



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월23일
 (11) 등록번호 10-1128209
 (24) 등록일자 2012년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/50 (2006.01) *C07C 313/02* (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7007987
 (22) 출원일자(국제) 2004년08월05일
 심사청구일자 2009년07월30일
 (85) 번역문제출일자 2006년04월25일
 (65) 공개번호 10-2006-0116806
 (43) 공개일자 2006년11월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/025258
 (87) 국제공개번호 WO 2005/035591
 국제공개일자 2005년04월21일
 (30) 우선권주장
 10/847,523 2004년05월17일 미국(US)
 60/506,396 2003년09월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 DE2215474 A
 US5486544 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 중합 반응을 위한 광개시제 시스템에서의 아릴솔피네이트염

(57) 요 약

본 발명은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 광중합성 조성을 및 광개시제 시스템으로부터 중합성 물질을 제조하는데 이용될 수 있는 중합 방법을 제공한다. 광개시제 시스템은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는 아릴슬피네이트 염을 포함하며, N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖는 전자 공여체; 및

250 내지 1000 나노미터 범위의 화학선 광장을 흡수할 수 있으며, 케톤, 크산텐, 아크리딘, 티아졸, 티아진, 옥사진, 아진, 아미노케톤, 방향족 폴리시클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤, 아미노트리아릴 메탄, 시아닌, 피리디늄, 또는 트리아릴메탄으로부터 선택되는 염료를 포함하는 감광 화합물을 포함하며,

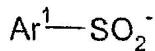
양이온은

1) 하기 화학식 III의 양이온 또는

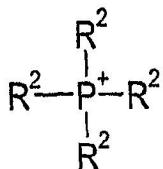
2) 양으로 하전된 질소 원자를 갖는 4 내지 12원 헤테로시클릭기를 포함하는 고리 구조로부터 선택되며,

상기 헤테로시클릭기는 포화 또는 불포화되고 산소, 황, 질소, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 3개 이하의 헤테로원자를 가지며, 상기 고리 구조는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 치환체로 치환되는 조성물.

<화학식 I>



<화학식 III>



상기 화학식 I에서, Ar¹은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조메르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 폐나지닐, 폐난트리디닐, 아크리디닐, 아자페난트레닐, 및 인다졸릴로부터 선택된 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤�테로아릴이고, 상기 치환된 Ar¹은 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가지고; 전자 끄는 기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 전자 주는 기는 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고,

상기 화학식 III에서, 각각의 R²는 독립적으로 비치환된 알킬, 히드록시로 치환된 알킬, 비치환된 아릴, 또는 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다.

청구항 2

광중합성 조성물을 광중합성 조성물이 결화 또는 경화될 때까지 화학선으로 조사하는 것을 포함하며, 상기 광중합성 조성물이

에틸렌계 불포화 단량체;

250 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 화학선 광장을 흡수할 수 있으며, 케톤, 크산텐, 아크리딘, 티아졸,

티아진, 옥사진, 아진, 아미노케톤, 방향족 폴리시클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤, 아미노트리아릴 메탄, 시아닌, 피리디늄, 또는 트리아릴메탄으로부터 선택되는 염료를 포함하는 감광 화합물; 및

하기 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 포함하는 양이온을 갖는 아릴솔피네이트 염을 포함하며, N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖는 전자 공여체를 포함하며,

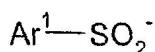
양이온은

1) 하기 화학식 III의 양이온 또는

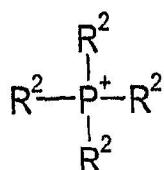
2) 양으로 하전된 질소 원자를 갖는 4 내지 12원 헤테로시클릭기를 포함하는 고리 구조로부터 선택되며,

상기 헤테로시클릭기는 포화 또는 불포화되고 산소, 황, 질소, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 3개 이하의 헤테로원자를 가지며, 상기 고리 구조는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 치환체로 치환되는 광중합 방법.

<화학식 I>



<화학식 III>



상기 화학식 I에서, Ar¹은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조메르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 폐나지닐, 폐난트리디닐, 아크리디닐, 아자페난트레닐, 및 인다졸릴로부터 선택된 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이고, 상기 치환된 Ar¹은 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가지고, 전자 끄는 기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 전자 주는 기는 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;

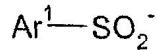
상기 화학식 III에서, 각각의 R²는 독립적으로 비치환된 알킬, 히드록시로 치환된 알킬, 비치환된 아릴, 또는 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다.

청구항 3

하기 화학식 I의 음이온; 및

양으로 하전된 질소 원자, 및 질소, 산소, 황, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 헤테로원자를 갖는 4 내지 12원 헤�테로시클릭기를 포함하는 고리 구조를 포함하고, 상기 헤�테로시클릭기는 포화 또는 불포화되고, 상기 고리 구조는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 또는 할로카르보닐기로부터 선택되는 치환체로 치환된 것인 양이온을 포함하는 아릴솔피네이트 염.

<화학식 I>

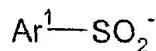


상기 식에서, Ar^1 은 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조메르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 아자페난트레닐, 및 인다졸릴로부터 선택된 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤테로아릴이고, 상기 치환된 Ar^1 은 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 갖고 전자 끄는 기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 전자 주는 기는 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

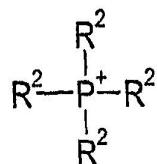
청구항 4

하기 화학식 I의 음이온 및 하기 화학식 III의 양이온을 포함하는 아릴술피네이트 염.

<화학식 I>



<화학식 III>



상기 화학식 I에서, Ar^1 은 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조메르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 아자페난트레닐, 및 인다졸릴로부터 선택된 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤�테로아릴이고, 상기 치환된 Ar^1 은 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 갖고, 전자 끄는 기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 전자 주는 기는 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;

상기 화학식 III에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 비치환된 알킬, 히드록시로 치환된 알킬, 비치환된 아릴, 또는 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다.

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

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 자유 라디칼 중합 반응을 위한 개시제 시스템에서 전자 공여체로서 사용될 수 있는 아릴솔피네이트 염을 제공한다.

배경 기술

[0002] 자유 라디칼 중합 반응은 전형적으로 개시제 시스템을 갖는다. 일부 적용에서, 개시제 시스템은 다양한 화학 접근법을 기초로 할 수 있는 광개시제 시스템이다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합 반응은 전자 수용체, 전자 공여체, 및 감광 화합물을 포함하는 3-성분 광개시제 시스템을 사용하여 개시될 수 있다. 별법으로, 감광 화합물과 조합한 전자 공여체를 광개시제 시스템으로서 사용할 수 있다.

[0003] 전자 공여체, 전자 수용체 및 감광 화합물을 포함하는 3-성분 광개시제 시스템에서는, 전형적으로 전자 공여체와 전자 수용체가 직접 반응하지 않는다. 오히려, 감광 화합물은 일반적으로 여기된 감광 화합물의 형성을 야기하는 화학선을 흡수한다. 전자 공여체는 여기된 감광 화합물에 전자를 줄 수 있다. 즉, 감광 화합물은 환원될 수 있고 전자 공여체는 산화된다. 환원된 감광 화합물은 전자 수용체에 전자를 주어 중합 반응에 대한 개시 자유 라디칼을 제공할 수 있는 라디칼 음이온일 수 있다. 개시 자유 라디칼은 환원된 전자 수용체일 수 있다. 3-성분 광개시제 시스템의 일부 예에서, 산화된 전자 공여체는 개시 자유 라디칼로서의 기능도 할 수 있는 라디칼 종일 수 있다.

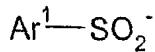
[0004] 다른 광개시제 시스템은 감광 화합물 및 전자 공여체를 갖지만, 전자 수용체는 갖지 않는다. 감광 화합물은 화학선을 흡수하여 여기된 감광 화합물을 형성할 수 있다. 전자 공여체는 여기된 감광 화합물에 전자를 주어 전자 공여체의 산화를 야기할 수 있다. 산화된 전자 공여체는 중합 반응에 대한 개시 자유 라디칼로서의 기능을 하는 라디칼 종일 수 있다.

[0005] [요약]

[0006] 본 발명은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, 전자 공여체는 아릴솔피네이트 염이다. 또한, 본 발명은 자유 라디칼 중합 반응을 사용하여 중합체성 물질을 제조하는데 이용될 수 있는 중합 방법을 제공한다. 중합 반응은 아릴솔피네이트 염 및 감광 화합물을 포함하는 조성물로 광개시된다.

[0007] 본 발명의 제1 국면은 전자 공여체 및 250 내지 1000 나노미터 범위의 화학선 파장을 흡수할 수 있는 감광 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 전자 공여체는 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖고, 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는 아릴솔피네이트 염을 포함한다.

화학식 I



[0008]

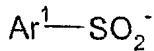
[0009] 화학식 I에서 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 포함할 수 있다.

[0010]

본 발명의 제2 국면은 광중합성 조성물이 겔화 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물을 화학선으로 조사하는 것

을 포함하는 광중합 방법을 제공한다. 광중합성 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체, 감광 화합물, 및 전자 공여체를 포함한다. 감광 화합물은 250 내지 1000 나노미터 범위의 화학선 파장을 흡수할 수 있다. 전자 공여체는 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖고, 아릴су페네이트 염을 포함한다. 아릴су페네이트 염은 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는다.

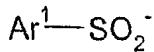
[0011] <화학식 I>



[0012] [0013] 화학식 I에서 Ar¹기는 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다.

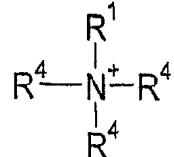
[0014] 본 발명의 다른 국면은 아릴су페네이트 염을 제공한다. 화합물의 한 실시양태에서, 아릴су페네이트 염은 화학식 I의 음이온을 갖는다.

[0015] <화학식 I>



[0016] [0017] 상기 식에서, Ar¹은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤�테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 아릴су페네이트 염의 양이온은 화학식 II의 양이온이다.

화학식 II

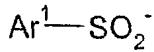


[0018]

[0019] 상기 식에서, R¹은 알킬 또는 아릴이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이다. R¹ 및 R⁴기는 비치환되거나 또는 치환될 수 있다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 히드록시, 알킬, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

[0020] 화합물의 다른 실시양태에서, 아릴су페네이트 염은 화학식 I의 음이온을 갖는다.

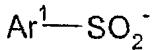
[0021] <화학식 I>



[0022] [0023] 상기 식에서, Ar¹은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 아릴су페네이트 염의 양이온은 하나의 양으로 하전된 질소 원자 및 질소, 산소, 황, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 헤테로원자를 함유하는 4 내지 12원 헤테로시클릭기를 포함하는 고리 구조이다. 헤테로시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 양이온성 고리 구조는 비치환일 수 있거나 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 치환체를 가질 수 있다.

[0024] 화합물의 이외의 다른 실시양태에서, 아릴су페네이트 염은 화학식 I의 음이온을 갖는다.

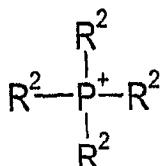
[0025] <화학식 I>



[0026]

[0027] 상기 식에서, Ar^1 은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤테로아릴이다. 치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 아릴су피네이트 염의 양이온은 화학식 III의 양이온이다.

화학식 III



[0028]

[0029] 상기 식에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 알킬 또는 아릴이다. 알킬은 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 히드록시, 알킬, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

[0030]

상기 요약은 본 발명의 각각의 기재된 실시양태 또는 모든 실행을 기술하기 위한 의도가 아니다. 하기의 상세한 설명 색션은 이를 실시양태를 보다 자세히 예시하고 있다.

발명의 상세한 설명

[0031]

본 발명은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, 전자 공여체는 아릴су피네이트 염이다. 또한, 본 발명은 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 광중합성 조성물 및 광개시제 시스템으로부터 중합체성 물질을 제조하는데 이용될 수 있는 중합 방법을 제공한다. 광개시제 시스템은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함한다.

