



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026640
 (43) 공개일자 2012년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7004986(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2004년10월20일
 심사청구일자 2012년02월27일
 (62) 원출원 특허 10-2006-7010230
 원출원일자(국제) 2004년10월20일
 심사청구일자 2009년07월24일
 (85) 번역문제출일자 2012년02월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/034665
 (87) 국제공개번호 WO 2005/056704
 국제공개일자 2005년06월23일
 (30) 우선권주장
 10/723,827 2003년11월26일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
크로프, 마이클, 에이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
마호니, 웨인, 에스.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
웬카, 브리짓, 케이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
 (74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **양이온 경화성 조성물**

(57) 요약

본 발명은, (a) 1종 이상의 양이온 경화성 화학종; (b) 1종 이상의 양이온성 광개시제; 및 (c) 1종 이상의 캡슐화된 중합체-결합 염기를 포함하는 양이온 경화성 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 1종 이상의 양이온 경화성 화학종;
- (b) I-중심의 오늄염, S-중심의 오늄염 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 양이온성 광개시제; 및
- (c) 화학식 A-B_n (식 중, A는 1종 이상의 측쇄 결정성 중합체를 포함하고, B는 염기성 화학종을 포함하는 각각 독립적으로 선택된 염기 단위이며, n은 1 이상의 정수이고, A와 B는 공유 결합에 의해 연결됨)으로 표시되는 것들로부터 선택되는 1종 이상의 캡슐화된 중합체-결합 염기를 포함하는 조성물.

청구항 2

- (a) (1) 비닐 에테르, 비닐리덴 에테르; N-비닐 카르바졸, 비닐 실란, N-비닐 피롤리돈, 1,1-디알킬-, 트리알킬- 및 테트라알킬 치환 올레핀, 스티렌 및 치환 스티렌, 시클릭 및 비시클릭 올레핀, 공액 디올레핀, 에폭시드, 시클릭 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 1종 이상의 양이온 경화성 화학종;
 - (2) I-중심의 오늄염, S-중심의 오늄염 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 양이온성 광개시제; 및
 - (3) 화학식 A-B_n (식 중, A는 1개 이상의 측쇄 결정성 중합체를 포함하고, B는 염기성 화학종을 포함하는 각각 독립적으로 선택된 염기 단위이며, n은 1 이상의 정수이고, A와 B는 공유 결합에 의해 연결됨)으로 표시되는 것들로부터 선택된 1종 이상의 캡슐화된 중합체-결합 염기를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- (b) 상기 조성물의 적어도 일부에 방사선을 조사하여 상기 부분의 적어도 부분적 경화를 수행하는 단계; 및
- (c) 상기 조성물의 적어도 상기 부분을 가열하여 화학 반응에 이용가능한 상기 캡슐화된 중합체-결합 염기를 제조하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다. 다른 면에서, 본 발명은 또한 상기 조성물의 경화물, 그의 제조 방법, 및 경화된 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기, 무기 또는 유기금속 양이온 및 비-친핵성 반대이온을 갖는 염은 양이온 부가 중합 반응을 위한 광개시제로서 산업적으로 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 염은 또한 단계적 성장 (또는 축합) 중합, 해중합 및 관능화된 중합체의 언블록킹(unblocking)을 위한 잠재적 브뤼스텐드 또는 루이스산 촉매로서 유용한 것으로 공지되어 있다.

[0003] 통상의 광개시제 염은, 음이온 PF₆⁻, AsF₆⁻ 및 SbF₆⁻의 디아릴요오도늄, 트리아릴술포늄 및 (시클로펜타디에닐) (아렌)철⁺ 염 등의 오늄염을 포함한다. 이러한 염에서, 음이온의 종류는 달성가능한 중합 속도에 상당한 영향을 주는 것으로 공지되어 있다. 예를 들어, 헥사플루오로안티모네이트 음이온 SbF₆⁻은 비교적 빠른 경화 속도로 회합되어, 산업적 용도에 종종 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 오늄염은 전형적으로 광양이온(photocationic) 부가 중합 반응에 선정되는 개시제이지만, 오늄염은 독성 원소를 함유하고 많은 유기 용매 중에서 낮은 용해도를 나타낼 수 있다. 또한, 중합 후에 오늄염 및 그의 부산물이 잔존하여, 생성된 중합 물질에 강한 산성을 부여하는 경향이 있다.
- [0005] 또한, 고도로 플루오르화된 음이온에 의해, 이 음이온의 열 분해 또는 가수분해를 통해 중합 물질 중에 유리 플루오르화수소산이 형성될 수 있다. 이는 중합 물질의 열적 불안정성 또는 중합 물질이 배치된 기재의 부식을 초래할 수 있다.
- [0006] 상기 문제에 대한 한가지 해결책은 출발 중합성 조성물에 산에 대한 중화제로서 염기를 첨가하는 것이었다. 그러나, 염기는 중합 속도를 감소시킬 수 있고, 중합 물질 중에 중화 반응의 원치않는 부산물을 남길 수 있다. 또다른 접근법은, 중합 반응 후에, 중합시 양이온성 중합 개시제에 의해 생성된 산과의 중화 반응에 참여하는 수불용성 또는 수난용성인 화합물을 형성할 수 있는 화합물을 첨가하는 것이었다.
- [0007] 3개의 고도로 플루오르화된 알킬술포닐, 플루오르화 아릴술포닐 또는 퍼플루오로알킬술포닐기 (또는 이들의 조합)를 갖는 음이온을 포함하는 염이 (예를 들어, PF_6^- 및 SbF_6^- 유사체에 비해) 유기 매질 중에서의 향상된 용해도를 나타내며, 비교적 강한 촉매 활성을 갖는 것으로 나타났다. 예를 들어, 트리스-(트리플루오로메탄술포닐)메티드 ("메티드") 음이온을 포함하는 양이온성 광개시제는 SbF_6^- 를 함유하는 광개시제에 의해 제공되는 것에 필적하는 양이온 부가 중합 반응에서의 중합 속도를 제공한다.
- [0008] 또한, 메티드염은 안정하고, 비-친핵성이며, 쉽게 가수분해되어 부식성일 수 있는 플루오라이드 이온을 방출하지 않으며, 비소 및 안티몬 등의 매우 독성인 원소를 함유하지 않는다. 양이온성 중합 물질 (예를 들어, 전도성 접착제)이 종종 구리, 주석 및 인듐-주석 산화물 등의 다중 금속 표면과 접촉되어 전자 분야에서 사용되기 때문에 이러한 부식의 부재가 중요하다. SbF_6^- 음이온을 함유하는 에폭시 조성물은 인듐-주석 산화물 표면을 부식시키는 경향이 있는 반면, 메티드 음이온을 함유하는 조성물은 상당히 낮은 부식을 나타낸다.
- [0009] 중합 속도를 고려하는 한 양이온 부가 중합 반응계에서 SbF_6^- -함유 개시제가 메티드염으로 바로 대체될 것 같지만, 메티드는 생성된 중합 물질에 상당히 감소된 열적 안정성을 부여하는 것으로 나타났다. 예를 들어, 메티드 광개시제를 사용하여 광중합된 에폭시 배합물은 SbF_6^- 염을 사용하여 광중합된 유사하게 배합된 계에 비해 승온에서 현저한 분해를 나타낸다.

과제의 해결 수단

- [0010] <발명의 요약>
- [0011] 따라서, 본 발명자들은 신속히 광경화되어 비교적 열적으로 안정하고 비부식성인 경화 조성물을 제공할 수 있는 양이온 경화성 조성물이 필요함을 인식하였다.
- [0012] 요약하면, 본 발명은 일면에서,
- [0013] a) 1종 이상의 양이온 경화성 화학종;
- [0014] b) 1종 이상의 양이온성 광개시제; 및
- [0015] c) 1종 이상의 캡슐화된 중합체-결합 염기
- [0016] 를 포함하는 양이온 경화성 조성물을 제공한다.
- [0017] 캡슐화된 중합체-결합 염기는 경화 속도에 유의하게 영향을 주지 않으면서 양이온 경화 조성물의 열적 안정성을 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 이러한 염기는, 사용되는 경화 조건 하에 (예를 들어, 조성물의 광경화 동안의 경화 온도에서), 이들 염기가 다른 성분들로부터 화학적으로 단리되도록 고안될 수 있다. 다른 조건 하에 (예를 들어, 승온에서)는, 이들 염기가 활성화되어 경화 반응 동안 생성되는 임의의 산성종을 중화시킬 수 있다.
- [0018] 본 발명의 조성물의 바람직한 실시양태는 신속하게 경화되고, 캡슐화된 중합체-결합 염기를 함유하지 않는 상응하는 조성물에 비해 경화시에 향상된 열안정성을 나타낸다. 이러한 실시양태는 또한 금속성 또는 금속 산화물 표면, 특히 전자 산업에서 유용한 전도성 표면 (예를 들어, 구리, 알루미늄 및 인듐-주석-산화물)과 접촉시 감

소된 정적 부식을 나타낸다. 따라서, 이러한 실시양태는 신속하게 광경화되어 비교적 열적으로 안정하고 비부식성인 경화 조성물을 제공할 수 있는 양이온 경화성 조성물에 대한 필요성을 충족시킨다.

