

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5645939号
(P5645939)

(45) 発行日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)

(24) 登録日 平成26年11月14日 (2014. 11. 14)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 18/22	(2006.01)	CO8G 18/22
CO9D 201/00	(2006.01)	CO9D 201/00
CO9J 201/00	(2006.01)	CO9J 201/00
CO9D 11/10	(2014.01)	CO9D 11/10
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04

請求項の数 16 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-529214 (P2012-529214)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成22年9月9日 (2010. 9. 9)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2013-504673 (P2013-504673A)		ア
(43) 公表日	平成25年2月7日 (2013. 2. 7)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/063198		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02011/032875		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成23年3月24日 (2011. 3. 24)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成25年9月6日 (2013. 9. 6)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	09170301.7	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成21年9月15日 (2009. 9. 15)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100156812
前置審査			弁理士 篠 良一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光潜在性チタン触媒

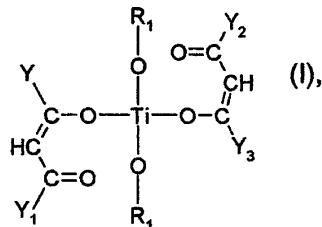
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下：

(i) 式 I

【化1】

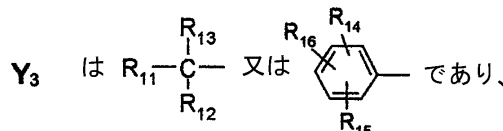
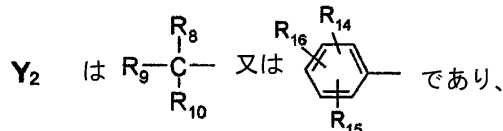
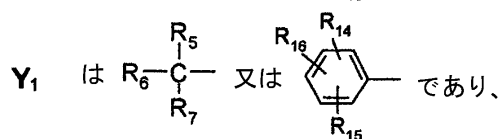
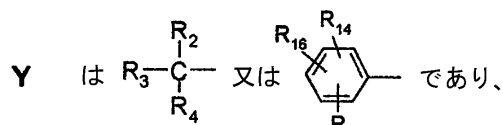


[式中、

R₁は、C₁～C₃₀アルキルであるか、又は、1以上の不連続のO原子により中断されているC₂～C₃₀アルキルであるか、又は、R₁は、C₅～C₇シクロアルキルであるか、又は、直鎖又は分枝鎖C₁～C₂₀アルキルにより置換されているC₅～C₇シクロアルキルであり

；

【化2】



10

R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、水素、ハロゲン、非置換直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、1以上の不連続のO原子により中断されている非置換直鎖又は分枝鎖C₂~C₂₀アルキルであるか、

20

又は、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、

ハロゲン、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、C₇~C₁₅アロイル、C₆~C₁₄アロイルオキシ、C₁~C₂₀アルコシカルボニル、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ、NR₁₇R₁₈、非置換C₆~C₁₄アリールにより置換されている直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキルであるか、又は、

ハロゲン、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、フェニル、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、C₁~C₂₀アルコシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈により置換されているC₆~C₁₄アリールにより置換されている直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキルであるか、

30

又は、R₂及びR₃及び/又はR₅及びR₆及び/又はR₈及びR₉及び/又はR₁₁及びR₁₂は、該基が結合しているC原子と一緒に5員~7員の飽和環を形成しているか、

又は、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、非置換C₆~C₁₄アリールであるか、又は、ハロゲン、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、フェニル、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈により置換されているC₆~C₁₄アリールであるが、但し、R₂、R₃、R₄のうちの1以下は水素であり、かつR₅、R₆、R₇のうちの1以下は水素であり、かつR₈、R₉、R₁₀のうちの1以下は水素であり、かつR₁₁、R₁₂、R₁₃のうちの1

40

以下は水素であるものとし；
R₁₄、R₁₅及びR₁₆は相互に独立して、水素、ハロゲン、直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、C₆~C₁₄アリール、C₁~C₂₀アルカノイル、C₁~C₂₀アルカノイルオキシ、C₁~C₂₀アルコシカルボニル、C₇~C₁₅アロイル、C₇~C₁₅アロイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈であるか、

又は、R₁₄及びR₁₅は、該基が結合しているフェニル環と一緒に、非置換であるか又はC₁~C₄アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成しており；

R₁₇及びR₁₈は相互に独立して、水素、直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、ベンジル、C₇~C₁₅アロイル、C₁~C₂₀アルカノイル、非置換フェニルであるか、又は、1以上の

50

又は $NR_{17}R_{18}$ であるか、

又は、 R'_{14} 及び R'_{15} は、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成しており；

R_{17} 及び R_{18} は相互に独立して、水素、直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ベンジル、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイル、非置換フェニルであるか、又は、1以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシにより置換されているフェニルであるか、又は、ハロゲンにより置換されているフェニルであるか、又は、 R_{17} 及び R_{18} は、該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和又は不飽和環を形成しており、該環は場合により該N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでおり、かつ該環には場合により1又は2のベンゾ基が縮合している]

10

の少なくとも1のキレートリガンド化合物

を含むTiキレート触媒配合物。

【請求項2】

以下：

(i) 請求項1に定義された通りの式Iの少なくとも1のTiキレート触媒化合物 50
~ 99質量%、

及び

(ii) 請求項1に定義された通りの式IIa、IIb又はIIcの少なくとも1のキレートリガンド化合物 1~50質量%

を含む、請求項1に記載のTiキレート触媒配合物。

20

【請求項3】

式Iにおいて、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が相互に独立して、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ 、フェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；

30

又は、 R_2 及び R_3 及び / 又は R_5 及び R_6 及び / 又は R_8 及び R_9 及び / 又は R_{11} 及び R_{12} が、該基が結合しているC原子と一緒にあって5員~7員の飽和環を形成しており；かつ、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} が相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイル、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールチオ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか、

40

又は、 R_{14} 及び R_{15} が、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成しており；

かつ、式IIa、IIb又はIIcにおいて、

R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 が相互に独立して、

水素、ハロゲン、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、

ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ、 $NR_{17}R_{18}$ 、フェニルにより置換されている直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アル

50

カノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $N R_{17} R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか；

又は、 R'_2 及び R'_3 及び/又は R'_5 及び R'_6 が、該基が結合しているC原子と一緒にあって、5員～7員の飽和環を形成しており；かつ、

R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニル又は $N R_{17} R_{18}$ である、

請求項1に記載のTiキレート触媒配合物。

10

【請求項4】

R_1 が、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであるか、又は、1～6個の不連続のO原子により中断されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が、相互に独立して、水素、ハロゲン又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであるが、但し、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち1つだけは水素であり、かつ R_5 、 R_6 、 R_7 のうち1つだけは水素であり、かつ R_8 、 R_9 、 R_{10} のうち1つだけは水素であり、かつ R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} のうち1つだけは水素であるか；

又は、 R_5 及び R_6 及び/又は R_8 及び R_9 が、該基が結合しているC原子と一緒にあって5員又は6員の飽和環を形成しており、

20

R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} が相互に独立して水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ベンゾイル、ニトロ又は $N R_{17} R_{18}$ であるか；

又は、 R_{14} 及び R_{15} が、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサントールを形成しており；

R_{17} 及び R_{18} が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 が相互に独立して、水素、ハロゲン、直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか；又は、 R_5 及び R_6 が、該基が結合しているC原子と一緒にあって、5員又は6員の飽和環を形成しており；かつ、

R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が相互に独立して、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} について与えられた通りの意味のうちの1つを有する、

30

請求項1に記載のTiキレート触媒配合物。

【請求項5】

式Iにおいて、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が相互に独立して非置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；かつ R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} が水素であり；

かつ、式II a、II b又はII cにおいて、

R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 が相互に独立して、水素、F、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；かつ R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が水素である、

請求項1に記載のTiキレート触媒配合物。

40

【請求項6】

ルイス酸型反応物により触媒される重付加又は重縮合反応のための触媒としての、請求項1から5までのいずれか1項に定義された通りのTiキレート触媒配合物の使用。

【請求項7】

以下

(a) 少なくとも1のブロックされているか又はブロックされていないイソシアナート又はイソチオシアナート成分、

(b) 少なくとも1のポリオール；及び

(c) 請求項1から5までのいずれか1項に定義された通りの少なくとも1のTiキレート触媒配合物

を含む、重合性組成物。

50

【請求項 8】

成分 (a)、(b) 及び (c) に加えてさらなる添加剤 (d) を含む、請求項 7 記載の重合性組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に定義された通りの T i キレート触媒配合物中の式 I の T i キレート触媒化合物を、全組成物に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 5 質量 % 含む、請求項 7 記載の重合性組成物。

【請求項 10】

ルイス酸の存在で架橋可能な化合物の重合法において、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に定義された通りの T i キレート触媒配合物を前記化合物に添加し、生じた混合物に 2 0 0 ~ 8 0 0 n m 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。

10

【請求項 11】

ルイス酸の存在で架橋可能な成分が、(a) ブロックされているか又はブロックされていないイソシアナート又はイソチオシアナート成分と (b) ポリオールとの混合物である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

電磁放射線を照射する代わりに混合物に熱処理を施すか、又は、混合物に電磁放射線を照射し、該照射と同時に又は該照射後に熱処理を施す、請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】

接着剤、シール材、塗料、注封部品、印刷インキ、印刷版、発泡体、成形材料又は光構造層を製造するための、請求項 10 記載の方法。

20

【請求項 14】

接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インキ、印刷版、発泡体、成形材料又は光構造層を製造するための、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項記載の重合性組成物の使用。

【請求項 15】

少なくとも 1 の表面が請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項記載の組成物で塗装されている、塗装された基材。

【請求項 16】

重合又は架橋した、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、光潜在性チタン触媒化合物を含む組成物、及び特に 2 液形ポリウレタンの架橋のための触媒としての該組成物の適用に関する。

【0002】

例えば、イソシアナート成分を、有機金属、特に錫触媒の存在で、ヒドロキシル官能性化合物を含むポリオール及びポリチオールで架橋することによりポリウレタン (P U) を製造することは、従来技術において公知である。相応する触媒は、例えば U S 2 0 0 5 / 0 2 8 2 7 0 0、U S 5 5 4 5 6 0 0、U S 4 2 9 2 2 5 2 といった数多くの刊行物から公知である。同種類の有機金属触媒は、例えば W O 2 0 0 6 / 1 3 6 2 1 1 に報告されているように、例えばシラン架橋性接着剤又はシール材に使用されるようなシロキサン変性バインダーのように、他の縮合又は付加反応を介して架橋を触媒するために使用されることもできる。

40

【0003】

現在使用されている標準的な触媒は、S n 化合物をベースとする。該触媒は潜在性ではないため、ポリオールとポリイソシアナートとの反応は触媒が添加されるとすぐに促進される。短い反応時間後 (濃度及び条件に依存して約 0 . 5 h ~ 2 h) に反応が完了する。この反応時間により、混合物が生成された後の樹脂系に伴う作業時間が制限されてしまう。

【0004】

50

従って、熱又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。これにより、樹脂混合物に伴う作業時間を、理想的には外的誘発が開始されるまで延長させることが可能となる。

【 0 0 0 5 】

本発明の根底をなすその他の問題は、前記生成物により生じる環境的な問題による錫触媒に対する立法上の強制である。錫触媒を、環境にあまり有害でないか又は有害でない別の金属に置き換えることは、当該工業において見受けられる一般的傾向である。

【 0 0 0 6 】

P U架橋のための光潜在性触媒は、従来技術（例えばW O 2 0 0 7 / 1 4 7 8 5 1及びW O 2 0 0 9 / 0 5 0 1 1 5）において報告されている。前記触媒はU V光の照射により活性化され得る。従来技術では主に光潜在性錫触媒、またB i、Z r、A l及びT i触媒が記載されている。光潜在性T i触媒については極めてわずかな例が記載されているに過ぎない。このT i触媒は良好な光潜在性挙動を示すが、しかしながら該触媒を含むP U配合物は不十分なポットライフをもたらす。

10

【 0 0 0 7 】

ここで、T iキレート錯体と特定のキレトリガンドの過剰（1～50% w / w）との特定の組合せを用いることによって、触媒の良好な光潜在性を保持しつつ、配合物のポットライフの顕著な改善がもたらされることが判明した。光潜在性T i錯体に特定の1, 3-ジケトンを少量のみ添加することによって、驚異的にも、従来技術と比較して同等の光潜在性であるのにもかかわらず、より長いポットライフがもたらされた。

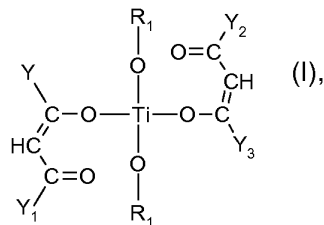
20

【 0 0 0 8 】

従って本発明は、以下：

(i) 式 I

【 化 1 】



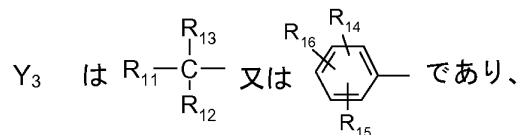
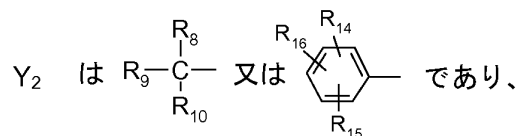
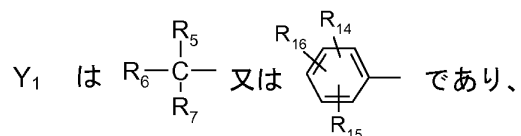
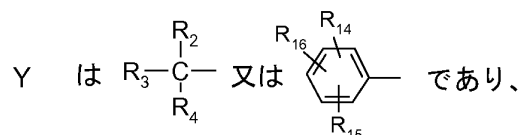
30

[式中、

R₁は、C₁～C₃₀アルキルであるか、又は、1以上の不連続のO原子により中断されているC₂～C₃₀アルキルであるか、又は、R₁は、C₅～C₇シクロアルキルであるか、又は、直鎖又は分枝鎖C₁～C₂₀アルキルにより置換されているC₅～C₇シクロアルキルであり

；

【化2】



10

R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、水素、ハロゲン、非置換直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、1以上の不連続のO原子により中断されている非置換直鎖又は分枝鎖C₂~C₂₀アルキルであるか、

20

又は、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、

ハロゲン、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、C₇~C₁₅アロイル、C₆~C₁₄アロイルオキシ、C₁~C₂₀アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ、NR₁₇R₁₈、非置換C₆~C₁₄アリールにより置換されている直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキルであるか、

又は、ハロゲン、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、フェニル、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、C₁~C₂₀アルコキシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈により置換されているC₆~C₁₄アリールにより置換されている直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキルであるか、

30

又は、R₂及びR₃及び/又はR₅及びR₆及び/又はR₈及びR₉及び/又はR₁₁及びR₁₂は、該基が結合しているC原子と一緒に5員~7員の飽和環を形成しているか、

又は、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は相互に独立して、非置換C₆~C₁₄アリールであるか、又は、ハロゲン、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、フェニル、C₁~C₂₀アルカノイル、C₂~C₂₀アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈により置換されているC₆~C₁₄アリールであるが、但し、R₂、R₃、R₄のうちの1以下は水素であり、かつR₅、R₆、R₇のうちの1以下は水素であり、かつR₈、R₉、R₁₀のうちの1以下は水素であり、かつR₁₁、R₁₂、R₁₃のうちの1

40

以下は水素であるものとし；
R₁₄、R₁₅及びR₁₆は相互に独立して、水素、ハロゲン、直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、C₆~C₁₄アリール、C₁~C₂₀アルカノイル、C₁~C₂₀アルカノイルオキシ、C₁~C₂₀アルコキシカルボニル、C₇~C₁₅アロイル、C₇~C₁₅アロイルオキシ、ニトリル、ニトロ、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈であるか、

又は、R₁₄及びR₁₅は、該基が結合しているフェニル環と一緒に、非置換であるか又はC₁~C₄アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成しており；

R₁₇及びR₁₈は相互に独立して、水素、直鎖又は分枝鎖C₁~C₂₀アルキル、ベンジル、C₇~C₁₅アロイル、C₁~C₂₀アルカノイル、非置換フェニルであるか、又は、1以上の

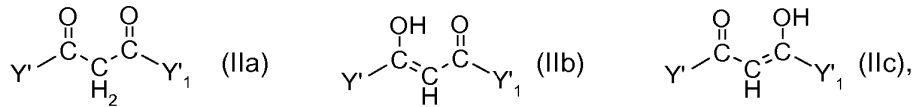
50

$C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシにより置換されているフェニルであるか、又は、ハロゲンにより置換されているフェニルであるか、又は、 R_{17} 及び R_{18} は該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和又は不飽和環を形成しており、該環は場合により該N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでおり、かつ該環には場合により1又は2のベンゾ基が縮合している]

の少なくとも1の化合物；及び

(ii)式IIa、IIb又はIIc

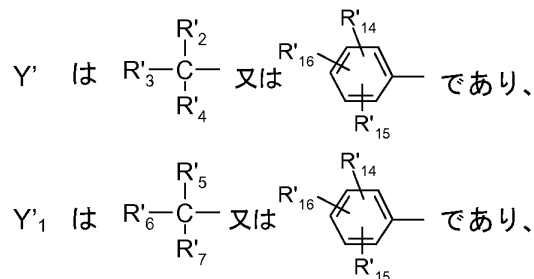
【化3】



10

[式中、

【化4】



20

R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 は相互に独立して、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} について与えられた通りの意味のうちの1つを有し；かつ

R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} は相互に独立して、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} について与えられた通りの意味のうちの1つを有する]

の少なくとも1のキレートリガンド化合物

を含むTiキレート触媒配合物である。

30

【0009】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルは、直鎖又は分枝鎖又は環式であり、例えば $C_1 \sim C_{18}$ -、 $C_1 \sim C_{14}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -又は $C_1 \sim C_4$ -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、オクタデシル及びイコシル、有利にはメチル、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*-ブチルである。 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{14}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル及び $C_1 \sim C_4$ -アルキルは、相応するC原子数以下の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルについて上記されたのと同じ意味を有する。

40

【0010】

1以上のOにより中断されている $C_2 \sim C_{20}$ -アルキルは、Oにより例えば1~9回、1~7回、1~3回、又は1回もしくは2回中断されている。中断された $C_2 \sim C_{20}$ -アルキルは直鎖又は分枝鎖であり、かつ、例えば中断された $C_2 \sim C_{12}$ -、 $C_2 \sim C_{10}$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_4 \sim C_{20}$ -、 $C_4 \sim C_{12}$ -又は $C_2 \sim C_{18}$ アルキルである。基が1以上のOによって中断されている場合、前記のO原子は少なくとも1のメチレン基により相互に離れており、即ちO原子は不連続である。例は、以下の構造単位： $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y-\text{CH}_3$ (但し $y=1\sim 9$)、 $-(\text{CH}_2$

50

$\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。

【0011】

$\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ -アリールは、例えばフェニル、ナフチル、アントリル又はフェナントリル、特にフェニル又はナフチル、好ましくはフェニルである。

【0012】

1以上の R'_2 、 R'_3 又は R'_4 により置換されている $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ -アリールは、例えば1~5回、例えば1~4回又は1回、2回又は3回、 R'_2 、 R'_3 又は R'_4 で置換されている。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-又は5位に結合している。

10

【0013】

$\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ -アルキレンは、直鎖又は分枝鎖アルキレン、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, 2-ジメチルエチレン、1, 1, 2, 2-テトラメチルエチレン、1, 4-ジメチルブチレン、1, 3-ジメチルプロピレン、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、デシレン又はドデシレン、特に、エチレン、プロピレン、1, 2-ジメチルエチレン、1, 1, 2, 2-テトラメチルエチレン、1, 4-ジメチルブチレン又は1, 3-ジメチルプロピレンである。

