от 1 до 6, например, от 1 до 4, или один или два OH-заместителя расположены на этом алкиле. Примеры представляют собой гидроксиметил, гидроксиэтил, дигидроксипропил, гидроксипропил, дигидроксиэтил, в особенности, гидроксиэтил.

Не замещенный алкил C₁–C₁₂ или замещенный алкил C₁–C₁₂, где алкильная цепь, необязательно, прервана одним, или несколькими O, представляет собой, например, прерванную 1-9, 1-7 раз или однажды или дважды O. В случае если группы прерваны более чем одним O, указанные O-атомы отделены друг от друга, по меньшей мере, одной метиленовой группой, то есть O-атомы не являются последовательными. Примеры представляют собой следующие структурные звенья:

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_2-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$, или $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Циклоалкил C_3-C_8 представляет собой, например, циклопропил, цикlopентил, циклогексил или циклооктил, в особенности, цикlopентил и циклогексил, предпочтительно, циклогексил.

Циклоалкил C_3-C_8 в контексте настоящего применения должен быть понят как алкил, который содержит, по меньшей мере, одно кольцо; соответственно, также, для примера, метил-циклопентил, метил- или диметилциклогексил, как полагают, будут охвачены по определению. Другие примеры представляют собой структуры, подобные $-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}_2-$ , $-\text{alkyl}-$ , например,  или , а также

мостиковые системы или системы с конденсированными кольцами, например,  или .

Алкенильные радикалы C_2-C_{18} являются моно- или полиненасыщенными, линейными или разветвленными или циклическими и представляют собой, например, алкенилы C_2-C_8 , C_2-C_6 или C_2-C_4 . Примеры представляют собой аллил, метиллил, винил, 1,1-диметилаллил, 1-бутенил, 3-бутенил, 2-бутенил, 1,3-пентадиенил, 5-гексенил или 7-октенил, в особенности, аллил или винил.

Алкоксигруппа C_1-C_{18} является линейной или разветвленной и представляет собой, например, алкоксигруппу C_1-C_{16} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 или C_1-C_4 . Примеры представляют собой метоксил, этоксил, пропоксил, изопропоксил, н-бутоксил, втор-бутоксил, изобутоксил, трет-бутоксил, пентоксил, гексоксил, гептоксил, 2,4,4-триметилпентоксил, 2-этилгексоксил, октоксил, ноноксил, декоксил, додекоксил, гексадекоксил, октадекоксил или икозоксил, особенно, метоксил, этоксил, пропоксил, изопропоксил, н-бутоксил, втор-бутоксил, изобутоксил, трет-бутоксил, в особенности, метоксил.

Алкилен C_1-C_{20} является линейным или разветвленным алкиленом, например, метиленом, этиленом, пропиленом, 1-метилэтиленом, 1,1-диметилэтиленом, 5
бутиленом, 1-метилпропиленом, 2-метилпропиленом, пентиленом, гексиленом, гептиленом, октиленом, нониленом, дециленом, додециленом, тетрадециленом, гексадециленом или октадециленом. В частности, X представляет собой алкилен C_1-C_{12} , например, этилен, децилен или, например, $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ C_{11}H_{23} \end{array}$.

Алкоксикарбонил C_2-C_{12} является линейным или разветвленным и представляет собой, например, алкоксикарбонил C_2-C_6 и C_2-C_4 , например, метоксикарбонил, 15
этоксикарбонил, пропоксикарбонил, н-бутоксикарбонил, изобутоксикарбонил, 1,1-диметилпропоксикарбонил, пентилоксикарбонил, гексилоксикарбонил, гептилоксикарбонил, октилоксикарбонил, нонилоксикарбонил, децилоксикарбонил 20
или додецилоксикарбонил, в особенности, метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, н-бутоксикарбонил или изобутоксикарбонил, предпочтительно, метоксикарбонил.

Алканоил C_1-C_{20} является линейным или разветвленным и представляет собой, например, алканоил C_1-C_{18} , C_1-C_{14} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 или C_1-C_4 или алканоил 30
 C_4-C_{12} или C_4-C_8 . Примеры представляют собой формил, ацетил, пропионил, бутаноил, изобутаноил, пентаноил, гексаноил, гептаноил, октаноил, нонаноил, деканоил, додеканоил, тетрадеканоил, пентадеканоил, гексадеканоил, октадеканоил, икозаноил, предпочтительно, ацетил.

Алкеноил C_3-C_{12} является моно- или полиненасыщенным и представляет собой, например, пропеноил, 2-метилпропеноил, бутеноил, пентеноил, 1,3-пентадиеноил, 40
5-гексеноил.

Алканоилоксигруппа C_2-C_4 является линейной или разветвленной, например, ацетилокси-, пропионилокси-, бутаноилокси-, изобутаноилокси-, предпочтительно, ацетилоксигруппой.

5

Алкилсульфанил C_1-C_{12} (=алкил(C_1-C_{12})тио) представляет собой алкил C_1-C_{12} , который при "ил" - группе несет один атом $-S-$. Алкил C_1-C_{12} имеет те же значения, которые даны выше для алкила C_1-C_{20} вплоть до соответствующего числа атомов С. Алкилсульфанил C_1-C_4 является линейным или разветвленным или циклическим, например, метилсульфанилом, этилсульфанилом, пропилсульфанилом, изопропилсульфанилом, н-бутилсульфанилом, втор-бутилсульфанилом, изобутилсульфанилом, трет-бутилсульфанилом.

10

15

Фенилсульфанил представляет собой фенилтиогруппу.

20

Фенилалкил(C_1-C_3)оксигруппа имеет значения, отвечающие фенилалкилу(C_1-C_3), как дано выше в определении арилалкила C_7-C_{30} , где дополнительный О-атом присутствует как "окси" группа при связи этой группы с остальной частью молекулы. Примеры представляют собой бензилокси-, фенилэтилокси-, α -метилбензилокси-, в особенности, бензилоксигруппу.

25

Алкоксиалкил C_2-C_{10} представляет собой алкил C_2-C_{10} , который прерван одним атомом О. Алкил C_2-C_{10} имеет те же значения, которые даны выше для алкила C_1-C_{20} до соответствующего числа атомов С. Примеры представляют собой метоксиметил, метоксиэтил, метоксипропил, этоксиметил, этоксиэтил, этоксипропил, пропоксиметил, пропоксиэтил, пропоксипропил.

30

35

Галоген означает радикал фтора, хлора, брома или иода, в особенности, фтора, хлора или брома.

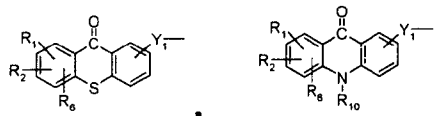
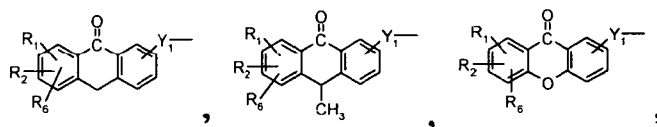
40

45

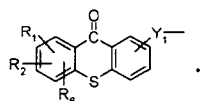
50

Если R_3 и R_4 вместе представляют собой S, O, NR_{10} , CH_2 или $CH(CH_3)$, формируются,

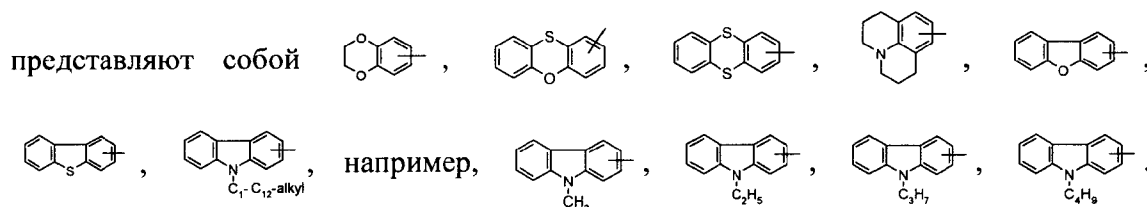
например, следующие структуры



предпочтительно, тиоксантильная группа



Если заместители OR_{21} , SR_{22} и $NR_{19}R_{20}$ на фенильном, нафтильном, бензоильном или нафтоильном кольце формируют 5- или 6-членные кольца через радикалы R_{21} , R_{22} , R_{19} и/или R_{20} с другими заместителями на фенильном, нафтильном, бензоильном или нафтоильном кольце, получают структуры, содержащие два или три кольца (включая фенильное, нафтильное, бензоильное или нафтоильное кольцо). Примеры



Предпочтительно, формируется карбазоильная группа.

Если R_{19} и R_{20} вместе представляют собой алкилен C_2-C_6 , необязательно, прерванный O или NR_{21} , они вместе с атомом N, с которым они связаны, формируют 5-, 6- или 7-членное кольцо, которое, необязательно, прервано O или NR_{21} , тем самым формируя насыщенные или ненасыщенные кольца, например, азиридин, пиррол, пирролидин, оксазол, пиридин, 1,3-дiazин, 1,2-дiazин, пиперидин или морфолин, предпочтительно, морфолин.

Если более одного радикала "A" присутствуют в каталитических соединениях формулы I или II настоящего изобретения, указанные радикалы являются идентичными или различными.

Термины "и/или" или "или/и" в контексте настоящего изобретения, как полагают, выражают, что не только одна (один) из определенных альтернатив (заместителей) может присутствовать, но также несколько из определенных альтернатив (заместителей) вместе, а именно смеси из различных альтернатив (заместителей).

Термин "по меньшей мере", как полагают, определяет один или более одного, например, один или два или три, предпочтительно, один или два.

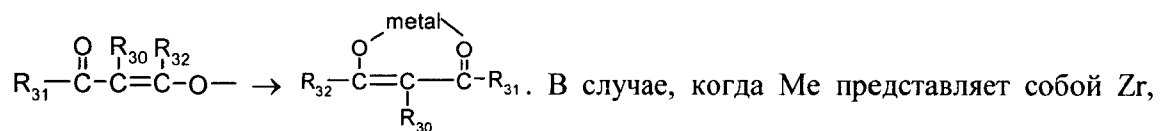
Термин "необязательно, замещенный" означает, что радикал, к которому это относится, представляет собой либо не замещенный, либо замещенный.

По всему данному описанию и пунктам формулы изобретения, которые следуют далее, если контекст не требует иначе, слово "содержать", или вариации, такие как "содержит" или "содержащие", будут, как понимают, подразумевать включение заявленного целого числа или стадии, или группы целых чисел, или стадий, но не исключение любого другого целого числа или стадии, или группы целых чисел, или стадий.

Термин "(мет)акрилат" в контексте настоящего применения, как полагают, относится к акрилату, а также к соответствующему метакрилату.

Предпочтения, относящиеся к латентным каталитическим соединениям, в общем (и в особенности, к формулам I и II), как дано выше и в контексте всего текста, предназначены, чтобы не относиться к соединениям только как к таковым, но ко всем категориям пунктов формулы изобретения. То есть, к композициям, содержащим латентные каталитические соединения, а также пунктам формулы изобретения заявленных применения или способа, в которых указанные соединения используют.

Специалист в данной области техники хорошо знаком с этим видом формирования комплекса дикетосоединений. Кетогруппы с атомом металла формируют хелатный комплекс через енольную форму кетогруппы, в то время как вторая связь представляет собой координационную связь. Например, фотоактивная группа (ФГ в качестве группы (L)) может формировать такие хелаты, например,



соединения по изобретению, например, имеют координационный центральный атом Zr по отношению к лигандам L следующим образом: ZrL_4 , $ZrL_2L'_2$, где лиганды L, необязательно, являются двухвалентными.

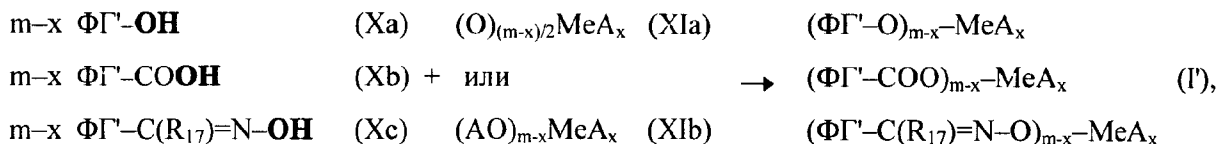
Другие примеры представляют собой кетоамиды, как в примере, описанном в международной заявке WO 2007/003966, раскрытие которой тем самым включено в качестве ссылки.

Соединения по настоящему изобретению могут быть получены известными способами, например, путем взаимодействия соответствующей фотоактивной группы спирта или кислоты с органическим оксидом металла, органическим алкоксидом или арилом металла (например, трифенилвисмутотом, тетрафенилоловом); либо путем взаимодействия соответствующее галогенида фотоактивной группы с органическим галогенидом металла, либо путем реакции этой фотоактивной группы с галогенидом металла (например, трихлоридом алюминия или тетрахлоридом титана). Соединения с оксимными сложноэфирными группами, например, получают путем реакции соответствующего оксима фотоактивной группы с органическим оксидом или алкоксидом металла. Такие реакции, в общем, известны специалистам в данной области техники и опубликованы, например, в учебниках химии, таких как Alwyn G. Davies, "Organotin Chemistry", Ed. 2, 2004, Wiley-VCH, Weinheim; Michel Pereyre, Jean-Paul Quinford, Alain Rahm, "Tin in organic Synthesis", 1987, издательство Butterworths, London.

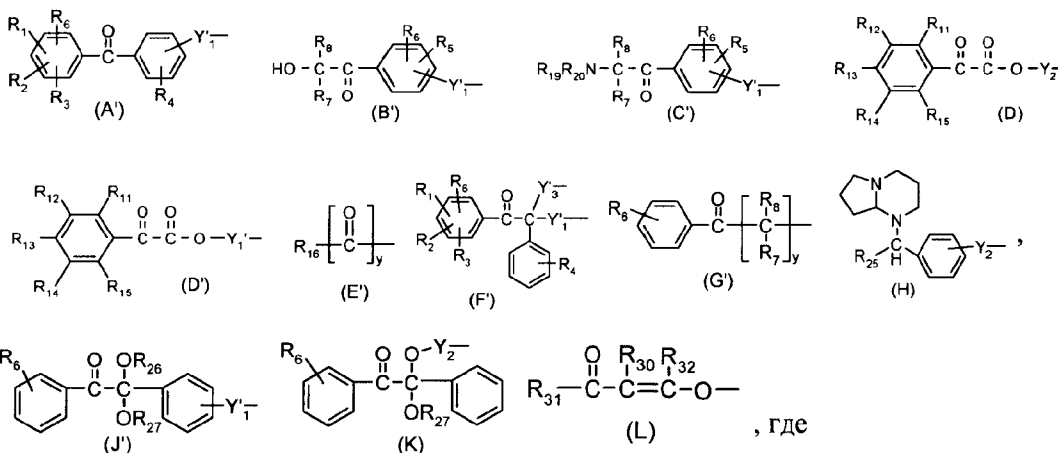
— Способ 1

Соответственно, соединения формулы I по настоящему изобретению со связью "C—O—металл", связью "C—(CO)—O—металл" или связью "C=N—O—металл" получают,

например, путем реакции соединения формулы (Xa), (Xb) или (Xc) с оксидом металла или алкоксидом металла (XIa) или (XIb):



где R_{17} , m , x , Me и A представляют собой то, что указано выше, и $\Phi\Gamma'$ представляет собой группу (A'), (B'), (C'), (D), (D'), (E'), (F'), (G'), (H), (J'), (K) или (L)

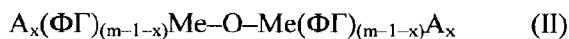


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}, \text{R}_{19}, \text{R}_{20}, \text{R}_{25}, \text{R}_{26}, \text{R}_{27}, \text{R}_{30}, \text{R}_{31}, \text{R}_{32}, \text{Y}_2$ и y таковы, как они определены выше; и Y'_1 и Y'_3 независимо друг от друга представляют собой прямую связь или алкилен $\text{C}_1\text{--C}_{20}$; таким образом, приводя к соединениям формулы I, как определено выше:



Очевидно, что в указанной выше реакции также возможно заменять $\Phi\Gamma'$ -кислота, $\Phi\Gamma'-\text{COOH}$ (Xb), соответствующим ангидридом (Xb'): $\Phi\Gamma'-\text{COO}(\text{CO})-\Phi\Gamma'$

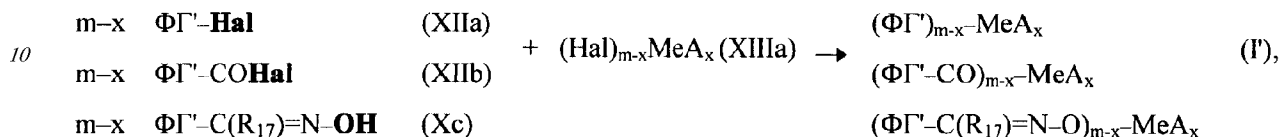
Чтобы получить соединения формулы (II), как определено выше,



применяют тот же способ, однако вместо оксида металла формулы (XIa) используют соответствующие димерные алкоксиды.

— Способ 2

Соединения формулы (I) по настоящему изобретению со связью "C–металл", связью
 5 "C–(CO)–O–металл" или связью "C=N–O–металл", например, получают путем
 реакции соответствующих галогенидов ФГ-группы формул (XIIa) и (XIIb) с
 галогенидами металлов (XIIIa):



где Hal представляет собой атом галогена, в особенности, Cl или Br. R₁₇, m, x, Me и A
 15 таковы, как они определены выше, а ФГ' представляет собой то, что определено
 выше.

Соединения формулы II по настоящему изобретению представляют собой, например,
 20 полученные обменом органического галогенида (XIIIa) в указанных выше реакциях

органическим галогенидом (XIIIb): $\text{A}_x\text{-Me-O-Me-A}_x$ (XIIIb).

В указанных выше реакциях, например, Zn может быть использован в качестве
 25 катализатора.

— Способ 3

Далее, указанная выше реакция может быть проведена путем реакции кислоты или
 ангидрида фотоактивной группы ФГ'–COOH (Xb) или ФГ'–COO(CO)–ФГ' (Xb'), как
 определено выше, с органическим галогенидом металла (Hal)_{m-x}MeA_x (XIIIa), как
 35 определено выше.

— Способ 4

Другой способ получения соединения по настоящему изобретению принадлежит к реакции кислоты (или ангидрида) фотоактивной группы, например, соединения формулы Xb, как определено выше, с (арил)(алкил-ом) металла, например, дибутил-
 5 дифенилоловом или трифенилвисмутом:



ФГ', m, x, Me и A представляют собой то, как они определены выше, где, однако, не
 10 все A в молекуле Me(A)_m идентичны и, по меньшей мере, один из радикалов A означает арил.

— Способ 5

Соединения по настоящему изобретению, где, по меньшей мере, одна фотоактивная группа (ФГ) представляет собой группу (L), получают, например, реакцией
 20 соответствующего соединения 1,3-дикетона с соответствующим соединением алкоксида металла, например, 1-бензоилацетона с диметокси-дибутилоловом.

— Способ 6

Соединения по настоящему изобретению, где, по меньшей мере, одна фотоактивная группа (ФГ) представляет собой группу (L), получают, например, путем реакции
 30 соответствующего соединения 1,3-дикетона с соответствующим соединением галогенида металла, например, 1-бензоилацетона с тетрахлоридом циркония.

— Способ 7

Соединения по настоящему изобретению, где, по меньшей мере, одна фотоактивная группа (ФГ) представляет собой группу (L) получают, например, реакцией
 40 соединения тетра-ацетилацетоната металла с соединением ФГ-СООН, например, 1-бензоилацетона с тетраацетилацетонатом циркония.

Соединения формул I или II, где Y_1 представляет собой NR_{10} , получают, например, по способу 1, как дано выше, путем замены спирта соответствующим амином или кислоты соответствующим амидом.

Специалист в данной области техники знаком с условиями и предосторожностями, которые должны быть приняты в таких реакциях металлоорганических соединений.

Например, предпочтительно работать в инертной атмосфере реакции, поскольку, в принципе, металлоорганические интермедиаты (алкоксиды металлов, например, алкоксиды олова, еноляты металлов, например, еноляты олова, сложные эфиры металлов, например, α -станниловые сложные эфиры) очень чувствительны к влаге. Соответственно, реакцию, предпочтительно, проводят под током газа аргона, предпочтительно, делая инертной соответствующую аппаратуру реакции перед реакцией обычными способами, например, при нагревании с последующим вакуумированием.

Металлоорганические карбоксилаты представляют собой, например, наиболее легко получаемые соединения путем реакции соответствующих карбоновых кислот (или ангидридов) с органическими оксидами металла, например, органическими оксидами олова, либо гидроксидами, обычно с азеотропным удалением воды, которая формируется в указанной реакции.

При выделении и обработке продуктов по настоящему изобретению, также необходимо предпринимать соответствующие подходящие предосторожности, в зависимости от их стабильности по отношению к влаге и кислороду.

В отношении олова в качестве атома металла обычно сложные эфиры карбоновых кислот и тетраорганические соединения олова могут быть обработаны легко без специальной обработки, в то время как алкоксиды олова более чувствительны. Чувствительность к гидролизу таких соединений может быть понижена

электроноакцепторными группами, такими как кето-группы, нитрильные группы, сложноэфирные группы, группы CF_3 и т.д.

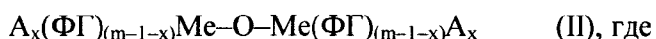
Подходящие растворители в процессах получения соединений по настоящему изобретению представляют собой, например, апротонные растворители, в особенности, толуол, ксилол, диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ).

Интервал температур реакции простирается, например, от комнатной температуры (например, 20°C) до около 200°C , или от комнатной температуры до 150°C , предпочтительно, $50\text{--}150^\circ\text{C}$.

Давление, например, лежит в интервале от нормального давления (760 торр) до 10 мм. ртутного столба, предпочтительно, используют небольшой вакуум.

Множество соединений олова, которые могут быть использованы в качестве промежуточных в указанных выше реакциях, коммерчески доступны, в особенности, производные бутилолова, замещенные алкокси-группой или галогеном, а также множество комплексов или металлоорганических соединений Bi, Zr, Al и Ti.

Предмет настоящего изобретения также представляет собой те латентные каталитические соединения, которые являются новыми. Следовательно, интерес представляет собой латентное каталитическое соединение, которое имеет формулу I или II,



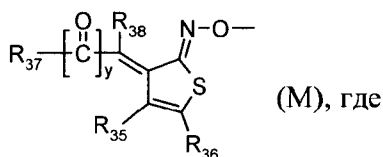
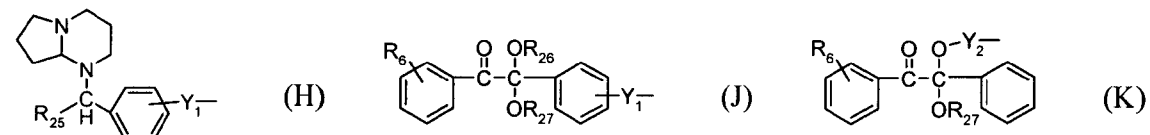
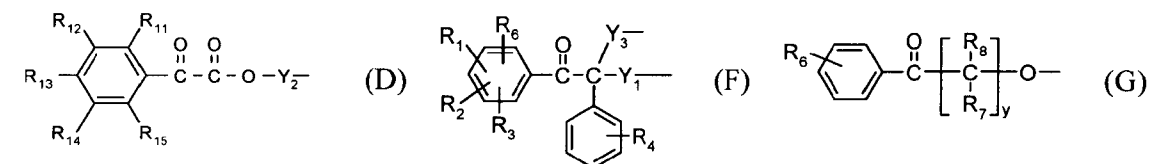
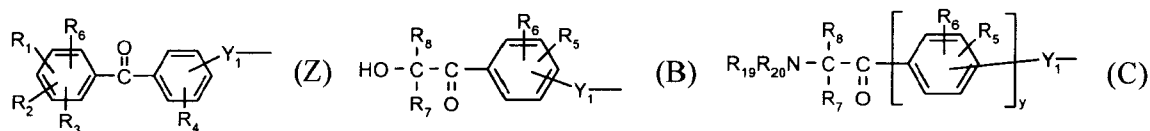
Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до $(m-1)$;

A представляет собой алкил C_1-C_{20} , арилалкил C_7-C_{30} , алкоксигруппу C_1-C_{20} , алканоилоксигруппу C_2-C_{20} , арил C_6-C_{18} или арил C_6-C_{18} , который замещен одним или несколькими алкилами C_1-C_{20} ; или, если x составляет 1, **A** дополнительно представляет собой галоген; при условии, что в случае, если x больше одного, **A** идентичны или различны.