- [0019] 다른 면에서, 본 발명은 또한, 적어도 부분적으로 경화된 형태의 본 발명의 조성물 (즉, 경화된 양이온 경화성 화학종을 적어도 일부 추가로 포함하는 본 발명의 조성물); 적어도 부분적으로 경화된 형태의 본 발명의 조성물을 포함하는 물질; 및 a) 본 발명의 양이온 경화성 조성물을 제공하는 단계, b) 상기 조성물의 적어도 일부에 방사선조사하여 상기 부분의 적어도 부분적 경화를 수행하는 단계, 및 c) 상기 조성물의 적어도 방사선조사 부분을 상기 캡슐화된 중합체-결합 염기가 화학적으로 반응가능하게 되기에 충분한 조건에 노출시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.
- [0020] 본원에 사용된 바와 같이,
- [0021] "경화"는, 중합되고(되거나) 가교되는 것 (예를 들어, 밀도, 점도, 모듈러스, 색, pH, 굴절률, 또는 다른 물리적 또는 화학적 특성의 변화에 의해 확인됨)을 의미하고;
- [0022] "캡슐화된" (양이온 경화성 조성물의 염기 성분과 관련하여 사용됨)은, 염기 성분이 광경화 동안 (예를 들어, 캡슐화제 물질 중에 내포됨으로써) 조성물의 다른 성분들로부터 충분히 화학적으로 단리되어, 조성물의 총 경화 발열 에너지 (약 35 °C 미만에서 시차 광열량계 (DPC)로 측정됨)가 염기 성분을 함유하지 않는 상응하는 조성물의 총 경화 발열 에너지와 약 20 % 이하 (바람직하게는, 약 10 % 이하)의 차이를 갖는 것을 의미하며;
- [0023] "실질적으로 불용성"은, (조성물의 총 중량을 기준으로) 양이온 경화성 조성물 중의 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.1 중량% 미만의 양으로 용해되는 것을 의미하고;
- [0024] "중합체-결합"은, 양이온 경화성 조성물 중에 실질적으로 불용성인 고체, 유기 중합체 또는 무기 입자에 공유 결합되는 것을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] **양이온 경화성 화학종**
- [0026] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 양이온 경화성 화학종으로는, 양이온 중합성 단량체, 양이온 중합성 올리고머, 양이온 가교성 중합체 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이러한 화학종의 중합은 가장 통상적으로는 산-개시된다.
- [0027] 유용한 양이온 경화성 화학종은 1종 이상의 양이온 경화성기를 함유할 수 있으며, 예를 들어 에폭시드, 시클릭 에테르, 비닐 에테르, 촉매 불포화 방향족 탄화수소, 락톤 및 다른 시클릭 에스테르, 시클릭 카르보네이트, 시클릭 아세탈, 알데히드, 시클로실록산, 시클로트리포스파젠 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 유용한 양이온 경화성 화학종은, 문헌 [G. Odian in Principles of Polymerization, Third Edition, John Wiley & Sons, New York (1991)] 및 [A. Gandini et al. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, J. I. Kroschwitz, Ed., Vol 2, John Wiley & Sons, pp. 729-814, New York (1985)]에 기재된 것들이 포함된다. 바람직한 화학종으로는, 에폭시드, 비닐 에테르 및 이들의 혼합물이 포함된다. 1종 이상의 비닐 에테르 수지 및(또는) 1종 이상의 에폭시 수지의 (임의 비율의) 혼합물 또는 블렌드를 사용할 수 있다.
- [0028] 적합한 에폭시드로는, 예를 들어 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클릭 에테르 (또한 1,2-, 1,3- 및 1,4-에폭시드로 지칭됨) 및 문헌 [L. V. McAdams et al. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, J.I. Kroschwitz, Ed., Vol. 6, John Wiley & Sons, p. 322-382, New York (1986)]에 기재된 에폭시 수지를 비롯한 양이온 중합을 일으키는 것으로 공지된 것들이 포함된다.
- [0029] 유용한 에폭시드의 대표적 예로는, 스티렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 시클로지방족 에폭시, 예컨대 시클로헥센 옥시드, 비닐시클로헥센 옥시드, 비닐시클로헥센 디옥시드, 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 (Dow Chemical)로부터 상표명 "시라큐어(CYRACURE)"로 입수가 가능한 수지 (예컨대 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 및 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트; 및 글리시딜 에테르형 에폭시 수지, 예컨대 에피클로로히드린, 글리시돌, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 페놀포름알데히드의 폴리글리시딜 에테르, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠(Resolution Performance Products)로부터 상표명 "에폰(EPON)"으로 입수가 가능한 에폭시 수지 (비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 및 이 물질의 쇠 연장물, 예컨대 에폰 828, 에폰 1001, 에폰 1004, 에폰 1007, 에폰 1009 및 에폰 2002 포함) 및 다른 제조업체로부터의 유사 물질 (에폭시드화 페놀형 노블락 수지, 예컨대 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴파니(Dow

Chemical Co.)로부터 입수가 가능한 덴(DEN) 431 및 덴 438, 및 에폭시드화 크레졸 노볼락 수지, 예컨대 스위스 바젤 소재의 판티코 아게(Vantico AG)로부터 입수가 가능한 아랄디트 ECN(ARALDITE ECN) 1299 포함); 디시클로펜타디엔 디옥시드; 에폭시드화 식물유, 예컨대 미국 펜실바니아주 필라델피아 소재의 아토피나(Atofina)로부터 상표명 "비콜록스(VIKOLOX)" 및 "비코플렉스(VIKOFLEX)"로 입수가 가능한 에폭시드화 아마인유 및 대두유; 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 폴리머즈(Kraton Polymers)로부터 상표명 "크라톤 리퀴드(KRATON LIQUID)" 중합체 (예컨대 L-207)로 입수가 가능한 에폭시드화 중합체, 미국 펜실바니아주 엑스톤 소재의 사토머(Sartomer)로부터 상표명 "폴리 BD(POLY BD)"로 입수가 가능한 에폭시드화 폴리부타디엔, 및 미국 뉴저지주 포트 리 소재의 다이셀 유에스에이 인크.(Daicel USA Inc.)로부터 상표명 "에포프렌드(EPOFRIEND)"로 입수가 가능한 에폭시드화 폴리스티렌/폴리부타디엔 블렌드 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0030] 바람직한 에폭시 수지로는, 상표명 "시라큐어"로 입수가 가능한 수지 (특히, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트 및 비스페놀 A 에폰 수지, 예컨대 2,2-비스-p-(2,3-에폭시프로폭시)페닐프로판 및 이 물질의 쇠 연장물)가 포함된다.

[0031] 에폭시드를 함유하는 조성물을 제조할 때에는 히드록실-관능성 물질을 첨가할 수 있다. 이러한 물질은 혼합물 또는 블렌드로서 존재할 수 있고, 모노- 및(또는) 폴리히드록실 함유 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 히드록실-관능성 물질은 2개 이상의 히드록실기 (평균 관능가)를 함유한다. 사용시, 히드록실-관능성 물질은 쇠 연장 및 경화 동안 에폭시의 과도한 가교를 방지하는 것을 도울 수 있다 (이로써, 예를 들어 생성된 경화 조성물의 인성이 증가됨).

[0032] 유용한 히드록실-관능성 물질로는, 지방족, 시클로지방족 및 알카놀-치환된 아렌 모노- 또는 폴리-알콜 (바람직하게는 약 2 내지 약 18개의 탄소 원자 및 약 2 내지 약 5개, 보다 바람직하게는, 약 2 내지 약 4개의 히드록실기 (평균 관능가)를 가짐) 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0033] 적합한 모노-알콜의 대표적 예로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 네오펜틸 알콜, 3-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-페녹시에탄올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로헥실메탄올, 3-시클로헥실-1-프로판올, 2-노르보르난메탄올 및 테트라히드로푸르푸릴 알콜이 포함된다.

[0034] 유용한 폴리올의 대표적 예로는, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 글리세린, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-펜탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-벤젠-디메탄올, 폴리알콕실화 비스페놀 A 유도체 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 유용한 폴리올의 다른 예로는, 미국 특허 제 4,503,211호 (Robins)에 기재된 것들이 포함된다.

