

퀼러만프레트
사망

(74) 대리인 이병호
장훈

(56) 선행기술조사문헌
EP386650 A

심사관 : 강형석

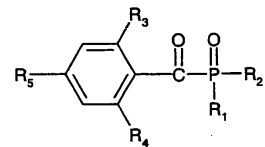
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 광개시제 조성물

(57) 요약

(a) 화학식 I의 하나 이상의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드, (b) 하나 이상의 분산제 및 (c) 물을 포함하는 수성의 저장 안정성인 비침강성 현탁액은 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 수성 조성물의 광중합시 특히 적합하다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁은 C₁-C₂₀ 알킬; 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₂₀ 알킬; C₁-C₁₂ 알콕시; 페닐-C₁-C₄ 알킬; 치환되지 않거나, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 할로젠, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C₂-C₁₂ 알케닐, 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₈ 알킬 및/또는 페닐-C₁-C₁₄ 알킬로 치환된 페닐; 또는 비페닐틸이고,

R₂는 방향족 라디칼이거나 R₁에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

R₃ 및 R₄는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이고,

R₅는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이다.

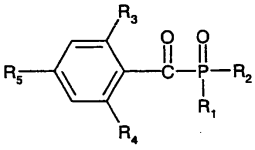
특허청구의 범위

청구항 1.

- (a) 화학식 I의 하나 이상의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드,
- (b) 하나 이상의 분산제 및

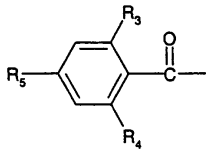
(c) 물을 포함하는 현탁액으로서, 현탁액 속 고체 입자의 최대 크기가 12 μ m인 수성의 저장 안정성인 비침강성 현탁액.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁은 C₁-C₂₀ 알킬; 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₂₀ 알킬; C₁-C₁₂ 알콕시; 페닐-C₁-C₄ 알킬; 치환되지 않거나, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 할로젠, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C₂-C₁₂ 알케닐, 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₈ 알킬 및 페닐-C₁-C₁₄ 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기로 치환된 페닐; 또는 비페닐릴이고,



R₂는 라디칼 이거나 R₁에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

R₃ 및 R₄는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이고,

R₅는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 성분(a)로서, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜틸옥시페닐포스핀 옥사이드; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드를 포함하는 수성 현탁액.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 성분(a) 10 내지 80중량부; 성분(b) 1 내지 40중량부 및 전체 조성물 100중량부로 맞추기에 충분한 중량부의 성분(c)를 포함하는 수성 현탁액.

청구항 6.

제1항에 있어서, 성분(b)로서, 말레산 무수물, 폴리비닐 알콜 또는 개질된 폴리아크릴레이트를 기본으로 하는 중합체를 포함하는 수성 현탁액.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

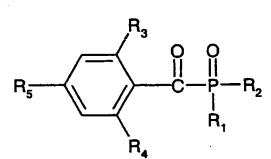
청구항 10.

(1) (a) 화학식 I의 하나 이상의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드, (b) 하나 이상의 분산제 및 (c) 물을 교반시킴으로써 현탁시키는 단계,

(2) 생성된 혼합물을, 현탁액 중의 고체 물질의 입자 크기가 대략 60 μm 가 되도록 조악하게 분쇄시키는 단계 및

(3) 혼합물을 1회 이상 분쇄시켜, 현탁액 중의 고체 물질의 입자 크기가 12 μm 미만이 되도록 미세하게 분쇄시키는 단계를 포함하여, 상기한 성분(a), (b) 및 (c)를 포함하는, 수성의 저장 안정성인 비침강성 광개시제 현탁액을 제조하는 방법.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁ 내지 R₅는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 11.

(A) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물 및 (B) 광개시제로서, 제1항에 따르는 현탁액을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제11항에 있어서, 성분(A) 및 (B) 이외에, 추가의 첨가제(C)를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제1항에 있어서, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 광중합시 광개시제로서 유용한 수성 현탁액.

청구항 17.

제11항에 있어서, 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 스크린 인쇄용 잉크, 오프셋 인쇄용 잉크, 플렉소 인쇄용 잉크, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료를 제조하는데 유용한 광중합성 조성물.

청구항 18.

하나 이상의 표면이 제11항에 따르는 조성물로 피복된 피복 기판.

청구항 19.

제1항에 있어서, 증점제, 보조제, 굴수성제, 부동제, 습윤제, 살균제, 킬레이트제 및 광 안정화제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 추가의 첨가제(d)를 포함하는 수성 현탁액.

명세서

본 발명은 광개시제의 수성 현탁액, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

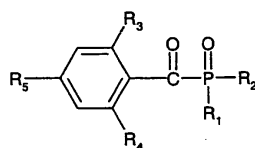
특히, 조성물내로의 첨가제의 혼입을 촉진시키기 위해, 첨가제를 분산된 형태, 즉 에멀전 또는 현탁액 형태로 중합체성 조성물에 가하는 것은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 이를 위해, 첨가제를 하나의 상에서 일반적으로 균일하게 용해시키거나 서로 용융시킨 다음, 물속에 분산시킨다. 예를 들면, 미국 특허 제5 196 142호 및 미국 특허 제5 116 534호에는, 산화 방지제의 수성 에멀전이 기재되어 있으며, 미국 특허 제5 549 847호에는, 부식 방지제의 수성 분산액이 기재되어 있다. 미국 특허 제4 965 294호 및 미국 특허 제5 168 087호에는 광개시제의 수성 에멀전, 특히 하이드록시케톤이 기재되어 있다.

용이하게 혼입시킬 수 있는 효과적이고 안정한 광개시제가 당해 기술분야에 요구된다.

본 발명은,

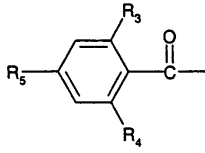
- (a) 화학식 I의 하나 이상의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드,
- (b) 하나 이상의 분산제,
- (c) 물 및, 임의로,
- (d) 추가의 첨가제를 포함하는, 수성의 저장 안정성인 비침강성 현탁액에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁은 C₁-C₂₀ 알킬; 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₂₀ 알킬; C₁-C₁₂ 알콕시; 페닐-C₁-C₄ 알킬; 치환되지 않거나, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 할로젠, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C₂-C₁₂ 알케닐 또는 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₈ 알킬 및/또는 페닐-C₁-C₁₄ 알킬로 치환된 페닐; 또는 비페닐릴이고,



R₂는 라디칼 이거나 R₁에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

R₃ 및 R₄는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이고,

R₅는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이다.

C₁-C₂₀ 알킬은 선형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄-알킬이다. 예에는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실이 있다. 예를 들면, R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, 특히 C₁-C₈ 알킬, 바람직하게는 측쇄 옥틸, 예를 들면, 2,4,4-트리메틸펜틸이다.

R₃, R₄ 및 R₅는, 예를 들면, C₁-C₈ 알킬, 특히 C₁-C₄ 알킬이다. 부틸 및, 특히 메틸이 바람직하다.

C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₈ 알킬 및 C₁-C₄ 알킬은 또한 선형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, 상응하는 갯수 이하의 탄소원자를 갖는 위에서 정의한 바와 같다.

-O-에 의해 1회 이상 차단된 C₂-C₂₀ 알킬은 -O-에 의해, 예를 들면, 1 내지 9회, 예를 들면, 1 내지 7회, 또는 1회 또는 2회 차단된다. 라디칼이 하나 이상의 -O-로 차단되는 경우, O 원자는 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 각각 분리되어, 예를 들면, -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃(여기서, y는 1 내지 9이다), -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ 또는 -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃와 같은 구조 단위를 형성한다.

하나 이상의 O로 차단된 C₂-C₁₈ 알킬은 상응하는 갯수 이하의 탄소원자를 갖는 위에서 정의한 바와 같다.

C₁-C₁₂ 알콕시는 선형 또는 측쇄형 라디칼이고, 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 도데실옥시이고, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시 및 3급-부틸옥시이고, 바람직하게는 메톡시이다.

C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₆ 알콕시 및 C₁-C₄ 알콕시 또한 선형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, 상응하는 갯수 이하의 탄소원자를 갖는 위에서 정의한 바와 같다.

R₁은, 예를 들면, C₁-C₄ 알콕시, 특히 메톡시 또는 에톡시, 바람직하게는 에톡시이다.

R₃, R₄ 및 R₅는, 예를 들면, C₁-C₄ 알콕시, 특히 메톡시이다.

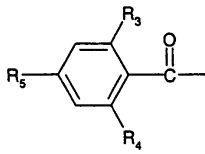
페닐-C₁-C₄ 알킬은 페닐 치환된 C₁-C₄ 알킬이고, 예를 들면, 벤질, 페닐에틸, α-메틸벤질, 페닐프로필 또는 α,α-디메틸벤질, 특히 벤질이다. 페닐-C₁-C₂ 알킬이 바람직하다.

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

C₂-C₁₂ 알케닐 라디칼은 선형 또는 측쇄형 1가 또는 다가 불포화 라디칼일 수 있고, 예를 들면, C₂-C₈-, C₂-C₆- 또는 C₂-C₄-알케닐이다. 예로는, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐, 1-옥테닐, 데세닐 및 도데세닐, 특히 알릴이다. C₂-C₁₂ 알케닐로서의 R₁은, 예를 들면, C₂-C₈-, C₂-C₆- 또는, 특히 C₂-C₄-알케닐이다.

치환된 페닐로서 R₁은 페닐 환에서 일치환 내지 오치환, 예를 들면, 일치환 내지 삼치환, 특히 일치환 또는 이치환된다.

치환된 페닐로서 R₁에 대한 바람직한 치환체는 C₁-C₄ 알킬, 특히 메틸, 및 C₁-C₆ 알콕시, 특히 페닐옥시 및 메톡시이다.



R₂가 라디칼인 경우, 상기 라디칼에서 라디칼 R₃, R₄ 및 R₅의 의미는 화학식 I의 화합물의 기타 벤조일 그룹에서 라디칼 R₃, R₄ 및 R₅의 의미와 동일한 필요는 없다, 즉 화학식 I의 적합한 화합물은 비대칭 비스아실포스핀 옥사이드를 포함할 수도 있다.

본 발명의 정의와 관련하여 "및/또는"이라는 표현은 정의된 대안물(치환체) 중 하나 뿐만 아니라, 몇가지 상이한 대안물(치환체)이 함께 존재할 수 있음을 의미하는데, 즉 상이한 대안물(치환체)의 혼합물이 함께 존재할 수 있음을 의미하는 것이다.

"하나 이상"이라는 표현은 "하나" 또는 "하나 이상", 예를 들면, 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 의미하는 것이다.

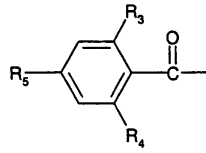
화학식 I의 화합물의 제조방법은 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 문헌에 광범위하게 기재되어 있다. 예를 들면, 상응하는 방법은 문헌[참조: 미국 특허 제4 737 593호, 미국 특허 제4 792 632호, 미국 특허 제5 218 009호, 미국 특허 제4 298 738호, 미국 특허 제5 504 236호, 미국 특허 제5 339 770호 및 미국 특허 제5 767 169호]에 기재되어 있다.

