



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월10일
(11) 등록번호 10-2407089
(24) 등록일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/28 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7004638
(22) 출원일자(국제) 2015년06월29일
심사청구일자 2020년06월17일
(85) 번역문제출일자 2017년02월20일
(65) 공개번호 10-2017-0035989
(43) 공개일자 2017년03월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/038291
(87) 국제공개번호 WO 2016/014218
국제공개일자 2016년01월28일
(30) 우선권주장
62/027,615 2014년07월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02013126377 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
톰슨 재커리 제이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 3 항

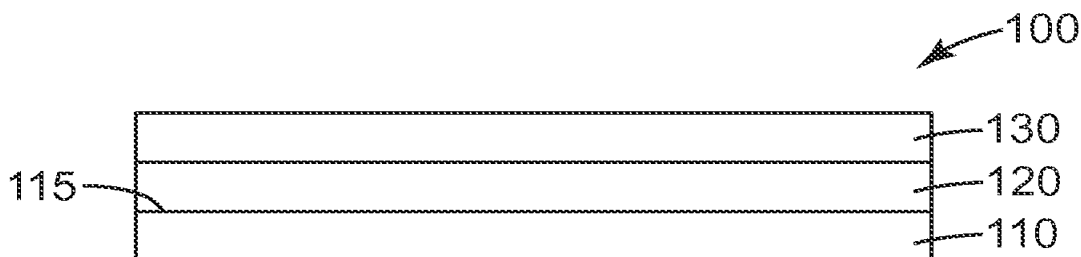
심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 자유 라디칼 중합 방법 및 그에 의한 물품

(57) 요약

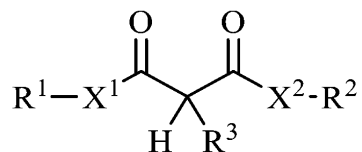
자유 라디칼 중합성 조성물을 경화시키는 방법은, 경화성 조성물을, 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 경화성 조성물은 자유 라디칼 중합성 화합물; 하기 화학식 I로 나타내어지는 베
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염; 유기 과산화물; 및 4차 암모늄 할라이드를 포함한다. 경화된 조성물을 포함하는 물품이 또한 개시된다.

[화학식 I]



상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/20 (2013.01)

C08F 4/06 (2013.01)

C08J 3/244 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

명세서

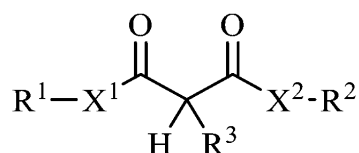
청구범위

청구항 1

- a) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I의 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 단계; 및
- b) 상기 경화성 조성물을, 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물과 접촉시켜 상기 경화성 조성물의 적어도 부분 경화가 일어나도록 하는 단계

를 포함하는, 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이고,

R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이거나, 또는

R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

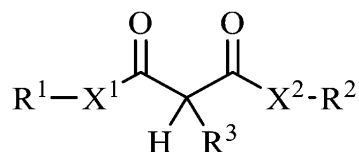
청구항 2

표면을 갖는 제1 기재(substrate)를 제공하는 단계로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부는 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는, 단계; 및

하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I의 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 상기 하나 이상의 금속 산화물과 접촉시켜, 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계

를 포함하는, 물품의 형성 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이고,

R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이거나, 또는

R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

청구항 3

표면을 갖는 제1 기재로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부분은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는, 제1 기재; 및

상기 하나 이상의 금속 산화물,

하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물,

하기 화학식 I의 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염,

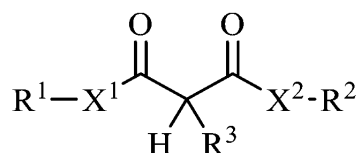
유기 과산화물, 및

4차 암모늄 할라이드

를 포함하는 성분들의 반응 생성물

을 포함하는, 물품:

[화학식 I]



상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이고,
 R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기이거나, 또는
 R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 자유 라디칼 중합 및 자유 라디칼 중합성 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다수의 비닐 화합물이 자유 라디칼에 의해 중합가능하다. 예에는 아크릴레이트와 메타크릴레이트, 아크릴아미

드와 메타크릴아미드, 알릴 에테르, 및 스티렌이 포함된다.

[0003] 과산화물 및/또는 산소의 존재 하에서의 소정의 베타-다이카르보닐(즉, 1,3-다이카르보닐) 화합물, 할라이드 염, 및 구리 아세틸아세토네이트와 같은 구리 화합물을 사용하는, 비닐 화합물(들)의 자유 라디칼 중합이 미국 특허 제3,347,954호(브레데렉(Bredereck) 등)에 기재되어 있다. 그러한 조성물은 시간 경과에 따라 비닐 화합물(들)의 자유 라디칼 중합을 야기하며, 더 짧은 시간이 일반적으로 바람직하다. 그러한 조성물은 자발적 반응성이기 때문에, 예를 들어 사용 직전에 조합되는 부분 A 및 부분 B와 같은 2-부분 시스템으로서 제공하는 것이 일반적이다.

