

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C07F 9/53
C07F 9/50(11) 공개번호 10-2005-0044549
(43) 공개일자 2005년05월12일(21) 출원번호 10-2004-7007699
(22) 출원일자 2004년05월20일
번역문 제출일자 2004년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/012680
국제출원출원일자 2002년11월13일(87) 국제공개번호 wo 2003/044030
국제공개일자 2003년05월30일

(30) 우선권주장 01811113.8 2001년11월20일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자 볼프강-뵘에르
스위스체하-4464마이스프라크칠멧백6
후크게브하르트
스위스체하-4310라인펠덴부헨백30(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

심사청구 : 없음

(54) 아실포스핀 및 이의 유도체의 멀티머 형태

명세서

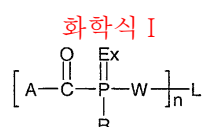
본 발명은 아실포스핀, 아실포스핀 옥사이드 및 아실포스핀설파이드의 다이머 및 멀티머 형태, 이의 제조방법 및 광개시제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

문헌[참조: E. Lindner et al, Z. Naturforschung, B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1978), 33B (12), 1457-60]에 분자 산소에 대한 이들의 거동과 관련하여 아실포스핀 옥사이드, 예를 들어 1,2-에탄디일비스-벤조일페닐포스핀 옥사이드의 다이머 형태가 기재되어 있다.

독일 특허 공보 제DE19618720호에는 광중합성 조성물에 유용한 비스아실-비스포스핀 옥사이드, 예를 들어 1,2-비스(2,4-디-펜톡시페닐)-1,2-비스(2,4,6-트리메틸벤조일)디포스핀 옥사이드가 기재되어 있다.

본 발명에 이르러, 이하 기술되는 아실포스핀, 아실포스핀 옥사이드 및 아실포스핀설파이드의 다이머 및 멀티머 형태가 추가의 가교결합으로 인해 향상된 경화 거동을 나타내고, 또한 공지된 아실- 및 비스-아실포스핀 옥사이드보다 휘발성 분해 생성물 및 부산물을 덜 함유한다는 것이 밝혀졌다.

본 발명은 화학식 I의 화합물을 제공한다.

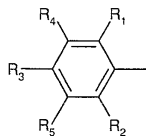


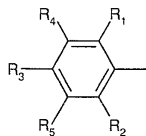
상기 화학식 I에서,

E는 O 또는 S이고,

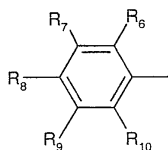
x는 0 또는 1이고,

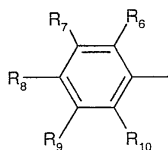
A는 치환되지 않거나, 할로젠, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실, 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이거나,



A는 화학식  의 그룹[여기서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₂₄알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이거나, 라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중 2개는 함께 O, S 또는 NR₁₄에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₂알킬렌을 형성한다]이고,

R은 치환되지 않거나, C₃-C₂₄사이클로알킬, C₃-C₂₄사이클로알케닐, 페닐, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, 할로젠, OR₁₁, SR₁₁ 또는 N(R₁₂)(R₁₃)에 의해 치환된 C₁-C₂₄알킬; 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C₂-C₂₄알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₂-C₂₄알케닐; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₅-C₂₄사이클로알케닐; 치환되지 않거나 아릴 그룹 상에서 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 C₇-C₂₄아릴알킬; 차단되지 않거나 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₄-C₂₄사이클로알킬; C₈-C₂₄아릴사이클로알킬 또는 C₈-C₂₄아릴사이클로알케닐이거나,



R은 화학식  의 그룹[여기서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬; 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 C₂-C₂₄알킬; SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이다]이고,

W는 결합, -CO-O- 또는 -CO-N(R₁₅)-이고,

L은 2가, 3가 또는 4가 연결 그룹이고,

n은 2, 3 또는 4이고,

R₁₁은 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₃-C₈사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나, O 또는 S에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 벤질 또는 C₂-C₂₀알킬에 의해 치환된 페닐이고,

R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₃-C₈사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나, 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 벤질 또는 C₂-C₂₀알킬에 의해 치환된 페닐이거나, R₁₂ 및 R₁₃은 함께 차단되지 않거나 O, S 또는 NR₁₄에 의해 차단되는 C₃-C₅알킬렌을 형성하고,

R₁₄는 수소, 또는 치환되지 않거나, 비연속성 O 또는 S 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C₁-C₄알킬, C₁-C₁₂알킬 또는 C₂-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐이고,

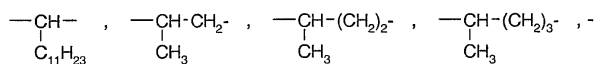
R₁₅는 수소, C₁-C₂₀알킬, 또는 치환되지 않거나, C₁-C₄알킬에 의해 1회 이상 치환된 페닐이다.

일반적 정의

본원에 사용된 용어 " C_1 - C_{24} 알킬"은 직쇄 및 측쇄 지방족 탄화수소, 예를 들어 C_1 - C_{24} 알킬, C_1 - C_{20} 알킬, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_6 알킬 또는 C_1 - C_4 알킬을 의미한다. 특정예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, 펜틸, 이소아밀, n-헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 이코실 또는 테트라이코실이 있다. O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되는 C_2 - C_{24} 알킬은, 예를 들어 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1 내지 9회, 예를 들어 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단된다. 라디칼이 2개 이상의 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 차단되면, O 원자, S 원자 또는 NR_{14} 그룹은 각각 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 분리된다. 따라서, O 원자, S 원자 또는 NR_{14} 그룹은 직접 연속성이 아니다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 예를 들어, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$ (여기서, z는 1 내지 9이다), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ 또는 $-CH_2-N(CH_3)_2$ 와 같은 구조 단위를 생성한다.

본원에 사용된 용어 " C_2 - C_{24} 알케닐"은 일- 또는 다중불포화된 직쇄 또는 측쇄 라디칼, 예를 들어 C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_8 알케닐, C_2 - C_6 알케닐 또는 C_2 - C_4 알케닐을 의미한다. 이의 예에는 비닐, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐, 1-옥테닐, 데세닐 또는 도데세닐, 특히 알릴이 있다. C_2 - C_{18} 알케닐은 상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 같다. C_2 - C_{24} 알케닐 라디칼이, 예를 들어 O에 의해 차단된다면, 예를 들어 다음과 같은 구조물이 포함된다: $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$, $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_y-O-CH=CH_2$ (여기서, x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 21이다).

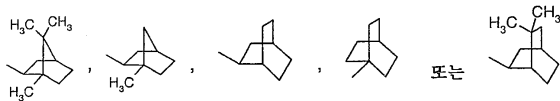
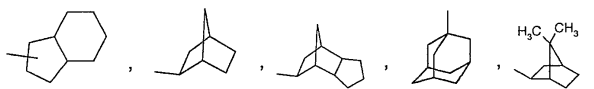
본원에 사용된 용어 " C_1 - C_{24} 알킬렌"은, 직쇄 또는 측쇄, 예를 들어 C_1 - C_{20} 알킬렌, C_1 - C_{12} 알킬렌, C_1 - C_8 알킬렌, C_2 - C_8 알킬렌, C_1 - C_4 알킬렌, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 2급 부틸렌, 이소부틸렌, 3급 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 헵타데실렌, 옥타데실렌, 이코실렌 또는 예를 들어 C_1 - C_{12} 알킬렌, 예를 들어 에틸렌, 데실렌,



이다. C_2 - C_{18} 알킬렌은 또한 직쇄 또는 측쇄, 예를 들어 C_2 - C_8 알킬렌 또는 C_2 - C_4 알킬렌이고, 상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 동일하다. C_2 - C_{24} 알킬렌이 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되면, 이는, 예를 들어 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1 내지 9회, 예를 들어 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단되고, 예를 들어 $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_z-$ (여기서, z는 1 내지 9이다), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-$, $-CH_2-(NR_{14})-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-(NR_{14})-CH_2CH_2-$ 와 같은 구조 단위를 생성한다. 알킬렌 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있고, 알킬렌 라디칼이 O, S 또는 NR_{14} 그룹에 의해 2회 이상 차단되면, O, S 또는 NR_{14} 는 비연속적이지만, 각각 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 분리된다.

본원에 사용된 용어 " C_2 - C_{24} 알케닐렌"은 일- 또는 다중불포화된 직쇄 또는 측쇄, 예를 들어 C_2 - C_{18} 알케닐렌 또는 C_2 - C_8 알케닐렌을 의미한다. 이의 예에는 에테닐렌, 프로페닐렌, 부테닐렌, 펜타데닐렌, 헥세닐렌, 옥테닐렌, 예를 들어 1-프로페닐렌, 1-부테닐렌, 3-부테닐렌, 2-부테닐렌, 1,3-펜타디에닐렌, 5-헥세닐렌 또는 7-옥테닐렌이 있다. C_2 - C_{24} 알케닐렌이 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되면, 이는 일- 또는 다중불포화된 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들어 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1 내지 9회, 예를 들어 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단되고, 2개 이상의 O, S 또는 NR_{14} 의 경우, 이들은 각각 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 분리된다. 여기서, C_2 - C_{24} 알케닐렌에 대한 의미는 상기 정의된 바와 동일하다.

본원에 사용된 용어 " C_3 - C_{24} 사이클로알킬", 예를 들어 C_5 - C_{12} 사이클로알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬은 개별적 알킬 환 시스템 및 또한 브릿징된 알킬 환 시스템 둘 다를 나타낸다. 또한, 라디칼은 또한 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹(상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의한 바와 같다)을 함유할 수 있다. 이의 예에는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 사이클로이코실, 아다만틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 있고, 사이클로헥실이 바람직하다.



추가 예에는

가 있다. C_3 - C_8 사이클로알킬, 예를 들어 C_3 - C_6 사이클로알킬은 상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다. C_1 - C_{20} 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로겐에 의해 치환된 C_3 - C_{18} 사이클로알킬은 바람직하게는 사이클로알킬 환의 2,4,6-위치 또는 2,6-위치에서 각각 삼- 또는 이치환된다. 2,4,6-트리메틸사이클로헥실 및 2,6-디메톡시사이클로헥실이 바람직하다. 사이클로알킬 그룹은 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1 내지 9회, 예를 들어 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있고, 2개 이상의 O, S 또는 NR_{14} 의 경우, 이들은 각각 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 분리된다.

본원에 사용된 용어 " C_3 - C_{24} 사이클로알케닐", 예를 들어 C_5 - C_{12} 사이클로알케닐, C_3 - C_{12} 사이클로알케닐, C_3C_8 사이클로알케닐은 개별적 알킬 환 시스템 및 브릿징된 알킬 환 시스템 둘 다를 나타내고, 일- 또는 다중불포화, 예를 들어 일- 또는 이불포화될 수 있다. 또한, 라디칼은 또한 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹(상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 같다)을 함유할 수 있다. 이의 예에는 사이클로프로페닐, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로옥테닐, 사이클로도데세닐, 사이클로이코세닐, 특히 사이클로펜테닐 및 사이클로헥세닐이 있고, 사이클로헥세닐이 바람직하다. 사이클로알케닐 그룹은 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1 내지 9회, 예를 들어 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있고, 2개 이상의 O, S 또는 NR_{14} 의 경우, 이들은 각각 하나 이상의 메틸렌 그룹에 의해 서로 분리된다.

본원에 사용된 용어 " C_4 - C_{18} 사이클로알킬렌"은 직쇄 또는 측쇄이고, 개개의 환 또는 브릿징된 알킬 환, 예를 들어 아다만틸일 수 있다. 예를 들어, C_4 - C_{12} 사이클로알킬렌 또는 C_4 - C_8 사이클로알킬렌, 예를 들어 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로옥틸렌, 사이클로도데실렌, 특히 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 바람직하게는 사이클로헥실렌이 있다. 그

러나, C_4 - C_{18} 사이클로알킬렌은 또한 구조 단위, 예를 들어 $-(C_4H_8)_r-(C_8H_{16})_s-$ [여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내

지 12이고, r+s의 합은 12 이하이다] 또는 $-(C_4H_8)_r-(C_8H_{16})_s-$ [여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 13이고, r+s의 합은 13 이하이다]를 나타낸다. O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되는 C_4 - C_{18} 사이클로알킬렌은 환 단위 또는 측쇄 단위에서 O, S 또는 NR_{14} 에 의해, 예를 들어 1 내지 9회, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있다.

본원에서 사용되는 용어 " C_3 - C_{24} 사이클로알케닐렌"은 직쇄 또는 측쇄이고, 개개의 환 또는 브릿징된 환일 수 있으며 일- 또는 다중불포화된다. 이는, 예를 들어 C_3 - C_{12} 사이클로알케닐렌 또는 C_3 - C_8 사이클로알케닐렌, 예를 들어 사이클로펜테닐렌, 사이클로헥세닐렌, 사이클로옥테닐렌, 사이클로도데세닐렌, 특히 사이클로펜테닐렌 및 사이클로헥세닐렌, 바람직하

게는 사이클로헥세닐렌이다. 그러나, C_3 - C_{24} 사이클로알케닐렌은 또한 구조 단위, 예를 들어 $-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ 또는 $-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ [여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 12이고, r+s의 합은 12 이하이다], 또는

$-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ 또는 $-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ [여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 13이고, r+s의 합은 13 이하이다]를 나타낸다. O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단된 C_3 - C_{24} 사이클로알케닐렌은 환 단위 또는 측쇄 단위에서 O, S 또는 NR_{14} 에 의해, 예를 들어 1 내지 9회, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있는 상기한 바와 같은 사이클로알케

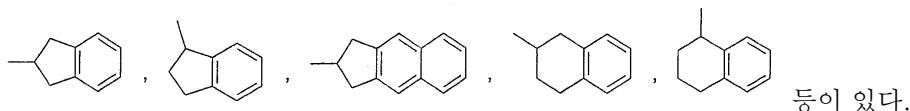
닐렌 단위를 나타낸다. 이의 예에는 $-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ 또는 $-(C_3H_4)_r-(C_6H_8)_s-$ 가 있다.

할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 불소, 염소 및 브롬, 바람직하게는 염소이다. 할로겐으로서의 R_1 , R_1' , R_2 , R_2' , R_3 및 R_3' 는 특히 염소이다.

본원에서 사용되는 용어 아릴은, 예를 들어 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트라실 또는 펜안트릴이다.

본원에 사용되는 용어 C_7 - C_{24} 아릴아틸은, 예를 들어 C_7 - C_{16} 아릴알킬, C_7 - C_{11} 아릴알킬이다. 이 그룹 내의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 이의 예에는 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질, 페닐헥실, α,α -디메틸벤질, 나프틸메틸, 나프틸에틸, 나프틸에트-1-일 또는 나프틸-1-메틸-에트-1-일, 특히 벤질이 있다. 치환된 C_7 - C_{24} 아릴알킬은 아릴 환 상에서 1 내지 4회, 예를 들어 1회, 2회 또는 3회, 특히 1회 또는 2회 치환된다.

본원에서 사용되는 용어 C_8 - C_{24} 아릴사이클로알킬은, 예를 들어 C_9 - C_{16} 아릴사이클로알킬, C_9 - C_{13} 아릴사이클로알킬이고, 하나 이상의 아릴 환과 융합된 사이클로알킬이다. 이의 예에는

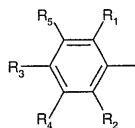


구체적 정의:

잔사 A와 관련

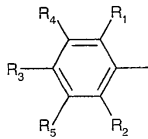
본원에 사용된 용어 "헤테로사이클릭 환"은, 예를 들어 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리딜을 의미한다. 이러한 헤테로사이클릭 라디칼은 할로젠, 직쇄 또는 측쇄 C_1 - C_4 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 일- 또는 다치환, 예를 들어 일치환되거나 이치환될 수 있다. 이의 예에는 디메틸피리딜, 디메틸피롤릴 또는 메틸푸릴이 있다.

