(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0084329
(43) 공개일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/48 (2006.01) *C07C 229/60* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/48 (2013.01)
C07C 229/60 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7016038
(22) 출원일자(국제) 2020년10월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/079157
(87) 국제공개번호 WO 2021/074363
국제공개일자 2021년04월22일
(30) 우선권주장
1915023.4 2019년10월17일 영국(GB)

(71) 출원인
아르끄마 유케이 리미티드
영국 스태퍼드 커먼 로드 보스틱 리미티드 (내)
(우: 에스티16 3이에이치)
(72) 발명자
젭슨, 데이비드
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 웨스트 요크셔 요크 로드 클리포드 하우스 램슨 리미티드
플렌더리스, 리차드
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 웨스트 요크셔 요크 로드 클리포드 하우스 램슨 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

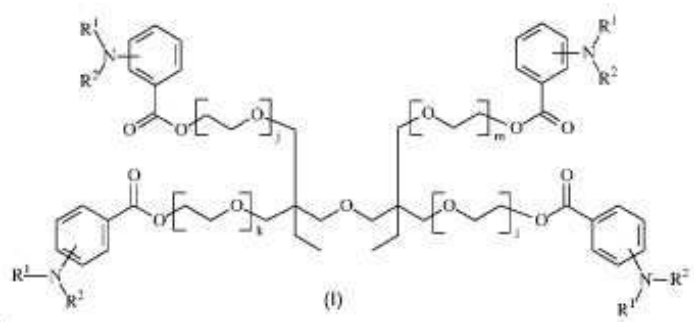
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **아민 공개시제 혼합물**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 (I)에 따른 아미노벤조에이트 유도체 및 적어도 하나의 보조 아민을 포함하는 공개시제에 관한 것으로, 여기서 UV 경화성 수지에서 상기 공개시제의 반응성 및 용해도는 충분히 높아 공개시제가 UV 방사선 경화 공정에 사용될 수 있다:

화학식 (I)



상기 식에서,

R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고;

j, k, l 및 m은 독립적으로 0 내지 20이다.

(52) CPC특허분류
C08F 2/50 (2013.01)
(72) 발명자
스콰이어스, 켈리
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 웨스트 요크셔 요크 로드 클리포드 하우스 램슨 리미티드
타운스, 앤드류
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 웨스트 요크셔 요크 로드 클리포드 하우스 램슨 리미티드
세날, 페트르
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 웨스트 요크셔 요크 로드 클리포드 하우스 램슨 리미티드

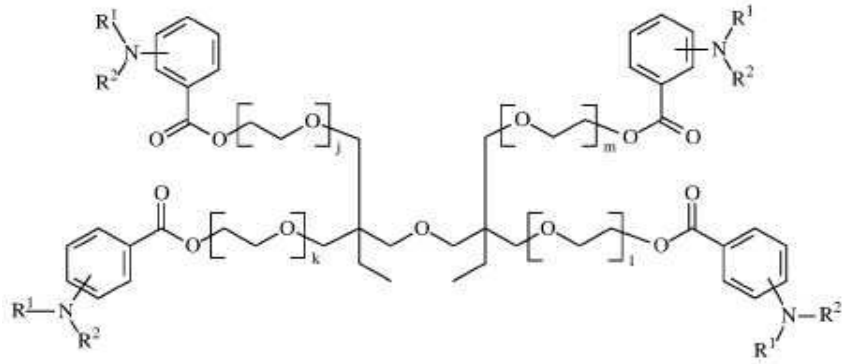
명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 하기 화학식 I에 따른 아미노벤조에이트 화합물 및 적어도 하나의 보조 아민을 포함하는, UV 경화에 사용하기 위한 공개시제 혼합물:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고;

j, k, l 및 m은 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물의 백분율이 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%의 범위인, 공개시제.

청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물의 백분율이 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 5 내지 95 중량%의 범위인, 공개시제.

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물의 백분율이 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 70 내지 90 중량%의 범위인, 공개시제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2가 메틸인, 공개시제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I에서 *N,N*-디알킬아미노 기가 에스테르 기에 대해 4-위치에 있는, 공개시제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물이 모두 0인 a, b, c 및 d를 갖는, 공개시제.

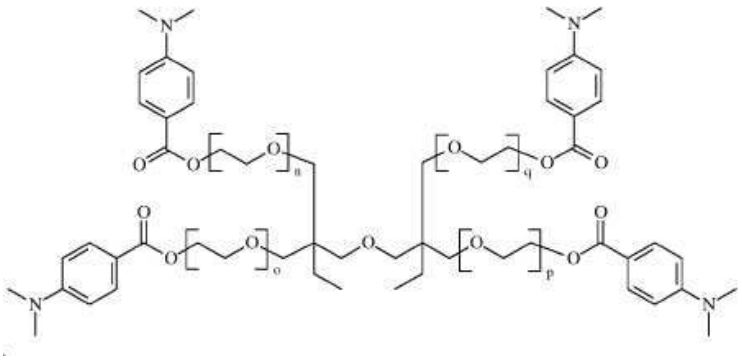
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물이 0이 아닌 a, b, c 및 d 중 적어도 하나를 가지며; 특히 a + b + c + d의 합은 1 내지 30, 4 내지 25 또는 6 내지 20이고; 더욱 특히 a, b, c 및 d는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타내는, 공개시제.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물이 하기 화학식 I-a에 따른 구조를 갖는, 공개시제:

화학식 I-a



상기 식에서 n, o, p 및 q는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 10

제9항에 있어서, 화학식 I-a에 따른 화합물이 모두 0인 n, o, p 및 q를 갖는, 공개시제.

