

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5765938号
(P5765938)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015.8.19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015.6.26)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 18/22	(2006.01) C08G 18/22
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09J 175/04	(2006.01) C09J 175/04
C09K 3/10	(2006.01) C09K 3/10
C08G 101/00	(2006.01) C08G 101/00

請求項の数 12 (全 88 頁)

(21) 出願番号	特願2010-529346 (P2010-529346)	(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成20年10月10日 (2008.10.10)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(65) 公表番号	特表2011-501774 (P2011-501774A)	(74) 代理人	10009483 弁理士 久野 琢也
(43) 公表日	平成23年1月13日 (2011.1.13)	(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/063608		
(87) 國際公開番号	W02009/050115		
(87) 國際公開日	平成21年4月23日 (2009.4.23)		
審査請求日	平成23年10月7日 (2011.10.7)		
(31) 優先権主張番号	07118662.1		
(32) 優先日	平成19年10月17日 (2007.10.17)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	07123189.8		
(32) 優先日	平成19年12月14日 (2007.12.14)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機金属化合物を主成分とする光潜伏性触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチオシアネート成分をポリオールで架橋してポリウレタン (PU) を形成するための潜伏性触媒化合物の使用であって、潜伏性触媒化合物は、金属に結合した光活性成分 (PI) を含み、ポリウレタン (PU) の形成は、触媒が 200 ~ 800 nm の波長範囲の電磁放射線に対する曝露によって放出されて開始されることを特徴とし、潜伏性触媒は、式 I または II

Me (PI) _(m-x) Ax (I)Ax (PI) _(m-1-x) Me - O - Me (PI) _(m-1-x) Ax (II)

[式中、

Me は、Sn、Bi、Al、Zr または Ti であり；

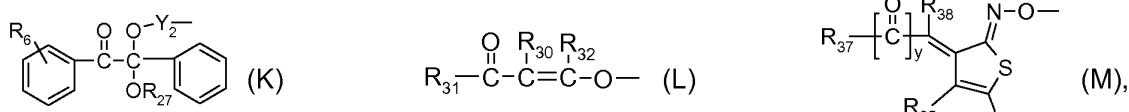
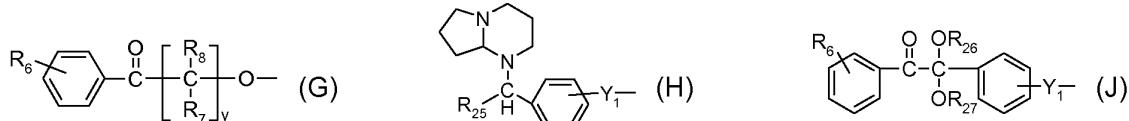
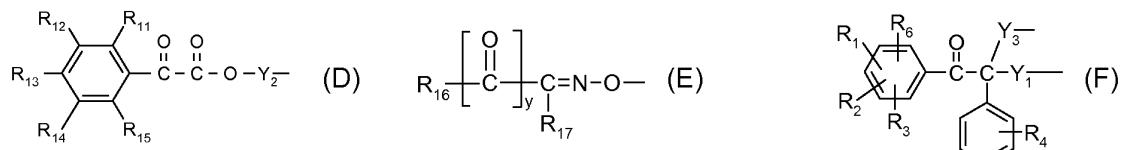
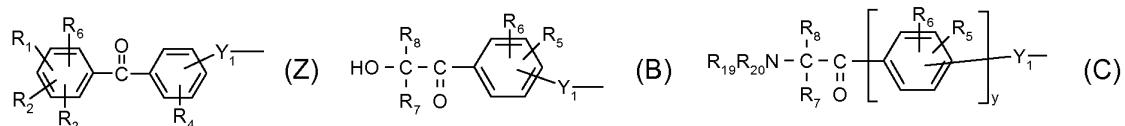
m は、1 から Me の配位数までの整数を表し；

x は、0 ~ (m - 1) の整数であり；

A は、C₁ - C₂₀ アルキル、ハロゲン、C₇ - C₃₀ アリールアルキル、C₁ - C₂₀ アルコキシ、C₂ - C₂₀ アルカノイルオキシ、C₆ - C₁₈ アリール、あるいは 1 つ以上の C₁ - C₂₀ アルキルによって置換された C₆ - C₁₈ アリールであり；x が 1 より大きい場合は、A は同一であるか、または異なっており；

PI は、互いに独立して、式 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)、(L) または (M)

【化1】



10

20

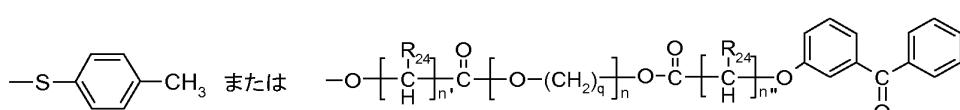
の基であり、

式中、yは、0または1であり；

R₁、R₂およびR₃は、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、C₈ - C₁₈アリール、C₇ - C₃₀アラルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄アルキルチオ、ハロゲン、N(C₁ - C₄ - アルキル)₂、または-O-もしくはNR₁₀によって場合により中断されたN(C₄ - C₇ - シクロアルキル)であり；

R₄は、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、フェニル、N(C₁ - C₄ - アルキル)₂、COOCH₃、

【化2】



であり、あるいは

R₃およびR₄は、ともに、S、O、NR₁₀、CH₂またはCHCH₃であり；

n、n'およびn"は、互いに独立して1~10であり；

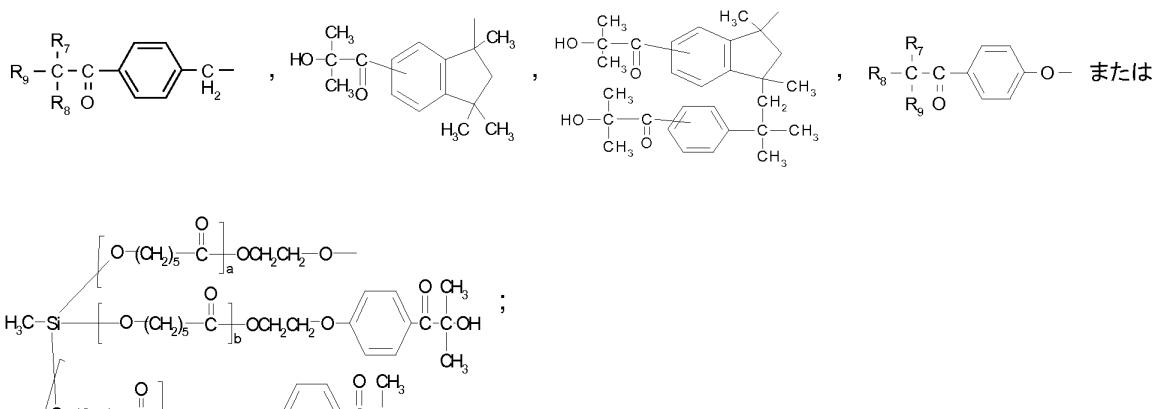
qは、1~4であり；

R₅は、水素またはC₁ - C₁₈ - アルコキシであり；R₆は、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、OH、-OCH₂CH₂-OR₁₈、モルホリノ、C₁ - C₁₈ - アルキル-S-、HS-
-、-NR₁₉R₂₀、H₂C=CH-、H₂C=C(CH₃)-、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH-COO-、H₂C=CH-C(CH₃)-CO-

O-、

40

【化3】



10

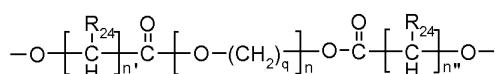
であり；

a、bおよびcは、互いに独立して1～3であり；

Y₁およびY₃は、互いに独立して、直接結合、O、(CO)O、NR₁₀、C₁～C₂₀アルキレン、C₁～C₂₀アルキレン-O-、C₁～C₂₀アルキレン-(CO)O-、または

【化4】

20



であり；

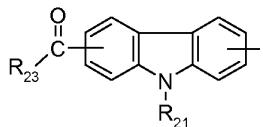
Y₂は、直接結合またはC₁～C₂₀-アルキレンであり；R₇およびR₈は、互いに独立して、水素、C₁～C₆-アルキル、非置換フェニルもしくはベンジル；またはC₁～C₁₂-アルキルによって置換されたフェニルもしくはベンジルであり；あるいはR₇およびR₈は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；R₉は、OHまたはNR₁₉R₂₀であり；

30

R₁₀は、水素、C₁～C₁₈-アルキル、C₂～C₁₈アルケニル、C₁～C₁₂ヒドロキシアルキルまたはC₁～C₁₂ハロゲノアルキルであり；R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、水素、非置換C₁～C₁₂-アルキル、もしくはOHによって置換されたC₁～C₁₂-アルキル、C₁～C₄-アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンまたはCNであり；アルキル鎖は、1つ以上のOによって場合により中断されており；あるいはR₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、C₁～C₄-アルコキシ、C₁～C₄-アルキルチオ、NR₁₉R₂₀、H₂C=C(H)-C(O)-、H₂C=C(H)-(CO)-、H₂C=C(CH₃)-CO-またはH₂C=C(CH₃)-(CO)-であり；R₁₆は、フェニルまたはナフチルであり、いずれも非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、フェノキシカルボニル、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル、OR₂₁、SR₂₂、SOR₂₂、SO₂R₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって1～7回にわたって置換されており、置換基OR₂₁、SR₂₂およびNR₁₉R₂₀は、フェニルまたはナフチル環上のさらなる置換基とともに基R₂₁、R₂₂、R₁₉および/またはR₂₀を介して5員または6員環を場合によって形成し；あるいはそれらの各々が、フェニル、または1つ以上のOR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたフェニルによって置換されており；あるいはR₁₆は、チオキサンチル、または

40

【化5】



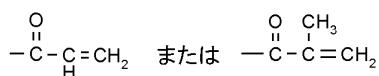
であり；

R₁₇は、水素；非置換C₁-C₂₀アルキル、または1つ以上のハロゲン、OR₂₁もしくはフェニルによって置換されたC₁-C₂₀アルキルであり；あるいはC₃-C₈シクロアルキルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上のC₁-C₆-アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたフェニルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上のC₁-C₆アルキル、フェニル、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたC₁-C₂₀アルカノイルもしくはベンゾイルであり；あるいはC₂-C₁₂アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、-CONR₁₉R₂₀、NO₂、C₁-C₄ハロアルキル、S(O)_d-C₁-C₆アルキル；S(O)_d-フェニルであり、

dは、1または2であり；

R₁₈は、水素、

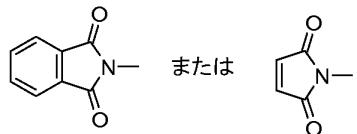
【化6】



であり；

R₁₉およびR₂₀は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀アルキル、C₂-C₄ヒドロキシアルキル、C₂-C₁₀アルコキシアルキル、C₂-C₅アルケニル、C₃-C₈シクロアルキル、フェニル-C₁-C₃アルキル、C₁-C₈アルカノイル、C₃-C₁₂アルケノイル、ベンゾイルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはC₁-C₁₂アルキル、ベンゾイルもしくはC₁-C₁₂アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；あるいはR₁₉およびR₂₀は、ともに、OもしくはNR₂₁によって場合により中断され、かつ/またはOH、C₁-C₄アルコキシ、C₂-C₄アルカノイルオキシもしくはベンゾイルオキシによって場合により置換されたC₂-C₆アルキレンであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

【化7】



であり；

R₂₁およびR₂₂は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₃-C₈シクロアルキル、フェニル-C₁-C₃アルキルであり；OH、SH、CN、C₁-C₈アルカノイル、非置換であるか、または1つ以上のC₁-C₆アルキル、ハロゲン、OH、C₁-C₄アルコキシもしくはC₁-C₄アルキルスルファニルで置換されたベンゾイルで置換されたC₁-C₈アルキルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはハロゲン、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₁₂アルコキシ、フェニル-C₁-C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁-C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、-N(C₁-C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；R₂₃は、C₁-C₁₂アルキル、フェニル、4-モルホリノフェニル、C₁-C₁₂アルキルフェニル、またはOによって場合により中断されたC₃-C₈シクロアルキルで置換されたフェニルであり；

10

20

30

50

R_{24} は、水素、メチルまたはエチルであり；

R_{25} は、水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり；

R_{26} および R_{27} は、互いに独立して、非置換であるか、または $C_1 - C_4$ アルコキシもしくはフェニルによって置換された $C_1 - C_{20}$ アルキルであり、あるいは

R_{26} および R_{27} は、ともに $C_2 - C_4$ アルキレンであり；

R_{30} は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_2 - C_5$ アルカノイル、($C_1 - C_4$ アルコキシ)カルボニルであり、あるいはフェニル、ベンゾイルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルであり；あるいはフェニルであり；または1つ以上の R_{34} によって置換されたフェニルであり；

R_{31} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルであり；

R_{32} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルであり；

R_{33} は、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ チオアルキル、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂、ベンゾイル、または1つ以上の R_{34} によって置換されたベンゾイルであり；

R_{34} は、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキル、または $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂であり；

R_{35} および R_{36} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_2 - C_6$ アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、-S-フェニル、フェノキシ、 $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルであり、あるいは R_{35} および R_{36} は、ともに- $C(R_{39}) = C(R_{40}) - C(R_{41}) = C(R_{42})$ -であり；

R_{37} は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリールであり、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリールは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ および/または- S -フェニルによって置換されており、置換基 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリール環上のさらなる置換基とともに、またはフェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリール環の炭素原子の1つとともに基 R_{21} 、 R_2 、 R_{20} および/または R_{19} を介して5員または6員環を形成することが可能であり、あるいは

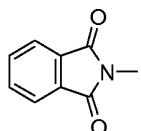
y が0であれば、 R_{37} は、さらに $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルまたは CN であり；あるいは

R_{38} が同時に水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルでなければ、 R_{37} は、水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；

R_{38} は、 R_{37} の意味の1つを有し、あるいは非置換または CN 置換フェニル、 $C_2 - C_6$ アルカノイル、非置換であるか、または $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ によって置換されたベンゾイルであり、あるいは R_{38} は、フェノキシカルボニル、 NO_2 、 $C_1 - C_4$ ハロアルキルであり、あるいは R_{37} および R_{38} は、 CO 基と一緒にになって、非置換であるか、または $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ によって置換された5員または6員環を形成し、前記環は、 O 、 S 、 NR_{10} および/または CO によって場合により中斷されており、1つ以上のベンゾ基が前記環に場合により縮合されており；

R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} および R_{42} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、ハロゲン、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキル、-S-フェニル、フェノキシ、 $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、 CN 、 NO_2 または $C_1 - C_4$ ハロアルキルである]の化合物であることを特徴とする潜伏性触媒化合物の使用。

式 I または II の潜伏性触媒化合物において、
 M_e は、 Sn、 Bi、 Al、 Zr または Ti であり；
 m は、 1 から M_e の配位数までの整数を表し；
 x は、 0 ~ (m - 1) の整数であり；
 A は、 C₁ - C₂₀ アルキル、ハロゲン、C₁ - C₂₀ アルコキシ、C₂ - C₂₀ アルカノイルオキシまたは C₆ - C₁₈ アリールであり；
 P I は、互いに独立して、式 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)
 、(L) または (M) の基であり；
 y は、0 または 1 であり；
 R₁、R₂ および R₃ は、互いに独立して、水素または C₁ - C₆ - アルキルであり；
 R₄ は、水素であり、または R₃ および R₄ は、ともに S であり；
 R₅ は、水素であり；
 R₆ は、水素であり；
 Y₁ および Y₃ は、互いに独立して、O、(CO)O、C₁ - C₂₀ アルキレン、C₁ - C₂₀ アルキレン - O - または C₁ - C₂₀ アルキレン - (CO)O - であり；
 Y₂ は、直接結合であり；
 R₇ および R₈ は、互いに独立して、C₁ - C₆ - アルキルであり、または R₇ および R₈ は、
 それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシル環を形成し；
 R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄ および R₁₅ は、水素であり；
 R₁₆ は、フェニルであり；
 R₁₇ は、CN であり；
 R₁₉ および R₂₀ は、それらが結合した N 原子と一緒にになって、
 【化 8】



であり；
 R₃₀ は、水素、C₁ - C₄ アルキルであり、またはフェニルもしくはベンゾイルフェニルによ
 りて置換されたアルキルであり；
 R₃₁ は、C₁ - C₁₂ アルキル、フェニル、または 1 つ以上の R₃₃ によって置換されたフェニル
 であり；
 R₃₂ は、C₁ - C₁₂ アルキル、C₁ - C₄ アルコキシ、フェニル、または 1 つ以上の R₃₃ によ
 りて置換されたフェニルであり；
 R₃₃ は、C₁ - C₈ アルコキシまたはベンゾイルであり；
 R₃₇ は、非置換であるか、または 1 つ以上の C₁ - C₁₂ アルキルによって置換されたフェニル
 であり、あるいは y が 0 である場合は、R₃₇ は、さらに CN であり；
 R₃₈ は、R₃₇ の意味の 1 つを有する、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】
 (a) 少なくとも 1 つのブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチオシアネート成分と、
 (b) 少なくとも 1 つのポリオールと、
 (c) 請求項 1 に定義されている少なくとも 1 つの潜伏性触媒化合物と
 を含む重合性組成物。

【請求項 4】
 成分 (a)、(b) および (c) に加えて、さらなる添加剤 (d) を含む、請求項 3 に
 記載の重合性組成物。
 【請求項 5】
 全組成物に対して 0.001 ~ 1.5 質量 % の潜伏性触媒化合物を含む、請求項 3 に記載

10

20

40

50

の重合性組成物。

【請求項 6】

ブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチアシアネート成分をポリオールで架橋させてポリウレタン(PU)を形成するための方法であって、請求項 1 に定義されている潜伏性触媒化合物をブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチアシアネート成分とポリオールとの混合物に添加し、得られた混合物に 200 ~ 800 nm の波長範囲の電磁放射線を照射することを特徴とする方法。

【請求項 7】

前記混合物に電磁放射線を照射し、照射と同時に、もしくは照射後に熱処理を施すこと 10 を特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

接着剤、シール材、塗料、注封部品、印刷インク、印刷基板、発泡体、成形材料または光構造層を製造するための、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インク、印刷基板、発泡体、成形材料または光構造層を製造するための請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項に記載の重合性組成物の使用。

【請求項 10】

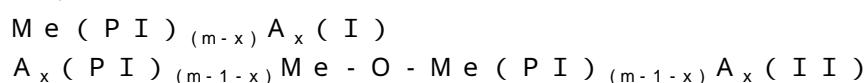
請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物が少なくとも 1 つの表面に塗装された塗装基材。 20

【請求項 11】

請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項に記載の重合性組成物を硬化することによって得られる重合または架橋組成物。

【請求項 12】

式 I または II



[式中、

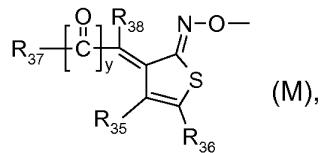
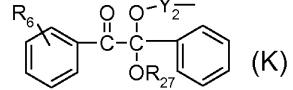
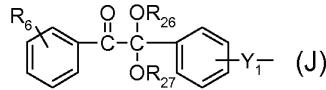
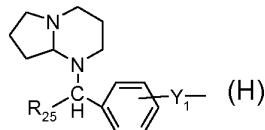
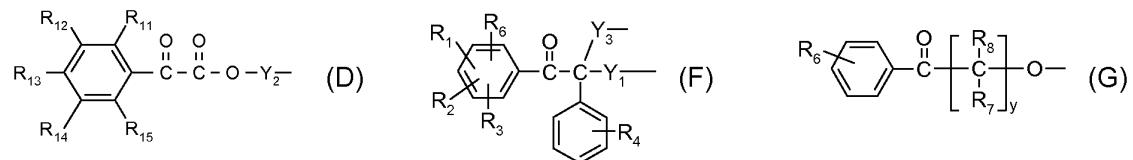
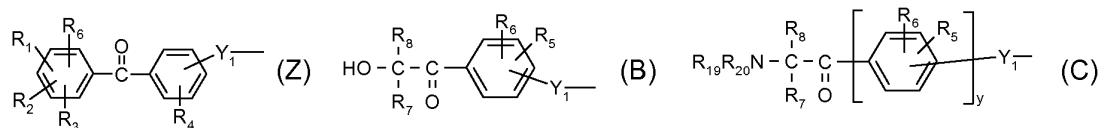
M_e は、 Sn 、 Bi 、 Al 、 Zr または Ti であり；

m は、 1 から M_e の配位数までの整数を表し；

x は、 0 ~ ($m - 1$) の整数であり；

A は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_7 - C_{30}$ アリールアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルカノイルオキシ、 $C_6 - C_{18}$ アリール、あるいは 1 つ以上の $C_1 - C_{20}$ アルキルによって置換された $C_6 - C_{18}$ アリールであり；あるいは x が 1 である場合は、 A は、さらにハロゲンであり； x が 1 より大きい場合は、 A は同一であるか、または異なっており、 P_I は、互いに独立して、式 (Z) 、 (B) 、 (C) 、 (D) 、 (F) 、 (G) 、 (H) 、 (J) 、 (K) または (M) 30

【化9】



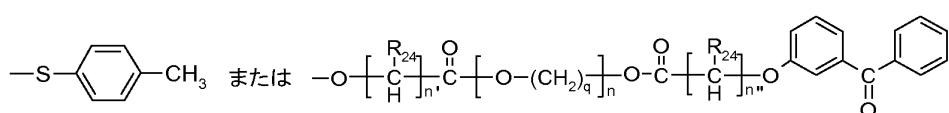
の基であり、

式中、y は、0 または 1 であり；

R₁、R₂ および R₃ は、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、C₆ - C₁₈ - アリール、C₇ - C₃₀ - アラルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ - アルキルチオ、ハロゲン、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、または -O- もしくは N R₁₀ によって場合により中断された N (C₄ - C₇ - シクロアルキル) であり；

R₄ は、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、フェニル、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、C O O C H₃、

【化10】



であり、あるいは

R₃ および R₄ は、ともに、S、O、N R₁₀、C H₂ または C H C H₃ であり；

n、n' および n" は、互いに独立して 1 ~ 10 であり；

q は、1 ~ 4 であり；

R₅ は、水素または C₁ - C₁₈ - アルコキシ であり；

R₆ は、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ - ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、O H、-O C H₂ C H₂ - O R₁₈、モルホリノ、C₁ - C₁₈ - アルキル - S - 、H

S - 、-N R₁₉ R₂₀、H₂ C = C H - 、H₂ C = C (C H₃) - 、H₂ C = C H - C O - 、H

₂ C = C H (C O) O - 、H₂ C = C (C H₃) - C O - 、H₂ C = C (C H₃) - (C O) O - 、

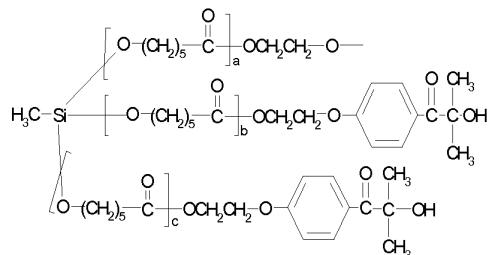
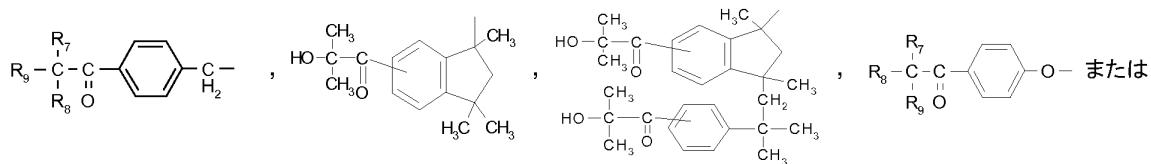
10

20

30

40

【化11】



10

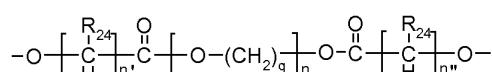
であり；

a、bおよびcは、互いに独立して1～3であり；

Y₁およびY₃は、互いに独立して、直接結合、O、(CO)O、NR₁₀、C₁-C₂₀アルキレン、C₁-C₂₀アルキレン-O-、C₁-C₂₀アルキレン-(CO)O-、または

【化12】

20



であり；

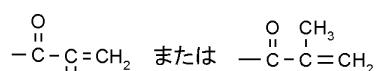
Y₂は、直接結合またはC₁-C₂₀-アルキレンであり；R₇およびR₈は、互いに独立して、水素、C₁-C₆-アルキル、非置換フェニルもしくはベンジル；またはC₁-C₁₂-アルキルによって置換されたフェニルもしくはベンジルであり；あるいはR₇およびR₈は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；R₉は、OHまたはNR₁₉R₂₀であり；

30

R₁₀は、水素、C₁-C₁₈-アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₁-C₁₂ヒドロキシアルキルまたはC₁-C₁₂ハロゲノアルキルであり；R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、水素、非置換C₁-C₁₂-アルキル、もしくはOHによって置換されたC₁-C₁₂-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンまたはCNであり；アルキル鎖は、1つ以上のOによって場合により中断されており；あるいはR₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-アルキルチオ、NR₁₉R₂₀、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH-(CO)O-、H₂C=CH(C₂H₃)-CO-またはH₂C=CH(C₂H₃)-(CO)O-であり；R₁₈は、水素、

40

【化13】



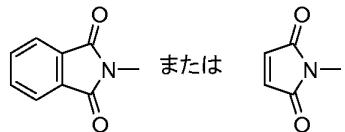
であり；

R₁₉およびR₂₀は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀アルキル、C₂-C₄ヒドロキシアルキル、C₂-C₁₀アルコキシアルキル、C₂-C₅アルケニル、C₃-C₈シクロアルキル、フェニル-C₁-C₃アルキル、C₁-C₈アルカノイル、C₃-C₁₂アルケノイル、ベンゾイルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはC₁-C₁₂アルキル、ベンゾイルもしくはC₁-C₁₂アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；

50

あるいはR₁₉およびR₂₀は、ともに、OもしくはN R₂₁によって場合により中断され、かつ/またはO H、C₁ - C₄アルコキシ、C₂ - C₄アルカノイルオキシもしくはベンゾイルオキシによって場合により置換されたC₂ - C₆アルキレンであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

【化14】



10

であり；

R₂₁およびR₂₂は、互いに独立して、水素、C₁ - C₂₀アルキル、C₂ - C₁₂アルケニル、C₃ - C₈シクロアルキル、フェニル - C₁ - C₃アルキルであり；O H、S H、C N、C₁ - C₈アルカノイル、非置換であるか、または1つ以上のC₁ - C₆アルキル、ハロゲン、O H、C₁ - C₄アルコキシもしくはC₁ - C₄アルキルスルファニルで置換されたベンゾイルで置換されたC₁ - C₈アルキルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはハロゲン、C₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₁₂アルコキシ、フェニル - C₁ - C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁ - C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、- N (C₁ - C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；R₂₃は、C₁ - C₁₂アルキル、フェニル、4 - モルホリノフェニル、C₁ - C₁₂アルキルフェニル、またはOによって場合により中断されたC₃ - C₈シクロアルキルで置換されたフェニルであり；

R₂₄は、水素、メチルまたはエチルであり；

R₂₅は、水素またはC₁ - C₄アルキルであり；

R₂₆およびR₂₇は、互いに独立して、非置換であるか、またはC₁ - C₄アルコキシもしくはフェニルによって置換されたC₁ - C₂₀アルキルであり、あるいは

R₂₆およびR₂₇は、ともにC₂ - C₄アルキレンであり；

R₃₅およびR₃₆は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、C N、N O₂、C₂ - C₆アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、- S - フェニル、フェノキシ、C₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルであり、あるいはR₃₅およびR₃₆は、ともに- C (R₃₉) = C (R₄₀) - C (R₄₁) = C (R₄₂) - であり；

R₃₇は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはC₄ - C₂₀ヘテロアリールであり、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはC₄ - C₂₀ヘテロアリールは、非置換であるか、または1つ以上のC₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、O R₂₁、S R₂₂、N R₁₉ R₂₀および/または- S - フェニルによって置換されており、置換基O R₂₁、S R₂₂および/またはN R₁₉ R₂₀は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくはC₄ - C₂₀ヘテロアリール環上のさらなる置換基とともに、またはフェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくはC₄ - C₂₀ヘテロアリール環の炭素原子の1つとともに基R₂₁、R₂₂、R₂₀および/またはR₁₉を介して5員または6員環を形成することが可能であり、あるいは

yが0であれば、R₃₇は、さらにC₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルまたはC Nであり；あるいは

R₃₈が同時に水素またはC₁ - C₁₂アルキルでなければ、R₃₇は、水素またはC₁ - C₁₂アルキルであり；

R₃₈は、R₃₇の意味の1つを有し、あるいは非置換またはC N置換フェニル、C₂ - C₆アルカノイル、非置換であるか、またはC₁ - C₆アルキル、フェニル、O R₂₁、S R₂₂および/またはN R₁₉ R₂₀によって置換されたベンゾイルであり、あるいはR₃₈は、フェノキシカルボニル、N O₂、C₁ - C₄ハロアルキルであり、あるいはR₃₇およびR₃₈は、C O基と一緒にになって、非置換であるか、またはC₁ - C₆アルキル、フェニル、O R₂₁、S R

20

30

40

50

²²および/またはN R₁₉ R₂₀によって置換された5員または6員環を形成し、前記環は、O、S、N R₁₀および/またはC Oによって場合により中断されており、1つ以上のベンゾ基が前記環に場合により縮合されており；

R₃₉、R₄₀、R₄₁およびR₄₂は、互いに独立して、水素、C₁-C₄アルキル、ハロゲン、フェニル、C₁-C₄アルコキシ、C₁-C₄チオアルキル、-S-フェニル、フェノキシ、C₂-C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、NO₂またはC₁-C₄ハロアルキルである]の、ブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチオシアネート成分をポリオールで架橋してポリウレタン(PU)を形成するための潜伏性触媒化合物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の光潜伏性触媒化合物、および特に2ポットポリウレタンを架橋するための触媒としてのそれらの応用に関する。