[0004] 예를 들어, 코발트 및 망간 나프테네이트 및 구리 아세틸아세토네이트와 같은 유기금속 화합물은 전형적으로 다수의 유기 시스템 중에서 양호한 용해성을 갖는다. 그러나, 경화성 조성물에 그러한 유기금속 화합물을 포함시키는 것의 전형적인 문제는, 유기금속 화합물은 발색을 나타내는 경향이 있어, 심미적 이유 및/또는 기능적 이유로 색이 없는 것이 바람직한 응용에서 사용하기에 적합하지 않을 수 있다는 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 발명자는 금속 산화물계 개시제 시스템이 경화를 개시하기 위해 사용되는 산소-활성화된 자유 라디칼 개시제 시스템을 사용하여 비닐 화합물을 중합하는 방법을 발견하였다. 유용한 금속 산화물에는 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물이 포함된다. 본 방법에 따르면, 용해성 유기금속 화합물과 관련된 원치 않는 색이 거의 또는 전혀 없이 중합이 달성될 수 있다. 게다가, 본 방법은, 금속 산화물(들)을 하나 이상의 기재(substrate)의 표면 상에 매우 얇은(전형적으로 광학적으로 투명한) 층으로서 침착한 후에, 그들 사이에 경화성 조성물을 배치하여 그가 경화되게 함으로써 접합하는 방식으로 실시될 수 있다. 따라서, 매우 양호한 가용 시간(pot-life)이 달성될 수 있고, 중합을 야기하기 위한 마지막 순간의 혼합 단계가 필요하지 않다.

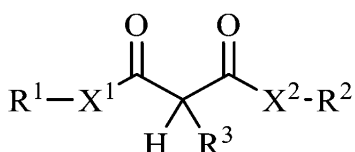
[0006] 하나의 태양에서, 본 발명은,

[0007] a) 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 단계; 및

[0008] b) 상기 경화성 조성물을, 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉시켜 상기 경화성 조성물의 적어도 부분 경화가 일어나도록 하는 단계

[0009] 를 포함하는, 방법을 제공한다:

[0010] [화학식 I]



[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\text{N}}\text{—}$ 또는 $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}\text{—}$ 를 나타내고;

[0014] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0015] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

[0016] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나,

또는

[0017] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

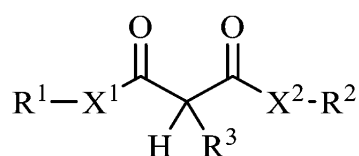
[0018] 또 하나의 태양에서, 본 발명은,

[0019] 표면을 갖는 제1 기재를 제공하는 단계로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부분은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 단계; 및

[0020] 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 상기 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉시켜, 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를

[0021] 포함하는, 물품의 형성 방법을 제공한다:

[0022] [화학식 I]



[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0026] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0027] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

[0028] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

[0029] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0030] 또 하나의 태양에서, 본 발명은,

[0031] 표면을 갖는 제1 기재로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부분은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 제1 기재; 및

[0032] 상기 적어도 하나의 금속 산화물,

[0033] 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물,

[0034] 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염,

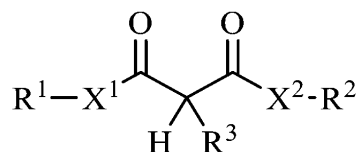
[0035] 유기 과산화물, 및

[0036] 4차 암모늄 할라이드

[0037] 를 포함하는 성분들의 반응 생성물

[0038] 을 포함하는, 물품을 제공한다:

[0039] [화학식 I]



[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0043] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0044] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

[0045] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

[0046] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

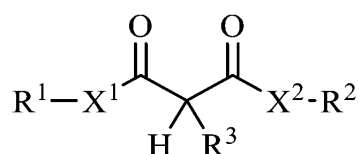
[0047] 또 하나의 태양에서, 본 발명은,

[0048] a) 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 및 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염을 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 단계; 및

[0049] b) 상기 경화성 조성물을 산화은과 접촉시켜 상기 경화성 조성물의 적어도 부분 경화가 일어나도록 하는 단계

[0050] 를 포함하는, 방법을 제공한다:

[0051] [화학식 I]



[0052]

[0053] 상기 식에서,

[0054] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0055] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0056] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

[0057] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나,

또는

[0058] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0059] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 접두어 "(메트)아크릴"은 "아크릴 및/또는 메타크릴"을 말한다. 예를 들어, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 말한다.

[0060] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌"은 탄화수소로부터 유도되는 1가 기를 말한다. 예에는 메틸, 페닐 및 메틸사이클로헥실이 포함된다.

[0061] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌렌"은 탄화수소로부터 유도되는 2가 기를 말한다. 예에는 메틸렌, 페닐렌 및 1,3-프로판-다이일이 포함된다.

[0062] 본 발명의 특징 및 이점은 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용뿐만 아니라 첨부된 청구범위의 고려 시에 추가로 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 예시적인 물품의 개략 측면도이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복된 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징부 또는 요소를 나타내도록 의도된다. 본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시양태가 당업자에 의해 고안될 수 있음을 이해하여야 한다. 도면은 축척대로 그려지지 않을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 본 발명은 금속 산화물계 개시제 시스템을 사용하여 자유 라디칼 중합성 조성물을 경화시키기 위한 방법에 관련된다. 금속 산화물에는 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물이 포함된다. 일단 금속 산화물이 경화성 조성물과 접촉하게 되면 자유 라디칼 중합에 의해 경화가 이루어진다.

[0065] 경화성 조성물은, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 다른 비닐 화합물, 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있는 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물을 포함한다. 유용한 자유 라디칼 중합성 화합물은 하나 이상의(예컨대, 1, 2, 3, 4개 또는 그 이상의) 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함할 수 있다.