[0035] 적합한 고분자량 폴리올로는, 분자량 (M_n) 범위가 약 200 내지 약 20,000인 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥시드 중합체 (예컨대, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴파니로부터 상표명 "카르보왁스(CARBOWAX)"로 입수가 가능한 폴리에틸렌옥시드 물질), 분자량 범위가 약 200 내지 약 5,000인 카프로락톤 폴리올 (다우 케미칼로부터 상표명 "톤(TONE)"으로 입수가 가능), 분자량 범위가 약 200 내지 약 4,000인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (예컨대, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰(du Pont)으로부터 상표명 "테라탄(TERATHANE)"으로 입수가 가능한 물질), 폴리에틸렌 글리콜 (예컨대, 다우 케미칼로부터 입수가 가능한 PEG 200), 히드록실-말단 폴리부타디엔 수지 (미국 펜실바니아주 필라델피아 소재의 아토피나로부터 상표명 "폴리 BD"로 입수가 가능), 페녹시 수지 (예컨대, 미국 사우스 캐롤라이나주 록 힐 소재의 페녹시 어소시에이츠(Phenoxy Associates)로부터 상업적으로 입수가 가능한 것들 및 다른 제조업체로부터 공급되는 유사 물질) 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0036] 유용한 비닐 에테르 함유 단량체의 대표적 예로는, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products)로부터 상표명 "라피-큐어 DVE-3(RAPI-CURE DVE-3)"으로 입수가 가능), 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르 (라피-큐어 CHVE, 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠), 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르 (TMPTVE, 미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 입수가 가능), 미국 노스 캐롤라이나주 그린스보로 소재의 모플렉스(Morflex)로부터 상표명 "벡토머(VECTOMER)"로 입수가 가능한 디비닐 에테르 수지 (예컨대, 벡토머 2010, 벡토머 2020, 벡토머 4010 및 벡토머 4020) 및 다

른 제조업체로부터의 유사 물질 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0037] 이관능성 단량체 (2개의 상이한 관능기를 함유하는 단량체)를 본 발명의 조성물에 사용할 수도 있다. 적합한 이관능성 단량체로는, 양이온 중합성 관능기 및(또는) 독립적으로 중합될 수 있는 관능기 (예를 들어, 펜던트 (pendant) 아크릴레이트 관능기) 및(또는) 양이온 중합성 관능기와 공중합될 수 있는 관능기 (예를 들어, 에폭 시-알콜 공중합)를 갖는 것들이 포함된다.

[0038] **광개시제**

[0039] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 광개시제로는, 양이온성 광개시제가 포함된다. 유용한 양이온성 광개시제는, 화학선에 의해 활성화될 때 양이온이 개시, 경화 또는 촉매 특성을 가질 수 있는 에너지-활성화가능한 염을 포함한다. 에너지-활성화가능한 염은 광화학 반응성 양이온 부분 및 비친핵성 음이온을 가질 수 있다. 미국 특허 제4,250,311호 (Crivello); 동 제3,708,296호 (Schlesinger); 동 제4,069,055호 (Crivello); 동 제4,216,288호 (Crivello); 동 제5,084,586호 (Farooq); 동 제5,124,417호 (Farooq); 동 제4,985,340호 (Palazzotto et al.); 및 동 제5,089,536호 (Palazzotto)에 기재된 것들을 비롯한 광범위한 군의 양이온성 광개시제를 사용할 수 있다.

[0040] 적합한 양이온으로는, 유기 오늄 양이온, 유기금속 착체 양이온 등이 포함된다. 유용한 유기 오늄 양이온으로는, 예를 들어 미국 특허 제4,250,311호 (Crivello), 동 제3,708,296호 (Sheldon), 동 제4,069,055호 (Crivello), 동 제4,216,288호 (Crivello), 동 제5,084,586호 (Farooq) 및 동 제5,124,417호 (Farooq)에 기재된 것들이 포함된다. 이러한 양이온으로는, 지방족 및 방향족 제IVA 내지 VIIA족 (CAS 버전) 중심의 오늄염의 양이온들이 포함된다.

[0041] I-, S-, P- 및 C-중심의 오늄염 (예를 들어, 술포소늄, 디아릴요오도늄, 트리아릴술포늄, 카르보늄 및 포스포늄)이 바람직하다. I- 및 S-중심의 오늄염 (예를 들어, 디아릴요오도늄 및 트리아릴술포늄)이 가장 바람직하다.

[0042] 이러한 염의 아릴기는 약 4개 이하의 독립적으로 선택된 치환체를 갖는 치환되거나 비치환된 방향족 잔기일 수 있다. 치환체는 바람직하게는 약 30개 미만의 탄소 원자 및 N, S, 비-퍼옥시드 O, P, As, Si, Sn, B, Ge, Te, Se 등으로부터 선택된 약 10개 이하의 헤테로원자를 갖는다. 이러한 치환체의 예로는, 히드로카르빌기 (예컨대, 메틸, 에틸, 부틸, 도데실, 테트라코사닐, 벤질, 알릴, 벤질리덴, 에테닐 및 에티닐); 히드로카르빌옥시기 (예컨대, 메톡시, 부톡시 및 페녹시); 히드로카르빌메르캡토기 (예컨대, 메틸메르캡토 및 페닐메르캡토); 히드로카르빌옥시카르보닐기 (예컨대, 옥시카르보닐 및 페녹시카르보닐); 히드로카르빌카르보닐옥시기 (예컨대, 아세톡시 및 시클로헥산카르보닐옥시); 히드로카르빌카르보아미드기 (예컨대, 아세트아미도 및 벤즈아미도); 아조; 보릴; 할로기 (예컨대, 클로로, 브로모, 요오도 및 플루오로); 히드록시; 옥시; 디페닐아르시노; 디페닐스티비노; 트리메틸게르마노; 트리메틸실록시; 및 방향족기 (예컨대, 시클로펜타디에닐, 페닐, 톨릴, 나프틸 및 인데닐)가 포함된다. 술포늄염에서, 치환체는 티오에테르 또는 티오에테르-함유 술포늄 양이온 (예를 들어, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 및 (티오디페닐렌)비스-디페닐술포늄)으로 더 치환될 수 있다.

[0043] 유용한 유기금속 착체 양이온으로는, 하기 화학식 I로 표시되는, 미국 특허 제4,985,340호 (Palazzotto et al.)에 기재된 것들이 포함된다.

[0044] <화학식 I>



[0046] 식 중, M은 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 (바람직하게는, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd 및 Ni; 가장 바람직하게는, Mn 및 Fe로부터 선택된) 금속이고; L¹은 각각 M의 원자가 껍질에 3 내지 8개의 전자를 제공할 수 있는, 치환된 및 비치환된 시클로펜타디에닐, 시클로헥사디에닐, 시클로헥타트리에닐, 시클로옥타테트라에닐, 헤테로시클릭 화합물, 및 치환되거나 비치환된 아렌 화합물로부터 선택된 방향족 화합물, 및 2 내지 4개의 접합 고리 및 중합체 단위 (예를 들어, 폴리스티렌, 폴리(스티렌-co-부타디엔), 폴리(스티렌-co-메틸 메타크릴레이트), 폴리(α-메틸스티렌) 등의 페닐기; 폴리(비닐시클로펜타디엔)의 시클로펜타디엔기; 폴리(비닐피리딘)의 피리딘기) 등을 갖는 화합물로 구성된 군에서 독립적으로 선택된 1 또는 2 시클릭 다가불포화 리간드를 나타내며; L²는 존재하지 않거나, 또는 짝수개의 전자를 제공하며 일산화탄소, 케톤, 올레핀, 에테르, 니트로소늄, 포스핀, 포스파이트, 및 비소 및 안티몬의 관련 유도체, 유기니트릴, 아민, 알킨, 이소니트릴, 디니트로젠 등으로 구성된 군에서 독립적으로 선택되는 1 내지 3개의

비음이온성 리간드를 나타내고, 단 M에 제공되는 총 전자 전하는 착체 양이온에 대해 알짜 잔류 양전하 q를 제공하고; q는 1 또는 2의 정수이다.

[0047] 광개시제의 유용한 음이온 부분은, X_n [식 중, X는 트리스- R_f 술포닐 메티드, 비스- R_f 술포닐 이미드, 트리스-(플루오르화 아틸)술포닐 메티드, 테트라키스-(플루오르화 아틸) 보레이트 및 유기 술포네이트 음이온으로 구성된 군에서 선택된 음이온이고; R_f 는 각각 독립적으로 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 플루오르화 또는 퍼플루오르화 (바람직하게는, 퍼플루오르화) 알킬 라디칼, 6 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오르화 아틸 라디칼, 및 함께 결합하여 5 또는 6개의 고리 원자를 갖는 하나의 알킬렌 라디칼을 형성하는 2개의 상기 플루오르화 또는 퍼플루오르화 알킬 라디칼로부터 형성된 고리 구조로 구성된 군에서 선택되며, 상기 라디칼은 임의로 1 개 이상의 2가 산소, 3가 질소 또는 2가 황 원자를 함유하고; n은 1 또는 2의 정수 (착체 양이온 상의 전하 "q"를 중화시키는 데 요구되는 착체 음이온의 수임)이다.]으로 표시될 수 있는 것들을 포함한다.

[0048] 이러한 음이온의 예로는, 미국 특허 제5,554,664호 (Lamanna et al.)에 기재된 트리스-(플루오르화 알킬) 술포닐 메티드, 비스-(플루오르화 알킬)술포닐 이미드 및 트리스-(플루오르화 아틸)술포닐 메티드가 포함된다. 또한, 유용한 음이온으로는, 미국 특허 제6,265,459호 (Mahoney et al.)에 기재된 것들이 포함된다.

[0049] 상기에 기재된 것들 이외에, 상기한 양이온에 대한 반대이온으로서 사용되는 적합한 음이온 X로는 하기 화학식 II로 표시되는 것들이 포함된다.

