



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월28일
 (11) 등록번호 10-1128245
 (24) 등록일자 2012년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 313/02 (2006.01) *A61K 6/083* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *C07C 381/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7007943

(22) 출원일자(국제) 2004년08월05일
 심사청구일자 2009년07월30일

(85) 번역문제출일자 2006년04월25일

(65) 공개번호 10-2006-0093339

(43) 공개일자 2006년08월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/025281

(87) 국제공개번호 WO 2005/034885

국제공개일자 2005년04월21일

(30) 우선권주장
 10/672,554 2003년09월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20030054288 A1

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 트리아릴솔포늄 및 아릴솔피네이트 이온을 갖는 광개시제

(57) 요 약

유리 라디칼 중합 반응용 광개시제 계를 포함하는 조성물이 제공된다. 보다 구체적으로, 광개시제는 아릴솔피네이트 이온 및 트리아릴솔포늄 이온을 포함한다. 광중합성 조성물 중에 광개시제를 포함하는 중합 방법도 또한 제공된다. 추가적으로, 트리아릴솔포늄 아릴솔피네이트 염이 개시된다.

특허청구의 범위

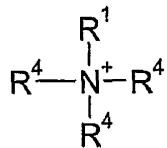
청구항 1

4-클로로벤젠슬피네이트, 4-시아노벤젠슬피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠슬피네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트, 3-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트, 1-나프탈렌슬피네이트, 2-나프탈렌슬피네이트, 또는 1-안트라퀴논슬피네이트인 음이온과 하기 화학식 II의 양이온을 갖는 아릴슬피네이트 염; 및

트리아릴슬포늄 염

을 포함하며, 화학선에 노출시 아릴슬피네이트 염의 라디칼을 생성하고, 400 내지 1000 나노미터 미만의 파장 범위에서 아릴슬피네이트 염을 여기시키는 데 필요한 화학선을 경쟁적으로 흡수하는 첨가제가 없는, 조성물.

<화학식 II>



상기 식 중, R^1 은 비치환 알킬, 히드록시로 치환된 알킬, 비치환된 아릴, 또는 알킬, 히드록시 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이고,

각 R^4 는 독립적으로 수소, 비치환 알킬, 히드록시로 치환된 알킬, 비치환된 아릴, 또는 알킬, 히드록시 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

명세서**기술분야**

[0001] 트리아릴솔포늄 이온 및 아릴솔피네이트 이온을 포함하는, 유리 라디칼 중합 반응용 광개시제가 제공된다.

배경기술

[0002] 유리 라디칼 중합 반응은 광개시될 수 있다. 광개시제 계는 다양한 화학 접근법에 기초할 수 있다. 예를 들면, 유리 라디칼 중합 반응은 전자 수용체, 전자 공여체, 및 중감 화합물을 포함하는 3-성분 광개시제 계를 사용하여 광개시될 수 있다. 중감 화합물은 일반적으로 화학선을 흡수하여 여기된 중감 화합물을 형성시킨다. 전자 공여체는 여기된 중감 화합물에 전자를 공여할 수 있다. 즉, 중감 화합물은 환원되고 전자 공여체는 산화된다. 환원된 중감 화합물은 전자를 전자 수용체에 공여하여 중합 반응용 개시 유리 라디칼을 생성시킬 수 있는 라디칼 음이온이다. 개시 유리 라디칼은 환원된 전자 수용체이다. 3-성분 광개시제 계의 몇몇 경우에는 산화된 전자 공여체가 개시 유리 라디칼로도 또한 기능할 수 있는 라디칼 종이다.

[0003] 다른 광개시제 계는 중감 화합물 및 전자 공여체는 포함하지만 전자 수용체는 포함하지 않는다. 중감 화합물은 일반적으로 유기 염료, 유기 안료, 또는 무기 안료이다. 중감 화합물은 화학선을 흡수하여 여기된 중감 화합물을 형성할 수 있다. 전자 공여체는 대표적으로는 여기된 중감 화합물에 전자를 공여하여 전자 공여체의 산화를 야기시킨다. 산화된 전자 공여체는 중합 반응용 개시 유리 라디칼로서 기능하는 라디칼 종이다.

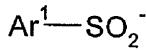
[0004] 다른 유리 라디칼 광중합 반응에서, 트리아릴솔포늄 염과 같은 염은 개시 유리 라디칼을 생성시킬 수 있다. 트리아릴솔포늄 염은 대표적으로는 자외선을 흡수하여 여기된 트리아릴솔포늄 이온을 형성한다. 그러면 여기된 트리아릴솔포늄 이온은 광분해되고, 조성물 중에 존재하는 다른 종으로부터 수소 원자를 빼앗아 궁극적으로 중합 반응용 개시 유리 라디칼로서 기능할 수 있는 라디칼을 형성한다.

<발명의 요약>

[0006] 유리 라디칼 중합 반응용 광개시제 계를 포함하는 조성물이 제공된다. 보다 구체적으로, 광개시제는 아릴솔피네이트 이온 및 트리아릴솔포늄 이온을 포함한다. 광중합성 조성물 중에 광개시제를 포함하는 중합 방법도 또한 제공된다. 추가적으로, 트리아릴솔포늄 아릴솔피네이트 염이 개시된다.

[0007] 본 발명의 한 면은 아릴솔피네이트 염 및 트리아릴솔포늄 염을 포함하는 조성물을 제공한다. 아릴솔피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온, 및 하나 이상의 탄소 원자 및 양으로 대전된 질소 원자 또는 양으로 대전된 인원자를 갖는 양이온을 갖는다.

화학식 I

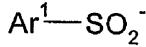


[0008]

- [0009] 화학식 I 중의 Ar^1 기는 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤테로아릴이다. 치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다.

- [0010] 본 발명의 제2 면은 에틸렌계 불포화 단량체 및 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염을 포함하는 조성물을 제공한다. 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온을 갖는다.

[0011] <화학식 I>



[0012]

- [0013] 상기 식 중, Ar^1 기는 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 헤테로아릴이다. 치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다.

- [0014] 본 발명의 제3 면은 광중합성 조성물이 겔화되거나 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물에 화학선을 조사하는 것을 포함하는 광중합 방법을 제공한다. 광중합성 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체, 아릴술피네이트 염 및 트리아릴술포늄 염을 포함한다.

- [0015] 본 발명의 제4 면은 광중합성 조성물이 겔화되거나 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물에 화학선을 조사하는 것을 포함하는 광중합 방법을 제공한다. 광중합성 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체 및 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염을 포함한다.

- [0016] 본 발명의 제5 면은 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염을 제공한다.

- [0017] 상기 요약은 각 개시된 실시양태 또는 본 발명의 모든 이행을 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기되는 상세한 설명 부분은 이들 실시양태들을 보다 구체적으로 예시한다.

발명의 상세한 설명

[0018]

- 유리 라디칼 중합 반응용 광개시제 계를 포함하는 조성물이 제공된다. 보다 구체적으로, 광개시제는 아릴술피네이트 이온 및 트리아릴술포늄 이온을 포함한다. 유리 라디칼 중합 반응을 사용하여 중합체 물질을 제조하기 위한 중합 방법도 또한 제공된다. 중합 반응은 광개시된다. 추가적으로, 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염이 개시된다.

[0019]

정의

[0020]

- 본원에서 사용된 용어 "하나(a, an)", 및 "그(the)"는 "하나 이상"과 상호교환적으로 사용되어 설명되는 요소 중 하나 또는 그 이상을 의미한다.

[0021]

- 본원에서 사용된 용어 "아실"은 화학식 $-(\text{CO})\text{R}^{\text{a}}$ (여기서, R^{a} 는 알킬 또는 아릴기임)의 1가 기를 말한다.

[0022]

- 본원에서 사용된 용어 "화학선"은 광화학 활성을 생성시킬 수 있는 전자선을 말한다.

[0023]

- 본원에서 사용된 용어 "알케닐"은 알켄(즉, 알켄은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 지방족 화합물임)의 1가 라디칼을 말한다.

[0024]

- 본원에서 사용된 용어 "알콕시"는 화학식 $-\text{OR}$ (여기서, R은 알킬기임)의 1가 기를 말한다.

[0025]

- 본원에서 사용된 용어 "알콕시카르보닐"은 화학식 $-\text{OCOR}$ (여기서, R은 알킬기임)의 1가 기를 말한다.

[0026]

- 본원에서 사용된 용어 "알콕시카르보닐옥시"는 화학식 $-\text{OOCOR}$ (여기서, R은 알킬기임)의 1가 기를 말한다.

- [0027] 본원에서 사용된 용어 "알콕시슬포닐"은 화학식 $-SO_3R$ (여기서, R은 알킬기임)의 1가 기를 말한다.
- [0028] 본원에서 사용된 용어 "알킬"은 알칸의 1가 라디칼을 말한다. 알킬은 직쇄, 분지쇄, 환식 또는 이들의 조합물일 수 있고, 대표적으로는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 알킬기는 1 내지 20, 1 내지 14, 1 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-옥틸, n-헵틸, n-헥실, 시클로헥실, 에틸헥실 등을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.
- [0029] 본원에서 사용된 용어 "알킬카르보닐아미도"는 화학식 $-NR^b(CO)R$ (여기서, R은 알킬기이고, R^b는 수소, 알킬, 또는 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0030] 본원에서 사용된 용어 "알킬카르보닐옥시"는 화학식 $-O(CO)R$ (여기서, R은 알킬임)의 1가 기를 말한다.
- [0031] 본원에서 사용된 용어 "알킬술폰아미도"는 화학식 $-NR^bSO_2R$ (여기서, R은 알킬이고, R^b는 수소, 알킬 또는 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0032] 본원에서 사용된 용어 "알키닐"은 알킨(즉, 알킨은 1개 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 지방족 화합물임)의 1가 라디칼을 말한다.
- [0033] 본원에서 사용된 용어 "알킬술포닐"은 화학식 $-SO_2R$ (여기서, R은 알킬기임)의 1가 기를 말한다.
- [0034] 본원에서 사용된 용어 "알킬티오"는 화학식 $-SR$ (여기서, S는 황이고 R은 알킬임)의 1가 기를 말한다.
- [0035] 본원에서 사용된 용어 "아미노"는 화학식 $-N(R^b)_2$ (여기서, 각 R^b는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴기임)의 1가 기를 말한다. 1차 아미노기에서, 각 R^b기는 수소이다. 2차 아미노기에서, R^b기들 중 하나는 수소이고, 나머지 R^b기는 알킬이거나 또는 아릴이다. 3차 아미노기에서, R^b기들 중 둘은 모두 알킬 또는 아릴이다.
- [0036] 본원에서 사용된 용어 "아미노카르보닐"은 화학식 $-(CO)N(R^b)_2$ (여기서, 각 R^b는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)의 1가 기를 말한다.
- [0037] 본원에서 사용된 용어 "아랄킬"은 화학식 $-RAr$ (여기서, Ar은 아릴기이고, R은 알킬렌임)의 1가 기를 말한다.
- [0038] 본원에서 사용된 용어 "방향족"은 카르보시클릭 방향족 화합물 또는 기 및 헤테로방향족 화합물 또는 기를 모두 말한다. 카르보시클릭 방향족 화합물은 방향족 고리 구조에 단지 1개의 탄소 원자를 함유하는 화합물이다. 헤테로방향족 화합물은 방향족 고리 구조에 S, O, N, 또는 이들의 조합물로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 함유하는 화합물이다.
- [0039] 본원에서 사용된 용어 "아릴"은 1가 방향족 카르보시클릭 라디칼을 말한다. 아릴은 1개의 방향족 고리를 가질 수 있거나 또는 방향족 고리에 연결되거나 또는 융합된 최대 5개의 고리 구조를 포함할 수 있다. 다른 고리 구조들은 방향족, 비-방향족 또는 이들의 조합물일 수 있다. 아릴기의 예는 폐닐, 비페닐, 테르페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 펜안트릴, 안트라세닐, 파이레닐, 폐릴레닐, 및 플루오레닐을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.
- [0040] 본원에서 사용된 용어 "아릴카르보닐아미도"는 화학식 $-NR^b(CO)Ar$ (여기서, R^b는 수소, 알킬 또는 아릴이고 Ar은 아릴임)의 1가 기를 말한다.
- [0041] 본원에서 사용된 용어 "아릴카르보닐옥시"는 화학식 $-O(CO)Ar$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0042] 본원에서 사용된 용어 "아릴옥시"는 화학식 $-OAr$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0043] 본원에서 사용된 용어 "아릴옥시카르보닐"은 화학식 $-(CO)OAr$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0044] 본원에서 사용된 용어 "아릴옥시카르보닐옥시"는 화학식 $-O(CO)OAr$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0045] 본원에서 사용된 용어 "아릴옥시슬포닐"은 화학식 $-SO_3Ar$ (여기서, Ar은 아릴기임)을 갖는 1가 기를 말한다.
- [0046] 본원에서 사용된 용어 "아릴술포닐"은 화학식 $-SO_2Ar$ (여기서, Ar은 아릴기임)을 갖는 1가 기를 말한다.

