



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월13일  
(11) 등록번호 10-1389057  
(24) 등록일자 2014년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 381/12 (2006.01) C09D 11/101 (2014.01)  
C07B 61/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7027838  
(22) 출원일자(국제) 2007년04월04일  
심사청구일자 2012년04월03일  
(85) 번역문제출일자 2008년11월13일  
(65) 공개번호 10-2008-0112377  
(43) 공개일자 2008년12월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/053280  
(87) 국제공개번호 WO 2007/118794  
국제공개일자 2007년10월25일  
(30) 우선권주장  
06112602.5 2006년04월13일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP1557413 A  
EP1036789 A  
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
시바 홀딩 인크  
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141  
(72) 발명자  
하이오츠 파스칼  
스위스 체하-4114 호프슈테텐 에팅거슈트라쎄 55  
일크 슈테판  
스위스 체하-4304 기베나흐 무스마트슈트라쎄 93  
(74) 대리인  
장훈

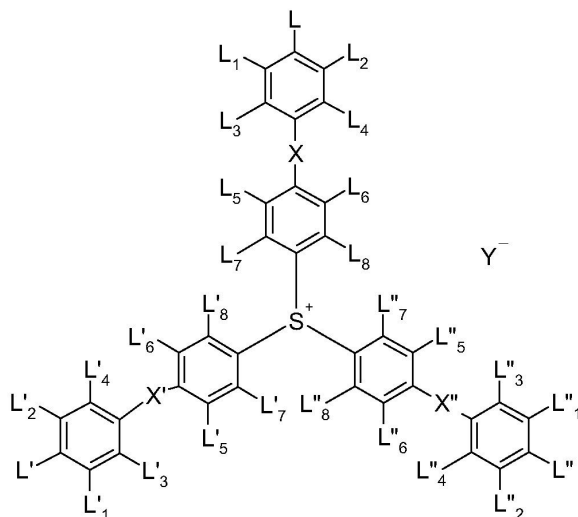
심사관 : 이재석

(54) 발명의 명칭 설포늄 염 개시제

(57) 요약

다음 화학식 I의 화합물은 광 잠열성 산 생성제로서 적합하다:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 유기 치환체이고/이거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합을 나타내고, 단 각각의 X, X' 또는 X''는 단일 결합이 아니고/않거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub> 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>는 함께 유기 결합 그룹을 나타내고/나타내거나; L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>5</sub> 및 L'<sub>7</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>3</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>5</sub> 및 L''<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 유기 결합 그룹을 나타내고; 단, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub> 중의 하나 이상은 수소가 아니고;

X, X' 및 X''는 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고;

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 유기 치환체이고;

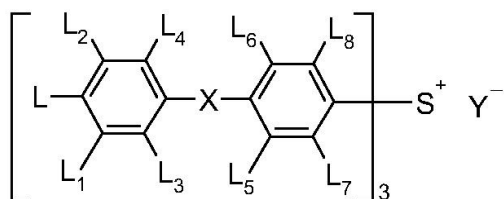
Y는 무기 또는 유기 음이온이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음 화학식 Ia의 화합물.

화학식 Ia



상기 화학식 Ia에서,

L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, NR<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>, COOR<sub>1</sub>, OCOR<sub>1</sub>, CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, OCOOR<sub>1</sub>, OCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고/이거나;

L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고; 단, X가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>는 함께 단일 결합이 아니고/않거나;

L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-S, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CO-O-CO, CONR<sub>1</sub>CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D에 의해 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이거나 또는 O, S, NR<sub>1</sub> 또는 NCOR<sub>1</sub>에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬렌이고;

단, L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub> 중의 하나 이상은 수소가 아니고;

T<sub>1</sub> 및 T<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

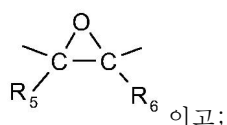
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 T<sub>1</sub>의 정의를 갖고;

T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;

X는 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고;

D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COR<sub>6</sub>, COOR<sub>5</sub>, OCOR<sub>5</sub>, CONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, OCOOR<sub>5</sub>, OCONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>H 또는 SO<sub>3</sub>M이고;

E는 O, S, COO, OCO, CO, NR<sub>5</sub>, NCOR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>CO, CONR<sub>5</sub>, OCOO, OCONR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COO, SO<sub>2</sub>, SO, CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub> 또는



$R_5$  및  $R_6$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;

$Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이고;

$M$ 은 무기 또는 유기 양이온이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

$L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$ 는 서로 독립적으로 수소,  $R_1$ ,  $OR_1$ , 할로젠,  $SO_3H$ ,  $SO_3M$ ,  $SOR_1$ ,  $SO_2R_1$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  또는  $COT$ 이고;

$L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 서로 독립적으로 수소,  $R_1$  또는  $OR_1$ 이고;

단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$  중의 하나 이상은  $SO_3H$ ,  $SO_3M$ ,  $SO_2R_1$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  또는  $COT$ 이고;

$T_1$  및  $T_2$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_2$ - $C_{20}$ 알케닐,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환되고 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환되고 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_2$ - $C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_3$ - $C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환되고 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_3$ - $C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;

$R_1$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  및  $R_c$ 는 서로 독립적으로  $T_1$ 의 정의를 갖고;

$T$ 는  $T_1$  또는  $O-T_2$ 이고;

$X$ 는 단일 결합,  $CR_aR_b$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고;

$D$ 는 수소,  $R_5$ ,  $OR_5$ ,  $SR_5$ , 할로젠,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $O$ -글리시딜,  $O$ -비닐,  $O$ -알릴,  $COR_5$ ,  $COOR_5$  또는  $OCOR_5$ 이고;

$E$ 는  $O$ ,  $S$ ,  $COO$ ,  $OCO$ ,  $CO$  또는  $CR_5=CR_6$ 이고;

$R_5$  및  $R_6$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;

$Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이고;

$M$ 은 무기 또는 유기 양이온인, 화학식 Ia의 화합물.

## 청구항 3

제1항에 있어서,

$L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 수소이고;

$L$ 은  $COT$ ,  $COOR_1$  또는  $CN$ 이고;

$T$ 는  $T_1$ 이고;

$T_1$ 은  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬 또는  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;

$R_1$ 은  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬이고;

$X$ 는  $O$  또는  $S$ 이고;

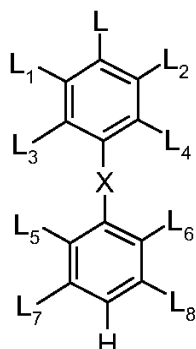
$Y$ 는 할로젠, 또는  $C_fF_{2f+1}SO_3^-$ ,  $C_1$ - $C_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐메이트,  $(BF_4)^-$ ,  $(SbF_6)^-$ ,  $(AsF_6)^-$ ,  $(PF_6)^-$  및  $(B(C_6F_5)_4)^-$  그룹으로부터 선택된 비-친핵성 음이온이고;

$f$ 는 1 내지 8의 정수인, 화학식 Ia의 화합물.

#### 청구항 4

다음 화학식 II의 화합물과 티오닐 클로라이드를 프리델-크라프츠 촉매의 존재하에 반응시키고, 이후에 음이온 Y를 교환시키거나 교환시키지 않음으로써, 제1항에 따른 화학식 Ia의 화합물을 제조하는 방법.

#### 화학식 II



상기 화학식 II에서,

L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub> 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 5

- (a1) 양이온성 또는 산-촉매성 중합성 또는 가교결합성 화합물 또는
  - (a2) 현상제 중에서 산의 작용하에 자신의 용해도를 증가시키는 화합물; 및
  - (b) 제1항에 따른 화학식 Ia의 화합물 하나 이상
- 을 포함하는, 방사선 민감성 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 성분(a1) 또는 (a2) 및 (b)에 추가하여, 첨가제(c), 증감제 화합물(d) 및 추가의 광개시제(e)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 추가의 성분을 포함하는, 방사선 민감성 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 양이온성 또는 산-촉매성 중합성 또는 가교결합성 화합물의 중합 또는 가교결합에서 광 잠열성(photolabile) 산 공여체로서, 또는 현상제에서 산의 작용하에 용해도를 증가시키는 화합물의 용해도를 증가시키기 위해 사용되는, 화학식 Ia의 화합물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 표면-피복 조성물, 분말 피복 조성물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 입체식판인쇄용 수지, 접착제, 접착방지 피복물, 칼라 필터, 내식막 재료 또는 영상 기록 재료의 제조에서 방사선 민감성 산 공여체로서 사용되는, 화학식 Ia의 화합물.

#### 청구항 9

하나 이상의 표면에서 제5항에 따른 방사선 민감성 조성물로 피복된, 피복 기재.

#### 청구항 10

제1항에 따른 화학식 Ia의 화합물이 광 잠열성 산 공여체로서 사용되는, 양이온성 또는 산-촉매성 중합성 또는 가교결합성 화합물을 전자기선 또는 전자 빔의 작용하에 광중합 또는 가교결합시키는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 표면 피복 조성물, 내스크래치성 피복물, 방오 피복물, 안티포그(antifog) 피복물, 부식방지

피복물, 분말 피복 조성물, 인쇄용 잉크, 비-충격 인쇄용 잉크, 잉크 젯 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 치과용 복합재, 복합재, 입체석판인쇄용 수지, 접착제, 접착방지 피복물, 컨포멀 피복물(conformal coating), 광섬유 피복물, 칼라 필터, 내식막 재료 또는 영상 기록 재료, 및 홀로그래피 수지의 제조에서 사용되는 것인 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 설포늄 염 광개시제 및 광경화성 조성물에서의 이의 용도에 관한 것이다.

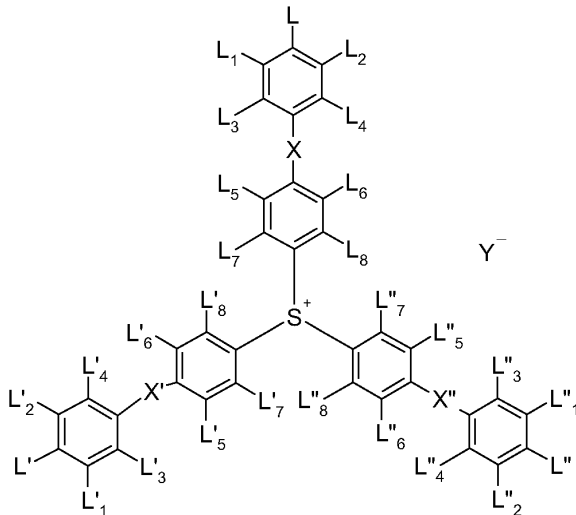
### 배경기술

[0002] 설포늄 염은 당해 분야에서 광개시제로서 공지되어 있다. 영국 특허공보 제GB 2061280호에 페닐티오 잔기를 포함하는 트리아릴설포늄 염이 기술되어 있다. 이러한 유형의 다른 화합물, 특히 페녹시 그룹을 갖는 화합물이 미국 특허공보 제4451409호 및 미국 특허공보 제4694029호로부터 공지되어 있으며, 예를 들면, 트리스(4-페녹시페닐)설포늄 헥사플루오로포스페이트이다. 국제 공개공보 제WO 03/072567호 및 제WO 03/008404호에는 설포늄 염이 기술되어 있으며, 여기에서 설포늄 이온은 축합 환 시스템에, 예를 들면, 티오크산틸 잔기에 위치한다.

[0003] 시판되는 설포늄 염 광개시제의 한 가지 주요 문제는 황화디페닐 또는 벤젠과 같이 독성을 갖고/갖거나 냄새가 나는 분해산물의 형성이다. 기술적인 관점에서, 특히, 광개시제로서 감광제가 첨가되거나 첨가되지 않은, 투명한 피복물 및 착색된 피복물 둘 다, 및 얇은 층 및 두꺼운 층 둘다에서 반응성이고, 독성을 가지지 않으며, 독성이 없고 냄새가 나지 않는 분해산물을 발생시키며, 황변성이 낮은 효과적인 양이온성 광개시제가 요구되고 있다.

[0004] 본 발명에 이르러, 다음 화학식 I의 화합물이, 효과적이고 황변성이 낮은 광 잠열성(photolabile) 설포늄 염임이 밝혀졌다:

### 화학식 I



[0005]

[0006] 상기 화학식 I에서,

[0007] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 유기 치환체이고/이거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 및 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합을 나타내고, 단 각각의 X, X' 또는 X''는 단일 결합이 아니고/아니거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub> 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>은 함께 유기 결합 그룹을 나타내고/나타내거나; L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>5</sub> 및 L'<sub>7</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>3</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 및

$L''_5$  및  $L''_7$ 의 쌍 쌍 중의 하나 이상은 함께 유기 결합 그룹을 나타내고;

[0008] 단,  $L$ ,  $L'$ ,  $L''$ ,  $L_1$ ,  $L'_1$ ,  $L''_1$ ,  $L_2$ ,  $L'_2$ ,  $L''_2$ ,  $L_3$ ,  $L'_3$ ,  $L''_3$ ,  $L_4$ ,  $L'_4$ ,  $L''_4$ ,  $L_5$ ,  $L'_5$ ,  $L''_5$ ,  $L_6$ ,  $L'_6$ ,  $L''_6$ ,  $L_7$ ,  $L'_7$ ,  $L''_7$ ,  $L_8$ ,  $L'_8$  및  $L''_8$  중의 하나 이상은 수소가 아니고;

[0009]  $X$ ,  $X'$  및  $X''$ 는 서로 독립적으로 단일 결합,  $CR_aR_b$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고;

[0010]  $R_a$ ,  $R_b$  및  $R_c$ 는 서로 독립적으로 수소 또는 유기 치환체이고;

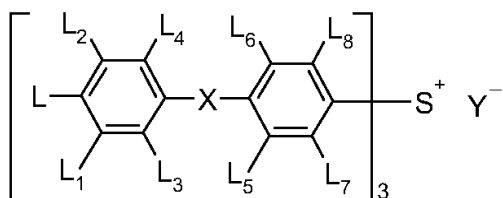
[0011]  $Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이다.

### 발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명에 따르는 화합물들은 페닐 환들 중의 하나 이상이 수소가 아닌 치환체를 가짐을 특징으로 한다. 본 발명에 따르는 화합물들은 우수한 반응성면에서 탁월할 뿐만 아니라 낮은 황변성, 적은 냄새 및 광경화성 제형에서의 우수한 용해성면에서 탁월하다. 화학식 I의 광 잠열성 산 설포늄 염 화합물은 매우 만족스러운 반응성을 나타낼 뿐만 아니라, 우수한 용해성 및 낮은 황변성도 나타낸다. 환경측 측면에서 매우 중요한 이점은 본 발명에 따르는 화합물들이 벤젠을 방출하지 않는다는 사실이다.

[0013]  $L$ ,  $L'$  및  $L''$ 이 동일하고,  $L_1$ ,  $L'_1$  및  $L''_1$ 이 동일하고,  $L_2$ ,  $L'_2$  및  $L''_2$ 가 동일하고,  $L_3$ ,  $L'_3$  및  $L''_3$ 이 동일하고,  $L_4$ ,  $L'_4$  및  $L''_4$ 가 동일하고,  $L_5$ ,  $L'_5$  및  $L''_5$ 가 동일하고,  $L_6$ ,  $L'_6$  및  $L''_6$ 이 동일하고,  $L_7$ ,  $L'_7$  및  $L''_7$ 이 동일하고,  $L_8$ ,  $L'_8$  및  $L''_8$ 이 동일하고,  $X$ ,  $X'$  및  $X''$ 이 동일한 화학식 I의 화합물, 즉 다음 화학식 Ia의 화합물이 바람직하다:

### 화학식 Ia



[0014]

[0015] 상기 화학식 Ia에서,

[0016]  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 서로 독립적으로 수소,  $R_1$ ,  $OR_1$ ,  $SR_1$ ,  $NR_1R_2$ , 할로젠,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $NR_1COR_2$ ,  $COOR_1$ ,  $OCOR_1$ ,  $CONR_1R_2$ ,  $OCOOR_1$ ,  $OCONR_1R_2$ ,  $NR_1COOR_2$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3M$ ,  $SOR_1$ ,  $SO_2R_1$  또는  $COT$ 이고/이거나;

[0017]  $L_3$  및  $L_5$ 의 쌍들 중의 하나 이상은 함께 단일 결합,  $CR_aR_b$ ,  $CO$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고; 단, 각각의  $X$ 가 단일 결합인 경우,  $L_3$  및  $L_5$ 는 함께 단일 결합이 아니고/아니거나;

[0018]  $L_1$  및  $L_3$ 의 쌍,  $L_1$  및  $L$ 의 쌍,  $L_5$  및  $L_7$ 의 쌍 중의 하나 이상은 함께,  $C_3-C_4$ 알킬렌,  $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ ,  $CR_1=CR_2-O$ ,  $CR_1=CR_2-S$ ,  $CR_1=CR_2-NR_1$ ,  $CO-O-CO$ ,  $CONR_1CO$ ,  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ , 하나 이상의 D에 의해 치환된  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이거나, 또는  $O$ ,  $S$ ,  $NR_1$  또는  $NCOR_1$ 에 의해 차단된  $C_1-C_3$ 알킬렌이고;

[0019] 단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$  중의 하나 이상은 수소가 아니고;

[0020]  $T_1$  및  $T_2$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_2-C_{20}$ 알케닐,  $C_5-C_{12}$ 사이클로알케닐,  $C_6-C_{14}$ 아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_2-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_5-C_{12}$ 사이클로

알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

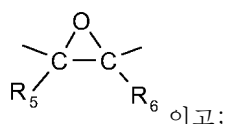
[0021] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 T<sub>1</sub>의 정의를 갖고;

[0022] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;

[0023] X, X' 및 X"는 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고;

[0024] D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COR<sub>6</sub>, COOR<sub>5</sub>, OCOOR<sub>5</sub>, CONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, OCOOR<sub>5</sub>, OCONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>H 또는 SO<sub>3</sub>M이고;

[0025] E는 O, S, COO, OCO, CO, NR<sub>5</sub>, NCOR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>CO, CONR<sub>5</sub>, OCOO, OCONR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COO, SO<sub>2</sub>, SO, CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub> 또는



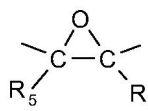
[0026] R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이고;

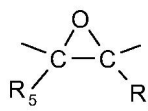
[0027] Y는 무기 또는 유기 음이온이고;

[0028] M은 무기 또는 유기 양이온이다.

[0029] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 아이코실이다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬은 상응하는 C 원자 수까지 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬에 대해 상기 정의한 바와 동일한 정의를 갖는다.

[0030] 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR<sub>5</sub>, NCOR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>CO, CONR<sub>5</sub>, OCOO,



OCONR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COO, SO<sub>2</sub>, SO, CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub> 또는 로 정의된다)은 예를 들면, E에 의해 1 내지 9회, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단된다. 상기 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬 그룹이 하나 이상의 E에 의해 차단되는 경우, 상기 E들은 바람직하게는 하나 이상의 탄소 원자에 의해 서로로부터 분리되고, 즉 E는 바람직하게는 비-연속성이고, E가 0인 경우에는 특히 그러하다. 예를 들면 하기 구조 단위이다:

[0031] -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>-CH<sub>3</sub>(여기서, y는 1 내지 9이다), -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

[0032] -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-(CO)O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-(CO)-CH<sub>3</sub>,

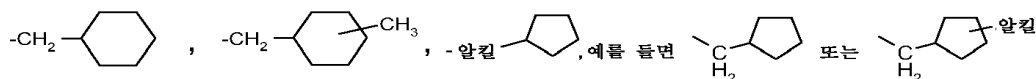
[0033] -CH<sub>2</sub>-NR<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> 등.

[0034] C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알케닐은 단일 불포화되거나 다중 불포화된 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>알케닐이다. 예에는 알릴, 메틸알릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이 있다.

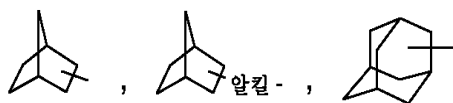
[0035] C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬은 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실, 바람직하게는 사이클로헥실이다. 본원 명세서의 맥락에서 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬은 적어도 하



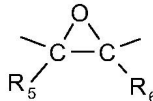
나의 환을 포함하는 알킬로서 이해해야 한다. 예를 들면, 메틸-사이클로펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸- 또는 디메틸사이클로헥실, 사이클로옥틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실, 바람직하게는 사이클로헥실을 또한 의미한다. 추가 예로는

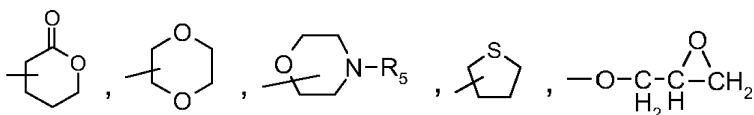
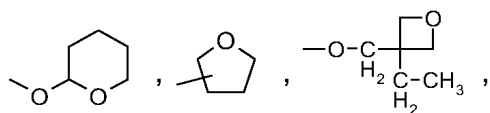


[0036] 과 같은 구조 단위가 있으며, 브릿징되거나 융합된 환 시스템, 예를 들면,



등도 상기 용어에 의해 포함되는 것으로 언급될 수 있다. 하나 이상의 E에 의해 차단된  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO,  $\text{NR}_5$ ,  $\text{NCOR}_5$ ,  $\text{NR}_5\text{CO}$ ,  $\text{CONR}_5$ , OCOO,

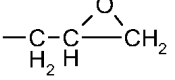
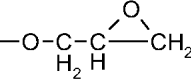
$\text{OCONR}_5$ ,  $\text{NR}_5\text{COO}$ ,  $\text{SO}_2$ , SO,  $\text{CR}_5=\text{CR}_6$  또는  로 정의된다)은 예를 들면,

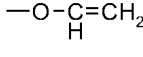
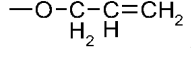


[0037] 등이다.

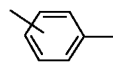

[0038]  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 사이클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 가지며, 예를 들면,  $\text{C}_4\text{-C}_6$ 사이클로알케닐 또는  $\text{C}_6\text{-C}_8$ 사이클로알케닐이다. 예는 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐 또는 사이클로옥테닐, 특히 사이클로펜테닐 및 사이클로헥세닐이다. 본원 명세서에서  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 사이클로알케닐은 적어도 하나의 환을 포함하는 알케닐로 이해해야 한다. 예를 들면, 메틸-사이클로펜테닐, 디메틸사이클로헥세닐 등도 의미한다.