예를 들면, 2개의 벤조일 그룹(비스아실포스핀 옥사이드)를 갖는 화학식 I의 화합물은, 예를 들면, 2당량 이상의 염기의 존재하에 2당량 이상의 산 클로라이드를 사용하여 1급 포스핀을 2중으로 아실화시킨 다음, 생성된 디아실포스핀을 계속해서 산화시킴으로써 제조할 수 있다. 반응 조건은 상기한 문헌의 자료로부터 수득할 수 있다.

모노아실포스핀 옥사이드는 유사한 방식으로 수득할 수 있다.

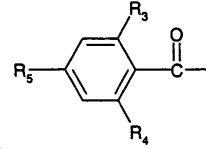
화학식 I의 화합물의 몇몇은 또한 시판중인데, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드[^{RTM}루시린(Lucirin) TPO, 바스프(BASF)]; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드[^{RTM}이르가큐어(Irgacure) 819, 시바스페치알리테텐케미(Ciba Spezialitätenchemie)] 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드(시바스페치알리테텐케미사의 α-하이드록시케톤과의 혼합물에서 ^{RTM}이르가큐어 1700, ^{RTM}이르가큐어 1800 및 ^{RTM}이르가큐어 1850로서)가 있다.

본 발명에 따르는 현탁액에서, R₁이 C₁-C₂₀ 알킬; C₁-C₄ 알콕시; 또는 치환되지 않거나 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 및/

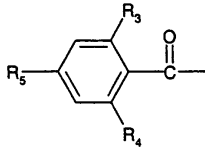


또는 할로젠으로 치환된 페닐이고; R₂가 라디칼 이거나, R₁에 대해 정의한 것 중의 하나이고; R₃ 및 R₄가 각각 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이고; R₅가 수소, C₁-C₁₂ 알킬 또는 C₁-C₁₂ 알콕시인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

성분(a)으로서, R₁이 C₁-C₂₀ 알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₂₀ 알킬; 벤질; 또는 치환되지 않거나 C₁-C₂₀ 알



킬, C₁-C₁₂ 알콕시 및/또는 할로젠으로 치환된 페닐이고; R₂가 라디칼 이거나, R₁에 대해 정의한 것 중의 하나이고; R₃ 및 R₄가 각각 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로젠이며; R₅가 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠인 화학식 I의 화합물을 포함하는 수성 현탁액도 바람직하다.



R₂가 라디칼 , 즉 비스아실포스핀 옥사이드인 화학식 I의 화합물이 본 발명에 따르는 현탁액에서 광개시제로서 특히 중요하다.

R₁이 페닐 또는 C₁-C₈ 알킬인 화학식 I의 화합물로 제조된 화합물을 특히 언급할만하다.

R₃ 및 R₄가 C₁-C₁₂ 알킬, 특히 C₁-C₄ 알킬, 또는 C₁-C₁₂ 알콕시, 특히 C₁-C₄ 알콕시인 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

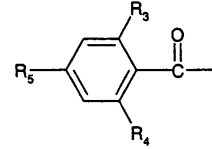
화학식 I의 화합물에서 R₅는, 특히 C₁-C₄ 알킬 또는 수소이다.

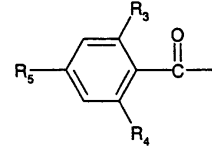
중요한 화학식 I의 화합물은 R₃, R₄ 및 R₅가 C₁-C₄ 알킬, 특히 메틸인 화합물이다. 또한, R₃ 및 R₄가 C₁-C₄ 알콕시, 특히 메톡시이고, R₅가 수소인 화학식 I의 화합물이 중요하다.

본 발명에 따르는 현탁액에서 광개시제로서 사용된 화학식 I의 바람직한 화합물은 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜틸옥시페닐포스핀 옥사이드; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드이다.

특히, 물리적 형태가 고체 형태인 광개시제를 본 발명에 따르는 현탁액에 사용한다.

본 발명에 따르는 현탁액은 다수의 화학식 I의 화합물을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 비스아실포스핀 옥사이드와 혼합한 모노아실포스핀 옥사이드를 포함하거나, 다수의 비스아실포스핀 옥사이드를 포함하는 현탁액이 중요한데, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드와 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드와의 혼합물, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드와 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드와의 혼합물 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드와 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드와의 혼합물이다.



본 발명에 따르는 바람직한 현탁액은, 성분(a)가, R₁이 페닐 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고; R₂가  이며; R₃ 및 R₄가 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이고; R₅가 수소 또는 C₁-C₄알킬인 화학식 I의 화합물이고, 성분(b)가 카복실산 중합체의 알칼리 염이거나, 폴리비닐 알콜 또는 개질된 폴리아크릴레이트인 현탁액이다.

적합한 분산제(b)는 모든 표면활성 화합물, 바람직하게는 음이온성 및 비이온성 계면활성제, 및 중합체성 분산제이다. 다음 부류의 화합물은 본 발명에 따라 사용될 수 있는 분산제의 예이다:

1. 음이온성 계면활성제

1.1 포름알데하이드와 나프탈렌설포산과의 축합 생성물, 포름알데하이드, 나프탈렌설포산 및 벤젠설포산의 축합 생성물, 또는 조 크레졸, 포름알데하이드 및 나프탈렌설포산의 축합 생성물과 같은 방향족 설포산과 포름알데하이드와의 축합물.

1.2 예를 들면, 설파이트 공정 또는 크래프트(kraft) 공정에 의해 수득되는 리그노설포네이트. 바람직하게는, 일부가 공지된 공정에 의해, 예를 들면, 분자량 또는 설포화도에 따라 가수분해되거나, 산화되거나, 탈설포화되거나 분획화된 생성물이 있다. 설파이트- 및 크래프트-리그노설포네이트의 혼합물이 매우 효과적이다.

1.3 알킬 잔기가 측쇄형 또는 비측쇄형인 디알킬 설포숙시네이트[예: 디프로필 설포숙시네이트, 디이소부틸 설포숙시네이트, 디아틸 설포숙시네이트, 비스(2-에틸헥실)설포숙시네이트 또는 디옥틸 설포숙시네이트].

1.4 황산화되거나 술폰화된 지방산 또는 지방산의 에스테르(예: 황산화 올레핀산, 엘라이드산 또는 리시놀산) 및 이의 저급 알킬 에스테르(예: 에틸, 프로필 또는 부틸 에스테르). 또한, 올리브유, 팽지씨유 및 특히 피마자유와 같은 상응하는 황산화 오일이 매우 적합하다.

1.5 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와, 무기 산소 함유 산 또는 다가 카복실산으로 말단이 에스테르화된 포화 또는 불포화 지방산, 지방 알콜, 지방 아민, 지환족 알콜 또는 지방족-방향족 탄화수소와의 반응 생성물. 상기 화합물은 화학식 R-A-(CH₂C₂HO)_p-Q의 화합물(여기서, R은 탄소수 8 내지 22의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 10 내지 22의 지환족 또는 지방족-방향족 탄화수소 라디칼이고, A는 -O-, -NH- 또는 -CO-O-이고, Q는 무기 다가산의 산 라디칼, 또는 다가 카복실산의 라디칼이고, p는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 5이다)이 바람직하다. 라디칼 R-A-는, 예를 들면, 데실 알콜, 라우릴 알콜, 트리데실 알콜, 미리스틸 알콜, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 올레일 알콜, 아라키딜 알콜, 하이드로아비에틸 알콜 또는 베헤닐 알콜과 같은 고급 알콜; 스테아릴아민, 팔미틸아민 또는 올레일아민과 같은 지방 아민; 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 코코넛 지방 (C₈-C₁₈) 산, 데센산, 도데센산, 테트라데센산, 헥사데센산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코센산, 도코센산 또는 클루파노돈산과 같은 지방산; 또는 부틸페놀, 헥실페놀, n-옥틸페놀, n-노닐페놀, p-3급-옥틸페놀, p-3급-노닐페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀 또는 헥사데실페놀과 같은 알킬페놀로부터 유도된다.

산 라디칼 Q는 말레산, 말론산, 숙신산 또는 설포숙신산과 같은 저분자량 디카복실산으로부터 일반적으로 유도되며, 라디칼 R-A-(CH₂CH₂O)_p-에 에스테르 브릿지의 방식으로 연결된다. 그러나, 바람직하게는, Q는 o-인산 또는 황산와 같은 무기 다가산으로부터 유도된다. 산 라디칼 Q는 바람직하게는, 염 형태, 예를 들면, 알칼리 금속 염, 암모늄 염 또는 아민 염 형태이다. 상기 염의 예에는 나트륨, 칼륨, 암모늄, 트리메틸아민, 에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민 염이 있다.

음이온성 분산제는 일반적으로 이들의 알칼리 금속 염, 이들의 암모늄 염 또는 이들의 수용성 아민 염 형태이다. 전해질 함량이 낮은 분산제를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

2. 비이온성 계면활성제

에틸렌 옥사이드와, 고급 지방산, 포화 또는 불포화 지방 알콜, 지방 아민, 머캅탄, 지방산 아미드, 지방산 알킬올아미드 또는 지방 아민, 또는 알킬페놀 또는 알킬티오페놀과의 부가 생성물 부류로부터의 에틸렌 옥사이드 부가물(여기서, 당해 부가물은 상기한 화합물 1mol당 에틸렌 옥사이드 5 내지 100mol을 함유하는 것이 바람직하다) 뿐만 아니라 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 중합체 및 에틸렌디아민-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 부가물. 상기 비이온성 계면활성제에 포함되는 것은 다음과 같다:

2.1 알콜 1mol당 에틸렌 옥사이드 20 내지 100mol을 함유하는 탄소수 8 내지 20의 포화 및/또는 불포화 지방 알콜의 반응 생성물, 바람직하게는 알콜 1mol당 에틸렌 옥사이드 25 내지 80mol, 바람직하게는 25mol을 함유하는 포화된 선형 C₁₆-C₁₈ 알콜의 반응 생성물;

2.2 산 1mol당 에틸렌 옥사이드 5 내지 20mol을 함유하는 탄소수 8 내지 20의 포화 및/또는 불포화 지방산의 반응 생성물;

2.3 페놀성 하이드록시 그룹 1mol당 에틸렌 옥사이드 5 내지 25mol을 함유하는 탄소수 7 내지 12의 알킬페놀의 반응 생성물, 바람직하게는 페놀성 하이드록시 그룹 1mol당 에틸렌 옥사이드 10 내지 20mol을 함유하는 모노- 또는 디-알킬페놀의 반응 생성물;

2.4 산 아미드 1mol당 에틸렌 옥사이드 5 내지 20mol을 함유하는 탄소수 20 이하의 포화 및/또는 불포화 지방산 아미드의 반응 생성물, 바람직하게는 산 아미드 1mol당 에틸렌 옥사이드 8 내지 15mol을 함유하는 올레일 아미드의 반응 생성물;

2.5 아민 1mol당 에틸렌 옥사이드 5 내지 20mol을 함유하는 탄소수 8 내지 20의 포화 및/또는 불포화 지방산 아민의 반응 생성물, 바람직하게는 아민 1mol당 에틸렌 옥사이드 8 내지 15mol을 함유하는 올레일아민의 반응 생성물;

2.6 에틸렌 옥사이드가 10 내지 80%이고 분자량이 1,000 내지 80,000인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 중합체;

2.7 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드와 에틸렌디아민과의 부가물.

