



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년12월01일

(11) 등록번호

10-0653144

(24) 등록일자

2006년11월27일

(21) 출원번호 10-2002-0066776  
 (22) 출원일자 2002년10월31일  
 심사청구일자 2004년07월16일

(65) 공개번호 10-2003-0038394  
 (43) 공개일자 2003년05월16일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00336860 2001년11월01일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 넛폰 쇼쿠바이  
 일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 후까다아끼히꼬  
 일본효고켄니시노미야시나지오산소18-16

유루기케이지  
 일본오사카후오사까시스미요시꾸미나미스미요시2쵸메2-17

아와지도시오  
 일본효고켄가와니시시다다인2쵸메21-11

오쓰끼노부아끼  
 일본오사카후스이따시가미야마다3-1-712

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) (메트)아크릴로일기 포함 화합물 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명의 목적은 다양한 응용으로 적합하게 사용되는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 상기 화합물을 온화한 조건 하에 간단하게 제조하는 방법, 및 상기 화합물을 함유하는 유용한 광경화성 조성물 및 수성 광경화성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물을 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 방법, 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서, 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물(A)의 관능기와, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물(B)의 비닐 에테르기의 첨가 반응에 의해 수득되는 화합물(상기 화합물(A)의 상기 관능기는 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택됨)에 관한 것이다.

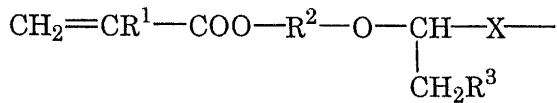
**대표도**

도 1

**특허청구의 범위****청구항 1.**

(메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물을 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 상기 방법에 의해 수득된 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 둘 이상의 (메트)아크릴로일기 포함 기를 갖는 화합물이며, 상기 (메트)아크릴로일기 포함기가 하기 화학식 1로 표현되는 기 및/또는 하기 화학식 2로 표현되는 기인 방법:

[화학식 1]

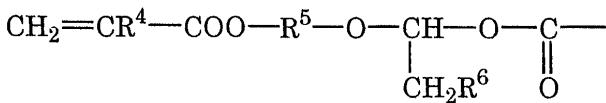


(식 중,

R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,R<sup>2</sup>는 그들의 중합도가 1 내지 100인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 또는 폴리부틸렌 글리콜 구조, 탄소수 2의 알킬렌기(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 또는 탄소수 3의 알킬렌기(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)를 나타내며,R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 11의 방향족 기를 나타내고,

X는 산소 또는 황 원자를 나타낸다),

[화학식 2]

(식 중, R<sup>4</sup>는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,R<sup>5</sup>는 그들의 중합도가 1 내지 100인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 또는 폴리부틸렌 글리콜 구조, 또는 탄소수 3의 알킬렌기(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) 나타내며,R<sup>6</sup>는 탄소수 1 내지 10의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 11의 방향족 기를 나타낸다).**청구항 2.**

삭제

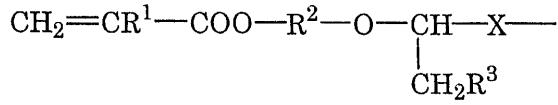
**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

둘 이상의 (메트)아크릴로일기 포함 기를 갖는 화합물로서, 상기 (메트)아크릴로일기 포함 기가 하기 화학식 1로 표현되는 기 및/또는 하기 화학식 2로 표현되는 기인 화합물:

[화학식 1]



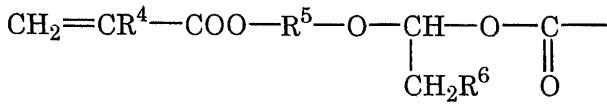
(식 중,  $\text{R}^1$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

$\text{R}^2$ 는 그들의 중합도가 1 내지 100인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 또는 폴리부틸렌 글리콜 구조, 탄소수 2의 알킬렌기( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 또는 탄소수 3의 알킬렌기( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) 나타내며,

$\text{R}^3$ 은 탄소수 1 내지 10의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 11의 방향족 기를 나타내고,

X는 산소 또는 황 원자를 나타낸다),

[화학식 2]



(식 중,  $\text{R}^4$ 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

$\text{R}^5$ 는 그들의 중합도가 1 내지 100인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 또는 폴리부틸렌 글리콜 구조, 또는 탄소수 3의 알킬렌기( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )를 나타내며,

$\text{R}^6$ 은 탄소수 1 내지 10의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 11의 방향족 기를 나타낸다).

**청구항 5.**

제 4 항에 따른 화합물 및 광 중합 개시제를 둘다 함유하는 광경화성 조성물.

**청구항 6.**

제 5 항에 있어서, 무기 분말을 추가로 함유하는 광경화성 조성물.

**청구항 7.**

제 4 항에 따른 화합물 및 물을 함유하는 수성 광경화성 조성물.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 방법이 중합 억제제의 존재하에 실시되는, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법

### 청구항 9.

제 4 항에 있어서, 카르복실기를 추가로 함유하는 화합물.

### 청구항 10.

제 4 항에 있어서, 카르복실기를 추가로 함유하고, 20 내지 200 mg KOH/g의 산가를 갖는 화합물.

**명세서**

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 (메트)아크릴로일기를 포함하는 화합물 및 이의 제조 방법, 그리고 또한 상기 (메트)아크릴로일기를 포함하는 화합물을 함유하는 광경화성 조성물 및 수성 광경화성 조성물에 관한 것이다.

(메트)아크릴로일기 포함 화합물은 라디칼 중합성이며, 따라서 각종 산업적 용도에서 유용한 화합물이다. 이들 중에서, 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 경화시 향상된 가교성으로 인해 높은 유리 전이 온도 (Tg)를 가지며, 이에 내열성 등과 같은 물성이 탁월한 경화 물질을 형성할 수 있다. 이와 같은 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 하우징(housing); 건설 및 건축; 전기, 전자 및 정보; 운송 등의 분야에서, 복합 재료용 매트릭스, 주조(casting) 재료, 잉크, 코팅물, 페인트, 접착제, 인쇄판, 전자 부품에 관련된 각종 레지스트 재료 등과 같은 다양한 용도를 위한 다관능성 가교제, 가교성 올리고머 또는 가교성 중합체로서 사용된다. 따라서, 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 각각의 용도에 따른 다양한 성능이 요구된다.

둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 예를 들어, (1) 알콜성 히드록실기 및 (메트)아크릴산을 탈수 반응에 의해 혼입하는 것을 포함하는 방법, (2) 알콜성 히드록실기 및 (메트)아크릴로일 클로라이드를 탈염산화(dehydrochlorination)에 의해 혼입하는 것을 포함하는 방법, (3) 알콜성 히드록실기를 (메트)아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 방법, 및 (4) 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 고리 열림 첨가에 의해 폐놀성 히드록실기, 카르복실기 또는 티올기에 첨가하는 것을 포함하는 방법을 포함하는 다양한 방법이 잘 공지되어 있다.

그러나, 종래의 방법에서는 중합에 의해 일부 (메트)아크릴로일기가 사라지고 착색된 생성물이 제조되는 것과 같은 문제가 야기되므로, 그 조건이 어렵다. 또한, 사용될 원료의 독성도 마찬가지로 문제점이다. 따라서, 다양한 용도용으로 적합하게 사용될 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 및 온화한 조건 하에서 간단하고 효과적으로 상기 화합물을 제조하는 방법을 고안할 여지가 있다.

또한, 상기와 같은 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 사용하기 위한 기술로는 영상 및 패턴을 경화 또는 형성하기 위한 수단으로서 환경적 순상을 감소시키기 위해 사용되는, 비(非)수성 또는 수성 광경화성 조성물이 포함된다. 영상 형성을 위한 광경화성 수지 조성물은 사진평판술의 원리를 적용함으로써 정밀 공정화될 수 있으며, 광경화에 의해 물성이 탁월한 경화 물질을 제공함으로써 영상을 형성시키는데 사용될 수 있고, 따라서 전자 부품 및 인쇄판에 관련된 다양한 레지스트 재료에 이용된다. 사진평판술이 사용되는 경우, 영상 형성을 위한 이와 같은 광경화성 수지 조성물에는, 필름 형성

후의 무점착(tack-free)성, 노광 동안의 광민감도, 및 노광 후의 현상성이 요구된다. 또한, 영상 형성용 광경화성 수지 조성물이 레지스트 재료로서 전자 부품에 사용되는 경우, 경화 물질의 내수성 및 내습성을 개선할 것이 요구되며, 또한 투과율 개선을 위해 경화 물질의 유전율을 저하시킬 것이 요구된다.

이러한 종류의 영상 형성용 광경화성 수지 조성물로서, 예를 들어 에폭시 수지와 (메트)아크릴레이트를 반응시켜 수득한 에폭시(메트)아크릴레이트를 산 무수물과 반응시킴으로써 카르복실기를 혼입시킨 카르복실기 포함 에폭시(메트)아크릴레이트가 일본 공개 공보 소61-243869 및 일본 공개 공보 소63-258975에 개시된 바와 같이 사용된다.

그러나, 이들 기술에 있어서, 극성기 중 히드록실기가 원료로서의 에폭시 화합물과 (메트)아크릴산의 반응에서 생성되어, 경화 물질의 내수성에 한계가 있고 경화 물질의 유전율이 저하되기 어려웠다. 따라서, 내수성 및 전기적 성질과 같은 중요한 성질의 개선 뿐 아니라 무점착성, 광민감도 및 현상성과 같은 만족스러운 상호 성질을 우수한 균형으로 갖는 영상 형성용 광경화성 수지 조성물이 요구되었다. 또한, 광경화성 조성물은 무기 재료로 만들어진 패턴 및 성형물을 형성할 수 있다. 무기 재료로부터 정확한 패턴을 형성시키기 위한 방법으로서, 금속 분말, 금속 산화물 분말, 형광성 분말, 또는 유기 프릿(frit)과 같은 무기 분말을 결합제 수지와 부가혼합하여 페이스트(paste)형 조성물을 제조하고, 사진평판법 등에 의해 상기 조성물로부터 패턴을 형성하고, 이어서 유기 재료를 소성(baking)하여 열 분해시킴으로써 패턴을 형성시키는 것을 포함하는 통상적으로 잘 공지된 방법이 있다.

광경화성 결합제 수지를 사용하기 위한 기술로서, 예를 들어 일본 공개 공보 2000-298336에는 (A) 무기 분말, (B) 셀룰로오스계 카르복실산 개질 광경화성 결합제 수지, (C) 광 반응성 단량체, 및 (D) 광중합 개시제를 함유하는 알칼리 현상성 광경화성 조성물이 개시되어 있다. 또한, 일본 공개 공보 평-10-306101에는 (a) 개질 셀룰로오스 화합물, (b) 광중합 개시제, (c) 에틸렌 화합물, 및 (d) 무기 및/또는 금속성 분말을 함유하는 광중합성 수지 조성물이 개시되어 있다.

그러나, 이들 기술에 있어서, 열 분해에 의해 결합제 수지를 완전히 제거하기 위해서는 장시간에 걸쳐 비교적 고온의 조건 하에서 조성물을 소성할 것이 요구되었으며, 결합제로부터 유래된 유기 물질이 불완전한 열 분해로 인해, 소성 유기 물질의 분해로 형성된 무기 패턴 또는 무기 성형물에 남겨지기 쉽다. 이에, 이러한 점에 있어서 추가로 개선할 여지가 있었다. 또한, 사진평판법을 이용한 패턴의 형성에 있어서, 패턴이 충분히 분할되기 위해서는 상기 결합제 수지가 충분히 광경화될 것이 또한 요구되었다.

게다가, 수성 광경화성 조성물은, 물이 희석 용매로서 사용되는 것으로 인한 환경에의 적은 손상, 그리고 (메트)아크릴로일기로 인한 (메트)아크릴로일기 포함 화합물의 탁월한 경화성 덕분에, 많은 다양한 페인트, 접착제, 레지스트, 및 프린트용 잉크 등에 광범위하게 사용될 것으로 기대된다.

경화성을 갖는 이들 수성 광경화성 조성물로서, 잉크 제트 분야에의 적용을 위해, U.S. 특허 제 5623001 호(7~8열)에는 20 ~ 75 질량%의 물, 수용성 자외선 중합성 물질, 광중합 개시제 및 착색제를 함유하며, 자외선에 의해 경화될 수 있는 잉크 제트용 잉크 조성물이 개시되어 있다. 또한, U.S. 특허 제 3204407 호(1면)에는 적어도 물, 수용성 광경화성 수지 예비 중합체, 광중합 개시제 및 수용성 염료를 함유하는 잉크 제트 프린터용 잉크가 개시되어 있다. 또한, 일본 공개 공보 2000-186242 (2~22면)에는 착색 물질, 중합성 올리고머, 물, 및 3 질량% 이상의 물에 대한 용해성을 갖는 광중합 개시제를 함유하며 잉크 제트 기록용으로 사용되는 잉크가 개시되어 있다.

이들 기술에 있어서, 폴리에틸렌 글리콜의 폴리(메트)아크릴레이트 화합물이 사용됨이 기재되어 있다. 그러나, 안료 또는 염료가 폴리에틸렌 글리콜의 (메트)아크릴레이트 화합물과 함께 수중에서 혼합되는 경우, 응집이 발생하거나, 또는 안료나 염료의 종류에 따라 침강이 급속히 야기되므로, 때로는 조성물의 안정성이 현저하게 취화된다. 따라서, 이러한 점에 있어서 추가로 개선될 여지가 있었다.

또한, 열경화성 조성물로서, 특히 제 3021755 호는 1, 2, 6 및 7 면에, 비닐옥시알킬(메트)아크릴레이트 및 알콜 또는 오르토 산 에스테르의 부가생성물의 단독중합체 또는 공중합체인 아세탈기 포함 또는 케탈기 포함 화합물이 구성 성분으로서 사용될 수 있음이 개시되어 있다. 이러한 아세탈기 포함 또는 케탈기 포함 조성물에 있어서, 부가생성물은 단독중합체 또는 공중합체의 형성을 위한 중간체로서 사용되는 것이지만, 다양한 페인트, 접착제, 레지스트, 프린트 잉크 등을 위한 상기와 같은 부가생성물의 이용에 관한 개시는 없다. 또한, 상기 부가생성물의 합성에 사용되는 알콜 또는 오르토 산 에스테르에서 관능기의 수를 설정하는 것이나 부가생성물에서 (메트)아크릴로일기의 수를 설정하는 것에 관해서도 개시되어 있지 않다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기한 업계 상황을 고려하여, 본 발명은 다양한 응용으로 적합하게 사용되는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 상기 화합물을 온화한 조건 하에 간단하게 제조하는 방법, 및 상기 화합물을 함유하는 유용한 광경화성 조성물 및 수성 광경화성 조성물을 제공함을 목적으로 한다.

본 발명자들은 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물을 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물(그 중에서도, 상기 화합물의 관능기는 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택됨)과 반응시키는 경우, 생성물이 착색되거나 일부 (메트)아크릴로일기가 중합됨이 없이, (메트)아크릴로일기를 갖는 저분자량 화합물, 올리고머 및 중합체가 온화한 조건 하에서 간단하게 제조됨을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 상기에 의해 수득된 (메트)아크릴로일기를 갖는 저분자량 화합물, 올리고머 및 중합체가 하우징; 건설 및 건축; 전기, 전자 및 정보; 운송 등의 분야에서, 복합 재료용 매트릭스, 주조 재료, 잉크, 코팅물, 페인트, 접착제, 인쇄판, 전자 부품에 관련된 각종 레지스트 재료 등과 같은 다양한 용도를 위한 다관능성 가교제, 가교성 올리고머 또는 가교성 중합체로서 경화 물질의 물성이 탁월한 유용한 화합물임을 발견하였다. 그리고, 이러한 발견과 함께, 이는 전술한 문제가 해결될 수 있음을 의미한다.

(메트)아크릴로일기를 갖는 화합물과 광중합 개시제 모두를 함유하는 조성물은, 사진평판술이 사용될 때에 고 분할능(resolution) 패턴을 형성시킬 수 있으므로, 정밀한 영상 형성이 가능한 광경화성 조성물인 것으로 발견되며, 필름의 현상성 및 무점작성 모두가 탁월하고, 부가적으로, 경화 물질의 내수성 및 내습성이 개선될 수 있고, 보다 낮은 유전율이 얻어질 수 있다. 또한, 무기 분말을 함유하는 조성물은, 소성 동안의 열 분해성이 탁월하므로, 전자 부품과 같은 다양한 응용에 유용한 광경화성 조성물인 것으로 발견되며, 무기 물질을 사용하여 성형물 및 정확한 패턴을 형성시킬 수 있다. 또한, 물을 함유하는 경우, 상기 조성물은 (메트)아크릴로일기의 반응성으로 인해 경화 이후 경화성 및 내수성이 훌륭하고, 염료 및 안료와 같은 착색제가 공존하는 경우조차도 용해 안정성 및 분산 안정성에서의 저하가 억제되는, 수성 조성물이 될 수 있다. 게다가, 상기 조성물은 그가 수성 조성물이므로, 각종 응용에 적합하게 유용한 수성 광경화성 조성물이 될 수 있다.

이러한 발견들이 본 발명을 완성하기에 이르도록 하였다.

### 발명의 구성

이에 본 발명은 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물을 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 및 광중합 개시제를 모두 함유하는 광경화성 조성물을 제공한다.

또한 본 발명은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 및 물을 함유하는 수성 광경화성 조성물을 제공한다.

하기에, 본 발명을 상세히 기술한다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법은 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물과, 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물의 반응을 포함한다. 본 발명에 의해 제조되는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서, 둘 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하다.

본 발명에 있어서, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물, 및 상기 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물(이하, 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물로서도 칭함)은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

(메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물로는 적합하게는, 예컨대 하기 화학식 3으로 나타내어지는 (메트)아크릴레이트가 포함된다;



(식 중, R<sup>7</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>8</sup>은 유기 부분을 나타내며, R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 유기 부분을 나타낸다).

$R^8$ 로 나타내어지는 유기 부분으로서 사용하기에 적합한 것은 탄소수 2~18의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬렌기, 탄소수 2~20의 알콕시알킬렌기, 탄소수 2~8의 할로겐화(예를 들어, 염화, 브롬화, 또는 불화) 알킬렌기, 말단 히드록실기를 제외한 폴리에틸렌 글리콜 구조, 말단 히드록실기를 제외한 폴리프로필렌 글리콜 구조, 말단 히드록실기를 제외한 폴리부틸렌 글리콜 구조 및 아릴기이다. 이 중에서도, 그들의 중합도가 1 ~ 10,000인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 및 폴리부틸렌 글리콜 구조, 및 탄소수 2~4의 알킬렌기가 적합하다. 더욱 바람직한 것은 그들의 중합도가 1 ~ 100인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 및 폴리부틸렌 글리콜 구조, 탄소수 2의 알킬렌기( $-CH_2CH_2-$ ), 및 탄소수 3의 알킬렌기( $-CH_2CH_2CH_2-$ )이다. 가장 바람직한 것은 그들의 중합도가 1 ~ 15인 폴리에틸렌 글리콜 구조, 폴리프로필렌 글리콜 구조 및 폴리부틸렌 글리콜 구조이다.

$R^9$ 로 나타내어지는 유기 부분으로 사용하기에 적합한 것은 탄소수 1~10의 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 및 치환될 수 있는 탄소수 6~11의 방향족 기이다. 이 중에서도, 탄소수 1~2의 알킬기 및 탄소수 6~8의 방향족 기가 적합하다.

비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 둘 이상의 관능기를 갖는 전술한 화합물은 저분자량 화합물, 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 비닐 에테르기와의 첨가 반응이 가능한 관능기로는 적합하게는 히드록실기, 카르복실기 및 티올기가 포함된다. 다시 말해서, 둘 이상의 관능기를 갖는 상기 화합물로서 사용하기에 적합한 것은 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물이다. 이러한 식으로, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물과 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물의 반응에 의해 (메트)아크릴로일기가 온화한 조건 하에서 혼입될 수 있다. 이에, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 생성물이 착색됨이 없이 온화한 조건 하에서 간단하게 제조된다.