[0039]  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 아릴은, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라실 또는 펜안트라실, 특히 페닐이다. 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 는, 예를 들면, 1 내지 4회, 예를 들면, 1회, 2회 또는 3회, 특히 1회 또는 2회 치환된다. 페닐 환 상의 치환체는 2-, 3- 또는 4-위치에 또는 2,4-, 2,6-, 2,3-, 3,4-, 3,5-, 2,4,6-위치에, 특히 페닐 환의 2- 또는 4-위치에 존재한다. 치환된 나프틸, 안트라실 또는 펜안트라실은, 예를 들면, 1 내지 4회, 예를 들면, 1회, 2회 또는 3회, 바람직하게는 1회 치환된다.

[0040]  이고, 0-글리시딜은  이고,

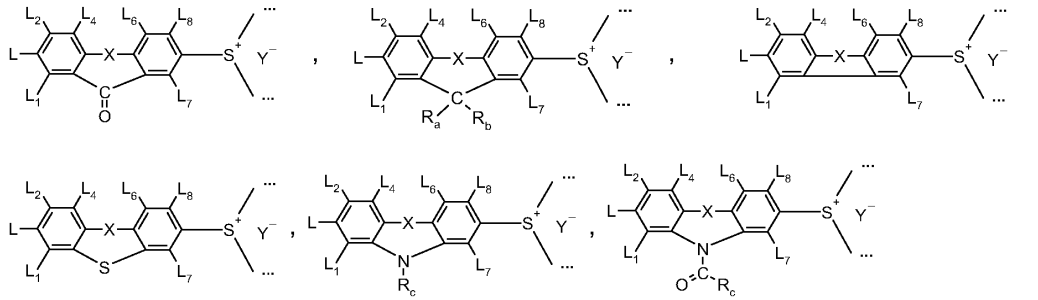
[0041] 0-비닐은  이고, 0-알릴은  을 의미한다.

[0042] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요드, 특히 염소 또는 불소, 바람직하게는 불소이다.

[0043] 페닐렌은  이고, o-페닐렌은 오르토-페닐렌  을 의미한다.

[0044]  $\text{L}_3$  및  $\text{L}_5$ ,  $\text{L}'_3$  및  $\text{L}'_5$  또는  $\text{L}''_3$  및  $\text{L}''_5$ 가 함께 단일 결합 또는 유기 결합 그룹인 경우, 유기 결합 그룹은, 예를

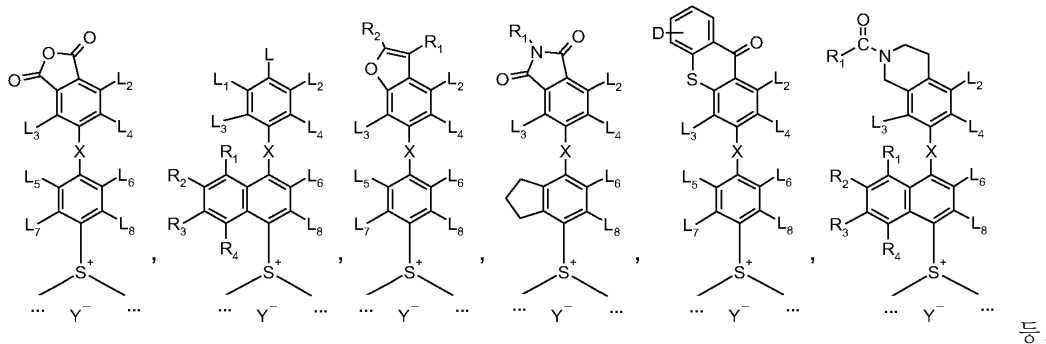
들면,  $CR_aR_b$ , CO, O, S,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고, 예를 들면, 다음 구조 단위들이 형성되며, 단 각각의 X, X' 또는 X"가 단일 결합인 경우,  $L_3$  및  $L_5$ ,  $L'_3$  및  $L'_5$  또는  $L''_3$  및  $L''_5$ 는 함께 단일 결합이 아니다:



[0045]

[0046]

$L_1$  및  $L_3$ ,  $L_1$  및  $L_5$ ,  $L'_1$  및  $L'_3$ ,  $L'_1$  및  $L'_5$  또는  $L''_1$  및  $L''_3$ ,  $L''_1$  및  $L''_5$  또는  $L'_7$ ,  $L''_7$ 이 함께 유기 결합 그룹인 경우, 상기 유기 결합 그룹은, 예를 들면,  $C_3$ - $C_4$ 알킬렌,  $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ ,  $CR_1=CR_2-O$ ,  $CR_1=CR_2-S$ ,  $CR_1=CR_2-NR_1$ ,  $CO-O-CO$ ,  $CONR_1CO$ ,  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ , 하나 이상의 D에 의해 치환된  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이거나 또는 O, S,  $NR_1$  또는  $NCOR_1$ 에 의해 차단된  $C_1$ - $C_3$ 알킬렌으로 나타내어지고; 예를 들면, 다음 구조 단위들이 형성된다:



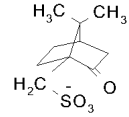
[0047]

[0048]

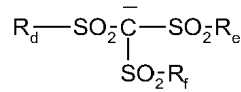
Y에 대한 유기 또는 무기 음이온으로서 예는 할로게나이드,  $ClO_4$ , CN, 하이드로게노설페이트, 트리플루오로아세테이트이고; 또는 예를 들면, 그룹  $(BZ_4)^-$ ,  $(SbZ_6)^-$ ,  $(AsZ_6)^-$ ,  $(PZ_6)^-$ ,  $(B(C_6Z_5)_4)^-$ (이때, Z는 할로젠, 특히 F 또는 Cl, 바람직하게는 F이다)로부터 선택된 비-친핵성 음이온;  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬설포네이트,  $C_1$ - $C_{20}$ 할로알킬설포네이트,  $C_1$ - $C_{20}$ 퍼플루오로알킬설포네이트, 치환되지 않은  $C_6$ - $C_{10}$ 아릴설포네이트, 캄퍼설포네이트,  $C_1$ - $C_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐메티드,  $C_1$ - $C_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐이미드이고, 또한 할로젠,  $NO_2$ ,  $SO_3M$ (여기서, M은 위에 정의한 바와 같다),  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{12}$ 할로알킬,  $C_1$ - $C_{12}$ 알콕시, 페닐설포닐옥시,  $C_1$ - $C_4$ 알킬페닐설포닐옥시 또는  $COOR_{100}$ (여기에서,  $R_{100}$ 은  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬, 페닐, 벤질이거나, 또는  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{12}$ 알콕시 또는 할로젠에 의해 단일 치환되거나 다중 치환된 치환된 페닐이다)에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{10}$ 아릴설포네이트이다.

[0049]

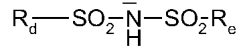
$C_1$ - $C_{20}$ 알킬설포네이트는  $R_xSO_3^-$ 이고, 여기에서  $R_x$ 는 위에 기술된 바와 같이 직쇄 또는 측쇄  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬이다. 이의 예는 메틸설포네이트, 에틸설포네이트, 프로필설포네이트, 펜틸설포네이트 및 헥실설포네이트를 포함한다.  $C_2$ - $C_{20}$ 할로알킬설포네이트는  $R_xSO_3^-$ 이고, 여기에서  $R_x$ 는 할로-치환된  $C_2$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_2$ - $C_{10}$ ,  $C_2$ - $C_8$  또는  $C_4$ - $C_8$ 알킬이다. 이의 예는  $C_2F_5SO_3^-$ ,  $C_4F_9SO_3^-$  및  $C_8F_{17}SO_3^-$ 를 포함한다.  $C_6$ - $C_{10}$ 아릴설포네이트는  $R_xSO_3^-$ 이고, 여기에서  $R_x$ 는  $C_6$ - $C_{10}$ 아릴, 예를 들면, 페닐 또는 나프틸이다. 알킬-치환된 아릴설포네이트는, 예를 들면, 톨루엔설포네이트, 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트, 2,4,6-트리스(이소프로필)벤젠설포네이트, 4-3급-부틸벤젠설포네이트 및 4-도데실벤젠설포네이트이다. 할로-치환된 아릴설포네이트는, 예를 들면, 4-클로로벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트



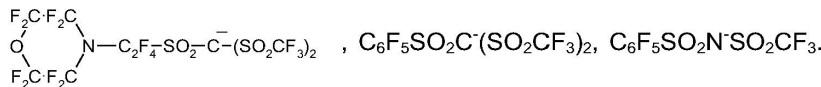
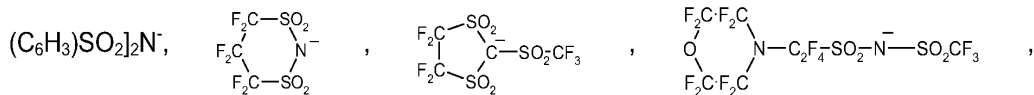
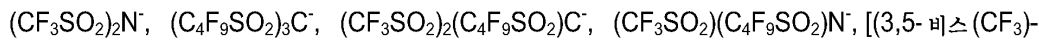
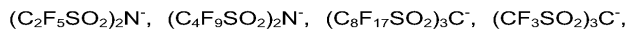
트, 2,4,6-트리플루오로벤젠설포네이트 및 펜타플루오로벤젠설포네이트이다. 캠퍼설포네이트는



이다.  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐메티드는 이고,



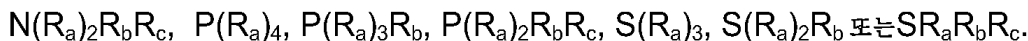
$\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐이미드는 이며, 여기에서,  $\text{R}_d$ ,  $\text{R}_e$  및  $\text{R}_f$ 는 서로 독립적으로 치환되지 않거나  $\text{N}(\text{R}_g)(\text{R}_h)$ 에 의해 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로알킬이거나  $\text{R}_d$ ,  $\text{R}_e$  및  $\text{R}_f$ 는  $\text{CF}_3$ 에 의해 치환된 페닐이거나;  $\text{R}_d$ 와  $\text{R}_e$ 는 함께 임의로 -O-에 의해 차단된  $\text{C}_1\text{-C}_6$ 퍼플루오로알킬렌이고;  $\text{R}_g$ 와  $\text{R}_h$ 는 서로 독립적으로  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬이거나  $\text{R}_g$ 와  $\text{R}_h$ 는 함께 O 또는  $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{알킬})$ 에 의해 임의로 차단된  $\text{C}_1\text{-C}_6$ 퍼플루오로알킬렌이다. 퍼플루오로알킬은 플루오로에 의해 완전히 치환된 알킬이고, 즉 알킬 라디칼의 수소 원자들이 플루오로에 의해 대체된다. 동일한 것이 퍼플루오로알킬렌에 대해 적용된다. 이러한 음이온의 예는 다음과 같다:



이러한 음이온은 당업자에게 공지되어 있다. 음이온뿐만 아니라 이의 제조방법에 대해, 예를 들면, 미국 특허 공보 제5554664호에 기술되어 있다.

유기 또는 무기 음이온으로서  $\text{Y}^-$ 는, 예를 들면, 할로젠 또는 그룹  $\text{C}_f\text{F}_{2f+1}\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{BZ}_4)^-$ ,  $(\text{SbZ}_6)^-$ ,  $(\text{AsZ}_6)^-$ ,  $(\text{PZ}_6)^-$  및  $(\text{B}(\text{C}_6\text{Z}_5)_4)^-$  (여기에서,  $\text{Z}$ 는 할로젠이고;  $f$ 는 1 내지 8의 정수이다)로부터 선택된 비-친핵성 음이온이다.  $\text{Y}^-$ 는 특히 할로젠 또는 그룹  $\text{C}_f\text{F}_{2f+1}\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{BF}_4)^-$ ,  $(\text{SbF}_6)^-$ ,  $(\text{AsF}_6)^-$ ,  $(\text{PF}_6)^-$  및  $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)^-$  (여기에서,  $f$ 는 1 내지 8의 정수이다)로부터 선택된 비-친핵성 음이온이다.

유기 또는 무기 양이온으로서  $\text{M}^+$ 은, 예를 들면, 다음과 같다:



$\text{M}^+$ 은 바람직하게는  $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{N}(\text{R}_a)_4, \text{N}(\text{R}_a)_3\text{R}_b, \text{N}(\text{R}_a)_2\text{R}_b\text{R}_c, \text{S}(\text{R}_a)_3, \text{S}(\text{R}_a)_2\text{R}_b,$

$\text{SR}_a\text{R}_b\text{R}_c$  이고, 특히 바람직하게는  $\text{Na}, \text{K}, \text{N}(\text{R}_a)_4, \text{N}(\text{R}_a)_3\text{R}_b, \text{S}(\text{R}_a)_3$  또는  $\text{S}(\text{R}_a)_2\text{R}_b$ 이다.

본원 명세서에서 "및/또는" 또는 "또는/및"이란 용어는 규정된 대체물(치환물)들 중의 오직 하나만이 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 또한 규정된 대체물(치환물)들 중의 다수가 함께, 즉 상이한 대체물(치환물)의 혼합물이 존재할 수 있음을 표현하는 것을 의미한다. "적어도"라는 용어는 하나 또는 하나 초과, 예를 들면, 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 정의함을 의미한다. "임의로 치환된"이란 용어는 언급하는 라디칼이 치

환되지 않거나 치환됨을 의미한다. 본 명세서 및 후속하는 청구의 범위 전체에 걸쳐, 내용이 달리 언급되지 않는 한, "포함하다"라는 단어 또는 변형[예: "포함하고" 또는 "포함하는"]은 언급된 정수, 또는 단계, 또는 언급된 정수들 또는 단계들의 그룹을 포함하지만, 언급되지 않은 다른 정수 또는 단계, 또는 정수들 또는 단계들의 그룹을 배제하지 않음을 의미하는 것으로 이해한다.

[0063] 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I 및 Ia의 화합물이 중요하다:

[0064] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, NR<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>, COOR<sub>1</sub>, OCOR<sub>1</sub>, CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, OCOOR<sub>1</sub>, OCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT 이고;

[0065] L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠이코/이거나;

[0066] L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고; 단, 각각의 X, X' 또는 X''가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>, L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>는 함께 단일 결합이 아니코/아니거나;

[0067] L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'의 쌍, L'<sub>5</sub> 및 L'<sub>7</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>3</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''의 쌍 또는 L''<sub>5</sub> 및 L''<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-S, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CO-O-CO, CONR<sub>1</sub>CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D에 의해 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이거나 또는 O, S, NR<sub>1</sub> 또는 NCOR<sub>1</sub>에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬렌이코;

[0068] 단, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub> 중의 하나 이상은 수소가 아니코;

[0069] T<sub>1</sub> 및 T<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이코;

[0070] X, X' 및 X''는 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이코;

[0071] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 T<sub>1</sub>의 정의를 갖고;

[0072] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이코;

[0073] D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COR<sub>6</sub>, COOR<sub>5</sub>, OCOR<sub>5</sub>, CONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, OCOOR<sub>5</sub>, OCONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>H 또는 SO<sub>3</sub>M이코;

[0074] E는 O, S, COO, OCO, CO, NCOR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>CO, CONR<sub>5</sub>, OCOO, OCONR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COO, SO<sub>2</sub> 또는 SO, CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이코;

[0075] R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이코;

[0076] Y는 무기 또는 유기 음이온이코;

[0077] M은 무기 또는 유기 양이온이다.

[0078] 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I 및 Ia의 화합물이 중요하다:

[0079] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할

로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COOR<sub>1</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고;

- [0080] L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L"<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L"<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L"<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L"<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, 할로젠이고/이거나;
- [0081] L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L"<sub>3</sub> 및 L"<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O, S 이고; 단, 각각의 X, X' 또는 X"가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>, L"<sub>3</sub> 및 L"<sub>5</sub>는 함께 단일 결합이 아니고/아니거나;
- [0082] L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'의 쌍, L'<sub>5</sub> 및 L'<sub>7</sub>의 쌍, L"<sub>1</sub> 및 L"<sub>3</sub>의 쌍, L"<sub>1</sub> 및 L"의 쌍 또는 L"<sub>5</sub> 및 L"<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-S, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CO-O-CO, CONR<sub>1</sub>CO, CO-(o-페닐렌)-S 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이고;
- [0083] 단, L, L', L", L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L"<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L"<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L"<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L"<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L"<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L"<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L"<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L"<sub>8</sub> 중의 하나 이상은 수소가 아니고;
- [0084] T<sub>1</sub> 및 T<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;
- [0085] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 T<sub>1</sub>의 정의를 갖고;
- [0086] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;
- [0087] X, X' 및 X"는 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고;
- [0088] D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub>, OCOR<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>H 또는 SO<sub>3</sub>M이고;
- [0089] E는 O, S, COO, OCO, CO, SO<sub>2</sub>, SO 또는 CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이고;
- [0090] R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이고;
- [0091] Y는 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0092] M은 무기 또는 유기 양이온이다.
- [0093] 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I 및 Ia의 화합물이 중요하다:
- [0094] L, L', L", L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L"<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L"<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L"<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L"<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COOR<sub>1</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고;
- [0095] L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L"<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L"<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L"<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L"<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, 또는 OR<sub>1</sub>이고/이거나;
- [0096] L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L"<sub>3</sub> 및 L"<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O 또는 S이고; 단, 각각의 X, X', X"가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>, L"<sub>3</sub> 및 L"<sub>5</sub>는 함께 단일 결합이 아니고/아니거나;
- [0097] L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L의 쌍, L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'의 쌍, L'<sub>5</sub> 및 L'<sub>7</sub>의 쌍, L"<sub>1</sub> 및 L"<sub>3</sub>의 쌍, L"<sub>1</sub> 및 L"의 쌍 또는 L"<sub>5</sub> 및 L"<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O,

$CR_1=CR_2-S$ ,  $CR_1=CR_2-NR_1$ ,  $CO-O-CO$ ,  $CONR_1CO$ ,  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$  또는 하나 이상의 D에 의해 치환된  $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이고;

[0098] 단,  $L$ ,  $L'$ ,  $L''$ ,  $L_1$ ,  $L'_1$ ,  $L''_1$ ,  $L_2$ ,  $L'_2$ ,  $L''_2$ ,  $L_3$ ,  $L'_3$ ,  $L''_3$ ,  $L_4$ ,  $L'_4$ ,  $L''_4$ ,  $L_5$ ,  $L'_5$ ,  $L''_5$ ,  $L_6$ ,  $L'_6$ ,  $L''_6$ ,  $L_7$ ,  $L'_7$ ,  $L''_7$ ,  $L_8$ ,  $L'_8$  및  $L''_8$  중의 하나 이상은 수소가 아니고;

[0099]  $T_1$  및  $T_2$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_2-C_{20}$ 알케닐,  $C_6-C_{14}$ 아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_2-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_6-C_{14}$ 아릴이고;

[0100]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  및  $R_c$ 는 서로 독립적으로  $T_1$ 의 정의를 갖고;

[0101]  $T$ 는  $T_1$  또는  $O-T_2$ 이고;

[0102]  $X$ ,  $X'$  및  $X''$ 는 서로 독립적으로 단일 결합,  $CR_4R_b$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고;

[0103]  $D$ 는 수소,  $R_5$ ,  $OR_5$ ,  $SR_5$ , 할로젠,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $O$ -글리시딜,  $O$ -비닐,  $O$ -알릴,  $COR_5$ ,  $COOR_5$  또는  $OCOR_5$ 이고;

[0104]  $E$ 는  $O$ ,  $S$ ,  $COO$ ,  $OCO$ ,  $CO$  또는  $CR_5=CR_6$ 이고;

[0105]  $R_5$  및  $R_6$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;

[0106]  $Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이고;

[0107]  $M$ 은 무기 또는 유기 양이온이다.