청구항 11

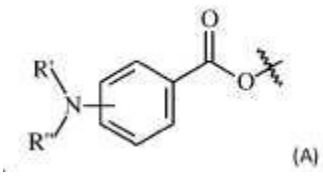
제9항에 있어서, 화학식 I-a에 따른 화합물이 0이 아닌 n, o, p 및 q 중 적어도 하나를 가지며; 특히 n + o + p + q의 합은 1 내지 30, 4 내지 25 또는 6 내지 20이고; 더욱 특히 n, o, p 및 q는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타내는, 공개시제.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 화학식 I의 화합물과 상이한 구조의 적어도 하나의 아미노벤조에이트 유도체를 포함하는, 공개시제.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 하기 화학식 (A)에 따른 적어도 하나, 특히 적어도 2개, 더욱 특히 적어도 3개의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티를 포함하는, 공개시제:



상기 식에서, R' 및 R"는 독립적으로 알킬, 특히 메틸 또는 에틸, 더욱 특히 메틸이다.

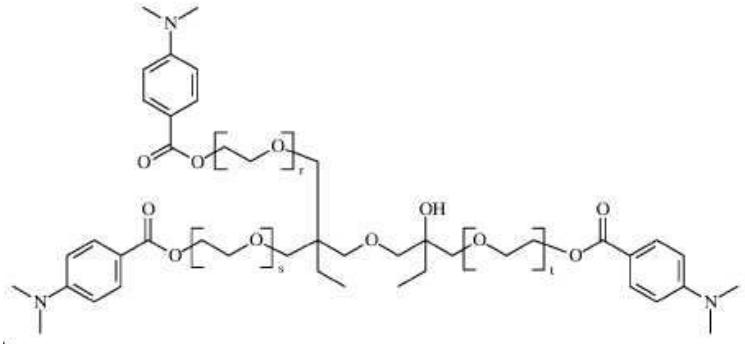
청구항 14

제13항에 있어서, 화학식 (A)의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티가 에스테르 기에 대해 파라 위치에 -NR'R" 기를 갖는, 공개시제.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 하기 화학식 II에 따른 화합물을 포함하는, 공개시제:

화학식 II

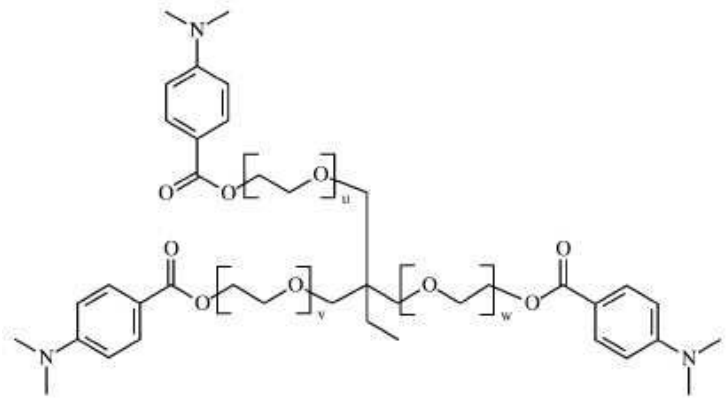


상기 식에서, r, s 및 t는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 하기 화학식 III에 따른 화합물을 포함하는, 공개시제:

화학식 III

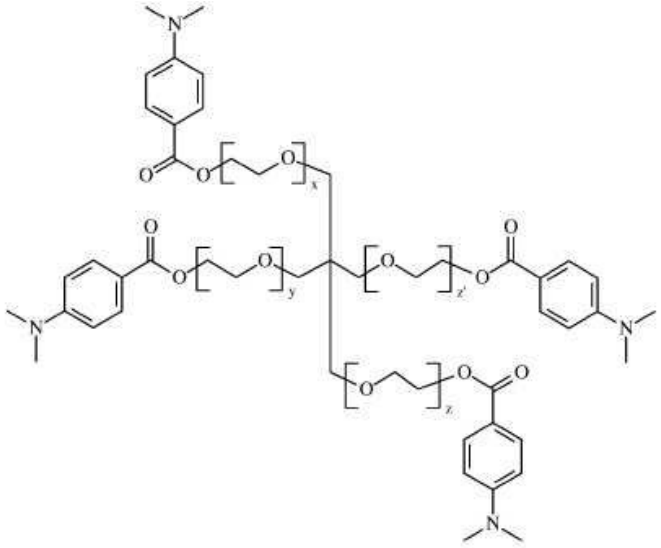


상기 식에서, u, v 및 w는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 하기 화학식 IV에 따른 화합물을 포함하는, 공개시제:

화학식 IV

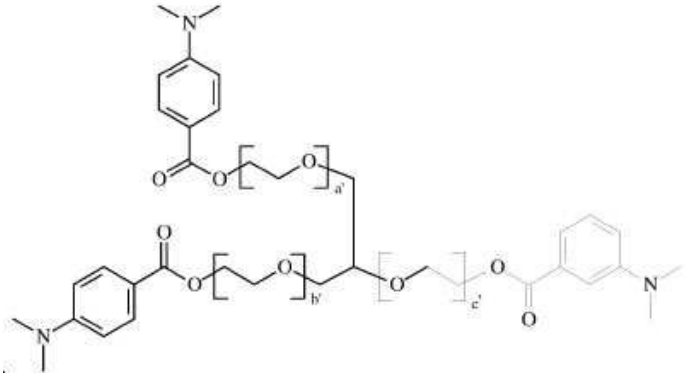


상기 식에서, x, y, z 및 z'는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 아민이 하기 화학식 V에 따른 화합물을 포함하는, 공개시제:

화학식 V



상기 식에서, a', b' 및 c'는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 공개시제 및 하나 이상의 유형-I 또는 유형-II 광개시제를 포함하는, 광개시제 블렌드.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 공개시제, 하나 이상의 유형-I 또는 유형-II 광개시제 및 하나 이상의 중합성 단량체, 올리고머 또는 예비중합체를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, UV 경화성 코팅 또는 잉크인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 착색제를 추가로 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 23

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항의 방사선 경화성 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물.