3. 중합체성 분산제 및 보호성 콜로이드

적합한 중합체성 분산제에는, 예를 들면, 양쪽성 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 또는 빗모양(comb) 중합체, 특히 아크릴산, 메타크릴산 또는 이의 염, 하이드록시알킬(메트)아크릴산, 아미노알킬(메트)아크릴산 또는 이의 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산(AMPS) 또는 이의 염, 말레산 무수물 또는 이의 염, (메트)아크릴아미드 또는 치환된 (메트)아크릴아미드를 기본으로 하는 중합체, 비닐 헤테로사이클, 예를 들면, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 및 PEO 또는 EO/PO 공중합체의 분획을 포함하는 양쪽성 중합체가 포함된다.

적합한 보호성 콜로이드는, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 공중합체이다.

또한, 합성 단량체, 특히 카복시 그룹을 함유하는 단량체의 공중합체, 예를 들면, 2-비닐피롤리돈과 3-비닐프로피온산의 공중합체 또는 말레산 공중합체 및 이의 염이 적합하다.

바람직한 분산제는 말레산 무수물, 폴리비닐 알콜 또는 개질된 폴리아크릴레이트를 기본으로 하는 중합체, 예를 들면, 카복실산 공중합체 또는 폴리비닐 알콜의 알칼리 염, 특히 나트륨 염이다.

따라서, 본 발명은 또한 성분(b)로서, 말레산 무수물, 폴리비닐 알콜 또는 개질된 폴리아크릴레이트, 특히 카복실산 공중합체 또는 폴리비닐 알콜의 알칼리 염을 기본으로 하는 중합체를 포함하는 수성 현탁액에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 현탁액은 다양한 분산제의 혼합물을 포함할 수도 있다.

추가적 첨가제(d)를 본 발명에 따르는 현탁액에 첨가할 수도 있다. 당해 첨가제의 예에는 분산액을 안정화시키는 증점제가 포함된다. 적합한 증점제의 예는, 특히 크산탄, 알기네이트, 구아 또는 셀룰로스 유형의 개질된 폴리사카라이드, 및 폴리아

크릴레이트 증점제이다. 이들 증점제에는, 예를 들면, 셀룰로스 에테르, 예를 들면, 메틸 셀룰로스 또는 카복시메틸 셀룰로스, 및 헤테로폴리락카라이드가 포함되는데, 이는 측쇄에 만노즈 또는 글루쿠론산 그룹을 함유한다. 상기 증점제는 시판중이다.

분산제 및 증점제 이외에, 본 발명에 따르는 현탁액은 하이드로트로픽제, 예를 들면, 우레아 또는 나트륨 크실렌설포네이트; 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤 또는 소르비톨과 같은 동결방지제; 폴리에틸렌 글리콜 또는 글리세롤과 같은 보습제; 클로로아세트아미드, 포르말린 또는 1,2-벤조이소티아졸린-3-온과 같은 살생물제; 또는 삼나트륨 니트릴로로트리아세테이트와 같은 킬레이트화제와 같은 추가의 첨가제(d)를 함유할 수 있다.

살생물제, 특히 살진균제를 성분(d)로서 첨가하는 것이 특히 중요하다. 살생물제는 바람직하게는, 분산액을 기준으로 하여, 0.05 내지 0.5중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명은 또한 성분(d)로서, 하나 이상의 살생물제를 포함하는 수성 분산액에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 분산액은 적합한 광 안정화제를 포함할 수도 있다. 분산액 중의 특정 광개시제에 악영향을 미치지 않는 화합물이 특히 적합하다. 광개시제와 광 안정화제와의 이러한 혼합물은 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 다수의 공보에 기재되어 있다. 예를 들면, 하이드록시페닐트리아진 또는 벤조트리아졸 부류로부터의 화합물이 추천할만하고, 하이드록시페닐트리아진이 바람직하다. 이들 UV 흡수제(UVA)는, 적합한 경우, 입체 장애된 아민(HALS)과 혼합되어 사용된다. UV 흡수제 및 입체 장애된 아민의 예는 하기에 제공된 목록에서 찾을 수 있다. 예를 들면, UVA로서 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 2-[4-[(2-하이드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진^[RTM]티누빈(TINUVIN) 400, 시바 스펙치알리테텐케미 아게]과의 혼합물(a) 및 HALS로서 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트^[RTM]티누빈 292, 시바 스펙치알리테텐케미(b)의 혼합물이 본 발명에 따르는 현탁액에 사용될 수 있다. UVA 및/또는 HALS의 선택은 UVA/HALS의 스펙트럼을 갖는 배위에 사용되는 광개시제 화합물의 흡수 특성에 의해 결정된다. 적합한 화합물의 선택은 당해 기술분야의 숙련가들에게 명백하며, 이미 언급한 바와 같이, 예를 들면, 문헌[참조: A. Valet, D. Wostratzky in Rad. Technol. Rep. 11/12 (1996) 18, A. Valet in Progress in Organic Coatings 35 (1999) 223-233]에 기재되어 있다.

따라서, 본 발명은 또한 추가의 성분(d)으로서, 하나 이상의 UV 흡수제 및/또는 입체 장애된 아민을 포함하는 상기한 바와 같은 현탁액에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 현탁액에 존재하는 물(c)은 탈이온 형태 또는 증류 형태, 바람직하게는 탈이온 형태로 첨가하는 것이 유리하다.

본 발명에 따르는 광개시제 현탁액 중의 성분(a)의 양은, 예를 들면, 10 내지 80중량부 또는 20 내지 70중량부, 특히 10 내지 50중량부, 예를 들면, 25 내지 45중량부, 바람직하게는 40 내지 50중량부, 예를 들면, 40 내지 45중량부이다. 성분(b)를 0.1 내지 40중량부, 0.1 내지 10중량부, 10 내지 40중량부, 15 내지 40중량부, 1 내지 10중량부, 예를 들면, 3 내지 8중량부 또는 4 내지 5중량부의 양으로 현탁액에 첨가한다. 성분(a) 및 (b)의 양에 따라, 충분한 중량부의 성분(c)를, 전체 조성물이 100중량부가 되도록 하는 양으로 현탁액에 첨가한다. 따라서, 성분(c)는, 예를 들면, 전체 혼합물이 100%로 되도록 사용된다.

임의의 성분(d)의 양은 사용한 특정 첨가제에 따른다. 당해 기술분야에서 통상적인 양은 당해 기술분야의 숙련가들에게 익히 공지되어 있으며, 특정하게 의도된 용도에 의해 결정된다.

본 발명은 또한 성분(a) 10 내지 80중량부; 성분(b) 1 내지 40중량부 및 전체 조성물을 100중량부로 맞추기에 충분한 중량부의 성분(c)를 포함하는 수성 현탁액에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 현탁액은 (1) 상기한 성분(a), (b) 및 (c) 및, 임의로, 예를 들면, 증점제, 광 안정화제(적합한 화합물은 광 중합성 조성물과 관련하여 하기에 추가로 기재되어 있음) 또는 살생물제와 같은 추가의 첨가제(d)와 함께 혼합함으로써 제조한다. 이어서, 혼합물을 먼저 고체 물질이 수성 상 중에서 가능한 한 균질하게 분산될 때까지 교반시킨다.

통상의 혼합 장치, 특히 비교적 강한 압력이 물질을 교반하는데 미치는 혼합 장치에서 교반시킬 수 있다. 예를 들면, 교반축을 갖는 혼합기, 고정 혼합기, 터빈 혼합기, 톱니형 밀(toothed mill), 콜로이드 밀 또는 스크류 혼합기를 사용할 수 있다.

사용되는 혼합기의 유형에 따라, 성분의 효과적인 블렌딩을 성취하는데 필요한 시간은 약 30분 내지 1시간이다. 실온에서 교반하는 것이 바람직하나, 특정한 경우, 혼합물을 서서히 냉각시키는 것이 유리할 수 있다.

성분의 제1 단계 혼합 후에, 혼합물을, 예를 들면, 추가의 단계(2)에서 조약하게 분쇄한다. 이를 위해, 혼합물을 적합한 분쇄기로 도입시킨다. 분쇄 단계, 및 하기한 분쇄 단계에 적합한 분쇄기는 당해 기술분야의 숙련가들에게 일반적으로 공지되어 있다. 단계(2)에 적합한 분쇄기에는, 예를 들면, 톱니형 콜로이드 밀, 예를 들면, 고정자/회전자 원리에 따라 작동하는 프리마(Fryma)[스위스, 라인펠덴] 분쇄기가 포함된다. 본원에서 "조약하게 분쇄한다"라는 것은, 고체 물질이 분쇄 작업에 의해 입자 크기를 대략 50 내지 150 μm , 예를 들면, 50 내지 100 μm , 특히 50 내지 60 μm 로 되게 함을 의미한다.

분쇄 작업 동안, 온도를 10 내지 30 $^{\circ}\text{C}$, 특히 20 내지 25 $^{\circ}\text{C}$, 즉 실온에서 유지시키는 것이 유리하다. 진자 과정에서, 상기한 입자 크기로 되는데 반복 3회, 일반적으로 대략 10분이 필요하다. 분쇄 시간은 중요하지 않으며, 분쇄될 혼합물의 양에 따르며, 유일한 결정 인자는 목적하는 입자 크기에 따른다.

최종적으로, 본 발명에 따르는 현탁액 중의 고체의 입자 크기는 미분 단계(3)에 의해 대략 0.1 내지 12.0 μm , 예를 들면, 0.1 내지 6 μm , 특히 0.1 내지 4 μm 로 되게 하는 것이 유리하다. 미세한 분쇄 말기에 중앙 값은 유리하게는 최대 2.5 μm 이고, 최대 입자는 약 12 μm (비율: 0.1%)이다. 분쇄는 유리하게는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 적합한 분쇄기, 예를 들면, 분쇄 실린더를 갖춘 연속 작동 교반기 볼 밀과 같은 볼 밀을 사용하여 수행한다. 볼 밀은 유리 비드, 마노(agate) 비드 또는, 예를 들면, 직경이 1mm인 고품질의 합금 강 비드로 충전시키는 것이 유리하다. 유리하게는, 목적하는 입자 크기 분포를 성취하기 위해, 각각 대략 5 내지 10분, 예를 들면, 대략 7 내지 8분 지속되는 수회의 분쇄 작업, 예를 들면, 현탁액 1kg당 2 내지 6회, 예를 들면, 3 내지 5회, 예를 들면, 3회의 분쇄 작업이 수행된다. 분쇄 시간은 일반적으로 중요하지 않으며, 분쇄될 혼합물의 양에 따라 가변적이며, 유일한 결정 인자는 목적하는 입자 크기에 따른다.