[0032] [정의]

[0033]

본원에서 사용되는 용어 "하나", "한" 및 "그"는 기술되고 있는 원소의 하나 또는 이상을 의미하는 "하나 이상"과 교체하여 사용될 수 있다.

[0034]

본원에서 사용되는 용어 "화학선"은 광화학 활성을 생성시킬 수 있는 전자자기 방사선을 의미한다.

[0035]

본원에서 사용되는 용어 "아실"은 R^a 가 알킬 또는 아릴기인 화학식 $-(\text{CO})\text{R}^a$ 의 1가기를 의미한다.

[0036]

본원에서 사용되는 용어 "알케닐"은 알켄 (즉, 알켄은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 지방족 화합물임)의 1가 라디칼을 의미한다.

[0037]

본원에서 사용되는 용어 "알콕시"는 R 이 알킬기인 화학식 $-\text{OR}$ 기를 의미한다. 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 등을 포함한다.

[0038]

본원에서 사용되는 용어 "알콕시카르보닐"은 R 이 알킬기인 화학식 $-(\text{CO})\text{OR}$ 의 1가기를 의미한다. 한 예는 에톡시카르보닐이다.

[0039]

본원에서 사용되는 용어 "알콕시솔포닐"은 R 이 알킬기인 화학식 $-\text{SO}_3\text{R}$ 을 갖는 1가기를 의미한다.

[0040]

본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 알칸의 1가 라디칼을 의미한다. 알킬은 선형, 분지형, 시클릭, 또는 이들의 조합일 수 있고, 전형적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 알킬기는 1 내지 20개, 1 내지 14개, 1 내지 10개, 4 내지 10개, 4 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬기의 예는, 비제한적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 이소부틸, n-펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-옥틸, n-헵틸, 및 에틸헥실을 포함한다.

[0041]

본원에서 사용되는 용어 "알킬솔포닐"은 R 이 알킬기인 화학식 $-\text{SO}_2\text{R}$ 의 1가기를 의미한다.

- [0042] 본원에서 사용되는 용어 "알키닐"은 알킨 (즉, 알킨은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 지방족 화합물임)의 1가 라디칼을 의미한다.
- [0043] 본원에서 사용되는 용어 "아미노"는 각각의 R^b 가 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴기인 화학식 $-NR_2^b$ 의 1가 기를 의미한다. 1급 아미노기에서, 각각의 R^b 기는 수소이다. 2급 아미노기에서, R^b 기 중 하나는 수소이고 다른 R^b 기는 알킬 또는 아릴이다. 3급 아미노기에서, R^b 기 둘 다는 알킬 또는 아릴이다.
- [0044] 본원에서 사용되는 용어 "아미노카르보닐"은 각각의 R^b 가 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴인 화학식 $-(CO)NR_2^b$ 의 1가 기를 의미한다.
- [0045] 본원에서 사용되는 용어 "방향족"은 카르보시클릭 방향족 화합물 또는 기 및 헤테로방향족 화합물 또는 기 둘 다를 의미한다. 카르보시클릭 방향족 화합물은 방향족 고리 구조에 단지 탄소 원자만 함유하는 화합물이다. 헤테로방향족 화합물은 방향족 고리 구조에 S, O, N, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 화합물이다.
- [0046] 본원에서 사용되는 용어 "아릴"은 1가의 방향족 카르보시클릭 라디칼을 의미한다. 아릴은 하나의 방향족 고리를 가질 수 있거나 방향족 고리에 연결되거나 융합된 5개 이하의 카르보시클릭 고리 구조를 포함할 수 있다. 다른 고리 구조는 방향족, 비-방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴기의 예는, 비제한적으로, 페닐, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 및 플루오레닐을 포함한다.
- [0047] 본원에서 사용되는 용어 "아릴옥시"는 Ar이 아릴기인 화학식 $-OAr$ 의 1가 기를 의미한다.
- [0048] 본원에서 사용되는 용어 "아릴옥시카르보닐"은 Ar이 아릴기인 화학식 $-(CO)OAr$ 의 1가 기를 의미한다.
- [0049] 본원에서 사용되는 용어 "아릴옥시술포닐"은 Ar이 아릴기인 화학식 $-SO_3Ar$ 을 갖는 1가 기를 의미한다.
- [0050] 본원에서 사용되는 용어 "아조"는 화학식 $-N=N-$ 의 2가 기를 의미한다.
- [0051] 본원에서 사용되는 용어 "카르보닐"은 탄소 원자가 이중 결합으로 산소 원자에 연결된 화학식 $-(CO)-$ 의 2가 기를 의미한다.
- [0052] 본원에서 사용되는 용어 "카르복시"는 화학식 $-(CO)OH$ 의 1가 기를 의미한다.
- [0053] 본원에서 사용되는 용어 "접합되는"은 탄소-탄소 단일 결합 및 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 교대로 갖는 둘 이상의 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 갖는 불포화 화합물을 의미한다.
- [0054] 본원에서 사용되는 용어 "시아노"는 화학식 $-CN$ 기를 의미한다.
- [0055] 본원에서 사용되는 용어 "디알킬포스포네이토"는 R이 알킬인 화학식 $-(PO)(OR)_2$ 기를 의미한다. 본원에서 사용되는 화학식 "(PO)"는 인 원자가 이중 결합으로 산소 원자에 부착되어 있는 것을 나타낸다.
- [0056] 본원에서 사용되는 용어 "디아릴포스포네이토"는 Ar이 아릴인 화학식 $-(PO)(OAr)_2$ 기를 의미한다.
- [0057] 본원에서 사용되는 용어 "전자 주는"은 전자를 줄 수 있는 치환체를 의미한다. 적합한 예는, 비제한적으로, 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0058] 본원에서 사용되는 용어 "전자 끄는"은 전자를 끌 수 있는 치환체를 의미한다. 적합한 예는, 비제한적으로, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0059] 본원에서 사용되는 용어 "플루오로알킬"은 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기를 의미한다.
- [0060] 본원에서 사용되는 용어 "포르밀"은 탄소가 이중 결합으로 산소 원자에 부착된 화학식 $-(CO)H$ 의 1가 기를 의미한다.
- [0061] 본원에서 사용되는 용어 "할로"는 할로겐기 (즉, F, Cl, Br, 또는 I)를 의미한다. 일부 실시양태에서, 할로기는 F 또는 Cl이다.

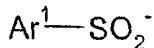
- [0062] 본원에서 사용되는 용어 "할로카르보닐"은 X가 할로겐기 (즉, F, Cl, Br, 또는 I)인 화학식 -(CO)X의 1가 기를 의미한다.
- [0063] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴"은 고리에 S, O, N, 또는 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5 내지 7원 방향족 고리를 갖는 1가 라디칼을 의미한다. 상기 헤테로아릴 고리는 방향족, 지방족, 또는 이들의 조합인 5개 이하의 고리 구조에 연결되거나 융합될 수 있다. 헤테로아릴기의 예는, 비제한적으로, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조메르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 및 인다졸릴 등을 포함한다. 헤테로아릴은 헤테로시클릭기의 부분집합이다.
- [0064] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로시클릭"은 고리에 S, O, N, 또는 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 포화 또는 불포화된 고리 구조를 갖는 1가 라디칼을 의미한다. 헤테로시클릭기는 단일 고리, 비시클릭일 수 있거나, 또다른 시클릭 또는 비시클릭기에 융합될 수 있다. 융합된 시클릭 또는 비시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있고 카르보시클릭일 수 있거나 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- [0065] 본원에서 사용되는 용어 "히드록시"는 화학식 -OH기를 의미한다.
- [0066] 본원에서 사용되는 용어 "메르캅토"는 화학식 -SH기를 의미한다.
- [0067] 본원에서 사용되는 용어 "퍼플루오로알킬"은 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기를 의미한다. 퍼플루오로알킬은 플루오로알킬의 부분집합이다.
- [0068] 본원에서 사용되는 용어 "퍼플루오로알킬술포닐"은 R_f가 퍼플루오로알킬인 화학식 -SO₂R_f의 1가 기를 의미한다.
- [0069] 본원에서 사용되는 용어 "중합"은 단량체 또는 올리고머로부터 고분자량의 물질을 형성하는 것을 의미한다. 중합 반응은 또한 가교 반응을 포함할 수 있다.
- [0070] 개시제 시스템 및 중합성 물질을 함유하는 조성물을 언급한 경우에, 본원에서 사용되는 용어 "저장-안정한"은 조성물이 실온 (즉, 20°C 내지 25°C)에서 임의의 가시적인 겔 형성 없이 하루 이상 동안 저장될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0071] 화합물을 언급한 경우에, 본원에서 사용되는 용어 "산화 안정성"은 실온 (즉, 20°C 내지 25°C)에서 화합물의 50 중량%를 산화시키기 위해 요구되는 기간 (t_{1/2})을 의미하고, 이는 문헌 [K.A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990]에 기술된 바와 같이 유사-1차 반응속도론을 사용하여 계산될 수 있다.
- [0072] 본원에서 사용되는 용어 "솔포"는 화학식 -SO₃H를 갖는 기를 의미한다.
- [0073] [조성물]
- [0074] 중합 반응을 위한 개시제 시스템에서 전자 공여체로서 유용한 다양한 물질이 공지되어 있다. 그러나, 상기 물질 중 일부는 에틸렌계 불포화 단량체에 제한된 용해도를 갖는다. 또한, 상기 물질 중 일부는 제한된 산화 안정성, 저장-안전성, 또는 이들의 조합을 갖는다.
- [0075] 본 발명의 제1 국면은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, 전자 공여체는 아릴슬피네이트 염을 포함한다. 조성물은 자유 라디칼 중합 반응을 위한 광개시제 시스템으로서 사용될 수 있다.
- [0076] 전자 공여체는 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖고, 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는 아릴슬피네이트 염이다.
- [0077] <화학식 I>
- [0078] Ar¹-SO₂⁻
- [0079] 화학식 I에서 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이

다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다.

[0080] 전자 공여체는 제시된 범위의 산화 전위를 갖도록 선택한다. 산화 전위는 순환 전압전류법을 사용하여 측정할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 산화 전위는 지지 전해질 (즉, 0.1 mol/L 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트)을 함유하는 비수성 용매 (즉, N,N-디메틸포름아미드) 중에 관심 화합물을 용해시킴으로써 측정한다. 생성 용액은 아르곤과 같은 불활성 기체로 페징한다. 작동 전극 (즉, 유리상 탄소 전극), 기준 전극 (즉, 아세토니트릴 중에 용해된 질산은 0.01 mol/L의 은선), 및 상대 전극 (즉, 백금선)을 포함하는 3-전극 배열을 사용한다. 산화 및 환원 전위는 산화 반응에 대해 최대 전류에 상응하는 전압이다.

[0081] 조성물의 한 성분은 전자 공여체이다. 전자 공여체는 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는 아릴су페네이트 염이다.

[0082] <화학식 I>



[0083]

화학식 I에서 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 아릴су페네이트 염은 전형적으로 자유 라디칼 중합 반응을 할 수 있는 단량체 및 다양한 비극성 및 극성 용매에 가능하다. 본원에서 사용되는 용어 "가용성"은 용매 또는 단량체와 같은 제공된 물질 중에 0.05 mol/L 이상, 0.07 mol/L 이상, 0.08 mol/L 이상, 0.09 mol/L 이상, 또는 0.1 mol/L 이상의 양으로 용해될 수 있는 화합물을 의미한다.