【0014】

ハロゲンは、フルオロ、クロロ、ブromo又はヨード基、特にフルオロ、クロロ又はブromo、特にクロロ又はブromoを表す。

20

【0015】

$\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルコキシは、直鎖又は分枝鎖であり、例えば $\text{C}_1\sim\text{C}_{16}$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -又は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -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、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又はイコシルオキシ、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、特にメトキシである。

30

【0016】

$\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルカノイルは、直鎖又は分枝鎖であり、例えば $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ -、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -又は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルカノイル又は $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ -又は $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ -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、有利にアセチルである。

【0017】

$\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ アルカノイルオキシは、直鎖又は分枝鎖であり、例えば $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ -、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ -、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ -アルキノイルオキシである。例は、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、有利にアセチルオキシである。

40

【0018】

$\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ アロイルは、「イル」部分に $-\text{CO}-$ 基を有する上記で定義されている通りの $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ アリールである。例は、ベンゾイル、ナフトイル、フェナントロイル及びアントロイル、特にベンゾイル及びナフトイル、特にベンゾイルである。

【0019】

$\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ アロイルオキシは、「イル」部分に $-(\text{CO})\text{O}-$ 基を有する上記で定義されている通りの $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ アリールである。例は、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、フェナントロイルオキシ及びアントロイルオキシ、特にベンゾイルオキシ及びナフトイ

50

ルオキシ、特にベンゾイルオキシである。

【 0 0 2 0 】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオは、「イル」部分にS原子を有する $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルは、相応するC原子数以下の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルについて上記されたのと同じ意味を有する。

【 0 0 2 1 】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオは、直鎖又は分枝鎖又は環式の、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、イソブチルチオ、tert-ブチルチオ、特にメチルチオである。

【 0 0 2 2 】

$C_6 \sim C_{14}$ アリアルチオは、「イル」部分にS原子を有する $C_6 \sim C_{14}$ アリアルである。 $C_6 \sim C_{14}$ アリアルは、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアルについての上記されたのと同じ意味を有する。例は、フェニルチオ、ナフチルチオ、アントリルチオ、フェナントリルチオ、特にフェニルチオである。

【 0 0 2 3 】

R_{17} 及び R_{18} が該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和又は不飽和環を形成しており、該環が場合により該N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでいる場合には、例えば、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ピペリジン又はモルホリン環、特にモルホリン環が形成される。

【 0 0 2 4 】

R_{17} 及び R_{18} が該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和又は不飽和環を形成しており、該環が場合により該N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでおり、かつ該環に場合により1又は2のベンゾ基が縮合している場合には、例えばカルバゾール基が形成される。

【 0 0 2 5 】

「光潜在性触媒」は、光、特に波長150~800nm、例えば200~800又は200~600nmの光が照射されることにより活性触媒をもたらす化合物を指す。用語「及び/又は」又は「又は/及び」は、本願の文脈において、定義された選択肢(置換基)のうち1つだけが存在できるのではなく、定義された選択肢(置換基)のいくつかが一様に、即ち、種々の選択肢(置換基)の混合物も存在できることを表すことを意味する。用語「少なくとも」は、1つ又は1つより多く、例えば1つ又は2つ又は3つ、好ましくは1つ又は2つを定義することを意味する。用語「場合により置換された」は、それが示す基が非置換であるか又は置換されているかのいずれかであることを意味する。本願明細書及び後続の請求項全体を通じて、特段文脈が要しない限り、「含む」という用語もしくは「含んでいる」等のバリエーションは、指定の整数もしくは工程又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又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。本願の文脈における「(メタ)アクリラート」という用語は、アクリラート並びに相応するメタアクリラートを指すことを意味する。これ以前、以下及び全文の文脈で示される概して(特に式I、Ia、Ib、Ic及びIdの)潜在性触媒化合物に関する選択は、そのような化合物のみを指すことを意図するものではなく、請求項の全ての範疇を指すことを意図する。即ち、該潜在性触媒化合物を含む組成物、並びに前記化合物が用いられる使用又は方法の請求項を指す。

【 0 0 2 6 】

例えば、以下：

(i) 請求項1に定義された通りの式Iの少なくとも1の化合物 50~99質量%、及び

(ii) 請求項1に定義された通りの式IIa、IIb又はIIcの少なくとも1のキレートリガンド化合物 1~50質量%

を含む上記の通りのTiキレート触媒配合物が重要である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

該配合物は有利には、式 I I a、I I b 又は I I c の 1, 3 - ジケトン [即ち、成分 (i i)] 2 ~ 3 5 % (w / w) 及び式 I の化合物 [即ち、成分 (i)] 9 8 ~ 6 5 % (w / w)、特に、式 I I a、I I b 又は I I c の 1, 3 - ジケトン [即ち、成分 (i i)] 5 ~ 3 0 % 及び式 I の化合物 [即ち、成分 (i)] 9 5 ~ 7 0 % (w / w) を含む。

【 0 0 2 8 】

例えば、式 I において、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が相互に独立して、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $N R_{17} R_{18}$ 、フェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $N R_{17} R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；

又は、 R_2 及び R_3 及び / 又は R_5 及び R_6 及び / 又は R_8 及び R_9 及び / 又は R_{11} 及び R_{12} が、該基が結合している C 原子と一緒にあって 5 員 ~ 7 員の飽和環を形成しており；かつ、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} が相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイル、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールチオ又は $N R_{17} R_{18}$ であるか、

又は、 R_{15} 及び R_{16} が、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサントールを形成しており；

かつ、式 I I a、I I b 又は I I c において、

R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 が相互に独立して、

水素、ハロゲン、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、

ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ、 $N R_{17} R_{18}$ 、フェニルにより置換されている直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、

又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $N R_{17} R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか；

又は、 R'_2 及び R'_3 及び / 又は R'_5 及び R'_6 が、該基が結合している C 原子と一緒にあって、5 員 ~ 7 員の飽和環を形成しており；かつ、

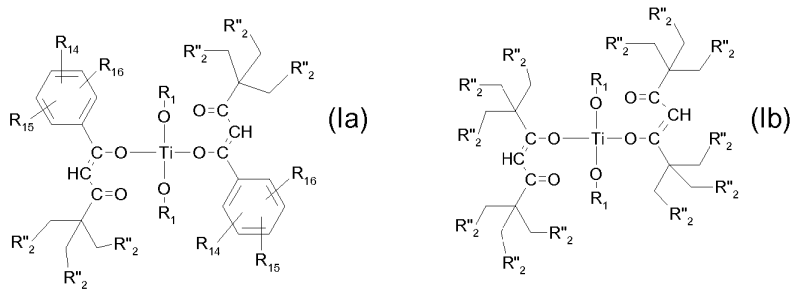
R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニル又は $N R_{17} R_{18}$ であるか、又は、 R_{14} 及び R_{15} が、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサントールを形成している、上記の通りの T i キレート触媒配合物はさらに重要である。

【 0 0 2 9 】

従って、本発明による配合物における成分 (i) として重要なのは、例えば式 I a 及び

I b

【化5】



10

〔式中、

R₁はC₁～C₂₀アルキルであり；R'₂は相互に独立して、水素、非置換C₁～C₁₈アルキル、

ハロゲン、C₁～C₂₀アルカノイル、C₂～C₂₀アルカノイルオキシ、C₇～C₁₅アロイル、
C₆～C₁₄アロイルオキシ、C₁～C₂₀アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、C₁
～C₂₀アルキルチオ、C₆～C₁₄アリールチオ、NR₁₇R₁₈、C₆～C₁₄アリールにより置
換されているC₁～C₁₈アルキル、

又は、ハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、フェニル、C₁～C₂₀アル
カノイル、C₂～C₂₀アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、
ニトロ、C₁～C₂₀アルキルチオ、C₆～C₁₄アリールチオ又はNR₁₇R₁₈により置換され
ているC₆～C₁₄アリールにより置換されているC₁～C₁₈アルキルであり；

20

R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、上記で定義された通りである〕

の化合物である。

【0030】

好ましい配合物は、

R₁が、C₁～C₈アルキルであるか、又は1～6個の不連続のO原子により中断されてい
るC₂～C₁₂アルキルであり；

R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃が相互に独立して
、水素、ハロゲン又はC₁～C₄アルキルであるが、但し、R₂、R₃、R₄のうち1つだけ
は水素であり、かつR₅、R₆、R₇のうち1つだけは水素であり、かつR₈、R₉、R₁₀の
うち1つだけは水素であり、かつR₁₁、R₁₂、R₁₃のうち1つだけは水素であるか；

30

又は、R₅及びR₆及び/又はR₈及びR₉が、該基が結合しているC原子と一緒に
なって5員又は6員の飽和環を形成しており、

R₁₄、R₁₅及びR₁₆が相互に独立して水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、
ベンゾイル、ニトロ又はNR₁₇R₁₈であるか；

又は、R₁₄及びR₁₅が、該基が結合しているフェニル環と一緒に
なって、非置換であるか又はC₁～C₄アルキルにより置換されているチオキサ
ンチルを形成しており；

R₁₇及びR₁₈がC₁～C₄アルキルであり；

R'₂、R'₃、R'₄、R'₅、R'₆及びR'₇が相互に独立して、水素、ハロゲン、直鎖
又は分枝鎖C₁～C₄アルキルであるか；又は、R₅及びR₆が、該基が結合しているC
原子と一緒に
なって、5員又は6員の飽和環を形成しており；かつ、

40

R'₁₄、R'₁₅及びR'₁₆が相互に独立して、R₁₄、R₁₅及びR₁₆について与えられた通
りの意味のうちの1つを有する

化合物を含む。

【0031】

他の重要な配合物は、例えば、式Iにおいて、

R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃が相互に独立して
、非置換C₁～C₂₀アルキルであり；かつR₁₄、R₁₅及びR₁₆が水素であり；

かつ、式II a、II b又はII cにおいて、

50

R'_{2} 、 R'_{3} 、 R'_{4} 、 R'_{5} 、 R'_{6} 及び R'_{7} が相互に独立して、水素、F、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルキルであり；かつ R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が水素である化合物を含む。

【0032】

R'_{2} 、 R'_{3} 、 R'_{4} 、 R'_{5} 、 R'_{6} 及び R'_{7} が相互に独立して、水素、ハロゲン、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_{1} \sim C_{18}$ アルキル、

ハロゲン、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_{2} \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ、 $NR_{17}R_{18}$ 又はフェニルにより置換されている $C_{1} \sim C_{18}$ アルキルであるか、

10

又は、 R'_{2} 、 R'_{3} 、 R'_{4} 、 R'_{5} 、 R'_{6} 及び R'_{7} が相互に独立して、非置換フェニルであるか、又は、ハロゲン、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルコキシ又はフェニルにより置換されているフェニルであり；

R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} が相互に独立して、水素、ハロゲン、直鎖又は分枝鎖 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか、又は、 R_{14} 及び R_{15} が、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_{1} \sim C_{4}$ アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成している、

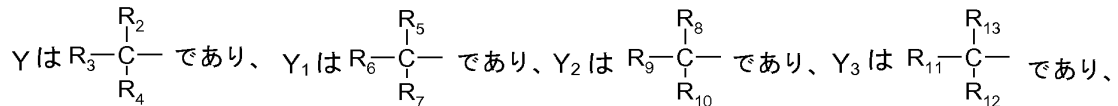
式I、II a、II b及びII cの化合物を含む配合物も重要である。

20

【0033】

他の重要な配合物において、

【化6】



R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は相互に独立して、非置換直鎖又は分枝鎖 $C_{1} \sim C_{20}$ アルキルであるか、又は、ハロゲン、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルカノイル、 $C_{2} \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、 $C_7 \sim C_{15}$ アロイル、 $C_6 \sim C_{14}$ アロイルオキシ、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、ニトリル、ニトロ、 $C_{1} \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールチオ、 $NR_{17}R_{18}$ 又は $C_6 \sim C_{14}$ アリールにより置換されている直鎖又は分枝鎖 $C_{1} \sim C_{20}$ アルキルであるか；

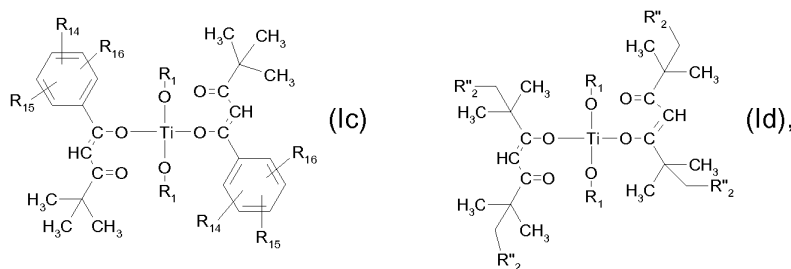
30

又は、 R_2 及び R_3 及び/又は R_5 及び R_6 及び/又は R_8 及び R_9 及び/又は R_{11} 及び R_{12} は、該基が結合しているC原子と一緒にあって5員～7員の飽和環を形成している。

【0034】

従って、本発明による配合物における成分(i)として、例えば、式I c及びI d

【化7】



40

[式中、

R_1 、 R'_{2} 、 R_{14} 、 R_{16} 及び R_{15} は上記で定義された通りである]の化合物が重要である。

【0035】

50

R_1 は、例えば $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか、又は、1以上の不連続のO原子により中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか；又は、 R_1 は、例えば $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか、又は、1～6個、特に1～3個の不連続のO原子により中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか；又は、 R_1 は、例えば $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、1～6個、特に1～3個の不連続のO原子により中断されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか；又は R_1 は、例えば $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである。

【0036】

R_2 、 R_5 、 R_8 及び R_{11} は例えば相互に独立して、水素、非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、フェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_2$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は相互に独立して、非置換フェニル又はナフチルであるか、又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ により置換されたフェニル又はナフチルであるか；又は、

R_2 、 R_5 、 R_8 及び R_{11} は例えば相互に独立して、非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又はフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；又は、 R_2 、 R_5 、 R_8 及び R_{11} は例えば相互に独立して非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；

又は、 R_2 及び R_3 及び/又は R_5 及び R_6 及び/又は R_8 及び R_9 及び/又は R_{11} 及び R_{12} は、該基が結合しているC原子と一緒にあって5員～7員の飽和環を形成している。

【0037】

R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{13} は例えば相互に独立して、水素、非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、フェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_2$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、

又は、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{13} は相互に独立して、非置換フェニル又はナフチルであるか、又は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ により置換されたフェニル又はナフチルであるか；又は、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{13} は相互に独立して、非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又はフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；又は、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{13} は例えば相互に独立して非置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；又は、 R_2 及び R_3 及び/又は R_5 及び R_6 及び/又は R_8 及び R_9 及び/又は R_{11} 及び R_{12} は、該基が結合しているC原子と一緒にあって5員～7員の飽和環を形成しており、

R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_2$ アルカノイルオキシ、ベンゾイル、ベンゾイルオキシ、ニトリル、ニトロ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか；又は、 R_{14} 及び R_{15} は、該基が結合しているフェニル環と一緒にあって、非置換であるか又は $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているチオキサンチルを形成している。

又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか；又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか；又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して水素、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であ

又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか；又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であるか；又は、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は例えば相互に独立して水素、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ又は $NR_{17}R_{18}$ であ

10

20

30

40

50

る。

R_{17} 及び R_{18} は例えば相互に独立して水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル、ベンジルであるか、又は、 R_8 及び R_9 は該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和又は不飽和環を形成しており、該環は場合により前記N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでいるか；又は、 R_{17} 及び R_{18} は例えば相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ベンジルであるか、又は、 R_8 及び R_9 は該基が結合しているN原子と一緒にあって5員又は6員の飽和環を形成しており、該環は場合により前記N原子に加えてさらなるN原子又はO原子を含んでいるか；又は、 R_{17} 及び R_{18} は例えば相互に独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、又は、 R_8 及び R_9 は該基が結合しているN原子と一緒にあってモルホリノ環を形成しており；特に R_8 及び R_9 は $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチルである。

10

【0038】

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 についての上記の選択は、基 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 及び R'_7 にも適用される。 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} についての上記の選択は、基 R'_{14} 、 R'_{15} 及び R'_{16} にも適用される。

【0039】

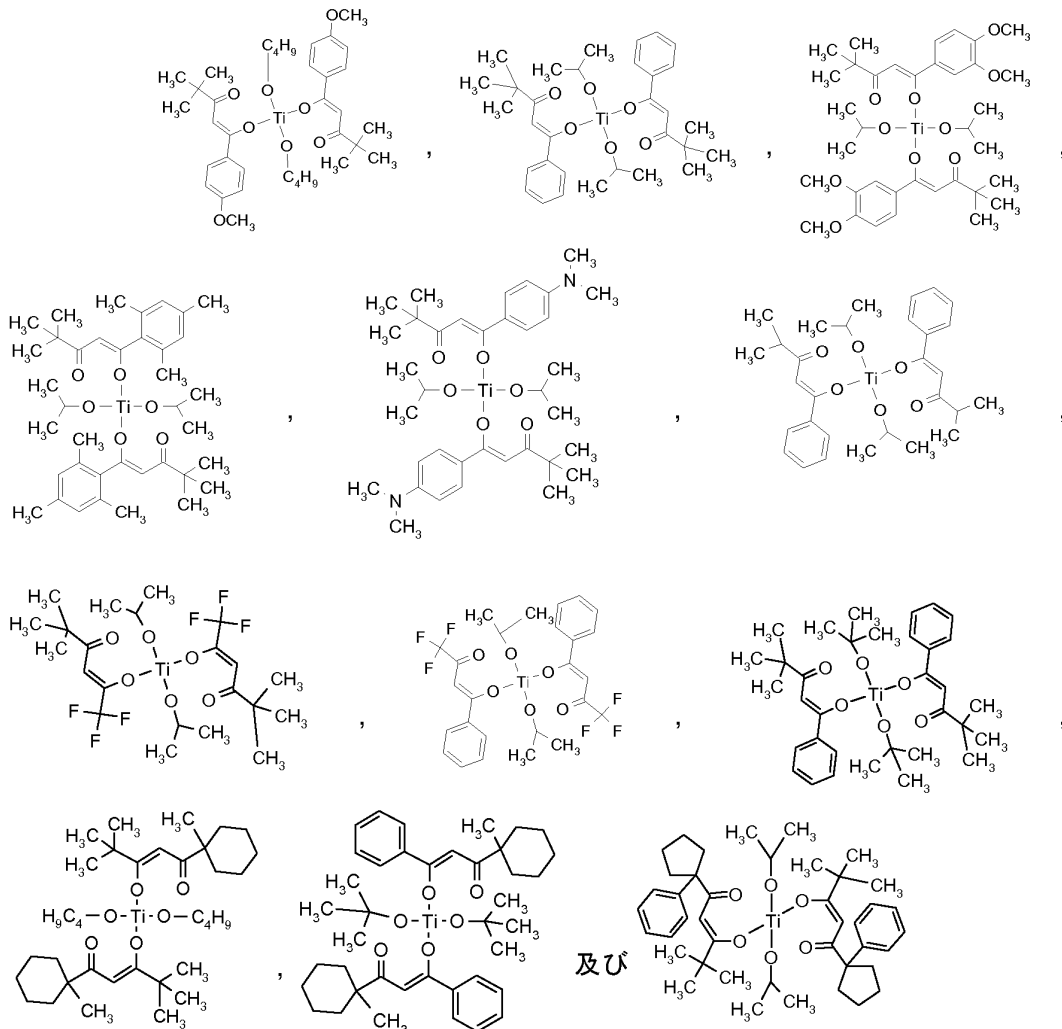
当該Ti触媒配合物において使用される式Iの特に重要な化合物は、例えば以下の例に示されるものである。