[0108] 또한, 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 Ia의 화합물이 중요하다:

[0109]  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$ 는 서로 독립적으로 수소,  $R_1$ ,  $OR_1$ , 할로젠,  $SO_3H$ ,  $SO_3M$ ,  $SOR_1$ ,  $SO_2R_1$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  또는  $COT$ 이고;

[0110]  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 서로 독립적으로 수소,  $R_1$  또는  $OR_1$ 이고;

[0111] 단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$  중의 하나 이상은  $SO_3H$ ,  $SO_3M$ ,  $SO_2R_1$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  또는  $COT$ 이고;

[0112]  $T_1$  및  $T_2$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_2-C_{20}$ 알케닐,  $C_6-C_{14}$ 아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_5-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_2-C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_2-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된  $C_3-C_{20}$ 알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환된  $C_6-C_{14}$ 아릴이고;

[0113]  $R_1$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  및  $R_c$ 는 서로 독립적으로  $T_1$ 의 정의를 갖고;

[0114]  $T$ 는  $T_1$  또는  $O-T_2$ 이고;

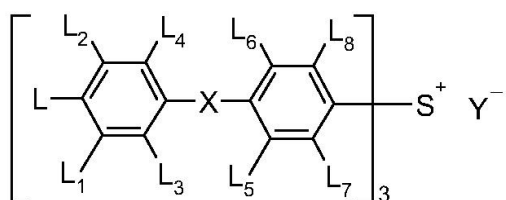
[0115]  $X$ ,  $X'$  및  $X''$ 는 서로 독립적으로 단일 결합,  $CR_4R_b$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NR_c$  또는  $NCOR_c$ 이고;

[0116]  $D$ 는 수소,  $R_5$ ,  $OR_5$ ,  $SR_5$ , 할로젠,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $O$ -글리시딜,  $O$ -비닐,  $O$ -알릴,  $COR_5$ ,  $COOR_5$  또는  $OCOR_5$ 이고;

[0117]  $E$ 는  $O$ ,  $S$ ,  $COO$ ,  $OCO$ ,  $CO$  또는  $CR_5=CR_6$ 이고;

[0118]  $R_5$  및  $R_6$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;

- [0119] Y는 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0120] M은 무기 또는 유기 양이온이다.
- [0121] 또한, 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I 또는 Ia의 화합물이 중요하다:
- [0122] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, NO<sub>2</sub> 또는 COT이고;
- [0123] L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub> 또는 OR<sub>1</sub>이고;
- [0124] 단, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub> 중의 하나 이상은 NO<sub>2</sub> 또는 COT이고;
- [0125] T<sub>1</sub> 및 T<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;
- [0126] R<sub>1</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 T<sub>1</sub>의 정의를 갖고;
- [0127] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;
- [0128] X, X' 및 X''는 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고;
- [0129] D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> 또는 OCOR<sub>5</sub>이고;
- [0130] E는 O, S, COO, OCO, CO 또는 CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이고;
- [0131] R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, 페닐이고;
- [0132] Y는 무기 또는 유기 음이온이다.
- [0133] 화학식 I의 대칭 화합물, 즉 L, L' 및 L''가 동일하고, L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub> 및 L''<sub>1</sub>가 동일하고, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub> 및 L''<sub>2</sub>가 동일하고, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L''<sub>3</sub>가 동일하고, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>가 동일하고, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub> 및 L''<sub>5</sub>가 동일하고, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub> 및 L''<sub>6</sub>가 동일하고, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub> 및 L''<sub>7</sub>가 동일하고, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>가 동일하고, X, X' 및 X''가 동일한 화학식 I의 화합물, 즉 다음 화학식 Ia의 화합물이 가장 중요하다:
- [0134] 화학식 Ia



- [0135]
- [0136] 상기 화학식 Ia에서,
- [0137] L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>은, X 및 Y는 위에 정의한 바와 같다.
- [0138] 본 발명의 다른 양태는 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 Ia의 화합물이다:
- [0139] L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub> 또는 COT이고;



- [0140]  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 서로 독립적으로 수소,  $R_1$  또는  $OR_1$ 이고;
- [0141] 단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$  중의 하나 이상은  $NO_2$  또는  $COT$ 이고;
- [0142]  $T_1$ 은 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$ 알킬, 할로젠 또는  $C_1$ - $C_4$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;
- [0143]  $T$ 는  $T_1$  또는  $O-T_2$ 이고;
- [0144]  $T_2$ 는 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환되고 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환되고 하나 이상의  $E$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{12}$ 사이클로알킬 또는 하나 이상의  $D$ 에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;
- [0145]  $X$ 는  $O$  또는  $S$ 이고;
- [0146]  $D$ 는 수소,  $R_5$ ,  $OR_5$ , 할로젠,  $O$ -글리시딜,  $O$ -비닐,  $O$ -알릴,  $COR_5$ ,  $COOR_5$  또는  $OCOR_5$ 이고;
- [0147]  $E$ 는  $O$ ,  $COO$ ,  $OCO$  또는  $CO$ 이고;
- [0148]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;
- [0149]  $Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이다.
- [0150] 다음과 같은 화학식 Ia의 화합물이 바람직하다:
- [0151]  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$ 는 서로 독립적으로 수소,  $R_1$ ,  $OR_1$  또는  $COT$ 이고;
- [0152]  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 수소이고;
- [0153] 단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$  중의 하나 이상은  $COT$ 이고;
- [0154]  $T_1$ 은 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 또는 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$ 알킬, 할로젠 또는  $C_1$ - $C_4$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;
- [0155]  $T$ 는  $T_1$  또는  $O-T_2$ 이고;
- [0156]  $T_2$ 는 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 하나 이상의  $O$ -글리시딜,  $O$ -비닐,  $O$ -알릴,  $R_5$ ,  $OR_5$ ,  $COOR_5$ 에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의  $O$ 에 의해 차단된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬, 하나 이상의  $O$ 에 의해 차단된  $C_2$ - $C_{12}$ 사이클로알킬, 또는 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$ 알킬, 할로젠 또는  $C_1$ - $C_4$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴이고;
- [0157]  $X$ 는  $O$  또는  $S$ 이고;
- [0158]  $R_1$  및  $R_5$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬 또는 페닐이고;
- [0159]  $Y$ 는 무기 또는 유기 음이온이다.
- [0160] 또한, 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 Ia의 화합물이 바람직하다:
- [0161]  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $COT$ 이고;
- [0162]  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$  및  $L_8$ 은 수소이고;
- [0163] 단,  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  및  $L_4$  중의 하나 이상은  $COT$ 이고;
- [0164]  $T_1$ 은 수소,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬,  $C_5$ - $C_{12}$ 사이클로알킬,  $C_6$ - $C_{14}$ 아릴, 또는 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$ 알킬, 할로젠 또는  $C_1$ - $C_4$ 알콕시에



의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

[0165] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;

[0166] T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

[0167] X는 O 또는 S이고;

[0168] R<sub>5</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이고;

[0169] Y는 무기 또는 유기 음이온이다.

[0170] 본 발명에 따르는 다른 중요한 화합물은 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I의 화합물이다:

[0171] L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 COT이고;

[0172] L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 수소이고;

[0173] 단, L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub> 중의 하나 이상은 COT이고;

[0174] T<sub>1</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

[0175] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;

[0176] T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub> 또는 COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고;

[0177] X는 O 또는 S이고;

[0178] R<sub>5</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이고;

[0179] Y는 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>퍼플루오로알킬설포닐메티드, C<sub>f</sub>F<sub>2f+1</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (BZ<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (SbZ<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (AsZ<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PZ<sub>6</sub>)<sup>-</sup> 및 (B(C<sub>6</sub>Z<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sup>-</sup> 그룹으로부터 선택된 비-친핵성 음이온이고;

[0180] Z는 할로젠이고;

[0181] f는 1 내지 8의 정수이다.

[0182] 본 발명의 다른 양태는 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I의 화합물이다.

[0183] L은 COT이고;

[0184] L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 수소이고;

[0185] T<sub>1</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

[0186] T는 T<sub>1</sub> 또는 O-T<sub>2</sub>이고;

[0187] T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 OR<sub>5</sub> 또는 COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고;

[0188] X는 O 또는 S이고;

[0189] R<sub>5</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이고;

- [0190] Y는 할로젠 또는  $C_fF_{2f+1}SO_3^-$ ,  $C_1-C_{20}$ 퍼플루오로알킬설포닐메티드,  $(BF_4)^-$ ,  $(SbF_6)^-$ ,  $(AsF_6)^-$ ,  $(PF_6)^-$  및  $(B(C_6F_5)_4)^-$  그룹으로부터 선택된 비-친핵성 음이온이고;
- [0191] f는 1 내지 8의 정수이다.
- [0192] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COR<sub>1</sub>, NR<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>, COOR<sub>1</sub>, OCOR<sub>1</sub>, CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, OCOOR<sub>1</sub>, OCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고; 또는 예를 들면, 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COR<sub>1</sub>, COOR<sub>1</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고; 또는 예를 들면, 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COR<sub>1</sub>, COOR<sub>1</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고; 특히 L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, 할로젠, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, CN, NO<sub>2</sub> 또는 COT이고; 또는 예를 들면, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub> 및 L''<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, NO<sub>2</sub> 또는 COT이고; 특히 L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub> 또는 COT이고; 바람직하게는 L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub> 또는 COT이고; 특히 L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 COT이다.
- [0193] L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, COR<sub>1</sub>, NR<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>, COOR<sub>1</sub>, OCOR<sub>1</sub>, CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, OCOOR<sub>1</sub>, OCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NR<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SOR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> 또는 COT이고 (청구항 1항에서 L<sub>5</sub>-L<sub>8</sub>은 L<sub>1</sub>과 같다); 또는 예를 들면, 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, 할로젠, O-글리시딜, O-비닐 또는 O-알릴이고/이거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고; 단, 각각의 X, X' 또는 X''가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>, L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>은 함께 단일 결합이 아니고/아니거나; L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>3</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 또는 L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-S, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CO-O-CO, CONR<sub>1</sub>CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D에 의해 치환된 CO-(o-페닐렌)-S 또는 O, S, NR<sub>1</sub> 또는 NCOR<sub>1</sub>에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬렌이고; 또는 예를 들면, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O 또는 S이다. 특히, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub>, L''<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub> 또는 OR<sub>1</sub>이고/이거나; L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍 또는 L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, CO, O 또는 S이고; 단, 각각의 X, X', X''가 단일 결합인 경우, L<sub>3</sub> 및 L<sub>5</sub>, L'<sub>3</sub> 및 L'<sub>5</sub>, L''<sub>3</sub> 및 L''<sub>5</sub>은 함께 단일 결합이 아니고/아니거나; L<sub>1</sub> 및 L<sub>3</sub>의 쌍, L<sub>1</sub> 및 L<sub>5</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>3</sub>의 쌍, L'<sub>1</sub> 및 L'<sub>5</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>3</sub>의 쌍, L''<sub>1</sub> 및 L''<sub>5</sub>의 쌍 또는 L<sub>5</sub> 및 L<sub>7</sub>의 쌍 중의 하나 이상은 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-CR<sub>3</sub>=CR<sub>4</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-O, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-S, CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CO-O-CO, CONR<sub>1</sub>CO, CO-(o-페닐렌)-S 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이고;
- [0194] 단, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub> 및 L''<sub>8</sub> 중의 하나 이상은 수소가 아니고; 또는, 예를 들면, 단, L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>는 SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, CN, NO<sub>2</sub> 또는 COT, 특히 NO<sub>2</sub> 또는 COT이다.
- [0195] 바람직하게는 L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, R<sub>1</sub> 또는 OR<sub>1</sub>, 특히 수소이고, 단 L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub> 중의 하나 이상은 NO<sub>2</sub> 또는 COT, 특히 COT이다.
- [0196] 특히 바람직하게는 L은 COT이고; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 수소이다.
- [0197] D는 예를 들면, 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COR<sub>6</sub>, COOR<sub>5</sub>, OCOR<sub>5</sub>, CONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, OCOOR<sub>5</sub>, OCONR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>H 또는 SO<sub>3</sub>M이고; 특히 D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, SR<sub>5</sub>, 할로젠, NO<sub>2</sub>,

CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> 또는 OCOR<sub>5</sub>이고; 바람직하게는 D는 수소, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, 할로젠, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> 또는 OCOR<sub>5</sub>이다.

[0198] E는 예를 들면, O, S, COO, OCO, CO, NCOR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>CO, CONR<sub>5</sub>, OCOO, OCONR<sub>5</sub>, NR<sub>5</sub>COO, SO<sub>2</sub> 또는 SO, CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이고; 또는 E는 O, S, COO, OCO, CO, SO<sub>2</sub>, SO 또는 CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이고; 특히 E는 O, S, COO, OCO, CO 또는 CR<sub>5</sub>=CR<sub>6</sub>이고; 특히 E는 O, COO, OCO 또는 CO이다.

[0199] T<sub>1</sub> 및 T<sub>2</sub>는 예를 들면, 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>알케닐 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이다. T<sub>1</sub>은 특히 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이다.

[0200] T<sub>2</sub>는 예를 들면, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 하나 이상의 D에 의해 치환되고 하나 이상의 E에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 또는 하나 이상의 D에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고; 바람직하게는 T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 하나 이상의 O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>사이클로알킬, 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고; 특히 T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 R<sub>5</sub>, OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고; 특히 바람직하게는, T<sub>2</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub>에 의해 치환되고/치환되거나 임의로 하나 이상의 O에 의해 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이다.

[0201] X, X' 및 X''는 예를 들면, 서로 독립적으로 단일 결합, CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>이고; 특히 O, S, NR<sub>c</sub> 또는 NCOR<sub>c</sub>, 바람직하게는 예를 들면, O, S, NCOR<sub>c</sub>이거나 O 또는 S, 특히 O이다.

[0202] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 예를 들면, 서로 독립적으로 상응하는 선호를 포함하여 위에서 T<sub>1</sub>에 대해 주어진 정의 중의 하나를 갖거나 예를 들면, 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 페닐이다.

[0203] 다음과 같은 정의를 갖는 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다:

[0204] L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub> 및 L<sub>8</sub>은 수소이고;

[0205] L은 COT, COR<sub>1</sub> 또는 CN이고;

[0206] T는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴이고;

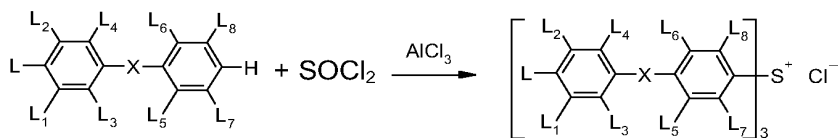
[0207] R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고;

[0208] X는 O 또는 S이고;

[0209] Y는 할로젠 또는 비친핵성 음이온, C<sub>f</sub>F<sub>2f+1</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>퍼플루오로알킬설포닐메티드, (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (AsF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> 및 (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sup>-</sup> 이고;

[0210] f는 1 내지 8의 정수이다.

[0211] 본 발명에 따르는 화합물은, 예를 들면, 화학식 II의 화합물과 티오닐할로게나이드, 특히 티오닐 클로라이드를 프리델-크라프츠 촉매의 존재하에 반응시켜 제조할 수 있다:



[0212] 상기 반응식에서,

[0213] L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub> 및 X는 위에 정의한 바와 같다.

[0215] 화학식 II의 상이한 출발 화합물들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1종의 화학식 II의 출발 화합물만 사용하여 삼-대칭 생성물(tris-symmetrical product)을 얻을 수 있다.

[0216] 반응은 적합하게는 프리델-크라프츠 촉매의 존재하에 수행한다. 프리델-크라프츠 촉매는 루이스산 및/또는 강한 브뢴스테드 산일 수 있다. 이러한 촉매는 당업자에게 공지되어 있으며, 화학 교과서에 공개되어 있다. 프리델-크라프츠 반응에 사용되는 촉매는, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다[참조: George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 201 및 284-90 (1963)]. 알루미늄 트리할라이드(예: AlBr<sub>3</sub> 및 AlCl<sub>3</sub>)가 특히 적합하며, 특히 AlCl<sub>3</sub>가 적합하다. 다른 예에는 SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HPF<sub>6</sub>; 희토류 금속 트리플루오로메탄설포네이트[참조: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2000, 73(10), 2325]; 구리 트리플루오로메탄설포네이트[참조: Tetrahedron, 2001, 57, 241]; 우라닐 염[참조: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 164(1-2), 195]이 있다. HF의 사용이 문헌에 기술된 한편[참조: Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(20), 5955], 알루미늄/트리플루오로아세트산 무수물은 마이크로파 조건하에 사용한다[참조: Journal of Organic Chemistry, 1996, 61 (26), 9546]. 촉매로서 ZnCl<sub>2</sub>는 문헌에 공지되어 있다[참조: Indian Journal of Heterocyclic Chemistry, 2002, 11, 229]. 프리델-크라프츠 반응에서 제올라이트 촉매는, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있는 한편[참조: J. Molecular Catalysis: Chemical 1998, 134, 121, Applied Catalysis A: General, 2000, 201, 159], 점토 또는 교환 점토의 사용은 미국 특허공보 제4304941호에 공지되어 있다. 헤테로폴리 산 또는 헤테로폴리 산-함유 고체 기재의 적용은, 예를 들면, 문헌에 공지되어 있다[참조: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004, 209(1-2), 189]. 프리델-크라프츠 촉매의 혼합물을 사용할 수 있으며, 프리델-크라프츠 촉매와 MY 또는 보다 특히 MPF<sub>6</sub> 또는 더 중요하게는 NaPF<sub>6</sub> 또는 KPF<sub>6</sub>과 같은 염과의 혼합물을 사용할 수 있다. 적합하게는 상기 반응에서 화학식 II의 화합물 대 프리델-크라프츠 촉매의 몰 비는, 예를 들면, 100:1 내지 1:5; 100:1 내지 1:1; 10:1 내지 1:1이거나; 10:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 바람직하게는 10:1 내지 1:1이다. 실린화 반응은, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다[참조: S. Smiles and R. Le Rossignol in JCS 89 (1906), 696-708 및 JCS 93 (1908), 745-762].

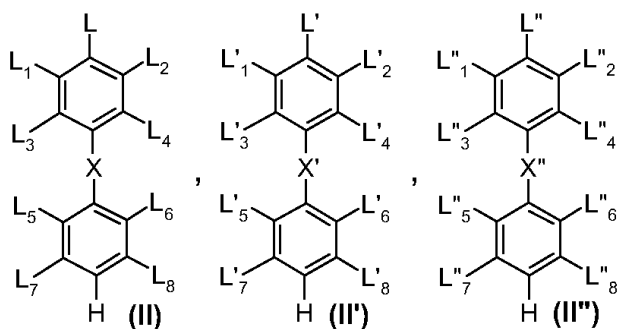
[0217] 제조방법은 편리하게는 용매 중에 수행한다. 그러나 또한, 액체를 용매로서, 이 경우에 과량으로 사용하는 경우, 예를 들면, 화학식 II의 방향족 탄화수소 자체를 사용할 수도 있다. 제조방법은 또한 불활성 용매 중에 수행할 수 있음을 용이하게 이해한다. 적합한 용매는, 예를 들면, 문헌에 기술된 용매이다[참조: George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 298-302 (1963)]. 각각의 용매의 선택은 유리체(educt) 및 촉매의 용해성에 따른다. 본 제조방법에 사용할 수 있는 용매의 대표적 예는 할로젠화 탄화수소, 예를 들면, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄, 테트라클로로에틸렌, 브로모벤젠, 방향족 탄화수소 유도체, 예를 들면, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 벤젠 및 톨루엔, 포화 지방족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 이들의 이성체의 혼합물, 석유 에테르 또는 사이클로헥산, 또는 추가의 용매, 대표적으로 이황화탄소, 니트로알칸(예: 니트로메탄), 디에틸 에테르, 디메틸 설폭사이드 또는 테트라메틸렌 설폰이다. 디클로로메탄, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠이 바람직한 용매이다.

[0218] 제조방법은 일반적으로 화학식 II의 유리체 화합물을 티오닐 클로라이드와 혼합하고, 상기 유리체를 임의로 가열 수단이 제공된 적합한 용기에서 반응시켜 수행한다. 반응은 임의로 불활성 조건하에 수행하며, 즉 용기에는, 예를 들면, 질소 대기하에서의 작업에 의해 상기 불활성 대기를 형성시키기 위해, 적합한 수단이 장착되어야 한다. 다른 불활성 가스, 예를 들면, Ar 또는 He도 사용할 수 있다. 당업자는 이들 사실에 친숙하다.

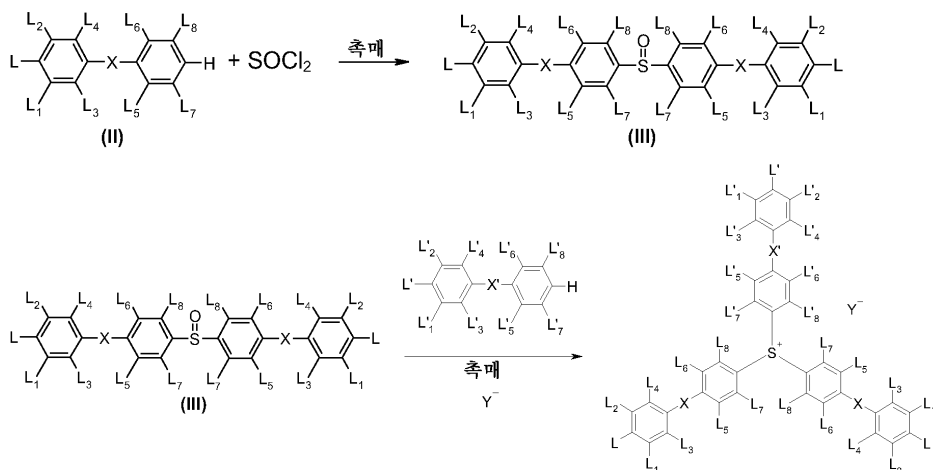
[0219] 화학식 II의 화합물과 티오닐 클로라이드의 반응은 상이한 방식으로 수행할 수 있다. 대표적이지만, 비-배타적

인 예가 아래에 주어진다:

- [0220] a) 화학식 II의 화합물을 촉매 및 티오닐 클로라이드와 함께 반응 용기에 도입하고, 최종 반응 온도로 즉시 가열하거나,
- [0221] b) 화학식 II의 화합물을 촉매 및 티오닐 클로라이드와 함께 반응 용기에 도입하고, 반응 동안에 최종 온도로 서서히 가열하거나,
- [0222] c) 티오닐 클로라이드를 반응 동안에, 화학식 II의 화합물 및 미리 반응 온도로 가열된 촉매에 첨가하고,
- [0223] d) 촉매는 최소량의 상기 출발 물질들 중의 하나의 출발 물질 또는 두 개의 출발 물질에 현탁시킨 후, 후속적으로 반응물들을 임의의 순서로 첨가하거나 이들 반응물들을 함께 첨가한다.
- [0224] 반응 용기는 또한, 예를 들면, 촉매 및 티오닐 클로라이드로 충전된 컬럼으로 이루어지며, 화학식 II의 화합물은 컬럼을 통해 촉매 위로 (예를 들면, 계속적으로) 펌핑한다. 추가로 가능한 방법은 반응물들을 함께 반응성 증류를 거치도록 하는 것이며, 이는 촉매성 화학 반응 및 증류가 동시에 단일 장치에서 발생하는 방법이다.
- [0225] 상기 반응에서 화학식 II의 화합물 대 티오닐할로게나이드의 몰 비는, 예를 들면, 10:1 내지 1:1, 10:1 내지 1:2이거나; 10:1, 5:1, 4:1, 3.5:1, 3:2, 3:1, 1:1 또는 1:2, 바람직하게는 3:1이다. 반응 온도는 원칙적으로 반응에 사용되는 유리체 및 용매의 비점에 따른다. 상기 온도는 편리하게는 -20℃ 내지 약 200℃, 예를 들면, 0℃ 내지 140℃ 또는 0℃ 내지 100℃, 특히 0℃ 내지 80℃, 바람직하게는 20 내지 80℃, 가장 바람직하게는 20 내지 60℃의 범위이다.
- [0226] Y가, 예를 들면, Cl인 화학식 I의 화합물을 제조하기 위해서는, 클로라이드 화합물을 당업자에게 공지된 통상적인 이온 교환 반응에 의해 원하는 음이온을 갖는 화합물과 반응시킨다. 음이온 Y는 프리텔-크라프츠 반응 동안에 이미 존재할 수 있다.
- [0227] 비대칭 화합물, 즉 예를 들면, L 및 L'에 대한 정의가 동일하지 않은 화합물을 수득하기 위해서, 상응하는 유리체들의 혼합물을 사용한다. 특히, 다음 화학식 II의 화합물과 다음 화학식 II'의 화합물의 혼합물 또는 다음 화학식 II의 화합물과 다음 화학식 II' 및 II''의 화합물의 혼합물을 사용한다:



- [0228]
- [0229] 상기 화학식 II, II' 및 II''에서,
- [0230] L, L', L'', L<sub>1</sub>, L'<sub>1</sub>, L''<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>, L''<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L'<sub>3</sub>, L''<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L'<sub>4</sub>, L''<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L'<sub>5</sub>, L''<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L'<sub>6</sub>, L''<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L'<sub>7</sub>, L''<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L'<sub>8</sub>, L''<sub>8</sub>, X, X' 및 X''는 위에서 정의한 바와 같다.
- [0231] 물론 화학식 I의 화합물을 디아릴-설폭사이드 중간체를 통한 단계별 합성을 거쳐 합성할 수도 있으며{아렌 및 티오닐 클로라이드로부터 디아릴설폭사이드의 합성[참조: Oae and Zalut, J. Am. Chem. Soc. 82, 5359(1960)], 디아릴설폭사이드로부터 산화를 거친 디아릴설폭사이드의 합성[참조: Drabowicz and Mikolajczyk, Org. Prep. Proced. Int. 14, 45-89(1982)]}, 후속적으로 상기 중간체를 다음 조건하에 화학식 II'의 제3 화합물과 추가로 반응시켜 화학식 I의 화합물을 수득할 수 있다. 또한, 음이온은 이후에 임의로 음이온 Y로 교환될 수 있다:



[0232]

[0233]

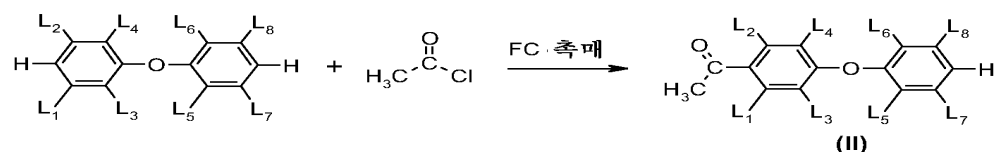
이러한 단계별 반응에서, 화학식 II의 3가지의 상이한 화합물, 또는 2가지 동일한 화합물, 또는 모두 동일한 화합물을 사용할 수 있다.