청구항 24

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항의 방사선 경화성 조성물을 경화시켜 얻어지는 저이동성 경화물.

청구항 25

잉크, 래커 또는 바니시로서의 제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 따른 방사선 경화성 조성물의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 2개의 아민을 포함하는 아민 공개시제 혼합물, 특히 제1 성분으로서 아미노벤조에이트 화합물을 포함하는 아민 공개시제에 관한 것이다. 이러한 공개시제는 코팅 및 잉크에 사용될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴레이트 에스테르 및 기타 유사한 불포화 화합물을 함유하는 방사선 경화성 조성물은 자외선(UV) 광에 노출됨으로써 중합될 수 있다. 신속하고 효과적인 경화를 위해, 광개시제가 종종 필요하며, 이는 광자로의 조사시 라디칼 종을 형성하고 불포화 기의 자유-라디칼 중합을 개시하여 물질의 경화(경화)를 유도한다.

[0003] UV 방사선에 노출되면 절단되어 불포화 화합물의 중합을 개시할 수 있는 라디칼 종을 생성하는 타입-I 광개시제와 달리, 소위 타입-II 광개시제(2가라디칼 종의 분자내 수소 추출을 포함하는 노리쉬 타입-II 반응과 혼동되지 않음)는 UV 방사선에 노출 시 단편화되지 않는 화합물이며, 따라서 추가 공개시제가 존재하지 않는 한 전형적으로 라디칼-사슬 중합을 개시하지 않을 것이다. UV 방서선에 노출 시 타입-II 광개시제와 적절한 공개시제 사이의 상호작용은 UV-경화성 수지의 중합을 개시할 수 있는 라디칼 종의 생성을 유도한다.

[0004] 적합한 타입-II 광개시제는 디아릴 케톤, 예컨대 벤조페논(예를 들어, SpeedCure BP - Lambson Limited) 또는 티옥산톤 예컨대, 2-이소프로필티옥산톤(예를 들어, SpeedCure 2-ITX - Lambson Limited)을 포함한다. 적합한 공개시제는 티올 또는 더욱 일반적으로는 3차 아민을 포함할 수 있다. 3차 아민은 라디칼 종과 대기 산소 사이의 반응시 형성되는 달리 비활성인 퍼옥시 라디칼과 반응하여 더욱 반응성을 종을 제공하는데, 이는 중합 반응을 계속할 수 있으며, 따라서 잉크 및 코팅의 표면 상의 산소의 억제 효과를 감소시키기 때문에 UV-잉크 및 UV-코팅의 표면 경화에 특히 유용하다(A. Green, “Industrial Photoinitiators: A Technical Guide”, Taylor and Francis Group 2010, Page 70).

[0005] 광개시제, 공개시제 및 기타 첨가제를 함유하는 방사선 경화성 조성물은 포장 용도, 특히 식품 포장에서 문제가 될 수 있다(“Radiation Curing in Packaging”, Radtech Report March/April 2006). 잔류 광개시제, 공개시제 및 기타 첨가제는 물론 이들의 단편화 생성물은 중합체 백본에 화학적으로 결합되지 않은 경우 코팅 또는 잉크 밖으로 이동할 수 있다. 이로 인해 임의의 인접 물질이 오염될 수 있으며, 식품의 경우 이취 및 악취 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 이동 가능성이 낮은 광활성 화합물에 대한 지속적인 연구가 있다. 일부 경우에, 또한 이러한 분자 또는 이들의 단편화 생성물의 일부의 독성으로 문제가 있을 수 있으므로 저독성 첨가제의 개발 또한 중요하다.

[0006] 확산 장애 광개시제 또는 공개시제는 경화성 조성물 또는 잉크의 경화된 층에서 낮은 이동성을 나타내어 이동 경향이 감소된 광활성 분자이다. 문헌(L.L. Katan, "Migration from Food Contact Materials", Blackie Academic and Professional, 1st Ed. London 1996)에 기술된 바와 같이, 분자의 이동 능력은 종종 분자량에 의해 결정된다. 따라서, 저이동 UV 경화성 잉크 또는 코팅의 경우, 분자량이 500 달톤 초과인 광활성 성분이 바람직하다. 마찬가지로, 임의의 광활성 성분의 독성은 감소된 생체이용률로 인해 상기 분자가 더 높은 분자량일 때 더 낮을 가능성이 있다; 일반적으로 500 달톤 초과의 분자량을 갖는 분자가 피부로 또는 위장관을 통해 흡수될 가능성이 없기 때문에 바람직하다(Voutchkova et al, Chem. Rev. 2010, 110, 5845-5882).