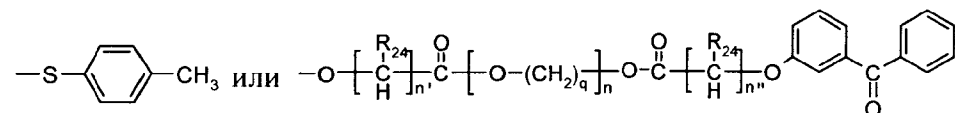
ФГ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (**Z**), (**B**), (**C**), (**D**), (**F**), (**G**), (**H**), (**J**), (**K**) или (**M**)



y составляет 0 или 1;

R₁, **R₂** и **R₃** независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_6 , галогеналкил C_1-C_4 , арил C_6-C_{18} , аралкил C_7-C_{30} , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , галоген, N(алкил C_1-C_4)₂, или N(циклоалкил C_4-C_7), который, необязательно, прерван $-\text{O}-$ или NR_{10} ;

R₄ представляет собой водород, алкил C_1-C_4 , галогеналкил C_1-C_4 , фенил, N(алкил C_1-C_4)₂, COOCH_3 ,



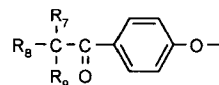
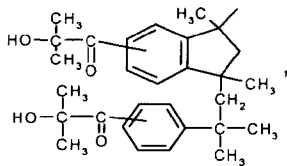
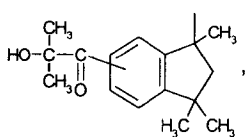
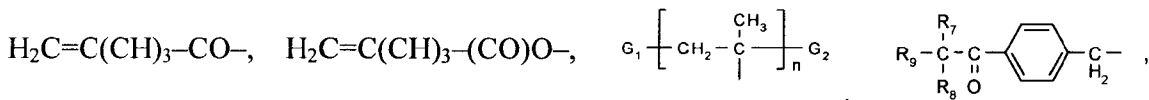
или R_3 и R_4 вместе представляют собой S, O, NR_{10} , CH_2 или $CHCH_3$, в особенности, S; и

n , n' и n'' независимо друг от друга составляют 1–10;

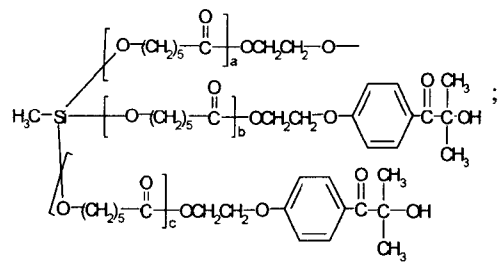
q составляет 1–4;

R_5 представляет собой водород или алкоксигруппу C_1 – C_{18} ;

R_6 представляет собой водород, алкил C_1 – C_{18} , гидроксильный алкил C_1 – C_{12} , алкоксигруппу C_1 – C_{18} , OH, $-OCH_2CH_2-OR_{18}$, группу морфолина, алкил(C_1 – C_{18})–S–, HS–, $-NR_{19}R_{20}$, $H_2C=CH-$, $H_2C=CH(CH_3)-$, $H_2C=CH-CO-$, $H_2C=CH-(CO)O-$,



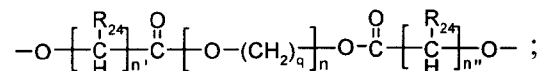
или



a , b и c независимо друг от друга составляют 1–3;

G_1 и G_2 независимо друг от друга представляют собой концевые группы полимерной структуры, предпочтительно водород или метил;

Y_1 и Y_3 независимо друг от друга представляют собой прямую связь, O, $(CO)O$, NR_{10} , алкилен C_1 – C_{20} , алкилен(C_1 – C_{20})–O–, алкилен(C_1 – C_{20})– $(CO)O-$ или



Y_2 представляет собой прямую связь или алкилен C_1 – C_{20} ;

R_7 и R_8 независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1 – C_6 , незамещенный фенил или бензил; или фенил или бензил, замещенный алкилом C_1 – C_{12} ;

или R₇ и R₈ вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

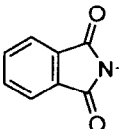
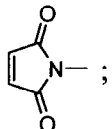
R₉ представляет собой OH или NR₁₉R₂₀;

R₁₀ представляет собой водород, алкил C₁–C₁₈, алкенил C₂–C₁₈, гидроксиалкил C₁–C₁₂ или галогеналкил C₁–C₁₂;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅ независимо друг от друга представляют собой водород, не замещенный алкил C₁–C₁₂ или алкил C₁–C₁₂, замещенный OH, алкоксигруппой C₁–C₄, фенилом, нафтилом, галогеном или CN; где алкильная цепь, необязательно, прервана одним или несколькими O; либо **R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅** независимо друг от друга представляют собой алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH–CO–, H₂C=CH–(CO)O–, H₂C=C(CH₃)–CO–, H₂C=C(CH₃)–(CO)O–;

R₁₈ представляет собой водород, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{=CH}_2$ или $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{=CH}_2$;

R₁₉ и R₂₀ независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₁₈, гидроксиалкил C₂–C₄, алкоксиалкил C₂–C₁₀, алкенил C₂–C₅, циклоалкил C₃–C₈, фенил(алкил C₁–C₃), алканоил C₁–C₈, алкеноил C₃–C₁₂, бензоил; либо представляют собой фенил или нафтил, каждый из которых является не замещенным, либо замещенным алкилом C₁–C₁₂, бензоилом или алкоксигруппой C₁–C₁₂; или **R₁₉ и R₂₀** вместе представляют собой алкилен C₂–C₆, необязательно, прерванный O или NR₂₁ и/или, необязательно, замещенный OH, алкоксигруппой C₁–C₄, алканоилоксигруппой C₂–C₄ или беззоилоксигруппой, либо, вместе с атомом N, к которому они

присоединены, представляют собой  или  ;

R₂₁ и R₂₂ независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₂₀, алкенил C₂–C₁₂, циклоалкил C₃–C₈, фенил(алкил C₁–C₃); либо представляют собой алкил C₁–C₈, который замещен OH, SH, CN, алканоилом C₁–C₈, бензоилом, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими алкилами C₁–C₆, галогеном, OH, алкоксигруппой C₁–C₄ или алкилсульфанилом C₁–C₄; либо представляют собой фенил или нафтил, каждый из которых является не замещенным

или замещенным галогеном, алкилом C_1-C_{12} , алкоксигруппой C_1-C_{12} , фенил(алкилоксидом C_1-C_3), феноксигруппой, алкилсульфанилом C_1-C_{12} , фенилсульфанилом, $-N(\text{алкил } C_1-C_{12})_2$, дифениламиногруппой;

R₂₃ представляет собой алкил C_1-C_{12} , фенил, 4-морфолинфенил, (алкил C_1-C_{12})фенил или фенил, замещенный циклоалкилом C_3-C_8 , который, необязательно, прерван O;

R₂₄ представляет собой водород, метил или этил;

R₂₅ представляет собой водород или алкил C_1-C_4 ;

R₂₆ и **R₂₇** независимо друг от друга представляют собой алкил C_1-C_{20} , который является не замещенным или замещенным алкоксигруппой C_1-C_4 или фенилом, либо **R₂₆** и **R₂₇** вместе представляют собой алкилен C_2-C_4 ;

R₃₅ и **R₃₆** независимо друг от друга представляют собой водород, галоген, алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , галогеналкил C_1-C_4 , CN, NO₂, алканоил C_2-C_6 , бензоил, фенил, $-S$ -фенил, феноксигруппу, алкоксикарбонил C_2-C_6 , феноксикарбонил, либо **R₃₅** и **R₃₆** вместе представляют собой $-C(R_{39})=C(R_{40})-C(R_{41})=C(R_{42})-$;

R₃₇ представляет собой фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C_4-C_{20} , где фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C_4-C_{20} являются не замещенными или замещенными одним или несколькими алкилами C_1-C_{12} , галогеналкилами C_1-C_4 , галогеном, фенилом, OR₂₁, SR₂₂, NR₁₉R₂₀ и/или $-S$ -фенилом, причем возможно для заместителей OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀ формировать 5- или 6-членные кольца через радикалы R₂₁, R₂₂, R₂₀ и/или R₁₉ с другими заместителями на фенильном, нафтильном, антрацильном, фенантрильном или гетероарильном C_4-C_{20} кольце или с одним из углеродных атомов фенильного, нафтильного, антрацильного, фенантрильного или гетероарильного C_4-C_{20} кольца, или, если у равно 0, **R₃₇** дополнительно представляет собой алкоксикарбонил C_2-C_6 , феноксикарбонил или CN; либо **R₃₇** представляет собой водород или алкил C_1-C_{12} , при условии, что **R₃₈** не является одновременно водородом или алкилом C_1-C_{12} ;

R₃₈ имеет одно из значений **R₃₇** или представляет собой не замещенный или CN-замещенный фенил, алканоил C_2-C_6 , бензоил, который является не замещенным или

замещенным алкилом C_1-C_6 , фенилом, OR_{21} , SR_{22} и/или $NR_{19}R_{20}$, либо R_{38} представляет собой феноксикарбонил, NO_2 , галогеналкил C_1-C_4 , или R_{37} и R_{38} вместе с группой CO формируют 5- или 6-членное кольцо, которое является не замещенным или замещенным алкил C_1-C_6 , фенилом, OR_{21} , SR_{22} и/или $NR_{19}R_{20}$, и указанное кольцо, необязательно, прервано O, S, NR_{10} и/или CO, и, необязательно, с указанным кольцом сконденсирован один или несколькими бензо-радикалов;

R₃₉, R₄₀, R₄₁ и R₄₂ независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_4 , галоген, фенил, алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , -S-фенил, феноксигруппу, алкоксикарбонил C_2-C_6 , феноксикарбонил, CN, NO_2 или галогеналкил C_1-C_4 .

Me в соединениях формулы I или II представляет собой, например, Sn, Bi, Zr или Ti, например, Bi, Zr или Ti, или, например, Bi или Zr, предпочтительно, Zr.

ФГ в соединениях формулы I или II представляет собой, например, группу (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), или (M), как они определены выше, например, группу (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), или (M); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K), (L) или (M); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (J), (K) или (M); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (H), (J), (K) или (L); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F), (G), (J) или (K); либо группу (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F) или (G); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F) или (G); либо группу (Z) или (L); либо группу (Z), (B), (C), (D), (F), (G) или (L); предпочтительно, представляет собой группу (Z).

Примеры интересующих фотоактивных групп "ФГ", в особенности, в случае, где Me представляет собой Bi, представляют собой группы формулы (Z), как определено

выше, например, такие, где R_3 и R_4 представляет собой водород, а R_1 представляет собой водород, галоген, алкоксигруппу C_1-C_4 или алкилтиогруппу C_1-C_4 .

Далее интересующими являются, в особенности, в случае, где Me представляет собой Bi и Zr, 2–3 лиганда $\Phi\Gamma-(CO)O-$, связанные с атомом металла.

Если соединения по настоящему изобретению содержат группу (L) в качестве фотоактивной группы $\Phi\Gamma$, и x равно 0, интересующие соединения представляют собой такие, в которых, по меньшей мере, один из радикалов R_{30} , R_{31} или R_{32} содержит ароматическую группу, например, фенил или бензил.

Далее интерес представляют собой такие соединения по изобретению, где x равно 0 и которые содержат группу (L) в качестве фотоактивной группы $\Phi\Gamma$, которые в дополнение к фотоактивной группе (L) содержат другую фотоактивную группу, отличную от (L), выбранную из групп, которые определены выше.

Интересующим является латентное каталитическое соединение формулы I или II, где

Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до $(m-1)$;

A представляет собой алкил C_1-C_{20} , галоген, алкоксигруппу C_1-C_{20} , алканоилоксигруппу C_2-C_{20} или арил C_6-C_{18} ;

$\Phi\Gamma$ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M);

y составляет 0 или 1;

R_1 , R_2 и R_3 независимо друг от друга представляют собой водород или алкил C_1-C_6 ;

R_4 представляет собой водород, либо R_3 , и R_4 вместе представляют собой S;

R_5 представляет собой водород;

R_6 представляет собой водород;

Y_1 и Y_3 независимо друг от друга представляют собой O, $(CO)O$, алкилен C_1-C_{20} , алкилен $(C_1-C_{20})-O-$ или алкилен $(C_1-C_{20})-(CO)O-$;

Y_2 представляет собой прямую связь;

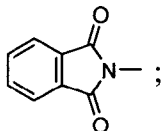
R₇ и **R₈** независимо друг от друга представляют собой алкил C₁–C₆; или **R₇** и **R₈** вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

R₁₁, **R₁₂**, **R₁₃**, **R₁₄** и **R₁₅** представляют собой водород;

R₁₆ представляет собой фенил;

R₁₇ представляет собой CN;

R₁₉ и **R₂₀** вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой



R₃₀ представляет собой водород, алкил C₁–C₄ или алкил, который замещен фенилом или бензоилфенилом;

R₃₁ представляет собой алкил C₁–C₁₂, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₃**;

R₃₂ представляет собой алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₃**;

R₃₃ представляет собой алкоксигруппу C₁–C₈ или бензоил;

R₃₇ представляет собой фенил, не замещенный или замещенный одним или несколькими алкилами C₁–C₁₂, или, если у равно 0, **R₃₇** дополнительно представляет собой CN; и

R₃₈ имеет одно из значений **R₃₇**.

x представляет собой, например, целое число от 0 до (m–1), которое составляет, например, от 0 до 6; от 0 до 4; или равно 0, 1, 2, 3 или 4.

В случае если металл (Me) представляет собой Sn, **x** составляет, например, предпочтительно, 0, 2 или 3, в особенности, 2 или 3.

В случае если металл (Me) представляет собой Bi, **x** составляет, например, предпочтительно, 0, 1 или 2, в особенности, 0 или 1.

В случае если металл (Me) представляет собой Zr, **x** составляет, например, 0 или 1, в особенности, 0.

В случае если металл (Me) представляет собой Al, x составляет, предпочтительно, 0.

В случае если металл (Me) представляет собой Ti, x составляет, например, предпочтительно, 0 или 1 или 2.

5

Me представляет собой, например, Sn, Bi, Al, Zr или Ti; либо представляет собой Sn, Bi, Al или Zr; либо представляет собой Sn, Bi, Al или Ti; либо представляет собой Sn, Bi, Zr или Ti; либо представляет собой Bi, Al, Zr или Ti; либо представляет собой Bi, Zr или Ti; либо представляет собой Bi или Zr. Предпочтительными являются Sn, Bi, Zr, в особенности, Bi и Zr.

15

A представляет собой, например, алкил C_1-C_{20} , галоген, арилалкил C_7-C_{30} , алкоксигруппу C_1-C_{20} , алканоилоксигруппу C_2-C_{20} , арил C_6-C_{18} или арил C_6-C_{18} , который замещен одним или несколькими алкилами C_1-C_{20} ;

20

или представляет собой, например, алкил C_1-C_{20} , галоген, алкоксигруппу C_1-C_{20} , алканоилоксигруппу C_2-C_{20} или арил C_6-C_{18} , в особенности, алкил C_1-C_{12} или фенил, особенно, алкил C_1-C_{12} .

25

В случае если A представляет собой галоген, x составляет, например, 1 или 2.

Очевидно, что если более одной группы A присутствует в молекуле, указанные группы идентичны или различны (в пределах указанных выше определений A).

30

R₁, R₂, R₃, например, представляют собой независимо друг от друга водород, алкил C_1-C_6 , галогеналкил C_1-C_4 , арил C_6-C_{18} , аралкил C_7-C_{30} , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , галоген, N(алкил C_1-C_4)₂ или N(циклоалкил C_4-C_7), который, необязательно, прерван -O- или NR₁₀;

35

или, например, представляют собой независимо друг от друга водород, алкил C_1-C_6 , галогеналкил C_1-C_4 , арил C_6-C_{18} , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , N(алкил C_1-C_4)₂, или N(циклоалкил C_4-C_7), который, необязательно, прерван -O- или NR₁₀;

40

45

50

или, например, представляют собой независимо друг от друга водород, алкил C_1-C_6 , арил C_6-C_{18} , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , $N(\text{алкил } C_1-C_4)_2$, или $N(\text{циклоалкил } C_4-C_7)$, который, необязательно, прерван $-O-$ или NR_{10} ;

или, например, представляют собой независимо друг от друга водород, алкил C_1-C_6 , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , $N(\text{алкил } C_1-C_4)_2$, или морфолинил; или, например, представляют собой независимо друг от друга водород или алкил C_1-C_6 .

R₄ представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_4 , галогеналкил C_1-C_4 , фенил или $N(\text{алкил } C_1-C_4)_2$, или **R₃** и **R₄** вместе представляют собой **S**, **O**, NR_{10} , CH_2 или $CHCH_3$, в особенности, **S**;

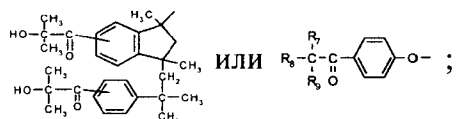
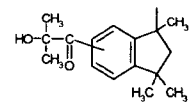
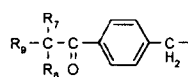
или **R₄** представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_4 или галогеналкил C_1-C_4 , либо **R₃** и **R₄** вместе представляют собой **S**, CH_2 или $CHCH_3$, в особенности, **S**;

или **R₄** представляет собой, например, водород или алкил C_1-C_4 , либо **R₃** и **R₄** вместе представляют собой **S**.

R₅ представляет собой водород или алкоксигруппу C_1-C_{18} , в особенности, водород.

R₆ представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_{18} , гидроксиалкил C_1-C_{12} , алкоксигруппу C_1-C_{18} , OH , $-OCH_2CH_2-OR_{18}$, радикал морфолина, алкил $(C_1-C_{18})-S-$, $HS-$, $-NR_{19}R_{20}$, $H_2C=CH-$, $H_2C=C(CH_3)-$, $H_2C=CH-CO-$, $H_2C=CH-(CO)O-$,

$H_2C=C(CH_3)-CO-$, $H_2C=C(CH_3)-(CO)O-$,



или **R₆** представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_{18} , гидроксиалкил C_1-C_{12} , алкоксигруппу C_1-C_{18} , OH , $-OCH_2CH_2-OR_{18}$, радикал морфолина, алкил $(C_1-C_{18})-S-$, $HS-$, $-NR_{19}R_{20}$, $H_2C=CH-$, $H_2C=C(CH_3)-$, $H_2C=CH-CO-$, $H_2C=CH-(CO)O-$, $H_2C=C(CH_3)-CO-$ или $H_2C=C(CH_3)-(CO)O-$;

или R_6 представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_{18} , гидроксиалкил C_1-C_{12} , алкоксигруппу C_1-C_{18} , OH , $H_2C=CH-$, $H_2C=C(CH_3)-$, $H_2C=CH-CO-$, $H_2C=CH-(CO)O-$, $H_2C=C(CH_3)-CO-$ или $H_2C=C(CH_3)-(CO)O-$;

или R_6 представляет собой, например, водород, алкил C_1-C_{18} , гидроксиалкил C_1-C_{12} , алкоксигруппу C_1-C_{18} или OH ;

или R_6 представляет собой, например, водород или алкил C_1-C_{18} , в особенности, водород.

Y_1 и Y_3 , например, независимо друг от друга представляют собой прямую связь, O , $(CO)O$, NR_{10} , алкилен C_1-C_{20} , алкилен $(C_1-C_{20})-O-$ или алкилен $(C_1-C_{20})-(CO)O-$;

или Y_1 и Y_3 , например, независимо друг от друга представляют собой O , $(CO)O$, алкилен C_1-C_{20} , алкилен $(C_1-C_{20})-O-$ или алкилен $(C_1-C_{20})-(CO)O-$;

Y_2 представляет собой прямую связь или алкилен C_1-C_{20} ; в особенности, прямую связь.

R_7 и R_8 , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_6 , не замещенный фенил или бензил; или фенил или бензил, замещенный алкилом C_1-C_{12} ; или R_7 и R_8 вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

или R_7 и R_8 , например, независимо друг от друга представляют собой алкил C_1-C_6 , бензил, или бензил, замещенный алкилом C_1-C_{12} ; или R_7 и R_8 вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

или R_7 и R_8 , например, независимо друг от друга представляют собой алкил C_1-C_6 , бензил, или R_7 и R_8 вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

или R_7 и R_8 независимо друг от друга представляют собой алкил C_1-C_6 или R_7 и R_8 вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо.

R₁₀, например, представляет собой водород, алкил C₁–C₁₈, алкенил C₂–C₁₈, гидроксиалкил C₁–C₁₂ или галогеналкил C₁–C₁₂;

или **R₁₀**, например, представляет собой водород, алкил C₁–C₁₈ или алкенил C₂–C₁₈;

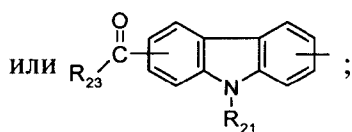
или **R₁₀**, например, представляет собой водород или алкил C₁–C₁₈, в особенности, алкил C₁–C₄.

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅, например, независимо друг от друга представляют собой водород, не замещенный алкил C₁–C₁₂ или алкил C₁–C₁₂, замещенный OH, алкоксигруппой C₁–C₄, фенилом, нафтилом, галогеном или CN; где алкильная цепь, необязательно, прервана одним или несколькими O; или независимо друг от друга представляют собой алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH–CO–, H₂C=CH–(CO)O–, H₂C=C(CH₃)–CO– или H₂C=C(CH₃)–(CO)O–;

или **R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅**, например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, алкилтиогруппу C₁–C₄, NR₁₉R₂₀, H₂C=CH–CO–, H₂C=CH–(CO)O–, H₂C=C(CH₃)–CO– или H₂C=C(CH₃)–(CO)O–;

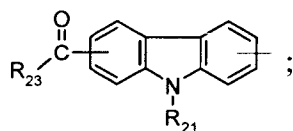
или **R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅**, например, независимо друг от друга представляют собой водород или алкил C₁–C₁₂, в особенности, водород.

R₁₆, например, представляет собой фенил или нафтил, оба являются не замещенными или замещенными от 1 до 7 раз галогеном, алкилом C₁–C₁₂, феноксикарбонилем, алкоксикарбонилем C₂–C₁₂, OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀, где заместители OR₂₁, SR₂₂ и NR₁₉R₂₀, необязательно, формируют 5- или 6-членные кольца через радикалы R₂₁, R₂₂, R₁₉ и/или R₂₀ с другими заместителями в фенильном или нафтильном кольце; или каждый из которых замещен фенилом или фенилом, который замещен одним или несколькими из OR₂₁, SR₂₂ и/или NR₁₉R₂₀, или представляет собой тиоксантил

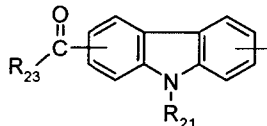


или **R₁₆**, например, представляет собой фенил, не замещенный или замещенный от 1 до 7 раз галогеном, алкилом C₁–C₁₂, феноксикарбонилем, алкоксикарбонилем C₂–

C_{12} , OR_{21} , SR_{22} и/или $NR_{19}R_{20}$, или представляет собой тиоксантил или



или R_{16} , например, представляет собой фенил, не замещенный или замещенный галогеном, алкилом C_1-C_{12} и/или SR_{22} , либо представляет собой тиоксантил или



; в особенности, R_{16} представляет собой фенил.

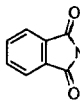
R_{17} , например, представляет собой водород; не замещенный алкил C_1-C_{20} или алкил C_1-C_{20} , замещенный одним или несколькими из галогена, OR_{21} или фенила; или представляет собой циклоалкил C_3-C_8 ; или представляет собой фенил, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими из алкилов C_1-C_6 , фенила, галогена, OR_{21} , SR_{22} и/или $NR_{19}R_{20}$; либо представляет собой алканоил C_1-C_{20} или бензоил, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими из алкилов C_1-C_6 , фенила, OR_{21} , SR_{22} и/или $NR_{19}R_{20}$; либо представляет собой алкоксикарбонил C_2-C_{12} , феноксикарбонил, CN , $-CONR_{19}R_{20}$, NO_2 или галогеналкил C_1-C_4 ;

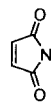
или R_{17} , например, представляет собой водород, алкил C_1-C_{20} , алкил C_1-C_{20} , замещенный одним или несколькими галогенами, или представляет собой фенил, алканоил C_1-C_{20} , бензоил, алкоксикарбонил C_2-C_{12} , феноксикарбонил, CN , $-CONR_{19}R_{20}$, NO_2 или галогеналкил C_1-C_4 ;

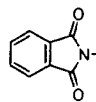
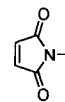
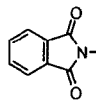
или R_{17} , например, представляет собой водород, алкил C_1-C_{20} , алкил C_1-C_{20} , замещенный одним или несколькими галогенами, или представляет собой CN ;

R_{17} , в особенности, представляет собой алкил C_1-C_{20} , замещенный одним или несколькими галогенами, либо представляет собой CN , особенно, CN .

R_{19} и R_{20} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_{20} , гидроксиалкил C_2-C_4 , алкоксиалкил C_2-C_{10} , алкенил C_2-C_5 , циклоалкил C_3-C_8 , фенил(алкил C_1-C_3), алканоил C_1-C_8 , алкеноил C_3-C_{12} , бензоил; либо

представляют собой фенил, который является не замещенным или замещенным алкилом C_1-C_{12} , бензоилом или алкоксигруппой C_1-C_{12} ; или R_{19} и R_{20} вместе представляют собой алкилен C_2-C_6 , необязательно, прерванный O или NR_{21} , либо, вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой  или



; или R_{19} и R_{20} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_{20} , гидроксиалкил C_2-C_4 , фенил(алкил C_1-C_3), алканойл C_1-C_8 , фенил, который является не замещенным или замещенным алкилом C_1-C_{12} , либо R_{19} и R_{20} вместе представляют собой морфолинил, или, вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой  или ; в особенности, R_{19} и R_{20} вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой .

R_{21} и R_{22} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_{20} , алкенил C_2-C_{12} , циклоалкил C_3-C_8 , фенил(алкил C_1-C_3), бензоил, фенил или нафтил;

или R_{21} и R_{22} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_{20} , бензил, бензоил или фенил; в особенности, водород или алкил C_1-C_{20} .

R_{23} , например, представляет собой водород, алкил C_1-C_{12} , фенил, 4-морфолинофенил, (алкил C_1-C_{12})фенил или фенил, замещенный циклоалкилом C_3-C_8 , который, необязательно, прерван O;

или R_{23} , например, представляет собой алкил C_1-C_{12} , фенил, 4-морфолинофенил, или (алкил C_1-C_{12})фенил;

или R_{23} , например, представляет собой 4-морфолинофенил или (алкил C_{12})фенил.

R₂₆ и **R₂₇**, например, независимо друг от друга представляют собой алкил C₁–C₂₀, который является не замещенным или замещенным алкоксигруппой C₁–C₄ или фенилом, или **R₂₆**, и **R₂₇** вместе представляют собой алкилен C₂–C₄;

или **R₂₆** и **R₂₇**, например, независимо друг от друга представляют собой алкил C₁–C₂₀, который является не замещенным или замещенным алкоксигруппой C₁–C₄ или фенилом;

или **R₂₆** и **R₂₇**, например, независимо друг от друга представляют собой алкил C₁–C₂₀.

R₃₀, например, представляет собой водород, алкил C₁–C₄, алканоил C₂–C₅, (C₁–C₄ алкокси)карбонил, или представляет собой алкил, который замещен фенилом, бензоилом или бензоилфенилом; либо представляет собой фенил или представляет собой фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₄**;

или **R₃₀**, например, представляет собой водород, алкил C₁–C₄, алкил, который замещен фенилом, бензоилом или бензоилфенилом, либо представляет собой фенил; или **R₃₀**, например, представляет собой водород, алкил C₁–C₄, алкил, который замещен фенилом или бензоилфенилом.

R₃₁, например, представляет собой алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, N(алкил C₁–C₄)₂, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₃**;

или **R₃₁**, например, представляет собой алкил C₁–C₁₂, фенил, фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₃**.

R₃₂, например, представляет собой алкил C₁–C₁₂, алкоксигруппу C₁–C₄, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими **R₃₃**;

R₃₃, например, представляет собой алкил C₁–C₄, алкоксигруппу C₁–C₈, алкилтиогруппу C₁–C₆, N(C₁–C₄ алкил)₂, бензоил или бензоил, замещенный одним или несколькими **R₃₄**;

или **R₃₃**, например, представляет собой алкил C₁–C₄, алкоксигруппу C₁–C₈, алкилтиогруппу C₁–C₆, N(C₁–C₄ алкил)₂ или бензоил;

или R_{33} , например, представляет собой алкоксигруппу C_1-C_8 , алкилтиогруппу C_1-C_6 , $N(C_1-C_4 \text{ алкил})_2$ или бензоил;

R_{33} , в особенности, представляет собой алкоксигруппу C_1-C_8 или бензоил.

R_{34} , например, представляет собой алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 или $N(C_1-C_4 \text{ алкил})_2$;

в особенности, представляет собой алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_4 или $N(C_1-C_4 \text{ алкил})_2$, особенно, представляет собой алкил C_1-C_4 или алкоксигруппу C_1-C_4 .