A는, 예를 들어 2-메틸나프트-2-일, 2-메톡시나프트-2-일, 1,3-디메틸나프트-2-일, 2,8-디메틸나프트-1-일, 1,3-디메톡시나프트-2-일, 1,3-디클로로나프트-2-일, 2,8-디메톡시나프트-1-일, 2,4,6-트리메틸피리드-3-일, 2,4-디메톡시푸란-3-일 또는 2,4,5-트리메틸티엔-3-일이다.



A가 라디칼 인 화학식 I의 화합물이 바람직하다. 라디칼 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 중 두개가 C_2 - C_{12} 알킬렌을 형

성할 경우, 예를 들어 다음과 같은 구조물 가 생성된다. 알킬렌쇄는 -O-, -S- 또는 -NR₁₄-에 의해 차단될 수 있다.



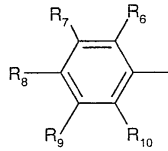
A가 화학식 의 그룹[여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시, CF₃ 또는 Cl이고, R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 수소, C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시 또는 Cl이다]인 화학식 I의 화합물의 바람직하다.

잔기 R은 지방족 또는 방향족 잔기일 수 있다.

지방족 잔기 R은 바람직하게는

치환되지 않거나, 페닐, CN, OR₁₁, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, CN, OR₁₁, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C_2 - C_{12} 알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 C_2 - C_{12} 알케닐; 벤질; 차단되지 않거나 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 C_4 - C_8 사이클로알킬; 또는 C_8 - C_{12} 아릴사이클로알킬이고, 여기서 R_{11} 은 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬, 페닐 또는 벤질이고, R_{12} 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 페닐, 벤질 또는 C_2 - C_{12} 알킬이거나, R_{12} 및 R_{13} 은 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하고, R_{14} 는 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 페닐, C_1 - C_{12} 알킬 또는 C_2 - C_{12} 알킬이다.

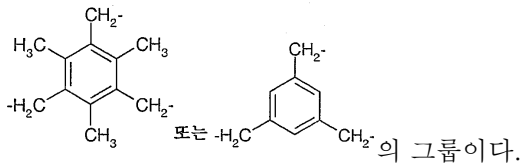
가장 바람직한 지방족 잔기 R은 C_1 - C_{12} 알킬이다.



방향족 잔기 R은 바람직하게는 화학식 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, OR_{11} , 페닐 또는 할로젠, 더욱 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 페닐 또는 Cl이다]

2가 연결 그룹은 아릴렌; 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 로 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 알킬렌, 및 비연속성 $-\text{O-}$ 또는 $-\text{S-}$ 원자에 의해 또는 $-\text{N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-}$, $-\text{O-CO-}$, $-\text{CO-O-}$, $-\text{O-COO-}$, 페닐렌, 아릴렌, 사이클로알킬렌, $-\text{CH=CH-}$, 비사이클로알킬렌, 비페닐렌, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-페닐렌-O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{CF}_2-$ 및 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4,5-디일로부터 선택된 그룹에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 에 의해 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 알킬렌으로부터 선택되고, 단, L은 에틸렌이 아니다. 그룹 R_{16} 은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 아릴 또는 $-\text{CO-아릴}$ 이다.

3가 연결 그룹은 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 로 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ 알킬렌, 및 비연속성 $-\text{O-}$ 또는 $-\text{S-}$ 원자에 의해 또는 $-\text{N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-}$, $-\text{O-CO-}$, $-\text{CO-O-}$, $-\text{O-COO-}$, 페닐렌, 아릴렌, 사이클로알킬렌, $-\text{CH=CH-}$, 비사이클로알킬렌, 비페닐렌, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-페닐렌-O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{CF}_2-$ 및 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4,5-디일로부터 선택된 그룹에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 에 의해 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ 알킬렌으로부터 선택되거나, 3가 결합 그룹은 $-\text{[(C}_1\text{-C}_{24}\text{알킬)-O-]}_3\text{-P}$ 및 $-\text{[(C}_1\text{-C}_{24}\text{알킬)-O-]}_3\text{-P=O}$ 로부터 선택

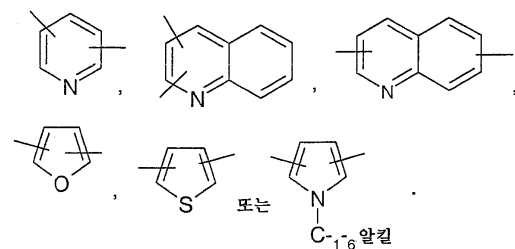


되거나, 화학식 $-\text{H}_2\text{C-}$ 또는 $-\text{H}_2\text{C-}$ 의 그룹이다.

4가 연결 그룹은 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 로 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ 알킬렌, 및 비연속성 $-\text{O-}$ 또는 $-\text{S-}$ 원자에 의해 또는 $-\text{N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-N(R}_{16}\text{)-}$, $-\text{CO-}$, $-\text{O-CO-}$, $-\text{CO-O-}$, $-\text{O-COO-}$, 페닐렌, 아릴렌, 사이클로알킬렌, $-\text{CH=CH-}$, 비사이클로알킬렌, 비페닐렌, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2-\text{O-페닐렌-O-Si(CH}_3\text{)}_2-$, $-\text{CF}_2-$ 및 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4,5-디일로부터 선택된 그룹에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시, $-\text{S-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 페녹시, $-\text{O-아릴}$, $-\text{O-CO-아릴}$, $\text{O-CO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{N-(CO-C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{CO-N-(C}_1\text{-C}_{20}\text{알킬)}_2$, $-\text{COO-C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $-\text{COO-아릴}$, CN, CF_3 , F, CH_2Cl 또는 CH_2Br 에 의해 1회 이상 치환된 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ 알킬렌으로부터 선택되거나, 4가 연결 그룹은 화학식 $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ 의 그룹이다.

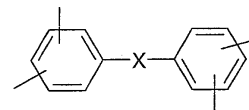
알킬렌으로부터 선택되거나, 4가 연결 그룹은 화학식 $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ 의 그룹이다.

2가 연결 그룹을 정의하는 데 사용되는 용어 아릴렌은 다음과 같은 그룹을 의미한다:



상기 아릴렌 그룹은 또한 2개 이상의 유리 결합을 함유할 수 있고, 따라서 3가 또는 4가 연결기로서도 적합하다.

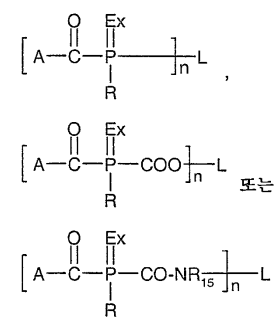
연결 그룹과 관련하여, 그룹 O-아릴, -O-CO-아릴, -COO-아릴에서 사용된 용어 아릴은, 예를 들어 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트라실 또는 펜안트릴을 의미한다.



W가 -COO- 또는 -CO-N(R₁₅)-의 의미일 때, 2가, 3가 또는 4가 연결 그룹은 또한, 예를 들어 같은 구조물(여기서, X는 -CH₂-, -CF₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₃-, -C(CF₃)₃-, O, S, CO, SO 또는 SO₂이다)을 의미할 수 있다.

연결 그룹은 2가 연결 그룹이 바람직하다.

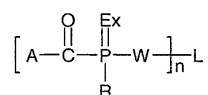
그룹 W에 따라, 다음과 같은 분자들이 수득된다:



바람직한 화합물:

다음과 같은 화학식 I의 화합물이 특별한 관심의 대상이 된다.

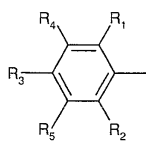
화학식 I

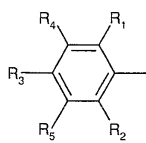


상기 화학식 I에서,

E는 O 또는 S이고,

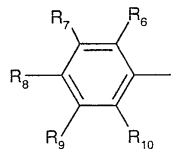
x는 0 또는 1이고,



A는 화학식  의 그룹[여기서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로겐이고, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, OR₁₁ 또는 할로겐이다]이고,

R은 치환되지 않거나, 페닐, CN, OR₁₁, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬; 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, CN, OR₁₁, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C₂-C₁₂알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₂-C₁₂알케닐; 벤질; 차단되지 않거나 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나,

OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₄-C₈사이클로알킬; 또는 C₈-C₁₂아릴사이클로알킬이거나,



화학식 의 그룹[여기서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이다]이고,

W는 결합, -CO-O- 또는 -CO-N(R₁₅)-이고,

L은 2가 또는 3가 연결 그룹이고,

n은 2 또는 3이고,

R₁₁은 수소, C₁-C₁₂알킬, C₅-C₆사이클로알킬, 페닐 또는 벤질이고,

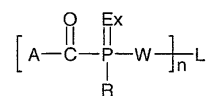
R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 벤질 또는 C₂-C₁₂알킬이거나, R₁₂ 및 R₁₃은 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하고,

R₁₄는 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 페닐, C₁-C₁₂알킬 또는 C₂-C₁₂알킬이고,

R₁₅는 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 치환되지 않거나, C₁-C₄알킬에 의해 1회 이상 치환된 페닐이다.

다음과 같은 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

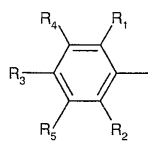
화학식 I



상기 화학식 I에서,

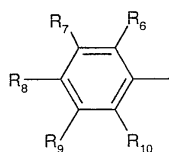
E는 O이고,

x는 1이고,



A는 화학식 의 그룹[여기서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, CF₃ 또는 Cl이고, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 Cl이다]이고,

R은 C₁-C₁₂알킬이거나,



R은 화학식 의 그룹[여기서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 Cl이다]이고,

W는 결합이고,

L은 2가 연결 그룹이고,

n은 2이다.

당해 화합물은 화학식 II의 화합물로부터 출발하여 제조할 수 있다.



상기 화학식 II에서,

A 및 R은 상기 정의된 바와 같고,

M은 수소, Li, Na 또는 K, 바람직하게는 Li이다.

R이 Ra이고,

Ra가 치환되지 않거나, C₃-C₂₄사이클로알킬, C₃-C₂₄사이클로알케닐, 페닐, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, 할로젠, OR₁₁, SR₁₁ 또는 N(R₁₂)(R₁₃)에 의해 치환된 C₁-C₂₄알킬; 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C₂-C₂₄알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₂-C₂₄알케닐; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₅-C₂₄사이클로알케닐; 치환되지 않거나 아릴 그룹 상에서 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 C₇-C₂₄아릴알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₄-C₂₄사이클로알킬; C₈-C₂₄아릴사이클로알킬 또는 C₈-C₂₄아릴사이클로알케닐인 화학식 II의 화합물은 2001년 5월 24일자로 출원된 영국 특허원 제 0112580.6호에 기재되어 있다. 영국 특허원 제0112580.6호에 기재된 화학식 II의 화합물의 예는 다음과 같다:

리튬(2,6-디메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디에틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리아이소프로필벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,5,6-테트라메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리-3급 부틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메틸-4-3급 부틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디페녹시메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,6-트리메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,4, 6-테트라메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2-페닐-6-메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리메톡시벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4-디메톡시벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,6-트리메톡시벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-4-메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-브로모벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3,5-디클로로-5-브로모벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,6-트리클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디클로로-3-메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸벤조일)에틸포스핀, 리튬(2-메톡시-3,6-디클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2-메톡시-6-클로로벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일)에틸포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸티오벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디브로모벤조일)에틸포스핀, 리튬(2,6-디메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디에틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리아이소프로필벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,4,5,6-테트라메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리-3급 부틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메틸-4-3급 부틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디페녹시메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,6-트리메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,4,6-테트라메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2-페닐-6-메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리메톡시벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-4-메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-브로모벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,6-트리메톡시-5-브로모벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-트리메톡시-5-브로모벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디클로로-3-메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2-메톡시-3,6-디클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2-메톡시-6-클로로벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸티오벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디브로모벤조일)-n-부틸포스핀, 리튬(2,6-디메틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,6-디에틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라메틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리아이소프로필벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,4,5,6-테트라메틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,4,6-트리-3급 부틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,6-디메틸-4-3급 부틸벤조일)이소부틸포스핀, 리튬(2,6-디페녹시메틸벤조일)이소부틸포스핀,

[illegible]

디메톡시-3,5-디클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,3,6-트리메톡시-5-브로모벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,6-디클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,4,6-트리클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,3,6-트리클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,3,5,6-테트라클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,6-디클로로-3-메틸벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2-메톡시-3,6-디클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2-메톡시-6-클로로벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2-클로로-6-메틸티오벤조일)사이클로헥실포스핀, 리튬(2,6-디브로모벤조일)사이클로헥실포스핀.

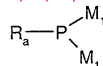
영국 특허원 제0112580.6호에 기재되어 있는 화학식 II의 화합물의 제조방법은 다음과 같이 요약될 수 있다:

- (1) 화학식 IV의 아실 할라이드와 화학식 V의 디메탈화 오가노포스핀 1:1 몰비로의 반응 및
- (2) 경우에 따라, M이 수소인 화학식 II의 화합물이 수득되어야 하는 경우 후속적인 가수분해.

화학식 IV



화학식 V



상기 화학식 IV 및 V에서,

A는 상기 정의된 바와 동일하고,

X는 Cl 또는 Br이고,

R_a는 상기 정의된 바와 같고,

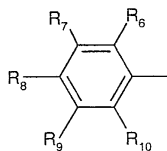
M₁은 Na, Li 또는 K이다.

출발 물질은 유리하게는 몰 비 1:1로 반응시킨다. 성분 중의 하나 또는 다른 하나의 약간 과량, 예를 들어 20% 이하는 중요하지 않다. 이러한 경우에, 바람직하지 않은 부산물의 비율에 영향을 미칠 수 있지만, 목적하는 생성물이 또한 형성된다.

반응은 유리하게는 용매 중에서 수행한다. 특히, 용매로서, 대기압 및 실온에서 액체인 에테르를 사용할 수 있다. 이의 예에는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 테트라하이드로푸란을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 유리하게는 -60 내지 +120°C, 예를 들어 -40 내지 100°C, 예를 들어 -20 내지 +80°C이다. 반응 혼합물을 교반하는 것이 바람직하다. 화학식 V의 화합물을 처음에 도입하고 상기 소정의 온도에서 화학식 IV의 화합물을 첨가하는 것이 유리하다. 여기서, 화학식 IV의 화합물은 희석제를 사용하지 않고 가할 수 있거나 반응 용매로 희석시킬 수 있다. 경우에 따라, 반응 과정을 당해 기술 분야에 통상적인 방법, 예를 들어 NMR, 예를 들어 ³¹P-NMR, 크로마토그래피(박층, HPLC, GC) 등을 사용하여 모니터링할 수 있다. 상기한 반응에서, 대기 산소를 제외시키기 위해 불활성 기체 대기에서, 예를 들어 아르곤 또는 질소와 같은 보호 기체를 사용하여 수행하는 것이 필수적이다.

출발 물질로서 사용되는 화학식 IV의 아실 할라이드는 공지된 물질이고, 이중 일부는 시판되거나 공지된 화합물과 유사하게 제조될 수 있다.

메탈화 알킬포스핀의 제조방법은, 예를 들어 적합한 알킬포스핀을 상응하는 알칼리 금속, 알칼리 금속 하이드라이드 또는 알킬리튬 화합물과 반응시키는 것이다.

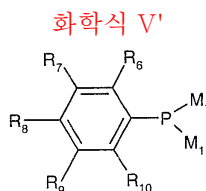


R이 Rb이고, Rb가 화학식 $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$ 및 R_{10} 의 그룹[여기서, $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$ 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬; 비연속성 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 알킬; SR_{11} , $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$, OR_{11} , 페닐 또는 할로겐이다]인 화학식 II의 화합물은 2001년 8월 9일자로 공개된 독일 특허 공보 제DE OS 10105046호에 기재되어 있다. 독일 특허 공보 제DE OS 10105046호에 기재되어 있는 화학식 II의 화합물의 제조방법은 다음과 같이 요약될 수 있다:

(1) 화학식 IV의 아실 할라이드와 화학식 V'의 디메탈화 아릴포스핀의 1:1 몰 비로의 반응 및

(2) 경우에 따라, M이 수소인 화학식 I의 화합물이 수득되어야 하는 경우 후속적인 가수분해.