【0002】

例えはベンゾフェノン、ヒドロキシもしくはアミノケトン、スルホニウムまたはヨードニウム塩の光潜伏性化合物を触媒として使用することによって、ラジカル架橋性またはカチオン架橋性成分を硬化することが当該技術分野において既知である。当該化合物は、例えば、Kurt Dietliker, "A compilation of photoinitiators commercially available for UV today", Sita Technology Ltd., Edinburgh and London, 2002、およびJ. V. Crivello and K. Dietliker, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints; Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, Ed. 2, Vol. III, 1998, Sita Technology Ltd., Londonに記載されている。

20

【0003】

さらに、有機金属触媒、特にスズ触媒の存在下で、あらゆるヒドロキシル官能化合物およびポリチオールを含むポリオールでイソシアネート成分を架橋することによって、例えはポリウレタンを製造することが当該技術分野において既知である。対応する触媒は、多くの文献、例えは、US2005/0282700-A、US5545600、US4292252から既知である。例えはWO2006/136211に報告されているように、シラン架橋性接着剤またはシール材に使用されるような例えはシロキサン変性バインダ等の、他の縮合または付加反応を介して架橋を触媒するために同じ種類の有機金属触媒を使用することもできる。

30

【0004】

これらの触媒は、一般に潜伏性でないため、ポリオールとポリイソシアネート、または金属触媒付加反応または縮合反応し得る他の好適な成分との反応が、室温で触媒を添加するとすぐに開始する。例えは温度等の濃度および状態に応じて、約0.5時間から2時間の短い反応時間の後に、反応が完了する。この反応時間は、混合物が生成されると配合物を処理することができる作業ウインドウを制限する。いくつかの光潜伏性触媒が、2007年12月に公開されたWO07/147851に開示されている。

40

【0005】

熱または光等の外的活性化を介してオンデマンドでのみ反応を誘発することが可能であることが非常に望ましい。これは、外的誘発が開始されるまで理想的には樹脂混合物を含む作業ウインドウを拡大することを可能にする。

【0006】

さらに、環境的側面を鑑みて、広く使用されているスズを別のより環境に優しい金属に

50

取り換えることが望ましい。

【0007】

したがって、本発明は、潜伏性触媒化合物が金属、特にSn、Bi、Zr、TiまたはAlに結合された光活性成分(PⅠ)を含むこと、および200~800nmの波長範囲の電磁放射線への曝露によって触媒が放出されると、重付加または重縮合反応が開始されることを特徴とする、ルイス酸型反応物質によって触媒される重付加または重縮合反応のための潜伏性触媒化合物の使用にある。

【0008】

対応する潜伏性触媒化合物は、例えば、式ⅠまたはⅡ

$$Me(PⅠ)_{(m-x)}A_x \quad (Ⅰ)$$

$$A_x(PⅠ)_{(m-1-x)}Me-O-Me(PⅠ)_{(m-1-x)}A_x \quad (Ⅱ)$$

[式中、

Meは、Sn、Bi、Al、ZrまたはTiであり；

mは、1からMeの配位数までの整数を表し；

xは、0~(m-1)の整数であり；

PⅠは、一価または二価の光活性成分であり、(m-x)または(m-1-x)が1より大きい場合は、PⅠは同一であるか、または異なっており；

Aは、C₁-C₂₀アルキル、ハロゲン、C₇-C₃₀アリールアルキル、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルカノイルオキシ、C₆-C₁₈アリール、あるいは1つ以上のC₁-C₂₀アルキルによって置換されたC₆-C₁₈アリールであり；xが1より大きい場合は、Aは同一であるか、または異なっている]の化合物である。

【0009】

金属Meの「配位数」は、必ずしもそうであるとは限らないが、対応する金属原子の原子価であり得る、対応する金属原子の可能な配位子の数である。金属の配位数は、金属錯体の化学から当業者に既知である。所定の金属原子は、例えば、その酸化状態に応じて変わる、異なる「配位数」を有することができる。したがって、「配位数」は、中心元素(金属原子)への結合点の総数を指し、通常2~16までの範囲、例えば2~8、2~6、2~4または2~3で変化する。簡単に言えば、錯体の配位数は、中心金属イオンおよび配位子の相対的な大きさ、ならびに金属イオンの電子構成に左右される電荷等の電子的因素に影響される。

【0010】

Sn、Ti、Zr、AlおよびBiの配位数の例は、2、3、4、6または8、特に3、4、6または8、好ましくは4または6、特に4である。

【0011】

配位子が2つ以上の可能な配位部位、例えばキレート錯体における酸素原子を有する場合は、それを異なる方法で金属原子に配位結合させることができる。配位結合の強度に応じて、異なる錯体は、安定した異性体であってよく、または室温で1つの異性体から他の異性体に相互変換することができる。したがって、本発明の化合物は、純粋の金属錯体ばかりでなく、立体異性体および位置異性体の混合物を含む。

【0012】

C₁-C₂₀アルキルは、直鎖状もしくは分枝状または環式であり、例えば、C₁-C₁₈-、C₁-C₁₄-、C₁-C₁₂-、C₁-C₈-、C₁-C₆-またはC₁-C₄アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、例えば、シクロペンチル、ヘキシル、例えば、シクロヘキシル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよびイコシルである。

【0013】

C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₄アルキル、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₈アルキル、C₁-C₆アルキルまたはC₁-C₄アルキルは、対応するC原子数までのC₁-C₂₀アルキルに

10

20

30

40

50

ついて以上に示されている通りである。

【0014】

C_6 - C_{18} アリールは、例えば、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルまたはフェニル、特にフェニルまたはナフチル、好ましくはフェニルである。

【0015】

1つ以上の C_1 - C_{20} アルキルによって置換された C_6 - C_{18} アリールは、例えば、1 ~ 5回、例えば1 ~ 4回、または1回、2回もしくは3回にわたって C_1 - C_{20} アルキルで置換されている。アルキル置換基は、例えば、フェニル環の2, 4, 6 -、2, 6 -、2, 4 -、2, 5 -、2, 3, 4 -、2 -、4 -または5 -位で結合している。

【0016】

C_7 - C_{30} アリールアルキルは、 C_6 - C_{18} アリールによって置換された上記の直鎖状もしくは分枝状または環式アルキルである。好ましくは、 C_7 - C_{30} アリールアルキルにおけるアリールは、フェニルまたはナフチル、特にフェニルである。具体例は、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルペンチル、フェニルヘキシルまたは-ジメチルベンジル、特にベンジル等のフェニル- C_1 - C_6 アルキルまたはフェニル- C_1 - C_3 アルキルである。

【0017】

本発明の文脈における光活性成分は、特に150 ~ 800 nm、例えば200 ~ 800または200 ~ 600 nmの波長の光が照射されると開裂する成分である。

【0018】

好ましくは、金属原子は、そのすべての配位においてC原子含有基を介して配位子またはキレートに直接結合するのではなく、スペーサ基Oまたは(CO)Oを介して結合し、金属は、これらの基の対応するO原子に結合される。

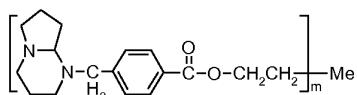
【0019】

特に、光活性成分(PⅠ)がラジカルを放出する成分であり、または塩基を放出する成分である潜伏性触媒化合物が興味深い。

【0020】

PⅠは、例えば、光潜伏性ラジカルまたは光潜伏性塩基化合物の成分である光活性成分である。光潜伏性ラジカル化合物の成分の例を以下に挙げる。光潜伏性塩基の成分の例は、光潜伏性二級もしくは三級アリールアミン、グアニジンまたはアミジンである(例えば、

【化1】



のような構造を有する)。

【0021】

好適な光活性成分PⅠは、例えば、式(Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)、(L)または(M)

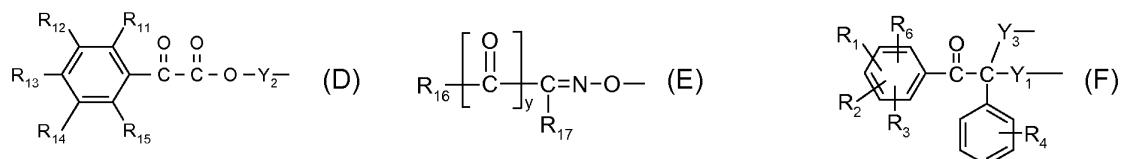
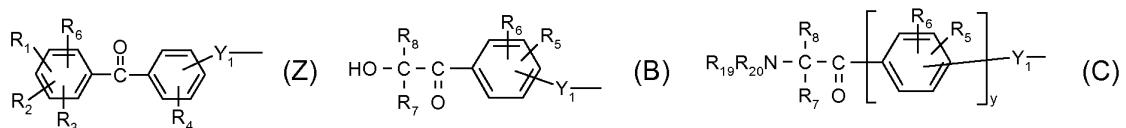
10

20

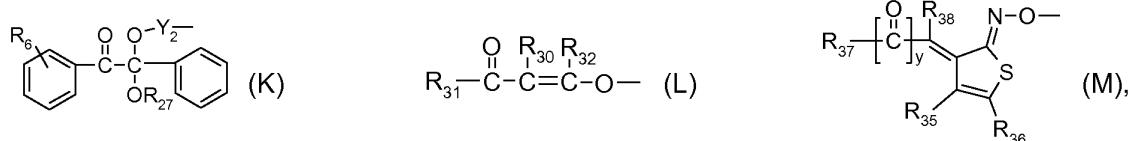
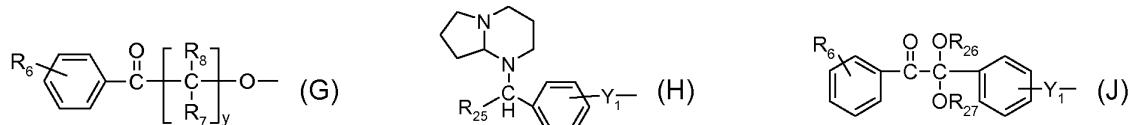
30

40

【化2】



10



20

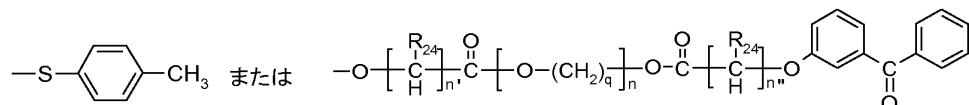
【式中、

y は、0 または 1 であり；

R₁、R₂ および R₃ は、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、C₈ - C₁₈ - アリール、C₇ - C₃₀ - アラルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ - アルキルチオ、ハロゲン、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、または -O- もしくは N R₁₀ によって場合により中断された N (C₄ - C₇ - シクロアルキル) であり；

R₄ は、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、フェニル、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、COOC₂H₃、

【化3】



30

であり、あるいは

R₃ および R₄ は、ともに、S、O、NR₁₀、CH₂ または CH₃、特に S であり；

n、n' および n" は、互いに独立して 1 ~ 10 であり；

q は、1 ~ 4 であり；

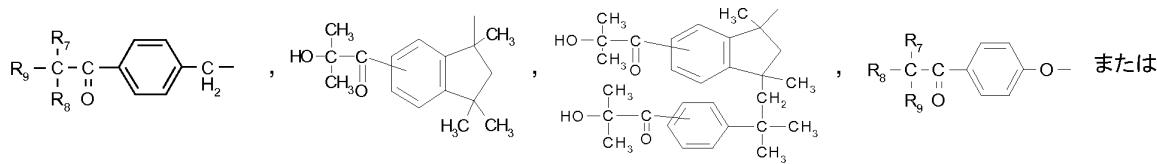
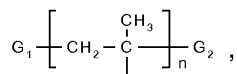
R₅ は、水素または C₁ - C₁₈ - アルコキシ であり；

R₆ は、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ - ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、OH、-OCH₂CH₂-OR₁₈、モルホリノ、C₁ - C₁₈ - アルキル-S-、H S-、NR₁₉R₂₀、H₂C=CH-、H₂C=C(CH₃)-、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH-COO-、H₂C=C(CH₃)-CO-、H₂C=C(CH₃)-CO-、

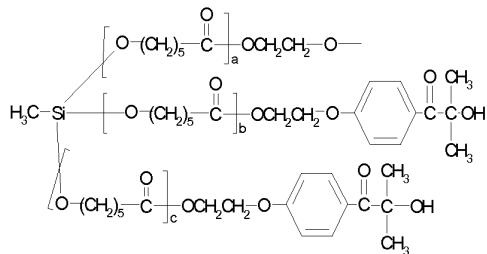
40

O-、

【化4】



10

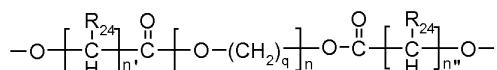


であり；

a、bおよびcは、互いに独立して1～3であり；

G₁およびG₂は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基、好ましくは水素またはメチルであり；Y₁およびY₃は、互いに独立して、直接結合、O、(CO)O、NR₁₀、C₁-C₂₀アルキレン、C₁-C₂₀アルキレン-O-、C₁-C₂₀アルキレン-(CO)O、または

【化5】



であり；

Y₂は、直接結合またはC₁-C₂₀-アルキレンであり；R₇およびR₈は、互いに独立して、水素、C₁-C₆-アルキル、非置換フェニルもしくはベンジル；またはC₁-C₁₂-アルキルによって置換されたフェニルもしくはベンジルであり；あるいはR₇およびR₈は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；R₉は、OHまたはNR₁₉R₂₀であり；R₁₀は、水素、C₁-C₁₈-アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₁-C₁₂ヒドロキシアルキルまたはC₁-C₁₂ハロゲノアルキルであり；R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、水素、非置換C₁-C₁₂-アルキル、もしくはOHによって置換されたC₁-C₁₂-アルキル、C₁-C₄-アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンまたはCNであり；アルキル鎖は、1つ以上のOによって場合により中断されており；あるいはR₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、C₁-C₄-アルコキシ、C₁-C₄-アルキルチオ、NR₁₉R₂₀、H₂C=C(H)-C(O)-、H₂C=C(H)-CO-、H₂C=C(CH₃)-CO-またはH₂C=C(CH₃)-(CO)O-であり；R₁₆は、フェニルまたはナフチルであり、いずれも非置換であるか、またはハロゲン、C₁-C₁₂アルキル、C₃-C₈シクロアルキル、ベンジル、フェノキシカルボニル、C₂-C₁₂アルコキシカルボニル、OR₂₁、SR₂₂、S₂OR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって1～7回にわたって置換されており、置換基OR₂₁、SR₂₂およびNR₁₉R₂₀は、フェニルまたはナフチル環上のさらなる置換基とともに基R₂₁、R₂₂、R₁₉および/またはR₂₀を介して5員または6員環を場合によって形成し；あるいはそれらの各々が、フェニル、または1つ以上のOR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換さ

20

30

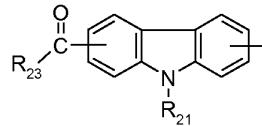
40

50

れたフェニルによって置換されており；あるいは

R_{16} は、チオキサンチル、または

【化6】



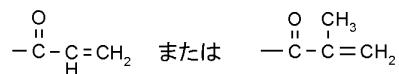
であり；

R_{17} は、水素；非置換 $C_1 - C_{20}$ アルキル、または1つ以上のハロゲン、 OR_{21} もしくはフェニルによって置換された $C_1 - C_{20}$ アルキルであり；あるいは $C_3 - C_8$ シクロアルキルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_6$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ によって置換されたフェニルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ によって置換された $C_1 - C_{20}$ アルカノイルもしくはベンゾイルであり；あるいは $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、 CN 、 $-CONR_{19}R_{20}$ 、 NO_2 、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 $S(O)_d - C_1 - C_6$ アルキル； $S(O)_d$ -フェニルであり、

d は、1または2であり；

R_{18} は、水素、

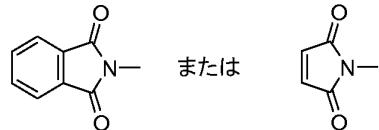
【化7】



であり；

R_{19} および R_{20} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_2 - C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{10}$ アルコキシアルキル、 $C_2 - C_5$ アルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルカノイル、 $C_3 - C_{12}$ アルケノイル、ベンゾイルであり；あるいはそれが非置換であるか、または $C_1 - C_{12}$ アルキル、ベンゾイルもしくは $C_1 - C_{12}$ アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；あるいは R_{19} および R_{20} は、ともに、 O もしくは NR_{21} によって場合により中断され、かつ/または OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ アルカノイルオキシもしくはベンゾイルオキシによって場合により置換された $C_2 - C_6$ アルキレンであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

【化8】



であり；

R_{21} および R_{22} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルであり； OH 、 SH 、 CN 、 $C_1 - C_8$ アルカノイル、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_6$ アルキル、ハロゲン、 OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシもしくは $C_1 - C_4$ アルキルスルファニルで置換されたベンゾイルで置換された $C_1 - C_8$ アルキルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、フェニル- $C_1 - C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $-N(C_1 - C_{12}$ アルキル)₂、ジフェニルアミノによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；

R_{23} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェニル、4-モルホリノフェニル、 $C_1 - C_{12}$ アルキルフ

10

20

30

40

50

エニル、またはOによって場合により中断されたC₃ - C₈シクロアルキルで置換されたフェニルであり；

R₂₄は、水素、メチルまたはエチルであり；

R₂₅は、水素またはC₁ - C₄アルキルであり；

R₂₆およびR₂₇は、互いに独立して、非置換であるか、またはC₁ - C₄アルコキシもしくはフェニルによって置換されたC₁ - C₂₀アルキルであり、あるいは

R₂₆およびR₂₇は、ともにC₂ - C₄アルキレンであり；

R₃₀は、水素、C₁ - C₄アルキル、C₂ - C₅アルカノイル、(C₁ - C₄アルコキシ)カルボニルであり、あるいはフェニル、ベンゾイルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルであり；あるいはフェニルであり；または1つ以上のR₃₄によって置換されたフェニルであり；

R₃₁は、C₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、N(C₁ - C₄アルキル)₂、フェニル、または1つ以上のR₃₃によって置換されたフェニルであり；

R₃₂は、C₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、フェニル、または1つ以上のR₃₃によって置換されたフェニルであり；

R₃₃は、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₈アルコキシ、C₁ - C₆チオアルキル、N(C₁ - C₄アルキル)₂、ベンゾイル、または1つ以上のR₃₄によって置換されたベンゾイルであり；

R₃₄は、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、N(C₁ - C₄アルキル)₂であり；

R₃₅およびR₃₆は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、CN、NO₂、C₂ - C₆アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、-S-フェニル、フェノキシ、C₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルであり、あるいはR₃₅およびR₃₆は、ともに-C(R₃₉) = C(R₄₀) - C(R₄₁) = C(R₄₂) - であり；

R₃₇は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはC₄ - C₂₀ヘテロアリールであり、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはC₄ - C₂₀ヘテロアリールは、非置換であるか、または1つ以上のC₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀および/またはS-フェニルによって置換されており、置換基OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくはC₄ - C₂₀ヘテロアリール環上のさらなる置換基とともに、またはフェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくはC₄ - C₂₀ヘテロアリール環の炭素原子の1つとともに基R₂₁、R₂₂、R₂₀および/またはR₁₉を介して5員または6員環を形成することが可能であり、あるいは

yが0であれば、R₃₇は、さらにC₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルまたはCNであり；あるいは

R₃₈が同時に水素またはC₁ - C₁₂アルキルでなければ、R₃₇は、水素またはC₁ - C₁₂アルキルであり；

R₃₈は、R₃₇の意味の1つを有し、あるいは非置換またはCN置換フェニル、C₂ - C₆アルカノイル、非置換であるか、またはC₁ - C₆アルキル、フェニル、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたベンゾイルであり、あるいはR₃₈は、フェノキシカルボニル、NO₂、C₁ - C₄ハロアルキルであり、あるいはR₃₇およびR₃₈は、CO基と一緒にになって、非置換であるか、またはC₁ - C₆アルキル、フェニル、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換された5員または6員環を形成し、前記環は、O、S、NR₁₀および/またはCOによって場合により中断されており、1つ以上のベンゾ基が前記環に場合により縮合されており；

R₃₉、R₄₀、R₄₁およびR₄₂は、互いに独立して、水素、C₁ - C₄アルキル、ハロゲン、フェニル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、-S-フェニル、フェノキシ、C₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、NO₂またはC₁ - C₄ハ

10

20

30

40

50

ロアルキルである]の基である。

【0022】

$C_1 - C_{12}$ ハロゲノアルキルは、ハロゲンによって一置換、またはすべてのH原子がハロゲンによって交換されるまで多置換された上記のアルキルである。例はクロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルまたは2-ブロモプロピル、特にトリフルオロメチルまたはトリクロロメチルである。

【0023】

$C_1 - C_{12}$ ヒドロキシアルキルは、例えば上記のアルキルであるが、OHによって一置換または多置換されている。例えば、1~6個、例えば1~4個、あるいは1個または2個のOH置換基がアルキルに位置する。例は、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ジヒドロキシプロピル、ヒドロキシプロピル、ジヒドロキシエチル、特にヒドロキシエチルである。

【0024】

アルキル鎖が1つ以上のOによって場合により中断されている非置換 $C_1 - C_{12}$ -アルキルまたは置換 $C_1 - C_{12}$ -アルキルは、例えば、1~9回、1~7回あるいは1回または2回にわたってOによって中断されている。それらの基が2つ以上のOによって中断されている場合は、前記O原子は、少なくとも1つのメチレン基によって互いに隔てられている。すなわち、O原子は、不連続である。例は、構造単位： $-CH_2 - O - CH_3$ 、 $-CH_2 CH_2 - O - CH_2 CH_3$ 、 $-[CH_2 CH_2 O]_2 - CH_3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_3 CH_2 CH_3$ 、 $-CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 - CH_2 CH_3$ または $-CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 CH_3$ である。

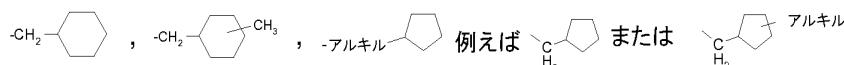
【0025】

$C_3 - C_8$ シクロアルキルは、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロオクチル、特にシクロペンチルおよびシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルである。

【0026】

本出願の文脈における $C_3 - C_8$ シクロアルキルは、1つの環を少なくとも含むアルキルであると理解されるため、例えば、メチルシクロペンチル、メチルまたはジメチルシクロペンチルも定義に包含されることを意図する。さらなる例は、

【化9】



のような構造、ならびに架橋または縮合環系、例えば、

【化10】



である。

【0027】

$C_2 - C_{18}$ アルケニル基は、一不飽和または多不飽和直鎖状もしくは分枝状または環式であり、例えば $C_2 - C_8$ 、 $C_2 - C_6$ または $C_2 - C_4$ アルケニルである。例は、アリル、メタリル、ビニル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、3-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペントジエニル、5-ヘキセニルまたは7-オクテニル、特にアリルまたはビニルである。

【0028】

$C_1 - C_{18}$ アルコキシは、直鎖状または分枝状であり、例えば $C_1 - C_{16}$ 、 $C_1 - C_{12}$ 、 $C_1 - C_8$ 、 $C_1 - C_6$ または $C_2 - C_4$ アルコキシである。例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ

10

20

30

40

50

、 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルオキシ、 2 - エチルヘキシルオキシ、 オクチルオキシ、 ノニルオキシ、 デシルオキシ、 ドデシルオキシ、 ヘキサデシルオキシ、 オクタデシルオキシまたはイコシルオキシ、 特に、 メトキシ、 エトキシ、 プロポキシ、 イソプロピルオキシ、 n - ブチルオキシ、 s e c - ブチルオキシ、 イソブチルオキシ、 t e r t - ブチルオキシ、 特にメトキシである。

【0029】

$C_1 - C_{20}$ アルキレンは、 直鎖状または分枝状アルキレン、 例えば、 メチレン、 エチレン、 プロピレン、 1 - メチルエチレン、 1 , 1 - ジメチルエチレン、 ブチレン、 1 - メチルプロピレン、 2 - メチル - プロピレン、 ペンチレン、 ヘキシレン、 ヘプチレン、 オクチレン、 ノニレン、 デシレン、 ドデシレン、 テトラデシレン、 ヘキサデシレンまたはオクタデシレンである。 特に、 X は、 $C_2 - C_{12}$ アルキレン、 例えば、 エチレン、 デシレン、 または例えば、

【化11】



である。

【0030】

$C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニルは、 直鎖状または分枝状であり、 例えば、 $C_2 - C_6$ - および $C_2 - C_4$ アルコキシカルボニル、 例えば、 メトキシカルボニル、 エトキシカルボニル、 プロポキシカルボニル、 n - ブチルオキシカルボニル、 イソブチルオキシカルボニル、 1 , 1 - ジメチルプロポキシカルボニル、 ペンチルオキシカルボニル、 ヘキシルオキシカルボニル、 ヘプチルオキシカルボニル、 オクチルオキシカルボニル、 ノニルオキシカルボニル、 デシルオキシカルボニルまたはドデシルオキシカルボニル、 特に、 メトキシカルボニル、 エトキシカルボニル、 プロポキシカルボニル、 n - ブチルオキシカルボニルまたはイソブチルオキシカルボニル、 好ましくはメトキシカルボニルである。

【0031】

$C_1 - C_{20}$ アルカノイルは、 直鎖状または分枝状であり、 例えば、 $C_1 - C_{18}$ - 、 $C_1 - C_{14}$ - 、 $C_1 - C_{12}$ - 、 $C_1 - C_8$ - 、 $C_1 - C_6$ - もしくは $C_1 - C_4$ - アルカノイルまたは $C_4 - C_{12}$ - もしくは $C_4 - C_8$ アルカノイルである。 例は、 ホルミル、 アセチル、 プロピオニル、 ブタノイル、 イソブタノイル、 ペンタノイル、 ヘキサノイル、 ヘプタノイル、 オクタノイル、 ノナノイル、 デカノイル、 ドデカノイル、 テトラデカノイル、 ペンタデカノイル、 ヘキサデカノイル、 オクタデカノイル、 イコサノイル、 好ましくはアセチルである。

【0032】

$C_3 - C_{12}$ アルケノイルは、 一飽和または多不飽和であり、 例えば、 プロペノイル、 2 - メチル - プロパノイル、 ブテノイル、 ペンテノイル、 1 , 3 - ペンタジエノイル、 5 - ヘキセノイルである。

【0033】

$C_2 - C_4$ アルカノイルオキシは、 直鎖状または分枝状であり、 例えば、 アセチルオキシ、 プロピオニルオキシ、 ブタノイルオキシ、 イソブタノイルオキシ、 好ましくはアセチルオキシである。

【0034】

$C_1 - C_{12}$ アルキルスルファニル (= $C_1 - C_{12}$ アルキルチオ) は、「イル」成分に 1 つの S 原子を有する $C_1 - C_{12}$ アルキルである。 $C_1 - C_{12}$ アルキルは、 対応する C 原子数までの $C_1 - C_{20}$ アルキルについて以上に示されているのと同じ意味を有する。 $C_1 - C_4$ アルキルスルファニルは、 直鎖状もしくは分枝状または環式であり、 例えば、 メチルスルファニル、 エチルスルファニル、 プロピルスルファニル、 イソプロピルスルファニル、 n - ブチルスルファニル、 s e c - ブチルスルファニル、 イソブチルスルファニル、 t e r t - ブチルスルファニルである。

10

20

30

40

50

【0035】

フェニルスルファニルはフェニルチオである。

【0036】

フェニル - C₁ - C₃アルキルオキシは、C₇ - C₃₀アリールアルキルの定義において以上に示されているフェニル - C₁ - C₃アルキルに対応する意味を有し、付加的なO原子が、その基の分子の残りに対する結合部に「オキシ」基として存在する。例は、ベンジルオキシ、フェニルエチルオキシ、-メチルベンジルオキシ、特にベンジルオキシである。

【0037】

C₂ - C₁₀アルコキシアルキルは、1つのO原子によって中断されたC₂ - C₁₀アルキルである。C₂ - C₁₀アルキルは、対応するC原子数までのC₁ - C₂₀アルキルについて以上に示されているのと同じ意味を有する。例は、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピルである。

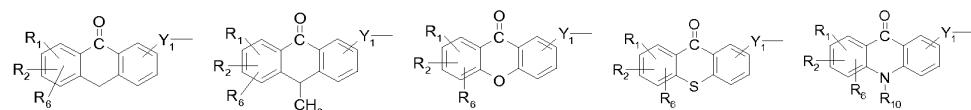
【0038】

ハロゲンは、フルオロ、クロロ、ブロモまたはヨード基、特に、フルオロ、クロロまたはブロモを表す。

【0039】

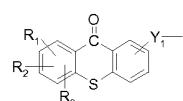
R₃およびR₄が、ともに、S、O、NR₁₀、CH₂またはCH(CH₃)₃である場合、例えば構造：

【化12】



、好ましくは、チオキサンチル成分

【化13】

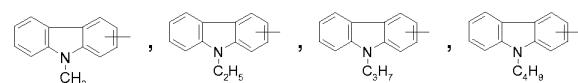
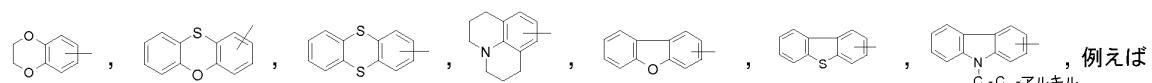


が形成される。

【0040】

フェニル、ナフチル、ベンゾイルまたはナフトイル環上の置換基OR₂₁、SR₂₂およびNR₁₉R₂₀が、フェニル、ナフチル、ベンゾイルまたはナフトイル環上のさらなる置換基とともに基R₂₁、R₂₂、R₁₉および/またはR₂₀を介して5または6員環を形成する場合、2つまたは3つの環（フェニル、ナフチル、ベンゾイルまたはナフトイル環を含む）を含む構造が得られる。例は、