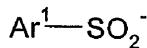
- [0047] 본원에서 사용된 용어 "아릴티오"는 화학식 - SAr (여기서, Ar은 아릴기임)을 갖는 1가 기를 말한다.
- [0048] 본원에서 사용된 용어 "아조"는 화학식 - $\text{N}=\text{N}-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0049] 본원에서 사용된 용어 "보렐"은 화학식 - $\text{B}(\text{Ar})_2$ (여기서, B는 붕소이고, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0050] 본원에서 사용된 용어 "카르보닐"은 화학식 -(CO)-(여기서, 탄소 원자는 이중 결합에 의해 산소 원자에 연결됨)의 2가 기를 말한다.
- [0051] 본원에서 사용된 용어 "카르복시"는 화학식 - COOH 의 1가 기를 말한다.
- [0052] 본원에서 사용된 용어 "공액"은 2개 이상의 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 갖고, 탄소-탄소 단일 결합과 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합이 교대로 있는 불포화 화합물을 말한다.
- [0053] 본원에서 사용된 용어 "시아노"는 화학식 - CN 의 1가 기를 말한다.
- [0054] 본원에서 사용된 용어 "디알킬포스포나토"는 화학식 -(PO)(OR)₂(여기서 R은 알킬임)의 1가 기를 말한다. 본원에서 사용된 화학식 "(PO)"는 인 원자가 이중 결합으로 산소 원자에 부착되어 있음을 나타낸다.
- [0055] 본원에서 사용된 용어 "디아릴포스포나토"는 화학식 -(PO)(OAr)₂(여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0056] 본원에서 사용된 용어 "디아릴스티비노"는 화학식 - $\text{Sb}(\text{Ar})_2$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0057] 본원에서 사용된 용어 "디아릴아르시노"는 화학식 - $\text{As}(\text{Ar})_2$ (여기서, Ar은 아릴기임)의 1가 기를 말한다.
- [0058] 본원에서 사용된 용어 "전자 주는"은 전자를 공여할 수 있는 치환체를 말한다. 적합한 예는 1차 아미노, 2차 아미노, 3차 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.
- [0059] 본원에서 사용된 용어 "전자 끄는"은 전자를 끌 수 있는 치환체를 말한다. 적합한 예는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.
- [0060] 본원에서 사용된 용어 "플루오로알킬"은 1개 이상의 수소 원자가 플루오르 원자로 치환된 알킬기를 말한다.
- [0061] 본원에서 사용된 용어 "포르밀"은 화학식 -(CO)H(여기서, 탄소는 이중 결합으로 산소 원자에 부착됨)의 1가 기를 말한다.
- [0062] 본원에서 사용된 용어 "할로"는 할로겐 기(즉, F, Cl, Br, 또는 I)를 말한다. 일부 실시양태에서, 할로기는 F 또는 Cl이다.
- [0063] 본원에서 사용된 용어 "할로카르보닐"은 화학식 -(CO)X(여기서, X는 할로겐 기(즉, F, Cl, Br, 또는 I)임)의 1가 기를 말한다.
- [0064] 본원에서 사용된 용어 "헤테로아릴"은 고리 내에 S, O, N, 또는 이들의 조합물로부터 독립적으로 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 포함하는 5 내지 7원 방향족 고리의 1가 라디칼을 말한다. 이러한 헤테로아릴 고리는 방향족, 지방족, 또는 이들의 조합물인 최대 5개의 고리 구조에 연결되거나 또는 융합될 수 있다. 헤테로아릴기의 예는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조머캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 펜안트리디닐, 아크리디닐, 및 인다졸릴 등을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.
- [0065] 본원에서 사용된 용어 "헤테로시클릭"은 고리 내에 S, O, N, 또는 이들의 조합물로부터 독립적으로 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 포함하는 포화 또는 불포화된 고리 구조를 갖는 1가 라디칼을 말한다. 헤테로시클릭기는 단일 고리, 바이시클릭일 수 있거나, 또는 다른 시클릭 또는 바이시클릭기에 융합될 수 있다. 융합된 시클릭 또는 바이시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있고 카르보시클릭일 수 있거나 또는 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- [0066] 본원에서 사용된 용어 "히드록시"는 화학식 - OH 의 1가 기를 말한다.

- [0067] 본원에서 사용된 용어 "이미노"는 화학식 $-N(R^b)$ -(여기서, R^b 는 수소, 알킬 또는 아릴임)의 2가 기를 말한다.
- [0068] 본원에서 사용된 용어 "머캅토"는 화학식 $-SH$ 의 1가 기를 말한다.
- [0069] 본원에서 사용된 용어 "메틸렌"은 화학식 $-C(R^b)_2$ -(여기서, 각 R^b 는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)의 2가 기를 말한다.
- [0070] 본원에서 사용된 용어 "N-알킬아미노카르보닐"은 화학식 $-(CO)NR^dR$ (여기서, R^d 는 알킬 또는 수소이고, R은 알킬임)의 1가 기를 말한다.
- [0071] 본원에서 사용된 용어 "N-알킬슬파밀"은 화학식 $-SO_2NR^dR$ (여기서, R^d 는 알킬 또는 수소이고, R은 알킬임)의 1가 기를 말한다.
- [0072] 본원에서 사용된 용어 "N-아릴아미노카르보닐"은 화학식 $-(CO)NR^cAr$ (여기서, R^c 은 아릴 또는 수소이고 Ar은 아릴임)의 1가 기를 말한다.
- [0073] 본원에서 사용된 용어 "N-아릴슬파밀"은 화학식 $-SO_2NR^eAr$ (여기서, R^e 는 알킬 또는 수소이고, Ar은 아릴임)의 1가 기를 말한다.
- [0074] 본원에서 사용된 용어 "옥소"는 화학식 $-O-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0075] 본원에서 사용된 용어 "페플루오로알킬"은 모든 수소 원자가 플루오르 원자로 치환된 알킬 기를 말한다. 페플루오로알킬은 플루오로알킬의 부분집합이다.
- [0076] 본원에서 사용된 용어 "페플루오로알킬슬포닐"은 화학식 $-SO_2R_f$ (여기서, R_f 는 페플루오로알킬임)의 기를 말한다.
- [0077] 본원에서 사용된 용어 "중합"은 단량체 또는 올리고머로부터 보다 높은 분자량 물질을 형성하는 것을 말한다. 중합 반응은 또한 가교결합 반응을 포함할 수 있다.
- [0078] 본원에서 개시제 계 및 광중합성 물질을 함유하는 조성물을 말할 때 사용되는 용어 "안정한"은 조성물이 실온에서 임의의 가시적인 젤 형성 없이 적어도 1일 동안 보관될 수 있음을 의미한다.
- [0079] 본원에서 조성물을 말할 때 사용되는 용어 "안정성"은 문헌[K.A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, Chapter 2, VCH, New York, 1990]에 기재된 바와 같은 의사-1차 속도론을 사용하여 계산될 수 있는 실온(즉, 20 °C 내지 25 °C)에서 화합물 50 중량%를 산화시키는데 필요한 시간의 길이($t_{1/2}$)를 말한다.
- [0080] 본원에서 사용된 용어 "슬피닐"은 화학식 $-(SO)-$ 를 갖는 2가 기를 말한다.
- [0081] 본원에서 사용된 용어 "슬포닐"은 화학식 $-SO_2-$ 를 갖는 2가 기를 말한다.
- [0082] 본원에서 사용된 용어 "슬포"는 화학식 $-SO_3H$ 를 갖는 1가 기를 말한다.
- [0083] 본원에서 사용된 용어 "티오"는 화학식 $-S-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0084] 본원에서 사용된 용어 "트리알킬게르마노"는 화학식 $-Ge(Ar)_2$ (여기서, Ar은 아릴기임)를 갖는 기를 말한다.
- [0085] 본원에서 사용된 용어 "트리알킬실록시"는 화학식 $-OSiR_3$ (여기서, R은 알킬임)의 1가 기를 말한다.
- [0086] **조성물**
- [0087] 트리아릴슬포늄 염은, 중감 화합물 부재시에, 대표적으로는 가시선에 노광되었을 때 중합 반응을 위한 개시 유리 라디칼을 생성시킬 수 없다. 가시선을 사용하여 활성화될 수 있는 광개시제 계는 몇몇 용도에 바람직하다. 가시선원은 대표적으로는 자외선원보다 덜 고가이고 덜 유해하다. 추가적으로, 자외선과 비교하여, 가시선은 대표적으로는 중합체 물질과 같은 다양한 지지체를 보다 쉽게 투과할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 한 면은 아릴슬피네이트 염 및 트리아릴슬포늄 염을 포함하는 조성물을 제공한다. 조성물은 유리 라디칼 중합 반응용 광개시제 계로서 기능할 수 있다. 비록 이론으로 하고자 함은 아니지만, 아릴슬피네이트

염이 화학선을 흡수하여 여기된 아릴су피네이트 염을 형성할 수 있을 것으로 여겨진다. 여기된 아릴су피네이트 염은 전자를 트리아릴술포늄 염으로 전달하여 아릴су피네이트 라디칼을 형성시킬 수 있다. 아릴су피네이트 라디칼은 유리 라디칼 중합 반응을 개시할 수 있다. 일부 경우, 환원된 트리아릴술포늄 염은 광분해되어 다른 개시 유리 라디칼들을 생성시킬 수 있다.

[0089] 조성물의 한 성분은 아릴су피네이트 염이다. 아릴су피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온, 및 1개 이상의 탄소 원자 및 양으로 대전된 질소 원자 또는 양으로 대전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는다.

[0090] <화학식 I>



[0091]

[0092] 화학식 I 중의 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다.

[0093] 아릴су피네이트 염은 대표적으로는 유리 라디칼 중합 반응을 행할 수 있는 단량체 중에서 및 각종 비극성 및 극성 용매들 중에서 가용성이다. 본원에서 사용된 용어 "가용성"은 용매 또는 단량체와 같은 주어진 물질 중에서 0.05 몰/리터 이상, 0.07 몰/리터 이상, 0.08 몰/리터 이상, 0.09 몰/리터 이상, 또는 0.1 몰/리터 이상의 양으로 용해될 수 있는 화합물을 말한다.

[0094] 일부 아릴су피네이트 염에서, Ar¹기는 치환된 페닐, 또는 카르보시클릭 방향족 고리를 갖는 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴기이다. 아릴기는 단일 카르보시클릭 방향족 고리를 가질 수 있거나 또는 카르보시클릭 방향족 고리에 융합되거나 또는 연결된 추가의 카르보시클릭 고리를 가질 수 있다. 임의의 융합된 또는 연결된 고리가 포화 또는 불포화될 수 있다. 아릴은 종종 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리 또는 1개의 고리를 함유한다. 아릴기는 일반적으로 최대 30개의 탄소 원자, 최대 24개의 탄소 원자, 최대 18개의 탄소 원자, 최대 12개의 탄소 원자, 또는 6개의 탄소 원자를 갖는다. 단일 고리 또는 다수개의 융합된 고리를 갖는 아릴기의 예는 페닐, 아트릴, 나프틸, 아세나프틸, 펜안트릴, 페릴레닐, 및 안트라세닐을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 단일 결합, 메틸렌 기(즉, -C(R^b)₂-(여기서, 각 R^b는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)), 카르보닐기(즉, -(CO)-), 또는 이들의 조합물이 다수개의 고리들을 연결시킬 수 있다. 다수개의 연결된 고리들을 갖는 아릴기의 예는 안트라퀴노닐, 안트로닐, 비페닐, 테르페닐, 9,10-디히드로안트라세닐, 및 플루오레닐을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0095] 다른 아릴су피네이트 염에서, 화학식 I 중의 Ar¹기는 고리 내에 S, O, N, 또는 이들의 조합물로부터 독립적으로 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 포함하는 5 내지 7원 방향족 고리를 갖는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴일 수 있다. 헤�테로아릴은 단일 고리를 가질 수 있거나 또는 다수개의 함께 연결되거나 또는 융합된 고리들을 가질 수 있다. 임의의 추가적인 연결된 또는 융합된 고리들은 카르보시클릭일 수 있거나 또는 헤�테로원자를 함유하고 포화 또는 불포화될 수 있다. 헤�테로아릴기는 종종 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리 또는 1개의 고리를 갖는다. 헤�테로아릴은 대표적으로는 최대 30개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시양태에서, 헤�테로아릴은 최대 20개의 탄소 원자, 최대 10개의 탄소 원자, 또는 최대 5개의 탄소 원자를 갖는다. 헤�테로아릴기의 예는 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 신놀리닐, 벤조푸라닐, 벤조머캅토페닐, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 인돌릴, 프탈라지닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조트리아지닐, 페나지닐, 펜안트리디닐, 아크리디닐, 아자펜안트레닐, 및 인다졸릴을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

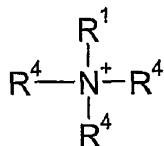
[0096] 화학식 I 중의 Ar¹기는 일부 실시양태에서, 전자 끄는 기 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기로 치환 또는 비치환될 수 있다. 전자 주는기는 예를 들면, 1차 아미노, 2차 아미노, 3차 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 전자 끄는기는 예를 들면, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다.

