(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/031 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년06월30일
(11) 등록번호 10-0594956
(24) 등록일자 2006년06월22일

(21) 출원번호 10-2000-7008321
(22) 출원일자 2000년07월29일
번역문 제출일자 2000년07월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/001989
국제출원일자 1999년01월29일
(65) 공개번호 10-2001-0040466
(43) 공개일자 2001년05월15일
(87) 국제공개번호 WO 1999/39247
국제공개일자 1999년08월05일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 그라나다, 인도, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온, 크로아티아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 60/073,100 1998년01월30일 미국(US)

(73) 특허권자
알베마를 코포레이션
미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트

유니버시티오브서던미시시피
미합중국미시시피주39406해티스버그박스10076

(72) 발명자
호일찰스이.
미합중국39402미시시피주해티스버그피라테드라이브46

나가라잔라자마니
미합중국39564미시시피주오션스프링스넘버14컴버랜드로드3230

밀러크리스토퍼더블유.
미합중국39402미시시피주해티스버그오크그로브로드#672749

클라크샨크리스토퍼
미합중국39402미시시피주해티스버그블루게이블로드201아파트먼트405

존슨이.서니
스웨덴에스-10339스톡홀름톰테보가탄7아이아이

샤오라잉
오스트레일리아큐엘디4069블룩필드킨티레스트리트102

(74) 대리인 유미특허법인
송만호

심사관 : 이재형

(54) 말레이미드를 포함하는 광중합 조성물 및 그의 사용방법

요약

본 발명은 말레이미드를 포함하는 광중합성 조성물 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 벤조페논 화합물/수소원자 공여체 감광제 시스템과 혼합된 말레이미드 화합물을 포함하는 광중합성 조성물은 방사선 조사에 의ㄴ하여 활성화될 수 있다.

대표도

도 1

색인어

말레이미드, 광중합, 벤조페논, 감광제, 광개시제

명세서

기술분야

본 발명은 광중합성 조성물, 특히 성분으로서 말레이미드 화합물을 포함하는 광중합성 조성물 및 그의 사용방법에 관한 것이다.

배경기술

아크릴레이트 유도체와 같은 에틸렌계 불포화 화합물은 광개시 시스템(photoinitiating system)의 존재 하에서 방사선(radiation), 통상적으로 자외선에 노출됨으로써 중합될 수 있다. 통상적으로, 광개시 시스템은 (1) 방사선 노출시 에틸렌계 불포화 화합물의 중합을 개시할 수 있는 화합물("광개시제(photoinitiator)") 및 선택적으로 (2) 수소원자 공여체(donor)로 제공되는 분자인 보조개시제(coinitiator) 또는 상승제(synergist)을 포함한다. 보조개시제 또는 상승제는 일반적으로 이종원자에 인접한 탄소에 결합된 불안정한 수소원자를 가지는 알콜, 3차 아민 또는 에테르이다. 종래의 시판 광개시제는 벤조페논 및 티오크산톤 유도체와 같은 이들의 유도체를 포함한다.

말레이미드, 특히 N-지방족 및 오르토-치환된(즉, "비틀린(twisted)") N-방향족 말레이미드는 UV-경화성 아크릴 시스템의 코모노머-광개시제로서 연구되어 왔다. 이러한 말레이미드는 적당한 개시 및 중합 속도를 얻기 위하여 수소 원자-공여체 상승제의 존재를 필요로 하는 것으로 밝혀졌다.

J. Put and F.C. De Schryver, "Photochemistry of Nonconjugated Bichromophoric Systems," Journal of the American Chemical Society. 95, 1, 173-45 (1973); "Photocyloaddition Polymerization. I. Preparation and Characterization of Poly-N,N'-polymethylenebisdichloromaleimides," Journal of Polymer Science: Part A-1. 8, 19 39-48 (1970); and N. Boens et al., "Solid-State Ultraviolet Irradiation of Some Maleimides and Bismaleimides," Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 13, 210-13 (1975) report studies of the sensitization of maleimides with benzophenone and thioxanthones for the formation of maleimide 2 + 2 cycloadducts. F.C. De Schryver, et at, "Photochemistry of Nonconjugated Bicluomophoric Systems. Photopolynierizitioii of N,N-Alkylenebis (dimethylmaleimides)", Journal of the American Chemical Society 96, 20, 6463-69 (1974) also report the formation polymer networks by the sensitized step-wise 2 + 2 cycloaddition of maleimides.
EP 304,174는 비스말레이미드; 부가의 중합성 조성물; 및 적당한 광개시제 조성물을 포함하는 광경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물이 방사선 조사를 받으면, 부가의 중합성 조성물의 중합이 개시되고 그린 상태의 생성물(green state product)이 형성된다. 상기 그린 상태의 생성물을 가열처리하면 말레이미드를 통하여 교차결합이 이루어진다.
미국특허 제4,416975호(Green et al.)에는 동일한 분자내에 적어도 하나의 (메틸)아크릴로일기 및 적어도 하나의 2,3-이치환(disubstituted) 말레이미도기를 가지는 화합물을 포함하는 액체 조성물을 방사선 조사시킴으로써 (메트)아크릴로일기를 통하여 화합물을 광중합시켜 생성물을 경화시키는 광중합 방법이 기재되어 있다. 이어서, 경화된층을 방사선에 추가 노출시킴으로써 말레이미드기를 통하여 광-교차결합을 형성시킨다.
미국특허 제4,072,524호(FR 2,293,467의 미국 대응 특허)는 방사선 노출시 N-말레이미드 화합물을 통하여 교차결합되는 트리알릴시안우레이트(triallycyanurate) 프리폴리머를 포함하는 수지에 관한 것이다.
미국특허 제4,266,006호(FR 2,438,282의 미국 대응 특허)는 열가소성 탄성체 폴리머, 에틸렌계 불포화 화합물, 광중합 개시제, 및 N-치환 말레이미드 화합물을 포함하는 감광성 탄성체 조성물이 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 광중합성 조성물 및 이들의 광경화(radiation curing) 방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 광경화성 화합물, 바람직하게는 에틸렌계 불포화 화합물, 특히 아크릴레이트 유도체를 포함한다.

본 발명의 조성물은 광경화성 화합물의 광중합을 개시할 수 있는 적어도 하나의 말레이미드를 추가로 포함한다. 말레이미드는 알킬 말레이미드, 작용기를 가지는 지방족 말레이미드, 방향족 말레이미드, 말레이미드, 말레산 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 말레이미드 성분은 개시 및 광중합 동안에 대체로 완전연소될 수 있다(폴리머 구조로 결합된 경우).

상기 조성물은 또한 감광제로서 추가의 광활성 화합물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 조성물은 방사능 하에서 에틸렌계 불포화 화합물의 중합을 개시할 수 있는 적어도 하나의 벤조페논 화합물을 포함한다. 본 명세서에서, "벤조페논 화합물"이란 벤조페논 및 티오크산톤 및 티오크산톤의 유도체를 포함하는 이들의 유도체를 의미한다. 또한, 본 발명의 조성물은 선택적으로 수소원자 공여체 또는 전자 공여체로서 보조개시제(coinitiator) 또는 상승제를 포함한다. 수소 원자는 개별적인 화합물로 존재할 수도 있고 광중합성 화합물의 분자 성분으로서 포함될 수도 있다. 수소 원자 공여체의 존재 하에서 상승제를 말레이미드와 함께 사용하는 경우에 발생하는 상승효과는 개시 시스템으로서 수소원자를 가지는 말레이미드 또는 수소원자 공여체를 포함하는 감광제를 포함하는 동일한 아크릴 광경화 시스템에 비하여 통상의 아크릴 광경화 시스템의 중합속도를 상당히 증가시키는 것으로 관찰되었다.

본 발명은 또한 본 발명의 광중합성 조성물을 광경화시키는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

본 명세서에 기재된 특징 및 장점, 및 그 밖의 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 이하에서 보다 상세히 설명된다.

도 1은 3% 벤조페논(BZPN)/1% 메틸 디에탄올 아민(NMDEA) 및 0.31% N-메틸 말레이미드(MMI)/1% NMDEA를 함유하는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트임의 광중합에 대한 시차 주사 열량계(photo-differential scanning calorimetry)에 의한 발열량 그래프.

도 2는 3% BZPN/1% NMDEA 및 0.31% MMI/1% NMDEA의 광개시제 패키지 함유하는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEG 400 DA)의 광중합에 대한 광-DSC 발열량 그래프.

도 3은 3% BZPN/1% NMDEA, 0.31% MMI/1% NMDEA, 및 3% BZPN/0.31% MMI/1% NMDEA의 광개시제 패키지 함유하는 HDDA의 광중합에 대한 광-DSC 발열량 그래프.

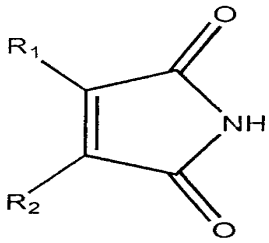
도 4는 3% BZPN/0.31% N-페닐 말레이미드(N-PMI)/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% N-헥실 말레이미드(N-HMI)/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% N-시클로헥실 말레이미드(N-CHMI)/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% 말레산 무수물/1% NMDEA, 및 3% BZPN/3% Irgacure 651(α,α-디메톡시 데옥시벤조인(BDK))의 광개시제 패키지 함유하는 HDDA의 광중합에 대한 광-DSC 발열량 그래프.

도 5는 3% BZPN/0.31% 말레이미드(MI)/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% N-2-n-t-부틸-페닐 말레이미드/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% 디메틸푸마레이트(DEFMR)/1% NMDEA, 3% BZPN/0.31% HMI/1% NMDEA, 및 3% BZPN/0.31% 말레산 무수물/1% NMDEA의 광개시제 패키지 함유하는 HDDA의 광중합에 대한 광-DSC 발열량 그래프.

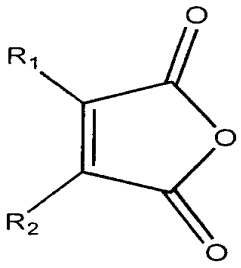
실시예

본 발명의 조성물로 유용한 말레이미드로는 다음과 같은 화합물이 있다:

하기 식을 가지는 말레이미드:



및 하기 식을 가지는 말레산 무수물:

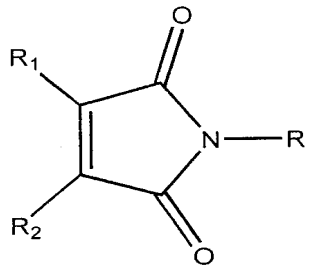


상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 알킬, 아릴, 할로겐, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘(silicon) 등으로 선택적으로 치환된, O, N, 또는 S 원자를 함유하는 융합된 치환 또는 비치환 상태의 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성한다. 이러한 화합물은 시판 제품을 사용할 수도 있고, 당 기술분야에 공지된 방법으로 시판용 출발물질을 사용하여 제조할 수도 있다.

삭제

본 발명에 유용한 알킬 말레이미드로는 질소기체의 존재 하에서 선형, 분지형, 또는 환형 C_1 내지 C_{10} 알킬 라디칼로 치환된 적어도 하나의 말레이미드 작용기를 가지는 화합물이 있다. 바람직한 알킬 말레이미드 화합물은 하기 식을 가질 수 있다:



상기 식에서,

R_1 및 R_2는 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 알킬, 아릴, 할로겐, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘 등으로 선택적으로 치환된, 1개 또는 2개의 O, N, S 원자를 함유하는 융합된 포화 또는 불포화 상태의 5원 또는 6원 탄화수소 고리 또는 헤테로사이클 고리를 형성하며;

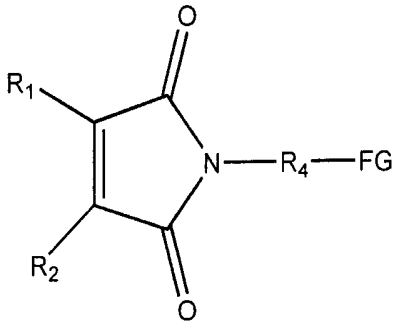
R은 선택적으로 C_1-C_4 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 또는 C_6 시클로알킬로 치환된 선형, 분지형, 또는 환형의 C_1 내지 C_{10} 알킬이다.

알킬 말레이미드의 예로는 메틸 말레이미드, 헥실 말레이미드, 시클로헥실 말레이미드 등이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 이러한 화합물은 당 기술분야에 공지된 것으로서, 당 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, Z.Y. Wang, Synthetic Comm. 20(11) 1607-1610(1990); P.O. Tawney et al., J. Org. Chem. 26, 15(1961); 및 U.S. Patent No. 2,542,145를 참고할 수 있다.

본 발명에 유용한 지방족 말레이미드로는 질소기체의 존재 하에서 작용기를 가지는 지방족 치환기로 치환된 적어도 하나의 말레이미드 단위를 포함하는 화합물이 있다. 지방족 치환기로는 선형, 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이 바람직하다. 알킬은 선택적으로 하기의 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐등으로 치환된다.

본 발명에 유용한 지방족 말레이미드로는 단일작용성(monofunctional)일 수 있으며, 이중작용성(difunctional) 또는 다중작용기(둘 이상의 말레이미드 작용기를 포함함)일 수도 있다. 예를 들면, 스페이서 기(spacer group)을 통하여 둘 이상의 지방족 말레이미드 단위를 연결 또는 결합시킬 수 있으며, 이러한 스페이서 기의 예로는 에틸렌 글리콜, 카보네이트, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬 등으로부터 유도되는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬, C_1-C_4 알킬로 치환된 C_3 내지 C_6 시클로알킬, C_1 내지 C_{10} 옥시알킬이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명에 유용한 말레이미드로는 (통상적으로, 적어도 약 1000 가량의 중량을 가지는) 폴리머 화합물 또는 올리고머 화합물에 연결된 말레이미드 단위가 있다. 예를 들면, 당 기술분야 공지된 것으로서 다양한 말레이미드 작용기를 가지는 불포화 폴리에스테르 수지가 사용될 수 있다.

바람직한 지방족 말레이미드 화합물은 하기 식을 가질 수 있다:



상기 식에서,

(a) R_1 및 R_2는 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 선택적으로 알킬, 아릴, 할로겐, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘 등으로 선택적으로 치환된, 1개 또는 2개의 O, N, 또는 S 원자를 함유하는 융합된 치환 또는 비치환의 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

(b) R_4는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 이종원자, 또는 실리콘 $-SiH_2-$이고;

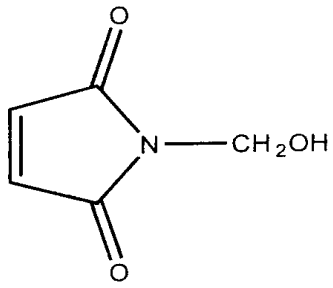
(c1) R_4가 C_1 내지 C_{10} 알킬인 경우, FG는 $-OR_3$, $-SR_3$, $-SiH_2R_3$, $-OC(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)C(=CHR_3)R_3$, $-OC(O)R_3$, $-C(O)R_3$, $-N(R_3)_2$, $-C(O)OR_3$, -NCO, $-C(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)OR_3$, -CN, 할로겐, $-CH_2N$-아릴-FG', $-CH_2N$-아릴-R_3-FG', 술폰산, 4차 암모늄, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, 여기서 각각의 R_3은 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, FG'는 $-OR_3$, $-SR_3$, $-SiH_2R_3$, $-OC(O)N(R_3)_2$, $OC(O)C(=CHR_3)R_3$, $-OC(O)R_3$, $-C(O)R_3$, $-N(R_3)_2$, $-C(O)OR_3$, -NCO, $-C(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)OR_3$, -CN, 할로겐, 술폰산, 4차 암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되거나; 또는

(c2) R_4가 이종원자 또는 실리콘 $-SiH_2-$인 경우, FG는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬-FG", 및 아릴-FG"로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 FG"는 (c1)에 정의된 FG"와 동일하거나; 또는

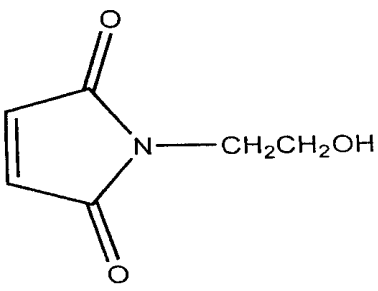
(c3) FG는 상기 말레이미드 단위를 적어도 하나의 다른 말레이미드 단위와 결합시켜 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드 화합물을 형성하는 스페이서 기와 조합된 (c1)에 정의된 작용기이며, 스페이서 기의 예로는 에틸렌 글리콜, 카보네이트 등으로부터 유도되는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬, 선택적으로 C_1-C_4 저급 알킬로 치환된 C_3 내지 C_6 시클로알킬, C_1 내지 C_{10} 옥시알킬이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 유용한 지방족 말레이미드는 예를 들면 본 명세서에 참고로 인용된 "Polymerization Process Using Aliphatic Maleimides"의 타이틀의 계류중인 미국특허 출원 제08/917,024(August 22, 1997) 및 이에 대응되는 국제공보 PCT 공개번호 WO 98/07759에 기재되어 있다.