분쇄는 일반적으로 실온, 예를 들면, 20 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는데, 현탁액의 온도는 일반적으로 분쇄 동안 약간, 예를 들면 30 내지 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 상승한다.

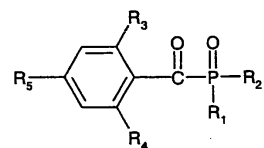
본 발명에 따라, 수성 현탁액은 또한 현탁액 중의 고체(들)의 입자 크기 0.1 내지 12 μm , 특히 0.1 내지 4 μm 를 특징으로 한다.

따라서, 본 발명은

- (1) (a) 화학식 I의 하나 이상의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드, (b) 하나 이상의 분산제, (c) 물 및, 임의로, (d) 추가의 첨가제를 교반시킴으로써 현탁시키는 단계,
- (2) 생성된 혼합물을, 현탁액 중의 고체 물질의 입자 크기가 대략 60 μm 가 되도록 조약하게 분쇄시키는 단계 및
- (3) 혼합물을 1회 이상 분쇄시켜, 현탁액 중의 고체 물질의 입자 크기가 12 μm 미만이 되도록 미세하게 분쇄시키는 단계를 포함하여,

상기한 성분(a), (b) 및 (c) 및, 임의로, (d)를 포함하는, 수성의 저장 안정성인 비침강성 광개시제 현탁액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁ 내지 R₅는 상기 정의한 바와 같다.

사용 성분에 따라, 현탁액은 교반 작업 후에, 이미 목적하는 입자 크기 분포도 또는 안정성을 가질 수 있다. 이러한 경우, 단계(2) 및 단계(3)은 본 발명에 따르는 현탁액의 제조에 불필요하다.

이와 같이 수득한 본 발명에 따르는 현탁액은 실온에서 장기간 저장 안정성이며, 중합될 수성 조성물내로 상기 형태로 매우 용이하게 혼입될 수 있다. 현탁액은 불균질 상, 즉 조성물의 성분에서 용해되지 않은 고체 형태로 광개시제를 포함한다.

수성 매질에서 현탁액을 사용하기 위해, 유체로서 취급할 수 있으며, 예를 들면, 계량 첨가를 위해 펌핑시킬 수 있는 것이 유리하다.

수성 매질에도 불구하고, 이에 존재하는 모노- 및 비스-아실포스핀 옥사이드 화합물은 안정하며, 반응성이다.

본 발명에 따라, 아실포스핀 옥사이드 화합물의 현탁액은 에틸렌계 불포화 화합물 또는 상기 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합시 광개시제로서 사용될 수 있다.

또다른 광개시제와의 혼합시 광개시제로서 사용될 수도 있다. 그러나, 바람직하게는 본 발명에 따르는 현탁액은 단독 개시제로서 사용된다.

따라서, 본 발명은 또한 (A) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물과 (B) 위에 기재된 바와 같은 현탁액인 광개시제를 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것이며, 당해 광중합성 조성물은 성분(B) 이외에, 추가의 첨가제(C)를 함유할 수 있다.

불포화 화합물(A)은 하나 이상의 올레핀성 이중결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중결합을 갖는 단량체의 예는 알킬 아크릴레이트, 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트이다. 실리콘 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, 알킬- 및 할로-스티렌, N-비닐피롤리돈, 염화비닐 및 염화비닐리덴이다.

다수의 이중결합을 갖는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀-A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다.

고분자량 (올리고머성) 다가 불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 또는 비닐 에테르- 또는 에폭시 그룹 함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는, 일반적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조된 분자량 약 500 내지 3,000의 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머와 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주쇄를 갖는 말레에이트-말단 올리고머를 사용할 수도 있다. 국제 공개특허공보 제WO 90/01512호에 기재된 바와 같은 비닐 에테르 그룹 함유 올리고머와 중합체의 혼합물이 특히 적합하나, 비닐 에테르와 말레산으로 관능화된 단량체의 공중합체의 사용도 고려할 만하다. 이러한 불포화 올리고머는 예비중합체로서 언급할 수도 있다.

예를 들면, 에틸렌계 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르, 주쇄 또는 측쇄에 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 중합체, 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 이들 중합체 하나 이상과의 혼합물이 특히 적합하다.

불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및, 리놀렌산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이다. 아크릴산과 메타크릴산이 바람직하다.

적합한 폴리올은 방향족 폴리올, 특히 지방족 폴리올 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 노볼락과 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기 폴리올, 특히 방향족 폴리올과 에피클로로하이드린을 기본으로 하는 것들이다. 또한, 중합체 주쇄 또는 측쇄에 하이드록시 그룹을 함유하는 중합체와 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜과 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 하이드록시알킬 에스테르 또는 이의 공중합체가 폴리올로서 적합하다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록시 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다.

지방족 폴리올과 지환족 폴리올의 예에는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨과 같은, 탄소수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올이 포함된다.

폴리올은 하나의 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산(들)으로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르의 유리 하이드록시 그룹이 다른 카복실산에 의해 개질, 예를 들면, 에테르화 또는 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 디메틸아크릴레이트, 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 1,500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

또한, 성분(A)로서, 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아미드 및 아미노 그룹 수가 바람직하게는 2 내지 6, 특히 2 내지 4인 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민이 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,2-부틸렌디아민, 1,3-부틸렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)-에탄 및 디(β -아미노프로폭시)-에탄이다. 추가의 적합한 폴리아민은 측쇄에 아미노 그룹을 추가로 가질 수 있는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단 그룹을 가지는 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. 이들은 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민, 특히, 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 장쇄를 갖는 것들로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 포화 디이소시아네이트, 및 불포화 디올 또는 불포화 디이소시아네이트 및 포화 디올로 이루어진 것이다.

폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체는 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐 및 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 염화비닐을 포함한다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체도 또한 공지되어 있다. 예를 들면, 노블락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물; (메트)아크릴산으로 에스테르화된 비닐 알콜 또는 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독 중합체 또는 공중합체, 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체이다.

광중합성 화합물(A)은 단독으로 또는 목적하는 혼합물로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용한다.

본 발명에 따르는 조성물에 결합제를 첨가할 수도 있으며, 이는 광중합성 화합물이 액상 또는 점성 물질인 경우에 특히 유리하다. 결합제의 양은, 총 고체를 기준으로 하여, 예를 들면, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합제는 사용 분야 및 이에 요구되는 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에서의 전개성, 기관에 대한 접촉성 및 산소에 대한 민감성에 따라 선택한다.

적합한 결합제는, 예를 들면, 분자량이 대략 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인 중합체이다. 예에는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 단독 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산, 폴리(메타크릴산 알킬 에스테르), 폴리(아크릴산 알킬 에스테르)의 공중합체; 셀룰로스 에스테르 및 에테르, 예를 들면, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 메틸 셀룰로스, 에틸셀룰로스; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포르말, 환형 탄성 고무(caoutchouc), 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 염화비닐/염화비닐리덴의 공중합체, 염화비닐리덴과 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)와 같은 중합체, 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)가 있다.

불포화 화합물을 비광중합성 막 형성 성분과 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적으로 건조시킬 수 있는 중합체, 예를 들면, 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트, 또는 유기 용매 중의 이의 용액일 수 있지만, 또한 화학적 경화성 또는 열경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수 있다. 열경화성 수지를 함께 사용하는 것은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교결합되는, 소위 하이브리드 시스템(hybrid system)에 사용하는데 중요하다.

본 발명에 따르는 광개시제 현탁액은 또한, 예를 들면, 문헌[참조: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume III, 296-328, Verlag W. A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf(1976)]에 기재되어 있는 바와 같이 산화 건조 시스템을 경화시키기 위한 개시제로서 적합하다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 수성 광개시제 현탁액은 중합될 수성 조성물에서 광개시제로서 사용된다.

따라서, 본 발명은 특히, 성분(A)로서, 물에 용해되거나 물에 유화된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

이러한 수성 방사선 경화성 예비중합체 분산액은 다양한 변형태로 시판중이며, 문헌에 기재되어 있다. 이들은, 물과 이에 분산시킨 하나 이상의 예비중합체로 이루어진 분산체로서 이해되어야 한다. 이러한 시스템 중의 물의 농도는, 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선 경화성 예비중합체 또는 이의 혼합물은, 예를 들면, 20 내지 95중량%, 특히 40 내지 70중량%의 농도로 존재한다. 당해 조성물에서, 위에 언급된 물과 예비중합체의 농도의 합은 각각의 경우에 100이며, 이외에, 여기에 목적하는 용도에 따라 다양한 양으로 보조제와 첨가제가 존재한다.

물에 분산되거나, 대부분의 경우, 물에 용해된 방사선 경화성 막 형성 예비중합체는, 예를 들면, 상기한 바와 같이 유리 라디칼에 의해 개시될 수 있는 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 예비중합체이며, 이러한 예비중합체는 수성 예비중합체 분산액용으로 그 자체로 공지되어 있으며 예비중합체 100g당 중합성 이중결합 0.01 내지 1.0mol을 함유하고 평균 분자량이, 예를 들면, 400 이상, 특히 500 내지 10,000이다. 그러나, 목적하는 용도에 따라 고분자량 예비중합체가 적합할 수도 있다.

예를 들면, 유럽 특허공보 제12 339호에 기재된 바와 같이, 산가가 최대 10인 중합성 C-C 이중 결합 함유 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중결합 함유 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭시 그룹을 함유하는 폴리에폭사이드와 하나 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 카복실산과의 하이드록시 그룹 함유 반응 생성물, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 α, β -에틸렌계 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체를 사용한다. 이들 예비중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 평균 분자량이 600 이상이고 카복실 그룹 함량이 0.2 내지 15%이고 예비중합체 100g당 중합성 C-C 이중결합 함량이 0.01 내지 0.8mol인 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물인 유럽 특허공보 제33 896호에 기재된 바와 같은 중합성 예비중합체도 적합하다. 특정 (메트)아크릴산 알킬 에스테르 중합 생성물을 기본으로 하는 기타 적합한 수성 분산액이 유럽 특허공보 제41 125호에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수분산성 방사선 경화성 예비중합체가 독일 특허공보 제2 936 039호에 기재되어 있다. 수성의 방사선 경화성 조성물에 대해서는, 예를 들면, 추가로 문헌[참조: H. Lange, Farbe + Lack, 99. Jahrgang, 7/93, pages 597-601, W. Reich, K. Menzel and W. Schrof, Farbe + Lack, 104. Jahrgang, 12/98, pages 73-80]에 기재되어 있다.