둘 이상의 관능기를 갖는 전술한 화합물, 그 중에서도 화합물의 상기 관능기가 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 화합물로는 적합하게는 하기의 (1) ~ (6)에 기재된 화학종이 포함된다:

(1) 히드록실기를 갖는 화합물: 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 크실릴렌 글리콜, 헥산디올, 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸롤프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A의 알킬렌 산화물 부가생성물, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 불포화 폴리에스테르, 포화 폴리에스테르, 애폭시아크릴레이트, 폐녹시

수지, 히드록실기 포함 중합체 및 에폭시 수지; 폐놀의 중축합 화합물, 예컨대 비스페놀, 히드로퀴논, 레소르시놀, 피로갈롤 및 폐놀 수지; p-히드록시페네틸 알콜; 폴리(비닐 알콜)수지의 비누화 화합물; 셀룰로오스; 당, 예컨대 글루코오스, 프룩토오스, 만니트, 전분, 소르비톨 및 멕스트란.

(2) 카르복실기를 갖는 화합물: 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 다이머 산(dimeric acid), 트리멜리트산, 피로멜리트산, 부탄테트라카르복실산, 불포화 폴리에스테르, 포화 폴리에스테르, 에폭시 수지와 2염기성 산의 반응 생성물, 에폭시아크릴레이트와 2염기성 산의 반응 생성물 및 카르복실기 포함 중합체.

(3) 티올기를 갖는 화합물: 2,3-부탄디올, 디펜텐디티올, 에틸시클로헥실디티올, 1,6-헥산디티올, 트리메틸롤프로판트리스-(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨테트라카이스-(티오글리콜레이트), 1,4-부탄디올디( $\beta$ -티오프로피오네이트), 트리메틸롤프로판트리스( $\beta$ -티오프로피오네이트) 및 펜타에리트리톨테트라카이스-( $\beta$ -티오프로피오네이트).

(4) 히드록실기 및 카르복실기를 갖는 화합물: 히드록시산, 예컨대 히드록시아세트산, 락트산, 글리세르산, 타르타르산 및 시트르산; 히드록시벤조산, 히드록시나프토산, 불포화 폴리에스테르, 포화 폴리에스테르, 및 카르복실기와 히드록실기를 모두 갖는 중합체.

(5) 히드록실기 및 티올기를 갖는 화합물: 메르캅토에탄올.

(6) 카르복실기 및 티올기를 갖는 화합물: 메르캅토프로피온산. 이 중에서도, 에폭시아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 폐놀 수지, 에폭시 수지, 폐녹시 수지 및 히드록실기 포함 중합체가 적합하다.

전술한 에폭시아크릴레이트로서, (메트)아크릴로일기를 갖는 에폭시아크릴레이트는 비스페놀 형태 및 노볼락 형태와 같은 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 첨가 반응에 의해 수득될 수 있다. 에폭시아크릴레이트는 고리 열림에 의한 에폭시 수지와 불포화 1염기성 산의 첨가 반응에 의해 수득될 수 있다. 불포화 1염기성 산으로는 적합하게는 이후 언급되는 불포화 1염기성 산이 포함되며, 하나 또는 둘 이상의 화학종이 사용될 수 있다. 게다가, 필요에 따라, 포화 1염기성 산 및/또는 다염기성 산이 불포화 1염기성 산과 조합되어 사용될 수 있다.

하나의 분자에 둘 이상의 에폭시기를 갖는 임의의 잘 공지된 에폭시 수지가 에폭시 수지로 사용되어 에폭시아크릴레이트를 이를 수 있다. 에폭시 수지로서 사용하기에 적합한 것은 비스페놀형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지; 지환족 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜아민 수지, 예컨대 테트라글리시딜아미노디페닐메탄; 다관능성 글리시딜 에테르 수지, 예컨대 테트라글리시딜 테트라페닐 에탄; 폐놀 노볼락형 에폭시 수지 및 크레솔 노볼락형 에폭시 수지; 폐놀, o-크레솔, m-크레솔 및 나프톨과 같은 폐놀 화합물과 폐놀성 히드록실기를 갖는 방향족 알데히드와의 축합에 의해 수득되는 폴리폐놀 화합물 및 에피클로로히드린의 반응 생성물; 폐놀 화합물과, 디비닐 벤젠 및 디시클로펜타디엔과 같은 디올레핀 화합물의 첨가 반응에 의해 수득되는 폴리폐놀 화합물 및 에피클로로히드린의 반응 생성물; 과산을 사용한, 4-비닐시클로헥센-1-옥시드의 고리 열림 중합체의 에폭시드화 화합물; 복소환 고리를 포함하는 에폭시 수지, 예컨대 트리글리시딜이소시아누레이트; 폐놀아르알킬형 에폭시 수지. 부가적으로, 사슬 연장된 화합물이 또한 사용될 수 있다. 상기 사슬 연장된 화합물은 상기 에폭시 수지 분자 둘 이상을 다염기성 산, 폴리폐놀 화합물, 다관능성 아미노 화합물, 및 폴리티올과 같은 사슬 연장제와 결합시킴으로써 수득된다. 이 중 하나 또는 둘 이상의 화학종이 사용될 수 있다.

부가적으로, 에폭시아크릴레이트의 알콜성 히드록실기를 폴리이소시아네이트 화합물, 폴리비닐 에테르 및 4염기성 산의 2무수물과 같은 화합물과 부분적으로 반응시킴으로써, 또는 카르복실기와 다관능성 에폭시 화합물 및 다관능성 옥사졸린 화합물과 같은 화합물을 반응시킴으로써(전술한 카르복실기는 산 무수물과 에폭시아크릴레이트의 알콜성 히드록실기의 부분적 첨가 반응에 의해 생성됨) 제조되는 고분자량 에폭시아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.

전술한 에폭시아크릴레이트가 고리 열림에 의해 에폭시 수지와 불포화 1염기성 산의 첨가 반응에 의해 제조되는 경우, 반응 온도 및 반응 시간과 같은 반응 조건에 대해서는, 잘 공지된 반응 조건이 채택될 수 있다. 다시 말해서, 에폭시아크릴레이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다.

전술한 불포화 폴리에스테르로서, 에스테르 연결부 및 불포화 이중 결합을 모두 포함하는 중합체가 불포화 디카르복실산 및 다가 알콜의 축합에 의해 수득될 수 있다. 전술한 불포화 폴리에스테르는 불포화 다염기성 산을 주로 갖는 산 성분과 다가 알콜 및/또는 에폭시 화합물을 주로 포함하는 다가 알콜 성분의 축중합에 의해 수득되는 불포화 결합을 갖는 중합체이다.

전술한 산 성분은, 필요에 따라 지방족 포화 다염기성 산 및 방향족 포화 다염기성 산과 같은 포화 다염기성 산을 추가 포함할 수 있으며, 또는 1염기성 산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 신남산 및 이들 카르복실산의 유도체와 같은 불포화 1염기성 산(불포화 모노카르복실산) 및 포화 1염기성 산(포화 모노카르복실산)을 추가 포함할 수 있다. 전술한 다가 알콜 성분은, 필요에 따라 1가 알콜, 예컨대 히드록시디시클로펜타디엔, 벤질 알콜 및 알릴 알콜을 추가 포함할 수 있다. 1염기성 산 및 1가 알콜은 특별히 제한되지 않는다. 또한, 글리시딜(메트)아크릴레이트와 불포화 폴리에스테르의 말단 카르복실기의 고리 열림 첨가에 의해 수득되는(메트)아크릴레이트 개질 불포화 폴리에스테르가 또한 사용될 수 있다.

산 성분으로 사용되는 전술한 불포화 다염기성 산으로서, 비닐 단량체와 중합 가능한 하나 이상의 이중 결합 및 둘 이상의 치환기를 둘다 동일 분자 내에 포함하는 임의 화합물이 사용될 수 있다. 전술한 치환기는 다가 알콜 성분으로서 사용되는 다가 알콜 및/또는 에폭시 화합물의 관능기(즉, 히드록실기 및/또는 에폭시기)와의 반응에 의해 에스테르 연결부를 형성할 수 있는 치환기(예컨대, 카르복실기)이다. 산 성분으로 사용되는 불포화 다염기성 산은 특별히 제한되지 않는다.

전술한 불포화 다염기성 산으로서 사용하기에 적합한 것은, 예를 들어  $\alpha,\beta$ -불포화 다염기성 산, 예컨대 말레산, 푸마르산, 아코니트산 및 이타콘산;  $\beta,\gamma$ -불포화 다염기성 산, 예컨대 디히드로무콘산이다. 부가적으로, 불포화 다염기성 산의 유도체가 불포화 다염기성 산 대신에 사용될 수 있다. 상기 유도체로는 적합하게는, 예를 들어 전술한 불포화 다염기성 산의 무수물, 할라이드 및 알킬에스테르가 포함된다. 이들 불포화 다염기성 산 및 유도체는 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

필요한 경우, 산 성분으로서 사용되는 전술한 포화 다염기성 산으로 사용하기에 적합한 것은, 예를 들어 지방족 포화 다염기성 산, 예컨대 말론산, 숙신산, 메틸숙신산, 2,2-디메틸숙신산, 2,3-디메틸숙신산, 헥실숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-디메틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 3,3-디에틸글루타르산, 아디프산, 피엘산, 수베르산, 아젤라산, 및 세바스산; 방향족 포화 다염기성 산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 및 피로멜리트산; 및 치환족 포화 다염기성 산, 예컨대, 1,4,5,6,7,7-헥사클로로-5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 1,2-헥사히드로프탈산, 1,1-시클로부탄 디카르복실산, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 및 트랜스-1,4-시클로헥산 디카르복실산이다. 부가적으로는, 포화 다염기성 산의 유도체가 포화 다염기성 산 대신에 또한 사용될 수 있다. 상기 유도체로는 적합하게는, 예를 들어 전술한 포화 다염기성 산의 무수물, 할라이드 및 알킬에스테르가 포함된다. 이들 포화 다염기성 산 및 유도체는 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

다가 알콜 성분으로서 사용되는 전술한 다가 알콜로 사용하기에 적합한 것은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디프로필렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸 글리콜), 2-에틸-1,4-부탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디메틸롤 시클로헥산, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,4-펜탄디올, 2,2-디에틸-1,3-부탄디올, 4,5-노난디올, 트리에틸렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸롤 프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A 의 알킬렌 산화물 부가생성물, 및 비스페놀 A 의 알킬렌 산화물 부가생성물이다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

전술한 다가 알콜 성분으로 사용되는 에폭시 화합물로는 적합하게는, 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌 산화물, 스티렌 산화물, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 비스페놀 A 의 디글리시딜 에테르가 포함된다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

다가 알콜과 에폭시 화합물이 전술한 다가 알콜 성분으로서 조합되어 사용되는 경우, 이들 사이의 비는 다가 알콜과 에폭시 화합물의 종류에 따라 선택될 수 있으며, 특별히 제한되지는 않는다. 부가적으로는, 폴리알콜 성분에 대한 전술한 1가 알콜의 비는 바람직하게는 50 질량% 미만이다.

전술한 불포화 폴리에스테르가 산 성분 및 다가 알콜 성분의 축중합에 의해 제조되는 경우, 반응 온도 및 반응 시간과 같은 반응 조건에 대해서는, 잘 공지된 반응 조건이 채택될 수 있다. 다시 말해서, 불포화 폴리에스테르의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다.

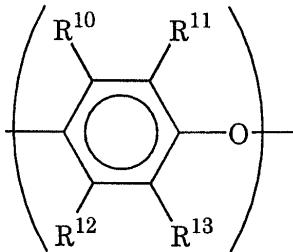
전술한 폐놀 수지로는 예를 들어, 폐놀 노볼락, 크레솔 노볼락; 포름알데히드 및 폐놀 화합물, 예컨대 폐놀, o-크레솔, m-크레솔 및 나프톨의 공축중합물; 폐놀 화합물, 예컨대 o-크레솔, m-크레솔 및 나프톨, 및 폐놀성 히드록실기를 포함하는 방향족 알데히드의 공축중합물; 폐놀 화합물 및 디올레핀 화합물, 예컨대 디비닐 벤젠 및 디시클로펜타디엔의 첨가 반응에

의해 수득되는 폴리페놀; 크실릴렌 글리콜 및 폐놀 화합물, 예컨대 폐놀, o-크레솔, m-크레솔 및 나프톨의 공축중합물; 폐놀비페닐 아르알킬, 폐놀디페닐 에테르 아르알킬, 나프톨비페닐 아르알킬, 및 나프톨디페닐 에테르 아르알킬이 포함된다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

전술한 에폭시 수지로서, 전술한 에폭시 아크릴레이트를 이루는데 사용되는 임의의 히드록실기 포함 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 상기 에폭시 수지로서, 예를 들어 사슬 연장된 에폭시 수지가 적합하게 사용될 수 있다. 상기 사슬 연장된 에폭시 수지는, 둘 이상의 관능기를 갖는 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀형 에폭시 수지, 폐놀 노볼락 에폭시 수지 및 크레솔 노볼락 에폭시 수지를 사슬 연장제, 예컨대 다염기성 산, 폴리페놀 화합물, 다관능성 아미노 화합물, 및 다관능성 티올 화합물과 반응시킴으로써 수득된다. 이 중 하나 또는 둘 이상의 화학종이 사용될 수 있다.

전술한 폐녹시 수지로서, 하기 화학식 4로 나타내어지는 폐녹시 구조 및 둘 이상의 알콜성 히드록실기를 분자 내에 모두 갖는 중합체가 사용될 수 있다:

화학식 4



(식 중, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로는 수소 원자, 할로겐 또는 C1~C5 알킬기를 나타낸다). 중합체는 비스페놀 A 또는 테트라브로모비스페놀 A를 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 수지와 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

전술한 히드록실기 포함 중합체는, 그 중합체가 단량체 성분의 중합에 의해 형성되는 둘 이상의 히드록실기를 포함한다면, 특별히 제한되지 않는다. 히드록실기를 혼입시키는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 적합하게는, 예를 들어 (1) 히드록실기를 포함하는 단량체를 공중합하는 방법, (2) 카르복실기를 포함하는 단량체를 공중합하고, 이어서 글리시딜기를 갖는 화합물을 상기 카르복실기와 첨가 반응하여 히드록실기를 생성시키는 것을 수반하는 방법, (3) 글리시딜기를 포함하는 단량체를 공중합하고, 이어서 카르복실기를 포함하는 화합물을 상기 글리시딜기와 첨가 반응하여 히드록실기를 생성시키는 것을 수반하는 방법, 및 (4) 그들 각각이 히드록실기를 포함하는 중합 개시제 또는 사슬 전이제를 사용하는 방법이 포함된다. 이들 방법은 단독으로 또는 둘 이상의 방법을 조합하여 사용될 수 있다. 전술한 단량체 성분은 특별히 제한되지 않으며, (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 및 글리시딜(메트)아크릴레이트; 스티렌, 예컨대 스티렌, p-메틸 스티렌, p-히드록시 스티렌, 및 α-메틸 스티렌; 비닐 에스테르 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 부티레이트; N-비닐 화합물, 예컨대 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, 및 N-비닐 카프로락탐; 비닐 에테르, 예컨대 메틸비닐 에테르, 에틸비닐 에테르, 부틸비닐 에테르, 및 히드록시부틸비닐 에테르; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 및 이의 에스테르가 포함된다.

전술한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 사이의 반응 몰 비는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 응용 및 목적 물성에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물의 양은 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물에서의 관능기 1몰에 대해 바람직하게는 0.02 ~ 50몰, 더욱 바람직하게는 0.04 ~ 10몰, 더더욱 바람직하게는 0.1 ~ 2 몰이다.

전술한 제조 방법에서의 반응 방법으로서, 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물을 반응시킬 때의 첨가 방법은 (1) 이들 화합물을 반응 초기 단계에 동시에 공급하는 방법, 또는 (2) 그 중 하나 또는 둘다를 반응계에 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가하는 방법과 관련될 수 있다. 부가적으로는, 전술한 반응은 바람직하게는 촉매의 존재 하에 수행된다. 본 발명에 사용가능한 촉매는 적합하게는 산이다. 상기 산으로서 사용하기에 적합한 것은 하기이다: 지방족 모노카르복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부타노산, 트리클로로아세트산, 디클로로아세트산, 피루브산, 및 글리콜산; 지방족 폴리카르복실산, 예컨대 옥살산, 말레산, 옥살아세트산, 말론산, 푸마르산,

타르타르산, 및 시트르산; 방향족 카르복실산, 예컨대 벤조산 및 테레프탈산; 방향족 술폰산 및 이의 염, 예컨대 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 및 퀴놀리늄 p-톨루엔술포네이트; 술페이트, 예컨대 나트륨 술페이트, 칼륨 술페이트, 마그네슘 술페이트, 칼슘 술페이트, 니켈 술페이트, 구리 술페이트 및 지르코늄 술페이트; 히드로겐술페이트, 예컨대 나트륨 히드로겐술페이트 및 칼륨 히드로겐술페이트; 무기 산, 예컨대 황산, 염산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 인산 및 폴리인산; 헤테로폴리 산, 예컨대 포스포몰리브산, 포스포팅스토몰리브산 및 실리코팅스토몰리브산; 산성제올라이트; 및 산성 이온 교환 수지 (여기서, 주 구조는 폐놀 수지 또는 스티렌 수지이고, 젤 유형, 다공질 유형 및 거대다공질 유형 중 임의 한 형태를 가지고, 술폰기 및 알킬술폰기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 교환 기를 갖는 것). 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다. 그 중에서, 옥살산, 말레산, 칼륨 히드로겐술페이트 및 염산이 바람직하다. 기타 산 촉매는, 첨가 반응에 대한 촉매로서 작용하는 것에 부가하여, 때로는 비닐 에테르에 대한 양이온성 중합 개시제로서 작용하며, 따라서 온도를 엄밀하게 제어할 것이 요구된다. 그러나, 염산은 양이온성 중합 개시제로서 작용하지 않으며, 하지만 첨가 반응에 선택적으로 영향을 미치므로, 이에 온도 제어에 대한 허용성이 커서; 그 결과, 제조에 있어 매우 유익하다.

전술한 촉매의 사용량은, 반응에 사용될 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물의 화학종, 조합 등에 따라 적절하게 조정될 수 있다. 그러나, 수율, 촉매의 안정성, 생산성 및 비용 효율의 관점에서, 상기 양은 예를 들어, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.0005 ~ 1 질량부, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 0.5 질량부이다. 할로겐 산이 촉매로서 사용되는 경우, 촉매를 알칼리, 예컨대 수산화나트륨으로 중성화시킴으로써, 또는 에폭시기 포함 화합물, 예컨대 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 에폭시수지를 첨가하고 촉매가 에폭시기에 첨가되게 함으로써, 반응 후 촉매를 실활시키는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물, 및 생성물인 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 둘다 중합성 화합물이다. 따라서, 반응은 바람직하게는 중합을 억제하고 수율을 개선시킬 수 있는 중합 억제제의 존재 하에 실시된다.

전술한 중합 억제제는 적합하게는 하기가 포함된다: 퀴논계 중합 억제제, 예컨대 히드로퀴논, 메톡시히드로퀴논, 벤조퀴논, 및 p-tert-부틸카테콜; 알킬페놀계 중합 억제제, 예컨대 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 및 2,4,6-트리-tert-부틸페놀; 아민계 중합 억제제, 예컨대 알킬화 디페닐아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 및 페노티아진; N-옥실, 예컨대 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실; 및 구리 디티오카르바메이트계 중합 억제제, 예컨대 구리 디메틸디티오카르바메이트, 구리 디에틸디티오카르바메이트, 및 구리 디부틸디티오카르바메이트. 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다. 이 중에서, 퀴논계 중합 억제제 및 N-옥실 중합 억제제가 바람직하며, 히드로퀴논, 메톡시히드로퀴논, 벤조퀴논, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실이 적합하게 사용된다.

전술한 중합 억제제의 첨가량은, 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물의 화학종 등에 따라 적절하게 조정될 수 있다. 그러나, 중합 억제 효과, 수율, 생산성 및 비용 효율의 관점에서, 상기 양은 예를 들어, (메트)아크릴레이트 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 ~ 5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.005 ~ 1 질량부, 특히 바람직하게는 0.01 ~ 0.1 질량부이다.

