

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4308326号  
(P4308326)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 D 487/04 (2006.01)	C O 7 D 487/04 1 4 0
C O 8 G 18/40 (2006.01)	C O 8 G 18/40
C O 8 J 3/28 (2006.01)	C O 8 J 3/28
C O 8 K 5/3462 (2006.01)	C O 8 K 5/3462
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平10-540086	(73) 特許権者 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー ルディング インコーポレーテッド スイス国 4 0 5 7 バーゼル クリベッ クシュトラーセ 1 4 1
(86) (22) 出願日 平成10年3月7日(1998.3.7)	(74) 代理人 弁理士 津国 肇
(65) 公表番号 特表2001-515500 (P2001-515500A)	(74) 代理人 弁理士 篠田 文雄
(43) 公表日 平成13年9月18日(2001.9.18)	(72) 発明者 ターナー, ショーン コールム アメリカ合衆国 イリノイ 6 0 2 0 1 エバンストン セントラル ストリート ナンバーディディ 3 1 5 1 4
(86) 国際出願番号 PCT/EP1998/001346	
(87) 国際公開番号 W01998/041524	
(87) 国際公開日 平成10年9月24日(1998.9.24)	
審査請求日 平成17年3月2日(2005.3.2)	
(31) 優先権主張番号 652/97	
(32) 優先日 平成9年3月18日(1997.3.18)	
(33) 優先権主張国 スイス(CH)	

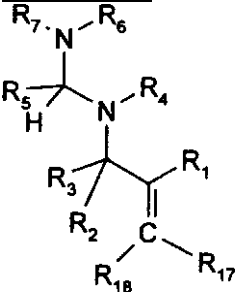
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α-アミノアルケン類に基づく光励起性の窒素含有塩基類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(II)：

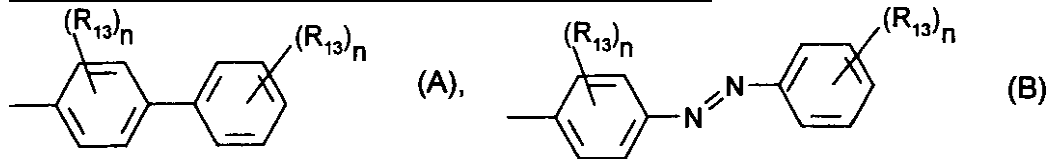


(II)

(式中、

R<sub>1</sub>が、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[ b ]チエニル、ナフト[ 2, 3 - b ]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリ

ニル、ブテリジニル、カルバゾリル、        -カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル、テルフェニル、スチルベニル、フルオレニルもしくはフェノキサジニルであり、非置換か、または $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、 $NO_2$ 、 $NR_8R_9$ 、 $N_3$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ またはハロゲンによって1回以上置換され、あるいは $R_1$ が、式AまたはBの基であり；



10

$R_2$ および $R_3$ は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニルまたはフェニルであり、 $R_2$ が水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルである場合、 $R_3$ はさらに、 $R_{14}$ が $C_1 - C_{18}$ アルキルまたはフェニルである基- $CO - R_{14}$ であり；

$R_4$ および $R_6$ が、一緒になって $C_2 - C_{12}$ アルキレン橋を形成し；

$R_5$ および $R_7$ が、一緒になって $C_2 - C_{12}$ アルキレン橋を形成し；

$R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ が、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；

$R_{13}$ が、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、 $NO_2$ 、 $NR_8R_9$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ またはハロゲンであり；

20

$n$ が、0または数1、2もしくは3であり；

$R_{17}$ は、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；そして

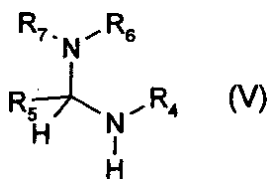
$R_{18}$ は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、または $C_1 - C_{18}$ アルキル、ビニル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、フェニル、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ またはハロゲンによって置換されたフェニルである）

の有機化合物。

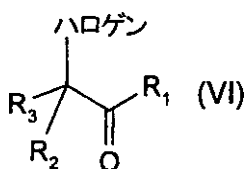
【請求項2】

式(II)の化合物を製造する方法であって、式(V)：

30

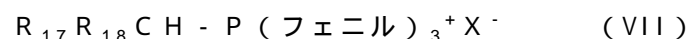


(式中、基 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ は、請求項1に定義されたとおりである)の化合物を、式(VI)：



40

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、請求項1に定義されたとおりであり、ハロゲンは、F、Cl、BrまたはIである)の化合物と反応させ、第2工程において、このようにして得られる反応生成物と、式VII：

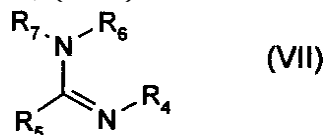


(式中、 $R_{17}$ および $R_{18}$ は、請求項1に定義されたとおりであり、Xは、F、Cl、Br、Iまたはテトラフルオロボラートである)のホスホニウム塩を用いて、ウィッティヒ反応を実施することを含む方法。

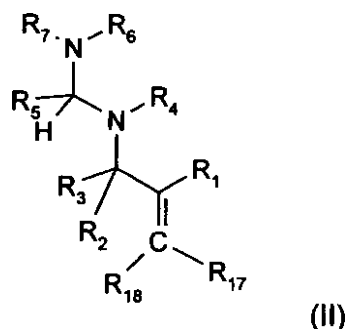
【請求項3】

50

式 (VII) :



(式中、基  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は、請求項 1 に定義されたとおりである) の化合物を製造する方法であって、請求項 1 に記載の式 (II) :



10

の化合物を、200 nm ~ 650 nm の波長を有する光に露光することを含む方法。

【請求項 4】

A) 請求項 1 に記載の、式 (II) の、少なくとも 1 種の化合物、および

B) 塩基触媒による付加または置換反応が可能な、少なくとも 1 種の有機化合物を含む組成物。

20

【請求項 5】

成分 A) が、成分 B) に基づいて 0.01 ~ 10 重量% 存在する、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

200 ~ 650 nm の波長を有する光の照射に、請求項 4 に記載の組成物を付すことを含む、塩基触媒による反応を実施する方法。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の組成物で、少なくとも 1 個の表面を被覆された被覆基材。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の、重合または架橋した組成物。

30

【請求項 9】

被覆、成形用調合物または光によって形成された層を製造するための、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、光学的にアミジン誘導体に転換することができる - アミノアルケン類、それらの調製法およびアミジン誘導体の光化学的調製方法に関する。

本発明のさらなる主題は、これらの - アミノアルケン類を含む、塩基によって重合可能または架橋可能な組成物、光化学的に誘導される、塩基によって触媒作用される反応を実施する方法、そして、塩基によって触媒作用される反応のための光開始剤としての - アミノアルケン類の用途である。

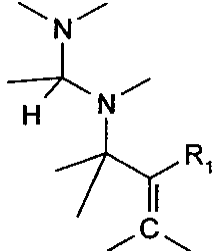
40

塩基の光分解的な発生、およびこれらの塩基による光重合反応は、すでに記載されており、様々なタイプの、光に不安定な化合物が用いられている。例は、カルバマート類 (Cameron ら、米国特許第 5 545 509 号明細書、およびそこに記載されている文献; Cameron および Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303)、 - ケトカルバマート類 (Cameron ら、J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 12925)、O - アシルオキシム類 (Tsunooka ら、J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177)、ホルムアミド類 (Nishikubo ら、Polym. J. (1993) 25, 421; 同、J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013)、アミン共錯体 (C. Kutal ら、J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280) である。

50

オレフィンの光化学的な分子内 - 水素脱離反応は、公知ではあるが、対応するカルボニル化合物の反応ほどにはよく記載されていない (V. Sreedhara Rao, A.K. Chandra, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 101 (1996), 189およびそこに記載された文献)。  
 対応するオレフィンの熱反応は、例えばJ.-L. Ripoll, Synthesis (1993) のY. Vallee, 659およびそこに記載されている引例に、非常によく記載されている。

今や、驚くべきことに、式 (I)



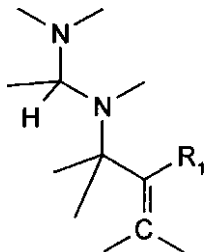
10

の構造単位を含むある種の - アミノアルケン類が、可視光またはUV光に暴露されて、アミジン基を放出することがわかった。このアミジン基は、塩基触媒の作用を受けることができる多種の反応、特に重合反応を開始するのに十分なほど塩基性である。化合物は、高い感度のものであり、置換基  $R_1$  の選択によって、吸収スペクトルを広範囲に変化させることができる。

該化合物は、極めて長い貯蔵寿命を有するオリゴマーまたはモノマーをもち、塩基触媒の作用を受けることができる、いわゆるワンポット系を調製することを可能にする。例えば、重合反応は、露光の後にのみ開始される。化合物は、影響を受けることなしにモノマーまたはオリゴマーに溶解することができるので、系は、少量の溶媒または無溶媒として処方することができる。活性な触媒は、露光後にだけ形成される。これらの塩基触媒の作用を受けるオリゴマーまたはモノマーをもつ系は、仕上げ塗装、被覆、成形用調合物または写真平版による複製のような、非常に多くの目的のために使用されることができる。

20

したがって、本発明は、1,000未満の分子量を有し、少なくとも1個の式 (I) :



(I)

30

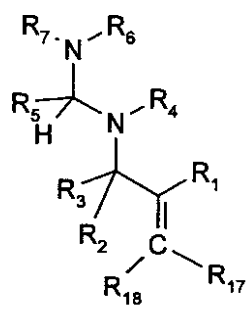
(式中、 $R_1$ は、波長範囲200 ~ 650 nmの光を吸収することができ、そのことによって隣接する炭素 - 窒素結合の開裂をもたらす、芳香族またはヘテロ芳香族の基である)の構造単位を含む有機化合物を提供する。

芳香族またはヘテロ芳香族の基  $R_1$  とは、ヒュッケルの  $4n + 2$  則に従うものを意味する。

吸収の極大は、芳香族またはヘテロ芳香族の基  $R_1$  の選択により、広範囲に変化させることができ、したがって、化合物の感光性を、UVから日光領域に移すことができる。

40

式 (I) の構造単位が、式 (II)



の化合物を含む有機化合物が好ましい。

10

式中、

$R_1$ は、波長範囲200～650nmの光を吸収することができ、そのことによって、隣接する炭素-窒素結合の開裂をもたらす、芳香族またはヘテロ芳香族の基であり；

$R_2$ および $R_3$ は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニルまたはフェニルであり、 $R_2$ が水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルである場合、 $R_3$ はさらに、 $R_{14}$ が $C_1 - C_{18}$ アルキルまたはフェニルである基- $CO - R_{14}$ であり；

$R_5$ は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルまたは $NR_{15}R_{16}$ であり；

$R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_{15}$ および $R_{16}$ は、互いに独立して、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；または $R_4$ および $R_6$ が、一緒になって $C_2 - C_{12}$ アルキレン橋を形成し、もしくは $R_5$ および $R_7$ が、 $R_4$ および $R_6$ とは独立に、一緒になって $C_2 - C_{12}$ アルキレン橋を形成し、あるいは $R_5$ が $NR_{15}R_{16}$ である場合、 $R_{16}$ および $R_7$ が、一緒になって $C_2 - C_{12}$ アルキレン橋を形成し；

20

$R_{17}$ は、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；

$R_{18}$ は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、または $C_1 - C_{18}$ アルキル、ビニル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、フェニル、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ またはハロゲンによって置換されたフェニルであり；

そして、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルである。

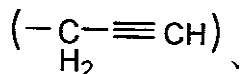
18個までの炭素原子を有する種々の基のアルキルは、分岐状または非分岐状の基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、2-エチルブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジメチルブチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、1,1,3-トリメチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル、ドデシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルである。1～12個、特に1～6個の炭素原子を有するアルキルが好ましい。