[0007] 타입-II 광개시제에 대한 공개시제로 사용되는 가장 반응성인 3차 아민 중에는 에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트(예를 들어, SpeedCure EDB - Lambson Limited) 및 2-에틸헥실-4-(디메틸아미노)벤조에이트(예를 들어,

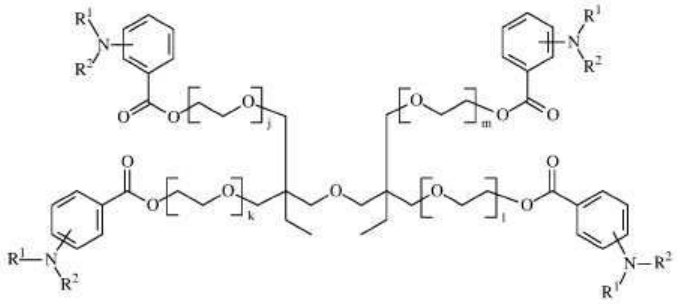
SpeedCure EHA - Lambson Limited)와 같은 아미노벤조에이트 유도체가 있다. 이러한 아미노벤조에이트 유도체는 잉크의 물 균형이 적용에 중요하고 더욱 친수성인 3차 아민이 적합하지 않을 수 있는 리소그래픽 잉크 포뮬레이션에 특히 유용하다. 산소 억제를 감소시키기 위해 더 높은 농도의 아민이 사용되는 경우, 아민 공개시제의 일부가 반응하지 않은 채로 남아 있고 따라서 중합체 골격에 화학적으로 결합되지 않을 수 있기 때문에 이동이 발생할 가능성이 더 높다. 이러한 화합물의 독성 분류로 인해 이동은 건강에 해로울 가능성이 있다.

[0008] 다작용성 아민 공개시제의 사용은 공개시제가 경화 후 중합체 백본에 화학적으로 결합될 가능성을 증가시켜 공개시제 분자가 이동할 가능성을 감소시킨다. 고분자량, 특히 분자량이 >500 달톤인 다작용성 아민 공개시제에 있어서, 임의의 미반응 공개시제의 이동이 또한 확산을 방해할 것이다. 저이동 적용 분야에 대해 이미 이용가능한 고분자량의 확산 장애 공개시제에는 Omnipol ASA (IGM Resins) 및 SpeedCure 7040 (Lambson Limited)와 같은 올리고머 아미노벤조에이트가 있으나, 이들 물질은 이들의 소분자 대응물보다 광활성이 낮으며, 종종 용해도 문제를 겪을 수 있다. 따라서, 낮은 이동 및 낮은 독성의 특성을 나타내는 반면 우수한 용해도와 함께 고도로 활성인 새로운 고분자량의 확산 장애 3차 아민 공개시제를 지속적으로 발견할 필요가 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 제1 양태에서, 하기 나타낸 화학식 I에 따른 아미노벤조에이트 유도체를 포함하는 아민 유도체를 청구항 제1항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 보조 아민과 함께 포함하는 고분자량의 확산 장애 아민 공개시제 혼합물을 제공한다. 혼합물은 UV 경화를 개시하기 위한 타입-II 광개시제의 존재 하에 높은 공개시제 효율을 나타내고, 놀랍게도 적합한 농도 범위에 걸쳐 다양한 아크릴레이트 수지에 충분히 가용성이다. 또한, 아크릴레이트 수지에서 공개시제 혼합물의 용해도는 이러한 혼합물로 존재하지 않을 경우의 개별 다작용성 아민 공개시제의 용해도보다 종종 더 높다.

[0010] 화학식 I



[0011]

[0012] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고;

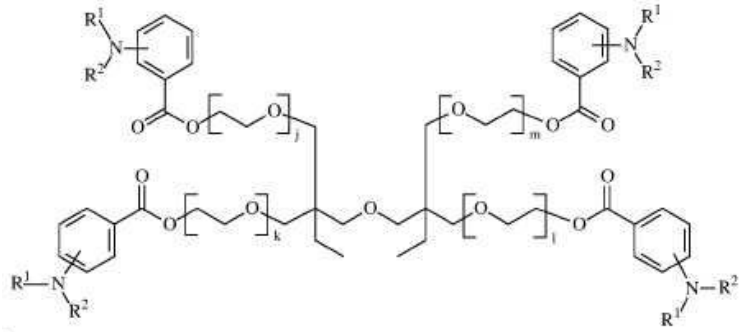
[0013] j, k, l 및 m은 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0014] 본 발명의 예시가 본원에 설명되어 있다.

[0015] 본 발명은 자외선으로 경화가능한 조성물에 사용하기 위한 아민 공개시제 혼합물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 공개시제 혼합물은 낮은 이동성, 낮은 독성 및 높은 용해도(특히, 아크릴레이트 수지에서)의 특성이 특히 바람직한 적용 분야에 적합하다.

[0016] 본 발명은 낮은 이동성 코팅 및 잉크에 특히 유용하고, 중합성 수지 시스템에서 우수한 용해도를 나타내는 효과적인 다작용성 확산 장애 공개시제 혼합물을 제공하고자 한다. 이는 하나 이상의 보조 아민과 함께 화학식 I에 따른 아미노벤조에이트 화합물을 포함하는 공개시제 혼합물의 제공을 통해 달성된다.

[0017] 화학식 I



[0018]

[0019] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고;

