

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07D 487/04

(45) 공고일자 2005년11월15일
(11) 등록번호 10-0527614
(24) 등록일자 2005년11월03일

(21) 출원번호	10-1999-7008433	(65) 공개번호	10-2000-0076332
(22) 출원일자	1999년09월16일	(43) 공개일자	2000년12월26일
번역문 제출일자	1999년09월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/001346	(87) 국제공개번호	WO 1998/41524
국제출원일자	1998년03월07일	국제공개일자	1998년09월24일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 기니 비사우, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 652/97 1997년03월18일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 터너썬컴
미국일리노이주60201에반스톤센트럴스트리트#디디31514

바우던지젤레
스위스체하-1470에슈타바이어-레-라크체민데스파우벳테스14

(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

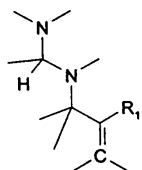
심사관 : 오현식

(54) α -아미노 알켄 화합물, 이의 제조방법 및 당해 화합물을 포함하는 조성물

요약

본 발명은 하나 이상의 화학식 I의 구조 단위를 포함하는, 분자량이 1,000 미만인 유기 화합물에 관한 것이다.

화학식 I



상기식에서,

R_1 은 200 내지 650nm의 파장에서 광을 흡수하여 인접한 탄소-질소 결합을 분해할 수 있는 방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼이다.

화합물은 염기 촉매성 반응에 대한 광개시제이다. 본 발명은 또한 화학식 I의 구조 단위를 갖는 화합물을 포함하는 염기 촉매성 또는 가교결합성 조성물, 광화학적으로 유도된 염기 촉매화된 반응을 수행하는 방법 및 염기 촉매화된 반응에 대한 광개시제로서의 화합물의 용도에 관한 것이다.

색인어

광개시제, 염기 촉매화된 반응, 염기 촉매성 결합제, 잠재성 염기, 감광성

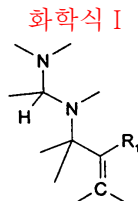
명세서

본 발명은 아미딘 유도체로 광화학적으로 전환될 수 있는 α -아미노 알켄, 이의 제조방법 및 아미딘 유도체의 광화학적 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이들 α -아미노 알켄을 포함하는 염기-중합성 또는 가교결합성 조성물, 광화학적으로 유도된, 염기 촉매화된 반응을 수행하는 방법 및 염기 촉매화된 반응에 대한 광개시제로서 α -아미노 알켄의 용도에 관한 것이다.

각종 유형의 광불안정 화합물, 예를 들면, 카바메이트[참조: Cameron et al., 미국 특허 제5 545 509호 및 이에 인용된 참조문헌; Cameron and Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303], α -케토 카바메이트[참조: Cameron et al., J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 12925], O-아실옥심[참조: Tsunooka et al., J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177], 포름아미드[참조: Nishikubo et al., Polym. J. (1993) 25, 421; idem, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013], 코-아민 착물[참조: C. Kutal et al., J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280]을 사용한 염기의 광분해 생성 및 이들 염기를 사용한 광중합 반응은 이미 기술되어 있다.

올레핀의 광화학적 분자내 γ -수소 제거 반응은 공지되어 있으나, 카보닐 화합물의 상응하는 반응은 기술되어 있지 않다[참조: V. Sreedhara Rao, A. K. Chandra, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 101 (1996), 189 및 이에 인용된 참조문헌]. 올레핀의 상응하는 열 반응은 매우 잘 기술되어 있다[참조: J. L. Ripoll, Y. Vallee in Synthesis (1993), 659 및 이에 인용된 참조문헌].

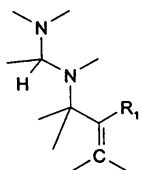
놀랍게도 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 특정 α -아미노 알켄이 가시광선 또는 자외선에 노출됨에 따라 아미딘 그룹을 방출한다는 것을 발견하였다. 이러한 아미딘 그룹은 다수의 염기 촉매성 반응, 특히 중합 반응을 개시하기에 충분히 염기성이다. 당해 화합물은 감도가 높고 치환체 R_1 의 선택을 통해 흡수 스펙트럼은 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다.



당해 화합물에 의해 저장 수명이 극히 긴 염기 촉매성 올리고머 또는 단량체를 사용한 이른바 원-포트(one-pot) 시스템을 제조할 수 있다. 예를 들면, 중합 반응은 광에 노출된 후에만 개시된다. 당해 화합물을, 영향을 미치지 않는 단량체 또는 올리고머에 용해시킬 수 있으므로, 시스템을 용매의 부재 하에 또는 약간의 용매 존재하에 제형화시킬 수 있다. 활성 촉매는 광에 노출된 후에만 형성된다. 염기 촉매성 올리고머 또는 단량체를 사용한 이들 시스템은 여러 용도, 예를 들면, 마감제(finish), 피복물, 성형 화합물 또는 사진 석판 재생에 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 하나 이상의 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 분자량이 1,000 미만인 유기 화합물을 제공한다.

화학식 I



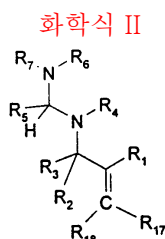
상기 화학식 I에서,

R_1 은 200 내지 650nm의 파장에서 광을 흡수하여 인접한 탄소-질소 결합을 분해시킬 수 있는 방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼이다.

방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼 R_1 은 뢰켈(Huckel)의 $4n+2$ 법칙을 만족시키는 것을 의미한다.

흡수 최대는 방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼 R_1 의 선택을 통해 넓은 범위 내에서 다양할 수 있으며, 화합물의 감광성은 UV 영역에서부터 일광 영역으로 이동할 수 있다.

화학식 I의 구조 단위가 화학식 II의 화합물을 포함하는 유기 화합물이 바람직하다.



상기 화학식 II에서,

R_1 은 200 내지 650nm의 파장에서 광을 흡수하여 인접한 탄소-질소 결합을 분해할 수 있는 방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼이고,

R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소, C_{1-18} 알킬, C_{3-18} 알케닐, C_{3-18} 알키닐 또는 페닐이고,

R_2 가 수소 또는 C_{1-18} 알킬인 경우, R_3 은 추가로 그룹 $-CO-R_{14}$ (여기서, R_{14} 는 C_{1-18} 알킬 또는 페닐이다)이고,

삭제

R_5 는 C_{1-18} 알킬 또는 $NR_{15}R_{16}$ 이고,

R_4 , R_6 , R_7 , R_{15} 및 R_{16} 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-18} 알킬이거나,

R_4 와 R_6 은 함께 C_{2-12} 알킬렌 브릿지를 형성하거나,

R_5 와 R_7 은, R_4 와 R_6 과는 독립적으로, 함께 C_{2-12} 알킬렌 브릿지를 형성하거나,

R_5 가 $NR_{15}R_{16}$ 인 경우, R_{16} 과 R_7 은 함께 C_{2-12} 알킬렌 브릿지를 형성하고,

R_{17} 은 수소 또는 C_{1-18} 알킬이고,

R_{18} 은 수소, C_{1-18} 알킬, 또는 C_{1-18} 알킬, 비닐, C_{3-18} 알케닐, C_{3-18} 알키닐, C_{1-18} 할로알킬, 페닐, NO_2 , OH, CN, OR_{10} , SR_{10} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{12}$ 또는 할로젠에 의해 치환된 페닐이고,

R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 는 수소 또는 C_{1-18} 알킬이다.

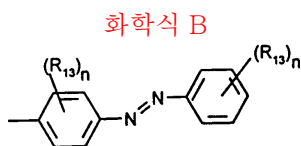
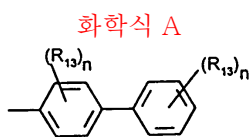
각종 라디칼에서 탄소수 18 이하의 알킬은 직쇄 또는 측쇄 라디칼, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2-급-부틸, 이소부틸, 3-급-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸-헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸헵틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실이다. 탄소수 1 내지 12, 특히 1 내지 6의 알킬이 바람직하다.

탄소수 3 내지 18의 알케닐은 직쇄 또는 측쇄 라디칼, 예를 들면, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소-도데세닐, 올레일, n-2-옥타데세닐 또는 n-4-옥타데세닐이다. 탄소수 3 내지 12, 특히 3 내지 6의 알케닐이 바람직하다.

탄소수 3 내지 18의 알키닐은 직쇄 또는 측쇄 라디칼, 예를 들면, 프로피닐($\text{—}\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}\text{—}\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-부티닐, 3-부티닐, n-2-옥티닐 또는 n-2-옥타데시닐이다. 탄소수 3 내지 12, 특히 3 내지 6의 알키닐이 바람직하다.

C_{2-12} 알킬렌 브릿지의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 또는 도데실렌이다.

R_1 이 치환되지 않거나 C_{1-18} 알킬, C_{3-18} 알케닐, C_{3-18} 알키닐, C_{1-18} 할로알킬, NO_2 , NR_8R_9 , N_3 , OH , CN , OR_{10} , SR_{10} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{12}$ 또는 할로젠에 의해 1회 이상 치환된 페닐, 나프틸, 펜안트릴, 안트라실, 피레닐, 5,6,7,8-테트라하이드로-2-나프틸, 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티아트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 크산테닐, 티옥산틸, 페녹사티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, β -카르볼리닐, 펜안트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 펜안트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐, 테르페닐, 스틸베닐, 플루오레닐 또는 페녹사지닐이거나, R_1 이 화학식 A 또는 B의 라디칼이며, R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 가 수소 또는 C_{1-18} 알킬인 화학식 II의 화합물이 바람직하다.



상기 화학식 A 및 B에서,

R_{13} 은 C_{1-18} 알킬, C_{2-18} 알케닐, C_{2-18} 알키닐, C_{1-18} 할로알킬, NO_2 , NR_8R_9 , OH , CN , OR_{10} , SR_{10} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{12}$ 또는 할로젠이고,

n 은 0 또는 1, 2 또는 3의 수이다.