[0066] 적합한 (메트)아크릴레이트의 예에는 모노-, 다이-, 및 폴리-(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드, 예를 들어, 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노메타크릴레이트 모노아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-(메트)아크릴옥시)]-p-에톡시-페닐-다이메틸메탄, 비스[1-(3-(메트)아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐-다이메틸-메탄, 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트 다이(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (20) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (3) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (9) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다

이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (5.5) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸-다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 메틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 다이아세톤 (메트)아크릴아미드, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴화 단량체들의 공중합성 혼합물, 예를 들어 미국 특허 제4,652,274호(보처(Boettcher) 등)에 개시된 것, (메트)아크릴화 올리고머, 예를 들어 미국 특허 제4,642,126호(자도르(Zador) 등)의 것, 및 폴리(에틸렌계 불포화) 카르바모일 아이소시아누레이트, 예를 들어 미국 특허 제4,648,843호(미트라(Mitra))에 개시된 것이 포함된다.

[0067] 적합한 자유 라디칼 중합성 비닐 화합물의 예에는 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트가 포함된다. 다른 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은 예를 들어, 국제특허 공개 WO 00/38619호(구겐버거(Guggenberger) 등), WO 01/92271호(바인만(Weinmann) 등), WO 01/07444호(구겐버거 등), WO 00/42092호(구겐버거 등)에 개시된 바와 같은 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트, 및 예를 들어, 미국 특허 제5,076,844호(포크(Fock) 등), 제4,356,296호(그리피스(Griffith) 등), 유럽 특허 EP 0 373 384호(바겐네흐트(Wagenknecht) 등), EP 0 201 031호(라이너스(Reiners) 등), 및 EP 0 201 778호(라이너스 등)에 개시된 바와 같은 플루오로중합체-작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

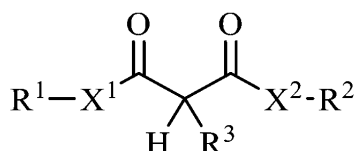
[0068] 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은 단일 분자 내에 하이드록실 기 및 자유 라디칼 활성 작용기를 함유할 수 있다. 그러한 재료의 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트, 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트, 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]-프로판(bisGMA)이 포함된다.

[0069] 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스틴 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)와 같은 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수 가능하거나, 또는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0070] 전형적으로, 경화성 조성물은 경화/경질화에 따른 원하는 경화 또는 경질화 속도 및 원하는 전체적인 특성을 제공하기 위해 충분한 양의 자유 라디칼 중합성 화합물(들)을 포함한다. 원하는 경우, 자유 라디칼 중합성 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0071] 경화성 조성물은 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염을 포함한다:

[0072] [화학식 I]



[0073]

[0074] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 각각 1 내지 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 기 R^1 및 R^2 에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실, 및 옥타데실이 포함된다. 일반적으로, 자유 라디칼 중합을 방해하는 치환체가 최소한으로 사용되거나 완전히 배제되어야 한다는 것을 제외하고는, 치환된-하이드로카르빌 기(일치환되거나 또는 다치환될 수 있음) 내의 치환체의 속성은 특별히 중요하지는 않다. 예시적인 치환된-하이드로카르빌 기에는 하이드록시하이드로카르빌 기(예컨대, 하이드록시에틸 및 하이드록시프로필), 알콕시하이드로카르빌 기(예컨대, 메톡시에틸 및 메톡시에톡시), 알카노일하이드로카르빌 기(예컨대, 아

세틸에틸 및 벤조일에틸), 할로알킬 기(예컨대, 클로로에틸 및 다이클로로프로필), 및 다이알킬아미노하이드로카르빌 기(예컨대, 다이메틸아미노프로필 및 다이에틸아미노에틸)가 포함된다.

[0075] 일부 실시양태에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0076] 그러한 실시양태에서, R^1 , R^2 및 R^3 중 2개는 함께, 예를 들어, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, 0, S, $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$, 또는

$\left[\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array} \right]_y$, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 2가 기를 나타낼 수 있고, 여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기(바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기)를 나타내고, y는 1, 2, 또는 3이다. 예시적인 기 R^4 에는 수소, 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실, 및 옥타데실이 포함된다. R^1 , R^2 및 R^3 중 2개가 함께 형성하는 2가 기의 예에는 알킬렌, 알킬렌옥시, 옥시카르보닐옥시, 카르보닐알킬렌, 알킬렌카르보닐옥시, 알킬렌옥시카르보닐, 알킬렌(알킬)아미노, 및 다이알킬렌(알킬)아미노가 포함된다. R^1 및 R^2 가 함께 5원 고리를 형성하는 경우, X^1 또는 X^2 중 적어도 하나는 공유 결합이다.

[0077] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기를 나타낼 수 있다. 예시적인 기 R^3 에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실, 페닐, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 및 옥타데실이 포함된다.

[0078] 각각의 X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, 0, S, $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$, 또는 $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ 를 나타내며, 여기서 R^4 는 상기에 기재된 바와 같다.