[0085] 일부 아릴су페네이트 염에서, Ar¹기는 치환된 페닐, 또는 카르보시클릭 방향족 고리를 갖는 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴기이다. 아릴기는 하나의 카르보시클릭 방향족 고리를 가질 수 있거나, 카르보시클릭 방향족 고리에 융합되거나 연결되는 추가의 카르보시클릭 고리를 가질 수 있다. 임의의 융합되거나 연결되는 고리는 포화 또는 불포화될 수 있다. 아릴은 종종 5개 이하의 고리, 4개 이하의 고리, 3개 이하의 고리, 2개 이하의 고리, 또는 하나의 고리를 함유한다. 아릴기는 일반적으로 30개 이하의 탄소 원자, 24개 이하의 탄소 원자, 18개 이하의 탄소 원자, 12개 이하의 탄소 원자, 또는 6개의 탄소 원자를 갖는다. 단일 고리 또는 다수의 융합된 고리를 갖는 아릴기의 예는, 비제한적으로, 페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 페난트릴, 페난트레닐, 페릴레닐, 및 안트라세닐을 포함한다. 단일 결합, 메틸렌기 (즉, 각각의 R^b가 독립적으로 수소, 아릴, 또는 알킬인 -C(R^b)₂-), 카르보닐기 (즉, -(CO)-), 또는 이들의 조합은 다수의 고리를 연결할 수 있다. 다수의 연결된 고리를 갖는 아릴기의 예는, 비제한적으로, 안트라퀴노닐, 안트로닐, 비페닐, 터페닐, 9,10-디히드로안트라세닐, 및 플루오레닐을 포함한다.

[0086] 다른 아릴су페네이트 염에서, 화학식 I의 Ar¹기는 고리에 S, O, N, 또는 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5 내지 7원 방향족 고리를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴일 수 있다. 헤�테로아릴은 단일 고리를 가질 수 있거나, 함께 연결되거나 융합되는 다수의 고리를 가질 수 있다. 임의의 추가의 연결되거나 융합되는 고리는 카르보시클릭일 수 있거나 헤테로원자를 함유할 수 있고, 포화 또는 불포화될 수 있다. 헤�테로아릴기는 종종 5개 이하의 고리, 4개 이하의 고리, 3개 이하의 고리, 2개 이하의 고리, 또는 하나의 고리를 갖는다. 헤�테로아릴은 전형적으로 30개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 헤�테로아릴은 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 5개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 헤�테로아릴기의 예는, 비제한적으로, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조페르캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 아자페난트레닐, 및 인다졸릴을 포함한다.

[0087] 화학식 I에서 Ar¹기는 전자 끄는 기, 또는 아릴су페네이트 염이 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트의 산화 전위를 갖는다고 규정된 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 전자 주는 기는 1급 아미노, 2급 아미노, 3급 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 전자 끄는 기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐,

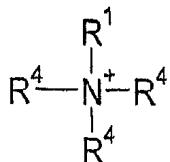
아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0088] 일부 실시양태에서, Ar¹기는 술피네이트기에 접합된 전자 끄는 기를 포함한다. 예를 들어, Ar¹기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이토, 디아릴포스포네이토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 전자 끄는 기로 치환된 폐널일 수 있다.

[0089] 화학식 I의 아릴술피네이트 음이온의 구체적인 예는, 비제한적으로, 4-클로로벤젠술피네이트, 4-시아노벤젠술피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 3-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 1-나프탈렌술피네이트, 2-나프탈렌술피네이트, 및 1-안트라퀴논술피네이트를 포함한다.

[0090] 아릴술피네이트 염은 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는다. 한 실시양태에서, 아릴술피네이트의 양이온은 화학식 II의 양이온이다.

[0091] <화학식 II>



[0092]

[0093] 상기 식에서, R¹은 알킬 또는 아릴이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이다. R¹ 및 R⁴기는 비치환 또는 치환될 수 있다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

[0094] 화학식 II의 일부 예에서, R¹ 및 각각의 R⁴기는 독립적으로 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C₂₋₃₀ 알킬이다. 예를 들어, R¹ 및 각각의 R⁴는 독립적으로 20개 이하, 10개 이하, 8개 이하, 6개 이하, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬일 수 있다. 알킬기는 종종 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 6개 이상, 또는 8개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기는 일부 화합물에서 4 내지 30개, 8 내지 30개, 3 내지 10개, 4 내지 10개, 4 내지 8개, 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 구체적인 한 예에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 테트라부틸암모늄 이온이다.

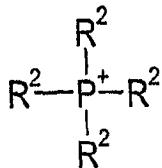
[0095] 화학식 II의 다른 예에서, R¹ 및 2개의 R⁴기는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C₂₋₃₀ 알킬이다. 나머지 R⁴기는 수소이다. 추가의 다른 예에서, R¹ 및 1개의 R⁴기는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C₄₋₃₀ 알킬이고; 2개의 나머지 R⁴기는 수소이다. 이외의 다른 예에서, R¹기는 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C₈₋₃₀ 알킬이고; R⁴기는 수소이다.

[0096] 화학식 II에서 R¹기 및 각각의 R⁴기는 독립적으로 비치환되거나 또는 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴기일 수 있다. 예시적인 양이온은 테트라페닐암모늄 이온이다. 또 다른 예에서, R¹ 및 1개의 R⁴는 독립적으로 비치환되거나 또는 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴기이고; 2개의 나머지 R⁴기는 수소이다. 예시적인 양이온은 디페닐암모늄 이온이다.

[0097] 다른 실시양태에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 4 내지 12원 헤테로시클릭기를 포함하는 고리 구조이다. 헤테로시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 질소, 산소, 황, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 3개 이하의 헤테로원자 (즉, 1개의 양으로 하전된 질소 원자 및 질소, 산소, 황, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 2개 이하의 다른 헤테로원자)를 함유할 수 있다. 고리 구조는 비치환일 수 있거나 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 치환체를 가질 수 있다.

- [0098] 양이온성 고리 구조에서 헤테로시클릭기는 단일 고리, 비시클릭일 수 있거나, 다른 시클릭 또는 비시클릭기에 융합될 수 있다. 융합된 시클릭 또는 비시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 0 내지 3개의 헤테로원자를 가질 수 있다. 고리 구조는 30개 이하의 탄소 원자, 24개 이하의 탄소 원자, 18개 이하의 탄소 원자, 12개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자 및 6개 이하의 헤�테로원자, 4개 이하의 헤테로원자, 2개 이하의 헤�테로원자, 또는 1개의 헤�테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 고리 구조는 0 내지 3개의 헤�테로원자를 갖는 방향족 고리에 융합된 4 내지 12원 헤�테로시클릭기이다. 헤�테로시클릭기는 일부 예에서 비시클릭이다.
- [0099] 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 5원 헤�테로시클릭기의 적합한 예는, 비제한적으로, 피롤륨 이온, 피라졸륨 이온, 피롤리디늄 이온, 이미다졸륨 이온, 트리아졸륨 이온, 이속사졸륨 이온, 옥사졸륨 이온, 티아졸륨 이온, 이소티아졸륨 이온, 옥사디아졸륨 이온, 옥사트리아졸륨 이온, 디옥사졸륨 이온, 및 옥사티아졸륨 이온을 포함한다. 이들 이온은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 적용에서, 양이온은 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 이온 또는 옥사졸륨 이온이다.
- [0100] 5원 헤�테로시클릭기는 다른 시클릭기에 융합될 수 있다. 일부 예시적인 고리 구조에서, 5원 헤�테로시클릭기는 방향족 기에 융합된다. 예시적인 고리 구조는, 비제한적으로, 인돌 이온, 인다졸륨 이온, 벤조피롤리디늄 이온, 벤즈이미다졸륨 이온, 벤조트리아졸륨 이온, 벤즈이속사졸륨 이온, 벤족사졸륨 이온, 벤조티아졸륨 이온, 벤지소티아졸륨 이온, 벤족사디아졸륨 이온, 벤족사트리아졸륨 이온, 벤조디옥사졸륨 이온, 벤족사티아졸륨 이온, 카르보졸륨 이온, 및 푸리늄 이온을 포함한다. 이들 이온은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 적용에서, 양이온은 비치환 또는 치환된 벤족사졸륨 이온 또는 벤조티아졸륨 이온이다.
- [0101] 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 6원 헤�테로시클릭기의 적합한 예는, 비제한적으로, 피리디늄 이온, 피리아지늄 이온, 피리미디늄 이온, 피라지늄 이온, 피페라지늄 이온, 트리아지늄 이온, 옥사지늄 이온, 피페리디늄 이온, 옥사티아지늄 이온, 옥사디아지늄 이온, 및 모르폴리늄 이온을 포함한다. 이들 이온은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 또는 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 적용에서, 양이온은 비치환 또는 치환된 피리디늄 이온 또는 모르폴리늄 이온이다.
- [0102] 6원 헤�테로시클릭기는 다른 시클릭기에 융합될 수 있다. 일부 예시적인 고리 구조에서, 6원 헤�테로시클릭기는 방향족 기에 융합된다. 예시적인 고리 구조는, 비제한적으로, 이소퀴놀리늄 이온, 퀴놀리늄 이온, 신놀리늄 이온, 퀴나졸리늄 이온, 벤조피라지늄 이온, 벤조피페라지늄 이온, 벤조트리아지늄 이온, 벤족사지늄 이온, 벤조피페리디늄 이온, 벤족사티아지늄 이온, 벤족사디아지늄 이온, 벤조모르폴리늄 이온, 나프티리디늄 이온, 및 아크리디늄 이온을 포함한다. 이들 이온은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 또는 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 7원 헤�테로시클릭기의 적합한 예는 아제피늄 이온 및 디아제피늄 이온을 포함한다. 이들 이온은 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.
- [0104] 비시클릭인 헤�테로시클릭기의 예는, 비제한적으로, N-알킬화 또는 N-양성자화 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로 치환된 N-알킬화 또는 N-양성자화 1-아자비시클릭[2.2.2]옥탄을 포함한다.
- [0105] 다른 실시양태에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 화학식 III의 양으로 하전된 인 원자를 함유한다.

[0106] <화학식 III>



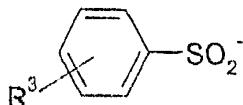
[0107]

[0108] 상기 식에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 알킬 또는 아릴이다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

[0109] 화학식 III의 일부 예에서, 모든 R^2 기는 아릴기이다. 예를 들어, 양이온은 테트라페닐포스포늄 이온일 수 있다. 다른 예에서, 1개, 2개, 또는 3개의 R^2 기는 아릴이며 나머지 R^2 기 또는 R^2 기들은 C_{2-30} 알킬이다.

[0110] 일부 아릴슬피네이트 염은 화학식 IV의 음이온과 양으로 하전된 질소 원자를 포함하는 양이온을 가질 수 있다.

화학식 IV



[0111]

[0112] 화학식 IV에서, R^3 은 벤젠 고리의 오르토, 파라, 또는 메타 위치에 있을 수 있고, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시슬포닐, 아릴옥시슬포닐, 퍼플루오로알킬슬포닐, 알킬슬포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포네이트, 디아릴포스포네이트, 또는 아미노카르보닐로부터 선택되는 전자 끄는 기이다. 일부 화합물에서, R^3 은 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시슬포닐, 아릴옥시슬포닐, 퍼플루오로알킬슬포닐, 또는 알킬슬포닐로부터 선택된다. 다른 화합물에서, R^3 은 할로, 시아노, 또는 알콕시카르보닐기이다.

[0113] R^3 이 페닐 고리의 파라 위치에 있는 화학식 IV의 구체적인 예는 4-시아노벤젠슬피네이트, 4-클로로벤젠슬피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠슬피네이트, 및 4-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트를 포함한다. 페닐 고리의 메타 위치에 있는 R^3 의 구체적인 예는 3-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트를 포함한다.