【0040】

式Iの特に重要な化合物は、以下：

20

【化8】



30

40

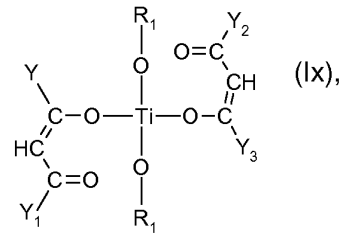
からなる群から選択される。

50

【 0 0 4 1 】

本発明の主題はさらに、式 (I x)

【 化 9 】



10

[式中、

R_1 は 1 以上の不連続の O 原子により中断されている $C_2 \sim C_{30}$ アルキルであるか、又は、 R_1 は $C_5 \sim C_7$ シクロアルキルであるか、又は、直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルにより置換されている $C_5 \sim C_7$ シクロアルキルであり、かつ Y 、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は上記で定義された通りである]

の Ti キレート触媒化合物である。

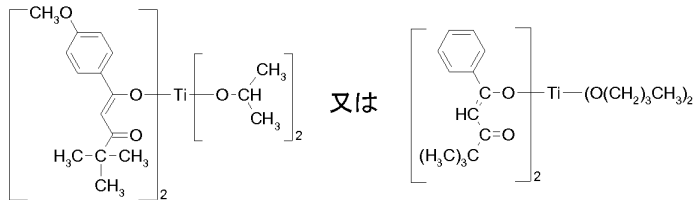
【 0 0 4 2 】

本発明の式 I (及び式 (I x) それぞれ) の化合物は、公知の方法により、例えば WO 2009/050115 に記載されているように、市販の Ti (IV) アルコキシド化合物と 2 当量の 1, 3 - ジケトンとからリガンド交換反応により製造されることができる。

20

【 0 0 4 3 】

【 化 1 0 】

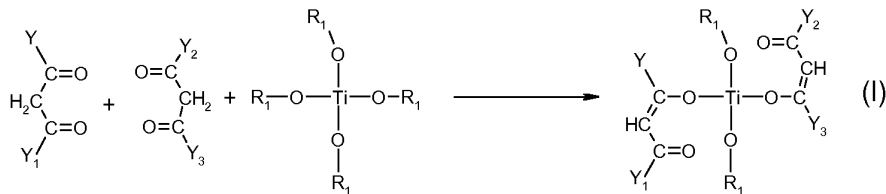


30

(WO 2009 / 050115 の実施例 57 及び 55 を参照のこと) 。リガンド交換反応は自発的に生じ、かつアルコールは 1, 3 - ジケトンにより置換される。遊離アルコールは共沸により除去することができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 1 】



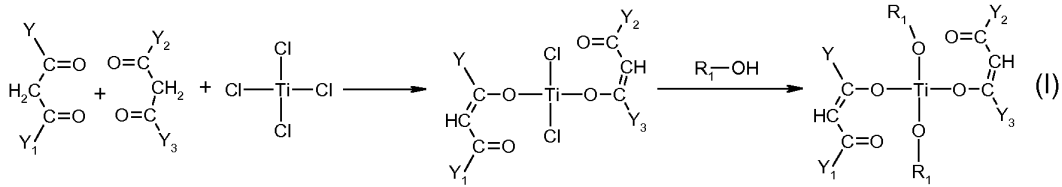
40

R_1 、 Y 、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の定義は上記されている。

【 0 0 4 5 】

該化合物は、四塩化 Ti (IV) をまず初めに 2 当量の 1, 3 - ジケトンと反応させ、次いで 2 当量のアルコールと反応させることによっても製造でき、

【化 1 2】



又は、Ti(IV)ジクロロジアルコキシドと2当量の1,3-ジケトンとの反応によっても製造できる。

【0046】

【化 1 3】



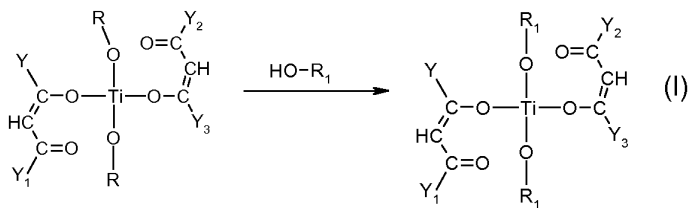
R₁、Y、Y₁、Y₂及びY₃の定義は上記されている。

【0047】

本発明による化合物はさらに、アルコラートリガンドを置換し、これを適当なアルコールの過剰と反応させることにより前記化合物(又は相応する置換基を有する類似の化合物)から製造することもできる。当業者は、そのような反応及びそのための条件を熟知している。

【0048】

【化 1 4】



R₁、Y、Y₁、Y₂及びY₃の定義は上記されている。Rについての定義はR₁についての通りである。

【0049】

当業者は、そのような有機金属反応においてとらねばならない条件及び対策を熟知している。例えば、原則的に有機金属中間体(金属アルコキシド、金属エノラート等)は水分に非常に敏感であるため、不活性反応雰囲気下に作業するのが有利である。従って、反応は有利には、窒素又はアルゴンガス流下に、有利には相応する反応装置を反応前に通常の方法により、例えば加熱及び後続の排気により不活化させることによって行われる。

【0050】

本発明の生成物の単離及び後処理においては、湿分及び酸素に対する安定性に応じて相応する好適な対策をとることも必要である。本発明による化合物の製造法において好適な溶剤は、例えば、無水非プロトン性溶剤、特にトルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、ジオキサン及びテトラヒドロフラン(THF)又はアルコールR₁-OHである。反応は溶剤を用いずに行うこともできる。反応温度は、例えば-20~約200、又は0~150、有利には室温~80の範囲である。圧力は例えば常圧(760トル)~1mmHgの範囲であり、有利には常圧又はわずかに減圧が用いられる。

【0051】

10

20

30

40

50

上記反応において中間体として用いることのできる幾つかの化合物は市販されており、これは例えばTi錯体であり、又は例えば上記のWO 2009/050115に記載の通りに製造される。本発明の化合物II a、II b及びII c（1つの化合物の互変異性形を記述したもの）は、市販されているか、又は、当業者に十分に公知の反応である、各々のエステル又は活性化カルボン酸及びメチルケトンのクライゼン縮合により製造することができる。また該化合物は、R. NoyoriらによりJ. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2095において記載されているように、エポキシケトンの転位により製造することもできる。

【0052】

式Iの化合物及び式II a、II b及びII cの化合物を含むTiキレート触媒配合物は、例えば種々のアプローチを用いて形成される：

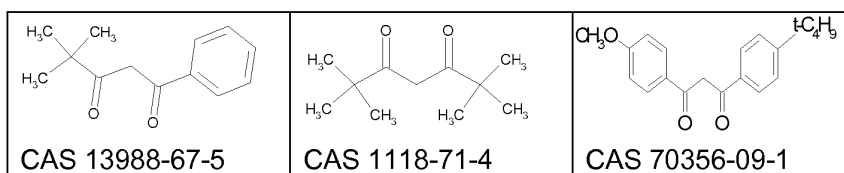
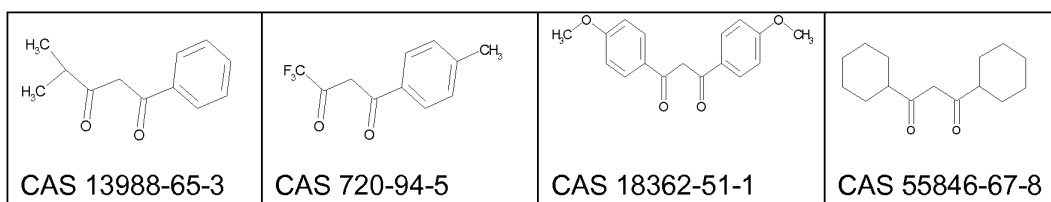
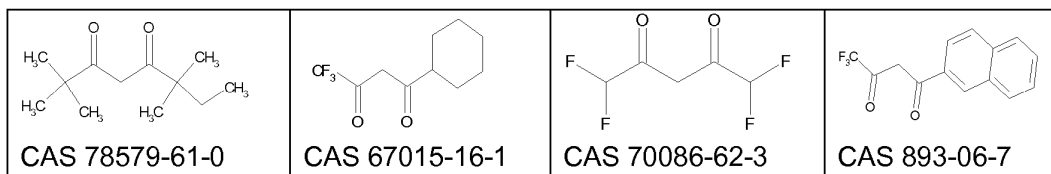
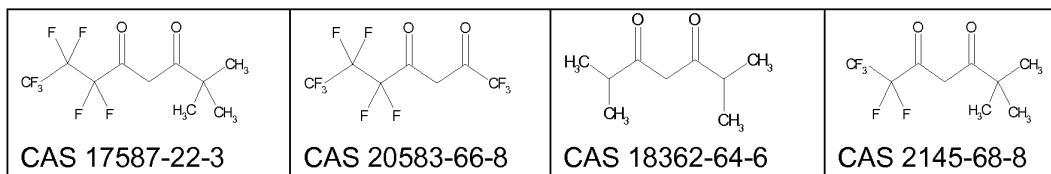
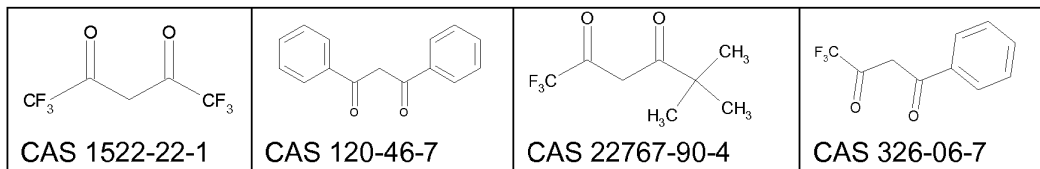
i) 式Iの光潜在性触媒を、溶剤かもしくは架橋すべき配合物の一部に溶解させ、かつ、式II a、II b及びII cの1,3-ジケトン化合物を、前記溶液か又は配合物のその他の部分のいずれかに添加する（又は、逆の順序）；

ii) 予め、式Iの光潜在性触媒と式II a、II b及びII cの1,3-ジケトン化合物との物理的混合物として、場合により有機溶剤、例えばキシレン又はブチルアセテート中の溶液として（これは貯蔵可能である）Tiキレート触媒配合物を調製する（該混合物は式Iの化合物と1,3-ジケトンとの混合により、又は、式Iの化合物の調製中に1,3-ジケトンを添加することにより調製することができる。）。

【0053】

式II a、II b及びII cの化合物の好適な例は、これに限定されるものではないが、例えば以下のものである：

【化15】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

該組成物及び該組成物の架橋法は、封入材、シーラント、接着剤、発泡体、印刷版及び塗料、特に輸送用（自動車用）塗料及び工業用塗料として有用である。輸送用塗料として、該組成物はOEM（original equipment manufacture、相手先商標製造）としても自動車補修用塗料としても有用である。該組成物をプライマー塗料として使用することもできる。該組成物はしばしば周囲条件下に硬化して強靱で硬い塗膜となり、ベースコート、中間コーティング及びトップコートとして、透明か又は顔料着色されて使用することができる。これにより、該組成物は特に現場での輸送用車両の再塗装に有用である。

【 0 0 5 5 】

本発明は、ルイス酸型反応物により触媒される重付加又は重縮合反応のための触媒としての（光）潜在性化合物を提供する。特に有利なのは、ポリオールとイソシアナートとの反応である。

10

【 0 0 5 6 】

従って、特に、ブロックされているか又はブロックされていないイソシアナート又はイソチオシアナート成分とポリオールとを架橋させてポリウレタン（PU）を形成させるための、ルイス酸型反応物により触媒される重付加又は重縮合反応のための触媒としての、上記のようなTiキレート触媒配合物の使用；並びに、以下

（a）少なくとも1のブロックされているか又はブロックされていないイソシアナート又はイソチオシアナート

（b）少なくとも1のポリオール；及び

20

（c）上記の通りの少なくとも1のTiキレート触媒配合物を含む重合性組成物も、本発明の主題である。

【 0 0 5 7 】

前記重合性組成物は成分（a）、（b）及び（c）に加えてさらに添加剤（d）、特に光増感剤化合物を含むことができる。

【 0 0 5 8 】

光重合性組成物は、一般に式IのTiキレート触媒化合物を、全組成物に対して0.001～15質量%、例えば0.05～15質量%、有利には0.01～5質量%、最も有利には0.05～2.5%含む。つまり、上記で定義された通りの量は、上記で定義された通りのTiキレート触媒配合物中に存在する式IIa、IIb及びIIcの化合物以外の活性触媒化合物に関するものである。該量は組成物の全質量に対するものである。

30

【 0 0 5 9 】

湿気硬化型シリコンエラストマーの架橋のためのTiキレート触媒の使用は、例えばJ.-M. Pujol and C. PrebetによりJ. Adhesion Sci. Technol. 2003, 17, 261に記載されている。シリコン組成物の架橋による硬化は、数多くの適用において、例えば建築における防水シール（G.M. Lucas、WO 02 / 062893又はT. Detemmermanら、WO 02 / 045395）、構造グレイジングにおける接着剤、自動車エンジンにおけるガスケット、電子デバイスのための接着剤、及び防汚又は防湿塗料（H. Kobayashiら、WO 02 / 098983）において用いられている。Tiキレートは、例えば電気回路及び電極のためのシーラント又は被覆剤として使用される室温硬化性のオルガノポリシロキサン組成物のために（A. Nabetaら、WO 2009 / 054279）、K. Fujimoto及びK. UedaによりEP 1715015において記載されているような感圧性接着剤の硬化のために、又は、シランとフェノール樹脂とをベースとする接着剤組成物の硬化のために（S. Sanoら、EP 1842889）使用できる。該キレートは、例えばT.W. WilsonによりWO 02 / 100937に記載されているように、ノンシリコンゴム組成物の硬化のために使用することもできる。Tiキレート触媒は、エポキシ樹脂の硬化のために（W.J. Blankら、Journal of Coatings Technology 2002, 74, 33）、例えばJ.D.B. SmithによりJ. Applied Polym. Sci. 1981, 26, 979に記載されているように無水エポキシ樹脂のために、又は、熱活性化可能な接着テープのために使用されるカルボキシルエポキシ樹脂のために（T. Krawinkel、WO 2008 / 043660）使用することもできる。

40

50

【 0 0 6 0 】

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、耐摩耗性及び耐候性塗料の製造に使用されるエポキシドとの反応 (M.Priesch、D E 1 9 9 3 5 4 7 1)、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) とアミノプロピルトリエトキシシラン架橋剤との反応 (M. Alagarら、Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449)、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とケチミン (Y.Murayama、J P 0 6 0 4 9 3 4 6) との反応、又はH. M. HaugsbyらによってE P 3 9 9 6 8 2に記載されているようなオキシモ - エトキシ官能性シーラントである。生物付着防止のための室温加硫 (R T V) シロキサンゴムの使用は、J.M.Delehantyら、G B 2 4 4 4 2 5 5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

【 0 0 6 1 】

本発明の他の主題は、ルイス酸の存在で架橋可能な化合物の重合法において、本発明による触媒配合物を前記化合物に添加し、生じた混合物に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；特に、ルイス酸の存在で架橋可能な成分が、(a) ブロックされているか又はブロックされていないイソシアナート又はイソチオシアナート成分と(b) ポリオールとの混合物である方法である。さらに、電磁放射線を照射する代わりに該混合物に熱処理を施すか、又は、混合物に電磁放射線を照射し、該照射と同時に又は該照射後に熱処理を施すことを特徴とする上記方法が重要である。

20

【 0 0 6 2 】

本発明のさらなる主題は、接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インキ、印刷版、発泡体、成形材料又は光構造層を製造するための上記の方法、並びに接着剤、塗料、シール材、注封部品、印刷インキ、印刷基材、発泡体、成形材料又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。他の主題は、少なくとも1の表面が上記の組成物で塗装されている塗装基材、及び重合又は架橋した上記の組成物である。

【 0 0 6 3 】

ポリオール(成分(b))は、一般には、少なくとも2のヒドロキシ官能基を有するポリマー又はオリゴマー有機化学種として定義される。好適なポリオールの例には、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、シクロヘキサン - 1, 4 - ジメチロール、ネオペンチルグリコールとヒドロキシピバル酸とのモノエステル、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、及びそれらの混合物が含まれる。好適なポリオールには、比較的最近になって開発されたハイパーブランチOHポリマーも含まれる。

30

【 0 0 6 4 】

少なくとも2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は、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、例えばポリTHFポリオール、ポリアクリラートポリオール、ポリウレタンポリオール、セルロースアセトブチラート、ヒドロキシル官能性エポキシ樹脂、アルキド、及びWO 9 3 / 1 7 0 6 0に記載されているような樹枝状ポリオールから選択されてよい。また、ヒドロキシル官能性オリゴマー及びモノマー、例えばHO官能性ビニルオリゴマー、例えばヒマシ油及びトリメチロールプロパンを含めることができる。重要なポリオールは、アクリル及びポリエステルポリオール、例えばBASF社製Joncryl(R)アクリルポリオール(例えばJoncryl(R)512又は922)、又はNuplex Resins社製Setalux(R)及びSetal(R)製品(例えばSetalux(R) 1187 XX-60、Setal(R) 1606 BA-80)、又はBayer Material Science社製Desmophen(R)製品(例えばDesmophen(R) A VP LS 2350)である。また、本発明の文脈において、例えば水性2液形ポリウレタン等の水

40

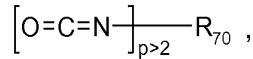
50

性系に好適なポリオール成分を使用することができる。そのようなポリオール成分は、例えば、BASF社からJoncryl(R)、例えばJoncryl(R)8311の商標で、及びLuhydran(R)、例えばLuhydran(R)5938Tの商標で、並びに、Bayer Material Science社からBAYHYDROL(R)、例えばBAYHYDROL(R)XP2470の商標で市販されている。

【 0 0 6 5 】

好適なイソシアナート成分 (a) は、例えば、ヒドロキシルと反応可能な官能基を有するイソシアナートであり、以下のような構造を有する：

【 化 1 6 】



10

ここで、 R_{70} はヒドロカルビル構造である。

【 0 0 6 6 】

有機 (ポリ) イソシアナートは、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ナートを含み、本質的に脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族であってよい。例は、ジイソシアナート、トリイソシアナート又はテトライソシアナートである。ポリイソシアナートは、ピウレット、ウレタン、ウレトジオン及びイソシアヌラート誘導体を含むことができる。好適なポリイソシアナートは、ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌラート及びイソホロンジイソシアナートのイソシアヌラート等のイソシアヌラート構造単位を有するポリイソシアナート；ヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアナート 2 分子とエチレング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ナートのウレチジオン；イソホロンジイソシアナート又はイソホロンジイソシアナ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ナートとの付加物等を含む。

20

【 0 0 6 7 】

前記有機ポリイソシアナートの例には、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、イソホロンジイソシアナート、2, 4 - トルエンジイソシアナート、2, 6 - トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタン - ジイソシアナート、4, 4' - ビス (イソシアナト - シクロヘキシル) メタン、1, 4 - ジイソシアノト - 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、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ナート、2, 6 - ヘキサヒドロトルエンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、1, 3 - キシリレンジイソシアナート、1, 4 - キシリレンジイソシアナート、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ナート、1, 2 - プロピレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、2, 3 - ブチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、 - ジプロピルエーテルジイソシアナート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアナート、1, 2 - シクロヘキサンジイソシアナート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4 - メチル - 1, 3 - ジイソシアナトシクロヘキサン、trans - ビニリレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアナート、3, 3' - ジメチル - ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアナート、aトルエンジイソシアナート、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ナート、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' - ジシクロ