[0079] 일부 실시양태에서, 베타-다이카르보닐 화합물은 바르비투르산(즉, $R^3 = \text{H}$, 둘 모두의 X^1 및 $X^2 = \text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$)이고, 여기서 R^4 는 H이고, R^1 및 R^2 는 함께 카르보닐임) 또는 그의 유도체(예컨대, 1,3-다이알킬바르비투르산)를 포함한다. 적합한 바르비투르산 유도체의 예에는 1,3,5-트라이메틸바르비투르산, 1,3,5-트라이에틸바르비투르산, 1,3-다이메틸-5-에틸바르비투르산, 1,5-다이메틸바르비투르산, 1-메틸-5-에틸바르비투르산, 1-메틸-5-프로필바르비투르산, 5-에틸바르비투르산, 5-프로필바르비투르산, 5-부틸바르비투르산, 1-벤질-5-페닐바르비투르산, 및 1-사이클로헥실-5-에틸바르비투르산이 포함된다.

[0080] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 경화성 조성물은, 전형적으로 경화성 조성물의 경화 시간을 감소시키는 기능을 하는 하나 이상의 유기 과산화물(예컨대, 일작용성 또는 다작용성 카르복실산 퍼옥시에스테르)을 추가로 포함할 수 있다. 구매 가능한 유기 과산화물에는, 예를 들어, 퍼옥시카르복실산의 t-알킬 에스테르, 모노퍼옥시다이카르복실산의 t-알킬 에스테르, 다이퍼옥시다이카르복실산의 다이(t-알킬) 에스테르, 퍼옥시카르복실산의 알킬렌 다이에스테르, 다이알킬 퍼옥시다이카르보네이트, 및 모노퍼옥시탄산의 0,0-t-알킬 0-알킬 다이에스테르가 포함된다. 예시적인 유기 과산화물에는 다이아이소프로필 퍼옥시다이카르보네이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 말레산 t-부틸 모노퍼옥시에스테르, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 0-아이소프로필 0,0-t-부틸 모노퍼옥시카르보네이트, 다이사이클로헥실 퍼옥시카르보네이트, 다이미리시틸 퍼옥시카르보네이트, 다이세틸

퍼옥시카르보네이트, 다이(2-에틸헥실) 퍼옥시카르보네이트, 0,0-t-부틸 0-2-에틸헥실 퍼옥시카르보네이트, t-부틸 퍼옥시-3,5,5-트라이메틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시아세테이트, 다이(4-t-부틸사이클로헥실) 퍼옥시카르보네이트, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, 및 t-부틸 퍼옥시피발레이트가 포함된다. 추가의 적합한 유기 과산화물이 당업자에게 알려져 있을 것이다.

[0081] 일부 실시양태에서(예컨대, 적어도 하나의 금속 산화물이 산화은인 경우), 경화성 조성물은 유기 과산화물을 거의 또는 전혀 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 경화성 조성물에는 유기 과산화물이 본질적으로 없을 수 있다(예컨대, 1 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 또는 심지어 0.01 중량% 미만의 유기 과산화물을 함유할 수 있다).

[0082] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 경화성 조성물은, 경화성 조성물에 적어도 부분적으로 용해성인 4차 암모늄 할라이드를 추가로 포함한다. 4차 암모늄 할라이드는 자유 라디칼 중합 속도를 가속화할 수 있다. 적합한 4차 암모늄 할라이드는 4개의 하이드로카르빌(예컨대, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아르알킬, 알크아릴, 및/또는 아릴) 기를 갖는 것을 포함한다. 바람직하게, 하이드로카르빌 기는 독립적으로, 1 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 더욱 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기로부터 선택된다. 적합한 하이드로카르빌 기의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 도데실, 헥사데실, 및 옥타데실, 벤질, 페닐, 톨릴, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실이 포함된다. 예시적인 적합한 4차 암모늄 화합물에는 테트라메틸암모늄 할라이드, 테트라에틸암모늄 할라이드, 테트라프로필암모늄 할라이드, 테트라부틸암모늄 할라이드, 에틸트라이메틸암모늄 할라이드, 다이에틸다이메틸암모늄 할라이드, 트라이메틸부틸암모늄 할라이드, 및 벤질트라이부틸암모늄 할라이드가 포함된다. 임의의 할라이드(예컨대, F, Cl, Br, I) 이온이 4차 암모늄 할라이드에서 사용될 수 있지만, 바람직하게는 할라이드 이온은 클로라이드 또는 브로마이드이다. 적어도 하나의 금속 산화물이 산화은인 경우에, 경화성 조성물은 경화성 조성물에 적어도 부분적으로 용해성인 4차 암모늄 할라이드를 함유하지 않을 수 있지만, 이는 필수적이지는 않다.

[0083] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 선택적으로, 예를 들어, 하나 이상의 충전제, 증점제, 방향제, 장애 아민 광안정제(hindered amine light stabilizer, HALS), UV 안정제, 억제제(예컨대, 이는 자유 라디칼 중합성 화합물을 수반할 수 있음), 코팅 보조제, 요변제, 커플링제, 강인화제, 또는 이들의 조합과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 충전제의 예에는 실리카, 점토, 및 표면 개질된 점토가 포함된다. 예시적인 강인화제에는 다양한 합성 고무(예컨대, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체, 선형 폴리우레탄, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 클로로프로펜 고무, 부타디엔 고무) 및 천연 고무와 같은 탄성중합체 재료가 포함된다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무가 경화성 조성물 내에서의 전형적으로 양호한 용해성 때문에 특히 유용하다. 강인화제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0084] 경화성 조성물은, 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉되어, 경화성 조성물의 적어도 부분적인 경화를 일으킨다. 상기 금속 산화물은, 전형적으로 미세 분말 또는 결정으로서, 용이하게 구매가능하며, 원하는 경우 그러한 형태로 밀링될 수 있다. 선택적으로, 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉하는 동안 경화성 조성물의 가열이 수행될 수 있지만, 이는 일반적으로 필요하지 않다.