본 발명에 유용한 지방족 말레이미드의 예로는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다:

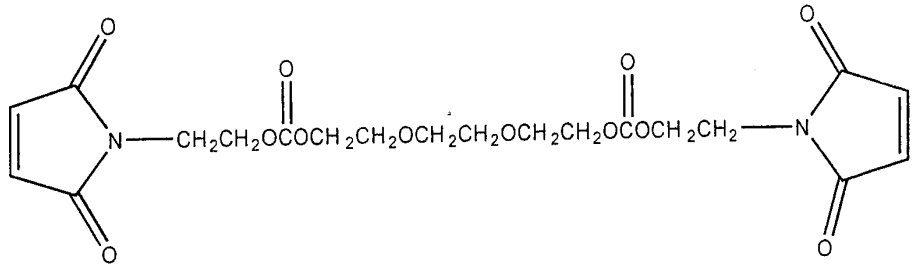
히드록시 메틸말레이미드(HMMI)



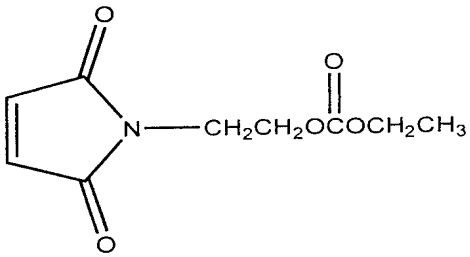
히드록시 에틸말레이미드(HEMI)



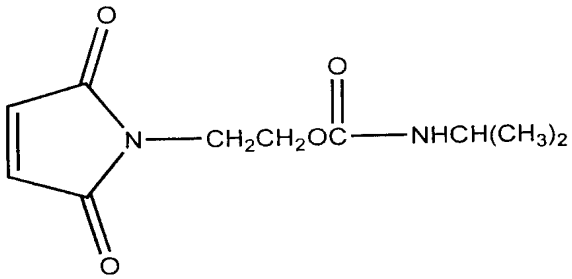
트리에틸렌 글리콜 비스카보네이트 비스에틸말레이미드(TEGBCBEMI)



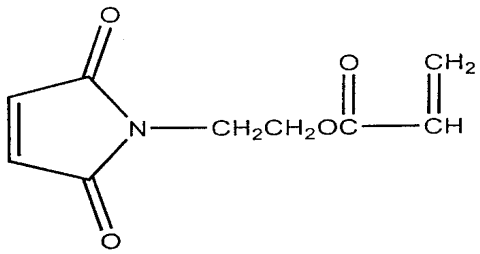
2-에틸카보네이트 에틸말레이미드(2ECEMI)



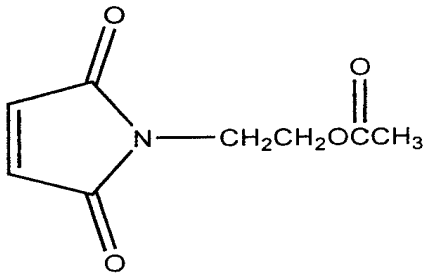
2-이소프로필 우레탄 에틸말레이미드(2IPUEMI)



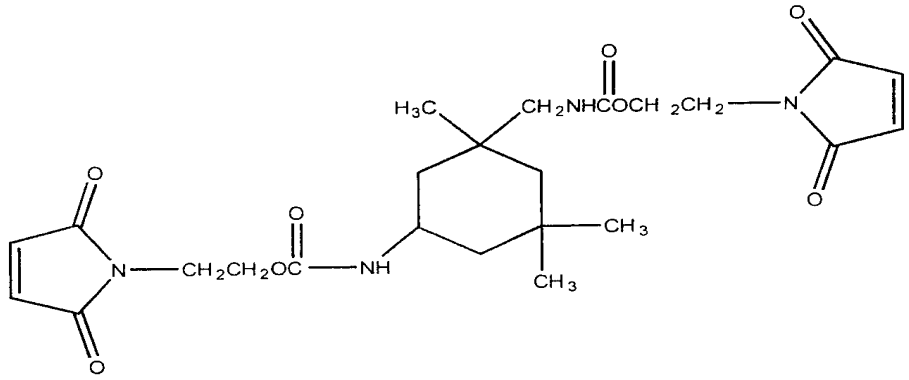
2-아크릴로일 에틸말레이미드(2ACEMI)



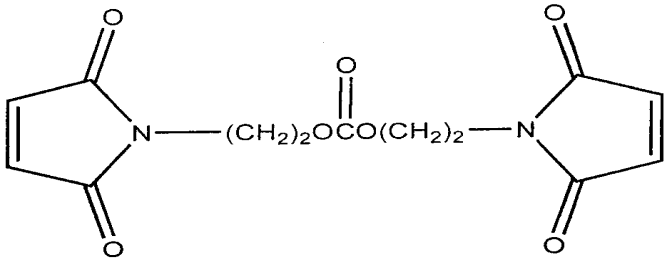
아세톡시 에틸 말레이미드(AcOEMI)



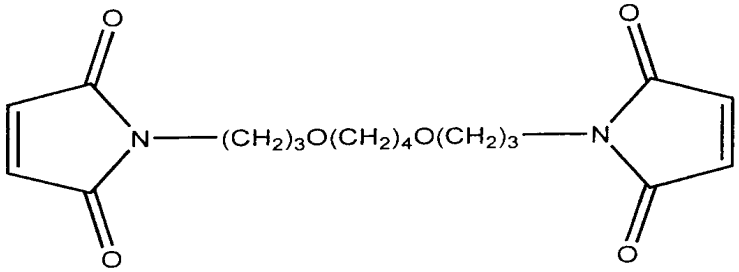
이소포론 비스우레탄 비스에틸말레이미드(IPBUBEMI)



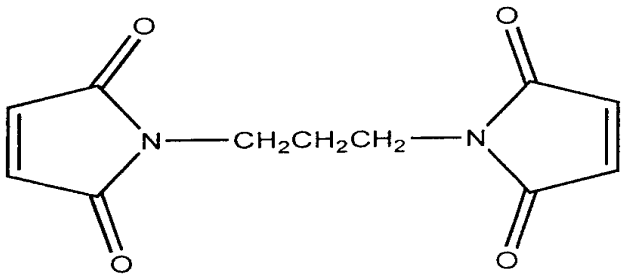
비스에틸말레이미드 카보네이트(BEMIC)



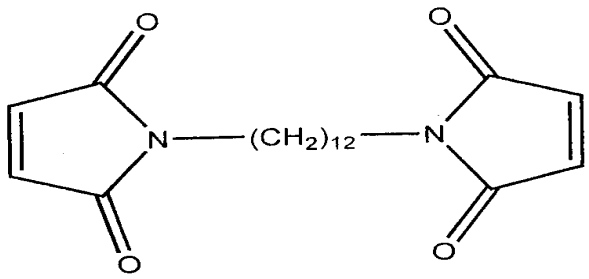
4,9-디옥사-1,12-도데칸 비스말레이미드(4,9-DO-1,12-DDBEMI)



비스프로필 말레이미드(BPMI)



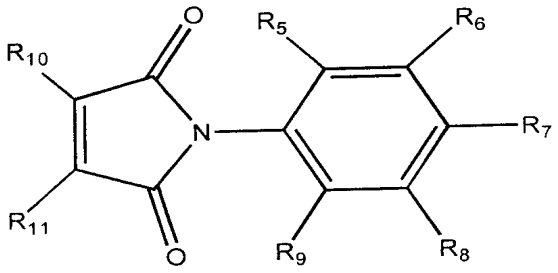
도데칸 N,N'-비스말레이미드



.

일반적으로, 상기에 기재된 적어도 하나의 말레이미드 단위를 포함하는 지방족 말레이미드는 당 기술분야에 공지된 QD법을 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 제조 방법은 예를 들면 Z.Y. Wang, Synthetic Comm. 20(11) 1607-1610(1990); P.O. Tawney et al., J. Org. Chem. 26, 15(1961); 및 U.S. Patent No. 2,542,145를 참고할 수 있다.

본 발명의 방향족 말레이미드는 하기 식을 가지는 화합물을 포함한다:



상기 식에서:

각각의 R_5, R_6, R_7, R_8, 및 R_9는 H, CX_3, COOR, COR, OR, CN, SR, $N(R)_2$, R_8, X, 및 MI로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

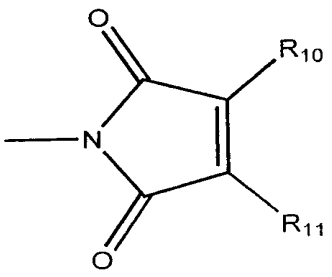
R_{10} 및 R_{11}은 각각 C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 더욱 바람직하게는 CH_3, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐, 바람직하게는 클로라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되거나, R_{10} 및 R_{11}은 함께 선택적으로 알킬, 아릴, 할로겐, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘 등으로 선택적으로 치환된, 1개 또는 2개의 O, N, 또는 S 원자를 함유하는 융합된 치환 또는 비치환의 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

X는 할라이드, 바람직하게는 F, Cl, Br, 또는 I이고;

R_{12}는 H, 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_{13}은 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되거나, 상기 식을 가지는 적어도 두 개의 화합물을 연결하여 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드를 형성하는 스페이서 기이고;

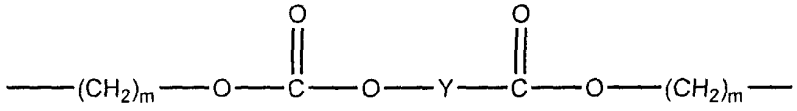
MI는 하기의 식을 가짐:

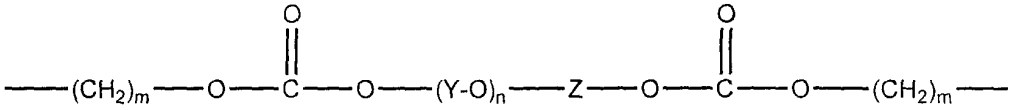


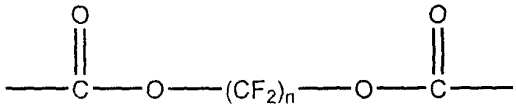
상기 식에서,

R 및 R은 상기에 정의된 바와 동일하다.

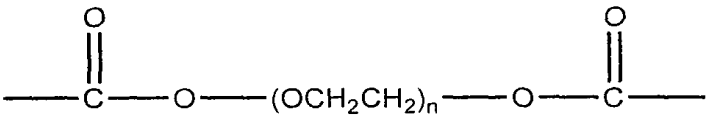
예를 들면, 둘 이상의 방향족 말레이미산 단위는 스페이서 기를 통하여 연결 또는 결합될 수 있으며, 이러한 스페이서 기의 예로는 에틸렌 글리콜, 카보네이트, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬 등으로부터 유도되는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬, C_1-C_4 알킬로 치환된 C_3 내지 C_6 시클로알킬, C_1 내지 C_{10} 옥시알킬이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 스페이서 기의 예로는 다음과 같은 것들이 있다:







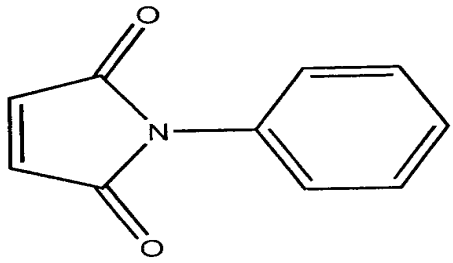
및



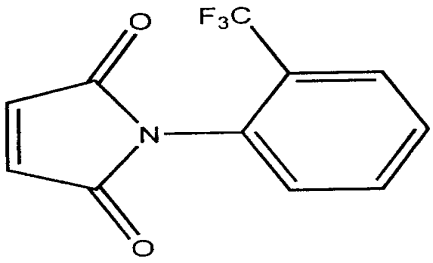
상기 식에서, Y 및 Z는 C_2 내지 C_{10}의 알킬렌으로부터 각각 독립적으로 선택되며, m은 1 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이며;

본 발명에 유용한 방향족 말레이미드의 예로는 하기의 화합물들이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다:

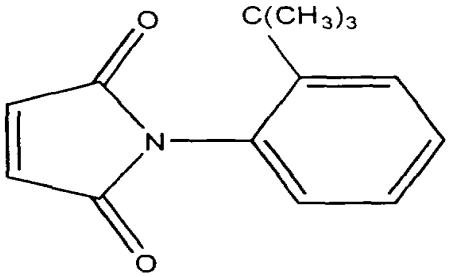
페닐 말레이미드(PMI)



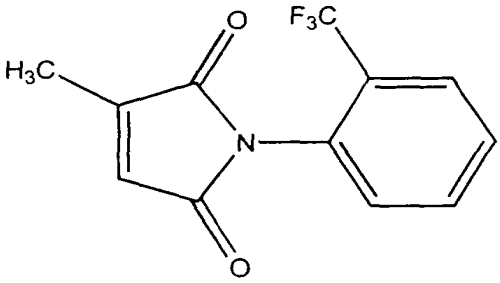
N-(2-CF_3-페닐) 말레이미드(2CF3PMI)



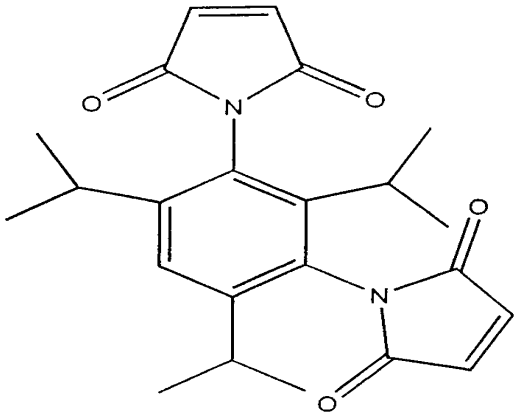
N-(2-t-부틸페닐) 말레이미드(NtBPMI)



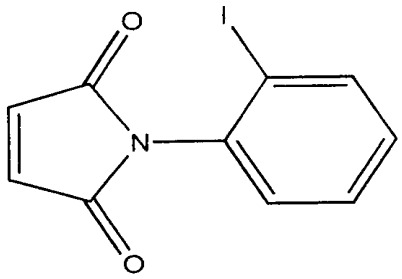
N-(2-CF_3-페닐)메틸말레이미드(2CF3PCI)