[0050] <화학식 II>

[0051] DQ_r

[0052] 식 중, D는 원소 주기율표 (CAS 표기법)의 제IB 내지 VIIB 및 VIII족으로부터의 금속, 또는 제IIIA 내지 VA족으로부터의 금속 또는 메탈로이드이고; Q는 할로젠 원자, 히드록실기, 치환되거나 비치환된 페닐기, 또는 치환되거나 비치환된 알킬기이며; r은 1 내지 6의 정수이다. 바람직하게는, D는 구리, 아연, 티타늄, 바나듐, 크롬, 알루미늄, 주석, 갈륨, 지르코늄, 인듐, 망간, 철, 코발트 및 니켈 등의 금속, 또는 붕소, 안티몬, 비소 및 인 등의 금속으로부터 선택된다. 바람직하게는, Q는 할로젠 원자 (보다 바람직하게는, 염소 또는 플루오르)이다. 이러한 음이온의 대표적 예로는, $B(\text{페닐})_4^-$, $B(\text{페닐})_3(\text{알킬})^-$ (여기서, 알킬은 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 등일 수 있다.), BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_5^-$, SbF_5OH^- , $AlCl_4^-$, AlF_6^- , $GaCl_4^-$, InF_4^- , TiF_6^- , ZrF_6^- , $B(C_6F_5)_4^-$ 및 $B(C_6F_3(CF_3)_2)_4^-$ 가 포함된다. 바람직한 음이온으로는, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- , $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6F_3(CF_3)_2)_4^-$ 및 $B(\text{페닐})_4^-$ 이 포함된다.

[0053] 적합한 광개시제에 유용한 다른 음이온 X로는, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_6H_5SO_3^-$, p-톨루엔술포네이트, p-클로로벤젠술포네이트 등이 포함된다. 바람직한 음이온으로는, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- , AsF_6^- , $SbCl_6^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(SO_2CF_3)_3^-$ 및 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 이 포함되고, $C(SO_2CF_3)_3^-$ 및 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 이 가장 바람직하다.

[0054] **캡슐화된 중합체-결합 염기**

[0055] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 염기로는, 캡슐화되고 중합체-결합된 것들이 포함된다. 이러한 염기는 (예를 들어, 캡슐화제 물질 중에 내포됨으로써) 조성물의 다른 성분들로부터 충분히 화학적으로 단리되어 염기가 조성물의 경화를 유의하게 방해하지 않을 수 있다 (예를 들어, 조성물의 총 경화 발열 에너지 (약 35 °C 미만에서 시차 광열량계 (DPC)로 측정됨)가 염기 성분을 함유하지 않는 상응하는 조성물의 총 경화 발열 에너지와 약 20 % 이하 (바람직하게는, 약 10 % 이하)의 차이를 갖는다.). 또한, 이러한 염기는 양이온 경화성 조성물 중에 실질적으로 불용성인 입자에 대해 공유 결합될 수 있다. 바람직하게는, 입자는 경화 공정 동안 및 그 이후에 조성물 중에 실질적으로 불용성인 상태로 남아 있다.

[0056] 캡슐화된 중합체-결합 염기의 적합한 군에는, 화학식 $A-B_n$ (식 중, A는 실질적으로 불용성인 입자이고, B는 각각 독립적으로 선택된 염기 단위이며, n은 1 이상의 정수 (입자 A 당 염기 단위의 수를 나타냄)이고, A와 각각의 B 사이에는 화학 공유 결합이 존재한다.)으로 표시되는 것들이 포함된다. 입자 A는 본 발명의 조성물 중에 실질적으로 불용성이고 염기와 공유 결합을 형성할 수 있는 임의의 고체 매트릭스 (유기 또는 무기)일 수 있다.

입자는 조성물 전체에 걸쳐 용이하게 실질적으로 균일하게 분산될 수 있는 작은 고체 입자인 것이 유용하고 바람직할 수 있다.

- [0057] 유용한 입자의 예로는, 유기 중합체 입자, 무기 입자 및 이들의 혼합물이 포함된다. 유기 중합체 입자가 특히 유용하다. 이들로는, 예를 들어 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠), 폴리(부타디엔), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리((메트)아크릴레이트) 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이러한 중합체는 유기 염기에 대해 공유 결합을 형성하는 위치를 제공할 수 있는 1개 이상의 관능성기를 함유한다.
- [0058] 또한, 유용한 입자로는, 무기 입자 (예를 들어, 실리카, 알루미늄 및 다른 금속 산화물 등, 및 이들의 혼합물의 입자)가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들 무기 입자에는, 폭넓게 다양한 시약 처리에 의해 염기성종 B의 결합을 위한 관능기가 제공될 수 있다. 예를 들어, 실리카 입자를, 실리카 입자에 공유 결합되고, 염기 또는 염기가 공유 결합될 수 있는 관능기를 제공하는 폭넓게 다양한 실란 커플링제 (예컨대, 3-트리메톡시실릴-1-프로필아민)로 처리할 수 있다.
- [0059] 입자 형상이 실질적으로 구형인 것이 유리할 수 있으나, 다른 형상도 사용할 수 있다. 입자는 크기 또는 평균 입경 (여기서, "입경"은 실질적으로 구형인 입자의 직경 뿐만 아니라 비구형 입자의 최대 치수를 의미한다.)이 마이크로미터 내지 나노미터 범위에서 변할 수 있다. 작은 입자일수록 경화성 조성물 중에 보다 용이하게 분산될 수 있다. 평균 입경이 마이크로미터 또는 나노미터인 입자가 특히 유용하다. 평균 입경이 약 0.1 내지 약 75 마이크론 (보다 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 30 마이크론; 가장 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 20 마이크론)인 실질적으로 구형인 입자가 바람직하다.
- [0060] 적합한 염기 단위 B로는, 양성자 (브뢴스테드산) 또는 루이스산에 대해 높은 친화력을 갖고, 입자에 대해 공유 결합할 수 있는 임의의 염기성종이 포함된다. 양이온 경화성 화학종의 광개시에 의해 생성되는 산에 비해 약한 공액 산을 갖는 임의의 염기성종을 사용할 수 있다. 바람직한 염기 단위로는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민 및 헤테로시클릭 아민 (예컨대, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 1개 이상의 고리 질소 원자를 함유하는 다른 5원 고리 헤테로시클릭 화합물, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 1개 이상의 고리 질소 원자를 함유하는 6원 헤테로시클릭 화합물 등)이 포함된다. 가장 바람직한 염기 단위로는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민 및 이미다졸이 포함된다.
- [0061] 유용한 염기 A-B_n으로는, 당업계에 공지된 중합체-지지된 촉매 (예를 들어, 문헌 [B. C. Gates et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. I. Kroschwitz, Editor, Vol. 2, pages 708-729, John Wiley & Sons, New York (1985)]에 기재된 것들)가 포함된다. 이러한 촉매로는, 예를 들어 폴리비닐이미다졸 및 폴리(4-비닐아닐린)이 포함된다.
- [0062] *상기에 언급한 바와 같이, 염기는 광경화 동안 양이온 경화성 조성물의 다른 성분들로부터 화학적으로 단리될 수 있도록 캡슐화된다. 이러한 조성물의 경화는 산 촉매되는 것이어서 조성물 중에 존재하는 산성종의 농도에 따라 다른 속도로 일어난다고 공지되어 있다. 따라서, 광경화 동안, 중합을 개시하기에 충분한 농도로 존재하는 산성종을 갖는 것이 중요하다. 조성물 중의 염기성종은 광개시체에 의해 생성된 산성종을 중화시킬 수 있고, 양이온 개시 및 쇄 연장을 방해할 수 있다. 이는 조성물 중의 산성종의 농도 등을 감소시킴으로써 경화 속도를 지연시킬 수 있다.
- [0063] 그러나, 산성종은 또한 생성된 경화 조성물의 열적 안정성을 감소시킬 수 있고, 경화된 조성물이 특정 금속과 접촉될 때 부식을 초래할 수 있다. 캡슐화를 통해, 염기가 (사용되는 경화 조건 하에) 화학적으로 단리된 상태로 유지되어, 경화 속도를 지연시키는 데 참여할 수 없도록 할 수 있다. 그러나, 다른 조건 하에 (예를 들어 승온에서)는, 염기가 활성화되어 경화 반응 동안 생성된 임의의 산성종을 중화시킬 수 있게 됨으로써, 경화 조성물의 열적 불안정성 및(또는) 부식성을 감소시킬 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 광경화 반응은 캡슐화제 물질의 열적 상 전이 온도 훨씬 미만의 온도에서 (바람직하게는, 실온 또는 실온을 약간 초과하는 온도에서) 수행될 수 있다. 이러한 목적을 위해 유용한 열적 상 전이 온도는 중합체 캡슐화제 물질내의 현저한 결정화도의 용점이다. 적절한 유리 전이 온도 또는 현저한 열적 상 전이 온도 또한 유용할 수 있다. 광경화 반응에 의해 유리화가 진행된 후에, 생성된 경화 조성물을 가열하여 염기를 노출시킬 수 있다. 이어서, 염기가 조성물 중의 유리 산성종을 스캐빈징(scavenging) 또는 중화시킬 수 있게 된다. 염기 단위 B가 중합체-결합되어 있기 때문에, 경화 반응에 의해 생성된 산성종이 중합체 상의 염기와 결합되어 경화

된 조성물을 통해 또는 그로부터 이동할 수 없게 된다.