[0234]

상기 반응식에서 화학식 II, II' 또는 II''의 제3 화합물의 도입은 강산성 매질 중에서 수행한 후, 목적하는 음이온의 염으로 치환 반응시킬 수 있다. 다수의 강산이 용매로서 이용가능하며, 예를 들면, 황산, 폴리인산, 메탄설폰산 또는 기체 염화수소이다(미국 특허공보 제3488378호). 메탄설폰산 및 오산화인[참조: J. Org. Chem. 1990, 55, 4222] 또는 아세트산 무수물 및 황산 또는 메탄설폰산 무수물의 혼합물도 공지되어 있다. 이들 방법에 대한 대표적 조건은  $-50$  내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도이다. 고온은, 예를 들면, 한 방향족 환의 설폰화와 같은 2차 반응 때문에 일반적으로 유용하지 않다. 테트라클로로에틸렌 중의 염화알루미늄과 같은 루이스 산(국제 공개공보 제WO 03/008404호)도 사용할 수 있다. 일반적으로, 이들 방법에 의해 수득된 설포늄 염은 상대음이온으로서 하나의 산으로부터 유도된 음이온, 예를 들면, 하이드로게노설파이드, 메탄설포네이트 또는 트리플루오로메탄설포네이트를 갖는다. 재배열 반응이 부재하는 조건, 예를 들면, 헥사플루오로인산칼륨 또는 수성 75%  $\text{HPF}_6$ 의 존재 하에 아세트산/아세트산 무수물/황산 속에서의 아릴화가 부재하는 조건이 예를 들면, 미국 공개특허공보 제 2004/0030158-A호에 기술되어 있다.

[0235]

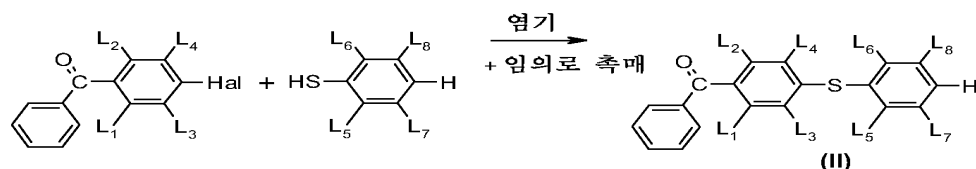
화학식 II의 출발 화합물은, 예를 들면, 프리델-크라프츠(FC) 반응에 의해:



[0236]

[0237]

또는 예를 들면, 치환 반응(하기 반응식에서,  $\text{Hal}$ 은 이탈 그룹, 예를 들면,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  또는 트리플레이트이며, 바람직하게는  $\text{Cl}$  또는  $\text{Br}$ 이다)에 의해 합성한다:



[0238]

[0239]

다른 합성 경로는 문헌에 기술된 [6317-73-3], [6317-78-8], [10169-55-8], [5031-78-7]의 제조방법과 유사하게 사용할 수 있다.

[0240]

화학식 I의 화합물은 광 감열성 산, 즉 광조사시 산을 방출하는 화합물로서 사용한다. 따라서, 본 발명의 목적은 다음을 포함하는 방사선 민감 조성물이다:

[0241]

(a1) 양이온 또는 산-축매 중합성 또는 가교결합성 화합물 또는

[0242]

(a2) 현상제 중에서 산의 작용하에 자신의 용해도를 증가시키는 화합물; 및



[0243] (b) 상기 화학식 I의 화합물 하나 이상.

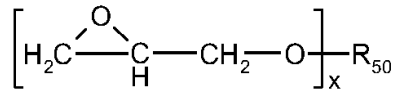
[0244] 본 발명에 따르는 조성물은 성분(a1)으로서, 예를 들면, 수지 및 알킬- 또는 아릴-함유 양이온에 의해 또는 양성자에 의해 양이온 중합될 수 있는 수지 및 화합물을 포함한다. 이의 예는 사이클릭 에테르, 특히 에폭사이드 및 옥세탄, 및 또한 비닐 에테르 및 하이드록시-함유 화합물을 포함한다. 추가 예는 아미노플라스틱 또는 페놀계 레졸 수지를 포함한다. 이들은 특히 멜라민, 우레아, 에폭시, 페놀계, 아크릴계, 폴리에스테르 및 알키드 수지이지만, 특히 아크릴계, 폴리에스테르 또는 알키드 수지와 멜라민 수지의 혼합물이다. 이들은 또한, 예를 들면, 아크릴계-개질된 폴리에스테르 및 알키드 수지와 같은 개질된 표면-피복 수지를 포함한다. 아크릴계, 폴리에스테르 및 알키드 수지라는 용어에 포함되는 각각의 수지 종류의 예는, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다 [참조: Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), pp. 86-123 및 229-238, 또는 Ullmann/Encyclopadie der techn. Chemie, 4<sup>th</sup> edition, volume 15 (1978), pp. 613-628, 또는 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff.]. 상기 개질된 표면-피복 수지는 바람직하게는 아미노 수지를 포함한다. 이의 예는 에테르화 및 비-에테르화 멜라민, 우레아, 구아니딘 및 뷰렛 수지를 포함한다. 예를 들면, 메틸화 또는 부틸화 멜라민 수지(N-메톡시메틸- 또는 N-부톡시메틸-멜라민) 또는 메틸화/부틸화 글리콜유틸과 같은 에테르화 아미노 수지를 포함하는 표면-피복 수지의 경화를 위해서 산 촉매작용이 특히 중요하다.

[0245] 예를 들면, 모든 통상적 에폭사이드(예: 방향족, 지방족 또는 지환족 에폭시 수지)를 사용할 수 있다. 이들은 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 에폭시 그룹을 분자에 갖는 화합물이다. 이의 예는 지방족 및 지환족 디올 또는 폴리올의 글리시딜 에테르 및  $\beta$ -메틸 글리시딜 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 1,4-디메틸올사이클로헥산의 것 또는 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판 및 N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린의 글리시딜 에테르 및  $\beta$ -메틸 글리시딜 에테르; 디- 및 폴리-페놀의, 예를 들면, 레조르시놀, 4,4'-디하이드록시페놀-2,2-프로판, 노볼락 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄의 글리시딜 에테르이다. 이의 예는 페닐 글리시딜 에테르, p-3급-부틸 글리시딜 에테르, o-이크레실 글리시딜 에테르, 폴리테트라하이드로푸란 글리시딜 에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, C<sub>12</sub>/15 알킬 글리시딜 에테르 및 사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르를 포함한다. 추가 예는 N-글리시딜 화합물, 예를 들면, 에틸렌우레아, 1,3-프로필렌우레아 또는 5-디메틸-히단토인의 글리시딜 화합물 또는 4,4'-메틸렌-5,5'-테트라메틸디히단토인의 글리시딜 화합물, 또는 트리글리시딜 이소시아누레이트와 같은 화합물을 포함한다.

[0246] 본 발명에 따르는 제형에 사용되는 글리시딜 에테르 성분(a1)의 추가 예는, 예를 들면, 다가 페놀과 과량의 클로로히드린(예: 에피클로로히드린)의 반응에 의해 수득된 다가 페놀의 글리시딜 에테르(예: 2,2-비스(2,3-에폭시프로폭시페놀)프로판의 글리시딜 에테르)이다. 본 발명과 관련하여 사용할 수 있는 글리시딜 에테르 에폭사이드의 추가 예는 문헌에 기술되어 있다[참조: 미국특허공보 제3 018 262호 및 "Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)]. 또한, 예를 들면, 다음과 같은 성분(a1)으로서 적합한 다수의 시판 글리시딜 에테르 에폭사이드가 있다: 글리시딜 메타크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 예를 들면, 상품명 EPON 828, EPON 825, EPON 1004 및 EPON 1010 (Shell); DER-331, DER-332 및 DER-334 (Dow Chemical)로 구입 가능한 것; 페놀포름알데히드 노볼락의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 예를 들면, DEN-431, DEN-438 (Dow Chemical); 및 레조르시놀 디글리시딜 에테르; 알킬 글리시딜 에테르, 예를 들면, C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어(HELOXY Modifier) 7, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 8, 부틸 글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 61, 크레실 글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 62, p-3급-부틸페닐 글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 65, 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르와 같은 다작용성 글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 67, 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 68, 사이클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 107, 트리메틸올에탄 트리글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 44, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 48, 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들면, 헬록시 모디파이어 84 (모든 HELOXY 글리시딜 에테르는 Shell로부터 구입할 수 있다). 또한, 아크릴 에스테르의 공중합체를 포함하는 글리시딜 에테르, 예를 들면, 스티렌-글리시딜 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트-글리시딜 에테르가 적합하다. 이의 예는 1:1 스티렌/글리시딜 메타크릴레이트, 1:1 메틸 메타크릴레이트/글리시딜 아크릴레이트, 62.5:24:13.5 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다. 글리시딜 에테르 화합물의 중합체는, 예를 들면, 다른 작용기를 포함할 수 있으며,

단 이들은 양이온성 경화에 악영향을 미치지 않는다. 시판되는 성분(a1)으로서 적합한 다른 글리시딜 에테르 화합물은 다작용성 액체 및 고체 노불락 글리시딜 에테르 수지, 예를 들면, PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 및 ECN 9699이다. 상이한 글리시딜 에테르 화합물의 혼합물도 성분(a1)으로서 사용할 수 있음을 이해한다. 글리시딜 에테르(a1)은, 예를 들면, 다음 화학식 XX의 화합물이다:

### 화학식 XX



[0247]

[0248]

상기 화학식 XX에서,

[0249]

x는 1 내지 6의 정수이고;

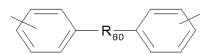
[0250]

R<sub>50</sub>은 1가 내지 6가 알킬 또는 아릴 라디칼이다.

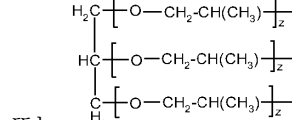
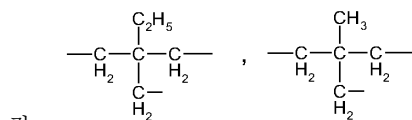
[0251]

예를 들면, x는 1, 2 또는 3의 수이고; x = 1인 경우, R<sub>50</sub>은 치환되지 않거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬-치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 비페닐릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나, x = 2인 경우, R<sub>50</sub>은 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>사이클로알킬렌, 치환되지 않거나 또는 할로-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>알킬렌, 하나

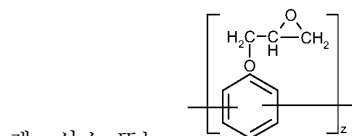
이상의 산소 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>알킬렌 또는 그룹



이거나, x = 3인 경우, R<sub>50</sub>은 라디



이고; z는 1 내지 10의 수이고; R<sub>60</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬

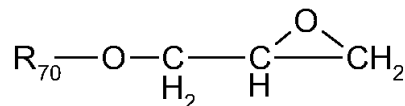


렌, 산소 또는 인 화학식 XX의 글리시딜 에테르 화합물이 바람직하다.

[0252]

글리시딜 에테르(a1)은, 예를 들면, 다음 화학식 XXa의 화합물이다:

### 화학식 XXa



[0253]

[0254]

상기 화학식 XXa에서,

[0255]

R<sub>70</sub>은 치환되지 않거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬-치환된 페닐; 나프틸; 안트라실; 비페닐릴; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 하나 이상의 산소

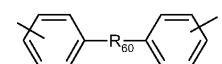
원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬; 또는 화학식

$$\text{H}_2\text{C} - \underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_{50}$$

의 그룹이고;

[0256]

R<sub>50</sub>은 페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌, 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌 또는 그룹 이고;



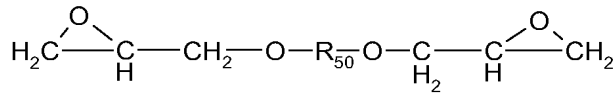
[0257]

R<sub>60</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬렌 또는 산소이다.



[0258] 다음과 같은 화학식 XXb의 글리시딜 에테르 화합물이 바람직하다:

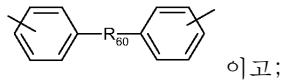
**화학식 XXb**



[0259]

[0260] 상기 화학식 XXb에서,

[0261] R<sub>50</sub>은 페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌, 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌 또는 그룹



[0262] R<sub>60</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌 또는 산소이다.

[0263] 성분(a1)에 대한 추가 예는 분자당 둘 이상의 자유 알콜계 및/또는 페놀계 하이드록시 그룹을 함유하는 화합물을 알칼리 조건하에 또는 대신에 산 촉매의 존재하에 적합한 에피클로로히드린과 반응시킨 후, 계속해서 알칼리 처리하여 수득할 수 있는 폴리글리시딜 에테르 및 폴리(β-메틸글리시딜) 에테르이다. 상이한 폴리올들의 혼합물도 사용할 수 있다. 이러한 에테르는 폴리(에피클로로히드린)를 사용하여 아크릴계 알콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올 및 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올-프로판, 펜타에리트리톨 및 소르비톨로부터, 지환족 알콜, 예를 들면, 레소시톨, 퀴니톨, 비스(4-하이드록시사이클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판 및 1,1-비스-(하이드록시메틸)사이클로헥스-3-엔으로부터, 및 방향족 핵을 갖는 알콜, 예를 들면, N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린 및 p,p'-비스(2-하이드록시에틸아미노)디페닐메탄으로부터 제조할 수 있다. 이들은 또한, 단핵 페놀(예: 레조르시놀 및 하이드로퀴논) 및 다핵 페놀(예: 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐, 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판)로부터 제조할 수 있다. 폴리글리시딜 에테르 및 폴리(β-메틸글리시딜) 에테르의 제조에 적합한 추가 하이드록시 화합물은 알데히드(예: 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로랄 및 푸르푸랄)와 페놀(예: 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-디메틸페놀, 4-클로로페놀 및 4-3급-부틸페놀)의 축합에 의해 수득가능한 노볼락이다.

[0264] 폴리(N-글리시딜) 화합물은, 예를 들면, 에피클로로히드린과 둘 이상의 아미노수소 원자를 함유하는 아민, 예를 들면, 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 비스(4-메틸아미노페닐)메탄 및 비스(4-아미노페닐) 에테르, 설폰 및 설폰사이드의 반응 생성물의 탈염화수소화에 의해 수득할 수 있다. 추가의 적합한 폴리(N-글리시딜) 화합물은 트리글리시딜 이소시아누레이트, 및 사이클릭 알킬렌우레아, 예를 들면, 에틸렌우레아 및 1,3-프로필렌우레아, 및 히단토인(예: 5,5-디메틸히단토인)의 N,N'-디글리시딜 유도체를 포함한다. 폴리(S-글리시딜) 화합물이 또한 적합하다. 이의 예는 디티올의 디-S-글리시딜 유도체, 예를 들면, 에탄-1,2-디티올 및 비스(4-머캅토메틸페닐) 에테르를 포함한다.

[0265] 또한, 글리시딜 그룹 또는 β-메틸 글리시딜 그룹이 상이한 종류의 헤테로 원자에 결합된 성분(a1) 에폭시 수지로서, 예를 들면, 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산 또는 p-하이드록시벤조산의 글리시딜 에테르/글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 및 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판을 고려하게 된다.

[0266] 비스페놀의 디글리시딜 에테르가 바람직하다. 이의 예는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 예를 들면, ARALDIT GY 250, 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르 및 비스페놀 S의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르가 특히 바람직하다.

[0267] 기술적으로 중요한 추가의 글리시딜 화합물은 카복실산, 특히 디- 및 폴리-카복실산의 글리시딜 에스테르이다. 이의 예에는 석신산, 아디프산, 세박산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라- 및 헥사-하이드로프탈산, 이소프탈산 또는 트리멜리트산 또는 이량체화 지방산이 있다.

[0268] 글리시딜 화합물이 아닌 폴리에폭사이드의 예는 비닐사이클로헥산 및 디사이클로펜타디엔의 에폭사이드, 3-

(3',4'-에폭시사이클로헥실)-8,9-에폭시-2,4-디옥사스피로[5.5]운데칸, 3,4-에폭시사이클로헥산카복실산의 3',4'-에폭시사이클로헥실메틸 에스테르, (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트), 부타디엔 디에폭사이드 또는 이소프렌 디에폭사이드, 에폭시드화 리놀레산 유도체 또는 에폭시화 폴리부타디엔이다.

- [0269] 추가의 적합한 에폭시 화합물은, 예를 들면, 리모넨 모노옥사이드, 에폭시화 대두유, 비스페놀 A 및 비스페놀 F 에폭시 수지, 예를 들면, ARALDIT® GY 250(A), ARALDIT® GY 282(F), ARALDIT® GY 285(F), 및 에폭시 그룹을 함유하는 광경화성 실록산이다.
- [0270] 추가의 적합한 양이온 중합성 또는 가교결합성 성분(a1)은, 예를 들면, 또한 미국 특허공보 제3117099호, 미국 특허공보 제4299938호 및 미국 특허공보 제4339567호에서 발견할 수 있다.
- [0271] 지방족 에폭사이드 그룹으로부터, 적합한, 특히, 10, 12, 14 또는 16개의 탄소 원자로 이루어진 분지되지 않은쇄를 갖는 일작용성 기호  $\alpha$ -올레핀 에폭사이드가 있다.
- [0272] 오늘날 다수의 상이한 에폭시 화합물이 시판되므로, 결합체의 특성은 광범위하게 다양할 수 있다. 예를 들면, 조성물의 의도되는 용도에 따르는 한 가지 가능한 변화는 상이한 에폭시 화합물들의 혼합물을 사용하고 유연제 및 반응성 희석제를 첨가하는 것이다.
- [0273] 에폭시 수지는, 예를 들면, 도포를 분무에 의해 수행하는 경우, 용매로 희석시켜 도포를 용이하게 할 수 있지만, 에폭시 화합물은 바람직하게는 용매 없는 상태로 사용한다. 실온에서 점성 내지 고체인 수지는 고온도포할 수 있다.
- [0274] 또한, 성분(a1)으로서 모든 통상의 비닐 에테르(예: 방향족, 지방족 또는 지환족 비닐 에테르) 및 또한 규소-함유 비닐 에테르가 적합하다. 이들은 분자에 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 비닐 에테르 그룹을 갖는 화합물이다. 본 발명에 따르는 조성물에 사용하기에 적합한 비닐 에테르의 예는 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 4-하이드록시부틸 비닐 에테르, 프로필렌 카보네이트의 프로페닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 3급-부틸 비닐 에테르, 3급-아밀 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 부탄디올 모노비닐 에테르, 헥산디올 모노비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸비닐 에테르, 부탄-1,4-디올 디비닐 에테르, 헥산디올 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 플루리올-E-200 디비닐 에테르, 폴리테트라하이드로푸란 디비닐 에테르-290, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 옥타데실 비닐 에테르, (4-사이클로헥실메틸렌옥시에탄)-글루타르산 메틸 에스테르 및 (4-부톡시에텐)-이소프탈산 에스테르를 포함한다.
- [0275] 하이드록시-함유 화합물의 예는 폴리에스테르 폴리올, 예를 들면, 폴리카프로락톤 또는 폴리에스테르 아디페이트 폴리올, 글리콜 및 폴리에테르 폴리올, 피마자유, 하이드록시-작용성 비닐 및 아크릴 수지, 셀룰로스 에스테르(예: 셀룰로스 아세테이트 부티레이트) 및 페녹시 수지를 포함한다. 추가의 양이온 경화성 제형은, 예를 들면, EP 제119425호에서 발견할 수 있다.
- [0276] 성분(a1)으로서, 지환족 에폭사이드 또는 비스페놀 A를 기본으로 하는 에폭사이드가 바람직하다.
- [0277] 따라서, 본 발명은 또한 방사선 민감성 조성물에 관한 것이며, 여기에서 성분(a1)은 지환족 에폭시 화합물, 글리시딜 에테르, 옥세탄 화합물, 비닐 에테르, 산-가교결합성 멜라민 수지, 산-가교결합성 하이드록시메틸렌 화합물 및 산-가교결합성 알콕시메틸렌 화합물 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이다.
- [0278] 필요한 경우, 본 발명에 따르는 조성물은 또한 자유 라디칼 중합성 성분(예: 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머 또는 중합체)을 함유할 수 있다. 이들 라디칼 중합성 성분은 성분(a1) 또는 성분(a2)에 첨가할 수 있다. 그러나 상기 라디칼 경화성 성분은 (a1) 또는 (a2)((A1), (A2) 및 (A3)의 설명을 참고), 라디칼 가교결합 및 양이온 가교결합 그룹(아래에 추가)을 둘다 포함하는 성분의 일부일 수 있다. 적합한 물질은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하며, 부가 중합을 거칠 수 있다. 에틸렌계 이중 결합을 함유하는 적합한 단량체의 예는 알킬 및 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예: 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트)를 포함한다. 추가의 적합한 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예: 이소부틸비닐 에테르), 스티렌, 알킬- 및 할로-치환된 스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드를 포함한다. 둘 이상의 이중 결합을 함유하는

적합한 단량체의 예는 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-사이클로헥산디올 디아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄 및 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이트 트리메타크릴레이트; 200 내지 500의 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 석시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리스(2-아크릴로일-에틸) 이소시아누레이트를 포함한다. 고분자량(올리고머성) 다중-불포화 화합물의 예는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트화 또는 비닐 에테르- 또는 에폭시 그룹-함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르를 포함한다. 불포화 올리고머의 추가 예는 불포화 폴리에스테르 수지이고, 이는 일반적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되며, 약 500 내지 3000의 분자량을 갖는다. 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레이트-말단화 올리고머도 사용할 수 있다. 또한, 국제 공개 공보 제WO 90/01512호에 기술된 바와 같이, 말레산으로 작용화된 비닐 에테르 및 단량체의 공중합체도 매우 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산으로 작용화된 단량체의 공중합체도 적합하다. 이러한 불포화 올리고머는 또한, 예비 중합체로서 언급할 수 있다. 작용화된 아크릴레이트도 또한 적합하다. 일반적으로 사용되어 작용화 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체의 베이스 중합체(주쇄)를 형성하는 적합한 단량체의 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다. 또한, 적당량의 작용성 단량체를 중합 동안에 공중합시켜 작용성 중합체를 수득한다. 산-작용화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 산-작용성 단량체(예: 아크릴산 및 메타크릴산)를 사용하여 수득한다. 하이드록시-작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 하이드록시-작용성 단량체(예: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 및 3,4-디하이드록시부틸 메타크릴레이트)로부터 수득한다. 에폭시-작용화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 에폭시-작용성 단량체(예: 글리시딜 메타크릴레이트, 2,3-에폭시부틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 메타크릴레이트, 2,3-에폭시사이클로헥실 메타크릴레이트, 10,11-에폭시운데실 메타크릴레이트 등)를 사용하여 수득한다. 또한, 이소시아누레이트-작용화된 단량체(예: 메타-이소프로페닐- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질 이소시아네이트)로부터 이소시아네이트-작용성 중합체를 수득할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌계 불포화 일작용성 또는 다작용성 카복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 에틸렌계 불포화 그룹을 쇠 또는 사이드 그룹에 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, (메트)아크릴 그룹을 측쇄에 갖는 중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이 특히 적합하다. 적합한 일- 또는 다작용성 불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 말레산 및 푸마르산 및 불포화 지방산(예: 리놀렌산 또는 올레산)이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다. 그러나 포화된 디- 또는 폴리카복실산과 불포화 카복실산의 혼합물도 사용할 수 있다. 적합한 포화된 디- 또는 폴리카복실산의 예는, 예를 들면, 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 프탈산 무수물, 아디프산, 테트라하이드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 헵탄디카복실산, 세박산, 도데칸디카복실산, 헥사하이드로프탈산 등을 포함한다.