화학식 IV



상기 화학식 IV 및 V'에서,

A는 상기 정의된 바와 동일하고,

X는 Cl 또는 Br이고,

$\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$ 및 R_{10} 은 상기 정의된 바와 같고,

M_1 은 Na, Li 또는 K이다.

출발 물질은 유리하게는 몰 비 1:1로 반응시킨다. 성분 중의 하나 또는 다른 하나의 약간 과량, 예를 들어 20% 이하는 중요하지 않다. 이러한 경우에, 바람직하지 않은 부산물의 비율에 영향을 미칠 수 있지만, 목적하는 생성물이 또한 형성된다.

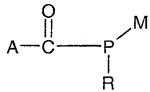
반응은 유리하게는 용매 중에서 수행한다. 특히, 용매로서, 대기압 및 실온에서 액체인 에테르를 사용할 수 있다. 이의 예에는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 테트라하이드로푸란을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 유리하게는 -60 내지 $+120^\circ\text{C}$, 예를 들어 -40 내지 100°C , 예를 들어 -20 내지 $+80^\circ\text{C}$ 이다. 반응 혼합물을 교반하는 것이 바람직하다. 화학식 V'의 화합물을 처음에 도입하고 상기 소정의 온도에서 화학식 IV의 화합물을 적가하는 것이 유리하다. 여기서, 화학식 IV의 화합물은 희석제를 사용하지 않고 가할 수 있거나 반응 용매로 희석될 수 있다. 경우에 따라, 반응 과정을 당해 기술 분야에 통상적인 방법, 예를 들어 NMR, 예를 들어 ^{31}P -NMR, 크로마토그래피(박층, HPLC, GC) 등을 사용하여 모니터링할 수 있다. 상기한 반응에서, 대기 산소를 제외시키기 위해 불활성 기체 대기에서, 예를 들어 아르곤 또는 질소와 같은 보호 기체를 사용하여 수행하는 것이 필수적이다.

출발 물질로서 사용되는 화학식 IV의 아실 할라이드는 공지된 물질이고, 이중 일부는 시판되거나 공지된 화합물과 유사하게 제조될 수 있다.

화학식 V'의 메탈화 아릴포스핀은, 예를 들어 적합한 인 할라이드[이의 제조방법은 문헌[참조: W. Davies, J. Chem. Soc. (1935), 462 및 J. Chem. Soc. (1944), 276]에 공지되어 기술됨]를 상응하는 알칼리 금속과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

x가 0인 화학식 I의 화합물을 제조하기 위해, 화학식 II의 화합물을 독일 특허 공보 제DE OS 10105046호에서 수행된 바와 유사하게 화학식 Hal-L-[Hal]_m 또는 Hal-W-L-[W-Hal]_m의 연결 화합물(여기서, L, W 및 Hal은 상기 정의된 바와 동일하고, m은 1, 2 또는 3이다)과 반응시킨다.

화학식 II



2가, 3가 또는 4가 연결 그룹이 사용되는지에 따라, 추출물의 비는 2:1 내지 4:1로 가변적이다. 하나 또는 다른 추출물의 약간 과량, 예를 들어 20% 이하는 중요하지 않다. 이러한 경우, 바람직하지 않은 부산물의 비율에 영향을 미치지, 목적하는 생성물이 또한 형성된다.

x가 1이고 E가 O인 화학식 I의 화합물은 상응하는 포스핀(x가 0인 화학식 I의 화합물)을 산화시켜 제조한다. 포스핀의 산화는 당해 기술 분야에 통상적인 산화제를 사용하여 수행한다. 적합한 산화제에는 주로 과산화수소 및 유기 퍼옥시 화합물, 예를 들어 퍼아세트산 또는 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 공기 또는 순수한 산소가 있다. 산화는 용액 중에서 수행하는 것이 유리하다. 적합한 용매는 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠 또는 메틸렌, 또는 지방족 탄화수소, 예를 들어 알칸 및 알칸 혼합물, 예를 들어 석유 에테르, 헥산 또는 사이클로헥산이다. 추가의 적합한 예에는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 산화 동안 반응 온도는 0 내지 120°C, 바람직하게는 20 내지 80°C로 유지시키는 것이 유리하다. x가 1이고 E가 O인 화학식 I의 반응 생성물은 당해 기술 분야의 숙련가들에게 친숙한 통상의 처리 수단으로 분리하고 정제할 수 있다.

x가 1이고 E가 S인 화학식 I의 화합물은 상응하는 포스핀(x가 0인 화학식 I의 화합물)을 황화시켜 제조한다. 각각의 설파이드는 황을 사용하는 반응에 의해 제조된다. 여기서, x가 1이고 E가 O인 화학식 I의 화합물은, 예를 들어 회석제를 사용하지 않거나 임의로 적합한 불활성 유기 용매 중에서 황원소 동몰량 내지 2배 몰량과 반응시킨다. 적합한 용매의 예에는 산화 반응용으로 기술된 것들과 동일하다. 그러나, 20 내지 250°C, 바람직하게는 60 내지 120°C의 온도에서, 예를 들어 지방족 또는 방향족 에테르, 예를 들어 디부틸 에테르, 디옥산, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 디페닐 에테르를 사용할 수도 있다. 생성되는 아실포스핀 설파이드 또는 이의 용액은 유리하게는 여과에 의해서도 여전히 존재할 수 있는 황원소를 함유하지 않는다. 용매를 제거한 후, 아실포스핀 설파이드를 증류, 재결정화 또는 크로마토그래피 분리 방법에 의해 순수한 형태로 분리할 수 있다.

상기한 반응 모두를 불활성 기체 대기 중에서, 예를 들어 질소 또는 아르곤 기체하에 공기를 제외하고 수행하는 것이 유리하다. 또한, 각각의 반응 혼합물을 교반하는 것이 유리하게 적합하다.

포스핀은 산화 또는 황화 단계 이전에 공지된 분리 및 정제 기법을 통해 분리할 수 있거나, 분리하지 않고 직접 산화시키거나 황화시킬 수 있다.

본 발명에 따라서, 화학식 I의 화합물은 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이들 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합용 광중합 개시제로서 사용될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 기타 광개시제 또는 기타 첨가제와 함께 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 (a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물 및 (b) 광개시제로서의 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것으로, 당해 조성물은, 성분(b) 이외에, 기타 광개시제(c) 또는 기타 첨가제(d)를 또한 포함할 수 있다. 불포화 화합물은 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 비교적 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 갖는 단량체의 예에는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트가 있다. 또한, 규소- 또는 불소-개질된 수지, 예를 들어 실리콘 아크릴레이트가 관심의 대상이 된다. 추가의 예에는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들어 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드가 있다.

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

고분자량(올리고머성) 다중불포화 화합물의 예에는 아크릴화되거나 비닐 에테르 또는 에폭시 그룹을 함유하는 아크릴화 에폭시 수지, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 폴리에스테르가 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예에는 대부분 말레인산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 3,000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 수지를 갖는 말레이트 말단화 올리고머도 사용할 수 있다. 특히, 비닐 에테르 그룹을 수반하는 올리고머와 WO 제90/01512호에 기재된 중합체의 배합물이 매우 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레인산 작용화 단량체의 공중합체도 또한 적합하다. 이러한 불포화 올리고머는 또한 예비중합체로서 언급될 수도 있다.

특히 적합한 화합물의 예에는 에틸렌계 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르, 및쇄 또는 측쇄 그룹에 에틸렌계 불포화 그룹, 예를 들어 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄을 함유하는 중합체 및 이의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 및 이러한 중합체 하나 이상의 혼합물이 있다.

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

적합한 폴리올은 방향족 및, 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예에는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 또한 노볼락 및 레졸이 있다. 폴리에폭시드의 예에는 상기한 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기본으로 하는 것들이 있다. 또한, 중합체쇄 또는 측쇄 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들어 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 하이드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 이의 공중합체가 또한 폴리올로서 적합하다. 추가로, 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 함유하는 올리고에스테르이다.

지방족 및 지환족 폴리올의 예에는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 바람직하게는 분자량이 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β-하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이 있다.

폴리올은 하나 또는 상이한 불포화 카복실산을 사용하여 부분 또는 완전 에스테르화될 수 있고, 부분 에스테르 중의 유리 하이드록실 그룹은 개질될 수 있다. 예를 들어, 기타 카복실산을 사용하여 에테르화되거나 에스테르화될 수 있다.

에스테르의 예는 다음과 같다: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이의 혼합물.

또한, 다음과 같은 에스테르가 적합하다: 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 글리세린 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세린 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡실레이트 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 테트라아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡실레이트 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트.

바람직하게는, 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아미드가 성분(a)로서 또한 적합하다. 이러한 폴리아민의 예에는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-헵틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β-아미노에톡시)에탄 또는 디(β-아미노프로폭시)에탄이 있다. 추가로 적합한 폴리아민은 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 갖거나 갖지 않는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 함유하는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 다음과 같다: 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트, N[(β-하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드.

적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들어 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산 중의 일부는 기타 디카복실산으로 대체될 수 있다. 이들은 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들어 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민으로부터, 특히 예를 들어 탄소수 6 내지 20의 비교적 장쇄 화합물로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예에는 포화되거나 불포화된 디이소시아네이트 및 불포화되거나 포화된 디올로부터 제조된 것들이 있다.

폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체는, 예를 들어 올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 비닐 클로라이드이다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 함유하는 중합체도 또한 공지되어 있다. 이들은, 예를 들어 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물, (메트)아크릴산을 사용하여 에스테르화된 비닐 알콜 또는 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체, 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 사용하여 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체일 수 있다.

광중합성 화합물은 그 자체로 또는 바람직한 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 조성물에 결합제를 또한 가할 수 있고, 이는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우 특히 유리하다. 결합제의 양은, 예를 들어 총 고형분을 기준으로 하여, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%이다. 결합제는 적용 분야, 및 수성 또는 유기 용매 시스템 중에서의 현상 용이함, 기관에 대한 접착력 및 산소에 대한 감도와 같은 따라서 필요한 특성에 따라 선택된다.

적합한 결합제의 예는 분자량이 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인 중합체이다. 이의 예에는 단독중합체성 및 공중합체성 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타아크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타아크릴산의 공중합체, 폴리(알킬 메타아크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트); 셀룰로즈 에스테르 및 셀룰로즈 에테르, 예를 들어 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 환형 고무, 폴리에테르, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타아크릴레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체, 예를 들어 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌아디파미드), 및 폴리에스테르, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)가 있다.

불포화 화합물은 또한 비광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들어 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매 중의 이의 용액, 예를 들어 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세토부티레이트일 수 있다. 그러나, 이들은 또한 화학적 경화성 수지 또는 열경화성 수지, 예를 들어 폴리이소시아네이트, 폴리에폭시드 또는 멜라민 수지일 수 있다. 열경화성 수지의 공동 용도는 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리 후 가교결합되는 소위 하이브리드 시스템에서의 용도에서 중요하다.

본 발명에 따르는 광개시제는, 예를 들어 문헌[참조: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume III, 296-328, Verlag W. A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976)]에 기재되어 있는 바와 같이 또한 산화적 건조 시스템의 경화용 개시제로서도 적합하다.

광중합성 혼합물은 광개시제와는 별도로, 또한 각종 첨가제(d)를 함유할 수 있다. 이의 예에는 너무 이른 중합을 억제하고자 하는 열 억제제, 예를 들어 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애된 페놀, 예를 들어 2,6-디(3급 부틸)-p-크레졸이 있다. 암흑 속에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들어 구리 화합물, 예를 들어 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트, 인 화합물, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예를 들어 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 하이드록실아민 유도체, 예를 들어 N-디에틸하이드록실아민을 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 배제하기 위해, 중합체에 대한 이들의 용해도 부족으로 인해 중합 개시시에 표면으로 이동하여 공기 유입을 방지하는 투명한 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스형 물질을 첨가할 수 있다. 또한, 산소 불투과성 층을 도포할 수 있다. 사용될 수 있는 광 보호제는 자외선 흡수제, 예를 들어 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 제제이다. 당해 화합물은 입체 장애된 아민(HALS)을 사용하거나 사용하지 않고 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

이러한 자외선 흡수제 및 광 보호제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(2'-하이드록시페닐) 벤조트리아졸, 예를 들어 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 아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-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-일-페놀]; 2-[3'-3급 부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르 교환 반응 생성물; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ (여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일 페닐이다).

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

3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들어 4-3급 부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급 부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 2,4-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트.

4. 아크릴레이트, 예를 들어 에틸 및 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 들어 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-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-3급 옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 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)헥사메틸렌-디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 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)에탄의 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, 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-하이드록시에틸)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-비스[1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 축합 생성물.

6. 옥살아미드, 예를 들어 4,4'-디옥실옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급 부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급 부틸옥사닐리드와 이의 혼합물, 및 o- 및 p-에톡시-이치화된 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치화된 옥사닐리드의 혼합물.

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들어 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(2,5-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-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-[4-도데실/트리데실옥시(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬포스파이트, 페닐 디알킬포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급 부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스-(2,4-디-3급 부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-폴루오로-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-1-2-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)메틸포스파이트 및 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트.

성분(d)로서 적합한 자외선 흡수제 및 광 보호제의 예는 또한, 예를 들어 EP 제180548호에 기재되어 있는 "크립토(Krypto)-UVA"이다. 예를 들어, 문헌[참조: Hida et al. RadTech Asia 97, 1997, page 212]에 기재되어 있는 바와 같은 잠재적 자외선 흡수제를 사용할 수도 있다.

당해 기술 분야에 통상적인 첨가제, 예를 들어 대전방지제, 균염성 보조제 및 접착력 향상제를 첨가할 수도 있다.

광증합을 촉진시키기 위해, 추가의 첨가제(d)로서, 다수의 아민, 예를 들어 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트 또는 미클러스(Michlers) 케톤을 가할 수 있다. 아민의 작용은 방향족 케톤, 예를 들어 벤조페논형을 첨가함으로써 강해질 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용될 수 있는 아민의 예는 EP 제339841호에 기재되어 있는 바와 같은 치환된 N,N'-디알킬아닐린이 있다. 기타 촉진제, 공개시제 및 자동산화제는, 예를 들어 EP 제438123호 및 GB 제2180358호에 기재되어 있는 티올, 티오에테르, 디설파이드 및 포스포핀이다. 또한 본 발명에 따르는 조성물에 당해 기술 분야에 통상적인 연쇄 이동 반응 시약을 첨가할 수도 있다. 이의 예에는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이 있다.

광증합은 또한 추가의 첨가제(d)로서 감광제를 첨가함으로써 촉진될 수 있다: 이들은 스펙트럼 감도를 이동시키거나 광범위하게 한다. 이들은 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들어 벤조페논, 티오크산톤, 특히 또한 이소프로필티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴 케톤 및 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 캄포르퀴논, 및 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료이다.