본 발명의 제조 방법에 있어서, 용매는 특별히 사용될 필요가 없으나, 유기 용매 중 하나 또는 둘 이상의 화학종이 사용될 수 있다. 유기 용매로는 적합하게는 하기가 포함된다: 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌; 지방족 탄화수소, 예컨대 웬탄, 헥산, 시클로헥산, 및 햅탄; 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 및 디이소프로필 에테르; 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸에틸 케톤; 극성 용매, 예컨대 디메틸 포름아미드 및 디메틸 술폴시드; 할로겐화 탄화수소, 예컨대 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄, 및 클로로벤젠; 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르; 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 4-메톡시부틸 아세테이트, 2-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 2-에톡시부틸 아세테이트, 4-에톡시부틸 아세테이트, 4-프로포시부틸 아세테이트, 2-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메톡시펜틸 아세테이트, 4-메톡시펜틸 아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸 아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸 아세테이트, (디)메틸 글루타레이트, (디)메틸 숙시네이트, (디)메틸 아디페이트; 아세-

톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 이소부틸 케톤, 테트라히드로푸란, 시클로헥사논, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 이소프로필 프로피오네이트, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 에틸-3-메톡시 프로피오네이트, 에틸-3-에톡시 프로피오네이트, 에틸-3-프로포시 프로피오네이트, 프로필-3-메톡시 프로피오네이트, 이소프로필-3-메톡시 프로피오네이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트, 이소프로필 락테이트, 부틸 락테이트, 아밀 락테이트, 에틸 에톡시아세테이트, 에틸 옥시아세테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 메틸 카르보네이트, 에틸 카르보네이트, 프로필 카르보네이트, 부틸 카르보네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, 부틸 피루베이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 벤질 메틸 에테르, 벤질 에틸 에테르, 디헥실 에테르, 벤질 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 디에틸 옥살레이트, 디에틸 말레이이트, γ-부티로락톤.

전술한 유기 용매의 사용량은 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물의 화학종, 조합 등에 따라 적절히 조정될 수 있다. 그러나, 수율, 생산성 및 비용 효율의 관점에서, 상기 양은 이들 화합물의 총 질량의 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0 ~ 200 질량부, 더욱 바람직하게는 0 ~ 100 질량부, 특히 바람직하게는 0 ~ 70 질량부이다.

본 발명의 제조 방법에서의 반응 조건으로서, 예를 들어, 반응 온도는 수율, 생산성, 및 비용 효율의 관점에서 바람직하게는 -40 ~ 150°C이다. 반응 온도는 더욱 바람직하게는 -30 ~ 100°C, 특히 바람직하게는 -20 ~ 70°C이다. 반응 시간은 사용될 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물, 촉매 및 용매의 화학종, 조합, 사용량 등에 따라서 전술한 반응이 완결되도록 적절히 조정될 수 있다. 반응 압력은 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물의 화학종 및 반응 온도 등에 따라서 적절히 조정될 수 있으며, 반응계가 액체 상태로 유지될 수 있다면, 정상압(대기압), 감압 및 가압 중 임의의 것일 수 있다.

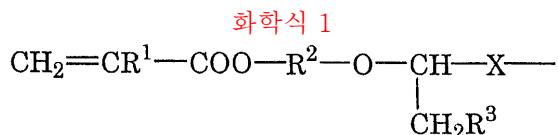
본 발명은 또한 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 (A)의 관능기와, (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 (B)의 비닐 에테르기의 첨가 반응에 의해(상기 화합물 (A)의 관능기는 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택됨) 수득되는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물에 관한 것이다.

본 발명에 따라, 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 (A) 및 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 (B)는 각각 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다. 이들 화합물 중 임의의 하나 또는 둘다가 둘 이상의 화학종으로 사용되는 경우, 제조될 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 둘 이상의 화학종이 된다. 본 발명의 화합물은 또한 저분자량 화합물 또는 올리고머 또는 중합체의 형태일 수 있다.

히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 관능기를 갖는 전술한 화합물 (A)는 바람직하게는 에폭시 아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 폐놀 수지, 에폭시 수지, 폐녹시 수지 및 히드록실기 포함 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 것이다. 이같은 화합물로서, 상기 언급된 화합물이 적합하다.

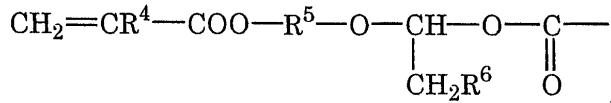
본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 전술한 제조법이 적합하게 적용된다. 이에, 이같은 제조법으로 본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 제조하는 것이 본 발명의 바람직한 구현이다. 구체적으로는, 하기의 제조법이 바람직하다: 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물을 상기 화학식 3으로 나타내어지는 (메트)아크릴레이트와 반응시키는 것을 포함하는 제조법.

본 발명은 또한, 둘 이상의 (메트)아크릴로일기 포함 기를 한 문자에 갖는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 제공하며, 상기 (메트)아크릴로일기 포함 기는 하기 화학식 1로 표현되는 기 및/또는 하기 화학식 2로 표현되는 기이다:



(식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>는 유기 부분을 나타내며, R<sup>3</sup>은 수소 원자 또는 유기 부분을 나타내고, X는 산소 또는 황 원자를 나타낸다),

## 화학식 2



(식 중,  $\text{R}^4$  는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $\text{R}^5$  는 유기 부분을 나타내며,  $\text{R}^6$  는 수소 원자 또는 유기 부분을 나타낸다).

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물에 있어서, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 한 분자 내에서 화학식 1 및 /또는 화학식 2로 표현되는 관능기의 수는, 그것이 둘 이상이라면, 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 화합물의 한 분자 내에서 (메트)아크릴로일기의 수가 2 초과인 경우, 경화성이 더욱 탁월하고  $T_g$  가 더욱 높은 경화 물질이 수득될 수 있다. 본 발명의 화합물은 또한 저분자량 화합물 또는 올리고머 또는 중합체의 형태일 수 있다.

또한, 상기 화학식 1 및/또는 2로 표현되는 기와 연결되는 분자 구조는 화합물의 용도 등에 따라서 적절히 선택될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 적합한 구조는 에폭시 아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 폐놀 수지, 에폭시 수지, 폐녹시 수지 또는 히드록실기 포함 중합체의 구조를 포함하는 것이다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 제조법으로서, 예를 들어, 전술한 제조법이 적합하게 적용된다. 상기와 같은 제조법으로 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 제조하는 것이 본 발명의 바람직한 구현이다. 구체적으로, 방법은, 히드록실기를 포함하는 화합물을 화학식 3으로 표현되는 (메트)아크릴레이트와 반응시키는 것을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은, 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 관능기를 갖는 화합물 (A)를 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 (B)와 반응시킴으로써 수득 가능하다. 이에 수득된 화합물은 (메트)아크릴로일기를 필수적으로 포함하며, (메트)아크릴로일기와의 조합으로 카르복실기를 추가 포함할 수 있다. 카르복실기를 포함함으로써, 상기 화합물은 정밀 패턴 형성에 충분한 광경화성 및 알칼리 현상성, 및 광 레지스트 물질로서 사용되는 경우 탁월한 사진평판성을 나타낸다.

(메트)아크릴로일기와 카르복실기를 모두 갖는 전술한 화합물을 수득하기 위한 방법으로는 적합하게는 하기가 포함된다: (1) 히드록실기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되는 관능기 중 하나 이상의 화학종을 갖는 화합물 (A) 대 (메트)아크릴로일기와 비닐 에테르기를 모두 갖는 화합물 (B)의 비율을 설정하고, 히드록실기와 티올기가 남겨지는 방식으로 이들을 반응시키고, 이어서, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 전술한 바와 같이 수득될 때, 산 무수물을 상기 남겨진 히드록실기와 티올기에 고리 열림에 의해 첨가하여 카르복실기를 혼입하는 것을 수반하는 방법, 및 (2) 화합물 (A)와 화합물 (B)의 비를 설정하고, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 수득될 때, 카르복실기가 남겨지는 방식으로 이들을 반응시키는 것을 수반하는 방법; 그러나, 본 발명이 이를 방법에 제한되는 의미는 아니라는 것은 당연하다.

(메트)아크릴로일기와 카르복실기를 모두 갖는 전술한 화합물에서 카르복실기의 농도는 산가로서 바람직하게는 20 ~ 200 mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 30 ~ 150 mg KOH/g의 범위이다. 산가가 20 mg KOH/g 미만인 경우, 노광 이후 알칼리성 현상액에서 경화되지 않은 부분의 제거가 신속하지 못하게 거의 되지 않고, 정밀 패턴이 우수한 재생성 및 정확성을 가지고 형성되기 어려울 수 있다. 산가가 200 mg KOH/g 초과인 경우, 또한 광경화된 부분이 알칼리 현상시에 부식되기 쉬우며, 정밀 패턴이 우수한 재생성 및 정확성을 가지고 형성되기 어려울 수 있다.

카르복실기를 (메트)아크릴로일기를 갖는 전술한 화합물에 포함된 히드록실기와 티올기에의 고리 열림 첨가에 의해 화합물에 혼입하기 위해 사용되는 산 무수물로는 적합하게는 하기가 포함된다: 프탈산 무수물, 숙신산 무수물, 옥테닐숙신산 무수물, 펜타도데세닐숙신산 무수물, 말레산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 3,6-엔드메틸렌 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸렌드메틸렌 테트라히드로프탈산 무수물, 테트ラ브로모프탈산 무수물, 2염기성 무수물, 예컨대 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파펜안트렌-10옥시드를 이타콘산 무수물 또는 말레산 무수물과 반응시킴으로써 수득되는 화합물; 트리멜리트산 무수물; 지방족 또는 방향족 4염기성 2무수물, 예컨대 비페닐 테트라카르복실산 2무수물, 나프탈렌 테트라카르복실산 2무수물, 디페닐 에테르 테트라카르복실산 2무수물, 부탄 테트라카르복실산 2무수물, 시클로펜탄 테트라카르복실산 2무수물, 피로멜리트산 2무수물 및 벤조페논 테트라카르복실산 2무수물. 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은 고도로 중합성이며, 높은 가교성이 것이다. 또한, 상기 화합물은 화합물 중의 극성 기를 막거나 감소시킬 수 있으므로, 유전율 및 점도에 있어서의 감소가 가능하다. (메트)아크릴로일기를 갖는 상기와 같은 화합물은 단독으로, 또는 가교화제, 첨가제, 강화제 등을 함유하는 조성물로서 사용될 수 있다. 이와 같은 화합물 및 상기 화합물을 함유하는 조성물은 열이나 빛에 의해 경화될 수 있으며 유리 전이 온도( $T_g$ )가 높고 내열성과 같은 물성이 탁월한 경화 물질을 형성할 수 있으므로, 이들은 하우징, 건설 및 건축, 전기, 전자 및 정보, 운송 등의 분야에서, 복합 재료용 매트릭스, 주조 재료, 잉크, 코팅물, 페인트, 접착제, 인쇄판, 전자 부품에 관련된 각종 레지스트 재료 등의 각종 응용에 적합하게 적용가능하다.

부가적으로, 본 발명의 제조법은 (메트)아크릴로일기를 갖는 전술한 화합물을 온화한 조건 하에 간단하고 용이하게 제조할 수 있다.

전술한 가교화제로서, 반응성 희석제 등이 적합하다. 반응성 희석제로는 라디칼 중합성 단량체가 포함되며, 이로는 하기가 포함된다: 방향족 비닐계 단량체, 예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\alpha$ -클로로스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 및 디알릴벤젠포스포네이트; 비닐 에스테르 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트 및 비닐 아디페이트; (메트)아크릴 단량체, 예컨대 탄소수 1~18의 알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소수 1~8의 알콜 에틸렌 산화물 유도체 (메트)아크릴레이트, 탄소수 1~18의 (알킬)페놀 에틸렌 산화물 유도체 (메트)아크릴레이트, 탄소수 2~9의 디올 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 에틸렌 산화물 유도체 디(메트)아크릴레이트, 및 글리세린 에틸렌 산화물 유도체 트리(메트)아크릴레이트; 라디칼 중합성 이중 결합을 포함하는 비닐(티오)에테르 화합물, 예컨대 2-(비닐옥시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(이소프로페녹시에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(이소프로페녹시에톡시에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(이소프로페녹시에톡시에톡시에톡시에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 및 트리알릴 시아누레이트. 이들은 응용에 따라서 단독으로 또는 둘 이상의 화학종을 조합하여 사용될 수 있다.

부가적으로는, 전술한 (메트)아크릴 단량체로는 하기가 포함된다: 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트,  $\beta$ -히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, (디)에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 웨타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디웨타에리트리톨 혼사(메트)아크릴레이트, 및 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메트)아크릴레이트.

전술한 첨가제 및 강화제로는 적합하게는, 이형제, 윤활제, 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 증점제, 열(또는 광) 중합 개시제, 중합 억제제, 희석 용매, 감광제, 착색제, 소포제, 커플링제, 평활제(leveling agent), 계면활성제, 습윤제, 분산 안정화제, 요변제(thixotropic agent), 무기 충진제, 예컨대 탈크, 점토, 및 바륨 슬레이트; 전도성 공여제 (conductivity donor), 건조 억제제, 침투화제, pH 조절제, 금속 격리제, 항균 및 항진균제, 및 기타 잘 공지된 첨가제가 포함된다. 부가적으로는, 응용의 목적에 따라, 하기의 화합물이 전술한 특징을 감소시킴이 없는 범위에서 첨가될 수 있다: 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 옥사졸린 화합물, 옥세탄 화합물, 또는 에폭시 경화제, 예컨대 디시안디아미드 또는 이미다졸 화합물. 또한, 각종 강화 섬유가 지지 섬유로서 이용되어, 섬유 강화 복합 물질을 산출할 수 있다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물이 열 또는 광에 의해 경화될 때, 열 또는 광 중합 개시제가 사용된다.

전술한 열 중합 개시제로서, 하기를 포함하는 잘 공지된 화합물이 사용될 수 있다: 유기 퍼옥시드, 예컨대 메틸에틸케톤 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 디쿠밀 퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시옥토에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 및 라우로일 퍼옥시드; 및 아조계 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴. 부가적으로, 경화 촉진제가 열 중합 동안에 혼합 및 사용될 수 있다. 경화 촉진제로는 적합하게는 코발트 나프테네이트, 코발트 옥틸레이트 등, 및 3급 아민 등이 포함된다. 열 중합 개시제의 사용량은 전술한 조성물 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.05 ~ 5 질량부이다.

전술한 광 중합 개시제로서, 하기를 포함하는 잘 공지된 화합물이 사용될 수 있다: 벤조인 및 이의 알킬 에테르, 예컨대 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 및 벤조인 이소부틸 에테르; 아세토페논, 예컨대 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온 또는 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 4-(2-히드록시에톡시)페-

닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 및 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논 올리고머; 안트라퀴논, 예컨대 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 및 1-클로로안트라퀴논; 티옥산톤, 예컨대 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로포시티옥산톤, 및 2-(3-디메틸아미노-2-히드록시)-3,4-디메틸-9H-티옥산톤-9-온 메소클로라이드; 케탈, 예컨대 아세토페논 디메틸케탈 및 벤질 디메틸케탈; 벤조페논, 예컨대 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라카이스(t-부틸디옥시카르보닐)벤조페논, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 4-페닐 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐술파이드, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸페옥실카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시)에틸]벤젠메탄암모늄 브로마이드, 및 (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄 클로라이드; 아실포스핀 산화물 및 잔돈. 광 중합 개시제는 하나의 화학종으로 또는 둘 이상 화학종의 혼합물로 사용되며, 사용량은 전술한 조성물 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 ~ 25 질량부이다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물이 예를 들어, 경화 필름 수득을 위해 기판에 적용되고 광조사되는 경우, 상기 유기 용매가 응용성, 인쇄성, 작업성 등의 관점에서 조성물에 혼합될 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 이 중 둘 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

전술한 용매의 양은 점도가 적용 작업 동안에 최적이 되도록 적절히 사용될 수 있으며, 조성물 100 질량부에 대하여 바람직하게는 1000 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 500 질량부 이하이다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물이 사진평판술용으로 사용되는 경우, 조성물이 카르복실기가 그에 도입되는 것을 허용함이 없는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유한다면, 경화 필름 수득을 위해 조성물을 기판에 적용하고 노광시킨 다음, 노광되지않은 부분은 트리클로로에틸렌과 같은 할로겐계 용매 또는 전술한 용매를 사용하여 용매 현상될 수 있다.

부가적으로, 조성물이 카르복실기가 그에 도입된 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 경우, 노광되지않은 부분이 알칼리성 용액에 용해되기 때문에, 알칼리 현상이 실시될 수 있다.

전술한 알칼리 현상에 사용되는 현상액으로는 적합하게는 하기가 포함된다: 금속 알칼리성 용액, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 나트륨 실리케이트, 수산화칼슘 등; 암모늄 수용액; 및 수용성 아민의 수용액, 예컨대 모노메틸 아민, 디메틸 아민, 트리메틸 아민, 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 모노프로필 아민, 디메틸프로필 아민, 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 및 폴리에틸렌 이민. 이 중에서, 하나의 화학종 또는 둘 이상의 화학종의 혼합물이 사용될 수 있다. 특히, 1.5 질량% 이하의 희석 알칼리성 수용액이 적합하게 사용된다.

본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물은 (1) 광경화성 조성물, 또는 (2) 수성 광경화성 조성물로 하는데에 적합하다. 상기 (1)의 광경화성 조성물은 본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 및 광 중합 개시제를 함유하며, 이 때, 상기 광경화성 조성물에서, 상기는 광 중합 개시제용으로 사용될 수 있다. 광 중합 개시제의 사용량은 광경화성 조성물 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 25 질량% 이하이다. 상기 양이 0.1 질량% 미만인 경우, 노광시 경화를 발생시키는데 실패할 수 있다. 25 질량% 초과하는 경우, 노광 이후, 경화 필름의 필름 코팅성, 내마모성 및 내화학약품성 등이 취화될 수 있다. 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 15 질량% 이하이다.

부가적으로는, 전술한 (1)의 광경화성 조성물은 광 중합 반응에 참여할 수 있는 라디칼 중합성 화합물로 제형화될 수 있다.

전술한 라디칼 중합성 화합물로는, 전술한 라디칼 중합성 단량체에 부가하여, 불포화 폴리에스테르, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 등이 사용될 수 있는 라디칼 중합성 올리고머가 포함된다. 이들 라디칼 중합성 화합물은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종의 혼합물로 사용될 수 있으며, 응용 및 필요한 물성에 따라서, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 5 ~ 500 질량부의 양으로 혼합된다.

옥사졸린 화합물, 옥세탄 화합물 또는 에폭시 수지와 같은 열경화성 성분 또는 디시안디아미드 또는 이미다졸 화합물과 같은 경화제를 전술한 (1)의 광경화성 조성물에 첨가함은, 영상 형성 이후 필름의 후경화로 인해, 수득된 경화 필름의 내열성, 내용매성 및 내수성을 개선시킬 수 있다. 특히, 카르복실기가 그에 도입된 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물이 사용되는 경우, 친수성 기 중 카르복실기가 후경화 단계에서 전술한 열경화성 성분과 반응하게 되어 소비되며, 이는 더욱 효과적이다. 상기 경우에, 옥사졸린 화합물을 사용하는 것이, 히드록실기가 발생하지 않기 때문에, 바람직하

다. 전술한 열경화성 성분은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 100 질량부에 대하여 바람직하게는 5 ~ 500 질량부의 양으로 제형화된다. 전술한 경화제는, 전술한 열경화성 성분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 20 질량부의 양으로, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 100 질량부에 대하여, 0.05 ~ 100 질량부의 양으로 제형화된다.

전술한 (1)의 광경화성 조성물의 사용법으로는, 액체상 중에서 조성물을 기판에 직접 적용하고, 또한 사용을 위한 건조된 건조 필름(보호 필름이 부착될 수 있음)을 형성하기 이전에 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 필름에 적용하는 것이 포함된다. 상기 경우, 건조 필름은 기판 위에 적층되고, 노광 이전 또는 이후에 상기 필름을 박리할 수 있다.

