



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B05D 3/06 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

B05D 3/08 (2006.01)

B05D 3/10 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0132540

(43) 공개일자 2006년12월21일

(21) 출원번호 10-2006-7002435

(22) 출원일자 2006년02월03일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년02월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/051600

(87) 국제공개번호 WO 2005/021824

국제출원일자 2004년07월26일

국제공개일자 2005년03월10일

(30) 우선권주장 03102424.3 2003년08월04일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 마코르 조르조
이탈리아 아이-40037 사쏘 마르코니 (비오) 비아 베르타키 5
텔레스카 로산나
이탈리아 아이-40037 사쏘 마르코니 (비오) 비알레 누오보 26/2
루이즈 에두아르도
스위스 체하-4058 바젤 쇠나우슈트라쎄 60/4
일그 슈테판
스위스 체하-4304 기베나흐 모오스맷트슈트라쎄 93

(74) 대리인 신현문
정상구
이범래

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 강한 접착성 피막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은

무기 또는 유기 기판에 저온 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리 또는 화염 처리를 수행하는 단계(a),

하나 이상의 광개시제 또는 당해 광개시제와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물, 또는 상기한 성분의 용액, 현탁액 또는 에멀전을 상압에서 무기 또는 유기 기판에 도포하는 단계(b),

적당한 방법을 사용하여 상기한 성분을 건조 및/또는 전자기파로 조사하는 단계(c) 및

임의로, 이렇게 예비처리된 기관에 금속, 반금속 또는 금속 산화물을 증착시키는 단계(d)를 포함하는, 무기 또는 유기 기관에 강한 접착성 금속 피막의 제조방법 및 이를 위한 상응하는 장치에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

무기 또는 유기 기관에 저온 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리 또는 화염 처리를 수행하는 단계(a),

하나 이상의 광개시제 또는 당해 광개시제와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물, 또는 상기한 성분의 용액, 현탁액 또는 에멀전을 무기 또는 유기 기관에 도포하는 단계(b),

단계(b)의 층을 임의로 건조시키고, 전자기파로 조사하는 단계(c) 및

광개시제로 예비피복된 기관에 금속, 반금속 또는 금속 산화물을 기상으로부터 증착시키는 단계(d)를 포함하는, 무기 또는 유기 기관에 강한 접착성 금속 피막을 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 단계(d)에서, 전자기파 조사가 기상으로부터 금속, 반금속 또는 금속 산화물을 증착시키는 동안 또는 증착시킨 후에 수행되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 광개시제가 벤조인, 벤질 케탈, 아세토페논, 하이드록시알킬페논, 아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 설파이드, 아실옥시이미노케톤, 퍼옥시 화합물, 할로젠화 아세토페논, 페닐글리옥살레이트, 이량체성 페닐글리옥살레이트, 벤조페논, 옥심 및 옥심 에스테르, 티오크산톤, 티아졸린, 페로센, 쿠마린, 디니트릴 화합물, 티타노센, 설펜 염, 요오도늄 염, 디아조늄 염, 오늄 염, 보레이트, 트리아진, 비스이미다졸, 폴리실란, 염료 및 상응하는 광개시제 및/또는 증감제의 부류로부터의 화합물 또는 이들의 배합물인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 광개시제가 화학식 I 또는 화학식 Ia의 화합물인 방법.

화학식 I

(RG)-A-(IN)

화학식 Ia

(IN)-A-(RG')-A-(IN)

위의 화학식 I 및 Ia에서,

(IN)은 광개시제 기본 구조이고,

A는 스페이서 그룹 또는 단일결합이며,

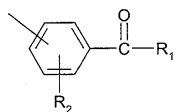
(RG)는 수소 또는 하나 이상의 관능성 에틸렌계 불포화 그룹이고,

(RG')는 단일결합, 하나 이상의 관능성 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 2가 라디칼, 또는 3가 라디칼이다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 화학식 I 또는 Ia의 화합물에서, (IN)이 화학식 II 또는 III의 광개시제 기본 구조인 방법.

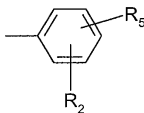
화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 III에서,



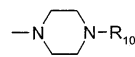

R_1 은 화학식  (A), $-CR_6R_7R_8$ (B), $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(OCH_2CH_2)_nOR_{11}$ (C) 또는 화학식 III의 그룹이고,

n 은 0 내지 6이며,

R_2 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 할로젠 또는 (RG)-A-의 그룹이거나, R_1 이 화학식 A의 그룹인 경우, 카보닐 그룹에 대해 오르토 위치의 두 개의 R_2 라디칼은 함께 -S- 또는 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 일 수도 있고,

R_3 및 R_4 는 각각 서로 독립적으로 C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알카노일, 페닐 또는 벤조일(여기서, 라디칼 페닐 및 벤조일 라디칼은 각각 할로젠, C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알킬티오 또는 C_1 - C_6 알콕시로 치환되거나 치환되지 않는다)이며,

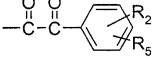
R_5 는 수소, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시 또는 (RG)-A-의 그룹이고,

R_6 은 OR_9 또는 $N(R_9)_2$ 이거나, , , ,  또는 SO_2R_9 이며,

R_7 및 R_8 은 각각 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_1 - C_{12} 알콕시, 페닐 또는 벤질이거나, R_7 및 R_8 은 함께 C_2 - C_6 알킬렌이고,

R_9 는 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 C_1 - C_6 알카노일이며,

R_{10} 은 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고,


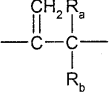
R_{11} 은 C_1 - C_4 알킬 또는 이며,

X_1 은 산소 또는 황이다.

청구항 6.

제5항에 있어서, 화학식 I 또는 Ia의 화합물에서,

(RG)가 $R_cR_bC=CR_a$ -이고,

(RG')가  또는 이며,

R_a , R_b 및 R_c 가 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 알킬, 특히 수소 또는 메틸인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 광개시제(들) 또는 당해 광개시제와 단량체 또는 올리고머와의 혼합물이 용액, 현탁액 및 에멀전 형태의 하나 이상의 액체(예를 들면, 용매 또는 물)와 배합되어 사용되는 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에서, 불활성 가스 또는 불활성 gas와 반응성 gas와의 혼합물이 플라즈마 gas로서 사용되는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 공기, H_2 , CO_2 , He, Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2 또는 H_2O 가 단독으로 사용되거나 혼합물의 형태로 사용되는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 도포된 광개시제 층의 두께가 500nm 이하, 특히 단분자층 내지 200nm인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 공정 단계(b)가 공정 단계(a) 직후 또는 공정 단계(a) 이후 24시간 이내에 수행되는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 공정 단계(b)에서의 광개시제 또는 광개시제들의 농도가 0.01 내지 99.5%, 바람직하게는 0.1 내지 80% 인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 공정 단계(c)가 공정 단계(b) 직후 또는 공정 단계(b) 이후 24시간 이내에 수행되는 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 공정 단계(c)에서의 건조가 오븐 속에서 수행되거나, 가온 가스, 가열된 롤러, IR 또는 마이크로파 라디에이터를 사용하여 수행되거나, 흡수에 의해 수행되는 방법.

청구항 15.

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 단계(c) 및/또는 단계(d)에서의 조사가, 파장 범위가 200 내지 700nm인 전자기파를 방출하는 광원을 사용하여 수행되거나, 전자 빔에 의해서 수행되는 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, 공정 단계(c)에서의 조사 후에 가교결합되지 않은, 공정 단계(b)에서 도포된, 광개시제들 또는 당해 광개시제와 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물의 일부가 용매 및/또는 물을 사용한 처리에 의해 및/또는 기계적으로 제거되는 방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, 공정 단계(d)에서의 조사 후, 피막의 일부가 용매 및/또는 물을 사용한 처리에 의해 및/또는 기계적으로 제거되는 방법.

청구항 18.

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 있어서의 광개시제, 특히 불포화 광개시제의 용도.

청구항 19.

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 따르는 방법으로 수득 가능한 강한 접착성 피막.

명세서

본 발명은 무기 또는 유기 기관에 저온 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리 또는 화염 처리를 수행하고, 상압에서 무기 또는 유기 기관에 하나 이상의 광개시제를 도포하며, 광개시제로 예비처리된 기관을 금속으로 피복시켜, 무기 또는 유기 기관 상에 강한 접착성 금속 피막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 층을 제조하는 데 있어서의 광개시제의 용도 및 강한 접착성 피막 지체에 관한 것이기도 하다.

무기 또는 유기 기판, 특히 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 불소 함유 폴리올레핀과 같은 비극성 기판 상의 피막(예를 들면, 피니쉬, 페인트, 인쇄 잉크 또는 접착제)의 접착 특성은 종종 불충분하다. 이러한 이유로, 만족스러운 결과를 달성하기 위해 추가의 처리를 실시해야 한다. 먼저 특수한 하도용 피막, 소위 하도제를 도포한 다음, 이에 목적하는 피막을 도포함으로써 접착성을 개선시킬 수 있다.

추가 가능성은 피복시키고자 하는 기판을 플라즈마 처리 또는 코로나 처리에 노출시킨 다음 이를 피복시키는 데 있으며, 이때 이러한 두 가지 작업 사이에, 예를 들면, 아크릴레이트 단량체로 그래프팅하는 공정을 수행하는 것도 가능하다[문헌 참조; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314, (1993)].