감광제로서, 예를 들어 상기 제시된 아민을 또한 고려할 수 있다. 이러한 감광제의 추가의 예는 다음과 같다:

1. 티오크산톤

티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시카보닐티오크산톤, 2-에톡시카보닐티오크산톤, 3-(2-메톡시에톡시카보닐)티오크산톤, 4-부톡시카보닐티오크산톤, 3-부톡시카보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-페닐설푸릴티오

크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐]티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, n-알릴티오크산톤-3,4-디카복스이미드, n-옥틸티오크산톤-3,4-디카복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)티오크산톤-3,4-디카복스이미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메톡시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

2. 벤조페논

벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오펜)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸벤젠메탄아미늄 클로라이드;

3. 3-아실쿠마린

3-벤조일쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(프로폭시)쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로쿠마린, 3,3'-카보닐비스[5,7-디(프로폭시)쿠마린], 3,3'-카보닐비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린;

4. 3-(아로일메틸렌)티아졸린

3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

5. 안트라센

9,10-디메톡시-안트라센, 9,10-디에톡시-안트라센, 9,10-디메톡시-2-에틸-안트라센,

6. 기타 카보닐 화합물

아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 2-아세틸-나프탈렌, 2-나프탈데히드, 9,10-안트라퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 크산톤, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜탄온, α-(파라-디메틸아미노벤질리덴)케톤, 예를 들어 2-(4-디메틸아미노벤질리덴)인단-1-온 또는 3-(4-디메틸아미노페닐)-1-인단-5-일프로펜온, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드.

경화 공정은 또한, 특히 조성물을 착색시키고(예를 들어 이산화티탄 사용), 또한, 예를 들어 EP 제245639호에 기재되어 있는 바와 같은, 가열 조건하에 라디칼을 형성하는 성분인 추가의 첨가제(d), 예를 들어 아조 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸알레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설파이드, 펜타자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들어 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들어 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드를 첨가함으로써 도움을 받는다.

본 발명에 따르는 조성물은, 추가의 첨가제(d)로서, 또한 광재현성 염료, 예를 들어 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료, 또는 방사선 분리성 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 조성물이, 예를 들어 EP 제445624호에 기재되어 있다.

의도된 용도에 따라, 추가의 통상의 첨가제(d)는 광학 증백제, 충전제, 안료, 백색 및 착색 안료, 염료, 대전방지제, 습윤제 또는 균열성 보조제이다. 두껍고 착색된 피복물의 경화를 위해, 예를 들어 미국 특허 제5013768호에 기재되어 있는 바와 같은 미세유리 비드 또는 미분된 유리 섬유를 첨가하는 것이 적합하다.

배합물은 또한 염료 또는 백색 또는 착색 안료를 포함할 수 있다. 의도된 용도에 따라, 무기 및 유기 안료를 모두 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 당해 기술 분야의 숙련자들에게 공지되어 있고, 이의 예는, 예를 들어 루틸형 또는 아나타제형 이산화티탄 안료, 카본 블랙, 산화아연, 예를 들어 아연 백색, 철 산화물, 예를 들어 철 산화물 옐로우, 철 산화물 레드, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나데이트, 카드뮴 옐로우 또는 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예에는 모노- 또는 비스아조 안료, 및 이의 금속 착물, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들어 페릴렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 또는 트리페닐메탄 안료, 및 디케노피롤로피롤, 이소인돌리논, 예를 들어 테트라클로로이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료가 있다. 당해 안료는 배합물에 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 의도된 용도에 따라, 안료는 배합물에 당해 기술 분야에 통상적인 양으로, 예를 들어 총 조성물을 기준으로 하여, 0.1 내지 60중량%, 0.1 내지 30중량% 또는 10 내지 30중량%의 양으로 가할 수 있다.

당해 배합물은, 예를 들어 매우 다양한 부류의 유기 염료를 또한 포함할 수 있다. 이의 예에는 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 또는 금속 착물 염료가 있다. 통상적인 농도는, 예를 들어 총 조성물을 기준으로 하여, 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다.

사용되는 배합물에 따라, 화합물은 또한 산을 중성화할 수 있고, 특히 아민은 안정화제로서 사용된다. 적합한 시스템은, 예를 들어 JP-A 제11-199610호에 기재되어 있다. 예에는 피리딘 및 이의 유도체, N-알킬아닐린 또는 N,N-디알킬아닐린, 피라진 유도체, 피롤 유도체 등이 있다.

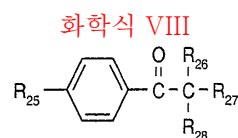
첨가제는 당해 적용 분야 및 이 분야에서 목적하는 특성에 따라 선택된다. 상기한 첨가제(d)는 당해 기술 분야에 통상적이고, 따라서, 당해 기술 분야에 통상적인 양으로 사용된다.

본 발명은 또한 성분(a)로서 물에서 유화되거나 용해되는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 각종 변형태로 시판되고 있다. 이는 물과 이에 분산된 하나 이상의 예비중합체의 분산액을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 시스템 중의 물의 농도는, 예를 들어 2 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선 경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물은, 예를 들어 95 내지 20중량%, 특히 70 내지 40중량%의 농도로 존재한다. 이러한 조성물에서, 물 및 예비중합체에 대해 제공된 총 퍼센트는 각각 100이고, 보조제 및 첨가제가 의도된 용도에 따라 가변적인 양으로 가해진다. 물에 분산되고 흔히 또한 용해되는 방사선 경화성 필름 형성성 예비중합체는 유리 라디칼에 의해 개시될 수 있는 일작용성 또는 다작용성 에틸렌계 불포화 예비중합체이고, 수성 예비중합체 분산액용으로 그 자체로 공지되어 있고, 이의 중합성 이중 결합의 함량은, 예를 들어 예비중합체 100g당 0.01 내지 1.0mol이고, 또한 평균 분자량은, 예를 들어 400 이상, 특히 500 내지 10,000이다. 그러나, 의도된 용도에 따라, 고분자량 예비중합체가 또한 적합하다. EP 제12339호에 기재되어 있는 바와 같이, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하고 산가가 10 이하인 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하는 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭시드 그룹을 함유하는 폴리에폭시드와 하나 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 카복실산과의 반응의 하이드록실 함유 생성물, 폴리우레탄 (메트) 아크릴레이트 및 α, β -에틸렌계 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체이다. 이들 예비중합체의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. EP 제33896호에 기재되어 있는 중합성 예비중합체도 또한 적합하고, 이는 평균 분자량이 600 이상이고 카복실 그룹 함량이 0.2 내지 15%이고 중합성 C-C 이중 결합의 함량이 예비중합체 100g당 0.01 내지 0.8mol인 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물이다. 특정 (메트)아크릴산 알킬 에스테르 중합체를 기본으로 하는 기타 적합한 수성 분산액은 EP 제41125호에 기재되어 있고, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수분산성 방사선 경화성 예비중합체는 DE 제 2936039호에서 찾을 수 있다. 추가의 첨가제로서, 이들 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 또한 상기한 추가의 첨가제(d), 즉, 예를 들어 분산 보조제, 유화제, 산화방지제, 광 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 예를 들어 활석, 석고, 실리카, 루틸, 카본 블랙, 산화아연, 철 산화물, 반응 촉진제, 균열제, 윤활제, 습윤제, 중점제, 소광제, 소포제 및 표면 피복 공학 분야에서 통상적인 기타 보조제를 포함할 수 있다. 적합한 분산 보조제는 극성 그룹, 예를 들어 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 셀룰로즈 에테르를 갖는 수용성 고분자량 유기 화합물이다. 사용될 수 있는 유화제는 비이온성일 수 있고, 경우에 따라 또한 이온성 유화제이다.

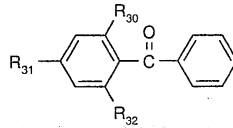
본 발명에 따르는 화학식 I의 광개시제는 또한 수용액에 그 자체로 분산될 수 있고, 경화될 혼합물에 이렇게 분산된 형태로 가할 수 있다. 적합한 비이온성 또는, 경우에 따라 이온성 유화제로 처리하여, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 혼합하고, 예를 들어 물속에서 결합시켜 도입할 수 있다. 이는 그 자체로 광개시제로서, 특히 상기한 수성 광경화성 혼합물용 광개시제로서 사용될 수 있는 안정한 유액을 생성한다.

몇몇 경우에, 본 발명에 따르는 광개시제 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 공지된 광개시제와의 혼합물, 예를 들어 캄포르퀴논, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토펜, 아세토펜 유도체, 예를 들어 α -하이드록시사이클로알킬 페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판온, 디알콕시아세토펜, α -하이드록시 또는 α -아미노아세토펜, 예를 들어 4-메틸티오벤조일-1-메틸-1-모르폴리노에탄, 4-모르폴리노벤조일-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조일 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들어 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트 및 이의 유도체, 이량체성 페닐 글리옥살레이트, 퍼에스테르, 예를 들어 EP 제126541호에 기재되어 있는 바와 같은 벤조페논테트라카복실산 퍼에스테르, 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들어 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들어 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페톡시페닐)포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진, 예를 들어 2-[2-(4-메톡시페닐)비닐]-4,6-비스트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 헥사아릴비스이미다졸/광개시제 시스템, 예를 들어 2-머캅토벤조티아졸과 배합된 오르토-클로로헥사페닐비스이미다졸; 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들어 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디플루오로-3-피롤로페닐)티탄과의 혼합물을 사용하는 것도 또한 물론 가능하다. 또한 사용될 수 있는 광개시제는 보레이트 화합물이다. 본 발명에 따르는 광개시제를 하이브리드 시스템에 사용하는 경우에, 이렇게 의도된 유리 라디칼 및 양이온성 경화 시스템의 관련 혼합물에 본 발명에 따르는 유리 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드(기타 적합한 퍼옥사이드는 미국 특허 제4950581호, 컬럼 19, 17행 내지 25행에 기재되어 있다), 예를 들어 미국 특허 제4950581호, 컬럼 18, 60행 내지 컬럼 19, 10행에 기재된 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염, 또는 사이클로헥타디에닐아렌철(II) 착물 염, 예를 들어 (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트가 사용된다.

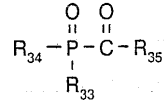
본 발명은 또한 추가의 광개시제(c)가 화학식 VIII, IX, X, XI, XII, XIII의 화합물 또는 이들의 혼합물인 조성물을 제공한다.



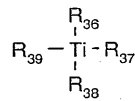
화학식 IX



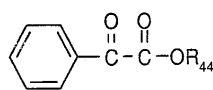
화학식 X



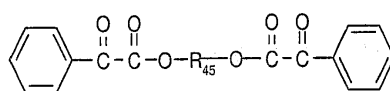
화학식 XI



화학식 XII



화학식 XIII



상기 화학식 VIII 내지 XIII에서,

R_{25} 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, $-OCH_2CH_2-OR_{29}$, 모르폴리노, SCH_3 , 그룹 $H_2C=C(CH_3)-$ 또는 그룹 $G_1-\left[CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-\right]_n-G_2$ 이고,

n 은 2 내지 10이고,

G_1 및 G_2 는 서로 독립적으로 중합체성 단위의 말단 그룹, 특히 수소 또는 CH_3 이고,

R_{26} 은 하이드록실, C_1 - C_{16} 알콕시, 모르폴리노, 디메틸아미노 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬이고,

R_{27} 및 R_{28} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_6 알킬, 페닐, 벤질, C_1 - C_{16} 알콕시 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬이거나, R_{27} 및 R_{28} 은 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, 여기서 R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 모두가 동시에 C_1 - C_{16} 알콕시 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬은 아니고,

m은 1 내지 20이고,

R_{29} 는 수소, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C=CH}_2}$ 이고,

R_{30} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

R_{31} 은 수소, 메틸 또는 페닐티오이고, 여기서 페닐티오 라디칼의 페닐 환은 치환되지 않거나 4-, 2-, 2,4- 또는 2,4,6-위치에서 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알킬에 의해 치환되고,

R_{33} 및 R_{34} 는 서로 독립적으로 치환되지 않거나, 할로젠, $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ -알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, R_{33} 은 S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이

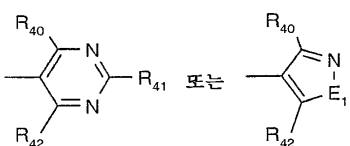
거나, 이들은 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_{35}$ 이고,

R_{35} 는 치환되지 않거나, 할로젠, $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알콕시로 치환된 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, R_{35} 는 S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R_{36} 및 R_{37} 은 서로 독립적으로 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐이거나 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 할로젠에 의해 1회, 2회 또는 3회 치환된 사이클로펜타디에닐이고,

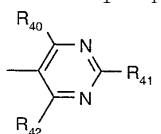
R_{38} 및 R_{39} 는 서로 독립적으로 티탄-탄소 결합에 대한 2개의 오르토 위치 중 적어도 하나에서 불소원자 또는 CF_3 에 의해 치환되고, 방향족 환 상에 추가의 치환체로서 치환되지 않은 피롤리닐, 또는 1개 또는 2개의 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬, 디($\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬)아미노메틸, 모르폴리노메틸, $\text{C}_2\text{—C}_4$ 알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포르밀, 메톡시 또는 페닐에 의해 치환된 피롤리닐을 함유할 수 있는 페닐, 또는 폴리옥사알킬이거나,

R_{38} 및 R_{39} 는



이고,

R_{40} , R_{41} 및 R_{42} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 알케닐, $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알콕시, 1 내지 4개의 O 원자에 의해 차단되는 $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 치환되지 않은 페닐 또는 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알콕시, 할로젠, 페닐티오 또는 $\text{C}_1\text{—C}_4$ -알킬티오에 의해 치환된 페닐, 또는 비페닐이고, 여기서 R_{40} 및 R_{42} 모두가 동시에 수소는 아니고,

라디칼  에서, 라디칼 R_{40} 및 R_{42} 중 적어도 하나는 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알콕시, 1 내지 4개의 O 원자에 의해 차단되는 $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이고,

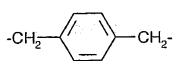
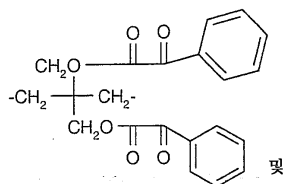
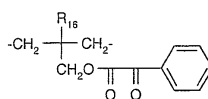
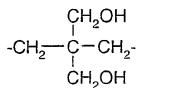
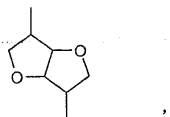
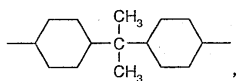
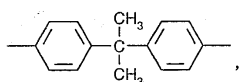
E_1 은 O, S 또는 NR_{43} 이고,

R_{43} 은 $\text{C}_1\text{—C}_8$ 알킬, 페닐 또는 사이클로헥실이고,

R_{44} 는 H, $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬, 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 사이클로알킬, 벤질 또는 페닐이고,

R_{45} 는 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 알킬렌, $\text{C}_4\text{—C}_8$ -알케닐렌, $\text{C}_4\text{—C}_8$ 알키닐렌, 사이클로헥실렌; —O— , —S— 또는 $\text{—NR}_{46}\text{—}$ 에 의해 1회 이상 차단되는 $\text{C}_4\text{—C}_{40}$ 알킬렌이거나, 또는 페닐렌이거나,

R_{45} 는



로부터 선택된 그룹이고,

R_{46} 은 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이다.

C_1 - C_{18} 알킬로서의 R_{25} 는 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 대해 기술된 바와 동일한 의미를 갖는다. 또한, C_1 - C_6 알킬로서의 R_{27} 및 R_{28} 및 C_1 - C_4 알킬로서의 R_{26} 은 각각의 탄소수 이외에는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

C_1 - C_{18} 알콕시는, 예를 들어 측쇄 또는 직쇄 알콕시, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 2급 부톡시, 3급 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜트-1-일옥시, 2-에틸헥실옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 도데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. C_2 - C_{12} 알콕시는 상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다. C_1 - C_{16} 알콕시는 상응하는 탄소수 이외에는 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖고, 데실옥시, 메톡시 및 에톡시가 바람직하고, 메톡시 및 에톡시가 특히 바람직하다.

라디칼 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_1-\text{C}_{16}$ 알킬은 쇠 말단에 C_1 - C_{16} 알킬을 갖는 1 내지 20개의 연속성 에틸렌 옥사이드 단위를 나타낸다. 바람직하게는, m은 1 내지 10, 예를 들어 1 내지 8, 특히 1 내지 6이다.

바람직하게는, 에틸렌 옥사이드 단위 쇠는 C_1 - C_{10} 알킬, 예를 들어 C_1 - C_8 알킬, 특히 C_1 - C_4 알킬로 종결된다.