부가적으로는, 인쇄판 제조에 사용되는 것처럼, 노광 동안에 패턴 형성을 위해 필름을 사용함이 없이 디지털화된 데이터를 이용하여 필름에 레이저 노광하는 직접 스캔에 의한 영상화 방법(CTP, 판출력기(computer to plate))이 채택될 수 있다. 이에, (1)의 전술한 광경화성 조성물이 바람직하게는 영상 형성용 광경화성 수지 조성물로서 사용되며, 이와 같은 영상 형성용 광경화성 수지 조성물이 또한 본 발명의 바람직한 구현 중 하나이다.

전술한 영상 형성용 광경화성 수지 조성물은 인쇄 회로판 제조용 뼘납 레지스트, 예칭 레지스트, 무전해 도금 레지스트, 빌드업(buildup) 법에 의한 인쇄 회로판의 절연층, 액정 디스플레이 제조용 블랙 매트릭스, 색 필터, 포토 스페이서(photo spacer), 및 인쇄판 제조와 같은 다양한 응용에 적합하게 적용될 수 있다.

(1)의 광경화성 조성물에 무기 분말을 첨가하여 제조한 전술한 광경화성 조성물이 바람직하며, 무기 분말로는 적합하게는 하기가 포함된다: 유리 프릿터(fritter), 예컨대 납 보로실리케이트 유리, 아연 보로실리케이트 유리, 또는 비스무트 보로실리케이트 유리 (이들은  $PbO-SiO_2$  계,  $PbO-B_2O_3-SiO_2$  계,  $ZnO-SiO_2$  계,  $ZnO-B_2O_3-SiO_2$  계,  $BiO-SiO_2$  계,  $BiO-B_2O_3-SiO_2$  계임); 산화물, 예컨대 산화코발트, 산화철, 산화크롬, 산화니켈, 산화구리, 산화망간, 산화네오디뮴, 산화바나듐, 산화세륨, 티파크 엘로(Tipaque yellow), 산화카드뮴, 알루미나, 실리카, 마그네시아, 스피넬, 및 Na, K, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Al 등의 산화물; 및 형광 분말, 예컨대  $ZnO: Zn, Zn_3(PO_4)_2: Mn, Y_2SiO_5: Ce, CaWO_4: Pb, BaMgAl_{14}O_{23}: Eu, ZnS: (Ag, Cd), Y_2O_3: Eu, Y_2SiO_5: Eu, Y_3Al_5O_{12}: Eu, YBO_3: Eu, (Y, Gd)BO_3: Eu, GdBO_3: Eu, ScBO_3: Eu, LuBO_3: Eu, Zn_2SiO_4: Mn, BaAl_{12}O_{19}: Mn, SrAl_{13}O_{19}: Mn, CaAl_{12}O_{19}: Mn, YBO_3: Tb, BaMgAl_{14}O_{23}: Mn, LuBO_3: Tb, GdBO_3: Tb, ScBO_3: Tb, Sr_6Si_3O_3Cl_4: Eu, ZnS: (Cu, Al), ZnS: Ag, Y_2O_2S: Eu, ZnS: Zn, (Y, Cd)BO_3: Eu, BaMgAl_{12}O_{23}: Eu$ , 등. 이들은 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이 중 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 부가적으로는, 본 발명의 무기 분말 포함 광경화성 조성물이 전도성 패턴 형성 등을 위해 사용되는 경우, 철, 니켈, 구리, 알루미늄, 은, 금 등의 전도성 입자의 첨가가 그 목적을 달성시킬 수 있다.

전술한 무기 분말의 사용량은 무기 분말을 함유하는 광경화성 조성물 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 30 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이하이다. 상기 양이 30 질량% 미만인 경우, 필름 코팅성, 인쇄성 및 소성후의 수축 등의 취화문제점이 발생할 수 있다. 상기 양이 95 질량%를 초과하는 경우, 광경화성이 감소할 가능성이 있을 수 있다.

전술한 무기 분말을 함유하는 광경화성 조성물의 사용법으로는 바람직하게는 예를 들어 하기가 포함된다: (1) 조성물을 기판 전면 또는 부분면에 적용하거나 또는 영상화 등을 이용하여 패턴을 형성시키거나, 또는 구체화된 모양을 형성시키고, 뒤이어 자외선과 같은 광을 조사하여 경화하는 것을 수반하는 방법, 및 (2) 사진평판술에 의해 경화된 패턴 또는 모양을 수득한 후 소성하는 것을 수반하는 방법. 무기 분말을 함유하는 광경화성 조성물을 경화 및 소성시킴으로써, 무기 분말들이 서로 융합되어 합금화되는 것에 부가하여, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함하는 경화 물질에서의 유기 성분이 분해 및 휘발된다. 따라서, 강(strong) 필름과 같은 성형물, 및 패턴이 무기 분말 등과 같은 무기 성분으로부터 구성된다.

전술한 광경화성 조성물 및 무기 분말 함유 광경화성 조성물은 영상화 또는 사진평판술 등에 의해, 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panel)(PDP)의 것인, 칸막이 벽, 전극, 레지스터, 형광 물질, 색 필터, 블랙 매트릭스 등의 제조, LCD, 유기 EL 소자, 인쇄 회로판, 다층 인쇄 회로판, 다중칩 모듈, 및 LSI 등을 구성하는 전극 패턴의 제조, 및 세라믹 보드에의 전도성 패턴 제조에 적합하게 적용가능하다.

상기 (2)의 수성 광경화성 조성물에 있어서, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 대 물의 함량비(중량비) ((메트)아크릴로일기를 갖는 화합물/물)는 바람직하게는 1/99 이상, 바람직하게는 99/1 이하이다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 함량이 1 미만인 경우, 수성 광경화성 조성물의 경화력 및 경화 물질의 물성이 적절히 수득될 수 없다. 상기 함량이 99를 초과하는 경우, 점도가 증가하고, 이에 따라 작업성이 저하될 수 있다. 상기 비는 더욱 바람직하게는 5/95 이상, 90/10 이하이다.

전술한 수성 광경화성 조성물은 바람직하게는 광 중합 개시제를 함유한다. 개시제 중에서, 아세토페논, 벤조페논, 또는 아실포스핀 산화물가 바람직하다. 특히, 수용해성 광 라디칼 중합 개시제가 바람직하다.

전술한 수성 광경화성 조성물에 있어서, 광 중합 개시제의 사용량은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이하이다. 상기 양이 0.1 질량% 미만인 경우, 충분한 경화성이 얻어질 수 없다. 상기 양이 20 질량%를 초과하는 경우, 비용 효율의 관점에서 불리할 수 있다. 상기 양은 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 15 질량% 이하이다.

전술한 수성 조성물은 바람직하게는 착색제를 추가 함유한다. 착색제로는 적합하게는 염료 및 안료가 포함되며, 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 화학종으로 사용될 수 있다. 부가적으로는, 염료 및 안료는 조합하여 사용될 수 있다.

전술한 염료로는 적합하게는 다음이 포함된다: 직접 염료, 예컨대 C.I. Direct Black 17, 19, 32, 51, 62, 71, 108, 146, 154; C.I.Direct Blue 6, 22, 25, 71, 86, 90, 106, 199; C.I.Direct Red 1, 4, 17, 28, 83; C.I.Direct Yellow 12, 24, 26, 44, 86, 98, 100, 142; C.I.Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60; C.I.Direct Violet 47, 48; C.I.Direct Brown 109; C.I.Direct Green 59; 산성 염료, 예컨대 C.I. Acid Black 2, 7, 24, 24, 26, 31, 52, 63, 112, 118; C.I. Acid Blue 9, 22, 40, 59, 93, 102, 104, 113, 117, 120, 167, 229, 234, 254; C.I.Acid Red 1, 6, 8, 32, 37, 51, 52, 80, 85, 87, 92, 94, 115, 180, 256, 317, 315; C.I.Acid Yellow 11, 17, 23, 25, 29, 42, 49, 61, 71; C.I.Acid Orange 7, 19; C.I. Acid Violet 49; 반응성 염료, 예컨대 C.I.Reactive Yellow 2, 3, 13, 15, 17, 18, 23, 24, 37, 42, 57, 58, 64, 75, 76, 77, 79, 81, 84, 85, 87, 88, 91, 92, 93, 95, 102, 111, 115, 116, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 139, 140, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 151, 162, 163; C.I.Reactive Orange 5, 7, 11, 12, 13, 15, 16, 35, 45, 46, 56, 62, 70, 72, 74, 82, 84, 87, 91, 92, 93, 95, 97, 99; C.I.Reactive Red 3, 13, 16, 21, 22, 23, 24, 29, 31, 33, 35, 45, 49, 55, 63, 85, 106, 109, 111, 112, 113, 114, 118, 126, 128, 130, 131, 141, 151, 170, 171, 174, 176, 177, 183, 184, 186, 187, 188, 190, 193, 194, 195, 196, 200, 201, 202, 204, 206, 218, 221; C.I.Reactive Violet 1, 4, 5, 6, 22, 24, 33, 36, 38; C.I.Reactive Blue 2, 3, 5, 8, 10, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 27, 28, 38, 39, 40, 41, 49, 52, 63, 71, 72, 74, 75, 77, 78, 79, 89, 100, 101, 104, 105, 119, 122, 147, 158, 160, 162, 166, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 176, 179, 184, 190, 191, 194, 195, 198, 204, 211, 216, 217; C.I.Reactive Green 5, 8, 12, 15, 19, 23; C.I.Reactive Brown 2, 7, 8, 9, 11, 16, 17, 18, 21, 24, 26, 31, 32, 33; C.I.Reactive Black 1, 5, 8, 13, 14, 23, 31, 34, 39; 다음을 포함하는 기타 염료, C.I.Basic Black 2; C.I.Basic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29; C.I.Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 37; C.I.Basic Violet 7, 14, 27; C.I.Food Black 1, 2; 및 지용성 염료, 예컨대 C.I. Solvent Black 6, C.I.Solvent Black 18, 24, 28, 29, 33, 36, 37, 38, 51; C.I.Solvent Yellow 1, 49, 62, 74, 79, 82, 83, 89, 90, 120, 121, 151, 153, 154; C.I.Solvent Red 25, 31, 86, 92, 97, 118, 132, 160, 186, 187, 219; C.I.Solvent Blue 33, 38, 42, 45, 53, 65, 67, 70, 104, 114, 115, 135.

전술한 안료로는 적합하게는 다음이 포함된다: 무채 안료, 예컨대 카본 블랙, 산화티탄 및 탄산칼슘, 및 유채 유기 안료. 유기 안료로는 적합하게는 다음이 포함된다: 불용성 아조계 안료, 예컨대 톨루이딘(Toluidine) 레드, 톨루이딘 마룬, 한사(Hansa) 엘로, 벤지딘 엘로, 및 피라졸론 레드; 가용성 아조계 안료, 예컨대 리톨(Lithol) 레드, 헬리오 보르도(Helio Bordeaux), 피그먼트 스칼렛(Pigment Scarlet), 및 퍼마년트 레드(Permanent Red) 2B; 배트(vat) 염료로부터의 유도체, 예컨대 알리자린(Alizarin), 인단트론(Indanthrone), 및 티오인디고 마룬 (Thioindigo Maroon); 프탈로시아닌계 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌 블루 및 프탈로시아닌 그린; 퀴나크리돈계 유기 안료, 예컨대 퀴나크리돈 레드 및 퀴나크리돈 마젠타; 페릴렌(perylene)계 유기 안료, 예컨대 페릴렌 레드 및 페릴렌 스칼렛; 이소인돌리논계 유기 안료, 예컨대 이소인돌리논 엘로 및 이소인돌리논 오렌지; 피란트론계 유기 안료, 예컨대 피란트론 레드 및 피란트론 오렌지; 티오인디고계 유기 안료; 축합 아조계 유기 안료; 벤즈이미다졸론계 유기 안료; 퀴노프탈론계 유기 안료, 예컨대 퀴노프탈론 엘로; 이소인돌리논계 유기 안료, 예컨대 이소인돌리논 엘로; 및 플라반트론(Flavanthrone) 엘로, 아실아미드 엘로, 니켈 아조 엘로, 구리 아조 메틴 엘로, 페리논 오렌지, 안트론 오렌지, 디안트라퀴노닐 레드, 및 디옥사진 바이올렛 등을 포함하는 기타 안료.

특히, 흑색 잉크로서 사용되는 카본 블랙으로는 다음이 포함된다: Mitsubishi Chemical 사에서 시판되는 No. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No. 2200B, Colombia 사에서 시판되는 Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255, Raven 700, Cabot 사에서 시판하는 Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400, 및 Degussa 사에서 시판하는 Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4.

전술한 수성 광경화성 조성물에 있어서, 착색제의 사용량은 수성 광경화성 조성물 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 30 질량% 이하이다. 상기 양이 0.5 질량% 미만인 경우, 충분한 착색 효과가 얻어질 수 없다. 상기 양이 30 질량%를 초과하는 경우, 비용 효율에서 불리할 수 있다. 상기 양은 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 25 질량% 이하이다.

전술한 수성 광경화성 조성물은 하기와 같은 추가 첨가제를 함유할 수 있다: 안료 등을 위한 분산 안정화제, 소포제, 이형제, 윤활제, 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 충진제, 중점제, 열 (또는 광) 중합 개시제, 감광제, 착색제, 커플링제, 평활제, 계면활성제, 습윤제, 요변제, 무기 충진제, 예컨대 탈크, 점토, 및 바륨 솔레이트; 전도성 공여제, 건조 억제제, 침투화제, pH 조절제, 금속 격리제, 항균 및 항진균제, 및 기타 잘 공지된 첨가제. 전술한 수성 광경화성 조성물은 각종 페인트, 접착제, 레지스트, 프린트용 잉크 등과 같은 광범위한 각종 분야에서 적합하게 이용된다. 수성 광경화성 조성물의 사용법으로는 적합하게는 다음이 포함된다: 브러쉬, 바 코터(bar coater), 분무식 코터, 스피너(spinner), 및 률 코터 등을 사용하는 방법. 부가적으로, 경화법으로는 적합하게는 열 경화법, 및 활성화된 에너지 광선에 의한 방법이 포함된다. 이 중에서, 활성화된 에너지 광선을 조사함에 의한 경화법이 더욱 바람직하다.

전술한 활성화된 에너지 광선은 수성 광경화성 조성물에 함유된 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 반응시켜 물질을 경화시킬 수 있는 에너지 광선일 수 있으며, 적합하게는 자외선 및 전자선이 포함된다. 이 중에서, 페인트 등의 분야에서 이용될 때는 자외선이 적합하다.

자외선을 조사하는 장비로서는, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, 형광 화학물질 램프, 및 형광 블루 램프가 사용될 수 있다.

상기의 구성인 본 발명의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 고도 중합성이며, 다양한 용도에 적합하게 적용가능하다. 부가적으로, 상기 화합물은 고도 가교성이며, 이에 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖고, 따라서 내열성과 같은 물성이 탁월한 경화 물질을 형성할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 유전율 및 점도가 낮게 할 수 있으며, 이러한 성질은 다양한 용도에 따라 적절하게 설정될 수 있다. 또한, 상기에 기재된 단계를 포함하는 본 발명의 화합물의 제조 방법은 온화한 조건 하에서 상기와 같은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 간단하고 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 광경화성 조성물 및 수성 광경화성 조성물은 상기와 같은 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 함유하며, 따라서 다양한 용도에 적합하게 적용가능한 유용한 조성물이다.

### 발명의 수행을 위한 최량의 양태

본 발명을 실시예를 이용하여 하기에 보다 상세히 논할 것이나, 본 발명이 오직 이들 실시예에 제한되는 의미는 아니다. 또한, 달리 지적되지 않는다면, "부"는 "중량부"를 언급한다.

### 실시예 1

114.2 g (히드록실기 = 1 mol)의 비스페놀 A, 0.017 g (0.1 mmol)의 p-톨루엔솔폰산, 그리고 용매로서 300 g의 2-부타논을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣었다. 상기 물질을 교반한 후, 얼음조에서 10°C로 냉각시켰다. 그 후, 186.2 g (1 mol)의 2-(비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트 (이하, "VEEA"로 칭함)를 상기의 생성 용액에 1시간에 걸쳐 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가의 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화시키고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전시키고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득된 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 9는 상기 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내며, 도 1은 상기 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

### 실시예 2

183.5 g의 비스페놀 A 에폭시 수지 (YD-127, Toho Kasei Co., Ltd.의 제품), 및 0.734 g의 트리에틸벤질 암모늄 클로라이드를, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣었다. 그 후, 72 g의 아크릴산을 2시간에 걸쳐 적가하면서, 혼합물을 5 시간에 걸쳐 115°C에서 반응되게 하였다. 0.729 g의 염산, 및 용매로서 441.7 g의 2-부타논

을 수득한 에폭시 아크릴레이트 255.5 g (히드록실기 = 1 mol)에 첨가 및 교반한 후, 혼합물을 얼음조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 186.2 g (1 mol)의 VEEA를 생성 용액에 1시간에 걸쳐 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가의 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화시키고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전시키고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득된 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 10은 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 2는 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

#### 실시예 3

90 g (0.9 mol)의 메틸 메타크릴레이트, 13 g (0.1 mol)의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 및 240 g의 2-부타논을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 온도를 70°C로 올렸다. 그 후, 2-부타논에 용해된 1.03 g의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 1시간에 걸쳐 상기 반응 혼합물에 도입한 후, 5시간에 걸쳐 70°C에서 중합하였다. 이에 수득된 메타크릴레이트 중합체 103 g에, 0.073 g의 염산을 첨가하고, 물질을 얼음조에서 10°C로 냉각시켰다. 그 후, 20.02 g (0.1 mol)의 2-(비닐옥시에톡시)에틸 메타크릴레이트(이하, "VEEM"으로 칭함)를 생성 용액에 1시간에 걸쳐 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 11은 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 3는 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

#### 실시예 4

53.9 g (0.55 mol)의 말레산 무수물, 66.7 g (0.45 mol)의 프탈산 무수물, 18.6 g (0.30 mol)의 에틸렌 글리콜 및 57.1 g (0.75 mol)의 프로필렌 글리콜을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 6시간에 걸쳐 210°C에서 축합을 수행하여, 산가가 30 인 불포화 폴리에스테르를 산출하였다. 0.078 g의 염산 및 120 g의 2-부타논을 상기 수득한 불포화 폴리에스테스 100 g에 첨가한 후, 혼합물을 얼음조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 19.9 g의 VEEA를 1시간에 걸쳐 생성 용액에 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 12는 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 4는 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

#### 실시예 5

256.9 g의 비스페놀 A 에폭시 수지(YD-127, Toho Kasei Co., Ltd.의 제품), 177.3 g의 비스페놀 A 및 0.217 g의 트리에틸벤질 암모늄 클로라이드를, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣고, 5시간에 걸쳐 120°C에서 반응을 실시하였다. 1.134 g의 염산, 및 용매로서 310.2 g의 2-부타논을 상기 수득한 폐녹시 수지 434.2 g에 첨가하고, 교반한 후, 혼합물을 얼음조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 289.6 g의 VEEA를 1시간에 걸쳐 생성 용액에 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 13은 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 5는 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 6

90 g (0.9 mol)의 메틸 메타크릴레이트, 8.6 g (0.1 mol)의 메타크릴산, 및 230 g 의 2-부타논을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 온도를 70°C로 올렸다. 2-부타논에 용해된 0.986 g 의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 1시간에 걸쳐 반응 혼합물에 도입한 후, 5시간에 걸쳐 70°C에서 중합을 실시하였다. 0.0017 g 의 염산을 수득된 메타크릴레이트 중합체 98.6 g 에 첨가하고, 상기 물질을 얼음 조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 20.02 g (0.1 mol)의 VEEM 을 1시간에 걸쳐 생성 용액에 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR 을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 14 는 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 6 은 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 7

116.1 g 의 푸마르산, 0.0344 g 의 p-톨루엔су폰산 및 488.5 g 의 2-부타논을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣은 후, 얼음조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 372.4 g (2 mol)의 VEEA 를 1시간에 걸쳐 생성 용액에 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR 을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 15 는 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 7 은 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 8

194 g (1 mol)의 테트라에틸렌 글리콜 및 1.46 g 의 염산을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣은 후, 얼음조에서 10°C로 냉각하였다. 그 후, 372.4 g (2 mol)의 VEEA 를 1시간에 걸쳐 생성 용액에 적가하고, 온도를 실온으로 되돌린 후, 혼합물을 추가 2시간 동안 반응되게 하였다. 반응 용액을 수산화나트륨 용액 1 mol/L로 중화하고, 여과한 후, n-헥산을 사용하여 반응 생성물을 재침전되게 하고, 여과 및 건조하였다.