C_{1-18} 알킬, C_{3-18} 알케닐 및 C_{3-18} 알키닐의 예는 상기에서 정의한 바와 같다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

C_{1-18} 할로알킬의 예는 완전히 또는 부분적으로 할로젠화된 C_{1-18} 알킬이다. 본원에서 할로젠(할로)은 F, Cl, Br 또는 I이다. 이의 예는 모노- 내지 데카플루오로펜틸, 모노- 내지 옥타플루오로부틸, 모노- 내지 헥사플루오로프로필, 모노- 내지 테트라플루오로에틸 및 모노- 및 디플루오로메틸의 위치 이성체 및 또한 상응하는 클로로, 브로모 및 요오도 화합물이다. 퍼플루오르화된 알킬 라디칼이 바람직하다. 이의 예는 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로에틸 및 특히 트리플루오로메틸이다.

NR_8R_9 아미노 그룹의 예는 각각의 모노알킬 또는 디알킬아미노 그룹, 예를 들면, 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 부틸아미노, 펜틸아미노, 헥실아미노, 옥타데실아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디이소프로필아미노, 디-n-부틸아미노, 디-이소부틸아미노, 디펜틸아미노, 디헥실아미노 또는 디옥타데실아미노이다. 또한, 디알킬아미노 그룹은 2개의 라디칼이 서로 독립적으로 측쇄 또는 직쇄인 그룹, 예를 들면, 메틸에틸아미노, 메틸-n-프로필아미노, 메틸이소프로필아미노, 메틸-n-부틸아미노, 메틸이소부틸아미노, 에틸이소프로필아미노, 에틸-n-부틸아미노, 에틸이소부틸아미노, 에틸-3급-부틸아미노, 이소프로필-n-부틸아미노 또는 이소프로필이소부틸아미노이다.

탄소수 18 이하의 알콕시 그룹 OR_{10} 은 직쇄 또는 측쇄 라디칼, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소프로톡시, n-부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 옥톡시, 데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. 탄소수 1 내지 12, 특히 1 내지 8, 예를 들면 1 내지 6의 알콕시가 바람직하다.

티오알킬 그룹 SR_{10} 의 예는 알킬 라디칼이 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 티오메틸, 티오에틸, 티오프로필, 티오부틸, 티오펜틸, 티오헥실, 티오헵틸, 티오옥틸 또는 티오옥타데실이다.

라디칼 R_1 의 예는 페닐, 나프틸, 펜안트릴, 안트라실, 비페닐릴, 피레닐, 5,6,7,8-테트라하이드로-2-나프틸, 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티아트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 크산테닐, 티옥산틸, 페녹사티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, β -카르볼리닐, 펜안트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 펜안트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐, 비페닐, 스틸베닐, 테르페닐, 플루오레닐, 페녹사지닐, 메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 2,4,6-트리메톡시페닐, 3,4,5-트리메톡시페닐, 브로모페닐, 톨릴, 크실릴, 메시틸, 니트로페닐, 디메틸아미노페닐, 디에틸아미노페닐, 아미노페닐, 디아미노페닐, 티오메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-페닐아미노-4-나프틸, 1-메틸나프틸, 2-메틸나프틸, 1-메톡시-2-나프틸, 2-메톡시-1-나프틸, 1-디메틸아미노-2-나프틸, 1,2-디메틸-4-나프틸, 1,2-디메틸-6-나프틸, 1,2-디메틸-7-나프틸, 1,3-디메틸-6-나프틸, 1,4-디메틸-6-나프틸, 1,5-디메틸-2-나프틸, 1,6-디메틸-2-나프틸, 1-하이드록시-2-나프틸, 2-하이드록시-1-나프틸, 1,4-디하이드록시-2-나프틸, 7-펜안트릴, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 3-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 4-디벤조푸릴, 4,7-디벤조푸릴, 4-메틸-7-디벤조푸릴, 2-크산테닐, 8-메틸-2-크산테닐, 3-크산테닐, 2-페녹사티에닐, 2,7-페녹사티에닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 5-메틸-3-피롤릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 5-이미다졸릴, 2-메틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-5-이미다졸릴, 3-피라졸릴, 1-메틸-3-피라졸릴, 1-프로필-4-피라졸릴, 2-피라지닐, 5,6-디메틸-2-피라지닐, 2-인돌리지닐, 2-메틸-3-이소인돌릴, 2-메틸-1-이소인돌릴, 1-메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인돌릴, 1,5-디메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인다졸릴, 2,7-디메틸-8-푸리닐, 2-메톡시-7-메틸-8-푸리닐, 2-퀴놀리지닐, 3-이소퀴놀릴, 6-이소퀴놀릴, 7-이소퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 3-메톡시-6-이소퀴놀릴, 2-퀴놀릴, 6-퀴놀릴, 7-퀴놀릴, 2-메톡시-3-퀴놀릴, 2-메톡시-6-퀴놀릴, 6-프탈라지닐, 7-프탈라지닐, 1-메톡시-6-프탈라지닐, 1,4-디메톡시-6-프탈라지닐, 1,8-나프티리딘-2-일, 2-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐, 2,3-디메틸-6-퀴녹살리닐, 2,3-디메톡시-6-퀴녹살리닐, 2-퀴나졸리닐, 7-퀴나졸리닐, 2-디메틸아미노-6-퀴나졸리닐, 3-신놀리닐, 6-신놀리닐, 7-신놀리닐, 3-메톡시-7-신놀리닐, 2-프테리디닐, 6-프테리디닐, 7-프테리디닐, 6,7-디메톡시-2-프테리디닐, 2-카르바졸릴, 3-카르바졸릴, 9-메틸-2-카르바졸릴, 9-메틸-3-카르바졸릴, β -카르볼린-3-일, 1-메틸- β -카르볼린-3-일, 1-메틸- β -카르볼린-6-일, 3-펜안트리디닐, 2-아크리디닐, 3-아크리디닐, 2-페리미디닐, 1-메틸-5-페리미디닐, 5-펜안트롤리닐, 6-펜안트롤리닐, 1-페나지닐, 2-페나지닐, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 2-페노티아지닐, 3-페노티아지닐, 10-메틸-3-페노티아지닐, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 4-메틸-3-푸라자닐, 2-페녹사지닐 또는 10-메틸-2-페녹사지닐이다.

특히 바람직하게는, R_1 은 치환되지 않거나 C_{1-18} 알킬, C_{1-18} 할로알킬, NR_8R_9 , CN, NO_2 , N_3 , SR_{10} 또는 OR_{10} 에 의해 1회 이상 치환된 페닐, 나프틸, 피레닐, 티옥산틸, 티아트레닐 또는 페노티아지닐이거나, R_1 은 상기한 화학식 A 또는 B의 라디칼이다.

또한, R_1 이 치환되지 않거나 CN, NR_8R_9 , NO_2 , CF_3 , SR_{10} 또는 OR_{10} 에 의해 1회 이상 치환된 페닐, 피레닐 또는 나프틸이거나, R_1 이 상기 정의한 바와 같은 화학식 A 또는 B의 라디칼인 화합물이 특히 바람직하다.

매우 특히 바람직하게는 R_1 은 페닐, 4-아미노페닐, 4-메틸티오펜, 4-트리플루오로메틸페닐, 4-니트로페닐, 2,4,6-트리메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 나프틸, 안트라실, 피레닐 또는 상기 정의한 바와 같은 화학식 A 또는 B의 라디칼이다.

R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 바람직하게는 수소 또는 C_{1-6} 알킬이다. R_4 와 R_6 이 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지인 것이 바람직하다.

바람직하게는, R_5 와 R_7 은 C_{2-6} 알킬렌 브릿지이거나, R_5 가 $NR_{15}R_{16}$ 인 경우, R_{16} 과 R_7 은 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지이다.

바람직하게는, R_{17} 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, R_{18} 은 수소, C_{1-4} 알킬 또는 페닐이다.

특히 바람직한 그룹의 화학식 II의 화합물은

R_1 이 치환되지 않거나 CN, NR_8R_9 , NO_2 , CF_3 , SR_{10} 또는 OR_{10} 에 의해 1회 이상 치환된 페닐, 나프틸 또는 피레닐이거나, R_1 이 상기 정의한 바와 같은 화학식 A 또는 B의 라디칼이고,

n 이 0이고,

라디칼 R_8 , R_9 , R_{10} 및 R_{13} 이 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고,

R_2 및 R_3 이 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고,

R_4 , R_6 및 R_7 이 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고,

R_5 가 C_{1-6} 알킬 또는 $NR_{15}R_{16}$ 이고,

R_{15} 및 R_{16} 이 수소 또는 C_{1-6} 알킬이거나,

R_4 와 R_6 이 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지를 형성하거나,

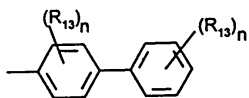
R_5 와 R_7 이, R_4 와 R_6 과는 독립적으로, 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지를 형성하거나,

R_5 가 $NR_{15}R_{16}$ 인 경우, R_{16} 과 R_7 이 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지를 형성하고,

R_{17} 이 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고,

R_{18} 이 수소, C_{1-4} 알킬 또는 페닐인 화합물이다.

R_1 이 치환되지 않거나 CN, NR_8R_9 , NO_2 , CF_3 , SR_{10} 또는 OR_{10} 에 의해 1회 이상 치환된 페닐 또는 나프틸이거나, R_1 이 화학식 A의 라디칼이고,
화학식 A



n 이 0이고,

라디칼 R_8 , R_9 및 R_{10} 이 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고,

R_2 및 R_3 이 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고,

R_4 와 R_6 이 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지를 형성하고,

R_5 와 R_7 이 함께 C_{2-6} 알킬렌 브릿지를 형성하고,

R_{17} 이 수소이고,

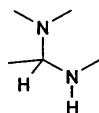
R_{18} 이 수소 또는 C_{1-4} 알킬인 화학식 II의 유기 화합물이 특히 바람직하다.

삭제

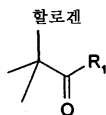
삭제

또한, 본 발명은 화학식 III의 구조 단위를 포함하는 화합물을 화학식 IV의 구조 단위를 포함하는 화합물과 반응시키는 제 1 단계 및 상기 수득한 반응 생성물을 포스포늄 염과 비티히 반응(Wittig reaction)시키는 제2 단계를 포함하여, 상기 정의한 바와 같은 화학식 I의 구조 단위를 갖는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 III



화학식 IV



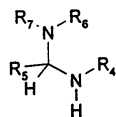
상기 화학식 III 및 IV에서,

할로젠은 F, Cl, Br 또는 I이고,

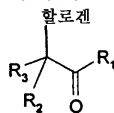
R_1 은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

화학식 V의 화합물을 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 제1 단계 및 상기 수득한 반응 생성물을 화학식 1의 포스포늄 염과 비티히 반응시키는 제2 단계를 포함하여, 화학식 II의 화합물을 제조하는 방법이 바람직하다.