치환된 페닐티오 환으로서의 R_{31} 은 바람직하게는 p-톨릴티오이다.

C_1 - C_{20} 알킬로서의 R_{33} 및 R_{34} 는 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들어 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_6 알킬 또는 C_1 - C_4 알킬이다. 이의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 또는 이코실이다. 바람직하게는, 알킬로서의 R_{33} 은 C_1 - C_8 알킬이다.

치환된 페닐로서의 R_{33} , R_{34} 및 R_{35} 는 페닐 환 상에서 일- 내지 오치환, 예를 들어 일-, 이- 또는 삼치환, 특히 삼- 또는 이치환된다. 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐은, 예를 들어 직쇄 또는 측쇄 C_1 - C_4 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이

소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급 부틸 또는 3급 부틸로, 또는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₄알콕시, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 2급 부톡시 또는 3급 부톡시로, 바람직하게는 메틸 또는 메톡시로 치환된다.

R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅가 S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이면, 이들은, 예를 들어 티에닐, 피롤릴 또는 피리딜이다.

디(C₁-C₁₂알킬)아미노메틸 표현에서, C₁-C₁₂알킬은 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

C₂-C₁₂알케닐은 직쇄 또는 측쇄이고, 일- 또는 다중불포화될 수 있고, 예를 들어 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐 또는 1-옥테닐, 특히 알릴이다. C₁-C₄알킬티오는 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, 2급 부틸티오 또는 3급 부틸티오, 바람직하게는 메틸티오이다.

C₂-C₄알케닐은, 예를 들어 알릴, 메탈릴, 1-부테닐 또는 2-부테닐이다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬이다.

용어 폴리옥사알킬은 1 내지 9개의 O 원자에 의해 차단되는 C₂-C₂₀알킬을 포함하고, 예를 들어 CH₃-O-CH₂-, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃O[CH₂CH₂O]_y-(여기서, y는 1 내지 9이다), -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃와 같은 구조 단위를 나타낸다.

R₂₅가 수소, -OCH₂CH₂-OR₂₉, 모르폴리노, SCH₃, 그룹 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 또는 그룹 $\text{G}_1\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\right]_n\text{G}_2$ 이고,

R₂₆이 하이드록실, C₁-C₁₆알콕시, 모르폴리노 또는 디메틸아미노이고,

R₂₇ 및 R₂₈이 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬, 페닐, 벤질 또는 C₁-C₁₆알콕시이거나,

R₂₇ 및 R₂₈이 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고,

R₂₉가 수소 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 이고,

R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂가 수소이고,

R₃₃이 C₁-C₁₂알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시에 의해 치환된 페닐이고,

R₃₄가 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{35}$ 이고,

R₃₅가 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 페닐인 조성물이 바람직하다.

바람직한 화학식 VIII, IX, X, XI, XII 및 XIII의 화합물은 α-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판온, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 벤질 디메틸 케탈, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2,4-디페톡시페닐)포스핀 옥사이드 및 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디플루오로-3-피롤로)티탄, 메틸-페닐글리옥살레이트이다.

화학식 VIII에서, R₂₇ 및 R₂₈이 서로 독립적으로 C₁-C₆알킬이거나, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, R₂₆이 하이드록실인 조성물이 또한 바람직하다.

화학식 VIII, IX, X 또는 XI의 화합물(= 광개시제 성분(c))과의 혼합물에서 화학식 I의 화합물(광개시제 성분(b))의 비율은 5 내지 99%, 예를 들어 20 내지 80%, 바람직하게는 25 내지 75%이다.

또한, 화학식 VIII의 화합물에서, R_{27} 및 R_{28} 이 동일하게 메틸이고, R_{26} 이 하이드록실 또는 이소프로폭시인 조성물이 중요하다.

R_{33} 이 치환되지 않거나, 모노- 내지 트리- C_1-C_{12} 알킬- 또는 C_1-C_{12} 알콕시 치환된 페닐 또는 C_1-C_{12} 알킬이고,

R_{34} 가 그룹 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}R_{35}$ 또는 페닐이고,

R_{35} 가 1 내지 3개의 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시로 치환된 페닐인 화학식 I의 화합물 및 화학식 X의 화합물을 포함하는 조성물이 또한 바람직하다.

화학식 I, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII의 광개시제 혼합물을 포함하고 실온에서 액체인 상기한 조성물이 특별한 관심의 대상이 된다. 화학식 VIII, IX, X, XI, XII 및 XIII의 화합물의 제조방법은 일반적으로 당해 기술 분야의 숙련가들에게 공지되어 있고, 일부 화합물은 시판되고 있다. 화학식 VIII의 올리고머성 화합물의 제조방법은, 예를 들어 EP 제161463호에 기재되어 있다. 화학식 IX의 화합물의 제조방법에 대한 설명은, 예를 들어 EP 제209831호에서 찾을 수 있다. 화학식 X의 화합물의 제조방법은, 예를 들어 EP 제7508호, EP 제184095호 및 GB 제2259704호에 기재되어 있다. 화학식 XI의 화합물의 제조방법은, 예를 들어 EP 제318894호, EP 제318893호 및 EP 제565488호에 기재되어 있다.

광중합성 조성물은 유리하게는 광개시제를, 조성물을 기준으로 하여, 0.05 내지 20중량%, 예를 들어 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 포함한다. 상기한 광개시제의 양은 이의 혼합물이 사용될 경우, 첨가된 모든 광개시제 전체, 즉 광개시제(b) 및 광개시제 (b) + (c) 모두를 기준으로 한다. Z_1 또는 Z_2 가 실록산 함유 라디칼인 본 발명에 따르는 화합물은 표면 피복물, 특히 비히클 페인트용 광개시제로서 특히 적합하다. 이러한 광개시제는 경화될 배합물에 가능한 한 균질하게 분포되지 않고, 경화될 피복물의 표면에 표적화된 방식, 즉 생성되는 배합물의 표면에서 개시제의 표적화된 배향에서 풍부하다.

광중합성 조성물은 여러가지 목적으로, 예를 들어 인쇄 잉크, 예를 들어 스크린 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄 잉크 또는 오프셋 잉크, 클리어코트, 착색 코트, 백색 코트, 예를 들어 목재 또는 금속용, 분말 피복물, 페인트, 특히 종이, 물, 금속 또는 플라스틱, 건축물 및 철도 마킹용 일광 경화성 피복물, 사진 복제 공정, 홀로그래픽 기록 재료, 영상 기록 공정 또는 유기 용매 또는 수성-알칼리성 매질을 사용하여 현상할 수 있는 인쇄판 제조, 스크린 인쇄용 마스크 제조, 치과용 충전재, 접착제, 감압성 접착제, 적층 수지, 감광성 내식막, 예를 들어 갈바노내식막, 에칭 또는 영구 내식막, 액성 필름 및 건식 필름, 광구 조성 유전체, 및 전자회로용 납땜 정지 마스크, 특정 형태의 스크린용 컬러 필터를 제조하거나 플라스마 디스플레이 및 전자발광 디스플레이 제조 공정에서의 구조물을 제조하기 위한 내식막, 광학 스위치 제조, 광학 격자(간섭 격자), 예를 들어 미국 특허 제4575330호에 기재되어 있는 바와 같은 대량 경화(투명한 금형 내에서의 자외선 경화) 또는 입체식판인쇄 공정에 의한 3차원 물체 제조, 복합재(예를 들어 유리 섬유 또는 기타 섬유 및 기타 보조제를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리 에스테르) 및 기타 두꺼운 층 재료 제조, 전자 부품의 피복 또는 밀봉 또는 광학 섬유용 피복물로서 사용될 수 있다. 당해 조성물은 또한 광학 렌즈, 예를 들어 콘택트 렌즈 및 프레넬 렌즈 제조 및 의료 기구, 보조물 또는 삽입물 제조용으로도 적합하다.

본 발명에 따르는 광개시제는 또한 광학 섬유용 피복물로서 조성물에 사용하기에 적합하다. 일반적으로, 광학 섬유는 이들의 제조후 보호성 피복물로 직접 피복시킨다. 유리 섬유를 연신시킨 다음, 하나 이상의 피복물을 유리 스트링에 도포한다. 일반적으로, 하나, 둘 또는 3개의 피복물을 도포하고, 예를 들어 상부 피복물을 착색시킨다("잉크 층 또는 잉크 피복물"). 또한, 이렇게 피복된 몇몇 광학 섬유를 함께 다발로 할 수 있고, 모두 함께 피복시킨다. 즉, 섬유를 케이블링한다. 본 발명에 따르는 조성물은 일반적으로 이러한 피복물용으로 적합하고, 이는 광범위한 온도 범위에 대한 우수한 유연성, 우수한 인장 강도 및 인성 및 신속한 자외선 경화 특성을 나타내어야 한다. 각각의 피복물, 내부 1차(일반적으로 연질 피복), 외부 1차 또는 2차(일반적으로 내부 피복물보다 경질 피복물), 3차 또는 케이블링 피복물은 하나 이상의 방사선 경화성 올리고머, 하나 이상의 방사선 경화성 단량체 희석제, 하나 이상의 광개시제 및 첨가제를 포함할 수 있다.

일반적으로, 모든 방사선 경화성 올리고머가 적합하다. 분자량이 500 이상, 예를 들어 500 내지 100,000, 700 내지 10,000, 1,000 내지 8,000 또는 1,000 내지 7,000인 올리고머, 특히 하나 이상의 불포화 그룹을 함유하는 우레탄 올리고머가 바람직하다. 바람직하게는, 방사선 경화성 올리고머는 2개의 말단 작용성 그룹을 갖는다. 피복물은 하나의 특이적 올리고머 뿐만 아니라 상이한 올리고머의 혼합물을 함유할 수 있다. 적합한 올리고머의 제조방법은 당해 기술 분야의 숙련가들에게 공지되어 있고, 예를 들어 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제6,136,880호에 공개되어 있다. 올리고머는, 예를 들어 올리고머 디올, 바람직하게는 2 내지 10개의 폴리옥사알킬렌 그룹을 갖는 디올을 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 및 하이드록시 작용성 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트와 반응시켜 제조한다. 상기 명명된 각 성분에 대한 특정 예 및 이들 성분의 적합한 비율은 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제6,136,880호에 제시되어 있다.

방사선 경화성 단량체는 피복 배합물의 점도를 조절하는 방식으로 사용될 수 있다. 따라서, 중합을 광개시할 수 있는 하나 이상의 작용성 그룹을 갖는 저점도 단량체가 사용된다. 예를 들어, 양은 점도가 1,000 내지 10,000mPas의 범위로 조정되도록 선택되고, 즉 일반적으로 예를 들어 10 내지 90중량% 또는 10 내지 80중량%로 사용된다. 단량체 희석제의 작용성 그룹은 바람직하게는 올리고머 성분 중의 하나와 동일한 종류, 예를 들어 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 작용기 및 고급 알킬 또는 폴리에테르 잔기이다. 광학 섬유용 피복 조성물에 적합한 단량체 희석제의 예는 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: 미국 특허 제6,136,880호, col. 12, line 11ff.]에 공개되어 있다. 1차 피복물에서, 바람직하게는 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 작용기를 갖고 탄소수 4 내지 20의 폴리에테르 잔기를 갖는 단량체가 사용된다. 특정 예는 상기 참조로 인용된 미국 특허 문헌에 제시되어 있다.

당해 조성물은 또한 광학 섬유 유리 기판 상의 배합물의 접착성을 향상시키기 위해 미국 특허 제5,595,820호에 기재되어 있는 폴리(실록산)를 포함할 수 있다. 피복 조성물은 일반적으로 또한 피복물의 착색을 방지하기 위해, 특히 가공처리 동안 및 경화된 피복물의 안정성을 향상시키기 위해 추가의 첨가제, 예를 들어 산화방지제, 광 안정화제, 자외선 흡수제, 예를 들어 상기 리스트에 제시된 것, 특히, ^{RTM}이르가녹스(IRGANOX) 1035, 1010, 1076, 1222, ^{RTM}티누빈(TINUVIN) P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD[모두 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 제공됨], ^{RTM}안티젠(ANTIGENE) P, 3C, FR, GA-80, ^{RTM}스미소르브(SUMISORB) TM-061[제조원: 스미토모 케미칼 인더스트리즈 캄파니(Sumitomo Chemical Industries Co.)], ^{RTM}시소르브(SEESORB) 102, 103, 501, 202, 712, 704[제조원: 시프로 케미칼 캄파니, 리미티드(Sypro Chemical Co., Ltd.)], ^{RTM}사놀(SANOL) LS770[제조원: 산쿄 캄파니 리미티드(Sankyo Co. Ltd.)]을 포함할 수 있다. 특히, 장애된 피페리딘 유도체(HALS) 및 장애된 페놀 화합물의 안정화제 배합물, 예를 들어 이르가녹스 1035와 티누빈 292의, 예를 들어 1:1 비의 배합물이 특히 흥미롭다. 또한, 첨가제는, 예를 들어 습윤제 및 피복물의 레올로지 특성에 대한 효과를 갖는 기타 첨가제이다. 또한, 아민, 예를 들어 디에틸아민을 가할 수 있다. 광학 섬유용 피복물용 조성물의 첨가제의 기타 예에는 실란 커플링제, 예를 들어 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, SH6062, SH6030[제조원: 도레이-다우 코닝 실콘 캄파니, 리미티드(Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.)], KBE 903, KBE 603, KBE 403[제조원: 신-에쓰 케미칼 캄파니, 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)]이 있다.

피복물의 착색을 방지하기 위해, 당해 조성물은 또한 형광성 첨가제 또는 광학 증백제, 예를 들어 시바 스페셜티 케미칼스로부터 제공된 ^{RTM}우비텍스(UVITEX) OB를 포함할 수 있다.

광학 섬유용 피복 조성물 중의 본원에 따르는 광개시제는 하나 이상의 기타 공지된 광개시제와 혼합될 수 있다. 이들은 특히 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들어 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일 포스핀 옥사이드; 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드(^{RTM}이르가큐어 819), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드; α -하이드록시케톤, 예를 들어 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(^{RTM}이르가큐어 184), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(^{RTM}다로쿠르(DAROCUR) 1173), 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(^{RTM}이르가큐어 2959); α -아미노케톤, 예를 들어 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온(^{RTM}이르가큐어 907), 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온(^{RTM}이르가큐어 369); 벤조페논, 예를 들어 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 2-메톡시카보닐벤조페논, 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 메틸 2-벤조일벤조에이트, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-(4-메틸페닐티오)벤조페논 및 또한 케탈 화합물, 예를 들어 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에탄온(^{RTM}이르가큐어 651); 단량체성 또는 이량체성 페닐글리옥살산 에스테르, 예를 들어 메틸 페닐글리옥살산 에스테르 또는 1,2-(벤조일카복시)에탄이다. 모노- 또는 비스아실포스핀 옥사이드 및/또는 α -하이드록시 케톤과의 혼합물이 특히 적합하다.

광개시제의 특성을 향상시키기 위해, 당해 배합물이 또한 감작제 화합물, 예를 들어 아민을 포함할 수 있다는 것이 자명하다.

피복물은 "무수 상태 위에 습윤 상태" 또는 "습윤 상태 위에 습윤 상태"로 도포된다. 첫번째 경우는, 1차 피복물의 도포 후, 자외선 조사에 의한 경화 단계는 2차 피복물 도포 전에 수행한다. 두번째 경우는, 피복물을 모두 도포하고, 자외선 조사에 의해 함께 경화시킨다. 이러한 도포에서 자외선 조사에 의한 경화는 일반적으로 질소 대기하에 발생한다. 일반적으로 광경화 기법에 일반적으로 사용되는 모든 방사선 공급원이 광학 섬유 피복물 경화용으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 이하 나열되는 방사선 공급원이 있다. 일반적으로 중앙 수는 램프 및/또는 융합 D 램프가 사용된다. 또한, 섬광이 적합하다. 램프의 방출량은 사용되는 광개시제 또는 광개시제 혼합물의 흡수량에 필적한다는 것이 자명하다. 광학 섬유 피복 조성물은 또한 전자 빔, 특히 예를 들어 WO 제98/41484호에 기재되어 있는 저동력 전자 빔의 조사로 경화시킬 수 있다.