[0097] 일부 실시양태에서, Ar¹기는 술피네이트기에 공액된 전자 끄는 기를 포함한다. 예를 들면, Ar¹기는 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택된 전자 끄는 기로 치환된 폐닐일 수 있다. 일부 아릴술피네이트 음이온에서, 전자 끄는 기는 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택된다. 다른 아릴술피네이트 음이온에서, 전자 끄는 기는 할로기이다. 또 다른 실시양태에서, Ar¹기 치환체는 전자 주는 기 외에 전자 끄는 기를 포함한다. 예를 들면, Ar¹기 치환체는 알킬 및 전자 끄는 기를 포함할 수 있다.

[0098] 화학식 I의 아릴술피네이트 음이온의 구체적인 예는 4-클로로벤젠술피네이트, 4-시아노벤젠술피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트, 트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 3-트리플루오로메틸벤زن술피네이트, 1-나프탈렌술피네이트, 2-나프탈렌술피네이트, 및 1-안트라퀴논술피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0099] 아릴술피네이트 염은 1개 이상의 탄소 원자를 갖는 양이온 및 양으로 대전된 질소 원자 또는 양으로 대전된 인원자를 갖는다. 일부 실시양태에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 하기 화학식 II를 갖는 것이다.

화학식 II



[0100]

[0101] 상기 식 중, R¹은 알킬 또는 아릴이고, 각 R⁴는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이다. R¹ 및 R⁴기는 비치환 또는 치환될 수 있다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합물로 치환될 수 있다.

[0102] 화학식 II의 일부 예에서, R¹ 및 각 R⁴기는 독립적으로 히드록시로 치환되거나 또는 비치환된 C₂₋₃₀ 알킬이다.

예를 들면, R¹ 및 각 R⁴기는 독립적으로 최대 20개, 최대 10개, 최대 8개, 최대 6개, 또는 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기일 수 있다. 알킬기는 종종 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 6개 이상, 또는 8개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기는 몇몇 화합물 중에서 4 내지 30, 8 내지 30, 3 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 구체적인 예에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 테트라부틸암모늄 이온이다.

[0103] 화학식 II의 다른 예에서, R¹ 및 2개의 R⁴기는 각각 독립적으로 히드록시로 치환 또는 비치환될 수 있는 C₂₋₃₀ 알킬이다. 나머지 R⁴기는 수소이다. 또 다른 예에서, R¹ 및 1개의 R⁴기는 각각 독립적으로 히드록시로 치환 또는 비치환된 C₄₋₃₀ 알킬이고; 2개의 나머지 R⁴기들은 수소이다. 또 다른 예에서, R¹은 히드록시로 치환 또는 비치환된 C₈₋₃₀ 알킬이고, R⁴기는 수소이다.

[0104] 화학식 II에서 R¹기 및 각 R⁴기는 독립적으로 알킬 또는 히드록시로 치환 또는 비치환된 아릴기일 수 있다. 예시적인 양이온은 테트라페닐암모늄 이온이다. 다른 예에서, R¹ 및 1개의 R⁴는 독립적으로 알킬 또는 히드록시로 치환 또는 비치환된 아릴기이고, 2개의 나머지 R⁴기들은 수소이다. 예시적인 양이온은 디페닐암모늄 이온이다.

[0105] 다른 실시양태에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 양으로 대전된 질소 원자를 갖는 4 내지 12원 헤테로시클릭 기를 포함하는 고리 구조이다. 헤�테로시클릭 기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 질소, 산소, 황 또는 이들의 조합물로부터 선택된 최대 3개의 헤테로원자를 함유할 수 있다(즉, 하나의 양으로 대전된 질소 원자 및 질소,

산소, 황 또는 이들의 조합물로부터 선택된 최대 2개의 다른 혜테로원자가 있다). 고리 구조는 비치환될 수 있거나 또는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택된 치환체를 가질 수 있다.

[0106] 양이온 고리 구조 중의 혜테로시클릭기는 단일 고리, 바이시클릭일 수 있거나, 또는 다른 시클릭 또는 바이시클릭 기에 융합될 수 있다. 융합된 시클릭 또는 바이시클릭기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 0 내지 3개의 혜테로원자를 가질 수 있다. 고리 구조는 최대 30개의 탄소 원자, 최대 24개의 탄소 원자, 최대 18개의 탄소 원자, 최대 12개의 탄소 원자, 최대 6개의 탄소 원자, 또는 최대 4개의 탄소 원자 및 최대 6개의 혜테로원자, 최대 4개의 혜테로원자, 최대 2개의 혜테로원자, 또는 1개의 혜테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 고리 구조는 0 내지 3개의 혜테로원자를 갖는 방향족 고리에 융합된 4 내지 12원 혜테로시클릭기이다.

[0107] 양으로 대전된 질소 원자를 함유하는 5원 혜테로시클릭기의 적합한 예는 피롤륨 이온, 피라졸륨 이온, 피롤리디늄 이온, 이미다졸륨 이온, 트리아졸륨 이온, 이속사졸륨 이온, 옥사졸륨 이온, 티아졸륨 이온, 이소티아졸륨 이온, 옥사디아졸륨 이온, 옥사트리아졸륨 이온, 디옥사졸륨 이온, 및 옥사티아졸륨 이온을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 이들 이온은 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 일부 적용분야에서, 양이온은 비치환되거나 또는 치환된 이미다졸륨 이온 또는 옥사졸륨 이온이다.

[0108] 5원 혜테로시클릭기는 다른 시클릭기에 융합될 수 있다. 일부 예시적인 고리 구조에서, 5원 혜테로시클릭기는 방향족 기에 융합된다. 예시적인 고리 구조는 인돌 이온, 인다졸륨 이온, 벤조페롤리디늄 이온, 벤즈이미다졸륨 이온, 벤조트리아졸륨 이온, 벤즈이속사졸륨 이온, 벤족사졸륨 이온, 벤조티아졸륨 이온, 벤즈이소티아졸륨 이온, 벤족사디아졸륨 이온, 벤족사트리아졸륨 이온, 벤조디옥사졸륨 이온, 벤족사티아졸륨 이온, 카르보졸륨 이온 및 퓨리늄 이온을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 이들 이온은 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 일부 적용분야에서, 양이온은 치환되거나 또는 비치환된 벤조티아졸륨 이온 또는 벤족사졸륨 이온이다.

[0109] 양으로 대전된 질소 원자를 함유하는 6원 혜테로시클릭기의 적합한 예는 피리디늄 이온, 피리다지늄 이온, 피리미디늄 이온, 피라지늄 이온, 피페라지늄 이온, 트리아지늄 이온, 옥사지늄 이온, 피페리디늄 이온, 옥사티아지늄 이온, 옥사디아지늄 이온, 및 모르폴리늄 이온을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 이들 이온은 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 일부 적용분야에서, 양이온은 치환되거나 또는 비치환된 모르풀리늄 이온 또는 피리디늄 이온이다.

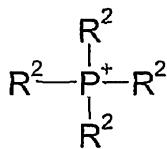
[0110] 6원 혜테로시클릭 기가 다른 시클릭기에 융합될 수 있다. 일부 예시적인 고리 구조에서, 6원 혜테로시클릭기는 방향족 기에 융합된다. 예시적인 고리 구조는 이소퀴놀리늄 이온, 퀴놀리늄 이온, 신놀리늄 이온, 퀴나졸리늄 이온, 벤조피라지늄 이온, 벤조피페라지늄 이온, 벤조트리아지늄 이온, 벤족사지늄 이온, 벤조페리디늄 이온, 벤족사티아지늄 이온, 벤족사디지늄 이온, 벤조모르폴리늄 이온, 나프티리디늄 이온, 및 아크리디늄 이온을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 이들 이온은 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다.

[0111] 양으로 대전된 질소 원자를 함유하는 7원 혜테로시클릭기의 적합한 예는 예를 들면 아제피늄 이온 및 디아제피늄 이온을 포함한다. 이들 이온은 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다.

[0112] 바이시클릭인 혜테로시클릭기의 예는 알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아릴옥시, 할로, 머캅토, 아미노, 히드록시, 아조, 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환 N-알킬화 또는 N-양성자첨가된 1,4-디아자바이시클로 [2.2.2] 옥탄 및 N-알킬화 또는 N-양성자첨가된 1-아자바이시클릭 [2.2.2] 옥탄을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0113] 다른 실시양태에서, 아릴술피네이트 염의 양이온은 하기 화학식 III의 양으로 대전된 인 원자를 함유한다.

화학식 III



[0114]

[0115] 상기 식 중, 각 R^2 는 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 알킬 또는 아릴이다. 알킬기는 히드록시로 치환될 수 있다. 아릴은 알킬, 히드록시, 또는 이들의 조합물로 치환될 수 있다.

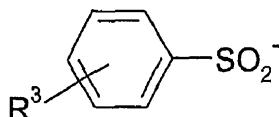
[0116]

화학식 III의 일부 예에서는, 모든 R^2 기가 아릴기이다. 예를 들면, 양이온은 테트라페닐포스포늄 이온이다. 다른 예에서, R^2 기들 중 1, 2 또는 3개는 아릴이고, 나머지 R^2 기 또는 기들은 C_{2-30} 알킬이다.

[0117]

아릴술피네이트 염 중 일부는 하기 화학식 IV의 음이온 및 양으로 대전된 질소 원자를 포함하는 양이온을 가질 수 있다.

화학식 IV



[0118]

[0119] 화학식 IV에서, R^3 은 벤젠 고리의 오르토, 파라 또는 메타 위치에 있을 수 있고, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 또는 아미노카르보닐로부터 선택된 전자 끄는 기이다. 일부 화합물에서, R^3 은 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 또는 아미노카르보닐로부터 선택된다. 다른 화합물에서, R^3 은 할로, 시아노 또는 알콕시카르보닐 기이다.

[0120]

R^3 이 페닐 고리의 파라 위치에 위치하는 화학식 IV의 구체적인 예는 4-시아노벤젠술피네이트, 4-클로로벤젠술피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트 및 4-트리플루오로메틸벤젠술피네이트를 포함한다. 페닐 고리의 메타 위치에 위치한 R^3 의 구체적인 예는 3-트리플루오로메틸벤젠술피네이트이다.

[0121]

일부 적용분야의 경우, 아릴술피네이트 염은 화학식 IV의 음이온 및 테트라알킬암모늄 이온인 양이온을 포함한다. 테트라알킬암모늄 이온의 알킬기들은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 대표적으로는 2 내지 30개의 탄소 원자들을 함유한다. 예를 들면, 알킬기는 4 내지 30개의 탄소 원자, 8 내지 30개의 탄소 원자, 3 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 10개의 탄소 원자, 4 내지 8개의 탄소 원자, 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 구체적인 아릴술피네이트 염은 테트라부틸암모늄 4-클로로벤젠술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-시아노벤젠술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤zen술피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트리플루오로메틸벤زن술피네이트, 및 테트라부틸암모늄 3-트리플루오로메틸벤زن술피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0122]

아릴술피네이트 염의 다른 구체적인 예는 테트라부틸암모늄 1-나프탈렌술피네이트, 테트라부틸암모늄 2-나프탈렌술피네이트, 테트라부틸암모늄 1-안트라퀴논술피네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 4-시아노벤젠술피네이트, N,N-모르폴리늄 4-시아노벤젠술피네이트, 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 4-시아노벤젠술피네이트, 1-메틸-4-아자-1-아조니아바이시클로[2.2.2]옥탄 4-시아노벤젠술피네이트 및 N-헥사데실파리디늄 4-시아노벤زن술피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0123]

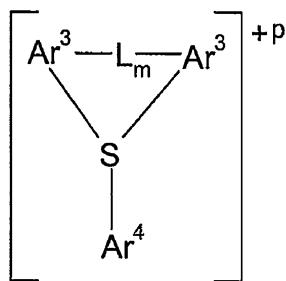
일부 실시양태에서, 아릴술피네이트 염은 착색되고, 가시선을 흡수한다. 예를 들면 아릴술피네이트 염은 황색을 가질 수 있다. 착색된 아릴술피네이트 염의 예는 시아노, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할

로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐 또는 이들의 조합물로부터 선택된 전자 끄는 기로 치환된 벤젠술피네이트인 양이온을 갖는 것을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 다른 착색된 아릴술피네이트 염은 예를 들면, 1-나프탈렌술피네이트, 2-나프탈렌술피네이트, 및 1-안트로퀴논술피네이트와 같은 다수개의 융합된 고리가 있는 양이온을 갖는 것을 포함한다.

