



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월31일
(11) 등록번호 10-0877045
(24) 등록일자 2008년12월24일

(51) Int. Cl.

C07C 49/83 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013521

(22) 출원일자 2003년10월15일

심사청구일자 2007년04월02일

번역문제출일자 2003년10월15일

(65) 공개번호 10-2004-0014497

(43) 공개일자 2004년02월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/003674

국제출원일자 2002년04월03일

(87) 국제공개번호 WO 2002/85832

국제공개일자 2002년10월31일

(30) 우선권주장

VA2001A000011 2001년04월24일 이탈리아(IT)

(56) 선행기술조사문헌

US04987159 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

램베르티 에스.피.에이.

이탈리아공화국 알비자페 21041 18 비아 피아베

(72) 발명자

비스콘티, 마르코

이탈리아, 아이-21100바레스, 82, 비아비코까

노르시니, 가브리엘르

이탈리아, 아이-21010비줄라티시노, 42, 비아볼타

리바씨, 주세페

이탈리아, 아이-21026가리베이트, 4, 비아스트레티

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김관

(54) 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐유도체의 고체 혼합물 및 이의 용도

(57) 요약

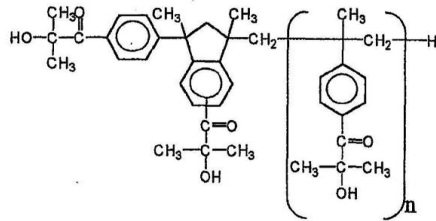
본 발명은 적어도 90%의 다이머 아이소머를 포함하고, 상기 다이머 아이소머의 비율이 2.5 내지 7인 것을 특징으로 하는 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시카르보닐 유도체의 고체 혼합물, 이들의 제조방법 및 광중합에서 광개시제로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물로서,

[식 I]

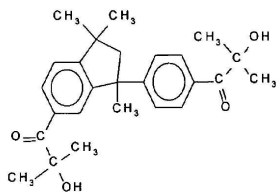


이때, n은 0 이상이고,

상기 고체 혼합물은 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6을 적어도 90%(w/w) 포함하고, 상기 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6의 중량비가 2.5 내지 7이며,

상기 다이머 아이소머 5는 하기 식 II

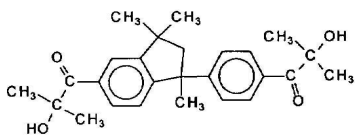
[식 II]



의 화합물이고,

상기 다이머 아이소머 6은 하기 식 III

[식 III]



의 화합물

인 것을 특징으로 하는 식 I의 화합물들의 고체 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물은 상기 다이머 아이소머 5 및 상기 다이머 아이소머 6을 포함하는 혼합물로부터 침전에 의해 얻는 것을 특징으로 하는 식 I의 화합물들의 고체 혼합물.

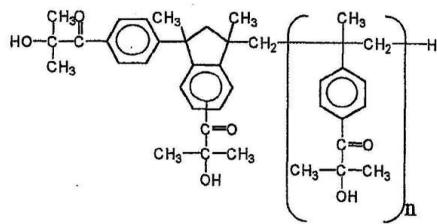
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물은 상기 다이머 아이소머 5 및 상기 다이머 아이소머 6을 적어도 60%(w/w) 포함하는 혼합물로부터 침전에 의해 얻는 것을 특징으로 하는 상기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물.

청구항 4

하기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물을 제조하는 방법으로서,

[식 I]

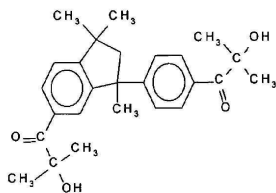


이때, n은 0 이상이고,

상기 고체 혼합물은 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6을 적어도 90%(w/w) 포함하고, 상기 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6의 중량비가 2.5 내지 7이며,

상기 다이머 아이소머 5는 하기 식 II

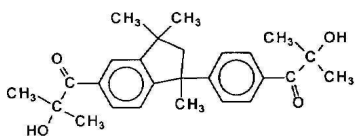
[식 II]



의 화합물이고,

상기 다이머 아이소머 6은 하기 식 III

[식 III]



의 화합물이고,

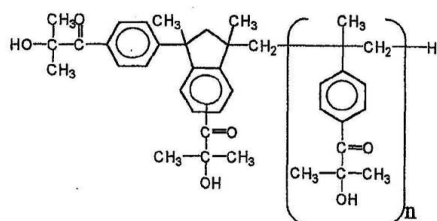
상기 고체 혼합물을 제조하는 방법은, 40℃ 내지 50℃의 유동점(pour point)을 갖는 상기 식 I의 화합물들의 혼합물을, Al₂O₃ 상에서 측정된 0.1 내지 0.7의 극성(ε°)을 가지는 용매에, 용매/혼합물의 중량비가 0.2 내지 4가 되도록 용해시키고, 40℃보다 낮은 온도에서 10 내지 60시간 동안 유지시키고, 이어서 얻어지는 고체 혼합물을 수집하는 것으로 구성되는 것을 특징으로 하는,