30

3～18個の炭素原子を有するアルケニルは、分岐状または非分岐状の基、例えばプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、*n*-2,4-ペンタジエニル、3-メチル-2-ブテニル、*n*-2-オクテニル、*n*-2-ドデセニル、イソドデセニル、オレイル、*n*-2-オクタデセニルまたは*n*-4-オクタデセニルである。3～12個、特に3～6個の炭素原子を有するアルケニルが好ましい。

40

3～18個の炭素原子を有するアルキニルは、プロピニル



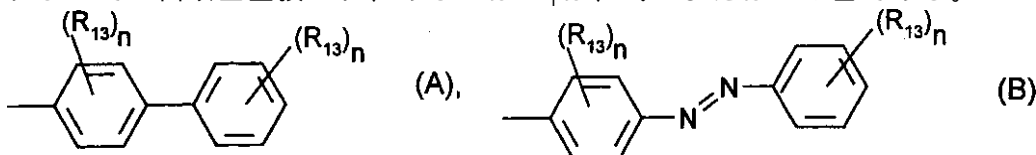
2-ブチニル、3-ブチニル、*n*-2-オクチニルまたは*n*-2-オクタデシニルのような、分岐状または非分岐状の基である。3～12個、特に3～6個の炭素原子を有するアルキニルが好ましい。

50

$C_2 - C_{12}$ アルキレン橋の例は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレンまたはドデシレンである。

式IIのうち、下記の化合物が好ましい。すなわち：

$R_1$ は、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ナフト[2, 3-*b*]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 $\beta$ -カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル、テルフェニル、スチルベニル、フルオレニルもしくはフェノキサジニルであり、これらの基は、非置換か、または $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、 $NO_2$ 、 $NR_8R_9$ 、 $N_3$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ もしくはハロゲンによって1回以上置換され、あるいは $R_1$ は、式AまたはBの基である。



$R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ が、水素または $C_1 - C_{18}$ アルキルであり；  
 $R_{13}$ が、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、 $NO_2$ 、 $NR_8R_9$ 、 $OH$ 、 $CN$ 、 $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{12}$ またはハロゲンであり；そして  
 $n$ が、0または数1、2もしくは3である。

$C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニルおよび $C_3 - C_{18}$ アルキニルの例は、すでに上記に示されている。

ハロゲンは、フッ素、塩基、臭素またはヨウ素である。

$C_1 - C_{18}$ ハロアルキルの例は、完全にまたは部分的にハロゲン化された $C_1 - C_{18}$ アルキルである。ここで、ハロゲン（ハロ）は、F、Cl、BrまたはIである。例は、モノないしデカフルオロペンチル、モノないしオクタフルオロブチル、モノないしヘキサフルオロプロピル、モノないしテトラフルオロエチルならびにモノおよびジフルオロメチルの位置異性体、さらにまた、対応するクロロ、プロモおよびヨード化合物である。ペルフルオロ化されたアルキル基が好ましい。これらの例は、ペルフルオロペンチル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロエチルであり、特に、トリフルオロメチルである。

$NR_8R_9$ アミノ基の例は、それぞれのモノアルキルまたはジアルキルアミノ基、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、オクタデシルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノまたはジオクタデシルアミノ)である。さらなるジアルキルアミノ基は、2個の基が互いに独立して、分岐状または非分岐状であるもので、例えばメチルエチルアミノ、メチル-*n*-プロピルアミノ、メチルイソプロピルアミノ、メチル-*n*-ブチルアミノ、メチルイソブチルアミノ、エチルイソプロピルアミノ、エチル-*n*-ブチルアミノ、エチルイソブチルアミノ、エチル-*tert*-ブチルアミノ、イソプロピル-*n*-ブチルアミノまたはイソプロピルイソブチルアミノである。

18個までの炭素原子を有するアルコキシ基 $OR_{10}$ は、分岐状または非分岐状の、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、ペン

トキシ、イソベントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、デシロキシ、テトラデシロキシ、ヘキサデシロキシまたはオクタデシロキシである。1 ~ 12個、特に1 ~ 8個、例えば1 ~ 6個の炭素原子を有するアルコキシ基が好ましい。

チオアルキル基SR<sub>10</sub>の例は、チオメチル、チオエチル、チオプロピル、チオブチル、チオペンチル、チオヘキシル、チオヘプチル、チオオクチルまたはチオオクタデシルであり、直鎖状または分岐状であることができる。

R<sub>1</sub>の例は、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピフェニル、ピレニル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2 - ナフチル、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1 - ナフチル、チエニル、ベンゾ[ b ]チエニル、ナフト[ 2, 3 - b ]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサンテニル、チオキサンチル、フェノキサチイニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、インキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 - カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル、ピフェニル、スチルベニル、テルフェニル、フルオレニル、フェノキサジニル、メトキシフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル、プロモフェニル、トリル、キシリル、メシチル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニル、アミノフェニル、ジアミノフェニル、チオメチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、1 - フェニルアミノ - 4 - ナフチル、1 - メチルナフチル、2 - メチルナフチル、1 - メトキシ - 2 - ナフチル、2 - メトキシ - 1 - ナフチル、1 - ジメチルアミノ - 2 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 4 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 2 - ジメチル - 7 - ナフチル、1, 3 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 4 - ジメチル - 6 - ナフチル、1, 5 - ジメチル - 2 - ナフチル、1, 6 - ジメチル - 2 - ナフチル、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル、1, 4 - ジヒドロキシ - 2 - ナフチル、7 - フェナントリル、1 - アントリル、2 - アントリル、9 - アントリル、3 - ベンゾ[ b ]チエニル、5 - ベンゾ[ b ]チエニル、2 - ベンゾ[ b ]チエニル、4 - ジベンゾフリル、4, 7 - ジベンゾフリル、4 - メチル - 7 - ジベンゾフリル、2 - キサンテニル、8 - メチル - 2 - キサンテニル、3 - キサンテニル、2 - フェノキサチイニル、2, 7 - フェノキサチイニル、2 - ピロリル、3 - ピロリル、5 - メチル - 3 - ピロリル、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、5 - イミダゾリル、2 - メチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 5 - イミダゾリル、3 - ピラゾリル、1 - メチル - 3 - ピラゾリル、1 - プロピル - 4 - ピラゾリル、2 - ピラジニル、5, 6 - ジメチル - 2 - ピラジニル、2 - インドリジニル、2 - メチル - 3 - イソインドリル、2 - メチル - 1 - イソインドリル、1 - メチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インドリル、1, 5 - ジメチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インダゾリル、2, 7 - ジメチル - 8 - プリニル、2 - メトキシ - 7 - メチル - 8 - プリニル、2 - キノリジニル、3 - イソキノリル、6 - イソキノリル、7 - イソキノリル、イソキノリル、3 - メトキシ - 6 - イソキノリル、2 - キノリル、6 - キノリル、7 - キノリル、2 - メトキシ - 3 - キノリル、2 - メトキシ - 6 - キノリル、6 - フタラジニル、7 - フタラジニル、1 - メトキシ - 6 - フタラジニル、1, 4 - ジメトキシ - 6 - フタラジニル、1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル、2 - キノキサリニル、6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメチル - 6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメトキシ - 6 - キノキサリニル、2 - キナゾリニル、7 - キナゾリニル、2 - ジメチルアミノ - 6 - キナゾリニル、3 - シンノリニル、6 - シンノリニル、7 - シンノリニル、3 - メトキシ - 7 - シンノリニル、2 - プテリジニル、6 - プテリジニル、7 - プテリジニル、6, 7 - ジメトキシ - 2 - プテリジニル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、9 - メチル - 2 - カルバゾリル、9 - メチル - 3 - カルバゾリル、 - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 6 - イル、3 - フェナントリジニル、

10

20

30

40

50

2 - アクリジニル、3 - アクリジニル、2 - ペリミジニル、1 - メチル - 5 - ペリミジニル、5 - フェナントロリニル、6 - フェナントロリニル、1 - フェナジニル、2 - フェナジニル、3 - イソチアゾリル、4 - イソチアゾリル、5 - イソチアゾリル、2 - フェノチアジニル、3 - フェノチアジニル、10 - メチル - 3 - フェノチアジニル、3 - イソオキサゾリル、4 - イソオキサゾリル、5 - イソオキサゾリル、4 - メチル - 3 - フラザニル、2 - フェノキサジニルまたは10 - メチル - 2 - フェノキサジニルである。

特に好ましいのは、 $R_1$ が、フェニル、ナフチル、ピレニル、チオキサニル、チアントレニルまたはフェノチアジニルであり、これらの基が、非置換であるか、または $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ ハロアルキル、 $NR_8R_9$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $N_3$ 、 $SR_{10}$ もしくは $OR_{10}$ によって1回以上置換されているか、あるいは $R_1$ が、上記の式AまたはBの基である。

10

更に特に好適な化合物は、 $R_1$ がフェニル、ピレニルまたはナフチルであり、基フェニル、ピレニル、およびナフチルが、非置換であるか、または $CN$ 、 $NR_8R_9$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $SR_{10}$ または $OR_{10}$ によって1回以上置換されているか、あるいは $R_1$ が上記に定義されたとおりの、式AまたはBの基のものである。

特に非常に好ましくは、 $R_1$ が、フェニル、4 - アミノフェニル、4 - メチルチオフェニル、4 - トリフルオロメチルフェニル、4 - ニトロフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、ナフチル、アントラシル、ピレニルまたは上記に定義されたとおりの、式AまたはBの基である。

$R_2$ および $R_3$ は、互いに独立して、好ましくは水素または $C_1 - C_6$ アルキルである。

20

$R_4$ および $R_6$ が、一緒になって $C_2 - C_6$ アルキレン橋であることが、同様に好まれる。

好ましくは、 $R_5$ および $R_7$ が、 $C_2 - C_6$ アルキレン橋であるか、または $R_5$ が $NR_{15}R_{16}$ である場合、 $R_{16}$ および $R_7$ が、一緒になって $C_2 - C_6$ アルキレン橋である。

好ましくは、 $R_{17}$ は、水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして $R_{18}$ は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキルまたはフェニルである。

式(II)の化合物の特に好ましい基は、下記のとおりである。

$R_1$ は、非置換であるか、または1回以上、 $CN$ 、 $NR_8R_9$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $SR_{10}$ または $OR_{10}$ によって置換されている、フェニル、ナフチルまたはピレニルであり、あるいは $R_1$ は、上記の式AまたはBの基であり；

$n$ は、0であり、基 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{13}$ は、水素または $C_1 - C_6$ アルキルであり；

30

$R_2$ および $R_3$ は、水素または $C_1 - C_6$ アルキルであり；

$R_4$ 、 $R_6$ および $R_7$ は、互いに独立して、水素または $C_1 - C_6$ アルキルであり；

$R_5$ は、 $C_1 - C_6$ アルキルまたは $NR_{15}R_{16}$ であり、ここで、 $R_{15}$ および $R_{16}$ は、水素または $C_1 - C_6$ アルキルであり；または、

$R_4$ と $R_6$ が、一緒になって $C_2 - C_6$ アルキレン橋を形成し；

$R_4$ と $R_6$ 、または $R_5$ と $R_7$ が、独立に、一緒になって $C_2 - C_6$ アルキレン橋を形成するか、または $R_5$ が $NR_{15}R_{16}$ である場合、 $R_{16}$ と $R_7$ が、一緒になって $C_2 - C_6$ アルキレン橋を形成し；

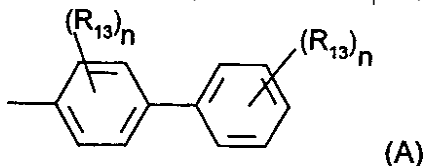
$R_{17}$ は、水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり；そして、

$R_{18}$ は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキルまたはフェニルである。

40

式(II)の有機化合物としては、

$R_1$ が、フェニルまたはナフチルであり、基フェニルおよびナフチルは、非置換であるか、または少なくとも1回、 $CN$ 、 $NR_8R_9$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $SR_{10}$ もしくは $OR_{10}$ によって置換されているか、あるいは $R_1$ が、チアントレニル、フルオレニルまたはチオキサニルであるか、あるいは $R_1$ が、式Aの基であるものが、特に好ましい。