[0124] 일부 아릴술피네이트 염은 은/질산은 기준 전극에 대하여 0.0 내지 +0.4 볼트, +0.08 내지 +0.4 볼트, +0.08 내지 +0.3 볼트, 또는 +0.08 내지 +0.3 볼트의 N,N-디메틸포름아미드 중에서의 산화 전위를 갖는다. 산화 전위는 순환 전압전류법을 사용하여 측정될 수 있다. 관심을 갖는 화합물은 대표적으로는 지지 전해질(즉, 0.1 몰/리터 테트라부틸암모늄 혼합물로포스페이트)을 함유하는 비수성 용매(즉, N,N-디메틸포름아미드) 중에 용해된다. 생성되는 용액은 아르곤과 같은 불활성 기체로 끈어징된다. 작업 전극(즉, 유리질 탄소 전극), 가준 전극(즉, 아세토니트릴 중에 용해된 질산은 용액 리터 당 0.01 몰의 은 와이어), 및 반대 전극(즉, 백금 와이어)을 포함하는 3전극 구성형태가 사용된다. 산화 전위는 산화 반응을 위한 최대 전류에 대응하는 전압이다.

[0125] 조성물의 다른 성분은 트리아릴술포늄 염이다. 트리아릴술포늄 이온은 대표적으로는 하기 화학식 V를 갖는 것이다.

화학식 V

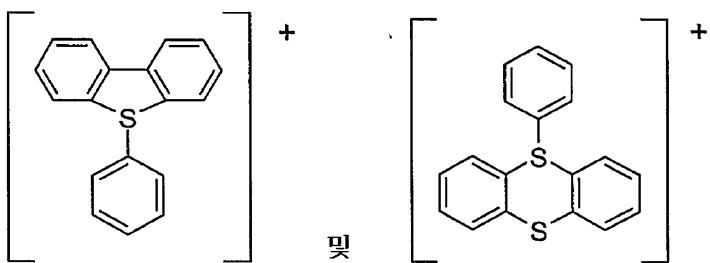


[0126]

[0127] 상기 식 중, 각 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 C_{6-30} 아릴 또는 C_{3-30} 헤테로아릴이고; L은 단일 결합, 옥소, 티오, 술피닐, 카르보닐, 술포닐, 메틸렌, 또는 이미노로부터 선택된 2가 연결기이고; p는 1 이상의 정수이고; 및 m은 0 또는 1의 정수이다. 아릴술포늄 이온은 최대 30개의 탄소 원자 및 최대 10개의 N, S, O, P, As, Si, Sb, B, Ge, Te 또는 Se로부터 선택된 헤테로원자로 치환될 수 있다. 일부 예시적인 트리아릴술포늄 이온에서는, 치환체가 없다. 다른 예시적인 트리아릴술포늄 이온에서, 치환체는 최대 5개, 최대 3개, 또는 최대 1개의 헤테로원자를 갖는다. 치환체 중의 탄소 원자의 수는 예를 들면, 최대 20개, 최대 10개, 최대 8개, 최대 6개, 최대 4개, 또는 최대 3개일 수 있다. 양이온 상의 전하는 치환체에 따라 변경될 수 있다. 일부 실시양태에서, p는 1 또는 2와 같다.

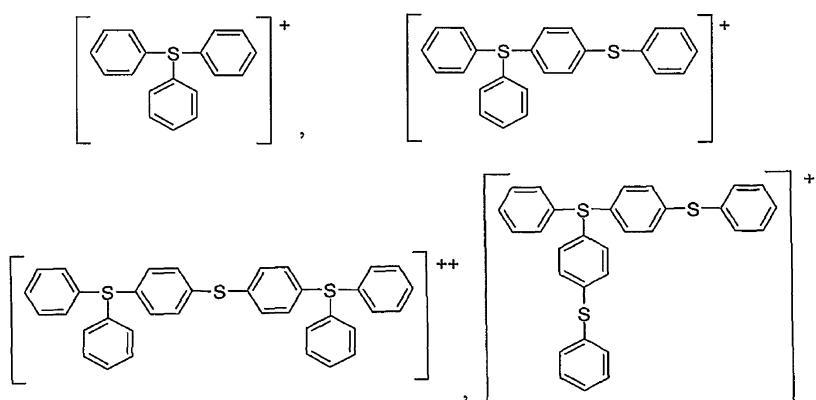
[0128] 각 Ar^3 및 Ar^4 는 단일 또는 다수개의 고리들을 갖는 방향족 기일 수 있다. 단일 고리 방향족 기의 예는 페닐, 티에닐, 또는 푸라닐을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 다수개의 고리 방향족 기의 예는 나프틸, 벤조티에닐, 디벤조티에닐, 벤조푸라닐, 및 디벤조푸라닐을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 고리는 비치환되거나 또는 치환될 수 있다.

[0129] 화학식 V의 일부 실시양태에서는, 방향족 기들 중 2개 사이에 연결기 L이 없다(즉, m은 0과 같다). 연결기가 없는 트리아릴술포늄 이온의 구체적인 예는 트리페닐술포늄이다. 연결기를 갖는(즉, m은 1과 같다) 트리아릴술포늄 이온의 구체적인 예는



[0130]

[0131] 를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 일부 트리아릴술포늄 이온의 경우, 양이온들이 서로 반응하여 보다 높은 분자량을 갖는 양이온을 형성할 수 있다. 예를 들면, 트리페닐술포늄 염은



[0132]

[0133] 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 적합한 아릴술포늄 염은 미국 특허 제2,807,648호, 제4,069,054호 및 제4,216,288호; 및 미국 특허 출원 번호 제10/328,520호에서 추가로 설명된다.

[0134]

아릴술포늄 이온에 적합한 치환체는 알킬(예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 도데실, 및 테트라코사닐); 알킬카르보닐옥시(예를 들면, 아세톡시 및 시클로헥산카르보닐옥시); 알킬닐(예를 들면, 에티닐); 알콕시(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 및 부톡시); 알콕시카르보닐(예를 들면, 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐); 알킬티오(예를 들면, 메틸티오 및 에틸티오); 아릴티오(예를 들면, 폐닐티오); 아랄킬(예를 들면, 벤질); 알케닐(예를 들면, 에테닐 및 알릴); 아릴(예를 들면, 시클로펜타디에닐, 폐닐, 톨릴, 나프틸, 인데닐, 안트라세닐, 펜안트레닐, 및 폐닐레닐); 아릴카르보닐옥시(예를 들면, 벤조일옥시); 아릴카르보닐아미도(예를 들면, 벤즈아미도); 아릴옥시(예를 들면, 폐녹시); 아릴옥시카르보닐(예를 들면, 폐녹시카르보닐); 알콕시술포닐(예를 들면, 메톡시술포닐 및 부톡시술포닐); 아릴옥시술포닐(예를 들면, 폐녹시술포닐); 알킬술폰아미도(예를 들면, 에틸술폰아미도); N-알킬아미노카르보닐(예를 들면, N-메틸아미노카르보닐, N,N-디메틸아미노카르보닐); N-아릴아미노카르보닐(예를 들면, N-폐닐아미노카르보닐); N-알킬술파밀(예를 들면, N-메틸술파밀); N-아릴술파밀(예를 들면, N-폐닐술파밀); 알킬술포닐(예를 들면, 메틸술포닐); 아릴술포닐(예를 들면, 폐닐술포닐); 폐플루오로알킬(예를 들면, 트리플루오로메틸, 폐플루오로에틸, 및 폐플루오로부틸); 폐플루오로알킬술포닐(예를 들면, 트리플루오로메틸술포닐, 폐플루오로에틸술포닐, 및 폐플루오로부틸술포닐); 아조; 보릴; 할로(예를 들면, 클로로, 브로모, 요오도 및 플루오로); 헤드록시; 머캅토; 디아릴아르시노(예를 들면, 디페닐아르시노); 디아릴스티비노(예를 들면, 디페닐스티비노); 트리알킬게르마노(예를 들면, 트리메틸게르마노); 트리알킬실록시(예를 들면, 트리메틸실록시); 또는 이들의 조합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0135]

일부 실시양태에서, 트리아릴술포늄 이온은 아실, 알킬, 알킬티오, 아릴티오, 알킬카르보닐아미도, 아릴, 알콕시, 할로, 아릴옥시, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환된다.

[0136]

트리아릴술포늄 이온의 구체적인 예는 트리페닐술포늄, 디페닐나프틸술포늄, 트리톨릴술포늄, 아니실디페닐술포늄, 4-부톡시페닐디페닐술포늄, 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 4-클로로페닐디페닐술포늄, 트리스(4-폐녹시페닐)술포늄, 4-아세토닐페닐디페닐술포늄, 트리스(4-티오메톡시페닐)술포늄, 4-아세트아미도페닐디페닐술포늄 등을 포함한다.

[0137]

트리아릴술포늄 염의 음이온은 대표적으로는 알콜, 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이들의 조합물과 같은 다양한

용매 중에 적합한 용해도를 제공하도록 선택된다. 일부 적용분야에서, 트리아릴술포늄 염은 알콜 또는 에틸렌계 불포화 단량체 중에서, 0.05 몰/리터 이상, 0.07 몰/리터 이상, 0.08 몰/리터 이상, 0.09 몰/리터 이상, 또는 0.1 몰/리터 이상의 양의 용해도를 갖는다. 트리아릴술포늄 염의 적합한 음이온은 AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, 테트라페닐보레이트, 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 테트라(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, p-톨루엔술포네이트 등을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 음이온은 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , 또는 이들의 조합물로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, 음이온은 상기한 화학식 I에 따른 아릴술피네이트이다.

[0138] 트리아릴술포늄 염은 종종 용액의 형태로 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들면, 트리아릴술포늄 SbF_6^- 는 미시간 주 미들랜드의 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical Co.)로부터(UVI-6974) 및 웬실베니아주 엑스톤의 사르토머 컴파니(Sartomer Company)로부터(CD-1010) 프로필렌 카보네이트 중의 50 중량% 용액으로 상업적으로 입수 가능하다. 트리아릴술포늄 PF_6^- 는 미시간주 미들랜드의 다우 케미칼 컴파니로부터(UVI-6990) 및 웬실베니아주 엑스톤의 사르토머 컴파니로부터(CD-1011)의 프로필렌 카보네이트 중의 50 중량% 용액으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0139] 조성물은 유리-라디칼 중합 반응을 사용하여 중합될 수 있는 단량체들을 추가로 포함할 수 있다. 단량체는 대표적으로는 1개 이상의 에틸렌 불포화 이중 결합을 함유한다. 단량체는 예를 들면 모노아크릴레이트, 디아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 디메타크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 예시적인 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로록시페닐디메틸메탄, 및 트리스히드록시에틸-이소시아누레이트 트리메틸아크릴레이트를 포함한다. 단량체는 또한 200-500의 평균 분자량(M_n)을 갖는 폴리에틸렌글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트; 미국 특허 제4,652,274호에 기재된 것들과 같은 아크릴화 단량체, 미국 특허 제4,642,126호에 기재된 것들과 같은 아크릴화 단량체, 불포화 아미드, 예를 들면 메틸렌 비스-아릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 디에틸렌 트리아민 트리스-아크릴아미드, 및 베타-메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합성 혼합물; 및 비닐 단량체, 예를 들면 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 속시네이트, 디비닐 아디페이트, 및 디비닐프탈레이트일 수 있다. 경우에 따라, 2개 이상의 단량체들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0140] 일부 실시양태에서, 조성물은 히드록시-함유 물질을 포함한다. 히드록시-함유 물질은 예를 들면 알콜, 히드록시-함유 단량체, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 일부 적용분야에서, 히드록시-함유 물질은 광중합성 조성물을 표백시키려는 경향이 있고, 이러한 표백된 조성물은 종종 가시선이 아닌 자외선을 사용하여 활성화될 수 있다.

[0141] 트리아릴술포늄 염 및 아릴술피네이트는 모두 단량체 또는 단량체 혼합물 중에 용해도를 제공하도록 선택될 수 있다. 트리아릴술포늄 및 아릴술피네이트 염은 에틸렌계 불포화 단량체의 유리 라디칼 중합을 가능하게 하는데 효과적인 양으로 제공될 수 있다. 각 염의 양은 광중합 반응의 속도론에 영향을 줄 수 있다. 중합 반응 속도는 대표적으로는 염의 농도가 증가됨에 따라 증가된다.

[0142] 일부 적용분야에서, 트리아릴술포늄 염 및 아릴술피네이트 염은 각각 단량체의 중량을 기준하여 최대 4 중량%의 양으로 제공될 수 있다. 염의 양은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 일부 실시양태에서, 트리아릴술포늄 염 및 아릴술피네이트 염은 각각 단량체의 중량을 기준하여 최대 3 중량%, 최대 2 중량%, 최대 1 중량%, 또는 최대 0.5 중량%의 양으로 제공된다. 예를 들면, 트리아릴술포늄 염 및 아릴술피네이트 염은 각각 단량체의 중량을 기준하여 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.1 내지 2 중량%, 또는 0.5 내지 1 중량%의 양으로 제공될 수 있다.