저온 플라즈마의 제조 및 유기 또는 무기 박층의 플라즈마 증착(plasma-assisted deposition)(둘다 진공 조건 및 상압하에서)이 얼마전부터 공지되어 있다. 근본적인 원칙 및 용도가, 예를 들면, 문헌[참조; A. T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" in "Technology and Application of Plasma Chemistry", edited by J. R. Holahan and A. T. Bell, Wiley, New York (1974) and H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1), 1, (1983)]에 기재되어 있다.

플라즈마 속에서 중합을 수행하여 중합체성 층을 증착시키고 하도제로서 사용하는 것도 가능하다. 근본적인 원칙 및 용도가, 예를 들면, 문헌[참조; H. Biederman, Y. Osada "Plasma Polymerization Processes" in "Plasma technology 3" edited by L. Holland, Elsevier, Amsterdam 1992]에 기재되어 있다.

또한, 플라스틱 표면을 플라즈마 처리할 수 있으며, 그 결과 이후에 도포된 피니쉬가 플라스틱 기판에 대해 향상된 접착성을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 진공 조건하에서의 저온 플라즈마에 대해서는 문헌[참조; H. J. Jacobasch et al. in Farbe + Lack 99(7), 602-607(1993)]에 기재되어 있고, 진공에서 상압 이하의 조건에서의 플라즈마에 대해서는 문헌[참조; J. Friedrich et al. in Surf. Coat. Technol. 59, 371-6(1993)]에 기재되어 있으며, 저온 플라즈마는 코로나 방전으로 변화한다.

도입부에 명시한 종류와 유사한 방법이 제WO 00/24527호로부터 공지되어 있다. 당해 방법은 즉각적인 증착으로 기판을 플라즈마 처리하고 진공에서 광개시제를 그래프팅-온(grafting-on)시키는 것이다. 그러나, 증착은 진공 장치의 사용을 필요로 하고, 낮은 증착률로 인해, 매우 효율적이지 못하며, 높은 생산률을 갖는 산업 용도에는 적절하지 않다는 단점이 있다. 유사한 공정이 PCT-출원 제EP03/00780호에 기재되어 있다.

실제로 용이하게 수행할 수 있고 장치에 있어서 지나치게 비싸지 않으면서 이러한 기판의 후속적인 피복을 향상시킬 수 있는 기판의 예비처리방법이 당해 기술분야에서 요구된다.

본 발명에 이르러, 기판을 프라스마 처리(저압 및/또는 상압 플라즈마), 코로나 처리 또는 화염 처리한 후에 피복시키고자 하는 기판에 광개시제를 도포하고, 임의로 건조시키며, 이렇게 처리한 기판을 조사함으로써, 특히 우수한 접착성을 갖는 금속, 금속 산화물 또는 반금속의 피막을 수득할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이렇게 예비처리한 기판에는 금속, 반금속 또는 금속 산화물 피막이 제공되어 있다. 생성된 피막은 놀랍도록 우수한 접착성을 나타낸다.

따라서, 본 발명은

무기 또는 유기 기판에 저온 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리 또는 화염 처리를 수행하는 단계(a),

하나 이상의 광개시제 또는 당해 광개시제와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물, 또는 상기한 성분의 용액, 현탁액 또는 에멀전을 무기 또는 유기 기판에 도포하는 단계(b),

단계(b)의 층을 임의로 건조시키고, 전자기파로 조사하는 단계(c) 및

광개시제로 예비피복된 기판에 금속, 반금속 또는 금속 산화물을 기상으로부터 증착시키는 단계(d)를 포함하는, 무기 또는 유기 기판에 강한 접착성 금속 피막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

바람직하게는, 단계(d)에서, 전자기파를 사용한 조사는 기상으로부터 금속, 반금속 또는 금속 산화물을 증착시키는 동안 또는 증착시킨 후에 수행한다.

상기 방법은 수행하기가 간단하며, 시간 단위당 생산량이 높다.

본 발명에 따르는 방법에서, 광개시제 또는 광개시제들, 또는 용매 또는 단량체 중의 이들의 용액 또는 분산액을 플라즈마-, 코로나- 또는 화염-예비처리한 기관에 도포한 후 및 사용된 용매를 증발 제거시키기 위한 건조 단계 후에, UV/VIS 광에 노출시킴으로써 광개시제에 대한 고착 단계를 수행한다. 본 발명의 명세서에서, "건조"라는 용어는 용매의 제거 및 광개시제의 고착 둘 다를 포함한다.

상기한 바람직한 방법의 단계(c)에서, 건조, 즉 용매의 제거는 임의적이다. 예를 들면, 용매가 사용되지 않은 경우에는 당해 단계를 생략할 수 있다. 전자기파, 특히 UV/VIS 방사선 조사에 의한 단계(c)에서의 광개시제의 고착은 수행되어야 한다.

상기한 방법에서 단계(b)의 공정은 상압에서 수행하는 것이 바람직하다.

단계(b)에서 광개시제와 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물이 사용되는 경우, 하나 이상의 광개시제와 단량체와의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

진공 조건하에서 플라즈마를 획득하는 가능한 방법들이 문헌에 빈번하게 기재되어 있다. 전기 에너지를 유도 또는 용량 수단에 의해 커플링시킬 수 있다. 이는 직류 또는 교류일 수 있다: 교류의 주파수는 수 kHz 내지 MHz에 이를 수 있다. 마이크로파 범위(GHz)의 전력 공급도 가능하다.

플라즈마 제조 및 유지의 원리는, 예를 들면, 상기한 문헌(참조: the review articles by A. T. Bell and H. Suhr)에 기재되어 있다.

주요 플라즈마 가스로서, 예를 들면, He, 아르곤, 크세논, N₂, O₂, H₂, 스팀 및 공기를 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법은 전기 에너지의 커플링 측면에서 자체로 민감하지 않다.

공정은, 예를 들면, 회전 드럼 속에서 배치식으로 수행하거나, 필름, 섬유 또는 직포의 경우에 연속식으로 수행할 수 있다. 이러한 방법은 공지되어 있으며, 선행 기술분야에 기재되어 있다.

또한, 공정은 코로나 방전 조건하에서 수행할 수 있다. 코로나 방전은 상압 조건하에서 생성되며, 사용되는 이온화 가스는 가장 빈번하게는 공기이다. 그러나, 예를 들면, 문헌[참조: COATING Vol. 2001, No. 2001, No. 12, 426, 2001]에 기재되어 있는 바와 같이, 원칙적으로 다른 가스 및 혼합물도 가능하다. 코로나 방전에서 이온화 가스로서 공기의 잇점은, 외부에 오픈된 장치에서 작업을 수행할 수 있고, 예를 들면, 필름을 방전 전극 사이에서 연속적으로 연신시킬 수 있다는 것이다. 이러한 공정 배치는 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: J. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105(1993)]에 기재되어 있다. 3차원 가공품은 플라즈마 제트로 처리할 수 있으며, 이의 외형에는 로봇 보조 수단이 따른다.

기관의 화염 처리는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있다. 상응하는 산업 장치, 예를 들면, 필름의 화염 처리용 장치는 시판되고 있다. 이러한 처리에서, 필름은 화염 처리 장치를 지나 냉각 원통형 롤러로 운반되며, 화염 처리 장치는 통상적으로 원통형 롤러의 전체 길이를 따라 평행하게 배열된 일련의 버너로 이루어진다. 상세한 설명은 화염 처리 장치의 제조업체(예를 들면, esse CI, flame treaters, Italy)의 브로슈어에서 찾아볼 수 있다. 선택하고자 하는 파라미터는 처리하고자 하는 특정 기관에 의해 좌우된다. 예를 들면, 화염 온도, 화염 강도, 체류 시간, 기관과 버너 간의 거리, 연소 가스의 성질, 공기압, 습도가 해당 기관과 조화되어야 한다. 화염 가스로서, 예를 들면, 메탄, 프로판, 부탄 또는 부탄 70%와 프로판 30%와의 혼합물을 사용할 수 있다.

처리하고자 하는 무기 또는 유기 기관은 고체 형태일 수 있다. 기관은 직포, 섬유, 필름 또는 3차원 가공품 형태인 것이 바람직하다. 기관은, 예를 들면, 열가소성, 탄성중합체성, 본질적으로 가교결합된 또는 가교결합된 중합체, 기타의 금속 산화물(예를 들면, 증착시키고자 하는 것 이외), 세라믹 물질, 유리, 기타 금속(예를 들면, 증착시키고자 하는 것 이외), 가죽 또는 직물일 수 있다.

플라즈마-, 코로나- 또는 화염 처리 형태의 기관의 예비처리는, 예를 들면, 섬유 또는 필름의 압출 직후 및 또한 필름-연신 바로 후에 수행할 수 있다.

무기 또는 유기 기관은 바람직하게는 열가소성, 탄성중합체성, 본질적으로 가교결합된 또는 가교결합된 중합체, 세라믹 물질 또는 유리이며, 특히 열가소성, 탄성중합체성, 본질적으로 가교결합된 또는 가교결합된 중합체이다.

열가소성, 탄성중합체성, 본질적으로 가교결합된 또는 가교결합된 중합체의 예가 아래에 열거되어 있다.