R_{35} и R_{36} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, галоген, алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , галогеналкил C_1-C_4 , CN, NO_2 , алканоил C_2-C_6 , бензоил, фенил, $-S$ -фенил, феноксигруппу, $(C_2-C_6 \text{ алкокси})$ карбонил, феноксикарбонил, или вместе представляют собой $-C(R_{39})=C(R_{40})-C(R_{41})=C(R_{42})-$;

или R_{35} и R_{36} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, галоген, алкил C_1-C_4 или вместе представляют собой $-C(R_{39})=C(R_{40})-C(R_{41})=C(R_{42})-$;

или R_{35} и R_{36} , например, независимо друг от друга представляют собой водород или алкил C_1-C_4 , в особенности, водород.

R_{37} , например, представляет собой фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C_4-C_{20} , где фенил, нафтил, антрацил, фенантрил или гетероарил C_4-C_{20} являются не замещенными или замещенными одним или несколькими из алкилов C_1-C_{12} , галогеналкила C_1-C_4 , галогена, фенила, OR_{21} , SR_{22} , $NR_{19}R_{20}$ и/или $-S$ -фенила, либо, если y равно 0, R_{37} дополнительно представляет собой $(C_2-C_6 \text{ алкокси})$ карбонил, феноксикарбонил или CN, либо R_{37} представляет собой водород или алкил C_1-C_{12} , при условии, что R_{38} не представляет собой одновременно водород или алкил C_1-C_{12} ;

или R_{37} , например, представляет собой фенил или нафтил, где фенил или нафтил являются не замещенными или замещенными одним или несколькими из алкилов C_1-C_{12} , галогеналкила C_1-C_4 , галогена, фенила, OR_{21} , SR_{22} , $NR_{19}R_{20}$ и/или $-S$ -фенила,

или, если у равно 0, R_{37} дополнительно представляет собой (C_2-C_6 алкокси)карбонил, феноксикарбонил или CN, или R_{37} представляет собой водород или алкил C_1-C_{12} , при условии, что R_{38} не представляет собой одновременно водород или алкил C_1-C_{12} ; или R_{37} , например, представляет собой фенил, который является не замещенным или замещенным одним или несколькими из алкилов C_1-C_{12} , галогеналкила C_1-C_4 , галогена, фенила, OR_{21} , SR_{22} , $NR_{19}R_{20}$ и/или $-S-$ фенила, или, если у равно 0, R_{37} дополнительно представляет собой CN, или R_{37} представляет собой водород или алкил C_1-C_{12} , при условии, что R_{38} не представляет собой одновременно водород или алкил C_1-C_{12} .

R_{38} , например, имеет одно из значений R_{37} .

R_{39} , R_{40} , R_{41} и R_{42} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_4 , галоген, фенил, алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4 , $-S-$ фенил, феноксигруппу, (C_2-C_6 алкокси)карбонил, феноксикарбонил, CN, NO_2 или галогеналкил C_1-C_4 ;

или R_{39} , R_{40} , R_{41} и R_{42} , например, независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_4 , галоген, CN, NO_2 или галогеналкил C_1-C_4 ;

или R_{39} , R_{40} , R_{41} и R_{42} , например, независимо друг от друга представляют собой водород или алкил C_1-C_4 .

Предпочтительными являются соединения формулы I.

Предпочтительными далее являются соединения, которые показаны в примерах 1-59 ниже.

Далее интересующие латентные каталитические соединения во всех координациях атома металла содержат связи металл-С (и не содержат связей металл-О-С).

Предпочтительными в качестве латентных каталитических соединений являются такие соединения, которые не содержат группу $\text{Sn}(\text{бутил})_3$.

Настоящие композиции и способ их сшивания пригодны в качестве герметиков, уплотнителей, клеев, пен, печатных форм и покрытий, особенно транспортных (автомобильных) и промышленных покрытий. В качестве транспортных покрытий, настоящие композиции полезны как ИКО (изготовителям комплектного оборудования), так и в качестве полированных покрытий для автомобилей. Они также могут быть использованы в качестве первичных покрытий. Их часто отверждают в обычных условиях на жестких твердых покрытиях, и они могут быть использованы в качестве основного покрытия, промежуточного покрытия и верхнего покрытия, чистого либо окрашенного. Это делает их особенно полезными для перекрашивания транспортных средств в полевых условиях.

Настоящее изобретение обеспечивает (фото)латентные соединения в качестве катализаторов реакций полиприсоединения или поликонденсации, которые катализируются реагентами типа кислоты Льюиса. Особенно предпочтительной являются реакция полиолов с изоцианатами.

Соответственно, объект изобретения также представляет собой применение латентного каталитического соединения, как описано выше, в качестве катализатора реакций полиприсоединения или поликонденсации, которые катализируются реагентами типа кислоты Льюиса, в особенности, для сшивки блочного или не блочного изоцианата или изотиоцианатного компонента с полиолом с формированием полиуретана (ПУ); а также полимеризуемой композиции, содержащей

- (а) по меньшей мере, один блочный или не блочный изоцианат или изотиоцианат,
- (б) по меньшей мере, один полиол; и
- (в) по меньшей мере, одно латентное каталитическое соединение, как описано выше.

Фотополимеризуемые композиции обычно содержат от 0,001 до 15% масс., например, от 0,05 до 15% масс., предпочтительно, от 0,01 до 5% масс., наиболее предпочтительно, от 0,1 до 5% латентного каталитического соединения, относительно массы всей композиции.

Изобретение также охватывает другие процессы сшивки полиприсоединением или поликонденсацией, катализируемые металлическим катализатором или смесями различных металлических катализаторов. Применение смесей металлических катализаторов для отверждения при комнатной температуре силиконовых каучуков описано, например, P. Scholey et al в EP803540. Примеры для его применения представляют собой модифицированных силоксаном связующие, используемые в силановой сшивке адгезивов или герметиков, как сообщается, например, в международных заявках WO 2006136211 и WO 2007117552. Другие примеры реакций сшивки, катализируемых металлом, представляют собой, например, реакция олигомеров с концевыми звеньями силоксанов с эпоксидами, используемая в изготовлении покрытий, устойчивых к истиранию и погодным условиям M. Priesch в DE19935471, реакция эпоксидных смол с поли(диметил оксисиланами) с концевыми гидроксильными группами и сшивающего агента аминопропилтриэтоксисилана M. Alagar et al, Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449), или реакция простых полиэфиров с концевыми гидролизуемыми силильными группами с эпоксисиланами и кетиминами Y. Murayama, JP 06049346 или герметики с оксимо-этоксильными функциональными группами, которые описаны H. M. Haugsby et al в EP 399682. Применение отверждения при комнатной температуре (ОКТ) силоксановых каучуков для предохранения от биообрастания сообщается J. M. Delehanty et al в GB 2444255. Золь-гель реакции, катализируемые металлическим катализатором, описаны, например, J. Mendez-Vivar, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2006, 38 (2), 159.

Некоторые из металлических катализаторов, указанных здесь, заявлены для применения в качестве фотолатентных катализаторов. Однако их используют в различных полимерных системах, которые не подвергаются реакциям

полиприсоединения или поликонденсации, как они заявлены в этой заявке. Кроме того, они требуют обязательного сокатализатора. Например, соединения хелатов алюминия заявлены в качестве катализатора фотополимеризации эпоксидов S. Hayase et al в
5 EP76102. Однако α -кетосилильное соединение требуется в качестве сокатализатора. Более того, помимо гомополимеризации эпоксидов, не указаны другие процессы сшивки, такие как, например, присоединение полиолов к изоцианатам в указанной
10 выше заявке на патент.

Другой предмет изобретения представляет собой способ полимеризации соединений, которые способны к сшивке в присутствии кислоты Льюиса, отличающийся тем, что
15 соединение по любому пункту формулы изобретения 1-6 добавляют к указанным соединениям и получающуюся смесь облучают электромагнитным излучением в интервале длин волн 200-800 нм, предпочтительно 200-650 нм; в особенности, способ,
20 где компонент, который способен к сшивке в присутствии кислоты Льюиса, представляет собой смесь из (а) блокированного или не блокированного изоцианата или изотиоцианатного компонента и (б) полиола.

Другие объекты изобретения представляют собой способ, который описан выше, для получения клеев, покрытий, герметиков, компонентов герметизации, типографских
30 красок, печатных форм, пен, литых соединений или фотоструктурируемых слоев, а также применение полимеризуемой композиции, которая описана выше, для получения клеев, покрытий, герметиков, компонентов герметизации, типографских красок,
35 печатных форм, пен, литых соединений или фотоструктурируемых слоев. Другой объект представляет собой субстрат, покрытый, по меньшей мере, на одной поверхности композицией, которая описана выше, и полимеризуемой или сшиваемой композицией, которая описана выше.
40

Полиолы (компонент (б)) обычно определяют как полимерные или олигомерные органические образцы, по меньшей мере, с двумя гидроксильными функциональными
45 группами.

Примеры подходящих полиолов включают триметилпропан, триметилэтан, глицерин, 1,2,6-гексантиол, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 2-метилпропан-1,3-диол, неопентилгликоль, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол, циклогексан-1,4-диметил, сложный моноэфир неопентилгликоля и гидроксипивалиновой кислоты, гидрогенированный бифенол А, 1,5-пентандиол, 3-метилпентандиол, 1,6-гександиол, 2,2,4-триметилпентан-1,3-диол, диметилпропионовую кислоту, пентаэритрит, ди(триметил)пропан, дипентаэритрит и т.д., и их смеси.

Соединение с гидроксильными функциональными группами, содержащее, по меньшей мере, две гидроксильных функциональных группы, может, например, также быть выбрано из сложных полиэфирполиолов, простых полиэфирполиолов, например, политетрагидрофуранполиола, полиакрилатполиолов, полиуретанполиолов, ацетобутирата целлюлозы, эпоксидных смол с гидроксильными функциональными группами, алкидов и дендримерных полиолов, таких, какие описаны в международной заявке WO 93/17060. Также могут быть включены олигомеры и мономеры с гидроксильными функциональными группами, например, винильные олигомеры с НО-функциональными группами, такие как касторовое масло и триметилпропан. Интересующие полиолы представляют собой акрилатполиолы, например, продукты акрилатполиола Setalux®, доступные от Nuplex Resins (например, продукты Setalux® 1157, Setal® 1606 BA-80) или Desmophen® от Bayer Material Science (например, Desmophen® A VP LS 2350).

В контексте настоящего изобретения также могут быть использованы полиольные компоненты, которые являются пригодными в водной системе, такой как, например, водорастворимый 2К полиуретан. Такие полиольные компоненты коммерчески доступны, например, от Bayer Material Science под торговой маркой BAYHYDROL®, например, BAYHYDROL® XP2470.

Подходящие изоцианатные компоненты (а) представляют собой, например, изоцианаты с функциональными группами, способные реагировать с гидроксильными группами, и имеющие следующую структуру: $\left[\text{O}=\text{C}=\text{N}-\right]_{p>2} \text{R}_{70}$, где R_{70} представляет собой углеводородную структуру.

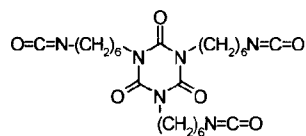
Органический (поли)изоцианат включает, например, полифункциональные, предпочтительно, свободные полиизоцианаты, например, со средней функциональностью NCO от 2,5 до 5, и может быть алифатическим, циклоалифатическим, арилифатическим или ароматическим по природе. Примеры представляют собой ди-, три- или тетра-изоцианаты. Полиизоцианат может включать производные биурета, уретана, уретдиона и изоцианурата. Подходящие полиизоцианаты включают полиизоцианаты, имеющие изоциануратные структурные звенья, такие как изоцианурат гексаметилендиизоцианата и изоцианурат изофторондиизоцианата; аддукт 2 молекул диизоцианата, такого как гексаметилендиизоцианат, и диола, такого как этиленгликоль; уретдионы гексаметилендиизоцианата; уретдионы изофторондиизоцианата или изофторондиизоцианат; аддукт триметилпропана и мета-тетраметилксилендиизоцианатов, и т.д.

Примеры этих органических полиизоцианатов включают 1,6-гександиизоизоцианат, изофторондиизоцианат, 2,4-толуолдиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 4,4'-бис(циклогексизоизоцианато)метан, 1,4-бутандиизоизоцианат, 1,5-диизоизоцианато-2,2-диметилпентан, 2,2,4-триметилгексан-1,6-диизоизоцианат, 1,10-декандиизоизоцианат, 4,4-циклогександиизоизоцианат, 2,4-метилциклогександиизоцианат, 2,6-метилциклогександиизоцианат, норборнандиизоцианат, 1,3-ксилилендиизоцианат, 1,4-ксилилендиизоцианат, 1-изоцианато-3-(метиизоцианато)-1-метилциклогексан, м- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -тетраметилксилилендиизоцианат, 1,2-пропилендиизоцианат,

триметилендиизоцианат, тетраметилендиизоцианат, 2,3-бутилендиизоцианат,
 гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат,
 2,2,4-триметилциклогександиизоцианат, 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат,
 5 додекаметилендиизоцианат, омега,омега-диизоцианат дипропилового простого
 эфира, 1,3-циклопентандиизоцианат, 1,2-циклогександиизоцианат,
 1,4-циклогександиизоцианат, изофорондиизоцианат,
 10 4-метил-1,3-циклогександиизоцианат, транс-винилидендиизоцианат,
 дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат,
 3,3'-диметилдициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, толуолдиизоцианат,
 15 1,3-бис(1-изоцианатометилэтил)бензол, 1,4-бис(1-изоцианато-1-метилэтил)бензол,
 1,3-бис(изоцианатометил)бензол, ксилолдиизоцианат,
 1,5-диметил-2,4-бис(изоцианатометил)бензол,
 20 1,5-диметил-2,4-бис(2-изоцианатоэтил)бензол,
 1,3,5-триэтил-2,4-бис(изоцианатометил)бензол, 4,4'-дифенилдиизоцианат,
 3,3'-дихлордифенил-4,4'-диизоизоцианат, 3,3'-дифенил-4,4'-дифенилдиизоцианат,
 25 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилдиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат,
 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат, нафталиндиизоцианат, указанные
 выше их производные и их смеси. Другие примеры представляют собой
 30 полиизоцианаты, имеющие изоциануратные структурные звенья, аддукты 2 молекул
 диизоцианатов, таких как циклогександиизоцианата или изофорондиизоцианата, и
 диола, такого как этиленгликоль, аддукт 3 молекул гексаметилендиизоцианата и 1
 молекулы воды (например, как доступный под торговой маркой Desmodur® N от
 35 Bayer Corporation), аддукт 1 молекулы триметилпропана и 3 молекул
 толуолдиизоцианата (доступный под торговой маркой Desmodur® L от Bayer
 Corporation), аддукт 1 молекулы триметилпропана и 3 молекул
 40 изофорондиизоцианата, такие соединения как 1,3,5-бензолтриизоцианат и
 2,4,6-толуолтриизоцианат и аддукт 1 молекулы пентаэритрита и 4 молекул
 толуолдиизоцианата.

Конкретный пример изоцианата, способного к реакции с гидроксильными группами, представляет собой Desmodur® 3300 от Bayer. Теоретическая структура Desmodur® N 3300 дается следующим образом (также могут присутствовать пентамер, гептамер

и более высокомолекулярные образцы):



Обычно эти продукты представляют собой жидкость при обычной температуре и коммерчески доступны в широком диапазоне. Особенно предпочтительные отверждающие агенты для изоцианатов представляют собой триизоцианаты и аддукты. Их примеры представляют собой 1,8-диизоцианато-4-(изоцианатометил)октан, аддукт 3 молей толуолдиизоцианата с 1 молем триметилпропана, тример изоцианурата 1,6-гександиизоцианата, тример изоцианурата изофторондиизоцианата, димер уретдиона 1,6-гександиизоцианата, тример биурета 1,6-гександиизоцианата, аддукт 3 молей м-α,α',α'-тетраметилсилолдиизоцианата с 1 молем триметилпропана, и их смеси.

В особенности, интересующими являются циклические тримеры (изоцианураты) и уретдионы 1,6-гександиизоцианата и изофторондиизоцианата. Обычно эти соединения содержат малые количества их высших гомологов.

Необязательно, в случае, если настоящую композицию используют в виде водной композиции для покрытия, она также может содержать органическое гидрофильное полиизоцианатное соединение, замещенное не ионными группами, такими как алкоксигруппы C₁-C₄ полиалкиленоксидов. Например, 30% масс. не ионных групп будет присутствовать на полное количество твердого полиизоцианатного соединения, например, 20% масс., предпочтительно, 15% масс.

В любой из композиций здесь, полимерные материалы могут варьироваться в интервале от относительно низкой до относительно высокой молекулярной массы. Предпочтительно, что они будут относительно низкомолекулярными, чтобы

поддерживать вязкость композиций перед сшиванием такой низкой, чтобы избегать или минимизировать потребность в растворителе (-ях).

5 Другие материалы (г), которые, необязательно, могут присутствовать в композициях, включают один или несколько растворителей (и предполагается их действие в качестве только растворителей). Они, предпочтительно, не содержат таких групп, как
10 гидроксильные или первичные или вторичные аминные.

В зависимости от применения, эти композиции могут содержать другие материалы (г). Примеры ингредиентов, добавок или вспомогательных веществ (г) представляют собой пигменты, красители, эмульгаторы (поверхностно-активные вещества),
15 добавки для диспергирования пигментов, выравнивающие агенты, агенты для предотвращения рябизны, пеногасители, смачивающие вещества, средства предотвращения образования потеков, термостабилизаторы, поглотители УФ
20 излучения, антиоксиданты и наполнители.

25 Например, в особенности, когда их используют в качестве герметиков и уплотнителей, эти композиции могут содержать наполнители, пигменты, и/или антиоксиданты.

30 Когда их используют в качестве покрытий, настоящие композиции, необязательно, содержат обычно добавляемые ингредиенты, известные в технологии, которые описаны ниже. Например, могут иметься другие полимеры (д) (особенно
35 низкомолекулярные "функционализированные олигомеры"), которые являются либо инертными, либо имеют функциональную группу, отличную от гидроксильной или изоцианатной, и также вступают в реакцию с другими реакционноспособными
40 материалами в композиции для покрытия.

Представленные примеры таких функционализированных олигомеров, которые могут быть использованы в качестве компонентов или потенциальных сшивающих агентов для покрытий, представляют собой следующие:

5 — Гидроксильные олигомеры: например, продукт реакции многофункциональных спиртов, таких как пентаэритрит, гександиол, триметилпропан и подобные, с циклическими мономерными ангидридами, такими
10 как гексагидрофталевый ангидрид, метилгексагидрофталевый ангидрид, и тому подобные, дающие кислотные олигомеры. Эти кислотные олигомеры далее реагируют с монофункциональными эпоксидами, такими как бутиленоксид, пропиленоксид и подобные, с формированием гидроксильных олигомеров.

15 — Силановые олигомеры: например, указанные выше гидроксильные олигомеры далее реагируют с изоцианатопропилтриметоксисиланом.

20 — Эпоксидные олигомеры: например, диглицидиловый сложный эфир циклогександикарбоновой кислоты, такой как, например, Araldite® CY-184 от Huntsman, и циклоалифатические эпоксиды, такие как, например Celloxide 2021 и подобные от Daicel, или, например, эпоксидированный полибутадиен с концевыми
25 гидроксильными группами, например, Poly bd 600 и 605 от Sartomer. Также подходящими в качестве реакционноспособных материалов являются, например, производные оксетана, например, OXT 101 и 121 от Toagosei или TMPO от Perstorp.

30 — Альдиминовые олигомеры: например, продукт реакции изомасляного альдегида с диаминами, такими как изофорондиамин, и т.п.

35 — Кетиминные олигомеры: например, продукт реакции метилизобутилкетона с диаминами, такими как изофорондиамин.

— Олигомеры меламина: например, коммерчески доступные меламины, такие как CYMEL® 1168 от Cytec Industries, и т.п.

40 — АВ-функционализированные олигомеры: например, функциональные олигомеры кислота/гидроксил, изготовленные дальнейшей реакцией указанных выше кислотных олигомеров с 50%, относительно эквивалентов, монофункционального эпоксида, такого как бутиленоксид, или смеси из гидроксильных и кислотных олигомеров,
45 указанных выше, либо любая другая смесь, описанная выше.

— CD-функционализованные сшивающие агенты: например, функциональные сшивающие агенты эпоксид/гидроксил, такие как простой полиглицидиловый эфир сорбита DCE-358® от Dixie Chemical, или смеси гидроксильных олигомеров и эпоксидных сшивающих агентов, указанных выше, или любая другая смесь, которая описана выше.

Предпочтительные функционализованные олигомеры имеют, например, среднечисловую молекулярную массу, не превышающую около 3000 с полидисперсностью, не превышающей около 1,5; более предпочтительные олигомеры имеют молекулярную массу, не превышающую около 2500 и полидисперсность, не превышающую около 1,4; наиболее предпочтительные олигомеры имеют молекулярную массу, не превышающую около 2200, и полидисперсность, не превышающую около 1,25.

Другие добавки, например, также включают сложные эфиры полиаспарагиновой кислоты, которые являются продуктом реакции диаминов, таких как изофторондиамин, с диалкилмалеатами, такими как диэтилмалеат.

Необязательно, гидроксильное соединение, содержащее, по меньшей мере, две гидроксильных функциональных группы, может присутствовать в отверждаемом материале. Гидроксильное соединение, содержащее, по меньшей мере, две гидроксильных функциональных группы, может, например, быть выбрано из сложных полиэфирполиолов, простых полиэфирполиолов, полиакрилатполиолов, полиуретанполиолов, ацетобутирата целлюлозы, эпоксидных смол с гидроксильными функциональными группами, алкидов и дендримерных полиолов, таких, как описанные в международной заявке WO 93/17060. Также могут быть включены олигомеры и мономеры с гидроксильными функциональными группами, такие как касторовое масло и триметилпропан. Интересующие полиолы представляют собой акрилатполиолы, например, акрилатполиол Setalux® 1157, доступный от Nuplex Resins.

Композиции для покрытий могут быть скомпонованы в высоко твердые покрывающие системы, растворимые, по меньшей мере, в одном растворителе. Этот растворитель обычно является органическим. Предпочтительные растворители включают ароматические углеводороды, такие как лигроин или ксилолы; кетоны, такие как метиламилкетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон или ацетон; сложные эфиры, такие как бутилацетат или гексилацетат; и сложные эфиры простых гликолевых эфиров, такие как ацетат простого монометилового эфира пропиленгликоля и тому подобное.

Композиции данного изобретения могут дополнительно содержать связующее (д) из нециклического олигомера, то есть, того, который является линейным или ароматическим. Такие нециклические олигомеры могут включать, например, производные группы янтарного ангидрида или фталевого ангидрида в гидроксильных олигомерах и тому подобное. Композиции по изобретению в качестве композиций для покрытий могут также содержать, например, в качестве связующего акриловый полимер среднemasсовой молекулярной массы более 3000, или обычный сложный полиэфир, такой как SCD®-1040 от Etna Product Inc. для улучшенного внешнего вида, улучшенной устойчивости против образования потеков, улучшенных текучести и выравнивания и тому подобного. Акриловый полимер, например, состоит из типичных мономеров, таких как акрилаты, метакрилаты, стирол и тому подобное и функциональных мономеров, таких как гидроксиэтилакрилат, глицидилметакрилат, или гамма-метакрилилпропилтриметоксисилан и тому подобное.

Композиции для покрытий, например, могут также содержать связующее (д) из диспергированного акрилового компонента, который представляет собой полимерные частицы, диспергированные в органической среде, которые стабилизированы тем, что известно как пространственная стабилизация. После этого дисперсная фаза или частицы, защищенные пространственным барьером, будут указаны как "макромолекулярный полимер" или "ядро". Стабилизатор,

формирующий пространственный барьер, присоединенный к этому ядру, будет указан как "макромономерные цепи" или "ветви".

Этот диспергированный полимер содержит около от 10 до 90%, предпочтительно, от 50 до 80% масс. относительно массы диспергированного полимера, высокомолекулярного ядра, имеющего среднемассовую молекулярную массу около от 50000 до 500000. Предпочтительный средний размер частиц составляет от 0,1 до 0,5 мкм. Ветви, присоединенные к ядру, составляют около от 10 до 90%, предпочтительно, от 10 до 59% масс. диспергированного полимера, и имеют среднемассовую молекулярную массу около от 1000 до 30000, предпочтительно, от 1000 до 10000. Макромолекулярное ядро диспергированного полимера состоит из, например, полимеризуемого акрилового мономера (-ов), необязательно, сополимеризованного с винильным (-и) ненасыщенным (-и) мономером (-ами). Подходящие мономеры включают стирол, алкилакрилат или –метакрилат, винильную ненасыщенную монокарбоновую кислоту и/или мономеры, содержащие силан. Такие мономеры как метилметакрилат способствуют высокой T_g (температуре стеклования) диспергированного полимера, тогда как "смягчающие" мономеры, такие как бутилакрилат или 2–этилгексилакрилат способствуют низкой T_g диспергированного полимера. Другие возможные мономеры представляют собой гидроксиалкилакрилаты или –метакрилаты, или акрилонитрил. Необязательно, макромолекулярное ядро может быть сшито с помощью диакрилатов или диметакрилатов, таких как аллилметакрилат, либо последующей реакцией гидроксильных групп с полифункциональными изоцианатами. Ветви макромономера, присоединенные к ядру, могут содержать полимеризуемые мономеры алкилметакрилата, алкилакрилата, причем каждый имеет от 1 до 12 углеродных атомов в алкильной группе, а также глицидилакрилат или глицидилметакрилат или винильную ненасыщенную монокарбоновую кислоту для прикрепления и/или сшивки. Обычно полезные гидроксилсодержащие мономеры представляют собой гидроксиалкилакрилаты или –метакрилаты, как описано выше.

Необязательно, например, кетон на основе хелатирующего агента (в качестве следующей добавки (г)) может быть добавлен к композиции для покрытия. Примеры этих хелатирующих агентов включают бета-дикарбонилы, альфа-гидроксикетоны, конденсированные ароматические бета-гидроксикетоны, диалкилмалонаты, ацетоуксусные сложные эфиры, алкиллактаты, и алкилпируваты. Используют, в особенности, бета-дикарбонилы, такие как ацетилацетон. Кетон на основе хелатирующего агента используют, например, в количестве до 10% масс. относительно твердых веществ, предпочтительно, до 5% масс.