어셈블리 내에서 상이한 섬유를 구별하기 위해, 섬유를 제3의 착색 피복물("잉크 피복물")로 피복시킬 수 있다. 이러한 피복에 사용되는 조성물은 광중합성 성분 및 광개시제 이외에, 안료 또는 염료를 포함한다. 광학 섬유 피복물용으로 적합한 안료의 예에는 무기 안료, 예를 들어 이산화티탄, 산화아연, 황화아연, 황산바륨, 규산알루미늄, 규산칼슘, 카본 블랙, 블랙 철 산화물, 구리 크로마이트 블랙, 철 산화물, 크롬 옥사이드 그린, 철 블루, 크롬 그린, 바이올렛(예: 망간 바이올렛, 인산코발트, CoLiPO₄), 크롬산납, 몰리브덴산납, 티탄산카드뮴 및 진주색 안료 및 금속성 안료 뿐만 아니라, 유기 안료, 예를 들어 모노아조 안료, 디-아조 안료, 디-아조 축합 안료, 퀴나크리돈 안료, 디옥사진 바이올렛, 매트 안료, 페릴렌 안료, 티오인디고 안료, 프탈로시아닌 안료 및 테트라클로로이소인돌리논이 있다. 적합한 안료의 예에는 블랙 피복물용 카본 블랙, 백색 피복물용 이산화티탄, 옐로우 피복물용 디아릴리드 옐로우 또는 디아조계 안료, 프탈로시아닌 블루, 및 블루 피복물용 기타 프탈로시아닌, 레드 피복물용 안트라퀴논 레드, 나프톨 레드, 모노아조계 안료, 퀴나크리돈 안료, 안트라퀴논 및 페릴렌, 그린 피복물용 프탈로시아닌 그린 및 니트로소계 안료, 오렌지 피복물용 몬아조 및 디아조계 안료, 퀴나크리돈 안료, 안트라퀴논 및 페릴렌, 및 바이올렛 피복물용 퀴나크리돈 바이올렛, 염기성 염료 및 카바졸 디옥사진계 안료가 있다. 당해 기술 분야의 숙련가들은 보다 많은 착색 피복물, 예를 들어 아쿠아, 브라운, 그레이, 핑크 등이 필요한 경우, 적합한 추가 안료를 배합하고 혼합한다는 것을 익히 알고 있다. 안료의 평균 입자 크기는 일반적으로 약 1 μ m 이하이다. 통상의 안료의 크기는, 경우에 따라 분쇄하여 감소시킬 수 있다. 안료는, 예를 들어 배합물에 분산액 형태로 가하여 배합물의 기타 성분과의 혼합을 단순화시킬 수 있다. 안료는, 예를 들어 저점도 액체, 예를 들어 반응성 희석제에 분산된다. 유리 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 잉크 피복물은 일반적으로 매트릭스로부터 단일 피복된 광학 섬유의 브레이크 아웃(break-out) 특성을 향상시키기 위해 윤활제를 또한 포함한다. 이러한 윤활제의 예에는 실리콘, 플루오로탄소 또는 수지 등이 있고, 바람직하게는 실리콘 오일 또는 작용화된 실리콘 화합물, 예를 들어 실리온 디아크릴레이트가 사용된다.

본 발명에 따르는 조성물은 피복된 광학 섬유의 어셈블리용 매트릭스 재료로서 또한 적합하다. 즉, 예를 들어 상이한 색상에 의해 차별화되는 3차 피복물 중의 1차, 2차 (및 몇몇 경우 4차) 피복 섬유 중의 일부가 매트릭스 내에 어셈블리된다. 어셈블리 피복물은 바람직하게는 상기한 첨가제 이외에, 또한 광학 섬유 케이블을 설치하는 동안 개별 섬유에의 접근을 용이

하게 하는 이형제를 함유한다. 이러한 이형제의 예에는 테플론, 실리콘, 실리콘 아크릴레이트, 플루오로-탄소 오일 또는 수지 등이 있다. 이형제는 적합하게는 0.5 내지 20중량%의 양으로 가한다. 피복된 광학 섬유용 잉크 피복물 및 매트릭스 재료의 예는 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제6,197,422호, 제6,130,980호 및 EP 제614099호에 제시되어 있다.

당해 조성물은 또한 열호변성을 갖는 겔을 제조하는 데 또한 적합하다. 이러한 겔은, 예를 들어 DE 제19700064호 및 EP 제678534호에 기재되어 있다. 또한, 조성물은, 예를 들어 문헌[참조: Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 또는 Plastics World, Volume 54, No. 7, page 48 (5)]에 기재되어 있는 바와 같이 무수 필름 페인트에 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 화합물은 또한 유액, 비드 또는 현탁 중합용 개시제 또는 액정성 모노- 및 올리고머의 정연한 상태를 고착시키기 위한 중합 개시제로서 또는 유기 재료에 염료를 고착시키기 위한 개시제로서 사용될 수 있다.

표면 피복물에서, 모노불포화 단량체를 또한 함유하는, 예비중합체와 다중불포화 단량체의 혼합물이 흔히 사용된다. 여기서, 예비중합체는 피복 필름의 특성에 주로 기여하고, 이의 변형태는 당해 기술 분야의 숙련가들이 경화된 필름의 특성을 유도하도록 한다. 다중불포화 단량체는 피복 필름을 불용성으로 하는 가교결합제로서 기능한다. 모노불포화 단량체는 반응성 희석제로서 기능하고, 이로 인해 용매를 사용하지 않고도 점도가 저하된다.

불포화 폴리에스테르 수지는 주로 모노불포화 단량체와 함께, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분 시스템에 사용된다. 감광성 내식막의 경우, DE 제2308830호에 기재되어 있는 바와 같이, 특정 일성분 시스템, 예를 들어 폴리말레이미드, 폴리케톤 또는 폴리이미드가 흔히 사용된다.

본 발명에 따르는 화합물 및 이의 혼합물은 또한 방사선 경화성 분말 피복물의 유리 라디칼 광개시제 또는 광개시성 시스템으로서 사용될 수 있다. 분말 피복물은 고형분 수지 및 반응성 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들어 말레이미드, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이의 혼합물을 기본으로 할 수 있다. 유리 라디칼 자외선 경화성 분말 피복물은, 예를 들어 논문[참조: "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig 및 Th. Gohmann]에 기재되어 있는 바와 같이, 불포화 폴리에스테르 수지를 고형분 아크릴아미드(예: 메틸 메타크릴아미드, 글리콜레이트) 및 본 발명에 따르는 유리 라디칼 광개시제와 혼합하여 배합시킬 수 있다. 유사하게, 유리 라디칼 자외선 경화성 분말 피복물은 불포화 폴리에스테르 수지를 고형분 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 본 발명에 따르는 광개시제(또는 광개시제 혼합물)와 혼합하여 배합할 수 있다. 분말 피복물은 또한, 예를 들어 DE 제4228514호 및 EP 제636669호에 기재되어 있는 바와 같이 결합제를 포함할 수 있다. 자외선 경화성 분말 피복물은 또한 백색 또는 착색 안료를 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어 바람직한 루틸형 이산화티탄은 양호한 피복면적을 갖는 경화된 분말 피복물을 수득하기 위해 50중량% 이하의 농도로 사용될 수 있다. 당해 공정은 일반적으로 기판, 예를 들어 금속 또는 목재 상에 분말을 정전기적 또는 트리보스태틱(tribostatic) 분무시키고, 분말을 가열하여 용융시키고, 평활한 필름이 형성된 후, 피복물을 자외선 또는 가시광선, 예를 들어 중합 수은 램프, 금속 할라이드 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 방사선 경화시키는 단계를 포함한다. 열경화성 대상물과 비교한 방사선 경화성 분말 피복물의 특별한 이점은 용융 후 분말 입자의 유동 시간을, 평활하고 고광택성 피복물의 형성을 보장하기 위해, 목적인 바와 같이 연장시킬 수 있다는 점이다. 열경화성 시스템과 달리, 방사선 경화성 분말 피복물은 이들의 유효 수명 감소라는 목적인 효과 없이 배합되어 비교적 저온에서 용융될 수 있다. 이러한 이유로 인해, 이들은 또한 열 민감성 기판, 예를 들어 목재 또는 플라스틱용 피복물로서 적합하다. 본 발명에 따르는 광개시제 이외에, 분말 피복 배합물은 또한 자외선 흡수제를 포함할 수 있다. 적합한 예는 상기 항목 1. 내지 8.에 나열되었다.

본 발명에 따르는 광경화성 조성물은, 예를 들어 특히 필름 형태의 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로즈 아세테이트, 및 또한 금속, 예를 들어 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 Ga, As, Si 또는 SiO₂와 같은 모든 종류의 기판에 대한 피복 물질로서 적합하고, 예를 들어 화상방식 노출에 의해 보호성 피복물 또는 영상이 적용된다.

당해 기판은 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 기판에 도포하여 피복시킬 수 있다. 용매 및 농도는 주로 조성물의 종류 및 피복 절차에 따라 선택한다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉, 이는 성분과 어떤 화학 반응을 일으켜서는 안되고, 건조 공정에서 피복 작업 후 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예에는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들어 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-에톡시프로피오네이트가 있다. 공지된 피복 공정, 예를 들어 스프레이 피복, 침지 피복, 나이프 피복, 커튼 피복, 브러싱, 분무, 특히 예를 들어 정전기적 분무 및 역-롤 피복, 및 전기영동 도장법을 사용하여, 배합물을 기판에 도포한다. 또한, 감광성 층을 일시적 가요성 지지체에 도포한 다음, 최종 기판, 예를 들어 구리 적층된 회로판을 적층을 경유하는 층 이동에 의해 피복시킬 수 있다.

도포량(층 두께) 및 기판(층 지지체)의 종류는 목적하는 적용 분야에 따른다. 각각의 적용 분야, 예를 들어 감광성 내식막 분야, 인쇄 잉크 분야 또는 페인트 분야에서의 적합한 층 두께는 당해 기술 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다. 적용 분야에 따라, 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.1μm 내지 10mm 이상의 값을 포함한다.

본 발명에 따르는 방사선 민감성 조성물은, 예를 들어 매우 높은 감광도를 갖고 수성 알칼리성 매질 중에서 팽윤되지 않고 현상할 수 있는 네가티브 내식막으로서 사용된다. 이들은 전자공학용 감광성 내식막, 예를 들어 갈바노내식막, 액상 및 무수 필름 형태의 에칭 내식막, 납땜 정지 내식막, 목적인 형태의 스크린을 위한 컬러 필터 제조용 내식막, 또는 플라스마 디스플레이 및 전자발광 디스플레이 제조 공정에서의 구조물 형성, 인쇄판, 예를 들어 오프셋 인쇄판 제조, 활판 인쇄, 평판 인쇄, 조각 요판 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 스크린 인쇄용 인쇄 조판 제조, 릴리프 복제품의 제조, 예를 들어 브라우(Braille) 텍스트 제조, 스탬프 제조, 금형 에칭에 또는 집적회로를 제조하는데 마이크로내식막으로 사용하기에 적합하다. 당해 조성물은 또한 광구조성 유전체, 재료의 캡슐화 또는 컴퓨터 배선 및 기타 전기 또는 전자 부품 제조용 절연체 피복물로서 사용될 수 있다. 피복된 기판의 가능한 층 지지체 및 가공 조건이 따라서 가변적이다.

본 발명에 따르는 화합물은 또한 단색 또는 다색일 수 있는 영상 기록 또는 영상 복제(복사, 복제)용 단층 또는 다층 재료 제조용으로 사용된다. 또한, 이들 재료는 또한 색상 시험 시스템으로서 사용될 수 있다. 이러한 기술에서, 마이크로캡슐을 함유하는 배합물을 사용할 수 있고, 영상을 생성하기 위해 가열 단계를 노출 단계의 하류에 연결시킬 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 이들의 적용은, 예를 들어 미국 특허 제5376459호에 기재되어 있다.

사진 정보 기록용으로, 폴리에스테르, 셀룰로즈 아세테이트, 플라스틱 피복된 종이로 제조된 필름이 사용되고, 오프셋 인쇄 조판의 경우, 예를 들어 구체적으로 처리된 알루미늄이 사용되고, 프린트 배선 제조용으로는, 예를 들어 구리 표면 적층체가 사용되고, 집적회로 제조용으로는 실리콘 웨이퍼가 사용된다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄 조판의 통상의 층 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 10 μm 이고, 프린트 배선의 경우는 1.0 내지 약 100 μm 이다.

기관을 피복시킨 후, 용매를 일반적으로 건조시켜 제거하여 지지체 상에 감광성 내식막 층을 남긴다.

용어 "화상방식" 노출은 소정 패턴, 예를 들어 투명 패턴을 함유하는 광마스크를 통한 노출, 예를 들어 컴퓨터에 의한 조절 하에 피복된 기관의 표면 상에서 이동하여 영상을 생성하는 레이저 빔에 의한 노출 및 컴퓨터 조절된 전자 빔에 의한 조사를 모두 포함한다. 이는 또한, 예를 들어 문헌[참조: A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 및 K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37]에 기술된 바와 같이 디지털 영상을 생성하기 위해 픽셀간을 조절할 수 있는 액정 마스크를 사용할 수 있다.

공액 중합체, 예를 들어 폴리아닐린은 양성자에 의한 도핑에 의해 반전도성 상태에서 전도성 상태로 전환될 수 있다. 본 발명에 따르는 광개시제는 또한 절연재(비노출 영역)에 매립된 전도성 구조물을 형성하기 위해(조사된 영역에서) 상기한 중합체를 함유하는 중합성 조성물의 화상방식 노출용으로 사용될 수 있다. 이러한 재료는, 예를 들어 전기 또는 전자 부품 제조용 배선 또는 연결 부품으로서 사용될 수 있다.

재료의 화상방식 노출 후 및 현상 전에, 비교적 짧은 기간 동안 열처리하는 것이 유리할 수 있다. 여기서, 노출된 부분만이 열 경화된다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.

또한, 광경화성 조성물은 DE 제4013358호에 기재되어 있는 바와 같이, 인쇄 조판 또는 감광성 내식막의 제조 공정에 사용될 수 있다. 여기서, 화상방식 조사 이전에, 이와 동시에 또는 이후에, 당해 조성물을 마스크를 사용하지 않고, 파장이 400 nm 이상인 가시광선에 간단히 노출시킨다. 노출 및 임의의 열처리 후, 노출되지 않은 감광성 내식막 영역을 그 자체로 공지된 방식으로 현상액을 사용하여 제거한다. 상기한 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물은 수성-알칼리성 매질에 의해 현상할 수 있다. 적합한 수성-알칼리성 현상액은, 특히 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 하이드록사이드 및 카보네이트의 수용액이다. 비교적 소량의 습윤제 또는 유기 용매도 또한 이 용액에 가할 수 있다. 현상액에 소량으로 가할 수 있는 통상의 유기 용매는, 예를 들어 사이클로헥산온, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이러한 용액의 혼합물이다.

광경화가 인쇄 잉크에 매우 중요한데, 이는 결합제의 건조 시간이 그래픽 생성물의 생산율에 결정적인 인자로서, 1초의 몇분의 1 정도여야 하기 때문이다. 자외선 경화성 잉크가 스크린, 플렉소 인쇄 및 오프셋 인쇄에 특히 중요하다.