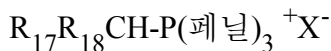
화학식 V



화학식 VI



화학식 VII-1



상기 화학식 V, VI 및 1에서,

라디칼 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_{17} 및 R_{18} 은 바람직한 의미를 포함하여 상기 정의한 바와 같고,

할로젠은 F, Cl, Br 또는 I이며,

X는 F, Cl, Br, I 또는 테트라플루오로보레이트이다.

적합한 비티히 시약(포스포늄 염)은 시판되고 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Lancaster Chemical Catalogue, Appendix 1, pages A2-A6]에 언급되어 있다. 이의 예는 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 에틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄 요오다이드, n-프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, n-부틸트리페닐포스포늄 클로라이드, n-부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 이소부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n-아밀트리페닐포스포늄 브로마이드, 이소아밀트리페닐포스포늄 브로마이드, n-헥실트리페닐포스포늄 브로마이드, n-헵틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n-옥틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n-노닐트리페닐포스포늄 브로마이드, n-데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n-운데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n-도데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n-테트라데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n-헥사데실트리페닐포스포늄 브로마이드, 트리메틸실릴메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-디메틸아미노에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-클로로에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-하이드록시에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 1,3-브로모프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-브로모부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-(1,3-디옥산-2-일)에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 사이클로프로필메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-카복시부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-카보에톡시부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-펜틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 5-헥세닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 3-페닐프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 에틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 트리메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 테트라메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 펜타메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 이소프로필트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-아밀트리페닐포스포늄 브로마이드, 사이클로프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 사이클로펜틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 사이클로헥실트리페닐포스포늄 브로마이드, 사이클로헵틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 알릴트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-메틸알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 3-메틸알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 3,3-디메틸알릴트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-부텐-1,4-비스(트리페닐포스포늄 클로라이드), 신나밀트리페닐포스포늄 클로라이드, 신나밀트리페닐포스포늄 브로마이드, 프로파르길트리페닐포스포늄 브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 2-메틸벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 3-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-메틸벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-하이드록시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-메톡시벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-에톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-부톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-플루오로벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-클로로벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-브로모벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-시아노벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-카보메톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-니트로벤질트리페닐포스포늄 브로마이드 하이드레이트, 4-니트로벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, o-크실렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), p-크실렌비스(트리페닐포스포늄 클로라이드), p-크실렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 1-나프틸메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤즈하이드릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 하이드록시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 메톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 클로로메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 메틸티오메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 페닐티오메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 1,3-디티안-2-일트리페닐포스포늄 클로라이드, 포르밀메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 아세트닐트리페닐포스포늄 클로라이드, 아세트닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 펜아실트리페닐포스포늄 브로마이드, α-메틸펜아실트

리페닐포스포늄 브로마이드, 카보메톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 카보메톡시메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 카보에톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 카보에톡시메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 1-카보에톡시에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 메틸 4-(트리페닐포스포니오)크로토네이트 브로마이드, 1-카보에톡시사이클로프로필트리페닐포스포늄 테트라플루오로보레이트, 시아노메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 2-(트리페닐포스포라닐리덴)석신산 무수물, 9-플루오레닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 비닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 또는 1,2-비닐렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드)이다.

화학식 V의 화합물과 화학식 VI의 화합물과의 반응은 그 자체가 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 유익하게는, 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들면, 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화 탄화수소(예: 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등), 알칸올(예: 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등) 및 에테르(예: 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등) 및 이러한 용매의 혼합물을 사용한다.

반응은 적합하게는 -10 내지 100℃의 온도범위에서 수행할 수 있다. 10 내지 50℃의 반응 온도가 바람직하다.

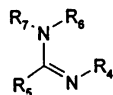
비티히 반응은 통상의 방법으로 수행할 수 있다. 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들면, 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화 탄화수소(예: 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등), 알칸올(예: 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등) 및 에테르(예: 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등) 및 이러한 용매의 혼합물을 사용하는 것이 유익하다.

반응은 -10 내지 100℃의 온도범위에서 수행할 수 있다. 10 내지 70℃의 범위가 바람직하다.

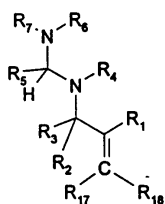
본 발명의 광잠재성 염기의 제조 동안, 이성체 혼합물이 형성될 수 있다. 이들은 숙련가에게 친숙한 통상의 방법으로 분리할 수 있다. 또는, 특정 생성된 이성체 혼합물을 광잠재성 염기로서 직접 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은 화학식 II의 화합물을 파장이 200 내지 650nm인 광에 노출시킴을 포함하여, 화학식 VII의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 VII



화학식 II



상기 화학식 II 및 VII에서,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_{17} 및 R_{18} 은 바람직한 의미를 포함하여 상기 정의한 바와 같다.

반응은 유익하게는 용매 또는 용매 혼합물 중에서 수행한다. 유익하게는 사실상 모든 광이 반응 용기에 흡수되도록 화학식 II의 화합물의 농도를 조절한다.

반응 용액을 바람직하게는 교반하고, 경우에 따라, 노출 동안 냉각한다.

적합한 용매는 상술한 바와 같다.

본 발명에 따라, 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 유기 화합물은 광잠재성(photolabile) 염기로서 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 A) 화학식 I의 구조 단위를 갖는 하나 이상의 화합물 및 B) 염기 축매화된 부가 또는 치환 반응할 수 있는 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 조성물을 추가로 제공한다.

상기 기술한 바와 같은 화학식 II의 유기 화합물이 바람직하다.

염기 축매화된 부가 또는 치환 반응은 저분자량 화합물(단량체), 올리고머, 중합체성 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을 사용하여 수행할 수 있다. 신규한 광개시제를 사용하여 단량체 및 올리고머/중합체 둘 다와 수행할 수 있는 반응의 예는 크노에베나겔(Knoevenagel) 반응 또는 미카엘 부가 반응이다.

성분 B)가 음이온성 중합 가능하거나 가교결합 가능한 유기 물질인 조성물이 특히 흥미롭다. 유기 물질은 일작용성 또는 다작용성 단량체, 올리고머 또는 중합체의 형태일 수 있다.

특히 바람직한 올리고머성/중합체성 시스템은 피복 분야에서 통상적인 결합제이다.

이러한 염기 축매성 결합제의 예는 다음과 같다:

a) 알콕시실란 또는 알콕시실록산 측쇄 그룹을 갖는 아크릴레이트 공중합체, 예를 들면, 미국 특허 제4,772,672호 또는 미국 특허 제4,444,974호에 기술된 중합체,

b) 하이드록실-함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르, 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

c) 폴리아크릴레이트가 카복실 또는 무수물 그룹을 함유하는 작용성 폴리아크릴레이트, 및 폴리에폭사이드를 포함하는 2-성분 시스템,

d) 불소-개질되거나 규소-개질된 하이드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르, 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

e) (폴리)케티민 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

f) (폴리)케티민 및 불포화 아크릴레이트 수지 또는 아세토아세테이트 수지 또는 메틸 α -아크릴아미도메틸글리콜레이트를 포함하는 2-성분 시스템,

h) (폴리)옥사졸리딘, 및 무수물 그룹을 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 불포화 아크릴레이트 수지 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

i) 에폭시-작용성 폴리아크릴레이트, 및 카복실-함유 또는 아미노-함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템,

l) 알릴 글리시딜 에테르를 기본으로 하는 중합체,

m) (폴리)알콜 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템, 및

n) α, β -에틸렌계 불포화 카보닐 화합물, 및 예를 들면, 유럽 특허공보 제0 161 697호에 기술된 바와 같이, (폴리)말로네이트 그룹에 대하여 활성화된 CH_2 그룹이 주쇄 또는 측쇄 또는 이들 둘 다에 존재할 수 있는 활성화된 CH_2 그룹을 포함하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템. 활성화된 CH_2 그룹을 갖는 또 다른 화합물은 (폴리)아세토아세테이트 및 (폴리)시아노아세테이트이다.

이들 염기 축매성 결합제 중에서 다음이 특히 바람직하다:

b) 하이드록실-함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르, 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

c) 폴리아크릴레이트가 카복실 또는 무수물 그룹을 함유하는 작용성 폴리아크릴레이트, 및 폴리에폭사이드를 포함하는 2-성분 시스템,

i) 에폭시-작용성 폴리아크릴레이트, 및 카복실-함유 또는 아미노-함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템,

m) (폴리)알콜 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템, 및

n) α, β -에틸렌계 불포화 카보닐 화합물, 및 활성화된 CH_2 그룹이 주쇄 또는 측쇄 또는 이들 둘 다에 존재할 수 있는 활성화된 CH_2 그룹을 포함하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템.

α, β -에틸렌계 불포화 카보닐 화합물 및 (폴리)말로네이트를 포함하는 2-성분 시스템 및 이의 제조방법은 유럽 특허공보 제0 161 687호에 기술되어 있다. 말로네이트 그룹은 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 에폭시 수지, 폴리아미드 또는 폴리비닐 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 결합될 수 있다. 사용되는 α, β -에틸렌계 불포화 카보닐 화합물은 카보닐 그룹에 의해 활성화된 이중 결합일 수 있다. 이의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 또는 아미드이다. 에스테르 그룹에서, 추가의 하이드록실 그룹이 존재할 수 있다. 디에스테르 및 트리에스테르도 가능하다.

전형적인 예는 헥산디올 디아크릴레이트 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다. 아크릴산 대신에 또 다른 산 및 이의 에스테르 또는 아미드, 예를 들면, 크로톤산 또는 신남산을 사용할 수 있다.