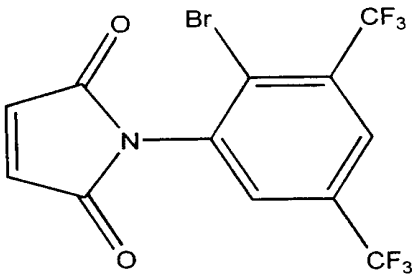
N-(2,4,6-이소프로필-3-말레이미드 페닐) 말레이미드



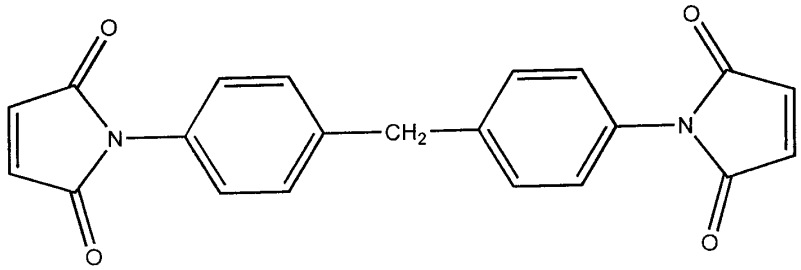
N-(2-요오도-페닐) 말레이미드



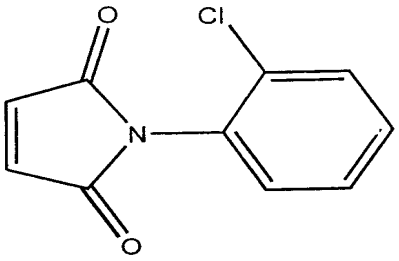
N-(2-브로모-3,5-CF_3-페닐) 말레이미드



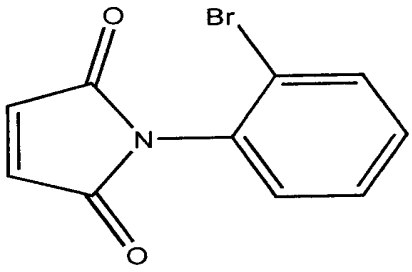
디(4-말레이미도페닐)메탄



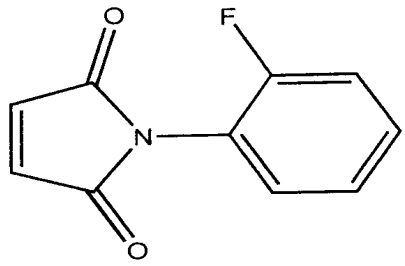
N-(2-클로로페닐) 말레이미드



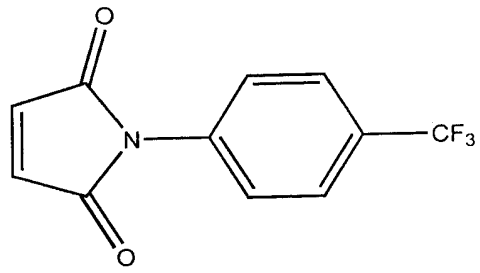
N-(2-브로모페닐) 말레이미드



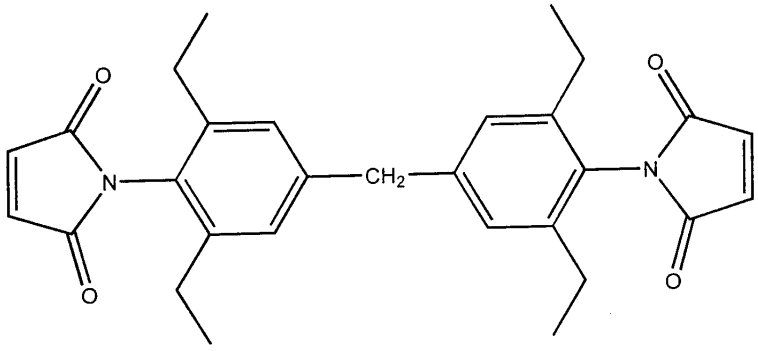
N-(2-플루오로페닐) 말레이미드



N-(4-CF_3-페닐) 말레이미드



디(3,5-디에틸-4-말레이미도페닐) 메탄



일반적으로, 방향족 말레이미드는 당 기술분야에 공지된 방법을 하기에 기재된 바와 같이 약간 변형시켜 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 화합물은 하기의 2단계 방법을 사용하여 합성될 수 있다. 즉, 디에틸에테르와 같은 극성 용매 내에서 적당하게 치환된 방향족 아민과 말레산 무수물(또는 시트레콘산(citraconic) 무수물과 같은 치환된 말레산 무수물)을 반응시켜 정량적(quantitative) 수득율로 아미산(amic acid)을 제조한 후, 용매에서 아미산(amic acid)을 회수하고 회수된 생성물에서 잔류 용매 및 물이 제거될 수 있다.

제2 단계는 이미드를 형성하는 산 촉매 고리 연결반응(ring closure)이다. 이 반응은 선택적으로 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 소량의 보조용매(cosolvent)를 함유하는 톨루엔 등의 유기질 탄화수소 용매와 같은 적당한 용매에 아미산을 용해시키고, 촉매 함량의 진한 황산을 첨가한 후, 이 혼합물을 가열하고, 바람직하게는 환류시킨 후에 물/용매 공비혼합물(azeotrope)로 물을 제거한다. 그런 후에, 과량의 용매를 제거하고 용매 내의 잔류 이미드 농축 용액을 침전시킨 다음, 이미드를 회수하고 물 및 잔류 용매를 제거한다. 제2 단계 또한 정량적 수득율에 가깝게 얻어진다. 본 발명에 유용한 지방족 말레이미드는 예를 들면 본 명세서에 참고로 인용된 "Aromatic Maleimides"의 타이틀의 계류중인 미국특허 출원 제60/047,729(May 27, 1997) 및 이에 대응되는 국제공보 PCT 공개번호 WO 98/07759에 기재되어 있다.

본 명세서에서 "알킬"이란 선택적으로 할로겐, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘 등으로 치환된 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필 등과 같은 C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다. "알콕시"란 C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다. "시클로알킬"이란 아릴, 알킬, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종

원자, 실리콘 등으로 치환된 시클로펜틸 및 시크로헥실과 같은 C_3 내지 C_{10}의 시클로알킬을 의미하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. "아릴"이란 알킬, 아릴알킬, 알킬아릴, 시클로알킬, 알콕시, 이종원자, 실리콘 등으로 치환된 페닐 및 나프틸 등과 같은 C_3 내지 C_{10}의 고리형 방향족기를 의미하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. "이종원자"란 산소, 황, 및 질소를 의미한다.

광중합성 조성물은 광개시제, 코모노머 등과 같은 구성성분으로서 상기에 기재된 적어도 하나의 말레이미드를 포함한다. 당업자는 본 명세서에서 "광중합성 조성물"이란 광노출에 의하여 고화(harden) 또는 경화되는 조성물을 의미한다는 것은 이해할 수 있을 것이다.

일반적으로, 본 발명의 조성물은 광원(자외선 또는 UV 방사선, 또는 UV 스펙트럼 바깥쪽 부분의 방사선) 노출 시 광중합될 수 있는 선택적으로 그 용매 내에서 중합 가능한 적당한 용매에 분산 또는 용해된 모노머, 올리고머, 폴리머, 프리폴리머(prepolymer), 수지 물질, 및 이들의 혼합물을 포함하는 에틸렌계 화합물을 포함한다. 당업자는 광중합성 화합물이 단일작용성일 수 있으며, 분자당 둘 이상의 말단의 중합성 에틸렌계 불포화기를 포함할 수 있음을 이해할 것이다.

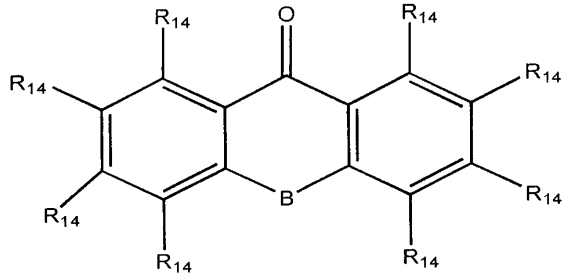
광중합성 화합물 또는 전구체의 예로는 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 아크릴 모노머를 포함하는 반응성 비닐 모노머, 및 그들의 아마이드, 에스테르, 염, 및 이에 대응되는 니트릴을 포함하나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 적당한 비닐 모노머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 이에 대응되는 히드록시 아크릴레이트, 즉 히드록시 에틸아크릴레이트, 히드록시 프로필아크릴레이트, 히드록시 에틸헥실 메타크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 즉 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 즉 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 메타크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 즉 글리시딜 메타크릴레이트, 및 아미노플라스트(aminoplast) 아크릴레이트, 즉 멜라민 아크릴레이트를 포함하나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 그 외에도 비닐 아세테이트, 비닐 및 비닐리덴 할라이드 및 아마이드, 즉 메타크릴아마이드, 아크릴아마이드, 디아세톤 아크릴아마이드, 비닐 및 비닐리덴 에스테르, 비닐 및 비닐리덴 에테르, 비닐 및 비닐리덴 케톤, 부타디엔, 비닐 방향족, 즉 스티렌, 알킬 스티렌, 할로스티렌, 알콕시 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 톨루엔 등이 포함된다. 프리폴리머는 아크릴화 에폭사이드, 폴리에스테르, 및 폴리우레탄을 포함하며, 통상은 점도 조절용의 적당한 모노머와 혼합된다.

광중합성 화합물은 중합되어 호모폴리머로 형성될 수 있으며 다양한 다른 모노머와 공중합될 수 있다.

광중합성 화합물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0 내지 약 99.8 중량%, 바람직하게는 약 80 내지 약 99.8 중량% 함량으로 본 발명의 조성물에 존재할 수 있다.

상기 말레이미드의 단독 또는 혼합된 형태가 광중합 반응의 개시제로서 유용하다. 본 발명의 이러한 관점에서, 말레이미드 화합물은 광노출시 광중합성 조성물의 중합을 개시할 수 있는 충분한 함량으로 광중합성 조성물에 존재할 수 있다. 상기 조성물은 광중합성 화합물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 10 중량%의 말레이미드 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명자는 바람직한 결과를 얻는 데는 비교적 낮은 농도의 말레이미드가 요구된다는 사실을 발견하였다. 예를 들면, 말레이미드는 약 0.01 내지 약 2 mol%, 심지어는 약 0.1 mol%의 함량으로 존재할 수 있다.

벤조페논 화합물은 광활성을 가지는 벤조페논 및 티오크산톤 및 티오크산톤의 유도체를 포함하는 이들의 유도체, 및 이러한 화합물의 혼합물을 의미한다. 이러한 화합물은 당 기술분야에 공지된 것으로서, 하기 구조식을 가지는 화합물이 있다:



상기 식에서,

B는 (H,H), $-CH_2-$, -S-, -O-, -CO-, $-NR_{15}-$ 또는 두 개의 방향족 고리를 가교하는 결합이고;

각각의 R_{14}는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로겐, 트리할로알킬, -CN, $-NO_2$, $-C(O)OR_{15}$, $-C(O)R_{15}$, $-OR_{15}$, $-N(R_{15})_2$, $-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, R_{16}, $-OR_{16}$, $-R_{17}-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, 중합성 모이어티(moiety), 및 올리고머 및 폴리머 모이어티로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R_{15}는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되며;

R_{16}은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 시클로알킬 또는 할로겐으로 선택적으로 치환된 하나 이상의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템이고;

R_{17}은 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택됨.

"중합성 모이어티"란 또 다른 화합물과 반응할 수 있는 당 기술분야에 공지된 에틸렌계 불포화 모이어티를 의미하며, 예로는 아크릴레이트 및 메타클리레이트 모이어티가 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, R_{14}는 $-(CH_2)_n-OC(O)-CRO=CH_2$ 구조를 가질 수 있으며, 상기 식에서, n은 1 내지 10의 정수이고, R은 H 또는 저급 알킬이다. 또 다른 중합성 실체(entity)의 예로는 상기에 기재된 말레이미드 모이어티가 있다.

"올리고머 및 폴리머 모이어티"란 통상적으로 적어도 약 500 이상의 분자량을 가지는 둘 이상의 모노머 단위(다이머, 트라이머 등)를 의미한다. 벤조페논 화합물은 이들에 결합된(골격 및/또는 측쇄를 따라) 하나 이상의 벤조페논 작용기를 가지는 올리고머 또는 폴리머일 수 있다. 올리고머 및 폴리머 모이어티의 예로는 폴리올 모이어티의 히드록시기가 선택적으로 알킬화된 C_2-C_{20} 알킬렌 또는 폴리알킬렌 폴리올, 바람직하게는 에틸렌 글리콜로부터 유도되는 알킬렌 또는 폴리알킬렌 폴리올이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 그 밖의 올리고머 및 폴리머 모이어티의 예로는 말단이 티오알킬로 캡핑된 C_2-C_{20} 알킬렌 또는 폴리알킬렌 모이어티, 및 사슬을 따라 하나 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 플루오르로 선택적으로 치환된 C_2-C_{20} 알킬렌 또는 폴리알킬렌 모이어티가 있다. 그 외에도 올리고머 및 폴리머 모이어티의 예로는 폴리에스테르 케톤 및 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트계 화합물이 있다. 올리고머 및 폴리머 모이어티는 당 기술분야에 공지되어 있으며, 시판되고 있다.

본 발명에 유용한 벤조페논의 예로는 벤조페논, 티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 4-모르폴리노벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 1-메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤, 4,4'-디-(4-이소프로필페녹시)벤조페논, 아클릴산 4-벤조일페닐 에스테르, 4,4'-디페닐벤조페논, 4-페닐벤조페논, 및 이들의 혼합물 등이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 이러한 벤조페논 및 기타 벤조페논 화합물은 당 기술분야에 공지되어 있는 것으로서 시판 제품을 사용해도 되고, 시판되고 있는 개시물질을 사용하여 제조할 수도 있다. 벤조페논 광개시제는 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 5 중량%의 함량으로 존재할 수 있다.

감광제 패키지 또한 적어도 하나의 보조개시제 또는 상승제, 즉 수소 원자 공여체 또는 전자 공여체로서 제공되는 분자를 포함한다. 보조개시제 또는 상승제는 당 기술분야에 공지된 것으로서, 통상적으로는 이종원자에 인접한 탄소에 결합된 유용한 수소원자를 가지는 알콜, 3차 아민 또는 에테르이다. 수소원자 공여체는 개별적인 화합물로 존재하거나 광중합성 화합물(예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트)의 분자성분으로 포함될 수 있다. 개별적인 화합물인 경우, 이러한 보조개시제는 통상적으로 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 중량% 함량으로 존재한다. 광중합성 화합물의 분자성분으로 존재하는 경우, 수소원자 공여체의 함량은 광중합성 화합물 중량의 약 85 중량% 이상일 수 있다. 적당한 화합물로는 트리에탄올아민, 메틸-디에탄올아민, 에틸디에탄올아민, 및 디메틸아미노 벤젠산의 에스테르가 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 다른 공지된 보조개시제 또는 가속제(accelerator)가 사용될 수도 있다.

본 발명의 광중합성 조성물은 중합반응 개시제, 충전재, 자외선 흡수제, 유기 과산화물, 염료, 안료 등과 같은 기타 종래의 제제를 함유할 수 있다.

광중합성 조성물은 종래의 방법 및 기구를 사용하여 기판의 표면상에 도포 또는 증착시킬 수 있다. 이 조성물은 대체로 연속적인 필름으로 도포될 수도 있고 불연속적인 패턴으로 도포될 수도 있다. 증착된 조성물의 두께는 제조되는 경화 제품에 요구되는 두께에 따라 다양할 수 있다.