상기한 바와 같이, 본 발명에 따르는 혼합물은 또한 인쇄관 제조용으로 매우 적합하다. 여기서, 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 또는 스티렌/이소프렌 고무, 카복실 그룹 함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 우레탄 아크릴레이트와 광중합성 단량체, 예를 들어 아크릴- 또는 메타크릴아미드 또는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 및 광개시제와의 혼합물이, 예를 들어 사용된다. 이들 시스템(습식 또는 건식)으로부터 제조된 필름 및 판을 프린트 원판의 네가티브(또는 포지티브)를 경유하여 노출시킨 다음, 경화되지 않은 부분을 적합한 용매를 사용하여 세척한다.

광경화를 추가로 사용하는 분야는 금속 피복, 예를 들어 금속 시트 및 튜브, 캔 또는 마개의 피복이고, 플라스틱 피복물, 예를 들어 PVC계 마루 및 벽 피복물의 광경화이다. 종이 피복물을 광경화하는 예는 라벨, 레코드 잭 또는 책 표지의 무색 피복이다.

본 발명에 따르는 화합물을 복합재료로부터 제조된 금형 경화용으로 사용하는 것도 또한 흥미롭다. 복합재는 자체 지지성 매트릭스 재료, 예를 들어 유리-섬유 직물, 또는, 예를 들어 광경화성 배합물로 함침되는 식물 섬유[예: K. -P. Miesch, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370]로 이루어진다. 본 발명에 따르는 화합물을 사용하여 제조된 복합재료로부터 제조된 금형은 기계적 안정성 및 내성이 높다. 본 발명에 따르는 화합물은 또한, 예를 들어 EP 제7086호에 기재되어 있는 바와 같이 금형에서 광경화, 함침 또는 피복재로서 사용될 수 있다. 이러한 재료는, 예를 들어 이들의 경화 활성화 및 내환경변성과 관련된 엄격한 조건에 적용되는 미세 피복 수지, 섬유 강화된 금형, 예를 들어 평면 또는 중방향 또는 횡방향으로 주름진 광-확산 패널이다. 이러한 금형의 제조방법, 예를 들어 핸드 레이-업 기술, 섬유 레이-업 방법, 원심분리 또는 권취 기술이, 예를 들어 문헌[참조: P. H. Selden in "Glas-faserverstärkte Kunststoffe" [Glass-fibre-reinforced plastics], page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 방법으로 제조될 수 있는 제품의 예에는 보트, 판지 또는 유리-섬유 강화된 플라스틱으로 양면이 피복된 합판 패널, 파이프, 스포츠 용품, 지붕 덮개 및 컨테이너 등이 있다. 금형, 함침 및 피복 재료의 추가의 예는 유리 섬유(GFP) 함유 금형용 UP 수지 미세 피복물, 예를 들어 주름진 시트 및 종이 적층체이다. 종이 적층체는 우레아 또는 멜라민 수지를 기본으로 할 수 있다. 미세한 피복물을 적층체를 제조하기 전에 지지체(예: 필름) 상에서 제조한다. 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 또한 수지를 캐스팅하거나 제품, 예를 들어 전자 부품 등을 매립시키는데 사용될 수도 있다. 또한, 이들은 캐비티 및 파이프의 라이닝에도 사용될 수 있다. 경화용으로, 자외선 경화 분야에 통상적인 중압 수은 램프가 사용된다. 그러나, 보다 덜 강한 램프, 예를 들어 유형 TL 40W/03 또는 TL40W/05 램프가 또한 특별한 관심의 대상이 된다. 이들 램프의 강도는 일광의 강도에 거의 상응한다. 경화에 일광을 직접 사용할 수도 있다. 복합재를 부분 경화된 플라스틱 상태에서 광원으로부터 제거할 수 있고, 변형시킬 수 있다는 것은 추가의 이점이다. 이어서, 경화를 수행하여 완료한다.

본 발명에 따르는 조성물 및 화합물은 또한 광학 도파관 및 광학 스위치를 제조하는 데 사용될 수 있고, 이를 사용함으로써 노출 영역과 비노출 영역 사이에 굴절률 차가 생성된다.

이미지화 공정 및 정보 운반체의 광학적 제조에 광경화성 조성물을 사용하는 것이 또한 중요하다. 여기서, 상기한 바와 같이, 지지체에 도포된 피복물(습식 또는 건식)을 광마스크를 통해 자외선 또는 가시광선으로 조사하고, 피복물의 비노출 영역은 용매(현상액)로 처리하여 제거한다. 광경화성 층을 또한 전착 기법에 의해 금속에 도포할 수 있다. 노출 영역은 가교 결합되고/중합성이고, 따라서 불용성이고, 지지체 상에 잔류한다. 적합한 착색으로 가시 영상을 생성한다. 지지체가 금속화된 층이면, 금속은 노출 및 현상 후 에칭시켜 비노출 영역으로부터 제거될 수 있거나, 전기도금에 의해 강화될 수 있다. 프린트 전자 회로 및 감광성 내식막은 이러한 방식을 제조될 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물의 감광도는 일반적으로 200nm 내지 적외선 영역, 바람직하게는 200 내지 600nm 범위이다. 적합한 방사선은, 예를 들어 일광 또는 인공 광원으로부터의 빛을 포함한다. 따라서, 다수의 매우 상이한 유형의 광원이 사용될 수 있다. 점광원 및 편평한 라디에이터(램프 카펫)가 적합하다. 이의 예는 다음과 같다: 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 임의의 금속 할라이드로 도핑된(금속 할로겐 램프) 증압, 고압 및 저압 수은 램프, 마이크로파 모의된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 슈퍼악틴성 형광 튜브, 형광 램프, 백열 아르곤 램프, 섬광, 사진 투광조명 램프, 광 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선. 램프와 본 발명에 따라 노출될 기관 사이의 거리는 의도된 용도 및 램프 유형 및 강도에 따라 가변적일 수 있고, 예를 들어 2 내지 150cm이다. 248nm에서 노출시키기 위한 레이저 광원, 예를 들어 엑시머 레이저, 예를 들어 크립톤 F 레이저가 특히 적합하다. 가시 영역의 레이저를 사용할 수도 있다. 이러한 방법을 사용하여 전자공학 산업에서의 프린트 회로, 석판 오프셋 인쇄판 또는 릴리프 인쇄 판, 및 또한 사진 영상 기록 재료를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 또한 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합성 화합물의 광중합 방법을 제공하고, 이는 당해 조성물에 200nm 내지 적외선 영역, 바람직하게는 200 내지 600nm 범위의 빛을 조사하는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 200nm 내지 적외선 영역, 바람직하게는 200 내지 600nm 범위의 빛을 조사하여 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합성 화합물을 광중합하기 위한 광 개시제로서의, 화학식 I의 화합물의 용도를 제공한다. 본 발명은 또한 상기한 조성물의 용도 또는 착색된 표면 피복물 및 착색되지 않은 표면 피복물, 광학 섬유용 피복물, 유리 섬유 피복물, 인쇄 잉크, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 잉크 잉크, 플렉소 인쇄 잉크, 분말 피복물, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 광학 도파관, 광학 스위치, 색상 시험 시스템, 복합재, 유리 섬유 케이블 피복물, 스크린 인쇄 스텐실, 내식막 재료, 컬러 필터를 제조하고, 전기 및 전자 부품을 캡슐화하고, 자기 기록 재료의 제조, 입체석판인쇄술에 의한 3차원 물체의 제조, 사진 복제물, 영상 기록 재료, 특히 홀로그래픽 기록물, 탈색제, 특히 영상 기록 재료용 탈색제의 제조 및 마이크로캡슐을 사용하는 영상 기록 재료의 제조방법에서의 용도를 제공한다.

본 발명은 또한 적어도 한 표면이 상기한 조성물로 피복된 피복 기관 및 또한 피복된 기관을 화상방식 노출시킨 다음, 비노출 부분을 용매를 사용하여 제거하는 잠상의 사진 형성 방법을 제공한다. 화상방식 노출은 마스크를 통해 또는 레이저 빔에 의해 수행될 수 있다. 여기서, 레이저 빔에 의한 노출이 특히 흥미롭다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명을 이들 실시예로 한정하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 부 및 %는 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위에서와 같이 중량 기준이다. 이성체를 언급하지 않고서 탄소수 3 이상의 알킬 또는 알콕시 라디칼이 언급되는 경우에는, n-이성체도 언제나 포함된다.

출발 물질의 제조:

실시예 1a: 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀

아르곤하에 및 수분 배제하에, 리튬 14.0g(2.0mol)을 실온에서 테트라하이드로푸란 250ml에 도입한다. 나프탈렌 1.25g을 첨가한 다음, 디클로로페닐포스핀 44.8g(0.25mol)을 20 내지 25°C에서 교반하면서 적가하고, 4시간 동안 교반한 후, 흑색 용액을 3구 원형 플라스크에서 프릿(G2 다공성)을 통해 수분 배제하여 보호 가스로서의 아르곤하에 여과한다. 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 47.2g(0.258mol)을 교반 및 냉각하면서 30분에 걸쳐 실온에서 적가한다. 2시간 동안 교반하여 표제 화합물을 테트라하이드로푸란 중의 적색 용액으로서 수득한다.

^{31}P -NMR δ 98.4ppm.

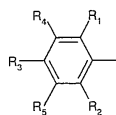
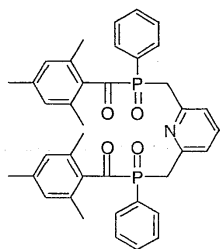
실시예 1b: 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)이소부틸포스핀의 제조

1.6M 부틸리튬 34.4ml(0.055mol, + 10%)를 0 내지 10°C에서 테트라하이드로푸란 30ml 중의 이소부틸포스핀(톨루엔 중의 50% 용액) 4.5g(0.025mol)에 서서히 적가한다. 이어서, 동일한 온도에서, 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 4.6g(0.025mol)을 적가한다. 실온으로 가온한 후, 표제 화합물을 오렌지색 현탁액으로서 수득한다. 표준으로서의 CDCl_3 에 대해 측정된, ^{31}P -NMR 스펙트럼 중의 이동 시그널 δ 는 50ppm에서 나타난다.

본 발명에 따르는 화합물의 제조

실시예 2

(페닐-(6-[페닐-(2,4,6-트리메틸-벤조일)-포스포노일메틸]-피리딘-2-일메틸)-포스포노일)-(2,4,6-트리메틸-페닐)-메탄온의 제조



A가 그룹 이고,

R_1 , R_2 및 R_3 이 메틸이고,

R_4 및 R_5 가 수소이고,

R이 페닐이고,

W가 결합이고,

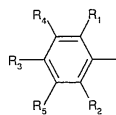
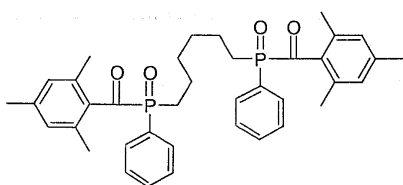
n이 2이고,

L이 피리딘-2-일로 차단된 에틸렌인 화학식 I의 화합물.

테트라하이드로푸란 5ml 중의 2,6-비스(브로모메틸)피리딘 1.32g(0.005mol)의 용액을 20 내지 30℃에서 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 12ml(0.010mol)에 서서히 첨가한다. 반응 현탁액을 60℃로 가열하고, 혼합물을 24시간 동안 후교반한 다음, 회전증발기를 사용하여 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 20ml에 용해시키고, 30% 과산화수소 2.3g(0.02mol)으로 처리한다. 혼합물을 20 내지 30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 완결시킨다. 반응 유액을 물에 쏟아 붓고, 탄산수소나트륨 포화 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘으로 건조시켜 여과한다. 여액을 회전증발기를 사용하여 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔 상에서 정제하고, 고진공하에 건조시킨다. 표제 화합물 0.4g을 황색 고체로서 수득한다. 융점: 192 내지 193℃.

실시예 3

(페닐-{6-[페닐-(2,4,6-트리메틸-벤조일)-포스피노일]-헥실}-포스피노일)-(2,4,6-트리메틸-페닐)-메탄온



A가 그룹 이고,

R_1 , R_2 및 R_3 이 메틸이고,

R_4 및 R_5 가 수소이고,

R이 페닐이고,

W가 결합이고,

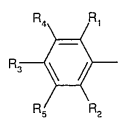
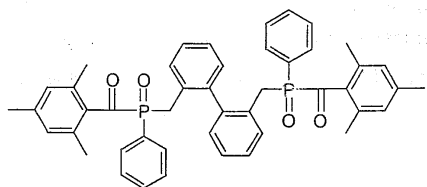
n이 2이고,

L이 헥실렌인 화학식 I의 화합물.

테트라하이드로푸란 5ml 중의 1,6-디브로모헥산 1.22g(0.005mol)의 용액을 20 내지 30℃에서 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 12ml(0.010mol)에 서서히 첨가한다. 반응은 실시예 2에 따라 실시한다. 표제 화합물 0.2g을 황색 고체로서 수득한다. 융점: 171 내지 172℃.

실시예 4

(페닐-{2'-[페닐-(2,4,6-트리메틸-벤조일)-포스피노일메틸]-비페닐-2-일메틸}-포스피노일)-(2,4,6-트리메틸-페닐)-메탄온



A가 그룹 이고,

R₁, R₂ 및 R₃이 메틸이고,

R₄ 및 R₅가 수소이고,

R이 페닐이고,

W가 결합이고,

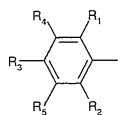
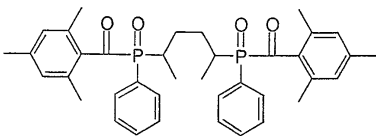
n이 2이고,

L이 비페닐렌으로 차단된 에틸렌인 화학식 I의 화합물.

테트라하이드로푸란 5ml 중의 2,2'-비스브로메틸[1,1']비페닐 1.70g(0.005mol)의 용액을 20 내지 30℃에서 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 12ml(0.010mol)에 서서히 첨가한다. 반응은 실시예 2에 따라 실시한다. 표제 화합물 1.30g을 황색 고체로서 수득한다. 융점: 116 내지 118℃.

실시예 5

({1-메틸-4-[페닐-(2,4,6-트리메틸-벤조일)-포스피노일]-펜틸}-페닐-포스피노일)-(2,4,6-트리메틸-페닐)-메탄온



A가 그룹 이고,

R₁, R₂ 및 R₃이 메틸이고,

R₄ 및 R₅가 수소이고,

R이 페닐이고,

W가 결합이고,

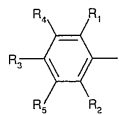
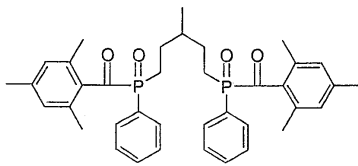
n이 2이고,

L이 2,5-헥실렌인 화학식 I의 화합물.

테트라하이드로푸란 5ml 중의 2,5-디브로모헥산 1.22g(0.005mol)의 용액을 20 내지 30℃에서 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 12ml(0.010mol)에 서서히 첨가한다. 반응은 실시예 2에 따라 실시한다. 표제 화합물 0.10g을 황색 고체로서 수득한다. 용점: 167 내지 169℃.

실시예 6

({3-메틸-5-[페닐-(2,4,6-트리메틸-벤조일)-포스피노일]-펜틸}-페닐-포스피노일)-(2,4,6-트리메틸-페닐)-메탄은



A가 그룹 이고,

R₁, R₂ 및 R₃이 메틸이고,

R₄ 및 R₅가 수소이고,

R이 페닐이고,

W가 결합이고,

n이 2이고,

L이 메틸로 치환된 페닐렌인 화학식 I의 화합물.

테트라하이드로푸란 5ml중의 1,5-디브로모-3-메틸 펜탄 1.22g(0.005mol)의 용액을 20 내지 30℃에서 리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 12ml(0.010mol)에 서서히 첨가한다. 반응은 실시예 2에 따라 실시한다. 표제 화합물 0.10g을 황색 수지로서 수득한다.