염기 촉매작용하에, 시스템의 성분은 실온에서 서로 반응하여 다수의 적용에 적합한 가교결합된 피복 시스템을 형성한다. 이의 우수한 고유 내후성 덕분에, 예를 들면, 옥외 적용에 적합하며, 경우에 따라, UV 흡수제 및 기타 광 안정화제에 의해 추가로 안정화시킬 수 있다.

신규한 조성물에서 성분 B)로서 적합한 기타 시스템은 에폭시 시스템이다. 에폭시 수지는 성분 B)가 에폭시 수지 기술에 통상적인 한 에폭시 수지를 포함하는 신규한 경화성 혼합물을 제조하는데 적합하며, 이러한 에폭시 수지의 예는 다음과 같다:

I) 분자 내에 2개 이상의 카복실 그룹을 갖는 화합물을 에피클로로하이드린 또는 β -메틸-에피클로로하이드린과 반응시켜 수득한 폴리글리시딜 및 폴리(β -메틸글리시딜)에스테르. 반응은 적합하게는 염기의 존재하에 수행한다. 분자 내에 2개 이상의 카복실 그룹을 갖는 화합물로서, 지방족 카복실산을 사용할 수 있다. 이러한 폴리카복실산의 예는 옥살산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 또는 이량체성 또는 삼량체성 리놀레산이다. 그러나, 지환족 폴리카복실산, 예를 들면, 테트라하이드로프탈산, 4-메틸테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산 또는 4-메틸헥사하이드로프탈산을 사용할 수도 있다. 또한, 방향족 폴리카복실산, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산을 사용할 수 있다.

II) 2개 이상의 유리(free) 알콜성 하이드록실 그룹 및/또는 페놀성 하이드록실 그룹을 갖는 화합물을 알칼리성 조건하에 또는 산성 촉매의 존재하에 에피클로로하이드린 또는 β -메틸에피클로로하이드린과 반응시킨 다음 알칼리로 처리하여 수득할 수 있는 폴리글리시딜 또는 폴리(β -메틸글리시딜)에테르. 이러한 유형의 글리시딜 에테르는, 예를 들면, 아크릴 알콜 (예: 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 프로판-1,2-디올 또는 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-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨) 및 폴리에피클로로하이드린으로부터 유도된다. 또한, 이들은 지환족 알콜, 예를 들면, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 비스(4-하이드록시사이클로헥실)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판으로부터 유도되거나 방향족 핵, 예를 들면, N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-하이드록시에틸아미노)디페닐메탄을 가질 수 있다. 글리시딜 에테르는 또한 단핵 페놀, 예를 들면, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논으로부터 유도되거나, 다핵 페놀, 예를 들면, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-디하이드록시비페닐, 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판을 기본으로 하고 알데하이드, 예를 들면, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 클로랄 또는 푸르푸랄알데하이드를 페놀, 예를 들면, 페놀 또는 핵이 염소 원자 또는 C_{1-9} 알킬 그룹에 의해 치환된 페놀, 예를 들면, 4-클로로페놀, 2-메틸페놀 또는 4-3급-부틸페놀 또는 상기 언급한 유형의 비스페놀과 축합시켜 수득할 수 있는 노볼락으로부터 유도될 수 있다.

III) 에피클로로하이드린과 2개 이상의 아민 수소 원자를 함유하는 아민과의 반응 생성물의 탈염산화에 의해 수득할 수 있는 폴리(N-글리시딜) 화합물. 이들 아민은, 예를 들면, 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄이다. 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 사이클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 예를 들면, 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아 및 하이단토인(예: 5,5-디메틸하이단토인)의 디글리시딜 유도체를 포함한다.

IV) 폴리(S-글리시딜) 화합물, 예를 들면, 디티올(예: 에탄-1,2-디티올) 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르로부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체.

V) 지환족 에폭시 수지, 예를 들면, 비스(2,3-에폭시사이클로펜틸)에테르, 2,3-에폭시사이클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시사이클로펜틸옥시)에탄 또는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3',4'-에폭시사이클로헥산카복실레이트.

또는, 1,2-에폭사이드 그룹이 상이한 헤테로 원자 및/또는 작용성 그룹에 결합된 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 이들 화합물은, 예를 들면, 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산의 글리시딜 에테르 글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸하이단토인 또는 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜하이단토인-3-일)프로판올을 포함한다.

에폭시 수지의 혼합물을 성분 B)로서 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따라, 성분 B)로서 에폭시 수지 또는 상이한 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

조성물은 성분 A)인 광개시제를 성분 B)를 기준으로 하여 바람직하게는 0.01 내지 10중량%의 양으로 포함한다.

성분 A)인 광개시제 이외에, 광중합성 혼합물은 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 이의 예는 조기 중합을 방지하기 위한 열적 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애 페놀(예: 2,6-디(3급-부틸)-p-크레졸)이다. 암실 저장 안정성을 증가시키기 위해, 구리 화합물(예: 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트), 인 화합물(예: 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트), 4급 암모늄 화합물(예: 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드) 또는 하이드록실아민 유도체(예: N-디에틸-하이드록실아민)을 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 배제시키기 위하여, 중합체에서 이들의 가용성 부족에 기인하여 중합 개시시 표면으로 이동하여 공기의 침입을 방지하는 투명한 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스-형 물질을 가할 수 있다. 또한, 산소-불침투성 층을 적용할 수도 있다. 소량으로 가할 수 있는 광 안정화제는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 형태이다. 개개 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을 입체 장애 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 사용할 수 있다.

이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸의 혼합물, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀], 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 생성물, [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-(여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐이다).

2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥톡시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

3. 치환된 및 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸-벤조일)레소르시놀, 벤조일레조르시놀, 2,4-디-3급-부틸페닐-, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트.

4. 아크릴레이트, 예를 들면, 에틸 또는 이소옥틸 α -시아노- β,β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카보메톡시신나메이트, 메틸 및 부틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

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

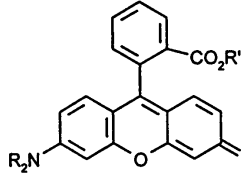
6. 옥살아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2,2'-디-도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 이와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-치환된 옥사닐리드의 혼합물.

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실/트리데실옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-이소데실옥시 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트.

추가적 첨가제의 예는 다음과 같다:

충전제 및 강화제, 예를 들면, 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리 비이드, 석면, 활석, 카울린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목분 및 기타 천연 생성물의 가루 또는 섬유, 합성 섬유. 기타 첨가제, 예를 들면, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동 첨가제, 촉매, 균염 보조제, 증백제, 방염 가공제, 대전방지제, 발포제. 상기 기술한 첨가제 이외에, 추가의 공개시약이 존재할 수 있다. 일반적으로, 이들은, 예를 들면, 에너지 전이 또는 전자 전이를 사용하여 전반적인 양자 수율을 개선시키는 염료이다. 공개시제로서 가할 수 있는 적합한 염료의 예는 트리아릴메탄, 예를 들면, 말라카이트 그린, 인돌린, 티아진, 예를 들면, 메틸렌 블루, 크산톤, 티오크산톤, 옥사진, 아크리딘 또는 페나진, 예를 들면, 사프



라닌, 및 화학식 R_2N 의 로다민(여기서, R은 알킬 또는 아릴이고, R'는 수소, 알킬 또는 아릴 라디칼이다), 예를 들면, 로다민 B, 로다민 6G 또는 비올라민 R 및 또한 설포르호다민 B 또는 설포르호다민 G이다.

티오크산톤, 옥사진, 아크리딘, 페나진 및 로다민이 바람직하다.

이와 관련하여, 염료와 보레이트의 배합물이 적합하다고 예를 들면, 문헌[참조: 미국 특허 제4 772 530호, 영국 특허 제2 307 474호, 영국 특허 제2 307 473호, 영국 특허 제2 307 472호 및 유럽 특허 제775 706호]에 기술되어 있다.

상기 기술한 염기 촉매성(경화성) 결합제인 성분 B) 이외에, 조성물은 또한 기타 결합제를 포함할 수 있다. 추가의 올레핀계 불포화 화합물도 예를 들면, 가능하다. 불포화 화합물은 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 갖는 단량체의 예는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트이다. 실리콘 아크릴레이트도 흥미롭다. 추가의 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예: 이소부틸 비닐 에테르), 스티렌, 알킬- 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드이다.

2개 이상의 이중 결합을 갖는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다.

비교적 고분자량(올리고머)의 다중불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 폴리에스테르 또는 비닐 에테르 그룹 또는 에폭시 그룹을 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 대부분 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 약 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머 및 또한, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 수지를 갖는 말레이트-종결 올리고머를 사용할 수 있다. 특히, 비닐 에테르-작용성 올리고머 및 중합체의 배합물이 매우 적합한 것으로 국제 공개공보 제WO 90/01512호에 기술되어 있다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산-작용화 단량체의 공중합체도 적합하다. 이러한 종류의 불포화 올리고머를 예비 중합체라 한다.

특히 적합한 예는 에틸렌계 불포화 카복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 쇠 또는 측쇄 그룹에 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체 및 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체 및 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이다.

또한, 이러한 유리 라디칼 경화성 단량체, 올리고머/중합체를 사용하는 경우, 유리 라디칼로 해리되는 추가의 광개시제를 가하는 것이 적합하다. 이러한 광개시제는 공지되어 있으며, 시판되고 있다. 예는 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토펜, 아세토펜 유도체, 예를 들면, α-하이드록시사이클로알킬 페닐 케톤, 디알콕시아세토펜, α-하이드록시- 또는 α-아미노아세토펜, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 모노아실 포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 페로센 또는 티타노센이다.

예는 유럽 공개특허공보 제284 561호에 명시되어 있다. 경화/가교결합이 상이한 메카니즘으로 수행되는 이러한 종류의 중합체 시스템을 혼성 시스템이라 한다.

신규한 조성물은 특히 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우 비반응성 결합제를 가할 수 있다. 비반응성 결합제의 양은, 예를 들면, 전체 고체 함량을 기준으로 하여, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 비반응성 결합제의 선택은 사용 분야 및 이를 사용하는데 요구되는 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에서 현상 가능성, 기판에 대한 접착성 및 산소에 대한 감도에 따른다.