통상적으로, 기판은 경화되지 않은 광중합성 조성물로 코팅되어 정해진 속도로 이동하는 컨베이어(conveyer) 상에서 시판제품인 UV 또는 엑시머(excimer) 램프 아래로 통과된다. 코팅되는 기판은 예를 들어, 금속, 목재, 미네랄, 유리, 종이, 플라스틱, 섬유, 세라믹 등일 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 활성 에너지 빔(beams)에는 가시광선 또는 자외선이 있으며, 이들은 그들의 스펙트럼에 가시광선 및 자외선을 함유할 수 있다. 중합반응은 자외선, 즉 파장이 200 nm 및 450 nm인 자외선을 제공하는 당 기술분야에 공지된 방법, 특히 파장 380 nm의 자외선을 방출하는 크세논 클로라이드 엑시머 램프(Fusion Systems사 제품)를 사용하여 자외선을 조성물에 조사하여 활성화하거나 자외선 스펙트럼 바깥 부분의 방사선을 조성물에 조사하여 활성화할 수 있다. 조사는 천연 또는 인공의, 단일색소성(monochromatic) 또는 다색소성(polychromatic), 비간섭성(incoherent) 또는 간섭성(coherent)일 수 있으며, 본 발명의 광개시제를 활성화하기에 충분한 강도를 가져 중합 반응을 일으킬 수 있어야 한다. 종래의 광원은 형광 램프, 엑시머 램프, 수은, 금속 첨가제 및 아크 램프를 포함한다. 간섭성 광원은 본 발명의 화합물의 자외선 또는 가시광선 흡수 밴드에 포함되거나 중첩되는 펄스(pulsed) 질소, 크세논, 아르곤 이온 및 이온화된 네온 레이저이다.

이 조성물은 페인트, 바니시(vanish), 에나멜, 라커, 염료(stain) 또는 잉크와 같이 경화된 제품을 제조하는 고체용 결합제로서 광중합 반응과 관련된 기술분야에 공지된 어떠한 적용분야에도 유용하다. 이 조성물은 특히, 석판 인쇄(lithographic printing), 스크린 인쇄 등과 같은 인쇄 공정에서의 광중합성 표면 코팅 제조에 유용하다. 상기조성물은 신호계(signage)와 같이 환경에 노출될 제품을 도포하는 제품에 유용할 수 있다. 종래의 광개시제를 사용하여 제조한 광경화 코팅은 통상적으로 시간의 경과에 따라 열화되며(바램, 취성 증가 등으로 확인됨), 이는 햇빛에 직접 노출되는 경우에 악화된다. 반면, 말레이미드 화합물을 사용하여 제조한 광경화 코팅은 햇빛에 직접 노출된 경우조차도 시간이 경과하여도 열화가 경미하게 나타날 수 있다. 말레이미드는 수용성일 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이다.

실시예 1

히드록시 메틸말레이미드(HMMI) 합성

37%의 폴름알데하이드 용액 10 ㎖ 및 5%의 NaOH 용액 0.31 ㎖에 말레이미드(10 g, 0.103 mol)를 첨가하였다. 10분 이내에 모든 말레이미드를 용해시키고 발열 반응을 진행시켰다. 상기 용액은 백색 결정이 관찰된 때까지 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 하룻밤 동안 냉동장치에 보관한 후, 얻어진 결정을 여과하여, 차가운 에탄올 및 디에틸 에테르를 사용하여 세척한 뒤, 2회에 걸쳐 승화시켜 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: See P. 0. Tawney, R. H. Snyder, R. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler, and A.R. Williams J. Org. Chem. 26,15 (1961).m.p. 104-106℃ (9.77 g, 74.6%). ^{1}H-NMR (Acetone-d_6, δ, ppm): 4.96 (2H, -CH_2-, -CH2-, s), 5.33 (1H, -OH, s), 6.93 (2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR (Acetone-d_6, δ, ppm): 60.9 (1C, -CH_2-), 135.6 (2C, -CH=CH-), 173.1(1C, C=O).

실시예 2

히드록시 에틸말레이미드(HEMI) 합성

50 ㎖의 에탄올에 에탄올아민(80.96 g, 1.32 mol)을 첨가한 두, 얼음 중탕을 사용하여 0℃로 냉각하였다. 얻어진 용액에 3,6-엔독소-1,2,3,6-테트라하이드로프탈산 무수물(220.21 g, 1.32 mol)을 첨가하여 하룻밤 동안 교반하였다. 정제하지 않은 엷은 빛깔의 결정을 사용하였다. 물을 공비 제거(azeotropic removal water)하면서 용액을 4시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 용액을 0℃로 냉각한 뒤, 얻어진 결정을 여과하였다(151.74 g, 54.95%). 승화를 이용하여 백색 결정을 정제한 후, 히드록시 에틸말레이미드를 정량적으로 회수하면서 4시간 동안 크실렌 중에서 결정을 환류시킴으로써 푸란의 제거를

촉진하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: (-CH20-), 134.2(2C, -CH=CH-), 171.2 (2C, -NC=O m.p. 68'C. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ, ppm): 2.62(1H, -OH, s), 3,82-3.77(4H, $-NCH_2CH_20-$, overlapping), 6.76 (2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 40.5(1C,$-NCH_2$ -), 60.5(1C,).

실시예 3

트리에틸렌 글리콜 비스카르보네이트 비스에틸말레이미드(TEGBCBEMI)

HEMI(25.65 g, 0.182 mol) 및 피리딘(14.38 g, 0.182 mol)을 THF(130 ㎖)에 용해시킨 후, 교반하면서 실온으로 냉각시켰다. 트리에틸렌 글리콜 비스클로로포르메이트(25.0 g, 0.091 mol)를 첨적한 후, 90분 동안 교반하였다. 피리미딘 염을 여과시켜 제거한 다음, 1N HCl 용액 200 ㎖과 혼합하였다. 메틸렌 클로라이드를 사용하여 생성물을 추출하여, 1N HCl 용액을 사용하여 세척한 뒤, 물로 세척하여 황산마그네슘 하에서 건조시켰다. 적색 용액을 150 ㎖ 부피로 희석한 다음, 패킹으로서 실리카겔을 사용하고 이동상으로서 메틸렌 클로라이드를 사용하는 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 65℃ (26.75 g, 60.76%). ^{1}H-NMR(CDC13), δ, ppm): 3.64-3.68(4H ϕ-OCH2-, t), 3.69-3.74 (4H, F,-OCH2-, t), 3.81-3.86 (4H, $-NCH_2-$, t), 4.26-4.3 (8H, $-CH_20(C=O)OCH_2-$, t), 6.75 (4H, -CH-CH-, s). ^{13}C-NMR (CDC13, δ, ppm): 36.6 (2C, $-NCH_2-$), 64.7(2C), 67.3(2C), 68.8(2C), 70.6(2C), 134,4 (4C, -CH=CH-), 154.8 (2C, O(C=O)O), 170.4 (4C, -NC=O).

실시예 4

2-에틸카보네이트 에틸말레이미드(2ECEMI)의 합성

히드록시 에틸말레이미드(29.87 g, 0.212 mol) 및 피리딘(16.7 g, 0.212 mol)을 THF(137 ㎖)에 용해시킨 후, 교반하면서 실온으로 냉각시켰다. 에틸 클로로포르메이트(22.97 g, 0.212 mol)를 첨적한 다음, 90분 동안 교반하였다. 피리미딘 염을 여과시켜 제거한 다음, 1N HCl 용액 200 ㎖과 혼합하였다. 메틸렌 클로라이드를 사용하여 생성물을 추출하여, 1N HCl 용액을 사용하여 세척한 뒤, 물로 세척하여 황산마그네슘 하에서 건조시켰다. 적색 용액을 농축시킨 다음, 승화시켜 적색 결정을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 52℃(34.76 g, 77.04%). ^{1}HNMR ($CDC1_3$), δ, ppm): 1.26-1.34(3H, $-CH_3$, t), 3.81-3.87 (2H $-NCH_2-$, t), 4.14-4.25(2H, $5-CH_20C=O$, q), 4.25-4.30(2H, $P-CH_20-$, t), 6.74(2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR ($CDC1_3$, δ,ppm): 14.2(1C, $-CH_3$), 36.8 (1C, $-NCH_2-$), 64.3(1C, δ, $-CH_20$), 64.5(1C, $-CH_2-$), 134.4(2C, -CH=CH-), 154.9(1C, O(C=O)O), 170.4(2C, -C=O).

실시예 5

2-이소프로필 우레탄 에틸말레이미드(2IPUEMI)의 합성

히드록시 에틸말레이미드(5 g, 35.4 mmol)를 75 ㎖의 메틸렌 클로라이드에 용해시키고, 디부틸 주석 디라우레이트 촉매 1방울을 첨가하였다. 이소프로필 이소시아네이트(3.01 g, 35.4 mol)를 첨적한 다음, 용액을 3시간 동안 교반한 뒤, 물로 세척하여 황산마그네슘 하에서 건조시켰다. 용액을 농축시킨 다음, 승화시켜 백색 결정을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 117℃(6.49 g, 81%). ^{1}H-NMR ($CDC1_3$, δ, ppm): 1.11- 1.14(6H, $-C(CH_3)_2$, d), 3.74-3.79(2H, $-NCH_2-$, t), 4.28-4.32(2H, $-CH_20-$, t), 4.44-4.53 (1H, -CH-, p), 6.72(2H, -OC-CH=CH-CO-, s). NMR ^{13}C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 170.5 (2C, C=O, maleimide), 155.1(1C, C=O, urethane), 134.2(2C, -CH=CH-), 61.7 (1C, β-CH2), 43.6(1C, -CH-), 3 7.4(1C, α-CH2), 22.9(2C, $-CH_3$).

실시예 6

2-아크릴로일 에틸말레이미드(2AEMI)의 합성

2-히드록시에틸 말레이미드(5 g, 35.4 mmol) 및 Et_3N(4.25 g, 43.0 mmol)을 75 ㎖의 메틸렌 클로라이드에 용해시켜 0℃로 냉각하였다. 25 ㎖의 메틸렌 클로라이드 중의 아크릴로일 클로라이드(3.20 g, 35.4 mmol)를 30분에 걸쳐 첨적하였다. 용액을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 1시간 동안 환류시켰다. 트리에틸아민 하이드로클로라이드를 여과시켜 제거하고, 황색 용액을 농축시켰다. 승화시켜 황색 결정을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 77-78℃(5.00 g, 72.3%). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ, ppm): 3.81-3.87(2H, -NCH_2-, t) 4.22-4.33(2H, -OCH_2-, t), 5.81-5.85 (2H, CH2=CH, cis), 6.00-6.13(1H, CH2=CH-, q), 6.34-6.42(1H CH_2=CH, trans), 6.73(2H, -OC-CH=CH-CO-, s). ^{13}C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 170.4(2C, C=O, maleimide), 65.8(1C, C=O, ester), 134.2(2C, -CH=CH-), 131.45 (1C, -CH=), 127.9(1C, CH_2=), 61.5(1C, β-CH_2-), 36.8 (1C, α-CH_2 -).

실시예 7

아세톡시 에틸말레이미드(AcOEMI)의 합성

얼음 중탕에서 하룻밤 동안 교반하면서 말레산 무수물(172.32 g, 1.75 mol)을 500 ㎖의 아세톤에 용해시켰다. 소듐 아세테이트(144 g, 1.75 mol)와 함께 아세트산 무수물(4.23 mol)을 상기 용액에 첨가하였다. 용액을 80℃로 가열하고 1시간 동안 교반하였다. 함유물을 얼음물에 붓고 K_2CO_3를 사용하여 아세트산을 중화시켰다. 메틸렌 클로라이드를 사용하여 생성물을 추출한 뒤, 황산마그네슘 하에서 건조시켰다. 승화시켜 생성물을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p, 76℃(44.1 g, 13.45%). ^{1}H-NMR ($CDC1_3$, δ, ppm): 2.02(3H, -CH_3 , s), 3.82-3.77(2H, -NCH_2-, t), 4.25-4.20(2H, -$CH_2$0-, t), 6.75 (2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 20.7(1C, -CH_3), 3 7.0(1C, -NCH_2-), 61.5(1C, -$CH_2$0-), 134.3(2C, -CH=CH-), 170.5(2C, -NC=O), 170.8 (1C, -OC=O).

실시예 8

4,9-디옥사-1,12-도데칸 비스말레이미드(4,9-애-1,12-DDBEMI)의 합성

질소기체하의 얼음 중탕을 사용하는 냉각 조건에서 4,9-디옥사-1,12-도데칸 디아민(25 g, 0.122 mol)을 아세톤에 용해시켜, 120 ㎖의 아세톤중의 말레산 무수물 용액(24 g, 0.244 mol)에 첨적하였다. 상기 용액을 하룻밤 동안 교반한 뒤 물에 붓고, 비스말레산을 여과시켜 에타올 및 디에틸에테르를 사용하여 세척하였다.

비스말레산(29.96 g, 74.8 mmol)을 120 ㎖의 아세톤 및 트리에틸아민(41.7 ㎖, 0.300 mol) 용액에 용해시켰다. 상기 용액에 아세트산 무수물(21.1 ㎖, 0.244 mol)을 첨적하면서 12시간 동안 가열 환류시켰다.

흡수제로서 실리카겔을 사용하고 이동상으로서 메틸렌 클로라이드를 사용하는 칼럼 크로마토그래피로 샘플을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 65℃(5.5 g, 20.2 %). ^{1}H-NMR ($CDC1_3$, δ, ppm): 1.60-1.54(2H, β-CH_2-), 1.91-1.78(2H, β-CH_2-), 3.44-3.28(4H, -$CH_2$0CH_2-), 3.66-3.59(2H, NCH_2-, t), 6.70(2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 26.4(2C, ε-CH_2-), 28.6 (2C, β-CH_2-), 35.6(2C, -NCH_2-), 68.2, 70.7(4C, -$CH_2$0CH_2-) , 134.2(2C, CH=CH-), 170.8(2C, -NC=O).

실시예 9

2-이소프로필 우레탄 에틸말레이미드(2IPUEMI)의 합성

질소기체 하에서 얼음 중탕에서 교반하면서 히드록시 에틸말레이미드(10 g, 0.141 mol)를 아세톤에 용해시킨 후, 얻어진 용액에 디부틸 주석 디라우레이트 촉매 1방울을 첨가하였다. 2 내지 3시간에 걸쳐 이소포론 디이소시아네이트(30.5 g,

0.141 mol)를 첨적한 다음, 하룻밤 동안 교반하여 용매를 제거한 뒤, 다음과 같은 특징을 가지는 침전물을 얻었다: m.p. 105-112℃(40.5 g, 100%). ^{1}H-NMR(D_6-DMSO, δ, ppm): 3.63-3.58(2H, -NCH_2-), 4.08-4.03(2H, -$CH_2$0-, t), 7.03 (2H, -CH=CH-, s). ^{13}C-NMR (D_6-DMSO, δ, ppm): 134.5(2C, -CH=CH-), 154.9(2C, NHC=O), 170.7 (2C, -NC=O).

실시예 10

비스프로필 말레이미드(BPMI)의 합성

질소기체 하의 얼음 중탕을 사용하는 냉각 조건에서 디아미노프로판을 100 ㎖의 디메틸 아세트알미드(DMAC)에 용해시키고, DMAC 중의 말레산 무수물 용액에 첨적하였다. 상기 용액을 하룻밤 동안 교반한 뒤 물에 붓고, 비스말레산을 여과시켜 에타올 및 디에틸에테르를 사용하여 세척하였다.

비스말레산(84.54 g, 0.312 mol)을 312 ㎖의 아세톤 및 트리에틸아민(87 ㎖, 0.624 mol) 용액에 용해시켰다. 상기 용액에 아세트산 무수물(88 ㎖, 0.61 mol)을 첨적하면서 12시간 동안 가열 환류시켰다. 용액을 얼음 중탕에 첨가하고 침전물을 여과하여 건조시켰다. 흡수제로서 실리카겔을 사용하고 이동상으로서 메틸렌 클로라이드를 사용하는 칼럼 크로마토그래피로 샘플을 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정을 얻었다: m.p. 166℃(19.28 g, 26.3%). ^{1}H-NMR($CDCl_3$, δ, ppm): 2.00-1.86(2H, -CH_2-, p), 3.57-3.50(4H, -NCH_2-, t), 6.71 (2H, -CH=CH-, s). ^{13} C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 27.3(1C, -CH_2-), 35.3(2C, -NCH_2-), 134.2(2C, CH=CH-), 170.6(2C, -NC=O).