50



式中、

$n$  は 0 であり、基  $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、水素または  $C_1 - C_6$  アルキルであり；

$R_2$  および  $R_3$  は、水素または  $C_1 - C_6$  アルキルであり；

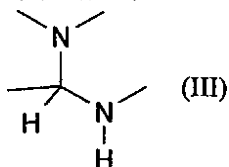
$R_4$  および  $R_6$  は、一緒になって  $C_2 - C_6$  アルキレン橋を形成し；

$R_5$  および  $R_7$  は、一緒になって  $C_2 - C_6$  アルキレン橋を形成し；

$R_{17}$  は、水素であり；そして

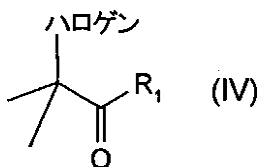
$R_{18}$  は、水素または  $C_1 - C_4$  アルキルである。

本発明は、さらに、第 1 工程として、式 (III)



10

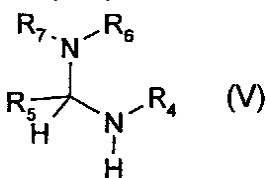
の構造単位を含む化合物を、式 IV



(式中、ハロゲンは、F、Cl、Br または I であり、 $R_1$  は、請求項 1 において定義したとおりである) の構造単位を含む化合物と反応させ、そして第 2 工程において、ホスホニウム塩を用いて、このようにして得られた反応生成物とウィッティヒ反応を実施する、式 (I) の構造単位を有する化合物を製造するための方法を提供する。

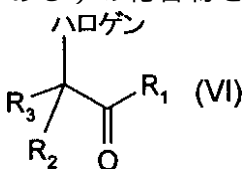
20

式 (V) :

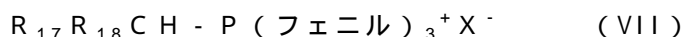


(式中、基  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は、好ましい意味を含めて上記に定義されたとおりである) の化合物を、式 (VI) :

30



(式中、基  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、好ましい意味を含めて上記に定義されたとおりであり、ハロゲンは、F、Cl、Br または I である) の化合物と反応させ、そして第 2 工程で、このようにして得られた生成物との、式 VII



40

(式中、 $R_{17}$  および  $R_{18}$  は、好ましい意味を含めて上記と同義であり、X は、F、Cl、Br、I またはテトラフルオロボラートである) のホスホニウム塩を用いるウィッティヒ反応を実施する、式 (II) の化合物を製造するための方法が好ましい。

適切なウィッティヒ試薬 (ホスホニウム塩) は、商業的に入手でき、例えば、Lancaster Chemical Catalogue, Appendix 1e, ページ A2-A6 で言及されている。

例は、以下のとおりである。すなわち、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、メチルトリフェニルホスホニウムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、 $n$ -プロピルトリフェニルホスホニウムブロミド、 $n$ -ブチルトリフェニルホスホニウムクロリド、 $n$ -ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、イソブチルトリフェニルホスホニ

50

ウムブロミド、n - アミルトリフェニルホスホニウムブロミド、イソアミルトリフェニル  
 ホスホニウムブロミド、n - ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロミド、n - ヘプチル  
 トリフェニルホスホニウムブロミド、n - オクチルトリフェニルホスホニウムブロミド、  
 n - ノニルトリフェニルホスホニウムブロミド、n - デシルトリフェニルホスホニウムブロ  
 ミド、n - ウンデシルトリフェニルホスホニウムブロミド、n - ドデシルトリフェニルホ  
 スホニウムブロミド、n - テトラデシルトリフェニルホスホニウムブロミド、n - ヘキサ  
 デシルトリフェニルホスホニウムブロミド、トリメチルシリルメチルトリフェニルホスホ  
 ニウムヨージド、2 - ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、2 - ク  
 ロロエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、2 - ヒドロキシエチルトリフェニルホス  
 ホニウムブロミド、3 - ブロモプロピルトリフェニルホスホニウムブロミド、4 - ブロモ  
 ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、2 - (1, 3 - ジオキサ - 2 - イル) エチル  
 トリフェニルホスホニウムブロミド、シクロプロピルメチルトリフェニルホスホニウムブ  
 ロミド、4 - カルボキシブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、4 - カルボエトキシ  
 ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、4 - ペンテニルトリフェニルホスホニウムブ  
 ロミド、5 - ヘキセニルトリフェニルホスホニウムブロミド、3 - フェニルプロピルトリ  
 フェニルホスホニウムブロミド、エチレンビス(トリフェニルホスホニウムブロミド)、  
 トリメチレンビス(トリフェニルホスホニウムブロミド)、テトラメチレンビス(トリフ  
 ェニルホスホニウムブロミド)、ペンタメチレンビス(トリフェニルホスホニウムブロミ  
 ド)、イソプロピルトリフェニルホスホニウムヨージド、2 - ブチルトリフェニルホスホ  
 ニウムブロミド、2 - アミルトリフェニルホスホニウムブロミド、シクロプロピルトリフ  
 ェニルホスホニウムブロミド、シクロペンチルトリフェニルホスホニウムブロミド、シク  
 ロヘキシルトリフェニルホスホニウムブロミド、シクロヘプチルトリフェニルホスホニウ  
 ムブロミド、アリルトリフェニルホスホニウムクロリド、アリルトリフェニルホスホニウ  
 ムブロミド、2 - メチルアリルトリフェニルホスホニウムクロリド、3 - メチルアリルト  
 リフェニルホスホニウムクロリド、3, 3 - ジメチルアリルトリフェニルホスホニウムブ  
 ロミド、2 - ブテン - 1, 4 - ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド)、シンナミル  
 トリフェニルホスホニウムクロリド、シンナミルトリフェニルホスホニウムブロミド、ブ  
 ロパルジルトリフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロ  
 リド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウム  
 ヨージド、2 - メチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、2 - メチルベンジル  
 トリフェニルホスホニウムブロミド、3 - メチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロ  
 リド、4 - メチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4 - メチルベンジルトリ  
 フェニルホスホニウムブロミド、2 - ヒドロキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロ  
 ミド、4 - メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4 - エトキシベンジル  
 トリフェニルホスホニウムブロミド、4 - ブトキシベンジルトリフェニルホスホニウムブ  
 ロミド、4 - フルオロベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4 - クロロベンジル  
 トリフェニルホスホニウムクロリド、4 - ブロモベンジルトリフェニルホスホニウムブロ  
 ミド、4 - シアノベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4 - カルボメトキシベン  
 ジルトリフェニルホスホニウムブロミド、2 - ニトロベンジルトリフェニルホスホニウム  
 ブロミド水化物、4 - ニトロベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、o - キシリレ  
 ンビス(トリフェニルホスホニウムブロミド)、p - キシリレンビス(トリフェニルホス  
 ホニウムクロリド)、p - キシリレンビス(トリフェニルホスホニウムブロミド)、1 -  
 ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンズヒドリルトリフェニルホスホ  
 ニウムクロリド、ヒドロキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、メトキシメチル  
 トリフェニルホスホニウムクロリド、クロロメチルトリフェニルホスホニウムヨージド、  
 メチルチオメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、フェニルチオメチルトリフェニル  
 ホスホニウムクロリド、1, 3 - ジチアン - 2 - イルトリフェニルホスホニウムクロリド  
 、ホルミルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、アセトニルトリフェニルホスホニ  
 ウムクロリド、アセトニルトリフェニルホスホニウムブロミド、フェナシルトリフェニル  
 ホスホニウムブロミド、 - メチルフェナシルトリフェニルホスホニウムブロミド、カル

10

20

30

40

50

ボメトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、カルボメトキシメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、カルボエトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、カルボエトキシメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、1-カルボエトキシエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、メチル4-(トリフェニルホスホニオ)クロトン酸エステルブロミド、1-カルボエトキシシクロプロピルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩、シアノメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、2-(トリフェニルホスホラニリデン)無水コハク酸、9-フルオレニルトリフェニルホスホニウムブロミド、ビニルトリフェニルホスホニウムブロミドまたは1,2-ビニレンビス(トリフェニルホスホニウムブロミド)である。

式(V)を有する化合物の、式(VI)を有する化合物との反応は、それ自体が公知の方法で実施できる。好都合なことに、溶媒または溶媒混合物が用いられ、その例は、ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのようなハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのようなアルカノール類、およびジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのようなエーテル類、ならびにそのような溶媒の混合物である。

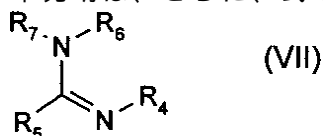
反応は、 $-10 \sim 100$  の温度範囲内で、賢明にも実施できる。 $10 \sim 50$  の反応温度が好ましい。

ウィッティヒ反応は、従来の方法によって実行することができる。溶媒または溶媒混合物、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどのような炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのようなハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのようなアルカノール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのようなエーテル類、ならびにこれらの溶媒の混合物を使用することが、有利である。

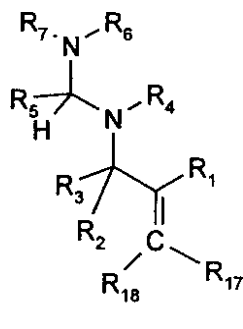
反応は、 $-10 \sim 100$  の温度範囲で実施できる。 $10 \sim 70$  の範囲が好ましい。

本発明の光に不安定な塩基を調製する間、異性体混合物が形成されることが可能である。これらは、当業者が精通している慣例的な方法によって、分離することができる。あるいは光に不安定な塩基として特定の結果として生じる異性体混合物を、直接に使用することが可能である。

本発明は、さらに、式(VII)



(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ は、それらの好適な意味を含めて、上記に定義されたとおりである)式(II)の化合物を製造する方法を提供し、それは、



(式中、基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_{17}$ および $R_{18}$ は、それらの好適な意味を含めて、上記に定義されたとおりである)の化合物を、波長 $200 \sim 650$  nmを有する光に露光することを含む。反応は、溶媒または溶媒混合物中で、好都合に実施される。光の実質的にすべてが反応容器に吸収されるように、式(II)の化合物の濃度を調整す

ることが、好都合である。

反応溶液を、好ましくは攪拌し、希望するならば、露光の間に冷却する。

適切な溶媒は、上記に列記したものである。

本発明によれば、式 I の構造単位を含む有機化合物を、光に不安定な塩基として用いることができる。

したがって、本発明は、さらに、

A) 式 (I) の構造単位を有する少なくとも 1 種の化合物；および

B) 塩基触媒の作用により、付加または置換反応が可能な、少なくとも 1 種の有機化合物を含む組成物を提供する。

上記の式 (II) の有機化合物が好ましい。

10

塩基触媒の作用による付加または置換反応は、低分子量の化合物 (モノマー)、オリゴマー、重合性化合物またはこれらの化合物の混合物によって実施できる。

モノマーおよびオリゴマー/ポリマーの両方により、新規な光開始剤を用いて実施できる反応の例は、クネベナゲル反応またはマイケル付加反応である。

成分 B) がアニオンの重合可能なまたは架橋可能な有機材料である組成物が、特に重要である。

有機材料は、単官能性または多官能性なモノマー、オリゴマーまたはポリマーの形態でありえる。

特に好適なオリゴマー/重合体系は、塗料工業において慣習的なものである結合剤である。

20

そのような塩基触媒によって反応可能な結合剤の例は、以下のとおりである。

a) 例えば、US-A-4 772 672 または US-A-4 444 974 に記載されているポリマーである、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサン側鎖基を有するアクリラートコポリマー；

b) ヒドロキシル含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび/またはポリエーテル、ならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアナートを含有する二成分系；

c) 官能性ポリアクリラートおよびポリエポキシドを含有する二成分系、ポリアクリラートは、カルボキシルおよび酸無水物基を含有する；

d) フッ素変性またはシリコン変性されたヒドロキシル含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび/またはポリエーテル、ならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアナートを含有する二成分系；