1. 모노- 및 디-올레핀의 중합체, 예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 및 또한 사이클로올레핀(예를 들면, 사이클로펜텐 또는 노보넨)의 중합 생성물; 및 또한 폴리에틸렌(임의로 가교결합될 수 있음), 예를 들면, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중간밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE). 폴리올레핀, 즉 앞의 문단에서 예로서 언급한 바와 같은 모노올레핀의 중합체, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양한 공정, 특히 하기의 방법으로 제조할 수 있다:

(a) 유리 라디칼 중합(통상적으로 고압 및 고온에서)시키는 방법;

(b) 통상적으로 하나 이상의 IVb족, Vb족, VIb족 또는 VIII족 금속을 함유하는 촉매를 사용하는 방법. 이들 금속은 일반적으로 하나 이상의 리간드, 예를 들면, 옥사이드, 할라이드, 알콕레이드, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알케닐 및/또는 아릴을 가지며, 이러한 리간드는 π - 또는 σ -배위될 수 있다. 이러한 금속 착물은 어디에도 결합되어 있지 않거나, 캐리어, 예를 들면, 활성화된 염화마그네슘, 염화티탄(III), 산화알루미늄 또는 산화규소에 고정될 수 있다. 이러한 촉매는 중합 매질에 가용성이거나 불용성일 수 있다. 촉매는 중합시 자체로 활성화될 수 있거나, 추가의 활성화제, 예를 들면, 금속 알킬, 금속 하이드라이드, 금속 알킬 할라이드, 금속 알킬 옥사이드 또는 금속 알킬 옥산이 사용될 수 있으며, 여기서 금속은 Ia, IIa 및/또는 IIIa족(들)의 원소이다. 활성화제는, 예를 들면, 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르 그룹으로 개질될 수 있다. 이러한 촉매 시스템은 통상적으로 필립스(Phillips), 스탠다드 오일 인디애나(Standard Oil Indiana), 지글러(-나타) [Ziegler(-Natta)], TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단일 활성점 촉매(Single Site Catalyst; SSC)라고 한다.

2. (1)에서 언급한 중합체의 혼합물, 예를 들면, 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들면, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 상이한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들면, LDPE/HDPE).

3. 모노- 및 디-올레핀간의 공중합체 또는 이들과 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들면, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과의 혼합물, 프로필렌/부텐-1 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부텐-1 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 이들과 일산화탄소와의 공중합체, 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이의 염(이오노머) 및 또한 에틸렌과 프로필렌 및 디엔, 예를 들면, 헥사디엔, 디사이클로펜타디엔 또는 에틸리텐노보넨과의 삼원공중합체; 및 이러한 공중합체간의 혼합물 또는 이들과 (1)에서 언급한 중합체와의 혼합물, 예를 들면, 폴리프로필렌-에틸렌/프로필렌 공중합체, LDPE-에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, LDPE-에틸렌/아크릴산 공중합체, LLDPE-에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, LLDPE-에틸렌/아크릴산 공중합체 및 또 다른 방법으로 또는 랜덤하게 구조화된 폴리알킬렌-일산화탄소 공중합체 및 이와 기타 중합체, 예를 들면, 폴리아미드와의 혼합물.

4. 탄화수소 수지의 수소화 개질물(예: 점착제 수지) 및 폴리알킬렌과 전분의 혼합물을 포함하는 탄화수소 수지(예: C_5 - C_9).

5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α -메틸스티렌).

6. 스티렌 또는 α -메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴 유도체와의 공중합체, 예를 들면, 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체와 또 다른 중합체로 이루어진 고충격 강도 혼합물, 예를 들면, 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체, 또한 스티렌의 블록 공중합체, 예를 들면, 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌-프로필렌/스티렌.

7. 스티렌 또는 α -메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예를 들면, 폴리부타디엔상 스티렌, 폴리부타디엔/스티렌 또는 폴리부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체상 스티렌, 폴리부타디엔상 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴); 폴리부타디엔상 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔상 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔상 스

티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레산 이미드; 폴리부타디엔상 스티렌 및 말레산 이미드, 폴리부타디엔상 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체상 스티렌 및 아크릴로니트릴, 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트상 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체상 스티렌 및 아크릴로니트릴, 및 이들과 (6)에서 언급한 공중합체와의 혼합물, 예를 들면, 이른바 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로서 공지되어 있는 것.

8. 할로젠 함유 중합체, 예를 들면, 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 이소부틸렌/이소프렌의 염소화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염소화 또는 클로로설폰화 폴리에틸렌, 에틸렌과 염소화 에틸렌과의 공중합체, 에피클로로하이드린 단독중합체 및 공중합체, 특히 할로젠 함유 비닐 화합물의 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드; 및 이들의 공중합체, 예를 들면, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트.

9. α,β -불포화산 및 이의 유도체로부터 유도된 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 또는 부틸 아크릴레이트로 내충격성 개질된 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴.

10. (9)에서 언급한 단량체간의 공중합체 또는 이들과 다른 불포화 단량체와의 공중합체, 예를 들면, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/비닐 할라이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼원공중합체.

11. 불포화 알콜 및 아민 또는 이의 아실 유도체 또는 아세탈로부터 유도된 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 스테아레이트, 벤조에이트 또는 말레에이트, 폴리비닐부티랄, 폴리알릴 프탈레이트, 폴리알릴멜라민; 및 이들과 (1)에서 언급한 올레핀과의 공중합체.

12. 사이클릭 에테르의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이와 비스글리시딜 에테르와의 공중합체.

13. 폴리아세탈, 예를 들면, 폴리옥시메틸렌, 및 공단량체, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드를 함유하는 당해 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.

14. 폴리페닐렌 옥사이드, 설파이드 및 이들과 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와의 혼합물.

15. 한편으로는 말단 하이드록실 그룹을 갖고 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔으로부터 유도된 폴리우레탄 및 이의 초기 생성물.

16. 디아민과 디카복실산으로부터 및/또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들면, 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌, 디아민 및 아디프산으로부터 유도된 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산과 임의로 개질제로서의 탄성중합체로부터 유도된 폴리아미드, 예를 들면, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드. 위에서 언급한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프팅된 탄성중합체 또는 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체. 또한, EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 가공 동안 축합된 폴리아미드("RIM 폴리아미드 시스템").

17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르 이미드, 폴리하이드란토인 및 폴리벤즈이미다졸.

18. 디카복실산 및 디알콜로부터 및/또는 하이드록시카복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리하이드록시벤조에이트 및 또한 하이드록실 말단 그룹을 갖는 폴리에테르로부터 유도된 블록 폴리에테르 에스테르; 및 또한 폴리카보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.

19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.

20. 폴리설폰, 폴리에테르 설폰 및 폴리에테르 케톤.

21. 한편으로는 알데히드로부터, 다른 한편으로는 페놀, 우레아 또는 멜라민으로부터 유도된 가교결합된 중합체, 예를 들면, 페놀-포름알데히드, 우레아-포름알데히드 및 멜라민-포름알데히드 수지.
22. 건성 및 비건성 알키드 수지.
23. 포화 및 불포화 디카복실산과 다가 알콜과의 코폴리에스테르, 가교결합제로서의 비닐 화합물 및 이의 할로젠 함유 난연소성 개질물로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지.
24. 치환된 아크릴산 에스테르로부터, 예를 들면, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트로부터 유도된 가교결합성 아크릴 수지.
25. 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 가교결합된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지.
26. 지방족, 지환족, 헤테로사이클릭 또는 방향족 글리시딜 화합물로부터 유도된 가교결합된 에폭시 수지, 예를 들면, 통상적인 경화제, 예를 들면, 촉진제의 존재 또는 부재하의 무수물 또는 아민을 사용하여 가교결합된, 비스페놀-A 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F 디글리시딜 에테르의 제품.
27. 천연 중합체, 예를 들면, 셀룰로스, 천연 고무, 젤라틴 또는 중합체 동종 화학 개질된 이의 유도체, 예를 들면, 셀룰로오스 아세테이트, 프로피오네이트 및 부티레이트 및 셀룰로스 에테르, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 또한 콜로포늄 수지 및 유도체.
28. 위에서 언급한 중합체들의 혼합물(폴리블렌드), 예를 들면, PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.

기관은, 예를 들면, 상업적 인쇄 분야, 시트-팻- 또는 웹-인쇄, 포스터, 캘린더, 폼, 라벨, 포장 호일, 테이프, 크레딧 카드, 가구 프로파일 등에 사용되는 기관일 수 있다. 기관은 비식품 분야에서 사용하는 것으로 제한되지 않는다. 기관은 또한, 예를 들면, 영양 분야에서 사용하기 위한 재료, 예를 들면, 식품, 화장품, 의약품 등에 대한 포장재로서 사용되는 재료일 수도 있다.

기관이 본 발명의 방법에 따라 예비처리되는 경우, 예를 들면, 통상적으로 서로에 대한 혼화성이 불량한 기관들을 서로 접착제로 결합시키거나 적층시키는 것이 또한 가능하다.

본 발명에 관하여, 종이는 또한, 예를 들면, 테플론(Teflon)^R으로 추가로 피복시킬 수 있는, 본질적으로 가교결합된 중합체, 특히 카르보네이트 형태로인 것으로 이해되어야 한다. 이러한 기관은, 예를 들면, 시판중이다.

열가소성의 가교결합되거나 본질적으로 가교결합된 플라스틱은 바람직하게는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 또는 아크릴/멜라민, 알키드 또는 폴리우레탄 표면-피막이다.

폴리카보네이트, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 특히 바람직하다.

플라스틱은, 예를 들면, 필름, 사출 성형품, 압출 가공품, 섬유, 펠트 또는 직포의 형태일 수 있다.