[0020] j, k, l 및 m은 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

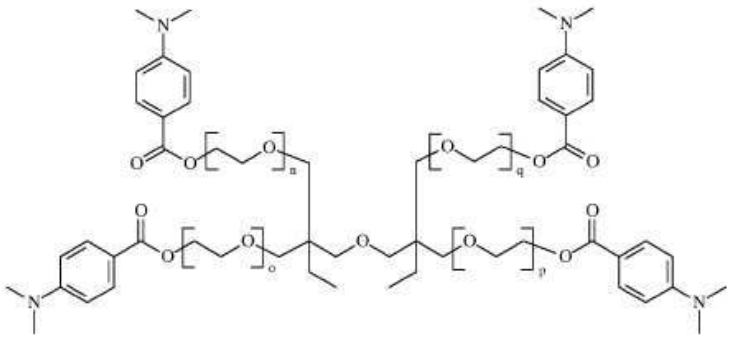
[0021] 종종 R^1 또는 R^2 중 적어도 하나는 메틸일 것이며, 일부 경우에는 R^1 및 R^2 둘 모두가 메틸일 것인데, 메틸 기가 가장 큰 활성을 제공하는 것으로 밝혀졌기 때문이다. 일부 경우에, 화학식 I에서 *N,N*-디알킬아미노 기(-NR^1R^2)는 에스테르 기에 대해 4-위치(파라)에 있으며, 그러나, 또한 2-위치(오르토) 또는 3-위치(메타)에 있을 수 있으며, 합성 이유로 2- 또는 4-위치에서의 위치 지정이 자주 선택되며, 4-위치가 가장 일반적이다. 또한, *N,N*-디알킬아미노 기는 상이한 고리 상의 상이한 위치에 있을 수 있고, 예를 들어 *N,N*-디알킬아미노 기는 1, 2 또는 3개의 고리 상의 4-위치에 있을 수 있으며, 그러나, 종종 *N,N*-디알킬아미노 기의 위치 결정은 모든 4개의 고리에 대해 4번 위치일 것이다. 일반적으로 예시된 바와 같이 각 고리에는 단지 하나의 *N,N*-디알킬아미노 기가 있을 것이다.

[0022] 일 구현예에서, 화학식 I의 화합물은 모두 0인 j, k, l 및 m을 가질 수 있다.

[0023] 또 다른 구현예에서, 화학식 I의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "에톡실화된 화합물"은 하나 이상의 옥시에틸렌 -[O-CH_2-CH_2]- 단위체를 갖는 화합물을 의미한다. 따라서, 화학식 I의 화합물은 0이 아닌 j, k, l 및 m 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, j + k + l + m의 합은 1 내지 30, 4 내지 25, 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, j, k, l 및 m은 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타낸다.

[0024] 특히 바람직한 예에서, 화학식 I에 따른 공개시제는 화학식 I-a에 따른 구조를 갖는다.

[0025] 화학식 I-a



[0026]

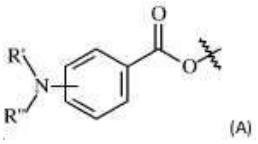
[0027] 상기 식에서, n, o, p 및 q는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0028] 일 구현예에서, 화학식 I-a의 화합물은 모두 0인 n, o, p 및 q를 가질 수 있다. 또 다른 구현예에서, 화학식 I-a의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 따라서, 화학식 I-a의 화합물은 0이 아닌 n, o, p 및 q 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, n + o + p + q의 합은 1 내지 30, 4 내지 25, 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, n, o, p 및 q는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타낼 수 있다.

[0029] 본 발명의 공개시제 혼합물은 보조 아민을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "보조 아민"은 화학식 (I)의 화합물에 유익한 효과를 가질 수 있는 적어도 하나의 아민 기를 포함하는 화합물을 의미한다. 예를 들어, 보조 아민은 화학식 (I)의 화합물의 용해도 및/또는 경화 효율을 향상시킬 수 있다.

[0030] 바람직한 예에서, 공개시제 혼합물의 보조 아민은 아미노벤조에이트 유도체이고, 종종 이는 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 유도체와 같은 3차 아민일 것이다. 일 구현예에서, 보조 아민은 적어도 하나, 특히 적어도 2개, 더욱 특히 적어도 3개의 아미노벤조에이트 모이어티를 포함한다. 특히, 보조 아민은 2 내지 6개의 아미노벤조에이트 모이어티를 포함할 수 있다. 특히, 아미노벤조에이트 모이어티의 아미노 기는 3차 아미노 기일 수 있다.

[0031] 일 구현예에서, 보조 아민은 적어도 하나, 특히 적어도 2개, 더욱 특히 적어도 3개의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티를 포함한다. 특히, 보조 아민은 2 내지 6개의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "*N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티"는 하기 화학식 (A)의 기를 의미한다:

[0032] 

[0033] 상기 식에서, R' 및 R"는 독립적으로 알킬, 특히 메틸 또는 에틸, 더욱 특히 메틸이다.

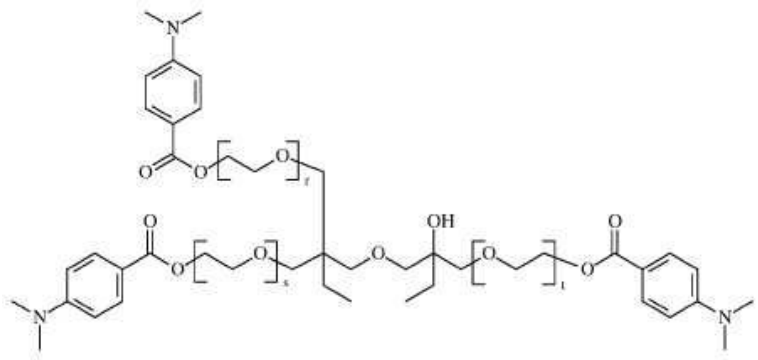
[0034] 특히, 화학식 (A)의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티는 에스테르 기에 대해 4-위치(파라)에서 *N,N*-디알킬아미노기(-NR'R")를 가질 수 있다.

[0035] 보조 아민은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티를 가질 수 있으며, 여기서 *N,N*-디알킬아미노 기는 에스테르 기에 대해 4-위치에 있다. 보조 아민은 또한 *N,N*-디알킬아미노벤조에이트 모이어티를 가질 수 있으며, 여기서 *N,N*-디알킬아미노 기는 에스테르 기에 대해 2-위치(오르토) 또는 3-위치(메타)에 있다. 더욱 특히, 보조 아민의 모든 아미노벤조에이트 모이어티는 4-위치에서 *N,N*-디알킬아미노 기를 갖는다.