30

e) (ポリ) ケチミン、および脂肪族または芳香族ポリイソシアナートを含有する二成分系；

f) (ポリ) ケチミン、および不飽和アクリラート樹脂もしくはアセトアセタート樹脂またはメチル - アクリルアミドメチルグリコラートを含有する二成分系；

h) (ポリ) オキサゾリジン、および酸無水物基を含有するポリアクリラートもしくは不飽和アクリラート樹脂またはポリイソシアナートを含有する二成分系；

i) エポキシ官能性ポリアクリラート、およびカルボキシル含有またはアミノ含有ポリアクリラートを含有する二成分系；

l) アリルグリシジルエーテルに基づくポリマー；

m) (ポリ) アルコールおよび (ポリ) イソシアナートを含有する二成分系；

n) , - エチレン性不飽和カルボニル化合物、および活性化された  $\text{CH}_2$  基を含有するポリマーを含有する二成分系であり、該活性化された  $\text{CH}_2$  基は、例えば、(ポリ) マロナート基のために EP-B-0 161 697 に記載されているように、主鎖もしくは側鎖または両方のいずれかに存在することができる。活性化された  $\text{CH}_2$  基を有する他の化合物は、(ポリ) アセトアセタートおよび (ポリ) シアノアセタートである。

40

これらの塩基触媒によって反応可能な結合剤の中で、以下のものが特に好ましい。

b) ヒドロキシル含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび/またはポリエーテルならびに脂肪族または芳香族ポリイソシアナートを含有する二成分系；

c) 官能性ポリアクリラートおよびポリエポキシドを含有する二成分系、ここでポリアクリラートは、カルボキシルおよび酸無水物基を含有する；

i) エポキシ官能性ポリアクリラートおよびカルボキシル含有またはアミノ含有ポリアク

50

リラートを含む二成分系；

m) (ポリ)アルコールおよび(ポリ)イソシアナートを含む二成分系；および

n) , -エチレン性不飽和カルボニル化合物および活性化されたC H<sub>2</sub>基を含有するポリマーを含む二成分系であり、該活性化されたC H<sub>2</sub>基は、主鎖もしくは側鎖または両方のいずれかに存在することができる。

, -エチレン性不飽和カルボニル化合物および(ポリ)マロナートを含む二成分系、ならびにそれらの調製は、EP-B-0 161 687に記載されている。ここでマロナト基は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリラート、エポキシ樹脂、ポリアミドまたはポリビニルポリマーの主鎖または側鎖のいずれかに結合できる。使用される , -エチレン性不飽和カルボニル化合物は、カルボニル基により活性化された、いかなる二重結合であることもできる。例は、アクリル酸またはメタアクリル酸のエステルまたはアミドである。エステル群では、さらなるヒドロキシル基が存在することも可能である。ジエステルおよびトリエステルもまた、可能である。

典型的な例は、ヘキサンジオールジアクリラートまたはトリメチロールプロパントリアクリラートである。アクリル酸の代わりに、クロトン酸またはケイ皮酸のような他の酸、およびそれらのエステルまたはアミドを使用することも可能である。

塩基触媒の下で、系の成分は、室温で他の成分と反応して、数多くの用途に適切な、架橋された被覆系を形成する。良好な固有の耐候性により、例えば、屋外の用途にも同様に適切であり、必要な場合、UV吸収剤および他の光安定剤により、さらに安定化することができる。

新規な組成物の成分B)として適切な他の系は、エポキシ系である。エポキシ樹脂は、成分B)としてエポキシ樹脂を含む、新規の、硬化可能な混合物の製造に適切であり、エポキシ樹脂技術において慣例的なものであり、そのようなエポキシ樹脂の例は、下記のとおりである。

I) エステル分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物と、エピクロロヒドリンまたは -メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得ることができる、ポリグリシジルおよびポリ( -メチルグリシジル)エステル。反応は、塩基の存在下に賢明にも実施される。分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物として、脂肪族ポリカルボン酸を使用することが可能である。そのようなポリカルボン酸の例は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸または二量化もしくは三量化されたリノール酸である。しかし、例えば、テトラヒドロフタル酸、4 -メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4 -メチルヘキサヒドロフタル酸のような、脂環式ポリカルボン酸を使用することも可能である。さらに、例えばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸のような、芳香族ポリカルボン酸も使用できる。

II) 少なくとも2個の遊離のアルコール性ヒドロキシル基および/またはフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物 -メチルエピクロロヒドリンと、エピクロロヒドリンまたは -メチルエピクロロヒドリンとを、アルカリ性条件の下に反応させるか、または酸性触媒の存在下に反応させ、続いてアルカリ処理をして得ることができるポリグリシジルまたはポリ( -メチルグリシジル)エーテル。この種のグリシジリエーテルは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン - 1 , 2 - ジオールまたはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン - 1 , 5 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、ヘキサン - 2 , 4 , 6 - トリオール、グリセリン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトールのような非環式アルコール類と、ポリエピクロロヒドリンとから誘導される。またこれらは、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)メタンもしくは2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのような脂環式アルコールから誘導され、またはN , N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アニリンまたはp , p - ビス(2 - ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのよう

10

20

30

40

50

な芳香族核を有する。グリシジルエーテルはまた、レソルシノールまたはヒドロキノンのような単核フェノール類からも誘導でき、例えばまた、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンのような多核フェノール類に基づき、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラルまたはフルフラールのようなアルデヒド類を、フェノールのようなフェノール類、または核が塩素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキル基によって置換されているフェノール類、例は、4-クロロフェノール、2-メチルフェノールまたは4-tert-ブチルフェノールと、縮合させて得られるか、あるいは上記で特定された種類のビスフェノール類と縮合させて得られるノボラックから誘導される。

10

III) エピクロロヒドリンと、少なくとも2個のアミン水素原子を含有するアミンとの反応生成物の脱塩化水素によって得られるポリ(N-グリシジル)化合物。これらのアミンは、例えば、アニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、m-キシレンジアミンまたはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。しかし、ポリ(N-グリシジル)化合物はまた、トリグリシジルイソシアヌレート、エチレン尿素もしくは1,3-プロピレン尿素のようなシクロアルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体、および5,5-ジメチルヒダントインのようなヒダントイン誘導体を包含する。

IV) 例えば、エタン-1,2-ジチオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのようなジオール類から誘導される、ジ-S-グリシジル誘導体であるポリ(S-グリシジル)化合物。

20

V) 例えば、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタンまたは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである脂環式エポキシ樹脂。代替的に、1,2-エポキシド基が異なるヘテロ原子および/または官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能であり、これらの化合物には、例えば、4-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、N-グリシジル-N-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンを包含する。

30

エポキシ樹脂の混合物もまた、成分B)として用いることができる。

したがって、本発明により、成分B)としては、エポキシ樹脂または異なるエポキシ樹脂の混合物を含む組成物である。

組成物は、成分B)に基づいて、0.01~10重量%の光開始剤、すなわち成分A)を含む。

光開始剤、すなわち成分A)に加えて、光重合可能な混合物は、種々の添加剤を含んでもよい。これらの例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール、または例えば2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾールのような立体障害フェノール類のような、早期の重合を防ぐことを意図した熱反応抑制剤である。暗所貯蔵安定性を増やすために、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクタン酸銅のような銅化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイトもしくはトリベンジルホスファイトのようなリン化合物、テトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリドのような第四級アンモニウム化合物、またはN-ジエチルヒドロキシルアミンのようなヒドロキシルアミン誘導体を使用することができる。重合の間、大気中の酸素を除外するために、パラフィンまたは類似したワックス状物質を加えることは可能であり、それらのポリマー中における溶解性の欠如により、重合の初めに界面に移行して、空気の進入を防ぐ透明な表面層を形成する。同様に、酸素不透過層を適用することが可能である。添加できる少量の光安定剤は、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシ

40

50

フェニルベンゾフェノン、オキサリamidまたはヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のもののようなUV吸収剤である。個々の化合物またはこれらの化合物の混合物を、立体障害アミン (HALS) を展開して、または展開しないで使用することができる。

このようなUV吸収剤と光安定剤の例を、下記に示す。

1. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類、例えば 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - sec - ブチル - 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ビス ( , - ジメチルベンジル) - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール; 2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール; 2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび 2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) ベンゾフェニルトリアゾールの混合物; 2 , 2 - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール]; 2 - [3 - tert - ブチル - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2 - ヒドロキシフェニル] ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 300 とのエステル交換反応生成物;

[R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> -

(式中、R = 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニル) である。

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

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

4. アクリレート類、例えばエチルまたはイソオクチル - - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - - カルボメトキシシンナマート、メチルおよびブチル - - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナマート、メチル - - カルボメトキシ - p - メトキシシンナマート、ならびに N - ( - カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 -

10

20

30

40

50

メチルインドリンである。

5. 立体障害アミン類、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジルセバカート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル) - n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロナート、1 - ヒドロキシエチル - 2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N, N - ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - tert - オクチルアミノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - s - トリアジンとの縮合生成物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラアセタート、1, 1 - (1, 2 - エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジル)マロナート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9-テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシナート、N, N - ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2, 6 - ジクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4, 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンと1, 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9-テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオンおよび3 - ドデシル - 1 - (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2, 5 - ジオンである。

6. オキサールアミド類、例えば4, 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2 - ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジオクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサールアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリド、それと2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドの混合物、o - および p - メトキシ - と o - および p - エトキシ - ジ置換オキサニリドとの混合物である。

7. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン類、例えば2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、

10

20

30

40

50

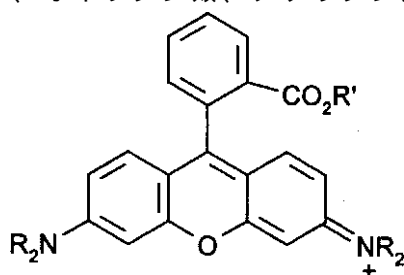


2 - [ 4 - ドデシルノトリデシルオキシ - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) オキシ - 2 - ヒドロキシフェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン ) である。

8 . 亜リン酸塩類およびホスホン酸塩類、例えば亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルアルキル、亜リン酸フェニルジアルキル、亜リン酸トリス ( ノニルフェニル ) 、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、ジ亜リン酸ジステアリルペンタエリトリール、亜リン酸トリス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) 、ジ亜リン酸ジイソデシルペンタエリトリトリール、ジ亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトリール、ジ亜リン酸ビス ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトリール、ジ亜リン酸ビス ( イソデシルオキシ ) ペンタエリトリトリール、ジ  
10  
亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトリール、ジ亜リン酸ビス ( 2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトリール、トリ亜リン酸トリスステアリルソルビトリール、ジホスホン酸テトラキス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) - 4 , 4 - ビフェニレン、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 H - ジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチルジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチル、亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチル ) エチルである。

さらなる添加剤の例は、下記のとおりである。

充填材および補強材、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉および他の天然物の粉末または繊維、合成繊維である。他の添加剤、例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー的添加剤、触媒、均染助剤、光学増白剤、防炎剤、帯電防止剤および発泡剤である。上記に示した添加剤に加えて、追加の共開始剤が存在することも可能である。一般に、これらは、例えば、エネルギー転移または電子転移の手段によって、全体的な量子収率を改善する染料である。共開始剤として添加できる適切な染料の例は、トリアリールメタン類、例えばマラカイトグリーン、インドリン類、チアジン類、例えばメチレンブルー、キサントン類、チオキサントン類、オキサジン類、アクリジン類またはフェナジン類、例えばサフラニン、および式：



( 式中、R は、アルキルまたはアリールであり、R' は、水素、アルキルまたはアリール基である ) で示されるローダミン類、例えばローダミン B、ローダミン 6 G またはピオラミン R、あるいはまたスルホローダミン B またはスルホローダミン G である。