[0114] 일부 적용에서, 아릴슬피네이트 염은 화학식 IV의 음이온과 양이온 테트라알킬암모늄 이온을 포함한다. 테트라알킬암모늄 이온의 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고, 전형적으로 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 예를 들어, 알킬기는 4 내지 30개의 탄소 원자, 8 내지 30개의 탄소 원자, 3 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 8개의 탄소 원자, 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 구체적인 아릴슬피네이트 염은, 비제한적으로, 테트라부틸암모늄 4-클로로벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-시아노벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤zen슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트리플루오로메틸벤zen슬피네이트, 및 테트라부틸암모늄 3-트리플루오로메틸벤zen슬피네이트를 포함한다.

[0115] 전자 공여체의 다른 구체적인 예는, 비제한적으로, 테트라부틸암모늄 1-나프탈렌슬피네이트, 테트라부틸암모늄 2-나프탈렌슬피네이트, 및 테트라부틸암모늄 1-안트라퀴논슬피네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 4-시아노벤젠슬피네이트, N,N-디메틸모르폴리늄 4-시아노벤zen슬피네이트, 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 4-시아노벤zen슬피네이트, 1-메틸-4-아자-1-아조니아비시클로[2.2.2]옥탄 4-시아노벤zen슬피네이트, 및 N-헥사데실페리디늄 4-시아노벤zen슬피네이트를 포함한다.

[0116] 조성물의 또 다른 성분은 250 내지 1000 나노미터 범위의 화학선을 흡수할 수 있는 감광 화합물이다. 일부 적용에서, 감광 화합물은 300 내지 1000 나노미터 범위, 350 내지 1000 나노미터 범위, 250 내지 850 나노미터 범위, 250 내지 800 나노미터 범위, 400 내지 800 나노미터 범위, 425 내지 800 나노미터 범위, 또는 450 내지 800 나노미터 범위의 화학선을 흡수할 수 있다.

- [0117] 염료인 적합한 감광 화합물은, 비제한적으로, 케톤 (예컨대, 모노케톤 및 디케톤), 쿠마린 염료 (예컨대, 쿠마린 (Coumarin) 153과 같은 케토쿠마린), 크산텐 염료 (예컨대, 로즈 베갈 (Rose Bengal) 및 로다민 (Rhodamine) 6G), 아크리딘 염료, 티아졸 염료, 티아진 염료 (예컨대, 메틸렌 블루 (Methylene Blue) 및 메틸렌 바이올렛 (Methylene Violet)), 옥사진 염료 (예컨대, 베이직 블루 (Basic Blue) 3 및 닐 블루 클로라이드 (Nile Blue Chloride)), 아진 염료 (예컨대, 메틸 오렌지 (Methyl Orange)), 아미노케톤 염료, 포르피린 (예컨대, 포르피라진), 방향족 폴리시클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물, 아미노트리아릴 메탄, 시아닌 염료 (예컨대, 문헌 [Biochemistry, 12, 3315 (1974)]에 기술된 시아닌 염료), 스쿠아릴륨 염료, 피리디늄 염료, 벤조피릴륨 염료, 및 트리아릴메탄 (예컨대, 말라카이트 그린 (Malachite Green))을 포함한다. 일부 적용에서, 감광 화합물은 크산텐, 모노케톤, 디케톤, 또는 이들의 조합을 포함한다. 다른 적합한 감광 염료는 문헌 [F.J., Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes, and Indicators*, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI (1990)]에 기술되어 있다.
- [0118] 일부 실시양태에서, 감광 화합물은 플루오로세인, 로다민, 에오신, 및 피로닌과 같은 크산텐 염료이다.
- [0119] 예시적인 모노케톤은 2,2-디히드록시벤조페논, 4,4-디히드록시벤조페논, 디-2-피리딜 케톤, 디-2-푸라닐 케톤, 디-2-메르캅토페닐 케톤, 벤조인, 플루오레논, 칼콘, 미힐러 (Michler) 케톤, 2-플루오로-9-플루오레논, 2-클로로메르캅토크산톤, 아세토페논, 벤조페논, 1- 또는 2-아세토나프톤, 9-아세틸안트라센, 2-, 3-, 또는 9-아세틸페난트伦, 4-아세틸비페닐, 프로페오페논, n-부티로페논, 발레로페논, 2-, 3-, 또는 4-아세틸피리딘, 3-아세틸쿠마린 등을 포함한다.
- [0120] 예시적인 디케톤은 아르알킬디케톤, 예컨대 안트라퀴논, 폐난트렌퀴논, o-, m-, 및 p-디아세틸벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 및 1,8-디아세틸나프탈렌, 1,5-, 1,8-, 및 9,10-디아세틸안트라센 등을 포함한다. 예시적인 알파-디케톤은 2,3-부탄디온, 2,3-펜탄디온, 2,3-헥산디온, 3,4-헥산디온, 2,3-헵탄디온, 3,4-헵탄디온, 2,3-옥탄디온, 4,5-옥탄디온, 벤질, 2,2'-, 3,3'-, 및 4,4'-디히드록시벤질, 푸릴, 디-3,3'-인돌릴에탄디온, 2,3-보르난디온 (캄포르퀴논), 비아세틸, 1,2-시클로헥산디온, 1,2-나프타퀴논, 아세나프타퀴논 등을 포함한다.
- [0121] 염료는 약 $150,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하의 몰 흡광 계수를 가질 수 있다. 일부 적용에서, 염료는 $85,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하, $70,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하, $50,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하, $30,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하, $10,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하, 또는 $5,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하의 몰 흡광 계수를 갖는다.
- [0122] 심부 경화를 요하는 적용 (예컨대, 치아 복합체와 같은 고도로 충전된 복합체의 경화 또는 두꺼운 샘플의 경화)의 경우에, $1,000 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 미만의 흡광 계수를 갖는 감광 화합물이 전형적으로 선택된다. 일부 예에서, 광중합을 위해 사용되는 화학선의 파장에서 흡광 계수는 $500 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 미만 또는 $100 \text{ l-mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 미만이다. 예를 들어, 알파-디케톤은 상기 적용의 경우에 사용될 수 있는 감광 화합물이다.
- [0123] 또한, 감광 화합물은 기재 내용 전문이 본원에 참고로 도입되어 있는, 미국 특허 제4,959,297호 및 동 제4,257,915호에 기술된 바와 같은 안료일 수 있다. 적합한 무기 안료는, 비제한적으로, 이산화티탄, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨, 산화아연, 황화아연, 셀렌화아연, 황화카드뮴, 셀렌화카드뮴, 텔루르화카드뮴, 또는 이들의 조합을 포함한다. 적합한 유기 안료는, 비제한적으로, 프탈로시아닌 블루 (안료 블루 15), 구리 폴리클로로프탈로시아닌 그린 (안료 그린 7), 구리 폴리브로모클로로프탈로시아닌 (안료 그린 36), 페릴렌 스칼리트 (배트레드 29), 페릴렌 베밀리온 (안료 레드 23), 페릴렌 마룬, 페릴렌 보르도 (Bordeaux), 페릴렌 이무수물 (페릴렌 레드), 및 문헌 ["Pigments-Inorganic" and "Pigments-Organic" in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Third ed., Volume 17, pp. 788-817, John Wiley and Sons, New York, 1982]에 기술된 안료들을 포함한다. 유기 안료는 또한 문헌 [Y.M. Paushkin et al., *Organic Polymeric Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York, 1974] 및 문헌 [J.M. Pearson, *Pure and Appl. Chem.*, 49, 463-477 (1977)]에 기술된 바와 같은 반도체 중합체일 수 있다.
- [0124] 조성물은 자유 라디칼 중합 반응을 사용하여 중합될 수 있는 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 단량체는 전형적으로 하나 이상의 에틸렌-불포화 이중 결합을 함유한다. 예를 들어, 단량체는 모노아크릴레이트, 디아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 디메타크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 단량체는 비치환되거나 또는 히드록시로 치환될 수 있다. 예시적인 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 아크릴레이트, 글리세롤 디아

크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 트리메틸로프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소로비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로포시페닐디메틸메탄, 및 트리스-히드록시에틸-이소시아누레이트 트리메틸아크릴레이트를 포함한다. 또한, 단량체는 200 내지 500의 평균 분자량 (M_n)을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트; 미국 특허 제4,652,274호에 기술된 바와 같은 아크릴레이트 단량체의 공중합성 혼합물; 미국 특허 제4,642,126호에 기술된 바와 같은 아크릴레이트 단량체; 불포화 아미드, 예컨대 메틸렌 비스-아릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 디에틸렌 트리아민 트리스-아크릴아미드, 및 베타-메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트; 및 비닐 단량체, 예컨대 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트, 및 디비닐프탈레이트일 수 있다. 필요한 경우, 2개 이상 단량체의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0125] 전자 공여체 및 감광 화합물은 에틸렌계 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합을 가능하게 하는 유효량으로 존재할 수 있다. 일부 적용에서, 전자 공여체는 단량체의 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 각각 존재할 수 있다. 예를 들어, 전자 공여체는 단량체의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.1 내지 2 중량%, 또는 0.5 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0126] 감광 화합물은 단량체의 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이하의 양으로 종종 사용된다. 일부 적용에서, 감광 화합물은 단량체의 중량을 기준으로 하여 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 예를 들어, 감광 화합물은 단량체의 중량을 기준으로 하여 5 ppm 내지 4 중량%, 10 ppm 내지 2 중량%, 15 ppm 내지 1 중량%, 또는 20 ppm 내지 0.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0127] 조성물은 중합되는 물질의 목적되는 용도에 따라 광범위한 다양한 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는 용매, 희석제, 수지, 결합제, 가소제, 무기 및 유기 강화용 또는 중량용 충전제, 요변제, UV 흡수제, 약제 등을 포함한다.

[0128] 조성물은 전형적으로 산화 상태의 금속 이온, 퍼슬레이트, 퍼옥시드, 요오도늄 염, 헥사아릴비스이미다졸, 또는 이들의 조합과 같은 전자 수용체를 함유하지 않는다.

[0129] 일부 실시양태에서, 조성물의 성분은 경화 속도, 경화 깊이, 및 저장 기간의 유용한 조합을 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 조성물은 다량의 충전제로 로딩되는 경우에도 보다 우수하게 경화할 수 있다. 조성물은 발포체, 성형품, 접착제, 충전 혹은 강화된 복합제, 연마제, 코팅 및 실링 제제, 캐스팅 및 몰딩 제제, 포팅 및 캡슐화 제제, 함침 및 코팅 제제 등을 형성하는데 사용될 수 있다.

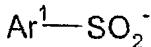
[0130] 상기 조성물에 적합한 적용은, 비제한적으로, 그래피 아트 영상처리 (예컨대, 색상 보정 시스템, 경화성 잉크, 및 무은 영상처리), 인쇄판 (예컨대, 투영판 및 레이저판), 광경화성 수지, 인쇄 회로 기판에 대한 땀납 마스크, 코팅된 연마제, 자기 매체, 광경화성 접착제 (예컨대, 치아교정 및 일반적인 결합 적용물), 및 광경화성 복합제 (예컨대, 자가치료 및 치아 수복재), 보호 코팅제, 및 마모성 코팅제를 포함한다. 또한, 상기 조성물은 영상처리, 미세성형, 및 스테레오리소그래피 적용에 유용한 중합성 조성물을 생성하기 위해 고강도/단파동 레이저가 적합한 염료 및 공-반응물을 조합하는데 사용되는 다-광자 공정에 사용하기에 적합하다. 조성물은 당업자에게 공지된 기타 적용에 사용될 수 있다.

[0131] [중합 방법]

[0132] 본 발명은 또한 자유 라디칼 중합 반응을 사용하여 에틸렌계 불포화 단량체를 광중합시키기 위한 방법을 제공한다. 광중합 방법은 광중합성 조성물이 겔화 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물을 화학선으로 조사하는 것을 포함한다. 광중합성 조성물은 광개시제 시스템 및 자유 라디칼 중합 반응을 할 수 있는 단량체 (즉, 에틸렌계 불포화 단량체)를 포함한다. 광개시제 시스템은 전자 공여체 및 감광 화합물을 포함한다. 광중합성 조성물의 일부 실시양태에서, 성분은 함께 혼합될 수 있고, 사용하기 전에 하루 이상 동안 저장될 수 있다.