[0143] 본 발명의 다른 면은 유리 라디칼 중합 반응을 행할 수 있는 단량체(즉, 에틸렌계 불포화 단량체) 및 트리아릴

술포늄 아릴슬피네이트 염을 포함하는 조성물을 제공한다. 트리아릴술포늄 및 아릴슬피네이트 이온은 위에서 보다 상세하게 설명된 바와 동일하다.

[0144] 조성물은 중합된 물질의 바람직한 용도에 따라 광범위의 다양한 첨가제들을 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는 용매, 희석제, 수지, 결합제, 가소제, 무기 및 유기 보강 또는 증량 충전제, 틱소트로픽제, UV 흡수제, 의약 등을 포함한다. 일부 실시양태에서, 이들 물질은 이들이 아릴슬피네이트 염을 여기시키는데 필요한 화학선을 경쟁적으로 흡수하지 않도록 선택된다.

[0145] 일부 실시양태에서, 조성물의 성분들은 경화 속도, 경화 깊이, 및 저장 수명의 유용한 조합을 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 조성물은 다량의 충전제가 부하될 때조차도 잘 경화될 수 있다. 조성물은 포움, 조형품, 접착제, 충전되거나 또는 보강된 복합체, 마모제, 코오킹(caulking) 및 밀봉 제제, 주조 및 성형 제제, 팟팅(potting) 및 봉입 제제, 함침 및 코팅 제제 등을 형성하는데 사용될 수 있다.

[0146] 조성물에 적합한 적용분야는 그래픽 아트 영상화(예를 들면, 컬러 방수가공 계, 경화성 잉크 및 무은 영상화용), 인쇄판(예를 들면, 영사 플레이트 및 레이저 플레이트용), 광내식막, 인쇄 회로판용 땜납 마스크, 코팅된 마모제, 자기 매체, 광경화성 접착제(예를 들면, 치과교정학 및 일반적인 접착 분야용), 광경화성 복합체(예를 들면, 차체 수선 및 치과용 복구제용), 보호 코팅, 및 내마모 코팅을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 조성물은 또한 고 강도/단 펄스 레이저가 적합한 염료 및 공반응물과 함께 사용되어 영상화, 마이크로복제 및 입체식판인쇄 분야에 유용한 종합성 조성물을 생성시키는, 다-광자(multi-photon) 공정에 사용하기 적합하다. 조성물은 또한 당 업계의 통상의 숙련인에게 공지된 다른 분야에 사용될 수도 있다.

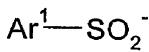
중합 방법

[0148] 본 발명은 또한 유리 라디칼 중합 반응을 사용하여 에틸렌계 불포화 단량체를 광중합시키는 방법을 제공한다.

[0149] 광중합 방법은 광중합성 조성물이 겔화되거나 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물에 화학선을 조사하는 것을 포함한다. 광중합성 조성물은 유리 라디칼 중합 반응을 행할 수 있는 단량체(즉, 에틸렌계 불포화 단량체) 및 광개시제 계를 포함한다. 광개시제 계는 트리아릴술포늄 염 및 아릴슬피네이트 염을 포함한다. 광개시제 계의 일부 적용분야에서, 성분들은 함께 혼합되어 사용 전에 적어도 1일 동안 저장될 수 있다.

[0150] 아릴슬피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온, 및 1개 이상의 탄소 원자 및 양으로 대전된 질소 원자 또는 양으로 대전된 인 원자를 함유하는 양이온을 갖는다.

[0151] <화학식 I>



[0152]

[0153] 화학식 I 중의 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀ 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀ 헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 적합한 아릴슬피네이트 염은 상기되어 있다.

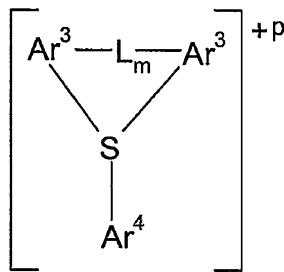
[0154] 일부 실시양태에서, 아릴슬피네이트 염은 치환된 벤젠슬피네이트, 1-나프탈렌슬피네이트, 2-나프탈렌슬피네이트, 또는 1-안트로퀴논슬피네이트인 음이온을 갖고, 양이온은 테트라알킬암모늄 이온이다. 아릴슬피네이트 음이온 상의 치환체는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기일 수 있다. 예시적인 아릴슬피네이트는 테트라부틸암모늄 4-클로로벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-시아노벤zen슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 3-트리플루오로메틸벤젠슬피네이트, 테트라부틸암모늄 1-나프탈렌슬피네이트, 테트라부틸암모늄 2-나프탈렌슬피네이트, 및 테트라부틸암모늄 1-안트라퀴논슬피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0155] 아릴슬피네이트 염의 다른 구체적인 예는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 4-시아노벤젠슬피네이트, N,N-모르폴리늄 4-시아노벤젠슬피네이트, 3-에틸-2-메틸벤족사졸륨 4-시아노벤젠슬피네이트, 1-메틸-4-아자-1-아조니아바이시클로[2.2.2]옥탄 4-시아노벤젠슬피네이트 및 N-헥사데실피리디늄 4-시아노벤젠슬피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0156] 트리아릴술포늄 이온은 종종 하기 화학식 V를 갖는 것이다.

[0157]

<화학식 V>



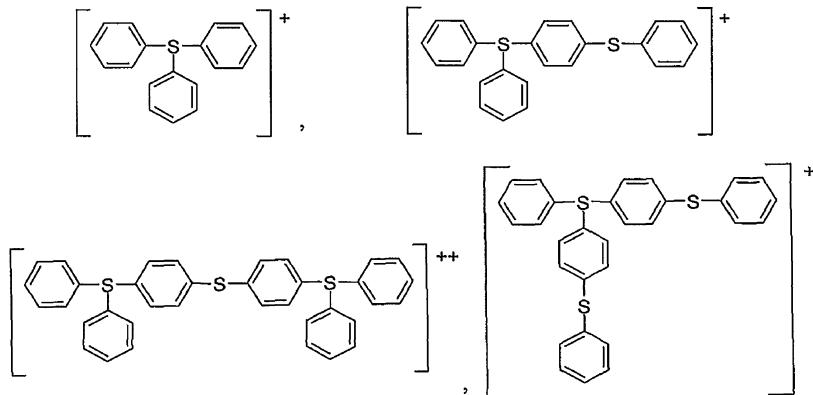
[0158]

[0159]

상기 식 중, 각 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 C_{6-30} 아릴 또는 C_{3-30} 헤테로아릴이고; L은 단일 결합, 옥소, 티오, 술포닐, 카르보닐, 술포닐, 메틸렌, 또는 이미노로부터 선택된 2가 연결기이고; p는 1 이상의 정수이고; 및 m은 0 또는 1의 정수이다. 아릴술포늄 이온은 최대 30개의 탄소 원자 및 최대 10개의 N, S, O, P, As, Si, Sb, B, 또는 Ge로부터 선택된 헤테로원자로 치환될 수 있다. 치환체는 예를 들면, 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬게르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 트리아릴술포늄 염은 상기에서 보다 상세하게 설명된 것들이다.

[0160]

예시적인 트리알킬술포늄 염은 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬게르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물로 치환되거나 또는 비치환된



[0161]

[0162]

또는 이들의 조합물로부터 선택된 양이온을 가질 수 있다. 트리아릴술포늄 염의 적합한 음이온은 AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, 테트라페닐보레이트, 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 테트라(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, p-톨루엔술포네이트 등을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 음이온은 PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , 또는 이들의 조합물로부터 선택된다.

[0163]

적합한 단량체는 유리 라디칼 중합 반응을 할 수 있는 것으로 대표적으로는 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들면 메타크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0164] 트리아릴술포늄 염은 대표적으로는 적어도 실온이 아닐 때 화학선의 부재하에 아릴술피네이트 전자 공여체와 직접적으로 반응하지 않는다. 광개시제 계는 광중합성 조성물을 화학선에 노광시킴으로써 활성화될 수 있다. 화학선은 대표적으로는 250 나노미터 이상, 300 나노미터 이상, 325 나노미터 이상, 350 나노미터 이상, 400 나노미터 이상, 425 나노미터 이상, 또는 450 나노미터 이상의 파장을 갖는다. 화학선은 대표적으로는 1000 나노미터 미만, 900 나노미터 미만, 850 나노미터 미만, 또는 800 나노미터 미만의 파장을 갖는다. 예를 들면, 화학선은 약 250 내지 1000 나노미터의 범위, 300 내지 1000 나노미터의 범위, 350 내지 1000 나노미터의 범위, 300 내지 850 나노미터의 범위, 350 내지 800 나노미터의 범위, 250 내지 850 나노미터의 범위, 250 내지 800 나노미터의 범위, 400 내지 800 나노미터의 범위, 425 내지 800 나노미터의 범위, 또는 450 내지 800 나노미터의 범위일 수 있다.

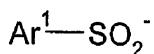
[0165] 화학선의 흡수는 개시 라디칼을 형성시킨다. 개시 라디칼은 에틸렌계 불포화 단량체와 반응하여 보다 고분자량의 라디칼을 형성하고, 이것은 다른 단량체와 반응하여 더욱 더 높은 분자량의 라디칼을 형성시켜 중합체 물질의 형성을 초래할 수 있다. 일부 경우, 중합체 물질은 가교결합된다.

[0166] 일부 실시양태에서, 가시선은 아릴술피네이트 염을 여기시키고 광개시제 계를 활성화시키는데 사용될 수 있다. 이것은 비교적 저렴한 광원이 사용될 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 전자 스펙트럼의 가시 영역에서 방사되는 광원은 예를 들면 자외선 영역에서 방사되는 것보다 더 저렴한 경향이 있다. 자외선 또는 자외선과 가시선의 병용을 포함하는 다른 광원이 사용될 수 있다. 대표적인 광원은 수은 증기 방출 램프, 카본 아크, 텅스텐 램프, 제논 램프, 일광, 레이저, 발광 다이오드 등을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0167] 본 발명의 다른 면은 광중합성 조성물이 겔화되거나 또는 경화될 때까지 광중합성 조성물에 화학선을 조사하는 것을 포함하는 광중합 방법을 제공한다. 광중합성 조성물은 유리 라디칼 중합 반응을 행할 수 있는 단량체(즉, 에틸렌계 불포화 단량체) 및 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염을 포함한다.

[0168] 일부 실시양태에서, 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온을 갖는다.

[0169] <화학식 I>



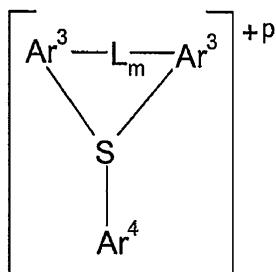
[0170]

[0171] 상기 식 중, Ar^1 은 치환된 폐닐, 비치환 또는 치환된 C_{7-30} 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C_{3-30} 혜테로아릴이다.

치환된 Ar^1 기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염의 양이온은 하기 화학식 V를 갖는다.

[0172]

<화학식 V>

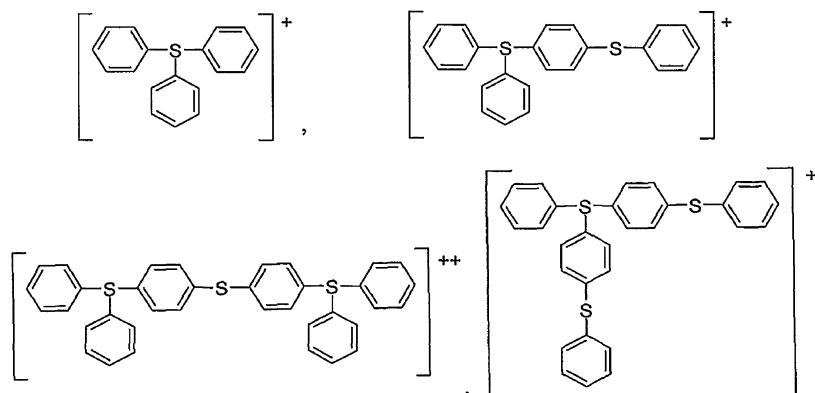


[0173]

[0174] 상기 식 중, 각 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 C_{6-30} 아릴 또는 C_{3-30} 혜테로아릴이고; L은 단일 결합, 옥소, 티오, 술피닐, 카르보닐, 술포닐, 메틸렌, 또는 이미노로부터 선택된 2가 연결기이고; p는 1 이상의 정수이고; 및 m은 0 또는 1의 정수이다. 아릴술포늄 이온은 최대 30개의 탄소 원자 및 최대 10개의 N, S, O, P, As, Si, Sb, B, 또는 Ge로부터 선택된 혜테로원자로 치환되는 1개 이상의 치환체로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 치환체는 예를 들면, 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-

알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬계르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 트리아릴술포늄 이온은 상기에서 보다 상세하게 설명된 것들이다.