[0279]

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 언급된 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기본으로 하는 것이다. 또한, 폴리올로서 하이드록시 그룹을 중합체 쇠 또는 사이드 그룹에 함유하는 중합체 및 공중합체(예: 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 하이드록시알킬 에스테르 또는 이의 공중합체)가 적합하다. 추가로 적합한 폴리올은 하이드록시 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다. 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 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( $\beta$ -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리

트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다. 폴리올은 하나의 또는 상이한 불포화 카복실산(들)에 의해 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르 중의 자유 하이드록시 그룹이 다른 카복실산에 의해 개질, 예를 들면, 에테르화 또는 에스테르화되었을 가능성이 있다. 에스테르의 예는 다음과 같다:

[0280] 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 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-부타디올 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 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물.

[0281] 적합한 불포화, 자유 라디칼 중합성 화합물은 또한, 동일하거나 상이한 불포화 카복실산 및 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 아미드이다. 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-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 디(β-아미노에톡시)- 또는 디(β-아미노프로폭시)-에탄이다. 추가의 적합한 폴리아민은 추가 아미노 그룹을 측쇄에 가질 수 있는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 다음과 같다: 메틸렌 비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스아크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[(β-하이드록시에톡시)에틸]-아크릴아미드. 적합한 불포화 폴리 에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카복 실산에 의해 일부 치환되었다. 이들은 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한, 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민으로부터, 특히 예를 들 면, 6 내지 20개의 탄소 원자의 장쇄를 갖는 것으로부터 유도시킬 수 있다. 폴리우레탄의 예는 포화된 또는 불 포화 디이소시아네이트 및 포화된 또는 불포화 디올로 이루어진 것들이다. 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이의 공중합체가 공지되어 있다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀(예: 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메 트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 비닐 클로라이드)을 포함한다. (메트)아크릴레이트 그룹을 측쇄 에 갖는 중합체도 공지되어 있다. 이들은, 예를 들면, 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물; 비닐 알콜 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독- 또는 공중합체; 또는 하 이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체일 수 있다.

[0282] 또한, 자유 라디칼 및 양이온 둘다로 동일하게 가교결합될 수 있는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들면, 비닐 그룹 및 지환족 에폭시 그룹을 둘다 함유한다. 이의 예는 JP 제2-289611-A호 및 미 국 특허공보 제6048953호에 기술되어 있다.

[0283] 둘 이상의 이러한 자유 라디칼 중합성 물질의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0284] 결합체는 또한, 본 발명에 따르는 조성물에 첨가할 수 있으며, 이는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우, 특히 유리하다. 결합체의 양은, 전체 고체를 기준으로 하여, 예를 들면, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량% 및 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합체는 사용 분야 및 이에 필요한 특성(예: 수성 및 유기 용매 시스템 속에서의 현상성, 기판에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감성)에 따라 선택한다.

[0285] 적합한 결합체는, 예를 들면, 약 2000 내지 2000000, 바람직하게는 5000 내지 1000000의 분자량을 갖는 중합체 이다. 이의 예는 다음과 같다: 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(메타크릴산 알킬 에스테르), 폴리(아크릴산 알 킬 에스테르); 페놀계 수지, 셀룰로스 유도체(예: 셀룰로스 에스테르 및 에테르, 예를 들면, 셀룰로스 아세테이



트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스); 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐포르말, 폴리올레핀, 폐환 고무, 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리텐 클로라이드의 공중합체, 비닐리텐 클로라이드와 아크릴로니트릴의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체(예: 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌아디프아미드)), 폴리에스테르(예: 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)); 및 폴리아미드.

[0286] 아래의 (C1)에서 언급된 수지는 또한, 자유 라디칼 경화성 성분으로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 반응성 작용기를 갖는 불포화 아크릴레이트가 특히 중요하다. 반응성 작용기는, 예를 들면, 하이드록시, 티올, 이소시아네이트, 에폭시, 무수물, 카복시, 아미노 또는 차단된 아미노 그룹으로부터 선택할 수 있다. OH 그룹-함유 불포화 아크릴레이트의 예는 하이드록시에틸 및 하이드록시부틸 아크릴레이트 및 또한 글리시딜 아크릴레이트이다.

[0287] 불포화 화합물은 또한, 비-광중합성 막-형성 성분과 혼합하여 사용할 수 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적으로 건조될 수 있는 중합체 또는 유기 용매(예: 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트) 중의 용액일 수 있다. 이들은 대신에 화학적 또는 열 경화성 수지(예: 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지)일 수 있다. 건성유(예: 아마인유, 아마인유-개질된 알키드 수지, 동유 및 대두유)도 존재할 수 있다. 열 경화성 수지의 동시 사용은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교결합된 소위 혼성 시스템에 사용하기 위해 중요하다.

[0288] 따라서, 본 발명의 방사선-경화성 조성물은 또한 다음을 포함할 수 있다:

[0289] (A1) 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 하나 이상 갖고 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성인 하나 이상의 추가의 작용기를 추가로 함유하는 화합물(예는 위에 제공되어 있다),

[0290] (A2) 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 하나 이상 갖고 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성인 하나 이상의 추가의 작용기를 추가로 함유하는 화합물로서, 추가의 작용기가 성분(A1)의 추가의 작용기에 대해 보충적 내지 또는 반응성인 화합물,

[0291] (A3) 자유 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 성분(A1) 또는 (A2)의 작용기에 대한 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성인 하나 이상의 작용기를 갖는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 화합물 하나 이상.

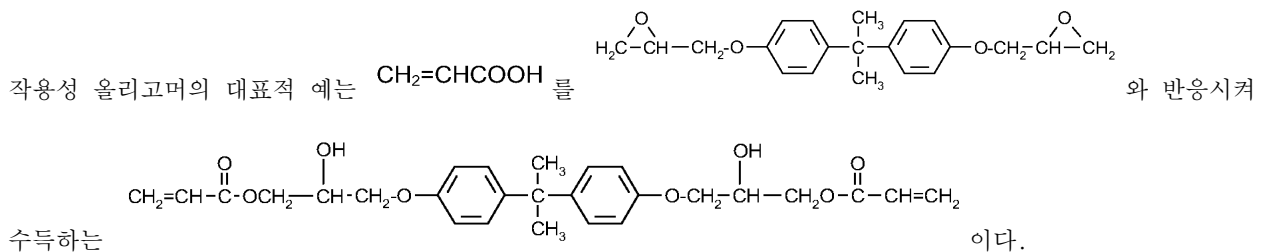
[0292] 각 경우에 성분(A2)는 성분(A1)에 대해 보충적 내지 또는 반응성인 그룹을 함유한다. 상이한 종류의 작용기도 성분에 존재할 수 있다. 성분(A3)은 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성이며, 자유 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 (A1) 또는 (A2)의 작용기와 반응할 수 있는 추가의 작용기를 함유하는 성분을 제공한다. 성분(A3)은 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하지 않는다. 이러한 배합물 (A1), (A2), (A3)의 예는 국제 공개 공보 제WO 99/55785호에서 발견할 수 있다. 적합한 작용기의 예는 하이드록시, 이소시아네이트, 에폭시, 무수물, 카복시 및 차단된 아미노 그룹이다. 예는 위에서 기술되었다.

[0293] 열 경화성 성분(C)의 구성 성분은, 예를 들면, 당해 분야에 통상적인 열 경화성 락커 또는 피복물 시스템 구성 성분이다. 따라서, 성분(C)는 다수의 구성 성분으로 이루어질 수 있다. 성분(C)의 예는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 산 및 이의 유도체로부터 유도된 올리고머 및/또는 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트로 내충격성 개질된 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴을 포함한다. 성분(C)의 추가 예는, 한편으로는 자유 하이드록시 그룹을 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리아크릴레이트로부터 유도되고, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로 및 이의 유리체로부터 유도된 우레탄, 폴리우레탄이다. 따라서, 성분(C)는 또한, 예를 들면, 치환된 아크릴산 에스테르로부터 유도된 가교결합성 아크릴 수지, 예를 들면, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 및 폴리에스테르 아크릴레이트를 포함한다. 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지, 및 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아나이드 및 에폭시 수지와 가교결합된 이의 개질물도 성분(C)의 구성 성분일 수 있다. 성분(C)는, 예를 들면, 일반적으로 열가소성 또는 열경화성 수지, 특히 열경화성 수지를 기본으로 하는 막-형성 결합체이다. 이의 예는 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀, 멜라민, 에폭시 및 폴리우레탄 수지 및 이의 혼합물이다. 이의 예는, 예를 들면, 문헌에서 발견할 수 있다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991]. 성분(C)는 또한, 상온-경화성 또는 고온-경화성 결합체일 수 있으며, 이 경우에 경화 촉매의 첨가가 유리할 수 있다. 결

합제의 완전 경화를 촉진시키는 적합한 촉매는, 예를 들면, 문헌에서 발견할 수 있다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991]. 성분(C)로서 적합한 결합제의 특정한 예는 다음과 같다:

- [0294] 1. 상온 가교결합성 또는 고온 가교결합성 알키드, 아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시 또는 멜라민 수지 또는 이러한 수지의 혼합물을 기본으로 하고, 임의로 경화 촉매가 첨가된 표면-피복물;
- [0295] 2. 하이드록시 그룹-함유 아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 수지 및 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아나레이트 또는 폴리이소시아나이트를 기본으로 하는 2 성분 폴리우레탄 표면-피복물;
- [0296] 3. 차단된 이소시아네이트, 이소시아나레이트 또는 폴리이소시아네이트(이들은 탈-차단된다)를 기본으로 하고; 적합한 경우, 멜라민 수지를 첨가할 수도 있는 1 성분 폴리우레탄 표면-피복물;
- [0297] 4. 지방족 또는 방향족 우레탄 또는 폴리우레탄 및 하이드록시 그룹-함유 아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 수지를 기본으로 하는 1 성분 폴리우레탄 표면-피복물;
- [0298] 5. 자유 아민 그룹을 우레탄 구조에 갖는 지방족 또는 방향족 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리우레탄 아크릴레이트 및 멜라민 수지 또는 폴리에테르 수지를 기본으로 하고, 임의로 경화 촉매가 첨가된 1 성분 폴리우레탄 표면-피복물;
- [0299] 6. (폴리)케트민 및 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아나레이트 또는 폴리이소시아나이트를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0300] 7. (폴리)케트민 및 불포화 아크릴레이트 수지 또는 폴리아세토아세테이트 또는 메타크릴아미도글리콜레이트 메틸 에스테르를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0301] 8. 카복시- 또는 아미노 그룹-함유 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭사이드를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0302] 9. 무수물 그룹-함유 아크릴레이트 수지 및 폴리하이드록시 또는 폴리아미노 성분을 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0303] 10. 아크릴레이트-함유 무수물 및 폴리에폭사이드를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0304] 11. (폴리)옥사졸린 및 무수물 그룹-함유 아크릴레이트 수지 또는 불포화 아크릴레이트 수지 또는 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아나레이트 또는 폴리이소시아나이트를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0305] 12. 불포화 폴리아크릴레이트 및 폴리말로네이트를 기본으로 하는 2 성분 표면-피복물;
- [0306] 13. 열가소성 아크릴레이트 수지 또는 외부로 가교결합 아크릴레이트 수지를 기본으로 하고, 에테르화 멜라민 수지와 배합된 열가소성 폴리아크릴레이트 표면-피복물;
- [0307] 14. (메트)아크릴로일 그룹 및 자유 이소시아네이트 그룹 및 이소시아네이트와 반응하는 하나 이상의 화합물, 예를 들면, 자유 또는 에스테르화 폴리올을 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트를 기본으로 하는 표면-피복물 시스템. 이러한 시스템은, 예를 들면, EP 제928800호에 공개되어 있다.
- [0308] 성분(C)로서 사용할 수도 있는 차단된 이소시아나이트는, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다[참조: Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen, pages 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993)]. 이들은 고 반응성 NCO 그룹이 특정 라디칼, 예를 들면, 1급 알콜, 페놀, 아세트산 에틸 에스테르,  $\epsilon$ -카프로락탐, 프탈이미드, 이미다졸, 옥심 또는 아민과의 반응에 의해 "차단"된 화합물이다. 차단된 이소시아나이트는 액체 시스템에서 및 하이드록시 그룹의 존재하에 안정하다. 가열시에, 차단 그룹(보호 그룹)은 다시 제거되고, NCO 그룹이 유리된다. 1-성분(1C) 및 2-성분(2C) 시스템은 성분(C)로서 사용할 수 있다. 이러한 시스템의 예는 문헌에 기술되어 있다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, pages 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)]. 예를 들면, 결합제/가교결합제 비를 변화시킴에 의한 특별한 조절에 의해 조성물을 최적화할 수 있다. 이러한 수단은 당업자에게 공지되어 있으며, 피복물 기술에서 통상적이다. 본 발명에 따르는 경화 방법에서, 성분(C)는 바람직하게는 아크릴레이트/멜라민(및 멜라민 유도체), 2-성분 폴리우레탄, 1-성분 폴리우레탄, 2-성분 에폭시/카복시 또는 1-성분 에폭시/카복시를 기본으로 하는 혼합물이다. 이러한 시스템의 혼합물도 가능하며, 예를 들면, 1-성분 폴리우레탄에 멜라민(또는 이의 유도체)의 첨가이다. 성분(C)는 바람직하게는 폴리아크릴레이트와 멜라민을 기본으로 하거나 멜라민 유도체를 기본으로 하는 결합제 또는 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리올과 비차단 폴리

이소시아네이트 또는 폴리이소시아누레이트를 기본으로 하는 시스템이다. 성분(C)는 또한, 결합제 및/또는 성분(C)의 가교결합제 구성 성분과 반응할 수 있는 하나 이상의 OH, NH<sub>2</sub>, COOH, 에폭시 또는 NCO 그룹(들)(= C1)을 추가로 함유하는 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 단량체 및/또는 올리고머 화합물(예비중합체)을 포함할 수 있다. 도포 및 열 경화 후에, 에틸렌계 불포화 결합은 자외선으로 조사에 의해 가교결합된 고분자량 형태로 전환된다. 이러한 성분(C)의 예는, 예를 들면, 상기 문헌에 기술되어 있다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pages 451-453, 또는 S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva and R. Mizugu-chi, Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486, 또는 H. Terashima and O. Isozaki, JOCCA 1992 (6), 222]. (C1)은, 예를 들면, OH 그룹-함유 불포화 아크릴레이트, 예를 들면, 하이드록시에틸 또는 하이드록시부틸 아크릴레이트 또는 글리시딜 아크릴레이트일 수도 있다. 성분(C1)은 목적하는 구조를 가질 수 있으며(예를 들면, 이는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르 등을 함유할 수 있다), 단, 이는 에틸렌계 불포화 이중 결합 및 추가로 자유 OH, COOH, NH<sub>2</sub>, 에폭시 또는 NCO 그룹을 함유한다. (C1)은 또한, 예를 들면, 에폭시-작용성 올리고머를 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시켜 수득할 수 있다. 비닐 이중 결합을 갖는 OH-



[0309] 성분(C1)을 수득하는 다른 가능한 방법은, 예를 들면, 에폭시 그룹을 하나만 함유하고 자유 OH 그룹을 분자 내의 다른 위치에 갖는 올리고머의 반응이다.

[0310] 자외선 가교결합성 및 열 가교결합성 제형에서 자유 라디칼에 의한 방사선-경화성-중합성 성분 대 열 중합성 성분(C)의 양 비는 중요하지 않다. "이중-경화" 시스템은 당업자에게 공지되어 있으며, 따라서 이들은 예정된 용도에 따르는 자유 라디칼 가교결합성 성분과 열 가교결합성 성분의 최적 혼합 비에 친숙하다. 예를 들면, 비는 5:95 내지 95:5, 20:80 내지 80:20 또는 30:70 내지 70:30, 예를 들면, 40:60 내지 60:40의 범위로 존재할 수 있다. "이중-경화"시스템, 즉 방사선-경화성 및 열 경화성 성분을 둘다 포함하는 시스템의 예는 특히 미국 특허공보 제5922473호, 컬럼 6 내지 10에서 발견할 수 있다.

[0311] 본 발명에 따르는 제형은 성분(a1)으로서 산의 존재하에 중합 또는 다중축합 반응시킬 수 있는 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 작용기(들)을 함유하는 산화성 건조 알키드 수지를 기본으로 하는 비-수성 피복 조성물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 수지의 예는 예를 들면, 국제 공개공보 제W0 99/47617호에 제안된 바와 같이, 비닐 에테르-작용화된 알키드 수지, 아세탈-작용화된 알키드 수지 및/또는 알콕시실란-작용화된 알키드 수지이다. 이들 개질된 알키드 수지는 단독으로 또는 다른 알키드 수지와 함께 사용할 수 있다. 비-수성 피복물 중의 알키드 수지 조성물의 적어도 일부는 다수의 불포화 지방족 화합물의 혼입의 결과로서 산화성 건조되며, 이의 적어도 일부는 다중불포화이다. 이들 개질된 알키드 수지를 성분(a1)으로서 함유하는 제형은 광개시제(b) 이외에, 산화성 건조제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 산화성 건조제는, 예를 들면, 금속 건조제이다. 적합한 건조제로서, 예를 들면, (사이클로)지방족 산(예: 옥타콘산 및 나프텐산)의 금속 염을 언급할 수 있으며, 사용되는 금속은, 예를 들면, 코발트, 망간, 납, 지르코늄, 칼슘, 아연 및 희토류 금속이다. 건조제의 혼합물을 사용할 수 있다. 코발트, 지르코늄 및 칼슘 또는 이들의 혼합물의 금속 염이 바람직하다. (금속으로 계산된) 건조제는 일반적으로 0.001 내지 3중량%의 양으로 사용한다. 특정 조건하에, 개질된 알키드 수지를 성분(a1)으로서 사용하는 경우, 화학식 I의 설포늄 염 이외에, 하나 이상의 모노- 또는 비스-아크릴포스핀 옥사이드 광개시제를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 적합한 모노아실- 또는 비스아실-포스핀 옥사이드 광개시제는, 예를 들면, 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)-디페닐포스핀 옥사이드(DAROCUR® TPO) 또는 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-에톡시-포스핀 옥사이드, 또는 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제, 예를 들면, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페닐옥시페닐)-포스핀 옥사이드 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드(IRACURE®819)를 포함한다. 이들 모노아실- 또는 비스아실포스핀 옥사이드는 유리하게는 0.5 내지 5%의 양으로 사용한다. 성분(a1)이 개질된 알키드 수지를 함유하는 경우, 광개시제(b) 이외에, 산화성 건조제 및 적합한 모노아실- 또는 비스아실-포스핀 옥사이드 광개시제를 사용할 수도 있다.