식 I의 화합물들의 고체 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 5

하기 식 I의 화합물들의 고체 혼합물로서,

[식 I]

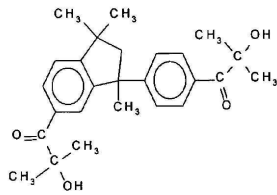


이때, n은 0 이상이고,

상기 고체 혼합물은 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6을 적어도 90%(w/w) 포함하고, 상기 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6의 중량비가 2.5 내지 7이며,

상기 다이머 아이소머 5는 하기 식 II

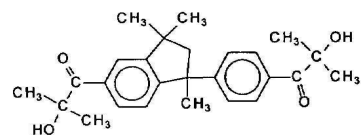
[식 II]



의 화합물이고,

상기 다이머 아이소머 6은 하기 식 III

[식 III]



의 화합물이며,

상기 고체 혼합물은 적어도 하나의 불포화 화합물을 함유하는 제제의 광중합에 사용되는 것을 특징으로 하는 식 I의 화합물들의 고체 혼합물.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고체 혼합물 및 이들의 아크릴 시스템의 광-유도 라디칼 광중합(light-induced radical photopolymerization)에서 광개시제(photoinitiator)로서의 용도에 관한 것이다.
- <2> 특히, 본 발명은 용이하게 다룰 수 있고, 다이머 아이소머(dimer isomer)중 하나를 주로 함유하는 고체 혼합물의 제조에 관한 것이다.

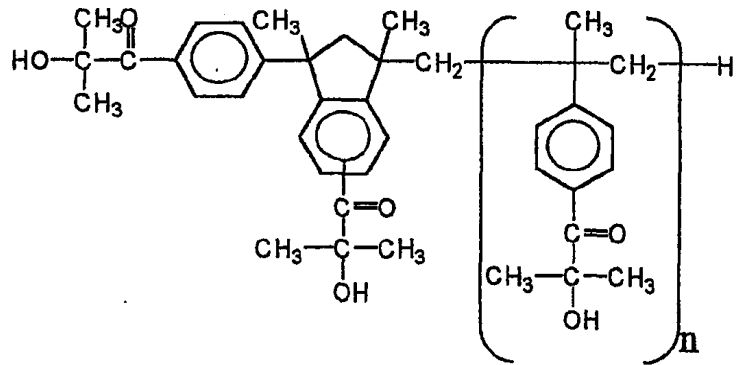
배경 기술

- <3> 본 발명의 기초적 측면에 따르면, 놀랍게도, 고체 혼합물이 다이머 아이소머의 순도로부터 예측되는 것 보다 높은 반응성을 나타낸다는 것이 발견되었다.
- <4> 광중합에서의 올리고머 광개시제(oligomeric photoinitiator)의 사용은, 모노머릭 광개시제의 사용과 비교하여, 제제(formulation)로부터 광개시제의 낮은 이동성 및 이들의 광분해로부터 유래하는 휘발성 화합물량의 감소와 같은 몇가지 잇점을 가진다.
- <5> 상기과 같은 특성은 완성품에서 원치않는 화합물 오염의 위험을 감소시키기 때문에 산업적 용도에서 중요하다.
- <6> 올리고머 광개시제 중, 알파-메틸스티렌 다이머 및 트라이머(trimer)의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체가 공지되어 있다. 이러한 광개시제에 관하여는, 예를 들어 US 4,987,159에 개시되어 있다. 이들은 주로 다이머 및 트라이머 아이소머의 혼합물로 구성되어 있다. 상기 혼합물은 상온에서 매우 고점성의 제품이기 때문에 산업적 적용 등에 용이하게 사용될 수 없었다.

발명의 상세한 설명

- <7> 본 명세서에서의 "알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체"는 하기 화학식 I의 화합물을 지칭하고, 하기 화학식 I에서 n은 0이상 이다.

<8> [화학식 I]



<9>

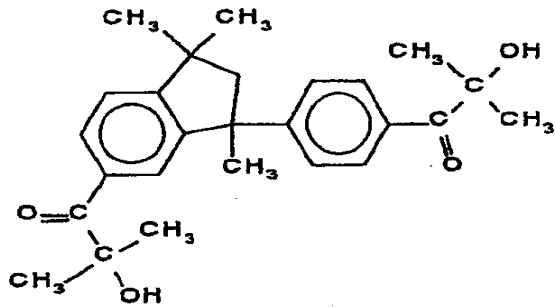
<10> 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체는 40℃ 내지 50℃의 유동점(pour point)을 가지는 제품이다. 본 명세서에서는 이러한 제품을 "고점성 혼합물"이라고 지칭한다.