- [0065] 염기는 광경화 및 (예를 들어, 가열에 의한) 후속 활성화 동안 상기한 염기의 화학적 단리를 가능하게 하는 임의의 방식으로 캡슐화될 수 있다. 예를 들어, 입자 A는 1개 이상의 측쇄 결정성 중합체 형태의 캡슐화제 물질을 포함할 수 있다. 결정성 측쇄는, 예를 들어 측쇄의 용점 미만의 온도에서 염기 단위(들) 주위에 "단리 외피"를 형성함으로써 염기 온도 의존성 함수를 제공할 수 있다.
- [0066] 측쇄 결정성 중합체를 포함하는 특히 유용한 입자로는, 미국 특허 제4,830,855호 (Stewart et al.); 동 제 5,129,180호 (Stewart et al.); 동 제5,254,354호 (Stewart et al.); 동 제6,224,793호 (Hoffman et al.); 및 동 제6,255,367호 (Bitler et al.)에 기재된 것들이 포함될 수 있다. 측쇄 결정성 중합체로부터 형성되는 유용한 입자는 일반적으로, 1개 이상의 n-알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 유래된 약 6 내지 약 50개, 바람직하게는 약 12 내지 약 50개의 탄소 원자를 갖는 치환된 및(또는) 비치환된 n-알킬기를 포함하는 측쇄를 함유한다.
- [0067] 측쇄의 용점은 상기 중합체의 n-알킬기(들) 중의 탄소 원자수에 의해 조절할 수 있고, 일반적으로 중합체의 분자량 또는 다른 공단량체 단위의 존재에 크게 의존하지 않는다. 결정성 측쇄를 갖는 중합체는 일반적으로 작은 온도 범위, 예를 들어 약 30 °C 미만의 범위에 걸쳐 용융된다. 결정성 측쇄의 화학적 특성 (예를 들어, 쇠 길이)에 따라, 쇠의 용점을 조정하여 염기를 약 40 °C 내지 약 100 °C의 좁은 온도 증분에서 활성화할 수 있다. 약 60 °C 내지 약 70 °C의 범위에서 용융되는 측쇄가 가장 바람직하다. 이러한 중합체의 제법은, 예를 들어 미국 특허 제6,255,367호 (Bitler et al.)에 기재되어 있다. 본 발명의 조성물에 유용한 결정성 측쇄를 갖는 바람직한 염기로는, 상표명 "인텔리머(INTELIMER)" (예컨대, 미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재의 란덱 코포레이션(Landec Corporation)으로부터 입수가 가능한 인텔리머 중합체 7001, 7002 및 7004)로 입수가 가능한 물질이 포함된다.
- [0068] 별법으로, 염기를 1종 이상의 캡슐화제 물질내에 내포시킴으로써 캡슐화할 수 있다. 예를 들어, 캡슐화제 물질은 경화성 조성물의 나머지 성분들로부터 염기를 실질적으로 둘러싸서 화학적으로 단리하는 보호 외피를 형성할 수 있다. 마이크로캡슐화가 염기를 둘러싸는 보호 외피를 형성하는 바람직한 방법이다. 작은 고체 입자의 마이크로캡슐화를 위한 기술은 공지되어 있고, 예를 들어 입자를 캡슐화제 물질의 박막 또는 외피로 코팅하는 것을 포함할 수 있다.
- [0069] 마이크로캡슐화는, 예를 들어 문헌 [C. Thies in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J.I. Kroschwitz, Ed., Vol 16, p. 628-651, John Wiley & Sons, New York (1995)]에 더 기술되어 있다. 마이크로캡슐화에 사용되는 바람직한 캡슐화제 물질은 광경화 이전 및 광경화 동안 경화성 조성물 중에 실질적으로 불용성이고, 광경화에 참여하지 않도록 염기를 충분히 단리할 수 있고, 조성물의 온도를 증가시킴으로써 기능적으로 및(또는) 물리적으로 제거될 수 있는 것들을 포함한다. 통상적으로, 승온은 (예를 들어 결정으로부터 비결정으로의) 상 변화를 일으켜, 캡슐화제 물질이 염기로부터 "용융 이탈"되어, 염기가 조성물 중의 산성종과 반응할 수 있도록 한다. 예를 들어, 약 70 °C 초과에서 용융되는 탄화수소 기체의 왁스가 캡슐화제 물질로서 특히 유용할 수 있는 물질의 군이다. 유용한 물질로는, 스테아르산, 에이코사노산, 헥사코사노산, 옥타코사노산 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0070] 상기에 언급한 바와 같이, 본 발명의 조성물에 사용되는 염기는 바람직하게는 광경화 반응 온도에서 경화성 조성물 중에 실질적으로 불용성이다. 이 온도는 일반적으로, 중합 반응의 발열 특성으로 인해 실온 또는 실온 약간 초과인 온도일 수 있다. 염기는 약 40 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 50 °C 미만, 가장 바람직하게는 약 60 °C 미만의 온도에서 캡슐화되어 유지되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 캡슐화제 물질이 상기 온도 초과에서 열적 상 전이가 일어나고, 캡슐화제 물질의 상 전이 온도 범위가 바람직하게는 약 30 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 20 °C 미만, 가장 바람직하게는 약 10 °C 미만인 것이 바람직할 수 있다.
- [0071] **양이온 경화성 조성물의 제조**
- [0072] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은 1종 이상의 양이온 경화성 화학종, 1종 이상의 양이온 광개시제 및 1종 이상의 캡슐화된 중합체-결합 염기를 (예를 들어, 함께 도입하거나 혼합함으로써) 배합하여 제조할 수 있다. 본질적으로 임의의 순서 및 방식의 성분 배합을 이용할 수 있으나, 교반 (예를 들어, 기계적 교반 또는 고전단 혼합)의 사용이 일반적으로 바람직하다. 바람직하게는, 성분들을 염기의 임의의 활성화 온도 미만의 온도에서 배합한다. 사용되는 염기의 양은 광개시제의 농도에 따라 달라질 수 있다. 광개시제는 일반적으로 조성물 중에 (상기 언급된 3 성분의 총 중량을 기준으로) 약 0.05 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 5 중량

% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 조성물은 (상기 언급된 3 성분의 총 중량을 기준으로) 약 0.01 내지 약 10 중량%의 염기, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5 중량%의 염기를 함유할 수 있다.

[0073] 본 발명의 경화성 조성물은 또한 다른 화학종, 예컨대 점도 개질제로서 작용하거나, 공동첨가제 또는 컨디셔너로서 작용하거나, 또는 생성된 경화 조성물의 유리 전이 온도 (T_g)를 변화시킬 수 있는 공동반응물(coreactant)을 포함할 수 있다. 또한, 조성물은 다른 통상의 첨가제, 예를 들어 충전제, 안료, 보조제, 산화방지제, 점착부여제, 가소제, 염료, 계면활성제, 점도 개질제, 및 염기의 광경화 또는 안정화 작용을 방해하지 않으면서 경화된 조성물의 특성을 개질시킬 수 있는 임의의 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

[0074] **광경화**

[0075] 양이온 경화성 조성물의 적어도 일부에 (광개시제를 활성화시킬 수 있는 화학선에 노출시킴으로써) 방사선조사하여 적어도 부분적으로 경화시킬 수 있다. 경화 반응은 일반적으로 유리화점 (조성물이 유리형이 되고, 방사선조사 조건 하에 추가의 반응이 일어나지 않는 점) (예를 들어, 시간 및 온도)까지 진행되도록 수행할 수 있다. 반응의 진행은, 예를 들어 시차 광열량계 (DPC) 또는 동적 기계 분석 (DMA)에 의해 모니터링할 수 있다.

[0076] 광경화 반응은 일반적으로 사용되는 캡슐화제 물질의 상기한 열적 상 전이 온도 미만 (바람직하게는, 훨씬 미만)의 온도에서 수행할 수 있다. 경화 온도가 주변 온도에 가까운 것이 바람직할 수 있다. 이어서, 적어도 부분적으로 경화된 생성 조성물을 캡슐화제 물질에서 변화 (예를 들어, 상 변화)가 일어나기에 충분한 조건에 노출시켜 염기를 활성화시킬 수 있다. 예를 들어, 이것은 조성물의 온도를 캡슐화제 물질의 열적 상 전이 온도 초과로 상승시키는 것을 포함할 수 있다. 일반적으로, 임의의 가열 방법 (예를 들어, 대류 가열, 전도 가열, 마이크로파 가열 등)을 이용할 수 있다.

[0077] 유용한 물품은 적어도 부분적으로 경화된 생성 조성물을 포함할 수 있고, 경질의 무점착성(tack-free) 고체일 수 있다. 그러나, 물품의 열중량 분석 (TGA)에서는 물품을 가열함에 따라 150 °C 초과에서 현저한 분해가 나타날 수 있다. 물품을 열적으로 안정하게 하기 위해서는, 물품을 캡슐화제 물질의 열적 상 전이 온도 초과로 가열하여 염기를 활성화시킬 수 있다. 이러한 가열 후에 물품은 일반적으로 향상된 열적 안정성을 나타내고, 300 °C 이상에서 중량 손실이 거의 없을 수 있다.

[0078] 특히 유용한 물품은 적어도 한쪽 표면의 적어도 일부 상에 본 발명의 적어도 부분적으로 경화된 생성 조성물을 갖는 기재를 포함한다. 유용한 기재는 경화된, 부분적으로 경화된 또는 경화성 조성물로 코팅되거나 피복될 수 있는 임의의 형상 또는 치수를 갖는 임의의 표면을 포함할 수 있다. 원하는 경우, 경화를 캡슐화제 물질의 열적 상 전이 온도 미만의 온도에서 수행하는 한, 경화성 조성물을 기재에 도포하기 전에 부분적으로 경화시킬 수 있다. 부분적으로 경화된 조성물의 물리적 특성 (예컨대, 점도, 점착성 등)은 기재로의 도포를 촉진시킬 수 있다.