[0036] 보조 아민의 구조는 화학식 I의 화합물의 구조와 상이할 것이며, 그러나, 공개시제에 화학식 I의 구조의 하나 초과의 화합물이 존재할 수 있다. 또한, 공개시제에 하나 초과의 보조 아민이 존재할 수 있으며, 특히 표 1에 제시된 화합물에 추가하여 또는 이에 대한 대안으로 하기에 기재된 바와 같은 화학식 II - III의 하나 초과의 화합물이 존재할 수 있다.

[0037] 특히 바람직한 예에서, 화학식 I에 따른 화합물은 하기 화학식 II에 따른 보조 아민, 또한 이의 임의의 입체이성질체를 포함하는 공개시제와의 혼합물에 존재한다.

[0038] 화학식 II

[0039] 

[0040] 상기 식에서, r, s 및 t는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0041] 일 구현예에서, 화학식 II의 화합물은 모두 0인 r, s 및 t를 가질 수 있다.

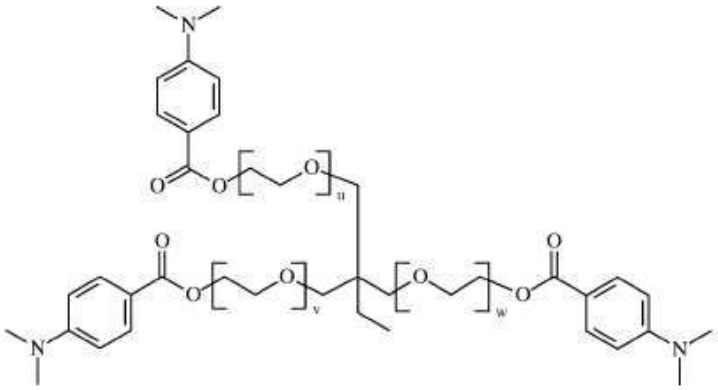
[0042] 또 다른 구현예에서, 화학식 II의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 따라서, 화학식 II의 화합물은 0이 아닌 r, s 및 t 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, r + s + t의 합은 1 내지 30, 4 내지 25, 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, r, s 및 t는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타낼 수 있

다.

[0043] 보조 아민은 상기 정의된 바와 같은 화학식 II의 화합물을 포함할 수 있다.

[0044] 또 다른 특히 바람직한 예에서, 화학식 I에 따른 화합물은 하기 화학식 III에 따른 보조 아민 공개시제와의 혼합물에 존재한다.

[0045] 화학식 III

[0046] 

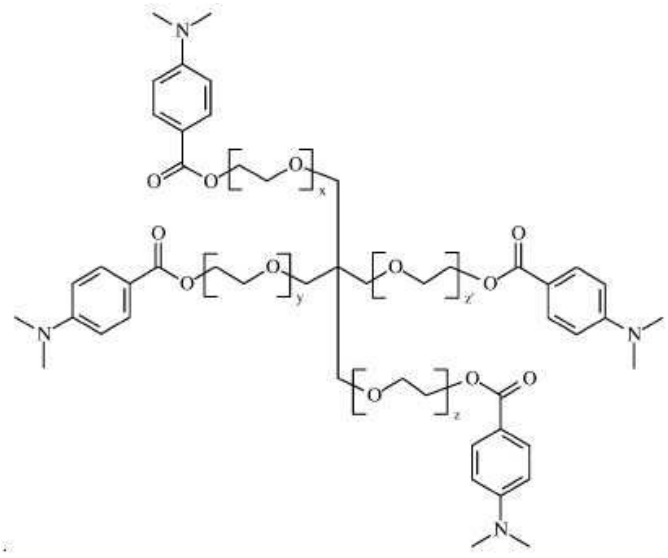
[0047] 상기 식에서, u, v 및 w는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0048] 일 구현예에서, 화학식 III의 화합물은 모두 0인 u, v 및 w를 가질 수 있다. 또 다른 구현예에서, 화학식 III의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 따라서, 화학식 III의 화합물은 0이 아닌 u, v 및 w 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, u + v + w의 합은 1 내지 30, 4 내지 25, 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, u, v 및 w는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타낼 수 있다.

[0049] 보조 아민은 상기 정의된 바와 같은 화학식 III의 화합물을 포함할 수 있다.

[0050] 보조 아민은 하기 화학식 IV의 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] 화학식 IV

[0052] 

[0053] 상기 식에서, x, y, z 및 z'는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

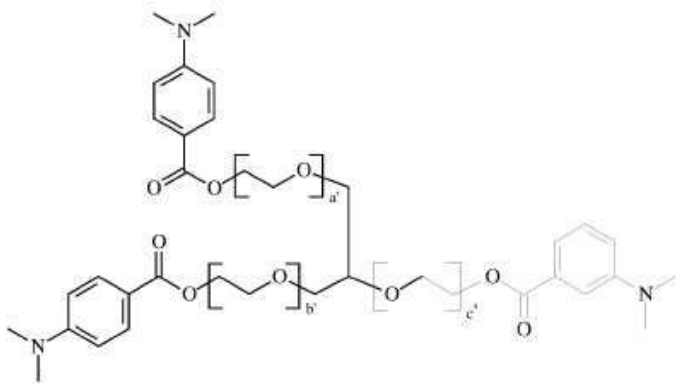
[0054] 일 구현예에서, 화학식 IV의 화합물은 모두 0인 x, y, z 및 z'를 가질 수 있다.

[0055] 또 다른 구현예에서, 화학식 IV의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 따라서, 화학식 IV의 화합물은 0이 아닌 x, y, z 및 z' 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, x + y + z + z'의 합은 1 내지 30, 4 내지 25, 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, x, y, z 및 z'는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수

를 나타낼 수 있다.