[0175] 트리알킬술포늄 아릴술피네이트 염은 1개 이상의 치환체로 치환되거나 또는 비치환된다



[0176]

[0177]

또는 이들의 조합물로부터 선택된 양이온을 가질 수 있다. 적합한 치환체는 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬계르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0178]

트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염의 예시적인 음이온은 치환된 벤젠술피네이트, 1-나프탈렌술피네이트, 2-나프탈렌술피네이트, 또는 1-안트로퀴논술피네이트, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 아릴술피네이트 상의 치환체는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기를 포함한다. 전자 주는 기는 예를 들면, 1차 아미노, 2차 아미노, 3차 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 전자 끄는 기는 예를 들면, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다.

[0179]

예시적인 아릴술피네이트 음이온은 4-클로로벤젠술피네이트, 4-시아노벤젠술피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 3-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 1-나프탈렌술피네이트, 2-나프탈렌술피네이트, 및 1-안트라퀴논술피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0180]

광개시제 계는 광중합성 조성물을 250 나노미터 이상, 300 나노미터 이상, 325 나노미터 이상, 350 나노미터 이상, 400 나노미터 이상, 425 나노미터 이상, 또는 450 나노미터 이상의 파장을 갖는 화학선에 노광시킴으로써 활성화될 수 있다. 화학선은 대표적으로는 1000 나노미터 미만, 900 나노미터 미만, 850 나노미터 미만, 또는 800 나노미터 미만의 파장을 갖는다. 예를 들면, 화학선은 약 250 내지 1000 나노미터의 범위, 300 내지 1000 나노미터의 범위, 350 내지 1000 나노미터의 범위, 300 내지 850 나노미터의 범위, 350 내지 800 나노미터의 범위, 250 내지 850 나노미터의 범위, 250 내지 800 나노미터의 범위, 400 내지 800 나노미터의 범위, 425 내지 800 나노미터의 범위, 또는 450 내지 800 나노미터의 범위일 수 있다.

[0181]

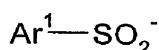
화합물

[0182]

본 발명의 다른 면은 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염을 제공한다. 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 하기 화학식 I의 음이온을 갖는다.

[0183]

<화학식 I>



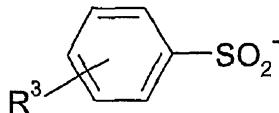
[0184]

[0185] 화학식 I 중의 Ar¹기는 치환된 페닐, 비치환 또는 치환된 C₇₋₃₀아릴, 또는 비치환 또는 치환된 C₃₋₃₀헤테로아릴이다. 치환된 Ar¹기는 전자 끄는 기이거나 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기인 치환체를 가질 수 있다. 화학식 I의 아릴솔피네이트 이온에 적합한 Ar¹기는 상기되어 있다.

[0186] 전자 주는 기는 예를 들면, 1차 아미노, 2차 아미노, 3차 아미노, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 전자 끄는 기는 예를 들면, 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 아미노카르보닐, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다.

[0187] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 아릴솔피네이트 이온은 전자 끄는 기 또는 전자 주는 기와 결합된 전자 끄는 기로 치환되거나 또는 비치환된 1-나프탈렌솔피네이트, 2-나프탈렌솔피네이트, 및 1-안트로퀴논솔피네이트를 포함하지만 이드로 제한되지는 않는다. 다른 실시양태에서, 트리아릴솔포늄 아릴솔피네이트 염은 하기 화학식 IV의 음이온을 갖는다.

[0188] <화학식 IV>

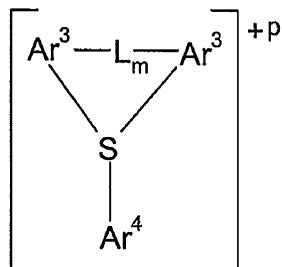


[0189]

[0190] 상기 식 중, R³은 할로, 시아노, 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 카르복시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 할로카르보닐, 포르밀, 카르보닐, 술포, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 퍼플루오로알킬술포닐, 알킬술포닐, 아조, 알케닐, 알키닐, 디알킬포스포나토, 디아릴포스포나토, 또는 아미노카르보닐로부터 선택된 전자 끄는 기이다. 전자 끄는 기 R³은 예를 들면, 벤젠 고리의 오르토 또는 파라 위치에 위치할 수 있다. 구체적인 예는 4-시아노벤젠솔피네이트, 4-클로로벤젠솔피네이트, 4-에톡시카르보닐벤젠솔피네이트, 및 4-트리플루오로메틸벤젠솔피네이트를 포함한다. 다른 예에서, R³은 벤젠 고리의 메타 위치에 위치할 수 있다. 구체적인 예는 3-트리플루오로메틸벤젠솔피네이트를 포함한다.

[0191] 적합한 트리아릴솔포늄 이온은 상기 기재되어 있다. 트리아릴솔포늄 아릴솔피네이트 염은 대표적으로는 하기 화학식 V의 양이온을 갖는다.

[0192] <화학식 V>

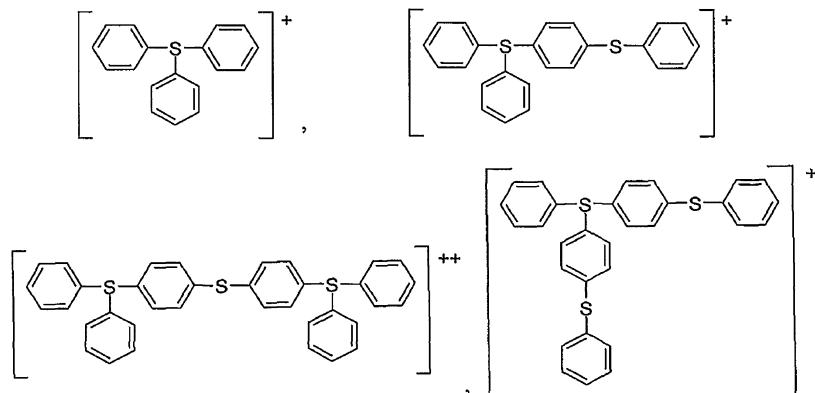


[0193]

[0194] 상기 식 중, 각 Ar³ 및 Ar⁴는 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 C₆₋₃₀아릴 또는 C₃₋₃₀헤테로아릴이고; L은 단일 결합, 옥소, 티오, 술피닐, 카르보닐, 술포닐, 메틸렌, 또는 이미노로부터 선택된 2가 연결기이고; p는 1 이상의 정수이고; 및 m은 0 또는 1의 정수이다. 아릴솔포늄 이온은 비치환되거나 또는 치환될 수 있다. 트리아릴솔포늄 이온은 1개 이상의 치환체로 치환되거나 또는 비치환될 수 있고, 각 치환체는 최대 30개의 탄소 원자 및 최대 10개의 N, S, O, P, As, Si, Sb, B, 또는 Ge로부터 선택된 헤테로원자를 갖는다. 적합한 치환체는 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포

닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬게르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0195] 일부 실시양태에서, 트리아릴술포늄 이온은 1개 이상의 치환체로 치환되거나 또는 비치환된



[0196]

[0197]

또는 이들의 조합물로부터 선택된다. 적합한 치환체는 알킬, 알킬카르보닐옥시, 알키닐, 알콕시, 알콕시카르보닐, 알킬티오, 아릴티오, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 아릴카르보닐옥시, 아릴카르보닐아미도, 알킬카르보닐아미도, 아릴옥시, 아릴옥시카르보닐, 알콕시술포닐, 아릴옥시술포닐, 알킬술폰아미도, N-알킬아미노카르보닐, N-아릴아미노카르보닐, N-알킬술파밀, N-아릴술파밀, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬술포닐, 아조, 보릴, 할로, 히드록시, 머캅토, 디아릴아르시노, 디아릴스티비노, 트리알킬게르마노, 트리알킬실록시, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0198]

구체적인 화합물은 트리페닐술포늄 4-클로로벤젠술피네이트, 트리페닐술포늄 4-시아노벤젠술피네이트, 트리페닐술포늄 4-에톡시카르보닐벤젠술피네이트, 트리페닐술포늄 4-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 트리페닐술포늄 3-트리플루오로메틸벤젠술피네이트, 트리페닐술포늄 1-나프탈렌술피네이트, 트리페닐술포늄 2-나프탈렌술피네이트, 및 트리페닐술포늄 2-안트라퀴논술피네이트를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0199]

트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 대표적으로는 각종 용매 및 에틸렌계 불포화 단량체 중에서, 0.05 몰/리터 이상, 0.07 몰/리터 이상, 0.08 몰/리터 이상, 0.09 몰/리터 이상, 또는 0.1 몰/리터 이상의 용해도를 갖는다. 따라서, 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 종종 알콜과 같은 다량(예를 들면 30 내지 70 중량%)의 보조 용매를 갖는 수성 제제 또는 수성 계를 포함하는 적용분야로 제한되지는 않는다.

[0200]

트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 250 내지 1000 나노미터의 범위, 300 내지 1000 나노미터의 범위, 350 내지 1000 나노미터의 범위, 250 내지 850 나노미터의 범위, 250 내지 800 나노미터의 범위, 400 내지 800 나노미터의 범위, 425 내지 800 나노미터의 범위, 또는 450 내지 800 나노미터 범위의 파장을 갖는 화학선에 노광시킴으로써 활성화될 수 있다. 비록 이론으로 하려는 것은 아니지만, 아릴술피네이트 이온은 대표적으로는 화학선을 흡수하여 여기된 아릴술피네이트 이온을 형성하는 것으로 여겨진다. 여기된 아릴술피네이트 이온은 전자를 트리아릴술포늄 이온으로 전달시켜 아릴술피네이트 라디칼을 생성시킬 수 있다. 아릴술피네이트 라디칼은 대표적으로는 광분해되어 유리 라디칼 중합 반응을 개시할 수 있는 라디칼을 형성할 수 있다.

[0201]

일부 실시양태에서, 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염은 산화성 분해를 행하지 않고서 실온에서 순 화합물로서 보관될 수 있다. 예를 들면, 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염들 중 일부는 하루 초과, 2일 초과, 1주 초과, 2주 초과, 또는 1개월 초과 동안 보관될 수 있다. 실온(즉, 20 °C 내지 25 °C)에서 화합물 50%를 산화시키는데 필요한 시간($t_{1/2}$)을 사용하여 다양한 트리아릴술포늄 아릴술피네이트 염들의 산화성 분해의 상대적 용이함을 비교할 수 있다. $t_{1/2}$ 은 문헌[K.A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, chapter 2, VCH, New York, 1990]에 기재된 바와 같이 의사-1차 속도론에 기초하여 계산된다.