[0079] 본 발명에 의해 고려되는 물품은, 예를 들어 산에 의해 열화 (예를 들어, 부식)되는 기재를 포함할 수 있고, 이는 본 발명의 조성물이 이러한 기재에 사용하기에 특히 잘 적합화된 것이기 때문이다. 이러한 기재로는, 철, 알루미늄, 구리, 코발트, 니켈 등과 같은 산화성 금속 및 이들의 합금이 포함된다. 또한, 기재는 인듐-주석-산화물 (ITO)과 같은 전자 장치에 사용되는 전자 회로 기판 또는 기재를 포함할 수 있다.

[0080] <실시예>

[0081] 본 발명의 목적 및 이점을 하기 실시예로써 더욱 설명하지만, 이들 실시예에 언급된 특정 물질 및 그의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하도록 의도되어선 안된다.

[0082] 실시예에서, 모든 부, 비율 및 %는 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 모든 실시예는 달리 언급되지 않는 한 주변 분위기에서 (통상적 양의 산소 및 수증기의 존재 하에) 제조하였다. 고체 트리아릴술포늄 헥사플루오로안티모네이트 (Ar_3SSbF_6)는 본질적으로 미국 특허 제4,173,476호 (Smith et al.)에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 트리아릴술포늄 메티드 ($Ar_3S(C(SO_2CF_3)_3$) 및 트리스-(트리플루오로메틸술포닐)메탄은 본질적으로 미국 특허 제5,554,664호 (Lamanna et al.)에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0083] **용어**

[0084] **실시예에서 사용된 성분들의 종류**

[0085] 본원에서 사용된 바와 같이,

- [0086] "시라큐어 UVR 6105"는 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시 시클로헥산카르복실레이트를 나타낸다.
- [0087] "인텔리머 7001"은 미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재의 란텍 코포레이션으로부터 구입한 반-결정성 아크릴레이트 및 지방족 3급 아민을 포함하는 중합체-결합 염기를 나타낸다.
- [0088] "인텔리머 7004"는 미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재의 란텍 코포레이션으로부터 구입한 반-결정성 아크릴레이트 및 이미다졸을 포함하는 중합체-결합 염기를 나타낸다.
- [0089] "실웨트(SILWET) L-7230"은 미국 코네티컷주 미들버리 소재의 OSi 스페셜티즈, 크롬프톤 코포레이션(OSi Specialties, Crompton Corp.)으로부터 구입한 실리콘 계면활성제 습윤제를 나타낸다.
- [0090] "술포늄 메티드"는 $Ar_3S^+ C(SO_2CF_3)_3$ 을 나타낸다.
- [0091] "술포늄 SbF₆"는 $Ar_3S^+ SbF_6^-$ 을 나타낸다.
- [0092] "술포늄 이미드"는 $Ar_3S^+ N(SO_2CF_3)_2$ 를 나타낸다.
- [0093] "술포늄 트리플레이트"는 $Ar_3S^+ SO_3CF_3$ 를 나타낸다.
- [0094] "톤 0301"은 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 폴리(카프로락톤)트리올을 나타낸다.
- [0095] **시차 주사 열량측정 (DSC)**
- [0096] 시차 주사 열량측정 (DSC)은, 삽입 후 양이온 중합성 단량체의 열 경화와 관련된 발열 반응 열을 측정하는 데 사용되는 TA 인스트루먼츠 인크.(TA Instruments Inc., 미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재) 2920 DSC 시차 주사 열량계에서 수행하였다. DSC 샘플은 전형적으로 6 내지 12 mg이었다. 밀봉된 알루미늄 팬 액체 샘플 팬 중에서 실온 (23 °C)으로부터 300 °C까지 10 °C/분의 속도로 테스트를 수행하였다. 반응 과정으로부터의 데이터를 온도에 대한 열 유동을 나타내는 차트 상에 그래프화하였다. 발열 피크 하의 적분 면적은 반응 동안 생성된 총 발열 에너지를 나타내고, 이것은 줄/그램 (J/g)으로 측정되며; 발열 에너지는 경화도 (즉, 중합도)에 비례한다. 발열 프로파일 (즉, 개시 온도 (반응이 일어나기 시작하는 온도), 피크 온도 및 종결 온도)은 단량체 샘플을 경화시키는 데 필요한 조건에 대한 정보를 제공한다. 임의의 특정 반응에서, 발열에 대한 낮은 개시 및(또는) 피크 온도로의 이동은 단량체가 저온에서 중합되는 것을 나타내고, 이는 짧은 겔 시간에 상응한다.
- [0097] **시차 광열량분석 (DPC)**
- [0098] 시차 광열량분석을 사용하여 노광 동안 양이온 중합성 단량체의 광개시된 경화와 관련된 발열 반응 열을 측정하였다. DPC 샘플 크기는 전형적으로 6 내지 12 mg이었다. 개방 알루미늄 팬 중에서 질소 퍼징 하에, TA 인스트루먼츠 인크. 930 시차 광열량계가 장착된 TA 인스트루먼츠 인크. 2920 DSC 베이스 (미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 TA 인스트루먼츠 인크.)에서 테스트를 수행하였다. 200 와트 수은 램프를 광분해 단계에 사용하였다. 전형적인 실험에서, 샘플은 전체 DPC 실험에 걸쳐 원하는 온도에서 등온으로 유지하였다. 샘플을 2분 동안 어둡게 유지한 후, 서터를 개방하여 샘플에 5분 동안 방사선조사하고, 그 후 서터를 폐쇄하여 샘플을 추가로 2분 동안 어둡게 유지하였다. DPC 실험으로부터의 데이터를 시간에 대한 발열 열 유동을 나타내는 차트 상에 그래프화하였다. 발열 피크 하의 면적은 광조사 동안 생성된 총 발열 에너지를 나타내고, 이것은 줄/그램 (J/g)으로 측정된다. 발열 에너지는 경화도에 비례하고, 임의의 특정 반응에 대해 총 DPC 발열 에너지의 증가는 광조사 동안의 높은 경화도를 나타낸다.
- [0099] **열중량 분석 (TGA)**
- [0100] 열중량 분석을 이용하여 조절된 분위기 하에 물질의 중량 변화를 온도의 함수로서 측정하였다. 질소 하에 TA 인스트루먼츠 인크. (미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재) 2950 TGA 열중량 분석기에서 테스트를 수행하였다. 전형적으로 20 mg 미만의 중량을 갖는 샘플을 알루미늄 팬에 배치하고, 이어서 백금 팬 중에 배치하였다. 샘플을 실온 (23 °C)으로부터 350 °C까지 10 °C/분의 속도로 가열하였다. TGA 실험으로부터의 데이터를 온도에 대한 원래 중량의 %를 나타내는 차트 상에 플롯팅하였다.
- [0101] **동적 기계 분석 (DMA)**

[0102] 동적 기계 분석 측정을 이용하여 적어도 부분적으로 경화된 조성물의 T_g 를 측정하였다. 측정은 대략 10 mm x 0.5 mm 크기의 샘플로 수행하였다. 인장 모드로 작동하는 세이코(Sieko) DMA 동적 기계 분석기 (미국 위스콘신 주 매디슨 소재의 써모 하크(Thermo Haake)) 유닛을 이용하여 측정을 수행하였다. 먼저 샘플을 대략 -70 °C까지 냉각시킨 후, 온도를 2 °C/분으로 300 °C까지 상승시킴으로써 테스트를 수행하였다. 사용된 진동 주파수는 1 Hz였다. 생성된 DMA 트레이스를 기기와 함께 제공된 소프트웨어로 분석하였다. 샘플의 T_g 는 Tan δ 피크에서의 최대값으로 측정하였다.

[0103] **비교예 C1 내지 C8**

[0104] 유리 단지 중에서 시라큐어 UVR 6105/톤 0301 (60:40 w/w)를 배합하여 에폭시/폴리올 마스터 모액을 제조하였다. 유리 단지를 캡핑하여, 50 °C로 예열된 데스패치(Despatch) LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인더스트리, 인크.(Despatch Industries, Inc.))에 배치하였다. 15분 동안 가열한 후, 단지를 수동 진탕시켜 용액 성분들의 완전한 혼합을 보장하였다.

[0105] DPC, DMA 및 TGA 분석 기술에 의해 경화도 및 열적 안정성에 대한 광개시제 농도 변화 효과를 평가하였다. 유리 단지 중에서 마스터 모액 20 g을 적절한 광개시제와 표 1에 기재된 양으로 배합하여, 다양한 농도의 상이한 광개시제를 갖는 6종의 모액을 제조하였다. 에폭시/폴리올/광개시제 혼합물을 함유하는 유리 단지를 캡핑하여, 50 °C로 예열된 모델 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인더스트리, 인크.로부터 제조)에 배치하여 성분들의 완전한 용해를 보장하였다. 가열 후, 단지를 대략 15분 동안 격렬히 수동 진탕시킨 후, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다.