[0133] 광개시제 시스템에서 전자 공여체는 화학식 I의 음이온과 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 하전된 질소 원자 또는 양으로 하전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는 아릴솔피네이트 염을 포함한다.

[0134] <화학식 I>



[0135]

[0136] 화학식 I에서 Ar^1 기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤테로아릴이다. 치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 전자 공여체는 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 0.0 내지 +0.4 볼트 범위의 산화 전위를 갖는다. 일부 실시양태에서, 산화 전위는 N,N-디메틸포름아미드에서 은/질산은 기준 전극에 대해 +0.08 내지 +0.4 볼트, +0.08 내지 +0.3 볼트, 또는 +0.08 내지 +0.2 볼트이다.

[0137]

광중합성 조성물은 광범위한 다양한 상이한 유형의 감광 화합물, 예컨대 염료, 유기 안료, 무기 안료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 감광 화합물은 중합체성 물질이 경화되는 것을 나타내는 색을 변화시킬 수 있다. 색상의 변화는 감광 화합물의 화학 변화에 기인할 수 있다.

[0138]

광개시제 시스템은 감광 화합물을 250 내지 1000 나노미터 범위의 파장을 갖는 화학선에 노출시킴으로써 활성화시킬 수 있다. 일부 적용에서, 화학선은 300 내지 1000 나노미터 범위, 350 내지 1000 나노미터 범위, 250 내지 850 나노미터 범위, 250 내지 800 나노미터 범위, 400 내지 800 나노미터 범위, 425 내지 800 나노미터 범위, 또는 450 내지 800 나노미터 범위의 파장을 갖는다. 여기된 감광 화합물은 화학선에 노출시킴으로써 형성된다. 전자 공여체는 여기된 감광 화합물에 전자를 줄 수 있다. 감광 화합물은 환원되고 전자 공여체는 산화된다. 산화된 전자 공여체는 중합 반응에 대한 개시 자유 라디칼로서의 기능을 할 수 있는 라디칼 종이다.

[0139]

광중합 방법에 적합한 단량체는 전형적으로 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 모노아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0140]

일부 실시양태에서, 가시 광선을 사용하여 감광 화합물을 여기시키고 광중합성 조성물을 활성화시킬 수 있다. 이는 비교적 저렴한 광원이 사용될 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 전자기파 스펙트럼의 가시 영역에서 방출하는 광원은 예를 들어, 자외선 영역에서 방출하는 광원보다 저렴한 경향이 있다. 자외선 또는 자외선과 가시 광선의 조합을 포함하는 다른 광원이 또한 사용될 수 있다. 전형적인 광원은, 비제한적으로, 수은 방전 램프, 탄소 아크, 텅스텐 램프, 크세논 램프, 일광, 레이저, 발광 다이오드 등을 포함한다.

[0141]

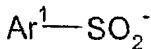
[아릴술피네이트 화합물]

[0142]

본 발명의 또 다른 국면은 아릴술피네이트 염을 제공한다. 한 실시양태에서, 아릴술피네이트 염은 화학식 I의 음이온을 갖는다.

[0143]

<화학식 I>

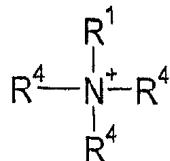


[0144]

[0145] 상기 식에서, Ar^1 은 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤�테로아릴이다. 치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기, 또는 전자 주는 기와 조합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 아릴술피네이트 염의 양이온은 화학식 II의 양이온이다.

[0146]

<화학식 II>



[0147]

[0148] 상기 식에서, R^1 은 독립적으로 알킬 또는 아릴이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이다. R^1 및

R^4 기는 비치환 또는 치환될 수 있다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴기는 히드록시, 알킬, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

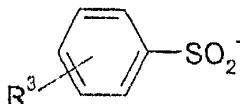
[0149] 화학식 II의 다른 예에서, R^1 및 2개의 R^4 기는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C_{2-30} 알킬이다. 나머지 R^4 기는 수소이다. 추가의 다른 예에서, R^1 및 1개의 R^4 기는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C_{4-30} 알킬이고; 2개의 나머지 R^4 기는 수소이다. 이외의 다른 예에서, R^1 기는 비치환되거나 또는 히드록시로 치환된 C_{8-30} 알킬이고; R^4 기는 수소이다.

[0150] 화학식 II의 다른 예에서, R^1 및 적어도 일부의 R^4 기는 페닐기와 같은 아릴기를 포함한다. 예시적인 양이온은 테트라페닐암모늄 이온이다.

[0151] 화학식 I의 음이온 및 화학식 II의 양이온을 포함하는 일부 구체적인 아릴술피네이트 염은, 비제한적으로, 테트라부틸암모늄 1-나프탈렌술피네이트, 테트라부틸암모늄 2-나프탈렌술피네이트, 및 테트라부틸암모늄 1-안트라퀴논술피네이트를 포함한다.

[0152] 아릴술피네이트 염은 화학식 IV의 음이온을 가질 수 있다.

[0153] <화학식 IV>



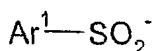
[0154]

[0155] 상기 식에서, R^3 은 벤젠 고리의 오르토, 파라, 또는 메타 위치에 있을 수 있다. R^3 기는 할로, 시아노, 플루오로 알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 슬포, 알콕시슬포닐, 아릴옥시슬포닐, 퍼플루오로알킬슬포닐, 알킬슬포닐, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 전자 끄는 기이다. 고리 상에 전자 끄는 기의 선택 및 위치는 아릴술피네이트 염의 산화 전위에 영향을 줄 수 있다. 화학식 IV의 양이온의 구체적인 예는 4-시아노벤젠술피네이트, 4-클로로벤젠술피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트, 및 4-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 및 3-트리플루오로메틸벤젠술피네이트를 포함한다.

[0156] 일부 적용에서, 아릴술피네이트 염은 화학식 IV의 음이온과 양이온 테트라알킬암모늄 이온을 포함한다. 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고, 전형적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유한다. 예를 들어, 알킬기는 3 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 8개의 탄소 원자, 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 구체적인 아릴술피네이트 염은, 비제한적으로, 테트라부틸암모늄 4-클로로벤젠술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-시아노벤zen술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤zen술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트리플루오로메틸벤zen술피네이트, 및 테트라부틸암모늄 3-트리플루오로메틸벤zen술피네이트를 포함한다.

[0157] 아릴술피네이트 염의 다른 실시양태에서, 음이온은 상기에 기술된 바와 같은 화학식 I의 음이온이고, 양이온은 양으로 하전된 질소 원자를 갖는 4 내지 12원 혜테로시클릭기를 포함하는 고리 구조이다.

[0158] <화학식 I>



[0159]

[0160] 양으로 하전된 질소 혜테로원자 이외에, 혜테로시클릭 고리는 질소, 산소, 황, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 혜테로원자를 함유한다. 혜테로시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 고리 구조는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 메르캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐기, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 치환체를 가질 수 있다.

[0161] 양이온성 고리 구조의 일부 실시양태에서, 혜테로시클릭기는 포화 또는 불포화되고, 0 내지 3개의 혜테로원자를 갖는 시클릭 또는 비시클릭기에 융합된다. 예를 들어, 혜테로시클릭기는 0 내지 3개의 혜테로원자를 갖는 방향 쪽 고리에 융합될 수 있다.

[0162] 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 5원 헤테로시클릭기의 적합한 예는, 비제한적으로, 피라졸륨 이온, 이미다졸륨 이온, 트리아졸륨 이온, 이속사졸륨 이온, 옥사졸륨 이온, 티아졸륨 이온, 이소티아졸륨 이온, 옥사디아졸륨 이온, 옥사트리아졸륨 이온, 디옥사졸륨 이온, 및 옥사티아졸륨 이온을 포함한다.

[0163] 융합된 시클릭기를 갖는 5원 헤�테로시클릭기의 예는, 비제한적으로, 인다졸륨 이온, 벤즈이미다졸륨 이온, 벤조트리아졸륨 이온, 벤즈이속사졸륨 이온, 벤족사졸륨 이온, 벤조티아졸륨 이온, 벤지소티아졸륨 이온, 벤족사디아졸륨 이온, 벤족사트리아졸륨 이온, 벤조디옥사졸륨 이온, 벤족사티아졸륨 이온, 및 푸리늄 이온을 포함한다.

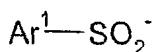
[0164] 양으로 하전된 질소 원자를 함유하는 6원 헤테로시클릭기의 적합한 예는, 비제한적으로, 피리다지늄 이온, 피리미디늄 이온, 피라지늄 이온, 피페라지늄 이온, 트리아지늄 이온, 옥사지늄 이온, 옥사티아지늄 이온, 옥사디아지늄 이온, 및 모르폴리늄 이온을 포함한다.

[0165] 융합된 시클릭기를 갖는 6원 헤�테로시클릭기의 예는, 비제한적으로, 신놀리늄 이온, 퀴나졸리늄 이온, 벤조파라지늄 이온, 벤조페라지늄 이온, 벤조트리아지늄 이온, 벤족사지늄 이온, 벤족사티아지늄 이온, 벤족사디지늄 이온, 및 벤조모르폴리늄 이온을 포함한다.

[0166] 화학식 I의 음이온 및 고리 구조를 함유하는 질소를 갖는 양이온을 포함하는 아릴술피네이트 염의 구체적인 예는, 비제한적으로, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 4-메틸벤젠술피네이트, 모르폴리늄 4-시아노벤젠술피네이트, 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 4-시아노벤젠술피네이트, 및 1-메틸-4-아자-1-아조니아비시클로[2.2.2]옥탄 4-시아노벤젠술피네이트를 포함한다.

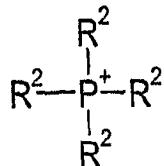
[0167] 아릴술피네이트 염의 다른 실시양태에서, 음이온은 상기에 기술된 바와 같은 화학식 I의 음이온이고, 양이온은 화학식 III의 양이온이다.

[0168] <화학식 I>



[0169]

<화학식 III>



[0170]

[0172] 상기 식에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴이다. 알킬은 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

[0173] 화학식 III에 따른 양이온의 일부 예에서, 각각의 R^2 는 페닐과 같은 아릴기이다. 양이온은 비치환 또는 치환된 테트라페닐포스포늄 이온일 수 있다.

[0174] 화학식 I의 음이온 및 화학식 III의 양이온을 갖는 예시적인 아릴술피네이트는, 비제한적으로, 테트라페닐포스포늄 4-시아노벤젠술피네이트를 포함한다.

[0175] 아릴술피네이트 염은 전형적으로 용매 또는 단량체와 같은 주어진 물질 중에 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 또는 0.1 mol/L 이상의 용해도를 갖는다. 따라서, 아릴술피네이트는 다량 (예컨대, 30 내지 70 중량%)의 알코올과 같은 공용매를 갖는 수성 제제 또는 수성계를 포함하는 적용에 제한하지 않는다.

[0176] 아릴술피네이트는 아릴술피네이트의 용해 목적을 위해 용매를 첨가할 필요 없이 단량체를 중합시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 아릴술피네이트는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 등과 같은 비극성 단량체를 중합시키는데 사용될 수 있다. 중합 반응은 용매를 첨가하지 않고 일어날 수 있다 (즉, 아릴술피네이트는 상기 비극성 단량체에 가용성임).