В одном варианте выполнения изобретения композиция для покрытия дополнительно содержит долговечный удлиняющий агент. Долговечный удлиняющий агент является особенно предпочтительным, когда фотолатентный катализатор показывает некоторую степень каталитической активности также и в латентной форме. Это может также иметь место, когда фотолатентный катализатор содержит каталитически активные примеси, которые ухудшают жизнеспособность композиции. Долговечные удлиняющие агенты увеличивает жизнеспособность композиции для покрытия, то есть время между смешиванием всех компонентов и моментом, когда вязкость становится слишком высокой для нанесения композиции. Долговечные удлиняющие агенты могут, соответственно, присутствовать в аналогичных количествах, как и фотолатентные катализаторы, указанные выше. Предпочтительные долговечные удлиняющие агенты имеет только ограниченное воздействие или не имеют его вовсе на скорость высыхания композиции для покрытия, в особенности, при отверждении нанесенного покрытия при повышенной температуре, такой как от 40 до 60°C. Таким образом, эти долговечные удлиняющие агенты улучшает баланс жизнестойкости и скорости сушки. Долговечные удлиняющие агенты также могут оказывать благоприятный эффект на внешний вид покрытия. Примеры подходящих долговечных удлиняющих агентов представляют собой соединения, содержащие группы карбоновых кислот, таких как уксусная кислота, пропионовая кислота или валериановая кислота. Предпочтительны соединения, содержащие группы ароматических карбоновых кислот, в особенности,

бензойной кислоты. Другие подходящие долговечные удлиняющие агенты представляют собой дикарбонильные соединения, такие как 2,4-пентандион, фенольные соединения, третичные спирты, таких как трет-бутанол и третичный амиловый спирт, и соединения, содержащие группы тиолов. Также возможно использовать сочетание указанных выше долговечных удлиняющих агентов, такие как сочетание соединения, содержащего группу ароматической карбоновой кислоты, и соединения, содержащего группу тиола.

Композиция по настоящему изобретению может быть водной композицией, композицией на основе растворителя или композицией, не содержащей растворителя. Так как композиция может быть составленной из жидких олигомеров, она особенно подходит для применения в качестве композиции с высоким содержанием твердых частиц или композиции, не содержащей растворителя. В ином случае, композиция для покрытия по настоящему изобретению представляет собой водную дисперсию порошка для покрытия, где соединение, реакционноспособное по отношению к изоцианату, имеет T_g выше 20°C . Композиция для покрытия также может быть использована в порошковых покрывающих композициях и композициях для покрытия горячим расплавом. Например, теоретическое содержание летучих органических веществ (СЛОВ) в такой композиции составляет менее около 450 г/л, например, менее около 350 г/л или менее около 250 г/л.

Композиции по изобретению, в особенности, в качестве композиций для покрытий, могут, например, также содержать обычные добавки, такие как пигменты, стабилизаторы, агенты контроля реологии, агенты для улучшения текучести, отверждающие агенты и наполнители. Такие дополнительные добавки будут, конечно, зависеть от предполагающегося применения композиции (для покрытия).

Композиции по изобретению обычно наносят на субстрат обычными способами, такими как распыление, электростатическое распыление, покрытие валиком, покрытие наливом, погружением или кистью. Композиции по настоящему

изобретению пригодны, например, в качестве прозрачных покрытий для наружных предметов, таких как автомобили и части корпуса других транспортных средств. Субстрат, возможно, например, готовить с грунтовкой и либо цветным покрытием, либо другой подготовкой поверхности перед покрытием композициями по настоящему изобретению.

Слой композиции для покрытия, например, отверждают при обычных условиях окружающей среды в интервале от нескольких минут до 24 часов, например, от 5 минут до 3 ч, предпочтительно, в интервале от 30 минут до 8 часов (в зависимости от типа источника излучения), после активации латентного катализатора, например облучением, чтобы сформировать покрытие на субстрате, имеющее желательные свойства покрытия. Специалист в данной области техники оценит, что фактическое время отверждения зависит от нескольких параметров, включая толщину, концентрацию латентного катализатора, ингредиенты в композиции; и оно зависит также от любых дополнительных механических средств, таких как, например, вентиляторы, которые помогают непрерывному потоку воздуха над покрываемым субстратом увеличивать скорость отверждения. Если желательно, скорость отверждения может быть далее увеличена путем нагрева покрываемого субстрата при температурах обычно в интервале от около 60°C до 150°C в течение, например, от около 15 до 90 минут. Нагревание образца, например, проводят в сушильном шкафу горячим воздухом, выдерживанием в ИК лучах, микроволнами, либо любыми другими подходящими средствами, известными специалистам в данной области техники. Стадия предварительного нагревания особенно полезна при условиях ИКО (изготовителя комплексного оборудования). Время отверждения может также зависеть от других параметров, таких как, например, влажность атмосферы.

Латентные катализаторы по этому изобретению могут, например, быть использованы для применения в покрытиях и, в общем, в областях, где требуется отверждение полиуретанов. Например, эти композиции пригодны в качестве прозрачных или

окрашенных покрытий в промышленных применениях и при обслуживании покрытий.

Композиции по изобретению также подходят для применения в УФ-отверждаемых клеях, например, в получении клеев, чувствительных к давлению, клеев для ламинатов, клеев-расплавов, клеев, отверждаемых влагой, силановых реакционноспособных клеев или силановых реакционноспособных герметиков и тому подобного, и в связанных с этим применениях.

Указанные клеи могут быть клеями-расплавами, а также клеями на основе воды или растворителей, жидкими клеями без растворителей или реакционноспособными клеями из 2 частей. В особенности, подходящими являются клеи, чувствительные к давлению (КЧД), например, УФ-отверждаемые чувствительные к давлению клеи-расплавы. Указанные клеи, например, содержат, по меньшей мере, один каучуковый компонент, по меньшей мере, один компонент смолы в качестве агента повышения липкости и, по меньшей мере, один компонент масла, например, в массовом соотношении 30:50:20. Подходящими агентами повышения липкости являются натуральные или синтетические смолы. Специалист в данной области техники знает подходящие соответствующие соединения, а также подходящие масла или каучуки.

Предварительно полимеризуемые клеи, содержащие изоцианаты, например, в блокированной форме, могут, например, быть обработаны при высокой температуре и нанесены на субстрат с последующим процессом расплавления при нагревании и впоследствии полного отверждения, достигаемого дополнительной стадией отверждения, включающей блокированные изоцианаты, которую осуществляют фотоактивацией фотолатентного катализатора.

Клеи – горячие расплавы, интересны в качестве чувствительных к давлению клеев и пригодны, чтобы заменять в применении композиции на основе растворителей, которые с точки зрения охраны окружающей среды являются нежелательными.

Процесс экструзии горячего расплава, чтобы достигать интенсивного вязкого потока, требует применения высоких температур. Композиции по настоящему изобретению, содержащие изоцианаты, пригодны в качестве сшивающих агентов при получении покрытия из горячего расплава, где сшивающие агенты вступают в химическую реакцию с функциональными сомономерами из (мет)акрилатов КЧД. После операции покрытия, КЧД сначала сшивают термически или осуществляют двойной механизм сшивки, и КЧД впоследствии сшивают УФ облучением. Сшивка УФ облучением происходит посредством коротковолнового ультрафиолетового излучения в интервале длин волны от 200 до 400 нм, даже в расширенной видимой области, например, до 650 нм, в зависимости от оборудования источника УФ излучения, а также на фотолатентном металлическом катализаторе. Такие системы и процессы, например, описаны в US 2006/0052472, раскрытие которой тем самым включено в качестве ссылки.

Композиция по настоящему изобретению пригодна для применения на множестве субстратов, например, она особенно подходит для обеспечения прозрачных покрытий в автомобильном ИКО (изготовлении комплектного оборудования) или при новой полировке, обычно используемой при покрытии корпусов автомобилей. Композиция для покрытия по настоящему изобретению может, например, быть составлена в форме прозрачного композиционного покрытия, окрашенной композиции, композиции металлизированного покрытия, грунтовой композиции, композиции монопокрытия или грунтовки. Субстрат получают, например, с грунтовкой и либо цветным покрытием, либо другой подготовкой поверхности перед покрытием настоящими композициями.

Подходящие субстраты для нанесения композиции для покрытия по настоящему изобретению включают корпуса автомобилей (или, в общем, корпуса транспортных средств), любые и все детали, произведенные и окрашенные поставщиками деталей автомобилей, лонжероны, коммерческие грузовики и их корпуса, включая, но не ограничивая ими, например, корпуса цистерн для перевозки напитков, корпуса

сервисных машин, корпуса цистерн для перевозки смеси для бетона, корпуса мусоровозов, пожарных машин и других транспортных средств для чрезвычайных ситуаций, а также любые потенциальные средства или компоненты к таким машинам, автобусам, оборудование для сельского хозяйства и строительства, покрытия фургонів и грузовиков, коммерческие трейлеры, машины для доставки товаров, транспортные средства для отдыха, включая, но не ограничивая ими, передвижные дома-машины для туристов, фургоны для перевозки, фургоны, прогулочные транспортные средства, снегоходы, все транспортные средства для обработки земли, персональные водные транспортные средства, мотоциклы, велосипеды, корабли и самолеты.

Эти субстраты далее включают промышленные и коммерческие новые конструкции и средства их обслуживания; цементные и деревянные полы; стены коммерческих и жилых строений, таких как, например, сооружения офисов и домов; оборудование луна-парков; бетонные поверхности, такие как места для стоянки автомобилей и подъезды к ним; поверхности асфальтовых бетонных дорог, деревянные субстраты, поверхности морских сооружений; строения на открытом воздухе, такие как мосты, опоры; рулонные покрытия; автомобили железнодорожных служб; печатные монтажные формы; машинное оборудование; инструментальные средства ИКО; вывески; стекловолоконные структуры; спортивные товары; мячи для гольфа и спортивное оборудование.

Однако, композиция по настоящему изобретению также может, в общем, быть нанесена на субстраты, подобные, например, пластмассам, металлам, стеклу, керамике и т.д., например, в функции адгезива (но не ограничиваясь этим).

В качестве изоцианата, подлежащего сшивке с латентным катализатором по настоящему изобретению, также могут быть использованы заблокированные изоцианаты. Указанные соединения представляют собой, например "деблокированные" перед применением в композиции, или могут быть деблокированы в ходе реакции, или они могут принять участие в реакции в

блокированной форме, например, в ходе "активации" латентного катализатора теплом или облучением.

Блокированные изоцианаты известны в технологии и, например, описаны в обзорной статье D.A. Wicks, Z.W. Wicks в Progress in Organic Coatings, 41 (2001), 1-83, а также C. Güttler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe+Lack 2004, 110 (12), 34; оба документа включены здесь в качестве ссылки.

Подходящие изоцианатные компоненты представляют собой, например, те, которые указаны выше.

Подходящие блокирующие агенты для изоцианатов представляют собой известные специалистам в данной области техники, например, спирты, фенолы, амины, имиды, амиды, гуанидины, амидины, триазолы, пиразолы, соединения с активным метиленом, кетоксимы, оксимы, сложные эфиры малоновой кислоты, алкилацетоацетаты, формиаты, лактамы, имидазолы, триазолы, пиразолы, циклические кетоны с кислой СН-группой и меркаптаны.

Примеры представляют собой алифатические, циклоалифатические, ароматические, или алкильные моноспирты или фенольные соединения, такие как, например, низшие алифатические спирты, включая метиловый, этиловый, хлорэтиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый и лауриловый спирты, 3,3,5-триметилгексанол и тому подобное. Ароматически-алкильные спирты включают, например, фенилкарбинол и этилфенилкарбинол. Могут быть использованы простые гликолевые эфиры, такие как простой моноэтиловый эфир этиленгликоля, простой монобутиловый эфир этиленгликоля и их эквиваленты. Примеры фенольных соединений, которые могут быть использованы, содержат фенол, замещенные фенолы, такие как крезол, ксиленол, нитрофенол, хлорфенол, этилфенол, трет-бутилфенол и 2,5-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуол.

Примеры других блокирующих агентов, которые могут быть использованы, включают третичные гидроксиламины, такие как диэтилэтаноламин, лактамы, такие

как капролактам, и оксимы, такие как оксим метилэтилкетона, ацетоксим и оксим циклогексанона.

Конкретные примеры представляют собой бутаноноксим, диизопропиламин, 1,2,4-триазол, диметил-1,2,4-триазол, имидазол, этилаты малоновой и уксусной кислот, ацетоксим, 3,5-диметилпиразол, эпсилон-капролактам, N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N-н-бутил-, N-изобутил-, N-трет-бутилбензиламины, либо 1,1-диметилбензиламин, N-алкил-N-1,1-диметилметилфениламин; аддукты бензиламина и соединений с активированными двойными связями, таких как сложные эфиры малоновой кислоты, N,N-диметиламинопропилбензиламин и другие соединения, содержащие группы третичных аминов, где подходящими являются замещенные бензиламины и/или дибензиламин.

Применение оксимов и фенолов в некоторых примерах желательно, потому что некоторые конкретные полиизоцианаты, блокированные этими оксимами или фенолами, деблокируются при относительно низких температурах.

Примеры подходящих кетонов с кислыми СН-группами приведены в WO 04/058849 и включены здесь в качестве ссылки. Предпочтительными являются цикlopentanон-2-карбоксиметилловый сложный эфир, цикlopentanон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир, цикlopentanон-2-карбоксинитрил, циклогексанон-2-карбоксиметилловый сложный эфир, циклогексанон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир, цикlopentanон-2-карбонилметан, особенно, цикlopentanон-2-карбоксиметилловый сложный эфир, цикlopentanон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир, циклогексанон-2-карбоксиметилловый сложный эфир и циклогексанон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир, в особенности, цикlopentanон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир и циклогексанон-2-карбоксиэтиловый сложный эфир.

Очевидно, что также могут быть использованы смеси из различных блокирующих агентов, и блокированный изоцианат, который может быть использован в настоящей заявленной композиции, может иметь различные блокирующие группы.

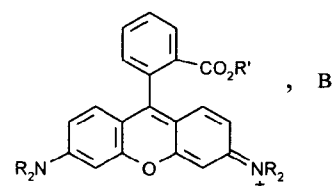
Эти композиции содержат блокированный изоцианат в количестве, например, от 5 до 95% масс., предпочтительно, от 20 до 80% масс. относительно полного состава композиции. Отношение изоцианата к полиолу, например, варьируется от около 2:1 до 1:2, предпочтительно, от 1,2:1 до 1:1,2. Молекулярная масса MW блокированного изоцианата, например, располагается от около 100 до 50000, особенно, от 200 до 20000.

В дополнение к фотолатентному катализатору (в) фотополимеризуемая композиция может включать различные добавки (г).

Объект изобретения также представляет собой полимеризуемую композицию, которая описана выше, включая в дополнение к компонентам (а), (б) и (в) другую добавку (г), в особенности, фотосенсибилизирующее соединение.

Добавки (г) представляют собой, например, дополнительные соинициаторы или сенсибилизаторы, которые сдвигают или расширяют спектральную чувствительность. В общем, они представляют собой ароматические карбонильные соединения, например, бензофенон, тиоксантон, антрахинон и производные 3-ацилкумарина или красители, такие как эозин, родамин и эритрозиновые красители, которые улучшают полный количественный выход посредством, например, переноса энергии или переноса электрона. Примеры подходящих красителей, которые могут быть добавлены в качестве соинициаторов, представляют собой триарилметаны, например, малахитовый зеленый, индолины, триазины, например, метиленовый синий, ксантоны, тиоксантоны, оксазины, акридины или

феназины, например, сафранин, и родамины формулы



которой R представляет собой алкил или арил и R' представляет собой водород или алкильный или арильный радикал, например, родамин В, родамин 6G или виоламин R, а также сульфородамин В или сульфородамин G. Аналогично, подходящими являются также флуороны, такие как, например, 5,7-диiodo-3-бутоксид-6-флуорон.

Другие конкретные примеры фотосенсибилизаторов, подходящих в качестве компонента (г) представляют собой

1. Тиоксантоны

Тиоксантон, 2-изопропилтиоксантон, 2-хлортиоксантон,
 1-хлор-4-пропокситиоксантон, 2-додецилтиоксантон, 2,4-диэтилтиоксантон,
 2,4-диметилтиоксантон, 1-метоксикарбонилтиоксантон,
 2-этоксикарбонилтиоксантон, 3-(2-метоксиэтоксикарбонил)-тиоксантон,
 4-бутоксикарбонилтиоксантон, 3-бутоксикарбонил-7-метилтиоксантон,
 1-циано-3-хлортиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-хлортиоксантон,
 1-этоксикарбонил-3-этокситиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-аминотиоксантон,
 1-этоксикарбонил-3-фенилсульфурилтиоксантон,
 3,4-ди-[2-(2-метоксиэтокси)этоксикарбонил]-тиоксантон,
 1,3-диметил-2-гидрокси-9Н-тиоксантен-9-он-2-этилгексильный эфир,
 1-этоксикарбонил-3-(1-метил-1-морфолинэтил)тиоксантон,
 2-метил-6-диметоксиметилтиоксантон,
 2-метил-6-(1,1-диметоксибензил)тиоксантон, 2-морфолинметилтиоксантон,
 2-метил-6-морфолинметилтиоксантон, N-аллилтиоксантон-3,4-дикарбоксиимид,
 N-октилтиоксантон-3,4-дикарбоксиимид,
 N-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-тиоксантон-3,4-дикарбоксиимид,
 1-фенокситиоксантон, 6-этоксикарбонил-2-метокситиоксантон,
 6-этоксикарбонил-2-метилтиоксантон, сложный эфир полиэтиленгликоля и
 тиоксантон-2-карбоновой кислоты,
 2-гидрокси-3-(3,4-диметил-9-оксо-9Н-тиоксантон-2-илокси)-N,N,N-триметил-1
 -пропанамидиниум хлорид;

2. Бензофеноны

бензофенон, 4-фенилбензофенон, 4-метоксибензофенон, 4,4'-диметоксибензофенон,
 4,4'-диметилбензофенон, 4,4'-дихлорбензофенон,
 4,4'-бис(диметиламино)-бензофенон, 4,4'-бис(диэтиламино)бензофенон,
 4,4'-бис(метилэтиламино)бензофенон, 4,4'-бис(п-изопропилфеноксид)бензофенон,
 4-метилбензофенон, 2,4,6-триметилбензофенон, 4-(4-метилтиофенил)-бензофенон,
 3,3'-диметил-4-метоксибензофенон, метил-2-бензоилбензоат,
 4-(2-гидроксиэтилтио)-бензофенон, 4-(4-толилтио)-бензофенон,
 1-[4-(4-бензоил-фенилсульфанил)-фенил]-2-метил-2-(толуол-4-сульфонил)-про-
 пан-1-он, 4-бензоил-N,N,N-триметилбензолметанамидиниум хлорид, моногидрат
 2-гидрокси-3-(4-бензоилфеноксид)-N,N,N-триметил-1-пропанамидиниум хлорида,
 4-(13-акрилоил-1,4,7,10,13-пентаоксатридецил)-бензофенон,
 4-бензоил-N,N-диметил-N-[2-(1-оксо-2-пропенил)окси]этил-бензолметанамиди-
 ниум хлорид;

3. Кумарины

Кумарин 1, кумарин 2, кумарин 6, кумарин 7, кумарин 30, кумарин 102, кумарин 106,
 кумарин 138, кумарин 152, кумарин 153, кумарин 307, кумарин 314, кумарин 314Т,
 кумарин 334, кумарин 337, кумарин 500, 3-бензоилкумарин,
 3-бензоил-7-метоксикумарин, 3-бензоил-5,7-диметоксикумарин,
 3-бензоил-5,7-дипропоксикумарин, 3-бензоил-6,8-дихлоркумарин,
 3-бензоил-6-хлоркумарин, 3,3'-карбонил-бис[5,7-ди(пропокси)кумарин],
 3,3'-карбонил-бис(7-метоксикумарин), 3,3'-карбонил-бис(7-диэтиламинокумарин),
 3-изобутироилкумарин, 3-бензоил-5,7-диметоксикумарин,
 3-бензоил-5,7-диэтоксикумарин, 3-бензоил-5,7-дибутоксикумарин,
 3-бензоил-5,7-ди(метоксиэтокси)кумарин, 3-бензоил-5,7-ди(аллилокси)кумарин,
 3-бензоил-7-диметиламинокумарин, 3-бензоил-7-диэтиламинокумарин,
 3-изобутироил-7-диметиламинокумарин, 5,7-диметокси-3-(1-нафтоил)кумарин,
 5,7-диэтокси-3-(1-нафтоил)кумарин, 3-бензоилбензо[f]кумарин,
 7-диэтиламино-3-тиеноилкумарин, 3-(4-цианобензоил)-5,7-диметоксикумарин,
 3-(4-цианобензоил)-5,7-дипропоксикумарин, 7-диметиламино-3-фенилкумарин,

7-диэтиламино-3-фенилкумарин, производные кумарина, раскрытые в JP 09-179299-A и JP 09-325209-A, например, 7-[{4-хлор-6-(диэтиламино)-S-триазин-2-ил}амино]-3-фенилкумарин;

4. 3-(ароилметилен)-тиазолины

3-метил-2-бензоилметилен-β-нафтотиазолин,
3-метил-2-бензоилметилен-бензотиазолин,
3-этил-2-пропионилметилен-β-нафтотиазолин;

5. Роданины

4-диметиламинобензальроданин, 4-диэтиламинобензальроданин,
3-этил-5-(3-октил-2-бензолтиазолиден)-роданин, производные роданина формул [1], [2], [7], раскрытые в JP 08-305019A;

6. Другие соединения

ацетофенон, 3-метоксиацетофенон, 4-фенилацетофенон, бензил,
4,4'-бис(диметиламино)бензил, 2-ацетилнафталин, 2-нафтойный альдегид,
производные дансильной кислоты, 9,10-антрахинон, антрацен, пирен, аминопирен,
перилен, фенантрен, фенантренхинон, 9-флуорен, дибензосуберон, куркумин,
ксантон, тиокетон Михлера, α-(4-диметиламинобензилиден)кетоны, например,
2,5-бис(4-диэтиламинобензилидилен)циклопентанон,
2-(4-ди)-метиламинобензилиден)индан-1-он,
3-(4-диметиламинофенил)-1-индан-5-ил-пропенон, 3-фенилтиофталимид,
N-метил-3,5-ди(этилтио)фталимид, N-метил-3,5-ди(этилтио)фталимид,
фенотиазин, метилфенотиазин, амины, например, N-фенилглицин,
этил-4-ди-метиламинобензоат, бутоксиэтил-4-диметиламинобензоат,
4-диметиламиноацетофенон, триэтаноламин, метилдиэтаноламин,
диметиламиноэтанол, 2-(диметиламино)этилбензоат,
поли(пропиленгликоль)-4-(диметиламино)бензоат.

Конкретное предпочтение отдают не замещенным и замещенным бензофенонам или тиоксантонам. Примеры подходящих бензофенонов представляют собой бензофенон, 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, 4,4'-бис-(диэтиламино)бензофенон, 4,4'-бис(этилметиламино)бензофенон, 4,4'-дифенилбензофенон, 4,4'-дифеноксibenзофенон, 4,4'-бис(п-изопропил)бензофенон, 4-метилбензофенон, 2,4,6-триметилбензофенон, 4-фенилбензофенон, 2-метоксикарбонилбензофенон, 4-бензоил-4'-метилдифенилсульфид, 4-метокси-3,3'-метилбензофенон, изопропилтиоксантон, хлортиоксантон, 1-хлор-4-пропокситиоксантон, 2,4-диметилтиоксантон, 2,4-диэтилтиоксантон, 1,3-диметил-2-(2-этилгексилокси)тиоксантон.

Аналогично предпочтительными являются смеси бензофенонов и/или тиоксантонов, такие как, например, смесь бензофенона и 4-метилбензофенона или 4-метилбензофенона и 2,4,6-триметилбензофенона.

Далее обычные добавки (г), в зависимости от предназначенного применения, представляют собой оптические осветлители, наполнители, пигменты, красители, смачивающие вещества, вспомогательные средства для выравнивания, антистатика, присадки для улучшения текучести и промоторы адгезии, антиоксиданты, светостабилизаторы, например, поглотители УФ-излучения, например, таковые типа гидроксibenзотриазола, гидроксифенил-бензофенона, оксамида или гидроксифенил-с-триазина. Эти соединения могут быть использованы индивидуально или в смесях, с пространственно затрудненными аминами (ПЗА) или без них.

Эти композиции также могут содержать красители и/или белые и окрашенные пигменты. В зависимости от вида применения, используют органические, а также неорганические пигменты. Такие добавки известны специалистам в данной области техники, некоторые примеры представляют собой пигменты двуокиси титана, например типа рутила или типа анатаза, сажу Русса, окись цинка, такую как цинковые белила, окись железа, такие как желтую окись железа, красную окись

железа, хромовый желтый, хромовую зелень, никель-титановый желтый, ультрамариновую синь, кобальтовую синь, ванадат висмута, кадмиевый желтый или кадмиевый красный. Примеры органических пигментов представляют собой моно-
или бисазо-пигменты, а также их комплексы с металлами, фталоцианиновые пигменты, полициклические пигменты, такие как периленовые, антрахиноновые, тиюиндигоидные, хинакридоновые или трифенилметановые пигменты, а также
дикето-пирроло-пирольные, изоиндолиноновые, например, тетрахлоризоиндолиноновые, изоиндолиновые, диоксазиновые, бензимидазолоновые и хинофталоновые пигменты.

Эти пигменты в композициях по изобретению используют одни или в сочетании.

В зависимости от предназначенного применения пигменты используют в количестве, обычном в технологии, например, в количестве 1-60% масс., или 10-30% масс., относительно всей композиции.

Эти композиции также могут содержать органические красители различных классов. Примеры представляют собой азокрасители, метиновые красители, антрахиноновые красители или красители из комплексов металлов. Обычные концентрации составляют, например, 0,1-20%, в особенности, 1-5%, относительно всей композиции.

Выбор добавки делают в зависимости от области применения и от свойств, требуемых для этой области. Добавки, описанные выше, представляют собой обычные в технологии, и их, соответственно, добавляют в количествах, которые являются обычными в соответствующем применении.

В некоторых случаях может быть предпочтительным проводить нагревание в ходе или после экспонирования на свету. Таким образом, возможно во многих случаях ускорять реакцию сшивки.

В описанных выше способах по изобретению, вместо облучения электромагнитным излучением смесь, содержащая латентный катализатор по изобретению, может быть подвергнута термической обработке. Другая возможность, как указано выше, состоит

в том, чтобы облучать реакционную смесь электромагнитным излучением и одновременно с облучением или после облучения подвергать ее термической обработке.

5 Объект изобретения, следовательно, также состоит в способе, как описано выше, отличающемся тем, что вместо облучения электромагнитным излучением, смесь подвергают термической обработке, либо смесь облучают электромагнитным
10 излучением и одновременно с облучением или после него подвергают термической обработке.

15 Композиции по изобретению могут быть использованы для различных целей, например, в качестве типографских красок, в качестве прозрачных покрытий, в качестве белых красок, например, для древесины, пластических масс или металла, в качестве покрытия, среди прочего, для бумаги, древесины, металла или пластмассы, в
20 качестве порошковых покрытий, в качестве внешних покрытий, отверждаемых дневным светом, для маркировки сооружений и дорог, для процессов фотографического воспроизведения, для голографических записывающих
25 материалов, для процессов записи изображения или для производства печатных форм, которые могут быть разработаны с применением органических растворителей или водно-щелочной среды, для производства масок для трафаретной печати, в
30 качестве зубных наполнителей, в качестве клеев, включая клеи, чувствительные к давлению, и модифицированные силаном клеи, отверждаемые влагой, для герметиков, в качестве смол для слоистого пластика, в качестве резистов, получаемых травлением или постоянных резистов и в качестве паяльных масок для
35 электронных схем, для компонентов герметиков, для отливок, для производства трехмерных изделий отверждением в массе (УФ отверждение в прозрачных пресс-формах) или в процессе стереолитографии, как описано, например, в US 4575330, для
40 получения композиционных материалов (например, стирольных сложных полиэфиров, которые могут содержать стекловолокна и/или другие волокна и другие вспомогательные вещества) и других композиций с толстым слоем, для покрытия
45

или капсулирования электронных компонентов, или в качестве покрытий для оптических волокон.