[0056] 보조 아민은 하기 화학식 V의 화합물을 포함할 수 있다.

[0057] 화학식 V



[0058]

[0059] 상기 식에서, a', b' 및 c'는 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

[0060] 일 구현예에서, 화학식 V의 화합물은 모두 0인 a', b' 및 c'를 가질 수 있다.

[0061] 또 다른 구현예에서, 화학식 V의 화합물은 에톡실화된 화합물일 수 있다. 따라서, 화학식 V의 화합물은 0이 아닌 a', b' 및 c' 중 적어도 하나를 가질 수 있다. 특히, a' + b' + c'의 합은 1 내지 30, 4 내지 25 또는 6 내지 20일 수 있다. 더욱 특히, a', b' 및 c'는 독립적으로 0 내지 20, 1 내지 10 또는 2 내지 5의 정수를 나타낼 수 있다.

[0062] 공개시제는 화학식 I의 화합물 및 하나 이상의 보조 아민과의 혼합물로서 존재한다. 상기 혼합물 중 화학식 I에 따른 화합물의 백분율은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 wt%의 범위, 바람직하게는 5 내지 95 wt%의 범위, 더욱 바람직하게는 70 내지 90 wt%의 범위일 수 있다. 이러한 범위에서, 공개시제(즉, 화학식 I의 화합물과 보조 아민의 혼합물)는 반응성과 용해도 사이의 균형을 제공하도록 포뮬레이션될 수 있다. 이 혼합물의 나머지는 보조 아민으로 구성될 것이다.

[0063] 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 15 내지 85 중량%, 20 내지 80 중량%, 25 내지 75 중량%, 30 내지 70 중량%, 35 내지 65 중량%, 40 내지 60 중량% 또는 45 내지 55 중량%의 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다. 공개시제 혼합물 중 보조 아민의 양은 공개시제 혼합물 중량의 100%에 대한 상보적 양을 나타낼 수 있다. 특히, 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 15 내지 85 중량%, 20 내지 80 중량%, 25 내지 75 중량%, 30 내지 70 중량%, 35 내지 65 중량%, 40 내지 60 중량% 또는 45 내지 55 중량%의 보조 아민을 포함할 수 있다.

[0064] 대안적으로, 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 20 내지 90 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 90 중량%, 50 내지 90 중량%, 60 내지 90 중량%, 70 내지 90 중량% 또는 80 내지 90 중량%의 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다. 공개시제 혼합물 중 보조 아민의 양은 공개시제 혼합물 중량의 100%에 대한 상보적 양을 나타낼 수 있다. 특히, 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 10 내지 80 중량%, 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 10 내지 30 중량% 또는 10 내지 20 중량%의 보조 아민을 포함할 수 있다.

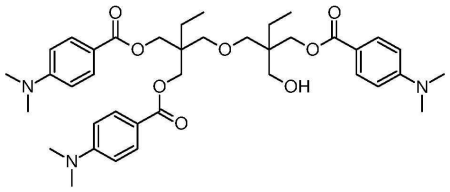
[0065] 대안적으로, 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 10 내지 80 중량%, 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 10 내지 30 중량% 또는 10 내지 20 중량%의 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다. 공개시제 혼합물 중 보조 아민의 양은 공개시제 혼합물 중량의 100%에 대한 상보적 양을 나타낼 수 있다. 특히, 공개시제 혼합물은 공개시제 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량%, 5 내지 95 중량%, 10 내지 90 중량%, 20 내지 90 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 90 중량%, 50 내지 90 중량%, 60 내지 90 중량%, 70 내지 90 중량% 또는 80 내지 90 중량%의 보조 아민을 포함할 수 있다.

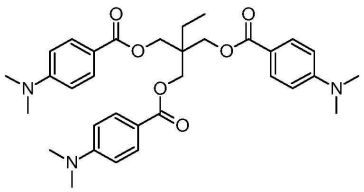
[0066] 화학식 I의 화합물은 분자의 제어된 이동을 보장하기 위해 바람직하게는 500 달톤 초과, 더욱 바람직하게는 800 달톤 초과(종종 500-1500 달톤 범위, 또는 800-1200 달톤 범위)의 분자량을 갖는다. 보조 아민은 예를 들어, 유사한 점도의 화합물을 제공함으로써 공개시제 내에서 상용성을 개선하기 위해 화학식 I의 화합물과 유사한 분자량을 갖는 것이 가능하다. 따라서, 보조 아민은 또한 500 달톤 초과, 더욱 바람직하게는 800 달톤 초과(종종 500-1500 달톤 범위 또는 800-1200 달톤 범위)의 분자량을 가질 수 있다.

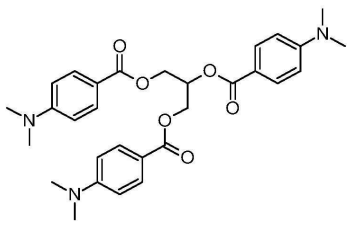
[0067] 화학식 I에 따른 화합물과 함께 공개시제 혼합물에 포함될 수 있는 보조 아민의 일부 비제한적인 예가 표 1에 제공된다.