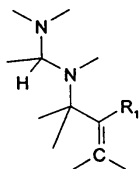
적합한 결합제의 예는 분자량이 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인 중합체이다. 예는 단독중합체성 및 공중합체성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트), 셀룰로즈 에스테르 및 에테르, 예를 들면, 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 사이클릭 고무, 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체, 예를 들면, 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드) 및 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)이다.

또한, 본 발명은

A) 화학식 I의 구조 단위를 갖는 하나 이상의 화합물 및

B) 염기 촉매화된 반응할 수 있는 하나 이상의 유기 화합물, 즉 상기 기술한 바와 같은 조성물을 파장이 200 내지 650nm 인 광으로 조사함을 포함하여, 염기 촉매화된 반응을 수행하는 방법을 제공한다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1 은 200 내지 650nm의 파장에서 광을 흡수하여 인접한 탄소-질소 결합을 분해할 수 있는 방향족 또는 헤테로 방향족 라디칼이다.

성분 A)는 바람직하게는 기술된 바람직한 의미를 포함하는 상기 기술한 바와 같은 화학식 II의 유기 화합물이다.

염기 촉매화된 반응의 예 및 바람직한 의미는 상기에 이미 기술하였다.

몇몇 경우에 광에 노출시키는 동안 또는 노출 후에 가열하는 것이 유익할 수 있다. 이러한 방법에서 대부분의 경우에 가교결합 반응을 촉진시킬 수 있다.

또한, 피복물, 성형 조성물 또는 광구조화된 층을 제조하기 위해 상기 기술한 방법은 본 발명에 따른다.

신규한 조성물의 광에 대한 감도는 일반적으로 약 200nm로부터 UV 영역을 통해 적외선 영역(약 20,000nm, 특히 1,200nm)으로 연장되므로 범위가 매우 광범위하다. 적합한 방사선은 예를 들면 일광 또는 인공 광원으로부터의 광을 포함한다. 따라서, 다수의 매우 상이한 유형의 광원을 사용할 수 있다. 점원 및 편평한 방사기(램프 카펫) 둘 다가 적합하다. 싱크로트론 또는 레이저 플라즈마를 사용하여 생성되는 카본 아크 램프, 크세논 아크 램프, 중압, 고압 및 저압 수은 램프, 경우에 따라 금속 할라이드로 도핑된 것(금속 할로젠 램프), 마이크로파-자극 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광

튜브, 형광 램프, 백열 아르곤 램프, 전자 섬광, 사진 투광 램프, 전자 빔 및 X-선을 예로 들 수 있다. 램프와 노광시킬 본 발명에 따르는 기관 사이의 거리는 적용 및 램프의 유형 및 세기에 따라 다양할 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm이다. 또한, 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저가 특히 적합하다. 가시 영역 또는 IR 영역의 레이저를 사용할 수도 있다. 본원에서는 신규한 물질의 높은 감도 및 레이저 라인에 대한 공개시약로서의 염료 적합성이 매우 유익하다. 이러한 방법에 의해, 전자 산업, 석판 오프셋 인쇄 플레이트 또는 릴리프 인쇄 플레이트, 및 사진 영상 기록 물질에서 인쇄 회로를 제조할 수 있다.

신규한 조성물은 여러 용도에, 예를 들면, 인쇄 잉크, 투명 피복물, 예를 들면, 나무 또는 금속에 대한 화이트 페인트, 특히 종이, 나무, 금속 또는 플라스틱에 대한 피복 물질, 분말 피복물, 빌딩 및 도로를 마킹하기 위한 일광-경화성 피복물, 사진 재생 공정, 홀로그래픽 기록 물질, 영상 기록 공정 또는 유기 용매 또는 수성-알칼리성 매질을 사용하여 현상할 수 있는 인쇄 플레이트의 제조, 스크린 인쇄에 대한 마스크의 제조, 치아 충전 물질, 감압성 접착제를 포함하는 접착제, 적층 수지, 부식 내식막 또는 영구 내식막 및 전자 회로에 대한 납땜 마스크, 매스 경화(투명한 금형에서 UV 경화) 또는, 예를 들면, 미국 특허 제4,575,330호에 기술된 바와 같은 입체 석판 공정에 의한 3차원 물품의 제조, 복합 물질(예: 유리 섬유 및/또는 기타 섬유 및 기타 보조제를 함유할 수 있는 스티렌 폴리에스테르) 및 기타 박층 조성물의 제조, 전자 부품의 피복 또는 캡슐화 또는 광섬유의 피복물로서 사용할 수 있다.

표면 피복물에서, 예비 중합체와 또한 일불포화 단량체를 함유하는 다중불포화 단량체의 혼합물을 사용하는 것이 통상적이다. 본원에서 예비 중합체는 피복 필름의 특성에 주로 영향을 주므로 숙련가는 이를 변화시켜 경화된 필름의 특성에 영향을 준다. 다중불포화 단량체는 피복 필름이 불용성 있게 하는 가교결합체로서 작용한다. 일불포화 단량체는 이의 점도를 용매의 부재하에 감소시키는 방법으로 반응성 희석체로서 작용한다.

불포화 폴리에스테르 수지는 대부분 일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2-성분 시스템으로 사용된다. 감광성 내식막에서, 특정 1-성분 시스템, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제2 308 830호에 기술된 바와 같이 폴리말레인이미드, 폴리칼론 또는 폴리이미드가 종종 사용된다.

신규한 광경화성 조성물은 보호 피복물을 적용하거나 상을 영상식으로 노출시키기 쉬운 각종 기관, 예를 들면, 특히 필름 형태의 나무, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱(예: 폴리에스테르), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로즈 아세테이트 및 금속(예: Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂)에 대한 피복 물질로서 적합하다.

기관을 액체 조성물인 용액 또는 현탁액을 기관에 도포하여 피복할 수 있다. 용매의 선택 및 농도는 조성물의 형태 및 피복 공정에 주로 의존한다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉, 성분과 화학 반응하지 않아야 하며 피복 공정 후 건조 방법에 의해 제거할 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트이다.

공지된 피복 공정, 예를 들면, 스핀(spin) 피복, 딥(deep) 피복, 나이프(knife) 피복, 커튼(curtain) 피복, 브러싱(brushing), 분무, 특히 정전기 분무 및 역 롤(reverse roll) 피복 및 전기 영동 증착을 사용하여, 용액을 기관에 균일하게 도포한다. 또한, 감광성 층을 일시적, 가요성 지지체에 도포한 다음, 최종 기관, 예를 들면, 구리-합판 회로 보드를 적층화를 통한 층의 전이 방법을 사용하여 피복할 수 있다.

적용되는 양(층 두께) 및 기관(층 지지체)의 성질은 목적하는 적용 분야의 함수이다. 층의 두께 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 100 μ m 이상이다.

신규한 감광성 조성물은 영상식(imagewise)으로 노출시킬 수 있다. 이러한 경우에 이들은 네가티브 내식막으로서 사용된다. 이들은 전자 공학(전류 내식막, 에칭 내식막 및 납땜 내식막), 인쇄 플레이트, 예를 들면, 오프셋 인쇄 플레이트, 플렉서 및 릴리프 인쇄 플레이트 또는 스크린 인쇄 플레이트의 제조, 마킹 스탬프의 제조에 적합하며, 화학적 밀링 또는 집적 회로의 제조시 마이크로 내식막으로서 사용될 수 있다. 따라서, 가능한 층 지지체 및 피복된 기관의 공정 조건에서 폭넓은 변화가 가능하다.

용어 "영상식" 노출은 예정된 패턴, 예를 들면, 슬라이드를 함유하는 광마스크를 통한 노출, 예를 들면, 피복된 기관의 표면 위에서 컴퓨터 조절하에 이동되어 영상을 생성시키는 레이저 빔에 의한 노출 및 컴퓨터 제어 전자 빔으로의 조사에 관한 것이다.

물질의 영상식 노출에 이어 그리고 현상 전에, 노출된 부분 만이 열 경화되는 간단한 열 처리를 수행하는 것이 유익할 수 있다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 150℃, 바람직하게는 80 내지 130℃이고, 열 처리 지속 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.

광경화에 대한 추가의 사용 분야는 금속 피복, 예를 들면 금속 패널 및 튜브, 캔 또는 병 상단의 표면-피복 및 중합체 피복물에 대한 광경화, 예를 들면, PVC를 기본으로 하는 마루 또는 벽 커버링이다.

종이 피복물의 광경화의 예는 라벨, 레코드판 케이스 또는 책 커버의 무색 바니싱이다.

복합 조성물로부터 제조된 성형품을 경화시키기 위한 신규한 화합물의 용도는 흥미롭다. 복합 조성물은 자가 지지 매트릭스 물질, 예를 들면, 유리-섬유 직물로 제조되거나, 예를 들면, 광경화 제형과 함께 주입되는 식물 섬유로 제조된다[참조: K. P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85(1995), 366-370]. 본 발명에 따르는 화합물을 사용하여 복합 조성물로부터 제조되는 성형품은 기계적 안정성 및 내성이 높다. 본 발명의 화합물은 또한 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제7086 호에 기술된 바와 같이 성형, 주입 및 피복 조성물에서 광경화제로서 사용될 수 있다. 이러한 조성물의 예는 이들의 경화 활성화 및 내황변성에 대하여 엄격한 규정이 있는 미세한 피복 수지 또는 섬유 강화 성형품, 예를 들면, 평면 또는 세로로 또는 가로로 골진 광확산 패널이다.

또한, 본 발명은 광화학적으로 유도된 염기 촉매화된 부가 또는 치환 반응에 대한 광개시제로서 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 상기 기술한 바와 같은 화합물의 용도를 제공한다.

화학식 I의 구조 단위를 포함하는 바람직한 화합물 및 염기 촉매화된 부가 또는 치환 반응에 적합한 기관의 예는 상기한 바와 같다.

본 발명은 하나 이상의 표면이 상기 기술한 바와 같은 조성물로 피복된 피복 기관 및 피복된 기관을 영상식 노출시킨 다음, 노출되지 않은 영역을 용매를 사용하여 제거하는 양각(relief) 영상의 사진 생성 방법을 제공한다. 특히, 이와 관련하여, 레이저 빔을 사용한 상기 언급된 노출이 흥미롭다. 본 발명은 또한 상기 기술한 바와 같은 중합된 또는 가교결합된 조성물을 제공한다.