【化14】



である。好ましくは、カルバゾール成分が形成される。

【0041】

R₁₉およびR₂₀が、ともにOまたはNR₂₁によって場合により中断されたC₂ - C₆アルキレンである場合は、それらは、それらが結合したN原子と一緒にになって、OまたはNR₂₁によって場合により中断された5員、6員または7員環を形成することによって、飽和または不飽和環、例えば、アジリジン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン

10

20

30

40

50

、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ピペリジンまたはモルホリン、好ましくはモルホリンを形成する。

【0042】

2つ以上の基「A」が本発明の式IまたはIIの触媒化合物に存在する場合は、前記基は同一であるか、または異なる。

【0043】

本文脈における「および/または」あるいは「または/および」という用語は、規定の選択肢(置換基)の1つだけでなく、規定の選択肢(置換基)のいくつかが一緒に、すなわち異なる選択肢(置換基)の混合物が存在し得ることを表すことを意図する。

【0044】

「少なくとも」という用語は、1つ以上、例えば1つまたは2つまたは3つ、好ましくは1つまたは2つを定めることを意図する。

【0045】

「場合により置換された」という用語は、それが指す基が非置換であるか、または置換されていることを意味する。

【0046】

本明細書および続く請求項全体を通じて、文脈がそうでないことを必要としなければ、「含む(comprise)」という用語または「含む(comprises)」もしくは「含んでいる(comprising)」等の変形は、指定の整数もしくは工程または整数もしくは工程群を含むが、任意の他の整数もしくは工程または整数もしくは工程群を除外しないことを示唆するものと理解される。

【0047】

本出願の文脈における「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレート、ならびに対応するメタクリレートを指すことを意図する。

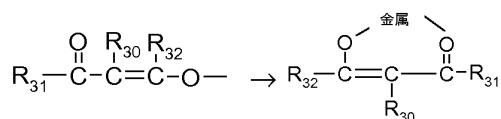
【0048】

以上に示されており、全文の文脈における概して(特に式IおよびIIの)潜伏性触媒化合物を指す選択は、そのような化合物のみを指すことを意図するものでなく、請求項のすべての範疇を指すことを意図する。すなわち、該潜伏性触媒化合物を含む組成物、ならびに前記化合物が使用される使用または方法の請求項を指す。

【0049】

当業者は、ジケト化合物のこの種の錯体形成を熟知している。ケト基は、金属原子とともに、ケト基のエノール形を介してキレート錯体を形成し、第2の結合は、配位結合である。例えば、光活性成分((L)基としてのPI)は、当該キレート、例えば、

【化15】



を形成することができる。

【0050】

MeがZrである場合は、本発明の化合物は、例えば、配位子Lが場合により二価であるZrL₄、ZrL₂L'2のような配位子に対する配位中心原子Zrを有する。

【0051】

さらなる例は、例えば、その開示内容が参考として本明細書で援用されるWO2007/003966に記載されているケトアミドである。

【0052】

本発明の化合物を既知の方法によって、例えば、光活性成分の対応するアルコールもしくは酸と有機金属酸化物、有機アルコキシドもしくはアリール金属(例えば、トリフェニルビスマス、テトラフェニルスズ)とを反応させることによって、または光活性成分の対応するハロゲン化物と有機金属ハロゲン化物とを反応させることによって、または光活性

10

20

30

40

50

成分と金属ハロゲン化物（例えば三塩化アルミニウムまたは四塩化チタン）とを反応させることによって製造することができる。オキシムエステル基を有する化合物は、例えば光活性成分の対応するオキシムと有機金属酸化物もしくはアルコキシドとを反応させることによって製造される。当該反応は、概して、当業者に既知であり、例えば、Alwyn G. Davies, "Organotin Chemistry", Ed. 2, 2004, Wiley-VCH, Weinheim; Michel Pereyre, Jean-Paul Quinford, Alain Rahm, "Tin in organic Synthesis", 1987, Butterworths, London等の化学書に公開されている。

【0053】

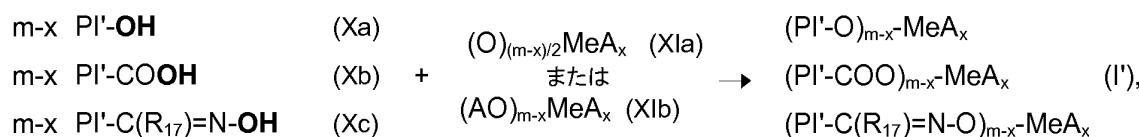
10

- 方法 1

よって、「C-O-金属」結合、「C-(CO)-O-金属」結合または「C=N-O-金属」結合を有する本発明による式Iの化合物は、例えば、式(Xa)、(Xb)または(Xc)の化合物と金属酸化物もしくは金属アルコキシド(XIa)または(XIb)とを反応させることによって得られる。

【0054】

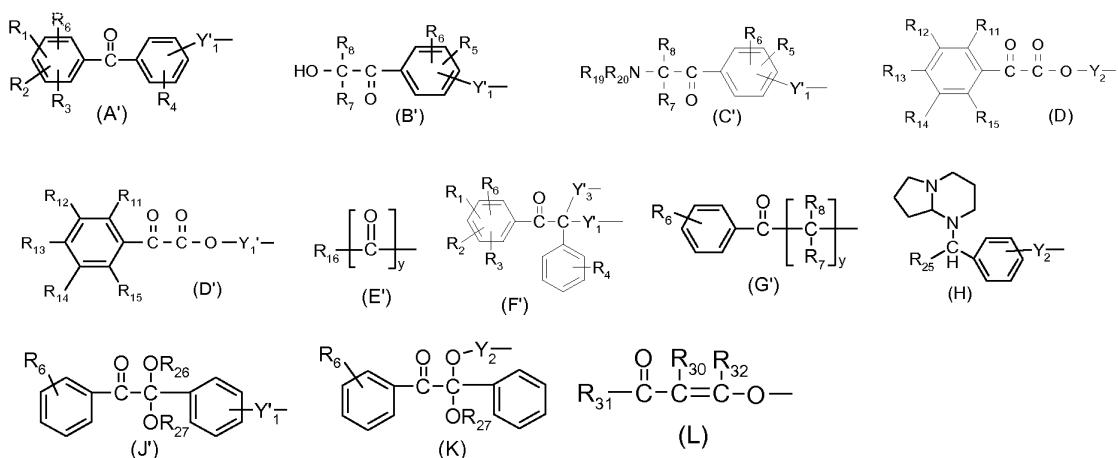
【化16】



20

式中、R₁₇、m、x、MeおよびAは、以上に定義されている通りであり、PI'は、基(A')、(B')、(C')、(D)、(D')、(E')、(F')、(G')、(H)、(J')、(K)または(L)

【化17】

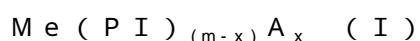


30

であり、

40

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₉、R₂₀、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₃₀、R₃₁、R₃₂、Y₂およびyは、以上に定義されている通りであり；Y₁およびY₃は、互いに独立して、直接結合またはC₁-C₂₀アルキレンであるため、以上に定義されている式I



の化合物になる。

【0055】

上記反応において、PI' - 酸、PI' - COOH (Xb)を対応する無水物(Xb') : PI' - COO(CO) - PI'に置き換えることが可能であることが自明である。

【0056】

50

以上に定義されている式ⅠⅠ

$A_x (P\text{I})_{(m-1-x)}Me - O - Me (P\text{I})_{(m-1-x)}A_x (I\text{I})$
の化合物を製造するために、同じ方法が適用されるが、式(XⅠa)の金属酸化物の代わりに、対応する二量体アルコキシドが使用される。

【0057】

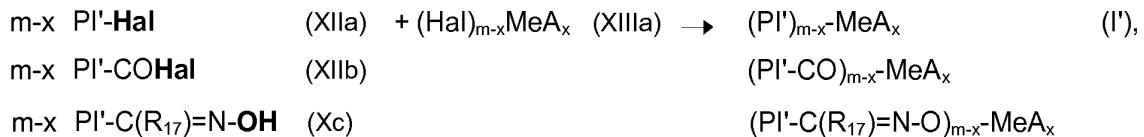
- 方法2

「C-金属」結合、「C-(CO)-金属」結合または「C=N-O-金属」結合を有する本発明による式Ⅰの化合物は、例えば、式(XⅠIa)および(XⅠIb)の対応するPⅠ成分ハロゲン化物と有機金属ハロゲン化物(XⅠIⅠa)とを反応させることによって得られる。対応するオキシムエステル化合物は、例えば、遊離オキシム(Xc)と前記有機金属ハロゲン化物(XⅠIⅠa)とを反応させることによって製造される。

10

【0058】

【化18】



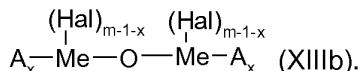
式中、Halは、ハロゲン原子、特にClまたはBrである。R₁₇、m、x、MeおよびAは、以上に定義されている通りであり、PI'は以上に定義されている通りである。

20

【0059】

本発明の式ⅠⅠの化合物は、例えば、上記反応における有機ハロゲン化物(XⅠIⅠa)と有機ハロゲン化物(XⅠIⅠb)：

【化19】



と交換することによって得られる。

【0060】

上記反応において、例えば、Znを触媒として使用することができる。

30

【0061】

- 方法3

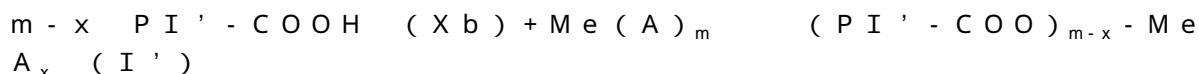
さらに、以上に定義されている光活性成分PI'COOH(Xb)またはPI'-COO(CO)-PI'(Xb')の酸または無水物と、以上に定義されている有機金属ハロゲン化物(Hal)_{m-x}MeAx(XⅠIⅠa)とを反応させることによって上記反応を実施することができる。

【0062】

- 方法4

本発明の化合物の別の製造方法は、光開始剤成分、例えば、以上に定義されている式Xbの化合物の酸(または無水物)と、(アリール)(アルキル)金属、例えばジブチルジフェニルスズまたはトリフェニルビスマスとを反応させることにある。

40



[PI'、m、x、MeおよびAは、以上に定義されている通りであるが、分子Me(A)_mにおけるすべてのAが同一であることはなく、該基の少なくとも1つがアリールを表す]。

【0063】

- 方法5

少なくとも1つの光活性成分(PⅠ)が基(L)である本発明の化合物は、例えば、適切な1,3-ジケトン化合物と、対応する金属アルコキシド化合物とを反応させること、

50

例えば、1-ベンゾイルアセトンとジメトキシ-ジブチルスズとを反応させることによって製造される。

【0064】

- 方法6

少なくとも1つの光活性成分(PI)が基(L)である本発明の化合物は、例えば、適切な1,3-ジケトン化合物と、対応する金属ハロゲン化物化合物とを反応させること、例えば、1-ベンゾイルアセトンと四塩化ジルコニウムとを反応させることによって製造される。

【0065】

- 方法7

10

少なくとも1つの光活性成分(PI)が基(L)である本発明の化合物は、例えば、テトラ-アセチルアセトネート金属化合物とPI-COOH化合物とを反応させること、例えば、1-ベンゾイルアセトンとジルコニウムテトラアセチルアセトネートとを反応させることによって製造される。

【0066】

Y₁がNR₁₀である式IまたはIIの化合物は、例えば、アルコールを対応するアミンと、または酸を対応するアミドと交換することによって、以上に示されている方法1に従って製造される。

【0067】

当業者は、当該有機金属反応に考慮しなければならない条件および注意事項を熟知している。

20

【0068】

例えば、基本的に、有機金属中間体(金属アルコキシド、例えば、スズアルコキシド、金属エノラート、例えばスズエノラート、金属エステル、例えば-スタンニルエステル)は水分に非常に敏感であるため、不活性反応雰囲気下で作業するのが有利である。よって、反応は、有利には、通常の方法によって、例えば加熱後に排気することによって、反応前に対応する反応装置を不活性化させることによって、アルゴンガス流下で有利に実施される。

【0069】

有機金属カルボキシレートは、例えば、対応するカルボン酸(または無水物)と有機金属酸化物、例えば有機スズ酸化物または水酸化物とを、通常は、前記反応において形成される水を共沸除去しながら反応させることによって最も容易に製造される。

30

【0070】

本発明の製造物の単離および処理において、水分および酸素に対する安定性に応じて、対応する適切な注意事項を考慮することも必要である。

【0071】

金属原子としてのスズに関しては、一般に、炭酸エステルおよびテトラ有機スズ化合物を、特殊な処理を施すことなく容易に取り扱うことができるが、アルコキシドはより敏感である。当該化合物の加水分解への鋭敏性をケト基、ニトリル基、エステル基、CF₃基等の電子求引性基によって低減することができる。

40

【0072】

本発明による化合物の製造方法における好適な溶媒は、例えば、非プロトン性溶媒、特に、トルエン、キシレン、ジオキサンおよびテトラヒドロフラン(THF)である。

【0073】

反応温度は、例えば、室温(例えば20)から約200、または室温から150、好ましくは50~150の範囲である。

【0074】

圧力は、例えば、通常圧力(760 Torr)から10mmHgの範囲であり、好ましくは低真空が使用される。

【0075】

50

上記反応において中間体として使用することができる多くのスズ化合物は、市販の、特に、アルコキシまたはハロゲンで置換されたブチル-スズ誘導体、ならびに多くの Bi-、Zr-、Al- および Ti- 錯体または有機金属化合物である。

【0076】

新規の潜伏性触媒化合物も本発明の主題である。

【0077】

したがって、式 I または II

Me (PI)_(m-x) A_x (I)

A_x (PI)_(m-1-x) Me - O - Me (PI)_(m-1-x) A_x (II)

[式中、

10

Me は、Sn、Bi、Al、Zr または Ti であり；

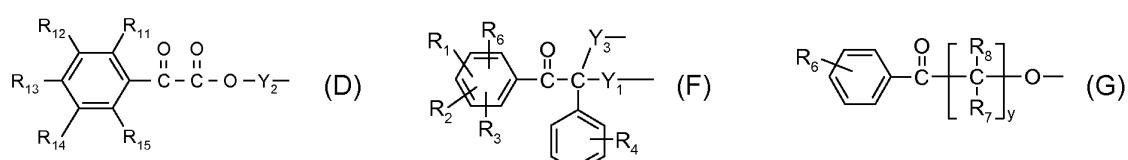
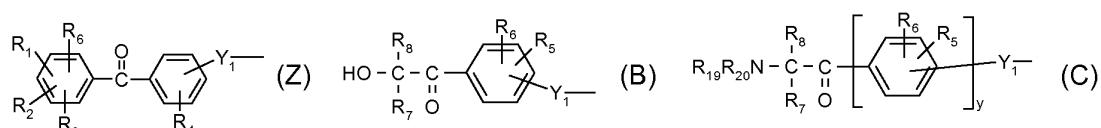
m は、1 から Me の配位数までの整数を表し；

x は、0 ~ (m - 1) の整数であり；

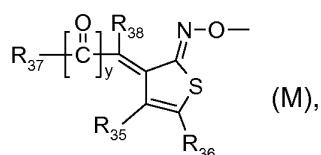
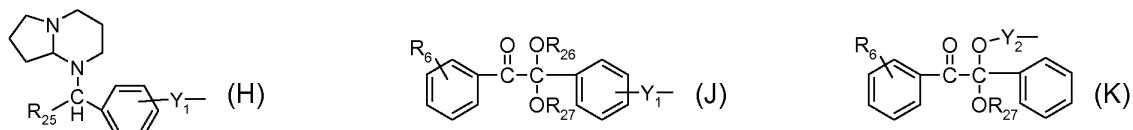
A は、C₁ - C₂₀ アルキル、C₇ - C₃₀ アリールアルキル、C₁ - C₂₀ アルコキシ、C₂ - C₂₀ アルカノイルオキシ、C₆ - C₁₈ アリール、あるいは 1 つ以上の C₁ - C₂₀ アルキルによって置換された C₆ - C₁₈ アリールであり；あるいは x が 1 である場合は、A は、さらにハロゲンであり；x が 1 より大きい場合は、A は同一であるか、または異なっており、PI は、互いに独立して、式 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K) または (M)

【化20】

20



30



の基であり、

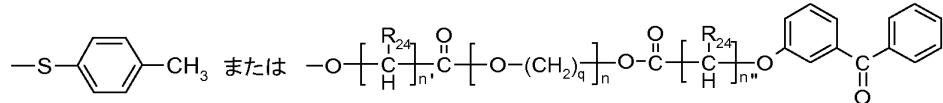
40

式中、y は、0 または 1 であり；

R₁、R₂ および R₃ は、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、C₆ - C₁₈ - アリール、C₇ - C₃₀ - アラルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ - アルキルチオ、ハロゲン、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、または -O- もしくは N R₁₀ によって場合により中断された N (C₄ - C₇ - シクロアルキル) であり；

R₄ は、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、フェニル、N (C₁ - C₄ - アルキル)₂、COOC₂H₃、

【化21】



であり、あるいは

R_3 および R_4 は、ともに、S、O、 N R_{10} 、 C H_2 または C H C H_3 、特に S であり；

n 、 n' および n'' は、互いに独立して 1 ~ 10 であり；

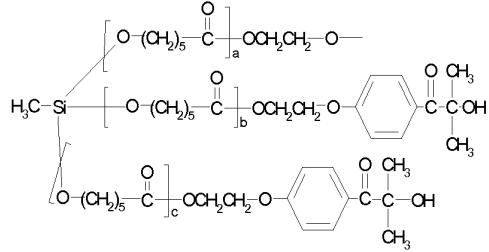
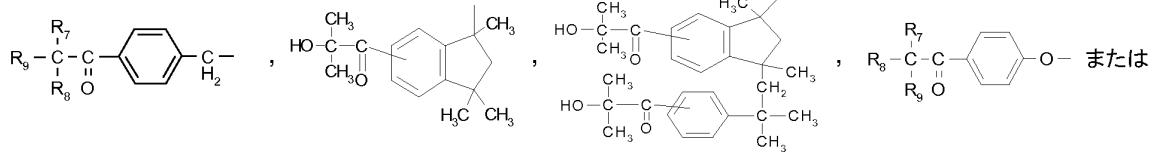
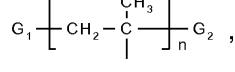
q は、1 ~ 4 であり；

R_5 は、水素または $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - アルコキシであり；

R_6 は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ - ヒドロキシアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - アルコキシ、 O H 、 $-\text{O C H}_2 \text{C H}_2 - \text{O R}_{18}$ 、モルホリノ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - アルキル - S - 、H S - 、 $\text{N R}_{19} \text{R}_{20}$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C H} -$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C} (\text{C H}_3) -$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C H} - \text{C O} -$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C H} (\text{C O}) \text{O} -$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C} (\text{C H}_3) - \text{C O} -$ 、 $\text{H}_2 \text{C} = \text{C} (\text{C H}_3) - (\text{C O}) \text{O} -$ 、

。

【化22】



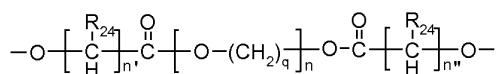
であり；

a 、 b および c は、互いに独立して 1 ~ 3 であり；

G_1 および G_2 は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基、好ましくは水素またはメチルであり；

Y_1 および Y_3 は、互いに独立して、直接結合、O、 $(\text{C O})\text{O}$ 、 N R_{10} 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキレン、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキレン - O - 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキレン - $(\text{C O})\text{O} -$ 、または

【化23】



であり；

Y_2 は、直接結合または $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ - アルキレンであり；

R_7 および R_8 は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - アルキル、非置換フェニルもしくはベンジル；または $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ - アルキルによって置換されたフェニルもしくはベンジルであり；あるいは R_7 および R_8 は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；

R_9 は、 O H または $\text{N R}_{19} \text{R}_{20}$ であり；

R_{10} は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ ヒドロキシアル

10

20

30

40

50

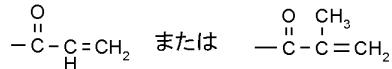
キルまたはC₁ - C₁₂ハロゲノアルキルであり；

R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、水素、非置換C₁ - C₁₂-アルキル、もしくはOHによって置換されたC₁ - C₁₂-アルキル、C₁ - C₄-アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンまたはCNであり；アルキル鎖は、1つ以上のOによって場合により中断されており；あるいはR₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は、互いに独立して、C₁ - C₄-アルコキシ、C₁ - C₄-アルキルチオ、NR₁₉R₂₀、H₂C = CH - CO - 、H₂C = CH - (CO)O - 、H₂C = C(CH₃) - CO - またはH₂C = C(CH₃) - (CO)O - であり；

R₁₈は、水素、

【化24】

10

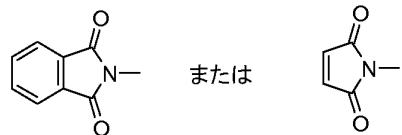


であり；

R₁₉およびR₂₀は、互いに独立して、水素、C₁ - C₂₀アルキル、C₂ - C₄ヒドロキシアルキル、C₂ - C₁₀アルコキシアルキル、C₂ - C₅アルケニル、C₃ - C₈シクロアルキル、フェニル - C₁ - C₃アルキル、C₁ - C₈アルカノイル、C₃ - C₁₂アルケノイル、ベンゾイルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはC₁ - C₁₂アルキル、ベンゾイルもしくはC₁ - C₁₂アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；あるいはR₁₉およびR₂₀は、ともに、OもしくはNR₂₁によって場合により中断され、かつ/またはOH、C₁ - C₄アルコキシ、C₂ - C₄アルカノイルオキシもしくはベンゾイルオキシによって場合により置換されたC₂ - C₆アルキレンであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

20

【化25】



であり；

30

R₂₁およびR₂₂は、互いに独立して、水素、C₁ - C₂₀アルキル、C₂ - C₁₂アルケニル、C₃ - C₈シクロアルキル、フェニル - C₁ - C₃アルキルであり；OH、SH、CN、C₁ - C₈アルカノイル、非置換であるか、または1つ以上のC₁ - C₆アルキル、ハロゲン、OH、C₁ - C₄アルコキシもしくはC₁ - C₄アルキルスルファニルで置換されたベンゾイルで置換されたC₁ - C₈アルキルであり；あるいはそれが非置換であるか、またはハロゲン、C₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₁₂アルコキシ、フェニル - C₁ - C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁ - C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、-N(C₁ - C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノによって置換されたフェニルまたはナフチルであり；R₂₃は、C₁ - C₁₂アルキル、フェニル、4 - モルホリノフェニル、C₁ - C₁₂アルキルフェニル、またはOによって場合により中断されたC₃ - C₈シクロアルキルで置換されたフェニルであり；

40

R₂₄は、水素、メチルまたはエチルであり；

R₂₅は、水素またはC₁ - C₄アルキルであり；

R₂₆およびR₂₇は、互いに独立して、非置換であるか、またはC₁ - C₄アルコキシもしくはフェニルによって置換されたC₁ - C₂₀アルキルであり、あるいは

R₂₆およびR₂₇は、ともにC₂ - C₄アルキレンであり；

R₃₅およびR₃₆は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、CN、NO₂、C₂ - C₆アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、-S-フェニル、フェノキシ、C₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルであり、あるいはR₃₅およびR₃₆は、ともに-C(R₃₉)

50

$= C(R_{40}) - C(R_{41}) = C(R_{42})$ - であり；

R_{37} は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリールであり、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリールは、非置換であるか、または 1 つ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および / または $NR_{19}R_{20}$ および / または S - フェニルによって置換されており、置換基 OR_{21} 、 SR_{22} および / または $NR_{19}R_{20}$ は、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリール環上のさらなる置換基とともに、またはフェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルもしくは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリール環の炭素原子の 1 つとともに基 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{20} および / または R_{19} を介して 5 員または 6 員環を形成することが可能であり、あるいは

y が 0 であれば、 R_{37} は、さらに $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルまたは CN であり；あるいは

R_{38} が同時に水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルでなければ、 R_{37} は、水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；

R_{38} は、 R_{37} の意味の 1 つを有し、あるいは非置換または CN 置換フェニル、 $C_2 - C_6$ アルカノイル、非置換であるか、または $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および / または $NR_{19}R_{20}$ によって置換されたベンゾイルであり、あるいは R_{38} は、フェノキシカルボニル、 NO_2 、 $C_1 - C_4$ ハロアルキルであり、あるいは R_{37} および R_{38} は、 CO 基と一緒にになって、非置換であるか、または $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および / または $NR_{19}R_{20}$ によって置換された 5 員または 6 員環を形成し、前記環は、 O 、 S 、 NR_{10} および / または CO によって場合により中断されており、1 つ以上のベンゾ基が前記環に場合により縮合されており；

R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} および R_{42} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、ハロゲン、フェニル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキル、- S - フェニル、フェノキシ、 $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、 CN 、 NO_2 または $C_1 - C_4$ ハロアルキルである] の潜伏性触媒化合物が興味深い。

【0078】

式 I または II の化合物における Me は、例えば、 Sn 、 Bi 、 Zr もしくは Ti 、例えば、 Bi 、 Zr もしくは Ti であり、または例えば Bi もしくは Zr 、好ましくは Zr である。

【0079】

式 I または II の化合物における PI は、例えば、

以上に定義されている基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K) もしくは (M)、例えば、

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K) もしくは (M)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K)、(L) もしくは (M)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(J)、(K) もしくは (M)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)、(J)、(K) もしくは (L)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(J) もしくは (K)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(L) もしくは (M)；または

基 (Z) もしくは (L)；または

基 (Z)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G) もしくは (L) であり；

10

20

30

40

50

基 (Z) が好適である。

【0080】

特に Me が Bi である場合における興味深い光活性成分「PI」の例は、例えば、R₃ および R₄ が水素であり、R₁ が水素、ハロゲン、C₁ - C₄ アルコキシまたは C₁ - C₄ アルキルチオであるもの等の、以上に定義されている式 (Z) の基である。

【0081】

特に、Me が Bi および Zr の場合に、金属原子に結合した 2 ~ 3 個の配位子 PI - (CO)O - がさらに興味深い。

【0082】

本発明の化合物が光活性成分 PI として基 (L) を含み、x が 0 である場合は、興味深い化合物は、基 R₃₀、R₃₁ または R₃₂ の少なくとも 1 つが芳香族基、例えばフェニルまたはベンジルを含むもの等である。

【0083】

x が 0 であり、光活性成分 PI として基 (L) を含み、光活性成分 (L) に加えて、以上に定義されている基から選択される、(L) 以外のさらなる光活性成分を含む本発明の当該化合物がさらに興味深い。

【0084】

式 I または II

[式中、

Me は、Sn、Bi、Al、Zr または Ti であり；

20

m は、1 から Me の配位数までの整数を表し；

x は、0 ~ (m - 1) の整数であり；

A は、C₁ - C₂₀ アルキル、ハロゲン、C₁ - C₂₀ アルコキシ、C₂ - C₂₀ アルカノイルオキシまたは C₆ - C₁₈ アリールであり；

PI は、互いに独立して、式 (Z)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(L) または (M) の基であり；

y は、0 または 1 であり；

R₁、R₂ および R₃ は、互いに独立して、水素または C₁ - C₆ - アルキルであり；

R₄ は、水素であり、または R₃ および R₄ は、ともに S であり；

R₅ は、水素であり；

30

R₆ は、水素であり；

Y₁ および Y₃ は、互いに独立して、O、(CO)O、C₁ - C₂₀ アルキレン、C₁ - C₂₀ アルキレン - O - または C₁ - C₂₀ アルキレン - (CO)O - であり；

Y₂ は、直接結合であり；

R₇ および R₈ は、互いに独立して、C₁ - C₆ - アルキルであり、または R₇ および R₈ は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシル環を形成し；

R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄ および R₁₅ は、水素であり；

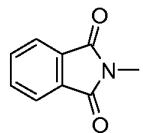
R₁₆ は、フェニルであり；

R₁₇ は、CN であり；

R₁₉ および R₂₀ は、それらが結合した N 原子と一緒にになって、

40

【化 26】



であり；

R₃₀ は、水素、C₁ - C₄ アルキルであり、またはフェニルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルであり；

R₃₁ は、C₁ - C₁₂ アルキル、フェニル、または 1 つ以上の R₃₃ によって置換されたフェ

50

ニルであり；

R_{32} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルであり；

R_{33} は、 $C_1 - C_8$ アルコキシまたはベンゾイルであり；

R_{37} は、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキルによって置換されたフェニルであり、あるいは y が0である場合、 R_{37} は、さらにCNであり；

R_{38} は、 R_{37} の意味の1つを有する]の潜伏性触媒化合物が興味深い。

【0085】

x は、例えば、0～6；0～4であり；または0、1、2、3もしくは4である0～(m-1)の整数である。

10

【0086】

金属(Me)がSnである場合は、 x は、例えば、好ましくは0、2または3、特に2または3である。

【0087】

金属(Me)がBiである場合は、 x は、例えば、好ましくは0、1または2、特に0または1である。

【0088】

金属(Me)がZrである場合は、 x は、例えば0または1、特に0である。

【0089】

金属(Me)がAlである場合は、 x は、好ましくは0である。

20

【0090】

金属(Me)がTiである場合は、 x は、例えば、好ましくは0または1または2である。

【0091】

Meは、例えば、Sn、Bi、Al、ZrもしくはTiであり；またはSn、Bi、AlもしくはZrであり；またはSn、Bi、AlもしくはTiであり；またはSn、Bi、ZrもしくはTiであり；またはBi、Al、ZrもしくはTiであり；またはBiもしくはZrである。Sn、Bi、Zr、特にBiおよびZrが好適である。

【0092】

30

Aは、例えば、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_7 - C_{30}$ アリールアルキル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルカノイルオキシ、 $C_6 - C_{18}$ アリール、または1つ以上の $C_1 - C_{20}$ アルキルによって置換された $C_6 - C_{18}$ アリールであり；あるいは例えば、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルカノイルオキシまたは $C_6 - C_{18}$ アリール、特に、 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたはフェニル、特に $C_1 - C_{12}$ アルキルである。