5 В поверхностных покрытиях обычно используют смеси форполимера с полиненасыщенными мономерами, которые также содержат мононенасыщенный мономер. Форполимер здесь, прежде всего, ответствен за свойства покрывающей
10 пленки, и, варьируя его, специалист в данной области техники может влиять на свойства отвержденной пленки. Полиненасыщенный мономер функционирует в качестве сшивающего агента, который делает покрывающую пленку нерастворимой. Мононенасыщенный мономер функционирует в качестве реакционноспособного
15 растворителя, посредством которого снижают вязкость без необходимости использовать растворитель.

20 Композиции по настоящему изобретению также пригодны для применений "двойного отверждения". Двойное отверждение, как полагают, представляет собой систему, которая содержит сшиваемые нагреванием компоненты, а также
25 компоненты, сшиваемые УФ облучением, такие как, например, 2К полиуретан (в качестве отверждаемого нагреванием компонента) и акрилатный компонент (в качестве отверждаемого УФ облучением компонента).

30 Указанные композиции "двойного отверждения" отверждают сочетанием облучения и нагревания, где облучение и нагревание либо проводят одновременно, либо сначала проводят стадию облучения, а затем нагревания, или композицию сначала нагревают, а потом облучают.

35 Композиции "двойного отверждения" обычно содержат иницирующее соединение для компонента, отверждаемого нагреванием, и фотоактивное соединение по настоящему изобретению для стадии фотоотверждения.

40 Композиции по изобретению пригодны, например, в качестве материалов покрытия для субстратов всех видов, примеры, представляют собой древесину, текстиль,
45 бумагу, керамику, стекло, пластмассы, такие как сложные полиэфиры,

полиэтилентерефталат, полиамиды, полиолефины или ацетилцеллюлозу, особенно в форме пленок, а также металлы, такие как Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg или Co и GaAs, Si или SiO₂, на которые намерены наносить защитное покрытие или изображение путем экспонирования по изображению.

Субстраты могут быть покрыты нанесением на субстрат жидкой композиции, раствора, дисперсии, эмульсии или суспензии. Выбор растворителя и концентрации зависит, преимущественно, от типа композиции и способа покрытия. Растворитель должен быть инертным: другими словами, он не должен претерпевать никакой химической реакции с компонентами и должен быть способен к удалению сразу после операции покрытия, в процессе сушки. Примеры подходящих растворителей представляют собой кетоны, простые эфиры и сложные эфиры, такие как метилэтилкетон, метилизобутилкетон, циклопентанон, циклогексанон, N-метилпирролидон, диоксан, тетрагидрофуран, 2-метоксиэтанол, 2-этоксиэтанол, 1-метокси-2-пропанол, 1,2-диметоксиэтан, этилацетат, н-бутилацетат и этил-3-этоксипропионат.

Используя известные процессы покрытия, раствор наносят равномерно на субстрат, например, покрытием центрифугированием, покрытием погружением, покрытием ножевым устройством, покрытием наливом, кистью, распылением – особенно электростатическим распылением – и покрытием обратным валиком и электрофоретическим осаждением. Также возможно наносить слой на временную, гибкую подложку, а затем покрывать готовый субстрат, например, плакированную медью печатную плату, посредством переноса слоя через ламинирование.

Нанесенное количество (толщина слоя) и природа субстрата (слоя основания) являются функциями желательной области применения. Интервал толщин слоя, в общем, содержит величины от около 0,1 мкм до более 100 мкм.

Композиции по изобретению также пригодны для применения в краске для электроосаждения или грунтовке: краска для электроосаждения, в общем, состоит из

смолы, содержащей гидроксильные группы в качестве смолы основы, и полиизоцианатного соединения, необязательно, блокированного блокирующим агентом, в качестве отвердителя. Стадия электроосаждения может быть проведена, например, при условиях напряжения 50-400 кВ установкой температуры обычно 15-35°C ванны электроосаждения, содержащей композицию смолы красителя для электроосаждения, которая была разбавлена деионизированной водой и т.д. до содержания твердого вещества в концентрации около 5-40% масс. и с регулируемым рН системы в интервале 4-9.

Толщина пленки электроосажденных пленочных покрытий, формируемых с использованием композиции смолы красителя для электроосаждения, особенно не ограничивается. Предпочтительно, она, в общем, находится в интервале 10-40 мкм, относительно толщины отвержденной пленки. Сшивание УФ облучением происходит посредством коротковолнового ультрафиолетового излучения в интервале длин волн от 200 до 650 нм, в зависимости от УФ фотоактивной группы в катализаторе по настоящему изобретению. Также возможно одновременно или впоследствии подвергать краситель для электроосаждения стадии термического отверждения. Примеры таких красителей описаны в US 2005/0131193 и US 2001/0053828, обе тем самым включены в качестве ссылки.

Композиции по настоящему изобретению также используют, чтобы получать "порошковые композиции для покрытий" или "порошковые покрытия", либо таковые, отверждаемые термически или излучением. Под "порошковыми композициями для покрытий" или "порошковыми покрытиями" понимают определения, которые описаны в "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18", страницы с 438 по 444 (1991) в разделе 3.4. Они представляют собой порошковые покрытия, формируемые термопластичными или спекаемыми, сшиваемыми полимерами, которые наносят в порошковой форме на, преимущественно, металлические субстраты. Путь, которым порошок приводят в контакт с обрабатываемой деталью, которая должна быть покрыта, делают различными методиками нанесения, такими как электростатическое распыление

порошка, электростатическое спекание в псевдоожигенном слое, спекание в неподвижном слое, спекание в псевдоожигенном слое, спекание при вращении или центробежное спекание.

Предпочтительные органические пленкообразующие связующие для порошковых покрывающих композиций представляют собой системы на основе отверждаемых в печи, например, на основе эпоксидных смол, сложных полиэфиров и гидроксиламидов, сложных полиэфиров и гидантоинов, смолы из эпоксидов и сложных полиэфиров, изоцианураты из сложных полиэфиров и триглицидилов, полиизоцианаты, блокированные сложными полиэфирами с гидроксильными функциональными группами, сложные полиэферы с гидроксильными функциональными группами и уретдионы, акрилатные смолы с отвердителями или смеси из таких смол.

Отверждаемые излучением порошковые покрытия, например, основаны на твердых смолах и мономерах, содержащих реакционноспособные двойные связи, например, малеатах, виниловых простых эфирах, акрилатах, акриламидах и их смесях. УФ-отверждаемое порошковое покрытие – в смеси с композицией по настоящему изобретению – может, например, быть скомпоновано смешиванием ненасыщенных сложных полиэфирных смол с твердыми акриламидами (например, метилметилакриламидогликолятом), акрилатами, метакрилатами или виниловыми простыми эфирами и радикальным фотоинициатором, такие композиции представляют собой такие, которые описаны, например, в статье "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 M. Wittig и Th. Gohmann. Порошковые покрытия могут также содержать связующие, которые описаны, например, в DE 4228514 и в EP 636669.

Порошковые покрытия могут дополнительно содержать белые или окрашенные пигменты. Например, предпочтительная двуокись титана рутил может быть использована в концентрациях до 50% масс., чтобы давать отвержденное порошковое покрытие хорошей укрывистости. Методика обычно содержит электростатическое или трибостатическое распыление порошка на субстрат, например, металл или древесину, расплавление порошка нагреванием и, после того,

как гладкая пленка сформирована, отверждение излучением покрытия на ультрафиолетовом и/или видимом свету.

5 Композиция по настоящему изобретению, например, далее может быть использована для получения типографских красок. Типографские краски, в общем, известные
10 специалистам в данной области техники, широко используются в технологии и описаны в литературе. Они представляют собой, например, окрашенные типографские краски и типографские краски, окрашенные красителями.

15 Чувствительные к излучению композиции по настоящему изобретению также могут быть подвергнуты экспонированию по изображению. В этом случае их используют в качестве негативных резистов. Они пригодны для электроники (гальванорезисты, резисты, получаемые травлением и паяльные резисты), для производства печатных
20 форм, таких как офсетные печатные формы, печатные формы флексографические и высокой печати или трафаретные печатные формы, для производства маркировочных штампов, и могут быть использованы для размола химикатов или в качестве
25 микрорезистов в производстве интегральных схем. Имеется, соответственно, широкий ряд вариаций в возможных слоях основ и в условиях обработки покрытых субстратов.

30 Термин экспонирование по изображению относится как к экспонированию через фотомаску, содержащую предварительно определенную конфигурацию, например, слайд, экспонированию лучом лазера, который перемещается под управлением
35 компьютера, например, по поверхности покрытого субстрата и тем самым генерирует изображение, так и излучению контролируемые компьютером электронными лучами.

40 Вслед за экспонированием по изображению материала и перед проявлением, может быть, предпочтительно, проведена краткая термическая обработка, в которой только экспонированные части термически отверждают. Используемые температуры
45

составляют обычно 50-150°C и, предпочтительно, 80-130°C; продолжительность термической обработки лежит обычно между 0,25 и 10 минутами.

Другая область использования фотоотверждения состоит в отверждении покрытия на металле, например, поверхностного покрытия металлических панелей и труб, верхней части канистр или баллонов, и фотоотверждения полимерных покрытий, например, покрытий полов или стен на основе ПВХ.

Примеры фотоотверждения на бумажных покрытиях представляют собой бесцветные лаки на ярлыках, надписи на диафрагмах или обложках книг.

Применение композиций по изобретению для получения формованных изделий, изготовленных из композитных составов, аналогично интересно. Композитный состав изготавливают из самоподдерживаемого матричного материала, например, стекловолоконной ткани, или еще, например, из растительных волокон [смотри К.-Р. Mieck, T. Reussmann в Kunststoffe 85 (1995), 366-370], который пропитан фотоотверждаемой композицией. Формованные изделия, которые произведены из композиций по изобретению, имеют высокую механическую стабильность и устойчивость. Композиции по изобретению также могут быть использованы в композициях для литья, пропитки и покрытия, как описано, например, в EP 007086. Примеры таких композиций представляют собой тонкие покрытия из смол, на которых налагаются строгие требования в отношении их активности в отверждении и устойчивости к пожелтению, или упрочненные волокнами отливки, такие как плоские, либо продольно или поперечно гофрированные рассеивающие свет панели.

Чувствительность новых композиций к излучению обычно распространяется от около 190 нм через УФ область, и в инфракрасную область (около 20000 нм, в частности, 1200 нм), особенно, от 190 нм до 650 нм (в зависимости от фотоинициирующей группы, необязательно, в сочетании с сенсibilизатором, как описано выше) и, следовательно, перекрывает очень широкий интервал. Подходящее излучение присутствует, например, в солнечном свете или свете из источников искусственного освещения. Следовательно, используют большое число очень

различных типов источников света. Пригодны как точечные источники, так и их множества ("светящиеся покрытия"). Примеры представляют собой углеродные дуговые лампы, ксеноновые дуговые лампы, ртутные лампы среднего, высшего, 5 высокого и низкого давления, необязательно, допированные галогенидами металлов (металл-галогеновые лампы), лампы с парами металлов, стимулируемые микроволнами, эксимерные лампы, суперактиничные флуоресцентные трубки, лампы 10 дневного света, аргонные лампы накаливания, электронные ручные фонари, фотографические прожектора, электронные пучки и рентгеновские лучи. Расстояние между лампой и субстратом, подлежащим выдержке в соответствии с изобретением, может варьироваться в зависимости от предназначенного применения и типа и 15 мощности лампы, и может быть, например, от 2 см до 150 см. Лазерные источники света, например, эксимерные лазеры, такие как криптоновые F лазеры для экспонирования при 248 нм, также пригодны. Также могут быть использованы 20 лазеры в видимой области.

В противном случае, актиничное излучение обеспечивают светоизлучающими диодами (СИД) или органическими светоизлучающими диодами (ОСИД), например, 25 УФ светоизлучающими диодами (УФ-СИД). Указанные СИД-ы позволяют мгновенное включение и выключение источника излучения. Далее, УФ-СИД-ы обычно имеют узкое распределение длин волн и предоставляют возможность 30 настраивать пиковую длину волны и также обеспечивают эффективное преобразование электрической энергии в УФ излучение.

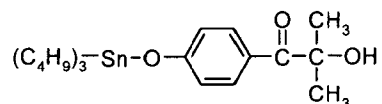
Как указано выше, в зависимости от используемого источника света, 35 предпочтительно во многих случаях использовать сенсibiliзатор, как описано выше, чей спектр поглощения совпадает настолько близко, насколько возможно, со спектром испускания источника излучения.

40 Примеры, которые следуют далее, поясняют изобретение более подробно, без ограничения объема изобретения только указанными примерами. Части и проценты, как в остальной части описания и в пунктах формулы изобретения, указаны по массе, 45 если не заявлено иначе. Где ссылаются в примерах на алкильные радикалы, имеющие

более трех атомов углерода, их указывают без упоминания о конкретных изомерах; изомеры с нормальной цепью предполагают в каждом случае.

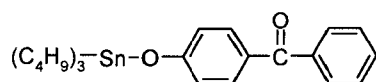
Примеры получения:

Пример 1 Получение 2-гидрокси-1-{4-[(трибутилстаннил)окси]фенил}-2-метил-пропан-1-она



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл растворяют 3,0 г (16,6 ммоль) 2-гидрокси-1-(4-гидроксифенил)-2-метил-пропан-1-она (полученного по способу, описанному в заявке ЕПВ ЕР 1072326, примеры А.1, А.2, А.3) в 15 г сухого ацетонитрила под аргоном. 5,9 г (18,3 ммоль) три-н-бутилметоксиолова медленно добавляют в течение 1 ч при комнатной температуре. Через 1 ч полное превращение подтверждают по ПМР-спектру. Реакционную смесь экстрагируют дважды 8 мл гептана и концентрируют фазу ацетонитрила. Получают 5,6 г желтого сырого продукта. Этот продукт растворяют в 20 мл гептана и осаждают 0,3 г коричневого масла. Прозрачный основной раствор концентрируют и осадок из него сушат в высоком вакууме. Получают 5,2 г названного продукта в виде прозрачного масла. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

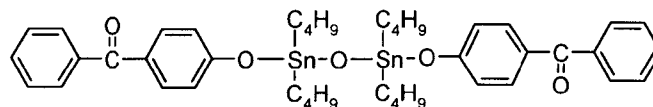
Пример 2 Получение 4-[(трибутилстаннил)окси]-бензофенона



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл суспендируют в 25 мл 1,2-дихлорэтана 1,5 г (7,6 ммоль) 4-гидрокси-бензофенона и нагревают с обратным холодильником в токе аргона. 2,7 г (8,4 ммоль) три-н-бутилметоксиолова добавляют к раствору в течение 0,5 ч. Превращение происходит полностью, согласно ПМР-спектру. Раствор концентрируют и сушат в высоком вакууме. Кристаллизуют 4,1 г масла апельсинового цвета. Сырой продукт растворяют при 90°C в 20 мл гептана. Раствор

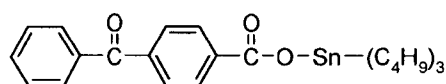
охлаждают, и при около 60°C начинают формироваться коричневые кристаллы. После фильтрации, дальнейшего охлаждения и замораживания формирование кристаллов продолжается. Кристаллы фильтруют, сушат и анализируют. Структура
 5 подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Получают 3,0 г названного продукта, плавящегося при 76-82°C.

10 **Пример 3** Получение оксибис[дибутил(4-бензоил-фенилокси)-олова]



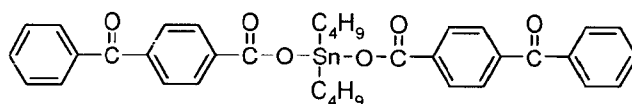
15 В перегонном аппарате с рубашкой ("Kugelrohr") 3 г (15,1 ммоль) 4-гидрокси-бензофенона и 1,9 г (7,6 ммоль) оксида дибутилолова медленно нагревают до 150°C в высоком вакууме (0,009 мбар). Смесь начинает плавиться, и при 200°C начинают
 20 дистилляцию и заканчивают через около 10 минут. После охлаждения бесцветный дистиллят идентифицируют как 4-гидрокси-бензофенон по ПМР спектру. Остаток (около 3,3 г) кристаллизуют несколько раз из горячего толуола. Получают 2,0 г названного продукта в виде белых кристаллов, плавящихся при 150-159°C. Структура
 25 далее подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

30 **Пример 4** Получение три-н-бутил-(4-бензоил-бензоилокси)-олова



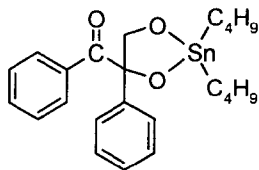
35 В сухой трехгорлой колбе на 50 мл суспендируют в атмосфере аргона 2,0 г (8,8 ммоль) 4-бензоилбензойной кислоты в 30 мл 1,2-дихлорэтана и нагревают с обратным холодильником. 2,8 г (8,8 ммоль) оксида дибутилолова медленно добавляют в течение 0,5 ч. Превращение происходит полностью, согласно ПМР-
 40 спектру. Слегка мутный горячий раствор фильтруют, охлаждают и концентрируют. Получают 3,6 г сырого продукта в виде желтоватого масла. 2,4 г его нагревают в перегонном аппарате с рубашкой (0,03 мбар) и дистиллируют при 190°C. Получают 1,9 г названного продукта в виде бесцветного масла. Структура подтверждена
 45 спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

Пример 5 Получение бис[(4-бензоил-бензоил)окси]дибутилстаннана



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл нагревают в токе аргона 3,0 г (13,3 ммоль) 4-бензоилбензойной кислоты и 2,8 г (6,65 ммоль) дибутилдифенилолова. Смесь расплавляется при около 130°C, и ее перемешивают. Нагревание продолжают до 150°C, и спектр ПМР подтверждает полное превращение. При 120°C добавляют 10 мл сухого толуола, мутный раствор фильтруют при 90°C. При комнатной температуре фильтрат снова становится мутным, и его после этого снова фильтруют. Согласно спектру ПМР остаток представляет собой 4-бензоилбензойную кислоту. Фильтрат концентрируют и получают 4,4 г слегка желтого масла, которое кристаллизуется. Этот продукт перекристаллизируют из 30 мл горячего циклогексана и второй раз из 30 мл горячего гептана. Получают 2,5 г белых кристаллов названного продукта, плавящегося при 109-115°C. Структура далее подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР.

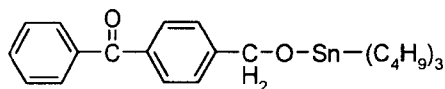
Пример 6 Получение 2,2-дибутил-4-бензоил-4-фенил-1,3,2-диоксастаннолана



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 2,1 г (8,3 ммоль) оксида дибутилолова, 2,0 г (8,3 ммоль) 2,3-дигидрокси-1,2-дифенилпропан-1-она [полученного по Х. Дж. Хагеман (H. J. Hageman), *Macromolekulare Chemie, Rapid Communication* (1981), 2 (8), 517-521] и 20 мл толуола нагревают с обратным холодильником в токе аргона. Малое количество воды отгоняют от прозрачного раствора. Согласно ПМР-спектру превращение завершается через 2 ч. Раствор концентрируют и сырой продукт (4,0 г) перекристаллизируют из 15 мл циклогексана. Белые кристаллы (2,3 г) перекристаллизируют из 10 мл гептана и 3 мл циклогексана. Получают 1,6 г названного

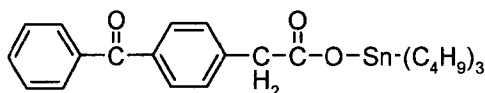
продукта в виде белого порошка, плавящегося при 140-145°C. Структура далее подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

Пример 7 Получение 4-[(трибутилстаннил)оксиметил]-бензофенона



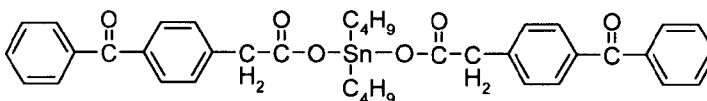
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 2,5 г (7,8 ммоль) три-н-бутилметоксиолова добавляют к 1,5 г (7,1 ммоль) 4-(гидроксиметил)-бензофенона в 15 мл 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре в течение 0,5 ч под аргоном. ПМР-спектр подтверждает полное превращение. Раствор концентрируют, и сырой продукт, 3,6 г желтого масла, дистиллируют в перегонном аппарате с рубашкой в вакууме (0,016 мбар) при 160-170°C. Полученное бесцветное масло (2,8 г) дистиллируют второй раз в перегонном аппарате с рубашкой (0,020 мбар). 2,0 г названного продукта получают в виде бесцветного масла (область кипения 294-308°C). Структура далее подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

Пример 8 Получение три-н-бутил{[4-(бензоил)фенилацетил]окси}-станнана



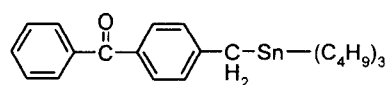
Названный продукт получают по способу, который описан в примере 7, путем взаимодействия (4-бензоил-фенил)-уксусной кислоты с метоксидом три-н-бутилолова. Дистилляцию в перегонном аппарате "с рубашкой" проводили дважды в вакууме (0,030 мбар) при 190°C, получая 3,2 г слегка желтого масла (область кипения, по данным ДСК, составляет 331-350°C), которое кристаллизуется и плавится при 50-53°C. Структура далее подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

Пример 9 Получение бис-н-бутил-бис{[4-(бензоил)фенилацетил]окси}-станнана



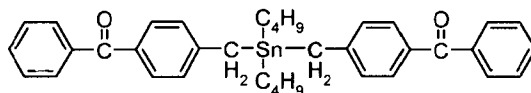
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл нагревают 3,0 г (12,5 ммоль) (4-бензоил-фенил)-уксусной кислоты и 2,4 г (6,25 ммоль) дибутилдифенилолова с обратным холодильником под током аргона. Смесь плавится при температуре около 125°C. Через 1 ч слегка желтый раствор охлаждают и растворяют в 3 мл теплого гептана и 30 мл циклогексана. Осажденный продукт отфильтровывают при комнатной температуре и снова растворяют в 20 мл теплого гептана, 5 мл толуола и 30 мл циклогексана. Этот продукт кристаллизуется, и отфильтровывают 2,3 г белых кристаллов, плавящихся при 90-96°C (ДСК). Структура далее подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Из фильтрата получают еще 0,7 г продукта.

Пример 10 Получение [(4-бензоил)фенилметил]-трибутил-станнана



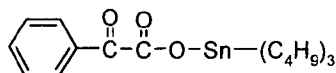
2,4 г (7,3 ммоль) хлорида трибутилолова в 2 мл тетрагидрофурана (ТГФ) помещают в сухую трехгорлую колбу на 50 мл под азотом. Добавляют 0,48 г (7,3 ммоль) порошка цинка и каплю насыщенного раствора хлористого аммония. 2,0 г (7,3 ммоль) (4-бромметил)бензофенона в 10 мл ТГФ добавляют в течение 0,5 ч. После еще 0,5 ч реакция завершается, и реакционную смесь разбавляют 20 мл толуола и промывают три раза насыщенным раствором хлористого натрия. Органическую фазу сушат над MgSO₄, фильтруют и концентрируют. 3,3 г желтого масла получают в качестве сырого продукта. Дробная перегонка 2,1 г сырого продукта в перегонном аппарате с рубашкой (0,010 мбар; 140-160°C) дает 1,0 г названного бесцветного продукта. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Остающийся сырой продукт также обрабатывают в перегонном аппарате с рубашкой (0,035 мбар / 140-180°C), получая 0,55 г названного продукта. Структура вновь подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Область кипения продукта определена методом ДСК и составляет 352-410°C. Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (186 МГц) в CDCl₃: δ = -5,7 млн. долей с тетрабутил-станнаном в качестве стандарта (δ = -11,7 млн. долей).

Пример 11 Получение бис[(4-бензоил)фенилметил]-дибутилстаннана



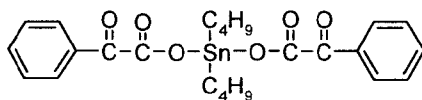
2,2 г (7,3 ммоль) дихлорида дибутилолова в 2 мл ТГФ, 0,98 г (15,0 ммоль) порошка цинка, капля насыщенного раствора хлористого аммония и 4,0 г (14,6 ммоль) (4-бромметил)бензофенона реагируют по способу, который описан в примере 10. 3,9 г сырого продукта получают в виде желтого масла. Дробная перегонка в перегонном аппарате с рубашкой (0,17 мбар / 100-140°C) удаляет побочные продукты (4-метилбензофенон и (4-бромметил)бензофенон). В соответствии с ПМР-спектром остаток, 3,4 г желтого масла, представляет собой бис[(4-бензоил)фенилметил]-дибутилстаннан. Остаток разбавляют толуолом и фильтруют над отбеливающей землей, получая 2,4 г слегка желтого масла. Структура продукта подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Спектр ЯМР ^{119}Sn (186 МГц) в CDCl_3 : $\delta = -8,8$ млн. долей, с тетрабутил-станнаном в качестве стандарта ($\delta = -11,7$ млн. долей).

Пример 12 Получение фенилглиоксилокси-трибутил-станнана



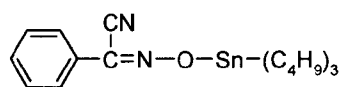
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 6,64 г (20,7 ммоль) три-н-бутилметоксиолова добавляют к 3,0 г (20,0 ммоль) фенилглиоксиловой кислоты в 20 мл 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре под аргоном в течение 0,5 ч. Реакционную смесь выливают в 100 мл пентана, полученный осадок отфильтровывают. Фильтрат концентрируют, получая 8,7 г желтого масла. 5,4 г указанного масла дистиллируют в перегонном аппарате с рубашкой (0,02 мбар / 120-140°C). Получают 2,6 г названного продукта в виде бесцветного масла, которое кристаллизуется. Кристаллы плавятся при 47-53°C (ДСК). Структура продукта подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

Пример 13 Получение бис(фенилглиоксилокси)дибутилстаннана



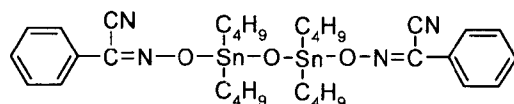
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл растворяют 4,9 г (33,0 ммоль) фенилглиоксиловой кислоты под азотом в растворе 1,45 г (36,3 ммоль) NaOH в 6 мл воды при 0°C. 5,0 г (16,5 ммоль) дихлорида дибутилола в 15 мл ТГФ добавляют по каплям в течение 0,5 ч при 0°C. Эмульсию медленно нагревают до комнатной температуры, затем нагревают до 40°C и перемешивают 30 мин. Сформированное масло отделяют и водную фазу экстрагируют несколько раз хлористым метиленом. Фазы масла и хлористого метилена объединяют, сушат над MgSO₄, отфильтровывают и концентрируют. Полученное масло растворяют при нагревании в 20 мл пентана и 10 мл толуола и охлаждают. Кристаллы отфильтровывают при 0°C, растворяют в 20 мл ацетонитрила и экстрагируют 10 мл гептана. Раствор ацетонитрила концентрируют, получая 2,6 г названного продукта в виде желтого масла, которое перекристаллизуют из 10 мл пентана и 4 мл орто-ксилола. Белые кристаллы плавятся при 82-84°C. Структура продукта далее подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР.