30

40

50

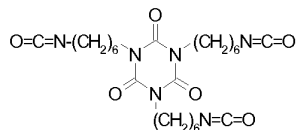
- 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、3, 3' - ジフェニル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、a ジイソシアナトナフタレン、その上述の誘導体及びその混合物が含まれる。さらなる例は、イソシアヌラート構造単位を有するポリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート又はイソホロンジイソシアナート等のジイソシアナート2分子とエチレングリコール等のジオールとの付加物、ヘキサメチレンジイソシアナート3分子と水1分子との付加物（例えば、Bayer Corporation社よりDesmodur(R)Nの商標で入手可能）、トリメチロールプロパン1分子とトルエンジイソシアナート3分子との付加物（Bayer Corporation社よりDesmodur(R)Lの商標で入手可能）、トリメチロールプロパン1分子とイソホロンジイソシアナート3分子との付加物、1, 3, 5 - トリイソシアナトベンゼン及び2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエン等の化合物、並びにペンタエリスリトール1分子とトルエンジイソシアナート4分子との付加物である。

10

【0068】

ヒドロキシル基と反応し得るイソシアナートの具体例は、HDI三量体、例えばBayer社製Desmodur(R) 3300又はBASF社製Basonat(R) HI 100である。該化合物の理想化された構造を以下に示す（ペンタマー、ヘプタマー及びより高分子量の化学種も存在し得る）：

【化17】



20

【0069】

通常、前記生成物は周囲温度で液体であり、広範囲で市販されている。特に有利なイソシアナート硬化剤は、トリイソシアナート及び付加物である。その例は、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - (イソシアナトメチル) オクタン、トリメチロールプロパン1モルへのトルエンジイソシアナート3モルの付加物、1, 6 - ジイソシアナトヘキサンのイソシアヌラート三量体、イソホロンジイソシアナートのイソシアヌラート三量体、1, 6 - ジイソシアナトヘキサンのウレトジオン二量体、1, 6 - ジイソシアナトヘキサンのビウレット三量体、トリメチロールプロパン1モルへのm - , - , - - テトラメチルキシレンジイソシアナート3モルの付加物、及びその混合物である。1, 6 - ヘキサンジイソシアナート及びイソホロンジイソシアナートの環式三量体（イソシアヌラート）及びウレトジオンが特に重要である。通常、前記化合物はその高級同族体を少量含む。場合により、該組成物が水性塗料組成物として使用される場合には、該組成物は例えばC₁ ~ C₄アルコキシポリアルキレンオキシド基のような非イオン性基で置換された有機親水性ポリイソシアナート化合物を含んでもよい。非イオン性基は、固体ポリイソシアナート化合物全体に対して例えば30質量%、例えば20質量%、有利には15質量%存在してよい。イオンの安定化されたポリイソシアナートを使用することもできる。

30

【0070】

ここで、いずれの組成物においても、ポリマー材料は比較的低い分子量から比較的高い分子量の範囲にわたってよい。溶剤の必要性を回避又は最小化するために架橋前の該組成物の粘度を低く保持する目的で、該組成物は比較的分子量のものであることが好ましい。

40

【0071】

場合により該組成物中に存在してよい他の添加剤（d）には、1以上の溶剤（溶剤としてのみ作用することを意味する）が含まれる。該添加剤は、有利にはヒドロキシル又は1級アミノ又は2級アミノといった基を含まない。

【0072】

使用に応じて、該組成物は他の材料（d）を含むことができる。成分、添加剤又は助剤

50

(d)の例は、顔料、染料、乳化剤(界面活性剤)、顔料分散助剤、レベリング剤、クレーター防止剤、消泡剤、湿潤剤、たれ止め剤、熱安定剤、UV吸収剤、酸化防止剤、乾燥剤及び充填剤である。例えば、特に封入材及びシーラントとして使用される場合には、該組成物は充填剤、顔料及び/又は酸化防止剤を含有してよい。塗料として使用される場合には、該組成物は場合により、以下に記載される当業者に公知の典型的に添加される成分を含む。例えば、該成分は、不活性であるか、又は、ヒドロキシル又はイソシアナート以外の官能基を有しかつ塗料組成物中の他の反応材料とも反応する、他のポリマー(e)(特に低分子量のもの、「官能化オリゴマー」)であってよい。塗料の成分又は潜在的架橋剤として使用可能なそのような官能化オリゴマーの代表例は、以下のものである：

- 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酸無水物との反応生成物は、酸オリゴマーを生成する。前記酸オリゴマーはさらに、単官能性エポキシ、例えばブチレンオキシド、プロピレンオキシド等と反応してヒドロキシルオリゴマーを形成する。

- シランオリゴマー：例えば、上記ヒドロキシルオリゴマーはさらにイソシアナトプロピルトリメトキシシランと反応する。

- 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ル、例えばHuntsman社製Araldite(R)CY-184、及び脂環式エポキシ、例えばDaicel社製Celloxide 2021等、又は例えば、ヒドロキシル末端エポキシ化ポリブタジエン、例えばSartomer社製Poly bd 600及び605。反応材料として、例えばオキセタン誘導体、例えばToagosei社製OXT 101及び121又はPerstorp社製TMPOも好適である。

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

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

- メラミンオリゴマー：例えば、市販のメラミン、例えばCytec Industries社製CYMEL(R) 1168等。

- A B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単官能性エポキシとをさらに反応させることにより製造された酸/ヒドロキシル官能性オリゴマー、又は以上に挙げられているヒドロキシルと酸オリゴマーとのブレンド、又は以上に示されているいずれかの他のブレンド。

- C D官能化架橋剤：例えば、エポキシ/ヒドロキシル官能性架橋剤、例えば、ソルビトールのポリグリシジルエーテルであるDixie Chemical社製DCE-358(R)、又はヒドロキシルオリゴマーと上記エポキシ架橋剤とのブレンド、又は上記のいずれかの他のブレンド。

【0073】

有利な官能化オリゴマーは、例えば約1.5を超えない多分散度で約3000を超えない質量平均分子量を有し；更に有利なオリゴマーは、約2500を超えない分子量及び約1.4を超えない多分散度を有し；最も有利なオリゴマーは、約2200を超えない分子量及び約1.25を超えない多分散度を有する。他の添加剤には、例えば、ジアミン、例えばイソフェロンジアミンとジアルキルマレアート、例えばジエチルマレアートとの反応生成物であるポリアスパラギン酸エステルも含まれる。

【0074】

場合により、少なくとも2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中に存在してよい。少なくとも2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は、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、アルキド及びWO 93/17060に記載されているような樹枝状ポリオールから選択されてよい。また、ヒドロキシル官能性オリゴマー及びモノマー、例えばヒマシ油及びトリメチロールプロパンが含まれてよい。重要なポリオールは、アクリレートポリオール、例えばNuplex Resins社製アクリレートポリオールSetalux(R)1187であ

10

20

30

40

50

る。

【0075】

塗料組成物は、少なくとも1の溶剤に溶解されたハイソリッド塗料系に配合されることができる。溶剤は通常有機性である。有利な溶剤には、芳香族炭化水素、例えば石油ナフサ又はキシレン；ケトン、例えば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又はアセトン；エステル、例えばブチルアセタート又はヘキシルアセタート；及びグリコールエーテルエステル、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等が含まれる。

【0076】

本発明の組成物は、更に、非環式オリゴマー、即ち直鎖又は芳香族のオリゴマーであるバインダー（e）を含有してよい。そのような非環式オリゴマーには、例えば、ヒドロキシルオリゴマーにおける無水コハク酸又は無水フタル酸誘導成分が含まれる。塗料組成物としての本発明の組成物は、外観、たれ止め、流動性及びレベリング性等の向上のために、例えばバインダーとして、3000超の質量平均分子量のアクリルポリマー、又は慣用のポリエステル、例えばEtna Product Inc社製SCD(R)-1040を含んでもよい。アクリルポリマーは、例えば典型的なモノマー、例えばアクリラート、メタクリラート、スチレン等、及び官能性モノマー、例えばヒドロキシエチルアクリラート、グリシジルメタクリラート、又は -メタクリルイルプロピルトリメトキシシラン等からなる。

【0077】

塗料組成物は例えば、分散アクリル成分であるバインダー（e）も含んでもよく、ここで、該成分は有機媒体中に分散されたポリマー粒子であり、該粒子は立体安定化として公知であるものにより安定化されている。以下で、立体障壁に覆われた分散相又は粒子を、「マクロ分子ポリマー」又は「コア」と称する。このコアに結合した立体障壁を形成する安定剤を、「マクロモノマー鎖」又は「アーム」と称する。分散ポリマーは、約50000～500000の質量平均分子量を有する高分子コアを、分散ポリマーの質量に対して約10～90質量%、有利には50～80質量%含む。有利な平均粒度は0.1～0.5 μmである。コアに結合しているアームは、分散ポリマーの約10～90質量%、有利には10～59質量%を占め、かつ、約1000～30000、有利には1000～10000の質量平均分子量を有する。分散ポリマーのマクロ分子コアは、例えば、場合によりエチレン性不飽和モノマーと共重合した重合アクリルモノマーからなる。好適なモノマーには、スチレン、アルキルアクリラート又はメタクリラート、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びノ又はシラン含有モノマーが含まれる。例えばメチルメタクリラートのようなモノマーは、高T_g（ガラス転移温度）分散ポリマーに寄与するのに対して、例えばブチルアクリラート又は2-エチルヘキシルアクリラートのような「軟化」モノマーは、低T_g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ラート又はメタクリラート又はアクリロニトリルである。場合により、マクロ分子コアは、ジアクリラート又はジメタクリラート、例えばアシルメタクリラートの使用により、又はヒドロキシル部分と多官能性イソシアナートとの後反応により架橋されることができる。コアに結合しているマクロモノマーアームは、固着及びノ又は架橋のために、それぞれ1～12個の炭素原子をアルキル基中に有するアルキルメタクリラート、アルキルアクリラート、並びにグリシジルアクリラート又はグリシジルメタクリラート又は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、上記のようなヒドロキシアルキルアクリラート又はメタクリラートである。

【0078】

場合により、例えばケトンベースのキレート剤が（さらなる添加剤（d）として）塗料組成物に添加されていてもよい。このキレート剤の例には、 -ヒドロキシルケトン、縮合芳香族 -ヒドロキシケトン、ジアルキルマロナート、アセト酢酸エステル、アルキルラクタート及びアルキルピルバートが含まれる。ケトンベースのキレート剤は、例えば固形分に関して10質量%以下、有利には5質量%以下の量で使用される。

【0079】

10

20

30

40

50

一実施態様において、塗料組成物はさらにポットライフ延長剤を含む。ポットライフ延長剤は、光潜在性触媒が潜在形においてもある程度の触媒活性を示す場合に特に有益である。それは、光潜在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、即ち、全ての成分を混合してから、粘度が高くなりすぎて組成物を塗布できなくなるまでの時間を増加させる。ポットライフ延長剤は、好適には上記の光潜在性触媒と同様の量で存在することができる。有利なポットライフ延長剤は、特に、塗布した塗料を40～60のような高められた温度で硬化させる場合に、塗料組成物の乾燥速度にマイナスの影響を限定的に与えるに過ぎないか又は全く与えない。従って、前記ポットライフ延長剤は、ポットライフと乾燥速度とのバランスを改善する。ポットライフ延長剤は塗料の外観にも有益な影響を及ぼしうる。好適なポットライフ延長剤の例は、カルボン酸基含有化合物、例えば酢酸、プロピオン酸又はペンタン酸である。芳香族カルボン酸基含有化合物、特に安息香酸は有利である。他の好適なポットライフ延長剤は、フェノール化合物、3級アルコール、例えばt-ブタノール及びt-アミルアルコール及びチオ基含有化合物である。上記ポットライフ延長剤の組合せ、例えば芳香族カルボン酸基含有化合物とチオ基含有化合物又はメルカプトカルボン酸との組合せを用いることも可能である。

10

【0080】

本発明による組成物は、水性組成物、溶剤系組成物又は無溶剤組成物であってよい。組成物は液体オリゴマーからなってもよい。また、ハイソリッド組成物又は無溶剤組成物としての使用に特に好適である。また、本発明の塗料組成物は、イソシアナート反応化合物が20超の T_g を有する場合には、水性粉体塗料分散液である。該塗料組成物は、なおその上、粉体塗料組成物及びホットメルト塗料組成物で使用することができる。例えば、組成物中の理論的揮発性有機成分(VOC)は約450g/l未満、例えば約350g/l未満、又は約250g/l未満である。

20

【0081】

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、レオロジー調整剤、流動剤、強化剤及び充填剤といった慣用の添加剤も含むことができる。そのような付加的な添加剤は、当然のことながら(塗料)組成物の用途に依存する。

【0082】

本発明による組成物は、典型的には、噴霧、静電噴霧、ローラー塗装、カーテン塗装、浸漬又は刷毛塗りといった慣用技術により基材に塗布される。該配合物は、例えば自動車及び他の車体部品といった屋外物品のためのクリヤ塗料として有用である。基材は場合により例えばプライマー及び又はカラーコート又は他の素地調整で調整され、その後、該組成物で塗装される。

30

【0083】

例えば放射線の被曝により潜在性触媒を活性化した後、塗装組成物の層を、(放射線源のタイプに応じて)例えば周囲条件下に数分～24時間、例えば5分～3hの範囲内で、有利には30分～8時間の範囲内で硬化させることにより、基材上に所望の塗膜特性を有する塗膜が形成される。当業者は、実際の硬化時間が、厚さ、潜在性触媒濃度、配合物中の成分を含む複数のパラメータに依存し；かつ、例えば硬化を加速させるための、塗装された基材上での連続的な通風を援助する送風機のような、何らかの付加的な機械的支援にも依存することを認識している。所望であれば、塗装された基材を一般に約60～150の範囲内の温度で例えば約15～90分の期間にわたって加熱することによって、硬化をさらに加速させることができる。加熱は、例えば炉中での加熱により、試料を高温空気に曝すことにより、IR曝露により、マイクロ波又は当業者に公知の他のいずれかの好適な手段により行われる。先述の加熱工程は、OEM(Original Equipment Manufacture、相手先商標製造)条件下で特に有用である。硬化時間は、例えば大気湿度のような他のパラメータにも依存し得る。

40

【0084】

本発明の潜在性触媒配合物は、例えば塗料用途のために、及び概してポリウレタンの硬

50

化が要求される場所において使用することができる。例えば、該組成物は、工業用及び補修用塗料用途におけるクリヤ塗料又は顔料着色塗料として好適である。

【0085】

本発明による組成物は、UV硬化接着剤における使用、例えば感圧性接着剤、貼合せ用接着剤、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又はシラン反応性シーラント等の調製、及び関連する用途における使用にも適している。前記の接着剤は、ホットメルト接着剤、並びに水性又は溶剤系の接着剤、液体の無溶剤接着剤、又は二液性反応性接着剤であってよい。特に適しているのは、感圧性接着剤(PSA)、例えばUV硬化性ホットメルト感圧性接着剤である。前記の接着剤は例えば、少なくとも1のゴム成分、粘着付与剤としての少なくとも1の樹脂成分、及び少なくとも1のオイル成分を、例えば30:50:20の質量比で含む。適した粘着付与剤は、天然又は合成樹脂である。当業者は、適した相応する化合物並びに適したオイル成分又はゴムを認識している。例えばブロック形のイソシアナートを含む予備重合された接着剤は、例えば、高温で処理され、かつ基材上に塗装され、次いでホットメルト処理されることができ、その後、光潜在性触媒の光活性化により実現される、ブロックイソシアナートを伴う付加的な硬化工程により全ての硬化が達成される。

10

【0086】

ホットメルト接着剤は感圧性接着剤として重要であり、かつ、環境的観点から不所望である溶剤系組成物の使用の置き換えに好適である。高い流動粘性を達成するためのホットメルト押出成形法には、高い適用温度が必要とされる。イソシアナートを含む本発明の組成物は、ホットメルト塗料の調製における架橋剤として好適であり、ここで、該架橋剤は(メタ)アクリレートPSAの官能性モノマーとの化学反応を開始する。塗装操作後、PSAはまず第一に熱的に架橋されるか又はデュアル架橋機序が実施され、PSAは次いでUV光で架橋される。UV架橋照射は、200~400nmの波長範囲内の短波紫外線を用いて、UV線装置の源並びに光潜在性金属触媒に応じて、例えば650nm以下の可視範囲内にまでも拡張して行われる。そのような系及び方法は、例えばUS2006/0052472に記載されており、これをもって同明細書の開示は参照により本願明細書に組み込まれるものとする。

20

【0087】

本発明の組成物は、多様な基材への適用に好適であり、例えば特に、自動車OEM(Original Equipment Manufacture、相手先商標製造)におけるクリヤ塗装の提供、又は典型的には車体の塗装に使用される補修用途に好適である。本発明の塗料組成物は、例えば、クリヤ塗料組成物、顔料着色組成物、金属粉塗料組成物、ベースコート組成物、モノコート組成物又はプライマーの形で配合されることができる。基材は例えばプライマー及び又はカラーコート又は他の素地調整で調整され、その後、該組成物で塗装される。

30

【0088】

本発明の塗料組成物の適用に好適な基材には、自動車車体(又は概して車両本体)、自動車二次供給者により製造及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、レディーミクスト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及びトラック本体、並びに消防車及び緊急車両本体、並びに当該トラック本体の潜在的付属品又は部品、バス、農場及び建設用装置、トラックキャップ及びカバー、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、ボート及び航空機が含まれる。

40

【0089】

該基材にはさらに、工業的及び商業的新建造物並びにその整備;セメント及び木質床;例えば事務所及び家屋等の商業及び居住用構造物の壁;遊園地設備;駐車場及び車道等のコンクリート表面;アスファルト及びコンクリート道路表面、木質基材、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;プリント回路基板;機械類;OEM

50

ツール；標識；ガラス繊維構造物；スポーツ用品；ゴルフボール；及びスポーツ設備が含まれる。しかしながら本発明の組成物を、一般に、例えば接着剤としての該組成物の機能で（但しそれに限定されるものではない）、例えばプラスチック、金属、ガラス、セラミックスのような基材に塗布することもできる。

【0090】

本発明の潜在性触媒配合物で架橋されるべきイソシアナートとして、ブロックイソシアナートを使用することもできる。前記化合物は、例えば、組成物において使用する前に「脱ブロック」されることもでき、また反応中に脱ブロックされることもでき、また、例えば熱もしくは放射線による潜在性触媒の「活性化」の過程でブロックされた形でも反応に関与し得る。

10

【0091】

ブロックイソシアナートは当業者に公知であり、例えばD. A. Wicks, Z. W. Wicksによる評論誌Progress in Organic Coatings, 41 (2001), 1-83に、及びC. Guertler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. StinglによりFarbe+Lack 2004, 110(12), 34に記載されており；ここで、両文献は参照により本願明細書に組み込まれるものとする。好適なイソシアナート成分は、例えば上記で示されている通りである。イソシアナートに対する好適なブロック剤は、当業者に公知のもの、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、マロンエステル、アルキルアセトアセタート、ホルミアート、ラクタム、イミダゾール、トリアゾール、ピラゾール、C H 酸性環式ケトン及びメルカ

20

【0092】

例は、脂肪族、脂環式、芳香族又はアルキルモノアルコールもしくはフェノール化合物、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、デシル及びラウリルアルコール、3, 3, 5 - トリメチルヘキサノール等を含む低級脂肪族アルコールである。芳香族アルキルアルコールには、例えば、フェニルカルビノール及びエチルフェニルカルビノールが含まれる。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及びそれらの均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 - ブチルフェノール及び2, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエンを含む。