[0177] 일부 실시양태에서, 아릴술피네이트는 산화 분해를 겪지 않으면서 실온에서 순수 화합물로 저장될 수 있다. 예를 들어, 일부 아릴술피네이트는 1일 이상, 2일 이상, 1주 이상, 2주 이상, 또는 1달 이상 동안 저장될 수

있다. 실온 (즉, 20°C 내지 25°C)에서 화합물의 50%를 산화시키기 위해 요구되는 시간 ($t_{1/2}$)은 다양한 아릴су피네이트의 산화 분해를 비교적 쉽게 비교하기 위해 사용될 수 있다. $t_{1/2}$ 는 문헌 [K.A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990]에 기술된 바와 같이 유사-1차 반응속도론에 기초하여 계산된다.

[0178] 일부 적용에서, 본원에 기재된 아릴су피네이트는, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로부터 선택되는 양이온을 갖는 아릴су피네이트와 비교하여 다양한 단량체 중에서의 개선된 용해도, 증진된 저장 안정성, 또는 이들의 조합을 갖는다.

실시예

[0179] 달리 언급하지 않는다면, 본원에서 사용되는:

[0180] 용매 및 시약은 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 캄파니 (Aldrich Chemical Co.)에서 구입하였거나 구입할 수 있고, 또는 공지된 방법으로 합성할 수 있고;

[0181] 순환 전류전압법에 대한 전기화학 기기는 테네시주 오크 럿지에 소재하는 프린斯顿 어플라이드 리서치 (Princeton Applied Research)에서 구입하였고;

[0182] N,N-디메틸포름아미드는 뉴저지주 킵스타운에 소재하는 EM 사이언스 (EM Science)에서 구입하였고;

[0183] 4-(트리플루오로메틸)벤젠су포닐 클로라이드는 매사추세츠주 워드 힐에 소재하는 알파 아에사 (Alfa Aesar)에서 구입하였고;

[0184] 용어 "에밈 (emim)"은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온을 의미하고;

[0185] 용어 "4-HBA"는 4-히드록시부틸 아크릴레이트를 의미하고;

[0186] 용어 "HEA"는 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 의미하고;

[0187] 용어 "HDDA"는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트를 의미하고;

[0188] 용어 "EYB"는 90%의 에리트로신 (Erythrosin) B 및 10%의 에오신 (Eosin) Y의 혼합물인 에리트로신 황색 블렌드를 의미하고, 이는 알드리치 케미칼 캄파니에서 구입하였고;

[0189] 용어 "시아닌 (Cyanine) 1"은 3-메틸-2-[5-(3-메틸-2-벤조티아졸리닐리텐)-1,3-펜타디에닐]벤조티아졸륨 요오다이드를 의미하고, 문헌 [Biochemistry, Vol. 13, no. 42 (1974), pp. 3315-3330]에 기재된 일반적인 방법에 따라 제조하였다.

[0190] [방법]

산화 전위의 측정

[0192] 예시적인 아릴су피네이트의 전기화학 측정은 프린斯顿 어플라이드 리서치 모델 179 디지털 전량계 및 모델 178 전류계가 장착된 프린斯顿 어플라이드 리서치 모델 173 정전위기/정전류기에 연결된 EG&G PARC 모델 175 유니버셜 프로그래머 (Universal Programmer)를 이용하여 행하였다. 신호를 모델 DI-151R5 웨이브폼 리코딩 시스템 (Waveform Recording System) (오하이오주 애크론에 소재하는 DATAQ 인스트루먼츠 인코포레이티드 (DATAQ Instruments, Inc.)에서 구입가능함)을 이용하여 디지털화하고, 이어서 델 옵티플렉스 (Dell OptiPlex) XM 590 컴퓨터 상에 저장하여 분석하였다. 스캔 속도는 100 mV/초였다.

[0193] 전기화학 측정을 기준 전극, 작동 전극, 및 상대 전극의 3-전극 배열을 사용하여 행하였다. 기준 전극은 아세토니트릴 중의 0.01 M AgNO₃으로 충전되고, 대략 19 cm 길이의 직경 1 mm 은선이 장착된 소결 전극 (일리노이주 베팔로 그로브에 소재하는 사젠틱 웰치 (Sargent Welch)에서 구입함)이었다. 상대 전극은 대략 10 mm의 코일 직경 및 약 7.5 cm의 코일 길이를 갖는 코일 내에 형성된 대략 16 cm 길이 (전체 길이)의 직경 1.0 mm 백금선이었다. 작동 전극은 대략 3.5 mm 직경인 유리상 탄소 전극 (인디애나주 웨스트 라파예트에 소재하는 바스 인코포레이티드 (BAS, Inc.)에서 구입함)이었다. 유리상 탄소 전극을 먼저 3.0 마이크론 산화 알루미늄 분말/탈이온수 슬러리에 이어서 0.3 마이크론 알파 알루미늄 분말/탈이온수 슬러리를 사용하여 연마하였다. 연마분은 일리노이주 에반스턴에 소재하는 뷔엘러 (Buehler) LTD에서 구입하였다.

[0194] 전지를 50 mL 4구 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 각각의 전극을 적절한 크기의 고무 마개를 사용하여 플라스크

안에 밀봉하였다. 산소를 제거하고 전지 외부의 대기 수분을 차단하기 위해 제4 입구를 아르곤 퍼지를 도입하는데 사용하였다.

[0195] 지지 전해질은 테트라부틸암모늄 혼합물로 텍사스주 오스틴에 소재하는 사우스웨스턴 아날리티칼 케미칼스 인코포레이티드 (Southwestern Analytical Chemicals, Inc.)에서 구입함)이었다. TBA PF₆ 를 각각의 실험 전에 80~90°C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 용매는 N,N-디메틸포름아미드 (DMF)이고, 이를 추가의 정제 없이 제공받은 대로 사용하였다. 용매를 대기 수분 흡수를 최소화하기 위해 아르곤 대기 하에서 시린지를 통해 전기화학 전지에 이동시켰다.

[0196] 전기화학 측정은 먼저 DMF 중의 TBA PF₆의 0.1 몰 용액을 제조하여 행하였다. 아르곤 기체를 전지를 통과하여 유출시키면서, 전지에 작은 자석 교반 막대를 함유한 상기 용액을 첨가하였다. 기준 전극 및 상대 전극을 기기에 연결한 후, 작동 전극을 상기에 기술된 바와 같이 연마하고 이어서 전지 내에 주입하였다. 예시적인 화합물을 전지에 첨가하기 전에 배경 스캔을 수행하였다. 이어서, 대략 10 mg의 화합물을 전지에 첨가하고, 용해시킨 후에, 산화 전위를 측정하여 기록하였다. 전위는 제1 스캔 상의 산화 또는 환원 반응에 대한 최고 전류에서 측정하였다. 이 배열에서, 동일한 전해질 용액 중의 폐로센의 산화 전위가 기준 전극에 대해 +0.1 볼트로 나타났다.

산화 안정성의 측정

[0198] 예시적인 합성 아릴솔피네이트의 산화 안정성을 핵자기 공명분광법에 의해 측정하였다. 아세토니트릴-d₃ 중의 화합물 용액의 스펙트럼이 일정한 간격으로 얻어졌다. 양이온의 알킬기의 공명을 음이온의 산화를 평가하기 위해 내부 표준물로 사용하였다.

제조예 1

4-시아노벤젠술포닐 클로라이드의 제조

[0201] 4-카르복시벤젠술폰아미드 (188 g) 및 PCl₅ (430 g)의 균질 혼합물을 고체를 재밀봉가능한 플라스틱 백 안에서 합하고 수동으로 혼련하고 백을 진탕시켜 만들었다. 혼합물을 자석 교반 막대 및 질소 기체의 공급원에 연결된 호스 어댑터가 장착된 등근 바닥 플라스크에 이동시켰다. 플라스크를 오일조에서 60°C로 서서히 가열하고, 혼합물을 교반하면서 5시간 동안 60°C로 유지하였다. 이어서 호스 어댑터를 드라이 아이스로 냉각시킨 트랩을 통해 물 흡인기에 연결하고, 오일조의 온도를 110°C로 증가시키면서 플라스크를 배출하고 액체를 트랩 안으로 증류시켰다. 증류 속도가 느려진 경우에는, 호스 어댑터를 질소 공급원에 재연결하고 오일조의 온도를 155°C로 올렸다. 추가의 13시간 후에, 호스 어댑터를 트랩을 통해 물 흡인기에 재연결하고, 더 많은 액체를 증류시켰다. 이어서, 반응 플라스크를 실온으로 냉각시키며, 이 동안 갈색 생성물이 고형화되었다. 조 생성물을 150°C의 온도 및 0.07 mmHg의 압력에서 쿠겔로 (Kugelrhohr) 증류 장치 (위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 캄파니에서 구입가능함)를 사용하여, 빙욕조에서 냉각되는 수집구 안으로 감압 증류시켰다. 수집구의 황색 고체 증류물을 CH₂Cl₂로 세척하고, 이 용액을 회전식 증발기로 농축 건조시켜 생성물 167.4 g을 수득하였다.

제조예 2

칼륨 4-에폭시카르보닐벤젠술포네이트의 제조

[0204] 탈이온수 (1200 mL) 중 나트륨 4-카르복시벤زن술포네이트 (75 g)의 혼합물을 고체가 용해될 때까지 60°C로 가열하였다. 이 용액을 용출액의 pH가 대략 5.5가 될 때까지 탈이온수, 농축된 수성 HCl 및 탈이온수로 순차적으로 세척하여 산성화된 강산성 이온-교환 수지 (펜실바니아주 필라델피아에 소재하는 롬 앤드 하스 캄파니 (Rohm and Haas Co.)에서 상표명 앰버라이트 (AMBERLITE) IR-120 (PLUS)으로 구입가능함)의 컬럼에 통과시켰다. 이어서 컬럼을 나트륨 4-카르복시벤زن술포네이트의 용액으로 충전시키고, 총 2 L의 용출액이 수집될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 탈이온수를 회전식 증발기로 제거하고, 생성된 중간체를 50°C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0205] 이어서, 중간체를 자석 교반 막대, 콘덴서 및 질소 기체의 공급원에 부착된 호스 어댑터가 장착된 등근 바닥 플라스크에서 무수 에탄올 (1 L) 중에 용해시켰다. 이 용액을 100°C의 오일조에서 밤새 교반 및 가열하였다. 추가의 500 mL 에탄올을 플라스크에 첨가하고 추가의 4시간 동안 가열 및 교반을 계속하였다. 이 용액을 실온으로 냉각시키고, 알코올성 KOH로 브로모티몰 블루 (bromothymol blue) 종점까지 중화시켰다. 생성물이 용액으로

부터 침전되면 감압 여과로 단리하고, 무수 에탄올로 세척하고 실온에서 밤새 건조시켜 생성물 75.1 g을 수득하였다.

[0206] 제조예 3

4-에톡시카르보닐벤젠슬포닐 클로라이드의 제조

자석 교반 막대 및 질소 기체의 공급원에 연결된 호스 어댑터가 장착된 등근 바닥 플라스크를 아세토니트릴 (300 mL) 및 술포란 (100 mL)의 3:1 (v/v) 혼합물을 중에 용해된 칼륨 4-에톡시카르보닐벤젠슬포네이트 (75.1 g) 용액으로 충전시켰다. 용액을 교반하면서, POCl_3 (55 mL)을 서서히 첨가하고 교반 혼합물을 질소 대기 하에서 3시간 동안 75°C에서 가열하였다. 불균질 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 농축하였다. 이어서, 플라스크를 빙욕조에서 냉각시키고, 얼음을 플라스크 내의 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 백색 고체로서 결정화시키고, 여과하고 차가운 탈이온수로 세척하였다. 생성물을 실온 및 3 mmHg에서 2시간 동안 진공 하에 건조시켜 백색 고체 76 g을 수득하였다.