이에 수득한 물질을  $^1\text{H-NMR}$  및 IR 을 이용하여 확인하였다. 그 결과, 반응 생성물의 전술한 물질은 본 발명에 따른 아크릴로일기를 갖는 신규한 화합물임이 확인되었다. 도 16 은 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도를 나타내고, 도 8 은 생성물의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 9

2 부의 벤조일 퍼옥시드를 100 중량부의 아세톤에 용해된 실시예 2의 화합물 100 중량부에 첨가하고, 생성 용액을 유리 플레이트에 코팅한 후, 용액의 제거 및 경화를 2시간에 걸쳐 90°C에서 실시하였다. 경화 물질의 유리 전이 온도를 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 10°C/분의 온도 상승률로 측정하였고, 90°C 임이 발견되었다.

비교예 1

실시예 2 에서 원료로 사용된 비스페놀 A 에폭시 수지는 상온에서 액체이며, 이의 유리 전이 온도는 실시예 2 에서 수득한 경화 물질의 유리 전이 온도보다 명확이 더 낮았다.

실시예 10

실시예 9 에서와 유사한 방법을 사용하여 실시예 5 의 화합물을 경화시킴으로서 수득한 경화 물질의 유리 전이 온도는 110°C로 측정되었다.

비교예 2

실시예 5에서 합성된 폐녹시 수지 그 자체의 유리 전이 온도는 80°C로 측정되었다.

실시예 11

134 g (히드록실기 = 3 mol)의 트리메틸톨프로판 및 600 g (3 mol)의 VEEM을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣고, 용액을 교반하며 60°C로 가열하여, 균일한 혼합 용액을 제조하였다. 그 후, 생성 용액을 25°C로 냉각하고, 염산(35% 수용액, HCl 성분으로서 0.01 mol) 0.104 g 을 10 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르로 희석하여 제조한 용액을 상기 용액에, 발열을 주의하면서 천천히 적하하였다. 발열이 가라앉았을 때, 용액을 60°C로 가열하고, 4시간 동안 반응되게 하였다. 이에 수득된 반응 생성물 (1)을 IR 분광계를 사용하여 분석하였고; 히드록실기에서 기인하는 3500 cm<sup>-1</sup> 근처의 피아크 웨이브가 거의 사라졌음이 발견되었다.

실시예 12

263 g (히드록실기 = 약 3.5 mol)의 충분히 탈수된 폴리글리세린 (상표명: 폴리글리세린 #750, Sakamoto Yakuhan Kogyo Co., Ltd.의 제품) 및 700 g (3.5 mol)의 VEEM 을, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 1 L 플라스크에 넣고, 용액을 교반하였다. 25°C에서, 1.1 g 의 염산 (35% 수용액, HCl 성분으로서 0.011 mol)을 10 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르로 희석하여 제조한 용액을 상기 용액에, 발열에 주의하며 천천히 적하하였다. 발열이 가라앉았을 때, 용액을 60°C로 가열하고, 4시간 동안 반응되게 하였다. 이에 수득한 반응 생성물 (2)를 IR 분광계를 사용하여 분석하였고; 히드록실기에서 기인하는 3500 cm<sup>-1</sup> 근처의 피아크 웨이브가 거의 사라졌음이 발견되었다.

실시예 13

50 g (0.5 mol)의 메틸 메타크릴레이트, 65.1 g (0.5 mol)의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 및 173.5 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르를, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 온도를 70°C로 올렸다. 그 후, 0.61 g 의 n-도데실메르캅탄을 상기 용액에 충전한 후, 0.58 g 의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 비스(2-메톡시에틸)에테르에 용해시켜 제조한 용액을 1시간에 걸쳐 상기 생성된 계에 충전하고, 5시간에 걸쳐 70°C에서 중합을 실시하였다. 이에 수득된 비스(2-메톡시에틸)에테르와 메타크릴 중합체의 혼합 용액 289 g 에, 억제제로서 0.17 g 의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디녹실 및 50 g (0.25 mol)의 VEEM 을 첨가 및 교반하였다. 25°C에서, 0.078 g 의 염산(35% 수용액, HCl 성분으로서 7.5 × 10<sup>-4</sup> mol)을 10 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르로 희석하여 제조한 용액을 상기 계에, 발열에 주의하면서 천천히 적하하였다. 발열이 가라앉았을 때, 용액을 60°C로 가열하고, 6시간 동안 반응되게 하였다. 이에 수득한 경화성 수지 용액을 IR 분광계를 사용하여 분석하였고; 히드록실기에서 기인하는 3500 cm<sup>-1</sup> 근처의 피아크 웨이브의 강도가 감소하였음이 확인되었다.

이에 수득된 비스(2-메톡시에틸)에테르와 중합체의 혼합 용액 339 g, 테트라히드로프탈산 무수물 38 g (0.25 mol) 및 테트라페닐포스포늄 브로마이드 1.51 g 을 혼합한 후, 히드록실기에의 산 무수물을 첨가 반응을 혼합 가스 대기 하에서 4시간에 걸쳐 100°C에서 실시하였다. 이에 수득된 경화성 수지 용액 (3)의 산가는 37 mg KOH/g 으로 측정되었다.

실시예 14

60 g (0.6 mol)의 메틸 메타크릴레이트, 28.8 g (0.4 mol)의 메타크릴산, 및 134.1 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르를, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 온도를 70°C로 올렸다. 그 후, 0.61 g 의 n-도데실메르캅탄을 상기 용액에 충전하고, 0.45 g 의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 비스(2-메톡시에틸)에테르에 용해하여 제조한 용액을 상기 생성된 계에 1시간에 걸쳐 충전하고, 5시간에 걸쳐 70°C에서 중합을 실시하였다. 이에 수득된 비스(2-메톡시에틸)에테르 및 메타크릴 중합체의 혼합 용액 224 g 에, 억제제로서 0.13 g 의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디녹실 및 40 g (0.2 mol)의 VEEM 을 첨가 및 교반하였다. 25°C에서, 0.063 g 의 염산(35% 수용액, HCl 성분으로서 6 × 10<sup>-4</sup> mol)을 10 g 의 비스(2-메톡시에틸)에테르로 희석하여 제조한 용액을 상기 계에, 발열에 주의하면서 천천히 적하하였다. 발열이 가라앉았을 때, 용액을 60°C로 가열하고, 3시간 동안 반응되게 하였다. 이에 수득된 경화성 수지 용액 (4)의 산가는 43 mg KOH/g 으로 측정되었다.

실시예 15 ~ 18

표 1에 나타낸 바와 같은 조성(중량부)을 기초로, 실시예 11 ~ 14에서 수득한 각각의 반응 생성물 및 경화성 수지 용액을 사용하여 광경화성 수지 조성물을 제조하고, 열 분해성, 용매 현상성 및 알칼리 현상성에 대하여 하기 방법으로 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 3 및 4

60 g (0.6 mol)의 메틸 메타크릴레이트, 28.8 g (0.4 mol)의 메타크릴산, 및 134.1 g의 비스(2-메톡시에틸)에테르를, 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 도입관이 장착된 0.5 L 플라스크에 넣었다. 공기를 질소로 충분히 대체한 후, 온도를 70°C로 올렸다. 그 후, 0.61 g의 n-도데실메르캅탄을 상기 용액에 충전한 후, 0.45 g의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 비스(2-메톡시에틸)에테르에 용해하여 제조한 용액을 1시간에 걸쳐 상기 생성된 계에 충전하고, 5시간에 걸쳐 70°C에서 중합을 실시하였다. 이에 수득된 비스(2-메톡시에틸)에테르 및 메타크릴 중합체의 혼합 용액 224 g에, 억제제로서의 0.13 g의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸페리디녹실, 및 에스테르화 촉매로서의 1.01 g의 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 및 28.4 g (0.2 mol)의 글리시딜 메타크릴레이트를 첨가 및 교반하였다. 그 후, 용액을 4시간 동안 110°C에서 반응되게 하였다. 이에 수득된 경화성 수지 용액 (5)의 산기는 45 mg KOH/g으로 측정되었다.

이에 수득된 경화성 수지 용액 (5)를 표 1에 나타낸 바와 같은 조성(중량부)을 기초로 사용하여 광경화성 수지 조성물을 제조하고, 열 분해성, 용매 현상성 및 알칼리 현상성에 대하여 하기의 방법으로 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 1]

		실시예				비교예	
		15	16	17	18	3	4
광경화성 페이스트 조성물의 조성 (질량부)	반응 생성물 (1)	21	—	—	—	—	—
	반응 생성물 (2)	—	21	—	—	—	—
	경화성 수지 용액 (3)	—	—	100	—	—	—
	경화성 수지 용액 (4)	—	—	—	100	—	—
	경화성 수지 용액 (5)	—	—	—	—	—	100
	TMPTMA	—	—	—	—	21	—
	PMMA	49	49	—	—	49	—
	비스(2-메톡시에틸)에테르	30	30	—	—	30	—

표 1에 있어서, "TMPTMA"는 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트를 칭하고, "PMMA"란 폴리메틸 메타크릴레이트(수평균분자량 = 35,000, 중량평균분자량 = 50,000)를 의미한다.

[표 2]

		실시예				비교예	
		15	16	17	18	3	4
열분해 (질량 감소율이 98%가 되는 온도 [°C])		420	432	435	440	485	490
용매 현상성		○	○	○	—	○	—
알칼리 현상성		—	—	—	○	—	○

평가 방법

[열 분해성]

Irgacure 907 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.의 제품) 5부를 상기 각각의 광경화성 조성물에서 용매가 배제된 성분 100부에 첨가하고, 생성된 물질을 두께 20~30  $\mu\text{m}$ 로 유리 플레이트에 적용한 후, 열풍 순환식 건조 오븐에서 1시간 동안 80°C에서 건조하였다. 상기 플레이트를 투명 필름으로 피복하고, 250W 초고압 수은 램프를 사용하여 광량 2000 mJ/cm<sup>2</sup>의 광을 조사하여, 경화 코팅물을 산출하였다. 상기 경화 코팅물의 열 분해성을 TGA(열 중력 분석, Mac Science Corp.의 제품, TG-DTA 2000)으로 시험하였다. 상기 코팅물을 공기 대기 하에 20°C/분의 온도 상승률로 25°C에서 500°C로 가열하여, 중량 감소율이 98% 인 온도를 측정하였다.

#### [용매 현상성]

각 광경화성 조성물을 두께 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 로 구리 플레이트에 적용한 후, 열풍 순환식 건조 오븐에서 1시간 동안 80°C에서 건조하여, 코팅물을 수득하였다. 그 후, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 사용하여 30°C에서 60초 동안 현상을 수행하였다. 그 후, 남아있는 코팅물을 시각적으로 평가하였다.

O : 코팅물이 완전히 현상되었음.

$\Delta$  : 접착물이 다소 남아있음.

X : 접착물이 다량 남아있음.

#### [알칼리 현상성]

각 광경화성 조성물을 두께 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 로 구리 플레이트에 적용한 후, 열풍 순환식 건조 오븐에 1시간 동안 80°C에서 건조하여, 코팅물을 수득하였다. 그 후, 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 60초 동안 30°C에서 현상을 수행하였다. 그 후, 남아 있는 코팅물을 시각적으로 평가하였다.

O : 코팅물이 완전히 현상되었음.

$\Delta$  : 접착물이 다소 남아있음.

X : 접착물이 다량 남아있음.

#### 실시예 19 ~ 24

표 3의 제형 조성(질량부)에 따라 제형화된 조성물을 세라믹 3중 롤로 반죽하여, 광경화성 페이스트 조성물을 수득하였다. 상기 조성물을 두께 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 로 구리 플레이트에 적용한 후, 열풍 순환식 건조 오븐에 1시간 동안 80°C에서 건조하여, 코팅물을 수득하였다. 이에 수득된 코팅물을 패턴 필름으로 피복하고, 250W 초고압 수은 램프를 사용하여 광량 2000 mJ/cm<sup>2</sup>의 광을 조사하였다. 그 후, 각 코팅물을 표 3에 나타낸 바와 같은 현상제를 사용하여 60초 동안 30°C에서 현상하고, 이어서 표 3에 나타낸 바와 같은 소성 온도 (600 ~ 800°C)에서 10분 동안 소성하였다. 이에 수득한 선 패턴을 시각적으로 평가하였다.

O : 노광 부분과 비노광 부분 사이의 대조가 명확히 구별되었고, 파선, 단선 등이 전혀 존재하지 않음.

$\Delta$  : 노광 부분의 에칭이 불충분함.

X : 에칭이 불가능하거나 전체가 용융되었음.

그 결과를 표 3에 요약한다.

[표 3]

		실시예					
		19	20	21	22	23	24
경화성 수지	실시예 15의 광경화성 수지 조성물	100	100	—	—	—	—
	실시예 16의 광경화성 수지 조성물	—	—	100	100	—	—
	실시예 18의 광경화성 수지 조성물	—	—	—	—	100	100
	유리 프릿 무기 분말	140	—	140	—	140	—
제제 조성 (질량부)	온 분말	—	210	—	210	—	210
	Irgacure 907	3.5	3.5	3.5	3.5	3	3
	소성 온도 (°C)	600	800	600	800	600	800
전 형성 평가	○	○	○	○	○	○	○
	현상제	1	1	1	1	2	2

표 3에서, "유리 프릿"은  $ZnO/PbO/B_2O_3/SiO_2$  계 유리 프릿이고, "Irgacure 907"은 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.의 제품인 광 중합 개시제이다. 부가적으로, "현상제" 구획에서 "1"은 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트인 현상제 1을 청하고, "2"란 1%  $Na_2CO_3$  수용액인 현상제 2를 의미한다.

### 실시예 25

교반기, 콘덴서, 질소 도입관 및 온도계가 장착된 반응기를 438 부의 크레솔 노볼락형 에폭시 수지 "EOCN-104S" (Nippon Kayaku Co., Ltd.의 제품, 에폭시 당량 219), 144 부의 아크릴산, 313 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에스테르화 촉매로서의 2.9 부의 트리페닐포스핀, 및 중합 억제제로서의 0.5 부의 메틸히드로퀴논으로 충전하고, 반응을 110°C에서 10시간 동안 수행하였다. 반응 생성물의 산가는 5 mg KOH/g으로 확인되었다. 그 후, 60 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 112 부의 VEEA, 첨가 반응 촉매로서의 0.2 부의 염산, 및 중합 억제제로서의 0.6 부의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실을 상기에 첨가하고, 1시간 동안 40°C에서 반응을 실시하였

다. 그 후, 0.3 부의 글리시딜 메타크릴레이트를 상기에 첨가하고, 염산의 실활 처리를 1시간 동안 40°C에서 수행하여, 본 발명의 65%의 수지 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 혼합물 [경화성 수지 용액 (6)]을 수득하였다.

### 실시예 26

실시예 25에서 수득한 경화성 수지 용액 (6) 500 부에, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 41 부 및 테트라하이드로프탈산 무수물 76 부를 첨가하고, 반응을 100°C에서 5시간 동안 수행하여, 산가가 77 mg KOH/g 인, 본 발명의 65%의 수지 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 혼합물 [경화성 수지 용액 (7)]을 수득하였다.

### 실시예 27

실시예 25에서와 동일한 반응기를 크레솔 노볼락형 에폭시 수지 "EOCN-104S" 438 부, p-히드록시페닐-2-에탄올 83 부, 아크릴산 101 부, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 335 부, 에스테르화 촉매로서의 트리페닐포스핀 3.1 부, 및 중합 억제제로서의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실 0.7 부로 충전하고, 110°C에서 12시간 동안 반응을 수행하였다. 반응 생성물의 산가는 6 mg KOH/g 으로 확신되었다. 그 후, 60 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 112 부의 VEEA, 및 첨가 반응 촉매로서의 0.2 부의 염산을 첨가하고, 반응을 40°C에서 1시간 동안 실시하였다. 그 후, 0.3 부의 글리시딜 메타크릴레이트를 상기에 첨가하고, 염산의 실활 처리를 1시간 동안 40°C에서 수행하였다. 뒤이어, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 93 부를 상기에 첨가하고, 반응을 5시간 동안 100°C에서 수행하여, 산가가 77 mg KOH/g 인, 본 발명의 65%의 수지 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 혼합물 [경화성 수지 용액 (8)]을 수득하였다.

### 실시예 28

실시예 25에서와 동일한 반응기를 크레솔 노볼락형 에폭시 수지 "SUMI-EPOXY ESCN195XHH" 400 부, 아크릴산 144 부, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 293 부, 에스테르화 촉매로서의 크롬 브로마이드 헥사하이드레이트 0.5 부, 및 중합 억제제로서의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실 0.7 부로 충전하고, 100°C에서 9시간 동안 반응을 수행하였다. 반응 생성물의 산가는 4 mg KOH/g 으로 확신되었다. 그 후, 60 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 112 부의 VEEA, 및 첨가 반응 촉매로서의 0.2 부의 염산을 첨가하고 40°C에서 1시간 동안 반응을 실시하였다. 그 후, 0.3 부의 글리시딜 메타크릴레이트를 상기에 첨가하고, 염산의 실활 처리를 40°C에서 1시간 동안 수행하였다. 이어서, 111 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 206 부의 테트라하이드로프탈산 무수물, 및 에스테르화 촉매로서의 1 부의 트리페닐포스핀을 상기에 첨가하고, 반응을 5시간 동안 100°C에서 수행하였다. 그 후, 상기 생성 용액에 23 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 42 부의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 "EPO TOHTO YD-127" (Tohto Kasei Co., Ltd.의 제품, 에폭시 당량 184)을 첨가하고, 반응을 110°C에서 5시간 동안 수행하여, 사슬을 연장시켜서, 산가가 74 mg KOH/g 인, 본 발명의 65%의 수지 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 혼합물 [경화성 수지 용액 (9)]을 수득하였다.

### 실시예 29 ~ 34

표 4의 제형 조성에 따라 상기 실시예 25 ~ 28에서 수득한 각각의 경화성 수지 용액을 사용하여, 광경화성 조성물을 제조하였고, 하기의 방법으로 평가하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

### 비교예 5 및 6

실시예 25에서와 동일한 반응기를 크레솔 노볼락형 에폭시 수지 "EOCN-104S" 438 부, 아크릴산 144 부, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 313 부, 에스테르화 촉매로서의 트리페닐포스핀 2.9 부, 및 중합 억제제로서의 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실 0.5 부로 충전하고, 반응을 110°C에서 10시간 동안 수행하였다. 반응 생성물의 산가는 5 mg KOH/g 으로 확신되었다. 그 후, 73 부의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 136 부의 테트라하이드로프탈산 무수물을 상기에 첨가하고, 반응을 100°C에서 5시간 동안 실시하여, 산가가 78 mg KOH/g 인, 65%의 수지 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 혼합물 [경화성 수지 용액 (10)]을 수득하였다.

표 4의 제형 조성에 따라 상기 수득된 경화성 수지 용액 (10)을 사용하여 광경화성 조성물을 제조하고, 하기의 방법으로 평가하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 4]

	실시예						비교예	
	13	30	31	32	33	34	5	6
경화성 수지 용액 (90 질량부)	(6)	(7)	(7)	(8)	(9)	(9)	(10)	(10)
회색제 : 다관능성 단량체 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트	10	10	10	10	10	10	10	10
회색제 : 용매 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	20	20	20	20	20	20	20	20
광 중합 개시제 : Irgacure 907	8	8	8	8	8	8	8	8
에폭시 수지 : YDPN-638P	0	20	0	20	20	0	20	0
옥시졸린 혼합물 : 1,3-페닐렌 비스 (2-옥시졸린)	0	0	20	0	0	20	0	20
경화제 : 디시안디아미드	2	2	2	2	2	2	2	2
충진제 : 바륨 슬레이트	30	30	30	30	30	30	30	30
소포제 : Floren AC300	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
안료 : 프탈로시아닌 그린	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

다음에서, 표 4 중에서의 기재를 설명한다. 표 4에서 각각의 수치는 질량부의 단위이다. "Irgacure 907"은 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.의 제품인 광 중합 개시제이며, "YDPN-638P"는 Toho Kasei Co., Ltd.의 제품인 폐놀 노볼락형 에폭시이고, "Floren AC300"은 KYOEISYA CHEMICAL Co., Ltd.의 제품인 소포제이다.