30

【0093】

使用できる他のブロック剤の例には、三級ヒドロキシルアミン、例えばジエチルエタノールアミン、ラクタム、例えばカプロラクタム、並びにオキシム、例えばメチルエチルケトンオキシム、アセトンオキシム及びシクロヘキサノンオキシムが含まれる。具体例は、ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、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、マロン酸及び酢酸のエチラート、アセトンオキシム、3, 5 - ジメチルピラゾール、 - カプロラクタム、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 - tert - ブチルベン

ジルアミン又は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；ベンジルアミンとマロン酸エステルのような活性化二重結合を有する化合物との付加物、N, N - ジメチルアミノプロピルベンジルアミン、及び三級アミン基を含む他の化合物、適宜置換されているベンジルアミン及び/又はジベンジルアミンである。前記オキシム又はフェノールでブロックされたいくつかの特定のポリイソシアナートは、比較的低温で脱キャップするため、場合によってはオキシム及びフェノールを使用するのが望ましい。好適なC H 酸性ケトンの例はWO 0 4 / 0 5 8 8 4 9 に示されており、かつ参照により本願明細書に組み込まれる。シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペンタノン - 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

40

50

サノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボニルメタン、特に、シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペンタノン - 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及びシクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステル、特に、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル及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。

【 0 0 9 4 】

種々のブロック剤の混合物を使用することもでき、かつ、ここに特許請求される組成物に使用することができるブロックトイソシアナートが種々のブロック基を有し得ることは明らかである。該組成物はブロックトイソシアナートを、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%の量で含む。イソシアナート対ポリオール

10

【 0 0 9 5 】

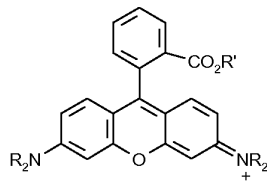
光潜在性触媒配合物 (c) に加えて、光重合性組成物は種々の添加剤 (d) を含んでよい。本発明の主題は、また、成分 (a)、(b) 及び (c) に加えて、さらなる添加剤 (d)、特に光増感剤化合物を含む上記の通りの重合性組成物である。

【 0 0 9 6 】

添加剤 (d) は、例えば、スペクトル感度をシフトさせ、又は広げる追加的な共開始剤又は増感剤である。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、アントラキノン及び 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又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、ローダミン及びエリス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の例は、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、アクリジン又はフェナジン、例えば、サフラニン、及び式

20

【 化 1 8 】



30

[式中、

R は、アルキル又はアリールであり、R' は、水素又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 又はピオラミン R、並びにスルホローダミン B 又はスルホローダミン 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。

【 0 0 9 7 】

成分 (d) として好適な光増感剤のさらなる具体例は、3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン及び 3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン誘導体及びローダニン誘導体である。好適な増感剤の具体例は当業者に公知であり、かつ例えば WO 06 / 008251、第 36 頁、第 30 行 ~ 第 38 頁、第 8 行に公開されており、これをもって同明細書の開示は参照により本願明細書に組み込まれる。

40

【 0 0 9 8 】

非置換及び置換ベンゾフェノン又はチオキサントンが特に有利である。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' - ビス (エチルメチルアミノ) 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

50

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'-メチルジフェニルスルフィド、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-エチルヘキシルオキシ)チオキサントンである。ベンゾフェノン及び/又はチオキサントンの混合物、例えばベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの混合物、又は4-メチルベンゾフェノンと2,4,6-トリメチルベンゾフェノンとの混合物は、同様に有利である。本発明の範囲内で、ラジカル発生光開始剤、例えばヒドロキシルケトン、アミノケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド及びオキシムエステルを増感剤として使用することもできる。

10

【0099】

用途に応じたさらなる慣用の添加剤(d)は、光沢剤、充填剤、顔料、染料、湿潤剤、レベリング助剤、帯電防止剤、流動性改良剤及び定着剤、酸化防止剤、乾燥剤、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、オキサリamid又はヒドロキシフェニル-S-トリアジン型のものである。該化合物を、個々に、又は混合物で、立体障害アミン(HALS)を用いて、又は用いずに使用することができる。

【0100】

該組成物は染料及び/又は白色及び有色顔料を含んでもよい。用途の種類に応じて、有機並びに無機顔料が使用される。そのような添加剤は当業者に公知であり、いくつかの例は、例えばルチル形又はアナターズ形の二酸化チタン顔料、カーボンブラック、酸化亜鉛、例えば亜鉛白、酸化鉄、例えば酸化鉄黄、酸化鉄赤、クロム黄、クロム緑、ニッケルチタン黄、ウルトラマリンブルー、コバルトブルー、ビスマスバナデート、カドミウム黄又はカドミウム赤である。有機顔料の例は、モノ-又はビスアゾ顔料、並びにそれらの金属錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料、例えばペリレン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、キナクリドン顔料又はトリフェニルメタン顔料、並びにジケト-ピロロ-ピロール顔料、イソインドリノン顔料、例えばテトラクロロイソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、ベンゾイミダゾロン顔料及びキノフタロン顔料である。該顔料は、単独か又は組み合わせて、本発明による組成物中で用いられる。用途に応じて、該顔料は当該技術分野で慣例的な量で、例えば、配合物全体に対して1~60質量%、又は10~30質量%の量で使用される。該組成物は種々のクラスの有機染料を含んでもよい。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料又は金属錯体染料である。慣例的な濃度は、例えば、配合物全体に対して0.1~20%、特に1~5%である。

20

【0101】

用途の分野に応じて、かつこの分野に必要とされる特性に応じて、添加剤が選択される。上記添加剤は当該技術分野で慣例的であり、従ってそれぞれの用途において通常量で添加される。

30

【0102】

場合によっては、露光の最中又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、架橋反応を促進させることが可能である。本発明による上記方法において、電磁放射線を照射する代わりに、本発明の潜在性触媒を含む混合物に熱処理を施すことができる。別の可能性は、上述の通り、反応混合物に電磁放射線を照射し、該照射と同時に、又は該照射後に該反応混合物に熱処理を施すことである。従って本発明の主題は、また、電磁放射線を照射する代わりに混合物に熱処理を施すか、又は、混合物に電磁放射線を照射し、該照射と同時に又は該照射後に熱処理を施すことを特徴とする上記の通りの方法である。

40

【0103】

本発明の組成物は、様々な目的のために、例えば、印刷インキとして、クリヤコートと

50

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、粉体塗料として、建築物及び道路の建設のための日光硬化性外装塗料として、写真複製方法のために、ホログラフィ記録材料のために、画像記録方法のために、又は有機溶剤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、歯科充填材として、感圧性接着剤及び湿分硬化性シラン変性接着剤を含む接着剤として、シールのために、積層用樹脂として、エッチ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、注封部品のために、成形品のために、塊状硬化（透明成形品におけるUV硬化）による、又は例えばUS 4 5 7 5 3 3 0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、ガラス繊維及び/又は他の繊維並びに他の助剤を含むことができるスチレンポリエステル）及び他の厚層組成物の製造のために、電子部品の塗装又は封入のために、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。

10

【0104】

表面塗装において、プレポリマーと、一価不飽和モノマーをも含む多価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っており、プレポリマーを変えることで、熟練作業者は硬化膜の特性に影響を与えることが可能である。多価不飽和モノマーは、塗膜を不溶性にする架橋剤として機能する。一価不飽和モノマーは反応性希釈剤として機能し、それによって溶剤を使用することを必要とせず粘度が低下する。

20

【0105】

本発明の組成物は「デュアルキュア」用途にも好適である。デュアルキュアとは、例えば、（熱硬化性成分としての）2液形ポリウレタン及び（UV硬化性成分としての）アクリレート成分等の、熱架橋成分及びUV架橋成分を含む系を指す。前記「デュアルキュア」組成物は、放射線への曝露と加熱との組合せによって硬化され、その際、照射及び加熱を同時に実施するか、又は最初に照射工程を実施し、続いて加熱するか、又は該組成物を最初に加熱し、続いて放射線に曝露する。「デュアルキュア」組成物は、一般に、熱硬化性成分のための開始剤化合物、及び光硬化工程のための本発明による光活性化化合物を含む。

【0106】

本発明の組成物は、例えば、その上に保護被膜を施与するか、又は画像様露光によって画像を貼ることを意図する木材、織物、紙、セラミックス、ガラス、特にフィルムの形のポリエステル、ポリカーボネート、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、並びにAl、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCo及びGaAs、SiもしくはSiO₂等の金属を例とするあらゆる種類の基材のための塗料材料として好適である。

30

【0107】

液体組成物、溶液、分散液、エマルジョン又は懸濁液を基材に塗布することによって基材を塗装することができる。溶剤の選択及び濃度は、主として、組成物の種類及び塗装方法に依存する。溶剤は、不活性でなければならない：換言すれば、溶剤は、成分といかなる化学反応もせず、かつ、乾燥工程において塗装作業後に再び除去することが可能でなければならない。適した溶剤の例は、ケトン、エーテル及びエステル、例えばメチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、エチルアセタート、n-ブチルアセテート及びエチル 3-エトキシプロピオネートである。

40

【0108】

公知の塗装方法を用いて、溶液は、例えば、スピン塗装、浸漬塗装、ナイフ塗装、カーテン塗装、刷毛塗り、噴霧-特に静電噴霧-及び逆ロール塗装並びに電気泳動塗装によって基材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

50

動によって最終的な基材、例えば銅張回路基板を塗装することも可能である。

【0109】

塗布量（層厚）及び基材（層支持体）の性質は、所望の用途分野に依存する。層厚の範囲は、一般に、約0.1 μm～数mm、例えば1～2000 μm、有利には5～200 μm、特に5～60 μmの値を含む（溶剤の蒸発後）。

【0110】

本発明による組成物は、電着塗料又はプライマーにおける使用にも好適であり：電着塗料は、一般に、ヒドロキシ基を含むベース樹脂としての樹脂と、場合によりブロック剤でブロックされた硬化剤としてのポリイソシアナート化合物とからなる。例えば、約5～40質量%の固形分濃度まで脱イオン水等で希釈され、系のpHが4～9の範囲に調整された電着塗料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、50～400 kVの負荷電圧の条件下に電着工程を実施することができる。

10

【0111】

電着塗料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10～40 μm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光活性成分及び使用される光増感剤に応じて、200～650 nmの波長範囲の短波紫外線によって行われる。同時に、又は後に、電着塗料に熱硬化工程を施すことも可能である。そのような塗料の例はUS 2005/0131193及びUS 2001/0053828に記載されており、両明細書ともこれをもって参照により本願明細書に組み込まれるものとする。

20

【0112】

本発明の組成物は、熱硬化性又は放射線硬化性の「粉体塗料組成物」又は「粉体塗料」を製造するためにも使用される。「粉体塗料組成物」又は「粉体塗料」は、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18"、第438頁～第444頁(1991)、第3.4節に記載されている定義を指す。すなわち、粉体塗料は、粉末の形で主として金属の基材に塗布される熱可塑性又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、静電粉末噴霧、静電流動層焼結、固定床焼結、流動層焼結、回転焼結又は遠心焼結等の様々な塗布技術がある。

【0113】

粉体塗料組成物のための好適な有機成膜バインダーは、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ナート、ヒドロキシ官能性ポリエステル-ブロックポリイソシアナート、ヒドロキシ官能性ポリエステル-ウレトジオン、アクリラート樹脂及び硬化剤、又は当該樹脂の混合物をベースとする焼付け系である。

30

【0114】

放射線硬化性粉体塗料は、例えば、固形樹脂、並びに反応性二重結合を含むモノマー、例えば、マレアート、ビニルエーテル、アクリラート、アクリルアミド及びそれらの混合物をベースとする。本発明の組成物と混合されたUV硬化性粉体塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と固形アクリルアミド（例えば、メチルメチルアクリルアミドグリコラート）、アクリラート、メタクリラート又はビニルエーテルとフリーラジカル光開始剤とを混合することによって配合することができ、当該配合物は、例えば、M. Wittig及びTh. Gohmannにより文献"Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993に記載されている通りである。該粉体塗料は、例えば、DE 4 228 514及びEP 6 366 69に記載されているバインダーを含むこともできる。

40

【0115】

該粉体塗料は、白色又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体塗料を得るために、二酸化ルチルチタンを50質量%以下の濃度で使用することができる。手順は、通常、基材、例えば金属又は木材に粉末を静電もしくは摩擦帯電噴霧し、加熱によって該粉末を溶融させ、滑らかな膜が形成された後に塗

50

料を紫外光及び／又は可視光で照射硬化させることを含む。

【0116】

本発明の組成物を、例えばさらに印刷インキの調製に使用することができる。印刷インキは、概して当業者に公知であり、当該技術分野で広く使用され、かつ文献に記載されている。それらは、例えば、顔料着色印刷インキ及び染料着色印刷インキである。

【0117】

本発明の感放射線性組成物に画像様露光を施すこともできる。この場合、該組成物はネガレジストとして使用される。該組成物は、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及びはんだレジスト）、オフセット印刷版、フレキソ及びレリーフ印刷版又はスクリーン印刷版等の印刷版の製造、刻印スタンプの製造に好適であり、かつ、ケミカルミリングに、又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及び塗装された基材の処理条件に相応して、幅広いバリエーションがある。

10

【0118】

「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した露光、例えば塗装された基材の表面上をコンピュータ制御下に移動することで画像を生成するレーザービームによる露光、並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。

【0119】

材料の画像様露光と現像との間に、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。

20

【0120】

光硬化のさらなる用途分野は、金属塗装、例えば、金属パネル及び管、缶又はボトルトップの表面塗装、並びにポリマー塗装物、例えば、PVCをベースとする床又は壁被覆物に対する光硬化の分野である。紙塗装物の光硬化の例は、ラベル、レコード立て又はブックカバーの無色ワニス掛けである。

【0121】

複合組成物から製造された成形品を製造するための本発明の組成物の使用も、同様に重要である。該複合組成物は、光硬化配合物が含浸される自己支持形マトリックス材料、例えば、ガラス繊維織物、又は例えば植物繊維[K.-P.Mieck, T.ReussmannによるKunststoffe 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及び抵抗性を有する。本発明の組成物は、例えばEP007086に記載されているような、成形用組成物、含浸用組成物及び塗料組成物にも使用される。当該組成物の例は、硬化活性及び耐黄変性に関して厳しい要件が課される繊細な塗料樹脂、あるいは平面、又は縦方向もしくは横方向波形光拡散パネル等の繊維強化成形体である。

30

【0122】

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領域を経て赤外領域（約2000nm、特に1200nm）内に至る範囲、特に190nm～650nmの範囲（場合により、上記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、日光又は人工的な光源からの光である。そのため、多くの非常に様々な種類の光源が使用される。点光源とアレイ（「ランプカーペット」）の双方が適している。例は、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、場合により金属ハロゲン化物をドープした中圧、超高圧、高圧及び低圧水銀灯（金属ハロゲン灯）、マイクロ波励起金属蒸気灯、エキシマランプ、スーパーアクティビック蛍光管、蛍光灯、アルゴン白熱灯、電子閃光、写真用投光照明灯、電子線及びX線である。ランプと露光される基材との距離は、本発明によれば、用途及びランプの種類及び出力に依存して変化してよく、例えば2cm～150cmであってよい。レーザー光源、例えばエキシマレーザー、例えば248nmでの露光のためのクリプトンFレーザーも適している。可視領域のレーザーも用いることができる。

40

50

【 0 1 2 3 】

また、発光ダイオード（LED）又は有機発光ダイオード（OLED）、例えばUV発光ダイオード（UV-LED）によって化学線が提供される。前記のLEDは、線源の瞬時のオンオフ切替を可能にする。さらには、UV-LEDは一般に、狭い波長分布を有し、かつ、ピーク波長をカスタマイズする可能性を提供し、かつ、電気エネルギーからUV線への効率的な変換も提供する。上述の通り、使用される光源に依存して、多くの場合、上記の通り、吸収スペクトルが線源の発光スペクトルと可能な限り厳密に一致する増感剤を用いるのが有利である。

【 0 1 2 4 】

以下の実施例は本発明をより詳細に説明するものであり、本発明の範囲を該実施例のみに限定するものではない。部及びパーセントは、本願明細書の残りにおいて、及び特許請求の範囲において、特段指定されない限り、質量によるものである。3つより多い炭素原子を有するアルキル基が実施例において特定の異性体の言及なく示される場合、それぞれの場合n-異性体を意味する。

【実施例】

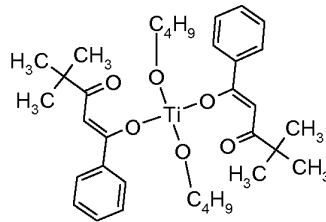
【 0 1 2 5 】

調製例：

触媒 1：

以下：

【化 1 9】



の調製。

【 0 1 2 6 】

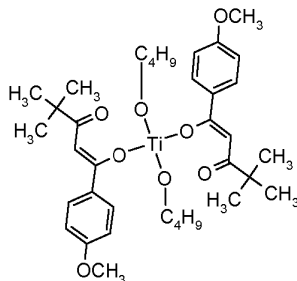
該化合物をWO2009/050115、実施例55に記載された通りに調製する。

【 0 1 2 7 】

触媒 2：

以下：

【化 2 0】



の調製。

【 0 1 2 8 】

乾燥した25ml三口フラスコ中で、Ti(IV)ブトキシド1.44g(4.2ミリモル)をアルゴン下に無水ジクロロメタン5ml中に溶解させる。4,4-ジメチル-1-(4-メトキシフェニル)ペンタン-1,3-ジオン(WO2009/050115、実施例52.1に記載の通りに調製したもの)1.98g(8.4ミリモル)を、室温で15分間にわたり添加する。その後、反応混合物を蒸発させ、減圧下に乾燥させると、

10

20

30

40

50

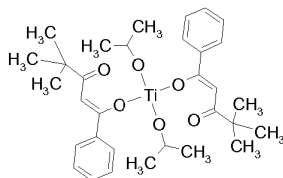
標題の化合物 2.58 g が黄色油として得られる。構造を、 ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3) により確認する。 [ppm]: 0.78 - 1.59 (32H), 3.80 - 3.88 (6H), 4.42 (4H), 6.24 - 6.34 (2H), 6.73 - 6.70 (4H), 7.69 - 8.01 (4H)。

【0129】

触媒 3 :

以下 :

【化21】



10

の調製。

【0130】

乾燥した 100 ml 三口フラスコ中で、Ti(VI) イソプロポキシド 17.3 g (61 ミリモル) をアルゴン下に無水 2-プロパノール 45 ml 中に溶解させる。4,4-ジメチル-1-フェニルペンタン-1,3-ジオン 25.0 g (122 ミリモル) を、室温で 30 分間にわたりゆっくりと添加する。2 時間後、反応フラスコを氷浴中で冷却し、生じる白色沈殿物を濾別する。フィルターケーキを 2-プロパノールで洗浄し、その後、減圧下に乾燥させると、標題の生成物 26.9 g (77%) が白色固体として得られる。構造を ^1H -NMR スペクトルにより確認する。M.p. 107 ~ 109。

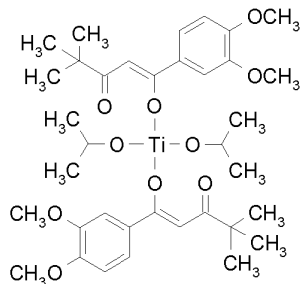
20

【0131】

触媒 4 :

以下 :

【化22】



30

の調製。

【0132】

該化合物を、触媒 3 についての上述の通りに調製するが、但し、4,4-ジメチル-1-(3,4-ジメトキシフェニル)ペンタン-1,3-ジオンをキレートリガンドとして用いる。帯黄色固体：M.p. 117 ~ 118。