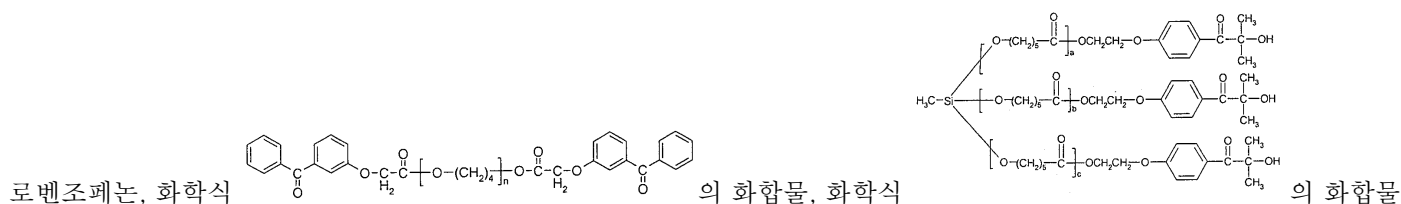
무기 기관으로서 특히 유리, 세라믹 재료, 금속 산화물 및 금속이 고려된다. 이들은 실리케이트 및 반금속 또는 금속 산화물 유리일 수 있으며, 바람직하게는 층상 또는 바람직하게는 평균 입자 직경이 10nm 내지 2000 μ m인 분말 형태이다. 입자는 조밀하거나 다공성일 수 있다. 산화물 및 실리케이트의 예는 SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO, NiO, WO₃, Al₂O₃, La₂O₃, 실리카 겔, 점토 및 제올라이트이다. 바람직한 무기 기관은, 금속 이외에, 실리카 겔, 산화알루미늄, 산화티탄, 유리 및 이들의 혼합물이다.

금속 기관으로서 특히 Fe, Al, Ti, Ni, Mo, Cr 및 강 합금이 고려된다.

본 발명에 따르는 방법에 사용하기에 적합한 광개시제는 원칙적으로, 전자기파로 조사하는 경우, 하나 이상의 유리 라디칼을 형성하는 화합물 및 혼합물이다. 이는 서로 독립적으로 작용하거나 상승적으로 작용하는, 다수의 개시제 및 시스템으로 이루어진 개시제 시스템을 포함한다. 광개시제, 예를 들면, 아민, 티올, 보레이트, 에놀레이트, 포스핀, 카복실레이트 및 이미다졸 이외에, 증감제, 예를 들면, 아크리딘, 크산텐, 티아젠, 쿠마린, 티오크산톤, 트리아진 및 염료를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 화합물 및 개시제 시스템에 대한 설명은, 예를 들면, 문헌[참조: Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, and in Bradley G. (ed.) Vol. 3: Photo-initiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd.]에서 찾아볼 수 있다. 단계(b)에서 본 발명에 따르는 방법에 적합한 광개시제는 불포화 그룹을 갖는 개시제이거나 이러한 그룹을 갖지 않는 개시제일 수 있다.

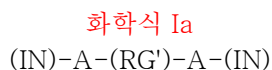
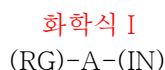
이러한 화합물 및 유도체는, 예를 들면, 다음 종류의 화합물로부터 유도된다: 벤조인, 벤질 케탈, 아세토페논, 하이드록시 알킬페논, 아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 설파이드, 아실옥시이미노케톤, 알킬아미노 치환된 케톤, 예를 들면, 미홀러 케톤, 퍼옥시 화합물, 디니트릴 화합물, 할로젠화 아세토페논, 페닐글리옥살레이트, 이량체성 페닐글리옥살레이트, 벤조페논, 옥심 및 옥심 에스테르, 티오크산톤, 쿠마린, 페로센, 티타노센, 오늄 염, 설포늄 염, 요오도늄 염, 디아조늄 염, 보레이트, 트리아진, 비스이미다졸, 폴리실란 및 염료. 언급한 종류의 화합물 서로간의 배합물 및 이들 화합물과 상용하는 광개시제 시스템 및/또는 증감제와의 배합물을 사용하는 것도 가능하다.

이러한 광개시제 화합물의 예는 α-하이드록시사이클로헥실페닐-케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄, (4-모르폴리노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노-프로판, (4-모르폴리노-벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노-프로판, (3,4-디메톡시-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노-프로판, 벤질 디메틸케탈, (2,4,6-트리메틸벤조일)-디페닐-포스핀 옥사이드, (2,4,6-트리메틸벤조일)-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디펜톡시페닐)포스핀 옥사이드, 5,5'-옥소디(에틸렌옥시디카보닐페닐), 1-하이드록시-5-(페닐디카보닐옥시)-3-옥소-펜탄 및 디사이클로펜타디에닐-비스(2,6-디플루오로-3-피롤로)티탄, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄과 같은 비스아크리딘 유도체, 옥심 에스테르, 예를 들면, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-벤조일)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카보닐)옥심 또는, 예를 들면, 영국 특허공보 제2339571호 및 미국 특허 제2001/0012596호에 기재된 바와 같은 기타의 옥심 에스테르; 및 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-페닐-3'-메틸-벤조페논, 4-페닐-2',4',6'-트리메틸벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸 2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤줄메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸벤줄메탄아미늄 클로라이드; 2,2-디클로로-1-(4-페녹시페닐)-에탄온, 4,4'-비스(클로로메틸)-벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-클로



(여기서, a, b 및 c의 평균 값은 3이다)(SiMFPI2); 및 2-클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 3-이소프로필티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤이다.

광개시제는 바람직하게는 화학식 I 또는 Ia의 화합물이다.



위의 화학식 I 및 Ia에서,

(IN)은 광개시제 기본 구조이고,

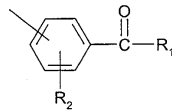
A는 스페이서 그룹 또는 단일결합이며,

(RG)는 수소 또는 하나 이상의 관능성 에틸렌계 불포화 그룹이고,

(RG')는 단일결합, 하나 이상의 관능성 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 2가 라디칼, 또는 3가 라디칼이다.

(IN)이 화학식 II 또는 III의 광개시제 기본 구조인 화학식 I 또는 Ia의 화합물이 중요하다.

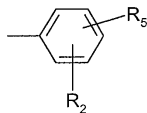
화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 III에서,



R_1 은 화학식 (A), $-CR_6R_7R_8$ (B), $-C(=O)(OCH_2CH_2)_nOR_{11}$ (C) 또는 화학식 III의 그룹이고,

n 은 0 내지 6이며,

R_2 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 할로젠 또는 (RG)-A-의 그룹이거나, R_1 이 화학식 A의 그룹인 경우, 카보닐 그룹에 대해 오르토

위치의 두 개의 R_2 라디칼은 함께 -S- 또는 $-C(=O)-$ 일 수도 있고,

R_3 및 R_4 는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알카노일, 페닐 또는 벤조일(여기서, 라디칼 페닐 및 벤조일은 각각 할로젠, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알킬티오 또는 C_1-C_6 알콕시로 치환되거나 치환되지 않는다)이며,

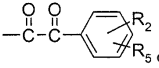
R_5 는 수소, 할로젠, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 (RG)-A-의 그룹이고,

R_6 은 OR_9 또는 $N(R_9)_2$ 이거나, $-N<$ (cyclohexyl), $-N<$ (piperidinyl), $-N(R_{10})<$ (piperidinyl), 또는 $-N<$ (morpholinyl) 또는 SO_2R_9 이며,

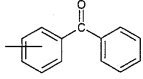
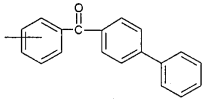
R_7 및 R_8 은 각각 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_1-C_{12} 알콕시, 페닐 또는 벤질이거나, R_7 및 R_8 은 함께 C_2-C_6 알킬렌이고,

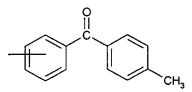
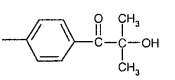
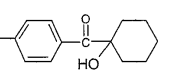
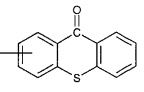
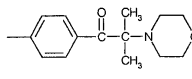
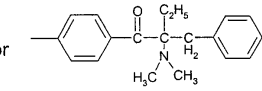
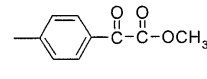
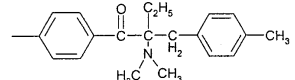
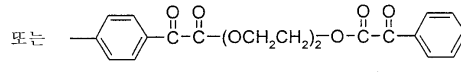
R_9 는 수소, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알카노일이며,

R_{10} 은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 페닐이고,

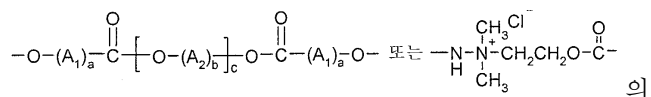
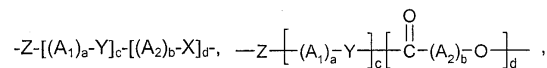
R_{11} 은 C_1-C_4 알킬 또는 이며,

X_1 은 산소 또는 황이다.

(IN)은, 예를 들면, 화학식 , ,

, , , ,
 or , ,
 또는 

의 그룹이다.



화학식 I 또는 Ia의 화합물에서 A는, 예를 들면, 단일결합, 화학식 스페이서 그룹이다.

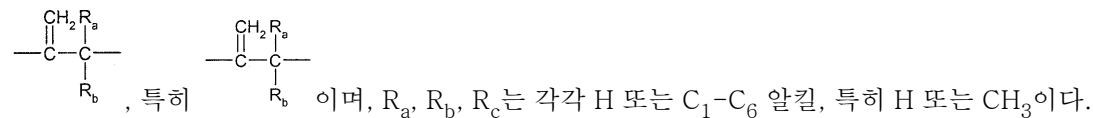
X, Y 및 Z는 각각 서로 독립적으로 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-(CO)-$, $-(CO)O-$, $-(CO)N(R_{10})-$, $-O-(CO)-$, $-N(R_{10})-(CO)-$ 또는 $-N(R_{10})-(CO)O-$ 이다.