방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은, 추가의 첨가제로서 분산 보조제, 유화제, 산화방지제, 광 안정화제, 착색제, 안료, 충전제, 예를 들면, 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 산화아연, 철 산화물, 반응 촉진제, 유동화제, 윤활제, 습윤제, 중

접제, 광택 감소제(dulling agent), 소포제 및 표면 회복 기술에서 통상적인 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 분산 보조제는 극성 그룹을 갖는 수용성 고분자량 유기 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈 및 셀룰로스 에테르를 포함한다. 유화제로서, 비이온성 유화제 및, 경우에 따라, 이온성 유화제를 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 광개시제 분산액은 단지 추가로 상기되어 있는 비수성 회복 시스템에서 광개시제로서 아주 적합하다.

광중합성 혼합물은 광개시제(B) 이외에 각종 첨가제(C)를 함유할 수도 있다. 이들의 예는 중합이 미리 일어나는 것을 방지하기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애된 페놀, 예를 들면, 2,6-디(3급-부틸)-p-크레졸이다. 어두운 곳에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들면, 구리 화합물(예: 구리 나프테네이트, 구리 스테아레이트 또는 구리 옥토에이트), 인 화합물(예: 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트), 4급 암모늄 화합물(예: 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드) 또는 하이드록실아민 유도체(예: N-디에틸하이드록실아민)를 사용할 수 있다. 중합시키는 동안 대기 산소를 제거하기 위해, 중합체에 불용성이며 중합 초기에 표면으로 이동하여 공기의 유입을 방지하는 투명 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 이와 유사한 왁스상 물질을 첨가할 수 있다. 마찬가지로, 산소 불투과성 층을 도포할 수 있다. 광 안정화제로서, UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살산 아마이드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 UV 흡수제를 첨가할 수 있다. 이러한 화합물은 입체 장애된 아민(HALS)을 사용하거나 사용하지 않으면서 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다.

이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸

예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)-5-클로로벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀]; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 반응 생성물 및 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-(여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다).

2. 2-하이드록시벤조페논

예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르

예를 들면, 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)-레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 헥사데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 옥타데실 에스테르 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 에스테르.

4. 아크릴레이트

예를 들면, α -시아노- β,β -디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α -메톡시-카보닐신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α -메톡시카보닐-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 및 N-(β -메톡시-카보닐- β -시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

5. 입체 장애된 아민

예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록벤질말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산과의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)-말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온 및 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온.

6. 옥살산 디아미드

예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐리드, 2,2'-디에톡시-옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸 옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-3급-부틸 옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸 옥사닐리드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸 옥사닐리드와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸 옥사닐리드와의 혼합물, o-메톡시-이치환된 옥사닐리드와 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드와의 혼합물 및 o-에톡시-이치환된 옥사닐리드와 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드와의 혼합물.

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진

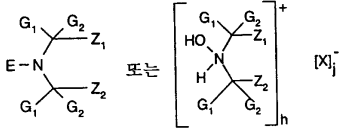
예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-[4-도데실옥시/트리데실옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

8. 포스파이트 및 포스포나이트

예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴-펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트릴 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-이소데실옥시-펜타에리트릴 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)-펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

이와 관련하여, 특히 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액에 첨가제로서 직접 혼입시킬 수 있거나, 중합체성 혼합물에 첨가제로서 첨가할 수 있는 수용성 NOR-HALS 안정화제 화합물도 중요하다.

이러한 수용성 NOR-HALS 안정화제 화합물의 예는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올의 유도체 및 이의 하이드록실아민 염, 예를 들면, 하기 화학식의 화합물이다.



상기 화학식에서,

G₁ 및 G₂는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, G₁과 G₂는 함께 펜타메틸렌이고,

Z₁ 및 Z₂는 각각 메틸이거나, Z₁과 Z₂는 함께 에스테르, 에테르, 하이드록시, 옥소, 시아노하이드린, 아마이드, 아미노, 카복시 또는 우레탄 그룹에 의해 부가적으로 치환될 수 있는 결합 그룹을 형성하고,

E는 옥실; 하이드록시; 수소; 알킬; 하이드록시, 옥소 또는 카복시에 의해 치환되거나, 산소 또는 카복시로 차단된 알킬; 알케닐; 알키닐; 사이클로알킬; 사이클로알케닐; 비사이클로알킬; 알콕시; 하이드록시, 옥소 또는 카복시에 의해 치환되거나, 산소 또는 카복시로 차단된 알콕시; 사이클로알콕시; 알케닐옥시; 사이클로알케닐옥시; 아르알킬; 아르알콕시; 아실; R' (C=O)O-; R'O(C=O)O-; R'N(C=O)O-(여기서, R'는 지방족 또는 방향족 라디칼이다) 또는 염소이고,

X는 무기 또는 유기 음이온이고, 양이온 h의 총 전하는 음이온 j의 총 전하와 동일하다.

상기 화합물의 예는 다음과 같다:

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트; 비스(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세톡시피페리디늄 시트레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리디늄 비설페이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소-피페리디늄 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-메톡시-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-메톡시-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-메톡시-피페리디늄 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세톡시피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세톡시피페리딘; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-프로폭시-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-프로폭시-피페리디늄 아세테이트; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-프로폭시-피페리딘; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-하이드록시-4-옥사펜틸옥시)-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-하이드록시-4-옥사펜틸옥시)피페리디늄 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시-피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄 클로라이드; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄 아세테이트; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄 비설페이트; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄 시트레이트; 비스(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄)시트레이트; 트리스(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄)시트레이트; 테트라(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄)에틸렌디아민 테트라아세테이트; 테트라(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리디늄)에틸렌디아민 테트라아세테이트; 테트라(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소피페리디늄)에틸렌디아민 테트라아세테이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타아세테이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타아세테이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타아세테이트; 트리(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리디늄)니트릴로트리아세테이트; 트리(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리디늄)니트릴로트리아세테이트; 트리(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소피페리디늄)니트릴로트리아세테이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록

시피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타메틸렌포스포네이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타메틸렌포스포네이트; 펜타(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소피페리디늄)디에틸렌트리아민 펜타메틸렌포스포네이트.

추가는 첨가제(C)로서 살생물제를 본 발명에 따르는 조성물에 가하는 것도 유리하다. 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 당해 기술분야에 통상적인 화합물이 적합하다. 예를 들면, 클로로아세트아미드, 포르말린 및 1,2-벤조이소티아졸린-3-온 또는 살진균제가 포함된다. 살생물제는, 예를 들면, 0.05 내지 0.5중량%의 양으로 첨가된다.

살생물제는 본 발명에 따르는 상기한 광개시제 분산액에 직접 첨가할 수도 있으며, 중합될 조성물내로 분산액과 함께 혼입될 수도 있다.

당해 기술분야에 통상적인 첨가제에는, 예를 들면, 대전방지제, 유동 개선제 및 점착 촉진제가 사용될 수 있다.

광중합을 촉진시키기 위해, 아민, 예를 들어, 트리에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, p-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르 또는 미첼러 케톤(Michler's Ketone)을 첨가할 수 있다. 상기 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤을 첨가하여 증진시킬 수 있다. 산소 포획제로서 사용하기에 적합한 아민은, 예를 들면, 문헌[참조: 유럽 특허공보 제339 841호]에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 추가의 촉진제, 광개시제 및 자동 산화제는 문헌[참조: 유럽 특허공보 제 438 123호, 영국 특허공보 제 2 180 358호]에 기재된 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드 및 포스핀이다.

당해 기술분야에서 통상적인 연쇄 이동제를 본 발명에 따르는 조성물에 첨가할 수도 있다. 이의 예에는, 머캡탄, 아민 및 벤조티아졸을 포함한다.

추가는 첨가제(C)로서, 분광 감도를 이동시키거나 확장시키는 감광제를 첨가하여 광중합을 촉진시킬 수도 있다. 이들은 특히 방향족 카르보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티오크산톤, 특히 이소프로필티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴 케톤, 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 캄포르퀴논, 및, 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료를 포함한다.

감광제로서, 예를 들면, 상기한 아민을 고려할 수도 있다.

특히 착색된 조성물(예: 이산화티탄으로 착색된 조성물)의 경우, 경화 공정은, 예를 들면, 문헌[참조: 유럽 특허공보 제245 639호]에 기재된 바와 같이 가열 조건하에 유리 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드, 펜트아자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드를 추가의 첨가제(c)로서 가하여 촉진시킬 수도 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 추가의 첨가제(C)로서, 광 재현성 염료, 예를 들면, 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 방사선 절단성(radiation-cleavable) 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 물질은, 예를 들면, 문헌[참조: 유럽 특허공보 제445 624호]에 기재되어 있다.

추가는 통상적인 첨가제(C)는- 목적하는 용도에 따라-광학 증백제, 충전제, 증점제, 안료, 착색제, 습윤화제 및 유동 개선제이다.

예를 들면, 미국 특허 제5 013 768호에 기재되어 있는 바와 같이, 유리 미세 비드 또는 미분된 유리 섬유를 첨가하는 것은 두꺼운 착색 피복물 경화에 적합하다.

적용 분야 및 이의 분야에서 바람직한 특성에 따라 첨가제를 선택한다. 상기한 첨가제(C)는 당해 기술분야에서 통상적이며, 따라서 당해 기술분야에서 통상적인 양으로 사용된다.

조성물은 추가의 첨가제(C)로서, 착색제 및/또는 백색 또는 유색 안료를 포함할 수도 있다. 목적하는 용도에 따라, 무기 안료와 유기 안료 둘 다를 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 몇가지 예를 들면, 이산화티탄 안료, 예를 들면, 루틸형 또는 아나타제형 이산화티탄 안료, 카본 블랙, 산화아연, 예를 들면, 아연 화이트(zinc white), 철 산화물, 예를 들면, 산화철 옐로우(iron oxide yellow), 산화철 레드, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나데이트, 카드뮴 옐로우 및 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예는 노노-

또는 비스-아조 안료와 이의 금속 착물, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들면, 페틸렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 또는 트리페닐메탄 안료 및 디케토-피롤로-피롤, 이소인돌리논, 예를 들면, 테트라클로로이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료이다.

안료는 단독으로 또는 혼합된 상태로 조성물에 사용할 수 있다.

목적하는 용도에 따라, 안료는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용하는 양으로, 예를 들면, 총 질량을 기준으로 하여, 0.1 내지 60중량%, 예를 들면, 1 내지 60중량%, 예를 들면, 10 내지 50중량% 또는 10 내지 40중량%의 양으로 조성물에 첨가한다.

당해 조성물은, 예를 들면, 매우 광범위한 각종 부류의 유기 염료를 포함할 수도 있다. 예를 들면, 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 및 금속 착염료이다. 통상적인 농도는, 예를 들면, 총 질량을 기준으로 하여, 0.1 내지 20중량%, 특히 1 내지 5중량%이다.