다음 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예 A: 광개시제의 제조

일반적인 제조방법

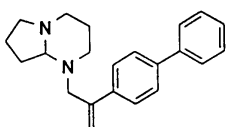
a) 톨루엔 중의 상응하는 α-브로모케톤의 용액을 교반하면서 톨루엔 중의 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]노난의 용액에 가하고, 실온에서 추가로 밤새 교반한다. 반응 혼합물을 여과하고, 탈이온수로 세척한 다음, MgSO₄로 건조시킨다. 진공하에 추가로 건조시켜 상응하는 α-아미노케톤의 약 85%의 수율을 수득한다.

b) 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 및 나트륨 아미드를 15분 동안 디클로로메탄에서 교반하고, 디클로로메탄 중의 a)에서 제조한 α-아미노 케톤의 용액을 가한 다음, 혼합물을 18시간 동안 실온에서 교반한다. 용액을 여과하고, 여액을 진공하에 농축한다. 생성된 α-아미노 케톤의 조 수율은 65 내지 85%이다.

실시예에서 물 흡광 계수 ε는 ℓ/몰·cm의 단위를 갖는다

실시예 A1

R₁=비페닐릴, R₂=R₃=H, R₄/R₆=-(CH₂)₃-, R₅/R₇=-(CH₂)₃-, R₁₇=R₁₈=H



C₂₂H₂₆N₂에 대한 원소분석:

계산치: C 82.97; H 8.23; N 8.80.

실측치: C 82.83; H 8.26; N 8.59.

U.V.(CHCl₃) max 275nm(ε 21600).

I.R.(KBr) 1625 및 1600cm⁻¹(C=C).

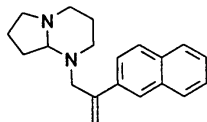
¹H NMR (CDCl₃) : 7.66-7.28 (9H, m, ArH), 5.51 (1H, s, =CH), 5.29 (1H, s, =CH), 3.83 (1H, d, J 13.3Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 3.07 (3H, m, NCH₂), 2.89 (1H, d, J 13.3Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 2.38-1.12 (10H, m, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) : 144.14, 141.02, 140.27, 139.31, 128.82, 127.25, 127.08, 126.99, 126.92, 115.43, 85.08, 58.92, 52.33, 51.92, 51.19, 29.52, 24.75 및 19.55.

m/z (EI) 318(M+)

실시예 A2

R₁=2-나프틸, R₂=R₃=H, R₄/R₆=(CH₂)₃, R₅/R₇=(CH₂)₃, R₁₇=R₁₈=H



C₂₀H₂₄N₂에 대한 원소분석:

계산치: C 82.15; H 8.27; N 9.58.

실측치: C 82.25; H 8.25; N 9.24.

U.V.(CHCl₃) max 247nm(ε 35600) 및 287nm(ε 8600).

I.R.(KBr) 1625 및 1595cm⁻¹(C=C).

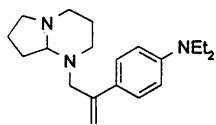
¹H NMR (CDCl₃) : 7.95 (1H, s, ArH), 7.85-7.65 (4H, m, ArH), 7.45-7.35 (2H, m, ArH), 5.58 (1H, s, =CH), 5.39 (1H, s, =CH), 3.88 (1H, d, J 13.6Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 3.07 (3H, m, NCH₂), 2.97 (1H, d, J 13.7Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 2.44-1.45 (10H, m, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) : 144.57, 137.84, 133.41, 132.97, 128.37, 127.68, 127.53, 125.96, 125.78, 125.15, 124.94, 115.79, 84.94, 58.65, 52.21, 52.09, 51.12, 29.49, 24.58 및 19.58.

m/z (EI) 292(M+).

실시예 A3

$R_1=4\text{-디에틸아미노페닐}$, $R_2=R_3=H$, $R_4/R_6=-(CH_2)_3-$, $R_5/R_7=-(CH_2)_3-$, $R_{17}=R_{18}=H$



U.V.(CHCl₃) max 245nm(ϵ 3700) 및 305nm(ϵ 16100).

I.R.(KBr) 1610cm⁻¹ 및 1520cm⁻¹(C=C).

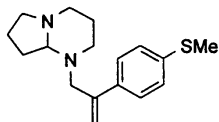
¹H NMR (CDCl₃) : 7.48 (2H, d, ArH), 6.58 (2H, d, ArH), 5.32 (1H, s, =CH), 5.05 (1H, s, =CH), 3.74 (1H, d, J 13.1Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 3.32 (4H, q, J 7.1Hz, NCH₂CH₃), 3.06 (3H, m, NCH₂), 2.80 (1H, d, J 13.1Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 2.36 1.23 (10H, m, CH₂) 및 1.13 (6H, t, J 7.1Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 147.21, 143.63, 131.43, 127.36, 111.34, 110.07, 84.21, 59.02, 52.30, 51.81, 51.24, 44.40, 29.42, 24.75, 19.53 및 12.71.

m/z (EI) 313(M⁺).

실시예 A4

$R_1=4\text{-티오메틸페닐}$, $R_2=R_3=H$, $R_4/R_6=-(CH_2)_3-$, $R_5/R_7=-(CH_2)_3-$, $R_{17}=R_{18}=H$



U.V.(CHCl₃) max 280nm(ϵ 13800).

I.R.(KBr) 1670, 1625 및 1595cm⁻¹(C=C).

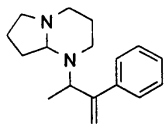
¹H NMR (CDCl₃) : 7.48 (2H, d, ArH), 7.16 (2H, d, ArH), 5.41 (1H, s, =CH), 5.21 (1H, s, =CH), 3.74 (1H, d, J 13.2Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 3.05 (3H, m, NCH₂), 2.83 (1H, d, J 13.2Hz, NCH₂C(CH₂)Ph), 2.44 (3H, s, SCH₃), 2.30-1.4 (10H, m, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) : 143.83, 137.46, 137.16, 126.89, 126.49, 114.93, 84.99, 58.85, 52.25, 51.78, 51.12, 29.42, 24.67, 19.48 및 15.97.

m/z (EI) 288(M⁺).

실시예 A5

$R_1=페닐$, $R_2=H$, $R_3=H$, $R_4/R_6=-(CH_2)_3-$, $R_5/R_7=-(CH_2)_3-$, $R_{17}=R_{18}=H$



C₁₇H₂₄N₂에 대한 원소분석:

계산치: C 79.64; H 9.43; N 10.93.

실측치: C 79.64; H 9.46; N 10.75.

U.V.(CHCl₃) max 244nm(ε 6700).

I.R.(KBr) 1630, 1600 및 1575cm⁻¹(C=C).

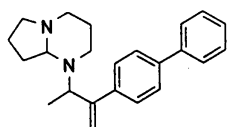
¹H NMR (CDCl₃) : 7.50-7.17 (5H, m, ArH), 5.35(0.75H, s, =CH), 5.24(0.25H, s, =CH), 5.15 (0.75H, s, =CH), 5.10 (0.25H, s, =CH), 4.06 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH₃), 2.94 (3H, m, NCH₂), 2.63 (1H, m, NCH₂), 2.2-1.2 (9H, m, CH₂), 1.36 (0.75H, d, J 7.0Hz, CH₃) 및 1.13(2.25H, d, J 6.8Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 150.38, 142.89, 128.16, 127.04, 126.93, 114.95 (부 부분입체 이성체), 114.48 (주 부분입체 이성체), 82.18 (부 부분입체 이성체), 82.03 (주 부분입체 이성체), 56.37, 52.24, 51.60, 43.27, 28.99 (부 부분입체 이성체), 28.73 (주 부분입체 이성체), 25.62 (주 부분입체 이성체), 25.14 (주 부분입체 이성체), 19.36 및 9.35.

m/z (DCI) 256(M⁺).

실시예 A6

R₁=4-비페닐, R₂=H, R₃=CH₃, R₄/R₆=(CH₂)₃-, R₅/R₇=(CH₂)₃-, R₁₇=R₁₈=H



U.V.(CHCl₃) max 266nm(ε 19200).

I.R.(KBr) 1625, 1600, 1580cm⁻¹(C=C).

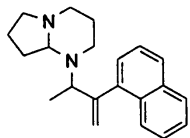
¹H NMR (CDCl₃) : 7.49-7.14 (9h, m, ArH), 5.29 (0.8H, s, =CH), 5.18 (0.2H, s, =CH), 5.05 (0.8H, s, =CH), 5.00 (0.2H, s, =CH), 4.00 (1H, q, J 6.5Hz, NCHCH₃), 2.91 (2H, m, NCH₂), 2.75 (1H, m, NCH₂), 2.52 (1H, m, NCH), 2.1-1.2 (9H, m, CH₂) 및 1.04 (3H, d, J 6.8HzM CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 150.00, 141.80, 141.18, 139.88, 128.83, 128.74, 127.46, 127.33, 127.11, 127.02, 126.90, 126.85, 114.51, 82.18, 57.33 (부 부분입체 이성체), 56.30 (주 부분입체 이성체), 52.28 (주 부분입체 이성체), 51.96 (부 부분입체 이성체), 51.63 (주 부분입체 이성체), 51.34 (부 부분입체 이성체), 46.18 (부 부분입체 이성체), 43.27 (주 부분입체 이성체), 29.10 (부 부분입체 이성체), 28.76 (주 부분입체 이성체), 25.64 (부 부분입체 이성체), 25.19 (주 부분입체 이성체), 19.36 (주 부분입체 이성체), 18.74 (부 부분입체 이성체), 15.35 (부 부분입체 이성체), 9.27 (주 부분입체 이성체).

m/z (EI) 332(M⁺).

실시예 A7

R₁=1-나프틸, R₂=H, R₃=CH₃, R₄/R₆=(CH₂)₃⁻, R₅/R₇=(CH₂)₃⁻, R₁₇=R₁₈=H



U.V.(CHCl₃) max 271nm(ε 26900) 및 280nm(ε 6000).

I.R.(KBr) 1620, 1590, 1570cm⁻¹(C=C).