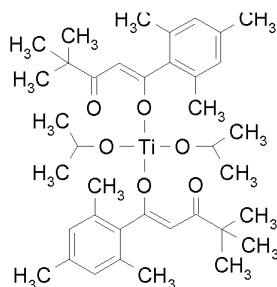
40

【0133】

触媒 5 :

以下 :

【化23】



10

の調製。

【0134】

該化合物を、触媒3についての上述の通りに調製するが、但し、4,4-ジメチル-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)ペンタン-1,3-ジオンをキレートリガンドとして用いる。生成物は反応混合物から沈殿せず、該生成物を減圧下に溶剤除去により単離し、次いで真空下に乾燥する。橙色樹脂；¹H-NMR(CDC1₃)、[ppm]: 1.05-1.29(m, 30H), 2.19-2.38(m, 18H), 4.73-4.88(m, 2H), 5.76/5.79(2s, 2H), 6.78/6.87(2s, 4H)。

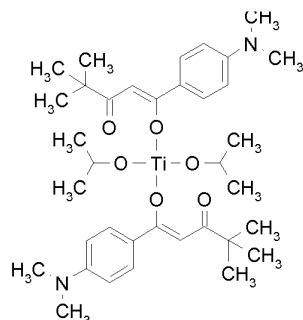
【0135】

触媒6:

以下:

【化24】

20



30

の調製。

【0136】

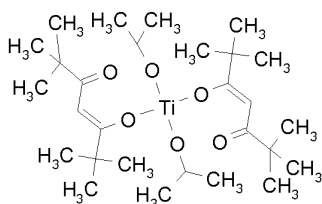
該化合物を、触媒5についての上述の通りに調製するが、但し、4,4-ジメチル-1-(4-ジメチルアミノフェニル)ペンタン-1,3-ジオンをキレートリガンドとして用いる。橙色固体；M.p. 69~73。

【0137】

触媒7(CAS 144665-26-9):

【化25】

40



【0138】

該触媒はABC R社より市販されている。

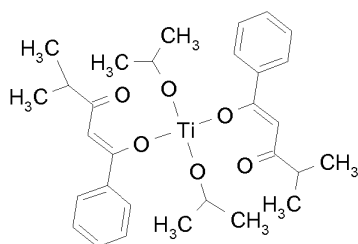
50

【 0 1 3 9 】

触媒 8

以下：

【 化 2 6 】



10

の調製。

【 0 1 4 0 】

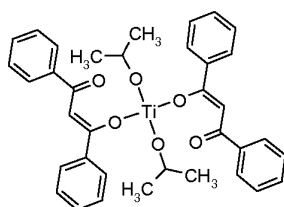
該化合物を、触媒 3 についての上述の通りに調製するが、但し、4 - メチル - 1 - フェニルペンタン - 1 , 3 - ジオンをキレートリガンドとして用いる。白色固体；M . p . 86 . 5 ~ 89 。

【 0 1 4 1 】

触媒 9

以下：

【 化 2 7 】



20

の調製。

【 0 1 4 2 】

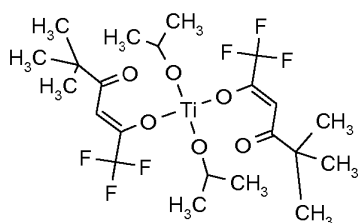
該調製を、Bull. Korean Chem. Soc. 1996, 17(7), 637に公開された文献手順により行う。

【 0 1 4 3 】

触媒 10

以下：

【 化 2 8 】



40

の調製。

【 0 1 4 4 】

該化合物を、触媒 5 についての上述の通りに調製するが、但し、1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン - 2 , 2 - ジメチル - 4 - ジオンをキレートリガンドとして用いる。黄色油、部分的に結晶質。¹H - NMR (C D C l ₃)、 [p p m] : 0 . 9 5 - 1 . 2 6 (3 0 H) , 4 . 6 7 - 4 . 7 5 (2 H) , 6 . 0 6 - 6 . 1 0 (2 H) 。

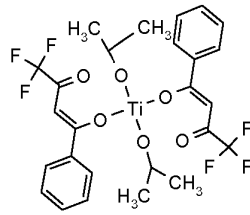
【 0 1 4 5 】

50

触媒 1 1

以下：

【化 2 9】



10

の調製。

【0 1 4 6】

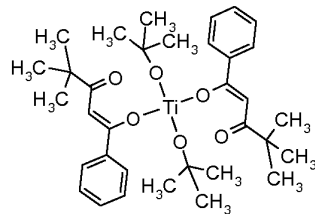
該化合物を、触媒 3 についての上述の通りに調製するが、但し、4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - フェニル - ブタン - 1, 3 - ジオンをキレートリガンドとして用いる。白色固体；M . p . 77 ~ 79 . 5 。

【0 1 4 7】

触媒 1 2

以下：

【化 3 0】



20

の調製。

【0 1 4 8】

乾燥した 100 ml 三口フラスコ中で、触媒 3 6.00 g (10.5 ミリモル) を無水 t - ブチルアルコール 60 g 中に懸濁させる。反応混合物を加熱すると澄明な溶液が得られ、溶剤を大気圧下に留去すると白色固体が得られる。真空下での乾燥後に、標題の化合物 6.29 g が白色粉末として得られる。構造を¹H - NMR 分光法により確認する。M . p . 165 ~ 167 。

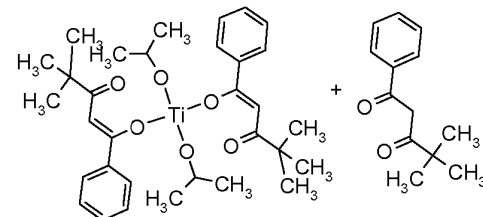
30

【0 1 4 9】

触媒 1 3

以下：

【化 3 1】



40

の調製。

【0 1 5 0】

5 ml ガラスフラスコ中で、触媒 3 1.0 g (1.7 ミリモル) 及び 4, 4 - ジメチル - 1 - (4 - メトキシ - フェニル) ペンタン - 1, 3 - ジオン 0.25 g (1.2 ミリモル) を、橙色の澄明な樹脂が得られるまで 80 に加熱する。生成物は、CDCl₃ 中の¹H - NMR スペクトルにより、2 つの化合物の均質混合物であることが確認される

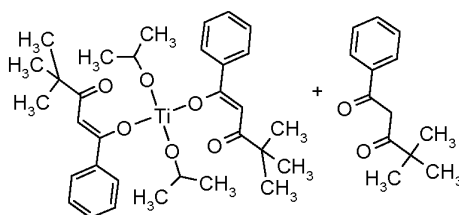
50

。【0151】

触媒14

以下：

【化32】



10

の調製。

【0152】

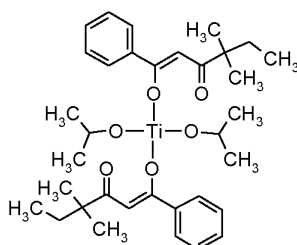
5 ml ガラスフラスコ中で、触媒3 1.0 g (1.7ミリモル)及び4,4-ジメチル-1-(4-メトキシ-フェニル)ペンタン-1,3-ジオン1.0 g (4.9ミリモル)を、橙色の澄明な液体が得られるまで60 に加熱する。生成物は、CDCl₃中の¹H-NMRスペクトルにより、2つの化合物均質な混合物であることが確認される。

【0153】

触媒15

以下：

【化33】



30

の調製。

【0154】

該化合物を、触媒5についての上述の通りに調製するが、但し、4,4-ジメチル-1-フェニル-ヘキサン-1,3-ジオンをキレートリガンドとして用いる。黄色油。¹H-NMR(CDCl₃)、[ppm]: 0.54-1.75(m, 34H), 4.76-4.85(m, 2H), 6.28/6.33(2s, 2H), 7.29-7.49(m, 6H), 7.72-7.75/8.00-8.03(2m, 4H)。

【0155】

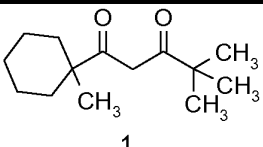
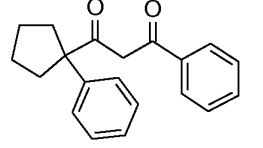
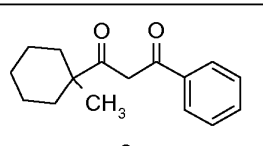
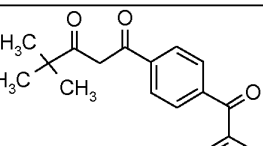
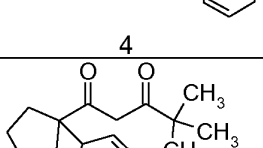
1,3-ジケトンリガンド1~5の調製：

1,3-ジケトンリガンドの調製を、Organic Letters 2007, 21, 4139-4142に記載の通りに、相応するカルボン酸及びメチルケトン反応物から出発して、ベンゾトリアゾールアミド中間体を經由して行う。

40

【0156】

【表 1】

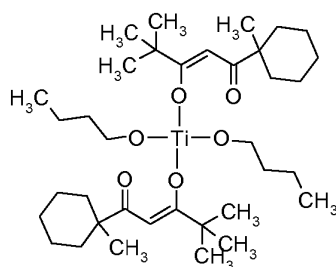
リガンド	出発材料	外観	収率	M.p. [°C]	CDCl ₃ 中での ¹ H-NMR δ [ppm]
 1	3,3-ジメチル-2-ブタンオン; 1-メチル-シクロヘキサノールカルボン酸	黄色油	64%		3 E/Z互変異性体: 1.12 (s, 3H), 1.18 (s, 9H); 1.31-1.56 (m, 8H); 1.88-1.94 (m, 2H); 5.75 (s, 1H)
 2	アセトフェノン; 1-フェニル-シクロペンタン-カルボン酸	黄色固体	77%	114-120	
 3	アセトフェノン; 1-メチル-シクロヘキサノールカルボン酸	橙色油	90%		E/Z互変異性体: 1.19 (s, 3H); 1.35-1.61 (m, 8H); 1.99-2.04 (m, 2H); 6.33 (s, 1H); 7.43-7.53 (m, 3H); 7.87-7.90 (m, 2H)
 4	3,3-ジメチル-2-ブタンオン; ベンゾフェノン-4-カルボン酸	白色固体	49%	67-76	
 5	3,3-ジメチル-2-ブタンオン; 1-フェニル-シクロペンタン-カルボン酸	白色固体	70%	45-47	

【0157】

触媒 16

以下:

【化34】



の調製。

【0158】

該化合物を、触媒 2 についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド 1 をキレートリガンドとして用いる。黄色油; ¹H-NMR (CDCl₃)、 [ppm]: 0.81 - 2.13 (m, 58H), 4.21 - 4.34 (m, 4H), 5.81 (s, 2H)。

【0159】

触媒 17

以下:

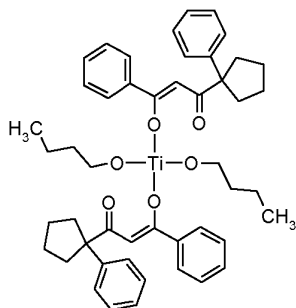
10

20

30

40

【化35】



10

の調製。

【0160】

該化合物を、触媒2についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド2をキレートリガンドとして用いる。橙色油； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 [ppm] : 0.77 - 2.74 (m, 30H), 4.39 - 4.61 (m, 4H), 6.06 / 6.20 (2s, 2H), 6.88 - 7.97 (m, 20H)。

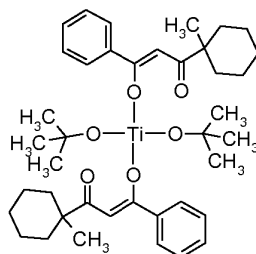
【0161】

触媒18

以下：

【化36】

20



の調製。

【0162】

25 ml 三口フラスコ中で、Ti(IV)イソプロポキシド0.8 g (2.81ミリモル)をアルゴン下にトルエン10 ml中に溶解させる。リガンド3 1.38 g (5.63ミリモル)を室温で添加する。2時間後、t-ブチルアルコール1.25 g (16.9ミリモル)を添加し、反応混合物を加熱還流させ、その後溶剤を蒸発させ、残留物を減圧下に乾燥させると、標題の化合物1.6 g (87%)が橙色樹脂として得られる。構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認する(CDCl_3 、 [ppm]) : 0.93 - 1.60 (m, 40H) ; 1.87 - 1.91 (m, 2H) ; 2.19 - 2.22 (m, 2H) ; 6.27 - 6.33 (m, 2H) ; 7.33 - 7.46 (m, 6H) ; 7.71 - 7.76 (m, 2H) ; 7.91 - 8.00 (m, 2H)。

30

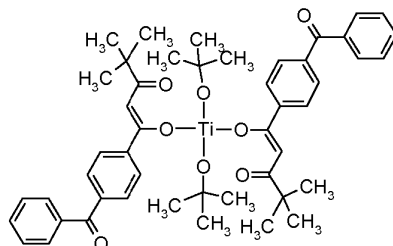
【0163】

触媒19

以下：

40

【化37】



の調製。

10

【0164】

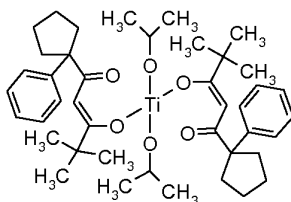
該化合物を、触媒18についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド4をキレートリガンドとして用いる。黄色樹脂； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 $[\text{ppm}]$ ：1.03 - 1.33 (m, 36H)；6.32 (s, 2H)；7.43 - 8.08 (m, 18H)。

【0165】

触媒20

以下：

【化38】



20

の調製。

【0166】

該化合物を、触媒5についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド5をキレートリガンドとして用いる。無色樹脂。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 $[\text{ppm}]$ ：0.84 - 1.20 (m, 30H)，1.45 - 2.70 (m, 16H)，4.50 - 4.65 (m, 2H)，5.50 - 5.60 (m, 2H)，7.12 - 7.47 (m, 10H)。

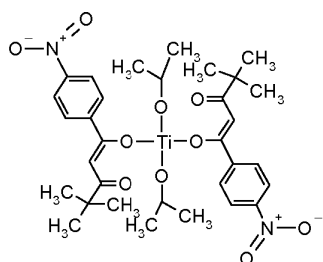
30

【0167】

触媒21

以下：

【化39】



40

の調製。

【0168】

該化合物を、触媒3についての上述の通りに調製するが、但し、4,4-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ペンタン-1,3-ジオンをキレートリガンドとして用いる。帯黄色固体；M.p. 139 ~ 143。

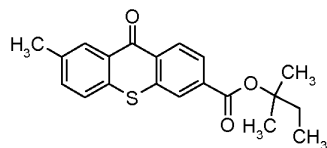
【0169】

50

触媒 22 の調製：

22 a) 7-メチル-チオキサテン-9-オン-3-カルボン酸 1,1-ジメチル-プロピルエステル：

【化 40】



【0170】

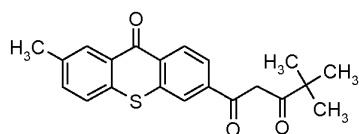
7-メチル-チオキサテン-9-オン-3-カルボン酸 7.0 g (25.9ミリモル) を塩化チオニル 20 ml に添加し、懸濁液を 5 時間加熱還流させる。塩化チオニルの過剰分を留去し、残留物を 0 に冷却し、DMF 30 ml 中に溶解させ、その後、ナトリウム-t-ペントキシド 11.4 g (103.6ミリモル) をゆっくりと添加する。反応混合物を氷水中に注ぎ込み、生成物をエチルアセートで抽出する。溶剤を減圧下に蒸発させ、粗生成物を、溶離液としてトルエンを用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製すると、標題の化合物が収量 1.8 g (20%) で黄色固体として得られる。構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認する。M.p. 114 ~ 116 。

10

【0171】

22 b) リガンド 6：

【化 41】



20

【0172】

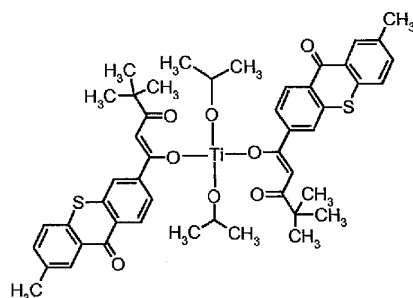
3,3-ジメチル-2-ブタノン 0.54 g (5.3ミリモル) を、0 で DMF 10 ml 中のカリウム-t-ブトキシド 0.62 g (5.3ミリモル) の溶液に添加する。7-メチル-チオキサテン-9-オン-3-カルボン酸 1,1-ジメチル-プロピルエステル 1.5 g (4.41ミリモル) を添加し、反応混合物を 25 で 4 時間攪拌し、その後、濃塩酸 10 ml を含む氷水 10 ml 中に注ぎ込む。トルエンでの抽出及び溶剤の蒸発により粗生成物が得られ、溶離液としてトルエンを用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製すると、標題の化合物が収量 0.56 g (36%) で黄色固体として得られる。構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認する。M.p. 198 ~ 203 。

30

【0173】

22 c) 触媒 22：

【化 42】



40

【0174】

該化合物を、触媒 3 についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド 6 をキレートリガンドとして用いる。黄色固体；M.p. 160 ~ 164 。

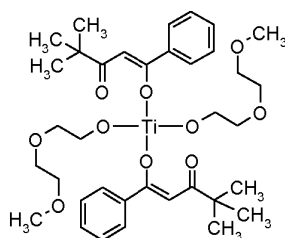
50

【 0 1 7 5 】

触媒 2 3

以下：

【 化 4 3 】



10

の調製。

【 0 1 7 6 】

触媒 3 1.08 g (1.9 ミリモル) をアルゴン下に無水トルエン 20 ml 中に溶解させる。澄明な溶液を室温で攪拌し、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール 0.46 g (3.8 ミリモル) を 15 分間にわたりゆっくりと添加する。2-プロパノールを 60 で減圧 (80 ミリバール) 下に 2 時間にわたり共沸蒸留により除去する。その後、溶剤を減圧下に完全に除去すると、標題の生成物 1.24 g (94%) が黄色固体として得られる。構造を ¹H-NMR スペクトルにより確認する。M.p. 166 ~ 210。

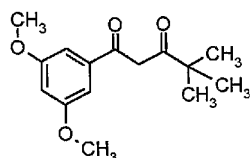
20

【 0 1 7 7 】

触媒 2 4 の調製：

2 4 a) リガンド 7 :

【 化 4 4 】



【 0 1 7 8 】

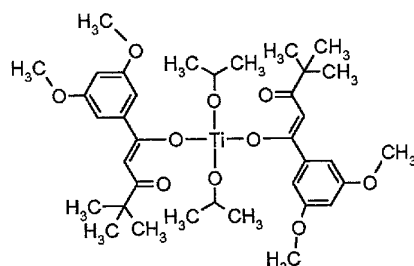
該化合物を、リガンド 6 についての上述の通りに、メチル 3,5-ジメトキシベンゾート及び 3,3-ジメチル-2-ブタノンから調製する。黄色固体；¹H-NMR (CDCl₃)、[ppm]：1.24 (s, 9H), 3.83 (s, 6H), 6.24 (s, 1H), 6.61 (d, 1H), 7.02 (d, 2H)。

30

【 0 1 7 9 】

2 4 b) 触媒 2 4 :