A_1 및 A_2 는, 예를 들면, 각각 서로 독립적으로 C_1-C_4 알킬렌, C_3-C_{12} 사이클로알킬렌, 페닐렌, 페닐렌- C_1-C_4 알킬렌 또는 C_1-C_4 알킬렌-페닐렌- C_1-C_4 알킬렌이다.

a, b, c 및 d는 각각 서로 독립적으로 0 내지 4이다.

A가 화학식 $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d-$ 이고, X, Y, Z, a, b, c 및 d가 앞에서 정의한 바와 같은 화학식 I 또는 Ia의 화합물이 특히 바람직하다.

화학식 I 또는 Ia의 화합물에서, (RG)는 수소 또는 $R_cR_bC=CR_a-$, 특히 $R_cR_bC=CR_a-$ 이고, (RG')는 단일결합, H_3C-Si- 또는

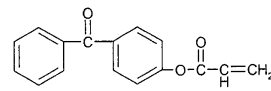


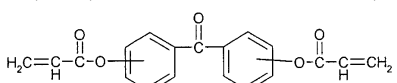
이러한 광개시제 화합물의 제조방법은 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 다수의 공보에 이미 기재되어 있다.

예를 들면, 불포화 그룹을 함유하는 화합물은 4-[2-하이드록시에톡시]-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄[이르가큐어(Irgacure)^R 2959, 제조원; Ciba Spezialitatenchemie]을 아크릴로일 또는 메타크릴로일 그룹을 함유하는 이소시아네이트 또는 아크릴로일 또는 메타크릴로일 그룹을 함유하는 다른 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다(미국 특허 제 4,922,004호 참조).

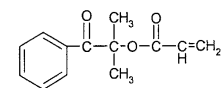
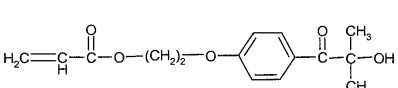
시판되는 불포화 광개시제는, 예를 들면, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논[우베크릴(Uvecryl) P36, 제조원; UCB], 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸페닐메탄아미늄 클로라이드[퀀타큐어(Quantacure) ABQ, 제조원; Great Lakes] 및 몇몇 공중합 가능한 불포화 3급 아민[우베크릴 P101, 우베크릴 P104, 우베크릴 P105, 우베크릴 P115, 제조원; UCB Radcure Specialties] 또는 공중합 가능한 아미노아크릴레이트[포토머(Photomer) 4116 및 포토머 4182, 제조원; Ackros; 라로머(Laromer) LR8812, 제조원; BASF; CN381 및 CN386, 제조원; Cray Valley]이다.

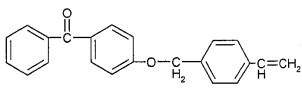
아래에 제시된 공보는 에틸렌계 불포화 관능기를 갖는 적당한 광개시제 화합물의 추가의 구체적인 예 및 이의 제조방법을 제공한다: 불포화 아세토- 및 벤조-페논 유도체는, 예를 들면, 미국 특허 제3,214,492호, 미국 특허 제3,429,852호, 미국

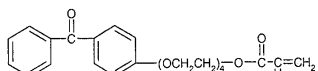
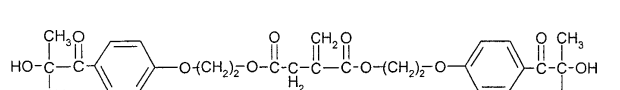
특허 제3,622,848호 및 미국 특허 제4,304,895호에 기재되어 있으며, 예를 들면,  이다. 또한, 예를

들면,  및 추가의 공중합 가능한 벤조페논, 예를 들면, UCB로부터의 에베크릴(Ebecryl) P36 또는 30% 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트로 희석된 에베크릴 P38 형태도 적합하다.

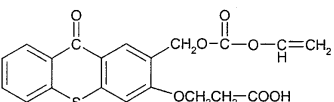
공중합 가능한 에틸렌계 불포화 아세토편페논 화합물은, 예를 들면, 미국 특허 제4,922,004호에서 찾아볼 수 있으며, 예를 들

면,  또는  이다. 2-아크릴로일-티오크산톤은 문헌[참조; Eur.

Polym. J. 23, 985(1987)]에 공개되어 있다.  와 같은 예는 독일 공개특허공보 제2 818 763호에 기재되어 있다. 추가의 불포화 카보네이트 그룹 함유 광개시제 화합물은 유럽 공개특허공보 제377 191호에서 찾아볼 수 있다. UCB로부터의 우베크릴^R P36(앞에서 이미 언급함)은 에틸렌 옥사이드 단위에 의해 아크릴 관능기에 결합된 벤조페논이다[문헌 참조; Technical Bulletin 2480/885(1985) from UCB or New. Polym. Mat. 1, 63(1987)]:

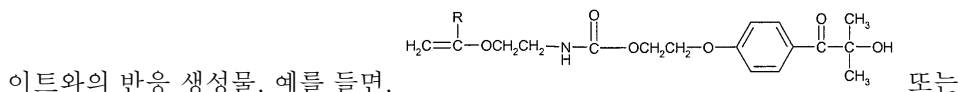
 .  는 문헌[참조; Chem. Abstr. 128:283649r]에 공개되어 있다.

독일 공개특허공보 제195 01 025호는 추가의 적합한 에틸렌계 불포화 광개시제 화합물을 제공한다. 예는 4-비닐옥시카보닐옥시벤조페논, 4-비닐옥시카보닐옥시-4'-클로로벤조페논, 4-비닐옥시카보닐옥시-4'-메톡시벤조페논, N-비닐옥시카보닐-4-아미노벤조페논, 비닐옥시카보닐옥시-4'-플루오로벤조페논, 2-비닐옥시카보닐옥시-4'-메톡시벤조페논, 2-비닐옥시카보닐옥시-5-플루오로-4'-클로로벤조페논, 4-비닐옥시카보닐옥시아세토편페논, 2-비닐옥시카보닐옥시아세토편페논, N-비닐옥시카보닐-4-아미노아세토편페논, 4-비닐옥시카보닐옥시벤질, 4-비닐옥시카보닐옥시-4'-메톡시벤질, 비닐옥시카보닐벤조인 에테르, 4-메톡시벤조인비닐옥시카보닐 에테르, 페닐(2-비닐옥시카보닐옥시-2-프로필)-케톤, (4-이소프로필페닐)-2-(비닐옥시카보닐옥시-2-프로필)-케톤, 페닐-(1-비닐옥시카보닐옥시)-사이클로헥실 케톤, 2-비닐옥시카보닐옥시-9-플루오레논, 2-(N-비닐옥시카보닐)-9-아미노플루오레논, 2-비닐카보닐옥시메틸안트라퀴논, 2-(N-비닐옥시카보닐)-아미노안트라퀴논, 2-비닐옥시카보닐옥시티오크산톤, 3-비닐카보닐옥시티오크산톤 또는

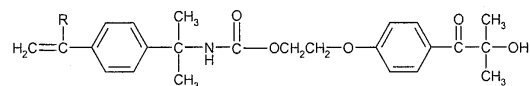
 이다.

미국 특허 제4,672,079호에는 특히 2-하이드록시-2-메틸(4-비닐프로피오펜), 2-하이드록시-2-메틸-p-(1-메틸비닐)프로피오펜, p-비닐벤조일사이클로헥산올, p-(1-메틸비닐)벤조일-사이클로헥산올의 제조방법이 기재되어 있다.

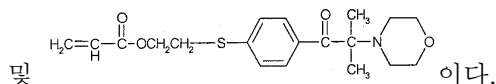
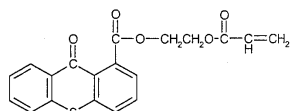
일본 공개특허공보 제(평)2-292307호에 기재되어 있는, 4-[2-하이드록시-에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄(이르가큐어^R 2959, 제조회사; Ciba Spezialitätenchemi)과 아크릴로일 또는 메타크릴로일 그룹을 함유하는 이소시아네



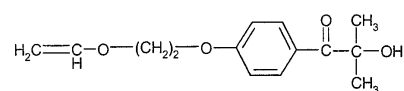
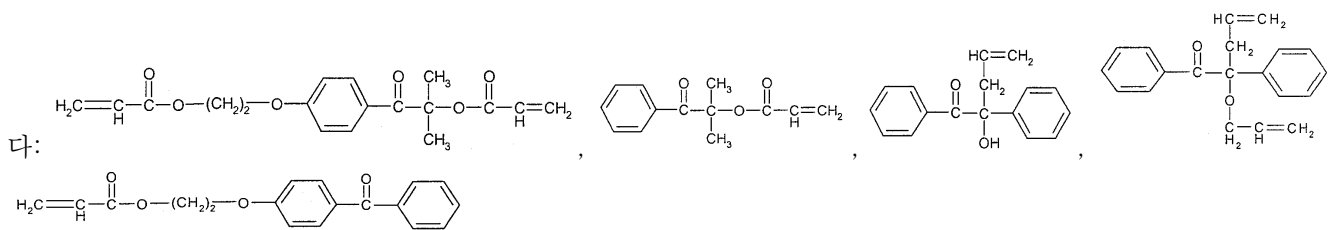
이트와의 반응 생성물, 예를 들면,



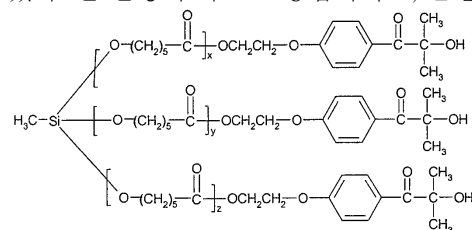
(여기서, R은 H 또는 CH₃이다)도 적합하다. 적합한 광개시제의 추가의 예는



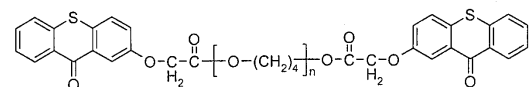
다음의 예들은 문헌[참조; Radcure '86, Conference Proceedings, 4-43 to 4-54 by W. Baumer et al.]에 기재되어 있



CH₃에 대해서는 문헌[참조; G. Wehner et al. Radtech '90 North America]에 기재되어 있다. 본 발명에 따르는 방법에서는, 문헌[참조; RadTech 2002, North America]에 제시된 화합물



(여기서, x , y 및 z 는 평균 3이다)(SiMFPI2) 및



(MFPITX)도 적합하다.