【0093】

Aがハロゲンである場合は、Xは、例えば1または2である。

【0094】

2つ以上の基Aが分子内に存在する場合は、前記基は、同一であるか、または異なっている(以上に示されているAの定義の範囲内)であることが自明である。

40

【0095】

R_1 、 R_2 、 R_3 は、例えば、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_4$ -ハロゲンアルキル、 $C_6 - C_{18}$ -アリール、 $C_7 - C_{30}$ -アラルキル、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、 $N(C_1 - C_4$ -アルキル)₂、または-O-もしくはNR₁₀によって場合により中断された $N(C_4 - C_7$ -シクロアルキル)であり；あるいは

例えば、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_4$ -ハロゲンアルキル、 $C_6 - C_{18}$ -アリール、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 $N(C_1 - C_4$ -アルキル)₂、または-O-もしくはNR₁₀によって場合により中断された $N(C_4 - C_7$ -シクロアルキル)である。

50

シクロアルキル)であり;あるいは

例えば、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₆ - C₁₈ - アリール、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ アルキルチオ、N(C₁ - C₄ - アルキル)₂、または-O-もししくはNR₁₀によって場合により中断されたN(C₄ - C₇ - シクロアルキル)であり;あるいは

例えば、互いに独立して、水素、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ アルキルチオ、N(C₁ - C₄ - アルキル)₂またはモルホリニルであり;あるいは互いに独立して、水素またはC₁ - C₆ - アルキルである。

【0096】

R₄は、例えば、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - ハロゲンアルキル、フェニルまたはN(C₁ - C₄ - アルキル)₂、であり、あるいはR₃およびR₄は、ともに、S、O、NR₁₀、CH₂またはCHCH₃、特にSであり;あるいは

R₄は、例えば、水素、C₁ - C₄ - アルキルまたはC₁ - C₄ - ハロゲンアルキルであり、あるいはR₃およびR₄は、ともに、S、CH₂またはCHCH₃、特にSであり;あるいはR₄は、例えば、水素またはC₁ - C₄ - アルキルであり、あるいはR₃およびR₄は、ともにSである。

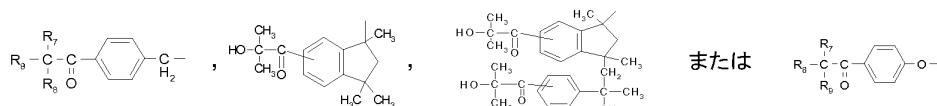
【0097】

R₅は、水素またはC₁ - C₁₈ - アルコキシ、特に水素である。

【0098】

R₆は、例えば、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、OH、-OCH₂CH₂-OR₁₈、モルホリノ、C₁ - C₁₈ - アルキル-S-、HS-、NR₁₉R₂₀、H₂C=CH-、H₂C=C(CH₃)-、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH(CO)-、H₂C=C(CH₃)-CO-、H₂C=C(CH₃)-(CO)-、

【化27】



であり;あるいは

R₆は、例えば、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、OH、-OCH₂CH₂-OR₁₈、モルホリノ、C₁ - C₁₈ - アルキル-S-、HS-、-NR₁₉R₂₀、H₂C=CH-、H₂C=C(CH₃)-、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH(CO)-、H₂C=C(CH₃)-(CO)-であり;あるいは

R₆は、例えば、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシ、OH、H₂C=CH-、H₂C=C(CH₃)-、H₂C=CH-CO-、H₂C=CH(CO)-、H₂C=C(CH₃)-(CO)-であり;あるいは

R₆は、例えば、水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、C₁ - C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁ - C₁₈ - アルコキシまたはOHであり;あるいは

R₆は、例えればまたは水素、C₁ - C₁₈ - アルキル、特に水素である。

【0099】

Y₁およびY₃は、例えれば、互いに独立して、直接結合、O、(CO)O、NR₁₀、C₁ - C₂₀アルキレン、C₁ - C₂₀アルキレン-O-またはC₁ - C₂₀アルキレン-(CO)O-であり;あるいは

Y₁およびY₃は、例えれば、互いに独立して、O、(CO)O、C₁ - C₂₀アルキレン、C₁ - C₂₀アルキレン-O-またはC₁ - C₂₀アルキレン-(CO)O-であり;

Y₂は、直接結合またはC₁ - C₂₀アルキレン;特に直接結合である。

【0100】

10

20

30

40

50

R_7 および R_8 は、例えば、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$ -アルキル、非置換フェニルもしくはベンジル：または $C_1 - C_{12}$ -アルキルによって置換されたフェニルもしくはベンジルであり；あるいは R_7 および R_8 は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成し；あるいは

R_7 および R_8 は、例えば、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ -アルキル、ベンジル、または $C_1 - C_{12}$ -アルキルによって置換されたベンジルであり；あるいは R_7 および R_8 は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成し；あるいは

R_7 および R_8 は、例えば、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ -アルキル、ベンジルであり、あるいは R_7 および R_8 は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成し；あるいは

R_7 および R_8 は、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ -アルキルであり、あるいは R_7 および R_8 は、それらが結合した炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成する。

【0101】

R_{10} は、例えば、水素、 $C_1 - C_{18}$ -アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_1 - C_{12}$ ヒドロキシアルキルまたは $C_1 - C_{12}$ ハロゲノアルキルであり；あるいは

R_{10} は、例えば、水素、 $C_1 - C_{18}$ -アルキルまたは $C_2 - C_{18}$ アルケニルであり；あるいは

R_{10} は、例えば、水素または $C_1 - C_{18}$ -アルキル、特に $C_1 - C_4$ アルキルである。

【0102】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は、例えば、互いに独立して、水素、非置換 $C_1 - C_{12}$ -アルキル、もしくは OH によって置換された $C_1 - C_{12}$ -アルキル、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンまたは CN であり（アルキル鎖は、1つ以上のOによって場合により中断されている）、あるいは互いに独立して、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、 $C_1 - C_4$ -アルキルチオ、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $H_2C = CH - CO -$ 、 $H_2C = CH - (CO)O -$ 、 $H_2C = C(CH_3) - CO -$ または $H_2C = C(CH_3) - (CO)O -$ であり；あるいは

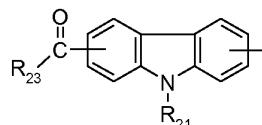
R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は、例えば、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{12}$ -アルキル、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ、 $C_1 - C_4$ -アルキルチオ、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $H_2C = CH - CO -$ 、 $H_2C = CH - (CO)O -$ 、 $H_2C = C(CH_3) - CO -$ または $H_2C = C(CH_3) - (CO)O -$ であり；あるいは

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は、例えば、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{12}$ -アルキル、特に水素である。

【0103】

R_{16} は、例えば、フェニルまたはナフチルであり、いずれも非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェノキシカルボニル、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、 OR_{21} 、 SR_{22} 、および/または $NR_{19}R_{20}$ によって1~7回にわたって置換されており、置換基 OR_{21} 、 SR_{22} および $NR_{19}R_{20}$ は、フェニルまたはナフチル環上のさらなる置換基とともに基 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{19} および/または R_{20} を介して5員または6員環を場合によって形成し；あるいはそれらの各々が、フェニル、または1つ以上の OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$ によって置換されたフェニルによって置換されており；あるいは R_{16} は、チオキサンチル、または

【化28】



であり；あるいは

R_{16} は、例えば、非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェノキシカルボニル、 $C_2 - C_{12}$ アルコキシカルボニル、 OR_{21} 、 SR_{22} および/または $NR_{19}R_{20}$

10

20

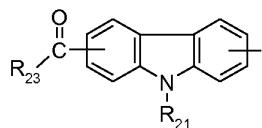
30

40

50

によって1～7回にわたって置換されたフェニルであり、あるいはチオキサンチル、または

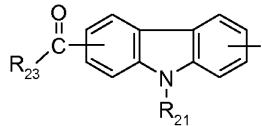
【化29】



であり；あるいは

R₁₆は、例えば、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキルおよび/またはS R₂₂によって置換されたフェニルであり、あるいはチオキサンチル、または

【化30】



であり；特に、R₁₆はフェニルである。

【0104】

R₁₇は、例えば、水素；非置換C₁～C₂₀アルキル、または1つ以上のハロゲンによって置換されたC₁～C₂₀アルキル、OR₂₁もしくはフェニルであり；あるいはC₃～C₈シクロアルキルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたフェニルであり；あるいは非置換であるか、または1つ以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、OR₂₁、SR₂₂および/またはNR₁₉R₂₀によって置換されたC₁～C₂₀アルカノイルもしくはベンゾイルであり；あるいはC₂～C₁₂アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、-CONR₁₉R₂₀、NO₂またはC₁～C₄ハロアルキルであり；あるいはR₁₇は、例えば、水素、C₁～C₂₀アルキル、1つ以上のハロゲンによって置換されたC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはフェニル、C₁～C₂₀アルカノイル、ベンゾイル、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、-CONR₁₉R₂₀、NO₂またはC₁～C₄ハロアルキルであり；あるいは

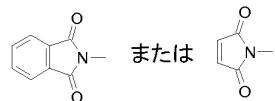
R₁₇は、例えば、水素、C₁～C₂₀アルキル、1つ以上のハロゲンによって置換されたC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはCNであり；

R₁₇は、特に、1つ以上のハロゲンによって置換されたC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはCNであり、特にCNである。

【0105】

R₁₉およびR₂₀は、例えば、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₄ヒドロキシアルキル、C₂～C₁₀アルコキシアルキル、C₂～C₅アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル-C₁～C₃アルキル、C₁～C₈アルカノイル、C₃～C₁₂アルケノイル、ベンゾイルであり；非置換であるか、またはC₁～C₁₂アルキル、ベンゾイルもしくはC₁～C₁₂アルコキシによって置換されたフェニルであり；あるいはR₁₉およびR₂₀は、ともに、OもしくはNR₂₁によって場合により中断されたC₂～C₆アルキレンであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

【化31】



であり；あるいは

R₁₉およびR₂₀は、例えば、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₄ヒド

10

20

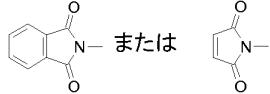
30

40

50

ロキシアルキル、フェニル - C_1 - C_3 アルキル、 C_1 - C_8 アルカノイル、非置換であるか、または C_1 - C_{12} アルキルによって置換されたフェニルであり；あるいは R_{19} および R_{20} は、ともにモルホリニルであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

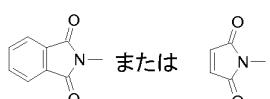
【化32】



であり；あるいは

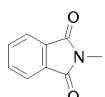
R_{19} および R_{20} は、例えれば、互いに独立して、水素、 C_1 - C_{20} アルキル、 C_2 - C_4 ヒドロキシアルキル、フェニル - C_1 - C_3 アルキルまたはフェニルであり；あるいは R_{19} および R_{20} は、ともにモルホリニルであり、あるいはそれらが結合したN原子と一緒にになって、

【化33】



であり；特に、 R_{19} および R_{20} は、それらが結合したN原子と一緒にになって、

【化34】



である。

【0106】

R_{21} および R_{22} は、例えれば、互いに独立して、水素、 C_1 - C_{20} アルキル、 C_2 - C_{12} アルケニル、 C_3 - C_8 シクロアルキル、フェニル - C_1 - C_3 アルキル、ベンゾイル、フェニルまたはナフチルであり；あるいは

R_{21} および R_{22} は、例えれば、互いに独立して、水素、 C_1 - C_{20} アルキル、ベンジル、ベンゾイルまたはフェニル；特に水素または C_1 - C_{20} アルキルである。

【0107】

R_{23} は、例えれば、 C_1 - C_{12} アルキル、フェニル、4 - モルホリノフェニル、 C_1 - C_{12} アルキルフェニル、またはOによって場合により中断された C_3 - C_8 シクロアルキルで置換されたフェニルであり；あるいは

R_{23} は、例えれば、 C_1 - C_{12} アルキル、フェニル、4 - モルホリノフェニルまたは C_1 - C_{12} アルキルフェニルであり；あるいは

R_{23} は、例えれば、4 - モルホリノフェニルまたは C_1 - C_{12} アルキルフェニルである。

【0108】

R_{26} および R_{27} は、例えれば、互いに独立して、非置換であるか、または C_1 - C_4 アルコキシもしくはフェニルによって置換された C_1 - C_{20} アルキルであり、あるいは R_{26} および R_{27} は、ともに C_2 - C_4 アルキレンであり；あるいは

R_{26} および R_{27} は、例えれば、互いに独立して、非置換であるか、または C_1 - C_4 アルコキシもしくはフェニルによって置換された C_1 - C_{20} アルキルであり；あるいは

R_{26} および R_{27} は、例えれば、互いに独立して C_1 - C_{20} アルキルである。

【0109】

R_{30} は、例えれば、水素、 C_1 - C_4 アルキル、 C_2 - C_5 アルカノイル、(C_1 - C_4 アルコキシ)カルボニルであり、あるいはフェニル、ベンゾイルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルであり；あるいはフェニルであり、または1つ以上の R_{34} によって置換されたフェニルであり；あるいは

10

20

30

40

50

R_{30} は、例えば、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル、ベンゾイルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルであり；あるいはフェニルであり；あるいは R_{30} は、例えば、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニルもしくはベンゾイルフェニルによって置換されたアルキルである。

【0110】

R_{31} は、例えば、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルであり；あるいは

R_{31} は、例えば、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルである。

【0111】

R_{32} は、例えば、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、フェニル、または1つ以上の R_{33} によって置換されたフェニルである。

【0112】

R_{33} は、例えば、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ チオアルキル、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂、ベンゾイル、または1つ以上の R_{34} によって置換されたベンゾイルであり；あるいは

R_{33} は、例えば、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ チオアルキル、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂またはベンゾイルであり；あるいは

R_{33} は、例えば、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ チオアルキル、 $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂またはベンゾイルであり；あるいは

R_{33} は、特に、 $C_1 - C_8$ アルコキシまたはベンゾイルである。

【0113】

R_{34} は、例えば、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキルまたは $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂であり；特に、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたは $N(C_1 - C_4$ アルキル)₂であり、特に、 $C_1 - C_4$ アルキルまたは $C_1 - C_4$ アルコキシである。

【0114】

R_{35} および R_{36} は、例えば、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ チオアルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 $C_2 - C_6$ アルカノイル、ベンゾイル、フェニル、-S-フェニル、フェノキシ、 $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルであり、あるいはともに $-C(R_{39}) = C(R_{40}) - C(R_{41}) = C(R_{42})$ であり；あるいは

R_{35} および R_{36} は、例えば、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキルであり、あるいはともに $-C(R_{39}) = C(R_{40}) - C(R_{41}) = C(R_{42})$ であり；あるいは

R_{35} および R_{36} は、例えば、互いに独立して、水素または $C_1 - C_4$ アルキル、特に水素である。

【0115】

R_{37} は、例えば、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_2$ ヘテロアリールであり、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたは $C_4 - C_{20}$ ヘテロアリールは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} 、 $NR_{19}R_{20}$ および/または-S-フェニルによって置換されており、あるいはyが0であれば、 R_{37} は、さらに $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニルまたは CN であり、あるいは

R_{38} が同時に水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルでなければ、 R_{37} は、水素または $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；あるいは

R_{37} は、例えば、フェニルまたはナフチルであり、フェニルまたはナフチルは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{21} 、 SR_{22} 、 $NR_{19}R_{20}$ および/または-S-フェニルによって置換されており、あるいはyが0であれば、 R_{37} は、さらに $C_2 - C_6$ アルコキシカルボニル、フェノキ

10

20

30

40

50

シカルボニルまたはCNであり、あるいはR₃₈が同時に水素またはC₁ - C₁₂アルキルでなければ、R₃₇は、水素またはC₁ - C₁₂アルキルであり；

R₃₇は、例えば、非置換であるか、または1つ以上のC₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₄ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、OR₂₁、SR₂₂、NR₁₉R₂₀および/または-S-フェニルによって置換されたフェニルであり、あるいはyが0であれば、R₃₇は、さらにCNであり、あるいはR₃₈が同時に水素またはC₁ - C₁₂アルキルでなければ、R₃₇は、水素またはC₁ - C₁₂アルキルである。

【0116】

R₃₈は、例えば、R₃₇の意味の1つを有する。

【0117】

R₃₉、R₄₀、R₄₁およびR₄₂は、例えば、互いに独立して、水素、C₁ - C₄アルキル、ハロゲン、フェニル、C₁ - C₄アルコキシ、C₁ - C₄チオアルキル、-S-フェニル、フェノキシ、C₂ - C₆アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、NO₂またはC₁ - C₄ハロアルキルであり；あるいは

R₃₉、R₄₀、R₄₁およびR₄₂は、例えば、互いに独立して、水素、C₁ - C₄アルキル、ハロゲン、CN、NO₂またはC₁ - C₄ハロアルキルである；

R₃₉、R₄₀、R₄₁およびR₄₂は、例えば、互いに独立して、水素またはC₁ - C₄アルキルである。

【0118】

式Iの化合物が好適である。

【0119】

以下の実施例1～59に示される化合物がさらに好適である。

【0120】

金属原子のすべての配位におけるさらなる興味深い潜伏性触媒化合物は、金属-C結合(および金属-O-C結合)を含む。

【0121】

S_nブチル₃成分を含まない当該化合物が潜伏性触媒化合物として好適である。

【0122】

これらの組成物、およびそれらを架橋させるための方法は、封入剤、シール材、接着剤、発泡体、印刷基板および塗料、特に交通(自動車)用塗料および工業用塗料として有用である。交通用塗料としては、これらの組成物は、OEM(元の装置製造者)塗料および自動車用再仕上げ塗料の両方として有用である。それらを下塗り塗料として使用することもできる。それらは、しばしば霧囲気条件下で硬化して強靭な硬質塗料になり、透明または着色下塗、中間塗料および上塗として使用され得る。これにより、それらは、交通車両を野外で再塗装するのに特に有用になる。

【0123】

本発明は、ルイス酸型反応物質によって触媒される重付加または重縮合反応のための触媒としての(光)潜伏性化合物を提供する。ポリオールとイソシアネートとの反応が特に好適である。

【0124】

よって、本発明の主題は、また、特にブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチアシアネート成分をポリオールで架橋させてポリウレタン(PU)を形成するための、ルイス酸型反応物質によって触媒される重付加または重縮合反応のための触媒としての上記潜伏性触媒化合物、ならびに

(a)少なくとも1つのブロックまたは非ブロックイソシアネートまたはイソチオシアネート、

(b)少なくとも1つのポリオール、および

(c)少なくとも1つの上記潜伏性触媒化合物を含む重合性組成物の使用である。

【0125】

該光重合性組成物は、全組成物に対して、一般に0.001～15質量%、例えば0.

10

20

30

40

50

0.5～1.5質量%、好ましくは0.01～5質量%、最も好ましくは0.1～5質量%の潜伏性触媒化合物を含む。

【0126】

本発明は、また、金属触媒または様々な金属触媒の混合物によって触媒される他の重付加または重縮合架橋方法を包含する。シリコンゴムを室温で硬化させるための金属触媒混合物の使用は、例えば、P. Scholz らによってEP 803540に記載されている。その応用の例は、例えばWO 2006136211およびWO 2007117552に報告されている、シラン架橋接着剤またはシール材に使用されるシロキサン変性バインダである。金属触媒架橋反応の他の例は、例えば、シロキサン末端オリゴマーと、耐摩耗性および耐光性塗料の製造に使用されるエポキシド(M. Priesch, DE 1993 5471)との反応、エポキシ樹脂とヒドロキシル末端ポリ(ジメチルオキシシラン)およびアミノプロピルトリエトキシシラン架橋剤(M. Alagar et al. Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449)との反応、あるいは加水分解性シリル基を末端とするポリエーテルとエポキシシランおよびケチミン(Y. Murayama, JP 06049346)またはH. M. Haughsby らによってEP 399682に記載されているオキシモ-エトキシ官能性シール材との反応である。生体汚染防止のための室温での加硫(RTV)シロキサンゴムの使用は、J. M. Delehaney et al., GB 2444255によって報告されている。金属触媒によって触媒されるゾル-ゲル反応は、例えば、J. Mendez-Vivar, J. of Sol-Gel Sci. Technol. 2006, 38(2), 159に記載されている。

10
20

【0127】

ここに挙げられている金属触媒のいくつかは、光潜伏性触媒としての使用について主張された。しかし、それらは、本出願に主張されているもののように重付加または重縮合反応を行わない異なる樹脂系に使用される。また、それらは、必然的に助触媒を必要とする。例として、S. Hayase らによってEP 76102には、エポキシドの光重合のための触媒としてアルミニウムキレート化合物が主張されている。しかし、-ケトシリル化合物が助触媒として必要である。さらに、先述の特許出願には、エポキシド単独重合の他に、例えばポリオールのイソシアネートへの付加等の他の架橋方法が挙げられていない。

【0128】

30

本発明の別の主題は、ルイス酸の存在下で架橋することが可能な化合物を重合するための方法であって、請求項1～6のいずれか一項に記載の化合物を前記化合物に添加し、得られた混合物に200～650nmの波長範囲の電磁放射線を照射する方法であって、特に、ルイス酸の存在下で架橋することが可能な成分が、(a)プロックまたは非プロックイソシアネートまたはイソチオシアネートと(b)ポリオールとの混合物である方法である。

【0129】

本発明のさらなる主題は、接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インク、印刷基板、発泡体、成形材料または光構造層を製造するための上記の方法、ならびに接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インク、印刷基板、発泡体、成形材料または光構造層を製造するための上記の重合性組成物の使用である。別の主題は、少なくとも1つの面が上記の組成物で塗装された塗装基材、および上記の重合または架橋組成物である。

40

【0130】

ポリオール(成分(b))は、一般には、少なくとも2つのヒドロキシ官能基を有するポリマーまたはオリゴマー有機化学種として定義される。

【0131】

好適なポリオールの例としては、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、シク

50

ロヘキサン-1,4-ジメチロール、ネオペンチルグリコールおよびヒドロキシピバル酸のモノエステル、水素化ビスフェノールA、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ジメチロールプロピオン酸、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0132】

少なくとも2つのヒドロキシル官能基を含むヒドロキシル官能性化合物を、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリオール、例えばポリ-T HF-ポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、セルロースアセトブチレート、ヒドロキシル官能性エポキシ樹脂、アルキド、およびWO 93/17060に記載されているもの等のデンドリマーポリオールから選択することもできる。また、ヒドロキシル官能性オリゴマーおよびモノマー、例えばヒマシ油およびトリメチロールプロパン等のHO官能性ビニルオリゴマーを含めることができる。興味深いポリオールは、アクリレートポリオール、例えば、Nuplex Resinsから入手可能なアクリレートポリオールSetalux(登録商標)製品(例えばSetalux(登録商標)1157、Setal(登録商標)1606BA-80)またはBayer Material ScienceのDesmophen(登録商標)製品(例えばDesmophen(登録商標)AVP LS2350)である。

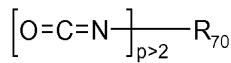
【0133】

また、本発明の文脈において、例えば水性2Kポリウレタン等の水性系に好適なポリオール成分を使用することができる。当該ポリオール成分は、例えば、商品名BAYHYDROL(登録商標)、例えばBAYHYDROL(登録商標)XP2470でBayer Material Scienceから市販されている。

【0134】

好適なイソシアネート成分は、例えば、ヒドロキシルと反応することが可能な官能基を有するイソシアネートであり、

【化35】



[式中、

R_{70} はヒドロカルビル構造である]の構造を有する。

【0135】

有機(ポリ)イソシアネートは、例えば平均NCO官能価が2.5~5である例えば多官能性の好ましくは遊離ポリイソシアネートを含み、本質的に脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族であってよい。例は、ジイソシアネート、トリイソシアネートまたはテトライソシアネートである。ポリイソシアネートは、ビウレット、ウレタン、ウレトジオンおよびイソシアヌレート誘導体を含むことができる。好適なポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートおよびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート等のイソシアヌレート構造単位を有するポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の2分子のジイソシアネートとエチレンギリコール等のジオールとの付加物；ヘキサメチレンジイソシアネートのウレチジオン；イソホロンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートのウレチジオン；トリメチロールプロパンとメタ-テトラメチルキシレンジイソシアネートとの付加物等を含むことができる。

【0136】

これらの有機ポリイソシアネートの例としては、1,6-ジイソシアナトヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-ジイソシアネート、4,4'-ビス(イソシアナト-シクロヘキシル)メタン、1,4-ジイソシアナトブタン、1,5-ジイソシアナト-2,2-ジメチルペンタン、2,2,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、

10

20

30

40

50

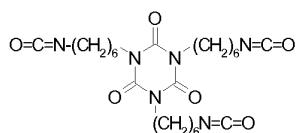
1,10-ジイソシアナトデカン、4,4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、2,4-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-(イソシアナトメチル)-1-メチルシクロヘキサン、m-, -, -, -, -テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、-, -, -ジプロピルエーテルジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4-メチル-1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、トランス-ビニリデンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1,3-ビス(1-イソシアナト-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-イソシアナト-1-メチル-エチル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、キシレンジイソシアネート、1,5-ジメチル-2,4-ビス-(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,5-ジメチル-2,4-ビス(2-イソシアナトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリエチル-2,4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、4,4'-ジイソシアナトジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、3,3'-ジフェニル-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、ジイソシアナトナフタレン、それらの上記誘導体、ならびにそれらの混合物が挙げられる。さらなる例は、イソシアヌレート構造単位を有するポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート等の2分子のジイソシアネートとエチレングリコール等のジオールとの付加物、3分子のヘキサメチレンジイソシアネートと1分子の水との付加物(例えば、商品名Desmodur(登録商標)NでBayer Corporationから入手可能)、1分子のトリメチロールプロパンと3分子のトルエンジイソシアネートとの付加物(例えば、商品名Desmodur(登録商標)LでBayer Corporationから入手可能)、1分子のトリメチロールプロパンと3分子のイソホロンジイソシアネートとの付加物、1,3,5-トリイソシアナトベンゼンおよび2,4,6-トリイソシアナトルエン等の化合物、ならびに1分子のペンタエリスリトールと4分子のトルエンジイソシアネートとの付加物である。

【0137】

ヒドロキシル基と反応することが可能なイソシアネートの具体例は、BayerのDesmodur(登録商標)3300である。理想化された構造を以下に示す(ペントマー、ヘプタマーおよびより高分子量の化学種も存在し得る)。

【0138】

【化36】



【0139】

通常、これらの製造物は、室温で液体であり、広範に市販されている。特に好適なイソシアネート硬化剤は、トリイソシアネートおよび付加物である。それらの例は、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタン、3モルのトルエンジイソシアネ

10

20

30

30

40

50

ートと 1 モルのトリメチロールプロパンとの付加物、 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンのイソシアヌレートトリマー、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンのウレトジオンダイマー、 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンのビウレットトリマー、 3 モルの m - , - ' , ' , - テトラメチルキシレンジイソシアネートと 1 モルのトリメチロールプロパンとの付加物、およびそれらの混合物である。

【 0140 】

1 , 6 - ヘキサンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートの環式トリマー(イソシアヌレート)およびウレトジオンが特に興味深い。通常、これらの化合物は、それらのより高次の相同体を少量含む。

10

【 0141 】

場合により、この組成物が水性塗料組成物として使用される場合、 C₁ - C₄ - アルコキシポリアルキレンオキシド基等の非イオン性基で置換された有機親水性ポリイソシアネート化合物を含むこともできる。例えば、 30 質量%、例えば 20 質量%、好ましくは 15 質量% の非イオン性基が、全固形ポリイソシアネート化合物上に存在することになる。

【 0142 】

本明細書における組成物のいずれにおいても、ポリマー材料は、比較的低分子量から比較的高分子量であってよい。それらは、溶媒の必要性を回避し、または最小限にするように、架橋前の組成物の粘度を低く維持するように比較的低分子量であるのが好適である。

20

【 0143 】

該組成物に場合により存在し得る他の材料は、 1 つ以上の溶媒を含む(かつ、溶媒としてのみ作用することを意図する)。これらは、好ましくは、ヒドロキシルまたは一級もしくは二級アミノ等の基を含まない。

【 0144 】

用途に応じて、該組成物は、他の材料を含むことができる。成分、添加剤または助剤(d)は、顔料、染料、乳化剤(界面活性剤)、顔料分散助剤、均染剤、へこみ防止剤、消泡剤、湿潤剤、垂れ防止剤、熱安定剤、UV 吸収剤、酸化防止剤および充填剤である。

【 0145 】

例えば、特に封入剤およびシール材として使用されるときは、該組成物は、充填剤、顔料および/または酸化防止剤を含むことができる。

30

【 0146 】

塗料として使用されるときは、これらの組成物は、以下に記載される、当該技術分野で既知の典型的な添加成分を場合により含むことができる。例えば、不活性であり、またはヒドロキシルもしくはイソシアネート以外の官能基を有するとともに、塗料組成物における他の反応性材料と反応することになる他のポリマー(e)(特に低分子量、「官能化オリゴマー」)が存在してよい。

【 0147 】

塗料の成分または潜在的架橋剤として使用することができる当該官能化オリゴマーの代表例を以下に示す。

【 0148 】

40

- ヒドロキシルオリゴマー：例えば、ペンタエリスリトール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等の多官能性アルコールと、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物等の環式モノマー無水物との反応生成物は、酸オリゴマーを生成する。これらの酸オリゴマーをブチレンオキシドおよびプロピレンオキシド等の一官能性エポキシドとさらに反応させて、ヒドロキシルオリゴマーを形成する。

【 0149 】

- シランオリゴマー：例えば、上記ヒドロキシルオリゴマーをイソシアナトプロピルトリメトキシシランとさらに反応させる。

【 0150 】

- エポキシオリゴマー：例えば、シクロヘキサンジカルボン酸のジグリシジルエステ

50

ル、例えばHuntsmanのAraldite(登録商標)CY-184、および脂環式エポキシド、例えばDaiceil等のCellloxide 2021等、または例えば、ヒドロキシ末端エポキシ化ポリブタンジエン、例えばSartomerのPoly bd 600および605。例えば、オキセタン誘導体、例えば、ToagoseiのOX-T 101および121、またはPersstorのTM-SOも反応性材料として好適である。