실시예 11

비스에틸말레이미드 카보네이트(BEMIC) 합성

히드록시 에틸말레이미드(10.0 g, 70. 1 mol)을 메틸렌 크로라이드(71 ㎖) 및 트리에킬아민(9.87 ㎖, 70.8 mol) 용액에 용해시키고, 얼음 중탕에서 0℃로 냉각하였다. 트리포스겐(3.504 g, 12 mmol)을 4시간에 걸쳐 첨가하고, 얻어진 용액을 여과시켰다. 상청액은 1N의 염산, 5%의 탄산칼륨, 및 물을 사용하여 세척하였다. 황산마그네슘 하에서 용액을 건조시키고 활성 탄소를 사용하여 정제하여 다음과 같은 특징을 가지는 백색 결정(4.0 g, 18.5%)을 얻었다: ^{1}H-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 3.82 (4H, -NCH_2-, t), 4.27 (2H, $CH_2$0-, t), 6.73 (2H, -CH=CH-, s). ^{13} C-NMR($CDC1_3$, δ, ppm): 36.6(2C, -NCH_2-), 64.9(2C, -$CH_2$0-), 134.2(2C, -CH=CH-), 154.5(1C, C=O), 170.8(2C, -NC=O).

실시예 12

N-(2-CF_3-페닐)말레이미드 합성

32.5 g의 말레산 무수물을 700 ㎖의 디에테르에 넣어 용해시켰다. 41.48 ㎖의 2-트리플루오로메틸 아닐린을 분사하듯(sguirtwise) 교반 용액에 첨가하였다. 실온에서 하룻밤 동안 반응시켜 엷은 흰색의 침전물을 얻었다. 교반 용액을 몇 시간 동안 가열하고 여과하여 엷은 흰색의 고체를 얻었다. 이어서, 모액을 세척액과 혼합하여 다시 교반한 다음, 추가 생성물을 여과하였다. 상기 고체 들을 혼합하여 진공 건조하였다. 통상의 수득율은 90 내지 98%이었다.

그런 후에, 44.8 g의 말레산을 100 ㎖의 톨루엔 및 25 ㎖의 DMSO가 들어있는 3구 플라스크에 넣어 용해시켰다. 1.8 ㎖의 진한 황산을 상기 교반 혼합물에 첨가한 다음, 약 130℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 4시간 동안 또는 공비혼합물이 관찰되지 않을 때까지 환류시켰다. 감압증류(vacuum distillation)하여 과량의 톨루엔을 제거한 후, 혼합물을 교반 중인 증류수에 첨가하여 이미드를 침전시키고 과량의 DMSO를 제거하였다. 수계 상청액을 하룻밤 동안 교반한 후 여과한 다음, 엷은 흰색의 고체를 진공 건조하여 물, DMSO, 및 톨루엔을 제거하였다. 수득율은 통상 90 내지 97%이었다.

상기 두 단계에서 얻어진 생성물을 d_6-DMSO 내에서 ^{1}H NMR 및 ^{13}C NMR을 사용하여 분석하였다. 말레산의 양자 스펙트럼에서는 13 내지 14 ppm 근처에 산 양자의 광범위한 피크, 10 ppm 근처에 아마이드 양자 피크, 및 6.4 ppm 근처에 불포화 탄소 화합물(ene)의 이중 피크가 나타났으며, 탄소 스펙트럼에서는 두 개의 카르보닐로 인하여 165 ppm 근처에서

두 개의 피크가 관찰되었고, 양자 스펙트럼에서는 산 및 아마이드 양자 피크가 발견되지 않았으며 7.6 ppm 근처로 옮겨진 단일 불포화 탄소 화합물 피크가 관찰되었다. 말레이미드의 탄소 스펙트럼에서는 카르보닐에 의한 단일 피크가 170 ppm 근처에서 관찰되었다.

20℃/min으로 가열되는 DSC를 사용하여 N-(2-CF_3-페닐)말레이미드의 용융점(melting point)을 측정하여 115.91℃(내열 피크의 최대값)의 용융점을 찾았으며 용융열은 71.62 J/g로 계산되었다.

실시예 13

N-(2-t-부틸페닐)말레이미드 합성

2-트리플루오로메틸 아닐린이 2-t-부틸 아닐린으로 대체되는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법 따라 N-(2-t-부틸페닐)말레이미드를 제조하였다. 20℃/min으로 가열되는 DSC를 사용하여 N-(2-t-부틸페닐)말레이미드의 용융점을 측정하여 99.64℃(내열 피크의 최대값)의 용융점을 찾았으며 용융열은 71.62 J/g로 계산되었다.

실시예 14

N-(2-CF_3-페닐)메틸말레이미드 합성

시트라콘산 무수물이 말레산 무수물로 대체되는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 N-(2-CF_3-페닐)메틸말레이미드를 제조하였다.

실시예 15

N-(2-요오도-페닐)말레이미드 합성

2-트리플루오로메틸 아닐린이 2-요오도아닐린으로 대체되는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 N-(2-요오도-페닐)말레이미드를 제조하였다.

실시예 16

N-(2-브로모-3,5-CF_3-페닐)말레이미드 합성

2-트리플루오로메틸 아닐린이 2-브로모-3,5-트리플루오로메틸 아닐린으로 대체되는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 N-(2-브로모-3,5-CF_3-페닐)말레이미드를 제조하였다.

실시예 17

벤조페논/아민/말레이미드 제제를 사용하는 광중합

도 1은 3% 벤조페논(BZPN)/1% 메틸 디에탄올 아민(NMDEA), 및 0.31% N-메틸 말레이미드(MMI)/1% NMDEA를 함유하는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 광중합에 대한 광-DSC 발열량을 도시한 것이다. 도 1의 결과로부터, 농도는 동등한 개시제 흡수제로 제공되도록 조절하였다. 벤조페논/NMDEA 시스템은 높은 발열 피크 속도를 생성하며, MMI/NMDEA 시스템에 비하여 피크 최대값에 도달하는데 걸리는 시간이 짧다.

아클릴레이트 작용기 사이에 제거 가능한 수소를 가지는 폴리에틸렌 글리콜(400) 디아크릴레이트(PEG 400 DA)의 광중합(도 2)에 대해서도 유사한 결과가 얻어졌다. 제거 가능한 수소를 함유하는 기(예를 들면, 이종원자-함유 기)를 가지는 말레이미드를 사용한 경우에는 다소 빠른 반응속도가 얻어지기는 하였으나. 종래의 광개시제 시스템에 비해서는 여전히 아주 느린 값이었다.

도 3은 HDDA의 중합을 위한 광개시제 패키지로서 3가지 성분(벤조페논 감광제, 메틸 말레이미드, 및 NMDEA)이 혼합된 질소-포화 시스템에서 얻어진 광-DSC 발열량의 결과를 도시한 것이다. 메틸말레이미드/NMDEA가 존재하거나, 벤조페

논/NMDEA는 사용되고 말레이미드는 제거된 경우에 비하여, 메틸 말레이미드 및 벤조페논이 함께 존재하는 경우에 발열량의 최대값이 상당히 증가하였다. 반면, N-알킬 말레이미드가 존재하는 경우에는 중합 속도에 대한 상승효과가 컸으며, 사용된 조건하에서 전반적인 경화 과정이 대체로 빨랐다. 도 3의 결과는 샘플을 UV 경화 산업에 사용되는 스펙트럼 광선과 유사한 중압 수은 램프(medium pressure mercury lamp)의 30 mW 비여과 광선에 노출시킨 시스템에서 얻어진 것이다.

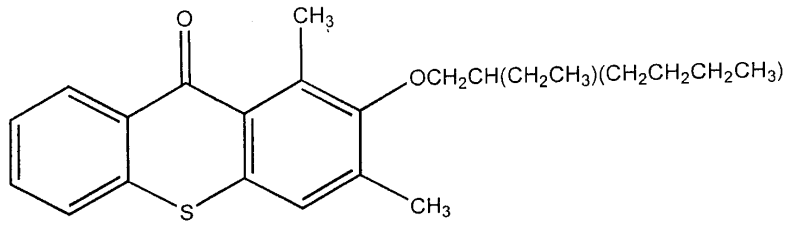
도 3에 도시된 결과를 해석하기 위하여, 벤조페논/N-알킬 말레이미드/NMDEA 및 벤조페논/N-아릴 말레이미드/NMDEA 시스템을 여과된(365 nm 수은선 필터) 광원에 노출시켜 개시시킨 HDDA의 광중합 반응에 대한 발열량을 기록하였다(도 4 및 도 5). n-알킬 또는 n-아릴 말레이미드 중 하나를 벤조페논 감광제와 혼합하여 사용하는 경우에는 벤조페논/NMDEA 시스템만을 사용하는 경우에 비하여 중합 속도가 상당히 빠르게 관찰되었다. 말레산 무수물(도 4 및 도 5) 및 Irgacure-651(BDK)(도 4)에 대한 결과를 비교하였다. 도 4 및 도 5는 다양한 구조의 N-알킬 말레이미드(메틸 말레이미드 MMI, 헥실 말레이미드 HMI, 및 시클로 말레이미드 CHMI)뿐 아니라 오르토-치환(즉, 비틀린)(t-부틸 말레이미드 NtBMI) N-아릴 말레이미드 및 간단한 치환 또는 비치환(즉, 평평한)(페닐 말레이미드 N-PMI) N-아릴 말레이미드(직접적인 여기(excitation)에 효과적이지 않은 것으로 관찰됨)가 벤조페논/NMDEA 시스템보다 훨씬 큰 개시 효율을 나타낼 수 있음을 보여준다.

일반적으로는 말레이미드에 대한 벤조페논의 여기상태의 트리플렛으로부터 에너지 전달이 이루어진 뒤, 수소원자가 제거되고 중합반응이 개시되는 것으로 믿어지고 있다.

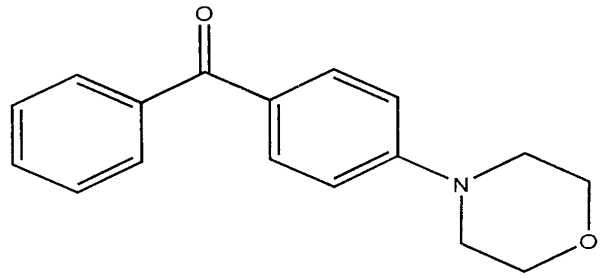
실시예 18

티오크산톤/아민/말레이미드 제제를 사용하는 광중합

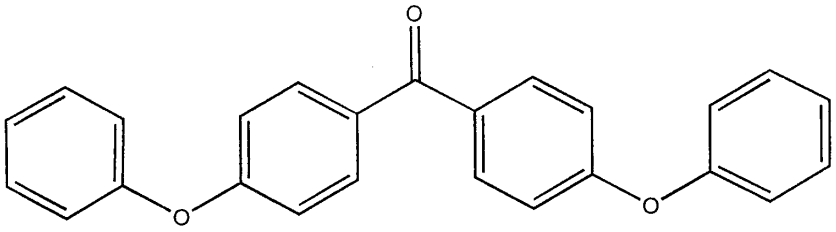
말레이미드에 의한 개시를 감광하는 벤조페논 유도체, 특히 티오크산톤 유도체의 용도를 추가로 연구하였다. N-메틸 말레이미드 및 다양한 티오크산톤 광개시제를 사용하여 이러한 실험을 수행하였다. 특정한 티오크산톤(First Chemical Corporation 제품)은 하기 식을 가지는 이소프로필 티오크산톤(ITX), LTX를 포함한다:



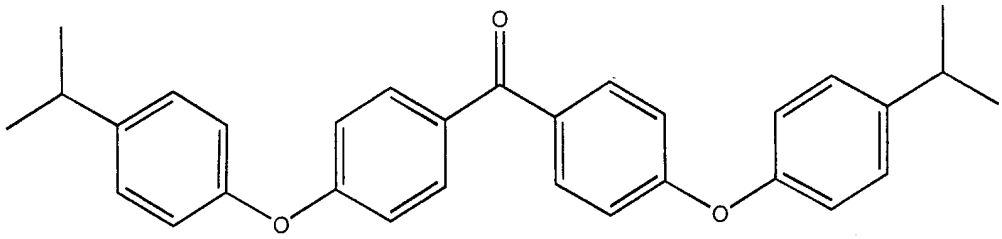
하기 식을 가지는 4-모르폴리노벤조페논(XPI-115):



하기 식을 가지는 4,4-디페녹시벤조페논(XPI-113):



하기 식을 가지는 XPI-133:



먼저, HDDA 및 NMDEA를 함유하며 MMI를 함유하는 것과 MMI를 함유하지 않는 다양한 광개시제를 함유하는 조성물을 제조하였다. 그런 다음, 25℃의 상이한 강도에서 (1) 313 nm 밴드 통과 필터, (2) 365 nm 밴드 통과 필터, 및 (3) 램프의 전체 아크를 사용하는 크세논-도프 수은 램프를 사용하여 광-차 스캐닝 열량측정을 통해 상기조성물들을 테스트하였다.

313 nm 밴드 통과 필터(BPF) 실험

313 nm에서, 말레이미드 및 광개시제는 각각의 몰 흡광계수의 비율에 따라 상대 흡광도를 사용하여 양자를 흡수한다. 313 nm에서 상이한 벤조페논 유도체의 동일한 흡광도를 가지는 조성물을 제조하였다. 표 1의 데이터는 말레이미드를 표 1에 기재된 농도 및 조건의 ITX 및 XPI-115와 혼합하여 사용하는 경우, 평균 발열 피크의 최대값(중합 속도)이 증가됨을 보여준다. 또한, 말레이미드를 ITX, XPI-115, 및 XPI-133과 혼합하여 사용하는 경우, 전환율이 비교적 크게 나타났다.

표 1

HDDA를 사용하는 313nm BPF 광-DSC 실험으로부터 얻어진 데이터			
광개시제	조성물 (화합물의 mol %)	평균 발열피크의 최대값 (W/g)	평균 발열량의 적분값 (J/g)
ITX	0.080% ITX 0.86% MDEA	28.32	554.35
	0.080% ITX 1.2% MDEA 0.66% MMI	68.32	579.79
LTX	0.0113% LTX 1.07% MDEA	21.3	481.93
	0.0113% LTX 0.974% MDEA 0.608% MMI	12.8	470.1
XPI-113	0.013% XPI-113 109% MDEA	20.69	469.38
	0.012% XPI-113 1.09% MDEA 0.56% MMI	15.99	504.39
XPI-115	0.0025% XPI-115 1.18% MDEA	24.42	481.9
	0.0025% XPI-115 1.07% MDEA 063% MMI	29.59	489.51
XPI-133	0.0056% XPI-133 1.02% MDEA	16.17	435.63
	0.0055% XPI-133 1.03% MDEA 0.607% MMI	10.63	470.66

365 nm BPF 실험

313 nm 밴드 통과 필터가 365 NM 밴드 통과 필터로 대체된 것을 제외하고는 상기 방법과 동일한 방법을 사용하여 두 번째 광-DSC 실험을 수행하였다. 이들 조성물 중에서 365 nm에서, 흡광을 주로하는 것은 광개시제였다. 이러한 실험르로부터 얻어진 발열량 데이터는 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

HDDA를 사용하는 365nm BPF 광-DSC 실험으로부터 얻어진 데이터			
광개시제	조성물 (화합물의 mol %)	평균 발열피크의 최대값 (W/g)	평균 발열량의 적분값 (J/g)
ITX	0.090% ITX 0.942% MDEA	18.13	447.69
	0.090% ITX 1.0% MDEA 0.62% MMI	63.45	521.39
LTX	0.013% LTX 1.07% MDEA	23.77	508.91
	0.0113% LTX 0.974% MDEA 0.608% MMI	42.96	509.14

표 2에 기재된 농도 및 조건에서, 말레이미드를 ITX뿐 아니라 LTX와 혼합하여 사용하는 경우, 중합반응의 최대 속도가 상당히 증가되었다. 말레이미드가 조성물에 포함된 경우에도, 상대적인 전환율이 높아졌다. 상기 조성물은 365 nm에서 흡광하는 동일한 광개시제를 사용하여 제조하였기 때문에, 상기 데이터를 이용해서는 ITX와 LTX을 비교할 수 없다.