본 발명에 따르는 방법에서, 포화 또는 불포화된 광개시제를 사용할 수 있다. 불포화 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법에서, 상이한 광개시제들의 혼합물, 예를 들면, 포화 및 불포화 광개시제의 혼합물을 사용하는 것도 물론 가능하다.

불포화 그룹이 없는 광개시제는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 이러한 다양한 다수의 광개시제들이 시판되고 있다. 당해 방법에서는, 원칙적으로 플라즈마 처리, 코로나 처리 또는 화염 처리한 후에, 이렇게 처리한 기관의 표면에 광개시제를 접착시키는 것이 적합하다.

상이한 라디칼에서 화학식 I 및 Ia에 정의된 치환체의 의미를 아래에서 설명한다.

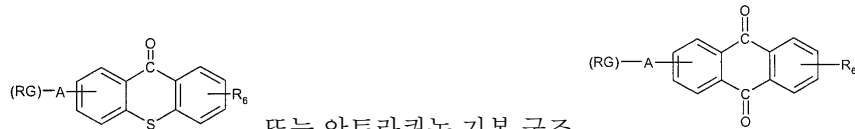
C₁-C₁₂ 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄-알킬이다. 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실, 특히 예를 들면, 메틸 또는 부틸이 있다.

C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₄ 알킬도 마찬가지로 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 적당한 탄소수까지는 상기한 의미를 갖는다. 벤조일 또는 페닐에 대한 C₁-C₆ 알킬 치환체는 특히 C₁-C₄ 알킬, 예를 들면, 메틸 또는 부틸이다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 염소 및 불소, 바람직하게는 염소이다.

R₁이 화학식 A의 그룹이고, 카보닐 그룹에 대해 오르토 위치의 두 개의 R₂ 라디칼은 또한 함께 -S- 또는 -(C=O)-인 경

우, 티오크산톤 기본 구조 또는 안트라퀴논 기본 구조를 갖는 구조가 수득된다.



C₁-C₆ 알카노일은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C₁-C₄ 알카노일이다. 예로는 포밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일 및 헥사노일, 바람직하게는 아세틸이 있다. C₁-C₄ 알카노일은 적당한 탄소수까지는 상기한 의미를 갖는다.

C₁-C₁₂ 알콕시는 직쇄 또는 측쇄 라디칼을 나타내며, 예를 들면, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄-알콕시이다. 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급 부틸옥시, 이소부틸옥시, 3급 부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시 및 도데실옥시, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급 부틸옥시, 이소부틸옥시, 3급 부틸옥시, 바람직하게는 메톡시가 있다. C₁-C₈-알콕시, C₁-C₆-알콕시 또는 C₁-C₄-알콕시도 마찬가지로 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 적당한 탄소수까지는 상기한 의미를 갖는다.

C₁-C₆ 알킬티오는 직쇄 또는 측쇄 라디칼을 나타내며, 예를 들면, C₁-C₄ 알킬티오이다. 예로는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 2급 부틸티오, 이소부틸티오, 3급 부틸티오, 펜틸티오 및 헥실티오, 특히 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 2급 부틸티오, 이소부틸티오, 3급 부틸티오, 바람직하게는 메틸티오가 있다. C₁-C₄ 알킬티오도 마찬가지로 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 적당한 탄소수까지는 상기한 의미를 갖는다.

할로젠, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알킬티오 또는 C₁-C₆ 알콕시로 치환된 페닐 또는 벤조일 라디칼은 페닐 환에서, 예를 들면, 일치환 내지 오치환, 예를 들면, 일치환, 이치환 또는 삼치환, 특히 이치환 또는 삼치환된다. 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일, 2,6-디클로로벤조일, 2,6-디메틸벤조일 또는 2,6-디메톡시벤조일이 바람직하다.

C₁-C₄ 알킬렌 및 C₂-C₆ 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 예를 들면, C₂-C₄ 알킬렌, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 2급 부틸렌, 이소부틸렌, 3급 부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌이다. C₁-C₄ 알킬렌, 예를 들면, 에틸

렌 또는 부틸렌, $\text{—CH—CH}_2\text{—}$, $\text{—CH—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$, $\text{—CH—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$ 또는 $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 및 또한 메틸렌 및 에틸렌이 바람직하다.

페닐렌-C₁-C₄ 알킬렌은 방향족 환의 한 위치가 C₁-C₄ 알킬렌으로 치환된 페닐렌이고, 반면에 C₁-C₄ 알킬렌-페닐렌-C₁-C₄ 알킬렌은 페닐렌 환의 두개의 위치가 C₁-C₄ 알킬렌으로 치환된 페닐렌이다. 알킬렌 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이며,

예를 들면, 적당한 탄소수까지는 상기한 의미를 갖는다. 예로는 $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}$, $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 등이 있다.

그러나, 알킬렌 그룹은 페닐렌 환의 다른 부위, 예를 들면, 1,3-위치에 배치될 수도 있다.

사이클로알킬렌은, 예를 들면, C_3-C_{12} -, C_3-C_8 - 사이클로알킬렌, 예를 들면, 사이클로프로필렌, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로옥틸렌, 사이클로도데실렌, 특히 사이클로펜틸렌 및 사이클로헥실렌, 바람직하게는 사이클로헥실렌이

다. C_3-C_{12} 사이클로알킬렌은 또한 화학식 $-(C_xH_{2x})-\text{C}_6\text{H}_{10}-(C_yH_{2y})-$ (여기서, x 및 y는 각각 서로 독립적으로 0 내지 6이고,

x+y의 합은 6 이하이다) 또는 $-(C_xH_{2x})-\text{C}_7H_{12}-(C_yH_{2y})-$ (여기서, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 7이고, x+y의 합은 7 이하이다)와 같은 구조 단위를 나타낸다.

C_2-C_{12} 알케닐 라디칼은 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, C_2-C_8 -, C_2-C_6 - 또는 C_2-C_4 -알케닐이다. 예로는 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐, 1-옥테닐, 데세닐 및 도데세닐, 특히 알릴이 있다.

R_7 과 R_8 이 함께 C_2-C_6 알킬렌인 경우, 이들이 결합되는 탄소원자와 함께 C_3-C_7 사이클로알킬 환을 형성한다. C_3-C_7 사이클로알킬은, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헥틸, 특히 사이클로헥틸 또는 사이클로헥실, 바람직하게는 사이클로헥실이다.

$R_cR_bC=CR_a$ -는, 예를 들면, $-CH=CH_2$ 또는 $-C(CH_3)=CH_2$, 바람직하게는 $-CH=CH_2$ 이다.

광개시제를 도포한 후, 가공품을 저장하거나 즉시 추가로 가공할 수 있으며, 이때 기상으로부터 금속, 반금속 또는 금속 산화물이 증착된다.

본 발명에서, 전자기 방사선이 단계(c) 및 단계(d)에 사용된다. UV/VIS 방사선이 바람직하며, 이는 파장 범위가 150 내지 700nm인 전자기 방사선인 것으로 이해해야 한다. 범위가 250 내지 500nm인 것이 바람직하다. 적합한 램프는 당해 기술 분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며 시판중이다.

다양한 종류의 다수의 광원이 사용될 수 있다. 포인트 광원 및 플래니폼 라디에이터(램프 어레이) 둘 다 적합하다. 예로는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 필요에 따라, 금속 할라이드(금속 할라이드 램프)로 도핑된 중압, 초고압, 고압 및 저압 수은 라디에이트, 마이크로파 여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 섬광 램프, 포토그래픽 플러드라이트 램프, 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선이 있다. 램프와 조사되는 기관 사이의 거리는 의도하는 용도, 램프의 유형 및 강도에 따라 변화될 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm일 수 있다. 또한, 레이저 광원, 예를 들면, 248nm에서 조사하기 위한 크립톤-F 레이저와 같은 엑시머 레이저가 적합하다. 가시광선 범위의 레이저도 사용될 수 있다.

적당한 방사선 공급원에 대한 상기한 설명은 본 발명에 따르는 방법에서 조사 단계(d)(광개시제의 고착) 및 공정 단계(d)의 과정(금속, 금속 산화물 또는 반금속의 증착) 둘 다에 관한 것이다.

유리하게는, 공정 단계(c)에서 사용되는 방사선량은, 예를 들면, 1 내지 1000mJ/cm², 예를 들면, 1 내지 800mJ/cm²이거나, 예를 들면, 1 내지 500mJ/cm², 예를 들면, 5 내지 300mJ/cm², 바람직하게는 10 내지 200mJ/cm²이다.