チオキサントン類、オキサジン類、アクリジン類、フェナジン類およびローダミン類が好ましい。

これに関連して同様に好適なのは、例えば、US 4 772 530、GB 2 307 474、GB 2 307 473、GB 2 307 472 および EP 775 706 に記載されているような、染料とボラート類との組合せである。

上記の塩基触媒による反応が可能な ( 硬化可能な ) 結合剤である成分 B ) に加えて、組成物はまた、他の結合剤を同様に含むこともできる。例えば、さらなるオレフィン性不飽和化合物が可能である。不飽和化合物は、1 個以上のオレフィン性二重結合を含んでいてもよい。それらは、低分子量物 ( モノマー性 ) でも高分子量物 ( オリゴマー性 ) でもよい。二重結合を有するモノマーの例は、メチル、エチル、ブチル、2 - エチルヘキシルもしくは

10

20

30

40

50

は2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート、メチルメタクリラートまたはエチルメタクリラートのような、アルキルもしくはヒドロキシルアルキルアクリラート類またはメタクリラート類である。シリコンアクリラートもまた、興味がある。さらなる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換(メタ)アセチルアミド類、酢酸ビニルのようなビニルエステル類、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、スチレン、アルキルおよびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

2個以上の二重結合を有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールもしくはビスフェノールAのジアクリラート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリールトリアクリラートもしくはテトラアクリラート、ビニルアクリラート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラートまたはトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラートである。

比較的に高分子量(オリゴマー)のポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリエステルまたはビニルエーテル基もしくはエポキシ基を含有するポリエステル類、ポリウレタン類およびポリエーテル類である。不飽和オリゴマーのさらなる例は、ほとんどがマイレン酸、フタル酸および1種以上のジオールから製造され、分子量が約500~3,000の不飽和ポリエステル樹脂である。さらに、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、ならびに主鎖がポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシであって、マレイン酸残基で末端停止しているオリゴマーも使用することができる。特に、WO 90/01512に記載されているような、ビニルエーテル官能性オリゴマーおよびポリマーの組合せが、きわめて好適である。しかし、ビニルエーテルおよびマイレン酸官能化されたモノマーのコポリマーもまた、好適である。この種の不飽和オリゴマーもまた、プレポリマーとして参照することができる。

特に好適な例は、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオールとのエステル類またはポリエポキシド、および不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタンならびにそれらのコポリマーのような、エチレン性不飽和基を主鎖または側鎖中に有するポリマー類、アルキド樹脂、ポリブタジエンおよびブタジエンコポリマー、ポリイソブレンおよびイソブレンコポリマー、側鎖に(メタ)アクリル基を有するポリマーおよびコポリマー、ならびにこれらのポリマーの1種以上の混合物である。

それに加えて、このような遊離基によって硬化可能なモノマー、オリゴマー/ポリマーを使用する場合、遊離基に解離するさらなる光開始剤を加えることは、賢明である。このような光開始剤は、公知であり、工業的に生産される。例は、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、ジアルコキシアセトフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシもしくは $\beta$ -アミノアセトフェノン、4-アロイル-1,3-ジオキラン、ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルケタール、モノアシルホスフィンオキシド類、ビスアシルホスフィンオキシド類、フェロセン類またはチタノセン類である。例は、EP-A-284 561に定義されている。この種のポリマー系、すなわち、複数の異なるメカニズムによって硬化/架橋が起こるものは、ハイブリッド系とも呼ばれている。

また、この新規な組成物は、非反応性結合剤を添加することも可能であり、これは光重合性化合物が液体、または粘性の物質である場合、特に賢明である。非反応性結合剤の量は、例えば、総固形分を基準として5~95重量%、好ましくは10~90重量%、そして特に、40~90重量%であることができる。非反応性結合剤の選択は、使用する分野ならびにその用途に要求される特性、例えば水性および有機溶媒系による現像の可能性、基材への接着性、および酸素に対する感受性などによって決められる。

適切な結合剤の例は、およそ5,000~2,000,000、好ましくは10,000~1,000,000の分子量を有するポリマーである。例は、以下のとおりである。アクリラートおよびメタクリラートのホモおよびコポリマー、例えばメタクリル酸メチル/

10

20

30

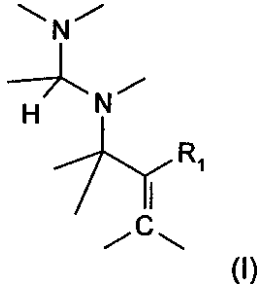
40

50

アクリル酸エチル／メタアクリル酸のコポリマー、ポリ（アルキルメタクリラート、ポリ（アルキルアクリラート）；セルロースエステルおよびエーテル、例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム；ポリエーテル、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカルボナート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／塩化ビニリデンのコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、コポリ（エチレン／酢酸ビニル）、ポリカプロラクタムおよびポリ（ヘキサメチレンアジパミド）のようなポリマー、ならびにポリ（エチレングリコールテレフタラート）およびポリ（ヘキサメチレングリコールスクシナート）のようなポリエステルである。

10

本発明は、さらに、A) 式 (I)



20

(式中、 $R_1$ は、200～650 nmの波長範囲の光を吸収できる芳香族またはヘテロ芳香族の基であり、それにより隣接する炭素-窒素結合の開裂をもたらす)の構造単位を有する少なくとも1種の化合物；およびB) 塩基触媒反応が可能な少なくとも1種の有機化合物

を、200～650 nmの波長を有する光を有する光照射に付すことを含む、塩基触媒による反応を実施する方法を提供する。

成分A)は、好ましくは、好ましい意味を含め上記に定義されている式(II)の有機化合物である。

塩基触媒による反応の例および好ましい意味は、すでに上記で示されている。

いくつかの場合において、露光の間または後に、加熱を実行することは、有利でありうる。このような方法で、架橋反応を促進することは、多くのケースにおいて可能である。

30

さらに、被覆、成形用組成物または光によって形成された層を製造するための上記の方法は、本発明による。

新規な組成物の光に対する感受性は、一般に200 nmから、UV領域を経て、赤外領域（約20,000 nm、特に約1,200 nm）まで広がり、したがって、非常に広範囲にわたる。例えば、適切な照射は、太陽光線または人工光源からの光を含む。したがって、多数の非常に異なる種類の光源を使用できる。点光源および平らなラジエータ（ランプカーペット）の両方が適切である。例は、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧および低圧水銀灯、所望であれば金属ハロゲン化物によってドーブされたもの（メタルハロゲンランプ）、マイクロ波で誘導された金属蒸気灯、エキシマランプ、高次アクチニド蛍光灯、蛍光灯、白熱アルゴンランプ、電子フラッシュ光、写真投光照明灯、シンクロトロンまたはレーザープラズマによって生じる電子ビームおよびX線である。ランプと本発明によって露光される基材との間隔は、用途ならびにランプの種類および／または出力によって変えることができ、例えば2～150 cmである。また、レーザー光源、例えばエキシマレーザーは、特に適切である。可視領域またはIR領域のレーザーもまた使用できる。新規な材料の高い感度、および共開始剤としてレーザー線に染料を適応させる可能性は、ここで非常に有利である。この方法によって、電子産業における印刷回路、リトグラフオフセット印刷版または凸版印刷版、写真画像記録材料も製造することができる。

40

新規な組成物は、種々の目的、例えば印刷インキとして、クリアコートとして、例えば木材または金属用の白色塗料として、なかでも、紙、木材、金属またはプラスチックのため

50

の被覆材料として、粉体塗料として、建物や道路のマーキングのための日光硬化性塗料として、写真複製方法のために、ホログラフィー記録のために、画像記録方法のために、または有機溶媒または水性アルカリ媒体を用いて現像できる印刷版の製造のために、スクリーン印刷用マスクの製造のために、歯科用充填材として、感圧接着剤を包含する接着剤として、積層用樹脂として、エッチングレジストまたはパーマネントレジストとして、そして電子回路のためのソルダーマスクとして、硬化（透明な型の中でのUV硬化）による、またはステレオリトグラフィープロセスによる三次元物品の製造のために、例えば米国特許第4 575 330号明細書に記載されているように、複合材料（例えばガラス繊維および/または他の繊維および他の補助剤を含有してもよいスチレン性ポリエステル）、ならびに他の厚層組成物の製造のために、電子部品の被覆または封入のために、あるいはオプティカルファイバーの被覆のために用いることができる。

10

表面被覆においては、プレポリマーとポリ不飽和結合のモノマーとの混合物、さらにこれにモノ不飽和結合のモノマーを含有させたものを使用することは、一般的である。ここでプレポリマーは、主に塗膜の性質を一義的に決定し、当業者は、それを変化させることによって、硬化した被膜の性質に影響を与えることができる。ポリ不飽和結合のモノマーは、架橋剤として機能し、塗膜を不溶性にする。モノ不飽和結合のモノマーは、反応性希釈剤として機能し、溶媒を使用する必要なしに粘度を下げることができる。

不飽和ポリエステル樹脂は、多くの場合、二成分系においてモノ不飽和結合のモノマー、好ましくはスチレンと組み合わせて用いられる。ホトレジストのためには、特定の一成分系がしばしば使用され、DE-A-2 308 830に記載されているように、例えばポリマレイニミド、ポリカルコンまたはポリイミドである。

20

新規な光硬化性組成物は、例えば、あらゆる種類の基材、例として、木材、織物、紙、セラミックス、ガラス、特にフィルムの形態で、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィンまたは酢酸セルロースのようなプラスチック、および同様にAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoのような金属、およびGaAs、SiまたはSiO<sub>2</sub>に、保護被覆に適用するか、または像露光による画像に適用することを意図する場合、被覆材料として好適である。

液状組成物、溶液または懸濁液を基質に塗布することによって、基材を被覆できる。溶媒の選択および濃度は、主として組成物の種類および被覆方法に依存する。溶媒は、不活性でなければならない。換言すれば、それは成分といかなる化学反応も起こしてはならず、塗布操作の後に、乾燥工程で再び除去できなければならない。適切な溶媒の例は、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチルおよびエチル3-エトキシプロピオナートのような、ケトン類、エーテル類およびエステル類である。

30

公知の塗布方法を用いて、例えばスピンコーティング、浸漬塗装、ナイフコーティング、カーテンコーティング、刷毛塗り、スプレー塗装（特に静電スプレー塗装）およびリバースロールコーティングによって、ならびに電気泳動塗装によって、溶液を基材に均一に塗布する。感光層を、一時的な可撓性支持体に塗布し、次に重ね合わせて層を移行させることによって、最終的な基材、例えば銅張り回路基板を被覆することも可能である。

40

塗布量（層の厚さ）および基材（層の支持体）の性質は、適用する所望の分野に関連する。層の厚さの範囲は、一般に約0.1~100 μmを越える値を含む。

新規な放射線感受性組成物は、また、像露光に付すことができる。この場合には、それらはネガ型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、エッチングレジストおよびソルダーレジスト）のために、オフセット印刷版、フレキソおよび凸版印刷版またはスクリーン印刷版のような印刷版の製造のために、マーキングスタンプの製造のために適しており、そして、集積回路の製造におけるケミカルミリングまたはマイクロレジストとして用いることができる。可能な層支持体および被覆された基材の加工条件は、それぞれ広範囲に変化する。

50

用語「像様」露光は、あらかじめ定められたパターンを含んでいるホトマスク、例えばスライドを通しての露光、コンピュータ制御の下に移動するレーザービームによる、例えば、被覆された基材の表面に、そのようにして画像を生み出す露光、およびコンピュータ制御された電子ビームの照射露光の両方に関する。

材料の像様露光に続いて、現像の前に、露光した部分だけが熱硬化する短時間の熱処理を実施することが有利なことがある。使用する温度は、一般に 50 ~ 150、そして好ましくは 80 ~ 130 である；熱処理時間は、一般に 0.25 ~ 10 分の間である。