<11> 본 발명의 다른 관점은, 상기 고점성 혼합물로부터 고체 혼합물의 침전공정에 관한 것이다.

<12> 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 고점성 혼합물로부터 침전에 의해 얻어지는 고체 혼합물은, 조절되는 비율로 주로 다이머 아이소머로 구성된다. 특히, 다이머 아이소머 5 및 6의 농도는 고점성 혼합물에서의 60 ~ 85% (w/w)로부터 고체 혼합물에서의 약 90 ~ 98% (w/w)까지, 다이머 아이소머 5 및 6의 비율은, 1.5 ~ 2.3로부터 2.5 ~ 7.0까지 증가한다.

<13> "다이머 아이소머 5"는 하기의 화학식 II의 화합물을 지칭한다.

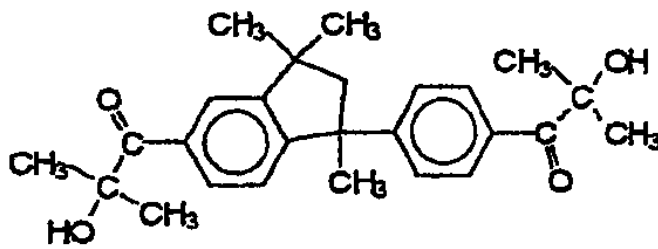
<14> [화학식 II]



<15> 삭제

<16> "다이머 아이소머 6"은 하기의 화학식 III의 화합물을 지칭한다.

<17> [화학식 III]



<18> 삭제

<19> 특허 US 4,987,159에서, 출원인은, 얻어진 혼합물내에서 다이머 아이소머 5 및 6 사이의 비율의 조절에 대한 언급은 없이, 알파-메틸스티렌 다이머 및 트라이머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 혼합물의 침전에 대하여 기술하고 있다.

<20> 본 발명의 기초적 측면에 의하면, 적어도 90%의 다이머 아이소머 5 및 6 을 포함하고, 상기 다이머 아이소머 5 및 다이머 아이소머 6 의 비율이 2.5 내지 7인 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고체 혼합물을 개시한다.

<21> 본 발명의 다른 측면은, 순도 증가에 기인한 것 보다 더 높은 반응성을 보이는 고체 혼합물의 제조공정에 관한 것이다.

<22> 이러한 특성은 다이머 아이소머의 반응성이 부위특이적(regiospecific)이라는 것을 암시한다.

<23> 본 발명의 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고체 혼합물은, 상기 언급한 유도체의 적어도 60%의 다이머 아이소머를 함유하는 고점성 혼합물로부터 침전에 의해 얻어진다.

<24> 이와 같은 고점성 혼합물은, 예를 들어 US 4,987,159에서 보고된 바와 같이 제조될 수 있다.

<25> 본 발명의 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고체 혼합물의 제조공정은, 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고점성 혼합물을, 극성(polarity)이 0.1 내지 0.7, 바람직하게는 0.25 내지 0.6 인 용매에, 용매/고점성 혼합물의 비율이 0.2 내지 4, 바람직하게는 0.4 내지 2.5이 되도록 용해시키고, 상기 용액을 40℃ 보다 낮은 온도에서 10 내지 60시간 동안 유지시키고, 이어서 얻어지는 고체 혼합물을 수집하는 것으로 구성된다.

<26> 용매의 극성(ϵ°)은 Al_2O_3 상에서 측정된 흡수 에너지(absorption energy)에 대응한다.

<27> 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 적어도 90%의 다이머 아이소머 5 및 6을 포함하고, 다이머 아이소머 5 및 6의 비율이 2.5 내지 7인 알파-메틸스티렌 올리고머의 알파-하이드록시 카르보닐 유도체의 고체 혼합물의 적어도 하나의 불포화 화합물을 포함하는 제제의 라디칼 광중합에서의 용도에 관한 것이다.

<28> 본 발명의 고체 혼합물은, 아크릴 또는 메타아크릴 유도체류 또는 이들의 혼합물의 불포화 화합물을 포함하는 제제의 광중합에 특히 적합하고, 바람직하게는, 약한 노란 페인트 및 라커(laquer), 접착제, 판 인쇄용 광가교 결합성 조성물 및 회화 예술의 분야에서 사용된다.

<29> 광중합에서 아이소머 5는 아이소머 6보다 더 높은 반응성을 가진다. 이와 같은 높은 반응성은, 본 발명의 고체 혼합물의 증가가 동일한 혼합물에서 다이머 아이소머 함유량의 증가 보다 적어도 2% 더 높다는 사실에 의해 증명된다. 이는 놀라운 결과인데, 지금까지 광개시제에서 부위특이적 활성은 발견되지 않았기 때문이다.