표 1

[0106]

비교예 No.	모액 No.	광개시제	광개시제의 양 (g)
C1	1	술포늄 메티드	0.2
C2	2	술포늄 메티드	0.1
C3	3	술포늄 메티드	0.05
C4	4	술포늄 SbF ₆	0.2
C5	5	술포늄 SbF ₆	0.1
C6	6	술포늄 SbF ₆	0.05
C7	7	술포늄 이미드	0.2
C8	8	술포늄 트리플레이트	0.2

[0107] 생성된 조성물을 (방사선 조사 후) DPC로 평가하여 경화도를 측정하였다. DMA 및 TGA를 이용하여 유리 전이 온도 및 열적 안정성을 각각 평가하였다. 7 mil 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 (0.007 in, 0.178 mm)을 사용하여 주형을 형성함으로써 상기 기술을 위한 샘플을 제조하였다. 주형 구조물은 내부에 1개 이상의 0.25 in x 2 in (6.35 mm x 50.8 mm) 개구 커트를 갖는 PET 필름, 및 PET 필름 하부에 배치된 실리콘 처리된 PET 배출 필름의 2 mil (0.002 in, 0.051 mm) 두께 PET 조각으로 구성되었다. 주형을 모액으로 충전시키고, 제2의 실리콘 처리된 PET 배출 필름의 2 mil (0.002 in, 0.051 mm) 조각을 상부에 배치하였다. 고무 핸드 롤러를 사용하여 생성된 샌드위치 구조물을 온화하게 평탄화하였다. 샌드위치 구조물을 알루미늄 플레이트에 테이블핑하고, D형 밸브를 사용하여 600 와트 UV 프로세서 (미국 20878-1357 메릴랜드주 개터스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.))로 방사선조사하였다. 샘플에 2 J/cm²의 조사량으로 조사한 후, 데스패치 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인더스트리, 인크.)을 사용하여 15분 동안 각각 50, 75, 100, 120 및 140 °C에서 열적 후-베이킹(postbake)하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0108]

비교예 No.	모액 No.	DPC 엔탈피 (J/g)	T_g	346 °C에서의 중량 손실 (%)
C1	1	291	63.6	63

C2	2	310	65.9	59
C3	3	288	65.9	55
C4	4	316	60.5	10
C5	5	308	60.4	10
C6	6	285	58.8	9
C7	7	208.9	67.8	62
C8	8	0	66.7	65

[0109] **실시예 1 내지 8**

[0110] 실시예 1 내지 8에서는, 캡슐화된 중합체-결합 염기를 상기한 모액 1 내지 8의 일부 20 g에 첨가하였다. 염기의 종류 및 양은 하기 표 3에 나타내었다. 염기를 고속 디스퍼세이터(Dispersator, 상표명) 혼합기 (미국 펜실바니아주 템플 소재의 프리미어 밀 코퍼레이션(Premier Mill Corporation))를 사용하여 대략 2분 동안 3000 rpm으로 모액 중에 분산시켰다. 생성된 조성물을 20분 동안 주변 온도에서 진공 오븐 중에 배치하여 탈기시키고, 이어서 탈기 직후에 사용하였다.

표 3

[0111]

실시예 No.	모액 No.	캡슐화된 중합체-결합 염기	캡슐화된 중합체-결합 염기의 양
1	1	인텔리머 7001	0.22 g
2	1	인텔리머 7004	0.31 g
3	2	인텔리머 7001	0.22 g
4	2	인텔리머 7004	0.31 g
5	3	인텔리머 7001	0.22 g
6	3	인텔리머 7004	0.31 g
7	7	인텔리머 7004	0.31 g
8	8	인텔리머 7004	0.31 g

[0112] DPC를 이용하여 경화에 대한 염기의 효과를 평가하였다. DMA를 이용하여 유리 전이 온도를 측정하고, TGA를 이용하여 방사선조사 후 조성물의 열적 안정성을 평가하였다. 7 mil 두께의 PET 필름 (0.007 in, 0.178 mm)를 사용하여 주형을 형성함으로써 상기 기술을 위한 샘플을 제조하였다. 주형 구조물은 내부에 1개 이상의 0.25 in x 2 in (6.35 mm x 50.8 mm) 개구 커트를 갖는 PET 필름, 및 폴리에스테르 필름 하부에 배치된 실리콘 처리된 PET 배출 필름의 2 mil (0.002 in, 0.051 mm) 두께 PET 조각으로 구성되었다. 주형을 모액으로 충전시키고, 제2의 실리콘 처리된 PET 배출 필름의 2 mil (0.002 in, 0.051 mm) 조각을 상부에 배치하였다. 고무 핸드 롤러를 사용하여 생성된 샌드위치 구조물을 온화하게 평탄화하였다. 샌드위치 구조물을 알루미늄 플레이트에 테이블핑하고, D형 벌브를 사용하여 600 와트 UV 프로세서 (미국 20878-1357 메릴랜드주 개터스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.)로 방사선조사하였다. 샘플에 2 J/cm²의 조사량으로 조사한 후, 테스페치 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 테스페치 인더스트리스, 인크.)을 사용하여 15분 동안 각각 50, 75, 100, 120 및 140 °C에서 열적 후-베이킹하였다. 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0113]

실시예 No.	DPC 엔탈피 (J/g)	T _g	346 °C에서의 중량 손실 (%)
1	292	71.9	55
2	293	68.8	6
3	275	68.4	42
4	294	70.4	7
5	271	-	13
6	249	-	11
7	210.1	67.2	8
8	0	56.4	52

[0114] 표 4에 기재된 데이터는, 표 2의 적절한 비교예와 비교함으로써 확인되는 바와 같이, 캡슐화된 중합체-결합 염기의 첨가가 노광 동안 중합을 유의하게 억제하지 않는다는 것을 보여준다. 실시예 5 및 6에서는 T_g 가 측정되지 않았다. 추가로, 표 4의 결과는 캡슐화된 중합체-결합 염기의 첨가가 일반적으로 열적 안정성을 향상시킨다는 것을 보여준다.

[0115] **비교예 C9 및 C10, 및 실시예 9 내지 12**

[0116] **구리에 대한 광중합 조성물의 부식 보호 특성**

[0117] 배합물을, 150 μ 구리층을 포함하는 (스퍼터링에 의해 침착됨) PET 필름 상에 코팅이 구리와 접촉되도록 코팅하여 경화시켰다. 코팅 전에, 구리/PET 필름을 묽은 황산 (500 mL 탈이온수 중 7 mL 진한 H_2SO_4)을 함유하는 유리 베이킹 디쉬에 침지시킨 후, 2분 동안 탈이온수로 행구었다. 생성된 구리 기재를 질소로 건조 블로잉한 후, 50 $^{\circ}C$ 로 예열된 데스패치 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인터스트리스, 인크.)에 대략 20분 동안 배치하였다. 기재를 오븐으로부터 제거한 후, 배합물을 즉시 코팅하였다.

[0118] 유리 용기 중에서 마스터 모액 (상기에 기재함) 20 g을 하기 표 5에 기재된 적절한 광개시제 0.20 g과 배합하여, 비교예 C9 및 C10, 및 실시예 9 내지 12의 배합물을 제조하였다. 생성된 혼합물을 함유하는 유리 단지를 캡핑하여, 50 $^{\circ}C$ 로 예열된 데스패치 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인터스트리스, 인크.)에 배치하여 성분들의 완전한 용해를 보장하였다. 대략 30분 동안 가열한 후, 단지를 대략 15분 동안 격렬히 수동 진탕시킨 후, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 9 내지 12에서는, 적절한 캡슐화된 중합체-결합 염기를 표 5에 기재된 양으로 첨가하고, 고속 디스퍼세이터 (상표명) 혼합기(미국 펜실바니아주 템플 소재의 프리미어 밀 코포레이션)를 사용하여 대략 2분 동안 3000 rpm으로 혼합하였다.

[0119] 비교예 C9 및 C10에서는, 각각 비교예 C1 및 C4에서 제조된 모액을 사용하였다. 실시예 9 및 10에서는, 실시예 1 및 2에서 제조된 조성물을 사용하였다. 실시예 11 및 12에서는, 모액 4를 사용하여 본질적으로 실시예 1 및 2에서와 같이 조성물을 제조하였다.

표 5

실시예 No.	모액 No.	캡슐화된 중합체-결합 염기	캡슐화된 중합체-결합 염기의 양	광개시제
C9	1	없음	없음	술포늄 메티드
C10	4	없음	없음	술포늄 SbF_6
9	1	인텔리머 7001	0.22 g	술포늄 메티드
10	1	인텔리머 7004	0.31 g	술포늄 메티드
11	4	인텔리머 7001	0.22 g	술포늄 SbF_6
12	4	인텔리머 7004	0.31 g	술포늄 SbF_6

[0121] 표 5의 조성물을 나이프 코터를 사용하여 PET 필름 표면에 2 mil 두께 (0.002 in, 0.05 mm)로 도포하고, 실리콘 처리된 PET 배출 라이너의 2 mil (0.002 in, 0.05 mm) 두께 조각을 탑 시트로서 사용하였다. 생성된 샌드위치 구조물을 알루미늄 플레이트에 테이핑하고, D형 밸브가 장착된 600 와트 UV 프로세서 (미국 20878-1357 메틸렌 드루 개터스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.)로 방사선조사하였다. 샘플에 2 J/cm^2 의 조사량으로 조사하였다. 조사 후, 열적 후-베이킹 동안 컬링을 방지하기 위해 유리 플레이트를 각 필름 샘플 상부에 배치하였다. 데스패치 LFD 1-42-3 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인터스트리스, 인크.)을 사용하여 15분 동안 각각 50, 75, 100, 120 및 140 $^{\circ}C$ 에서 열적 후-베이킹하였다. 염기 함유 샘플은 분산된 고체로 인해 알갱이형 외관을 나타내었다.