光硬化を用いるさらなる分野は、金属被覆、例えば金属のパネルおよび管、缶または瓶の表面被覆、ならびにポリマー被覆、例えば PVC 製の床または壁被覆材の光硬化である。紙被覆の光硬化の例は、ラベル、レコードジャケットまたは書籍カバーの無色のワニスがか

10

けである。複合体組成物から作られる形造品の硬化のための、新規な化合物の用途は、同様に興味深い。複合体組成物は、自己支持性のマトリックス物質、例えばガラス繊維織物または他の繊維、例えば植物繊維から作られ [K.-P. Miesch, Kunststoffe 85 (1995) の T. Reussmann, 366-370 を参照]、光硬化性配合物で含浸される。本発明による化合物を用いている複合体組成物から製造される形造品は、機械的安定性および抵抗性が高い。本発明の化合物はまた、例えば、EP-A-7086 に記載されているように、成形、含浸および被覆組成物中に光硬化剤として使用できる。このような組成物の例は、硬化活性および耐黄変性について厳しい要求が課される微粉末被覆用樹脂、または平面状または縦もしくは幅方向に波模様のある光拡散パネルのような、繊維強化成形品である。

20

本発明は、さらに、上記の式 (I) の構造単位を含む化合物の、光化学的に誘導される塩基触媒による付加または置換反応の、光開始剤としての用途を提供する。

塩基触媒による付加または置換反応に適切な基材と同様に、式 (I) の構造要素を含む好適な化合物の例は、すでに記載されている。

さらに、本発明は、少なくとも 1 個の表面が上記のような組成物によって被覆された被覆基材、および被覆した基材を像様露光に付し、ついで非露光領域を溶媒による凸版画像の光学的な製造のための工程を提供する。この文脈において、レーザービームによる上記の露光は、特に興味深い。本発明はさらに、上記のように重合され、または架橋された組成物を提供する。

30

以下の実施例は、本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 A：光開始剤の製造

##### 一般的製造方法

a) トルエン中の対応する - プロモケトンの溶液を、トルエン中の 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナンの溶液に、攪拌しながら加えて、さらに一晩室温で攪拌した。反応混合物をろ過し、脱イオン水で洗浄して、MgSO<sub>4</sub> 上で乾燥した。続いて、さらに真空中で乾燥して、- アミノケトン を約 85 % の収率で得た。

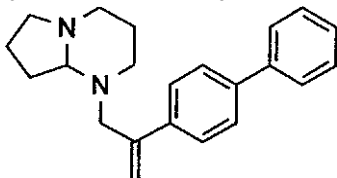
b) メチルトリフェニルホスホニウムブロミドおよびナトリウムアミドを、ジクロロメタン中で 15 分間攪拌し、ついで a) で得られた - アミノケトンのジクロロメタン溶液を加え、混合物を、室温で 18 時間攪拌した。溶液をろ過し、ろ液を真空中で濃縮した。結果として、- アミノケトンの粗収率は、65 ~ 85 % であった。

40

実施例におけるモル吸光係数は、1/mol · cm の次元を有していた。

#### 実施例 A 1

R<sub>1</sub> = ビフェニリル、R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H、R<sub>4</sub> / R<sub>6</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>5</sub> / R<sub>7</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>17</sub> = R<sub>18</sub> = H

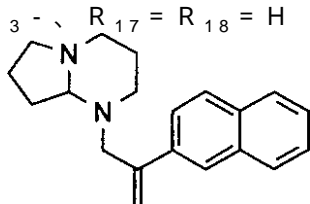


C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> の分析計算値：C 82.97；H 8.23；N 8.80。

50

m/z(EI) 318 (M<sup>+</sup>).

## 实施例 A 2

$$R_1 = 2\text{-ナフチル、} R_2 = R_3 = H、R_4 / R_6 = -(CH_2)_3\text{-、} R_5 / R_7 = -(CH_2)_3\text{-、} R_{17} = R_{18} = H$$


C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>の分析計算値：C 82.15；H 8.27；N 9.58.

実測値 : C 82.25; H 8.25; N 9.24.

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) 247 nm ( 35600 ), 287 nm ( 8600 ) で最大値。

I.R. (KBr) 1625, 1595  $\text{cm}^{-1}$  (C = C).

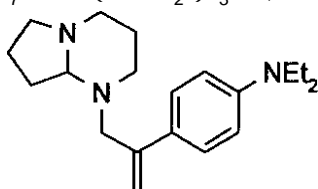
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.95 (1H, s, ArH), 7.85-7.65 (4H, m, ArH), 7.45-7.35 (2H, m, ArH), 5.58 (1H, s, =CH), 5.39 (1H, s, =CH), 3.88 (1H, d, J 13.6Hz, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)Ph), 3.07 (3H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.97 (1H, d, J 13.7Hz, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)Ph), 2.44-1.45 (10H, m, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 144.57, 137.84, 133.41, 132.97, 128.37, 127.68, 127.53, 125.96, 125.78, 125.15, 124.94, 115.79, 84.94, 58.65, 52.21, 52.09, 51.12, 29.49, 24.58, 19.58.

m/z (EI) 292 (M<sup>+</sup>).

### 实施例 A 3

$R_1 = 4$  - ジエチルアミノフェニル、 $R_2 = R_3 = H$ 、 $R_4 / R_6 = - (CH_2)_3 -$ 、 $R_5 / R_7 = - (CH_2)_3 -$ 、 $R_{17} = R_{18} = H$



U.V. (CHCl<sub>3</sub>) 245 nm ( 3 7 0 0 ) , 305 nm ( 1 6 1 0 0 ) で最大値。

I.R. (KBr) 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$  (C = C).

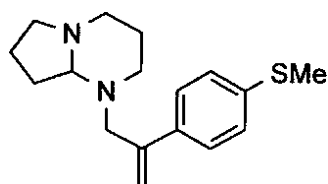
<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.48 (2H, d, ArH), 6.58 (2H, d, ArH), 5.32 (1H, s, =CH), 5.05 (1H, s, =CH), 3.74 (1H, d, J 13.1Hz, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)Ph), 3.32 (4H, q, J 7.1Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.06 (3H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.80 (1H, d, J 13.1Hz, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)Ph), 2.36, 1.23 (10H, m, C H<sub>2</sub>), 1.13 (6H, t, J 7.1Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 147.21, 143.63, 131.43, 127.36, 111.34, 110.07, 84.21, 59.02, 52.77, 52.74, 52.71, 52.68, 52.65, 52.62, 52.59, 52.56, 52.53, 52.50, 52.47, 52.44, 52.41, 52.38, 52.35, 52.32, 52.29, 52.26, 52.23, 52.20, 52.17, 52.14, 52.11, 52.08, 52.05, 52.02, 51.99, 51.96, 51.93, 51.90, 51.87, 51.84, 51.81, 51.78, 51.75, 51.72, 51.69, 51.66, 51.63, 51.60, 51.57, 51.54, 51.51, 51.48, 51.45, 51.42, 51.39, 51.36, 51.33, 51.30, 51.27, 51.24, 51.21, 51.18, 51.15, 51.12, 51.09, 51.06, 51.03, 51.00, 50.97, 50.94, 50.91, 50.88, 50.85, 50.82, 50.79, 50.76, 50.73, 50.70, 50.67, 50.64, 50.61, 50.58, 50.55, 50.52, 50.49, 50.46, 50.43, 50.40, 50.37, 50.34, 50.31, 50.28, 50.25, 50.22, 50.19, 50.16, 50.13, 50.10, 50.07, 50.04, 50.01, 49.98, 49.95, 49.92, 49.89, 49.86, 49.83, 49.80, 49.77, 49.74, 49.71, 49.68, 49.65, 49.62, 49.59, 49.56, 49.53, 49.50, 49.47, 49.44, 49.41, 49.38, 49.35, 49.32, 49.29, 49.26, 49.23, 49.20, 49.17, 49.14, 49.11, 49.08, 49.05, 49.02, 48.99, 48.96, 48.93, 48.90, 48.87, 48.84, 48.81, 48.78, 48.75, 48.72, 48.69, 48.66, 48.63, 48.60, 48.57, 48.54, 48.51, 48.48, 48.45, 48.42, 48.39, 48.36, 48.33, 48.30, 48.27, 48.24, 48.21, 48.18, 48.15, 48.12, 48.09, 48.06, 48.03, 48.00, 47.97, 47.94, 47.91, 47.88, 47.85, 47.82, 47.79, 47.76, 47.73, 47.70, 47.67, 47.64, 47.61, 47.58, 47.55, 47.52, 47.49, 47.46, 47.43, 47.40, 47.37, 47.34, 47.31, 47.28, 47.25, 47.22, 47.19, 47.16, 47.13, 47.10, 47.07, 47.04, 47.01, 46.98, 46.95, 46.92, 46.89, 46.86, 46.83, 46.80, 46.77, 46.74, 46.71, 46.68, 46.65, 46.62, 46.59, 46.56, 46.53, 46.50, 46.47, 46.44, 46.41, 46.38, 46.35, 46.32, 46.29, 46.26, 46.23, 46.20, 46.17, 46.14, 46.11, 46.08, 46.05, 46.02, 45.99, 45.96, 45.93, 45.90, 45.87, 45.84, 45.81, 45.78, 45.75, 45.72, 45.69, 45.66, 45.63, 45.60, 45.57, 45.54, 45.51, 45.48, 45.45, 45.42, 45.39, 45.36, 45.33, 45.30, 45.27, 45.24, 45.21, 45.18, 45.15, 45.12, 45.09, 45.06, 45.03, 45.00, 44.97, 44.94, 44.91, 44.88, 44.85, 44.82, 44.79, 44.76, 44.73, 44.70, 44.67, 44.64, 44.61, 44.58, 44.55, 44.52, 44.49, 44.46, 44.43, 44.40, 44.37, 44.34, 44.31, 44.28, 44.25, 44.22, 44.19, 44.16, 44.13, 44.10, 44.07, 44.04, 44.01, 43.98, 43.95, 43.92, 43.89, 43.86, 43.83, 43.80, 43.77, 43.74, 43.71, 43.68, 43.65, 43.62, 43.59, 43.56, 43.53, 43.50, 43.47, 43.44, 43.41, 43.38, 43.35, 43.32, 43.29, 43.26, 43.23, 43.20, 43.17, 43.14, 43.11, 43.08, 43.05, 43.02, 42.99, 42.96, 42.93, 42.90, 42.87, 42.84, 42.81, 42.78, 42.75, 42.72, 42.69, 42.66, 42.63, 42.60, 42.57, 42.54, 42.51, 42.48, 42.45, 42.42, 42.39, 42.36, 42.33, 42.30, 42.27, 42.24, 42.21, 42.18, 42.15, 42.12, 42.09, 42.06, 42.03, 42.00, 41.97, 41.94, 41.91, 41.88, 41.85, 41.82, 41.79, 41.76, 41.73, 41.70, 41.67, 41.64, 41.61, 41.58, 41.55, 41.52, 41.49, 41.46, 41.43, 41.40, 41.37, 41.34, 41.31, 41.28, 41.25, 41.22, 41.19, 41.16, 41.13, 41.10, 41.07, 41.04, 41.01, 40.98, 40.95, 40.92, 40.89, 40.86, 40.83, 40.80, 40.77, 40.74, 40.71, 40.68, 40.65, 40.62, 40.59, 40.56, 40.53, 40.50, 40.47, 40.44, 40.41, 40.38, 40.35, 40.32, 40.29, 40.26, 40.23, 40.20, 40.17, 40.14, 40.11, 40.08, 40.05, 40.02, 39.99, 39.96, 39.93, 39.90, 39.87, 39.84, 39.81, 39.78, 39.75, 39.72, 39.69, 39.66, 39.63, 39.60, 39.57, 39.54, 39.51, 39.48, 39.45, 39.42, 39.39, 39.36, 39.33, 39.30, 39.27, 39.24, 39.21, 39.18, 39.15, 39.12, 39.09, 39.06, 39.03, 39.00, 38.97, 38.94, 38.91, 38.88, 38.85, 38.82, 38.79, 38.76, 38.73, 38.70, 38.67, 38.64, 38.61, 38.58, 38.55, 38.52, 38.49, 38.46, 38.43, 38.40, 38.37, 38.34, 38.31, 38.28, 38.25, 38.22, 38.19, 38.16, 38.13, 38.10, 38.07, 38.04, 38.01, 37.98, 37.95, 37.92, 37.89, 37.86, 37.83, 37.80, 37.77, 37.74, 37.71, 37.68, 37.65, 37.62, 37.59, 37.56, 37.53, 37.50, 37.47, 37.44, 37.41, 37.38, 37.35, 37.32, 37.29, 37.26, 37.23, 37.20, 37.17, 37.14, 37.11, 37.08, 37.05, 37.02, 36.99, 36.96, 36.93, 36.90, 36.87, 36.84, 36.81, 36.78, 36.75, 36.72, 36.69, 36.66, 36.63, 36.60, 36.57, 36.54, 36.51, 36.48, 36.45, 36.42, 36.39, 36.36, 36.33, 36.30, 36.27, 36.24, 36.21, 36.18, 36.15, 36.12, 36.09, 36.06, 36.03, 36.00, 35.97, 35.94, 35.91, 35.88, 35.85, 35.82, 35.79, 35.76, 35.73, 35.70, 35.67, 35.64, 35.61, 3

m/z (EI) 313 (M<sup>+</sup>).