【0151】

- アルジミンオリゴマー：例えば、イソブチルアルデヒドとイソホロンジアミン等のジアミンとの反応生成物。

【0152】

- ケチミンオリゴマー：例えば、メチルイソブチルケトンとイソホロンジアミン等のジアミンとの反応生成物。

【0153】

- メラミンオリゴマー：例えば、Cytotec IndustriesのCYMEL(登録商標)1168等の市販のメラミン。

【0154】

- AB官能化オリゴマー：例えば、上記酸オリゴマーと、当量に対して50%のブチレンオキシド等の一官能性エポキシドをさらに反応させて製造された酸/ヒドロキシル官能性オリゴマー、または以上に挙げられているヒドロキシルと酸オリゴマーのブレンド、または以上に示されている任意の他のブレンド。

【0155】

- CD官能化架橋剤：例えば、Dixie ChemicalのSorbitol DCE-358(登録商標)のポリグリシルエーテル等のエポキシ/ヒドロキシ官能性架橋剤、または以上に挙げられているヒドロキシルオリゴマーとエポキシ架橋剤のブレンド、または以上に示されている任意の他のブレンド。

【0156】

好適な官能化オリゴマーは、質量平均分子量が約3000を超えず、多分散度が約1.5を超えない。より好適なオリゴマーは、分子量が約2500を超えず、多分散度が約1.4を超えない。最も好適なオリゴマーは、分子量が約2200を超えず、多分散度が約1.25を超えない。

【0157】

他の添加剤は、例えば、イソフェロンジアミン等のジアミンとマレイン酸ジエチル等のマレイン酸ジアルキルとの反応生成物であるポリアスパラギン酸エステルをも含む。

【0158】

場合により、少なくとも1つのヒドロキシル官能基を含むヒドロキシル官能性化合物が、硬化性材料に存在してよい。少なくとも2つのヒドロキシル官能基を含むヒドロキシル官能性化合物を、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、セルロースアセトブチレート、ヒドロキシル官能性エポキシ樹脂、アルキド、およびWO93/17060に記載されているようなデンドリマーポリオールから選択することができる。また、ヒマシ油およびトリメチロールプロパン等のヒドロキシ官能性オリゴマーおよびモノマーを含めることができる。興味深いポリオールは、アクリレートポリオール、例えば、Nuplex Resinsから入手可能なアクリレートポリオールSetalux(登録商標)1157である。

【0159】

塗料組成物を、少なくとも1つの溶媒に溶解された高固形分塗料系に調合することができる。溶媒は、通常は有機溶媒である。好適な溶媒としては、石油ナフサまたはキシレン等の芳香族炭化水素；メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはアセトン等のケトン；酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシル等のエステル；ならびにブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステルが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0160】

本発明の組成物は、非環式オリゴマー、すなわち直鎖状または芳香族のオリゴマーのバインダ(e)をさらに含むことができる。当該非環式オリゴマーとしては、例えば、ヒドロキシルオリゴマーにおける無水コハク酸または無水フタル酸誘導成分を挙げることができる。塗料組成物としての本発明の組成物は、外観、垂れ下り抵抗、流動性および均染性の向上のために、例えば、3000を超える質量平均分子量のアクリルポリマー、またはEntna Product Inc.のSCD(登録商標)-1040等の従来のポリエステルをバインダとして含むこともできる。アクリルポリマーは、例えば、アクリレート、メタクリレートおよびスチレンの典型的なモノマー、ならびにヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはメタクリルプロピルトリメトキシシランの官能性モノマーで構成される。

10

【0161】

塗料組成物は、例えば、有機媒体に分散され、立体的安定化として既知のものによって安定化されているポリマー粒子である分散アクリル成分のバインダ(e)を含むこともできる。以降、立体的障壁によってシーザーされた分散相または粒子は、「巨大分子ポリマー」または「コア」と称する。このコアに結合された立体障壁を形成する安定剤は、「マクロモノマー」または「アーム」と称する。

【0162】

分散ポリマーは、約500000～5000000の質量平均分子量を有する高分子量のコアを分散ポリマーの質量に対して約10～90質量%、好ましくは50～80質量%含む。好適な平均粒径は、0.1～0.5μmである。コアに結合されたアームは、約10～90質量%、好ましくは10～59質量%の分散ポリマーを構成し、約1000～3000000、好ましくは1000～10000の質量平均分子量を有する。分散ポリマーの巨大分子コアは、例えば、エチレン性不飽和モノマーと場合により共重合される重合アクリルモノマーで構成される。好適なモノマーとしては、スチレンアルキルアクリレートもしくはメタクリレート、エチレン性不飽和モノカルボン酸および/またはシラン含有モノマーが挙げられる。メチルメタクリレートとしての当該モノマーは、高Tg(ガラス転移温度)分散ポリマーに寄与するのに対して、ブチルアクリレートまたは2-エチルヘキシリーアクリレート等の当該「軟化」モノマーは、低Tg分散ポリマーに寄与する。他の任意のモノマーは、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートまたはアクリロニトリルである。場合により、巨大分子コアを、ジアクリレートまたはアリルメタクリレート等のジメタクリレートの使用、あるいはヒドロキシル成分と多官能性イソシアネートとの後反応により架橋することができる。コアに結合されたマクロモノマーアームは、それぞれ1～12個の炭素原子をアルキル基に有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、ならびにグリシジルアクリレートもしくはグリシジルメタクリレート、または固定および/または架橋のためのエチレン性不飽和モノカルボン酸の重合モノマーを含むことができる。典型的に有用なヒドロキシ含有モノマーは、上記のヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートである。

20

【0163】

場合により、例えば、(さらなる添加剤(d)として)ケトン系キレート化剤を塗料組成物に添加することができる。これらのキレート化剤の例としては、-ジカルボニル、-ヒドロキシルケトン、縮合芳香族-ヒドロキシケトン、マロン酸ジアルキル、アセト酢酸エステル、乳酸アルキルおよびピルビン酸アルキルが挙げられる。特に、アセチルアセトン等の-ジカルボニルが使用される。ケトン系キレート化剤は、例えば、固体に対して10質量%までの量、好ましくは5質量%までの量で使用される。

30

【0164】

一実施形態において、塗料組成物は、ポットライフ延長剤をさらに含む。ポットライフ延長剤は、光潜伏性触媒がある程度の触媒活性をやはり潜在的な形で発揮する場合、特に有益である。それは、光潜伏性触媒が組成物のポットライフを低下させる触媒活性不純物を含む場合にも当てはまり得る。ポットライフ延長剤は、塗料組成物のポットライフ、す

40

50

なわちすべての成分を混合してから、粘度が高すぎて組成物を塗布できなくなるまでの時間を延ばす。ポットライフ延長剤は、好適には、以上に挙げられている光潜伏性触媒と同様の量で存在することができる。好適なポットライフ延長剤は、特に、塗布された塗料を 40 ~ 60 等の高温で硬化させると塗料組成物の乾燥速度に対する影響がごく限られたものであるか、または全くない。したがって、これらのポットライフ延長剤は、ポットライフと乾燥速度のバランスを向上させる。ポットライフ延長剤は、塗料の外観に対して有益な影響を有することもできる。好適なポットライフ延長剤の例は、酢酸、プロピオノン酸またはペンタン酸等のカルボン酸基含有化合物である。芳香族カルボン酸基含有化合物、特に安息香酸が好適である。他の好適なポットライフ延長剤は、2, 4-ペンタンジオノン等のジカルボニル化合物、フェノール化合物、三級ブタノールおよび三級アミルアルコール等の三級アルコール、ならびにチオール基含有化合物である。芳香族カルボン酸基含有化合物とチオール基含有化合物との組合せ等の以上に挙げられているポットライフ延長剤の組合せを使用することも可能である。

【0165】

本発明による組成物は、水性組成物、溶媒系組成物または無溶媒組成物であってよい。該組成物は、液体オリゴマーで構成され得るため、高固体分組成物または無溶媒組成物としての使用に特に好適である。あるいは、本発明の塗料組成物は、イソシアネート反応性化合物が 20 を超える Tg を有する水性粉末塗料分散液である。塗料組成物を粉末塗料組成物およびホットメルト塗料組成物にも使用することができる。例えば、該組成物における理論的揮発性有機含有量 (VOC) は、約 450 g / 1 未満、例えば約 350 g / 1 未満、または約 250 g / 1 未満である。

【0166】

特に塗料組成物としての本発明の組成物は、例えば、顔料、安定剤、流動調節剤、流動剤、強化剤および充填剤等の従来の添加剤を含むこともできる。当該付加的な添加剤は、勿論、(塗料) 組成物の意図する用途に左右される。

【0167】

本発明による組成物は、典型的には、吹付け、静電吹付け、ローラー塗装、カーテン塗装、浸漬または刷毛塗り等の従来の技法によって基板に塗布される。これらの配合物は、例えば、自動車および他の車両本体部等の屋外品のための透明塗料として有用である。基板は、場合により、例えば、これらの組成物で塗装される前に、下塗りおよび / または色塗りあるいは他の表面処理によって製造される。

【0168】

塗料組成物の層を、例えば、放射線に対する曝露によって、潜伏性触媒を活性化した後に (放射線源の種類に応じて) 数分から 24 時間、例えば 5 分 ~ 3 時間の範囲、好ましくは 30 分 ~ 8 時間の範囲で、雰囲気条件下で硬化させて、所望の被膜特性を有する被膜を基板に形成する。実際の硬化時間は、厚さ、潜伏性触媒濃度、配合物における成分を含むいくつかのパラメータに左右されるとともに、例えば、塗装基材に空気を連続的に流して硬化を加速させるのに役立つファン等の任意の追加的な機械的補助手段に左右されることを当業者は理解している。望まれる場合は、塗装基材を一般に約 60 ~ 150 の範囲の温度で例えば約 15 ~ 90 分間にわたって加熱することによって、硬化速度をさらに加速させることができる。加熱は、例えば、加熱炉にて過熱すること、サンプルを熱風に曝すこと、IR 曝露、マイクロ波、または当業界で既知の任意の他の好適な手段によって実施される。先述の加熱工程は、OEM (元の装置製造者) 条件下で特に有用である。硬化時間は、例えば大気の湿度等の他のパラメータにも左右され得る。

【0169】

本発明の潜伏性触媒を、例えば、塗装用途、および一般にポリウレタンの硬化が必要とされる分野に使用することができる。例えば、該組成物は、工業用および整備用塗装用途における透明または着色塗料として好適である。

【0170】

本発明による組成物は、紫外線硬化性接着剤における使用、例えば、感圧性接着剤、貼

10

20

30

40

50

合せ用接着剤、ホットメルト接着剤、湿分硬化接着剤、シラン反応性接着剤またはシラン反応性シール材等の製造、および関連用途にも好適である。

【0171】

前記接着剤は、ホットメルト接着剤ならびに水性もしくは溶媒系接着剤、液体無溶媒接着剤または2成分反応性接着剤であり得る。特に、感圧性接着剤（P S A）、例えば紫外線硬化性ホットメルト感圧性接着剤が好適である。前記接着剤は、例えば、少なくとも1つのゴム成分、粘着剤としての少なくとも1つの樹脂成分および少なくとも1つの油成分を例えば30:50:20の質量比で含む。好適な粘着剤は、天然または合成樹脂である。当業者は、対応する好適な化合物ならびに好適な油成分またはゴムを認識している。

【0172】

イソシアネートを例えばブロック形で含む前重合接着剤を、例えば、高温で処理し、ホットメルト方法後に基板上に塗布することができ、その後、光潜伏性触媒の光活性化によって実現される、ブロックイソシアネートを含むさらなる硬化工程によって完全硬化が達成される。

【0173】

ホットメルト接着剤は、感圧性接着剤として興味深く、環境の観点から望ましくない溶媒系組成物の代用に好適である。高い流動粘度を達成するためのホットメルト押出方法は、高い塗布温度を必要とする。イソシアネートを含む本発明の組成物は、架橋剤が（メタ）アクリレートP S Aの官能性コモノマーと化学反応するホットメルト塗料の製造における架橋剤として好適である。塗装処理後に、最初にP S Aを熱架橋し、または二重架橋メカニズムを実施し、続いてP S AをU V光で架橋する。U V架橋照射は、U V放射線装置の光源ならびに光潜伏性金属触媒に応じて、200~400nm、さらには例えば650nmまでの可視域に及ぶ波長範囲の短波長の紫外線放射によって行われる。当該システムおよび方法は、例えば、その開示内容が参考として本明細書で援用されるU S 2 0 0 6 / 0 0 5 2 4 7 2に記載されている。

【0174】

本発明の組成物は、様々な基板上への塗布に好適であり、例えば、自動車O E M（元の装置製造者）、または典型的には自動車本体を塗装するのに使用される再仕上げ塗布における透明塗料を提供するのに特に好適である。本発明の塗料組成物を、例えば、透明塗料組成物、着色組成物、金属化塗料組成物、下塗り組成物、一塗装組成物または下塗り塗料の形で調合することができる。基板は、例えば、これらの組成物で塗装される前に、下塗りおよび/または色塗りあるいは他の表面処理によって製造される。

【0175】

本発明の塗料組成物を塗布するための好適な基板としては、自動車本体（または概して車両本体）、自動車二次供給者によって製造および塗装されたあらゆる品目、フレームレール、例えば、飲料輸送車両本体、用益車両本体、生コンクリート搬送車両本体、廃棄物運搬車両本体を含むが、それらに限定されない商用トラックおよびトラック本体、ならびに消防車および緊急車両本体、ならびに当該トラック本体の潜在的付属品または部品、バス、農場および建設装置、トラックキャップおよびカバー、商用トレーラー、消費者向けトレーラー、モーターホーム、キャンピングカー、改造ワゴン車、ワゴン車、プレジャービークル、遊覧船を含むが、それらに限定されないリクレーション車両、雪上車、全地形万能車、個人用船舶、自動二輪車、自転車、ボートおよび航空機が挙げられる。

【0176】

基板は、工業的および商業的新建造物ならびにその整備；セメントおよび木質床；例えば事務所および家屋等の商業および居住用構造物の壁；遊園地設備；駐車場および車道等のコンクリート表面；アスファルトおよびコンクリート道路表面、木基板、船舶表面；橋、タワー等の屋外構造物；コイルコーティング；貨車；印刷回路基板；機械類；O E M工具；信号；繊維ガラス構造物；スポーツ用品；ゴルフボール；およびスポーツ設備をさらに含む。

【0177】

10

20

30

40

50

しかし、本発明の組成物を、一般には、例えば接着剤（ただし、それに限定されない）のその機能で例えばプラスチック、金属、ガラス、セラミックの基板上に塗布することもできる。

【0178】

本発明の潜伏性触媒で架橋されるイソシアネートとして、プロックイソシアネートを使用することもできる。前記化合物を、例えば、組成物に使用する前に「非プロック化」し、または反応中に非プロック化することができ、または例えば熱もしくは放射線によって潜伏性触媒の「活性化」の過程においてプロック形態で反応させることができる。

【0179】

プロックイソシアネートは、当該技術分野で既知であり、例えば、いずれも参考として本明細書で援用されるD. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 41 (2001), 1-83ならびにC. Gueertler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stiingl, Farbe + Lack 2004, 110 (12), 34の概説記事に記載されている。
10

【0180】

好適なイソシアネート成分は、例えば以上に示されている通りである。

【0181】

イソシアネートに対する好適な遮断剤は、当該技術分野で既知のもの、例えば、アルコール、フェノール、アミン、イミド、アミド、グアニジン、アミジン、トリアゾール、ピラゾール、活性メチレン化合物、ケトキシム、オキシム、マロン酸ラッセ、アルキルアセトアセテート、ホルミエート、ラクタム、イミダゾール、トリアゾール、ピラゾール、CH-酸性環式ケトンおよびメルカプタンである。
20

【0182】

例は、例えば、メチル、エチル、クロロエチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルおよびラウリルアルコールならびに3,3,5-トリメチルヘキサノールを含む低級脂肪族アルコール等の脂肪族、脂環式、芳香族またはアルキル-価アルコールもしくはフェノール化合物である。芳香族アルキルアルコールとしては、例えば、フェニルカルビノールおよびエチルフェニルカルビノールが挙げられる。エチルグリコールモノエチルエーテル、エチルグリコールモノブチルエーテルおよびそれらの同等物等のグリコールエーテルを使用することができる。使用できるフェノール化合物の例は、フェノール、置換フェノール、例えば、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、t-ブチルフェノールおよび2,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを含む。
30

【0183】

使用できる他の遮断剤の例としては、ジエチルエタノールアミン等の三級ヒドロキシルアミン、カブロラクタム等のラクタム、ならびにメチルエチルケトンオキシム、アセトンオキシムおよびシクロヘキサンオキシム等のオキシムが挙げられる。

【0184】

具体例は、ブタノンオキシム、ジイソプロイルアミン、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、マロン酸および酢酸のエチレート、アセトンオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、-カブロラクタム、N-メチル-、N-エチル、N-(イソ)プロピル、N-n-ブチル、N-イソ-ブチル-、N-t-tert-ブチルベンジルアミンまたは1,1-ジメチルベンジルアミン、N-アルキル-N-1,1-ジメチルメチルフェニルアミン；ベンジルアミンの付加物および活性化二重結合を有する化合物、例えば、マロン酸エステル、N,N-ジメチルアミノプロピルベンジルアミン、および三級アミン基を含む他の化合物、適宜置換ベンジルアミンおよび/またはジベンジルアミンである。
40

【0185】

これらのオキシムまたはフェノールでプロックされたいくつかの特定のポリイソシアネ
50

ートは、比較的低温でアンキャップするため、場合によってはオキシムおよびフェノールを使用するのが望ましい。

【0186】

好適な C H - 酸性ケトンの例は、参考として本明細書に援用される WO 04 / 058849 に示されている。シクロペントノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペントノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペントノン - 2 - カルボキシニトリル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペントノン - 2 - カルボニルメタン、特に、シクロペントノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペントノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステルおよびシクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステル、特に、シクロペントノン - 2 - カルボキシエチルエステルおよびシクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステルが好適である。

10

【0187】

異なる遮断剤の混合物を使用することもでき、ここに主張される組成物に使用することができるブロックイソシアネートは、異なる遮断基を有することができるよう明らかである。

【0188】

該組成物はブロックイソシアネートを、組成物全体に対して、例えば 5 ~ 95 質量%、好ましくは 20 ~ 80 質量% の量で含有する。イソシアネートとポリオールの比は、例えば、約 2 : 1 ~ 1 : 2、好ましくは 1.2 : 1 ~ 1 : 1.2 の範囲で変化する。ブロックイソシアネートの分子量 M_w は、例えば、約 100 ~ 50000、特に 200 ~ 20000 の範囲である。

20

【0189】

潜伏性触媒 (c) に加えて、光重合性組成物は、様々な添加物 (d) を含むことができる。

【0190】

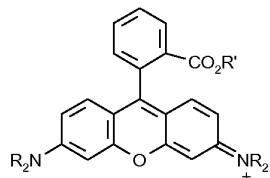
本発明の主題は、また、成分 (a)、(b) および (c) に加えて、さらなる添加剤 (d)、特に光増感剤化合物を含む上記重合性組成物である。

【0191】

添加剤 (d) は、例えば、スペクトル感度をシフトさせ、または広げる追加的な共開始剤または増感剤である。概して、これらは、芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノンおよび 3 - アシルクマリン誘導体、あるいは例えばエネルギー移動または電子移動によって全体的な量子収率を向上させるエオシン、ローダミンおよびエリトロシン染料等の染料である。共開始剤として添加することができる好適な染料は、トリアリールメタン、例えば、マラカイトグリーン、インドリン、チアジン、例えば、メチレンブルー、キサントン、チオキサントン、オキサジン、アクリジンまたはフェナジン、例えば、サフラニン、および式

30

【化 37】



40

[式中、

R は、アルキルまたはアリールであり、

R' は、水素またはアルキルもしくはアリール基である] のローダミン、例えば、ローダミン B、ローダミン 6 G またはビオラミン R、ならびにスルホルホダミン B またはスルホルホダミン G である。例えば、5,7 - ジヨード - 3 - ブトキシ - 6 - フルオロン等のフルオロンも同様に好適である。

50

【0192】

化合物(d)として好適な光増感剤のさらなる具体例は、

1. チオキサントン：

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

2. ベンゾフェノン：

ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(メチルエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(p-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-(4-メチルチオフェニル)-ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエート、4-(2-ヒドロキシエチルチオ)-ベンゾフェノン、4-(4-トリルチオ)-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイル-フェニルスルファニル)-フェニル]-2-メチル-2-(トルエン-4-スルホニル)-プロパン-1-オン、4-ベンゾイル-N,N,N-トリメチルベンゼンメタンアミニウム塩化物、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウム塩化物-水和物、4-(13-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキサトリデシル)-ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル-ベンゼンメタンアミニウム塩化物；

3. クマリン：

クマリン1、クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン102、クマリン106、クマリン138、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン314、クマリン314T、クマリン334、クマリン337、クマリン500、3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、3-ベンゾイル-6,8-ジクロロクマリン、3-ベンゾイル-6-クロロクマリン、3,3'-カルボニル-ビス[5,7-ジ(プロポキシ)-クマリン]、3,3'-カルボニル-ビス(7-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノ-クマリン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシ-クマリン

、3-ベンゾイル-5,7-ジエトキシ-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジブトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(メトキシエトキシ)-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(アリルオキシ)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチルアミノクマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、5,7-ジエトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、3-ベンゾイルベンゾ[*f*]クマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジブロポキシクマリン、7-ジメチルアミノ-3-フェニルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-フェニルクマリン、JP 09-179299-AおよびJP 09-325209-Aに開示されているクマリン誘導体、例えば、7-[{4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-5-トリアジン-2-イル}アミノ]-3-フェニルクマリン；

4.3-(アロイルメチレン)-チアゾリン

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

5.ロダニン

4-ジメチルアミノベンザルロダニン、4-ジエチルアミノベンザルロダニン、3-エチル-5-(3-オクチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-ロダニン、ロダニン誘導体、JP 08-305019-Aに開示されている式[1]、[2]、[7]；

6.他の化合物

アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンジル、2-アセチルナフタレン、2-ナフトアルデヒド、ダンシル酸誘導体、9,10-アントラキノン、アントラセン、ピレン、アミノピレン、ペリレン、フェナントレン、フェナントレンキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスペロン、クルクミン、キサントン、ミヒラーチオケトン、-(4-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン、例えば、2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデン)-インダン-1-オン、3-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-1-インダン-5-イル-プロペノン、3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)-フタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)-フタルイミド、フェノチアジン、メチルフェノチアジン、アミン、例えば、N-フェニルグリシン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、ポリ(プロピレングリコール)-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートである。

【0193】

非置換および置換ベンゾフェノンまたはチオキサントンが特に好ましい。好適なベンゾフェノンの例は、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジフェニルベンゾフェノン、4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(p-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニル硫化物、4-メトキシ-3,3'-メチルベンゾフェノン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、1,3-ジメチル-2-(2-エチル-ヘキシリオキシ)チオキサントンである。

【0194】

例えば、ベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンの混合物または4-メチルベンゾ

10

20

30

40

50

フェノンと2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの混合物等のベンゾフェノンおよび/またはチオキサントンの混合物も同様に好適である。

【0195】

さらなる通例の添加剤(d)は、意図する用途に応じて、光沢剤、充填剤、顔料、染料、湿潤剤、均染助剤、帯電防止剤、流動促進剤および定着剤、酸化防止剤、光安定剤、例えばUV吸収剤、例えば、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-ベンゾフェノン、オキサルアミドまたはヒドロキシフェニル-S-トリアジン型のものである。これらの化合物を、立体障害アミン(HALS)を含めて、または含めずに個々に、または混合物で使用することができる。

【0196】

該組成物は、染料および/または白色および着色顔料を含むこともできる。用途の種類に応じて、有機ならびに無機顔料を使用することができる。当該添加剤は、当業者に既知であり、いくつかの例は、例えばルチル型またはアナース型の二酸化チタン顔料、カーボンブラックRuss、亜鉛ホワイト等の酸化亜鉛、酸化鉄イエロー、酸化鉄レッド等の酸化鉄、クロムイエロー、クロムグリーン、ニッケルチタンイエロー、ウルトラマリンブルー、コバルトブルー、バナジン酸ビスマス、カドミウムイエローまたはカドミウムレッドである。有機顔料の例は、モノまたはビスマスアゾ顔料、ならびにそれらの金属錯体、タルシアニン顔料、ペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドンまたはトリフェニルメタン顔料等の多環式顔料、ならびにジケト-ピロロ-ピロールイソインドリノン、例えば、テトラクロルイソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、ベンズイミダゾロンおよびキノフタロン顔料である。

【0197】

顔料は、単独で、または本発明による組成物と組み合わせて使用される。

【0198】

意図する使用に応じて、顔料は、当該技術分野で通例の量、配合物全体に対して基づいて、例えば1~60質量%、または10~30質量%の量で使用される。

【0199】

該組成物は、異なる種類の有機染料を含むこともできる。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料または金属錯体染料である。通例の濃度は、配合物全体に基づいて、例えば0.1~20%、特に1~5%である。

【0200】

添加剤の選択は、用途の分野およびこの分野に必要とされる特性に応じてなされる。上記添加剤は、当該技術分野で通例であるため、それぞれの用途において通常の量で添加される。

【0201】

場合によっては、露光の最中または後に加熱を行うことが有利であり得る。このように、多くの場合、架橋反応を加速させることができある。別の可能性は、以上に記載されているように、反応混合物に電磁放射線を照射し、照射と同時に、または照射後にそれに熱処理を施すことである。

【0202】

したがって、本発明の主題は、また、該混合物に電磁放射線を照射し、放射と同時に、または放射後に熱処理を施すことを特徴とする上記方法である。

【0203】

本発明の組成物を様々な目的のために、例えば、印刷インクとして、透明塗料として、例えば木材、プラスチックもしくは金属のための白色塗料として、とりわけ紙、木材、金属もしくはプラスチックのための塗料として、粉末塗料として、建築物および道路の建設のための日光硬化性外装塗料として、写真再生方法のために、ホログラフィ記録材料のために、画像記録方法のために、または有機溶媒もしくは水性アルカリ媒体を使用して展開することができる印刷基板の製造のために、スクリーン印刷用マスクの製造のために、歯科充填材として、感圧性接着剤および湿分硬化性シラン変性接着剤を含む接着剤として、

10

20

30

40

50

シールのために、積層用樹脂として、エッティングレジストもしくは永久レジストとして、かつ電子回路のためのはんだマスクとして、注封材料のために、成形品のために、マス硬化（透明成形品におけるUV硬化）、または例えばU.S.4575330に記載されている光造形方法による三次元製品の製造のために、複合材料（例えば、ガラス繊維および/または他の繊維ならびに他の助剤を含有することができるスチレンポリエステル）および他の厚層組成物の製造のために、電子部品の塗装または封入のために、あるいは光学繊維のための塗料として使用することができる。

【0204】

表面塗装において、プレポリマーと、一不飽和モノマーを含有する多不飽和モノマーとの混合物を使用するのが一般的である。ここで、プレポリマーは、主に塗膜の特性に係わり、それを変化させることで、熟練作業者は硬化膜に影響を与えることが可能である。多不飽和モノマーは、塗膜を不溶性にする架橋剤として機能する。多不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、それによって、溶媒を使用することを必要とせずに粘度を低下させる。

【0205】

本発明の組成物は、「二重硬化」用途にも好適である。二重硬化は、例えば、（熱硬化性成分としての）2Kポリウレタンおよび（UV硬化性成分としての）アクリレート成分等の、熱架橋成分およびUV架橋成分を含む系を指す。

【0206】

前記「二重硬化」組成物は、照射および加熱を同時に実施するか、または最初に照射工程を実施し、続いて加熱するか、または組成物を最初に加熱し、続いて放射線に曝露する、放射線に対する曝露と加熱との組合せによって硬化される。

【0207】

「二重硬化」組成物は、一般に、熱硬化成分のための開始剤化合物、および光硬化工程のための本発明による光活性化合物を含む。

【0208】

本発明の組成物は、例えば、木材、その上に保護被膜を塗布し、または画像様露光によって画像を貼ることを意図する木材、繊維、紙、セラミック、ガラス、特にフィルムの形のポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリオレフィンもしくは酢酸セルロース等のプラスチック、ならびにAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoおよびGaAs、SiもしくはSiO₂等の金属を例とするあらゆる種類の基板のための塗料材料として好適である。

【0209】

液体組成物、溶液、分散液、エマルジョンまたは懸濁液を基板に塗布することによって基板を塗装することができる。溶媒の選択および濃度は、主として、組成物の種類および塗装方法に左右される。溶媒は、不活性でなければならない。換言すれば、それは、成分と化学反応せず、乾燥方法にて、塗装処理後に再び除去することが可能でなければならない。好適な溶媒の例は、ケトン、エーテルおよびエステル、例えば、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチルおよび3-エトキシプロピオン酸エチルである。

【0210】

既知の塗装方法を使用して、溶液が、例えば、スピニ塗装、浸漬塗装、ナイフ塗装、ローテン塗装、刷毛塗り、吹付け-特に静電吹付け-および逆ロール塗装ならびに電気泳動塗装によって基板に均一に塗布される。層を一時的な軟質支持体に塗布し、次いで積層を介する層移動によって最終的な基板、例えば銅張回路基板を塗装することも可能である。

【0211】

塗布量（層厚）および基板の性質（層支持体）は、所望の用途分野次第である。層厚の範囲は、一般に、約0.1μm～100μmを超える値を含む。

10

20

30

40

50

【0212】

本発明による組成物は、電着ペイントまたは下塗りにおける使用にも好適であり、電着ペイントは、一般に、原樹脂としてのヒドロキシル基を含む樹脂、および硬化剤としての遮断剤で場合によりロックされたポリイソシアネート化合物からなる。例えば、約5～40質量%の固体分濃度まで脱イオン水で希釈され、系のpHが4～9の範囲に調整された電着ペイントのための樹脂組成物を含む電着浴の温度を通常15～35に調整することによって、50～400kVの負荷電圧の条件下で電着を実施することができる。