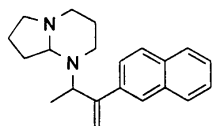
¹H NMR (CDCl₃) : 7.77-7.52 (5H, m, ArH), 7.42-7.30 (2H, m ArH), 5.54 (0.75H, s, =CH), 5.40 (0.25H, s, =CH), 5.31 (0.75H, s, =CH), 5.29 (0.25H, s, =CH), 4.14 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH₃), 2.87 (3H, m, NCH₂), 2.62 (1H, m, NCH), 2.1-1.0 (12H, m, CH₂ 및 CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 150.84, 140.43, 133.48, 132.80, 128.11, 127.75, 127.65, 127.54, 127.49, 126.09, 125.80, 125.62, 125.60, 114.86, 82.18 (부 부분입체 이성체), 81.95 (주 부분입체 이성체), 57.22 (부 부분입체 이성체), 56.33 (주 부분입체 이성체), 52.08 (주 부분입체 이성체), 51.89 (부 부분입체 이성체), 51.46 (주 부분입체 이성체), 51.28 (부 부분입체 이성체), 46.00 (부 부분입체 이성체), 43.41 (주 부분입체 이성체), 29.02 (부 부분입체 이성체), 28.78 (주 부분입체 이성체), 25.60 (부 부분입체 이성체), 25.00 (주 부분입체 이성체), 19.39 (주 부분입체 이성체), 19.07 (부 부분입체 이성체), 9.43.

m/z (EI) 306(M⁺).

실시예 A8

R₁=2-나프틸, R₂=H, R₃=CH₃, R₄/R₆=(CH₂)₃⁻, R₅/R₇=(CH₂)₃⁻, R₁₇=R₁₈=H



U.V.(CHCl₃) max 245(ε 5660).

I.R.(KBr) 1625, 1600, 1570cm⁻¹(C=C).

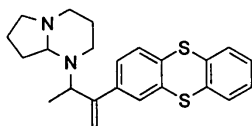
¹H NMR (CDCl₃) : 7.83-7.72 (4H, m ArH), 7.60 (1H, m ArH), 7.47-7.24 (2H, m ArH), 5.46 (0.75H, s, =CH), 5.37 (0.25H, s, =CH), 5.25 (0.75H, s, =CH), 5.20 (0.25H, s, =CH), 4.20 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH₃), 3.01-2.65 (4H, m), 2.18-1.43 (9H, m) 및 1.18 (3H, d, J 6.8Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) : 150.81, 140.45, 133.49, 132.81, 128.12, 127.53, 125.77, 125.62, 125.48, 114.88, 82.18 (부 부분입체 이성체), 81.95 (주 부분입체 이성체), 56.32, 52.07 (주 부분입체 이성체), 51.88 (부 부분입체 이성체), 51.45 (주 부분입체 이성체), 51.28 (부 부분입체 이성체), 43.40, 29.08 (부 부분입체 이성체), 28.78 (주 부분입체 이성체), 25.41 (부 부분입체 이성체), 25.00 (주 부분입체 이성체), 19.39, 9.45.

m/z (EI) 306(M^+).

실시예 A9

$\text{R}_1=2\text{-티안트레닐}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4/\text{R}_6=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_5/\text{R}_7=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_{17}=\text{R}_{18}=\text{H}$



U.V. (CHCl_3) max 262nm(ϵ 29800).

I.R. (KBr) 1625, 1580 cm^{-1} (C=C).

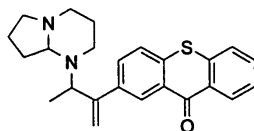
^1H NMR (CDCl_3) : 7.47-7.17 (7H, m, ArH), 5.32 (0.9H, s, =CH), 5.24 (0.1H, s, =CH), 5.15 (0.9H, s, =CH), 5.11 (0.1H, s, =CH), 4.00 (1H, q, J 6.7Hz, NCHCH₃), 3.03-2.60 (4H, m), 2.26-1.16 (9H, m) 및 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) : 149.46, 142.80, 135.82, 135.75, 135.07, 133.80, 128.73, 128.69, 128.37, 127.59, 127.54, 127.10, 126.43, 115.63 (부 부분입체 이성체), 115.10 (주 부분입체 이성체), 82.00 (부 부분입체 이성체), 81.80 (주 부분입체 이성체), 57.37 (부 부분입체 이성체), 56.25 (주 부분입체 이성체), 52.12 (주 부분입체 이성체), 51.83 (부 부분입체 이성체), 51.40 (주 부분입체 이성체), 51.21 (부 부분입체 이성체), 46.65 (부 부분입체 이성체), 43.26 (주 부분입체 이성체), 29.75 (부 부분입체 이성체), 28.81 (주 부분입체 이성체), 25.57 (부 부분입체 이성체), 25.03 (주 부분입체 이성체), 19.38 (주 부분입체 이성체), 18.27 (부 부분입체 이성체), 14.16 (부 부분입체 이성체), 9.21 (주 부분입체 이성체).

m/z (EI) 394(M^+).

실시예 A10

$\text{R}_1=2\text{-티옥산틸}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4/\text{R}_6=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_5/\text{R}_7=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_{17}=\text{R}_{18}=\text{H}$



U.V. (CHCl_3) max 391nm(ϵ 4000) 및 266nm(ϵ 28700).

I.R. (KBr) 1640, 1592 cm^{-1} (C=C).

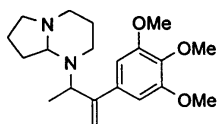
^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : 8.49 (1H, d, ArH), 8.47 (1H, d, ArH), 7.89 (1H, dd, ArH), 7.85 (1H, d, ArH), 7.79 (1H, d, ArH), 7.77 (1H, t, ArH), 7.59 (1H, t, ArH), 5.51 (0.9H, s, =CH), 5.45 (0.1H, s, =CH), 5.26 (0.9H, s, =CH), 5.18 (0.1H, s, =CH), 4.19 (1H, q, J 5Hz, NCHCH₃), 2.85-2.80 (4H, m), 2.10-1.19 (9H, m) 및 1.16 (3H, d, J 7Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) : 178.8, 149.2, 140.6, 136.5, 135.75, 134.9, 132.9, 131.7, 129.1, 128.3, 128.0, 126.8, 126.6, 126.1, 115.3, 81.1, 55.1, 51.5, 50.5, 42.5, 28.0, 24.5, 19.0, 8.5.

m/z (EI) 390(M^+).

실시예 A11

$\text{R}_1=3,4,5\text{-트리메톡시페닐}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4/\text{R}_6=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_5/\text{R}_7=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_{17}=\text{R}_{18}=\text{H}$



$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ 에 대한 원소분석:

계산치: C 69.33; H 8.73; N 8.09.

실측치: C 69.14; H 8.71; N 8.06.

U.V. (CHCl_3) max 319nm(e 1000) 및 250nm(e 7100).

I.R. (KBr) 1681, 1578 cm^{-1} (C=C).

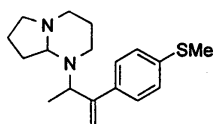
^1H NMR (CDCl_3) : 6.65 (1.6H, s, ArH), 6.51 (0.4H, s, ArH), 5.29 (0.8H, s, =CH), 5.24 (0.2H, s, =CH), 5.10 (0.8H, s, =CH), 5.06 (0.2H, s, =CH), 4.04 (1H, q, J 6.8Hz, NCHCH_3), 3.81 (9H, s, OCH_3), 2.98-2.79 (3H, m), 2.62 (1H, m), 2.18-1.17 (9H, m) 및 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) : 152.8, 150.6, 138.7, 114.2, 104.3, 81.9, 60.7, 56.4, 56.2, 52.1, 51.5, 43.2, 28.8, 25.1, 19.4, 9.3.

m/z (EI) 346(M^+).

실시예 A12

$\text{R}_1=4\text{-티오메틸페닐}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4/\text{R}_6=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_5/\text{R}_7=-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}_{17}=\text{R}_{18}=\text{H}$



$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ 에 대한 원소분석:

계산치: C 71.48; H 8.66; N 9.26; S 10.60.

실측치: C 71.48; H 8.60; N 8.44; S 10.47.

U.V. (CHCl_3) max 275nm(e 14100).

I.R.(KBr) 1620, 1593cm⁻¹(C=C).

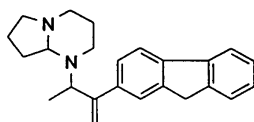
¹H NMR (CDCl₃) : 7.43-7.14 (4H, m, ArH), 5.34 (0.75H, s, =CH), 5.22 (0.25H, s, =CH), 5.11 (0.75H, s, =CH), 5.06 (0.25H, s, =CH), 4.05 (1H, q, J 6.7Hz, NCHCH₃), 3.06-2.59 (4H, m), 2.44 (3H, s, SCH₃), 2.17-1.34 (9H, m) 및 1.12 (3H, d, J 6.7Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 149.7, 139.7, 136.8, 127.5, 127.4, 126.6, 126.4, 114.1, 82.0, 56.2, 52.2, 51.6, 51.3, 43.2, 28.7, 25.2, 19.3, 9.2.

m/z (EI) 302(M⁺).

실시예 A13

R₁=2-플루오레닐, R₂=H, R₃=CH₃, R₄/R₆=(CH₂)₃-, R₅/R₇=(CH₂)₃-, R₁₇=R₁₈=H



U.V.(CHCl₃) max 281nm(ε 19500).

I.R.(KBr) 1623, 1611cm⁻¹(C=C).

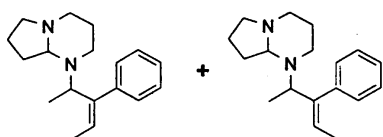
¹H NMR (CDCl₃) : 7.78-7.23 (7H, m, ArH), 5.42 (0.75H, s, =CH), 5.32 (0.25H, s, =CH), 5.19 (0.75H, s, =CH), 5.14 (0.25H, s, =CH), 4.14 (1H, q, J 6.5Hz, NCHCH₃), 3.88 (2H, m, C₉ 플루오레닐), 3.16-2.87 (3H, m), 2.68 (1H, q, J 5.6Hz), 2.20-1.24 (9H, m) 및 1.17 (3H, d, J 6.7Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) : 150.8, 143.5, 143.1, 141.7, 140.7, 126.7, 126.4, 125.8, 125.0, 123.5, 119.8, 119.5, 114.8 (부 부분입체 이성체), 114.2 (주 부분입체 이성체), 82.2 (부 부분입체 이성체), 82.0 (주 부분입체 이성체), 57.3 (부 부분입체 이성체), 56.5 (주 부분입체 이성체), 52.1 (주 부분입체 이성체), 52.0 (부 부분입체 이성체), 51.5 (부 부분입체 이성체), 51.3 (부 부분입체 이성체), 45.7 (부 부분입체 이성체), 43.4 (주 부분입체 이성체), 37.0 (C₉ 플루오레닐), 29.0 (부 부분입체 이성체), 28.8 (주 부분입체 이성체), 25.7 (부 부분입체 이성체), 25.1 (주 부분입체 이성체), 19.4, 9.5.

m/z (EI) 344(M⁺).