[0085] 예시적인 유용한 금속 산화물에는 산화알루미늄(예컨대, 분말로서 또는 알루미늄 금속 또는 다른 기재 상의 코팅으로서), 산화니켈(예컨대, 분말로서 또는 니켈 금속 또는 다른 기재(예컨대, 니켈-코팅된 스테인리스 강) 상의 코팅으로서), 산화은(예컨대, 분말로서 또는 은 금속 또는 다른 기재 상의 코팅으로서), 산화마그네슘(예컨대, 분말로서 또는 마그네슘 금속 또는 다른 기재 상의 코팅으로서), 산화철 및 제1철 금속 합금의 산화물(예컨대, 분말로서 또는 철 또는 제1철 금속 합금 또는 다른 기재 상의 코팅으로서), 강 및 스테인리스 강)이 포함된다. 예시적인 기재에는 실리카, 유리(예컨대, 시트, 비드, 또는 버블로서), 플라스틱 필름, 및 섬유가 포함된다.

[0086] 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 상응하는 금속 또는 합금의 표면 상의 산화물 층으로서 제공된다. 이는 응용에 따라 매우 유리할 수 있다. 예를 들어, 은 전기 회로 트레이스 또는 은선(silver wire)을 봉지하기 위해 경화성 조성물을 사용하는 경우, 산화은이 은의 표면 상에 이미 존재하여 이미징 처리될 필요가 없다. 유사하게, (예컨대, 스퍼터링, 무전해 도금, 또는 열 증착에 의한) 금속의 증착 기술이 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 대기 중 산소에 잠시 노출 후에 상응하는 금속 산화물을 그의 표면의 층으로서 나타낼 것이다. 생성된 금속 및/또는 산화물 필름은 전형적으로 매우 균일하고, 사실상 임의의 두께로 제조될 수 있다. 일부 유용한 실시양태에서, 증착된 금속 및/또는 금속 산화물 필름은 본질적으로 가시광 파장에서 광학적으로

투명하지만, 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 데에 여전히 효과적이다. 약 1 nm 내지 약 70 nm 두께의 증착된 금속 필름이 전형적으로 투명하지만, 다른 두께가 또한 투명할 수 있다.

[0087] 따라서, 하나의 유용한 실시양태에서, 선택된 금속이 (예컨대, 증착, 라미네이션, 또는 무전해 도금에 의해) 기재의 표면 상에 배치되는데, 여기서 상응하는 금속 산화물 층이 공기 중에서 자발적으로 형성되어, 기체가 그의 표면의 적어도 일부분 상에 금속 산화물 층을 갖게 된다. 물론, 기재 자체가 선택된 금속으로 제조된 경우, 금속 산화물은 표면 상에 이미 배치되어 있을 것이다. 경화성 조성물은 금속 산화물과 접촉되며(예컨대, 금속 산화물 상에 코팅되며), 이로써 적어도 부분 경화를 야기한다. 원하는 경우, 예를 들어, 용매로 행금으로써 또는 증발에 의해 임의의 미경화 재료가 제거될 수 있다.

[0088] 또 하나의 유용한 실시양태에서, 선택된 금속(그의 관련된 금속 산화물 표면 층을 가짐)이 (예컨대, 증착, 라미네이션 또는 무전해 도금에 의해) 제1 기재의 표면에 인접하여 배치된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 경화성 조성물은 제2 기재의 표면 상에 코팅되고, 2개의 기재는 그들 사이에 경화성 조성물을 개재하도록 합쳐져서(즉, 경화성 조성물이 둘 모두의 기재와 접촉하고 그들 사이에 배치됨), 경화성 조성물의 경화를 야기하고 2개의 기재를 함께 접합한다.

[0089] 이제 도 1을 참조하면, 복합 물품(100)은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는 표면(115)을 갖는 제1 기재(110), 및 선택적인 제2 기재(130)를 포함한다. 경화성 조성물과 상기 적어도 하나의 금속 산화물의 반응 생성물을 포함하는 층(120)이 표면(115) 상에 배치된다. 층(120)은 제1 기재(110)와 제2 기재(130) 사이에 배치된다.

[0090] 상기 실시양태를 실시하는데 유용한 예시적인 기재에는 유리(예컨대, 플레이트, 시트, 윈도우, 또는 전자 디스플레이 윈도우(예컨대, LCD 디스플레이 또는 플라즈마 디스플레이)로서), 가요성 회로, 회로 기관, 배관, 플라스틱 필름 또는 시트(예컨대, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 플라스틱, 폴리카르보네이트, 또는 폴리에스테르), 금속, 세라믹, 규소, 및 마그네슘, 제1철 금속, 알루미늄, 니켈, 또는 은으로 제조된 (또는 그의 표면 코팅을 갖는) 기재, 또는 이들의 조합이 포함된다.