【0213】

電着ペイントのための樹脂組成物を使用することによって形成可能な電着塗装膜の膜厚は、特に限定されない。好ましくは、該膜厚は、硬化膜厚に基づいて一般に10～40μmの範囲である。UV架橋照射は、本発明による触媒におけるUV光活性成分に応じて200～650nmの波長範囲の短波紫外線によって行われる。同時に、または後に電着ペイントに熱硬化工程を施すことも可能である。当該ペイントの例は、いずれも参考として本明細書で援用されるUS2005/0131193およびUS2001/0053828に記載されている。

【0214】

本発明の組成物は、また、「粉末塗料組成物」または「粉末塗料」、熱硬化または放射線硬化性塗料組成物を製造するために使用される。「粉末塗料組成物」または「粉末塗料」は、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18", pages 438 to 444 (1991) in Section 3.4に記載されている定義を指す。すなわち、粉末塗料は、粉末の形で主として金属の基板に塗布される熱可塑性または可燃性の架橋性ポリマーによって形成される。粉末を、塗装される工作物に接触させる方法には、静電粉末吹付け、静電流動層焼結、固定床焼結、流動層焼結、回転焼結または遠心焼結等の様々な塗布技術がある。

【0215】

粉末塗料組成物のための好適な有機膜形成バインダは、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル-ヒドロキシアルキルアミド、ポリエステル-グリコルリル、エポキシ-ポリエステル樹脂、ポリエステル-トリグリシジルイソシアネート、ヒドロキシ官能性ポリエステル-ロックイソシアネート、ヒドロキシ官能性ポリエステル-ウレトジオン、硬化剤を含むアクリレート樹脂、または当該樹脂の混合物を主成分とするストーピング系である。

【0216】

放射線硬化性粉末塗料は、例えば、固体樹脂、ならびに反応性二重結合を含むモノマー、例えば、マレート、ビニルエーテル、アクリレート、アクリルアミドおよびそれらの混合物を主成分とする。本発明の組成物と混合されたUV硬化性粉末塗料を、不飽和ポリエステル樹脂と固体アクリルアミド（例えば、メチルメチルアクリルアミドグリコレート）、アクリレート、メタクリレートまたはビニルエーテルおよび遊離ラジカル光開始剤と混合することによって調合することができ、当該配合物は、例えば、文献"Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Rad-tech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmannに記載されている。粉末塗料は、例えば、DE4228514およびEP636669に記載されているバインダを含むこともできる。

【0217】

粉末塗料は、白色または着色顔料をさらに含むことができる。例えば、好ましくは、良好な隠蔽力を有する硬化粉末塗料を得るために、二酸化ルチルチタンを50質量%までの濃度で使用することができる。手順は、通常、基板、例えば金属または木材に粉末を静電もしくは摩擦帶電吹付けし、加熱によって粉末を溶融し、滑らかな膜が形成された後に塗料を紫外光および/または可視光で放射線硬化することを含む。

【0218】

10

20

30

40

50

本発明の組成物を、例えばさらに印刷インクの製造に使用することができる。印刷インクは、概して当業者に既知であり、当該技術分野で広く使用され、文献に記載されている。それらは、例えば、着色印刷インクおよび染料で染色された印刷インクである。

【0219】

本発明の放射線官能性組成物に画像様露光を施すことができる。この場合、それらは、ネガチプレジストとして使用される。それらは、エレクトロニクス（ガルバノレジスト、エッティングレジストおよびはんだレジスト）、オフセット印刷基板、フレキソグラフィーおよびレリーフ印刷基板またはスクリーン印刷基板等の印刷基板の製造、刻印スタンプの製造に好適であり、化学的切削加工に、または集積回路の製造におけるマイクロレジストとして使用され得る。見込まれる層支持体および塗装基材の処理条件に相応に広い選択幅がある。

10

【0220】

「画像様」露光という用語は、所定のパターン、例えばスライドを含むフォトマスクを介する露光、例えば塗装基材上をコンピュータ制御下で移動することで画像を生成するレーザビームによる露光、ならびにコンピュータ制御された電子ビームの照射に関する。

【0221】

材料の画像様露光と現像の間に、露光部のみを熱硬化させる短時間の熱処理を実施するのが有利であり得る。採用される温度は、一般に50～150、好ましくは80～130であり、熱処理の時間は、一般に0.25～10分間である。

【0222】

20

光硬化のさらなる用途分野は、金属塗装、例えば、金属パネルおよび管、缶またはボトルトップの表面塗装、ならびにポリマー塗装物、例えば、PVCを主成分とする床または壁被覆物に対する光硬化の分野である。

【0223】

紙塗装物の光硬化の例は、ラベル、レコード立てまたはブックカバーの無色ワニスがけである。

【0224】

複合組成物から製造された成形品を処理するための本発明の組成物の使用も興味深い。該複合組成物は、光硬化配合物が含浸される自己支持マトリックス材料、例えば、ガラス纖維織物、または例えば植物纖維の織物等 [K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunstsstoffe 85 (1995), 366-370参照] で構成される。本発明による組成物から製造される成形品は、高度な機械的安定性および抵抗性を有する。本発明の組成物は、例えばEP007086に記載されている成形用、含浸用および塗装用組成物に使用される。当該組成物の例は、それらの硬化活性および黄色化に対する抵抗性に関して厳しい要件が課される纖細な塗料樹脂、あるいは平面、または縦方向もしくは横方向波形光拡散パネル等の纖維強化成形体である。

30

【0225】

新規の組成物の放射線に対する感度は、一般に、約190nmからUV領域、そして赤外領域（約20000nm、特に12000nm）内に至る範囲、特に190nm～650nmの範囲（場合により、以上に記載されている増感剤と組み合わせた光開始剤成分による）であるため、非常に広範囲に及ぶ。好適な放射線は、例えば、日光または人工的な光源からの光に存在する。そのため、多くの非常に様々な種類の光源が使用される。点源およびアレイ（「ランプカーペット」）の両方が好適である。例は、炭素アークランプ、キセノンアークランプ、恐らくは金属ハロゲン化物ドープ（金属-ハロゲンランプ）を含む中、超高、高および低圧水銀ランプ、マイクロ波刺激金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、電子閃光灯、写真用投光ランプ、電子ビームおよびX線である。ランプと、本発明に従って露光される基板との距離は、意図する用途ならびにランプの種類および出力に応じて異なっていてよく、例えば、2cm～150cmであってよい。レーザ光源、例えば、248nmにおける露光のためのクリプトンFレーザ等のエキシマレーザも好適である。可視領域におけるレーザを使用すること

40

50

もできる。

【0226】

あるいは、発光ダイオード（LED）または有機発光ダイオード（OLED）、例えばUV発光ダイオード（UV-LED）によって化学線が供給される。前記LEDは、放射線源の瞬時オン／オフ切換を可能にする。さらに、UV-LEDは、一般に、波長分布が狭く、ピーク波長を変更する可能性を与えるとともに、電気エネルギーのUV放射線への効率的な変換をもたらす。

【0227】

以上に記載されているように、使用する光源に応じて、その吸収スペクトルが放射線源の発光スペクトルに可能な限り近い上記の増感剤を使用する多くの場合に有利である。

10

【0228】

以下に示す実施例は、本発明の範囲を前記実施例のみに限定することなく、本発明をより詳細に説明するものである。部および百分率は、明細書の以降の箇所および請求項において、他に指定する場合を除いて質量部および質量百分率である。3個を超える炭素原子を有するアルキル基が、具体的な異性体に言及することなく示される場合は、それぞれの場合においてn-異性体を指す。

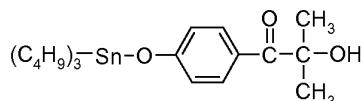
【0229】

製造実施例

実施例1 2-ヒドロキシ-1-{4-[（トリブチルスタニル）オキシ]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンの製造

20

【化38】



【0230】

50m1の乾燥三口フラスコにおいて、（EP1072326、実施例A.1、A.2、A.3に記載されている方法に従って得られた）3.0g（16.6mmol）の2-ヒドロキシ-1-(4-ヒドロキシ-フェニル)-2-メチル-プロパン-1-オンをアルゴン下で15gの乾燥アセトニトリルに溶解させる。5.9g（18.3mmol）のトリ-n-ブチルメトキシスズを室温で1時間にわたって徐々に添加する。1時間後、¹H-NMR-スペクトルによって変換の完了を確認する。反応混合物を8m1のヘプタンで2回抽出し、アセトニトリルの相を濃縮する。5.6gの黄色粗製物を得る。この製造物を20m1のヘプタンに溶解させ、0.3gの褐色油を沈殿させる。透明な主溶液を濃縮し、その沈殿を高真空にて乾燥させる。5.2gの表題製造物を透明油として得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。

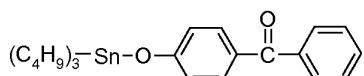
30

【0231】

実施例2 4-[（トリブチルスタニル）オキシ]-ベンゾフェノンの製造

【化39】

40



【0232】

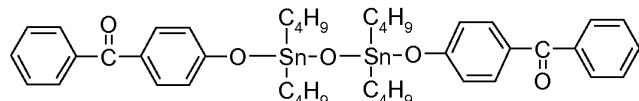
50m1の乾燥三口フラスコにおいて、1.5g（7.6mmol）の4-ヒドロキシ-ベンゾフェノンを25m1の1,2-ジクロロエタンに懸濁させ、アルゴン流下で加熱して還流させる。2.7g（8.4mmol）のトリ-n-ブチルメトキシスズを0.5時間にわたって該溶液に添加する。¹H-NMR-スペクトルに従って変換を完了させる。該溶液を濃縮し、高真空にて乾燥させる。4.1gの橙色油が結晶化する。該粗製物を90度で20m1のヘプタンに溶解させる。該溶液を冷却すると、約60度褐色の結晶

50

が形成し始める。濾過、さらなる冷却および凍結後、結晶の形成を継続させる。結晶を濾過し、乾燥させ、分析する。構造を¹H - NMR および¹³C - NMR スペクトルによって確認する。3.0 g の表題製造物を得る（融点 76 ~ 82 °C）。

【0233】

実施例3 オキシビス[ジブチル(4-ベンゾイル-フェニルオキシ)-スズ]の製造
【化40】



10

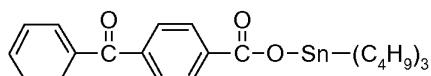
【0234】

バルブ・ツー・バルブ蒸留装置（「Kugelrohr」）において、3 g (15.1 mmol) の 4 - ヒドロキシ - ベンゾフェノン および 1.9 g (7.6 mmol) の 酸化ジブチルスズを高真空 (0.009 mbar) にて 150 °C まで徐々に加熱する。該混合物が溶融を開始し、200 °C で蒸留を開始し、約 10 分後に終了させる。冷却後、無色の留出液が 4 - ヒドロキシ - ベンゾフェノンであることを¹H - NMR スペクトルによって確認する。残渣（約 3.3 g）を高温トルエンから数回結晶化させる。2.0 g の表題製造物を、150 ~ 159 °C で溶融する白色結晶として得る。構造を¹H - NMR および¹³C - NMR スペクトルによってさらに確認する。

【0235】

実施例4 トリ-n-ブチル-(4-ベンゾイル-ベンゾイルオキシ)-スズの製造
【化41】

20



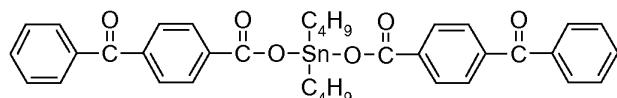
【0236】

50 mL の乾燥三口フラスコにおいて、30 mL の 1,2-ジクロロエタン中 2.0 g (8.8 mmol) の 4 - ベンゾイル安息香酸をアルゴン流下で懸濁させ、加熱して還流させる。2.8 g (8.8 mmol) スズ-n-ブチルメトキシスズを 0.5 時間にわたって徐々に添加する。¹H - NMR - スペクトルに従って変換を完了させる。わずかに濁った高温溶液を濾過し、冷却し、濃縮する。3.6 g の粗製物を黄色油として得る。その 2.4 g をバルブ・ツー・バルブ蒸留装置 (0.03 mbar) にて加熱し、190 °C で蒸留する。1.9 g の表題製造物を無色油として得る。構造を¹H - NMR および¹³C - NMR - スペクトルによって確認する。

30

【0237】

実施例5 ビス[(4-ベンゾイル-ベンゾイル)オキシ]ジブチルスタンナンの製造
【化42】



40

【0238】

50 mL の乾燥三口フラスコにおいて、3.0 g (13.3 mmol) の 4 - ベンゾイル安息香酸 および 2.8 g (6.65 mmol) の ジブチルジフェニルスズをアルゴン流下で加熱する。該混合物を、約 130 °C で溶融させ、攪拌する。加熱を 150 °C まで継続させ、¹H - NMR - スペクトルで変換の完了を確認する。120 °C で 10 mL の乾燥トルエンを添加し、濁った溶液を 90 °C で濾過する。室温で、濾液が再び濁ると、それをもう 1 回濾過する。¹H - NMR - スペクトルによれば、残渣は 4 - ベンゾイル安息香酸である。濾液を濃縮し、結晶化する 4.4 g のわずかに黄色の油を得る。この製造物を 30 mL の高温シクロヘキサンから再結晶させ、再び 30 mL の高温ヘプタンから再結晶させ

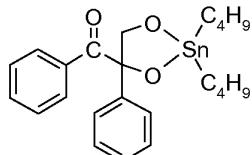
50

る。109～115で溶融する2.5gの表題製造物の白色結晶を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。

【0239】

実施例6 2,2-ジブチル-4-ベンゾイル-4-フェニル-1,3,2-ジオキサスタノランの製造

【化43】



10

【0240】

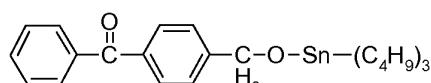
50mlの乾燥三口フラスコにおいて、2.1g(8.3mmol)の酸化ジブチルスズ、2.0g(8.3mmol)の2,3-ジヒドロキシ-1,2-ジフェニル-プロパン-1-オン[H. J. Hageman, Macro-molekulare Chemie, Rapid Communications (1981), 2(8), 517-521]および20mlのトルエンをアルゴン流下で加熱して還流させる。少量の水を透明溶液から蒸留除去する。¹H-NMR-スペクトルによれば、2時間後に変換が完了する。該溶液を濃縮し、粗製物(4.0g)を15mlのシクロヘキサンから再結晶させる。白色結晶(2.3g)を10mlのヘプタンおよび3mlのシクロヘキサンから再結晶させる。1.6gの表題製造物を、140～145で溶融する白色粉末として得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。

20

【0241】

実施例7 4-[(トリブチルスタニル)オキシメチル] - ベンゾフェノンの製造

【化44】



【0242】

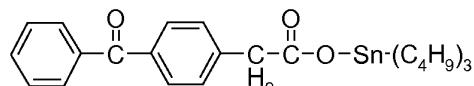
50mlの乾燥三口フラスコにおいて、2.5g(7.8mmol)のトリ-n-ブチルメトキシスズを室温にてアルゴン下で0.5時間にわたって15mlの1,2-ジクロロエタン中1.5g(7.1mmol)の4-(ヒドロキシメチル)-ベンゾフェノンに添加する。¹H-NMR-スペクトルで変換の完了を確認する。該溶液を濃縮し、粗製物である3.6gの黄色油を160～170で真空(0.016mbar)にてバルブ・ツー・バルブ蒸留装置で蒸留する。得られた無色油(2.8g)を再びバルブ・ツー・バルブ蒸留装置(0.020mbar)で蒸留する。2.0gの表題製造物を無色油(沸点範囲294～308)として得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。

30

【0243】

実施例8 トリ-n-ブチル{[4-(ベンゾイル)フェニルアセチル]オキシ}-スタンナンの製造

【化45】



【0244】

(4-ベンゾイル-フェニル)-酢酸とトリ-n-ブチルスズメトキシドとを反応させることによって、実施例7に記載されている方法に従って表題製造物を製造する。

【0245】

バルブ・ツー・バルブ蒸留装置での蒸留を190で真空(0.030mbar)にて

40

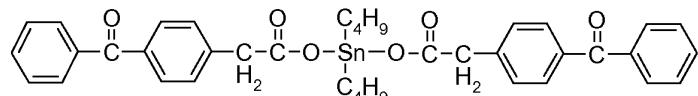
50

2回実施して、結晶化し、50～53℃で溶融する3.2gのわずかに黄色の油(DSCによる沸点範囲が331～350℃)を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。

(0 2 4 6)

実施例9 ビス - n - ブチル - ビス { [4 - (ベンゾイル) フェニルアセチル] オキシ } - スタンナンの製造

【化 4 6 】



10

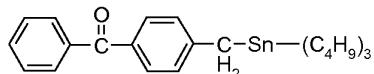
〔 0 2 4 7 〕

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、3.0 g (12.5 mmol) の (4-ベンゾイル-フェニル)-酢酸および2.4 g (6.25 mmol) のジブチルジフェニルスズをアルゴン流下で加熱して還流させる。該混合物は、約125°で溶融する。1時間後、わずかに黄色の溶液を冷却し、3 ml の温ヘプタンおよび30 ml のシクロヘキサンに溶解させる。沈殿生成物を室温で濾別し、20 ml の温ヘプタン、5 ml のトルエンおよび30 ml のシクロヘキサンに再び溶解させる。製造物を結晶化させ、90~96°で溶融する (DSC) 2.3 g の白色結晶を濾別する。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。濾液から、0.7 g のさらなる製造物を得る。

20

〔 0 2 4 8 〕

実施例 10 [(4-ベンゾイル)フェニルメチル] - トリプチル - スタンナンの製造 【化47】



【 0 2 4 9 】

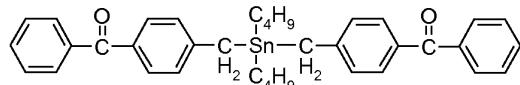
2 m l のテトラヒドロフラン (T H F) 中 2 . 4 g (7 . 3 m m o l) のトリブチルスズを窒素下で 5 0 m l の乾燥三口フラスコに入れる。0 . 4 8 g (7 . 3 m m o l) の亜鉛粉末および一滴の飽和塩化アンモニウム溶液を添加する。1 0 m l の T H F 中 2 . 0 g (7 . 3 m m o l) の (4 - ブロモメチル) ベンゾフェノンを 0 . 5 時間にわたって添加する。さらに 0 . 5 時間後に、反応を完了させ、反応混合物を 2 0 m l のトルエンで希釈し、塩化ナトリウムの飽和溶液で 3 回洗浄する。有機相を M g S O ₄ で乾燥させ、濾過し、濃縮する。3 . 3 g の黄色油を粗製物として得る。バルブ・ツー・バルブ蒸留装置 (0 . 0 1 0 m b a r ; 1 4 0 ~ 1 6 0) での 2 . 1 g の粗製物の分別蒸留により無色の表題製造物を得る。構造を ¹H - N M R および ¹³C - N M R - スペクトルによって確認する。また、残留粗製物をバルブ・ツー・バルブ蒸留装置 (0 . 0 3 5 m b a r / 1 4 0 ~ 1 9 0) にて処理して、0 . 5 5 g の表題製造物を得る。再び、¹H - N M R および ¹³C - N M R - スペクトルで構造を確認する。製造物の沸点範囲を D S C によって測定すると、3 5 2 ~ 4 1 0 である。C D C l ₃ 中 ¹¹⁹S n - N M R スペクトル (1 8 6 m H z) : 基準としてテトラブチル - スタンナン (= - 1 1 . 7 p p m) を用いた場合の = - 5 . 7 p p m 。

30

【 0 2 5 0 】

実例11 ビス[(4-ベンゾイル)フェニルメチル] -ジブチル -スタンナンの製造

【化 4 8】



〔 0 2 5 1 〕

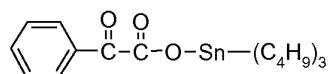
50

2 ml の THF 中 2.2 g (7.3 mmol) の二塩化ジブチルスズ、0.98 g (1.5.0 mmol) 亜鉛粉末、一滴の飽和塩化アンモニウム溶液および 4.0 g (14.6 mmol) の (4-ブロモメチル)-ベンゾフェノンを実施例 10 に記載されている方法に従って反応させる。3.9 g の粗製物を黄色油として得る。バルブ・ツー・バルブ蒸留装置 (0.017 mbar / 100 ~ 140) での分別蒸留により副産物 (4-メチルベンゾフェノンおよび (4-ブロモメチル)ベンゾフェノン) を除去する。¹H-NMR-スペクトルによれば、残渣である 3.4 g の黄色油は、ビス [(4-ベンゾイル)フェニルメチル] -ジブチル-スタンナンである。残渣をトルエンで希釈し、漂白土で濾過し、2.4 g のわずかに黄色の油を得る。製造物の構造を¹H-NMR および¹³C-NMR-スペクトルによって確認する。CDCl₃ 中 ¹¹⁹S n - NMR スペクトル (186 MHz) : 基準としてテトラブチル-スタンナン (δ = -11.7 ppm) を用いた場合の δ = -8.8 ppm。
10

【0252】

実施例 12 フェニルグリオキシルオキシ-トリブチル-スタンナンの製造

【化49】

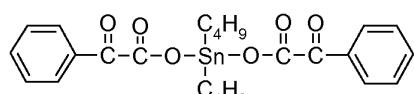


【0253】

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、6.64 g (20.7 mmol) のトリ-n-ブチルメトキシスズを 20 ml の 1,2-ジクロロエタン中 3.0 g (20.0 mmol) のフェニルグリオキシル酸に室温にてアルゴン下で 0.5 時間にわたって添加する。反応混合物を 100 ml のペンタンに注ぎ込み、得られた沈殿を濾別する。濾液を濃縮して、8.7 g の黄色油を得る。5.4 g の前記油をバルブ・ツー・バルブ蒸留装置 (0.02 mbar / 120 ~ 140) で蒸留する。2.6 g の表題製造物を無色油として得て、それを結晶化させる。結晶は、47 ~ 53 (DSC) で溶融する。製造物の構造を¹H-NMR および¹³C-NMR-スペクトルによって確認する。
20

【0254】

実施例 13 ビス(フェニルグリオキシルオキシ)ジブチル-スタンナンの製造

【化50】
30

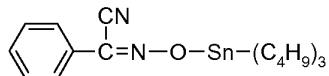
【0255】

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、4.9 g (33.0 mmol) のフェニルグリオキシル酸を、1.45 g (36.3 mmol) の NaOH を 6 ml の水に溶解させた溶液に 0 にて窒素下で溶解させる。15 ml の THF 中 5.0 g (16.5 mmol) の二塩化ジブチルスズを 0 で 0.5 時間にわたって一滴ずつ添加する。エマルジョンを室温で徐々に加温し、次いで 40 に加熱し、30 分間攪拌する。形成された油を分離し、水相を数回にわたって塩化メチレンで抽出する。油および塩化メチレン相を一緒にし、MgSO₄ で乾燥させ、濾過し、濃縮する。得られた油を加熱しながら 20 ml のペンタンおよび 10 ml のトルエンに溶解させ、冷却する。結晶を 0 で濾別し、20 ml のアセトニトリルに溶解させ、10 ml のヘプタンで抽出する。アセトニトリル溶液を濃縮して、2.6 g の表題製造物を黄色油として得て、それを 10 ml のペンタンおよび 4 ml のオルト-キシレンから再結晶させる。白色結晶は、82 ~ 84 で溶融する。製造物の構造を¹H-NMR および¹³C-NMR-スペクトルによってさらに確認する。
40

【0256】

実施例 14 [(トリブチルスタニル)オキシイミノ]ベンゼンアセトニトリルの製造

【化51】



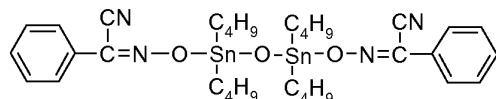
【0257】

50m1の乾燥三口フラスコ、3.0g(9.34mmol)のトリ-n-ブチルメトキシスズをアルゴン下でシリングにより1.36g(9.34mmol)の(ヒドロキシイミノ)ベンゼンアセトニトリルに添加する。徐々に混合物が溶解する。反応装置を排気し、40に徐々に加熱し、この温度に1時間維持する。得られた3.4gの黄色油の2.7gをバルブ・ツー・バルブ蒸留装置(0.02mbar/130~220)にて分別蒸留する。2.0gの表題製造物を無色油として得る。製造物の構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによって確認する。

【0258】

実施例15 オキシビス[ジブチル(フェニル-シアノ-メチリデンアミノオキシ)-スズ]の製造

【化52】



20

【0259】

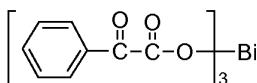
50m1の乾燥三口フラスコにおいて、5.1g(17.1mmol)のジ-n-ブチルジメトキシスズをアルゴン下で5m1のトルエン中5.0g(34.2mmol)の(ヒドロキシイミノ)ベンゼンアセトニトリルに添加する。得られた溶液を還流しながら加熱する(約110)。2時間後、該溶液を10m1のトルエンで希釈し、0で結晶化させる。濃縮された濾液から、6.9gの褐色結晶を得て、それを30m1のオルト-キシレンから再結晶させる。残留する濾液からさらなる製造物を得る。オキシビス[ジブチル(フェニル-シアノ-メチリデンアミノ-オキシ)-スズ]は、62~69(DSC)で溶融する微細な黄色結晶として結晶化する。2.5gの前記結晶を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによって確認する。

30

【0260】

実施例16 ビスマス(III)フェニルオキソアセテートの製造

【化53】



【0261】

乾燥三口フラスコにおいて、5m1のトルエンに溶解させた1.5g(3.4mmol)のトリフェニルビスマスをアルゴン下で1.53g(10.22mmol)のフェニルグリオキシル酸に添加し、得られた溶液を0.5時間にわたって70に加熱する。10m1のTHFを該混合物に添加し、該溶液を1時間にわたって80に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、濾過して、1.2gの製造物を得て、それをトルエンから再結晶させる。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMR-スペクトルによって確認する。

40

【0262】

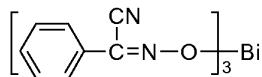
¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.05 (m, 3x2 H 芳香族.); 7.68 (m, 3x1 H 芳香族.); 7.49 (m, 3x2 H 芳香族.). ¹³C NMR (DMSO) δ [ppm]: 194 (C(O)); 170 (C(O)); 133 (CH 芳香族.); 130 (CH 芳香族.); 129 (CH 芳香族.).