Пример 14 Получение [(трибутилстаннил)оксиимино]бензоацетонитрила



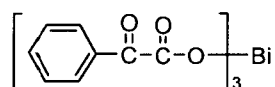
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл добавляют 3,0 г (9,34 ммоль) три-н-бутилметоксиолова шприцом к 1,36 г (9,34 ммоль) (гидроксиимино)бензоацетонитрила под аргоном. Смесь медленно растворяется. Реакционный аппарат откачивают и медленно нагревают до 40°C, и сохраняют при этой температуре в течение 1 часа. 2,7 г из полученных 3,4 г желтого масла дробно перегоняют в перегонном аппарате с рубашкой (0,02 мбар / 130-220°C). Получают 2,0 г названного продукта в виде бесцветного масла. Структура продукта подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР.

Пример 15 Получение оксидибис[дибутил(фенил-циано-метиленамино-окси)олова]

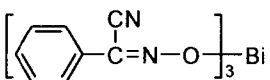


В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 5,1 г (17,1 ммоль) ди-н-бутилдиметоксиолова добавляют к 5,0 г (34,2 ммоль) (гидроксиимино)бензолацетонитрила в 5 мл толуола под аргоном. Полученный раствор нагревают с обратным холодильником (около 110°C). Через 2 ч раствор разбавляют 10 мл толуола и доводят до кристаллизации при 0°C. Из концентрированного фильтрата получают 6,9 г коричневатых кристаллов, которые перекристаллизируют из 30 мл орто-ксилола. Еще продукт получают из остающегося фильтрата. Оксибис[дибутил(фенил-циано-метиленамино)-олово] кристаллизуется в виде тонких желтых кристаллов, плавящихся при 62-69°C (ДСК). Получают 2,5 г указанных кристаллов. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР.

Пример 16: Получение фенилоксоацетата висмута (III)

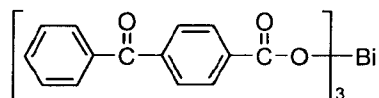


В сухой трехгорлой колбе 1,5 г (3,4 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 5 мл толуола, добавляют к 1,53 г (10,22 ммоль) фенилглиоксиловой кислоты под аргоном и полученный раствор нагревают до 70°C в течение 0,5 часов. К этой смеси добавляют 10 мл ТГФ и раствор нагревают до 80°C в течение 1 часа. Смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют, получая 1,2 г продукта, который перекристаллизируют из толуола. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР. ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 8,05 (m, 3×2 Н аром.); 7,68 (m, 3×1 Н аром.); 7,49 (m, 3×2 Н аром.). ¹³C ЯМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 194 (C(O)); 170 (C(O)); 133 (CH аром.); 130 (CH аром.); 129 (CH аром.).

Пример 17: Получение 

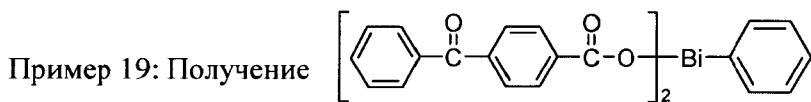
В сухой трехгорлой колбе 1,5 г (3,4 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 5 мл диоксана, добавляют к 1,49 г (10,22 ммоль) (гидроксиимино)бензолацетонитрила под аргоном и полученный раствор нагревают до 100°C в течение 24 часов. Эту смесь охлаждают до комнатной температуры и концентрируют, получая 1,5 г продукта. Структура подтверждена ПМР. ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 7,79 (m, 3×2 H аром.); 7,47 (m, 3×3 H аром.).

Пример 18: Получение бензоилбензоата висмута (III)



В сухой трехгорлой колбе 1,5 г (3,4 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 5 мл диоксана, добавляют к раствору 2,31 г (10,2 ммоль) бензоилбензойной кислоты в 3 мл диоксана под аргоном и полученный раствор нагревают до 110°C в течение 1,5 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры и концентрируют, получая 1,5 г продукта. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР.

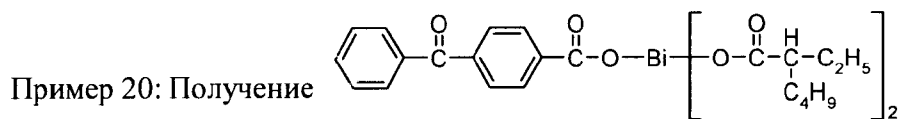
ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 8,02 (m, 3×2 H аром.); 7,56 (m, 3×4 H аром.); 7,46 (m, 3×1 H аром.); 7,30 (m, 3×2 H аром.).



В сухой трехгорлой колбе 1,5 г (3,4 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 10 мл толуола, добавляют к раствору 1,54 г (6,8 ммоль) бензоилбензойной кислоты в 10 мл толуол под аргоном и полученный раствор нагревают до 100°C в течение 3,5 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают, получая 2,1 г продукта. Структура подтверждена спектром ПМР.

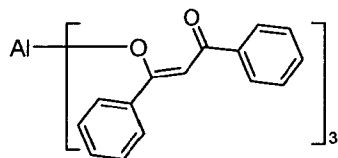
ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 8,83 (m, 2 H аром., Ph); 8,07 (m, 2×2 H аром., Ph-COO); 7,87 (m, 2 H аром., Ph); 7,81-7,63 (m, 2×5 H аром. Ph-C(O)-Ph-COO); 7,57 (m, 2×2 H

аром. Ph–C(O)); 7,35 (m, 1 H аром. Ph). ^{13}C ЯМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 194 (C(O)); 170 (C(O)); 133 (CH аром.); 130 (CH аром.); 129 (CH аром.).



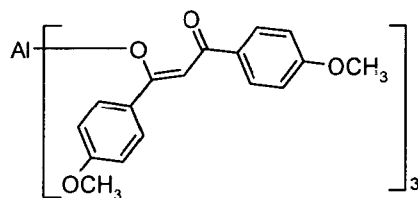
В сухой трехгорлой колбе 0,92 г (6,38 ммоль) 2-этилгексановой кислоты и 0,77 г (3,40 ммоль) бензоилбензойной кислоты растворяют в 2 мл диоксана под аргоном. Добавляют раствор 1,5 г (3,40 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 5 мл диоксана. Смесь нагревают до 110°C в течение 4 часов. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, концентрируют и остаток сушат под высоким вакуумом при 70°C, получая 2,1 г прозрачной смолы. Структура подтверждена спектром ПМР.

Пример 21 Получение трис(1,3-дифенил-1,3-пропандионат-кО, кО')-алюминия



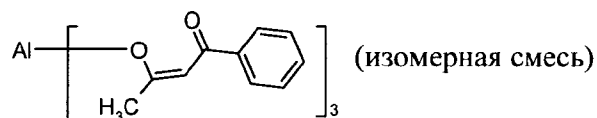
В трехгорлой колбе на 100 мл растворяют 3,36 г (0,015 моля) дибензоилметана в 50 г толуола под слабым током аргона. Затем добавляют к этому раствору 0,7 г (0,005 моля) хлорида алюминия. После добавления желтую суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 20 часов. Суспензию фильтруют, получая 2,3 г (66%) трис(1,3-дифенил-1,3-пропандионат-кО,кО')-алюминия в виде желтого твердого вещества с точкой плавления 103-147°C.

Пример 22 Получение трис(1,3-ди[4-метоксифенил]-1,3-пропандионат-кО, кО')-алюминия из трихлорида алюминия



Соединение этого примера получают по методике, описанной для соединения из примера 21, но используя 1,3 бис(4-метоксифенил)-1,3-пропандиона в качестве исходного материала. Трис(1,3-ди[4-метоксифенил]-1,3-пропандионат-кО,кО')-алюминий получают в виде желтого твердого вещества с точкой плавления 266-274°C.

Пример 23 Получение трис(1-фенил-1,3-бутандионат-кО,кО')-алюминия из трихлорида алюминия

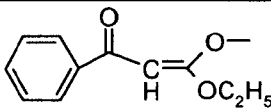
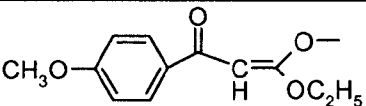
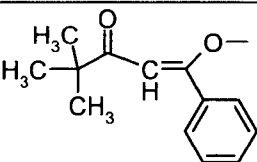


В трехгорлой колбе на 50 мл со слабым током аргона растворяют 1,46 г (0,009 моля) 1-фенил-1,3-бутандиона в 20 г толуола. К этому раствору добавляют 0,4 г (0,003 моля) хлорида алюминия. После добавления желтую суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 20 часов. Суспензию фильтруют, и фильтрат концентрируют в вакууме. Слегка желтоватое сырое твердое вещество становится белым при перемешивании с гептаном. Эту суспензию фильтруют, получая 0,8 г (52%) трис(1-фенил-1,3-бутандионат-кО,кО')-алюминия в виде белого твердого вещества с точкой плавления 224-229°C.

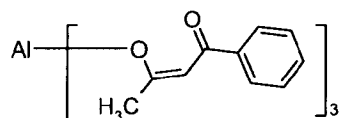
Примеры 24-26:

Соединения следующих примеров 24-26 получают по способу, описанному для примера 23, за исключением того, что исходные материалы, приведенные в таблице 1, используют вместо 1-фенил-1,3-бутандиона.

Таблица 1 $\text{Al} \left[\text{R}_1 \right]_3$ (изомерные смеси)

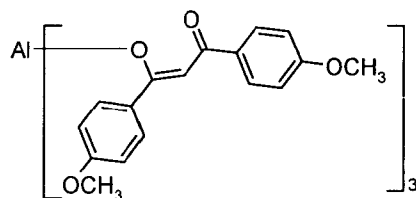
Пр.	Исходный материал	R_1	выход	объект	т. пл. [°C]
24	этилбензоилацетат		27%	белое тв. в-во	161-170
25	этил-4-метокси-бензоилацетат		26%	желтое тв. в-во	121-129
26	4,4-диметил-1-фенилпентан-1,3-дион		34%	белое тв. в-во	209-222

Пример 27 Получение трис(1-фенил-1,3-бутандионат-кО,кО')-алюминия из трис(изопропоксида) алюминия



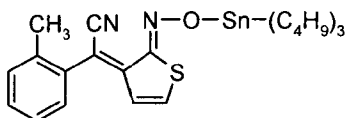
В сухой трехгорлой колбе на 100 мл растворяют 2,47 г (0,0152 моля) 1-фенил-1,3-бутандиона в 80 г толуола. К этому раствору добавляют 1,02 г (0,005 моля) изопропоксида алюминия. После добавления желтую суспензию нагревают с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную смесь затем охлаждают до комнатной температуры и суспензию фильтруют. Этот фильтрат концентрируют в вакууме, получая слегка желтоватое сырое твердое вещество, которое становится белым при перемешивании в гептане. Суспензию фильтруют, получая 1,1 г (43%) трис(1-фенил-1,3-бутандионат-кО,кО')-алюминия в виде белого твердого вещества с точкой плавления 223-228°C.

Пример 28 Получение трис(1,3-ди[4-метоксифенил]-1,3-пропандионат-кО,кО')-алюминия из трис(изопропоксида) алюминия



4,32 г (0,0152 моля) 1,3 бис(4-метоксифенил)-1,3-пропандиона и 150 г толуола помещают в сухую трехгорлую колбу на 250 мл. К этой суспензии добавляют 1,02 г (0,005 моля) изопропоксида алюминия. После добавления желтую суспензию нагревают с обратным холодильником в течение 24 часов. Реакционную смесь затем охлаждают до комнатной температуры и суспензию фильтруют, получая 2,0 г (46%) трис(1,3-ди[4-метоксифенил]-1,3-пропандионат-кО,кО')-алюминия в виде белого твердого вещества с точкой плавления 273-281°C.

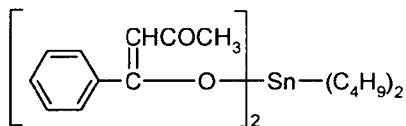
Пример 29 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 2,6 г (8,25 ммоль) три-н-бутилметоксиолова добавляют шприцем к 2,0 г (8,25 ммоль) [5-[(E)-гидроксиимино]-5Н-тиофен-(2E)-илиден]-о-толилацетонитрила под аргоном. Реакционный аппарат откачивают, медленно нагревают до 30°C и сохраняют в этой температуре в течение 1 часа. Реакционную смесь растворяют в пентане и экстрагируют ацетонитрилом. Пентан концентрируют. Получают 2,0 г названного продукта в виде масла апельсинового цвета. Структура продукта подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР.

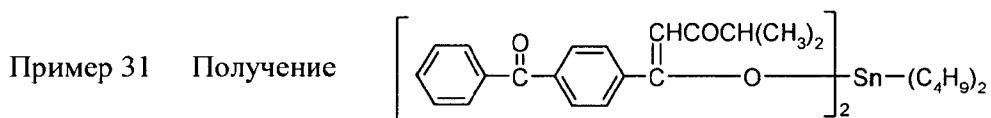
ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 7,30-7,20 (m, 4 Н аром.); 6,86 (d, 1Н, S-CH=CH); 6,02 (d, 1Н, S-CH=CH); 2,35 (s, 3Н, CH₃-аром); 1,70 (m, 3×2 Н, CH₂); 1,37 (m, 12 Н, CH₂-CH₂); 0,90 (t, 9 Н, CH₃)

Пример 30 Получение

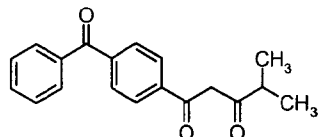


В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 1,82 г (6,16 ммоль) ди-н-бутилдиметоксиолова добавляют к 2 г (12,33 ммоль) 1-бензоилацетона в 20 мл 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре в течение 0,5 ч под аргоном. Концентрирование раствора дает сырой продукт (3,6 г) в виде желтого масла. Этот продукт растворяют в пентане и экстрагируют ацетонитрилом. Раствор в пентане концентрируют, получая продукт (2,0 г) в виде прозрачного желтого масла. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Т. кип. > 221°C (разложение; ДСК)

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,93-7,90 (d, 2 H аром.); 7,49-7,41 (m, 2×3 H аром.); 6,01 (s, 2 H); 2,17 (s, 2×3 H CH_3).



31.1 Получение лиганда 1-(4-бензоил-фенил)-4-метилпентан-1,3-диона



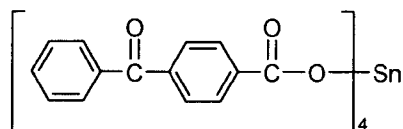
10 г (39 ммоль) сложного этилового эфира бензоилбензойной кислоты добавляют к суспензии 3,94 г (35 ммоль) трет-бутоксид калия в 60 мл ТГФ при 0°C под аргоном. 2,82 г (33 ммоль) 3-метил-2-бутанона добавляют в течение 1 ч при подъеме температуры до 25°C. Через 2 ч при 40°C реакционную смесь выливают в 500 мл ледяной воды, содержащей 10 мл конц. HCl . Экстракция толуолом и испарение дают сырой продукт (8,5 г), который очищают кристаллизацией в гептане, что дает 3,7 г белого твердого вещества. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Т. пл.: 76,5-78°C.

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,99-7,97 (d, 2 H аром.); 7,87-7,84 (d, 2 H аром.); 7,82-7,79 (d, 2 H аром.); 7,62-7,59 (t, 1 H аром.); 7,52-7,48 (t, 2 H аром.); 6,25 (s, 1 H); 2,69-2,64 (m, 1 H); 1,25-1,23 (d, 2×3 H CH_3)

31.2 Получение названного соединения

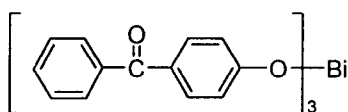
В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 0,75 г (2,55 ммоль) ди-н-бутилдиметоксиолова добавляют под аргоном к 1,5 г (5,09 ммоль) соединения, полученного в примере 31,1, в 20 мл 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре более чем в течение 0,5 ч. Этот раствор концентрируют, получая сырой продукт (1,8 г) в виде масла апельсинового цвета. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Т. пл. $> 287^\circ\text{C}$ (ДСК) ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 8,03-8,0 (d, 2×2 Н аром.); 7,9-7,8 (m, 2×4 Н аром.); 7,65-7,60 (t, 2 Н аром.); 7,53-7,48 (t, 2×2 Н аром.); 6,0 (s, 2 Н); 2,61-2,57 (m, 2 Н); 1,25 (d, 2×3 Н CH_3)

Пример 32 Получение тетра-(4-бензоил-бензилокси)олова



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 1,27 г (5,6 ммоль) 4-бензоилбензойной кислоты добавляют к 0,5 г (1,41 ммоль) тетраизопропоксида олова в 5 мл диоксана при комнатной температуре под аргоном. Реакционную смесь нагревают при 50°C в течение 2 ч. Раствор концентрируют, получая 1,4 г оранжевого твердого вещества. Кристаллизации в толуоле дает 0,6 г серого твердого вещества, чья структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Т. пл. $191-197^\circ\text{C}$ (ДСК) ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 8,27-8,25 (d, 4×2 Н аром.); 7,9-7,8 (m, 4×4 Н аром.); 7,67-7,64 (t, 4 Н аром.); 7,55-7,48 (t, 4×2 Н аром.);

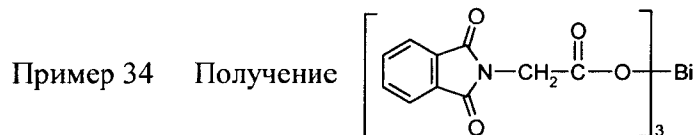
Пример 33 Получение трис-(4-бензоил-бензилокси)висмута



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 1,81 г (10,1 ммоль) метилата натрия добавляют к 2,0 г (10,1 ммоль) 4-гидроксибензофенона в 15 мл ТГФ при 0°C под аргоном. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин. Суспензию 1,06 г (3,36 ммоль) трихлорида висмута в ТГФ добавляют более 30 мин, и смесь перемешивают в

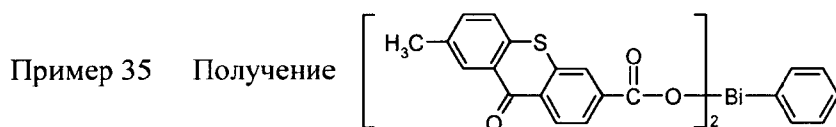
течение 1 ч при 0°C. Реакционную смесь фильтруют и концентрируют, получая 1,8 г желтого твердого вещества, чья структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Т. пл. 390-522°C (ДСК, разл.).

ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 7,7-7,58 (m, 3×5 Н аром.); 7,5-7,48 (d, 3×2 Н аром.); 7,76-7,73 (d, 3×2 Н аром.)



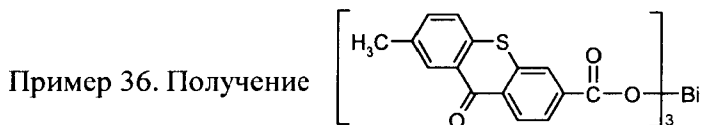
В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 2,0 г (4,5 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 15 мл диоксана, добавляют к раствору 2,8 г (13,6 ммоль) N-фталойлглицина в 3 мл диоксана под аргоном, и полученный раствор нагревают до 80°C в течение 3,5 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и концентрируют, получая 3,2 г продукта. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Т. пл.: 324:329°C.

ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 7,88-7,86 (m, 3×4 Н аром.); 4,18 (s, 3×2 Н CH₂).



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 3,0 г (6,8 ммоль) трифенилвисмута, растворенного в 15 мл толуола, добавляют к раствору 3,5 г (12,9 ммоль) 7-метил-9-оксо-9Н-тиоксантен-3-карбоновой кислоты в 15 мл толуола при 60 С под аргоном и полученный раствор нагревают до 100°C в течение 2 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры, продукт осаждают и отфильтровывают, получая желтое твердое вещество (4,8 г). Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Т. пл.: 263-294°C

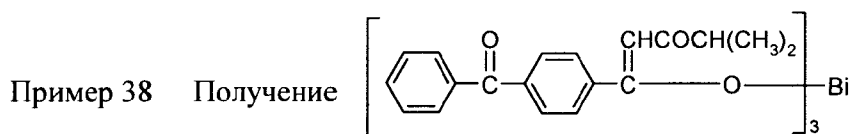
ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 8,86-8,84 (d, 2 Н фенил); 7,94-7,88 (t, 2 Н фенил); 7,41-7,3 (m, 1 Н фенил); 8,53-8,46 (d, 2 Н аром.); 8,36 (s, 2 Н аром.) 8,22 (s, 2Н аром.); 8,02-7,99 (d, 2Н аром.); 7,74-7,71 (d, 2Н аром.); 7,63-7,59 (d, 2Н аром.) 2,45 (s, 2 $\times$ 3Н CH₃)



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 0,25 г (1,57 ммоль) 2-этилкапроновой кислоты добавляют к суспензии 1,3 г (1,57 ммоль) соединения из примера 37, растворенного в 10 мл диоксана, при 100°C под аргоном и перемешивают в течение 1,5 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры и названное соединение (1,0 г) выделяют фильтрацией в виде желтого твердого вещества, чья структура подтверждена методами ПМР и ¹³C-ЯМР. Т. пл.: > 350°C (разложение, ДСК).



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 1,81 г (10,1 ммоль) 30%-ного раствора метанолята натрия добавляют к раствору 1,63 г (10,1 ммоль) бензоилацетона в 15 мл ТГФ под аргоном при 0°C. После перемешивания в течение 0,5 ч при 0°C добавляют суспензию 1,06 г (3,36 ммоль) хлористого висмута в 20 мл ТГФ и перемешивание продолжают в течение 2 ч при 0°C. Смесь фильтруют и концентрируют, получая 2,0 г продукта. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР. Т. пл.: 175-194°C.

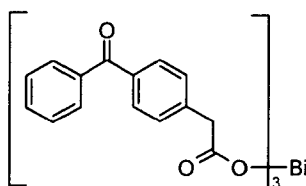


В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 0,61 г (3,39 ммоль) 30%-ного раствора метанолята натрия добавляют к раствору 1,0 г (3,39 ммоль) соединения из примера 31.1 в 5 мл ТГФ под аргоном при 0°C. После перемешивания в течение 0,5 ч при 0°C добавляют

суспензию 0,36 г (1,13 ммоль) хлористого висмута в 10 мл ТГФ. Смесь перемешивают в течение 1 ч при 0°C, медленно нагревают до 25 С и отфильтровывают. Прозрачный фильтрат концентрируют, получая 1,1 г желтого масла. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³С-ЯМР. Т. пл.: 254-345°C (разложение, ДСК)

ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 7,99-7,96 (d, 4×2 Н аром.); 7,86-7,79 (m, 4×4 Н аром.); 7,61-7,59 (t, 4 Н аром.); 7,52-7,49 (t, 4×2 Н аром.); 6,24 (s, 4 Н, CH); 2,60 (m, 4 Н, CH); 1,24-1,17 (d, 4×2×3 Н, CH₃).

Пример 39 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 1,04 г (2,36 ммоль) трифенилвисмута в 8 мл диоксана добавляют через фильтр к 1,7 г (7,07 ммоль) 4-бензоилфенилуксусной кислоты и смесь перемешивают в течение 2 ч при 100°C. После остывания до комнатной температуры смесь фильтруют и испаряют, получая 1,6 г белой пены, чья структура подтверждена ПМР и ¹³С-ЯМР. Т. пл. = 264-323°C (ДСК).

ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 7,66-7,60 (t, 3×4 Н аром.); 7,54-7,49 (t, 3×1 Н аром.); 7,40-7,35 (t, 3×2 Н аром.); 7,27-7,24 (t, 3×2 Н аром.); 3,52 (s, 3×2 Н, CH₂).

В следующих примерах получают соединения с Me = Zr (примеры 40-46, 50.2, 52.2 и 53), используется следующая общая методика:

Общая методика А: Реакция тетрабутоксид циркония (IV)

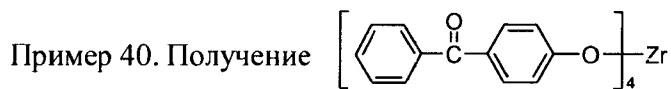
1) со спиртами

или 2) с кислотами

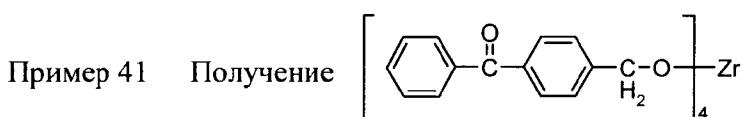
или 3) с 1,3-дикарбонильными соединениями.

В сухой трехгорлой колбе растворяют тетрабутоксид циркония (Zr(OBu)₄) в 5 мл диоксана под аргоном. 10 мл диоксанового раствора 1) или 2) или 3) добавляют в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивают при условиях реакции,

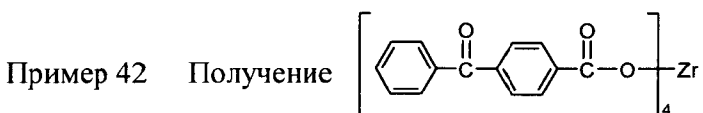
отмеченных в этом примере. Продукт выделяют испарением диоксана; когда необходимо, дальнейшая очистка указана для каждого соединения. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.



Получение по общей методике А с использованием 2,0 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 3,30 г 4-гидроксibenзофенона. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при 25°C и испаряют при 50°C , получая 3,8 г продукта в виде оранжевого твердого вещества. Т. пл.: $337\text{--}367^\circ\text{C}$ (разложение, ДСК).

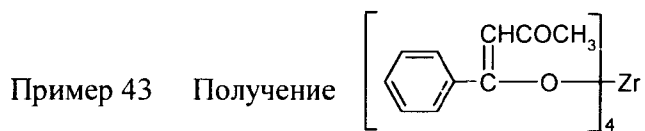


Получение по общей методике А с использованием 1,55 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 2,74 г 4-(гидроксиметил)бензофенона; реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при 40°C и испаряют при 50°C , получая 2,9 г продукта в виде желтой смолы. Т. пл.: $> 151^\circ\text{C}$ (разложение, ДСК).



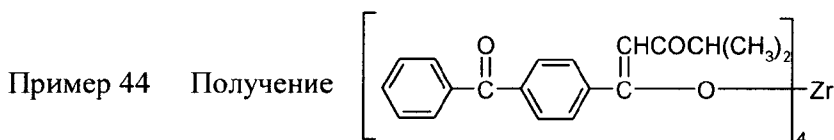
Получение по общей методике А с использованием 1,59 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 3,0 г бензоилбензойной кислоты; реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при 25°C и испаряют при 60°C , получая 2,7 г белого твердого вещества. Т. пл.: $189\text{--}204^\circ\text{C}$ (ДСК).