[0122] 적어도 부분적으로 경화된 생성 샘플을, 데스패치 LEA 1-69 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 데스패치 인터스트리스, 인크.) 및 와틀로(Watlow) 922 마이크로프로세서에 기초한 램핑 조절기 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 와틀로 일렉트로닉 매뉴팩처링 컴파니(Watlow Electronic Manufacturing Company))로부터 구성된 상대 습도 85 %, 85 $^{\circ}C$ 챔버에 배치하였다. 샘플을 주기적으로 육안 검사하여 시간에 따라 변화를 모니

터링하였다. 챔버내에서 대략 2시간 후, 샘플을 육안으로 검사하였다. 비교예 C9의 샘플은 어두워졌고, 일부 영역에서 광택이 손실되었으나, 전반적으로 여전히 구리색을 나타내는 반면, 실시예 9 및 10의 샘플은 에이징 (aging) 전의 샘플의 광택 및 색을 대부분 유지하는 것으로 나타났다. 비교예 C10의 샘플은 구리가 약간 어두워지고, 일부 영역에서 광택이 손실된 가시 영역을 가졌으나, 여전히 불투명하였고, 추가로 이 샘플의 다른 영역은 본질적으로 투명하고 녹색 또는 무색을 나타내었다. 비교예 의하면, 실시예 11 및 12의 샘플은 에이징 전의 샘플의 광택 및 색을 대부분 유지하였고, 실시예 12의 샘플은 본질적으로 변화되지 않았다.

[0123] **비교예 C11 내지 C13, 및 실시예 13 및 14**

[0124] **알루미늄에 대한 광증합 조성물의 부식 보호 특성**

[0125] 알루미늄 증발에 의해 알루미늄 코팅된 PET 필름 (80 μ Al)을 제조하고, 본질적으로 비교예 C9 및 C10, 및 실시예 9 내지 12에 대해 상기한 바와 같이 세척하고, 코팅하고, 경화시켰다. 생성된 증기 코팅된 필름의 투과율은, 분광방사계의 검출기와 램프 사이에 증기 코팅된 필름이 있는 경우와 없는 경우의 오스람 실바니아(Osram-Sylvania) BS575 HR SE 금속 할라이드 램프 (미국 매사추세츠주 덴버스 소재의 오스람 실바니아로부터 입수가 가능)의 조사량을 비교함으로써 측정하였다. 사용된 분광방사계는, 옵트로닉스 옵토랩(Optronics'Optolab, 상표명) 소프트웨어로 작동하는 적분구 (옵트로닉스(Optronics) OL752-S)를 갖는 옵트로닉스 OL754 (미국 플로리다주 올랜드 소재의 옵트로닉 레보라토리즈, 인크.(Optronic Laboratories, Inc.))였다. 분광방사계를 미국 국립 표준 기술원 (NIST)에 대해 트레이스가능한 보정으로 텅스텐 할라이드 램프(옵트로닉스 OL752-10E)를 사용하여 보정하였다. 사용된 측정 영역은 직경 38 mm의 원이었다. 증기 코팅된 필름에 의해 투과된 빛의 분획을 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0126] <수학적 식 1>

[0127] $T_{\lambda} = I_{f,\lambda} / I_{o,\lambda}$

[0128] 식 중,

[0129] T = 증기 코팅된 필름에 의해 투과된 파장 λ에서의 빛의 분획

[0130] λ = 투과율이 측정된 파장 (nm) (250 내지 400 nm에서 2 nm 증분으로 측정함)

[0131] $I_{f,\lambda}$ = 광원과 분광방사계의 검출기 사이에 증기 코팅된 필름을 삽입하여 측정된 파장 λ에서의 조사량

[0132] $I_{o,\lambda}$ = 광원과 분광방사계의 검출기 사이의 광로에 아무것도 없이 측정된 파장 λ에서의 조사량.

[0133] 초기 투과율 측정치를 얻은 후에, 샘플을 테스페치 LEA 1-69 오븐 (미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 테스페치 인더스트리스, 인크.) 및 와틀로 922 마이크로프로세서에 기초한 램핑 조절기 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 와틀로 일렉트로닉 매뉴팩처링 컴파니)로부터 구성된 상대 습도 85 %, 85 °C 챔버에서 에이징하였다. 대략 3일 에이징 후에 샘플을 모니터링하고 비교하여, 하기 표 6에 나타난 투과율 측정치를 얻었다.

표 6

[0134]

실시예 No.	샘플	에이징 후 투과율 증가 (%)
C11	알루미늄 자체	686
C12	모액 No. 4	2434
C13	모액 No. 1	32456
13	비교예 No. 12	1
14	비교예 No. 10	-2

[0135] **비교예 C14 및 C15, 및 실시예 15 및 16**

[0136] **인듐-주석-패틴화된 유리에 대한 광증합 조성물의 부식 보호 특성**

[0137] 배합물을 한쪽 표면 상에 전도성 인듐-주석-산화물 (ITO)의 패턴을 갖는 유리 슬라이드 (20 mm x 33 mm) 상에 코팅하였다. 패턴은, 4 mm x 28 mm 트레이스로 연결된, 유리 표면의 좁은 연부를 따라 배치된 ITO의 2개의 2.5

mm x 20 mm 패드로 구성되었다. ITO 두께는 700 Å이었다.

[0138] 성분들을 배합하고 우드 어플리케이터 스틱 (퓨리탄(Puritan) 브랜드, 미국 메인주 길포드 소재의 하드우드 프로덕츠 컴파니(Hardwood Products Co.)로부터 입수가능)을 이용하여 수동 교반하여, 시라큐어 UVR-6105 60 g, 톤 0301 40 g, $Ar_3S^+ SbF_6^-$ 1 g 및 실웨트 L-7230 3 방울을 포함하는 모액 (모액 A)을 제조하였다. 성분들을 배합하고 우드 어플리케이터 스틱을 이용하여 수동 교반하여, 시라큐어 UVR-6105 60 g, 톤 0301 40 g, $Ar_3S^+ C(SO_2CF_3)_3^-$ 1 g 및 실웨트 L-7230 3 방울을 포함하는 모액 (모액 B)을 제조하였다. 2종의 모액을 오븐에 배치하고, 30분 동안 80 °C로 예열한 후, 수동 교반하였다. 각각의 모액 10 g 부분을 유리 단지로 옮기고, 각각에 인텔리머 7004 (캡슐화된 중합체-결합 염기) 0.150 g을 첨가하고, 고전단 혼합기 (미국 펜실바니아주 템플 소재의 프리미어 밀 코포레이션)의 디스퍼세이터 (상표명) 혼합기를 사용하여 대략 2분 동안 3000 rpm으로 분산시켜 2종의 염기를 함유하는 용액을 형성하였다.

[0139] 감압성 접착 테이프를 사용하여 측면 영역을 마스킹하여, 4종의 배합물 (2종의 모액 및 인텔리머 7004 염기를 함유하는 2종의 용액)을 ITO-패턴화된 유리의 중앙 바에 걸쳐 6 mil (0.152 mm) 두께로 코팅하였다. 2개의 슬라이드를 각 배합물로 코팅하였다. 코팅된 슬라이드를, D형 벌브가 장착된 600 와트 UV 프로세서 (미국 20878-1357 메릴랜드주 개터스버그 소재의 퓨전사)를 사용하여 2 J/cm²의 자외선 (UV)에 노광시킨 후, 100 °C에서 30분 동안 후-베이킹하였다. 적어도 부분적으로 경화된 생성 샘플을 85 °C, 상대 습도 85 % 챔버에 배치하고, 플루크(Fluke) 77 시리즈 II 초소형 멀티미터 (미국 워싱턴주 에버렛 소재의 플루크 코포레이션(Fluke Corporation))를 사용하여 시간에 따라 2개의 슬라이드 패드 사이의 저항을 모니터링하였다. 표 7의 데이터는 시간에 따른 저항 측정치를 보여주고, "오프 스케일" 관독치는 32 x 10⁶ Ω 초과 저항을 의미한다.

표 7

[0140]

실시예 No.	샘플	시간 (시간)에 대한 저항 측정치 (Ω)		
		초기	24시간	612시간
C14	모액 B	226 Ω	오프 스케일	오프 스케일
15	모액 B + 염기	223 Ω	234 Ω	266 Ω
C15	모액 A	221 Ω	240 Ω	오프 스케일
16	모액 A + 염기	230 Ω	239 Ω	234 Ω

[0141] 본 발명의 범위 및 사상에서 벗어나지 않는 본 발명에 대한 다양한 변화 및 변형이 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명은 본원에 기재된 예시적 실시양태 및 실시예에 의해 부당히 제한되도록 의도되지 않으며, 이러한 실시예 및 실시양태는 단지 예로써 제공된 것이고, 본 발명의 범위는 하기 본원에 기재된 청구의 범위에 의해서만 제한되도록 의도된다는 것을 이해하여야 한다.