【0263】

50

実施例 17

【化 5 4】



の製造

〔 0 2 6 4 〕

乾燥三口フラスコにおいて、5 ml のジオキサンに溶解させた 1.5 g (3.4 mmol) のトリフェニルビスマスをアルゴン下で 1.49 g (10.22 mmol) の(ヒドロキシイミノ)ベンゼンアセトニトリルに添加し、得られた溶液を 24 時間にわたって 100 に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、濃縮して、1.5 g の製造物を得る。構造を $^1\text{H-NMR}$ によって確認する。

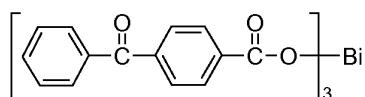
【 0 2 6 5 】

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

【 0 2 6 6 】

実施例 18 ビスマス(III)ベンゾイルベンゾエートの製造

【化 5 5 】



〔 0 2 6 7 〕

乾燥三口フラスコにおいて、5 ml のジオキサンに溶解させた 1.5 g (3.4 mmol) のトリフェニルビスマスをアルゴン下で 3 ml のジオキサン中 2.31 g (10.2 mmol) のベンゾイル安息香酸の溶液に添加し、得られた溶液を 1.5 時間にわたって 110 °C に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、濃縮して、1.5 g の製造物を得る。構造を ^1H - NMR および ^{13}C - NMR - スペクトルによって確認する。

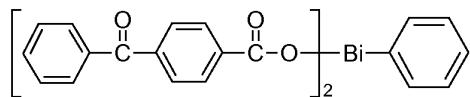
【 0 2 6 8 】

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

【 0 2 6 9 】

実施例 1 9

【化 5 6】



の製造

【 0 2 7 0 】

乾燥三口フラスコにおいて、10m1のトルエンに溶解させた1.5g(3.4mmol)のトリフェニルビスマスをアルゴン下で10m1のトルエン中1.54g(6.8mmol)のベンゾイル安息香酸の溶液に添加し、得られた溶液を3.5時間にわたって100℃に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、濾過して、2.1gの製造物を得る。構造を¹H-NMRスペクトルによって確認する。

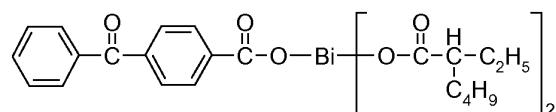
【 0 2 7 1 】

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

【0272】

実施例20

【化57】



10

の製造

【0273】

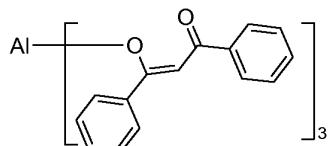
乾燥三口フラスコにおいて、0.92 g (6.38 mmol) の 2 - エチルヘキサン酸および 0.77 g (3.40 mmol) のベンゾイル安息香酸をアルゴン下で 2 ml のジオキサンに溶解させる。1.5 g (3.40 mmol) のトリフェニルビスマスを 5 ml のジオキサンに溶解させた溶液を添加する。該混合物を 4 時間にわたって 110 に加熱する。反応混合物を室温まで冷却し、濃縮し、残渣を 70 にて高真空中で乾燥させて、2.1 g の透明樹脂を得る。構造を ¹H - NMR スペクトルによって確認する。

20

【0274】

実施例21 トリス (1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト-0,0')-アルミニウムの製造

【化58】



30

【0275】

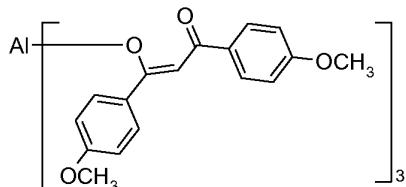
100 ml の三口フラスコにおいて、3.36 g (0.015 mol) のジベンゾイルメタンをわずかなアルゴンの流動下で 50 g のトルエンに溶解させる。続いて、0.7 g (0.005 mol) の塩化アルミニウムをこの溶液に添加する。添加後、黄色懸濁液を室温で 20 時間攪拌する。懸濁液を濾過して、2.3 g (66%) のトリス (1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト-0,0')-アルミニウムを、融点が 103 ~ 147 の黄色固体として得る。

【0276】

実施例22 三塩化アルミニウムからのトリス (1,3-ジ [4-メチオキシフェニル]-1,3-プロパンジオナト-0,0')-アルミニウムの製造

40

【化59】



【0277】

本実施例の化合物を、1,3 ビス (4-メトキシフェニル) - 1,3 - プロパンジオンを出発材料として使用する以外は、実施例 21 の化合物について記載されている手順に従

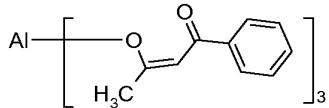
50

って製造する。トリス(1,3-ジ[4-メチオキシフェニル]-1,3-プロパンジオナト-O,O')-アルミニウムを、融点が266~274の黄色固体として得る。

【0278】

実施例23 三塩化アルミニウムからのトリス(1-フェニル-1,3-ブタンジオナト-O,O')-アルミニウムの製造

【化60】



10

(異性体混合物)

【0279】

50mlの三口フラスコにおいて、アルゴンをわずかに流しながら、1.46g(0.009mol)の1-フェニル-1,3-ブタンジオンを20gのトルエンに溶解させる。この溶液に対して、0.4g(0.003mol)の塩化アルミニウムを添加する。添加後、黄色懸濁液を室温で20時間攪拌する。該懸濁液を濾過し、濾液を真空にて濃縮する。ヘプタンとともに攪拌すると、わずかに黄色の固体粗製物が白色になる。該懸濁液を濾過して、0.8g(52%)のトリス(1-フェニル-1,3-ブタンジオナト-O,O')-アルミニウムを、融点が224~229の白色固体として得る。

20

【0280】

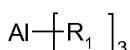
実施例24~26

第1表に報告されている出発材料を1-フェニル-1,3-ブタンジオンの代わりに使用する点を除いては、実施例23について記載されている方法に従って以下の実施例24~26の化合物を製造する。

【0281】

第1表

【化61】



30

(異性体混合物)

【表1】

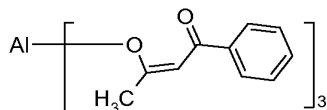
実施例	出発材料	R ₁	収率	様相	融点 [°C]
24	エチルベンジルアセテート		27%	白色固体	161-170
25	エチル-4-メキシベンジルアセテート		26%	黄色固体	121-129
26	4,4-ジメチル-1-フェニルペンタン-1,3-ジオン		34%	白色固体	209-222

40

【0282】

実施例27 アルミニウムトリス(イソプロポキシド)からのトリス(1-フェニル-1,3-ブタンジオナト-O,O')-アルミニウムの製造

【化62】



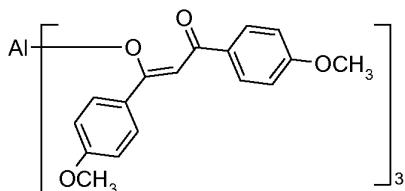
【0283】

100 ml の乾燥三口フラスコにおいて、2.47 g (0.0152 mol) の 1 - フェニル - 1 , 3 - ブタンジオンを 80 g のトルエンに溶解させる。この溶液に対して、1.02 g (0.005 mol) のアルミニウムイソプロポキシドを添加する。添加後、黄色懸濁液を 6 時間にわたって加熱して還流させる。続いて、反応混合物を室温まで冷却し、懸濁液を濾過する。濾液を真空にて濃縮して、わずかに黄色の固体粗製物を得て、それをヘプタン中で攪拌して白色にする。懸濁液を濾過して、1.1 g (43%) のトリス (1 - フェニル - 1 , 3 - ブタンジオナト - O , O') - アルミニウムを、融点が 223 ~ 228 の白色固体として得る。

【0284】

実施例 28 アルミニウムトリス (イソプロポキシド) からのトリス (1 , 3 - ジ [4 - メチオキシフェニル] - 1 , 3 - プロパンジオナト - O , O') - アルミニウムの製造

【化63】



20

【0285】

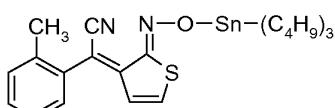
4.32 g (0.0152 mol) の 1 . 3 ビス (4 - メトキシフェニル) - 1 , 3 - プロパンジオンおよび 150 g のトルエンを 250 ml の乾燥三口フラスコに入れる。この懸濁液に対して、1.02 g (0.005 mol) のアルミニウムイソプロポキシドを添加する。添加後、黄色懸濁液を 24 時間にわたって加熱して還流させる。続いて、反応混合物を室温まで冷却し、懸濁液を濾過して、2.0 g (46%) のトリス (1 , 3 - ジ [4 - メチオキシフェニル] - 1 , 3 - プロパンジオナト - O , O') - アルミニウムを、融点が 273 ~ 281 の白色固体として得る。

30

【0286】

実施例 29

【化64】



40

の製造

【0287】

25 ml の乾燥三口フラスコにおいて、2.6 g (8.25 mmol) のトリ - n - プチルメトキシスズをアルゴン下でシリングにより 2.0 g (8.25 mmol) の [5 - [(E) - ヒドロキシイミノ] - 5H - チオフェン - (2E) - イリデン] - o - トリルアセトニトリルに添加する。反応装置を排気し、30 まで徐々に加熱し、1 時間にわたってこの温度に維持する。反応混合物をペンタンに溶解させ、アセトニトリルで抽出する。ペンタンを濃縮する。2.0 g の表題製造物を橙色油として得る。製造物の構造を¹H - NMR および¹³C - NMR - スペクトルによって確認する。

【0288】

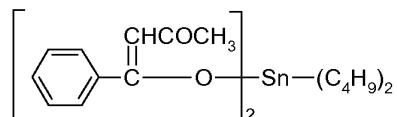
50

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

【0289】

実施例30

【化65】



10

の製造

【0290】

25m1の乾燥三口フラスコにおいて、1.82g (6.16mmol) のジ-n-ブチルジメトキシスズを室温にてアルゴン下で0.5時間にわたって20m1の1,2-ジクロロエタン中2g (12.33mmol) の1-ベンゾイルアセトンに添加する。該溶液を濃縮して、黄色油として粗製物 (3.6g) を得る。この製造物をペンタンに溶解させ、アセトニトリルで抽出する。ペンタン溶液を濃縮して、製造物 (2.0g) を透明黄色油として得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。Bp > 221 (分解; DSC)。

20

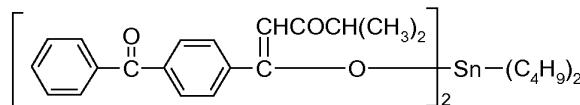
【0291】

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

【0292】

実施例31

【化66】



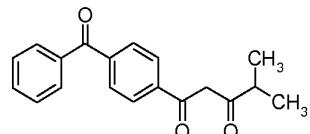
30

の製造

【0293】

31.1 配位子1-(4-ベンゾイル-フェニル)-4-メチル-ペンタン-1,3-ジオンの製造

【化67】



40

【0294】

10g (39mmol) のベンゾイル安息香酸エチルエステルを0にてアルゴン下で60m1のTHF中3.94g (35mmol) のカリウム-tert-ブトキシドに添加する。2.82g (33mmol) の3-メチル-2-ブタノンを1時間で添加しながら、温度を25に上昇させる。40で2時間放置後、反応混合物を、10m1の濃HClを含む500m1の氷水に注ぎ込む。トルエンで抽出し、蒸発させて、粗製物 (8.5g) を得て、それをヘプタン中での結晶化によって精製して、3.7g の白色固体を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。融点: 76.

50

5 ~ 7 8 。

【 0 2 9 5 】

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

【 0 2 9 6 】

3 1 . 2 表題化合物の製造

5 0 m l の乾燥三口フラスコにおいて、0 . 7 5 g (2 . 5 5 m m o l) のジ - n - ブチルジメトキシスズを、2 0 m l の 1 , 2 - ジクロロエタン中実施例 3 1 . 1 で得られた 1 . 5 g (5 . 0 9 m m o l) の化合物にアルゴン下で室温にて 0 . 5 時間にわたって添加する。該溶液を濃縮して、粗製物 (1 . 8 g) を橙色油として得る。構造を¹H - NMR および¹³C - NMR スペクトルによって確認する。融点 > 2 8 7 (分解 (D S C)) 。

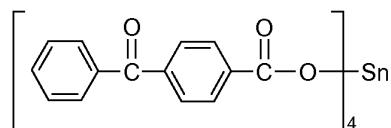
【 0 2 9 7 】

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.03-8.0 (d, 2x2 H 芳香族 .); 7.9-7.8 (m, 2x4 H 芳香族 .); 7.65-7.60 (t, 2 H 芳香族 .); 7.53-7.48 (t, 2x2 H 芳香族 .); 6.0 (s, 2 H); 2.61-2.57 (m, 2 H); 1.25 (d, 2x2x3 H CH₃)

【 0 2 9 8 】

実施例 3 2 テトラ - (4 - ベンゾイル - ベンゾイルオキシ) - スズ

【 化 6 8 】



【 0 2 9 9 】

2 5 m l の乾燥三口フラスコにおいて、1 . 2 7 g (5 . 6 m m o l) の 4 - ベンゾイル - 安息香酸を室温にてアルゴン下で 5 m l のジオキサン中 0 . 5 g (1 . 4 1 m m o l) のテトライソプロポキシドスズに添加する。反応物を 2 時間にわたって 5 0 に加熱する。該溶液を濃縮して、1 . 4 g の橙色固体を得る。トルエン中で結晶化させて、0 . 6 g の灰色固体を得て、その構造を¹H - NMR および¹³C - NMR スペクトルによって確認する。融点：1 9 1 ~ 1 9 7 (D S C) 。

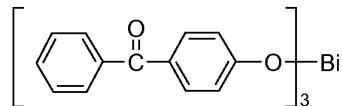
【 0 3 0 0 】

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

【 0 3 0 1 】

実施例 3 3 トリス - (4 - ベンゾイル - ベンジルオキシ) - ビスマス

【 化 6 9 】



【 0 3 0 2 】

5 0 m l の乾燥三口フラスコにおいて、1 . 8 1 g (1 0 . 1 m m o l) のナトリウムメチレートを 0 にてアルゴン下で 1 5 m l の T H F 中 2 . 0 g (1 0 . 1 m m o l) の 4 - ヒドロキシベンゾフェノンに添加する。反応物を 1 5 分間攪拌する。T H F 中 1 . 0 6 g (3 . 3 6 m m o l) の三塩化ビスマスの懸濁液を 3 0 分間にわたって添加し、該混

10

20

40

50

合物を 0 ℃ で 1 時間攪拌する。反応混合物を濾過し、濃縮して、1.8 g の黄色固体を得て、その構造を ¹H - NMR および ¹³C - NMR - スペクトルによって確認する。融点：390 ~ 522 (DSC、分解)。

【0303】

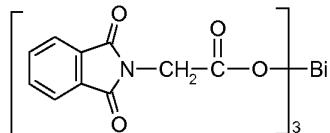
¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 7.7-7.58 (m, 3x5 H 芳香族.); 7.5-7.48 (d, 3x2 H 芳香族.); 7.76-7.73 (d, 3x2 H 芳香族.)

【0304】

実施例 3 4

【化70】

10



の製造

【0305】

25 mL の乾燥三口フラスコにおいて、15 mL のジオキサンに溶解させた 2.0 g (4.5 mmol) のトリフェニルビスマスをアルゴン下で 3 mL のジオキサン中 2.8 g (13.6 mmol) の N-フタロイルグリシンの溶液に添加し、得られた溶液を 3.5 時間にわたって 80 ℃ に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、濾過し、濃縮して、3.2 g の製造物を得る。構造を ¹H - NMR および ¹³C - NMR スペクトルによって確認する。融点：324 : 329

20

【0306】

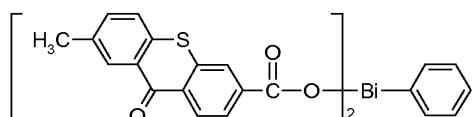
¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 7.88-7.86 (m, 3x4 H 芳香族.); 4.18 (s, 3x2 H CH₂).

【0307】

実施例 3 5

【化71】

30



の製造

【0308】

50 mL の乾燥三口フラスコにおいて、15 mL のトルエンに溶解させた 3.0 g (6.8 mmol) のトリフェニルビスマスを 60 ℃ にてアルゴン下で 15 mL のトルエン中 3.5 g (12.9 mmol) の 7-メチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-3-カルボン酸の溶液に添加し、得られた溶液を 2 時間にわたって 100 ℃ に加熱する。該混合物を室温まで冷却し、製造物を沈殿させ、濾過して、黄色固体 (4.8 g) を得る。構造を ¹H - NMR および ¹³C - NMR スペクトルによって確認する。融点：263 ~ 294。

40

【0309】

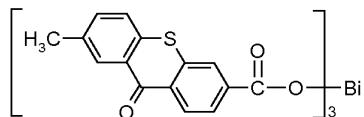
¹H NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.86-8.84 (d, 2 H フェニル); 7.94-7.88 (t, 2 H フェニル); 7.41-7.3 (m, 1 H フェニル); 8.53-8.46 (d, 2 H 芳香族); 8.36 (s, 2 H 芳香族); 8.22 (s, 2 H 芳香族); 8.02-7.99 (d, 2 H 芳香族); 7.74-7.71 (d, 2 H 芳香族); 7.63-7.59 (d, 2 H 芳香族); 2.45 (s, 2x3 H CH₃)

【0310】

実施例 3 6

50

【化72】



の製造

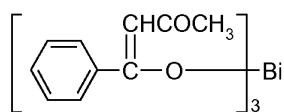
【0311】

25mlの乾燥三口フラスコにおいて、0.25g (1.57mmol) の2-エチルカプロン酸を、10mlのジオキサンに溶解させた実施例37の1.3g (1.57mmol) の化合物の懸濁液に室温にてアルゴン下で添加する。該混合物を室温まで冷却し、表題化合物 (1.0g) を濾過によって黄色固体として単離し、その構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRによって確認する。融点：>350 (分解、DSC)。

【0312】

実施例37

【化73】



の製造

20

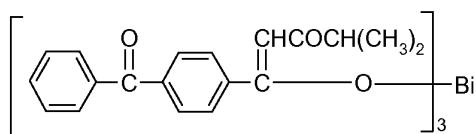
【0313】

50mlの乾燥三口フラスコにおいて、1.81g (10.1mmol) の30%ナトリウムメタノレート溶液を0にてアルゴン下で15mlのTHF中1.63g (10.1mmol) のベンゾイルアセトンの溶液に添加する。0で0.5時間攪拌した後、20mlのTHF中1.06g (3.36mmol) の三塩化ビスマスの懸濁液を添加し、0で2時間にわたって攪拌を継続させる。該混合物を濾過し、濃縮して、2.0gの製造物を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。融点：175：194。

【0314】

実施例38

【化74】



の製造

【0315】

25mlの乾燥三口フラスコにおいて、0.61g (3.39mmol) の30%ナトリウムメタノレート溶液を0にてアルゴン下で5mlのTHF中実施例31.1の1.0g (3.39mmol) の化合物の溶液に添加する。0で0.5時間攪拌した後、10mlのTHF中0.36g (1.13mmol) の三塩化ビスマスの懸濁液を添加する。該混合物を0で1時間攪拌し、25まで徐々に加温し、濾過する。透明な濾液を濃縮して、1.1gの黄色油を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。融点：254～345 (分解DSC)。

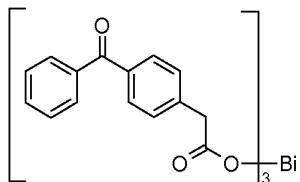
【0316】

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99-7.96 (d, 4x 2 H 芳香族.); 7.86-7.79 (m, 4x4 H 芳香族.); 7.61-7.59 (t, 4 H 芳香族.); 7.52-7.49 (t, 4x 2 H 芳香族.); 6.24 (s, 4 H, CH); 2.60 (m, 4 H, CH); 1.24-1.17 (d, 4x 2x3 H, CH₃).

【0317】

実施例39

【化75】



10

の製造

【0318】

25 mLの乾燥三口フラスコにおいて、8 mLのジオキサン中1.04 g (2.36 mmol)のトリフェニルビスマスを、フィルタを介して、1.7 g (7.07 mmol)の4-ベンゾイルフェニル-酢酸に添加し、該混合物を100℃で2時間攪拌する。室温まで冷却した後、該混合物を濾過し、蒸発させて、1.6 gの白色発泡体を得て、その構造を¹H-および¹³C-NMRによって確認する。融点=264~323 (DSC)。

20

【0319】

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

【0320】

Me=Zrの化合物の以下の製造実施例(実施例40~46、50.2、52.2および53)では、以下の一般手順を採用する。

【0321】

一般手順A：ジルコニウム(IV)テトラブトキシドと
1)アルコール、または
2)酸、または
3)1,3-ジカルボニル化合物との反応。

30

【0322】

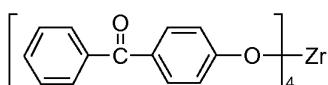
乾燥三口フラスコにおいて、ジルコニウムテトラブトキシド(Zr(OBu)₄)をアルゴン下で5 mLのジオキサンに溶解させる。1)または2)または3)の10 mLのジオキサン溶液を30分間にわたって添加する。反応混合物を実施例に記載されている反応条件下で攪拌する。製造物をジオキサンの蒸発によって単離する。必要であれば、各化合物についてさらなる精製を示唆する。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。

40

【0323】

実施例40

【化76】



の製造

【0324】

2.0 gのZr(OBu)₄および3.30 gの4-ヒドロキシベンゾフェノンを使用して、一般手順Aに従って製造する。反応物を25℃で2時間にわたって攪拌し、50

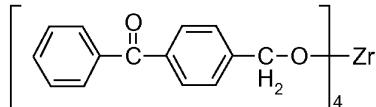
50

で蒸発させて、3.8 g の製造物を橙色固体として得る。融点：337：367（分解、DSC）。

【0325】

実施例41

【化77】



の製造

10

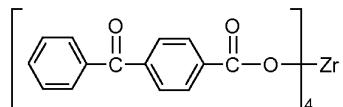
【0326】

1.55 g のZr(OBu)₄および2.74 g の4-(ヒドロキシメチル)-ベンゾフェノンを使用して、一般手順Aに従って製造し、反応物を40で2時間にわたって攪拌し、50で蒸発させて、2.9 g の製造物を黄色樹脂として得る。融点 > 151（分解、DSC）。

【0327】

実施例42

【化78】



20

の製造

【0328】

1.59 g のZr(OBu)₄および3.0 g のベンゾイル安息香酸を使用して、一般手順Aに従って製造し、反応物を25で2時間にわたって攪拌し、60で蒸発させて、2.7 g の白色固体を得る。融点：189～204（DSC）。

【0329】

¹H-NMR (DMSO) δ [ppm]: 8.18-8.12 (d, 4x 2 H 芳香族.); 7.84-7.82 (d, 4x 2 H 芳香族.); 7.76-

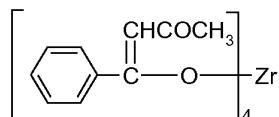
30

7.75 (d, 4x 2 H 芳香族.); 7.74-7.69 (m, 4 H 芳香族.); 7.61-7.56 (m, 4x 2 H 芳香族.);

【0330】

実施例43

【化79】



の製造

【0331】

40

1.48 g のZr(OBu)₄および2.0 g のベンゾイル-アセトンを使用して、一般手順Aに従って製造し、反応物を45で0.5時間にわたって攪拌し、60で蒸発させる。残渣をトルエンから再結晶させて、1.44 g の白色固体を得る。融点：214～223。

【0332】

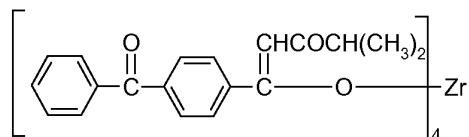
¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.88-7.86 (d, 4x 2 H 芳香族.); 7.41-7.36 (t, 4 H 芳香族.); 7.30-7.25 (t, 4x 2 H 芳香族.); 6.19 (s, 4 H, CH); 2.10 (s, 4x 3 H, CH₃);

【0333】

実施例44

50

【化80】



の製造

【0334】

1.45 g の $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ および実施例31.1の1.12 g の化合物を使用して、一般手順Aに従って製造し、反応物を25 ℃で1時間および60 ℃で0.5時間にわたって攪拌し、次いで60 ℃で蒸発させて、1.3 g の黄色固体を得る。融点：217～221。

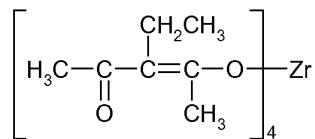
【0335】

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3) \delta [\text{ppm}]$: 8.01-7.98 (d, 4x 2 H, 芳香族.); 7.79-7.73 (m, 4x4 H 芳香族.); 7.61-7.55 (t, 4 H 芳香族.); 7.49-7.44 (t, 4x 2 H 芳香族.); 6.24 (s, 4 H, CH); 2.62-2.53 (m, 4 H, CH); 1.14-1.11 (d, 4x 2x3 H, CH_3);

【0336】

実施例45

【化81】



の製造

【0337】

1.60 g の $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ および1.74 g の3-エチル-2,4-ペンタジオンを使用して、一般手順Aに従って製造し、反応物を25 ℃で1時間および40 ℃で2時間にわたって攪拌し、次いで45 ℃で蒸発させる。残渣をトルエンから再結晶させて、0.7 g の白色固体を得る。融点：191～197。

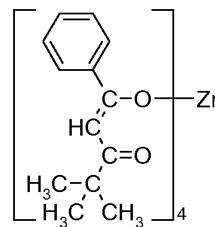
【0338】

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3) \delta [\text{ppm}]$: 2.27 (q, 4x2 H, CH_2 .); 2.17 および 2.09 (2 s, 2 異性体、共に 4x2x3 H, CH_3 .); 1.05 (m, 4x3 H, CH_3 .).

【0339】

実施例46

【化82】



の製造

【0340】

3.52 g (7.34 mmol) の $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ および6.1 g (29.37 mmol) の2,2-ジメチル-5-フェニル-3,5-ペンタジオンを使用して、一般手順

10

20

30

40

50

A に従って製造し、反応物を 45 度で 0.5 時間にわたって攪拌し、45 度にて真空中で蒸発させる。残渣を 15 ml のシクロヘキサンに溶解させ、0.5 時間にわたって 45 度に加熱する。真空中で蒸発させて、5.8 g の粘着性透明固体を得て、その構造を¹H - および¹³C - NMR によって確認する。

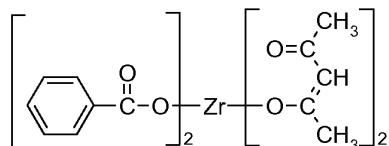
【0341】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (d, 4x2 H 芳香族); 7.40-7.24 (m, 4x3 H 芳香族); 6.29 (m, 4 H, CH); 1.25 および 1.13 (2 s, 2 異性体、共に 4x3x3 H, CH₃)

【0342】

実施例 47

【化83】



の製造

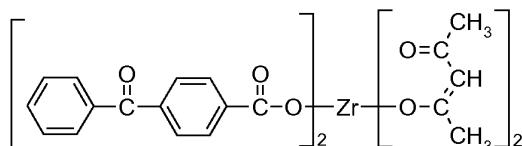
【0343】

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、5 ml のジオキサン中 0.75 g (6.15 mmol) の安息香酸を室温で 1 時間にわたって 20 ml のジオキサン中 1.5 g (3.1 mmol) のジルコニウム (IV) テトラ - アセチルアセトナトに添加する。該混合物を室温で 1 時間攪拌し、60 度で蒸発させる。残渣をトルエンから再結晶させて、73 % の表題製造物、14 % の四安息香酸ジルコニウム、3 % のジルコニウム (IV) テトラ - アセチルアセトナト、10 % のアセチルアセトナートで構成された製造物を得る (¹H - NMR によって確認)。融点 = 177 ~ 181 (DSC)。

【0344】

実施例 48

【化84】



の製造

【0345】

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、2.31 g (10.25 mmol) のベンゾイル安息香酸を室温で 35 ml のジクロロエタン中 2.5 g (5.12 mmol) のジルコニウム (IV) テトラ - アセチルアセトナトの溶液に添加する。該混合物を 3 時間で 70 度に加熱する。3.5 時間後、2 ml のジオキサンを添加し、該混合物を濾過し、60 度で蒸発させる。製造物を、69 % の表題製造物と 14 % のテトラベンゾイル安息香酸ジルコニウムと 3 % のジルコニウム (IV) テトラアセチルアセトナトと 13 % のアセチルアセトナートとの混合物として単離する (¹H - NMR によって確認)。融点 = 75 ~ 135 (DSC、分解)。

【0346】

実施例 49

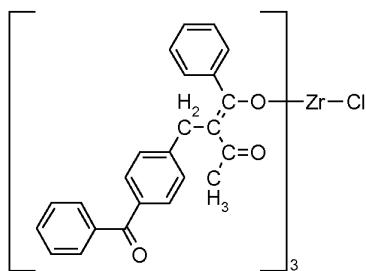
10

20

30

40

【化85】



の製造

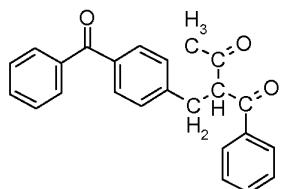
10

【0347】

49.1

配位子

【化86】



20

の製造

【0348】

10.04 g (72.7 mmol) の無水炭酸カリウムを 100 ml の M E K 中 17.7 g (109 mmol) のベンゾイルアセトンの溶液に添加する。58 mg の臭化テトラブチルアンモニウム（触媒）を添加する。100 で 2 時間攪拌した後、該混合物を 60 まで冷却し、10 ml の M E K 中 10 g (36.3 mmol) のベンゾイルベンジルブロミドの溶液を添加する。反応物を 100 で 0.5 時間攪拌し、次いで室温まで冷却し、濾過し、蒸発させる。粗製物を蒸留して、5.2 g の黄色油を得る。構造を¹H - NMR および¹³C - NMR スペクトルによって確認する。融点：> 270 (分解、DSC)。

30

【0349】

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

【0350】

49.2 表題化合物の製造

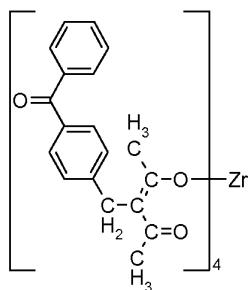
25 ml の乾燥三口フラスコにおいて、0.76 g (4.2 mmol) の 30% ナトリウムメタノレート溶液を 0 にてアルゴン下で 15 ml の THF 中 1.5 g (4.2 mmol) の 3 - (4 - ベンゾイル - ベンジル) - 1 - フェニル - 2 , 4 - ペンタジオンの溶液に添加する。0 で 0.5 時間攪拌した後、5 ml の THF 中 0.245 g (1.05 mmol) の四塩化ジルコニウムの溶液を添加し、攪拌を室温で 2 時間、そして 50 で 3 時間継続させる。該混合物を濾過し、濃縮して、1.65 g の橙色油を得る。トルエンおよびシクロヘキサンで処理して、表題製造物を黄色固体として得る。構造を¹H - NMR および MS スペクトルによって確認する。MS APCI (neg) 1191 (M - 1 H)。

40

【0351】

実施例50

【化87】



10

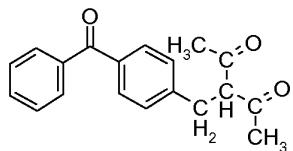
の製造

【0352】

50.1

配位子

【化88】



20

の製造

【0353】

1.5 g (10.9 mmol) の無水炭酸カリウムを 20 mL の 2-ブタノン中 2.3 1 g (21.8 mmol) のアセチルアセトンの溶液に添加する。13 mg の臭化テトラブチルアンモニウム (触媒) を添加する。100 で 2 時間攪拌した後、該混合物を 35 まで冷却し、10 mL の 2 ブタノン中 2 g (36.3 mmol) の 4-ベンゾイルベンジルプロミドの溶液を添加する。反応物を 40 で 5 時間攪拌し、室温まで冷却し、濾過し、蒸発させる。2.1 g の粗製物をクロマトグラフィー (トルエン / 酢酸エチル 9 / 1) によって精製して、1.6 g の白色固体を得る。構造を ¹H-NMR および ¹³C-NMR スペクトルによって確認する。融点：84:94 (DSC、分解)。

30

【0354】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.76 (m, 4 H 芳香族); 7.59 (m, 1 H 芳香族); 7.47 (m, 2 H 芳香族); 7.28 (m, 2 H 芳香族); 4.05 (t, 1 H, CH ジケト); 3.75 (s, 2 H, CH₂エノール); 3.23 (d, 2 H, CH₂ ジケト); 2.18 (s, 3 H, CH₃ ジケト); 2.1 (s, 3 H, CH₃エノール)

【0355】

50.2 表題化合物の製造

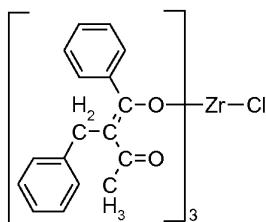
25 mL の乾燥三口フラスコにおいて、0.51 (1.1 mmol) の Zr(OBu)₄ を 3 mL のジオキサン中 1.21 g (4.10 mmol) の 4-ベンゾイルベンジル-2,4-ペンタジオンに添加する。該混合物を室温で 1 時間および 50 で 1 時間攪拌する。蒸発させて、1.1 g の表題製造物を橙色固体として得て、それをトルエン中で再結晶させて、0.39 g の白色固体を得る。構造を ¹H-NMR によって確認する。融点 = 159 ~ 169 (DSC)。