³¹P-NMR(CDCl₃) : 30.04ppm

¹H-NMR(CDCl₃): 7.76-7.70(m); 7.56-7.32(m); 6.59(s); 2.19-2.14(m); 1.99-1.92(m); 0.89-0.87(m).

적용 실시예

UV 경화성 백색 피복물은 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머(TM에베크릴(EBECRYL) 830, UCB, Belgium) 67.5부, 헥산디올 디아크릴레이트 5.0부, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 2.5부, 루틸형 이산화티탄(TMR-TC2, Tioxide, France) 25.0부 및 실시예 2, 3 및 4의 광개시제 2.0부를 혼합하여 제조한다.

피복물을 10/㎜ 슬롯 의료용 나이프를 사용하여 코일 피복된 알루미늄 시트에 도포한 다음, 경화시킨다. 경화는 샘플을 80W/cm 중압 수은 램프(Hanovia, USA)하에, 10m/분의 속도로 운동하는 컨베이어 벨트 상에서 4 내지 6회 전달하여 실시한다. 이어서, 진자 경도를 쾨니그(Konig)(DIN53157)에 따라 초(s) 단위로 측정한다. 진자 경도는 조성물이 완전히 경화되었음을 나타내는 척도이다. 수치가 높을수록, 경화가 보다 효과적으로 실시되었음을 나타낸다. 1차 진자 경도를 측정 한 후, 샘플을 유형 TL 40W/03(필립스(Philips)); 최대 방출 430nm)의 저압 수은 램프하에 후노출시키고, 15분 및 16시간 후의 진자 경도를 다시 측정한다. 최종 황색도지수는 ASTMD 1925-88에 따라 측정한다.

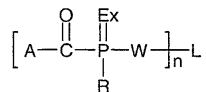
적용 실시예	실시예의 개시제	10m/분에서의 통과 수	진자 경도(s)		황색도지수
			15분 후 TL400W/03	16시간 후 TL400W/03	
7	2	6	76	136	0.54
8	3	4	112	193	0.75
9	4	4	108	187	0.71

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 I의 화합물.

화학식 I

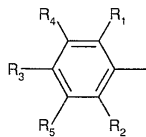


상기 화학식 I에서,

E는 O 또는 S이고,

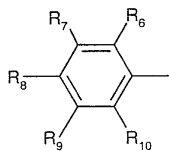
x는 0 또는 1이고,

A는 치환되지 않거나, 할로젠, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실, 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이거나,



A는 화학식 의 그룹[여기서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₂₄알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이거나, 라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중 2개는 함께 O, S 또는 NR₁₄에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₂알킬렌을 형성한다]이고,

R은 치환되지 않거나, C₃-C₂₄사이클로알킬, C₃-C₂₄사이클로알케닐, 페닐, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, 할로젠, OR₁₁, SR₁₁ 또는 N(R₁₂)(R₁₃)에 의해 치환된 C₁-C₂₄알킬; 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ 또는 C(O)N(R₁₄)₂에 의해 치환된 C₂-C₂₄알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₂-C₂₄알케닐; 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₅-C₂₄사이클로알케닐; 치환되지 않거나 아릴 그룹 상에서 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 C₇-C₂₄아릴알킬; 차단되지 않거나 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₄-C₂₄사이클로알킬; C₈-C₂₄아릴사이클로알킬 또는 C₈-C₂₄아릴사이클로알케닐이거나,



R은 화학식 의 그룹[여기서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬; 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 C₂-C₂₄알킬; SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이다]이고,

W는 결합, -CO-O- 또는 -CO-N(R₁₅)-이고,

L은 2가, 3가 또는 4가 연결 그룹이고,

n은 2, 3 또는 4이고,

R_{11} 은 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나, O 또는 S에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C_1 - C_4 알킬, 벤질 또는 C_2 - C_{20} 알킬에 의해 치환된 페닐이고,

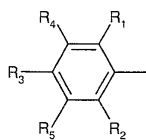
R_{12} 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나, 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C_1 - C_4 알킬, 벤질 또는 C_2 - C_{20} 알킬에 의해 치환된 페닐이거나, R_{12} 및 R_{13} 은 함께 차단되지 않거나 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 차단되는 C_3 - C_5 알킬렌을 형성하고,

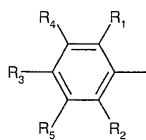
R_{14} 는 수소, 또는 치환되지 않거나, 비연속성 O 또는 S 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 하나 이상의 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_{12} 알킬 또는 C_2 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 페닐이고,

R_{15} 는 수소, C_1 - C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나, C_1 - C_4 알킬에 의해 1회 이상 치환된 페닐이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

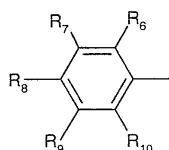


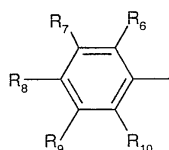
A가 화학식 의 그룹[여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로겐이고, R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, OR_{11} 또는 할로겐이다]이고,

E가 O 또는 S이고,

x가 0 또는 1이고,

R이 치환되지 않거나, 페닐, CN, OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ 또는 $C(O)N(R_{14})_2$ 에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, 페닐, CN, OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ 또는 $C(O)N(R_{14})_2$ 에 의해 치환된 C_2 - C_{12} 알킬; 차단되지 않거나 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 또는 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 C_2 - C_{12} 알케닐; 벤질; 차단되지 않거나 O, S 또는 NR_{14} 에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 또는 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 C_4 - C_8 사이클로알킬; 또는 C_8 - C_{12} 아릴사이클로알킬이거나,



R이 화학식 의 그룹[여기서, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, OR_{11} , 페닐 또는 할로겐이다]이고,

W가 결합, $-CO-O-$ 또는 $-CO-N(R_{15})-$ 이고,

L이 2가 또는 3가 연결 그룹이고,

n이 2 또는 3이고,

R_{11} 이 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_5 - C_6 사이클로알킬, 페닐 또는 벤질이고,

R_{12} 및 R_{13} 이 서로 독립적으로 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 페닐, 벤질 또는 C_2 - C_{12} 알킬이거나, R_{12} 및 R_{13} 이 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하고,

R_{14} 가 수소, 또는 비연속성 O 원자에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나, OH 또는 SH에 의해 치환된 페닐, C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알킬이고,

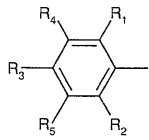
R_{15} 가 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 치환되지 않거나, C_1-C_4 알킬에 의해 1회 이상 치환된 페닐인 화학식 I의 화합물.

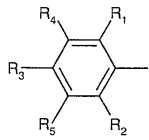
청구항 3.

제2항에 있어서,

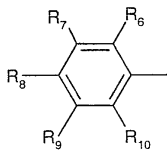
E가 O이고,

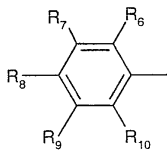
x가 1이고,



A가 화학식  의 그룹[여기서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, CF_3 또는 Cl이고, R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 Cl이다]이고,

R이 C_1-C_{12} 알킬이거나,



R이 화학식  의 그룹[여기서, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 페닐 또는 Cl이다]이고,

W가 결합이고,

L이 2가 연결 그룹이고,

n이 2인 화학식 I의 화합물.

청구항 4.

(a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물 및

(b) 광개시제로서의 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 광경화성 조성물.

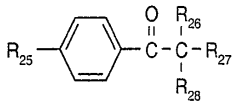
청구항 5.

제4항에 있어서, 성분 (a) 및 (b) 이외에, 추가의 광개시제(c) 또는 추가의 첨가제(d)를 포함하는 광경화성 조성물.

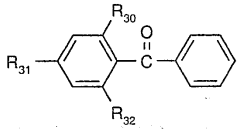
청구항 6.

제5항에 있어서, 추가의 광개시제(c)로서, 하나 이상의 화학식 VIII, IX, X, XI, XII, XIII의 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 광경화성 조성물.

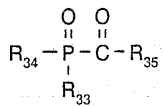
화학식 VIII



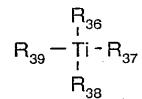
화학식 IX



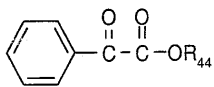
화학식 X



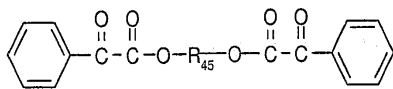
화학식 XI



화학식 XII

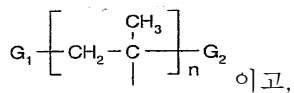


화학식 XIII



상기 화학식 VIII 내지 XIII에서,

R_{25} 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, $-OCH_2CH_2-OR_{29}$, 모르폴리노, SCH_3 , 그룹 $H_2C=C(CH_3)-$ 또는 그룹



n 은 2 내지 10이고,

G_1 및 G_2 는 서로 독립적으로 중합체성 단위의 말단 그룹, 특히 수소 또는 CH_3 이고,

R_{26} 은 하이드록실, C_1 - C_{16} 알콕시, 모르폴리노, 디메틸아미노 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬이고,

R_{27} 및 R_{28} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_6 알킬, 페닐, 벤질, C_1 - C_{16} 알콕시 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬이거나, R_{27} 및 R_{28} 은 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, 여기서 R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 모두가 동시에 C_1 - C_{16} 알콕시 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬은 아니고,

m 은 1 내지 20이고,

R₂₉는 수소, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C=CH}_2}$ 이고,

R₃₀ 및 R₃₂는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

R₃₁은 수소, 메틸 또는 페닐티오이고, 여기서 페닐티오 라디칼의 페닐 환은 치환되지 않거나 4-, 2-, 2,4- 또는 2,4,6-위 치에서 C₁-C₄알킬에 의해 치환되고,

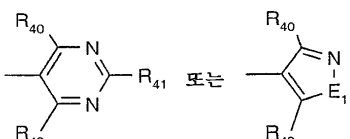
R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로 치환되지 않거나, 할로젠, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂-알콕시에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, R₃₃은 S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이

거나, 이들은 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_{35}$ 이고,

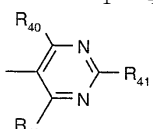
R₃₅는 치환되지 않거나, 할로젠, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, R₃₅는 S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R₃₆ 및 R₃₇은 서로 독립적으로 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐이거나 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 할로젠에 의해 1회, 2회 또는 3회 치환된 사이클로펜타디에닐이고,

R₃₈ 및 R₃₉는 서로 독립적으로 티탄-탄소 결합에 대한 2개의 오르토 위치 중의 적어도 하나에서 불소원자 또는 CF₃에 의해 치환되고, 방향족 환 상에 추가의 치환체로서 치환되지 않은 피롤리닐, 또는 1개 또는 2개의 C₁-C₁₂알킬, 디(C₁-C₁₂알킬)아미노메틸, 모르폴리노메틸, C₂-C₄알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포르밀, 메톡시 또는 페닐에 의해 치환된 피롤리닐을 함유할 수 있는 페닐, 또는 폴리옥사알킬이거나,

R₃₈ 및 R₃₉는  이고,

R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₂-C₁₂ 알케닐, C₁-C₁₂알콕시, 1 내지 4개의 O 원자에 의해 차단되는 C₂-C₁₂알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 치환되지 않은 페닐 또는 C₁-C₄알콕시, 할로젠, 페닐티오 또는 C₁-C₄-알킬티오에 의해 치환된 페닐, 또는 비페닐이고, 여기서 R₄₀ 및 R₄₂ 모두가 동시에 수소는 아니고,

 라디칼에서, 라디칼 R₄₀ 및 R₄₂ 중의 적어도 하나는 C₁-C₁₂알콕시, 1 내지 4개의 O 원자에 의해 차단되는 C₂-C₁₂알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이고,

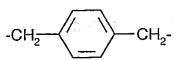
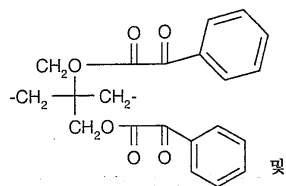
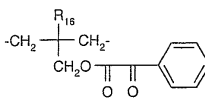
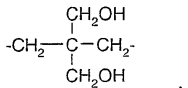
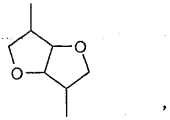
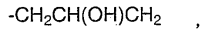
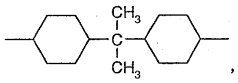
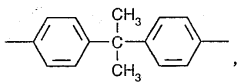
E₁은 O, S 또는 NR₄₃이고,

R₄₃은 C₁-C₈알킬, 페닐 또는 사이클로헥실이고,

R₄₄는 H, C₁-C₁₂알킬, 비연속성 O에 의해 1회 이상 차단되는 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₀사이클로알킬, 벤질 또는 페닐이고,

R₄₅는 C₁-C₁₂알킬렌, C₄-C₈-알케닐렌, C₄-C₈ 알킬닐렌, 사이클로헥실렌; -O-, -S- 또는 -NR₄₆-에 의해 1회 이상 차단되는 C₄-C₄₀알킬렌이거나, 또는 페닐렌이거나,

R₄₅는



로부터 선택된 그룹이고,

R_{46} 은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 페닐이다.

청구항 7.

하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합성 화합물을 파장 범위가 200nm 내지 적외선 영역인 빛을 조사하여 광중합하기 위한 위한 광개시제로서의, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 8.

제4항에 따르는 조성물에 파장 범위가 200nm 내지 적외선 영역, 바람직하게는 200 내지 600nm인 빛을 조사함을 포함하는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합성 화합물의 광중합 방법.

청구항 9.

착색된 표면 피복물 및 착색되지 않은 표면 피복물, 광학 섬유용 피복물, 인쇄 잉크, 유리 섬유 피복물, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 잉크, 플렉소 인쇄 잉크, 분말 피복물, 인쇄판, 접착제, 치과용 재료, 광학 도파관, 광학 스위치, 색상 시험 시스템, 복합재, 유리 섬유 케이블 피복물, 스크린 인쇄 스텐실, 내식막 재료, 컬러 필터를 제조하고, 전기 및 전자 부품을 캡슐화하고, 자기 기록 재료, 입체식판인쇄술에 의한 3차원 물체, 사진 복제물, 영상 기록 재료, 특히 홀로그래픽 기록물을 제조하고, 탈색제, 특히 영상 기록 재료용 탈색제를 제조하고, 마이크로캡슐을 사용하는 영상 기록 재료를 제조하기 위한, 제1항에 따르는 조성물의 용도.

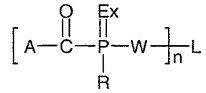
청구항 10.

적어도 한 표면이 제4항에 따르는 조성물로 피복된 피복 기관.

요약

본 발명은 화학식 I의 화합물에 관한 것이다.

화학식 I

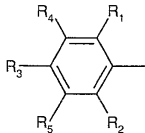


상기 화학식 I에서,

E는 O 또는 S이고,

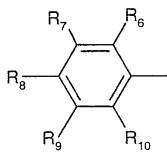
x는 0 또는 1이고,

A는 치환되지 않거나, 할로젠, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실, 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이거나,



A는 화학식 의 그룹이고,

R은 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₄알킬, 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나 치환된 C₂-C₂₄알킬, 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나 치환된 C₂-C₂₄알케닐, 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나 치환된 C₅-C₂₄사이클로알케닐, 치환되지 않거나 아릴 그룹 상에서 치환된 C₇-C₂₄아릴알킬, 차단되지 않거나 비연속성 O, S 또는 NR₁₄에 의해 1회 이상 차단되는, 치환되지 않거나 치환된 C₄-C₂₄사이클로알킬, C₈-C₂₄아릴사이클로알킬 또는 C₈-C₂₄아릴사이클로알케닐이거나,



R은 화학식 의 그룹이고,

W는 결합, -CO-O- 또는 -CO-N(R₁₅)-이고,

L은 2가, 3가 또는 4가 연결 그룹이고,

n은 2, 3 또는 4이다.

색인어

아실포스핀, 아실포스핀 산화물, 아실포스핀설파이드, 다이머, 멀티머 형태, 광개시제, 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물, 광경화성 조성물