전체 아크 실험

HDDA와 함께 ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하는 조성물 및 ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하지 않는 두 조성물을 질소기체 하에서 및 공기 중에서 3종류의 상이한 강도의 램프 전체 아크를 사용하여 테스트하였다. 발열 피크의 최대값은 하기 표 3에 기재하였다. 질소기체 하의 낮은 강도(30 mW/cm^2)에서, 말레이미드를 함유하는 조성물은 이것을 함유하지 않는 조성물보다 대략 2배 가량 효과적이었다. 강도를 100 및 300 mW/cm^2으로 높인 경우, 말레이미드를 함유하는 조성물과 이를 함유하지 않는 조성물 사이의 차이는 줄어들었으나, 피크 발열량의 절대값이 지속적으로 증가하였다. 공기 중의 30 mW/cm^2에서, 이들 두 조성물의 발열량 사이에는 차이가 거의 없었다. 그러나, 강도를 100 및 300 mW/cm^2으로 높인 경우, 말레이미드를 함유하는 조성물/말레이미드를 함유하지 않는 조성물 사이의 비율은 1.06에서 1.12 내지 1.34가 되었으며, 발열 피크값이 더욱 커졌다.

표 3

HDDA를 사용하는 전체 arc 광-DSC 실험으로부터 얻어진 데이터			
조성물 (화합물의 mol %)	광도 (mW/cm^2)	평균 발열피크의 최대값 (W/g)	
		질소	공기
0.090% ITX 0.942% MDEA	30	50	39
	100	73	64
	300	97	77
0.090% ITX 1.0% MDEA 0.61% MMI	30	-	41
	100	97	80
	300	129	104

단시간 조사 광-DSC 실험

공기 중에서의 감광 말레이미드-아크릴 조성물의 성능을 조사하기 위하여, HDDA, ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하는 조성물 및 HDDA, ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하지 않는 조성물 사용하여 세 번째 시험을 수행하였다. 광-DSC 실험은 25℃, 질소기체 하에서 및 공기 중에서 셔터 크세논-도프 수은 광원을 사용하여 1초 동안 조사하여 수행하였다.

이 실험은 필터가 없는 질소기체 및 공기 중에서 30 내지 750 mW/cm^{2}의 광도를 사용하여 수행하였다. HDDA, ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하는 조성물 및 HDDA, ITX 및 MDEA를 함유하고 MMI를 함유하지 않는 조성물을 테스트하였다. 대표적인 발열 피크의 최대값 및 발열량의 적분값을 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

HDDA 및 ITX를 사용한 1초 노출 광-DSC 실험으로부터 얻어진 데이터

광도 (mW/cm^2)	조성물(화합물의 몰 %)					
	0.090% ITX 0.942% MDEA		0.090% ITX 1.0% MDEA 0.62% MMI		0.0090% ITX 1.01% MDEA 0.0806% MMI	
	피크 최대값 (W/g)	피크 적분값 (J/g)	피크 최대값 (W/g)	피크 적분값 (J/g)	피크 최대값 (W/g)	피크 적분값 (J/g)
질소값						
30	10.25	55.30	31.63	155.97	58.57	272.24
100	25.61	108.70	77.16	400.42	104.95	477.98
300	51.06	216.73	111.13	531.72	122.04	524.88
500	66.52	317.29	117.97	545.81	-	-
750	93.68	414.60	135.31	564.38	-	-
공기값						
30	9.29	36.49	2.21	9.34	14.54	55.71
100	23.26	91.58	30.90	132.60	65.20	281.53
300	38.91	170.58	100.60	429.47	111.87	449.55
500	57.56	242.04	115.17	475.92	-	-
750	-	-	124.72	510.68	-	-

이러한 데이터를 통하여, 질소기체 하의 모든 강도 및 MMI의 두 농도에서 말레이미드를 함유하는 조성물이 ITX 및 아민만을 함유하는 HDDA 조성물보다 훨씬 우수한 성능을 나타내었다.

감광 말레이미드/ITX/아민 개시 시스템 및 통상적인 종래의 알파-절단 유형의 광개시제를 비교하였다. 상기의 합성 말레임드-함유 조성물 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(시판제품 BDK 및 Irgacure 651)을 함유하는 HDDA 조성물을 사용하여 단시간 실험을 수행하였다. 광-DSC 실험은 25℃, 질소기체 하의 100 mW/cm^{2}의 샘플 광도에서 수행하였다. 광-DSC 발열량는 하기 표 5에 기재하였다. 감광 말레이미드-함유 조성물은 Irgacure 651 조성물을 사용하는 경우에 얻어지는 피크 최대값의 평균 약 69%에 해당하는 피크 최대값을 나타내었다. 감광 말레이미드 개시 조성물에 대한 이중결합의 상대적인 전환율은 종래의 알파-절단 광개시제를 사용하는 경우에 얻어지는 값의 약 79% 이었다. Irgacure 651/HDDA 조성물의 경우에는 0.97 중량%의 개시제가 함유되었으나, 말레이미드/ITX/MDEA/HDDA 조성물의 경우에는 단지 0.59 중량%의 개시 시스템이 사용되었다.

표 5

HDDA 말레이미드/ITX/MDEA와 IC651을 비교한 광-DSC 발열값		
조성물 (화합물의 mol %)	평균 발열피크의 최대값(W/g)	평균 발열량의 적분값(J/g)
0.0090% ITX 1.01% MDEA 0.0806% MMI	108.37	489.36
0.86% Irgacure 651	156.70	622.82

방향족 말레이미드 합성

감광된 방향족 말레이미드에 의한 아크릴 시스템의 개시 가능성을 확인하는 실험을 수행하였다. HDDA, ITX, 및 MDEA와 몇몇 방향족 말레이미드를 사용하여 조성물을 제조하였다. 실험에 사용된 방향족 말레이미드는 N-페닐말레이미드(PMI), N-(2-트리플루오로메틸페닐)말레이미드($2CF_3PMI$), N-(2-t-부틸페닐)말레이미드(2tBPMI), 및 α-메틸-N-(2-트리플루오로메틸 페닐)말레이미드($2CF_3PCI$)이다. 광-DSC 실험은 25℃, 질소기체 하에서 365 nm 밴드 통과 필터가 장착된, 28 mW/cm^2의 여과되지 않은 샘플 광도를 가지는 중압 수은 램프를 사용하여 수행하였다. 발열 피크 최대값은 표 5에 기재하였다. 이러한 데이터는 아크릴 시스템에 ITX를 사용하여 ITX 방향족 말레이미드를 "감광"시킬 수 있음을 입증한다(또한, 감광은 기계론적으로 임증됨). N-페닐 말레이미드가 동일한 상승 효과를 나타내기 때문에, 방향족 말레이미드는 "비틀림"을 필요로 하지 않는다(말레이미드가 직접 여기되어 아크릴 시스템을 개시하기 때문에)는 점은 매우 중요하다.

표 6

HDDA내의 ITX/MDEA/아질말레이미드에 대한 광-DSC 피크 최대값					
조성물 (화합물의 mol %)	0.040% ITX 1.00% MDEA	0.040% ITX 0.976% MDEA 0.309% PMI	0.040% ITX 0.996% MDEA 0.311% 2CF3PMI	0.040% ITX 1.03% MDEA 0.313% 2tBPMI	0.040% ITX 1.04% MDEA 0.325% 2CF3PCI
발열피크의 최대값(W/g)	12	34	40	42	46

요약하면, 본 명세서에 기재된 데이터는 N-지방족 말레이미드가헥산디올디아크리레이트 내의 아민 수소원자 공여체의 존재 하에서 벤조페논/티오크산톤 광개시제와 함께 사용되는 경우, 상당한 상승효과가 얻어짐을 보여준다. 광개시제가 여기된 후, 말레이미드의 에너지가 전달되어 수소원자가 제거됨으로써 자유-라디칼 중합이 개시되는 종래의 광개시제에 의하여 나타나는 효과와 비슷한 효과가 나타난다. 지방족 및 방향족 말레이미드는 상승효과를 나타내며, 방향족 말레이미드는 (말레이미드 고리의 평면으로부터 페닐 고리가 돌출되는)"비틀림"을 필요로하지 않는다. 특히, 저농도의 N-메틸말레이미드가 벤조페논, ITX, LTX, 및 XPI-115와 함께 사용되는 경우에 경화속도를 증가시키고 전환율을 높이는 상승효과가 관찰되었다. 또한, MMIRK XPI-113 및 XPI-133과 함께 사용되는 경우에도 전환율이 높게 나타났다. 마찬가지로, N-페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐)말레이미드 ($2CF_3PMI$), N-(2-t-부틸페닐)말레이미드, 및 α-메틸-N-(2-트리플루오로메틸 페닐)말레이미드를 포함하는 N-방향족 말레이미드를 사용하는 경우에도 유사한 결과가 얻어졌다. 산업적인 경화를 촉진하기 위한 조건하에서, 감광 말레이미드-함유 아크릴 조성물은 질소기체 하의 말레이미드를 함유하지 않는 동일한 조성물보다 공기 중에서 빠른 경화속도 및 높은 상대 전환율을 가지는 것으로 관찰되었다.

상기 실시예는 본발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 이들 실시예로 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 따라서, 당업자는 본 발명이 상기의 특정한 실시예로 제한되지 않으며, 첨부된 청구의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 변형 및 다른 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 명세서에는 특정 용어가 사용되었으나, 이러한 용어는 일반적인 의미이며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

80 중량% 이상의, 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 유래되는 모노머 및 올리고머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 광중합성 화합물; 10 중량% 미만의, 상기 광중합성 화합물의 광중합을 개시하기 위한 적어도 하나의 말레이미드 개시제; 및 상기 말레이디미 개시제에 의해 상기 광중합성 화합물의 광중합의 개시를 감광하기 위한, 말레이미드 작용기를 함유하지 않는 적어도 하나의 광활성 감광제를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 2.

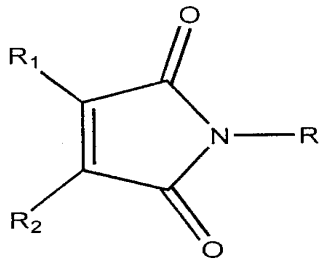
제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 말레이미드 개시제가 알킬 말레이미드, 작용기를 기지는 지방족 말레이미드, 방향족 말레이미드, 말레이미드, 말레산 무수물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 하기 식의 알킬 말레이미드를 포함하는 광중합성 조성물:



상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

R은 하나 이상의 C_1-C_4 알킬로 선택적으로 치환된 선형, 분지형 또는 환형 C_1 내지 C_{10} 알킬임.

청구항 4.

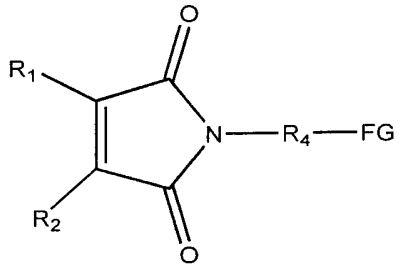
제3항에 있어서,

상기 알킬 말레이미드가 메틸 말레이미드, 헥실 말레이미드, 시클로헥실 말레이미드, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 5.

제2항에 있어서,

상기 작용기를 가지는 지방족 말레이미드가 하기 식의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물:



상기 식에서,

(a) R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

(b) R_4는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 이종원자, 또는 실리콘 $-SiH_2-$이고;

(c1) R_4가 C_1 내지 C_{10} 알킬인 경우, FG는 $-OR_3$, $-SR_3$, $-SiH_2R_3$, $-OC(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)C(=CHR_3)R_3$, $-OC(O)R_3$, $-C(O)R_3$, $-N(R_3)_2$, $-C(O)OR_3$, -NCO, $-C(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)OR_3$, -CN, 할로겐, $-CH_2N$-아릴-FG', $-CH_2N$-아릴-R_3-FG', 술폰산, 4차 암모늄, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, 여기서 각각의 R_3은 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, FG'는 $-OR_3$, $-SR_3$, $-SiH_2R_3$, $-OC(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)C(=CHR_3)R_3$, $-OC(O)R_3$, $-C(O)R_3$, $-N(R_3)_2$, $-C(O)OR_3$, -NCO, $-C(O)N(R_3)_2$, $-OC(O)OR_3$, -CN, 할로겐, 술폰산, 4차 암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되거나; 또는

(c2) R_4가 이종원자 또는 실리콘 $-SiH_2-$인 경우, FG는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬-FG", 및 아릴-FG"로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 FG"는 (c1)에 정의된 FG"와 동일하거나; 또는

(c3) FG는 상기 말레이미드 단위를 적어도 하나의 다른 말레이미드 단위와 결합시켜 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드 화합물을 형성하는 스페이서 기(spacer group)와 조합된 (c1)에 정의된 작용기임.

청구항 6.

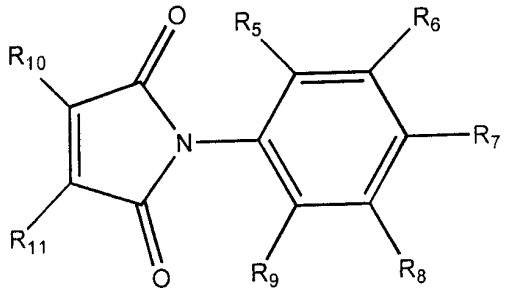
제5항에 있어서,

상기 작용기를 가지는 지방족 말레이미드가 히드록시 메틸말레이미드, 히드록시 에틸말레이미드, 트리에틸렌 글리콜 비스카보네이트 비스에틸말레이미드, 2-에틸카보네이트 에틸말레이미드, 2-이소프로필 우레탄 에틸말레이미드, 2-아크릴로일 에틸말레이미드, 아세톡시 에틸 말레이미드, 이소포론 비스우레탄 비스에틸말레이미드, 비스에틸말레이미드 카보네이트, 4,9-디옥사-1,12-도데칸 비스말레이미드, 비스프로필 말레이미드, 도데칸 N,N'-비스말레이미드, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 7.

제2항에 있어서,

상기 방향족 말레이미드가 하기 식의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물:



상기 식에서:

각각의 R_5, R_6, R_7, R_8, 및 R_9는 H, CX_3, $COOR_{12}$, COR_{12}, OR_{12}, CN, SR_{12}, $N(R_{12})_2$, R_{13}, X, 및 MI로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

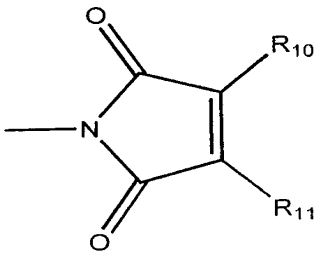
R_{10} 및 R_{11}은 각각 C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_{10} 및 R_{11}은 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

X는 할라이드이고;

R_{12}는 H, 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_{13}은 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되거나, 상기 식을 가지는 적어도 두 개의 화합물을 연결하여 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드를 형성하는 스페이서 기이고;

MI는 하기 식을 가짐:



상기 식에서,

R_{10} 및 R_{11}은 상기에 정의된 바와 동일함.

청구항 8.