실 시 예

달리 나타내지 않는 한,

- [0203] 용매 및 시약들은 위스콘신주 밀워키의 알드리히 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 얻었거나 또는 얻을 수 있거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있고;
- [0204] 순환 전압전류법을 위한 전기화학적 계기장비는 테네시주 오크 리지의 프린스톤 어플라이드 리서치(Princeton Applied Research)로부터 얻었고;
- [0205] N,N-디메틸포름아미드는 뉴저지주 킵스타운의 이엠 사이언스(EM Science)로부터 얻었고;
- [0206] 본원에서 사용된 용어 "SR339"는 2-페녹시에틸 아크릴레이트를 말하고, 펜실베니아주 엑스톤의 사르토머 컴파니, 인크.로부터 얻었고;
- [0207] 본원에서 사용된 용어 SR238은 1,6-헥산디올 디아크릴레이트를 말하고, 사르토머 컴파니, 인크.로부터 얻었고;
- [0208] 트리아릴솔포늄 클로라이드는 뉴욕주 레이크 쇠세스의 아세토 코포레이션(Aceto Corp.)으로부터 수용액으로 얻었다.
- [0209] **산화 전위의 측정**
- [0210] 예시적인 아릴솔피네이트의 전기화학적 측정들은 프린스톤 어플라이드 리서치 모델 179 디지털 쿨로미터(Digital Coulometer) 및 모델 178 일렉트로미터(Electrometer)가 구비된 프린스톤 어플라이드 리서치 모델 173 전위안정장치/검류안정장치(potentiostat/galvanostat)에 접속된 EG&G PARC 모델 175 유니버설 프로그래머(Universal Programmer)를 사용하여 행하였다. 신호는 모델 DI-151R5 웨이브폼 리코딩 시스템(Waveform Recording System)[오하이오주 아크론의 다타크 인스트루먼츠, 인크.(DATAQ Instruments, Inc.)로부터 입수가능]을 사용하여 디지털 신호화한 다음, 델 옵티플렉스(Dell OptiPlex) XM 590 pc 상에서 저장 및 분석하였다. 주사를 100mV/초 주사(scan) 속도로 실시하였다.
- [0211] 전기화학적 측정들을 3전극 구성형태, 즉 기준 전극, 작업 전극 및 반대 전극을 사용하여 행하였다. 기준 전극은 직경 1 mm x 길이 19 cm의 은 와이어가 구비되어 있고 아세토니트릴 중의 0.01M AgNO₃로 충전된 유리 전극[일리노이주 그로브 베팔로의 사전트 웰치(Sargent Welch)로부터 입수가능]이었다. 반대 전극은 대략 10 mm의 코일 직경 및 약 7.5 cm의 코일 길이를 갖는 코일로 성형된 직경 1.0 mm 및 길이 대략 16 cm(전체 길이)의 백금 와이어이었다. 작업 전극은 직경이 대략 3.5 mm인 유리질 탄소 전극[인디애나주 웨스트 라파엣의 바스, 인크.(BAS, Inc.)로부터 얻었음]이었다. 유리질 탄소 전극을 먼저 3.0 미크론 산화알루미늄 분말/탈이온수 슬러리에 이어, 0.3 미크론 알루미나 분말/탈이온수 슬러리로 연마하였다. 연마 분말은 일리노이주 에반스턴의 부에흘러 엘티디(Buehler LTD)로부터 얻었다.
- [0212] 전자는 50 mL 4목 등근 바닥 플라스크이었다. 각 전극을 적절한 크기의 고무 격벽을 사용하여 플라스트 내에 밀봉하였다. 제4 유입구를 사용하여 아르곤 퍼어지를 도입시켜 산소를 제거하고 전지에 대기 수분이 노출되지 못하게 하였다.
- [0213] 전지 전해질은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBA PF₆)[텍사스주 오스틴의 사우쓰웨스턴 어날리티칼 케미칼즈, 인크.(Southwestern Analytical Chemicals, Inc.)로부터 얻음]이었다. TBA PF₆을 각 실험 전에 80-90 °C에서 진공 오븐 중에서 밤동안 건조시켰다. 용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)이었고, 추가의 정제없이 제공받은 대로 사용하였다. 용매를 아르곤 대기 하에서 주사기를 통해 전기화학 전지로 전달하여 대기 수분 흡수를 최소화하였다.
- [0214] DMF 중의 TBA PF₆의 0.1 몰 용액을 먼저 제조하여 전기화학적 측정을 행하였다. 이 용액을 전지에 첨가하였는데, 이것은 아르곤 기체가 전지를 관통하여 흐를 때 작은 자기 교반 막대를 포함하였다. 기준 및 반대 전극들을 계기장비에 연결시킨 후. 작업 전극을 상기한 바와 같이 연마한 다음 전지 내로 삽입하였다. 예시적인 화합물을 전지에 첨가하기 전에 배경 주사를 행하였다. 이어서, 대략 10 mg의 화합물을 전지에 첨가하고, 이것이 용해된 후에 측정을 행하여 산화 전위를 기록하였다. 전위는 제1 주사시 피크 전류에서의 전압으로 측정되었다. 이러한 구성형태에서, 동일한 전해질 용액 중의 폐로센의 산화 전위는 기준 전극에 대하여 +0.1 볼트로 나타났다.
- [0215] **트리아릴솔포늄 염의 제조**
- [0216] 트리아릴솔포늄 헥사플루오로포스페이트 및 트리아릴솔포늄 헥사플루오로안티모네이트를, 상업적으로 입수가능한 트리아릴솔포늄 클로라이드 수용액이 알칼리 금속 또는 암모늄 헥사플루오로포스페이트 또는 안티모네이트의 수

용액과 혼합되는 복분해 과정을 사용하여 제조하였다. 이어서 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고 추출물을 CaSO_4 와 같은 고체 건조제 상에서 건조시킨 다음 회전 증발기를 사용하여 건조상태로 농축시켰다. 생성물은 진공 오븐을 사용하여 추가로 건조되었다.

[0217] 제조 실시예 1

4-시아노벤젠술포닐 클로라이드의 제조

4-카르복시벤젠술폰아미드 (188 g) 및 PCl_5 (430 g)의 균질 혼합물을 재밀봉가능한 플라스틱 백 중에서 고체들을 함함으로써 제조하고, 손으로 혼련시키고 백을 진탕시켰다. 혼합물을 자기 교반 막대 및 질소 기체원에 연결된 호스 어댑터가 구비된 등근 바닥 플라스크로 옮겼다. 플라스크를 오일욕 중에서 서서히 60 °C로 가열하고, 혼합물이 교반될 때 60 °C에서 5시간 동안 유지하였다. 이어서 호스 어댑터를 드라이아이스로 냉각된 트랩을 통해 물 아스파레이터로 연결하고, 오일 욕의 온도를 110 °C로 증가시키면서 플라스크를 배기시키고, 액체를 트랩 내로 증류시켰다. 증류 속도가 느려졌을 때, 호스 어댑터를 다시 질소원에 연결하고 오일 욕의 온도를 155 °C로 상승시켰다. 추가의 13시간 후, 호스 어댑터를 다시 트랩을 통해 물 아스파레이터로 연결하고 더 많은 액체를 증류시켰다. 이어서 반응 플라스크를 실온으로 냉각되게 하면, 그 시간 동안 갈색 생성물이 고화되었다. 조 생성물을 150 °C의 온도 및 0.07 mmHg의 압력에서 쿠겔러(Kugelrhor) 증류 장치를 사용하여 열음 욕 중에서 냉각된 수집 진공관(bulb) 내로 증류시켰다. 고체 황색 증류물을 수집 진공관으로부터 CH_2Cl_2 로 세척하고, 그 용액을 회전 증발기로 건조상태로 농축시켜 생성물 167.4 g을 얻었다.

[0220] 제조 실시예 2

포타슘 4-에톡시카르보닐 벤젠술포네이트의 제조

탈이온수 (1200 mL) 중의 소듐 4-카르복시벤زن술포네이트 (75 g)의 혼합물을 고체가 용해될 때까지 60 °C로 가열하였다. 이 용액을 탈이온수, 진한 HCl 및 탈이온수로 용출물의 pH가 대략 5.5가 될 때까지 순차적으로 세척함으로써 산성화된 강 산성 이온 교환 수지[웬실베니아주 필라델피아의 롬 앤드 하스 캄파니(Rohm and Haas Co.)로부터 상품명 앤버라이트(AMBERLITE) IR-120(PLUS) 하에 입수가능함]의 컬럼을 통과시켰다. 컬럼을 이어서 용출물 총 2 L가 수집될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 탈이온수를 회전 증발기로 제거하고 생성된 중간체를 50 °C에서 진공 오븐 중에서 밤동안 건조시켰다.

이어서 중간체를 자기 교반 막대, 응축기 및 질소 기체원에 부착된 호스 어댑터가 구비된 등근 바닥 플라스크 중에서 무수 에탄올 1L 중에 용해시켰다. 용액을 교반하고 오일 욕 중에서 100 °C에서 밤동안 가열하였다. 에탄올 추가 500 mL를 플라스크에 첨가하고 추가로 4 시간 동안 교반을 계속하였다. 용액이 실온으로 냉각되게 하고, 알콜 KOH로 브로모티몰 청색 종점으로까지 중화하였다. 생성물이 용액으로부터 침전되었고, 진공 여과로 단리하여 무수 에탄올로 세척하였다. 고체를 실온에서 밤동안 건조시켜 생성물 75.1 g을 얻었다.

[0224] 제조 실시예 3

4-에톡시카르보닐 벤زن술포닐 클로라이드의 제조

자기 교반 막대 및 질소 기체원에 연결된 호스 어댑터가 구비된 등근 바닥 플라스크에 아세토니트릴 (300 mL) 및 솔풀란 (100 mL)의 3:1 (v/v) 혼합물 중에 포타슘 4-에톡시카르보닐 벤زن술포네이트 (75.18 g)의 용액을 충전시켰다. 용액을 교반할 때, POCl_3 (55 mL)를 서서히 첨가하고 교반 혼합물을 질소 분위기 하에서 3 시간 동안 75 °C에서 가열하였다. 불균질 반응 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음, 회전 증발기를 사용하여 농축하였다. 이어서 플라스크를 열음 욕 중에서 냉각시키고, 열음을 플라스크 중의 혼합물에 첨가하였다. 생성물이 백색 고체로 결정화되었고, 여과하여 찬 탈이온수로 세척하였다. 생성물을 실온 및 3 mmHg에서 진공 하에 건조시켜 백색 고체 76 g을 얻었다.

[0227] 제조 실시예 4-5

치환된 소듐 벤젠술피네이트의 제조

제조 실시예 1 및 2에서 설명한 바와 같이 제조된 치환된 벤زن술포닐 클로라이드를 가수분해시켜 소듐 벤زن술피네이트를 제조하였다. 각 치환된 벤زن술포닐 클로라이드를 등근 바닥 플라스크 중에서 2.5 당량의 Na_2SO_3 및 2.5 당량의 NaHCO_3 와 함께, 탈이온수 밀리리터 당 치환된 벤زن술포닐 클로라이드 0.2 g의 농도로, 탈이온수 중에서 75 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 이어서 각 반응 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음, 냉장고에서 10

℃로 냉각하였다. 각 찬 용액을 진한 황산으로 pH가 1 미만이 될 때까지 산성화시켰다.

[0230] 각 침전된 고체를 에틸 아세테이트 내로 추출한 다음 유기 상을 회전 증발기를 사용하여 건조상태로 증발시켜 치환된 벤젠슬핀산을 무색 고체로 얻었다. 각 고체 치환된 벤젠슬핀산을 메탄올 중에 용해시켜 대략 10 중량% 용액을 얻었다. 이어서 침전물이 막 형성될 때까지 탈이온수를 각 용액에 적가하였다. 이어서 충분한 메탄올을 모든 고체가 용해될 때까지 용액에 첨가하였다. 각 메탄올 수용액을 표 1에 나타낸 바와 같이, 알칼리 금속 수산화물의 1M 수용액으로 중화하여 치환된 벤젠슬피네이트의 알칼리 금속 염을 얻었고, 이것을 회전 증발기로 용매를 제거함으로써 단리하였다. 데이타가 표 1에 제공된다.

표 1

[0231] 제조 실시예 4-5

제조 실시예	벤zen슬포닐 클로라이드	벤zen슬포닐 클로라이드 중량	MOH	벤zen슬피네이트 중량
4	4-시아노	11.68 g	NaOH	9.30 g
5	4-에톡시카르보닐	6.46 g	LiOH	5.35 g

[0232] 제조 실시예 6-7

[0233] 치환된 테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트의 제조

[0234] 대응하는 알칼리 금속 슬피네이트로부터 테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트를 제조하였다. 각 알칼리 금속 슬피네이트를 탈이온수 중에 용해시켜, 진한 황산으로 산성화하여 슬핀산을 무색 침전물로 생성시키는 0.1 M 용액을 제공하였다. 각 혼합물을 에틸 아세테이트 내로 추출한 다음, 유기 용액을 회전 증발기를 사용하여 건조상태로 증발시켰다. 각 생성된 고체를 50% (v/v) 수성 메탄올 중에 용해시키고 이 용액을 테트라부틸암모늄 히드록시드의 수용액으로 적정하였다. 각 혼합물을 회전 증발기를 사용하여 건조상태로 증발시켜 황색 오일로서 생성물을 얻었다. 각 화합물의 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 지정된 구조와 일치하였다. 이를 제조에 관한 세부사항들 및 각 화합물의 산화 전위가 표 2에 제공된다.

표 2

[0235] 제조 실시예 6-7

제조 실시예	6	7
알칼리 금속 벤젠슬피네이트	4-시아노	4-에톡시카르보닐
알칼리 금속 벤젠슬피네이트 중량	2.00 g	0.58 g
테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트 중량	4.18 g	1.27 g
E _{ox}	0.15V	0.11V

[0236] 제조 실시예 8

[0237] 테트라부틸암모늄 나프탈렌-1-슬피네이트의 제조

[0238] 동근 바닥 플라스크에 20.0 g의 1-나프탈렌슬포닐 클로라이드, 33.36 g의 Na₂SO₃, 22.24 g의 NaHCO₃ 및 350 mL의 탈이온수를 충전하였다. 혼합물을 교반하고 질소 분위기 하에서 2 시간 동안 65 ℃로 가열시킨 후, 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음 냉장고에서 추가로 냉각시켰다. 찬 혼합물을 진한 H₂SO₄로 산성화시켜 침전물을 형성시켰다. 혼합물을 100 mL의 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 합하고 용매를 회전 증발기로 제거하여 무색 고체를 얻고, 이것을 즉시 비이커 중에서 240 mL의 1:1 (v/v) 메탄올-탈이온수 중에 용해시켰다. 용액을 40% 수성 테트라부틸암모늄 히드록시드의 용액으로 용액의 pH가 7.2일 때까지 적정하였다. 용매를 회전 증발기로 제거하고 생성물을 실온에서 진공 오븐 중에서 추가로 건조하여 36.4 g의 황색 왁스상 고체를 얻었다.

[0239] 제조 실시예 9

[0240] 테트라부틸암모늄 나프탈렌-2-솔피네이트의 제조

[0241] 등근 바닥 플라스크에 24.73 g의 2-나프탈렌솔포닐 클로라이드, 41.25 g의 Na_2SO_3 , 41.25 g의 NaHCO_3 및 350 mL의 탈이온수를 충전하였다. 혼합물을 교반하고 질소 분위기 하에서 2 시간 동안 65 °C로 가열시킨 후, 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음 냉장고에서 추가로 냉각시켰다. 찬 혼합물을 진한 H_2SO_4 로 산성화시켜 침전물을 형성시켰다.