ПМР (ДМСО) δ [млн. доли]: 8,18-8,12 (d, 4×2 Н аром.); 7,84-7,82 (d, 4×2 Н аром.); 7,76-7,75 (d, 4×2 Н аром.); 7,74-7,69 (m, 4 Н аром.); 7,61-7,56 (m, 4×2 Н аром.);



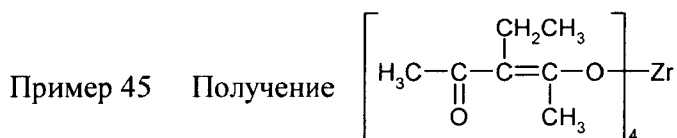
Получение по общей методике А с использованием 1,48 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 2,0 г бензоилцетона; реакцию смесь перемешивают в течение 0,5 ч при 45°C и испаряют при 60°C. Остаток перекристаллизуют из толуола, получая 1,44 г белого твердого вещества. Т. пл.: 214-223°C.

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,88-7,86 (d, 4×2 Н аром.); 7,41-7,36 (t, 4 Н аром.); 7,30-7,25 (t, 4×2 Н аром.); 6,19 (s, 4 Н, CH); 2,10 (s, 4×3 Н, CH_3);



Получение по общей методике А с использованием 1,45 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 1,12 г соединения из примера 31.1; реакцию смесь перемешивают в течение 1 ч при 25°C и 0,5 ч при 60°C, затем испаряют при 60°C, получая 1,3 г желтого твердого вещества. Т. пл.: 217-221°C.

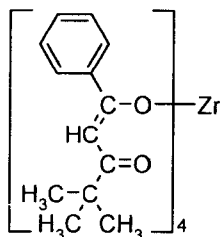
ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 8,01-7,98 (d, 4×2 Н аром.); 7,79-7,73 (m, 4×4 Н аром.); 7,61-7,55 (t, 4 Н аром.); 7,49-7,44 (t, 4×2 Н аром.); 6,24 (s, 4 Н, CH); 2,62-2,53 (m, 4 Н, CH); 1,14-1,11 (d, 4×2×3 Н, CH_3);



Получение по общей методике А с использованием 1,60 г $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и 1,74 г 3-этил-2,4-пентадиона; реакцию смесь перемешивают в течение 1 ч при 25°C и 2 ч при 40°C, затем испаряют при 45°C. Остаток перекристаллизуют из толуола, получая 0,7 г белого твердого вещества. Т. пл.: 191-197°C.

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 2,27 (q, 4×2 H, CH_2); 2,17 и 2,09 (2 s, 2 изомера, вместе 4×2×3 H, CH_3); 1,05 (m, 4×3 H, CH_3).

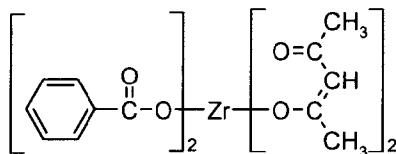
Пример 46 Получение



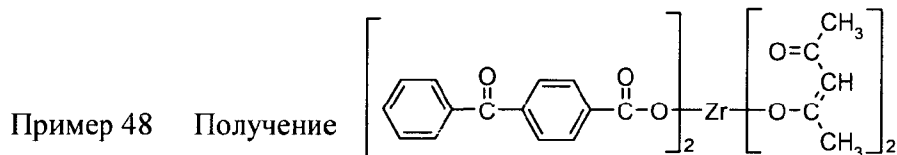
Получение по общей методике А с использованием 3,52 г (7,34 ммоль) $\text{Zr}(\text{O}i\text{Bu})_4$ и 6,1 г (29,37 ммоль) 2,2-диметил-5-фенил-3,5-пентадиона; реакционную смесь перемешивают в течение 0,5 ч при 45°C и испаряют под вакуумом при 45°C. Остаток растворяют в 15 мл циклогексана и нагревают в течение 0,5 ч при 45°C. Испарение под вакуумом дает 5,8 г липкого прозрачного твердого вещества, чья структура подтверждена ПМР и ^{13}C -ЯМР.

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,90 (d, 4×2 H аром.); 7,40-7,24 (m, 4×3 H аром.); 6,29 (m, 4 H, CH); 1,25 и 1,13 (2 s, 2 изомера, вместе 4×3×3 H, CH_3);

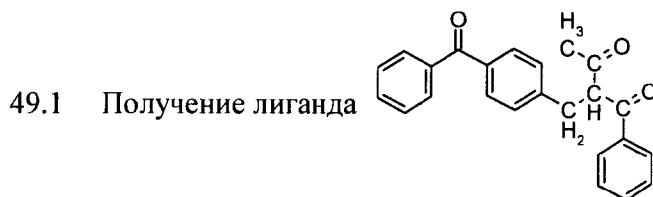
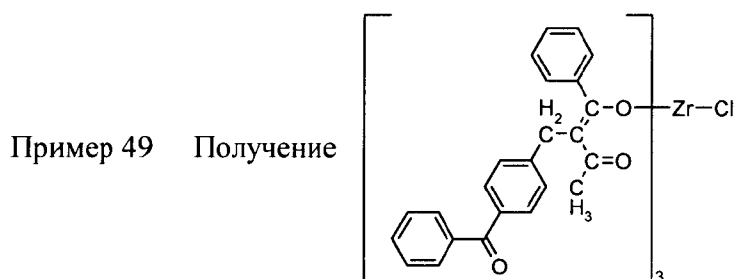
Пример 47 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 0,75 г (6,15 ммоль) бензойной кислоты в 5 мл диоксана добавляют в течение 1 ч к раствору 1,5 г (3,1 ммоль) тетраацетилацетоната циркония (IV) в 20 мл диоксана при комнатной температуре. Смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, испаряют при 60°C. Остаток перекристаллизовывают из толуола, получая продукт, состоящий из смеси 73% названного продукта, 14% тетрабензоата циркония, 3% тетраацетилацетоната циркония (IV), 10% ацетилацетона (подтвержденное ПМР). Т. пл. = 177-181°C (ДСК).



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 2,31 г (10,25 ммоль) бензоилбензойной кислоты добавляют к раствору 2,5 г (5,12 ммоль) тетраацетилацетоната циркония (IV) в 35 мл дихлорэтана при комнатной температуре. Смесь нагревают в течение 3 ч до 70°C. Через 3,5 ч добавляют 2 мл диоксана, смесь фильтруют и испаряют при 60°C. Выделяют продукт в виде смеси из 69% названного продукта, 14% тетрабензоилбензоата циркония, 3% тетраацетилацетоната циркония (IV), 13% ацетилацетона (подтвержденное ПМР). Т. пл. = 75-135°C (ДСК, разложение).



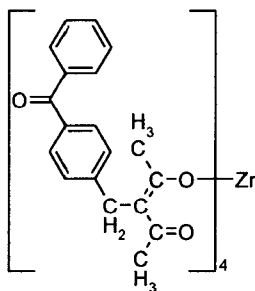
10,04 г (72,7 ммоль) безводного углекислого калия добавляют к раствору 17,7 г (109 ммоль) бензоилацетона в 100 мл МЭК. Добавляют 58 мг бромистого тетрабутиламмония (кат.). После перемешивания в течение 2 ч при 100°C смесь охлаждают до 60°C и добавляют раствор 10 г (36,3 ммоль) бензоилбензилбромида в 10 мл МЭК. Реакционную смесь перемешивают в течение 0,5 ч при 100°C, затем охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и испаряют. Дистиллируют сырой продукт, получая 5,2 г желтого масла. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР. Т. пл.: > 270°C (разложение, ДСК).

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,93 (d, 2 Н аром.); 7,73 (m, 4 Н аром.); 7,59 (m, 1 Н аром.); 7,48 (m, 5 Н аром.); 7,32 (d, 2 Н аром.); 4,83 (t, 1 Н, CH); 3,40 (m, 2 Н, CH_2); 2,16 (s, 3 Н, CH_3). МС с химической ионизацией (изобутан): 357 (MH⁺)

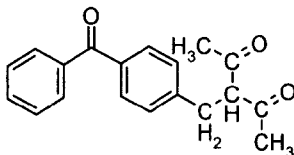
49.2 Получение названного соединения

В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 0,76 г (4,2 ммоль) 30%-ного раствор метанолята натрия добавляют к раствору 1,5 г (4,2 ммоль) 3-(4-бензоил-бензил)-1-фенил-2,4-пентадиона в 15 мл ТГФ под аргоном при 0°C. После перемешивания в течение 0,5 ч при 0°C добавляют раствор 0,245 г (1,05 ммоль) тетрахлорида циркония в 5 мл ТГФ и перемешивание продолжают в течение 2 ч при комнатной температуре и 3 ч при 50°C. Смесь фильтруют и концентрируют, получая 1,65 г масла апельсинового цвета. Обработка толуолом и циклогексаном дает названный продукт в виде желтого твердого вещества. Структура подтверждена спектрами ПМР и МС. Масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении (отр.) 1191 (M⁺1Н).

Пример 50 Получение



50.1 Получение лиганда



1,5 г (10,9 ммоль) безводного углекислого калия добавляют к раствору 2,31 г (21,8 ммоль) ацетилацетона в 20 мл 2-бутанона. Добавляют 13 мг тетрабутиламмонийбромид (кат.). После перемешивания в течение 2 ч при 100°C смесь охлаждают до 35°C и добавляют раствор 2 г (36,3 ммоль) 4-бензоилбензилбромид в 10 мл 2-бутанона. Реакционную смесь перемешивают 5 ч при 40°C, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и испаряют. 2,1

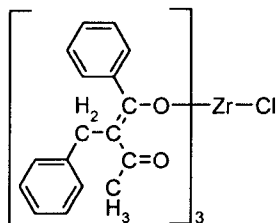
г сырого продукта очищают методом хроматографии (толуол / этилацетат 9/1), получая 1,6 г белого твердого вещества. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР. Т. пл.: 84-94°C.

ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,76 (m, 4 Н аром.); 7,59 (m, 1 Н аром.); 7,47 (m, 2 Н аром.); 7,28 (m, 2 Н аром.); 4,05 (t, 1 Н, СН дикето); 3,75 (s, 2 Н, CH_2 енол); 3,23 (d, 2 Н, CH_2 дикето); 2,18 (s, 3 Н, CH_3 дикето); 2,1 (s, 3 Н, CH_3 енол)

50.2 Получение названного соединения

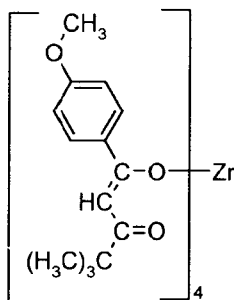
В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 0,51 (1,1 ммоль) $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ добавляют к 1,21 г (4,10 ммоль) 4-бензоилбензил-2,4-пентадиона в 3 мл диоксана. Смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при 50°C. Испарение дает 1,1 г названного продукта в виде оранжевого твердого вещества, которое перекристаллизовывают в толуоле, получая 0,39 г белого твердого вещества. Структура подтверждена ПМР. Т. пл. = 159-169°C (ДСК).

Пример 51 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 0,71 г (3,96 ммоль) 30%-ного раствора метанолята натрия добавляют к раствору 1 г (3,96 ммоль) 3-бензил-1-фенил-2,4-пентадиона в 15 мл ТГФ под аргоном при 0°C. После перемешивания в течение 0,5 ч при 0°C добавляют раствор 0,23 г (0,99 ммоль) тетраоксида циркония в 10 мл ТГФ и перемешивание продолжают в течение 2,5 ч при комнатной температуре. Добавляют 80 мг метанолята натрия, и смесь перемешивают в течение 0,5 ч. Смесь фильтруют и концентрируют, получая 1 г масла апельсинового цвета. Обработка толуолом и пентаном дает 0,5 г названного продукта в виде желтого твердого вещества. Структура подтверждена ПМР и масс-спектрометрией с химической ионизацией при атмосферном давлении (отр.): 879,1 (M-1H).

Пример 52 Получение



52.1 Получение лиганда

11,24 г (96,78 ммоль) метилпивалата добавляют к раствору 14,48 г (129 ммоль) трет-бутоксид калия в 60 мл ДМФА при 40°C под аргоном. 9,69 г (64,5 ммоль) 4-метоксиацетофенона, растворенного в 10 мл ДМФА, добавляют в течение 1 ч при 40–50°C. После 20 ч при 40°C реакционную смесь выливают в 200 мл ледяной воды, содержащей 30 мл 10%-ной H₂SO₄. Продукт фильтруют и очищают кристаллизацией в гептане, дающей 6,6 г белого твердого вещества. Структура подтверждена спектрами ПМР и ¹³C-ЯМР. Т. пл. 55–60°.

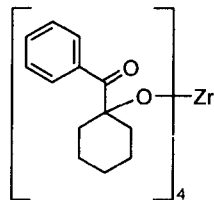
ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 7,87 (d, 2 H аром.); 6,94 (d, 2 H аром.); 6,23 (s, 2 H, CH₂); 3,86 (s, 3 H, OCH₃); 1,24 (s, 3×3 H, 3 CH₃). ГХ-МС: 357 (МН +)

52.2 Получение названного соединения

В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 1,28 г (2,66 ммоль) Zr(OBu)₄ в 1 мл диоксана добавляют к раствору 2,5 г (10,67 ммоль) 5-(4-метоксифенил)-2,2-диметил-3,5-пентадиона в 15 мл диоксана. После перемешивания в течение 2,5 ч при комнатной температуре смесь концентрируют под вакуумом. Остаток обрабатывают толуолом и пентаном и фильтруют. Фильтрат концентрируют, получая 1,9 г названного соединения. Структура подтверждена ПМР и ¹³C-ЯМР и МС.

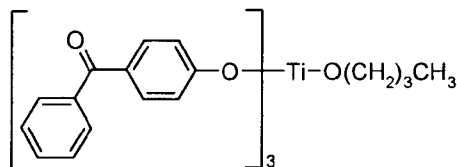
ПМР (CDCl₃) δ [млн. доли]: 7,88 (d, 4×2 H аром.); 6,79 (d, 4×2 H аром.); 6,21 (s, 4 H, CH) 1,16 и 1,13 (2 s, 2 изомера, вместе 4×3×3 H, CH₃)

Пример 53 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 3,41 г (16,68 ммоль) (1-гидрокси-циклогексил)-фенил-метанона (IRGACURE®184) в 15 мл дихлорметана добавляют к раствору $Zr(OBu)_4$ в 15 мл дихлорметана при комнатной температуре и смесь перемешивают в течение 4 ч. После концентрирования под вакуумом остаток обрабатывают гептаном, получая 3,5 г белого твердого вещества, т. пл. 318-326°C (ДСК).

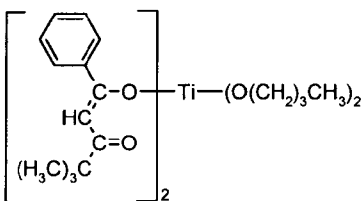
Пример 54 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 2 г (10,09 ммоль) 4-гидроксибензофенона добавляют к 1,14 г (3,36 ммоль) тетрабутилата титана (IV). Смесь нагревают до 80°C под вакуумом в течение 1 ч. Добавляют толуол (4 мл) и смесь концентрируют под вакуумом при 45°C, получая названный продукт в виде красной пены. Структура подтверждена ПМР. Т. пл. = 111-125°C.

ПМР ($CDCl_3$) δ [млн. доли]: 7,75 (m, 3×4 Н аром.); 7,6 (m, 3 Н аром.); 7,46 (m, 3×2 Н аром.); 6,75 (d, 3×2 Н аром.); 3,72 (m, 2 Н, CH_2); 1,60 (m, 2 Н, CH_2); 1,40 (m, 2 Н, CH_2); 0,90 (m, 3 Н, CH_3).

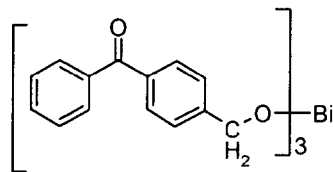
Пример 55 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 1,5 г (7,34 ммоль) 2,2-диметил-5-фенил-3,5-пентадиона добавляют к 1,25 г (3,67 ммоль) тетрабутилата титана (IV). Смесь

нагревают до 40°C под вакуумом в течение 2 ч. Охлаждение до комнатной температуры дает 1,6 г масла апельсинового цвета. Структура подтверждена ПМР и ^{13}C -ЯМР и МС. Т. пл. = 294-304°C (ДСК)

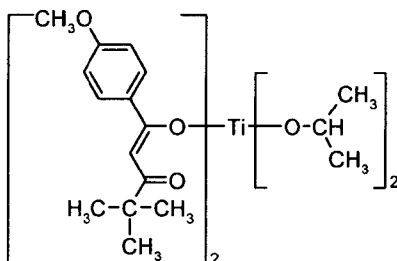
Пример 56 Получение



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 2,54 г (14,1 ммоль) 30%-ного раствор метанолята натрия добавляют к раствору 3,0 г (14,1 ммоль) 4-(гидроксиметил)-бензофенона в 15 мл ТГФ под аргоном при 0°C. После перемешивания в течение 0,5 ч при 0°C добавляют суспензию 1,48 г (4,71 ммоль) хлористого висмута в 20 мл ТГФ и перемешивание продолжают в течение 2 ч при 0°C и 1 ч при 25°C. Смесь фильтруют и концентрируют, получая 2,0 г продукта. Структура подтверждена спектрами ПМР и ^{13}C -ЯМР.

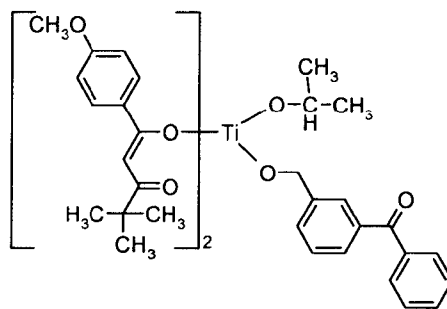
ПМР (CDCl_3) δ [млн. доли]: 7,80 (m, 3 $\times$ 4 Н аром.); 7,59 (m, 3 Н аром.); 7,49 (m, 3 $\times$ 4 Н аром.); 4,79 (s, 3 $\times$ 2 Н, CH_2).

Пример 57 Получение



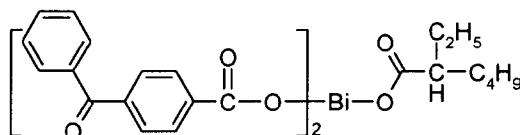
В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 2,0 (8,53 ммоль) соединения из примера 52.1, растворенного в 10 мл ТГФ, добавляют к 1,21 г (4,26 ммоль) тетраизопропилата титана (IV). Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при 25°C и испаряют, получая 2,7 г оранжевого твердого вещества. Структура подтверждена ПМР и ^{13}C -ЯМР и масс-спектрометрией с химической ионизацией при атмосферном давлении: 573,19 (M-OCH(CH₃)₂). Т. пл. = 252-303°C (ДСК).

Пример 58: Получение



В сухой трехгорлой колбе на 25 мл 0,27 г (1,26 ммоль) 4-(гидроксиметил)-бензофенона добавляют к 0,8 г (1,26 ммоль) соединения из примера 57. Реакционную смесь перемешивают в течение 0,5 ч при 25°C и испаряют, получая 1,0 г оранжевого твердого вещества. Структура подтверждена ПМР, т. пл. = 253-295°C (разложение, ДСК).

Пример 59: Получение



В сухой трехгорлой колбе на 50 мл 0,72 г (4,49 ммоль) 2 этилгексановой кислоты добавляют к раствору 4,0 г (4,49 ммоль) продукта из примера 19, растворенного в 50 мл толуола, при 100°C. Смесь перемешивают в течение 1 ч при 110°C. После охлаждения до комнатной температуры формируется твердое вещества, и его выделяют фильтрацией. Т. пл.: 374-403°C (ДСК).

Примеры применения:

Полимеризуемые композиции обычно содержат от 0,04% до 15% масс. металлоорганических соединений, относительно твердых веществ.

/А/- Отверждение двухблочной полиуретановой системы на основе полиакрилатполиола и алифатического полиизоцианата:

Полиуретан представляет собой продукт реакции двух основных компонентов: полиола (компонент А) и полиизоцианата (компонент Б). Металлорганический фотолатентный катализатор добавляют ко всей композиции из А и Б, чтобы ускорять реакцию А с Б. Если желательно, добавляют обычный сенсibilизатор в систему, чтобы облегчать активацию фотохимических катализаторов. В следующих примерах компонент А включает все ингредиенты, отличные от полиизоцианата. Фотолатентный катализатор и сенсibilизатор тщательно смешивают в компоненте А перед добавлением компонента Б.

Компонент А

73,1 части полиола (Desmophen® VP LS 2350; Bayer AG)
 0,9 части присадки для течения (Byk 355; Byk-Chemie)
 0,7 части пеногасителя (Byk 141; Byk-Chemie)
 0,7 части присадки для течения (Byk 333; Byk-Chemie)
 24,6 части ксилол / метоксипропилацетат / бутилацетат (1/1/1)

Компонент Б

Алифатический полиизоцианат [(тример ГМДИ) Desmodur® N3390 BA; Bayer AG]
 Основные композиции для испытаний состоят из:

7,52 части компонента А
 2,00 части компонента Б

Пример А1

Образцы для испытания получают добавлением 0,5% масс. металлорганического катализатора и 0,5% масс. сенсibilизатора (бензофенон; DAROCUR® BP, Ciba Inc.) к основной композиции для исследования.

Эти смеси наносят щелевой машиной для нанесения покрытий 76 мкм на две стеклянные пластины длиной 30 см. Одну пластину облучают, используя УФ процессор от IST Metz (2 ртутных лампы, эксплуатируемые при 80 В/см) на скорости

ленты 5 м/мин, тогда как вторую не облучают. Реакционную способность смесей определяют, измеряя "свободное время липкости". Поэтому образцы устанавливают на регистрирующий прибор высушивания от ByK Gardner, где игла перемещается с постоянной скоростью на покрытом субстрате 24 ч. Регистрацию проводят в темноте при комнатной температуре. "Свободное время липкости" является периодом времени, необходимым для того, чтобы образец отверждался так, чтобы никакой липкости не оставалось на поверхности при соприкосновении иглы регистрирующего прибора. Чем меньше величина "свободного времени липкости", тем быстрее протекает реакция полиола с изоцианатом.

Чем выше разность между величиной "свободного времени липкости" облученного образца и не облученного образца (с величиной свободного времени липкости облученного образца, которая является более низкой, чем таковая не облученного), тем более "фотолатентным" является катализатор.

Жизнеспособность композиции проверяли визуально при комнатной температуре. Другими словами, она соответствует времени, когда композиция образует гель в колбе.

Чем выше величина жизнеспособности, тем более стабильной является смесь в колбе.

Катализаторы, которые используют в испытании, а также результаты испытаний собраны в следующей таблице 1.

Таблица 1:

Катализатор	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах в темноте	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах 2×80 В при 5 м/мин.	Визуальная жизнеспособность (ч)
Без катализатора и сенсibilизатора	20,0	—	> 8,0
Лаурат дибутилолова	1,0	1,0	0,33

(ДБОЛ)* ¹			
из примера 13	5,0	5,5	0,33
из примера 14	13,2	7,0	6,0
из примера 15	3,0	1,0	0,33
из примера 1	11,5	3,5	> 8,0
из примера 4	21,0	3,0	> 8,0
из примера 5	1,75	1,75	0,33
из примера 2	16,0	3,0	> 8,0
из примера 3	1,25	0,5	0,33
из примера 6	6,0	4,0	0,33

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

Пример A2

Образцы получают добавлением 0,01% масс. металлоорганического катализатора и 0,01% масс. сенсibilизатора (бензофенон, DAROCUR® BP; Ciba Inc.).

Смеси наносят щелевой машиной для нанесения покрытий 76 мкм на две стеклянные пластины длиной 30 см. Одну пластину облучают, используя УФ процессор от IST Metz (2 ртутных лампы, эксплуатируемые при 80 В/см) на скорости ленты 5 м/мин., тогда как второй образец не облучают.

Реакционную способность смесей определяют, измеряя "свободное время липкости". Поэтому образцы устанавливают на регистрирующий прибор высушивания от ВуК Gardner, где игла перемещается с постоянной скоростью на покрытом субстрате 24 ч. Регистрацию проводят в темноте при комнатной температуре. "Свободное время липкости" является периодом времени, необходимым для того, чтобы образец отверждался так, чтобы никакой липкости не оставалось на поверхности при соприкосновении иглы регистрирующего прибора. Чем меньше величина "свободного времени липкости", тем быстрее протекает реакция полиола с изоцианатом.

Чем выше разность между величиной "свободного времени липкости" облученного образца и не облученного образца (с величиной свободного времени липкости

облученного образца, которая является более низкой, чем таковая не облученного), тем более "фотолатентным" является катализатор.

Катализаторы, которые используют в испытании, а также результаты испытаний собраны в следующей таблице 2.

Таблица 2

Катализатор	Свободное время липкости (стадия ¾) в часах в темноте	Свободное время липкости (стадия ¾) в часах 2×80 В при 5 м/мин.
лаурат дибутилолова (ДБОЛ)* ¹	7,0	7,0
из примера 15	5,0	3,5
из примера 1	11,0	12,0
из примера 4	16,5	12,0
из примера 2	15,5	14,0

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

Пример А3

Следующие образцы получают для испытания:

Образец	Каталитическая композиция
А3-1	без катализатора
А3-2	0,01% лаурата дибутилолова (ДБОЛ)
	[(C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)–(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; поставляемый Merck]
А3-3	0,014% соединения из примера 4
	0,1% бензофенона (DAROCUR® BP; Ciba Inc.)
А3-4	0,5% соединения из примера 4
	0,1% бензофенона (DAROCUR® BP; Ciba Inc.)

Эти смеси наносят на линзы BaF₂ калиброванным на 12 мкм стержневым устройством для нанесения покрытий с проволоочной обмоткой. Образцы 3 и 4

выдерживают под УФ процессором от IST Metz (2 ртутных лампы, эксплуатируемые при 80 В/см) на скорости ленты 5 м/мин., тогда как образцы 1 и 2 не облучают. В
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995

Таблица 3

Время (мин.)	содержание NCO			
	Образец А3-1	Образец А3-2	Образец А3-3	Образец А3-4
До облучения	100	100	100	100
После облучен.	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

Пример А4

Следующие образцы получают для испытания:

Образец	Каталитическая композиция
А4-1	0,5% лаурата дибутилолова (ДБОЛ) [(C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)–(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; поставляемый Merck]
А4-2	0,01% ДБОЛ
А4-3	0,5% соединения из примера 4
А4-4	0,5% соединения из примера 4 0,1% бензофенона (DAROCUR® BP; Ciba Inc.)