특정한 경우, 추가의 첨가제로서, 추가로 공지된 광개시제를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 상기 화합물의 예는 벤조페논, 벤조페논 유도체, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시-벤조페논, [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메타논, 메틸 2-벤조일벤조에이트, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α -하이드록시사이클로알킬페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시- 또는 α -아미노-아세토페논, 예를 들면, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄, (4-모르폴리노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트 및 이들의 유도체, 이량체성 페닐 글리옥살레이트, 추가의 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, (2,4,6-트리메틸벤조일)에톡시-포스핀 옥사이드, 추가의 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, 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-디펜틸옥시페닐)포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 디사이클로펜타디에닐-비스(2,6-디플루오로-3-피롤로페닐)티탄이다.

본 발명에 따르는 광개시제 현탁액이 유리 라디칼 중합체성 및 양이온 중합체성 성분 둘다를 포함하는 시스템에 사용되는 경우, 예를 들면, 문헌[참조: 미국 특허 제4 950 581호, 칼럼 18, 제60행 내지 칼럼 19 제10행]에 기재되어 있는 바와 같이 유리 라디칼 경화제, 양이온성 광개시제, 예를 들면, 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염, 또는 사이클로펜타디에닐아렌-철(II) 착염, 예를 들면, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트를 포함하는 본 발명에 따르는 현탁액에 첨가한다. 과산화물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드를 첨가할 수도 있다[기타 적합한 과산화물은 미국 특허 제4 950 581호, 칼럼 19 제17행 내지 제25행에 기재되어 있음].

광중합성 조성물은, 광개시제(a)를, 당해 조성물을 기준으로 하여, 유리하게는 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 함유한다. 따라서, 각각의 경우, 첨가될 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액의 적합하게 계산된 양이 필요하다. 각각의 특정 경우에 있어서 요구되는 현탁액 양을 계산하는 것은 당해 기술분야의 숙련가들에게는 대단치 않은 일이다.

상기한 양의 광개시제는 이의 혼합물이 사용될 경우 첨가된 모든 광개시제 화합물의 총량과 관련되고, 즉, 광개시제가 추가의 첨가제(C)로서 첨가되는 경우, 이들은 상기한 양에 포함된다.

광중합성 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들면, 스크린 인쇄, 오프셋(offset) 인쇄 및 플렉소 인쇄, 투명 락카, 예를 들면, 목재 또는 금속용 백색 표면 피복 조성물, 특히 제지, 목재, 금속 또는 플라스틱용 피복 재료, 구조물 및 도로 표시용, 사진 제판 공정용, 또는 유기 용매를 사용하거나 수성 알칼리성 매질을 사용하여 현상시킬 수 있는 인쇄판 제조용에 일광 경화성 페이트 또는 감광성 내식막으로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 광개시제 현탁액은 에멀전 중합, 비드 중합 또는 현탁 중합용 개시제, 액정 단량체 및 올리고머의 배향 상태를 고정시키기 위한 중합단계의 개시제 또는 유기 물질에 염료를 고착시키기 위한 개시제로서 사용될 수도 있다. 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액은 용액, 특히 수용액에서, 예를 들면, 수용성 단량체(예: 아크릴산 및 이의 염)의 중합시 중합용 개시제로서 사용될 수도 있다. 이는 다량의 물을 흡수할 수 있는 중합체(초흡수체)를 유도한다. 상기 중합체는 용도가 광범위한데, 예를 들면, 문헌[참조: Chemische Industrie 11, page 12, (1996)]에 기재되어 있는 바와 같이 수 정제 및 수 처리용 위생 용품(예: 기저귀) 또는 바닥에 수 저장용이다.

불포화 폴리에스테르 수지는 일반적으로 단일 불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분 시스템으로 사용된다. 감광성 내식막의 경우, 특정 1성분 시스템, 예를 들면, 폴리말레인이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드를 종종 사용한다[참조: 독일 특허공보 제2 308 830호].

본 발명에 따르는 광경화성 조성물은, 예를 들면, 모든 종류의 기관, 예를 들면, 목재, 직물, 제지, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 및 셀룰로스 아세테이트, 특히 막 형태의 것들 및 금속, 예를 들면, Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂의 피복 재료로서 적합하며, 여기에 보호층을 도포하거나 화상방식 노출에 의해 화상을 적용한다.

기관은 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 당해 기관에 도포하여 피복시킬 수 있다. 용매와 이의 농도의 선택은 주로 조성물의 특성과 피복법에 의해 결정된다. 용매는 불활성이어야 하는데, 즉, 성분들과 화학 반응을 일으키지 않고 피복 작업 후 건조시 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매는, 예를 들면, 물, 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트를 포함한다.

조성물은 공지된 피복법, 예를 들면, 스핀 피복법, 침지, 나이프 피복법, 커튼식 유입법(curtain pouring), 브러쉬 도포 또는 분무, 특히 정전기적 분무 및 역상-롤 피복법(reverse-roll coating)에 의해 기관에 균일하게 도포할 수 있다. 감광성 층을 일시적 가요성 지지체에 도포한 후, 최종 기관, 예를 들면, 구리 도금 회로판에 적층시켜 전사하여 최종 기관을 피복시킬 수도 있다.

도포량(층 두께)과 기관(층 지지체)의 특성은 목적하는 사용 분야에 따라 달라진다. 층 두께 범위는 일반적으로, 예를 들면, 대략 0.1 μ m 내지 100mm, 또는, 예를 들면, 0.02 내지 2cm이다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액은 수성 표면 피복 조성물에 사용된다. 도포용 두께 범위는, 예를 들면, 0.1 내지 500 μ m, 특히 1 내지 200 μ m이다.

이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물은 "화상방식" 노출, 즉 소정의 패턴(예: 투명성)을 갖는 광마스크를 사용하는 노출 또는, 예를 들면, 컴퓨터 조절하에 피복된 기관의 표면상에서 이동하는 레이저 빔을 사용하는 노출에 의해 수득한 감광성 내식막을 제조할 수도 있으며, 상기 방식으로 컴퓨터 조절된 전자 빔을 사용한 조사 방식, 그리고 후속적인 현상, 및 임의로 열처리 방식으로 화상을 제조할 수 있다. 상기 방법들은 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있다.

광경화는 결합제의 건조 시간이 그래픽 제품의 생산 속도에 결정적인 인자이기 때문에 인쇄용 잉크에도 매우 중요하며, 대개 제2 분획 정도여야 한다. 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액을 포함하는 UV 경화성 잉크는 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄 및 플렉소 인쇄에 특히 중요하다.

광경화의 또다른 사용 분야는, 예를 들면, 시트, 튜브, 캔 또는 병마개의 후처리, 및 플라스틱 피복물, 예를 들면, PVC계 마루 또는 벽 외피의 광경화에 적용되는 금속 피복물이다. 제지 피복물의 광경화의 예는 무색 후처리제가 라벨, 레코드 케이스 또는 책 커버에 적용되는 것이다.

본 발명에 따르는 광개시제 현탁액은 피복물로서 수성 조성물 또는 피복물 제조, 및 특히 외부 도포(고정된 물체)에 가장 특히 적합한데, 여기서 일광 "외부광 경화"에 의한 경화도 특히 중요하다. 이러한 경우, 물 함량을 증발제거시킨 후에, 결합제를 제공하여 와이프-내성 및 비점성 피복물을 수득하는 것이 바람직하다. 특히, 외부 도포의 경우, 표면 피복층 및 기관을 광분해되지 않도록 보호하는 광 안정화제가 사용될 수도 있다는 것을 이해하게 될 것이다. 광 안정화제는 수성 광개시제 현탁액을 제조하는 경우, 수성 광개시제 현탁액으로 직접 혼입될 수 있거나, 추가의 보조제(C)로서 광중합될 조성물과 함께 혼합될 수 있다.

본 발명에 따르는 수성 광개시제 현탁액은 또한 외장용 조성물, 예를 들면, 외장용 페인트 또는 지붕 피복물에서 개시제로서 중요하다. 이러한 사용을 위해, 라텍스 유형 피복물의 경우에, 외부 광을 사용하여 비교적 단시간 광가교결합시킨 후에 표면이 비점착성이도록 하여 어떠한 분진 입자도 점착될 수 없도록 하는 것이 중요하다. 이러한 조성물은 UV 흡수제 또는 입체 장애된 아민(HALS) 유형의 광 안정화제를 포함할 수도 있다.

본 발명에 따르는 수성 광개시제 현탁액은 또한 "이중 경화" 공정에서 개시제로서 적합하다. 본원에서 "이중 경화"는 상이한 화학적 메카니즘을 포함하는 표면 피복 시스템에서 두개의 경화 공정의 혼합으로서 이해될 것이다. 당해 "이중 경화" 시스템은 또한 상기한 유형의 광 안정화제를 포함할 수 있다. 당해 방식에서, 고도의 내후성을 갖는 비교적 연질의 가요성 피복물을 수득할 수 있다.

추가적 이점은, 본 발명에 따르는 광개시제 현탁액이 사용되는 경우, 수용액에서 단량체는 비교적 간단한 일광과 같은 광원을 사용하여 광중합시킬 수 있다는 것이다. 상기 공정은, 예를 들면, 다량의 물을 흡수할 수 있는 중합체(초흡수체)를 제조하는데 중요하다.

물리적으로 건조될 수 있는 아크릴레이트 분산액은 일반적으로 물 및 유기 액체(예: 에탄올)에 대해 내성이 낮고, 유사하게는 상기 조성물의 내차단성(가압하는 경우에 접촉되는 경향)이 일반적으로 낮다. 내성 및 내차단성은 본 발명에 따르는 수성 광개시제 현탁액을 포함하는 수성의 UV 경화성 결합제 조성물을 첨가함으로써 증가시킬 수 있다. 상기 조성물은 하이브리드 시스템으로 불리우는데, 이는 2개의 상이한 가교결합 공정, 즉 물리적 및 화학적 가교결합 공정이 결합되기 때문이다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 수성의 광경화성 조성물의 감광도는 일반적으로 대략 200 내지 약 600nm(UV 범위)로 연장된다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 태양광선 또는 인공 광원으로부터의 광을 포함한다. 따라서, 다수의 매우 다양한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 점 광원과 연속 라디에이터[램프 카펫(lamp carpet)] 둘 다 적합하다. 예를 들면, 탄소 아크 램프(carbon arc lamp), 크세논 아크 램프, 경우에 따라, 금속 할로겐화물로 도핑된 중압, 고압 및 저압 수은 아크 라디에이터(금속 할로겐화물 램프), 전자파 여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선(superactinic) 형광 튜브, 형광등, 아르곤 백열등, 플래쉬 램프, 사진 투광 램프(photographic floodlight lamp), 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선이다. 램프와 노출시킬 본 발명에 따르는 기판 사이의 거리는 목적하는 용도 및 램프의 종류와 강도에 따라 가변적일 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm일 수 있다. 248nm에서 노출시키는 경우에는 레이저 광원, 예를 들면, 크립톤(Krypton)-F 레이저와 같은 엑시머 레이저도 적합하다. 가시 범위의 레이저를 사용할 수도 있다. 상기 방법을 사용하여, 전자 산업용 인쇄 회로, 석판 오프셋 인쇄 판 또는 요철 인쇄 판, 또는 사진 화상 기록 재료를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성의 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물을 광중합시키는 방법에 관한 것으로, 당해 방법은 상기한 바와 같이 조성물에 200 내지 600nm 범위의 광을 조사하는 단계를 포함한다.