[0091] 본 발명의 선택된 실시양태

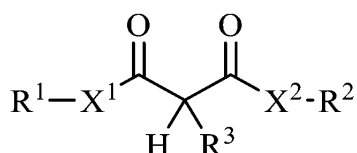
[0092] 제1 실시양태에서, 본 발명은,

[0093] a) 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 단계, 및

[0094] b) 상기 경화성 조성물을, 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉시켜 상기 경화성 조성물의 적어도 부분 경화가 일어나도록 하는 단계

[0095] 를 포함하는, 방법을 제공한다:

[0096] [화학식 I]



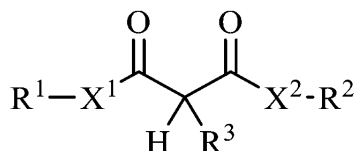
[0097]

[0098] 상기 식에서,

[0099] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0100] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

- [0101] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,
- [0102] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는
- [0103] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.
- [0104] 제2 실시양태에서, 본 발명은, 상기 베타-다이카르보닐 화합물이 1,3-다이알킬바르비투르산 또는 그의 유도체를 포함하는, 제1 실시양태에 따른 방법을 제공한다.
- [0105] 제3 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물이 자유 라디칼 중합성 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 제1 실시양태 또는 제2 실시양태에 따른 방법을 제공한다.
- [0106] 제4 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 산화철을 포함하는, 제1 실시양태 내지 제3 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0107] 제5 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 미세 입자로서 존재하는, 제1 실시양태 내지 제4 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0108] 제6 실시양태에서, 본 발명은,
- [0109] 표면을 갖는 제1 기재를 제공하는 단계로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부분은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 단계; 및
- [0110] 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 유기 과산화물, 및 4차 암모늄 할라이드를 포함하는 경화성 조성물을 상기 적어도 하나의 금속 산화물과 접촉시켜, 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계
- [0111] 를 포함하는, 물품의 형성 방법을 제공한다:
- [0112] [화학식 I]



[0113]

[0114] 상기 식에서,

[0115] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0116] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0117] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

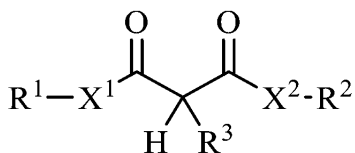
[0118] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

[0119] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0120] 제7 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 산화철을 포함하는, 제6 실시양태에 따른 방

법을 제공한다.

- [0121] 제8 실시양태에서, 본 발명은, 상기 경화성 조성물을 제2 기재와 접촉시켜 상기 경화성 조성물이 상기 제1 기재와 상기 제2 기재 사이에 적어도 부분적으로 배치되도록 하는 단계를 추가로 포함하는, 제6 실시양태 또는 제7 실시양태에 따른 방법을 제공한다.
- [0122] 제9 실시양태에서, 본 발명은, 상기 제2 기재가 유리를 포함하는, 제6 실시양태 내지 제8 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0123] 제10 실시양태에서, 본 발명은, 상기 제1 기재가 유리를 추가로 포함하는, 제6 실시양태 내지 제9 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0124] 제11 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 인쇄 회로의 적어도 일부분을 구성하는, 제6 실시양태 내지 제10 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0125] 제12 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 사실상 광학적으로 투명한, 제6 실시양태 내지 제11 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0126] 제13 실시양태에서, 본 발명은, 상기 베타-다이카르보닐 화합물이 1,3-다이알킬바르비투르산 또는 그의 유도체를 포함하는, 제6 실시양태 내지 제12 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0127] 제14 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물이 자유 라디칼 중합성 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 제6 실시양태 내지 제13 실시양태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.
- [0128] 제15 실시양태에서, 본 발명은,
- [0129] 표면을 갖는 제1 기재로서, 상기 제1 기재의 표면의 적어도 일부분은 산화마그네슘, 제1철 금속 산화물, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화은, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 제1 기재; 및
- [0130] 상기 적어도 하나의 금속 산화물,
- [0131] 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물,
- [0132] 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염,
- [0133] 유기 과산화물, 및
- [0134] 4차 암모늄 할라이드
- [0135] 를 포함하는 성분들의 반응 생성물
- [0136] 을 포함하는, 물품을 제공한다:
- [0137] [화학식 I]



[0138]

[0139]

상기 식에서,

[0140]

X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $-\text{N}^{\text{R}^4}-$, 또는 $-\text{C}^{\text{R}^4}-$ 를 나타내고;

[0141]

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0142]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타

내고,

[0143] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

[0144] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0145] 제16 실시양태에서, 본 발명은, 상기 반응 생성물이 제2 기재와 접촉하고, 상기 반응 생성물이 상기 제1 기재와 상기 제2 기재 사이에 적어도 부분적으로 배치되는, 제15 실시양태에 따른 물품을 제공한다.

[0146] 제17 실시양태에서, 본 발명은, 상기 제2 기재가 유리를 포함하는, 제15 실시양태 또는 제16 실시양태에 따른 물품을 제공한다.