[0209] 제조예 4

1-클로로술포닐안트라퀴논의 제조

나트륨 안트라퀴논-1-술포네이트 (50.0 g)를 POCl_3 (31 mL), 술포란 (100 mL) 및 아세토니트릴 (200 mL)의 1:2 (v/v) 혼합물과 합하였다. 혼합물을 44시간 동안 질소 대기 하에서 교반하고 110°C로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후 냉장기에서 추가로 냉각시켰다. 혼합물을 여과하고, 여과액을 비커 내에서 빙상에 주입하고 이 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 갈색 침전물을 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 공기 건조시킨 다음, 45°C 및 1 mmHg 미만 압력의 진공 오븐에서 밤새 추가로 건조시켜, 갈색 고체로서 생성물 12.08 g을 수득하였다.

[0212] 제조예 5-8

치환된 알칼리 금속 벤젠슬피네이트의 제조

상업적으로 구입하거나 제조예 1 및 3에 기술된 바와 같이 제조한 치환된 벤젠슬포닐 클로라이드를 가수분해함으로써 치환된 알칼리 금속 벤젠슬피네이트를 제조하였다. 각각의 치환된 벤젠슬포닐 클로라이드를 탈이온수 mL 당 치환된 벤젠슬포닐 클로라이드 0.2 g의 농도로, 등근 바닥 플라스크에서 2.5 당량의 Na_2SO_3 및 2.5 당량의 NaHCO_3 과 함께 3시간 동안 75°C에서 교반하였다. 각각의 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후 냉장기에서 10°C로 냉각시켰다. 각각의 냉각된 용액을 농축된 황산으로 pH가 1 미만이 될 때까지 산성화시켰다.

각각의 침전된 고체를 에틸 아세테이트로 추출한 다음, 유기 상을 회전식 증발기를 사용하여 증발 건조시켜 무색 고체로서 치환된 벤젠슬핀산을 수득하였다. 각각의 치환된 벤젠슬핀산 고체를 메탄올 중에 용해시켜 대략 10 중량% 용액을 만들었다. 이어서 탈이온수를 침전물이 형성되기 직전까지 각각의 용액에 적가하였다. 이어서 충분한 메탄올을 모든 고체가 용해될 때까지 용액에 첨가하였다. 각각의 메탄올 수용액을 표 1에서 나타낸 바와 같이 1M 수용액의 알칼리 금속 수산화물 (MOH)로 중화시키고, 회전식 증발기로 용매를 제거함으로써 단리된 치환된 알칼리 금속 벤젠슬피네이트 염을 수득하였다.

표 1

[0216] 제조예 5-8

제조예	벤zen슬포닐 클로라이드	벤zen슬포닐 클로라이드 중량	MOH	벤zen슬피네이트 중량
5	4-시아노	11.68 g	NaOH	9.30 g
6	4-에톡시카르보닐	6.46 g	LiOH	3.17 g
7	4-클로로	5.11 g	LiOH	3.06 g
8	4-트리플루오로메틸	6.20 g	NaOH	4.15 g

[0217] 제조예 9

[0218] N,N-디메틸모르폴리늄 히드록시드의 제조

1,2-디클로로에탄 (125 mL) 중의 N-메틸모르폴린 (10.0 g) 교반 용액에 메틸 요오다이드 (14.1 g)를 실온에서 첨가하였다. 형성된 무색 침전물을 여과하고, 1,2-디클로로에탄 및 석유 에테르로 순차적으로 세척하였다. 고체를 실온에서 공기 건조시켜 생성물 21.3 g을 수득하였다. 이 생성물의 샘플 (1.0 g)을 탈이온수 (2 mL) 중에 용해시켜, 10% NaOH 수용액 10 g 및 탈이온수 200 mL로 순차적으로 세척된 강염기성 이온-교환 수지 (미시간주 미들랜드에 소재하는 다우 케미칼 캄파니 (Dow Chemical Co.)에서 상표명 다우엑스 (DOWEX) 1X2-100으로 구입 가능함)의 컬럼에 통과시켰다. 샘플을 컬럼으로부터 탈이온수 25 mL로 세척하였다. 용출된 용액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시키고, 밤새 50°C에서 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켜 무색 고체로서 생성물을 얻었다.

[0220] 제조예 10[0221] 1-메틸-4-아자-1-아조니아비시클로[2.2.2]옥탄 히드록시드의 제조

1,2-디클로로에탄 (100 mL) 중의 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (10.0 g) 교반 용액에 메틸 요오다이드 (12.7 g)를 실온에서 첨가하였다. 형성된 무색 침전물을 여과하고, 1,2-디클로로에탄 및 석유 에테르로 순차적으로 세척하였다. 고체를 실온에서 공기 건조시켜 생성물 21.3 g을 수득하였다. 이어서 상기 생성물 전체를 탈이온수 (200 mL) 중에 용해시키고, 암모늄 헥사플루오로포스페이트 (13.7 g)를 용액에 서서히 첨가하면서 실온에서 교반하였다. 형성된 무색 침전물을 진공 여과하고, 소량의 탈이온수로 세척하였다. 고체를 실온에서 밤새 공기 건조시키고, 밤새 60°C에서 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켜 생성물 7.1 g을 수득하였다. 이 생성물의 샘플 (1.0 g)을 탈이온수 (2 mL) 중에 용해시켜, 10% NaOH 수용액 10 g 및 탈이온수 200 mL로 순차적으로 세척된 강염기성 이온-교환 수지 (미시간주 미들랜드에 소재하는 다우 케미칼 캄파니에서 상표명 다우엑스 1X2-100으로 구입 가능함)의 컬럼에 통과시켰다. 샘플을 컬럼으로부터 탈이온수 25 mL로 세척하였다. 용출된 용액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시키고, 밤새 50°C에서 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켜 무색 고체로서 생성물을 얻었다.

[0223] 제조예 11[0224] 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 클로라이드의 제조

탈이온수 (20 mL) 중의 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 요오다이드 (1.0 g) 용액을 탈이온수 (200 mL), 포화된 수성 NaCl (50 mL), 및 탈이온수 (200 mL)로 순차적으로 세척된 이온-교환 수지 (미시간주 미들랜드에 소재하는 다우 케미칼 캄파니에서 상표명 다우엑스 1X2-100으로 구입 가능함)의 컬럼에 통과시켰다. 생성물을 컬럼으로부터 대략 50 mL의 탈이온수로 세척하고, 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켜 생성물 0.73 g을 수득하였다.

[0226] 실시예 1-4[0227] 치환된 테트라부틸암모늄 벤젠술피네이트의 제조

치환된 테트라부틸암모늄 벤젠술피네이트를 상응하는 알칼리 금속 술피네이트로부터 제조하였다. 각각의 알칼리 금속 술피네이트를 탈이온수 중에 용해시켜 0.1 M 용액을 얻었고, 이를 농축된 황산으로 산성화시켜 무색 침전물로서 술핀산을 수득하였다. 각각의 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출한 후, 유기상을 회전식 증발기를 사용하여 증발 건조시켰다. 각각의 생성된 고체를 50% (v/v) 수성 메탄올 중에 용해시키고, 이 용액을 테트라부틸암모늄 히드록시드 수용액으로 적정하였다. 각각의 혼합물을 회전식 증발기를 사용하여 증발 건조시켜 황색 오일로서 생성물을 수득하였다. 각각의 화합물의 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 지정된 구조와 일치하였다. 상기 제조 및 산화 및 안정성 데이터의 세목은 표 2에 제시된다.

표 2[0229] 실시예 1-4

	실시예			
	1	2	3	4
알칼리 금속 벤젠술피네이트	4-클로로	4-에톡시 카르보닐	4-트리플루오로 메틸	4-시아노

알칼리 금속 벤젠슬피네이트 중량	0.50 g	0.58 g	1.72 g	2.00 g
테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트 중량	0.98 g	1.27 g	3.51 g	4.18 g
E_{ox}	0.09 V	0.11 V	0.18 V	0.15 V
$t_{1/2}$ (일)	138	174	88	> 300

[0230]

실시예 5

[0231]

에민 4-메틸벤젠슬피네이트의 제조

[0232]

나트륨 4-메틸벤젠슬피네이트 (3.1 g) 및 무수 에탄올 (80 mL)의 혼합물을 자석 교반 막대가 장착된 둑근 바닥 플라스크에서 교반하면서 대략 75°C로 가열하였다. 혼합물을 대략 40°C로 냉각시킨 후, 무수 에탄올 (20 mL) 중의 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (2.0 g) 용액을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 2시간 동안 교반한 후 여과하였다. 여과액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켜 CHCl₃ 중에 용해된 불균질 황색 오일을 얻었다. 이 혼합물을 여과한 후, 여과액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켜 황색 오일로서 생성물 3.12 g을 수득하였다.

[0233]

실시예 6

[0234]

테트라페닐포스포늄 4-시아노벤젠슬피네이트의 제조

[0235]

무수 에탄올 (100 mL) 중의 나트륨 4-시아노벤젠슬피네이트 (1.0 g) 용액을 가열판 위 250 mL 삼각 플라스크에서 자석 교반하면서 용액이 비등할 때까지 가열함으로써 제조하였다. 계속 교반하면서, 무수 에탄올 (50 mL) 중 테트라페닐포스포늄 클로라이드 (1.98 g)의 가열된 용액을 비등 용액에 첨가하였다. 교반 용액을 30분 동안 냉각시키는 동안, 무색 침전물이 나타났다. 이어서, 플라스크를 빙욕조에서 교반하면서 30분 동안 냉각시켰다. 혼합물을 진공 여과하고, 여과액을 회전식 증발기를 사용하여 건조시켜 일부 고체 물질을 함유하는 진황색 오일을 수득하였다. 이 잔류물을 클로로포름 (50 mL) 중에 용해시키고, 혼합물을 20분 동안 교반한 후 진공 여과하였다. 진황색 용액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켜 투명한 황색 오일을 수득하였고, 이를 1시간 동안 3 mmHg에서 추가로 진공 하에 건조시켜 연황색 왁스로서 생성물 2.20 g을 수득하였다.

[0236]

실시예 7

[0237]

테트라부틸암모늄 1-안트라퀴논 술피네이트의 제조

[0238]

1-클로로솔포닐안트라퀴논 (12.05 g) 용액을 탈이온수 (200 mL), Na₂SO₃ (18.34 g) 및 NaHCO₃ (12.22 g)과 둑근 바닥 플라스크에서 합하였다. 혼합물을 질소 대기 하에서 2시간 동안 65°C에서 교반 및 가열하였다. 이어서, 용액을 실온으로 냉각시킨 후 냉장기에서 추가로 냉각시켰다. 형성된 침전된 고체를 여과에 의해 단리하고 공기 건조시켰다. 고체를 플라스크에 이동하고, 메탄올 및 탈이온수의 2:1 (v/v) 혼합물 200 mL을 첨가하였다. 용액을 진적색이 지속될 때까지 40% 수성 테트라부틸암모늄 히드록시드로 적정하였다. 용매를 회전식 증발기로 제거하고, 진적색 오일을 2일 동안 45°C에서 고진공 하에 건조시켜 생성물 16.98 g을 수득하였다.

[0239]

실시예 8

[0240]

테트라부틸암모늄 1-나프탈렌 술피네이트의 제조

[0241]

1-나프탈렌솔포닐 클로라이드 (20.0 g), Na₂SO₃ (33.36 g), NaHCO₃ (22.24 g) 및 탈이온수 (350 mL)로 둑근 바닥 플라스크를 충전시켰다. 혼합물을 질소 대기 하에서 2시간 동안 65°C로 교반 및 가열한 다음, 실온으로 냉각시킨 후 냉장기에서 추가로 냉각시켰다. 냉각된 혼합물을 농축된 H₂SO₄로 산성화시켰으며, 침전물이 형성되었다. 혼합물을 100 mL의 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 합하고 용매를 회전식 증발기로 제거하여 무색 고체를 얻은 다음, 비커 내의 1:1 (v/v) 메탄올-탈이온수 240 mL 중에 용해시켰다. 용액을 pH가 7.2가 될 때까지 용액을 40% 수성 테트라부틸암모늄 히드록시드 용액으로 적정하였다. 용매를 회전식 증발기로 제거하고 생성물을 실온의 진공 오븐에서 추가로 건조시켜 황색 왁스 고체 36.4 g을 수득하였다.