【 化 4 5 】



40

【 0 1 8 0 】

該化合物を、触媒 5 についての上述の通りに調製するが、但し、リガンド 7 をキレートリガンドとして用いる。橙色固体；M.p. 99 ~ 102。

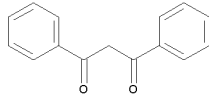
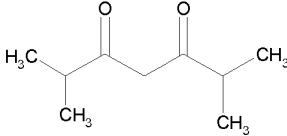
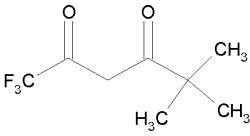
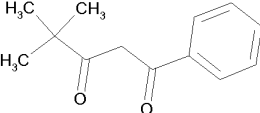
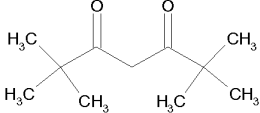
【 0 1 8 1 】

適用例：

50

以下の市販の 1, 3 - ジケトンを使用する：

【化 4 6】

		
CAS 120-46-7	CAS 18362-64-6	CAS 22767-90-4
		
CAS 13988-67-5	CAS 1118-71-4	

10

【 0 1 8 2 】

ポリアクリルポリオール及び脂肪族ポリイソシアナートをベースとする 2 液形ポリウレタン系の硬化及びポットライフ：

ポリウレタンは、2つの基本成分：ポリオール（成分 A）及びポリイソシアナート（成分 B）の反応生成物である。有機金属光潜在性触媒を A 及び B の全組成物に添加し、それにより A と B との反応を促進させる。以下の実施例において、成分 A はポリイソシアナート以外の全ての成分を含む。光潜在性触媒及び 1, 3 - ジケトン₂₀を慎重に成分 A 中に溶解させ、次いで成分 B を添加する。

【 0 1 8 3 】

成分 A 1

ポリオール（Desmophen(R) A VP LS 2350; Bayer AG）7 3 . 1 部

流動性改良剤（Byk 355; Byk-Chemie）0 . 9 部

消泡剤（Byk 141 ; Byk-Chemie）0 . 7 部

流動性改良剤（Byk 333; Byk-Chemie）0 . 7 部

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）2 4 . 6 部

【 0 1 8 4 】

成分 B 1

脂肪族ポリイソシアナート〔（HDI 三量体）Desmodur(R) N3390 BA; Bayer AG〕

基本試験配合物は以下のものからなる：

成分 A 1 7 . 5 2 部

成分 B 1 2 . 0 0 部

【 0 1 8 5 】

実施例 A 1

1, 3 - ジケトン（リガンド）と光潜在性触媒の金属（固形分に関して）0 . 0 2 5 質量%とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の質量比となるようにリガンドの量を調節する：7 0 / 3 0、8 0 / 2 0 及び 9 0 / 1 0。調製後、混合物を室温で暗所に貯蔵する。各配合物のポットライフを、Epprecht I 40
nstruments + Control AG社製の粘度計を用いて 2 5 での粘度を測定することにより監視する。配合物を調製し、かつ 7 時間まで 1 時間毎に測定した後、測定を終了する。粘度は時間と共に増加する。粘度の増加が少ないほど配合物のポットライフは長くなり、その結果作業ウィンドウは長くなる。実験において使用する触媒及びリガンド並びに結果を、以下の第 1 表に示す。

【 0 1 8 6 】

【表 2】

第 1 表：

触媒	比	25℃での粘度 (ポイズ)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
触媒なし	-	0.6	0.6	1.2	1.7	2.2	2.2	2.4	2.5
触媒3	-	1.8	5.8	16.6	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 1118-71-4	70/30	1.4	2.3	2.8	3.8	5.1	6.5	8.6	9.6
触媒 3/ CAS 1118-71-4	80/20	1.5	3	4	5.6	8.4	13	24	44.8
触媒 3/ CAS 1118-71-4	90/10	1.9	3.2	5.3	9.3	16.4	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 18362-64-6	70/30	1.8	2.8	3.3	3.8	5.3	8.6	8.8	12.2
触媒 3/ CAS 18362-64-6	80/20	1.7	2.8	4.5	5.4	10	18	19.8	31.6
触媒 3/ CAS 18362-64-6	90/10	2	3.6	9.3	13	29.6	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 120-46-7	70/30	0.8	1.2	2.8	5.4	11.8	13	16.4	32
触媒 3/ CAS 120-46-7	80/20	1	1.6	3.5	6.9	14.4	24.4	48	ゲル化
触媒 3/ CAS 120-46-7	90/10	0.8	2.8	3.6	12.4	18.4	39.6	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 13988-67-5	70/30	1.4	2.4	3.2	4.2	5.9	8	11.8	14
触媒 3/ CAS 13988-67-5	80/20	1.5	3	4.2	5.8	9.1	14.6	27.2	ゲル化
触媒 3/ CAS 13988-67-5	90/10	1.8	4.2	6.4	9.4	22.4	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 22767-90-4	70/30	1.2	2	2	3	3.4	3.8	4.7	5.2
触媒 3/ CAS 22767-90-4	80/20	1.4	2.6	3.4	10.4	11.4	15.2	ゲル化	ゲル化
触媒 3/ CAS 22767-90-4	90/10	1.3	3.2	5.8	17.6	27.2	ゲル化	ゲル化	ゲル化

10

20

30

【 0 1 8 7 】

実施例 A 2

1, 3 - ジケトン (リガンド) と光潜在性触媒の金属 (固形分に関して) 0.025 質量% とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の比となるようにリガンドの量を調節する：70/30、80/20 及び 90/10。混合物を、間隙 76 μm の塗工機を用いて、30 cm 長のガラス板 2 枚の上に塗布する。一方の板に、5 m / 分のベルト速度で IST Metz 社製 UV プロセッサ (水銀ランプ、2 × 100 m) を用いて照射し、他方で二番目の板には照射しない。混合物の反応性を、「不粘着時間」の測定により決定する。従って、試料を ByK Gardner 社製乾燥記録計に設置し、塗装された基材上で一定速度で 24 時間針を動かす。室温で暗所にて記録を行う。「不粘着時間」とは、記録計内の針が接触した表面上に粘着物が残らないように試料を硬化させるのに必要な期間である。配合物のポットライフを、室温で目視により監視する。実際には、配合物がフラスコ内でゲル化する時間を測定する。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の「不粘着時間」の値と非照射の試料の「不粘着時間」の値との差が大きいほど (照射された試料の不粘着値が、非照射の試料の不粘着値よりも小さい)、触媒は「光潜在性」が高い。ポットライフの値が大きいほど、フラスコ内の混合物は安定である。試験で使用する触媒及び結果を以下

40

50

の第2表にまとめる。

【0188】

【表3】

第2表：

触媒	比	ゲル化時間	不粘着時間 (ステージ3/4) h	
			照射なし	2*100W 5 m/分
触媒なし	-	> 24h	-	-
触媒3	-	2<h<3	6.5	2.5
触媒3 / CAS 1118-71-4	70/30	7<h<24	7.5	5
触媒3 / CAS 1118-71-4	80/20	7<h<24	7	3.5
触媒3 / CAS 1118-71-4	90/10	4<h<5	8	2.5
触媒3 / CAS 18362-64-6	70/30	7<h<24	8	6.5
触媒3 / CAS 18362-64-6	80/20	7<h<24	9	4.5
触媒3 / CAS 18362-64-6	90/10	4<h<5	9	4
触媒3 / CAS 120-46-7	70/30	7<h<24	9.5	5.5
触媒3 / CAS 120-46-7	80/20	6<h<7	9	3.5
触媒3 / CAS 120-46-7	90/10	5<h<6	6.5	3.5
触媒3 / CAS 13988-67-5	70/30	7<h<24	9	4.5
触媒3 / CAS 13988-67-5	80/20	6<h<7	7.5	4
触媒3 / CAS 13988-67-5	90/10	4<h<5	6	2
触媒3 / CAS 22767-90-4	70/30	7<h<24	10	5.5
触媒3 / CAS 22767-90-4	80/20	5<h<6	8.5	5
触媒3 / CAS 22767-90-4	90/10	4<h<5	8	4
触媒14 / 0.125%ベンゾフェノン (BASF SE社製 DAROCUR®)	-	7<h<24	15	11.5

【0189】

実施例 A 3

1, 3 - ジケトン (リガンド) と光潜在性触媒の金属 (固形分に関して) 0.025 質量% とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の質量比となるようにリガンドの量を調節する: 70 / 30、80 / 20 及び 90 / 10。調製後、混合物を室温で暗所に貯蔵する。各配合物のポットライフを、Epprecht Instruments + Control AG社製の粘度計を用いて25 での粘度を測定することにより監視する。配合物を調製し、かつ7時間まで1時間毎に測定した後、測定を終了する。粘度は時間と共に増加する。粘度の増加が少ないほど配合物のポットライフは長くなり、その結果作業ウィンドウは長くなる。実験において使用する触媒及びリガンド並びに結果を、以下の第3表に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 0 】

【 表 4 】

第 3 表 :

触媒	比	25°Cでの粘度(ポイズ)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
触媒なし	-	1.2	1.8	1.8	2	2	2.4	2.6	3
触媒 7	-	1.4	4.8	10.8	16	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 7/ CAS 18362-64-6	70/30	1.4	2.4	3	3.8	4.8	6	7.4	8.8
触媒 7/ CAS 18362-64-6	80/20	1.6	2.6	3.6	5.2	7.2	11.2	16	20
触媒 7/ CAS 18362-64-6	90/10	1.6	4.4	8.4	19.2	24	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒 7/ CAS 120-46-7	70/30	1.4	2.6	4.2	6	10.4	14.4	20	ゲル化
触媒 7/ CAS 120-46-7	80/20	1.6	3.4	5.6	10	17.6	24	ゲル化	ゲル化
触媒 7/ CAS 120-46-7	90/10	1.6	4	8.2	19.2	20	ゲル化	ゲル化	ゲル化

10

【 0 1 9 1 】

実施例 A 4

20

1, 3 - ジケトン(リガンド)と光潜在性触媒の金属(固形分に関して)0.025質量%とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の比となるようにリガンドの量を調節する: 70/30、80/20及び90/10。混合物を、間隙76 μ mの塗工機を用いて、30cm長のガラス板2枚上に塗布する。一方の板に、5m/分のベルト速度でIST Metz社製UVプロセッサ(水銀ランプ、2 \times 1000m)を用いて照射し、他方で二番目の板には照射しない。混合物の反応性を、「不粘着時間」の測定により決定する。従って、試料をByK Gardner社製乾燥記録計に設置し、塗装された基材上で一定速度で24時間針を動かす。室温で暗所にて記録を行う。「不粘着時間」とは、記録計内の針が接触した表面上に粘着物が残らないように試料を硬化させるのに必要な期間である。配合物のポットライフを、室温で目視により監視する。実際には、配合物がフラスコ内でゲル化する時間を測定する。「不粘着時間」の値が小さいほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の「不粘着時間」の値と非照射の試料の「不粘着時間」の値との差が大きいほど(照射された試料の不粘着値が、非照射の試料の不粘着値よりも小さい)、触媒は「光潜在性」が高い。ポットライフの値が大きいほど、フラスコ内の混合物は安定である。試験で使用する触媒及び結果を以下の第4表にまとめる。

30

【 0 1 9 2 】

【表5】

第4表：

触媒	比	ゲル化時間	不粘着時間 (ステージ3/4) h	
			照射なし	2*100W 5m/分
触媒なし	-	>24h	-	-
触媒7	-	3<h<4	6	1.5
触媒7/ CAS 18362-64-6	70/30	7<h<24	7.5	5.5
触媒7/ CAS 18362-64-6	80/20	7<h<24	6.5	3
触媒7/ CAS 18362-64-6	90/10	4<h<5	6	2
触媒7/ CAS 120-46-7	70/30	6<h<7	5	3.2
触媒7/ CAS 120-46-7	80/20	5<h<6	5	2
触媒7/ CAS 120-46-7	90/10	4<h<5	4.2	1.5

10

【0193】

実施例 A 5

1, 3 - ジケトン (リガンド) と光潜在性触媒の金属 (固形分に関して) 0.025 質量% とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の質量比となるようにリガンドの量を調節する: 70/30、80/20 及び 90/10。調製後、混合物を室温で暗所に貯蔵する。各配合物のポットライフを、Epprecht Instruments + Control AG社製の粘度計を用いて25 での粘度を測定することにより監視する。配合物を調製し、かつ7時間まで1時間毎に測定した後、測定を終了する。粘度は時間と共に増加する。粘度の増加が少ないほど配合物のポットライフは長くなり、その結果作業ウィンドウは長くなる。実験において使用する触媒及びリガンド並びに結果を、以下の第5表に示す。

20

30

【0194】

【表6】

第5表：

触媒	比	25°Cでの粘度 (ポイズ)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
触媒なし	-	1.6	1.8	1.8	2	2.4	2.6	2.8	3
触媒8	-	2	4.8	8.8	12.4	25	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒8/ CAS 18362-64-6	70/30	1.8	2.4	3.2	3.8	5.2	6.2	8.4	15.6
触媒8/ CAS 18362-64-6	80/20	2	3.2	4.2	5.2	8.8	12.4	21.6	27
触媒8/ CAS 18362-64-6	90/10	2	3.6	5.6	6.6	12	20	32	ゲル化
触媒8/ CAS 120-46-7	70/30	1.8	4	4.4	5	8.4	12	17.6	22
触媒8/ CAS 120-46-7	80/20	2	4.2	5.8	10	18.6	23.2	33	ゲル化
触媒8/ CAS 120-46-7	90/10	2	4.4	7.6	10	22.4	33	ゲル化	ゲル化

40

【0195】

50

実施例 A 6

1, 3 - ジケトン (リガンド) と光潜在性触媒の金属 (固形分に関して) 0.025 質量% とを添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の比となるようにリガンドの量を調節する: 70/30、80/20 及び 90/10。混合物を、間隙 76 μm の塗工機を用いて、30 cm 長のガラス板 2 枚上に塗布する。一方の板に、5 m/分のベルト速度で IST Metz 社製 UV プロセッサ (水銀ランプ、2 × 1000 m) を用いて照射し、他方で二番目の板には照射しない。混合物の反応性を、「不粘着時間」の測定により決定する。従って、試料を ByK Gardner 社製乾燥記録計に設置し、塗装された基材上で一定速度で 24 時間針を動かす。室温で暗所にて記録を行う。「不粘着時間」とは、記録計内の針が接触した表面上に粘着物が残らないように試料を硬化させるのに必要な期間である。配合物のポットライフを、室温で目視により監視する。実際には、配合物がフラスコ内でゲル化する時間を測定する。「不粘着時間」の値が低いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の「不粘着時間」の値と非照射の試料の「不粘着時間」の値との差が大きいほど (照射された試料の不粘着値が、非照射の試料の不粘着値よりも小さい)、触媒は「光潜在性」が高い。ポットライフの値が大きいほど、フラスコ内の混合物は安定である。試験で使用する触媒及び結果を以下の第 6 表にまとめる。

10

【0196】

【表 7】

第 6 表:

20

触媒	比	ゲル化時間	不粘着時間 (ステージ 3/4) h	
			照射なし	2*100W 5m/分
触媒なし	-	> 24h	-	-
触媒 8	-	4<h<5	4.2	2
触媒 8 / CAS 18362-64-6	70/30	7<h<24	6.2	3.7
触媒 8 / CAS 18362-64-6	80/20	7<h<24	5.5	2.5
触媒 8 / CAS 18362-64-6	90/10	6<h<7	5	2.5
触媒 8 / CAS 120-46-7	70/30	7<h<24	5.5	3.5
触媒 8 / CAS 120-46-7	80/20	6<h<7	6	2.5
触媒 8 / CAS 120-46-7	90/10	5<h<6	4.5	2.2

30

【0197】

実施例 A 7

Ti 触媒及び 1, 3 - ジケトン添加剤を、実施例 A 1 の基本試験配合物の成分 A 1 7.52 g に添加することにより、試験試料を調製する。成分 A 1 と成分 B 1 2.0 g とを混合した後、配合物の目視によるポットライフ (粘度の変化が視認できなくなる時間)、非常に粘性となる時間、及び高度に粘性となる時間を観察する。試験で使用する触媒及び添加剤並びに試験の結果を以下の第 7 表にまとめる。

40

【0198】

【表 8】

第 7 表：

触媒 / (g)	添加剤 / (g)	目視ポット ライフ (分)	非常に粘性 (分)	高度に粘性 (分)
—	—	> 600		> 3000
触媒 1 / 0.075	—	70	110	130
触媒 1 / 0.075	CAS 1118-71-4 / 0.019	210	450	660
触媒 2 / 0.083	—	50	90	120
触媒 2 / 0.083	CAS 120-46-7 / 0.021	180	400	480
触媒 4 / 0.087	—	50	100	120
触媒 4 / 0.087	CAS 13988-67- 5 / 0.022	230	360	450
触媒 5 / 0.082	—	90	200	350
触媒 5 / 0.082	CAS 1118-71-4 / 0.021	360	840	1200
触媒 6 / 0.083	—	50	80	100
触媒 6 / 0.083	CAS 120-46-7 / 0.021	120	210	240
触媒 9 / 0.077	—	60	180	240
触媒 9 / 0.077	CAS 18362-64- 6 / 0.019	360	600	720
触媒 10 / 0.070	—	120	240	320
触媒 10 / 0.070	CAS 120-46-7 / 0.017	900	1320	1560
触媒 11 / 0.075	—	60	180	300
触媒 11 / 0.075	CAS 1118-71-4 / 0.019	600	1020	1140
触媒 12 / 0.075	—	80	120	140
触媒 12 / 0.075	CAS 18362-64- 6 / 0.019	300	480	680
触媒 15 / 0.075	—	60	120	170
触媒 15 / 0.075	CAS 13988-67- 5 / 0.022	360	480	600
触媒 23 / 0.087	—	90	150	170
触媒 23 / 0.087	CAS 18362-64- 6 / 0.022	300	540	600

【 0 1 9 9 】

実施例 A 8

光潜在性金属触媒、金属 0 . 0 2 5 質量% 及び 1 , 3 - ジケトン (リガンド) を、実施例 A 1 の基本試験配合物の成分 A 1 7 . 5 2 g に添加することにより、試験試料を調製

10

20

30

40

50

する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の質量比となるようにリガンドの量を調節する：70 / 30、80 / 20 及び 90 / 10。成分 A 1 と成分 B 1 2 g とを混合した後、この混合物を室温で暗所に貯蔵する。各配合物のポットライフを、Epprecht Instruments + Control AG社製の粘度計を用いて 25 での粘度を測定することにより監視する。配合物を調製し、かつ 7 時間まで 1 時間毎に測定した後、測定を終了する。粘度は時間と共に増加する。粘度の増加が少ないほど配合物のポットライフは良好となり、その結果作業ウィンドウは長くなる。実験において使用する触媒及びリガンド並びに結果を、以下の第 8 表に示す。