### 实施例 A 4

$$\text{R}_1 = 4\text{-チオメチルフェニル、R}_2 = \text{R}_3 = \text{H、R}_4 / \text{R}_6 = \text{- (CH}_2\text{)}_3\text{-、R}_5 / \text{R}_7 = \text{- (CH}_2\text{)}_3\text{-、R}_{17} = \text{R}_{18} = \text{H}$$



U.V. ( $\text{CHCl}_3$ ) 280 nm (13800) で最大値。

I.R. (KBr) 1670, 1625, 1595  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) .

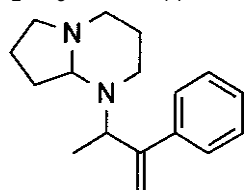
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.48 (2H, d, ArH), 7.16 (2H, d, ArH), 5.41 (1H, s, =CH), 5.21 (1H, s, =CH), 3.74 (1H, d, J 13.2Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{Ph}$ ), 3.05 (3H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.83 (1H, d, J 13.2Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{Ph}$ ), 2.44 (3H, s,  $\text{SCH}_3$ ), 2.30-1.4 (10H, m,  $\text{CH}_2$ ) .

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 143.83, 137.46, 137.16, 126.89, 126.49, 114.93, 84.99, 58.85, 52.25, 51.78, 51.12, 29.42, 24.67, 19.48, 15.97.

m/z (EI) 288 (M) .

#### 実施例 A 5

$\text{R}_1$  = フェニル、 $\text{R}_2$  = H、 $\text{R}_3$  =  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_4 / \text{R}_6$  = - ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> -、 $\text{R}_5 / \text{R}_7$  = - ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> -、 $\text{R}_{17} = \text{R}_{18} = \text{H}$



$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2$  の分析計算値 : C 79.64; H 9.43; N 10.93.

実測値 : C 79.64; H 9.46; N 10.75.

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ ) 244 nm (6700) で最大値。

I.R. (KBr) 1630, 1600, 1575  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) .

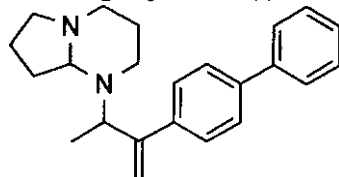
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.50-7.17 (5H, m, ArH), 5.35 (0.75H, s, =CH), 5.24 (0.25H, s, =CH), 5.15 (0.75H, s, =CH), 5.10 (0.25H, s, =CH), 4.06 (1H, q, J 6.8Hz,  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.94 (3H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.63 (1H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.2-1.2 (9H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.36 (0.75H, d, J 7.0Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (2.25H, d, J 6.8Hz,  $\text{CH}_3$ ) .

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 150.38, 142.89, 128.16, 127.04, 126.93, 114.95 (第二のジアステレオマー), 114.48 (主なジアステレオマー), 82.18 (第二のジアステレオマー), 82.03 (主なジアステレオマー), 56.37, 52.24, 51.60, 43.27, 28.99 (第二のジアステレオマー), 28.73 (主なジアステレオマー), 25.62 (主なジアステレオマー), 25.14 (主なジアステレオマー), 19.36, 9.35.

m/z (DCI) 256 ( $\text{M}^+$ ) .

#### 実施例 A 6

$\text{R}_1$  = 4 - ビフェニル、 $\text{R}_2$  = H、 $\text{R}_3$  =  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_4 / \text{R}_6$  = - ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> -、 $\text{R}_5 / \text{R}_7$  = - ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> -、 $\text{R}_{17} = \text{R}_{18} = \text{H}$



U.V. ( $\text{CHCl}_3$ ) 266 nm (19200) で最大値。

I.R. (KBr) 1625, 1600, 1580  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.49-7.14 (9H, m ArH), 5.29 (0.8H, s, =CH), 5.18 (0.2H, s, =CH), 5.05 (0.8H, s, =CH), 5.00 (0.2H, s, =CH), 4.00 (1H, q, J 6.5Hz,  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.91 (2H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.75 (1H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.52 (1H, m,  $\text{NCH}$ ), 2.1-1.2 (9H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (3H, d, J 6.8Hz  $\text{CH}_3$ ) .

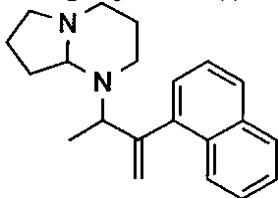
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 150.00, 141.80, 141.18, 139.88, 128.83, 128.74, 127.46, 127.33,

127.11, 127.02, 126.90, 126.85, 114.51, 82.18, 57.33 (第二のジアステレオマー), 56.30 (主なジアステレオマー), 52.28 (主なジアステレオマー), 51.96 (第二のジアステレオマー), 51.63 (主なジアステレオマー), 51.34 (第二のジアステレオマー), 46.18 (第二のジアステレオマー), 43.27 (主なジアステレオマー), 29.10 (第二のジアステレオマー), 28.76 (主なジアステレオマー), 25.64 (第二のジアステレオマー), 25.19 (主なジアステレオマー), 19.36 (主なジアステレオマー), 18.74 (第二のジアステレオマー), 15.35 (第二のジアステレオマー), 9.27 (主なジアステレオマー).

$m/z$  (EI) 332 ( $M^+$ ).

#### 実施例 A 7

$R_1 = 1$  - ナフチル、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 / R_6 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_5 / R_7 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_{17} = R_{18} = H$



U.V. ( $CHCl_3$ ) 271 nm (26900), 280 nm (6000) で最大値。

I.R. (KBr) 1620, 1590, 1570  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

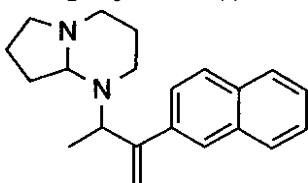
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.77-7.52 (5H, m ArH), 7.42-7.30 (2H, m ArH), 5.54 (0.75H, s, =CH), 5.40 (0.25H, s, =CH), 5.31 (0.75H, s, =CH), 5.29 (0.25H, s, =CH), 4.14 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 2.87 (3H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.62 (1H, m, NCH), 2.1-1.0 (12H, m, CH<sub>2</sub> および CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 150.84, 140.43, 133.48, 132.80, 128.11, 127.75, 127.65, 127.54, 127.49, 126.09, 125.80, 125.62, 125.60, 114.86, 82.18 (第二のジアステレオマー), 81.95 (主なジアステレオマー), 57.22 (第二のジアステレオマー), 56.33 (主なジアステレオマー), 52.08 (主なジアステレオマー), 51.89 (第二のジアステレオマー), 51.46 (主なジアステレオマー), 51.28 (第二のジアステレオマー), 46.00 (第二のジアステレオマー), 43.41 (主なジアステレオマー), 29.02 (第二のジアステレオマー), 28.78 (主なジアステレオマー), 25.60 (第二のジアステレオマー), 25.00 (主なジアステレオマー), 19.39 (主なジアステレオマー), 19.07 (第二のジアステレオマー), 9.43.

$m/z$  (EI) 306 ( $M^+$ ).

#### 実施例 A 8

$R_1 = 2$  - ナフチル、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 / R_6 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_5 / R_7 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_{17} = R_{18} = H$



U.V. ( $CHCl_3$ ) 245 (5660) で最大値。

I.R. (KBr) 1625, 1600, 1570  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.83-7.72 (4H, m ArH), 7.60 (1H, m ArH), 7.47-7.24 (2H, m ArH), 5.46 (0.75H, s, =CH), 5.37 (0.25H, s, =CH), 5.25 (0.75H, s, =CH), 5.20 (0.25H, s, =CH), 4.20 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 3.01-2.65 (4H, m), 2.18-1.43 (9H, m), 1.18 (3H, d, J 6.8Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 150.81, 140.45, 133.49, 132.81, 128.12, 127.53, 125.77, 125.62, 125.48, 114.88, 82.18 (第二のジアステレオマー), 81.95 (主なジアステレオマー)

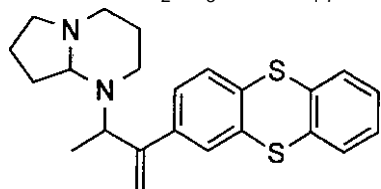


, 56.32, 52.07 (主なジアステレオマー), 51.88 (第二のジアステレオマー), 51.45 (主なジアステレオマー), 51.28 (第二のジアステレオマー), 43.40, 29.08 (第二のジアステレオマー), 28.78 (主なジアステレオマー), 25.41 (第二のジアステレオマー), 25.00 (主なジアステレオマー), 19.39, 9.45.

m/z (EI) 306 ( $M^+$ ).

#### 実施例 A 9

$R_1 = 2$  - チアントレニル、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 / R_6 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_5 / R_7 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_{17} = R_{18} = H$



10

U.V. ( $CHCl_3$ ) 262 nm (29800) で最大値。

I.R. (KBr) 1625, 1580  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.47-7.17 (7H, m, ArH), 5.32 (0.9H, s, =CH), 5.24 (0.1H, s, =CH), 5.15 (0.9H, s, =CH), 5.11 (0.1H, s, =CH), 4.00 (1H, q, J 6.7Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 3.03-2.60 (4H, m), 2.26-1.16 (9H, m), 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH<sub>3</sub>).

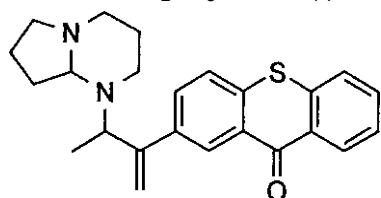
$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 149.46, 142.80, 135.82, 135.75, 135.07, 133.80, 128.73, 128.69, 128.37, 127.59, 127.54, 127.10, 126.43, 115.63 (第二のジアステレオマー), 115.10 (主なジアステレオマー), 82.00 (第二のジアステレオマー), 81.80 (主なジアステレオマー), 57.37 (第二のジアステレオマー), 56.25 (主なジアステレオマー), 52.12 (主なジアステレオマー), 51.83 (第二のジアステレオマー), 51.40 (主なジアステレオマー), 51.21 (第二のジアステレオマー), 46.65 (第二のジアステレオマー), 43.26 (主なジアステレオマー), 29.75 (第二のジアステレオマー), 28.81 (主なジアステレオマー), 25.57 (第二のジアステレオマー), 25.03 (主なジアステレオマー), 19.38 (主なジアステレオマー), 18.27 (第二のジアステレオマー), 14.16 (第二のジアステレオマー), 9.21 (主なジアステレオマー).

20

m/z (EI) 394 ( $M^+$ ).