제7항에 있어서,

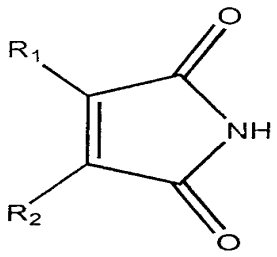
상기 방향족 말레이미드가 페닐 말레이미드, N-(2-CF_3-페닐) 말레이미드, N-(2-t-부틸페닐) 말레이미드, N-(2-CF_3-페닐)메틸말레이미드, N-(2,4,6-이소프로필-3-말레이미드 페닐) 말레이미드, N-(2-요오도페닐) 말레이미드, N-(2-브

로모-3,5-CF_3-페닐) 말레이미드, 디(4-말레이미도페닐)메탄, N-(2-클로로페닐) 말레이미드, N-(2-브로모페닐) 말레이미드, N-(2-플루오로페닐) 말레이미드, N-(4-CF_3-페닐) 말레이미드, 디(3,5-디에틸-4-말레이미도페닐) 메탄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 9.

제2항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 하기 식의 말레이미드 화합물을 포함하는 광중합성 조성물:



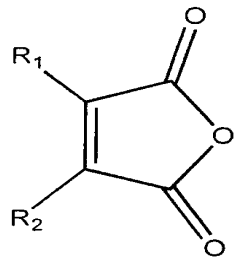
상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성함.

청구항 10.

제2항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 하기 식의 말레산 무수물을 포함하는 광중합성 조성물:



상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성함.

청구항 11.

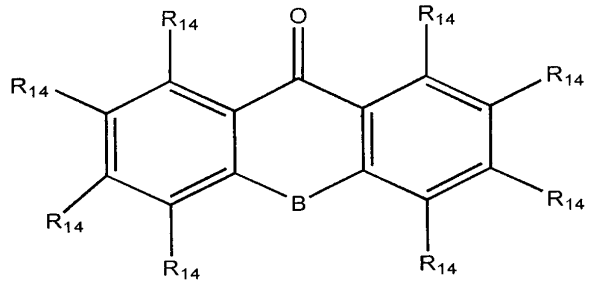
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 말레이미드 작용기를 함유하지 않는 적어도 하나의 광활성 감광제가 벤조페논 화합물을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서,

상기 벤조페논 화합물이 하기 식의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물:



상기 식에서,

B는 (H,H), $-CH_2-$, -S-, -O-, -CO-, $-NR_{15}-$ 또는 두 개의 방향족 고리를 가교하는(bridging) 결합이고;

각각의 R_{14}는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로겐, 트리할로알킬, -CN, $-NO_2$, $-C(O)OR_{15}$, $-C(O)R_{15}$, $-OR_{15}$, $-N(R_{15})_2$, $-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, R_{16}, $-OR_{16}$, $-R_{17}-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, 중합성 모이어티(moiety), 및 올리고머 및 폴리머 모이어티로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R_{15}는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_{16}은 하나 이상의 알킬, 시클로알킬 또는 할로겐으로 선택적으로 치환된 하나 이상의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템이고;

R_{17}은 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택됨.

청구항 13.

제11항에 있어서,

상기 벤조페논 화합물이 벤조페논, 티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 클로로크산톤, 4-모르폴리노벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 1-메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤, 4,4'-디-(4-이소프로필페녹시)벤조페논, 아크릴산 4-벤조일페닐 에스테르, 4,4'-디페닐벤조페논, 4-페닐벤조페논, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 또는 t-부틸아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 히드록시 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 아미노플라스트(aminoplast) 아크릴레이트, 아크릴레이트화 에폭사이드, 아크릴레이트화 폴리에스테르, 아크릴레이트화 폴리우레탄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 광중합성 조성물.

청구항 16.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 적어도 하나의 수소원자 공여체 화합물을 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 수소원자 공여체 화합물이 3차 아민을 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

제1항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 0.01 내지 2 mol% 함량으로 포함되는 광중합성 조성물.

청구항 20.

광중합성 화합물을 광중합하는 방법에 있어서,

80 중량% 이상의, 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 유래되는 모노머 및 올리고머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 광중합성 화합물; 10 중량% 미만의, 상기 광중합성 화합물의 광중합을 개시하기 위한 적어도 하나의 말레이미드 개시제; 및 상기 말레이디미 개시제에 의해 상기 광중합성 화합물의 광중합의 개시를 감광하기 위한, 말레이미드 작용기를 함유하지 않는 적어도 하나의 광활성 감광제를 포함하는 조성물

을 방사선에 노출시키는 단계를 포함하는 중합 방법.

청구항 21.

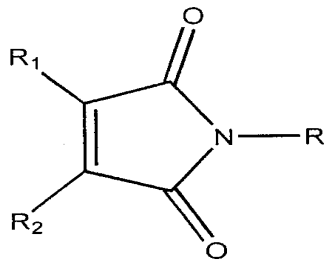
제20항에 있어서,

상기 적어도 하나의 말레이미드 개시제가 알킬 말레이미드, 작용기를 가지는 지방족 말레이미드, 방향족 말레이미드, 말레이미드, 말레산 무수물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 하기 식의 알킬 말레이미드를 포함하는 중합 방법:



상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

R은 하나 이상의 C_1-C_4 알킬로 선택적으로 치환된 선형, 분지형 또는 환형 C_1 내지 C_{10} 알킬임.

청구항 23.

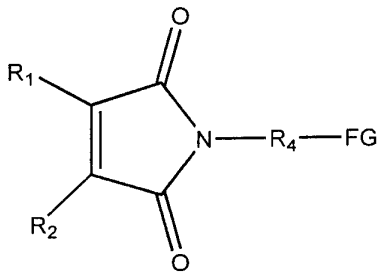
제22항에 있어서,

상기 알킬 말레이미드가 메틸 말레이미드, 헥실 말레이미드, 시클로헥실 말레이미드, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 24.

제21항에 있어서,

상기 작용기를 가지는 지방족 말레이미드가 하기 식의 화합물을 포함하는 중합 방법:



상기 식에서,

(a) R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

(b) R_4는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 이종원자, 또는 실리콘 -SiH_2-이고;

(c1) R_4가 C_1 내지 C_{10} 알킬인 경우, FG는 -OR_3, -SR_3, -SiH_2R_3, -OC(O)N(R_3)$_2$, -OC(O)C(=CHR_3)R_3, -OC(O)R_3, -C(O)R_3, -N(R_3)$_2$, -C(O)OR_3, -NCO, -C(O)N(R_3)$_2$, -OC(O)OR_3, -CN, 할로겐, -CH_2N-아릴-FG', -CH_2N-아릴-R_3-FG', 술폰산, 4차 암모늄, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, 여기서 각각의 R_3은 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, FG'는 -OR_3, -SR_3, -SiH_2R_3, -OC(O)N(R_3)$_2$, -OC(O)C(=CHR_3)R_3, -OC(O)R_3, -C(O)R_3, -N(R_3)$_2$, -C(O)OR_3, -NCO, -C(O)N(R_3)$_2$, -OC(O)OR_3, -CN, 할로겐, 술폰산, 4차 암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되거나; 또는

(c2) R_4가 이종원자 또는 실리콘 -SiH_2-인 경우, FG는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬-FG", 및 아릴-FG"로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 FG"는 (c1)에 정의된 FG"와 동일하거나; 또는

(c3) FG는 상기 말레이미드 단위를 적어도 하나의 다른 말레이미드 단위와 결합시켜 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드 화합물을 형성하는 스페이서 기와 조합된 (c1)에 정의된 작용기임.

청구항 25.

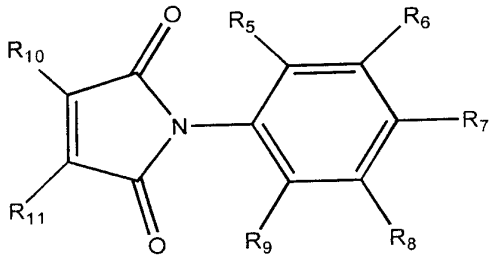
제24항에 있어서,

상기 작용기를 가지는 지방족 말레이미드가 히드록시 메틸말레이미드, 히드록시 에틸말레이미드, 트리에틸렌 글리콜 비스카보네이트 비스에틸말레이미드, 2-에틸카보네이트 에틸말레이미드, 2-이소프로필 우레탄 에틸말레이미드, 2-아크릴로일 에틸말레이미드, 아세톡시 에틸 말레이미드, 이소포론 비스우레탄 비스에틸말레이미드, 비스에틸말레이미드 카보네이트, 4,9-디옥사-1,12-도데칸 비스말레이미드, 비스프로필 말레이미드, 도데칸 N,N'-비스말레이미드, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 26.

제21항에 있어서,

상기 방향족 말레이미드가 하기 식의 화합물을 포함하는 중합 방법:



상기 식에서:

각각의 R_5, R_6, R_7, R_8, 및 R_9는 H, CX_3, $COOR_{12}$, COR_{12}, OR_{12}, CN, SR_{12}, N(R_{12})$_2$, R_{13}, X, 및 MI로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

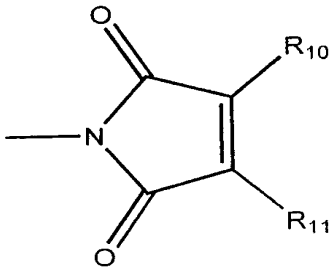
R_{10} 및 R_{11}은 각각 C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_{10} 및 R_{11}은 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성하고;

X는 할라이드이고;

R_{12}는 H, 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_{13}은 저급 알킬, 시클로알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되거나, 상기 식을 가지는 적어도 두 개의 화합물을 연결하여 이중작용성 또는 다중작용성 말레이미드를 형성하는 스페이서 기이고;

MI는 하기 식을 가짐:



상기 식에서,

R_{10} 및 R_{11}은 상기에 정의된 바와 동일함.

청구항 27.

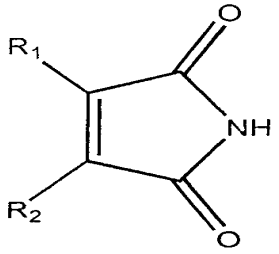
제26항에 있어서,

상기 방향족 말레이미드가 페닐 말레이미드, N-(2-CF_3-페닐) 말레이미드, N-(2-t-부틸페닐) 말레이미드, N-(2-CF_3-페닐)메틸말레이미드, N-(2,4,6-이소프로필-3-말레이미드 페닐) 말레이미드, N-(2-요오도페닐) 말레이미드, N-(2-브로모-3,5-CF_3-페닐) 말레이미드, 디(4-말레이미도 페닐)메탄, N-(2-클로로페닐) 말레이미드, N-(2-브로모페닐) 말레이미드, N-(2-플루오로페닐) 말레이미드, N-(4-CF_3-페닐) 말레이미드, 디(3,5-디에틸-4-말레이미도페닐) 메탄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 28.

제21항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제가 하기 식의 말레이미드 화합물을 포함하는 중합 방법:



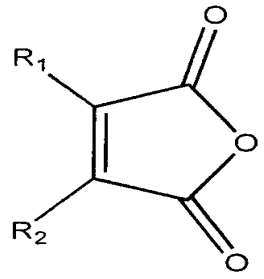
상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성함.

청구항 29.

제21항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제기 하기 식의 말레이미드 무수물을 포함하는 중합 방법:



상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 및 할로겐으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되거나, R_1 및 R_2는 함께 융합된 치환 또는 비치환의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 형성함.

청구항 30.

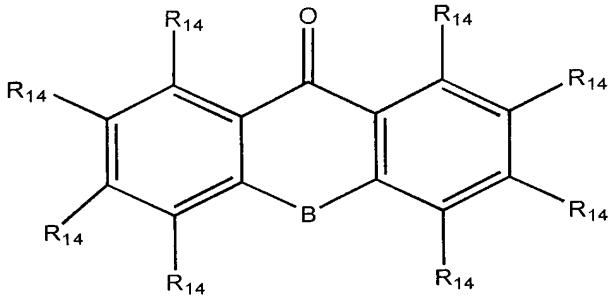
제20항에 있어서,

상기 말레이미드 작용기를 함유하지 않는 적어도 하나의 광활성 감광제가 벤조페논 화합물을 포함하는 중합 방법.

청구항 31.

제30항에 있어서,

상기 벤조페논 화합물이 하기 식을 가지는 중합 방법:



상기 식에서,

B는 (H,H), $-CH_2-$, -S-, -O-, -CO-, $-NR_{15}-$ 또는 두 개의 방향족 고리를 가교하는 결합이고;

각각의 R_{14}는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로겐, 트리할로알킬, -CN, $-NO_2$, $-C(O)OR_{15}$, $-C(O)R_{15}$, $-OR_{15}$, $-N(R_{15})_2$, $-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, R_{16}, $-OR_{16}$, $-R_{17}-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$, 중합성 모이어티, 및 올리고머 및 폴리머 모이어티로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R_{15}는 수소, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_{16}은 하나 이상의 알킬, 시클로알킬 또는 할로겐으로 선택적으로 치환된 하나 이상의 포화 또는 불포화된 5원 또는 6원 탄화수소 또는 헤테로사이클 고리 시스템이고;

R_{17}은 알킬, 아릴, 시클로알킬, 아릴알킬, 및 알킬아릴로 이루어지는 군으로부터 선택됨.

청구항 32.

제30항에 있어서,

상기 벤조페논 화합물이 벤조페논, 티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤, 4-모르폴리노벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 1-메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤, 4,4'-디-(4-이소프로필페녹시)벤조페논, 아크릴산 4-벤조일페닐 에스테르, 4,4'-디페닐벤조페논, 4-페닐벤조페논, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 33.

삭제

청구항 34.

제20항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 또는 t-부틸아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 히드록시 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 아미노플라스트 아크릴레이트, 아크릴레이트화 에폭사이드, 아크릴레이트화 폴리에스테르, 아크릴레이트화 폴리우레탄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 방법.

청구항 35.

제20항에 있어서,

상기 조성물이 수소원자 공여체 화합물을 추가로 포함하는 중합 방법.

청구항 36.

제35항에 있어서,

상기 수소원자 공여체가 3차 아민을 포함하는 중합 방법.

청구항 37.

제20항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이 수소원자 공여체 분자 성분을 포함하는 중합 방법.

청구항 38.

제20항에 있어서,

상기 말레이미드 개시제기 0.01 내지 2 mol%의 양으로 존재하는 중합 방법.

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

제1항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이 이들과 공중합될 수 있는 용매에 분산 또는 용해된 것을 특징으로 하는 광중합성 조성물.

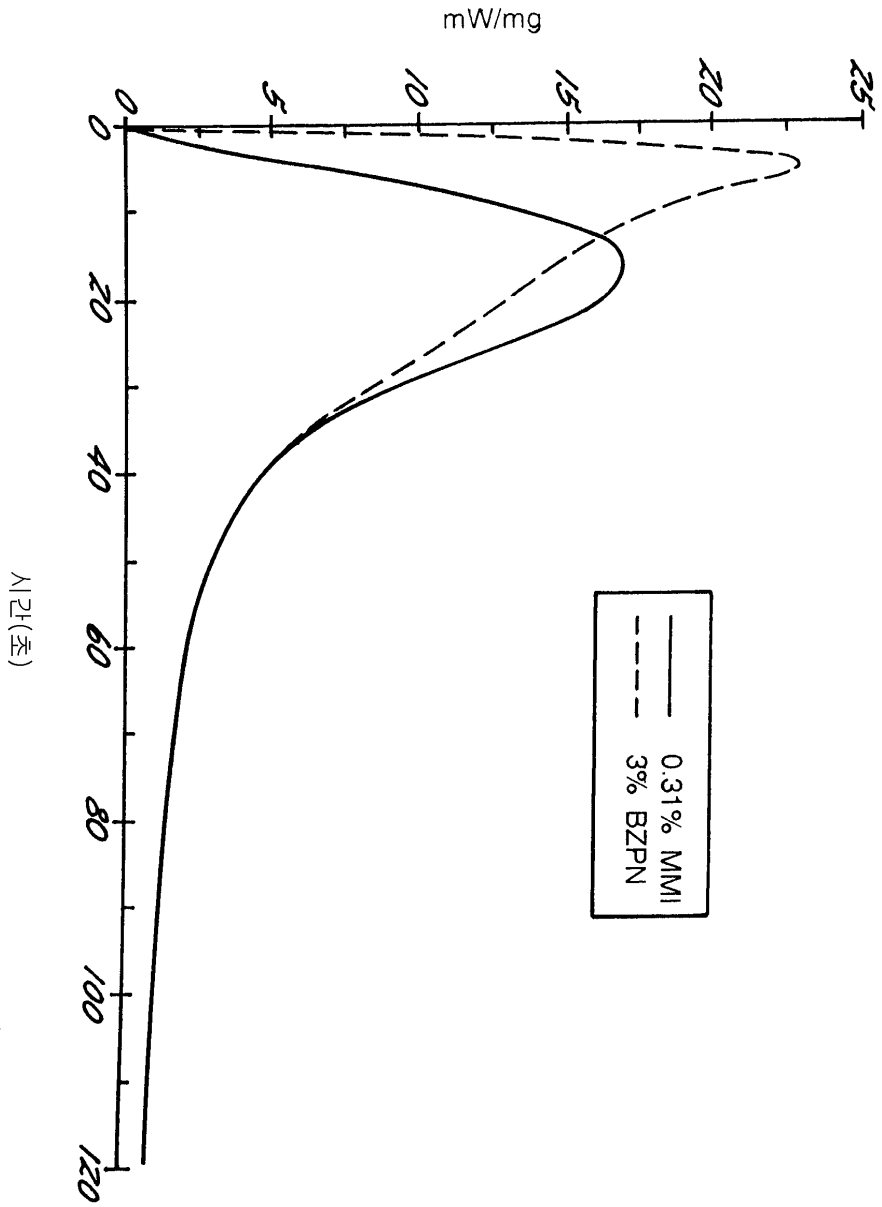
청구항 42.