[0147] 제18 실시양태에서, 본 발명은, 상기 제1 기재가 유리를 추가로 포함하는, 제15 실시양태 내지 제17 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

[0148] 제19 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 인쇄 회로의 적어도 일부분을 구성하는, 제15 실시양태 내지 제18 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

[0149] 제20 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 금속 산화물이 사실상 광학적으로 투명한, 제15 실시양태 내지 제19 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

[0150] 제21 실시양태에서, 본 발명은, 상기 물품이 전자 디스플레이 장치를 포함하는, 제15 실시양태 내지 제20 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

[0151] 제22 실시양태에서, 본 발명은, 상기 베타-다이카르보닐 화합물이 1,3-다이알킬바르비투르산 또는 그의 유도체를 포함하는, 제15 실시양태 내지 제21 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

[0152] 제23 실시양태에서, 본 발명은, 상기 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물이 자유 라디칼 중합성 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 제15 실시양태 내지 제22 실시양태 중 어느 하나에 따른 물품을 제공한다.

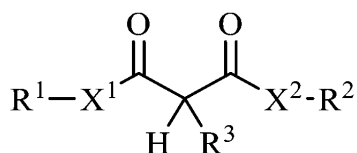
[0153] 제24 실시양태에서, 본 발명은,

[0154] a) 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 화합물, 및 하기 화학식 I로 나타내어지는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염을 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 단계, 및

[0155] b) 상기 경화성 조성물을 산화제와 접촉시켜 상기 경화성 조성물의 적어도 부분 경화가 일어나도록 하는 단계

[0156] 를 포함하는, 방법을 제공한다:

[0157] [화학식 I]



[0158]

[0159] 상기 식에서,

[0160] X^1 및 X^2 는 독립적으로 공유 결합, O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0161] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고;

[0162] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내고,

[0163] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된-하이드로카르빌 기를 나타내거나, 또는

[0164] R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 임의의 2개가 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0165] 제25 실시양태에서, 본 발명은, 상기 산화은이 미세 입자로서 존재하는, 제24 실시양태에 따른 방법을 제공한다.

[0166] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0167] 실시예

[0168] 달리 언급되지 않는다면, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 하기 표 1에는 실시예에서 사용한 재료가 열거되어 있다.

[0169] [표 1]

| 명칭 (존재하는 경우) | 설명 및 공급처 |
|-----------------|---|
| | 중국 상하이 소재의 티씨아이 (상하이) 디벨롭먼트 컴퍼니 리미티드(TCI (Shanghai) Development Co., Ltd.)로부터 입수 가능한, 1-벤질-5-페닐바르비투르산 |
| Amm Cl | 벤질트라이부틸암모늄 클로라이드 |
| HEMA | 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수가능한, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴레이트 단량체 |
| THFMA | 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수가능한, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 아크릴레이트 단량체 |
| | 벨기에 앤트워프 소재의 아크로스 오가닉스(Acros Organics)로부터 입수가능한, t-부틸 3,5,5-트라이메틸퍼옥시헥사노에이트 |
| | 미국 테네시주 킹즈포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 입수한, 벤조플렉스(BENZOFLEX) 9-88 가소제 |
| | 미국 매사추세츠주 보스턴 소재의 캐보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 입수한, 캡-오-실(CAB-O-SIL) TS-720 소수성 처리된 건식 실리카 |

[0170]

[0171] 조성물 A 내지 조성물 J의 제조

[0172] 각각의 베이스 수지 조성물 A 내지 J는 중합성 메타크릴레이트 단량체, 암모늄 할라이드 염, 및 선택적으로, 금속 산화물 입자를 함유하였다. 하기 표 2에 열거된 양을 사용하여 조성물을 제조하였다.

[0173] [표 2]

| 성분 | 조성물, 성분의 중량부 | | | | | | | | | |
|---------|-----------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
| THFMA | 93 | | 93 | | 93 | | 93 | | 93 | |
| HEMA | 4.75 | 97.75 | 4.75 | 97.75 | 4.75 | 97.75 | 4.75 | 97.75 | 4.75 | 97.75 |
| Amm Cl | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 산화제 2 철 | | | 2 | 2 | | | | | | |
| 산화알루미늄 | | | | | 2 | 2 | | | | |
| 산화마그네슘 | | | | | | | 2 | 2 | | |
| 산화은 | | | | | | | | | 2 | 2 |

[0174]

[0175] 조성물 K 및 조성물 L의 제조

[0176] 각각의 개시제 조성물은 희석제, 요변제, 개시제 분자, 및 선택적으로 유기 과산화물로 구성되었다. 미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플렉테크 인크.(FlackTek Inc.)로부터의 맥스(MAX) 100 DAC 스피드믹서(SPEEDMIXER)를 사용하여 분당 2000 회전수(2000 rpm)에서 30초 및 2500 rpm에서 30초 동안 컵 내에서 조성물의 성분들을 혼합하였다. 컵을 확인하여, 개시제 분자 및 요변제가 완전히 용해/분산된 것을 보장하였다. 조성물 K 및 조성물 L의 제형은 하기 표 3에 기록되어 있다.

[0177] [표 3]

| 성분 | 조성물, 성분의 중량% | |
|-------------------------------|-----------------|-----|
| | K | L |
| 벤조플렉스 9-88 | 86 | 84 |
| 캡-오-실 TS720 | 2.3 | 2.5 |
| 1-벤질-5-페닐바르비투르산 | 11.7 | 11 |
| t-부틸퍼옥시-3,5,5- 트라이메틸헥사노에이트 | 0 | 2.5 |

[0178]

[0179] 실시예 1 내지 실시예 8과 비교예 A 및 비교예 B

[0180] 실시예 1 내지 실시예 8의 경우, 나타낸 베이스 수지 조성물(4 mL) 및 개시제 조성물(0.4 mL)을 작은 바이알 내에서 혼합하였다. 개시제 조성물이 완전히 혼합되고 성분들이 용해되거나 잘 분산될 때까지 바이알을 진탕하였다. 비교예 A 및 비교예 B의 경우, 금속 산화물 입자를 생략하였다. 재료가 완전히 고화되어 유동할 수 없을 때 수지의 완전 경화를 확립하였다.