본 발명에 따르는 방법은 광범위한 압력 범위내에서 수행할 수 있으며, 방전 특성은 압력이 증가함에 따라 순수한 저온 플라즈마로부터 코로나 방전으로 이동하고 최종적으로는 약 1000 내지 1100mbar의 대기압에서 순수한 코로나 방전으로 변경된다.

당해 방법은 바람직하게는 10⁻⁶mbar 내지 대기압(1013mbar)의 공정 압력에서, 특히 플라즈마 공정에서는 10⁻⁴ 내지 10⁻²mbar의 압력 범위 및 코로나 공정에서는 대기압에서 수행된다. 화염 처리는 통상적으로 대기압에서 수행된다.

당해 방법은 바람직하게는 플라즈마 가스로서 불활성 가스 또는 불활성 가스와 반응성 가스의 혼합물을 사용하여 수행된다.

코로나 방전이 사용되는 경우, 공기, CO₂ 및/또는 질소가 가스로서 바람직하게 사용된다. 공기, H₂, CO₂, He, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂ 또는 H₂O를 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

증착된 광개시제 층의 두께 범위는 바람직하게는 단분자층 내지 500nm, 특히 5 내지 200nm이다.

단계(a)에서의 무기 또는 유기 기관의 플라즈마 처리는 바람직하게는 1ms 내지 300s, 특히 10ms 내지 200s 동안 일어난다.

원칙적으로, 광개시제를 플라즈마-, 코로나- 또는 화염-예비처리 후 가능한 한 신속하게 도포하는 것이 유리하지만, 다수의 목적을 위해서는 반응 단계(b)를 시간 지체 후에 수행하는 것도 허용된다. 그러나, 공정 단계(b)를 공정 단계(a) 직후에 또는 공정 단계(a) 이후 24시간 내에 수행하는 것이 바람직하다. 공정 단계(c)를 공정 단계(b) 직후 또는 공정 단계(b) 이후 24시간 이내에 수행하는 방법이 중요하다.

예비처리되고 광개시제-피복된 기관을 공정 단계(a), 단계(b) 및 단계(c)에 따라 피복하고 건조시킨 직후에 공정 단계(d)로 처리할 수 있거나, 예비처리된 형태로 저장할 수 있다.

광개시제, 또는 적용 가능한 경우, 다수의 광개시제 및/또는 공개시제의 혼합물을, 예를 들면, 순수한 형태(즉, 첨가의 첨가제를 함유하지 않는 형태)로 또는 단량체 또는 올리고머와 배합하거나 용매에 용해시켜 코로나-, 플라즈마- 또는 화염-예비처리된 기관에 도포한다. 개시제 또는 개시제 혼합물은 또한, 예를 들면, 용융된 형태일 수도 있다. 개시제 또는 개시제 혼합물은 또한, 예를 들면, 물에 분산되거나 현탁되거나 유화될 수 있으며, 분산제는 필요에 따라 첨가된다. 물론, 위에서 언급한 성분들, 광개시제, 단량체, 올리고머, 용매, 물의 어떠한 혼합물이라도 사용 가능하다.

적합한 분산제, 예를 들면, 표면 활성 화합물, 바람직하게는 음이온성 및 비이온성 계면활성제 및 또한 중합체성 분산제는 통상적으로 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제4,965,294호 및 미국 특허 제5,168,087호에 기재되어 있다.

적합한 용매는 원칙적으로 용액 형태이든 현탁액 또는 에멀전의 형태이든간에 광개시제 또는 광개시제들이 도포에 적합한 상태로 전환될 수 있는 어떠한 물질이라도 가능하다. 적합한 용매는, 예를 들면, 알콜(예: 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜 등), 케톤(예: 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴), 방향족 탄화수소(예: 톨루엔 및 크실렌), 에스테르 및 알데하이드(예: 에틸 아세테이트, 에틸 포르메이트), 지방족 탄화수소(예: 석유 에테르, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산), 할로젠화 탄화수소(예: 디클로로메탄, 클로로포름) 또는 대안적으로 오일, 천연 오일, 피마자유, 식물유 등 및 합성유이다. 당해 기재 내용은 전부 열거한 것이 아니며 단지 예시하려는 것이다.

알콜, 물 및 에스테르가 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법의 단계(b)에서 임의로 사용되는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 단량체 및/또는 올리고머는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중결합을 함유할 수 있다. 이는 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중결합을 갖는 단량체의 예는 알킬 및 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트이다. 또한, 실리온 아크릴레이트도 중요하다. 추가의 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 아킬- 및 할로-스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 클로라이드이다.

하나 이상의 이중결합을 갖는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트, 트리스-(하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트 [사르토머(Sartomer) 368; 제조원: Cray Valley] 및 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트이다.

또한, 알콕시화 폴리올의 아크릴 에스테르, 예를 들면, 글리세롤 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡실레이트 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 테트라아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 에톡실레이트 디아크릴레이트 또는 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트를 사용하는 것도 가능하다. 사용된 폴리올의 알콕시화도는 다양할 수 있다.

고분자량(올리고머성) 다불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 또는 비닐-에테르 또는 에폭시 그룹 함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 통상적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주쇄를 갖는 말레에이트 말단 올리고머를 사용하는 것도 가능하다. 특히, 제WO 90/01512호에 기재된 바와 같은 비닐-에테르 그룹 함유 올리고머 및 중합체의 배합물이 매우 적합하지만, 말레산 및 비닐 에테르로 관능화된 단량체들의 공중합체 또한 고려된다.

또한, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 카복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 폴리올의 에스테르, 및 에틸렌계 불포화 그룹을 쇠에 또는 측쇄 그룹에 갖는 올리고머, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 및 이러한 하나 이상의 중합체의 혼합물이 적합하다.

불포화 카복실산의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

적합한 폴리올은 방향족 및, 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기한 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기본으로 하는 것이다. 또한, 폴리올로서 중합체 쇠 또는 측쇄 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 하이드록시알킬 에스테르 또는 이들의 공중합체가 적합하다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다.

지방족 및 지환족 폴리올의 예는 탄소수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨을 포함한다.

폴리올은 1개의 또는 상이한 불포화 카복실산(들)에 의해 일부 또는 전부 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서의 유리 하이드록실 그룹이 개질, 예를 들면, 에테르화되거나 다른 카복실산에 의해 에스테르화될 수 있다.

에스테르의 예는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리-아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

또한, 동일하거나 상이한 불포화 카복실산 및 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 아미드가 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2- 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노

-사이크로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 및 디(β -아미노에톡시)- 및 디(β -아미노프로폭시)-에탄이다. 추가의 적합한 폴리아민은 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 가질 수 있는 중합체 및 공중합체와, 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌 비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민 트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[(β -하이드록시에톡시)에틸]-아크릴아미드이다.

적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카복실산으로 부분적으로 대체될 수 있다. 이는 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민, 특히 보다 긴 쇄를 갖는, 예를 들면, 탄소수가 6 내지 20인 것으로부터 유도될 수도 있다. 폴리우레탄의 예는 포화 디이소시아네이트와 불포화 디올 또는 불포화 디이소시아네이트와 포화 디올로 구성된 것이다.

폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 비닐 클로라이드를 포함한다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체가 또한 공지되어 있다. 예로는 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, 비닐 알콜 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체, 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체가 있다.

본원 명세서에서, (메트)아크릴레이트라는 용어는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 둘 다를 포함한다.

아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물은 특히 단일- 또는 다중-에틸렌계 불포화 화합물로서 사용된다.

앞에서 이미 명시한 것과 같은 다불포화 아크릴레이트 화합물이 매우 특히 바람직하다.

따라서, 본 발명은 광개시제 또는 당해 광개시제와 단량체 또는 올리고머와의 혼합물이 용액, 현탁액 및 에멀전 형태의 하나 이상의 액체(예를 들면, 용매 또는 물)와 배합되어 사용되는 방법에 관한 것이기도 하다.

또한, 공정 단계(b)에서 사용되는 광개시제 또는 광개시제의 혼합물이 용융된 형태로 사용되는 방법도 중요하다.

따라서, 플라즈마-, 코로나- 또는 화염-예비처리 후, 공정 단계(b)에서 예비처리된 기관에, 예를 들면, 불포화 그룹을 갖는 광개시제를 0.1 내지 15%, 예를 들면, 0.1 내지 5% 또는 광개시제, 예를 들면, 불포화 그룹을 갖지 않는 광개시제 0.1 내지 15%, 예를 들면, 0.1 내지 5%와 단량체, 예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르 등 0.5 내지 10%를 도포하는 것이 가능하다.

용융물, 용액, 분산액, 현탁액 또는 에멀전 형태의, 광개시제 또는 광개시제간의 혼합물 또는 당해 광개시제와 단량체 또는 올리고머와의 혼합물의 도포는 다양한 방법으로 수행할 수 있다. 도포는 침지, 분무, 피복, 브러쉬 도포, 나이프 도포, 롤러 도포, 인쇄, 스핀 피복 및 포어링(pouring)으로 수행할 수 있다. 광개시제간의 혼합물 또는 광개시제와 광개시제 및 증감제와의 혼합물의 경우, 모든 가능한 혼합 비가 사용될 수 있다. 1개의 광개시제 또는 광개시제 혼합물만이 예비처리된 기관에 도포되는 경우, 이들 개시제의 농도는 물론 100%이다.