#### 実施例 A 10

$R_1 = 2$  - チオキサンチル、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 / R_6 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_5 / R_7 = -(CH_2)_3-$ 、 $R_{17} = R_{18} = H$



30

U.V. ( $CHCl_3$ ) 391 nm (4000), 266 nm (28700) で最大値。

I.R. (KBr) 1640, 1592  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$^1H$  NMR ( $DMSO-d_6$ ): 8.49 (1H, d, ArH), 8.47 (1H, d, ArH), 7.89 (1H, dd, ArH), 7.85 (1H, d, ArH), 7.79 (1H, d, ArH), 7.77 (1H, t, ArH), 7.59 (1H, t, ArH), 5.51 (0.9H, s, =CH), 5.45 (0.1H, s, =CH), 5.26 (0.9H, s, =CH), 5.18 (0.1H, s, =CH), 4.19 (1H, q, J 5Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 2.85-2.80 (4H, m), 2.10-1.19 (9H, m), 1.16 (3H, d, J 7Hz, CH<sub>3</sub>).

40

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 178.8, 149.2, 140.6, 136.5, 135.75, 134.9, 132.9, 131.7, 129.1, 128.3, 128.0, 126.8, 126.6, 126.1, 115.3, 81.1, 55.1, 51.5, 50.5, 42.5, 28.0, 24.5, 19.0, 8.5.

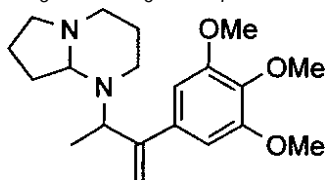
m/z (EI) 390 ( $M^+$ ).

#### 実施例 A 11

$R_1 = 3, 4, 5$  - トリメトキシフェニル、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 / R_6 = -(CH_2)_3-$

50

)<sub>3</sub> -、R<sub>5</sub> / R<sub>7</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>17</sub> = R<sub>18</sub> = H



C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析計算値：C 69.33；H 8.73；N 8.09.

実測値：C 69.14；H 8.71；N 8.06.

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) 319 nm (1000), 250 nm (7100) で最大値。

I.R. (KBr) 1681, 1578 cm<sup>-1</sup> (C = C).

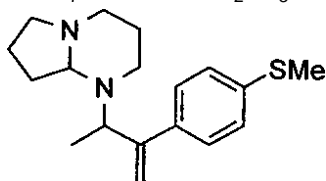
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.65 (1.6H, s, ArH), 6.51 (0.4H, s, ArH), 5.29 (0.8H, s, =CH), 5.24 (0.2H, s, =CH), 5.10 (0.8H, s, =CH), 5.06 (0.2H, s, =CH), 4.04 (1H, q, J 6.8 Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 3.81 (9H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.98-2.79 (3H, m), 2.62 (1H, m), 2.18-1.17 (9H, m), 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 152.8, 150.6, 138.7, 114.2, 104.3, 81.9, 60.7, 56.4, 56.2, 52.1, 51.5, 43.2, 28.8, 25.1, 19.4, 9.3.

m/z (EI) 346 (M<sup>+</sup>).

#### 実施例 A 1 2

R<sub>1</sub> = 4 - チオメチルフェニル、R<sub>2</sub> = H、R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> / R<sub>6</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>5</sub> / R<sub>7</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>17</sub> = R<sub>18</sub> = H



C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Sの分析計算値：C 71.48；H 8.66；N 9.26；S 10.60.

実測値：C 71.48；H 8.60；N 8.44；S 10.47.

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) 275 nm (14100) で最大値。

I.R. (KBr) 1620, 1593 cm<sup>-1</sup> (C = C).

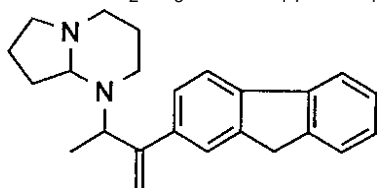
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.43-7.14 (4H, m, ArH), 5.34 (0.75H, s, =CH), 5.22 (0.25H, s, =CH), 5.11 (0.75H, s, =CH), 5.06 (0.25H, s, =CH), 4.05 (1H, q, J 6.7Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 3.06-2.59 (4H, m), 2.44 (3H, s, SCH<sub>3</sub>), 2.17-1.34 (9H, m), 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 149.7, 139.7, 136.8, 127.5, 127.4, 126.6, 126.4, 114.1, 82.0, 56.2, 52.2, 51.6, 51.3, 43.2, 28.7, 25.2, 19.3, 9.2.

m/z (EI) 302 (M<sup>+</sup>).

#### 実施例 A 1 3

R<sub>1</sub> = 2 - フルオレニル、R<sub>2</sub> = H、R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> / R<sub>6</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>5</sub> / R<sub>7</sub> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>17</sub> = R<sub>18</sub> = H



U.V. (CHCl<sub>3</sub>) 281 nm (19500) で最大値。

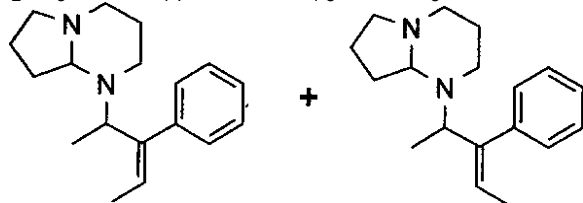
I.R. (KBr) 1623, 1611 cm<sup>-1</sup> (C = C).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.78-7.23 (7H, m, ArH), 5.42 (0.75H, s, =CH), 5.32 (0.25H, s, =CH), 5.19 (0.75H, s, =CH), 5.14 (0.25H, s, =CH), 4.14 (1H, q, J 6.5Hz, NCHCH<sub>3</sub>), 3.88 (2H, m, C<sub>9</sub>フルオレニル), 3.16-2.87 (3H, m), 2.68 (1H, q, J 5.6Hz), 2.20-1.24 (9H, m), 1.17 (3H, d, J 6.7Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 150.8, 143.5, 143.1, 141.7, 140.7, 126.7, 126.4, 125.8, 125.0, 123.5, 119.8, 119.5, 114.8 (第二のジアステレオマー), 114.2 (主なジアステレオマー), 82.2 (第二のジアステレオマー), 82.0 (主なジアステレオマー), 57.3 (第二のジアステレオマー), 56.5 (主なジアステレオマー), 52.1 (主なジアステレオマー), 52.0 (第二のジアステレオマー), 51.5 (第二のジアステレオマー), 51.3 (第二のジアステレオマー), 45.7 (第二のジアステレオマー), 43.4 (主なジアステレオマー), 37.0 ( $\text{C}_9$ フルオレニル), 29.0 (第二のジアステレオマー), 28.8 (主なジアステレオマー), 25.7 (第二のジアステレオマー), 25.1 (主なジアステレオマー), 19.4, 9.5.  
 $m/z$  (EI) 344 ( $\text{M}^+$ ).

#### 実施例 A 14

$\text{R}_1 = \text{フェニル}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4 / \text{R}_6 = -(\text{CH}_2)_3-$ ,  $\text{R}_5 / \text{R}_7 = -(\text{CH}_2)_3-$ ,  $\text{R}_{17} = \text{H}$ ,  $\text{R}_{18} = \text{CH}_3$



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.31-7.10 (5H, m ArH), 5.70-5.50 (1H, m, =CH), 3.80 (1H, m, NCHC $\text{H}_3$ ), 2.94 (3H, m, NCH $_2$ ), 2.61 (1H, m, NCH), 2.1-1.0 (15H, m, CH $_2$ およびCH $_3$ ).

用途実施例 B :

モノマー化合物への塩基触媒作用

#### 実施例 B 1 - B 4

UV - 開始マイケル付加

光開始剤 (潜在性アミジン塩基)  $7.4 \cdot 10^{-5}$ モルを、ジメチルマロナートと  $n$ -アクリラート (1 : 1、 $7.4 \cdot 10^{-4}$ モルに相当する 200 mg) の混合物に、石英容器中で溶解した。混合物を、高圧水銀灯 (200 w) で、30 cm の距離から照射した。転換率を時間の関数として、監視した。

結果を、表 1 に示した。

表 1

実施例	開始剤が得られた実施例	所定時間露出後の転換率 (%)						
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	60 min	120 min
B 1	A 1	0	—	6	—	38	68	100
B 2	A 2	0	—	8	—	35	58	94
B 3	A 4	0	—	16	—	50	75	100
B 4	A 5	0	19	64	91	100		
B 5	A 6	0	31	67	81	89	94	100
B 6	A 8	0	40	94	100			
B 7	A 9	0	56	89	94	100		
B 8	A 10	0	74	98	100			
B 9	A 11	0	7	60	88	100		
B 10	A 12	0	18	33	61	83	100	
B 11	A 13	0	11	76	94	100		

用途実施例 C :

オリゴマー / ポリマー化合物への塩基触媒作用

#### 実施例 C 1

イソホロンジイソシアナートおよび 4 - ヒドロキシブチルアクリレートに基づくウレタンアクリレートの調製。

反応を窒素雰囲気中で実施し、用いられるすべての商用の化学物質を、さらなる精製なしで使用した。

イソホロンジイソシアナート 1, 566.8 g ( $\text{NCO}$  13.78 mol)、ジブチルスズジラウレート 2.3 g、2, 5 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール 2.3 g および酢酸ブチル 802.8 g を、冷却器および滴下装置を備えた三つ口フラスコに仕込んだ。乾燥窒素を、反応混合物中を通して泡立て、温度を 60 °C まで徐々に上昇させた。4 - ヒドロキシブチルアクリレート 1, 987 g (13.78 mol) を加え、その間、反応溶液を 80 °C まで徐々に加温した。温度を 80 °C に保ち、そして滴下装置を酢酸ブチル (86.6 g) でフラッシュした。反応を、イソシアナートの残留量の滴定によって監視し、イソシアナート含有量が 0.2 % 以下になったときに、反応を終了した。得られた反応生成物は、下記の物性を有していた：

残存 4 - ヒドロキシブチルアクリレート：固形物 (HPLC による分析) に基づいて < 0.002 %、

色 < < ガードナー 1、

粘度：43 cPa · s (20 °C)、

固形物含有量：79.3 % (140 °C で 1 時間)、

GPC データ (ポリスチレン基準)： $M_n$  778、 $M_w$  796、 $d = 1.02$ 。

マロナートポリエステルの調製

反応を窒素雰囲気中で実施し、用いられるすべての商用の化学物質を、さらなる精製なしで使用した。

攪拌器および冷却器を備えた反応容器に、1, 5 - ペンタンジオール 1, 045 g、ジエチルマロナート 1, 377.4 g およびキシレン 242.1 g を、注意深く還流した。反応混合物の最大温度は 196 °C であったが、冷却器の頂部の温度は 79 °C に保った。この方法で、97.7 % の転換率に対応するエタノール 862 g を留去した。ついで、キシレンを真空中、温度 200 °C でストリッピングした。結果として得られたポリマーは、固形物含有量 98.6 %、粘度 2, 710 mPa · s および固形物含有量に基づき KOH/g の 0.3 mg の酸価を有していた。

$M_n$  は 1, 838 であり、 $M_w$  は 3, 186 であり、色は APHA スケール (American Health Association の ISO 6271 による Hazen color number) で 175 であった。

UV 光による硬化

実施例 A 5 による光開始剤  $6.4 \times 10^{-5}$  mol を、上記のウレタンアクリレートおよびマロナートポリエステルの 1.3 : 1 の混合物 (総量 400 mg) に溶解した。厚さ 50  $\mu\text{m}$  のフィルムをガラス板上へ引き出し、高圧水銀灯 (200 W) を用いて、30 cm の距離から露光した。ポリマーフィルムは、120 分後に非粘着性になった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ボーダン, ジゼル

スイス国 ツェーハー 1470 エスタヴァイエ ル ラーク シュマン デ フォーヴェット  
14

審査官 大野 晃

(56)参考文献 特開昭63-264560(JP, A)

特開平07-134399(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D487/04

C08G 18/40

C08J 3/28

C08K 5/3462

C08L101/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)