#### [현상성-1]

각각의 광경화성 조성물을 두께 1.6 mm인 탈지 및 세정된 구리 코팅 적층 플레이트에 두께 20 ~ 30 μm로 적용하고, 열풍 순환식 건조 오븐에 특정 시간 동안 80°C에서 건조하여, 필름을 수득하였다. 그 후, 각각을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 사용하여  $2.06 \times 10^{-1}$  MPa의 압력 하에 90초 동안 30°C에서 현상시키고, 남아있는 수지에 대해 시각적으로 평가를 하였다.

O : 필름이 완전히 현상되었음.

△ : 침적물이 다소 남아있음.

X : 침적물이 다량 남아있음.

## [현상성-2]

각각의 광경화성 조성물을 두께 1.6 mm인 탈지 및 세정된 구리 코팅 적층 플레이트에 두께 20 ~ 30 μm로 적용하고, 열풍 순환식 건조 오븐에 특정 시간 동안 80°C에서 건조하여, 필름을 수득하였다. 그 후, 각각을 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 2.06 × 10<sup>-1</sup> MPa의 압력 하에 90초 동안 30°C에서 현상시키고, 남아있는 수지에 대해 시각적으로 평가를 하였다.

O : 필름이 완전히 현상되었음.

△ : 침적물이 다소 남아있음.

X : 침적물이 다량 남아있음.

## [노출 감광도]

각각의 광경화성 조성물을 두께 1.6 mm인 탈지 및 세정된 구리 코팅 적층 플레이트에 두께 20 ~ 30 μm로 적용하고, 열풍 순환식 건조 오븐에 30분 동안 80°C에서 건조하여, 필름을 형성시켰다. 그 후, 스토퍼(stofer) 21단계 스텝 타블릿(step tablet)을 필름에 밀착시키고, 1 kW 초고압 수은 램프를 이용하여 500 mJ/cm<sup>2</sup>의 광량으로 광 조사하였다. 상기 필름을 현상성의 평가시와 동일한 조건 하에서 현상하고, 남아있는 스텝 타블릿의 스텝 수를 확인하였다.

## [땜납 내열성]

건조 필름을 노출 감광도 평가에서와 같이 형성시켰다. 그 후, 땡납 마스크 패턴 필름을 상기 필름에 밀착시키고, 1 kW 초고압 수은 램프를 이용하여 500 mJ/cm<sup>2</sup>의 광량으로 광 조사하였다. 상기 필름을 현상성의 평가시와 동일한 조건 하에서 현상하고, 비노광 부분을 용해 및 제거한 후, 필름을 150°C에서 30분 동안 추가 가열하여, 경화 필름을 수득하였다. 그 후, 수득된 필름을 JIS D-0202 시험법에 따라 260°C의 땡납조에 20초 동안 침지한 후, 침지 이후의 필름 상태를 평가하였다.

O : 필름의 외양에서 비정상부가 전혀 관찰되지 않았음.

X : 필름의 외양에서 팽윤, 용융 또는 박리가 관찰되었음.

## [무전해 금 도금 저항성]

땡납 내열성 평가의 경우에서와 같이 경화 필름을 수득하였다. 그 후, "AUTRONEX CI" (USA, Sel-Rex Corp.에서 시판하는 금 도금액)를 사용하여 15분 동안 1 A/dm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 금 도금을 실시한 후, 접착 테이프를 사용하여 필름에 박리 시험을 적용하여, 박리 상태를 시각적으로 평가하였다.

O : 박리가 전혀 발생하지 않음.

△ : 박리가 다소 발생함.

X : 전체 면적의 20% 이상이 박리되었음.

## [PCT 저항성]

땡납 내열성 평가의 경우에서와 같이 경화 필름을 수득하였다. 그 후, 필름을 168시간 동안 포화 수증기압 하에 2.03 × 10<sup>2</sup> kPa의 대기압에서 121°C에 놓아둔 후, 필름의 외양을 시각적으로 평가하였다.

O : 필름의 외양에서 비정상부가 전혀 관찰되지 않았음.

X : 필름의 외양에서 팽윤, 용융 또는 박리가 관찰되었음.

[표 5]

		실시예						비교예	
		29	30	31	32	33	34	5	6
현상성-1	건조시간 30 분	○	—	—	—	—	—	—	—
	건조시간 60 분	○	—	—	—	—	—	—	—
현상성-2	건조시간 30 분	—	○	○	○	○	○	○	○
	건조시간 60 분	—	○	○	○	○	○	△	×
노출 감광도	8	8	8	8	9	9	6	6	
펩남 내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	
무전해 금 도금 저항성	○	○	○	○	○	○	×	△	
PCT 저항성	○	○	○	○	○	○	×	×	

실시예 35 ~ 44

교반 장치, 온도계, 정제 칼럼 및 질소 도입관이 설치된 4목 플라스크에, 200 부의 숙신산 무수물, 600 부의 폴리에틸렌 글리콜 #600, 및 0.8 부의 트리에틸 벤질 암모늄 클로라이드를 충전하였다. 혼합물을 질소 흐름 하에서 100°C로 점진적으로 가열한 후, 상기 온도에서 5시간 동안 반응되게 하여, 카르복실기 포함 혼합물 (1)을 얻었다.

교반 장치, 온도계, 정제 칼럼 및 가스 도입관이 설치된 4목 플라스크에, 표 6과 7에 나타낸 바와 같은 제형으로 각 원료를 충전하였다. 생성된 물질을 공기 흐름 하에서 표 6과 7에 나타낸 바와 같은 온도로 가열하였다. 그 후, 비스(2-메톡시에틸)에테르로 1% 까지 희석된 0.01 부의 염산을 100 부의 원료에 천천히 적하하고, 생성된 물질을 5시간 동안 각 온도에서 첨가 반응시켰다. 히드록실기와 카르복실기량의 감소를 IR 스펙트럼 및 산가를 이용하여 각각 확인하였다. 그 결과, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 (11) ~ (20)을 수득하였다.

[표 6]

	실시예			
	35	36	37	38
반응 생성물	(11)	(12)	(13)	(14)
VEEA	372	—	372	—
VEEM	—	400	—	400
TEG	194	194	—	—
카르복실기 포함 화합물 (1)	—	—	800	800
반응 온도 (°C)	40	40	40	40
수득된 화합물의 분자량(계산치)	566	594	1172	1200

[표 7]

	실시예					
	39	40	41	42	43	44
반응 생성물	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
폴리글리세린	750	750	—	—	—	—
소르비톨	—	—	182	182	—	—
TMP-30EO	—	—	—	—	1452	1452
VEEA	744	—	558	—	558	—
VEEM	—	800	—	600	—	600
반응 온도 (°C)	40	40	100	100	70	70
수득된 화합물의 분자량(계산치)	1494	1550	740	782	2012	2054

실시예 45 ~ 54

(메트)아크릴로일기를 갖는 상기 수득된 화합물 (11) ~ (20), 탈염수, 착색제 및 광 중합 개시제를 표 8과 9에 나타낸 바와 같은 제형으로 혼합하고, 교반기를 사용하여 충분히 혼합하여, 수성 광경화성 조성물을 수득하였다. 상기 조성물 25 g을 50 mL 유리 용기에 넣고, 방치하여, 착색제의 용해 안정성을 관찰하였다.

O : 분리가 평온한 방치 30분 내에 전혀 발생하지 않음.

X : 분리가 30분 내에 발생됨.

그 후, 상기 조성물을 No.18 바 코터를 사용하여 복사지 1매에 적용한 후, 1 J/cm<sup>2</sup>의 전력으로 UV 조사 장비(250W 초고압 수은 램프)로 경화시켰다. 조성물이 그 위에 적용된 복사지를 25°C에서 1분 동안 수중 침지한 후, 퇴색도에 대하여 시각적으로 평가하였다.

O : 색상이 전혀 변화없음.

△: 약간의 퇴색이 발생함.

X : 색상이 거의 남아있지 않음.

이들 평가를 비교예들에 나타낸 바와 같은 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트의 것과 비교한다. 이들 결과를 표 8과 9에 요약한다.

[표 8]

	실시예			
	45	46	47	48
반응 생성물	(11)	(12)	(13)	(14)
분자량 (계산치)	566	594	1172	1200
첨가 수준	30	30	30	30
탈염수	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5
벤조푸르푸린 4B	5	5	5	5
용해 안정성	○	○	○	○
경화된 물질의 내수성	○	○	△	△

[표 9]

	실시예					
	49	50	51	52	53	54
반응 생성물	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
분자량 (계산치)	1494	1550	740	782	2012	2054
첨가 수준	30	30	30	30	30	30
탈염수	70	70	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Direct Fast Red 3B	5	5	5	5	5	5
용해 안정성	○	○	○	○	○	○
경화된 물질의 내수성	○	○	○	○	○	○

비교예 7 ~ 12

각 원료를 표 10에 나타낸 바와 같은 제형으로 혼합하고, 반응 생성물을 실시예 45 ~ 54에서와 같이 평가하였다. 이들 결과를 표 10에 요약한다.

[표 10]

	비교예					
	7	8	9	10	11	12
폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 단량체	단량체 (1)	단량체 (1)	단량체 (1)	단량체 (2)	단량체 (2)	단량체 (2)
첨가 수준	30	30	30	30	30	30
탈염수	70	70	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
벤조푸르푸린 4B	5	—	—	5	—	—
Direct Fast Brown BX	—	5	—	—	5	—
Direct Fast Red 3B	—	—	5	—	—	5
용해 안정성	×	×	×	×	×	×
경화된 물질의 내수성	△	△	△	×	×	×

표 6 ~ 10 의 내용을 하기에 논할 것이다.

상기 표들에서 수치의 단위는 특별히 지적되지 않는 한, 질량부이다. VEEA: 2-(비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트; VEEM: 2-(비닐옥시에톡시)에틸 메타크릴레이트; TEG: 테트라에틸렌 글리콜; 폴리글리세린; 폴리글리세린 #750 (상표명, Sakamoto Yakuhan Kogyo Co., Ltd.의 제품); TMP-30EO: 30개의 옥시에틸렌기를 갖는 트리메틸롤프로판; Irgacure 2959: 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 수용성 광 중합 개시제 (상표명, Ciba Specialty Chemicals 의 제품); 벤조푸르푸린 4B: 레드 직접 염료, Direct Red 2 로도 불리움; Direct Fast Brown BX: 브라운 직접 염료; Direct Fast Red 3B; 레드 직접 염료; 단량체 (1): 수평균분자량이 400 인 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 의 디아크릴레이트; 단량체 (2): 수평균분자량이 1000 인 PEG의 디아크릴레이트.

### 발명의 효과

본 발명은 다양한 응용으로 적합하게 사용되는 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 상기 화합물을 온화한 조건 하에 간단하게 제조하는 방법, 및 상기 화합물을 함유하는 유용한 광경화성 조성물 및 수성 광경화성 조성물을 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 2 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 3 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 4 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 5 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 6 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 7 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 8 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의 IR 스펙트럼 도를 나타낸다.

도 9 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

도 10 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

도 11 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

도 12 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

도 13 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

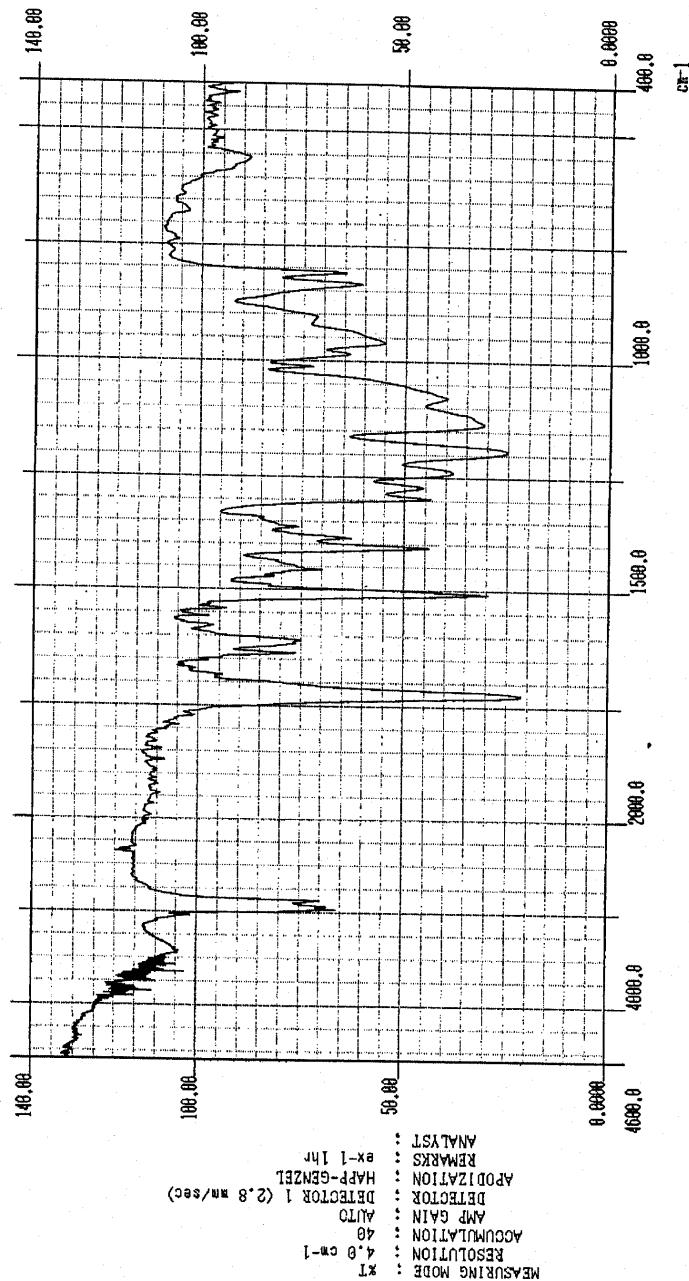
도 14 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

도 15 는 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

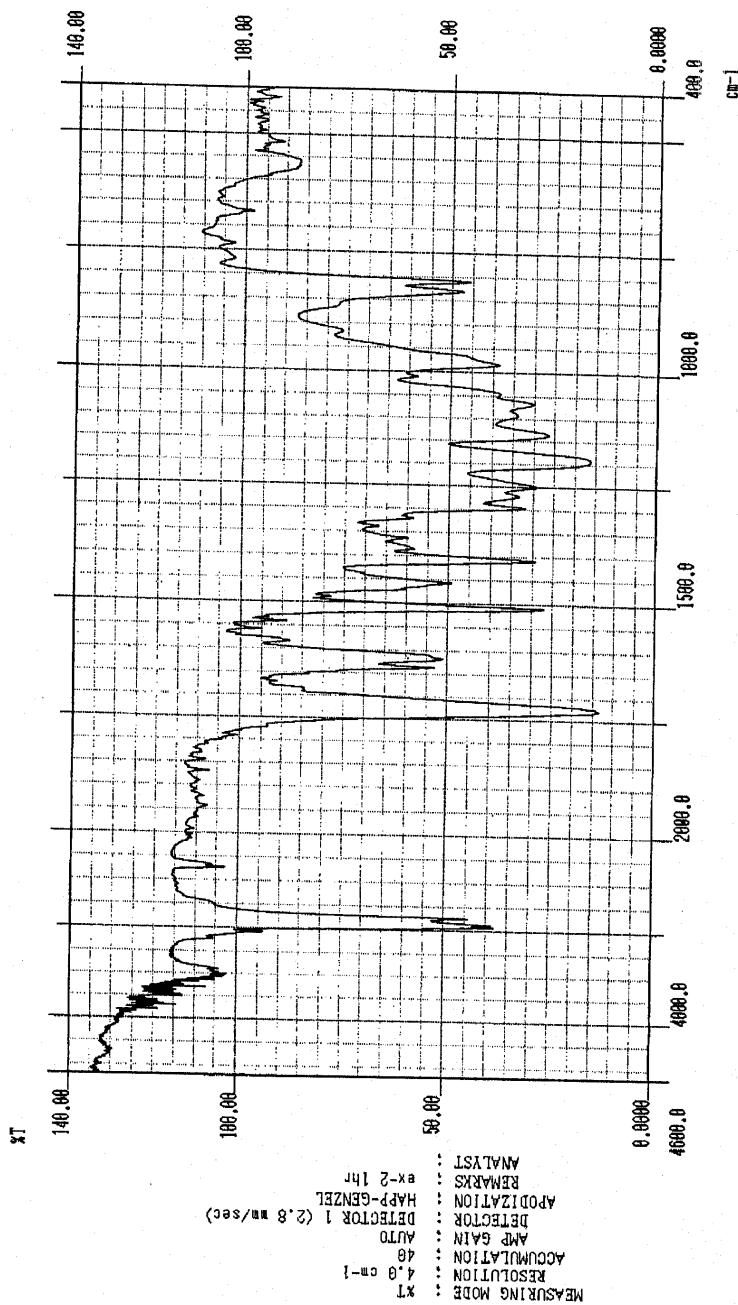
도 16 은 실시예에서 수득한 반응 생성물의  $^1\text{H-NMR}$  도이다.