본 발명은 또한 상기한 조성물의 용도 및 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄용 잉크, 플렉소 인쇄용 잉크, 특히 상용하는 수성 시스템용 내식막 재료 또는 화상 기록 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기한 조성물로 하나 이상의 표면이 피복된 피복 기판에 관한 것이다.

아래 실시예로 본 발명을 추가로 설명한다. 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서의 나머지 부분과 청구범위에 기재된 부와 백분율은 중량을 기준으로 한다. 탄소수가 3 이상인 알킬 또는 알콕시 라디칼이 이들의 이성체 형태와 무관하게 언급되는 경우, 각각의 n-이성체를 언급하는 것이다.

실시예 1: 수성 광개시제 조성물(D1)의 제조

[40% 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, ^{RTM}이르가큐어 819, 시바 스펜치알리테켄미 아게; 4% 분산제, 카복실산 공중합체의 나트륨 염, ^{RTM}오로탄(OROTAN) 731 DP, 롬 앤 하스 캄파니(Rohm + Haas Company); 0.1% 살균제, 1,2-벤조티아졸-3-온, ^{RTM}프록셀(PROXEL) BD, 노바르티스 아게(Novartis AG); 55.9% 물(탈이온화됨)].

1.1 현탁액의 제조

고정 교반기를 갖춘 유기 비이커에서 살균제(^{RTM}프록셀 BD) 0.65g 및 분산제(^{RTM}오로탄 DP 731) 26.00g을 실온에서 교반하면서 탈이온수 363.40g에 용해시킨다.

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 260.0g을 생성된 용액으로 도입시키고, 뱃치를 대략 1시간 동안 교반하여, 수성 현탁액 650g을 수득한다.

1.2 예비 분쇄

실온에서, 실시예 1.1에 따라 수득한 현탁액을 교차 톱니형 콜로이드 밀(고정자-회전자 원리, 물로 냉각시킴; 프리마 아게, 스위스 라인펠덴 마시넨바우)로 가장 좁은 분쇄 갭 설정에서 진자 공정으로 3회 예비분쇄시킨다. 작동 동안, 현탁액의 온도는 35℃를 초과하지 않는다. 분쇄 작업 후에, 비스아실포스핀 옥사이드의 가장 큰 입자의 직경은 대략 60 μ m이다.

1.3 미세 분쇄

교반기 볼 밀[0.6L 분쇄 실린더를 갖춘 바쇼펜(Bachofen) KDL 유형]을 직경이 1mm인 유리 비드 82용적%(= 분쇄 실린더 함량을 기준으로 하여, 유리 비드 500g)로 충전시키고, 물을 사용하여 밀을 냉각시키기 시작한다. 실온에서, 실시예 1.2에 따라 예비분쇄된 수성 현탁액을 2000rpm의 축 속도에서 교반기 볼 밀을 사용하여 진자 공정으로 3회 미세하게 분쇄시킨다. 처리량은 대략 시간당 현탁액 8L이다. 분쇄 원료의 온도를 과정 동안 최대 32℃로 증가시킨다. 제3 분쇄 작업 후에 요구되는 입자 크기 분말도에 도달된다. 현탁액에서 비스아실포스핀 옥사이드의 입자 크기 분포는 레이저 과립 측정기를 사용하여 확인한다. 50% 중앙값은 대략 2.5 μ m이고, 최대 입자 직경은 대략 12 μ m이다. 실온에서 잘 유동하는 균일한 조성물을 수득하는데, 20 내지 25℃에서 저장 안정성은 1개월 이상이다(즉, 침강이 없으며, 세럼 조성물도 발생하지 않는다).

실시예 2: 수성 광개시제 조성물(D2)의 제조

[40% 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, ^{RTM}이르가큐어 819, 시바 스펙치알리테켄케미 아게; 4% 분산제, 비누화도가 88mol%인 폴리비닐 알콜, ^{RTM}모위올(MOWIOL) 8-88, 헤스트 아게(Hoechst AG); 0.1% 살균제, 1,2-벤조이소티아졸-3-온, ^{RTM}프록셀 BD, 노바르티스 아게; 55.9% 물(탈이온화됨)]

고정 교반기를 갖춘 편평한 바닥의 플라스크에서, 살균제(^{RTM}프록셀 BD) 0.65g 및 분산제(^{RTM}모위올 8-88) 26.00g을 교반하면서 탈이온수 363.40g으로 도입시킨다.

65℃로 가열시키고, 약하게 교반하면서 대략 30분 동안 상기 온도에서 유지시켜 용액을 수득한다. 서서히 교반하면서 용액을 25℃로 냉각시킨 후에, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 260.0g을 도입시킨다. 생성된 혼합물을 실온에서 대략 1시간 동안 교반하여 수성 현탁액 650g을 수득한다.

예비분쇄 및 미세 분쇄는 실시예 1(1.2 및 1.3)에 기재되어 있는 바와 같이 수행한다.

실시예 3: 수성 광개시제 조성물(D3)의 제조

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(^{RTM}이르가큐어 819, 시바 스펙치알리테켄케미) 33.0%,

분산제로서 개질된 폴리아크릴레이트[^{RTM}에프카(EFKA) 4550, 에프카 케미칼스(efka Chemicals), 네덜란드] 33.0%,

탈이온수 33.0% 및

소포제[^{RTM}BYK 023, 비와이케이 케미(Byk Chemie)] 0.3%.

상기 성분을 분산기에서 유리 비드를 사용하여 교반하면서 혼합한다. 이를 위해, 상기 성분을 유리 용기에 도입시키고, 직경이 1mm인 유리 비드(조성물의 총 질량에 대해 1 내지 2배)를 이에 첨가한다. 유리 용기의 용적은 전체 용적의 대략 30%가 충전되지 않을 정도이다(조성물 용적/유리 비드 용적/공기 용적 = 1:1:1). 이 분쇄 뱃치를 ISO 8780-3: 1990[스칸덱스(Skandex) SM-5, 라우 게엠베하(Lau GmbH), 독일]에 따라 진동 교반기에서 1시간 동안 분산시킨다.

실시예 4: 수성 광개시제 조성물(D4)의 제조

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(RTM이르가큐어 819, 시바 스펙치알리테텐케미) 50.0%,

분산제로서 개질된 폴리아크릴레이트(RTM에프카 4550, 에프카 케미칼스, 네덜란드) 25.0%,

탈이온수 25.0% 및

소포제(RTMBYK 023, 비와이케이) 0.3%.

상기 성분을 실시예 3에 기재되어 있는 바와 같이 혼합한다.

실시예 5: 수성 백색 표면 피복물의 경화

백색 표면 피복 조성물은 실온에서 다음 성분을 함께 혼합함으로써 제조한다:

중화되어 있으며, 단량체와 물이 없는 아크릴 및 우레탄 개질된 폴리에테르(RTM비아크틴(VIAKTIN) VTE 6155w/50WA, 비아노바 레진스 아게(Vianova Resins AG)] 55.8%,

부틸 글리콜 및 용매 나프타 150/180(RTM아디톨(ADDITOL) XL 280, 비아노바 레진스 아게)을 갖는 페이스트 형태의 알 키드 수지 3.3%,

물 10.2%,

금홍석 이산화티탄(RTM크로노스(KRONOS) 2310, 크로노스] 27.9%,

유동제(RTMBYK 307, 비와이케이 케미) 0.4%,

유동제(RTMBYK 348, 비와이케이 케미) 0.4% 및

광개시제(물이 포함된 결합제 조성물을 기준으로 함) 2.0%.

2%의 광개시제는 실시예 2 및 3에서 언급한 수성 조성물의 성분으로서 1.6%의 1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄 [RTM다로큐르(DAROCUR) 1173, 시바 스펙치알리테텐케미] 및 0.4%의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(RTM이르가큐어 819, 시바 스펙치알리테텐케미)로 이루어진다.

층을, 100 μ m의 가늘고 긴 홈이 있는 칼을 사용하여 밝은 색상의 하도제로 피복된 판지 패널에 도포하고, 당해 층을 40°C에서 10분 동안 건조시킨 다음, AETEK사의 UV 노출 장치에서 10m/분의 벨트 속도로 두개의 80W/cm 중압 수은 램프를 사용하여 경화시킨다. 경화되고 와이프-내성 층의 피니그(Konig; DIN 53157)에 따른 진자 경도, 황변 지수(ASTMD 1925-88) 및 광택도(ASTMD 532)를 측정한다. 피복되지 않은 판지 패널의 황변 지수 값은 5.0이다. 결과는 다음 표 1에 나타난다.

[표 1]

2%의 광개시제	진자 경도[초]	황변 지수	광택도(20° /60°)
1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄 + 개시제(D2)	97	6.0	50/85
1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄 + 개시제(D3)	83	5.6	55/87

실시예 6: 수용액에서의 광중합

1%의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(실시예 1 내지 4에서 언급한 수성 조성물의 성분으로서)를 사용하여 50% 수성 아크릴아미드 용액 또는 아크릴산의 암모늄 염(25% 수산화암모늄 용액으로 중화된 아크릴산)을 광중합시킨다.

20g의 견본을 TL 40/03 형광 튜브[필립스(Philips)]를 사용하여 약하게 회전시키면서 조사(照射)시킨다. 조사 시간은 반응 질량을 질화시킨 후에 기록한다. 결과는 다음 표 2에 나타낸다.

[표 2]

광개시제	겔 시간[분]	
	50%의 아크릴아미드 용액	아크릴산/수성 수산화암모늄
D1	1.5	8
D2	1.5	25
D3	1.0	3
D4	1.0	5

실시예 7: 외부 광을 사용한 피복물의 경화

실시예 1에 따른 1%의 수성 광개시제 조성물(D1)을 실온에서 교반하면서 다음 수성 UV 결합제 분산액 A 내지 F 각각과 함께 혼합한다:

A: 물 함유 우레탄 올리고머[^{RTM}네오라드(NEORAD) R-440, 아이씨아이 레지널스(ICI Resinels)],

B: 수성 지방족 우레탄 분산액[^{RTM}룩스(LUX) 241 VP, 알베르딩크 볼레이(Alberdingk Boley)],

C: 수성 UV-가교결합성 플라스틱 분산액(^{RTM}룩스 242 VP, 알베르딩크 볼레이),

D: 수성 UV-가교결합성 플라스틱 분산액(^{RTM}룩스 382 VP, 알베르딩크 볼레이) 및

E: 수성 UV-가교결합성 플라스틱 분산액(^{RTM}룩스 390 VP, 알베르딩크 볼레이).