[0242] 혼합물을 100 mL의 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 합하고 용매를 회전 증발기로 제거하여 무색 고체를 얻고, 이것을 즉시 비이커 중에서 240 mL의 1:1 (v/v) 메탄올-탈이온수 중에 용해시켰다. 용액을 40% 수성 테트라부틸암모늄 히드록시드의 용액으로 용액의 pH가 7.2일 때까지 적정하였다. 용매를 회전 증발기로 제거하고 생성물을 실온에서 진공 오븐 중에서 추가로 건조하여 46.9 g의 황색 왁스상 고체를 얻었다.

[0243] **제조 실시예 10**

[0244] 트리페닐솔포늄 혼합물로부터 안티모네이트의 제조

[0245] 기계식 교반기, 온도계 및 건조관을 갖는 환류 응축기가 구비된 500 mL 3목 등근 바닥 플라스크에 디페닐 솔푸시드 (20.2 g) 및 벤젠(200 mL)을 충전하였다. 교반된 혼합물에 AlCl_3 (80.1 g)을 여러 번으로 나누어 첨가하고 이 혼합물을 교반하고 23 시간 동안 가열 환류시켰다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각되게 한 다음 비이커 중에서 진한 HCl 수용액 (150 mL) 및 열음의 혼합물 내에 부었다. 이 혼합물을 이어서 여과하고 여액의 수성 층을 분리하였다. 수성 층을 벤젠(50 mL)로 4회 추출하였다. 수성 상을 분리시키고 자기 교반 막대가 구비된 플라스크로 옮겼다. 수용액을 격렬하게 교반하면서, NaSbF_6 (28.5g)을 여러 번으로 나누어 플라스크에 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 탈이온수로 세척하고 3일 동안 공기 중에서 건조시켜 14.0 g의 생성물을 얻었다.

[0246] **실시예 1-2**

[0247] 트리아릴솔포늄 염과 치환된 벤젠솔피네이트 염을 사용한 광중합

[0248] 각각 제조 실시예 6 또는 7의 트리아릴솔포늄 혼합물로부터 안티모네이트 및 치환된 테트라부틸암모늄 벤젠솔피네이트 1 중량%를 갖는 2개의 별도의 SR339의 혼합물을 제조하였다. 실시예 1의 경우, 1.1 중량%의 테트라부틸암모늄 4-시아노벤زن솔피네이트를 사용한 반면, 실시예 2의 경우, 1.0 중량%의 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤زن솔피네이트를 사용하였다. 각 샘플을 모델 GG400 긴 패스(pass) 여과기[뉴저지주 오크 리지의 에스코 프로덕츠(Esco Products)로부터 입수가능]를 통해 여과된 100W 중간 압력 수은으로부터의 빛과 함께 모델 DSC2920 열량계[델라웨어주 뉴캐슬의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터 입수가능]를 사용하는 광 시차 주사 열량법(광-DSC)에 의해 경화의 속도와 정도를 평가하였다. 결과가 표 3에 제공된다.

표 3

[0249] 실시예 1-2의 경화

실시예	치환된 테트라부틸암모늄 벤زن솔피네이트	초기 슬로프(W/g·분)	최대 피크까지의 시간(분)	총 방출된 열(J/g)
1	4-시아노	32.8	0.41	363.6
2	4-에톡시카르보닐	21.3	0.47	314.7

[0250] **비교예 1**

[0251] 트리아릴솔포늄 혼합물로부터 안티모네이트를 사용한 광중합

[0252] SR339 및 1 중량%의 Ar_3S^+ SbF_6^- 의 혼합물을 제조하였다. 샘플을 모델 GG400 긴 패스 여과기(뉴저지주 오크 리지의 에스코 프로덕츠로부터 입수가능)를 통해 여과된 100W 중간 압력 수은으로부터의 빛과 함께 모델 DSC2920 열량계(델라웨어주 뉴캐슬의 티에이 인스트루먼츠로부터 입수가능)를 사용하는 광 시차 주사 열량법(광-DSC)에 의해 경화의 속도와 정도를 평가하였다. 결과가 표 4에 제공된다.

표 4

[0253]

비교 예 1의 경화

비교 예	초기 슬로프(W/g·분)	최대 피크까지의 시간(분)	총 방출된 열(J/g)
1	0	0	0

[0254]

비교 예 2-3

치환된 테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트를 사용한 광중합

[0256]

각각 제조 실시예 6 또는 7의 테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트 1 중량%를 갖는 2개의 별도의 SR339의 혼합물을 제조하였다. 각 샘플을 비교 예 1의 방법에 따라 광 시차 주사 열량법에 의해 경화의 속도와 정도를 평가하였다. 결과가 표 5에 제공된다.

표 5

[0257]

비교 실시예 2-3의 경화

비교 실시예	치환된 테트라부틸암모늄 벤젠슬피네이트	초기 슬로프(W/g·분)	최대 피크까지의 시간(분)	총 방출된 열(J/g)
2	4-시아노	0	0	0
3	4-에톡시카르보닐	0	0	0

[0258]

실시예 3

트리아릴술포늄 염과 치환된 벤젠슬피네이트 염 및 광역 스펙트럼 광을 사용한 벌크 광중합

[0260]

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리아릴술포늄 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 기체로 45초 동안 퍼어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플에 100W 석영-텅스텐-할로겐(QTH) 광원[모델 I-100, 플로리다주 잭슨빌의 쿠다 파이버옵틱스(Cuda Fiberoptics)로부터 입수 가능]을 광원 앞 대략 2 cm에 바이알을 유지시키고 서서히 교반시킴으로써 조사하였다. 광원 셔터를 완전히 열었다. 경화 시간은 바이알을 교반하였을 때 액체가 바이알 중에서 더 이상 유동하지 않을 정도로 용액 점도가 증가하는데 걸린 시간인 것으로 간주되었다. 혼합물은 5초 이내에 경화되었다.

[0261]

비교 실시예 4

벤젠슬피네이트 염 없이 트리아릴술포늄 염 및 광역 스펙트럼 광을 사용한 벌크 광중합

[0263]

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리아릴술포늄 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 기체로 45초 동안 퍼어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플을 실시예 3에 기재한 바와 같이 조사하였다. 경화 시간은 바이알을 교반하였을 때 액체가 바이알 중에서 더 이상 유동하지 않을 정도로 용액 점도가 증가하는데 걸린 시간인 것으로 간주되었다. 혼합물은 24초 이내에 경화되었다.

[0264]

실시예 4

치환된 벤젠슬피네이트 염과 함께 트리아릴술포늄 염 및 광역 스펙트럼 광을 사용한 벌크 광중합

[0266]

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리아릴술포늄 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 기체로 45초 동안 퍼어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플에 모델 5560 치과용 경화 광[미네소타주 세인트 폴의 쓰리엠 캄파니(3M Company)로부터 입수 가능]을 광원 앞 대략 2 cm에 바이알을 유지시키고 서서히 교반시킴으로써 조사하였다. 경화 시간은 바이알을 교반하였을 때 액체가 바이알 중에서 더 이상 유동하지 않을 정도로 용액 점도가 증가하는데 걸린 시간인 것으로 간주되었다. 혼합물은 40초 이내에 경화되었다.

[0267]

비교 실시예 5

치환된 벤젠슬피네이트 염 없이 트리아릴술포늄 염 및 청색 광을 사용한 벌크 광중합

[0269]

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리아릴술포늄 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 기체로 45초 동안 퍼어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플을 실시예 4에 기재한 바와 같이 조

사하였다. 경화 시간은 바이알을 교반하였을 때 액체가 바이알 중에서 더 이상 유동하지 않을 정도로 용액 점도가 증가하는데 걸린 시간인 것으로 간주되었다. 혼합물을 경화되지 않았다. 40초 후 혼합물을 바이알 중에서 여전히 유동되었다.

[0270] 실시예 5

트리아릴솔포늄 4-시아노벤젠솔피네이트의 제조

상업적으로 입수 가능한 트리아릴솔포늄 클로라이드의 수용액을 회전 증발기에 이어 진공 오븐을 사용하여 건조시켰다. 건조 트리아릴솔포늄 클로라이드 (1.0 g) 및 무수 에탄올 (10 mL)의 혼합물을 40 °C에서 1시간 동안 자기적으로 교반하였다. 이어서 혼합물을 유리 여과용 깔때기 중에서 여과 조제의 패드[위스콘신주 밀워키의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 상표명 셀라이트(CELITE) 하에 입수가능]를 통해 여과시켰다. 여액에 무수 에탄올(10 mL) 중의 소듐 4-시아노벤젠솔피네이트(0.52 g)의 용액을 첨가하고, 이 혼합물을 실온에서 1시간 동안 자기적으로 교반하였다. 혼합물을 여과하고 용매를 회전 증발기를 사용하여 제거하였다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고 이 용액을 여과하였다. 용매를 회전 증발기를 사용하여 제거하여 1.54 g의 생성물을 흡습성 고체로 얻었다.

[0273] 실시예 6-7

트리아릴솔포늄 4-시아노벤젠솔피네이트를 사용한 광중합

각각 트리아릴솔포늄 4-시아노벤젠솔피네이트 1.0 중량%를 갖는 2개의 별도의 SR339의 혼합물을 제조하였다. 각 샘플을 표 6의 데이터에 따라 여과되지 않거나 또는 모델 GG400 긴 패스 여과기(뉴저지주 오크 리지의 에스코 프로덕츠로부터 입수가능)를 통해 여과된 100W 중간 압력 수은으로부터의 빛과 함께 모델 DSC2920 열량계(델라웨어주 뉴캐슬의 티에이 인스트루먼츠로부터 입수가능)를 사용하는 광 시차 주사 열량법(광-DSC)에 의해 경화의 속도와 정도를 평가하였다. 결과가 표 6에 제공된다.

표 6

[0276] 실시예 6-7의 경화

실시예	여과기	초기 슬로프(W/g·분)	최대 피크까지의 시간(분)	총 방출된 열(J/g)
6	없음	209.5	0.13	359.8
7	GG400	33.2	0.33	335.3

[0277] 실시예 8

트리페닐솔포늄 핵사플루오로안티모네이트 및 테트라부틸암모늄 나프탈렌-1-솔피네이트를 사용한 벌크 광중합

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리페닐솔포늄 핵사플루오로안티모네이트 1.0 중량% 및 테트라부틸암모늄 나프탈렌-1-솔피네이트 1.0 중량%를 갖는 SR238의 혼합물을 제조하였다. 용액을 질소 기체로 45초 동안 펴어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플을 실시예 4에서와 같이 조사하였다. 혼합물은 6초 이내에 경화되었다.

[0280] 실시예 9

트리페닐솔포늄 핵사플루오로안티모네이트 및 테트라부틸암모늄 나프탈렌-2-솔피네이트를 사용한 벌크 광중합

나사 뚜껑 바이알 중에서 트리페닐솔포늄 핵사플루오로안티모네이트 1.0 중량% 및 테트라부틸암모늄 나프탈렌-2-솔피네이트 1.0 중량%를 갖는 SR238의 혼합물을 제조하였다. 용액을 질소 기체로 45초 동안 펴어징한 후 바이알을 밀봉하고 샘플을 실시예 4에서와 같이 조사하였다. 혼합물은 7초 이내에 경화되었다.

[0283] 실시예 10-13

트리페닐솔포늄 핵사플루오로안티모네이트 및 테트라부틸암모늄 나프탈렌솔피네이트를 사용한 광중합

각각, 프로필렌 카보네이트 1 중량% 및 각각 제조 실시예 8 또는 9의 나프탈렌 솔피네이트 1 중량%를 갖는 4개의 별도의 SR339의 혼합물을 제조하였다. 실시예 10 및 11의 경우, 트리페닐솔포늄 나프탈렌-1-솔피네이트가 사용된 반면, 실시예 12 및 13의 경우에는 트리페닐솔포늄 나프탈렌-2-솔피네이트가 사용되었다. 각 샘플을 실시예 6-7의 방법을 사용하여 광 시차 주사 열량법(광-DSC)에 의해 경화의 속도 및 정도에 대해 평가하였다. 결과가 표 7에 제공된다.

표 7

[0286] 실시예 10-13의 경화

실시예	테트라부틸암모늄 나프탈렌 술피네이트	여과기	초기 슬로프 (W/g·분)	최대 피크까지의 시간(분)	총 방출된 열 (J/g)
10	나프탈렌-1-술피네이트	없음	381	0.09	420
11	나프탈렌-1-술피네이트	GG400	14.2	0.47	383
12	나프탈렌-2-술피네이트	없음	242	0.10	388
13	나프탈렌-2-술피네이트	GG400	0.15	0.81	277