【 0 2 0 0 】

【表 9】

第 8 表：

触媒	比	25℃での粘度(ポイズ)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
触媒3/ リガンド7	70/30	1,5	2,6	3,8	5,8	7,8	15	24	32
触媒3/ リガンド7	80/20	1,4	2,6	5,1	6,8	11,2	22	32	ゲル化
触媒3/ リガンド7	90/10	1,5	3,3	6,7	11,6	21	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒3/ リガンド3	70/30	1,5	1,9	2,4	3,3	4	5,3	6,4	7,2
触媒3/ リガンド3	80/20	1,3	2,1	3,3	4,9	6,6	12	19	21
触媒3/ リガンド3	90/10	1,5	2,4	4,5	7	11,6	26	48	ゲル化
触媒18 リガンドなし	-	1,6	3,1	5,8	7,7	15,2	40	ゲル化	ゲル化
触媒18/ リガンド3	70/30	1,3	1,9	2,3	2,6	3,2	3,5	4,5	5,5
触媒18/ リガンド3	80/20	1,5	2,2	2,6	3,9	4,6	5,4	7	11,2
触媒18/ リガンド3	90/10	1,6	2,4	3,5	4,7	6,8	8,4	11,6	19
触媒18/ リガンド7	70/30	1,4	2,2	2,7	3	3,8	4,3	6	7,7
触媒18/ リガンド7	80/20	1,6	2,4	3	3,8	5,1	6,4	8,6	11,2
触媒18/ リガンド7	90/10	1,6	2,5	4	5,1	6,8	8,6	14	19
触媒18/ CAS 1118-71-4	70/30	1,4	2,1	2,3	2,8	3,6	4,1	4,8	5,6
触媒18/ CAS 1118-71-4	80/20	1,6	2,2	2,7	3,4	4,4	5,6	7,6	8,2
触媒18/ CAS 1118-71-4	90/10	1,8	2,2	3,2	4,3	6,7	7,6	13,6	18
触媒24 リガンドなし	-	1,6	4,1	8,6	14	36	ゲル化	ゲル化	ゲル化
触媒24/ リガンド3	70/30	1,2	1,9	2,7	3,4	4	4,8	7	9,3
触媒24/ リガンド3	80/20	1,3	2,2	3,1	4,2	5,9	8,2	11,4	19
触媒24/ リガンド3	90/10	1,4	2,4	3,8	6,2	8	12	18	36
触媒24/ リガンド7	70/30	1,3	1,9	2,6	3,1	3,7	4,6	6,1	8,5
触媒24/ リガンド7	80/20	1,3	2,1	3,5	5,2	5,8	8,1	12,4	26
触媒24/ リガンド7	90/10	1,4	2,3	3,9	6,4	9	14	24	ゲル化
触媒24/ CAS 1118-71-4	70/30	1,4	2	2,4	3,2	3,5	4,4	5,8	6,9
触媒24/ CAS 1118-71-4	80/20	1,4	2,1	2,8	4	5	6,4	8,2	12
触媒24/ CAS 1118-71-4	90/10	1,5	2,5	3,9	7	8,3	17	27	ゲル化

【 0 2 0 1 】

実施例 A 9

光潜在性金属触媒、金属 0 . 0 2 5 質量%及び 1 , 3 - ジケトン(リガンド)を、実施

例 A 1 の基本試験配合物の成分 A 1 7.52 g に添加することにより、試験試料を調製する。有機金属光潜在性触媒対リガンドが以下の質量比となるようにリガンドの量を調節する：70 / 30、80 / 20 及び 90 / 10。成分 A 1 と成分 B 1 2 g とを混合した後、この混合物を、間隙 76 μm の塗工機を用いて、30 cm 長のガラス板 2 枚の上に塗布する。一方の板に、5 m / 分のベルト速度で IST Metz 社製 UV プロセッサ（水銀ランプ、2 × 100 mm）を用いて照射し、他方で二番目の板には照射しない。混合物の反応性を、「不粘着時間」の測定により決定する。従って、試料を ByK Gardner 社製乾燥記録計に設置し、塗装された基材上で一定速度で 24 時間針を動かす。室温で暗所にて記録を行う。「不粘着時間」とは、記録計内の針が接触した表面上に粘着物が残らないように試料を硬化させるのに必要な期間である。「不粘着時間」の値が低いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の「不粘着時間」の値と非照射の試料の「不粘着時間」の値との差が大きいほど（照射された試料の不粘着値が、非照射の試料の不粘着値よりも小さい）、触媒は「光潜在性」が高い。試験で使用する触媒及びリガンド並びに結果を以下の第 9 表にまとめる。

【 0 2 0 2 】

【表 10】

第9表：

触媒	比	不粘着時間 (ステージ3/4) h	
		照射なし	2*100W 5 m/分
触媒なし	-	13	14
触媒3/ リガンド7	70/30	10	8,75
触媒3/ リガンド7	80/20	11,25	6,25
触媒3/ リガンド7	90/10	10,75	6
触媒3/ リガンド3	70/30	11,5	10
触媒3/ リガンド3	80/20	12,5	7
触媒3/ リガンド3	90/10	10,25	7
触媒18 リガンドなし	-	9,25	6,75
触媒18/ リガンド3	70/30	15,25	10
触媒18/ リガンド3	80/20	14,5	8
触媒18/ リガンド3	90/10	12	8,5
触媒18/ リガンド7	70/30	14	9
触媒18/ リガンド7	80/20	14	8,25
触媒18/ リガンド7	90/10	12,5	8,5
触媒18/ CAS 1118-71-4	70/30	14,5	8,5
触媒18/ CAS 1118-71-4	80/20	13	8,5
触媒18/ CAS 1118-71-4	90/10	12,5	8
触媒24 リガンドなし	-	9,5	7
触媒24/ リガンド3	70/30	15	8
触媒24/ リガンド3	80/20	11,5	7,5
触媒24/ リガンド3	90/10	11	7,75
触媒24/ リガンド7	70/30	14	8
触媒24/ リガンド7	80/20	11,5	7
触媒24/ リガンド7	90/10	10	7,5
触媒24/ CAS1118-71-4	70/30	13,75	8,5
触媒24/ CAS1118-71-4	80/20	13	7,5
触媒24/ CAS1118-71-4	90/10	11,5	8

【0203】

実施例 A 10

増感剤を添加するか又は添加せずに、光潜在性金属触媒、固形分に関して金属0.025質量%を、実施例A1に記載された2液形ポリウレタン配合物に添加することにより、試験試料を調製する。触媒を最初に成分A1中に混合し、塗布の直前に成分B1を添加す

10

20

30

40

50

る。混合物を、間隙76 μ mの塗工機を用いて、30cm長のガラス板2枚上に塗布する。一方の板に、5m/分のベルト速度でIST Metz社製UVプロセッサ(水銀ランプ、2 \times 100m)を用いて照射し、他方で二番目の板には照射しない。混合物の反応性を、「不粘着時間」の測定により決定する。従って、試料をByK Gardner社製乾燥記録計に設置し、塗装された基材上で一定速度で24時間針を動かす。室温で暗所にて記録を行う。「不粘着時間」とは、記録計内の針が接触した表面上に粘着物が残らないように試料を硬化させるのに必要な期間である。配合物のポットライフを、室温で目視により監視する。実際には、配合物がフラスコ内でゲル化する時間を測定する。「不粘着時間」の値が低いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の「不粘着時間」の値と非照射の試料の「不粘着時間」の値との差が大きいほど(照射された試料の不粘着値が、非照射の試料の不粘着値よりも小さい)、触媒は「光潜在性」が高い。ポットライフの値が大きいほど、フラスコ内の混合物は安定である。試験で使用する触媒及び結果を以下の第10表にまとめる。

【0204】

【表11】

第10表：

触媒	Darocur® ベンゾフェノン	ポットライフ (h)	不粘着時間(ステージ3/4)h	
			照射なし	2*100W 5m/分
触媒21	-	6<h<7	11,5	5,5
触媒21	0,125%	6<h<7	12	7,25
触媒22	-	6<h<7	12	6,25
触媒22	0,125%	6<h<7	13,5	5,25
触媒20	-	3<h<4	10,5	3,25
触媒20	0,125%	3<h<4	9,5	5

【0205】

実施例A11

2液形ポリウレタン系の硬化：

成分A2：

ポリオール(Joncryl(R) 588; BASF SE) 61部

EFKA(R) 3031 0.1部

EFKA(R) 3033 0.9部

ブチルアセテート38部

【0206】

成分B2：

脂肪族ポリイソシアナート[(HDI三量体)Basonat(R) HI 100; BASF SE] 90部

ブチルアセテート10部

【0207】

実施例A11の基本試験配合物は以下のものからなる：

成分A2 32.9部

成分B2 9.6部

【0208】

光潜在性金属触媒溶液1：

光潜在性触媒溶液は、ブチルアセテート中に50%溶解された、触媒3とリガンドCAS13988-67-5(比80/20)との混合物により構成されている：

触媒3 40部

CAS13988-67-5 10部

ブチルアセテート50部

【 0 2 0 9 】

種々の量の光潜在性金属触媒溶液を2液形ポリウレタン配合物に添加することにより、試験試料を調製する。触媒溶液を最初に成分A2中に混合し、塗布の直前に成分B2を添加する。混合物を3枚のガラス板(38×7cm)上に100μmの引落しで塗布する。2枚の板にIST Metz社製UVプロセッサを用いて照射し：一方の試料を10m/分のベルト速度で水銀ランプ1×200W/cmに曝し、それに対して、第二の試料を10m/分のベルト速度で、ガリウムをドープしたランプ1×200Wに曝す。第三の板は照射しない。

【 0 2 1 0 】

砂試験で表面硬化及び貫通硬化を評価することにより、混合物の乾燥時間を決定する。砂試験装置は、微細でかつキャリブレーションされた砂粒約60～80gで充填されたホイール上のホッパーである。ホッパーは、塗装された基材上で一定速度で24時間動く。日光下に室温(23±2)で記録を行う。表面硬化の時間は、砂が塗膜表面にもはや付着しない時間に相当する。塗膜上のホイールの跡を監視することにより、貫通硬化を評価する。もはやはっきりとした跡が存在しない時、塗膜は硬化している。表面硬化及び貫通硬化の時間が短いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の硬化時間と非照射の試料の硬化時間との差が大きいほど、触媒系は「光潜在性」が高い。試験で使用する触媒の量並びに結果を、以下の第11a表及び第11b表にまとめる。

【 0 2 1 1 】

【表12】

第11a表：

	触媒量	表面硬化時間 (h)		
		UVなし	水銀ランプ	ガリウムランプ
触媒なし	-	>19	-	-
触媒溶液1	0,317g	8,5	0	0
触媒溶液1	0,245 g	8,5	0	0

第11b表：

	触媒量	貫通硬化(h)		
		UVなし	水銀ランプ	ガリウムランプ
触媒なし	-	>19	-	-
触媒溶液1	0,317g	11,5	2,5	3
触媒溶液1	0,245 g	11	5,5	3,5

【 0 2 1 2 】

実施例 A 1 2

2液形ポリウレタン系の硬化：

成分A3：

ポリオール(Joncryl(R) 922; BASF SE) 28.5部

ポリオール(Joncryl(R) 507; BASF SE) 85.6部

EFKA(R) 3030 0.45部

Baysilonoil OL 1.5部、ブチルアセテート中で10%

1,2-メトキシプロピルアセテート7.65部

ブチルアセテート26.25部

【 0 2 1 3 】

成分B3：

脂肪族ポリイソシアナート[(HDI三量体) Basonat(R) HI 100; BASF SE] 100部

【 0 2 1 4 】

実施例 A 1 2 の基本試験配合物は以下のものからなる：

成分 A 3 30 部

成分 B 3 8 . 7 3 部

【 0 2 1 5 】

光潜在性金属触媒溶液 2：

触媒 3 50 部

ブチルアセテート 50 部

触媒をブチルアセテート中に溶解させることにより、光潜在性触媒溶液 2 を調製する。

【 0 2 1 6 】

光潜在性金属触媒溶液 3：

触媒 3 40 部

C A S 1 3 9 8 8 - 6 7 - 5 10 部

ブチルアセテート 50 部

光潜在性触媒溶液 3 は、ブチルアセテート中に溶解された、触媒とリガンド C A S 1 3 9 8 8 - 6 7 - 5 (比 8 0 / 2 0) との混合物により構成されている。

【 0 2 1 7 】

種々の量の光潜在性金属触媒溶液を 2 液形ポリウレタン配合物に添加することにより、試験試料を調製する。触媒溶液を最初に成分 A 3 中に混合し、塗布の直前に成分 B 3 を添加する。混合物を 3 枚のガラス板 (3 8 × 7 c m) 上に 1 0 0 μ m の引落しで塗布する。2 枚の板に IST Metz 社製 UV プロセッサを用いて照射し：一方の試料を 1 0 m / 分のベルト速度で水銀ランプ 1 × 2 0 0 W / c m に曝し、それに対して第二の試料を 1 0 m / 分のベルト速度で、ガリウムをドープしたランプ 1 × 2 0 0 W に曝す。第三の板は照射しない。

【 0 2 1 8 】

砂試験で表面硬化及び貫通硬化を評価することにより、混合物の乾燥時間を決定する。砂試験装置は、微細でかつキャリブレーションされた砂粒約 6 0 ~ 8 0 g で充填されたホイール上のホッパーである。ホッパーは、塗装された基材上で一定速度で 2 4 時間動く。日光下に室温 (2 3 + / - 2) で記録を行う。表面硬化の時間は、砂が塗膜表面にもはや付着しない時間に相当する。塗膜上のホイールの跡を監視することにより、貫通硬化を評価する。もはやはっきりとした跡が存在しない時、塗膜は硬化している。表面硬化及び貫通硬化の時間が短いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の硬化時間と非照射の試料の硬化時間との差が大きいほど、触媒系は「光潜在性」が高い。配合物が充填されたフラスコ内でスピンドルが動くことのできる能力を監視することによって、配合物のゲル化時間を測定する。光から保護されたフラスコ内で室温で記録を行う。ゲル化時間は、スピンドルが配合物中ではや動けなくなる時間である。ゲル化時間が長いほど、配合物は安定である。試験で使用する触媒の量及び結果を、以下の第 1 2 a 表及び第 1 2 b 表にまとめる。

【 0 2 1 9 】

10

20

30

【表 1 3】

第 1 2 a 表 :

触媒	触媒量	ゲル化時間	UV なし	表面硬化時間(h)	
				水銀ランプ	ガリウムランプ
触媒なし	-	14h55	13	-	-
触媒溶液 2	1,62g	<15分	<0,5	0	0
触媒溶液 3	0,81g	04h25	8	0	0

第 1 2 b 表 :

触媒	触媒量	ゲル化時間	UV なし	貫通硬化時間 (h)	
				水銀ランプ	ガリウムランプ
触媒なし	-	14h55	24	-	-
触媒溶液 2	1,62g	<15分	3	0	0
触媒溶液 3	0,81g	04h25	8,5	3,5	3,5

10

【 0 2 2 0 】

実施例 A 1 3

2 液形ポリウレタン系の硬化に対する光安定剤及び光吸収剤の影響 :

成分 A 4 :

ポリオール(Joncryl(R) 922; BASF SE) 2 8 . 1 部

ポリオール(Joncryl(R) 507; BASF SE) 8 4 . 4 部

EFKA(R) 3030 0 . 4 5 部

Baysilonoil OL 1 . 5 部、ブチルアセテート中で 1 0 %

BASF SE社製 Tinuvin(R) 292 (H A L S 光安定剤) 1 . 0 5 部

BASF SE社製 Tinuvin(R) 384-2 (U V 吸収剤) 1 . 1 1 部

1 , 2 - メトキシプロピルアセテート 7 . 6 5 部

ブチルアセテート 2 5 . 8 9 部

20

【 0 2 2 1 】

成分 B 4 :

脂肪族ポリイソシアナート[(H D I 三量体) Basonat(R) HI 100; BASF SE] 1 0 0 部

実施例 A 1 3 の基本試験配合物は以下のものからなる :

成分 A 4 3 0 部

成分 B 4 8 . 7 3 部

30

【 0 2 2 2 】

光潜在性金属触媒溶液 3 :

触媒 3 4 0 部

C A S 1 3 9 8 8 - 6 7 - 5 1 0 部

ブチルアセテート 5 0 部

光潜在性触媒溶液 3 は、ブチルアセテート中に溶解された、触媒とリガンド C A S 1 3 9 8 8 - 6 7 - 5 (比 8 0 / 2 0) との混合物により構成されている。

【 0 2 2 3 】

種々の量の光潜在性金属触媒溶液を 2 液形ポリウレタン配合物に添加することにより、試験試料を調製する。触媒溶液を最初に成分 A 4 中に混合し、塗布の直前に成分 B 4 を添加する。混合物を 3 枚のガラス板 (3 8 × 7 c m) 上に 1 0 0 μ m の引落しで塗布する。2 枚の板に IST Metz 社製 U V プロセッサを用いて照射し：一方の試料を 1 0 m / 分のベルト速度で 1 × 2 0 0 W / c m で水銀ランプに曝し、それに対して、第二の試料を 1 0 m / 分のベルト速度で、ガリウムをドープしたランプ 1 × 2 0 0 W に曝す。第三の板は照射しない。

40

【 0 2 2 4 】

砂試験で表面硬化及び貫通硬化を評価することにより、混合物の乾燥時間を決定する。砂試験装置は、微細でかつキャリブレーションされた砂粒約 6 0 ~ 8 0 g で充填されたホ

50

イール上のホッパーである。ホッパーは、塗装された基材上で一定速度で24時間動く。日光下に室温（23 ± 2）で記録を行う。表面硬化の時間は、砂が塗膜表面にもはや付着しない時間に相当する。塗膜上のホイールの跡を監視することにより、貫通硬化を評価する。もはやはっきりとした跡が存在しない時、塗膜は硬化している。表面硬化及び貫通硬化の時間が短いほど、ポリオールとイソシアナートとの反応は速い。照射された試料の硬化時間と非照射の試料の硬化時間との差が大きいほど、触媒系は「光潜在性」が高い。配合物が充填されたフラスコ内でスピンドルが動くことのできる能力を監視することによって、配合物のゲル化時間を測定する。光から保護されたフラスコ内で室温で記録を行う。ゲル化時間は、スピンドルが配合物中ではもはや動けなくなる時間である。ゲル化時間が長いほど、配合物は安定である。試験で使用する触媒の量及び結果を、以下の第13 a表及び第13 b表にまとめる。

【0225】

【表14】

第13 a表：

触媒	触媒量	ゲル化時間	UVなし	表面硬化時間(h)	
				水銀ランプ	カリウムランプ
触媒なし	-	13h48	16	-	-
触媒溶液3	0,40g	04h22	8,5	3	2
触媒溶液3	0,80g	04h49	9	3	2,5

第13 b表：

触媒	触媒量	ゲル化時間	UVなし	貫通硬化(h)	
				水銀ランプ	カリウムランプ
触媒なし	-	13h48	15,5	-	-
触媒溶液3	0,40g	4h22	9	3,5	7
触媒溶液3	0,80g	04h25	10	7	4

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D	7/12 (2006.01)	C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	5/00 (2006.01)	C 0 9 D	5/00 Z
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	175/04 (2006.01)	C 0 9 J	175/04
C 0 9 K	3/10 (2006.01)	C 0 9 K	3/10 D
B 0 1 J	35/02 (2006.01)	B 0 1 J	35/02 J
B 0 1 J	31/22 (2006.01)	B 0 1 J	31/22 Z

- (72)発明者 トビアス ヒンターマン
 スイス国 テルヴィル レームグルーベンヴェーク 1 2
- (72)発明者 ディディエ ポエ
 フランス国 カン リュ デ プリュネリエ 4
- (72)発明者 アントワヌ カロワ
 ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ケノーファー シュトラーセ 1 0
- (72)発明者 カロリーヌ ロルデロ
 ドイツ連邦共和国 マンハイム ベートーフェンシュトラーセ 1 5
- (72)発明者 ラヘル コーリ シュテック
 スイス国 バーゼル ブルクフェルダースシュトラーセ 6 9

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 9 / 0 5 0 1 1 5 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 G 1 8 / 2 2
 B 0 1 J 3 1 / 2 2
 B 0 1 J 3 5 / 0 2
 C 0 9 D 5 / 0 0
 C 0 9 D 7 / 1 2
 C 0 9 D 1 1 / 1 0
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 4
 C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
 C 0 9 J 1 1 / 0 6
 C 0 9 J 1 7 5 / 0 4
 C 0 9 J 2 0 1 / 0 0
 C 0 9 K 3 / 1 0