F: 지방족 폴리우레탄을 기본으로 하는 무용매의 방사선 가교결합성 분산액[^{RTM}에갈룩스(JAGALUX) UV 8035 W, 에 야거 파브릭 헤미체러 로스토페(E. Jager Fabrik Chemischer Rohstoffe)].

층을, 100 μ m의 가늘고 긴 홈이 있는 칼을 사용하여 밝은 색상의 하도제로 피복된 판지 패널에 도포한 다음, 당해 층을 실온에서 밤새 건조시킨다. 판지 패널을 수시간 동안 외부 광하에 경사진 위치에서 저장한다(바젤, 마이). 외부 광으로 경화시키기 전(0), 30분 후, 그리고 3시간 후에 쾨니그(Konig; DIN 53157)에 따른 진자 경도 값을 측정한다. 모든 경우, 경도가 상당히 증가함을 이미 30분 후에 발견할 수 있었다. 결과는 다음 표 3에 나타냈다.

[표 3]

조성물	0분 후 진자 경도[초]	30분 후 진자 경도[초]	3시간 후 진자 경도[초]
-----	---------------	----------------	----------------

A	13	84	78
B	32	67	68
C	24	62	73
D	15	36	56
E	18	52	54
F	14	39	42

실시예 8:

광 안정화제를 첨가하고 외부 광을 사용하는 목재 피복물의 경화

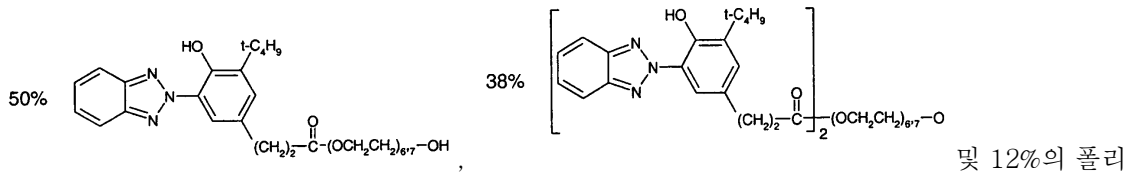
실시예 1에서 언급한 1%의 광개시제 조성물(D1) 및 1%의 UV 흡수제 UV-1*¹(^{RTM}티누빈 1130, 시바 스페치알리테텐케미)을 수성 결합제 분산액(A)에 첨가한다. 피복물을 페인트 브러쉬를 사용하여 가문비나무 목재판에 도포한다.

추가 시험에서, 조성물(A)를 도포하기 전에, 판을 입체 장애된 아민-N-옥사이드의 1% 수용액으로 예비처리한다.

외부 광에서 6일 저장한 후에(실시예 7에 기재된 바와 같이), 황변 지수를 측정한다.

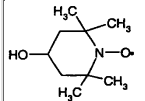
피복되지 않은 판(광에 노출되지 않은 판 및 광에 노출된 판) 및 수성 결합제 분산액(A)을 포함하는 피복물(실시예 1에서 언급한 광개시제 조성물을 사용한 피복물 및 이를 사용하지 않은 피복물)이 참조용으로 사용된다.

수득한 결과는 다음 표 4에 제공된다.



*¹ UV 흡수제 UV-1은 에틸렌 글리콜 300의 혼합물이다.

[표 4]

건본	YI
피복되지 않고 노출되지 않음	43.7
피복되지 않고 노출됨	64.1
A로 피복됨	64.7
A로 피복됨 + 실시예 1의 1% 개시제(D1)	63.0
A로 피복됨 + 실시예 1의 1% 개시제(D1) + 1% UV 흡수제	52.2
1%의 수성 아민-N-옥사이드 용액*으로 예비처리됨 A로 도포됨 + 실시예 1의 1% 개시제(D1) + 1% UV 흡수제	43.9
* 사용된 아민-N-옥사이드:	
	

실시예 9: 외부 광을 사용한 수성 하이브리드 시스템의 경화

본 실시예는 물리적으로 건조시킬 수 있는 성분(음이온성 아크릴산 공중합체의 수성 에멀전, ^{RTM}글라스콜(GLASCOL) C36, 시바 스페치알리테텐케미 아계)과 광경화성 성분(수성 결합제 분산액 A)과의 혼합물에 관련된다.

시험 조성물은 다음 표 5에 기재되어 있다. 각각의 경우, 실시예 1에 따른 1% 수성 광개시제 조성물(D1)을 광개시제를 포함하는 조성물과 함께 혼합한다. 광개시제를 포함하거나 포함하지 않는 순수한 결합제의 조성물은 참조용으로서 사용된다.

외부 광을 사용하여 실시예 8에 기재되어 있는 바와 같이 경화시킨다. 경화 후에, 내용매성은 에탄올과 함침된 펠트 입방체를 사용하여 시험한다. 펠트 입방체를 밤새 커버 아래 표면 피복층상에 방치시킨 다음, 층 상태를 다음 방식으로 평가한다:

- + = 공격 없음,
- = 약간의 공격,
- = 상당한 공격,
- = 층이 완전히 용해됨.

결과를 표 5에 제공한다.

[표 5]

혼합물의 성분			에탄올 시험
A	^{RTM} 글라스콜 C36	개시제	
100%	0	0	---
100%	0	1%	+
0	100%	0	--
0	100%	1%	--
25%	75%	0	-
25%	75%	1%	+
50%	50%	0	-
50%	50%	1%	+

실시예 10: 수성 "이중 경화" 시스템의 경화

조성물은 폴리아크릴레이트[^{RTM}베이하이드릴(BAYHYDROL) VP LS 2271, 바이엘(Bayer)] 36.2중량부, 유동제(^{RTM}BYK 345, 비와이케이 케미) 0.3중량부, 유동제(^{RTM}BYK 333, 비와이케이 케미) 0.3중량부, 탈이온수 16.9중량부, 이소시아네이트 그룹을 갖는 우레탄 아크릴레이트[^{RTM}로스카이달(ROSKYDAL) FWO 2545 E, 바이엘] 52.6중량부, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(UCB) 8.9중량부 및 1-메톡시-2-프로판올[플루카(Fluka)] 9.3중량부로부터 제조된다.

2%의 광개시제 혼합물을 당해 조성물에 첨가한다. 광개시제 혼합물은 87.5%의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(^{RTM}이르가큐어 2959, 시바 스페치알리테텐케미)(PI-1) 및 각각의 경우 실시예 1 내지 4 중의 어느 하나에 따르는 12.5%의 수성 광개시제 조성물(D1-D4)로 이루어진다.

또한, 1%의 UV 흡수제 UV-2*²(^{RTM}티누빈 400, 시바 스페치알리테텐케미) 및 0.6%의 입체 장애된 아민 HALS-1*³(^{RTM}티누빈 292, 시바 스페치알리테텐케미)을 상기 혼합물의 일부에 첨가한다.

층을, 100 μ m의 나선형 칼을 사용하여 코일-피복된 알루미늄 시트에 도포시키고, 당해 층을 실온에서 5분 동안 건조시킨 다음, 10분 동안 80 $^{\circ}$ C로 가열시킨다. 이어서, 2개의 120W/cm의 중압 수은 램프를 사용하여 5m/분의 벨트 속도로 노출시킨다.

와이프-내성 층을 수득하고, 경화 45분 후에 진자 경도(PH)를 측정한다. 결과는 다음 표 6에 제공한다.

*² UV 흡수제 UV-2의 활성 물질은 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 2-[4-[(2-하이드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과의 혼합물이다.

*³ 입체 장애된 아민 HALS-1은 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트[참조: Chem. Abstr. No. 41556-26-7]와 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트[참조: Chem. Abstr. No. 82919-37-7]의 혼합물이다.

[표 6]

광개시제	UV-2/HALS-1	PH[초]
PI-1 + D1	사용하지 않음	39
PI-1 + D2	사용하지 않음	39
PI-1 + D3	사용하지 않음	36
PI-1 + D4	사용하지 않음	41
PI-1 + D1	사용함	38
PI-1 + D2	사용함	31
PI-1 + D3	사용함	36
PI-1 + D4	사용함	38

실시예 11: 수성 백색 표면 피복 조성물의 경화

다양한 광개시제 분산액을 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이 수성 백색 표면 피복 조성물내로 혼입시키고, 상기 조성물을 실시예 5에 기재되어 있는 바와 같이 도포시킨 다음, 경화시킨다. 2%의 광개시제는 수성 분산액 성분으로서 1.6%의 1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄(^{RTM}다로큐르 1173, 시바 스페치알리테텐케미) 및 0.4%의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드로 이루어진다. 경화 후에, 피복물의 진자 경도를 측정한다. 사용한 광개시제 분산액(실시예 3에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조됨)은 표 7a에 제공되고, 경화 결과는 표 7b에 제공된다.

[표 7a]

성분	광개시제 조성물#		
	D4	D5	D6
비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드	33	43	-
2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀 옥사이드 [^{RTM} 루시닌(LUCIRIN) TPO, 바스프 아게]	-	-	43
분산제로서 개질된 폴리아크릴레이트 [^{RTM} 에프카 4550, 에프카 케미칼스, 네덜란드]	33	14	14
탈이온수	33	43	43
소포제 (^{RTM} BYK 023, 비와이케 케미)	0.3	0.4	0.4

# 수 : 부 기 분			
-------------	--	--	--

[표 7b]

광개시제 조성물	진자 경도[s]
D4	105
D5	83
D6	20

실시예 12: 비수성 백색 표면 피복 조성물의 경화

조성물은 36% 스티렌을 포함하는 불포화 폴리에스테르^[RTM]로스카이달 S502, 바이엘 아게] 74.0중량부, 이산화티탄^[RTM]RTC2, 티옥사이드(Tioxide), 프랑스] 24.5중량부, 유동제^(RTM)BYK 300) 0.5중량부 및 광개시제 1.0중량부로부터 제조된다.

광개시제는 실시예 3에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조된 분산액(D7) 형태로 첨가되며, 비스(2,4,6-트리메틸벤조 일)페닐포스핀 옥사이드^(RTM)이르가큐어 819, 시바 스펙치알리테켄케미, 스위스) 45.0중량부, 분산제^(RTM)오로탄 DP 731, 롬 앤 하스) 4.5중량부, 살균제 1,2-벤조이소티아졸-3-온^(RTM)프록셀 BD, 노바르티스) 0.1중량부 및 탈이온수 50.4중량 부를 함유한다.

조성물을, 150 μ m의 가늘고 긴 홈이 있는 칼을 사용하여 밝은 색상의 하도제로 피복된 판지 패널에 도포시킨다. AETEK사의 UV 노출 장치에서 3m/분의 벨트 속도로 두개의 80W/cm 중압 수은 램프를 사용하여 경화시킨다. 경화되고 와이프-내 성 층의 쾨니그(DIN 53157)에 따른 진자 경도, 황변 지수(ASTMD 1925-88) 및 광택도(ASTMD 532)를 측정한다. 결과는 다음 표 8에 나타낸다.

[표 8]

광개시제 조성물	진자 경도[초]	황변 지수	광택도(20° /60°)
D7	95	3.5	81/94