- [0312] 성분(a1)으로서 사용되는 알키드 수지는 다수의 불포화, 지방족 화합물을 함유하며, 이의 적어도 일부는 다중불포화이다. 이들 알키드 수지의 제조에 바람직하게 사용되는 불포화 지방족 화합물은 불포화 지방족 모노카복실산, 특히 다중불포화 지방족 모노카복실산이다. 일-불포화 지방산의 예는 미리스톨레산, 팔미트산, 올레산, 가돌레산, 에루크산 및 리시놀레산이다. 바람직하게는 공액 이중 결합을 함유하는 지방산(예: 탈수소화 피마자유 지방산 및/또는 동유 지방산)이 사용된다. 다른 적합한 모노카복실산은 테트라하이드로벤조산 및 수소화 또는 비-수소화 아비에트산 또는 이의 이성체를 포함한다. 필요한 경우, 문제의 모노카복실산은 트리글리세라이드 형태로, 예를 들면, 식물성 기름으로서, 알키드 수지의 제조에 전부 또는 일부 사용할 수 있다. 필요한 경우, 둘 이상의 이러한 모노카복실산 또는 트리글리세라이드의 혼합물은, 임의로 하나 이상의 포화된, (사이클로)지방족 또는 방향족 모노카복실산, 예를 들면, 피발산, 2-에틸헥사노산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 4-3급-부틸벤조산, 사이클로펜탄카복실산, 나프텐산, 사이클로헥산카복실산, 2,4-디메틸벤조산, 2-메틸벤조산 및 벤조산의 존재하에 사용할 수 있다. 필요한 경우, 폴리카복실산은 또한 알키드 수지에 혼입시킬 수 있으며, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-3급-부틸이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 석신산, 아디프산, 2,2,4-트리메틸아디프산, 아젤라산, 세박산, 이량체화 지방산, 사이클로펜탄-1,2-디카복실산, 사이클로헥산-1,2-디카복실산, 4-메틸사이클로헥산-1,2-디카복실산, 테트라하이드로프탈산, 엔도메틸렌-사이클로헥산-1,2-디카복실산, 1,2-디카복실산, 부탄-1,2,3,4-테트라카복실산, 엔도이소프로필리텐-사이클로헥산-1,2-디카복실산, 사이클로헥산-1,2,4,5-테트라카복실산 및 부탄-1,2,3,4-테트라카복실산이다. 필요한 경우, 문제의 카복실산은 무수물로서 또는 에스테르, 예를 들면, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알코올의 에스테르 형태로 사용할 수 있다. 또한, 알키드 수지는 2가 또는 다가 하이드록시 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0313] 적합한 2가 하이드록시 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-2-사이클로헥실-1,3-프로판디올이다. 적합한 트리올의 예는 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판이다. 3개 이상의 하이드록시 그룹을 갖는 적합한 폴리올은 펜타에리트리톨, 소르비톨 및 문제의 에테르화 생성물, 예를 들면, 디트리메틸올프로판 및 디-, 트리- 및 테트라펜타에리트리톨이다. 바람직하게는, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 화합물, 예를 들면, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및/또는 디펜타에리트리톨이 사용된다. 알키드 수지는 구성 성분의 직접 에스테르화에 의해 수득할 수 있으며, 임의로 이들 성분의 일부는 이미 에스테르 디올 또는 폴리에스테르 디올로 전환되었음에 틀림 없다. 불포화 지방산은 또한, 건성유, 예를 들면, 아마인유, 참치 어유, 탈수소화 피마자유, 코코넛 오일 및 탈수소화 코코넛 오일 형태로 사용할 수 있다. 다음에, 최종 알키드 수지는 첨가되는 다른 산 및 디올로 에스테르 교환 반응에 의해 수득된다. 에스테르 교환 반응은 유리하게는 115 내지 250°C 범위의 온도에서, 임의로 용매(예: 톨루엔 및/또는 크실렌)의 존재하에 수행한다. 반응은 유리하게는 촉매량의 에스테르 교환 촉매의 존재하에 수행한다. 적합한 에스테르 교환 촉매의 예는 산(예: p-톨루엔설폰산), 염기성 화합물(예: 아민) 또는 산화칼슘, 산화아연, 테트라이소프로필 오르토티타네이트, 디부틸렌 옥사이드 및 트리페닐벤질포스포늄 클로라이드와 같은 화합물을 포함한다.
- [0314] 성분(a1)의 일부로서 사용되는 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물은 바람직하게는 둘 이상의 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 그룹을 함유하며, 150 이상의 분자량을 갖는다. 이들 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물은, 예를 들면, 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 그룹 및 추가로 최대 하나의 작용성 아미노, 에폭시, 티올, 이소시아네이트, 아크릴, 하이드라이드 또는 하이드록시 그룹을 함유하는 시판 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물과, 아미노, 에폭시, 티올, 이소시아네이트, 아크릴, 하이드라이드 또는 하이드록시 그룹과 반응할 수 있는 그룹을 둘 이상 갖는 화합물의 반응에 의해 수득할 수 있다. 이의 예로서 둘 이상의 에폭시, 이소시아네이트, 하이드록시 및/또는 에스테르 그룹을 갖는 화합물 또는 둘 이상의 에틸렌계 또는 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 화합물을 언급할 수 있다. 성분(a1)으로서, 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물이 알키드 수지에 반응성 그룹(예: 아미노, 하이드록시, 티올, 하이드라이드, 에폭시 및/또는 이소시아네이트 그룹)을 통한 부가에 의해 공유 결합된 조성물이 바람직하다. 그 목적을 위해서, 화합물은 알키드 수지에 존재하는 반응성 그룹과 부가물을 형성할 수 있는 그룹을 하나 이상 가져야 한다. 비닐 에테르 그룹을 알키드 수지에 혼입시키기 위해서, 비닐옥시알킬 화합물을 사용하며, 이의 알킬 그룹은 반응성 그룹(예: 하이드록시, 아미노, 에폭시 또는 이소시아네이트 그룹)에 의해 치환되고, 즉 알키드 수지에 존재하는 하나 이상의 반응성 그룹과 부가물을 형성할 수 있다. 성분(a1)으로서, 알키드 수지에 존재하는 산화성 건조 그룹의 수 대 산의 존재하에 반응성인 그룹의 수의 비가 1/10 내지 15/1, 특히 1/3 내지 5/1의 범위인 조성물이 바람직하다. 하나의 개질된 알키드 수지 대신에, 다수의 알키드 수지를 사용할 수도 있으며, 이때 하나의 알키드 수지는 고도로 개질되고, 다른 것은 덜 개질되거나 전혀 개질되지 않는다.



[0315] 알키드 수지에 공유 결합될 수 있는 비닐 에테르 화합물의 예는 에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 부탄디올 모노비닐 에테르, 헥산디올 모노비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 사이클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르, 2-에틸헥산디올 모노비닐 에테르, 폴리테트라하이드로푸란 모노비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 트리메틸올프로판 디비닐 에테르 및 아미노프로필 비닐 에테르이다.

[0316] 부가물은, 예를 들면, 하이드록시 그룹 또는 아미노 그룹을 함유하는 비닐 에테르 화합물을 과량의 디이소시아네이트와 반응시킨 후, 자유 이소시아네이트 그룹-함유 부가물과 알키드 수지의 자유 하이드록시 그룹을 반응시켜 생성시킬 수 있다. 바람직하게는, 먼저 알키드 수지의 자유 하이드록시 그룹이 과량의 폴리이소시아네이트와 반응한 후, 자유 이소시아네이트 그룹이 아미노 그룹- 또는 하이드록시 그룹-함유 비닐 에테르 화합물과 반응하는 방법을 사용한다. 디이소시아네이트 대신에, 디에스테르를 사용할 수도 있다. 과량의 디에스테르로 알키드 수지에 존재하는 하이드록시 그룹의 에스테르 교환 반응, 이후에 하이드록시-작용성 비닐 에테르 화합물 또는 아미노-작용성 비닐 에테르 화합물로 잔류 에스테르 그룹의 에스테르 교환 반응 또는 아마이드 교환 반응은 각각, 비닐 에테르-작용성 알키드 수지를 생성한다. 또한, 제조를 하이드록시-작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르(예: 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA))의 존재하에 수행한 다음에, 이렇게 작용화된 알키드 수지를 마이클 반응에 의해 비닐 에테르 그룹-함유 화합물 및 1급 아미노 그룹-함유 화합물과 반응시킨 후, 예를 들면, 이소시아네이트 화합물과 반응시켜 비-염기성 질소 원자를 수득함으로써, 알키드 수지의 제조 동안에 (메트)아크릴레이트 그룹을 알키드 수지에 혼입시킬 수 있다. 이러한 반응의 예는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 99/47617호에 기술되어 있다. 디펜타에리트리톨로 리시닌 지방산의 에스테르화 반응, 이후에 적합한 비의, 디에틸 말로네이트 및 4-하이드록시부틸 비닐 에테르로 자유 하이드록시 그룹의 에스테르 교환 반응은 성분(a1)으로 사용하기에 적합한 비닐 에테르-작용성 알키드 수지를 생성한다.

[0317] 아세탈-작용성 알키드 수지를 제조하기 위해서, 일반적으로 아미노 그룹으로 작용화된 디알킬 아세탈을 사용한다. 적합한 아세탈 화합물의 예는 4-아미노부티르알데히드 디메틸 아세탈 및 4-아미노부티르알데히드 디에틸 아세탈을 포함한다. 알키드 수지는 아미노아세탈 단량체를 이소시아네이트 그룹으로, 저-비점 알코올의 에스테르 그룹으로 또는 (메트)아크릴레이트 그룹으로 작용화된 알키드 수지에 첨가하여 개질시킨다. 수득된 디알킬 아세탈-개질된 알키드 수지는 높은 고형분 및 낮은 점도를 갖는 피복 조성물에 혼입시킬 수 있다. 아세탈 작용성 알키드의 수지의 제조는 또한, 하이드록시아세탈을 알키드 수지의 카복시 그룹과 반응시키거나 디이소시아네이트 또는 디에스테르 화합물을 알키드 수지의 하이드록시 그룹과 반응시켜 수행할 수 있다. 이러한 제조방법의 예는 국제 공개공보 제WO 99/47617호에 기술되어 있으며, 예를 들면, 디에틸 말로네이트로 하이드록시-작용성 알키드 수지의 에스테르화 반응, 및 이후에 적합한 비의, 4-아미노부티르알데히드 디메틸 아세탈에 의한 자유 에스테르 그룹의 아마이드 교환 반응을 포함한다. 수득된 아세탈-개질된 알키드 수지는 성분(a1)으로서 적합하다.

[0318] 알콕시실란 그룹을 알키드 수지에 혼입시키기 위해서, 알키드 수지를 구성하는 하나 이상의 성분과 후속적으로 반응하는 하나 이상의 반응성 그룹(들)을 갖는 실록산 화합물을 사용한다. 이들은, 예를 들면, 다음 화학식의 알콕시실란이다:



[0319]

[0320] 상기 화학식에서,

[0321]  $R_{10}$ 은 알콕시 또는 옥시알킬렌알콕시이거나, E가 수소인 경우,  $R_{10}$ 은 할로젠이고,

[0322]  $R_{20}$ 은 지방족, 지환족 또는 방향족 그룹이고,

[0323] E는 수소이거나, 아미노, 이소시아네이트, 머캅토 또는 에폭시 그룹에 의해 치환된 알킬 그룹이고,

[0324] a는 1 내지 3이고,

[0325] b는 1 내지 3이고,

[0326] c는 0 내지 2이고,  $a + b + c = 4$ 이다.

[0327]  $R_{10}$ 은 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 알콕시 그룹 내에 갖는 알콕시 그룹이고,  $R_{20}$ 은 바람직하게는 18개 이상의 탄소 원자를 갖는 그룹이다. 적합한 실록산 화합물의 예는 3-아미노프로필-트리메톡시실란, 폴리글리콜 에테르-개질된 아미노실란, 3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리스-메톡시-에톡시에톡시실란,

3-아미노프로필-메틸-디에톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필-메틸디메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-우레이도프로필-트리에톡시실란, 3,4,5-디하이드로이미다졸-1-일-프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-트리메톡시실란, 3-머캅토프로필-트리메톡시실란 및 3-머캅토프로필-메틸-디메톡시실란, 트리에톡시실란, 디에톡시메틸실란, 디메톡시메틸실란, 트리메톡시실란, 트리클로로실란, 트리오도실란, 트리브로모실란, 디클로로메틸실란 및 디브로모메틸실란이다. 알키드 수지는, 예를 들면, 아미노 그룹-개질된 알콕시실란을 저-비점 알콜의 폴리이소시아네이트 또는 폴리에스테르로 개질된 알키드 수지에 삽입하여 개질시킬 수 있다. 하이드라이드-작용성 알콕시실란은 실리하이드라이드 그룹을 함유하는 화합물을 알키드 수지의 에틸렌계 불포화 그룹에 첨가함으로써, 알키드에 직접, 즉 결합 분자(예: 디이소시아네이트 또는 디에스테르)로 개질시키지 않으면서 결합시킬 수 있다. 이 첨가는 전이 금속에 의해 촉매화된다. 이 방법에서, 바람직하게는 할로겐화 실리하이드라이드를 사용하여 부가 반응, 저-비점 알콜을 사용하여 알콕시실란 화합물로 전환을 종결시킨다. 부가 반응은 유리하게는 입체 장애 그룹의 부재하에 수행하며, 에틸렌계 불포화 그룹이 말단 그룹인 경우, 예를 들면, 10-운데센카복실산의 에스테르를 사용하는 경우와 같이, 최적 방식으로 진행된다. 알콕시실란-개질된 알키드 수지 제조의 예는 국제 공개공보 제WO 99/47617호에 기술되어 있다. 디에틸 말로네이트로 하이드록시-작용성 알키드 수지의 에스테르화 반응, 이후에 적합한 비의, 3-아미노프로필트리에톡시실란에 의한 자유 에스테르 그룹의 아미드 교환 반응은 알콕시실란-개질된 알키드 수지를 생성한다. 하이드록시-개질된 알키드 수지는 또한, 과량의 이소포론 디이소시아네이트와 반응시킨 후, 자유 이소시아네이트 그룹을 3-아미노프로필트리에톡시실란과 반응시킬 수 있다. 기술된 방법에 의해 수득된 알콕시실란-개질된 알키드 수지는 둘다 성분(a1)에 사용하기에 적합하다.

[0328] 자유 라디칼 중합성 성분을 본 발명에 따르는 제형에 첨가하는 경우, 또한 적합한 자유 라디칼 광개시제 또는 이러한 광개시제의 혼합물을 첨가하는 것이 유리할 수도 있으며, 예를 들면, 벤조페논 및 이의 유도체, ESACURE T2T<sup>®</sup> (제조원: Lamberti), 2,4,6-트리메틸벤조페논 및 4-메틸벤조페논의 혼합물, Darocur<sup>®</sup> BP, 벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 3-메틸-4'-페닐-벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐-벤조페논 등, 아세토페논 및 이의 유도체, 예를 들면, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐케톤(IRACURE<sup>®</sup> 184) 또는 IRACURE<sup>®</sup> 500(IRACURE<sup>®</sup> 184와 벤조페논의 혼합물); 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온(DAROCUR<sup>®</sup> 1173), 2-하이드록시-1-[3-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-1,1,3-트리메틸-인단-5-일]-2-메틸-프로판-1-온, 4-아로일-1,3-디옥솔란, α-하이드록시- 또는 α-아미노-아세토페논, 예를 들면, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 907), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 369), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 379), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 2959), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 651), 2-하이드록시-1-[4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐]-2-메틸-프로판-1-온(IRACURE<sup>®</sup> 127), 2-벤질-1-(3,4-디메톡시-페닐)-2-디메틸아미노-부탄-1-온, 2-하이드록시-1-[4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, ESACURE<sup>®</sup> KIP (제조원: Lamberti), 2-하이드록시-1-[1-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-1,3,3-트리메틸-인단-5-일]-2-메틸-프로판-1-온; 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트 및 이의 유도체, 예를 들면, 옥소-페닐-아세트산 2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-에톡시-에틸 에스테르(IRACURE<sup>®</sup> 754), 모노- 또는 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸-벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드(DAROCUR<sup>®</sup> TPO), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드(IRACURE<sup>®</sup> 819) 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페닐옥시페닐)포스핀 옥사이드이다. DAROCUR 및 IRACURE 화합물은 시바 스페셜티 케미컬스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능하다.

[0329] 다른 추가 성분은, 예를 들면, 하이드록시-작용성 성분, 예를 들면, 알콜, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 하이드록시 그룹-함유 폴리우레탄, 피마자유 등일 수 있다. 이의 예는 지방족 및 지환족 폴리올, 예를 들면, 알킬렌 디올, 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-디-하이드록시-메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β-하이드록시-에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리-메틸프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨을 포함한다. 폴리올은 하나의 또는 상이한 불포화 카복실산에 의해 일부 또는 전부 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르

에서 자유 하이드록시 그룹은 개질, 예를 들면, 에테르화 또는 다른 카복실산에 의해 에스테르화되었을 가능성이 있다. 에스테르의 예는 다음을 포함한다: 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 트리이타코네이트, 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 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 200 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물.

[0330] 화학식 I의 설포늄 염은 또한, 예를 들면, 실록산 그룹-함유 수지에 대해 광활성화성 경화제로서 사용할 수 있다. 이들 수지는, 예를 들면, 산-촉매화 가수분해에 의해 자체-축합을 거치거나 제2 수지 성분, 예를 들면, 다작용성 알콜, 하이드록시 그룹-함유 아크릴 또는 폴리에스테르 수지, 일부 가수분해된 폴리비닐아세탈 또는 폴리비닐 알콜과 가교결합될 수 있다. 그러한 종류의 폴리실록산의 다중축합은, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다[참조: J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science Vol. 5, page 593, Pergamon Press, Oxford, 1989].

[0331] 현상제 속에서의 용해도가 산의 작용하에 증가하는 화합물, 즉 성분(a2)의 예는 예를 들면, 다음 단량체의 공중합체 의해 수득할 수 있는 올리고머, 중합체 및 공중합체를 포함한다: 비-사이클릭 또는 사이클릭 2차 및 3차 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 3급-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 3-옥소-사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피라닐 (메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 5-노르보르넨-2-3급-부틸 에스테르, 8-에틸-8-트리사이클로데카닐 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노르보르닐알콜 아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노르보르닐알콜 아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시스티렌, 비-사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐스티렌, 예를 들면, o-/m-/p-3급-부톡시카보닐스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카보닐스티렌, 비-사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐옥시스티렌, 예를 들면, o-/m-/p-부톡시카보닐메톡시스티렌, p-3급-부톡시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시)카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카보닐메톡시스티렌, 트리메틸실록시스티렌, 디메틸(부틸)실록시스티렌, 불포화 알킬 아세테이트, 예를 들면, 이소프로페닐 아세테이트 및 이의 유도체, 5-노르보르닐-2-3급-부틸 에스테르, 또한 낮은 활성화 에너지를 갖는 산-불안정성 그룹을 함유하는 단량체, 예를 들면, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)스티렌, p-(1-에톡시페닐에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로

포시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로포시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로포시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로포시에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로포시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로포시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로포시-1-메틸-프로포시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로포시-1-메틸프로포시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로포시프로포시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-3급-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-펜틸옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소아밀옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-사이클로헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)메틸스티렌. 알콕시알킬 에스테르 산-불안정성 그룹을 갖는 중합체의 추가 예는 미국 특허공보 제5225316호 및 EP 제829766호에서 발견할 수 있다. 아세탈 보호 그룹을 갖는 중합체의 예는, 예를 들면, 문헌에 기술되어 있다[참조: 미국 특허공보 제5670 299호, EP 제780 732호, 미국 특허공보 제5 627 006호, 미국 특허공보 제5558976호, 미국 특허공보 제5558971호, 미국 특허공보 제5468589호, EP 제704762호, EP 제762206호, EP 제342498호, EP 제553737호 및 ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55 (1995), J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), pp. 571-578, J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 12, no. 4 (1999) pp. 591-599 및 "Proceedings of SPIE", Advances in Resist Technology and Processing XVII, Vol. 3999, Part One, pp. 579-590, 28. Feb.-1. March 2000]. 그러나 본 발명에 따르는 조성물에 적합한 중합체는 이로 제한되지 않는다. 산-불안정성 그룹을 갖는 단량체는 또한, 적합한 경우, 산-불안정성 그룹을 함유하지 않는 다른 자유 라디칼 중합성 단량체, 예를 들면, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 4-하이드록시스티렌, 4-아세톡시스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-비닐사이클로헥산올, 노르보르넨, 에틸노르보르넨 및 말레산 무수물로 공중합시켜 특별한 용해 특성 및 접착 특성을 확정할 수 있다. 또는, 산-불안정성 그룹을 후속적으로만 중합체-유사 반응으로 도입할 수 있으며, 또한 당업자에게 예비중합체는 이러한 중합체-유사 반응 전에 표적화된 방식으로, 예를 들면, 부분 수소화, 부분 알킬화, 부분 아세틸화에 의해 개질시킬 수 있음이 공지되어 있다. 즉, 산-불안정성 그룹을 갖는 중합체는 모든 경우에 단량체로부터 공중합에 의해 합성시켜야 하는 것은 아니다.

[0332] 또한, 산-불안정성 가교결합을, 예를 들면, 문헌에 기술된 바와 같이 도입할 수 있다[참조: H. -T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), pp. 78-94, 1997; H. -T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9, (1996), 573-586]. 이러한 산-가교결합된 시스템은 내식막 용도에서 열 안정성 측면에서 바람직하다. 이러한 산-불안정성 가교결합은 또한, 페놀 그룹-함유 중합체, 예를 들면, 4-하이드록시스티렌 공중합체를 이작용성 및 다작용성 비닐 에테르와 반응시켜 수득할 수 있다.

[0333] 알칼리 현상제 중에서 산과 반응시에 용해도를 증가시키는 성분(a2)의 다른 예는 단량체 화합물, 예를 들면, 카복실산 및 페놀 그룹-함유 화합물이며, 여기에서 카복실산 그룹 또는 페놀성 OH 그룹은 산-불안정성 보호 그룹에 의해 차단되었다. 이러한 산-불안정성 차단은, 예를 들면, 카복시 그룹을 3급-부틸 에스테르 그룹, 2-메틸-2-아다만틸 에스테르 그룹, 8-에틸-8-트리사이클로데카닐 에스테르 그룹, 테트라하이드로피라닐 에스테르 그룹 또는 특정의 다른 산-분해성 에스테르 그룹으로 전환시켜 수행할 수 있다. 페놀성 OH 그룹은 공지된 방법에 따라 예를 들면, 산-분해성 3급-부틸카보네이트 그룹, 실릴 에테르, 아세탈 그룹 및 케탈 그룹으로 전환시켜 차단할 수 있다.

[0334] 본 발명은 또한 방사선 민감성 조성물에 관한 것이며, 여기에서 성분(a2)는 지환족 공중합체, 4-하이드록시페닐 그룹-함유 공중합체, 말레산 무수물-함유 공중합체 및 아크릴산-, 아크릴산 에스테르- 및 메타크릴산 에스테르-함유 공중합체 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이고, 단, 이들 공중합체는 산과의 반응 후에 알칼리 현상제 중에서 중합체의 용해도를 증가시키는 작용기를 함유한다.

[0335] 본 발명에 따르는 조성물에서, 광개시제(b)는, 조성물을 기준으로 하여, 유리하게는 0.05 내지 15%, 예를 들면, 0.5 내지 10%, 바람직하게는 1 내지 5%의 양으로 사용한다.

[0336] 본 발명에 따르는 조성물은 다수의 적용에, 예를 들면, 양이온 방사선-경화성 인쇄용 잉크에, 착색되거나 착색



되지 않을 수 있는 양이온 방사선-경화성 피복 조성물에, 양이온 방사선-경화성 접착제, 유리 섬유 보강된 및 탄소 섬유-보강된 복합체를 포함하는 피복물 및 성형물, 및 인쇄 회로판의 내부 및 외부 층에 사용할 수 있다.