실시예

<30> 하기의 실시예에서, 고점성 혼합물 및 실시예에서 보고되는 고체 혼합물에서의 다이머 아이소머의 함유량 및 2개의 다이머 아이소머 5 및 6사이의 비율의 측정은 HPLC(고성능액체크로마토그래피)에 의해 수행하였다. 크로마토그래피의 조건은, 컬럼 C18, 4 μ m, 150 \times 3.9 mm; 용리액(eluent): 용매 A = 메탄올, 용매 B = 물; 70% A로부터 100% A까지의 구배(gradient) 10분, 100% A 10분; 유속 0.8 ml/min, 검출기 UV 254nm 이었다.

- <31> 실시예 1.
- <32> 고체 혼합물의 침전은, 다이머 함유량이 85.1%이고, 다이머 아이소머 5 및 6사이의 비율이 1.93인 고점성 혼합물을 사용하여, 톨루엔 (ϵ° 0.29)을 용매로 하여 수행하였다. 상기 고점성 혼합물(혼합물 1)은 특허 US 4,987,159의 실시예 10에서 보고된 바와 같이 하여 얻었다.
- <33> 14Kg의 톨루엔을 가열된 반응기에 이송하고, 온도를 120℃로 설정하고, 28Kg의 혼합물 1을 교반하에서 첨가하였다. 완전히 용해된 후, 온도를 20℃로 설정하고, 미리 침전된 물질을 소량 첨가하였다.
- <34> 침전 혼합물을 20℃에서 교반하에 48시간 동안 두었다. 침전물을 부흐너로 여과하고 톨루엔으로 두번 세정하였다.
- <35> 건조된 침전물의 양은 11.8Kg(고체 혼합물 1, 수율 41.3%)이었다; 다이머 아이소머의 함유량은 96.8%이었고, 다이머 아이소머 5 및 6의 비율은 2.93이었다.
- <36> 실시예 2.
- <37> 고체 혼합물의 침전은, 에틸아세테이트(ϵ° 0.58)를 용매로 하고, 실시예 1에 따라, 1000g의 혼합물 1과 500g의 에틸아세테이트를 사용하여, 용해는 75℃의 온도에서, 침전은 22 ~ 24℃의 온도에서 48시간 동안 수행하였다.
- <38> 건조된 침전물의 양은 451g(고체 혼합물 2, 수율 45.1%)이었다; 다이머 아이소머의 함유량은 93.2%이었고, 다이머 아이소머 5 및 6의 비율은 2.5이었다.
- <39> 실시예 3.
- <40> 고체 혼합물 1의 광중합 반응성의 평가
- <41> 75%(w/w)의 에베크릴 220(UCB의 우레탄 아크릴레이트 올리고머), 12.5%(w/w)의 프로폭실레이트 글리세롤 트리 아크릴레이트 및 12.5%(w/w)의 헥산디올 디아크릴레이트에 기초한 제제를 제조하고, 4%(w/w)의 고체 혼합물 1을 상온에서 교반하면서 첨가하였다.
- <42> 광개시된 제제의 50 μ m의 층을 카드보드상에 도포하고, 80 W/cm의 중간 압력 수은 램프가 장착된 Giardina?장치를 사용하여 가교결합시켰다. 가교결합의 최대속도는 17.0 m/min 이었다. 제제가 표면 마찰에 대해 저항력을 가지는 때에 광중합이 완료된 것으로 간주하였다(종이장을 엄지손가락을 이용하여 연속하여 브러시한 후에 손상되지 않았다).
- <43> 실시예 4.
- <44> 혼합물 1의 광중합 반응성의 평가
- <45> 75%(w/w)의 에베크릴 220(UCB의 우레탄 아크릴레이트 올리고머), 12.5%(w/w)의 프로폭실레이트 글리세롤 트리 아크릴레이트 및 12.5%(w/w)의 헥산디올 디아크릴레이트에 기초한 제제를 제조하고, 4%(w/w)의 혼합물 1을 상온에서 교반하면서 첨가하였다.
- <46> 광개시된 제제의 50 μ m의 층을 카드보드상에 도포하고, 80 W/cm의 중간 압력 수은 램프가 장착된 Giardina?장치를 사용하여 가교결합시켰다. 실시예 3에 따라 측정된 가교결합의 최대속도는 14.5 m/min 이었다.
- <47> 실시예 3 및 4의 결과를 비교하면, 다이머 아이소머의 함유량의 13.7% 증가는 반응성의 17.2% 증가 결과를 가져왔다.
- <48> 이러한 차이점은 아이소머 6에 비하여 아이소머 5의 매우 높은 반응성을 나타내는 것이다.