### 도면

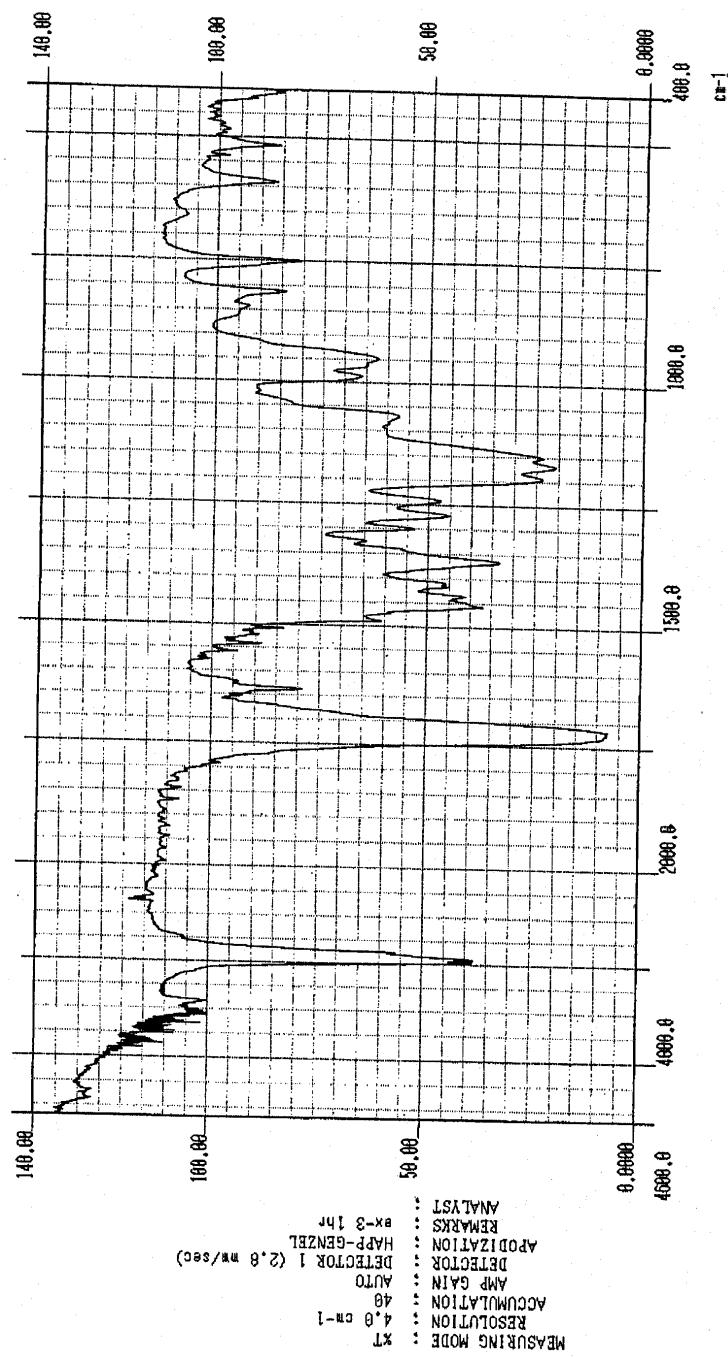
도면1



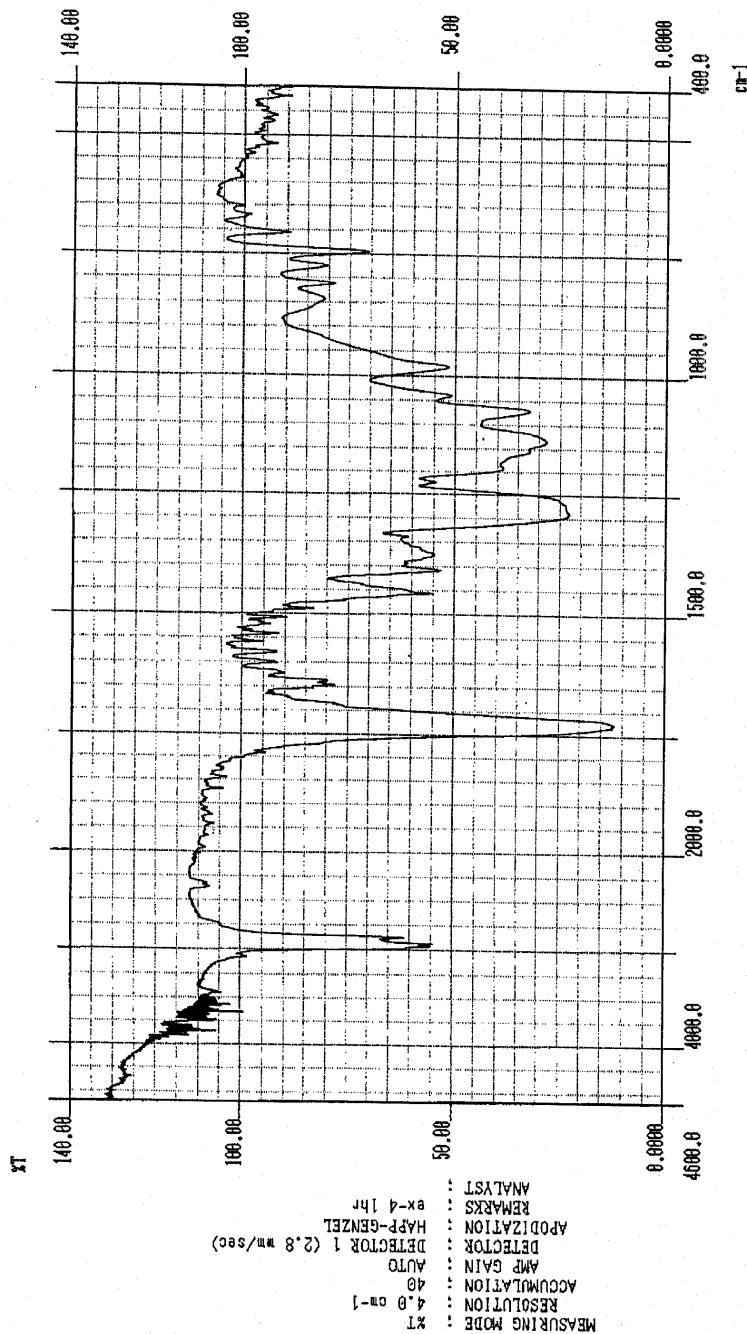
도면2



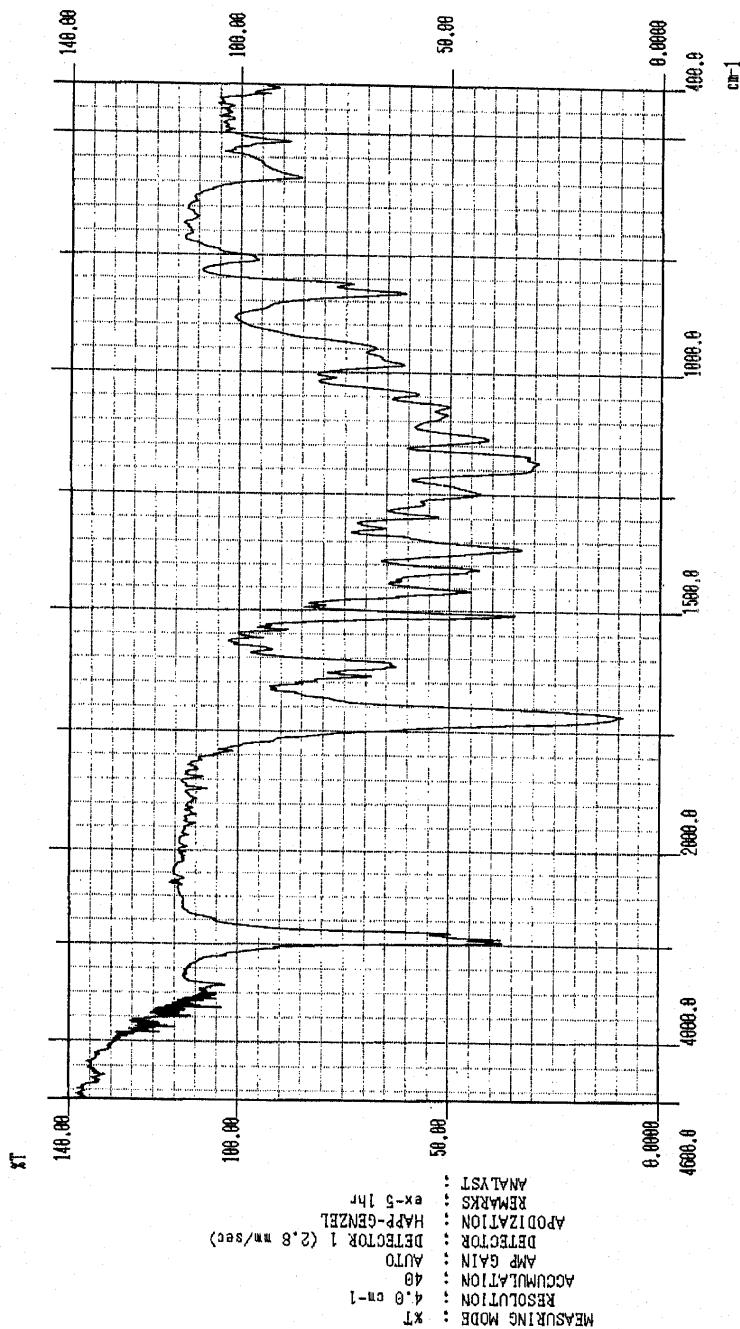
도면3



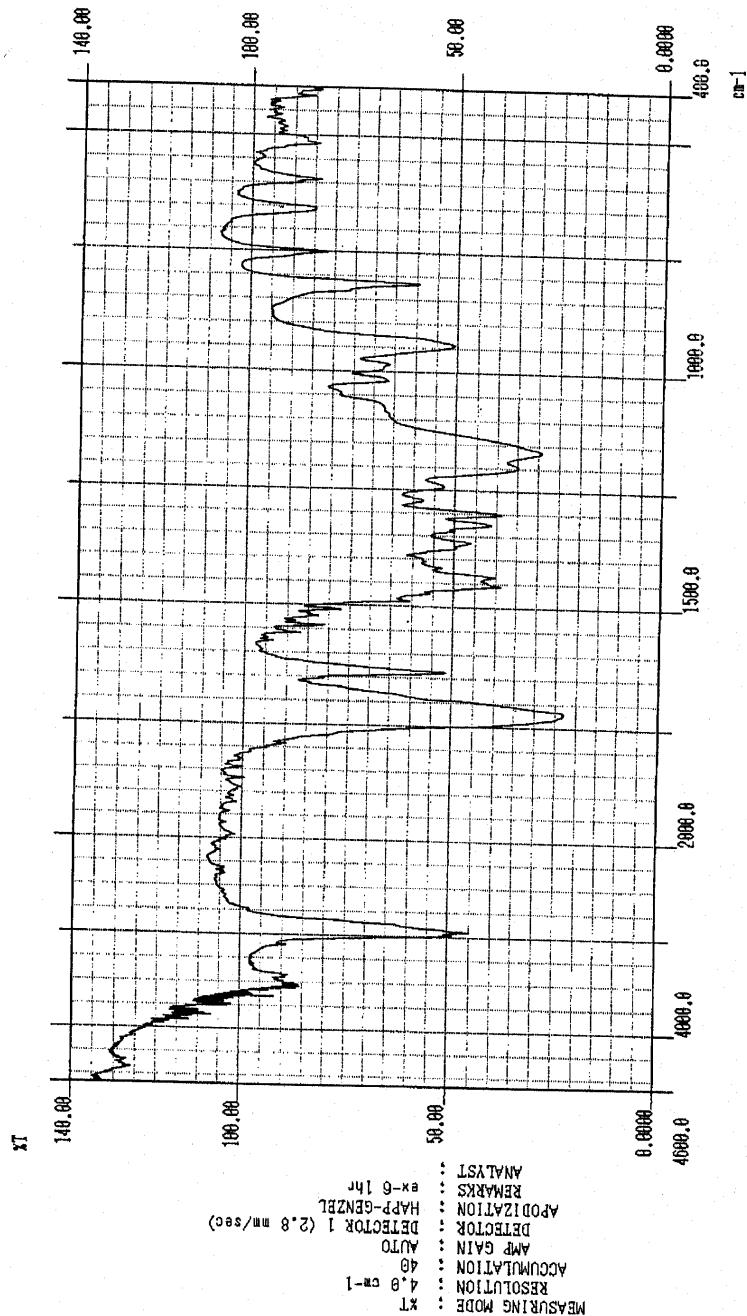
도면4



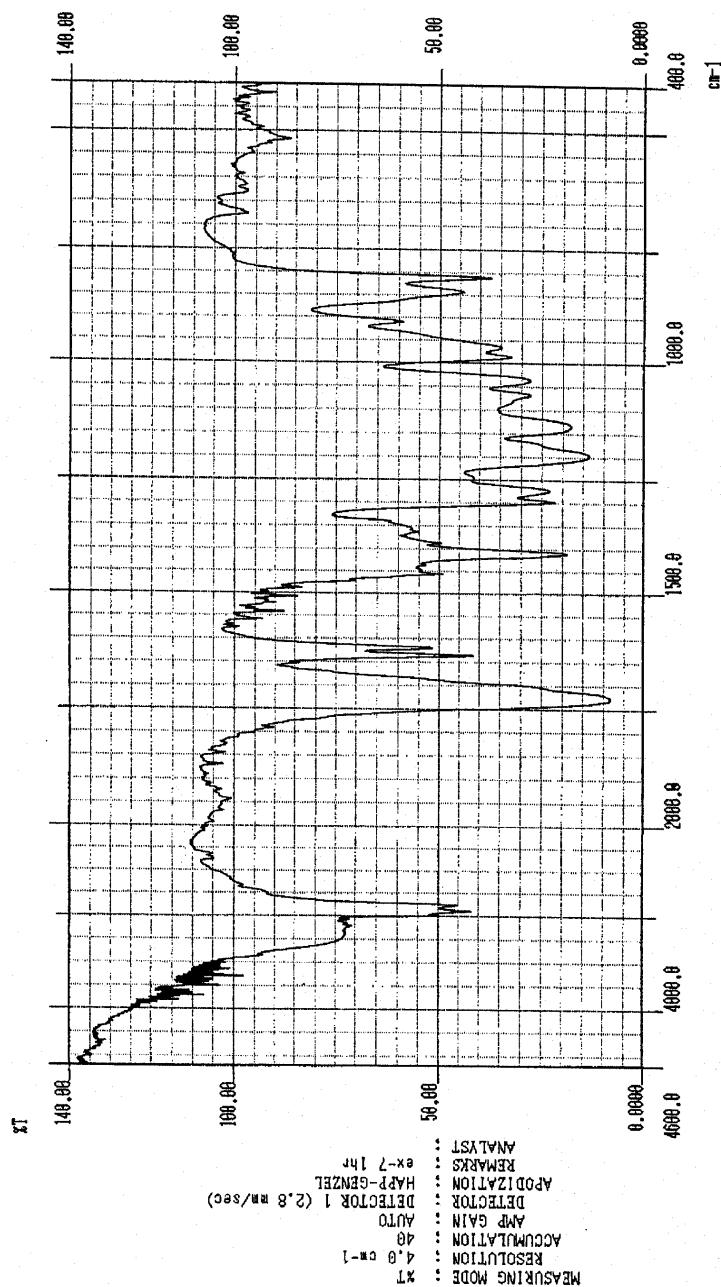
도면5



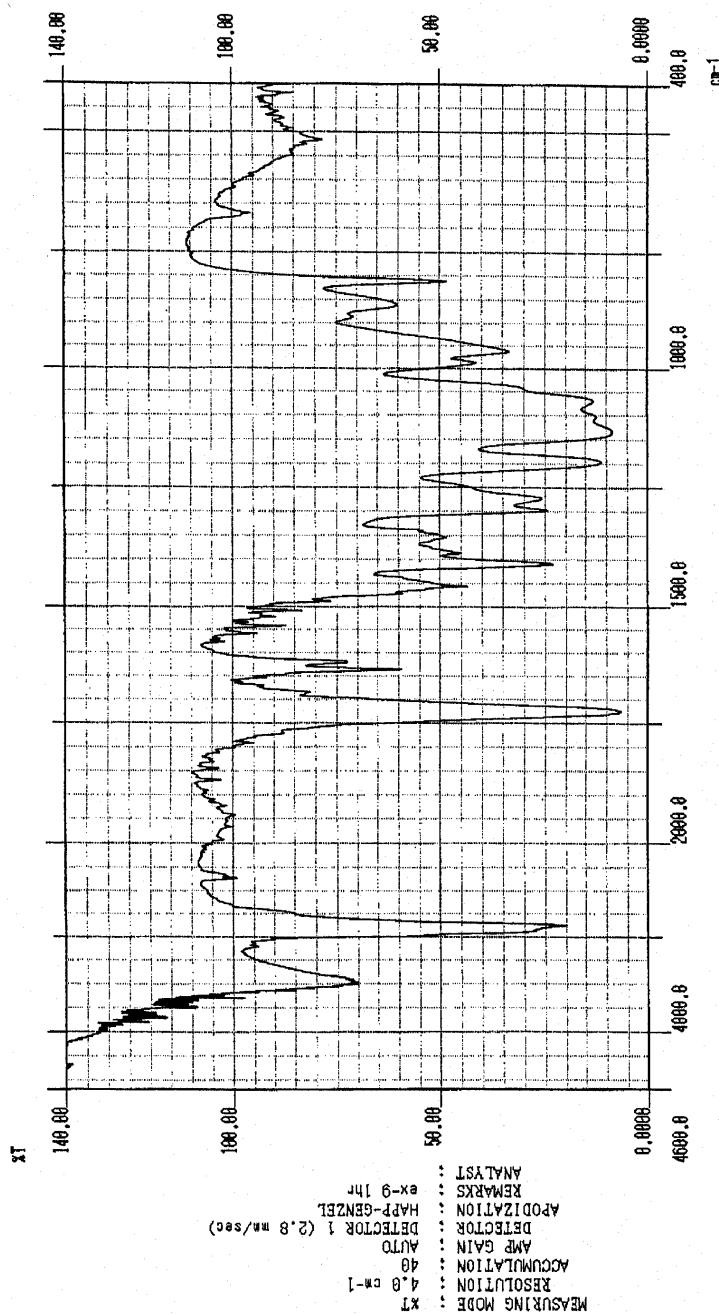
도면6



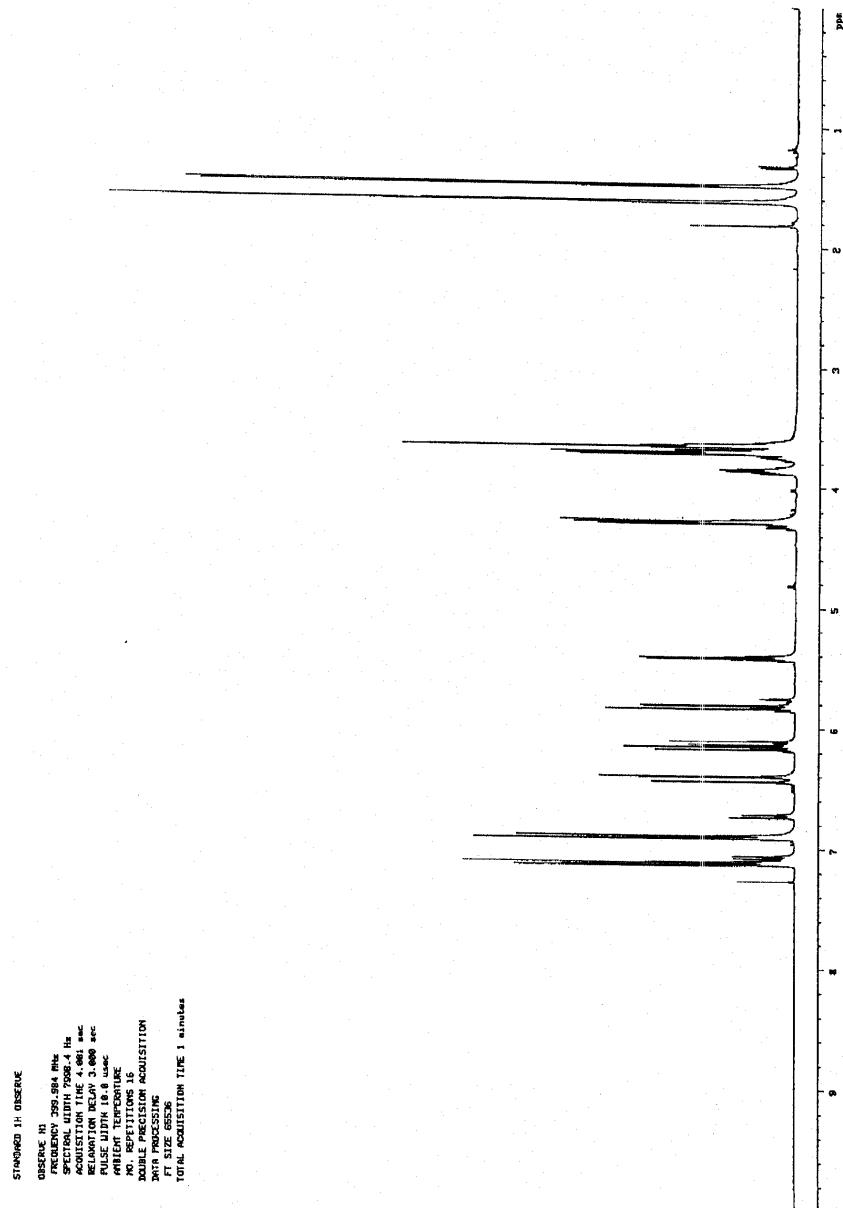