[0337] 본 발명에 따르는 조성물은 또한, 예를 들면, 디지털 다양한 디스크(DVD)의 제조에서 접착 결합(DVD 결합)에 사용되는 바와 같이 및 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 99/66506호, 국제 공개공보 제WO 99/63017호, 일본 특허 공개공보 제JP 11241055 A2호(평성), 일본 특허 공개공보 제JP 11181391 A2호(평성), 국제 공개공보 제WO 98/31765호에 기술된 바와 같은 접착제 및 또한 유연성 포장을 위한 방사선-경화성 적층 접착제(예를 들면, 미국 특허공보 제5328940호 참고), 광학 접착제(예를 들면, 독일 특허원 제DD 225985호) 및 감압성 접착제(예를 들면, 미국 특허공보 제4988741호 및 유럽 특허공보 제EP 115870호)로서 접착제를 포함한다.

[0338] 본 발명에 따르는 조성물은 종이, 유리, 금속, 규소, 폴리카보네이트, 아크릴레이트 중합체 및 다른 중합체 기재에 대해 양호한 접착성을 갖고, 경화 동안에 약간의 수축만 나타내는 경질 피복물, 접착성 본드 또는 광중합된 치수 안정성 3차원 성형물(예를 들면, 고속적층조형법을 위한)이 필요한 경우, 유리하게 사용된다. 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물의 적용의 종류에 따라, 추가의 첨가제, 증감제 및/또는 광개시제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 첨가제, 증감제 및 광개시제는 당해 분야에 통상적이며, 당업자에게 공지되어 있다. 따라서, 성분(a1) 또는 (a2) 및 (b) 이외에, 추가의 첨가제(c) 및/또는 증감제 화합물(d) 및 임의로 추가의 광개시제(e)를 포함하는 상기 조성물이 또한 바람직하다.

[0339] 광중합성 혼합물은 광개시제 이외에 다양한 첨가제(c)를 포함할 수 있다. 이의 예는 열 억제제, 광 안정화제, 광 증백제, 충전제 및 안료뿐만 아니라 백색 및 유색 안료, 염료, 대전방지제, 접착 촉진제, 습윤제, 유동 보조제, 윤활제, 왁스, 접착방지제, 분산제, 유화제, 향산화제; 충전제, 예를 들면, 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 산화아연, 산화철; 반응 촉진제, 증점제, 소광제, 소포제 및 예를 들면, 락커 및 피복물 기술에 통상적인 다른 보조제를 포함한다.

[0340] 제형은 또한, 추가 첨가제(c)로서 염료 및/또는 백색 또는 유색 안료를 포함할 수 있다. 의도하는 용도에 따라, 무기 및 유기 안료를 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 당업자에게 공지되어 있으며; 이의 특정 예는 이산화티탄 안료, 예를 들면, 루틸 또는 아나타제형의 것, 카본 블랙, 산화아연(예: 아연 화이트), 산화철(예: 산화철 옐로우, 산화철 레드), 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나데이트, 카드뮴 옐로우 및 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예는 모노- 또는 비스-아조 안료 및 이의 금속 착체, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들면, 퍼릴렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 및 트리페닐메탄 안료 및 디케토-피롤로-피롤, 이소인돌리논, 예를 들면, 테트라클로로-이소인돌리논, 이소인돌리논, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료이다.

[0341] 안료는 제형에 개별적으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 의도되는 용도에 따라, 안료는 당해 분야에 통상적인 양으로, 예를 들면, 총량을 기준으로 하여, 1 내지 60중량% 또는 10 내지 30중량%의 양으로 제형에 첨가한다.

[0342] 제형은 또한, 예를 들면, 광범위한 종류의 유기 염료를 포함할 수 있다. 이의 예는 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 및 금속 착체 염료를 포함한다. 통상적인 농도는, 예를 들면, 총량을 기준으로 하여, 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다. 첨가되는 안료, 잠재적 안료 또는 염료 또는 이러한 안료 및 염료의 상이하게 착색된 전구체를 선택하여 이들이 방사선 조사의 결과로서 요오드늄 염으로부터 생성된 산의 존재하에 색상 변화를 거치도록 할 수 있다. 이후, 이러한 조성물은, 색상 변화에 의해, 당해 조성물이 방사선 조사되었음을 나타내므로, 예를 들면, 자외선, 전자선, X선 등에 대해, 예를 들면, 방사선 조사 용량 지시체로서 사용될 수 있다.

[0343] 첨가제의 선택은 목적하는 사용 분야 및 이 분야에 바람직한 특성에 따른다. 상기 첨가제(c)는 당해 분야에 통상적이며, 따라서 당해 분야에 통상적인 양으로 사용한다.

[0344] 성분(c)로서 본 발명에 따르는 조성물은 또한, 예를 들면, 장애된 니트록실 또는 포스파이트형으로부터, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 05/070989호에 요오드늄 염에 대한 안정화제로서 기술된 바와 같이, 화학식 I의 화합물에 대한 안정화제를 포함할 수 있다. 상기 안정화제 화합물의 예는, 예를 들면, 미국 특허공보 제6444733호에 기술된 바와 같이, 유기 인 안정화제이며, 이의 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다. 유기 인 안정화제가 공지되어 있고, 많은 것이 시판된다. 상기 안정화제 화합물에 대한 다른 예는, 당해 분야에 익히 공지되고 예를 들면, 미국 특허공보 제6337426호 및 미국 특허공보 제5254760호에 기술된 바와 같이, 장애된 니트록실 안정화제 또는 장애된 니트록사이드이며, 이들의 관련 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다. 화학식 I의 설포늄 염에 대해 다른 적합한 안정화제(c)는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 99/35188호에 기술되어 있다.

예는 3급 및 입체 장애된 아민, 예를 들면, TINUVIN® 생성물(제조원: Ciba Specialty Chemicals), 특히 TINUVIN® 144 및 TINUVIN® 292이다. 양이온성 제형의 안정화에 대한 다른 가능성은, 예를 들면, 유럽 특허원 제EP 06122783.1호에 기술되어 있으며, 이 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다.

[0345] 광증합의 촉진은 또한, 추가 첨가제(d)로서 분광 감도를 이동 또는 확장시키는 광증감제를 첨가하여 수행할 수 있다. 이들은 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티오크산톤 및 특히 또한 이소프로필티오크산톤, 페노티아진 유도체, 안트라퀴논 및 3-아실-쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴 케톤 및 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 캄페리논 및 또한 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료 및 안트라센 유도체, 예를 들면, 9-메틸안트라센, 9,10-디메틸안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디부틸옥시안트라센, 9-메톡시안트라센, 9-안트라센메탄올, 특히 9,10-디메톡시-2-에틸안트라센, 9,10-디부틸옥시안트라센 및 9,10-디에톡시안트라센이다. 추가의 적합한 광증감제는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 98/47046호에 언급되어 있다. 본 발명의 주제는 또한, 성분(a1) 또는 (a2) 및 (b)에 추가하여 하나 이상의 증감제 화합물(d), 특히 벤조페논, 티오크산톤, 안트라센 또는 이의 유도체를 포함하는 상기 방사선 민감성 조성물이다. 적합한 증감제(d)의 추가 예는 국제 공개공보 제WO 06/008251호, 36쪽, 30행 내지 38쪽 8행에 기술되어 있으며, 이 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용되어 있다.

[0346] 또한, 전자 공여체 화합물, 예를 들면, 알킬- 및 아릴아민 공여체 화합물을 조성물에 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들면, 4-디메틸아미노벤조산, 에틸 4-디메틸아미노벤조산, 3-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조인, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤조니트릴 및 1,2,4-트리메톡시벤젠이다. 이러한 공여체 화합물은 바람직하게는, 제형을 기준으로 하여, 0.01 내지 5%의 농도로, 특히 0.05 내지 0.50%의 농도로 사용한다.

[0347] 상기 증감제(d)는 당해 분야에 통상적이며, 따라서 당해 분야에 통상적인 양으로, 바람직하게는 조성물을 기준으로 하여, 0.05 내지 5%의 농도로, 특히 0.1 내지 2%의 농도로 사용한다.

[0348] 본 발명에 따르는 조성물은 추가의 광개시제(e), 예를 들면, 양이온성 광개시제, 광 산-발생제 및 자유 라디칼 광개시제를 0.01 내지 15%, 바람직하게는 0.1 내지 5%의 양으로 공동 개시제로서 추가로 포함할 수 있다.

[0349] 양이온성 광개시제 및 산-발생제의 예는 포스포늄 염, 디아조늄 염, 피리디늄 염, 요오드늄 염, 예를 들면, 톨릴쿠밀요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-[(2-하이드록시-테트라데실옥시)페닐]페닐요오드늄 헥사플루오로티모네이트 또는 헥사플루오로포스페이트(SarCat® CD 1012; Sartomer), 톨릴쿠밀요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 4-이소부틸페닐-4'-메틸페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트(IRACURE® 250, Ciba Specialty Chemicals), 4-옥틸옥시페닐-페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트 또는 헥사플루오로안티모네이트, 비스(도데실페닐)요오드늄 헥사플루오로안티모네이트 또는 헥사플루오로포스페이트, 비스(4-메틸페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 비스(4-메톡시페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-에톡시페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-도데실페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-페녹시페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트이다. 언급된 모든 요오드늄 염 중에서, 다른 음이온을 갖는 화합물도 물론 적합하다: 예를 들면, 상품명 CYRACURE® UVI-6990, CYRACURE® UVI-6974 (Union Carbide), DEGACURE® KI 85 (Degussa), SP-55, SP-150, SP-170 (Asahi Denka), GE UVE 1014 (General Electric), SarCat® KI-85 (= 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트; Sartomer), SarCat® CD 1010 (= 혼합된 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트; Sartomer); SarCat® CD 1011 (= 혼합된 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트; Sartomer); 페로세늄 염, 예를 들면, ( $\eta^6$ -이소프로필벤젠)( $\eta^5$ -사이클로펜타디에닐)-철-II 헥사플루오로포스페이트, 니트로벤질설포네이트, 알킬- 및 아릴-N-설포닐옥시이미드 및 추가의 공지된 알킬설포산 에스테르, 할로알킬설포산 에스테르, 1,2-디설포, 옥심 설포네이트, 벤조인 토실레이트, 톨릴설포닐옥시-2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 및 추가의 공지된 베타-케토설포, 베타-설포닐설포, 비스(알킬설포닐)디아조메탄, 비스(4-3급-부틸페닐-설포닐)디아조메탄, 벤조일-토실-디아조메탄, 이미노설포네이트 및 이미도설포네이트 및 트리클로로메틸-s-트리아진 및 다른 할로알킬 그룹-함유 화합물. 추가의 적합한 추가 광 잠열성 산(b1)의 예는 국제 공개공보 제WO 04/074242호, 38쪽, 10행 내지 41쪽, 14행에 제공된 바와 같은 양이온성 광개시제 및 산-발생제의 예뿐만 아니라 국제 공개공보 제WO 04/074242호의 실시예에 기술된 화합물을 포함하며, 이의 관련 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다.

[0350] 공동 개시제로서 자유 라디칼 광개시제의 예는 상기 화합물이다.

- [0351] 본 발명에 따르는 조성물은 다양한 목적에, 예를 들면, 인쇄용 잉크(예: 스크린 인쇄용 잉크, 플렉소 인쇄용 잉크 또는 오프셋 인쇄용 잉크)로서, 투명 락커로서, 유색 표면-피복 조성물로서, 예를 들면, 목재 또는 금속용 백색 표면-피복 조성물로서, 분말 피복 조성물로서, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용 페인트로서, 구조물 및 도로 표지용, 사진 재생 공정용, 홀로그래피 기록 재료용, 영상 기록 공정용 또는 유기 용매로 또는 수성 알칼리 매질을 사용하여 현상시켜야 하는 인쇄판 제조용 일광-경화성 페인트로서, 스크린 인쇄용 마스크의 제조에서, 치과 충전 배합물로서, 방사선-경화성 접착제로서, 감압성 접착제로서, 접착방지 피복물로서, 적층 수지로서, 광내식막, 예를 들면, 갈바노 내식막, 에칭 내식막 또는 영구 내식막, 액체 필름 및 건식 필름으로서, 광구조성 유전체로서 및 전기 회로용 납땜 마스크로서, 어떠한 종류든지 스크린에 대한 칼라 필터의 제조에서 또는 플라스마 디스플레이 및 전기발광 디스플레이의 제조에서, 광 스위치, 광 그래프팅(간접 그래프팅)의 제조에서 구조물을 제조하기 위한 내식막으로서, 전기 성분의 도포 또는 밀봉에서, 예를 들면, 전기절연 배합물로서, 또는 광 섬유용, 코일 도포용 피복물로서, 자외선, X선 및 전자 빔에 대한 지시약 시스템으로서, 및 예를 들면, 입체석판인쇄용 및 복합체용, 예를 들면, 유리 또는 탄소 또는 흑연 섬유로 보강된 복합체용 입체 제품의 제조에서 사용할 수 있다. 조성물은 또한, 광학 렌즈, 예를 들면, 콘택트 렌즈 또는 프레셀(Fresnel) 렌즈의 제조에 및 또한 의학 장치, 보조품 또는 이식물의 제조에 적합하다.
- [0352] 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은, 예를 들면, 모든 종류의 기재, 예를 들면, 목재, 타일, 종이, 세라믹, 유리, 대리석, 플라스틱, 예를 들면, 특히 필름 형태의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트, 및 금속(예: Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO<sub>2</sub>)에 대한 도포 물질로서 적합하며, 여기에 피복물을 도포하거나 화상에 따라 노광시켜 화상을 도포하거나 또는 여기에 구조화된 내식막 층을 도포할 것이다.
- [0353] 기재의 도포는 액상 조성물, 용액 또는 현탁액을 기재에 도포하여 수행할 수 있다. 용액 중의 용매 및 농도의 선택은 주로 조성물의 특성 및 도포 방법에 의해 지배된다. 용매는 불활성이어야 하며, 즉 성분과 화학 반응을 일으키지 않아야 하고, 도포 작업 후에 건조시에 다시 제거할 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 2-헵탄온, 메틸 아밀 케톤, N-메틸피롤리돈, 감마-부티로락톤, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 아세트산 에틸 에스테르, 아세트산 n-부틸 에스테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 락트산 에틸 에스테르, 프로필렌 카보네이트 및 3-에톡시-프로피온산 에틸 에스테르이다. 기재의 도포 후에, 용매는 일반적으로 건조시켜 제거한다. 제형은 공지된 도포 방법에 의해, 예를 들면, 회전 도포, 침지, 나이프 도포, 커튼식 붓기, 브러시 도포 또는 분무에 의해, 특히 정전기 분무 및 리버스-롤 도포에 의해서 및 전기영동 부착에 의해서 기재에 일정하게 도포한다. 또한, 감광성 층을 일시적 유연성 받침대에 도포한 후, 층을 적층에 의해 전사시킴으로써 최종 기재, 예를 들면, 구리-적층된 인쇄회로판을 도포할 수 있다. 도포되는 양(층 두께) 및 기재(층 지지체)의 종류는 목적하는 사용 분야에 따른다. 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 100 $\mu$ m, 바람직하게는 0.5 내지 50 $\mu$ m의 값을 포함한다. 예를 들면, 입체석판인쇄에 의한 입체 제품의 제조에서, 수득할 수 있는 제품의 치수는 노광 장치의 크기로만 제한된다.
- [0354] 본 발명에 따르는 방사선 민감성 조성물은, 예를 들면, 감광성이 매우 높고 수성-알칼리 매질 중에서 팽윤되지 않고 현상될 수 있는 네거티브 내식막으로서 사용한다. 이들은 전자공학용 광내식막, 예를 들면, 갈바노내식막, 에칭 내식막, 및 액체 및 건식 필름에서 납땜 내식막으로서, 어떠한 종류든지 스크린에 대한 칼라 필터의 제조에서 내식막으로서, 또는 플라스마 디스플레이 및 전기발광 디스플레이의 제조에서, 인쇄판, 예를 들면, 오프셋 인쇄판의 제조에서, 레터프레스 인쇄, 플랫폼드 인쇄, 인타글리오 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 스크린 인쇄 성형을 위한 인쇄 금형의 제조에서, 릴리프 카피를 제조하기 위해, 예를 들면, 브라우식 점자로 된 텍스트를 제조하기 위해, 스탬프를 제조하기 위해, 성형물의 에칭에 사용하기 위해 또는 집적 개폐 회로의 제조에서 마이크로내식막으로서 사용하기 위한 구조물을 성형시키기 위해 적합하다. 조성물은 또한, 캡슐 충전 물질을 위한 광구조성 유전체로서 또는 컴퓨터 칩, 인쇄 회로 및 다른 전기 또는 전자 성분의 제조에서 절연 피복물로서 사용할 수 있다. 도포된 기재에 대해 가능한 층 받침대 및 가공 조건은 이에 따라 변한다.
- [0355] 본 발명에 따르는 화합물은 또한, 영상 기록 또는 영상 재생(카피, TV녹화기술)용 단층 또는 다층 물질의 제조에 사용하며, 이는 단색 또는 다색일 수 있다. 여기에 정보의 홀로그래피 저장용, 예를 들면, 홀로그래피 영상용 또는 입체 홀로그래피 데이터 저장용 물질이 포함된다. 이러한 물질은 또한, 색상 시험 시스템에 사용할 수 있다. 이 기술에서 또한, 마이크로캡슐을 포함하는 제형을 사용할 수 있으며, 영상을 만들기 위해서, 열 단계는 노광 단계 후에 수행할 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 이의 용도는 예를 들면, 미국 특허공보 제 5376459호에 기술되어 있다. 정보의 사진 기록물에 대해서, 예를 들면, 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 또

는 플라스틱-도포된 종이를 사용한다; 읍셋 인쇄 금형을 위해서 특히 처리된 알루미늄을 사용하고; 인쇄 회로를 제조하기 위해서 구리-도포된 적층물을 사용하고; 집적 개폐 회로를 제조하기 위해서 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 사진 재료 및 읍셋 인쇄 금형에 대한 층 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 10 $\mu$ m이고, 인쇄 회로에 대해서는 1.0 내지 약 100 $\mu$ m이다.

[0356] 본 발명은 또한, 표면-피복 조성물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 입체식판인쇄용 수지, 접착제, 접착 방지 피복물, 칼라 필터, 내식막 재료 또는 영상 기록 재료의 제조에서 방사선 민감성 산 공여체로서 화학식 I의 화합물의 사용에 관한 것이다.

[0357] 본 발명은 또한, 하나 이상의 표면에 본 발명에 따르는 조성물로 도포된 도포 기재 및 릴리프 화상의 제조방법에 관한 것이며, 여기에서 본 발명에 따르는 조성물을 기재에 도포한 후, 화상에 따라 노광시킨다.

[0358] "화상에 따라 노광"이란 표현은 소정의 패턴을 함유하는 마스크, 예를 들면, 투명 양화, 금속 마스크, 일시적 받침대 상의 크롬 마스크를 통한 조사, 도포된 기재의 표면 위에 및 영상을 만드는 방식으로, 이동, 예를 들면, 컴퓨터로 제어되는 레이저 빔에 의한 노광 및 컴퓨터-제어된 전자 빔(CTP)으로의 조사를 포함한다. 영상은 또한, 예를 들면, 홀로그래피 사용을 위한 2가지 빔 또는 영상 사이의 간섭에 의해 생성할 수 있다. 또한, 예를 들면, 문헌에 기술된 바와 같이, 화소마다 작동하여 디지털 영상을 생성할 수 있는 액정 마스크를 사용할 수 있다[참조: A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J. C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, pp. 275-281 및 K.-P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37].

[0359] 이미 언급된 바와 같이, 화학식 I의 화합물은 특히 광내식막에서 산 공여체로서도 사용할 수 있다. 내식막 시스템은 화학식 I의 화합물을 포함하는 제형의 화상에 따르는 노광 및 후속 현상 단계에 의해 수득할 수 있다. "광내식막"이란 용어는 화학적으로 증진된 내식막으로 제한되지 않지만, 모든 내식막 재료를 포함하며, 여기에서 반응은 산의 방사선-화학적 발생에 의해 현상 단계에서 개시되어 노광 영역과 비노광 영역 사이의 용해도 차이를 초래한다. 예를 들면, 또한 수성 매질 중에서 가공될 수 있는, 예를 들면, 문헌에 기술된 내식막[참조: 미국 특허공보 제5998092호 및 SPIE, Vol. 3999, pp. 569-578 (2000)]뿐만 아니라 예를 들면, 문헌에 기술된 바와 같이, 피나콜(Pinacol) 재배열을 기본으로 하는 내식막이 포함된다[참조: SPIE, Vol. 3999, pp. 62-73 (2000)].

[0360] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물을 방사선 민감성 산 공여체로서 포함하는 광내식막에 관한 것이다.

[0361] 화학적으로 증진된 광내식막은 방사선 민감성 성분이 촉매량의 산을 제공하는 내식막 제형인 것으로 이해해야 하며, 이는 다시 내식막의 하나 이상의 산-민감성 성분의 화학 반응을 촉매화시킨다. 이는 내식막의 방사선 조사 영역과 방사선 비조사 영역의 용해도 차이를 초래한다. 이 공정의 촉매 특성의 결과로서, 산 분자는 반응을 많은 부위에서 개시할 수 있는데, 이는 2차 반응에 의해 포획 또는 파괴되지 않는 경우, 반응성 중합체 매트릭스를 통해 하나의 반응 부위로부터 다음으로 확산되기 때문이다. 따라서, 심지어 낮은 산 농도도 내식막의 방사선 조사 영역과 방사선 비조사 영역 사이에 용해도 차이를 수득하기에 충분하다. 따라서, 일반적으로 잠재적 산 화합물을 소량만 첨가하기에 충분하다. 그러나 잠재적 산 공여체는, 이들이 방사선 조사될 때까지, 화학적으로 및 열적으로 안정한 것이 필수적이다. 또한, 잠재적 촉매는 액체 내식막 제형 및 고체 내식막 필름에 용이하게 용해되어 마이크로전자 처리 공정에서 내식막의 사용에 역효과를 일으키는 입자의 형성을 방지하는 것이 필수적이다. 상기 언급으로부터 잠재적 산 공여체의 화학적 및 열적 안정성이 화학적으로 증진된 광내식막에서의 사용에 필수적임이 명백하다.