제20항에 있어서,

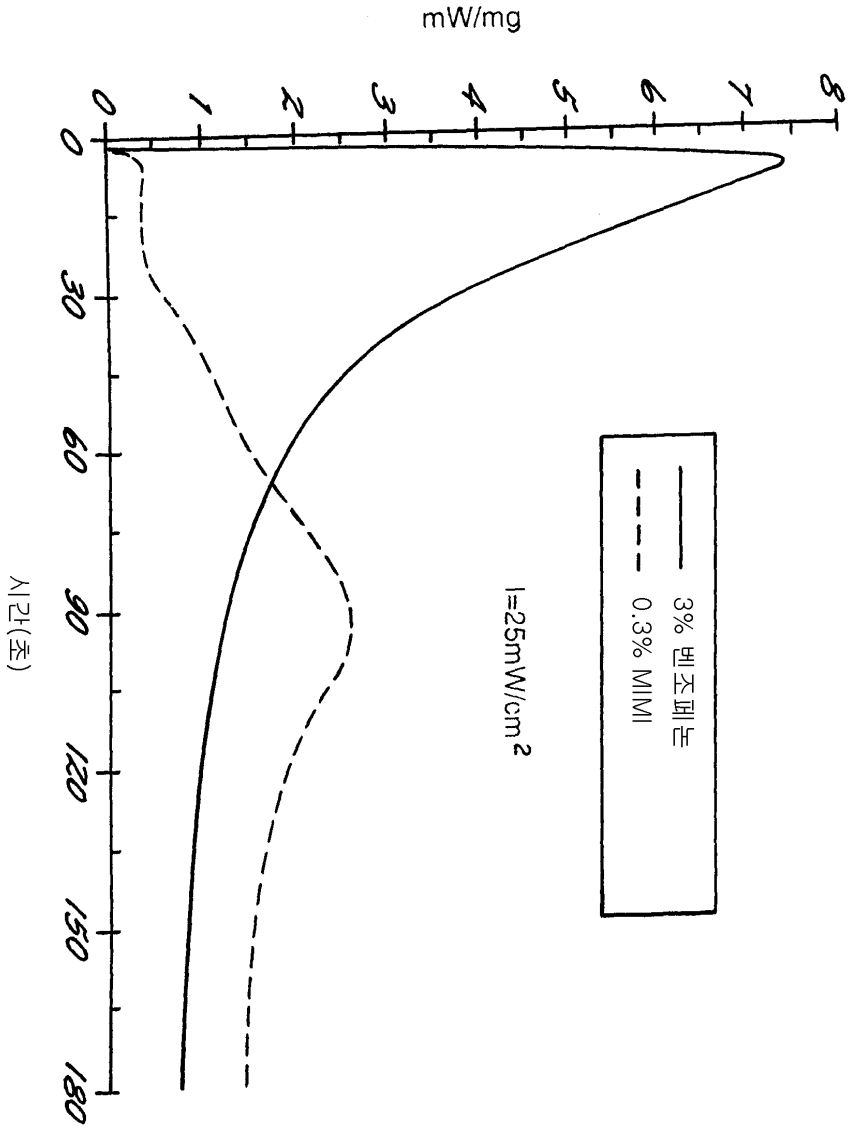
상기 광중합성 화합물이 이들과 공중합될 수 있는 용매에 선택적으로 분산 또는 용해된 것을 특징으로 하는 중합 방법.

도면

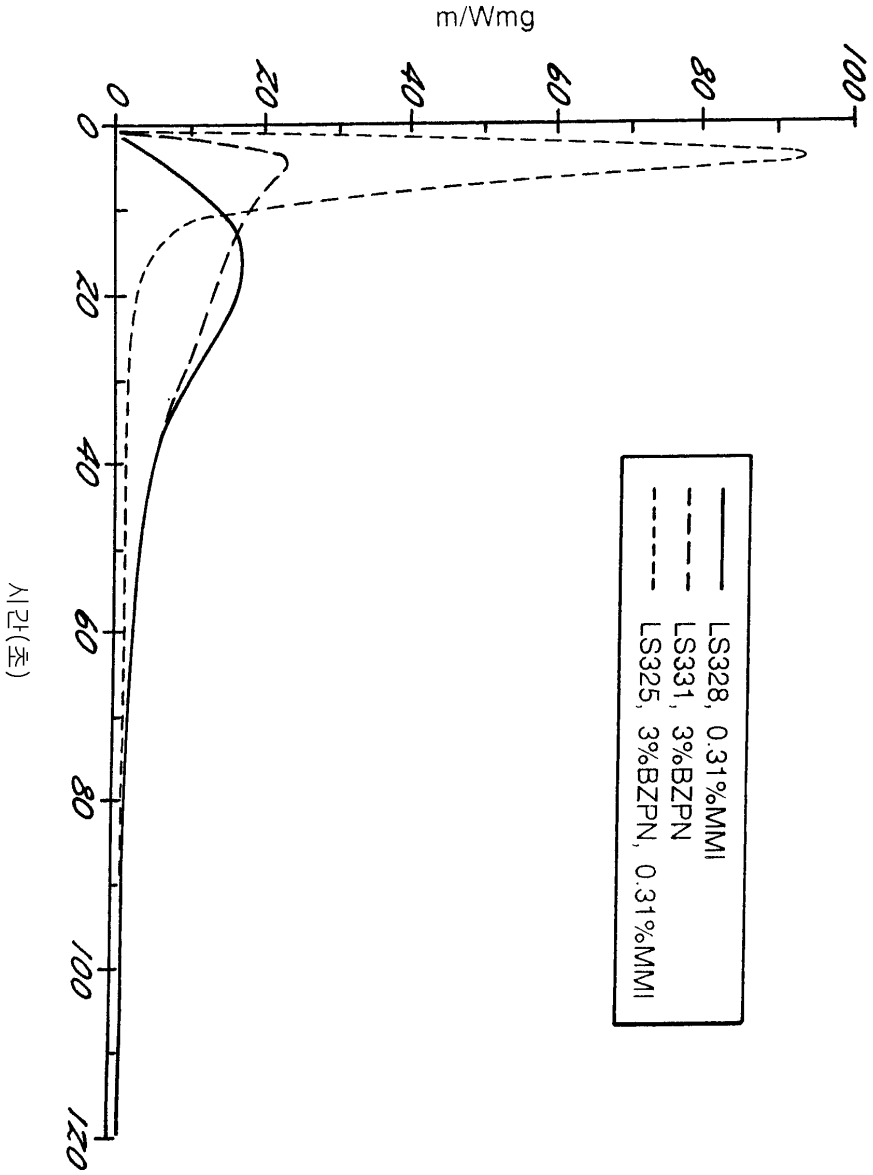
도면1



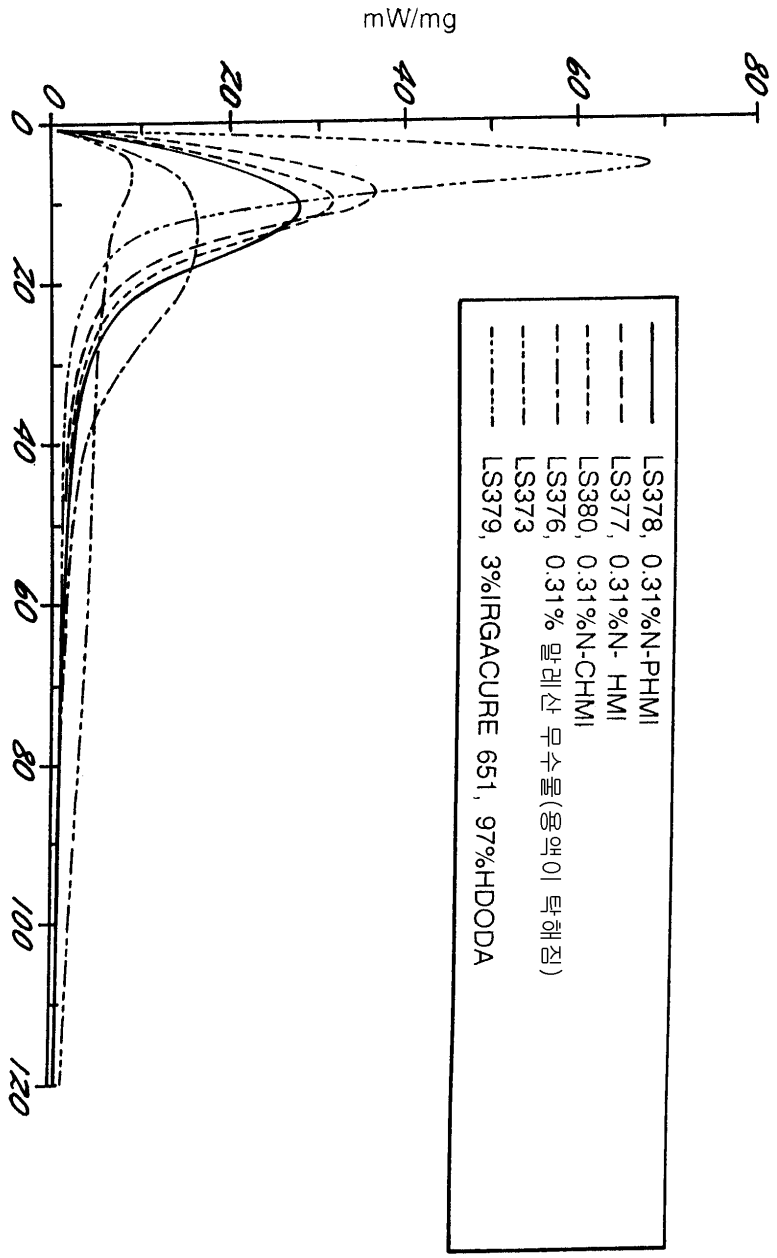
도면2


mW/mg
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
30
60
90
120
150
180
시간(초)
I=25mW/cm²
3% 벤조페논
0.3% MIMI

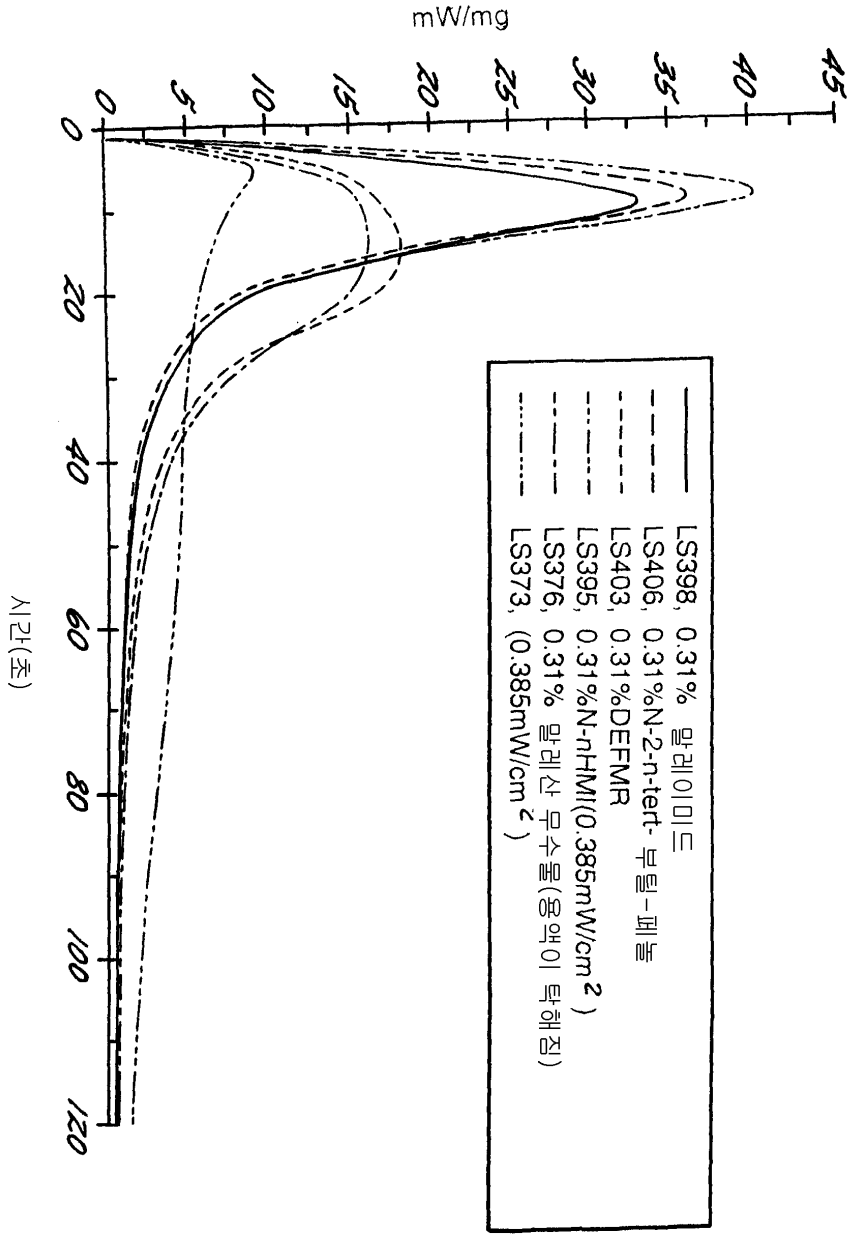
도면3


m/Wmg
0
20
40
60
80
100
시간(초)
0
20
40
60
80
100
120
LS328, 0.31%MMI
LS331, 3%BZPN
LS325, 3%BZPN, 0.31%MMI

도면4


mW/mg
0
20
40
60
80
0
20
40
60
80
100
120
LS378, 0.31%N-PHMI
LS377, 0.31%N- HMI
LS380, 0.31%N-CHMI
LS376, 0.31% 말레산 무수물(용액이 탁해짐)
LS373
LS379, 3%IRGACURE 651, 97%HDODA

도면5


mW/mg
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
20
40
60
80
100
120
시간(초)
LS398, 0.31% 말레이미드
LS406, 0.31%N-2-n-tert- 부틸-페놀
LS403, 0.31%DEFMR
LS395, 0.31%N-nHMI(0.385mW/cm2)
LS376, 0.31% 말레산 무수물(용액이 탁해짐)
LS373, (0.385mW/cm2)