도면7



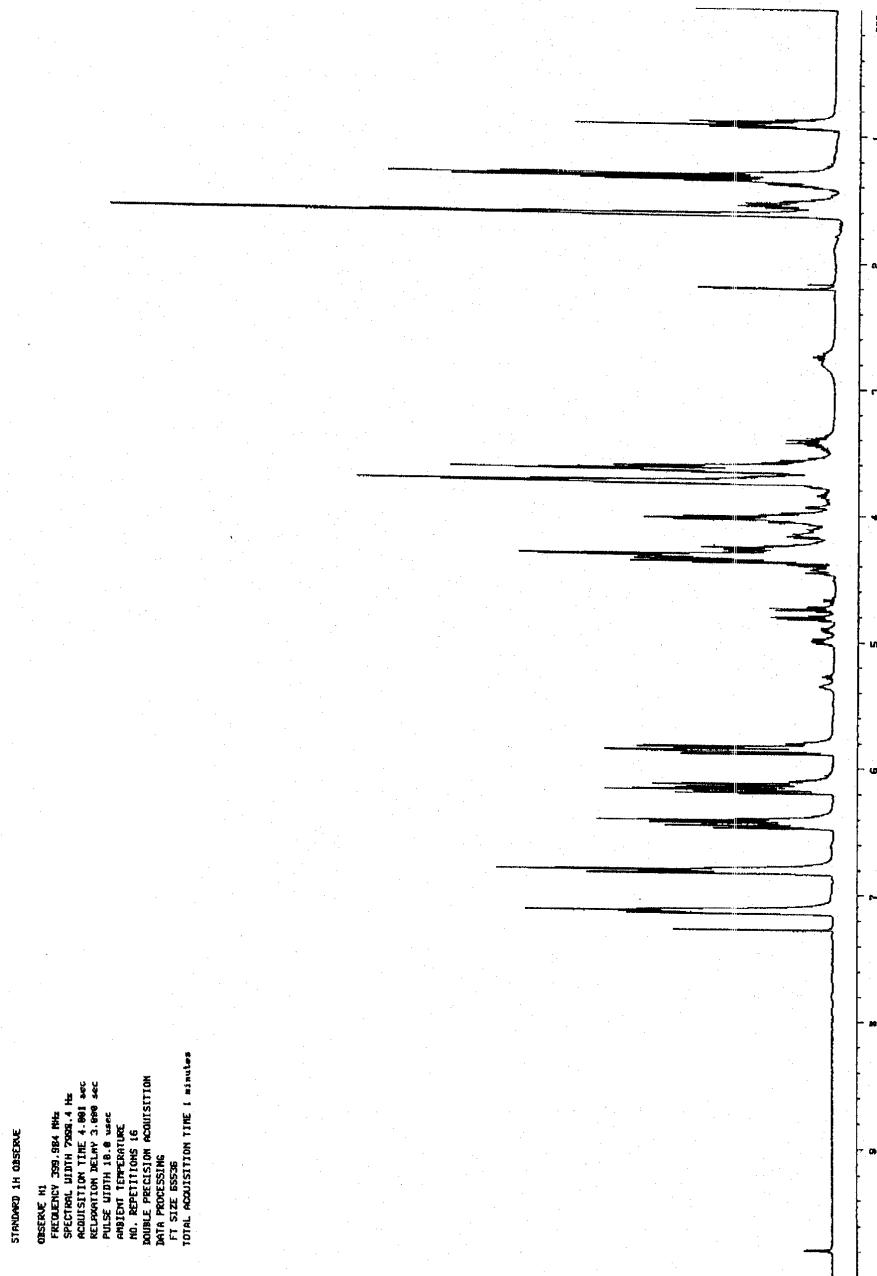
도면8



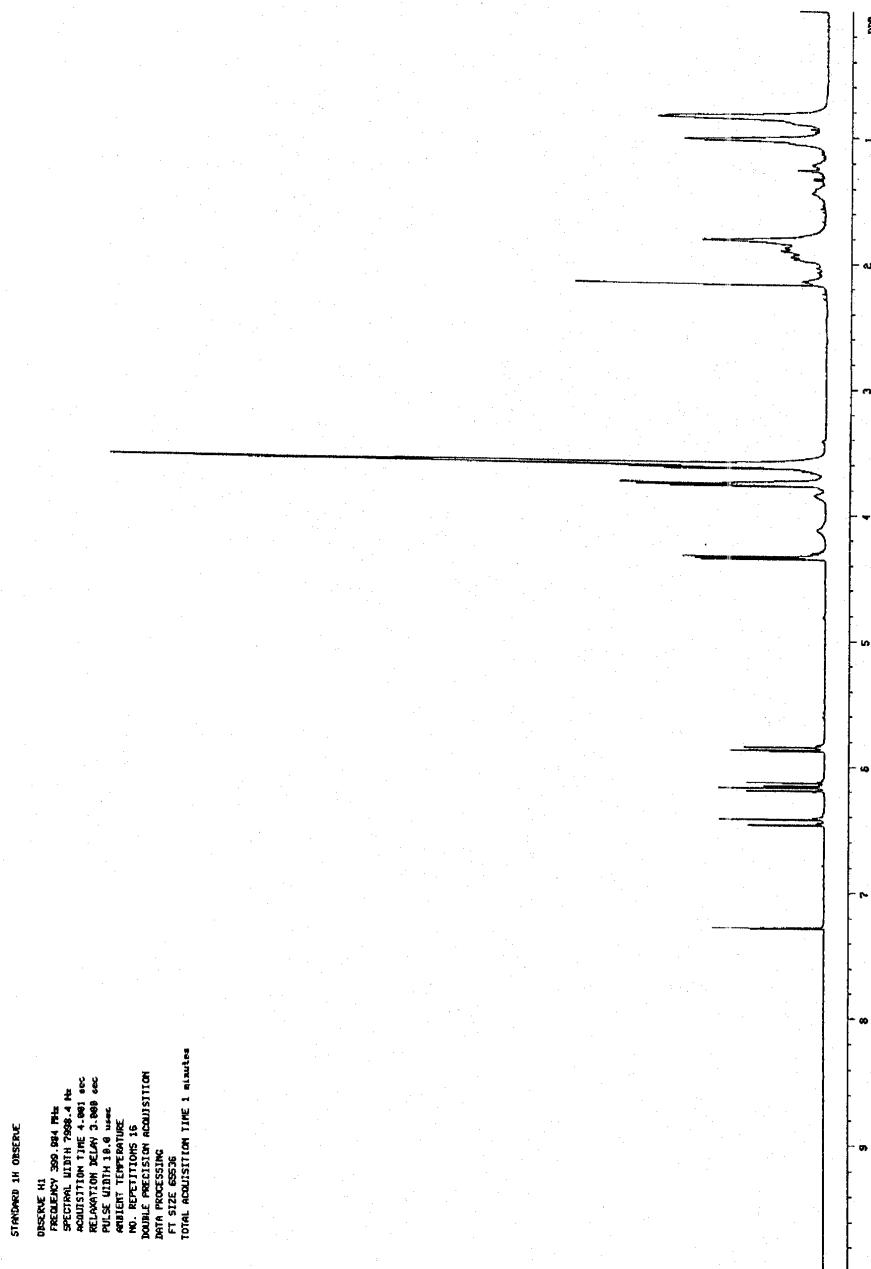
## 도면9



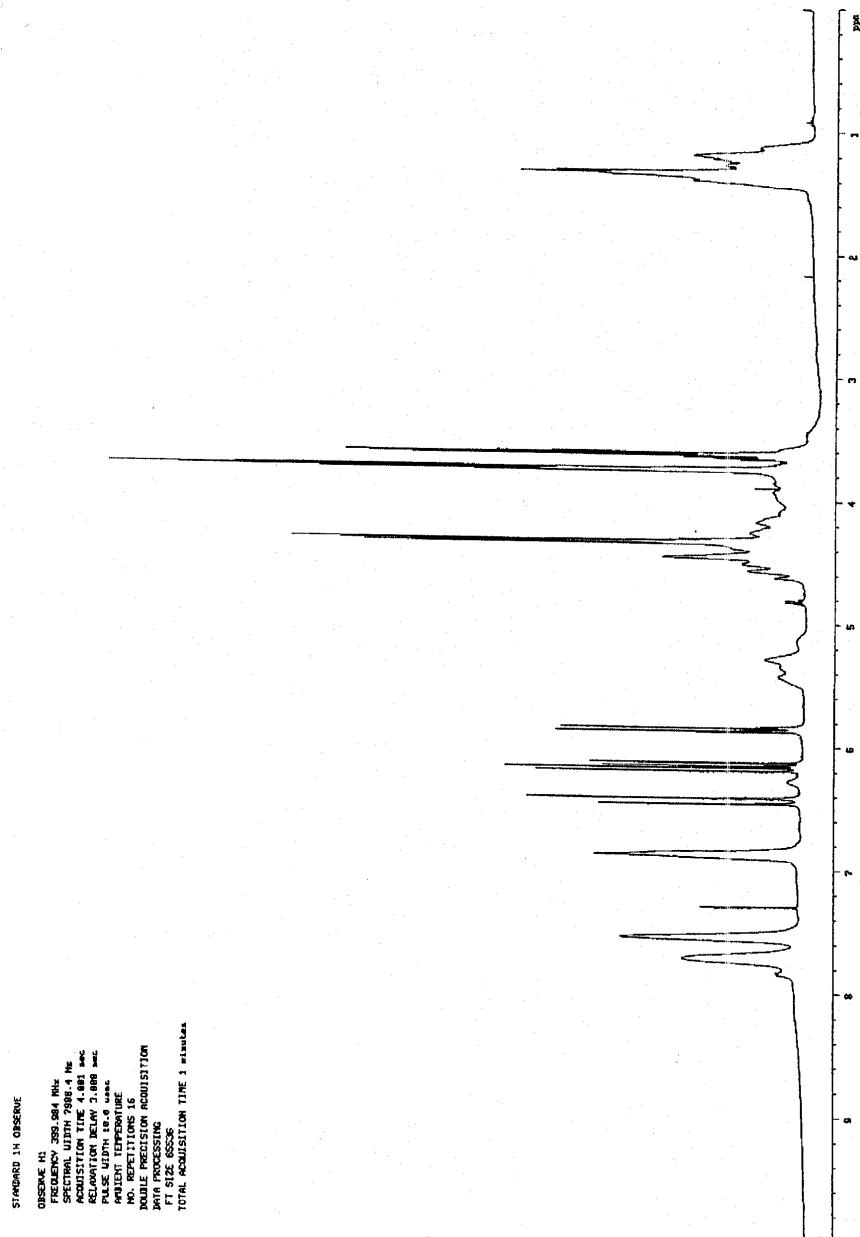
도면10



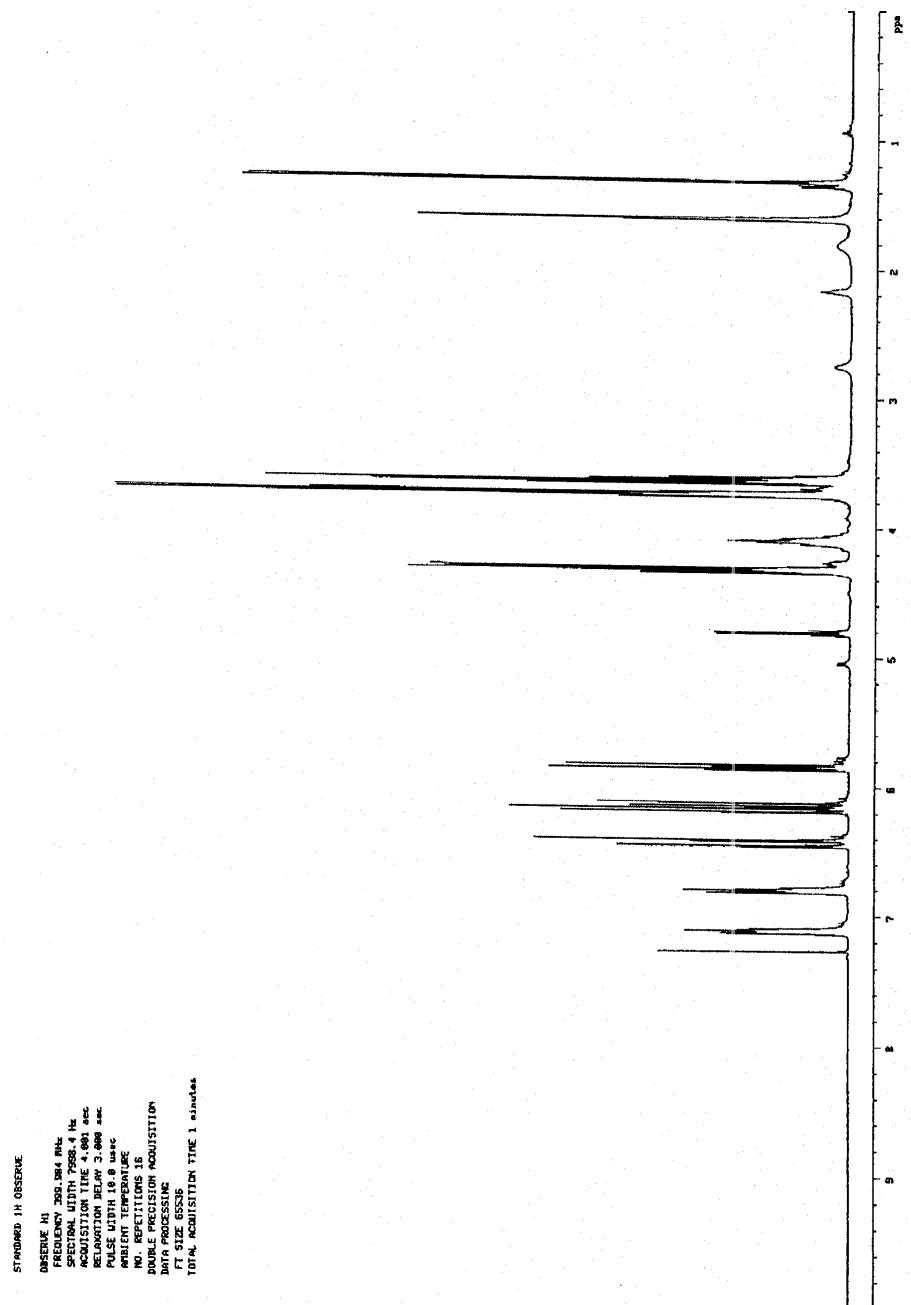
도면11



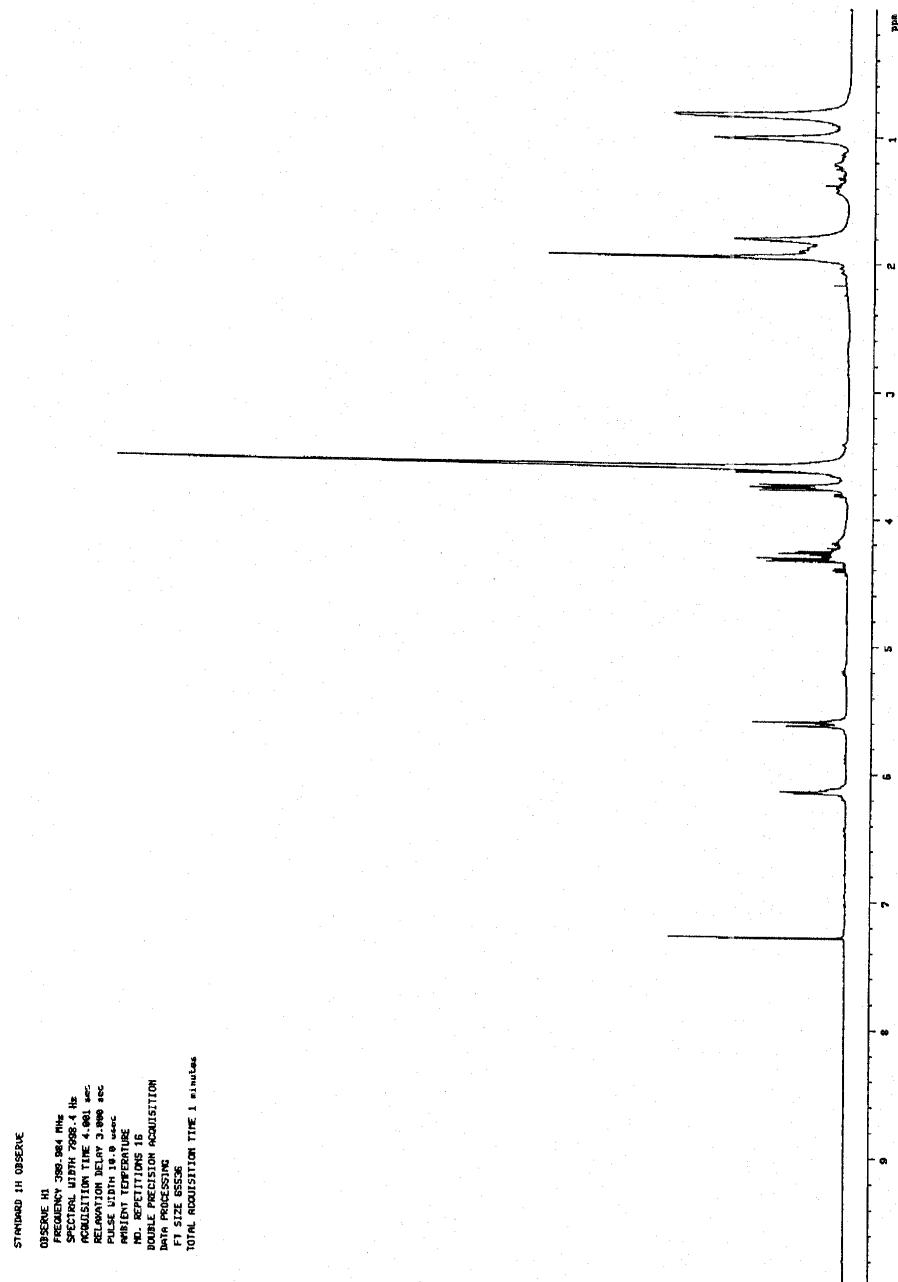
도면12



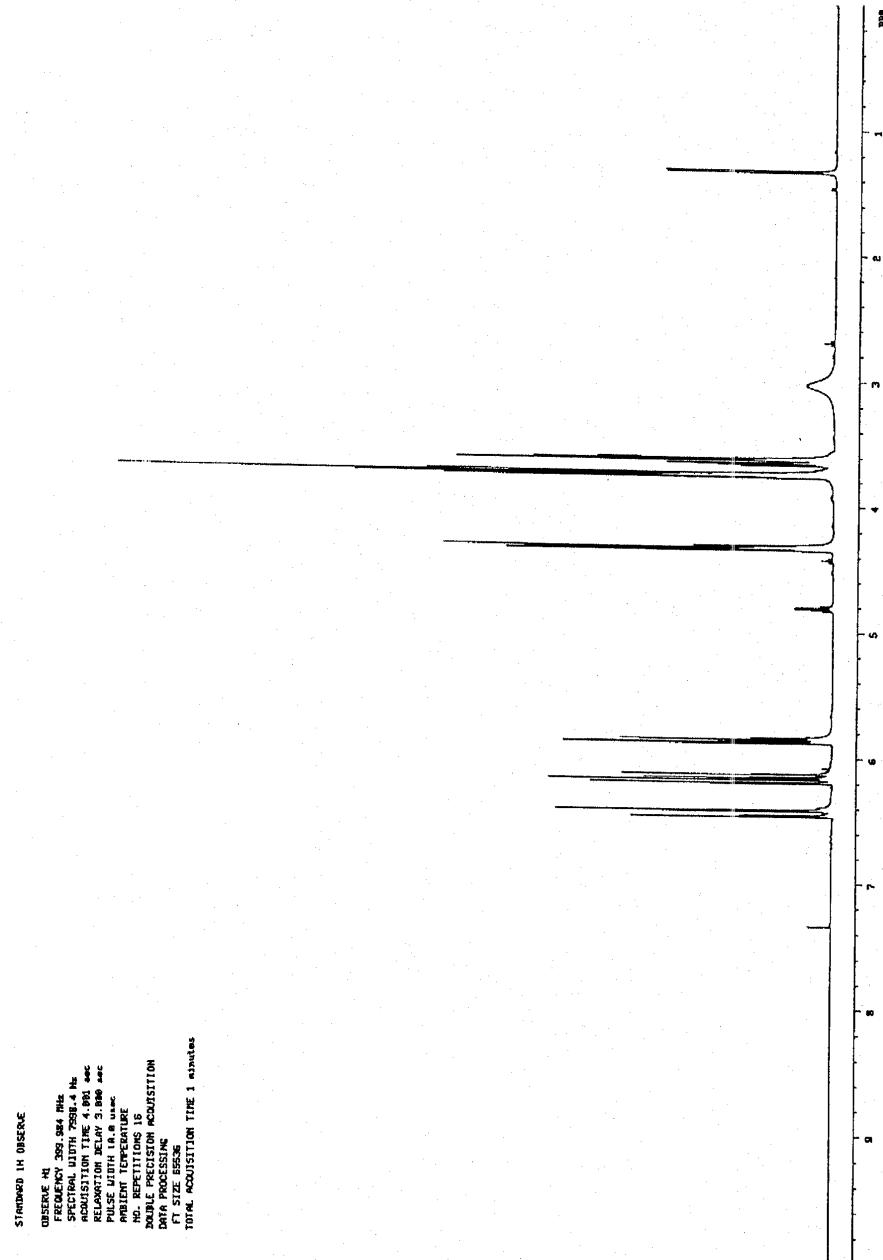
## 도면13



## 도면14



도면15



## 도면16