[0181] 경화 시간이 하기 표 4에 기록되어 있다.

[0182] [표 4]

| | 개시제 조성물 | 베이스 수지 조성물 | 금속 산화물 | 경화 시간 (분) |
|-------|---------|------------|---------|--------------|
| 비교예 A | L | A | 없음 | 180 |
| 비교예 B | L | B | 없음 | 60 |
| 실시예 1 | L | C | 산화제 2 철 | 80 |
| 실시예 2 | L | D | 산화제 2 철 | 120 |
| 실시예 3 | L | E | 산화알루미늄 | 30 |
| 실시예 4 | L | F | 산화알루미늄 | 75 |
| 실시예 5 | L | G | 산화마그네슘 | 30 |
| 실시예 6 | L | H | 산화마그네슘 | 40 |
| 실시예 7 | L | I | 산화은 | 60 |
| 실시예 8 | L | J | 산화은 | 30 |

[0183]

[0184] 실시예 9 내지 실시예 24와 비교예 C 및 비교예 D

[0185] 실시예 9 내지 실시예 24의 경우, 나타낸 베이스 수지 조성물(4 mL) 및 개시제 조성물(0.4 mL)을 작은 바이알 내에서 혼합하였다. 실시예 9 내지 실시예 12의 경우, 3 방울의 경화성 혼합물을 0.063 인치(0.15 cm) 두께의 직사각형 스테인리스 강 바(bar) 상에 놓은 후에 유리 커버 슬립으로 덮었다.

[0186] 실시예 13 내지 실시예 16의 경우, 3 방울의 경화성 혼합물을 0.063 인치(0.15 cm) 두께의 직사각형 알루미늄 바 상에 놓은 후에 유리 커버 슬립으로 덮었다.

[0187] 실시예 17 내지 실시예 20의 경우, 3 방울의 경화성 혼합물을 0.063 인치 (0.15 cm) 두께의 직사각형 마그네슘 바 상에 놓은 후에 유리 커버 슬립으로 덮었다.

[0188] 실시예 21 내지 실시예 24의 경우, 3 방울의 경화성 혼합물을 0.045 인치(0.11 cm) 두께의 직사각형 니켈-코팅된 스테인리스 강 바 상에 놓은 후에 유리 커버 슬립으로 덮었다.

[0189] 비교예 C 및 비교예 D의 경우, 3 방울의 경화성 혼합물을 0.4 인치(0.1 cm) 두께의 PGO 유리 슬라이드 상에 놓은 후에 유리 커버 슬립으로 덮었다.

[0190] 경화성 혼합물을 첨가하기 전에, 각각의 기재를 아이소프로판올로 와이핑하고 공기 중에서 30분 동안 건조되게 두었다. 각 예에 대한 경화 시간은 유리 커버 슬립을 손으로 밀 수 있지만 기재를 가로질러 이동할 수 없을 때 확립하였다.

[0191] 경화 시간은 하기 표 5에 기록되어 있다.

[0192] [표 5]

| | 금속 기재 | 개시제 조성물 | 베이스 수지 조성물 | 경화 시간 (분) |
|--------|-------------------|------------|---------------|--------------|
| 실시예 9 | 스테인리스 강 | K | A | 25 |
| 실시예 10 | 스테인리스 강 | L | A | 25 |
| 실시예 11 | 스테인리스 강 | K | B | 5 |
| 실시예 12 | 스테인리스 강 | L | B | 5 |
| 실시예 13 | 알루미늄 | K | A | 35 |
| 실시예 14 | 알루미늄 | L | A | 35 |
| 실시예 15 | 알루미늄 | K | B | 5 |
| 실시예 16 | 알루미늄 | L | B | 5 |
| 실시예 17 | 마그네슘 | K | A | 25 |
| 실시예 18 | 마그네슘 | L | A | 25 |
| 실시예 19 | 마그네슘 | K | B | 15 |
| 실시예 20 | 마그네슘 | L | B | 20 |
| 실시예 21 | 니켈-코팅된 스테인리스 강 | K | A | 30 |
| 실시예 22 | 니켈-코팅된 스테인리스 강 | L | A | 30 |
| 실시예 23 | 니켈-코팅된 스테인리스 강 | K | B | 15 |
| 실시예 24 | 니켈-코팅된 스테인리스 강 | L | B | 25 |
| 비교예 C | 없음 | L | A | 35 |
| 비교예 D | 없음 | L | B | 5 |

[0193]

[0194] 특허증을 위한 상기 출원에서 인용된 모든 참고 문헌, 특허 및 특허 출원은 전체적으로 일관된 방식으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 포함된 참고 문헌의 부분과 본 출원 사이에 불일치 또는 모순이 있는 경우, 전술한 설명의 정보가 우선하여야 한다. 당업자가 청구된 본 발명을 실시할 수 있게 하도록 주어진 전술한 설명은 청구범위 및 그에 대한 모든 등가물에 의해 규정되는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

도면

도면1