광개시제가 액체, 용액, 에멀전 또는 현탁액의 형태인 단량체 및/또는 용매 및/또는 물과의 혼합물 형태로 도포되는 경우, 이는, 예를 들면, 적용되는 용액을 기준으로 하여, 0.01 내지 99.9% 또는 0.01 내지 80%, 예를 들면, 0.1 내지 50% 또는 10 내지 90%의 농도로 사용된다. 광개시제를 포함하는 액체는 추가로, 예를 들면, 추가의 성분, 예를 들면, 소포제, 유화제, 계면활성제, 방오제, 습윤제 및 산입제, 특히 피복 및 페인트 산업에서 통상적으로 사용되는 기타 첨가제를 함유할 수 있다.

피막을 건조시키는 다수의 가능한 방법들이 공지되어 있으며, 모두 청구한 방법에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 가온 가스, IR 라디에이터, 마이크로파 및 무선 주파수 라디에이터, 오픈 및 가열된 롤러를 사용할 수 있다. 또한, 건조는, 예를 들면, 흡수, 예를 들면, 기관으로의 투과에 의해 수행할 수도 있다. 이는 특히 공정 단계(c)에서의 건조에 관한 것이지만, 공정 단계(d2)에서 수행되는 건조에도 적용된다. 건조는, 예를 들면, 0 내지 300°C, 예를 들면, 20 내지 200°C의 온도에서 수행할 수 있다.

공정 단계(c)에서 광개시제를 고착시키기 위한(및 또한 공정 단계(d1)에서 제형을 경화시키기 위한) 피막의 조사는, 앞서 이미 언급한 바와 같이, 사용된 광개시제에 의해 흡수될 수 있는 파장의 전자기파를 방출하는 어떠한 광원을 사용하여 수

행할 수 있다. 이러한 광원은 일반적으로 200 내지 700nm의 범위의 광을 방출하는 광원이다. 또한, 전자 빔을 사용할 수도 있다. 통상적인 라디에이터 및 램프 이외에, 레이저 및 LED(발광 다이오드)를 사용할 수도 있다. 피막의 전체 면적 또는 이의 일부를 조사할 수 있다. 특정 부위만에는 접착성을 부여하고자 하는 경우에는 부분 조사가 유리하다. 조사는 또한 전자 빔을 사용하여 수행할 수도 있다.

건조 및/또는 조사는 공기 또는 불활성 가스하에 수행할 수 있다. 불활성 가스로서 질소 가스가 고려될 수 있지만, 기타의 불활성 가스, 예를 들면, CO₂ 또는 아르곤, 헬륨 등 또는 이들의 혼합물도 사용할 수 있다. 적합한 시스템 및 장치는 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며, 시판중이다.

예비처리한 후에 예비처리된 기관 위에 부착되는 금속, 반금속 및 금속 산화물의 예는 아연, 구리, 니켈, 금, 은, 백금, 팔라듐, 크롬, 몰리브덴, 알루미늄, 철, 티탄이다. 금, 은, 크롬, 몰리브덴, 알루미늄 또는 구리, 특히 알루미늄 및 구리가 바람직하다. 추가로 다음의 반금속 및 금속 산화물이 중요하다: 산화알루미늄, 산화크롬, 산화철, 산화구리 및 산화규소.

금, 은, 크롬, 몰리브덴, 알루미늄 또는 구리가 바람직하다.

금속, 반금속 또는 금속 산화물은 진공 조건하에 증발시켜, 광개시제로 예비처리한 기관 위에 부착시킨다. 이러한 부착은 전자기 방사선으로 조사하면서 일어날 수 있다. 다른 한편으로, 금속을 부착한 후에 조사를 수행하는 것도 가능하다. 부착 단계를 위한 포트-온도는 사용되는 금속에 따라 좌우되며, 예를 들면, 300 내지 2000℃, 특히 800 내지 1800℃인 것이 바람직하다.

부착 단계 동안의 UV 방사선은, 예를 들면, 양극성 광 아크에 의해 생성될 수 있지만, 부착 후 UV 방사선의 경우에는 상기한 바와 같은 통상의 램프도 적합하다.

금속으로 피복된 기관은, 예를 들면, 전자기 실드(electromagnetic shield)를 위한 확산 억제 층으로서 적합하거나, 장식 호일 또는 포장(예를 들면, 식품 포장)에 사용되는 호일에 장식 부재로서 사용될 수 있다.

본 발명은 본 발명에 따르는 방법에서의 광개시제 및 광개시제 시스템의 용도에 관한 것이기도 하다.

또한, 본 발명은 상기한 방법에 따라 수득 가능한 강한 접착성 금속 피막에 관한 것이기도 하다.

이러한 강한 접착성 피막은 추가로 착색될 수 있는 보호 층 또는 커버링으로서 뿐만 아니라, 예를 들면, 레지스트 및 인쇄 판 기술에서의 상 형성 피막에 있어서 중요하다. 상 형성 공정의 경우, 조사는 마스크를 통해 수행하거나, 이동식 레이저 빔을 사용하여 라이팅(writing)함으로써(레이저 직접 영상화 - LDI) 수행할 수 있다. 이러한 부분 조사에 이어 전개 또는 세척 단계를 수행할 수 있으며, 이러한 단계에서 도포된 피막의 일부가 용매 및/또는 물에 의해 또는 기계적으로 제거된다.

본 발명에 따르는 방법이 상-형성 피막의 제조(영상화)에 사용되는 경우, 상-형성 단계는 공정 단계(c)에서 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명은 공정 단계(c)에서의 조사 후에 가교결합되지 않은, 공정 단계(b)에서 도포된, 광개시제들 또는 당해 광개시제와 단량체 및/또는 올리고머와의 혼합물의 일부가 용매 및/또는 물로 처리하고/하거나 기계적으로 처리하여 제거되는 방법에 관한 것이기도 하다.

다음 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 본 발명을 실시예로 제한하고자 하는 것은 아니다. 여기서, 상세한 설명의 나머지 부분 및 청구항에서와 같이, 부 및 %는, 달리 언급되지 않는 한, 중량부 및 중량%이다.

실시예 1

10 내지 100W의 가변 출력 및 13.56MHz에서 플라즈마 반응기 속에서 플라즈마 처리를 수행한다. 폴리에틸렌 호일(PE 호일)을 실온 및 5Pa의 압력에서 1초 동안 20W의 출력으로 아르곤/산소 플라즈마(가스류 : 아르곤 10sccm, 산소 2.5sccm)에 노출시킨다. 이어서, 공기를 통하게 하고, 샘플을 4μm 바를 사용하여

광개시제 P38, 공중합 가능한 벤조페논(제조원: UCB) 1%,

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드, 이르가큐어 819(제조원; Ciba Specialty Chemicals, Switzerland) 0.2%,

트리스(하이드록시에틸)-이소시아누레이트-트리아크릴레이트, 사르토머 368(제조원, Cray Valley) 1% 및

이소프로판올을 포함하는 제형 S1으로 피복시킨다.

건조시킨 후, 샘플을 50m/분의 벨트 속도에서 80W/cm 수은 램프로 조사한다.

동일한 반응기 속에서 광개시제 층으로 피복시킨 후, 구리 층을 $2 \cdot 10^{-4}$ mbar의 압력에서 양극성 광 아크 공정 (VALICO 공정)으로 부착시킨다. 포트 온도는 1500 내지 1600℃이다. 약 1분내에 1 μ m 두께의 층이 부착된다. 접착 강도는 접착제 테이프를 절취하여 측정한다. 구리 층은 테이프에 의해 제거되지 않는다.

실시예 2

실시예 1에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, PE 호일 대신에 이축연신된 폴리프로필렌(BOPP) 호일을 사용한다. 접착 테이프를 사용한 시험에서, 구리 층은 제거되지 않는다.

실시예 3

실시예 1에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, 제형 S1 대신에,

광개시제 P38, 공중합 가능한 벤조페논(제조원; UCB) 1%,

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드, 이르가큐어 819(제조원; Ciba Specialty Chemicals, Switzerland) 0.2%,

방향족 산 메타크릴레이트 하프에스테르(사르박스 400, 제조원, Sartomer) 1% 및

이소프로판올을 포함하는 제형 S2를 사용한다. 역시, 시험에서, 구리 층은 테이프에 의해 제거되지 않는다.

실시예 4

실시예 1에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, 제형 S1 대신에 제형 S2를 사용하고, 기관으로서 PE 호일을 BOPP 호일로 대체한다. 테이프 시험 결과, 구리 층이 기관에 잘 달라붙는다.

실시예 5

폴리에틸렌 호일(PE 호일)을 코로나 처리(600W 5m/분)한다. 코로나 처리한 기관 위에 제형 S1을 도포하여 조사한다. 샘플을 실시예 1에서 사용된 바와 같은 반응기에 옮기고, 구리 층을 $2 \cdot 10^{-4}$ mbar의 압력에서 양극성 광 아크 공정 (VALICO 공정)으로 부착시킨다. 포트 온도는 1500 내지 1600℃이다. 약 1분내에 1 μ m 두께의 층이 부착된다. 시험에서, 구리 층은 접착 테이프에 의해 제거되지 않는다.

실시예 6

실시예 5에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, PE 호일을 BOPP 호일로 교체한다. 시험 결과, 기관 상의 부착된 구리 층의 우수한 접착성이 입증된다.

실시예 7

실시예 5에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, 제형 S1을 제형 S2로 교체한다. 구리 층은 기관 상에서 우수한 접착성을 나타낸다.

실시예 8

실시예 5에 기재된 바와 같이 과정을 수행하되, PE 호일을 BOPP 호일로 교체하고 제형 S1을 제형 S2로 교체한다. 시험 결과, 기관 상의 부착된 구리 층의 우수한 접착성이 입증된다.