40

【0356】

実施例 5.1

【化89】



の製造

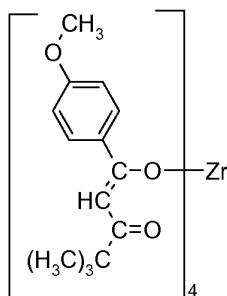
【0357】

50m1の乾燥三口フラスコにおいて、0.71g(3.96mmol)の30%ナトリウムメタノレート溶液を0にてアルゴン下で15m1のTHF中1g(3.96mmol)の3-ベンジル-1-フェニル-2,4-ペントジオンの溶液に添加する。0で0.5時間攪拌した後、10m1のTHF中0.23g(0.99mmol)の四塩化ジルコニウムの溶液を添加し、攪拌を室温で2.5時間継続させる。80mgのナトリウムメタノレートを添加し、該混合物を0.5時間攪拌する。該混合物を濾過し、濃縮して、1gの橙色油を得る。トルエンおよびペンタンで処理して、0.5gの表題製造物を黄色固体として得る。構造を¹H-NMRおよびMS APCl(neg) 871.9(M-1H)によって確認する。

【0358】

実施例52

【化90】



10

20

30

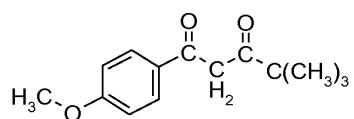
の製造

【0359】

52.1

配位子

【化91】



40

の製造

【0360】

11.24g(96.78mmol)のピバル酸メチルを40にてアルゴン下で60m1のDMF中14.48g(129mmol)のカリウムtert-ブトキシドの溶液に添加する。10m1のDMFに溶解させた9.69g(64.5mmol)の4-メトキシアセトフェノンを40~50にて1時間で添加する。40で20時間放置後、反応混合物を、30m1のH₂SO₄(10%)を含む200m1の氷水に注ぐ。製造物を濾過し、ヘプタン中結晶化で精製して、6.6gの白色固体を得る。構造を¹H-NMRおよび¹³C-NMRスペクトルによって確認する。融点：55~60。

【0361】

50

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

【0362】

52.1 表題化合物の製造

25 m l の乾燥三口フラスコにおいて、1 m l のジオキサン中 1.28 g (2.66 m m o l) の Zr (OBu)₄ を 15 m l のジオキサン中 2.5 g (10.67 m m o l) の 5 - (4 - メトキシフェニル) - 2 , 2 - ジメチル - 3 , 5 - ペンタジオンの溶液に添加する。室温で 2.5 時間攪拌した後、該混合物を真空中で濃縮する。残渣をトルエンおよびペンタンで処理し、濾過する。濾液を濃縮して、1.9 g の表題化合物を得る。構造を ¹H - および ¹³C - NMR ならびに MS によって確認する。 10

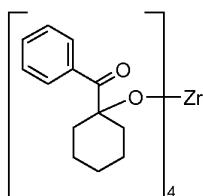
【0363】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.88 (d, 4x2 H 芳香族); 6.79 (d, 4x2 H 芳香族); 6.21 (s, 4 H, CH) 1.16 および 1.13 (2 s, 2 異性体、共に 4x3x3H, CH₃)

【0364】

実施例 53

【化92】



20

の製造

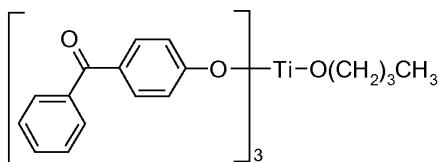
【0365】

50 m l の乾燥三口フラスコにおいて、15 m l のジクロロメタン中 3.41 g (16.68 m m o l) の (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル) - フェニル - メタノン (IRCURE (登録商標) 184) を室温で 15 m l のジクロロメタン中 Zr (OBU)₄ の溶液に添加し、該混合物を 4 時間攪拌する。真空中で濃縮した後、残渣をヘプタンで処理して、3.5 g の白色固体を得る。融点 318 ~ 326 (DSC)。 30

【0366】

実施例 54

【化93】



40

の製造

【0367】

25 m l の乾燥三口フラスコにおいて、2 g (10.09 m m o l) の 4 - ヒドロキシベンゾフェノンを 1.14 g (3.36 m m o l) のチタン (IV) テトラ - プトキシドに添加する。該混合物を真空中で 1 時間にわたって 80 に加熱する。トルエン (4 m l) を添加し、該混合物を 45 にて真空中で濃縮して、表題製造物を赤色発泡体として得る。構造を ¹H - NMR によって確認する。融点 = 111 ~ 125。

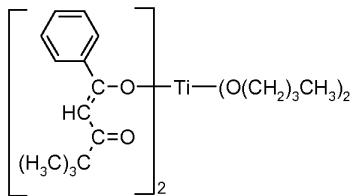
【0368】

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

【0369】

実施例55

【化94】



10

の製造

【0370】

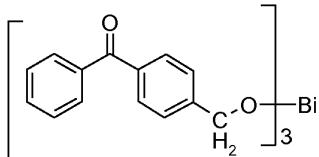
25 ml の乾燥三口フラスコにおいて、1.5 (7.34 mmol) の 2,2-ジメチル-5-フェニル-3,5-ペンタジオンを 1.25 g (3.67 mmol) のチタン(IV)テトラブチラートに添加する。該混合物を真空下で 2 時間にわたって 40 に加熱する。室温まで冷却して、1.6 g の橙色油を得る。構造を¹H-および¹³C-NMR ならびにMS によって確認する。融点 = 294 ~ 304 (DSC)。

20

【0371】

実施例56

【化95】



30

の製造

【0372】

50 ml の乾燥三口フラスコにおいて、2.54 g (14.1 mmol) の 30% ナトリウムメタノレート溶液を 0 にてアルゴン下で 15 ml の THF 中 3.0 g (14.1 mmol) の 4-(ヒドロキシメチル)-ベンゾフェノンの溶液に添加する。0 で 0.5 時間攪拌した後、20 ml の THF 中 1.48 g (4.71 mmol) の三塩化ビスマスの懸濁液を添加し、攪拌を 0 で 2 時間および 25 で 1 時間継続させる。該混合物を濾過し、濃縮して、2.0 g の製造物を得る。構造を¹H-NMR および¹³C-NMR スペクトルによって確認する。

【0373】

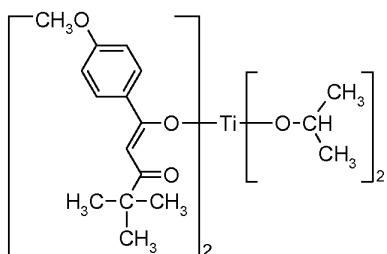
¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.80 (m, 3x4 H 芳香族); 7.59 (m, 3 H 芳香族); 7.49 (m, 3x4 H 芳香族); 4.79 (s, 3x2 H, CH₂)。

40

【0374】

実施例57

【化96】



の製造

10

【0375】

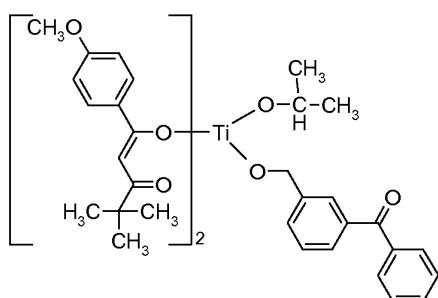
25m1の乾燥三口フラスコにおいて、10m1のTHFに溶解させた実施例52.1の2.0(8.53mmol)の化合物を1.21g(4.26mmol)のチタン(IV)テトラ-イソプロピラートに添加する。反応混合物を25度で3時間攪拌し、蒸発させて、2.7gの橙色固体を得る。構造を¹H-および¹³C-NMRならびにMS APC 1573.19(M-OCH(CH₃)₂)によって確認する。融点=252~303(DSC)。

【0376】

実施例58

【化97】

20



の製造

30

【0377】

25m1の乾燥三口フラスコにおいて、0.27g(1.26mmol)の4-(ヒドロキシメチル)-ベンゾフェノンを実施例57の0.8g(1.26mmol)の化合物に添加する。反応混合物を25度で0.5時間攪拌し、蒸発させて、1.0gの橙色固体を得る。構造を¹H-NMRによって確認する。融点=253~295(分解DSC)。

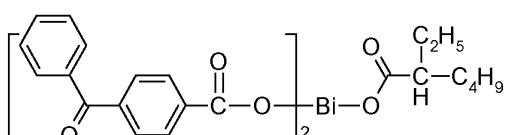
。

【0378】

実施例59

【化98】

40



の製造

【0379】

50m1の乾燥三口フラスコにおいて、0.72g(4.49mmol)の2エチルヘキサノン酸を50m1のトルエンに溶解させた実施例19の4.0g(4.49mmol)の製造物の溶液に100度で添加する。該混合物を110度で1時間攪拌する。室温まで冷却して、固体を形成させ、濾過によって単離する。融点:374~403(DSC)

50

)。

【0380】

応用実施例：

重合性組成物は、一般に、固形分に基づいて、0.04質量%～15質量%の有機金属化合物を含む。

【0381】

A - ポリアクリルポリオールおよび脂肪族ポリイソシアネートを主成分とする2パックポリウレタン系の硬化

ポリウレタンは、2つの基本成分、すなわちポリオール（成分A）とポリイソシアネート（成分B）との反応生成物である。AとBの反応速度を高めるために、有機金属光潜伏性触媒をAとBの全組成物に添加する。望まれる場合は、従来の増感剤を系に添加して、光触媒の活性化を促進させる。以下の実施例において、成分Aは、ポリイソシアネート以外のすべての成分を含む。成分Bの添加前に、光潜伏性触媒と増感剤とを慎重に成分Aに混入する。

【0382】

成分A

73.1部のポリオール（Desmophen（登録商標）A VP LS 2350；Bayer AG）

0.9部の流動促進剤（Byk 355；Byk - Chemie）

0.7部の消泡剤（Byk 141；Byk - Chemie）

0.7部の流動促進剤（Byk 333；Byk - Chemie）

24.6部のキシレン／メトキシプロピルアセテート／ブチルアセテート（1/1/1）

成分B

脂肪族ポリイソシアネート〔（HDI-トリマー）Desmodur（登録商標）N 3390 BA；Bayer AG〕

基本試験配合物は、

7.52部の成分Aと、

2.00部の成分Bとで構成される。

【0383】

実施例A 1

0.5質量%の有機金属触媒および0.5質量%の増感剤（ベンゾフェノン；DAROCUR（登録商標）BP、Ciba Inc.）を基本試験配合物に添加することによって試験サンプルを製造する。

【0384】

該混合物を76μmのスプリットコーティングで長さ30cmの2つのガラス板に塗布する。一方の板には、5m/分のベルト速度でIST MetzのUV処理装置（80W/cmで動作する2つの水銀ランプ）を使用して照射するのに対して、第2の板には照射しない。「不粘着時間」を測定することによって混合物の反応性を測定する。したがって、針が24時間にわたって塗装基材上を一定の速度で移動するByk Gardnerの乾燥記録計にサンプルを設置する。室温にて暗所で記録を行う。「不粘着時間」は、記録計の針が接触すると表面に粘着物が残らないようにサンプルを硬化させるのに必要な時間である。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアネートの反応が速い。

【0385】

照射サンプルと非照射サンプルの「不粘着時間」の値の差（照射サンプルの不粘着値の方が非照射サンプルのそれより小さい）が大きいほど、触媒の「光潜伏性」が強い。

【0386】

該配合物のポットライフを室温で視覚的に監視する。換言すれば、それは、配合物がフラスコ内でゲル化する時間に対応する。

【0387】

10

20

30

40

50

ポットライフの値が大きいほど、フラスコにおける混合物の安定性が高い。

【0388】

試験に使用した触媒ならびに試験の結果を以下の第1表に集約する。

【0389】

第1表：

【表2】

触媒	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 暗所	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 5m/分で2×80W	視覚的ポットライフ (時間)
触媒および増感剤が存在しない場合	20.0	-	> 8.0
ジブチルスズラウレート(DBTL) ^{*1}	1.0	1.0	0.33
実施例13の触媒	5.0	5.5	0.33
実施例14の触媒	13.2	7.0	6.0
実施例15の触媒	3.0	1.0	0.33
実施例1の触媒	11.5	3.5	> 8.0
実施例4の触媒	21.0	3.0	> 8.0
実施例5の触媒	1.75	1.75	0.33
実施例2の触媒	16.0	3.0	> 8.0
実施例3の触媒	1.25	0.5	0.33
実施例6の触媒	6.0	4.0	0.33

10

20

^{*1} (C₄H₉)₂Sn[O(CO)-(CH₂)₁₀CH₃]₂CAS:77-56-7; Merckによって提供される

【0390】

実施例A2

0.01質量%の有機金属触媒および0.01質量%の増感剤(ベンゾフェノン; D A R O C U R(登録商標)B P、C i b a I n c .)を添加することによってサンプルを製造する。

【0391】

30

該混合物を76μmのスプリットコーティングで長さ30cmの2つのガラス板に塗布する。一方の板には、5m/分のベルト速度でI S T M e t zのUV処理装置(80W/cmで動作する2つの水銀ランプ)を使用して照射するのに対して、第2のサンプルには照射しない。

【0392】

「不粘着時間」を測定することによって混合物の反応性を測定する。したがって、針が24時間にわたって塗装基材上を一定の速度で移動するBy K Gardnerの乾燥記録計にサンプルを設置する。室温にて暗所で記録を行う。「不粘着時間」は、記録計の針が接触すると表面に粘着物が残らないようにサンプルを硬化させるのに必要な時間である。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアネートの反応が速い。

40

【0393】

照射サンプルと非照射サンプルの「不粘着時間」の値の差(照射サンプルの不粘着値の方が非照射サンプルより小さい)が大きいほど、触媒の「光潜伏性」が強い。

【0394】

試験に使用した触媒ならびに試験の結果を以下の第2表に要約する。

【0395】

第2表：

【表3】

触媒	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 暗所	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 5m/分で2×80W
ジブチルスズラウレート (DBTL) ^{*1}	7.0	7.0
実施例15の触媒	5.0	3.5
実施例1の触媒	11.0	12.0
実施例4の触媒	16.5	12.0
実施例2の触媒	15.5	14.0

10

^{*1} $(C_4H_9)_2Sn[O(CO)-(CH_2)_{10}CH_3]_2$ CAS: 77-56-7; Merckによって提供される

【0396】

実施例A3

以下のサンプルを試験のために製造する。

【0397】

【表4】

サンプル	触媒組成
A3-1	無触媒
A3-2	0.01% ジブチルスズラウレート (DBTL) [(C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)-(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; Merckによって提供]
A3-3	0.014% 実施例4の化合物 0.1% ベンゾフェノン(DAROCUR® BP, Ciba Inc.)
A3-4	0.5% 実施例4の化合物 0.1% ベンゾフェノン (DAROCUR® BP, Ciba Inc.)

20

【0398】

該混合物を 12 μ m 較正巻線バーコーターで BaF₂レンズに塗布する。サンプル3および4を 5 m / 分のベルト速度で IST Metz の UV 处理装置 (80 W / cmで動作する 2 つの水銀ランプ) の UV 处理装置に曝露するのに対して、サンプル1および2には照射しない。いずれの場合も、NCO シグナルの消失を、Termo の IR 分光光度計 Nicolet 380 と OMNIC (登録商標) ソフトウェアとの組合せによって追跡する。IR 測定を 240 分間にわたって常時実施する。試験中に、レンズを 60° にて暗所に保管する。

30

【0399】

NCO 含有量の減少が速いほど、配合物の反応性が高い。

【0400】

結果を以下の第3表に示す。

【0401】

第3表：

40

【表5】

時間(分)	NCO含有量(%)			
	サンプルA3-1	サンプルA3-2	サンプルA3-3	サンプルA3-4
照射前	100	100	100	100
照射後	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

10

【0402】

実施例A4

以下のサンプルを試験のために製造する。

【0403】

【表6】

サンプル	触媒組成
A4-1	0.5%ジブチルスズラウレート(DBTL) [(C ₄ H ₉) ₂ Sn[O(CO)-(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ CAS: 77-56-7; Merckによって提供]
A4-2	0.01% DBTL
A4-3	0.5% 実施例4の化合物
A4-4	0.5% 実施例4の化合物 0.1% ベンゾフェノン(DAROCUR® BP, Ciba Inc.)

20

【0404】

該混合物を室温にて暗所で保管する。流動計M C R 1 0 0 (C P 5 0 - 1 / Q 1)を用いて0、10、75および330分後に23で粘度を測定することによって各配合物のポットライフを監視する。粘度は、時間とともに増加する。

30

【0405】

粘度の増加が遅いほど、配合物のポットライフが長いため、作業ウィンドウが大きい。結果を第4表に示す。

【0406】

第4表：

【表7】

時間(分)	粘度(mPa·s) 23°Cにて			
	サンプルA4-1	サンプルA4-2	サンプルA4-3	サンプルA4-4
0	155	127	115	130
10	653.2	129	116	135
75	固体	209	150	157
330	固体	1100	374	390

40

【0407】

重合性組成物は、一般に、固形分に基づいて0.04質量%～1.5質量%の有機金属化合物を含む。

【0408】

以下の応用例、すなわち含まれる実施例A5～C1までにおいて、同一の金属濃度にお

50

いて様々な有機金属触媒の比較を可能にする濃度で有機金属触媒を添加することによってサンプルを製造する。

【0409】

実施例A5：

(固形分に対して) 0.1 質量 % の有機金属触媒および (固形分に対して) 0.5 質量 % の増感剤 (ベンゾフェノン ; D A R O C U R (登録商標) B P 、 C i b a I n c .) を添加することによってサンプルを製造する。該混合物を 76 μ m のスプリットコーテーで長さ 30 cm の 2 つのガラス板に塗布する。一方の板には、 5 m / 分のベルト速度で I S T M e t z の U V 処理装置 (100 W / cm で動作する 2 つの水銀ランプ) を使用して照射するのに対して、第 2 のサンプルには照射しない。「不粘着時間」を測定することによって混合物の反応性を測定する。したがって、針が 24 時間にわたって塗装基材上を一定の速度で移動する B y K G a r d n e r の乾燥記録計にサンプルを設置する。室温にて暗所で記録を行う。「不粘着時間」は、記録計の針が接触すると表面に粘着物が残らないようにサンプルを硬化させるのに必要な時間である。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアネートの反応が速い。 10

【0410】

照射サンプルと非照射サンプルの「不粘着時間」の値の差 (照射サンプルの不粘着値の方が非照射サンプルより小さい) が大きいほど、触媒の「光潜伏性」が強い。

【0411】

試験に使用した触媒ならびに試験の結果を以下の第 5 表に要約する。 20

【0412】

第 5 表：

【表8】

触媒	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 暗所	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 5m/分で2×100W
実施例2の触媒	10.5	3
実施例4の触媒	8	4.5
実施例59の触媒	1.5	0.5
実施例19の触媒	3.5	1.5
実施例17の触媒	4.5	2
実施例33の触媒	3.5	2.5
実施例34の触媒	3.5	1.75
実施例38の触媒	5.5	2.75
実施例37の触媒	6.5	3.5
実施例39の触媒	2	1
実施例44の触媒	0.75	0.5
実施例46の触媒	0.5	0
実施例42の触媒	8	6
実施例45の触媒	5.5	3.25
実施例41の触媒	16	8.25
実施例55の触媒	4	1.75
実施例54の触媒	5.75	4.3
実施例26の触媒	6.25	5
実施例25の触媒	11	7.25
実施例24の触媒	8.75	7

【0 4 1 3】

実施例A 6

以下のサンプルを試験のために製造する。

【0 4 1 4】

【表9】

サンプル	触媒組成	
A6-1	0.04質量% (固形分に対して) 実施例59の化合物 (0.01% Bi) 0.5%質量% (固形分に対して) ベンゾフェノン (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)	
A6-2	0.04質量% (固形分に対して) 実施例59の化合物 (0.01% Bi) 0.5%質量% (固形分に対して) [4-(4-メチルフェニルチオ) フェニル]-フェニルメタノン (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)	
A6-3	0.04質量% (固形分に対して) 実施例59の化合物 (0.01% Bi) 0.5%質量% (固形分に対して) イソプロピルチオキサントン (ITX; DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)	10
A6-4	0.07質量% (固形分に対して) 実施例31の化合物 (0.01% Sn) 0.5%質量% (固形分に対して) ベンゾフェノン (DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc)	
A6-5	0.07質量% (固形分に対して) 実施例31の化合物 (0.01% Sn) 0.5%質量% (固形分に対して) [4-(4-メチルフェニルチオ) フェニル]-フェニルメタノン (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)	
A6-6	0.07質量% (固形分に対して) 実施例31の化合物 (0.01% Sn) 0.5%質量% (固形分に対して) ITX (DAROCUR® ITX [83846-86-0]; Ciba Inc)	20

【0415】

該混合物を 76 μm のスプリットコーティングで長さ 30 cm の 2 つのガラス板に塗布する。一方の板を Dr. Hoenle GmbH の UVASOT 400 / T ランプ (ガリウムドープランプ) の下で露光するのに対して、第 2 のサンプルには照射しない。「不粘着時間」を測定することによって混合物の反応性を測定する。したがって、針が 24 時間にわたって塗装基材上を一定の速度で移動する Byk Gardner の乾燥記録計にサンプルを設置する。室温にて暗所で記録を行う。「不粘着時間」は、記録計の針が接触すると表面に粘着物が残らないようにサンプルを硬化させるのに必要な時間である。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアネートの反応が速い。

【0416】

照射サンプルと非照射サンプルの「不粘着時間」の値の差 (照射サンプルの不粘着値の方が非照射サンプルより小さい) が大きいほど、触媒の「光潜伏性」が強い。

【0417】

結果を第 6 表に示す。

【0418】

第 6 表 :

【表10】

サンプル	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) 暗所	時間単位の不粘着時間 (ステージ3/4) UVASOTランプの下で6分間	
A6-1	7	4	40
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	

【0419】

B-1 パックポリウレタン系の硬化

ポリウレタンは、2つの基本成分、すなわちポリオール（成分A）とポリイソシアネート（成分B）との反応生成物である。1パックポリウレタンの場合は、ポリイソシアネートは、ブロックポリイソシアネートである。高温は、ブロック基を非ブロック化することができ、このようにすることによって架橋を可能にする。AとBの反応速度を高めるために、有機金属光活性触媒を配合物に添加する。望まれる場合は、従来の増感剤を系に添加して、光触媒の活性化を促進させる。

【0420】

以下の実施例において、該触媒と増感剤とを成分Aに混入する。

10

【0421】

成分A

1部のポリオール（Desmophen（登録商標）1100、すなわち分枝状ポリエス

テルポリオール；Bayer M.S.）

1部のブチルアセテート

高度な表面張力軽減のための0.1部のシリコーン添加剤（Byk 306；Byk-Chemie）

成分B

ブロックイソシアネート（Desmodur（登録商標）BL 4265SN、IPDIを主成分とするブロック脂肪族ポリイソシアネート；Bayer Material Science）

20

基本試験配合物は、

8.4部の成分Aと、

7.56部の成分Bとで構成される。

【0422】

実施例B1

以下のサンプルを試験のために製造する。

【0423】

【表11】

30

サンプル	触媒組成
B1-1	無触媒
B1-2	0.2質量%（固形分に対して）実施例4の化合物（固形分に対して0.05% Sn） + 0.5質量%（固形分に対して）ベンゾフェノン（DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc）
B1-3	0.4質量%（固形分に対して）実施例4の化合物（固形分に対して0.1% Sn） + 0.5質量%（固形分に対して）ベンゾフェノン（DAROCUR® BP [119-61-9]; Ciba Inc）

【0424】

該混合物を120μm較正巻線バーで2つのアルミニウムコイルコートに塗布する。一方のパネルには、5m/分のベルト速度でIST MetzのUV処理装置（100W/cmで動作する2つの水銀ランプ）を使用して照射し、130で20分間加熱を行うのに対して、第2のパネルには130で20分間加熱を行うのみである。

40

【0425】

硬化塗料の振り子硬度（Koenig；DIN 53157）を硬化の30分後に測定する。振り子硬度測定値が大きいほど、硬化表面が硬く、重合効率が高い。結果を第7表に示す。

【0426】

第7表：

【表 1 2】

硬化条件	振り子硬度 (秒)		
	サンプルB1-1	サンプルB1-2	サンプルB1-3
20分、130°C	粘着性 ／測定不可能	粘着性 ／測定不可能	粘着性 ／測定不可能
UV+20分、130°C	粘着性 ／測定不可能	24	28

【0 4 2 7】

10

C - 2 パックポリウレタン系の硬化

ポリウレタンは、2つの基本成分、すなわちポリオール（成分A）とポリイソシアネート（成分B）との反応生成物である。（AとBの反応速度を高めるために）有機金属光潜伏性触媒をAとBの組成物に添加する。望まれる場合は、従来の増感剤を系に添加して、光触媒の活性化を促進させる。

【0 4 2 8】

以下の実施例において、成分Aは、ポリオール以外の成分を含む。光潜伏性触媒と増感剤とを成分Aに混入する。

【0 4 2 9】

成分A

20

8.18部のポリエステルポリオール（S e t a l（登録商標）1606BA-80；N u p l e x R e s i n s）

0.182部の流動促進剤（B y k 3 3 1；B y k - C h e m i e）B u A c 中 1 0 %

5.1部のブチルアセテート

成分B

脂肪族ポリイソシアネート[（H D I - トリマー）T o l o n a t e（登録商標）H D L L V 2 D 1 0 3；R o d i a]

基本試験配合物は、

13.46部の成分Aと、

3.84部の成分Bとで構成される。

30

【0 4 3 0】

実施例C 1

以下のサンプルを試験のために製造する。

【0 4 3 1】

【表 1 3】

サンプル	触媒組成
C1-1	無触媒
C1-2	0.44質量% (固形分に対して)実施例4の化合物 (0.1% Sn) 0.5質量% (固形分に対して) [4-(4-メチルフェニルチオ) フェニル] -フェニルメタノン (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)
C1-3	0.4 質量% (固形分に対して)実施例59の化合物 (0.1% Bi) 0.5 質量% (固形分に対して) [4-(4-メチルフェニルチオ) フェニル] -フェニルメタノン (Speedcure® BMS [83846-85-9]; Lambson Ltd)

40

【0 4 3 2】

該混合物を12 μm較正巻線バーコーダーで2つのB a F₂レンズに塗布する。一方のレンズをh o e n l eのU V Aスポット4 0 0 / T（ガリウムドープランプ）に6分間曝露し、他方のレンズをU V Aスポットランプに1分間曝露し、60°で30分間乾燥させる。いずれの場合も、N C Oシグナルの消失を、T e r m oのI R分光光度計N i c o l e t 3 8 0とO M N I C（登録商標）ソフトウェアとの組合せによって追跡する。I R測

50

定を硬化前後に実施する。NCO含有量が小さいほど、重合が良好である。

【0433】

硬化方法の終了時に乾燥膜を得ることが重要である。それを「接触乾燥法」によって監視する（指で触れた際に表面に粘着物が残らない場合に乾燥膜が得られる）。当該評価では、該配合物を120μm較正巻線によってアルミニウムコイルコートに塗布する。

【0434】

結果を第13表および第14表に示す。

【0435】

第13表

【表14】

10

	C1-1	C1-2	C1-3
	UVAスポットランプに6分間	UVAスポットランプに6分間	UVAスポットランプに6分間
		未反応NCO(%)	
硬化前	100	100	100
照射後	72	21	50
膜外観（接触乾燥）			
硬化前	液体	液体	液体
照射後	液体	乾燥	粘着性

【0436】

第14表

【表15】

20

	C1-1	C1-2	C1-3
	UVAスポットランプに1分間 +60°Cで30分間	UVAスポットランプに1分間 +60°Cで30分間	UVAスポットランプに1分間 +60°Cで30分間
未反応NCO(%)			
硬化前	100	100	100
照射 +60°Cで30分間後	97	86	62
膜外観（接触乾燥）			
硬化前	液体	液体	液体
照射 +60°Cで30分間後	液体	乾燥	乾燥

30

フロントページの続き

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)復代理人 100116975
弁理士 磯山 朝美

(74)復代理人 100182534
弁理士 バーナード 正子

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

(72)発明者 ラヘル コーリ シュテック
スイス国 バーゼル ブルクフェルダーシュトラーセ 69

(72)発明者 カロリーヌ ロルデロ
フランス国 ミュルーズ アヴェニュ ロジェ サラングロ 6

(72)発明者 トーマス フォーゲル
ドイツ連邦共和国 ハルティンゲン ニコラウス ヘニガーヴェーク 4

(72)発明者 ジゼル ボダン
スイス国 アルシュヴィル バーゼルマットヴェーク 141

(72)発明者 ポール ブラウン
ドイツ連邦共和国 ピンツェン マクス-ブロンバッハ-ヴェーク 2

(72)発明者 クルト ディートリカ
スイス国 アルシュヴィル バーゼルマットヴェーク 132

(72)発明者 リナルド ヒュスラー
スイス国 バーゼル ネフェルザーシュトラーセ 41

(72)発明者 トゥンヤ ユング
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン-ヘルテン エッグベルクシュトラーセ 19

(72)発明者 ペーター ズィメンディンガー
スイス国 バーゼル ゲラートシュトラーセ 164

(72)発明者 カティア ステュデ
フランス国 リークスエム グラン リュ 92 ア

(72)発明者 アントワーヌ カロワ
フランス国 マルリオーズ シュマン ド ラ ペルーズ (番地なし)

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2000-066017 (JP, A)
特開昭48-057428 (JP, A)
特開昭58-057428 (JP, A)
特開2007-246863 (JP, A)
特開平01-070517 (JP, A)
特開平08-134188 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87
C09D 4/00-201/10
C09J 4/00-201/10
C09K 3/10
Caplus (STN)

REGISTRY(STN)