[0242] 실시예 9

테트라부틸암모늄 2-나프탈렌 술피네이트의 제조

2-나프탈렌술포닐 클로라이드 (24.73 g), Na_2SO_3 (41.25 g), NaHCO_3 (41.25 g) 및 탈이온수 350 mL로 둑근 바닥 플라스크를 충전시켰다. 혼합물을 질소 대기 하에서 2시간 동안 65°C로 교반 및 가열한 다음, 실온으로 냉각시킨 후 냉장기에서 추가로 냉각시켰다. 냉각된 혼합물을 농축된 H_2SO_4 로 산성화시켰으며, 침전물이 형성되었다. 혼합물을 100 mL의 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 합하고 용매를 회전식 증발기로 제거하여 무색 고체를 얻은 다음, 비커 내의 1:1 (v/v) 메탄올-탈이온수 240 mL 중에 용해시켰다. 용액을 pH가 7.2가 될 때까지 40% 수성 테트라부틸암모늄 히드록시드 용액으로 적정하였다. 용매를 회전식 증발기로 제거하고 생성물을 실온의 진공 오븐에서 추가로 건조시켜 황색 왁스 고체 46.9 g을 수득하였다.

[0245] 실시예 10

N,N-디메틸모르폴리늄 4-시아노벤젠술피네이트의 제조

농축된 황산을 탈이온수 (10 mL) 중의 나트륨 4-시아노벤젠술피네이트 (0.15 g) 용액에 서서히 첨가하였다. 침전물이 형성되었고, 황산을 침전물이 더 이상 형성하지 않을 때까지 적가하였다. 혼합물을 에틸 아세테이트 (20 mL)로 2회 추출하고, 합한 유기 상을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 생성된 고체를 50 중량 % 수성 메탄올 중에 용해시키고, 이 용액을 탈이온수 (5 mL) 중의 N,N-디메틸모르폴리늄 히드록시드 (0.85 g) 용액으로 적정하였다. 용액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시키고, 실온에서 밤새 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켰다. 이어서, 생성된 고체를 탈이온수 중에 용해시키고 이 용액을 에틸 아세테이트 (20 mL)로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 생성된 고체를 실온에서 밤새 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켜 황색 오일로서 생성물 0.24 g을 수득하였다.

[0248] 실시예 11

1-메틸-4-아자-1-아조니아비시클로[2.2.2]옥탄 4-시아노벤젠술피네이트의 제조

농축된 황산을 탈이온수 (10 mL) 중의 나트륨 4-시아노벤젠술피네이트 (0.25 g) 용액에 서서히 첨가하였다. 침전물이 형성되었고, 황산을 침전물이 더 이상 형성하지 않을 때까지 적가하였다. 혼합물을 에틸 아세테이트 (20 mL)로 2회 추출하고, 합한 유기 상을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 생성된 고체를 50 중량 % 수성 메탄올 중에 용해시키고, 이 용액을 탈이온수 (5 mL) 중의 제조에 14의 생성물 (0.27 g) 용액으로 대략 7.2의 pH로 적정하였다. 용액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시키고, 실온에서 밤새 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조시켜 황색 왁스 고체로서 생성물 0.45 g을 수득하였다.

[0251] 실시예 12

N-헥사데실피리디늄 4-시아노벤젠술피네이트의 제조

에탄올 (20 mL) 중의 N-헥사데실피리디늄 클로라이드 (1.6 g) 용액을 자석 교반되는 무수 에탄올 (200 mL) 중의 나트륨 4-시아노벤젠술피네이트 (1.0 g)의 비등 용액을 함유한 삼각 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후 빙욕조에서 추가로 냉각시켰다. 혼합물을 여과하고, 여과액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 이어서, 잔류물을 클로로포름 (100 mL) 중에 용해시키고, 여과하고, 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켜 생성물 2.4 g을 수득하였다.

[0254] 실시예 13

3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 4-시아노벤젠술피네이트의 제조

에탄올 (20 mL) 중의 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 클로라이드 (0.73 g) 용액을 자석 교반되는 무수 에탄올 (20 mL) 중의 나트륨 4-시아노벤젠술피네이트 (0.1 g)의 비등 용액을 함유한 삼각 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후 빙욕조에서 추가로 냉각시켰다. 혼합물을 여과하고, 여과액을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 잔류물을 탈이온수와 혼합하고, 이 혼합물을 에틸 아세테이트 (2x20 mL)로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 회전식 증발기를 사용하여 농축 건조시켰다. 이어서 생성된 고체를 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 여과하고, 회전식 증발기를 사용하여 증발 건조시켜 생성물 0.08 g을 수득하였다.

[0257] 실시예 14-17

[0258] 테트라부틸암모늄 4-시아노벤젠슬피네이트를 사용한 HEA의 광경화

[0259] HEA의 원액 및 1 중량%의 테트라부틸암모늄 4-시아노벤젠슬피네이트를 제조하였다. 스크류-캡 바이알을 상기 용액 대략 1 g으로 충전시켰다. 소정량의 염료를 각각의 바이알에 첨가하여 염료에 따라 전형적으로 50 내지 1000 ppm 사이의 연한 색의 용액을 생성하기에 충분한 농도의 염료를 얻었다. 각각의 용액을 질소 기체로 30초 동안 펴징한 후, 바이알을 밀봉했다. 각각의 용액을 100W 석영-텅스텐-할로겐 (quartz-tungsten-halogen: QTH) 광원 (모델 I-100, 플로리다주 잭슨빌에 소재하는 쿠다 화이버옵틱스 (Cuda Fiberoptics)에서 구입가능함)으로 광원의 대략 2 cm 앞에서 각각의 바이알을 쥐고 천천히 교반함으로써 조사하였다. 광원 셔터를 완전히 열었다. 경화 시간은 바이알을 교반하는 동안 바이알 내에서 용액이 더 이상 유동하지 않는데 걸리는 시간으로 간주하였다. 결과는 표 3에 제시된다.

표 3

[0260] 실시예 14-17

실시예	염료	경화 시간 (초)
14	메틸렌 블루	12
15	베이직 블루 3	28
16	시아닌 1	150
17	로즈 벤갈	360

[0261] 실시예 18

[0262] 테트라부틸암모늄 4-시아노벤zen슬피네이트 및 메틸렌 그린을 사용한 4-HBA의 광경화

[0263] 4-HBA (0.5 g) 및 실시예 4의 1 중량% 생성물의 혼합물을 제조하였다. 메틸렌 그린을 연한 색의 용액을 생성하기에 충분한 양으로 첨가하였다. 20 mW/cm²의 방사조도에서 300 nm 미만의 화학선 에너지를 갖는 모델 DSC2920 열량계 (엘라웨어주 뉴캐슬에 소재하는 TA 인스트루먼츠에서 구입가능함)를 사용한 광 시차 주사 열량계 (photo differential scanning calorimetry: 광-DSC)에 의해 샘플을 경화 속도 및 범위에 대해 평가하였다. 결과는 표 4에 제시된다.

표 4

[0264] 실시예 18의 경화

실시예	초기 기울기 (W/g·분)	피크 최대에 대한 시간 (분)	총 발열량 (J/g)
18	26	0.14	380

[0265] 실시예 19-22

[0266] 테트라부틸암모늄 아릴슬피네이트 염 및 EYB를 사용한 HDDA의 광경화

[0267] 유리 바이알 내의 HDDA (11.03 g) 및 EYB (0.056 g)의 혼합물을 물로 충전된 실험실 음파처리조를 사용하여 5분 동안 초음파처리하였다. 이어서, 혼합물을 0.45 마이크로 시린지 여과기를 사용하여 여과하여 분홍색 용액을 얻은 후, 각각의 스크류 캡 유리 바이알 내에 9 중량의 분량으로 나누었다. 실시예 2, 4, 8, 및 9의 테트라부틸암모늄 아릴슬피네이트 염 중 하나를 4개의 각각의 바이알에 충분히 첨가하여, HDDA 용액 중의 테트라부틸암모늄 아릴슬피네이트 염 1 중량% 혼합물을 얻었다. 이를 각각의 바이알을 음파처리조에서 5분 동안 초음파처리하고, 각각의 혼합물을 2분 동안 질소 기체로 펴징한 후, 바이알을 밀봉했다. 각각의 혼합물을 100W 석영-텅스텐-할로겐 (QTH) 광원 (모델 I-100, 플로리다주 잭슨빌에 소재하는 쿠다 화이버옵틱스에서 구입가능함)으로 광원의 대략 2 cm 앞에서 각각의 바이알을 쥐고 천천히 교반함으로써 조사하였다. 광원 셔터를 완전히 열었다. 경화 시간은 바이알을 교반하는 동안 바이알 내에서 용액이 더 이상 유동하지 않는데 걸리는 시간으로 간주하였다. 결과는 표 5에 제시된다.

표 5

[0268] 실시예 19-22의 경화

실시예	실시예로부터의 아릴슬피네이트 염	경화 시간 (초)
19	2	30
20	4	22
21	8	7
22	9	5

[0269] 비교 실시예 1-4

[0270] 알칼리 금속 벤젠슬피네이트 염 및 EYB를 사용한 HDDA의 조사

표 6에 나타낸 바와 같이, 1종의 알칼리 금속 벤젠슬피네이트 염을 실시예 19-22로부터의 HDDA 및 EYB를 함유하는 나머지 4개의 바이알 각각에 충분한 양으로 첨가하여, HDDA 용액 중의 알칼리 금속 아릴슬피네이트 염 1 종 량% 혼합물을 얻었다. 이들 각각의 바이알을 음파처리조에서 5분 동안 초음파처리하고, 각각의 혼합물을 2분 동안 질소 기체로 퍼징한 후, 바이알을 밀봉했다. 각각의 혼합물을 100W 석영-텅스텐-할로겐 (QTH) 광원 (모델 I-100, 플로리다주 잭슨빌에 소재하는 쿠다 화이버옵틱스에서 구입가능함)으로 광원의 대략 2 cm 앞에서 각각의 바이알을 쥐고 천천히 교반함으로써 조사하였다. 광원 셔터를 완전히 열었다. 각각의 바이알을 90초 동안 조사한 후, 각각의 혼합물은 경화되지 않았음을 관찰하였다.

표 6

[0272] 치환된 알칼리 금속 벤젠슬피네이트 염

비교 실시예	치환된 알칼리 금속 벤젠슬피네이트 염
1	리튬 4-(트리플루오로메틸)벤젠슬피네이트
2	리튬 4-클로로벤젠슬피네이트
3	나트륨 4-시아노벤젠슬피네이트
4	리튬 4-카르보에톡시벤젠슬피네이트

[0273] 비교 실시예 5

[0274] HDDA 및 EYB 혼합물의 조사

실시예 19-22로부터의 나머지 바이알 내의 HDDA 및 EYB 혼합물을 2분 동안 질소 기체로 퍼징한 후, 바이알을 밀봉했다. 혼합물을 100W 석영-텅스텐-할로겐 (QTH) 광원 (모델 I-100, 플로리다주 잭슨빌에 소재하는 쿠다 화이버옵틱스에서 구입가능함)으로 광원의 대략 2 cm 앞에서 바이알을 쥐고 천천히 교반함으로써 조사하였다. 광원 셔터를 완전히 열었다. 바이알을 90초 동안 조사한 후, 혼합물은 경화되지 않았음을 관찰하였다.