실시예 A14

R₁=페닐, R₂=H, R₃=CH₃, R₄/R₆=(CH₂)₃-, R₅/R₇=(CH₂)₃-, R₁₇=R₁₈=CH₃



^1H NMR (CDCl_3) : 7.31-7.10 (5H, m, ArH), 5.70-5.50 (1H, m, =CH), 3.80 (1H, m, NCHCH_3), 2.94 (3H, m, NCH_2), 2.61 (1H, m, NCH), 2.1-1.0 (15H, m, CH_2 및 CH_3).

용도 실시예 B: 단량체성 화합물을 사용한 염기 촉매 작용

실시예 B1-B4

UV-개시된 미카엘 부가 반응

광개시제(잠재성 아미딘 염기) $7.4 \cdot 10^{-5}\text{mol}$ 을 석영 용기 중의 디메틸 말로네이트 및 n-부틸 아크릴레이트의 혼합물 (1:1, $7.4 \cdot 10^{-4}\text{mol}$ 에 상응하는 200mg)에 용해시킨다. 혼합물을 고압 수은 램프(200W)로 30cm의 거리에서 조사한다. 전환율을 시간의 함수로 모니터링한다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1.

실시예	실시예로부터의 개시제	노출 시간후 전환율(%)						
		0분	10분	20분	30분	40분	60분	120분
B1	A1	0	-	6	-	38	68	100
B2	A2	0	-	8	-	35	58	94
B3	A4	0	-	16	-	50	75	100
B4	A5	0	19	64	91	100		
B5	A6	0	31	67	81	89	94	100
B6	A8	0	40	94	100			
B7	A9	0	56	89	94	100		
B8	A10	0	74	98	100			
B9	A11	0	7	60	88	100		
B10	A12	0	18	33	61	83	100	
B11	A13	0	11	76	94	100		

용도 실시예 C: 올리고머/중합체 화합물을 포함하는 염기 촉매

실시예 C1

이소포론 디이소시아네이트 및 4-하이드록시부틸 아크릴레이트를 기본으로 하는 우레탄 아크릴레이트의 제조

반응을 질소 대기하에 수행하고 사용되는 모든 시판 화학물질을 추가의 정제 없이 사용한다.

이소포론 디이소시아네이트 1566.8g(NCO 13.78mol), 디부틸주석 디라우레이트 2.3g, 2,5-디-3급-부틸-p-크레졸 2.3g 및 부틸 아세테이트 802.8g을 응축기 및 적가 장치가 장착된 3구 플라스크에 충전시킨다. 무수 질소를 반응 혼합물을 통해 버블링시키고, 온도를 60℃로 서서히 승온시킨다. 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 1987g(13.78mol)을 반응 용액을 80℃로 서서히 가온시키는 동안 가한다. 온도를 80℃로 유지시키고 적가 장치를 부틸 아세테이트(86.6g)로 플러싱시킨다. 반응을 잔류량의 이소시아네이트를 적정하여 모니터링하고 이소시아네이트 함량이 고체 함량을 기준으로 하여 0.2% 미만인 경우 종료한다. 수득된 반응 생성물은 다음의 물리적 특성을 갖는다:

잔류 4-하이드록시부틸 아크릴레이트: 고체를 기준으로 하여 0.002% 미만(HPLC 분석)

색상: << 가드너 1

점도: 43cPa s(20℃)

고체 함량: 79.3%(140℃에서 1시간)

GPC 데이터(폴리스티렌 표준물):Mn 778, Mw 796, d=1.02

말로네이트 폴리에스테르의 제조

반응을 질소 대기 하에 수행하고 사용되는 모든 시판 화학물질을 추가의 정제 없이 사용한다.

교반기 및 응축기가 장착된 반응 용기에서 1,5-펜탄디올 1045g, 디에틸 말로네이트 1377.4g 및 크실렌 242.1g을 조심스럽게 환류시킨다. 반응 혼합물의 최대 온도는 응축기의 상단에서의 온도를 79℃로 유지시키면서 196℃이다. 이러한 방법에서, 97.7%의 전환율에 상응한 에탄올 862g을 증류시킨다. 크실렌을 200℃의 온도에서 진공하에 스트리핑시킨다. 생성된 중합체의 고체 함량은 98.6%이고, 점도는 2710mPa s이고 산가는 고체 함량을 기준으로 하여 0.3mg의 KOH/g이다. Mn은 1838이고, Mw는 3186이고, 색상은 APHA 스케일("Hazen colour number"-ISO 6271, American Health Association)을 기준으로 하여 175이다.

자외선에 의한 경화

실시에 A5로부터의 광개시제 6.4×10^{-5} mol을 상기 기술한 우레탄 아크릴레이트 및 말로네이트 폴리에스테르의 1.3:1 혼합물(총량 400mg)에 용해시킨다. 50μm 두께의 필름을 유리 플레이트 상에서 연신시키고 고압 수은 램프(200W)를 사용하여 30cm의 거리에서 노출시킨다. 중합체 필름은 120분 후 점성이 없어진다.

(57) 청구의 범위

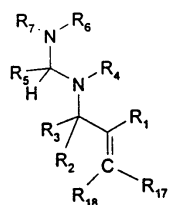
청구항 1.

삭제

청구항 2.

화학식 II의 유기 화합물.

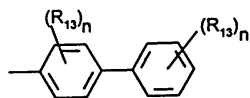
화학식 II



상기 화학식 II에서,

R₁은 치환되지 않거나 CN, NR₈R₉, N₃, NO₂, CF₃, SR₁₀ 또는 OR₁₀에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이거나, 티안트레닐, 플루오레닐 또는 티오크산틸이거나, 또는 화학식 A의 라디칼이고,

화학식 A



n은 0이고,

R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소 또는 C₁₋₆ 알킬이고,

R₂ 및 R₃은 수소 또는 C₁₋₆ 알킬이고,

R₄와 R₆은 함께 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌을 형성하고,

R₅와 R₇은 함께 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌을 형성하고,

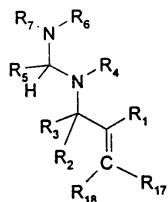
R₁₇은 수소이며,

R₁₈은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬이다.

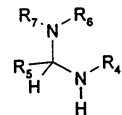
청구항 3.

화학식 V의 화합물을 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 제1 단계 및 수득한 반응 생성물을 화학식 1의 포스포늄 염과 비티히 반응(Wittig reaction)시키는 제2 단계를 포함하는, 제2항에 따르는 화학식 II의 화합물의 제조방법.

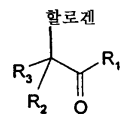
화학식 II



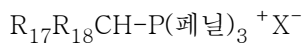
화학식 V



화학식 VI



화학식 1



상기 화학식 II, V, VI 및 1에서,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₁₇ 및 R₁₈은 제2항에서 정의한 바와 같고,

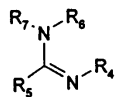
할로젠은 F, Cl, Br 또는 I이며,

X는 F, Cl, Br, I 또는 테트라플루오로보레이트이다.

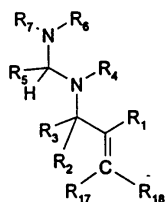
청구항 4.

제2항에 따르는 화학식 II의 화합물을 파장이 200 내지 650nm인 광에 노출시킴을 포함하는, 화학식 VII의 화합물의 제조 방법.

화학식 VII



화학식 II



상기 화학식 II 및 VII에서,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_{17} 및 R_{18} 은 제2항에서 정의한 바와 같다.

청구항 5.

A) 성분 B)를 기준으로 하여, 제2항에 따르는 화학식 II의 화합물 0.01 내지 10중량% 및

B) a) 알콕시실란 또는 알콕시실록산 측쇄 그룹을 갖는 아크릴레이트 공중합체,

b) 하이드록실-함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르, 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

c) 폴리아크릴레이트가 카복실 또는 무수물 그룹을 함유하는 작용성 폴리아크릴레이트, 및 폴리에폭사이드를 포함하는 2-성분 시스템,

d) 불소-개질되거나 규소-개질된 하이드록실-함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르, 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

e) (폴리)케티민 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

f) (폴리)케티민 및 불포화 아크릴레이트 수지 또는 아세토아세테이트 수지 또는 메틸 α -아크릴아미도메틸글리콜레이트를 포함하는 2-성분 시스템,

h) (폴리)옥사졸리딘, 및 무수물 그룹을 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 불포화 아크릴레이트 수지 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템,

i) 에폭시-작용성 폴리아크릴레이트, 및 카복실-함유 또는 아미노-함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템,

l) 알릴 글리시딜 에테르를 기본으로 하는 중합체,

m) (폴리)알콜 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템, 및

n) α, β -에틸렌계 불포화 카보닐 화합물, 및 활성화된 CH_2 그룹을 포함하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 유기 화합물을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제5항에 있어서, 티오크산톤, 옥사진, 아크리딘, 페나진 및 로다민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 증감제 (sensitizer)를 추가로 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 8.

제5항에 따르는 광경화성 조성물을 파장이 200 내지 650nm인 광으로 조사함을 포함하는, 염기 촉매화된 반응의 수행방법.

청구항 9.

기판의 하나의 표면 또는 양 표면이 제5항에 따르는 광경화성 조성물로 피복되어 있는 피복 기판.

청구항 10.

제9항에 있어서, 피복물, 성형 조성물 또는 광구조화된 층을 제조하기 위한 피복 기판.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제