Смеси сохраняют в темноте при комнатной температуре. Жизнеспособность каждой композиции контролируют измерением вязкости при 23°C через 0, 10, 75 и 330 мин. реометром MCR 100 (CP 50-1/Q1). Вязкость возрастает со временем.

Чем медленнее возрастание вязкости, тем дольше жизнеспособность композиции и, следовательно, больше рабочее окно. Результаты даны в таблице 4.

Таблица 4

Время (мин.)	Вязкость (мПа·с) @ 23°C			
	Образец A4-1	Образец A4-2	Образец A4-3	Образец A4-4
0	155	127	115	130
10	653,2	129	116	135
75	твердый	209	150	157
330	твердый	1100	374	390

Полимеризуемые композиции обычно содержат между 0,04% и 15% масс. металлоорганических соединений, относительно твердых веществ.

В следующих применениях, то есть примерах, включая с A5 до B1, образцы получали добавлением металлоорганического катализатора в концентрации, которая дает возможность сравнения между различными металлоорганическими катализаторами при той же концентрации металла.

Пример A5:

Образцы получают добавлением металлоорганического катализатора в количестве 0,1% (на твердые вещества) металла и 0,5% масс. (на твердые вещества) сенсibilизатора (бензофенон, DAROCUR® BP; Ciba Inc.).

Смеси наносят щелевой машиной для нанесения покрытий 76 мкм на две стеклянные пластины длиной 30 см. Одну пластину облучают, используя УФ процессор от IST Metz (2 ртутных лампы, эксплуатируемые при 100 В/см) при скорости ленты 5 м/мин., тогда как второй образец не облучают. Реакционную способность смесей определяют, измеряя "свободное время липкости". Поэтому образцы устанавливают

на регистрирующий прибор высушивания от ByK Gardner, где игла перемещается с постоянной скоростью на покрытом субстрате 24 ч. Регистрацию проводят в темноте при комнатной температуре. "Свободное время липкости" является периодом времени, необходимым для того, чтобы образец отверждался так, чтобы никакой липкости не оставалось на поверхности при соприкосновении иглы регистрирующего прибора. Чем ниже величина "свободного времени липкости", тем быстрее протекает реакция полиола с изоцианатом. Чем выше разность между величиной "свободного времени липкости" облученного образца и не облученного образца (с величиной свободного времени липкости облученного образца, которая является более низкой, чем таковая не облученного), тем более "фотолатентным" является катализатор.

Катализаторы, которые используют в испытании, а также результаты испытаний собраны в следующей таблице 5.

Таблица 5

Катализатор	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах в темноте	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах 2×100 В при 5 м/мин.
из примера 2	10,5	3
из примера 4	8	4,5
из примера 59	1,5	0,5
из примера 19	3,5	1,5
из примера 17	4,5	2
из примера 33	3,5	2,5
из примера 34	3,5	1,75
из примера 38	5,5	2,75
из примера 37	6,5	3,5
из примера 39	2	1
из примера 44	0,75	0,5
из примера 46	0,5	0
из примера 42	8	6

из примера 45	5,5	3,25
из примера 41	16	8,25
из примера 55	4	1,75
из примера 54	5,75	4,3
из примера 26	6,25	5
из примера 25	11	7,25
из примера 24	8,75	7

Пример А6

Следующие образцы получают для испытания:

Образец	Каталитическая композиция
А6-1	0,04% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 59 (0,01% Bi) 0,5% масс. (на твердые в-ва) бензофенона (DAROCUR® BP; [119-61-9]; Ciba Inc.)
А6-2	0,04% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 59 (0,01% Bi) 0,5% масс. (на твердые в-ва) [4-(4-метилфенилтио)фенил]фенилметанона (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
А6-3	0,04% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 59 (0,01% Bi) 0,5% масс. (на твердые в-ва) изопропилтиоксанта (ITX; DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)
А6-4	0,07% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 31 (0,01% Sn) 0,5% масс. (на твердые в-ва) бензофенона (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc.)
А6-5	0,07% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 31 (0,01% Sn) 0,5% масс. (на твердые в-ва) [4-(4-метилфенилтио)фенил]фенилметанона (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
А6-6	0,07% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 31 (0,01% Sn) 0,5% масс. (на твердые в-ва) (ITX; DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)

Смеси наносят щелевой машиной для нанесения покрытий 76 мкм на две стеклянные пластины длиной 30 см. Одну пластину выдерживают под лампой UVASPOT 400/T от Dr. Hönle GmbH (допированная галлием лампа), тогда как второй образец не облучают. Реакционную способность смесей определяют, измеряя "свободное время липкости". Поэтому образцы устанавливают на регистрирующий прибор высушивания от ВуК Gardner, где игла перемещается с постоянной скоростью на покрытом субстрате 24 ч. Регистрацию проводят в темноте при комнатной температуре. "Свободное время липкости" является периодом времени, необходимым для того, чтобы образец отверждался так, чтобы никакой липкости не оставалось на поверхности при соприкосновении иглы регистрирующего прибора. Чем меньше величина "свободного времени липкости", тем быстрее протекает реакция полиола с изоцианатом.

Чем выше разность между величиной "свободного времени липкости" облученного образца и не облученного образца (с величиной свободного времени липкости облученного образца, которая является более низкой, чем таковая не облученного), тем более "фотолатентным" является катализатор.

Результаты даны в таблице 6

Таблица 6

Образец	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах в темноте	Свободное время липкости (стадия $\frac{3}{4}$) в часах, 6 мин. под лампой UVASPOT
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

/Б/ - Отверждение одноблочной полиуретановой системы:

Полиуретан представляет собой продукт реакции двух основных компонентов: полиола (компонент А) и полиизоцианата (компонент Б). В случае одноблочного полиуретана, полиизоцианат представляет собой блокированный полиизоцианат. Высокая температура может снимать блокирующую группу и таким образом позволять происходить сшивке. Фотолатентный металлоорганический катализатор добавляют к композиции, чтобы ускорять реакцию А и Б. Если необходимо, в систему добавляют обычный сенсibilизатор, чтобы облегчать активацию фотокатализаторов.

В следующем примере катализатор и сенсibilизатор смешивают в компонент А.

Компонент А

- 1 часть полиола (Desmophen® 1100, то есть разветвленный сложный полиэфирполиол; Bayer M.S.)
- 1 часть бутилацетата
- 0,1 часть силиконовой добавки для снижения высокого поверхностного натяжения (Byk 306; Byk-Chemie)

Компонент Б

Блокированный изоцианат (Desmodur® BL 4265 SN, блокированный алифатический полиизоцианат на основе ИПДИ; Bayer Material Science)

Основные испытываемые композиции состоят из:

8,4 частей компонента А

7,56 частей компонента Б

Пример Б1

Следующие образцы получают для испытания:

Образец	Каталитическая композиция
Б1-1	Без катализатора
Б1-2	0,2% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 4 (0,05% Sn на

Б1-3 твердое в-во) + 0,5% масс. (на твердые в-ва) бензофенона (DAROCUR® BP; [119-61-9]; Ciba Inc.)

0,4% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 4 (0,1% Sn на твердое в-во) + 0,5% масс. (на твердые в-ва) бензофенона (DAROCUR® BP; [119-61-9]; Ciba Inc.)

Эти смеси наносят калиброванным на 120 мкм стержневым устройством для нанесения покрытий с проволоочной обмоткой на два спиральных алюминиевых покрытия. Одну панель облучают с использованием УФ процессора от IST Metz (2 ртутных лампы, эксплуатируемые при 100 В/см) при скорости ленты 5 м/мин. и нагревают при 130°C 20 мин., тогда как вторую только нагревают при 130°C 20 мин. Твердость по маятниковому прибору (Koenig; DIN 53157) отвержденного покрытия измеряют через 30 мин после отверждения. Чем выше величина твердости по маятниковому прибору, тем более твердым является отвержденная поверхность и тем более эффективной полимеризация. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Условия отверждения	Твердость по маятниковому прибору (сек.)		
	Образец Б1-1	Образец Б1-2	Образец Б1-3
20 мин., 130°C	липкий/не измеряемый	липкий/не измеряемый	липкий/не измеряемый
УФ + 20 мин., 130°C	липкий/не измеряемый	24	28

/В/ - Отверждение двухблочной полиуретановой системы

Полиуретан представляет собой продукт реакции двух основных компонентов: полиола (компонент А) и полиизоцианата (компонент Б). Фотолатентный металлоорганический катализатор добавляют к композиции из А и Б (чтобы ускорять реакцию А и Б). Если желательно, в систему добавляют обычный сенсibilизатор, чтобы облегчать активацию фотокатализаторов.

В следующих примерах компонент А включает ингредиенты, отличные от полиолов. Фотолатентный катализатор и сенсibilизатор смешивают в компонент А.

Компонент А

8,18 частей полиэфирполиола (Setal® 1606 BA-80; Nuplex Resins)

0,182 частей присадка для улучшения текучести (Byk 306; Byk-Chemie), 10% в
бутилацетате

5,1 часть бутилацетата

Компонент Б

Алифатический полиизоцианат [(тример ГМДИ) Tolonate® HDT LV 2D103; Rodia]

Основные испытываемые композиции состоят из:

13,46 частей компонента А

3,84 частей компонента Б

Пример В1

Следующие образцы получают для испытания:

Образец	Каталитическая композиция
В1-1	Без катализатора
В1-2	0,44% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 4 (0,1% Sn) 0,5% масс. (на твердые в-ва) [4-(4-метилфенилтио)фенил]фенилметанона (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
В1-3	0,4% масс. (на твердые в-ва) соединения из примера 59 (0,1% Bi) 0,5% масс. (на твердые в-ва) [4-(4-метилфенилтио)фенил]фенилметанона (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)

Эти смеси наносят на две линзы BaF₂ калиброванным на 12 мкм стержневым устройством для нанесения покрытий с проволоочной обмоткой. Только одну линзу выдерживают под лампой UVASPOT 400/T от Dr. Hönle GmbH (допированная

галлием лампа), а другую выдерживают 1 мин. под точечной УФ лампой и сушат 30 мин. при 60°C. В обоих случаях исчезновение сигнала NCO отслеживают с помощью ИК спектрометра Nicolet 380 от Thermo в сочетании с программным обеспечением OMNIC®. ИК измерения проводят перед отверждением и после него. Чем ниже содержание NCO, тем лучше полимеризация. Важно получать сухую пленку в конце процесса отверждения. Это контролируют «методом сухого прикосновения» (получается сухая пленка, если липкость на поверхности не ощущается при прикосновении пальцем). Для каждого определения композиции наносят на спиральные алюминиевые покрытия калиброванным на 120 мкм стержневым устройством для нанесения покрытий с проволоочной обмоткой.

Результаты представлены в таблицах 13 и 14.

Таблица 13

	B1-1	B1-2	B1-3
	точечная УФ лампа 6 мин	точечная УФ лампа 6 мин	точечная УФ лампа 6 мин
	Непрореагировавшие NCO (%)		
До отверждения	100	100	100
После облучения	72	21	50
	Вид пленки (сухое прикосновение)		
До отверждения	Жидкая	Жидкая	Жидкая
После облучения	Жидкая	Высушенная	Липкая

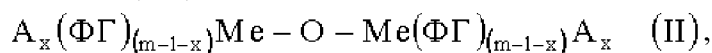
Таблица 14

	B1-1	B1-2	B1-3
	точечная УФ лампа 1 мин + 30 мин. при 60°C	точечная УФ лампа 1 мин + 30 мин. при 60°C	точечная УФ лампа 1 мин + 30 мин. при 60°C
	Непрореагировавшие NCO (%)		
До отверждения	100	100	100

После облучения + 30 мин. при 60°C	97	86	62
	Вид пленки (сухое прикосновение)		
До отверждения	Жидкая	Жидкая	Жидкая
После облучения + 30 мин. при 60°C	Жидкая	Высушенная	Высушенная

Формула изобретения

1. Применение латентного каталитического соединения для реакций полиприсоединения или поликонденсации, которые катализируются реагентами типа кислоты Льюиса, причем латентное каталитическое соединение содержит фотоактивную группу (ФГ), связанную с металлом, и реакции полиприсоединения или поликонденсации инициируют тем, что катализатор освобождается при выдержке на электромагнитном излучении в интервале длин волн 200-800 нм, отличающееся тем, что латентное каталитическое соединение имеет формулу I или II, $Me(ФГ)_{(m-x)}A_x$ (I)



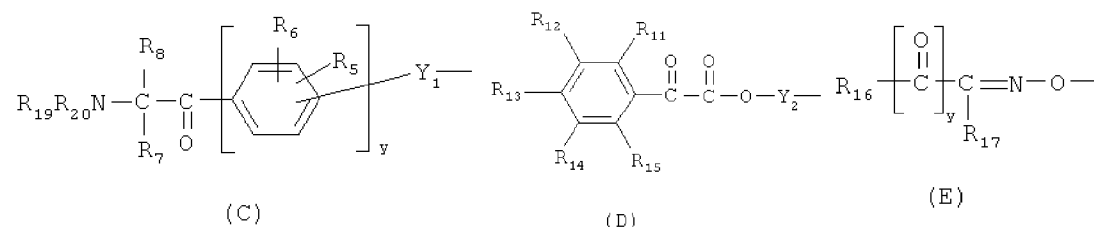
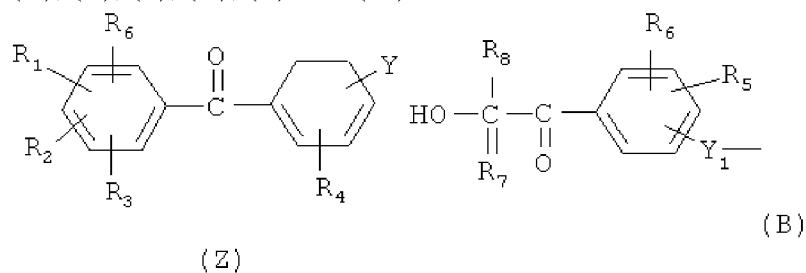
где Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

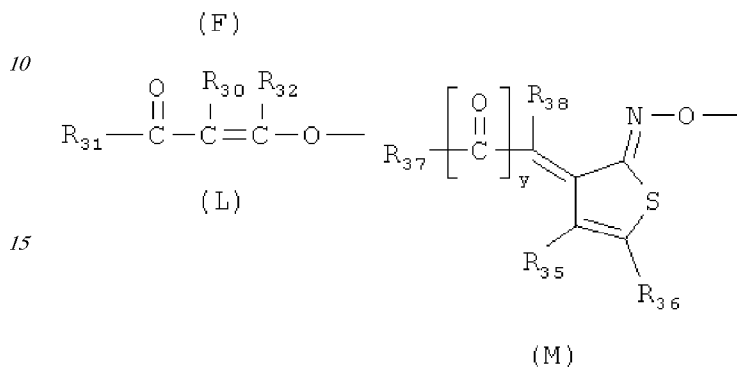
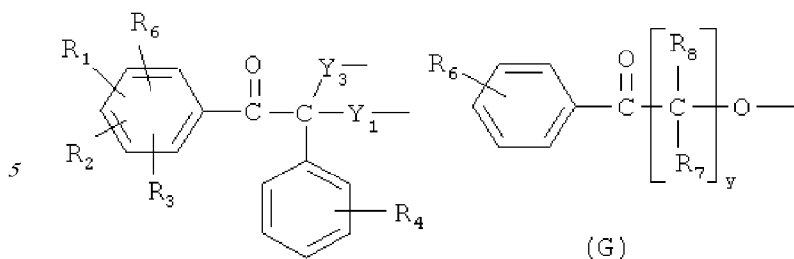
m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до (m-1);

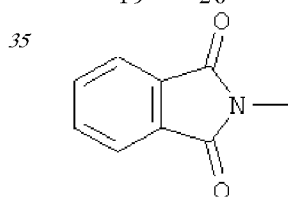
A представляет собой алкил C₁-C₂₀, галоген, аралкил C₇-C₃₀, алкоксигруппу C₁-C₂₀, алканоилоксигруппу C₂-C₂₀, арил C₆-C₁₈ или арил C₆-C₁₈, который замещен одним или несколькими алкилами C₁-C₂₀, и при условии, что в случае, если x больше 1, A идентичны или различны; и

ФГ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M)





- 20 где у составляет 0 или 1;
 R_1 представляет собой водород или алкил C_1-C_6 ,
 R_3 и R_4 представляют собой водород или R_3 и R_4 вместе представляют собой S;
 $R_2, R_5, R_6, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ и R_{15} представляет собой водород;
 Y_1 и Y_3 независимо друг от друга представляет собой прямую связь, O, (CO)O,
 25 алкилен C_1-C_{20} , алкилен $C_1-C_{20}-O-$ или алкилен $C_1-C_{20}-(CO)O-$;
 Y_2 представляет собой прямую связь;
 R_7 и R_8 независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C_1-C_6 ; или
 R_7 и R_8 вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют
 30 циклогексильное кольцо;
 R_{16} представляет собой фенил;
 R_{17} представляет собой CN,
 R_{19} и R_{20} вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой



- R_{30} представляет собой водород, алкил C_1-C_4 или представляет собой алкил, который замещен фенилом, бензоилом или бензоилфенилом;
 R_{31} представляет собой алкил C_1-C_{12} , фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R_{33} ;
 45 R_{32} представляет собой алкил C_1-C_{12} , алкоксигруппу C_1-C_4 , фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R_{33} ;
 R_{33} представляет собой алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_8 , бензоил; и
 R_{34} представляет собой алкил C_1-C_4 , алкоксигруппу C_1-C_4 , алкилтиогруппу C_1-C_4
 50 или N(алкил C_1-C_4)₂;
 R_{35} и R_{36} представляют собой водород;
 R_{37} представляет собой фенил, замещенный одним или несколькими из алкилов C_1-C_{12} ;

R₃₈ представляет собой CN.

2. Применение по п.1, где в латентном каталитическом соединении формулы I или II

Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до (m-1);

A представляет собой алкил C₁-C₂₀, галоген, алкоксигруппу C₁-C₂₀, алканоилоксигруппу C₂-C₂₀ или арил C₆-C₁₈;

ФГ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M);

y составляет 0 или 1;

R₁ представляет собой водород или алкил C₁-C₆;

R₂ представляет собой водород;

R₃ и R₄ представляют собой водород, или R₃ и R₄ вместе представляют собой S;

R₅ представляет собой водород;

R₆ представляет собой водород;

Y₁ и Y₃ независимо друг от друга представляют собой O, (CO)O, алкилен C₁-C₂₀, алкилен C₁-C₂₀-O- или алкилен C₁-C₂₀-(CO)O-;

Y₂ представляет собой прямую связь;

R₇ и R₈ независимо друг от друга представляют собой алкил C₁-C₆; или R₇ и R₈ вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют

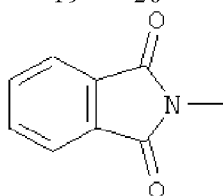
циклогексильное кольцо;

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅ представляют собой водород;

R₁₆ представляет собой фенил;

R₁₇ представляет собой CN;

R₁₉ и R₂₀ вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой



R₃₀ представляет собой водород, алкил C₁-C₄, или алкил, который замещен фенилом или бензоилфенилом;

R₃₁ представляет собой алкил C₁-C₁₂, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₂ представляет собой алкил C₁-C₁₂, алкоксигруппу C₁-C₄, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₃ представляет собой алкоксигруппу C₁-C₈ или бензоил;

R₃₇ представляет собой фенил, замещенный одним или несколькими алкилами C₁-C₁₂;

R₃₈ представляет собой CN.

3. Применение по п.1 для сшивки блокированного или неблокированного изоцианата или изотиоцианатного компонента с полиолом для формирования полиуретана (ПУ).

4. Полимеризуемая композиция для промышленных целей, содержащая (а) по меньшей мере, один блокированный или неблокированный изоцианат или изотиоцианатный компонент,

(б) по меньшей мере, один полиол;

(в) по меньшей мере, одно латентное каталитическое соединение по п.1.

5. Полимеризуемая композиция по п.4, содержащая в дополнение к компонентам (а), (б) и (в) другую добавку (г), в частности фотосенсибилизирующее соединение.

6. Полимеризуемая композиция по п.4, которая содержит от 0,001 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 5 мас.% латентного каталитического соединения относительно состава всей композиции.

7. Способ полимеризации соединений, который дает возможность сшивки в присутствии кислоты Льюиса, отличающийся тем, что латентное каталитическое соединение как определено в п.1, добавляют к указанным соединениям, и полученную смесь облучают электромагнитным излучением в интервале длин волн 200-800 нм и/или подвергают термической обработке.

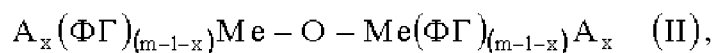
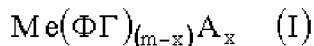
8. Способ по п.7, где компонент, который способен к сшивке в присутствии кислоты Льюиса, представляет собой смесь из (а) блокированного или неблокированного изоцианата или изотиоцианатного компонента и (б) полиола.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что эту смесь облучают электромагнитным излучением и одновременно с облучением или после него подвергают термической обработке.

10. Способ по п.7 для получения клеев, герметиков, покрытий, компонентов герметизации, типографских красок, печатных форм, пен, литых соединений или фотоструктурированных слоев.

11. Полимеризуемая или сшиваемая композиция для промышленных целей, получаемая при отверждении полимеризуемой композиции по любому из пп.4-6.

12. Латентное каталитическое соединение, которое имеет формулу I или II,



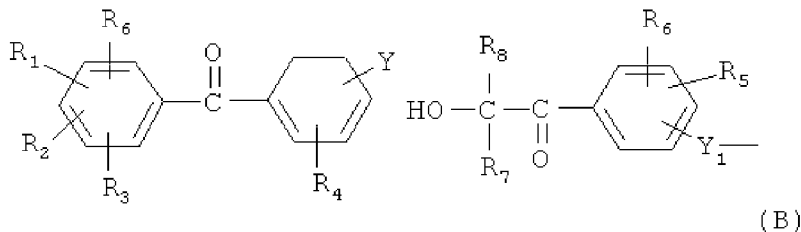
где Me представляет собой Sn, Bi, Al, Zr или Ti;

m означает целое число от 1 до координационного числа Me;

x представляет собой целое число от 0 до (m-1);

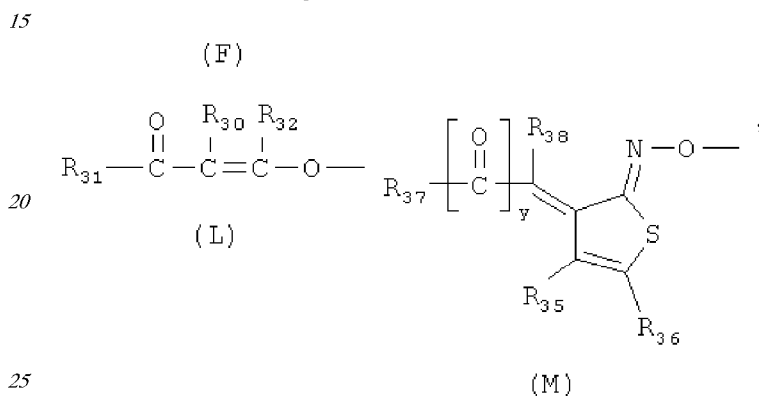
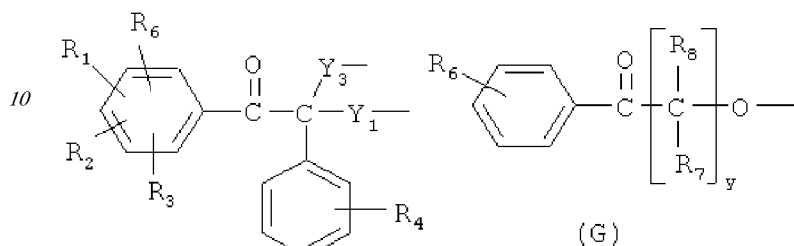
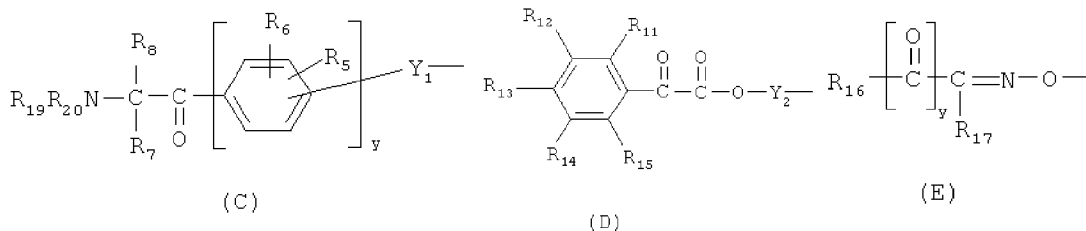
A представляет собой алкил C₁-C₂₀, галоген, аралкил C₇-C₃₀, алкоксигруппу C₁-C₂₀, алканоилоксигруппу C₂-C₂₀, арил C₆-C₁₈ или арил C₆-C₁₈, который замещен одним или несколькими алкилами C₁-C₂₀, и при условии, что в случае, если x больше одного, A идентичны или различны; и

ФГ независимо друг от друга представляют собой группу формулы (Z), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (L) или (M)



(Z)

(B)



у составляет 0 или 1;

R₁ представляет собой водород или алкил C₁-C₆,

R₃ и R₄ представляют собой водород или R₃ и R₄ вместе представляют собой S;

R₂, R₅, R₆, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ и R₁₅ представляет собой водород;

Y₁ и Y₃ независимо друг от друга представляет собой прямую связь, O, (CO)O, алкилен C₁-C₂₀, алкилен C₁-C₂₀-O- или алкилен C₁-C₂₀-(CO)O-;

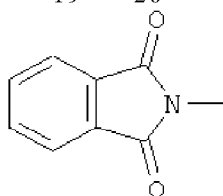
Y₂ представляет собой прямую связь;

R₇ и R₈ независимо друг от друга представляют собой водород, алкил C₁-C₆; или R₇ и R₈ вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, формируют циклогексильное кольцо;

R₁₆ представляет собой фенил;

R₁₇ представляет собой CN,

R₁₉ и R₂₀ вместе с атомом N, к которому они присоединены, представляют собой



R₃₀ представляет собой водород, алкил C₁-C₄ или представляет собой алкил, который замещен фенилом, бензоилом или бензоилфенилом;

R₃₁ представляет собой алкил C₁-C₁₂, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₂ представляет собой алкил C₁-C₁₂, алкоксигруппу C₁-C₄, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими R₃₃;

R₃₃ представляет собой алкил C₁-C₄, алкоксигруппу C₁-C₈, бензоил; и

R₃₄ представляет собой алкил C₁-C₄, алкоксигруппу C₁-C₄, алкилтиогруппу C₁-C₄ или N(алкил C₁-C₄)₂;

5 R₃₅ и R₃₆ представляют собой водород;

R₃₇ представляет собой фенил, замещенный одним или несколькими из алкилов C₁-C₁₂;

R₃₈ представляет собой CN;

10 при условии, что соединения, в которых х не представляет собой 3, если Me представляет собой Sn и ФГ представляет собой группу формулы (Z).

15

20

25

30

35

40

45

50