[0362] 산-촉매화 반응의 작용에서 초래되는, 내식막에서 노광 영역과 비노광 영역 사이의 용해도 차이는 내식막에서의 다른 성분에 따른다. 본 발명에 따르는 조성물이 방사선 조사 및 임의로 열 후처리 후에 현상제에서 조성물의 용해도를 증가시키는 성분을 포함하는 경우, 이는 포지티브 내식막이다. 따라서, 본 발명은 또한 포지티브 내식막에 관한 것이다. 그러나 조성물의 성분이 조사 후에 및 임의로 열 후처리 후에 현상제에서의 용해도를 저하시키는 경우, 이는 네거티브 광내식막이다. 따라서, 본 발명은 또한 네거티브 내식막에 관한 것이다. 화학적으로 증진된 광내식막에 대한 개략적인 설명은, 예를 들면, 문헌에서 발견할 수 있다[참조: H. Ito, IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, page 69 (1997); H. Ito, SPIE Vol. 3678, page 2 (1999); 네거티브 내식막에 대해서는 하기 참조: J. M. Shaw et al. IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, page 81 (1997)].

[0363] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 광 잠열성 산 공여체로서 사용할 수 있는, 적합한 네거티브 및 포지티브, 예를 들면, 화학적으로 증폭된 내식막 제형은 국제 공개공보 제WO 04/074242호, 19쪽, 마지막 절 내



지 38쪽, 7행에 기술되어 있다. 상기 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용되어 있다. 또한, 내식막 제형에 통상적인 첨가제(c)는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 포함하는 상응하는 제형에 첨가할 수 있음은 명백하다. 이러한 첨가제의 예는 광내식막에 당업자에게 공지된 통상적인 양으로 사용하며, 예를 들면, 염료, 안료, 가소제, 계면활성제, 유동 개선제, 습윤제, 접착 촉진제, 요변성 제제, 착색제, 충전제, 용해도 촉진제, 분광 증감제, 산-중폭제, 광증감제 및 유기 염기 화합물이다. 추가로, 용매 및 계면활성제를 첨가할 수 있다. 충분한 기술이 국제 공개공보 제WO 04/074242호, 41쪽, 15행 내지 45쪽, 4행에 제공되어 있다. 상기 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다. 광내식막을 제조하기 위해서, 적합하게는 용매 중의 본 발명에 따르는 조성물을 기재에 도포하고, 용매를 가열하여 증발시키고, 도포된 기재를 전자기선, 예를 들면, 레이저에 노광시킨다. 노광 후에, 필요한 경우, 열 처리 후에, (포지티브 내식막의 경우) 조성물의 노광 부위 또는 (네거티브 내식막의 경우) 조성물의 비노광 부위를 현상제를 사용하여 당업자에게 일반적으로 공지된 방식으로 제거한다. 임의로 현상 단계 전에, 추가 가열 단계를 수행한다. 충분한 기술이 국제 공개공보 제WO 04/074242호, 45쪽, 5행 내지 47쪽, 8행에 제공되어 있다. 상기 기술은 본원 명세서에서 참조로 인용된다.

[0364] 따라서, 본 발명은 또한 다음에 의한 광내식막의 제조방법에 관한 것이다:

[0365] (1) 상기 조성물을 기재에 도포하고;

[0366] (2) 조성물을 60 내지 160℃의 온도로 가열하고;

[0367] (3) 파장이 150 내지 1500 nm인 광을 사용하여 화상에 따라 노광시키고;

[0368] (4) 임의로 조성물을 60 내지 160℃의 온도로 가열하고;

[0369] (5) 후속적으로 용매 또는 수성 알칼리 현상제로 현상시킨다.

[0370] 본 발명은 또한, 양이온성 또는 산-촉매성 중합성 또는 가교결합성 화합물의 중합 또는 가교결합에서 광 잠열성 산 공여체로서 또는 현상제에서 산의 작용하에 용해도를 증가시키는 화합물의 용해도를 증가시키기 위한 상기 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이며, 또한 전자기선의 작용하에서의 양이온성 또는 산-촉매성 중합성 또는 가교결합성 화합물의 광중합 또는 가교결합 방법에 관한 것이고, 이 방법에서 화학식 I의 화합물은 광 잠열성 산 공여체로서 사용된다. 본 발명의 추가 주제는 내스크래치성 피복물을 포함하여 표면-피복 조성물, 방오 피복물, 안티포그(antifog) 피복물, 부식방지 피복물, 분말 피복 조성물, 인쇄용 잉크, 잉크 젯 인쇄용 잉크를 포함하여 비-충격 인쇄용 잉크, 인쇄판, 복합재를 포함하여 치과용 배합물, 입체석판인쇄용 수지, 접착제, 접착방지 피복물(박리 피복물, 특히 규소 박리 피복물), 컨포멀 피복물(conformal coating), 광섬유 피복물, 칼라 필터, 내식막 재료 또는 홀로그래피 수지를 포함하는 영상 기록 재료의 제조에서 상기 방법이다.

[0371] 화학식 I의 양이온성 광개시제를 포함하는, 본 발명에 따르는 조성물은 또한 국제 공개공보 제WO 02/064268호에 기술된 바와 같은 진공 증착 방법에 사용할 수 있다. 즉, 광개시제는 순간-증발 진공-증착되기에 적합하다. 따라서, 다음 단계들을 포함하여, 순간 증발 진공-증착되는 양이온 경화성 단량체 물질로부터 경질 중합체 구조물을 형성하는 방법에서, 상기 광개시제는 상기 화학식 I의 것이다:

[0372] (i) 양이온 경화성 단량체와 실온에서 열 안정성, 화학적 불활성인 양이온성 광개시제의 혼합물을 제조하고;

[0373] (ii) 상기 혼합물을 진공 중에서 순간 증발시켜 증기를 생성시키고;

[0374] (iii) 증기를 응축시켜 필름을 생성시키고;

[0375] (iv) 상기 필름을 방사선 광원에 노광시켜 중합체 경질 필름을 생성시킨다.

[0376] 상기 방법에 적합한 장치뿐만 아니라 단량체에 관한 상세한 설명이 국제 공개공보 제WO 02/064268호에 기술되어 있으며, 이의 교시는 참조로 인용된다.

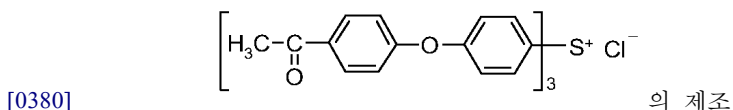
[0377] 산을 방출시키는 자외선 조사는 일반적으로 파장이 157 내지 600 nm인 광을 사용하여 수행한다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 일광 또는 인공 광원으로부터의 광에 존재한다. 다수의 광범위한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 포인트 광원 및 평평한 발광체(램프 카펫)가 적합하다. 이의 예는 다음을 포함한다: 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 중간압, 고압 및 저압 수은 램프, 적합한 경우, 금속 할라이드로 도핑된 것(금속 할라이드 램프), 마이크로파-여기되는 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 백열등, 섬광등, 사진 투광 조명등, 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선. 추가로, 플라스마 또는 코로나에의 노광은 본 발명에 따르는 광개시제 화합물을 활성화하기 위한 방사선으로서 적합하다. 노광되는 램프 및 기재 사이의 거리는 의도되는 용도 및 램프의 종류 및 강도에 따라 변할 수 있으며, 예를 들면, 0 내지 150cm 또는 0.5 내지

150cm, 바람직하게는 2 내지 150cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저도 적합하다. 가시 범  
위에서의 레이저도 또한, 사용할 수 있다.

[0378] 이어지는 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 예시한다. 부 및 비율은 설명의 나머지 및 청구의 범위에서와 같이,  
달리 언급하지 않는 한, 중량에 의한 것이다. 3개를 초과하는 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼을 특정 이성체를  
언급하지 않고 인용하는 경우, 각 경우에 n-이성체를 의미한다.

### 실시예

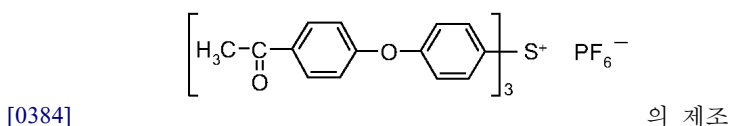
[0379] 실시예 1



[0381] 200ml 반응기에, 티오닐 클로라이드 1.54g, 염화알루미늄 10.36g 및 4-페녹시-아세트페논[5031-78-7] 9.62g을  
o-디클로로벤젠 30ml에 실온에서 서서히 첨가하고, 반응 혼합물을 3시간 동안 실온에서 교반시킨 후, 3시간 동  
안 50℃에서 교반시킨다. 반응 혼합물을 빙수 혼합물에 붓고, 잘 교반시킨다. 생성물을 디클로로메탄으로 추  
출하고, 정제시킨다.

[0382]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm, DMSO- $d_6$ ): 8.05 6H d, 7.92 6H d, 7.43 6H d, 7.28 6H d, 2.59 9H s.

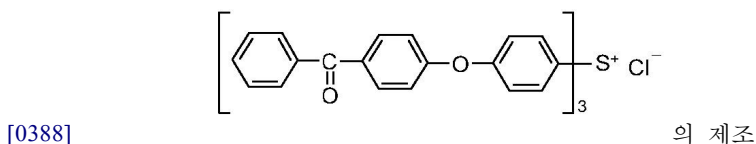
[0383] 실시예 2



[0385] 실시예 1의 화합물 10.8g을 디클로로메탄 30ml에 용해시키고, 헥사플루오로인산칼륨 14.17g을 물 150ml에 용해  
시킨다. 2가지 용액을 함께 가져와서 3시간 동안 실온에서 격렬하게 교반시킨다. 상을 분리시킨 후, 생성물은  
용매를 증발시켜 분리시킨다. 생성물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제시킨다.

[0386]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.00 6H d, 7.70 6H d, 7.28 6H d, 7.13 6H d, 2.59 9H s.

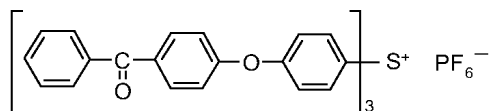
[0387] 실시예 3



[0389] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세트페논 대신에 4-페녹시벤조페논[6317-73-3]을 사용하  
여 제조한다.

[0390]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.02 6H d, 7.87 6H d, 7.79 6H d, 7.61 3H dxd, 7.50 6H dxd,  
7.29 6H d, 7.17 6H d.

[0391] 실시예 4

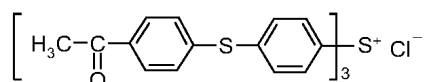


[0392] 의 제조

[0393] 화합물은 실시예 3의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

[0394]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.88 6H d, 7.80 6H d, 7.71 6H d, 7.60 3H dxd, 7.51 6H dxd, 7.32 6H d, 7.18 6H d.

[0395] 실시예 5

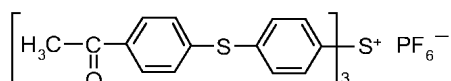


[0396] 의 제조

[0397] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토페논 대신에 4-페닐티오아세토페논[10169-55-8]을 사용하여 제조한다.

[0398]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.98 6H d, 7.78 6H d, 7.57 6H d, 7.35 6H d, 2.63 9H s;

[0399] 실시예 6

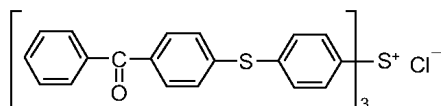


[0400] 의 제조

[0401] 화합물은 실시예 5의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

[0402]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.00 6H d, 7.56 6H d, 7.52 6H d, 7.41 6H d, 2.63 9H s.

[0403] 실시예 7

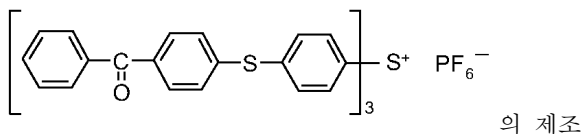


[0404] 의 제조

[0405] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토페논 대신에 4-페닐티오벤조페논[6317-78-8]을 사용하여 제조한다.

<sup>1</sup>H-NMR data (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.83-7.77 18H m, 7.64 3H dxd, 7.58 6H d, 7.52 6H dxd, 7.41 6H d.

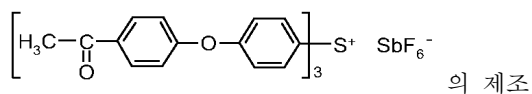
실시예 8



화합물은 실시예 7의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

<sup>1</sup>H-NMR data (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.86 6H d, 7.84 6H d, 7.65 3H dxd, 7.62 6H d, 7.54 6H d, 7.52 6H dxd, 7.45 6H d.

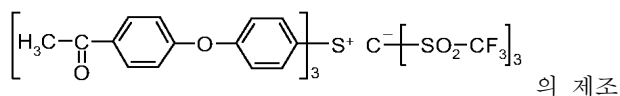
실시예 9



화합물은 실시예 1의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 KPF<sub>6</sub> 대신에 NaSbF<sub>6</sub>을 사용하여 제조한다.

<sup>1</sup>H-NMR data (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.03 6H d, 7.65 6H d, 7.31 6H d, 7.16 6H d, 2.62 9H s.

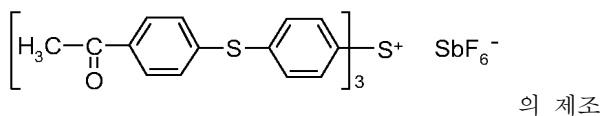
실시예 10



화합물은 실시예 1의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 KPF<sub>6</sub> 대신에 리튬[트리스(트리플루오로메틸 설포닐)메티드]를 사용하여 제조한다.

<sup>1</sup>H-NMR data (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.03 6H d, 7.61 6H d, 7.28 6H d, 7.16 6H d, 2.61 9H s.

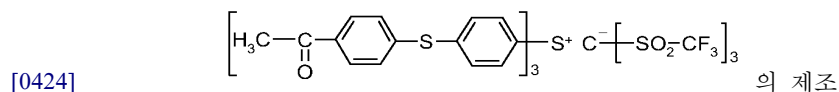
실시예 11



[0421] 화합물은 실시예 5의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서  $\text{KPF}_6$  대신에  $\text{NaSbF}_6$ 을 사용하여 제조한다.

[0422]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.98 6H d, 7.56 6H d, 7.52 6H d, 7.41 6H d, 2.61 9H s.

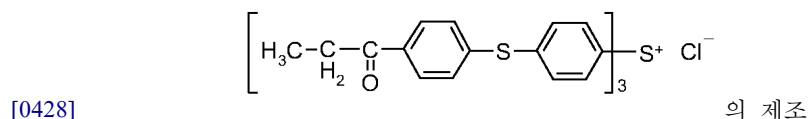
[0423] 실시예 12



[0425] 화합물은 실시예 5의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서  $\text{KPF}_6$  대신에 리튬[트리스(트리플루오로메틸 설포닐)메티드]를 사용하여 제조한다.

[0426]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.01 6H d, 7.59 6H d, 7.45 6H d, 7.39 6H d, 2.63 9H s.

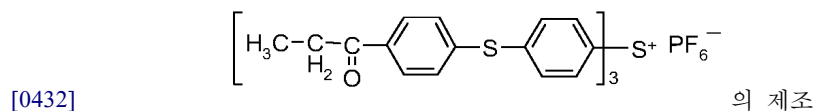
[0427] 실시예 13



[0429] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토펜 대신에 1-[4-(페닐티오)페닐]-1-프로판온 [96187-78-9]를 사용하여 제조한다.

[0430]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.98 6H d, 7.78 6H d, 7.56 6H d, 7.36 6H d, 3.00 6H q, 1.24 9H t;

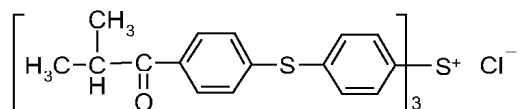
[0431] 실시예 14



[0433] 화합물은 실시예 13의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

[0434]  $^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.01 6H d, 7.58 6H d, 7.51 6H d, 7.41 6H d, 3.02 6H q, 1.24 9H t.

[0435] 실시예 15



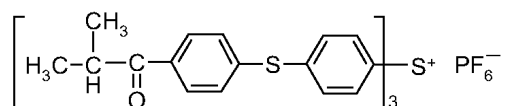
[0436] 의 제조

[0437] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토펜 대신에 1-(4-페닐설파닐-페닐)-프로판-1-온 [10130-82-2]를 사용하여 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 7.94 6H d, 7.84 6H d, 7.52 6H d, 7.37 6H d, 3.49 3H sept., 1.18 18H d.

[0438]

[0439] 실시예 16



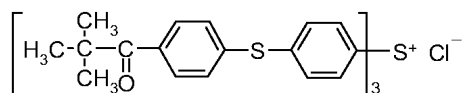
[0440] 의 제조

[0441] 화합물은 실시예 15의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.00 6H d, 7.58 6H d, 7.51 6H d, 7.41 6H d, 3.56 3H sept., 1.25 18H d;

[0442]

[0443] 실시예 17



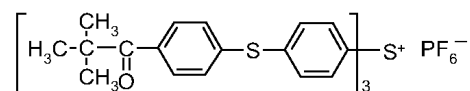
[0444] 의 제조

[0445] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토펜 대신에 4-피발로일-디페닐설파이드(= 실시예 21의 화합물)를 사용하여 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.94 6H d, 7.84 6H d, 7.52 6H d, 7.37 6H d, 1.35 27H s.

[0446]

[0447] 실시예 18



[0448] 의 제조

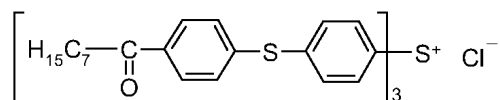


[0449] 화합물은 실시예 17의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.73 6H d, 7.52 6H d, 7.48 6H d, 7.37 6H d, 1.36 27H s.

[0450]

[0451] 실시예 19



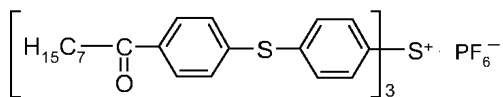
[0452] 의 제조

[0453] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토펜 대신에 1-(4-페닐설파닐-페닐)-옥탄-1-온 [17792-67-5]을 사용하여 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.95 6H d, 7.76 6H d, 7.53 6H d, 7.34 6H d, 2.94 6H t, 1.76-1.69 6H m, 1.36-1.16 24H m, 0.87 9H t.

[0454]

[0455] 실시예 20



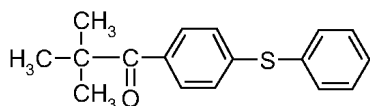
[0456] 의 제조

[0457] 화합물은 실시예 19의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.99 6H d, 7.57 6H d, 7.53 6H d, 7.40 6H d, 2.95 6H t, 1.78-1.69 6H m, 1.36-1.29 24H m, 0.89 9H t;

[0458]

[0459] 실시예 21



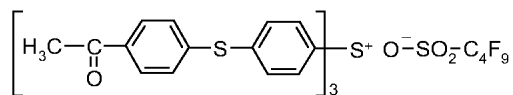
[0460] 의 제조

[0461] 염화알루미늄 26.67g을 디클로로메탄 100ml에 현탁시키고, 디페닐설파이드 37.25g을 첨가한다. 다음에, 염화피탈산 24.12g을 0℃에서 서서히 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 0 내지 5℃의 온도에서 교반시킨다. 혼합물을 얼음에 붓고, 상을 분리시키고, 유기 상을  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조시킨다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 실리카 겔 상에서 크로마토그래피하여 목적하는 화합물을 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.69 2H d, 7.51-7.46 2H m, 7.42-7.36 3H m, 7.22 2H d, 1.36 9H s.

[0462]

[0463] 실시예 22



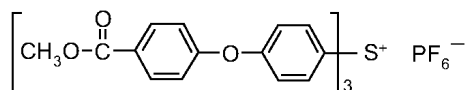
[0464] 의 제조

[0465] 화합물은 실시예 5의 화합물로부터 실시예 2에 기술된 방법에 따라서  $\text{KPF}_6$  대신에  $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$  (나트륨 노나플레이트)을 사용하여 제조한다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.99 6H d, 7.61 6H d, 7.56 6H d, 7.40 6H d, 2.63 9H s.

[0466]

실시예 23



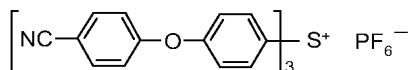
[0468] 의 제조

[0469] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토페논 대신에 4-페녹시-벤조산 메틸 에스테르[21218-94-0]를 사용하여 제조한다. 다음에, 생성물을 실시예 2에 기술된 방법에 따라서  $\text{PF}_6$  염으로 직접 전환시킨다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.08 6H d, 7.70 6H d, 7.27 6H d, 7.12 6H d, 3.91 9H s.

[0470]

실시예 24



[0472] 의 제조

[0473] 화합물은 실시예 1에 기술된 방법에 따라서 4-페녹시아세토페논 대신에 4-페녹시-벤조니트릴[3096-81-9]을 사용하여 제조한다. 다음에, 생성물을 실시예 2에 기술된 방법에 따라서  $\text{PF}_6$  염으로 직접 변형시킨다.

$^1\text{H-NMR}$  data ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.74 6H d, 7.60 6H d, 7.27 6H d, 7.12 6H d.

[0474]

실시예 25

[0476] 조성물은 다음 성분을 혼합하여 제조한다:

[0477] 81.80부 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 카복실레이트(CYRACURE® UVR 6105;

[0478] 제조원: Dow Chemical)

[0479] 11.73부 3-에틸-3-하이드록시메틸-옥세탄(CYRACURE® UVR 6000; 제조원: Dow

[0480] Chemical)

[0481] 5.92부  $\epsilon$ -카프로락탄 트리올(Tone Polyol 301, 제조원: Dow Chemical)

[0482] 0.56부 규소 표면 첨가제(Byk 307, 제조원: BYK)

[0483] 100.0부 오버프린트 바니시, 플렉소 잉크 기본 제형

[0484] 시험되는 화합물은 상기 제형으로 교반시킨 후, 4μm 와이어 바를 사용하여 85μm 두께의 알루미늄 필름에 도포한다. 컨베이어 벨트 위의 샘플을 알루미늄 반사기가 장치된 1x120 W/cm 중간압 수은 램프(IST) 아래로 이동시켜 경화를 수행한다. 각각의 제형을 경화시키는 데에 사용되는 컨베이어 벨트의 최고 속도는 시험되는 광개시제 화합물의 반응성에 대한 척도이다. 결과를 표 1에 기재했다.

표 1

[0485]	광개시제	농도[%]	경화 속도[m/분]
	실시예 6의 광개시제	3	170
	실시예 14의 광개시제	4	200
	실시예 2의 광개시제	4	200