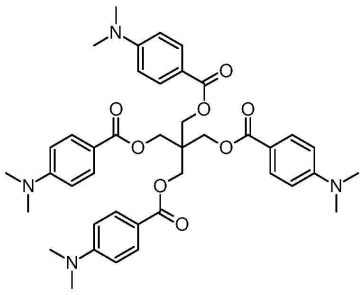
[0068] 표 1

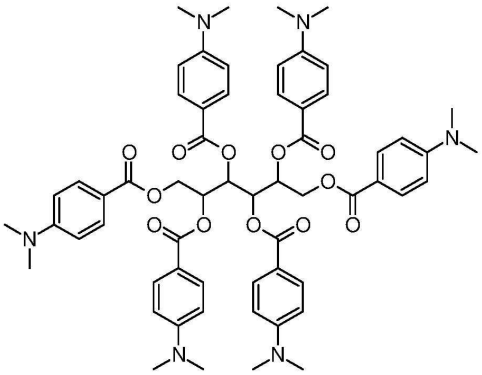
[0069]

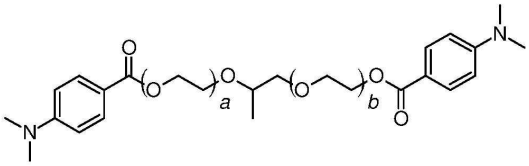


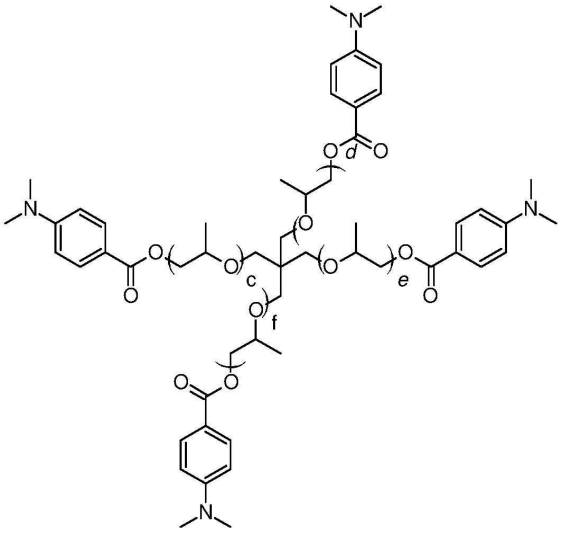




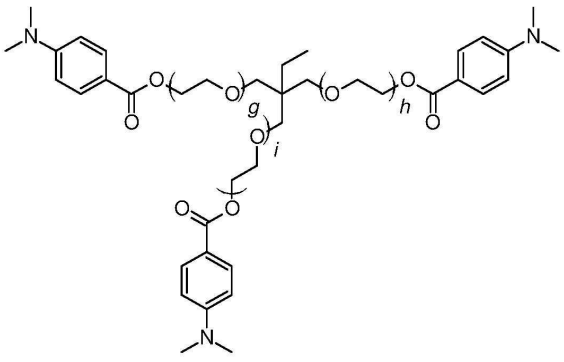








[0070]



[0071]

[0072] 상기 식에서 *a-i*는 독립적으로 0-20, 종종 1-10 또는 2-5의 정수를 나타낸다.

[0073]

[0074] 본 발명의 제2 양태에서, 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 공개시제 혼합물은 하나 이상의 유형-I 또는 유형-II 광개시제와 조합되어 광개시제 블렌드를 제공한다. 바람직하게는 유형-I 광개시제는 광개시제 블렌드에 존

재한다. 유형-I 광개시제는 최소한의 교차 반응으로 아민 공개시제와 안정한 혼합물을 형성할 가능성이 더 크다. 또한, 유형-I 광개시제와 아민 공개시제의 혼합물은 액체 블렌드를 형성할 수 있다. 액체 블렌드는 종종 고체 혼합물보다 더 편리하게 취급된다. 광개시제는 포뮬레이션의 용이성을 위해 적절하게 고체 또는 액체 형태로 존재할 수 있다.

[0075] 유형-I 또는 유형-II 광개시제는 벤조인, 벤조인 에테르, 아세토페논, α-하이드록시 아세토페논, 아미노아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, α-하이드록시케톤, 페닐글리옥실레이트, α-아미노케톤, 벤조페논, 티오크산톤, 크산톤, 아크리딘 유도체, 페나젠 유도체, 퀴녹살린 유도체, 트리아진 화합물, 벤조일 포르메이트, 방향족 옥심, 메탈로센, 아실실릴 또는 아실게르마닐 화합물, 캄포르퀴논, 이들의 중합성 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0076] 일 구현예에서, 광개시제 블렌드는 특히 디아릴 케톤, 예컨대 벤조페논(예를 들어, SpeedCure BP - Lambson Limited) 또는 4-벤조일-4'-메틸디페닐 설파이드(예를 들어, SpeedCure BMS - Lambson Limited), 티오크산톤, 예컨대 2-이소프로필티오크산톤(예를 들어, SpeedCure 2-ITX - Lambson Limited) 및 이들의 조합물로부터 선택되는 유형-II 광개시제를 포함한다. 확산 방지 광개시제, 특히 중합성 벤조페논 또는 티오크산톤, 예컨대 SpeedCure 7010(Lambson Limited) 또는 SpeedCure 7005(Lambson Limited)은 특정 저이동 응용 분야에 대안적으로 사용될 수 있다.

[0077] 일 구현예에서, 광개시제 블렌드는 특히 아세토페논, α-하이드록시 아세토페논, 예컨대 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로파논(예를 들어, SpeedCure 73 - Lambson Limited), 아미노아세토페논, 포스핀 옥사이드 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유형-I 광개시제를 포함한다. SpeedCure 73은 유리하게는 본 발명의 공개시제와 함께 액체 포뮬레이션을 형성하여 취급 이점을 제공할 수 있다.

[0078] 본 발명의 제1 양태에서 정의된 바와 같은 공개시제 혼합물은 광개시제 블렌드의 총 중량의 1 내지 99 중량% 범위의 총 농도, 더욱 바람직하게는 10 내지 90 중량% 범위의 농도, 가장 바람직하게는 40 내지 70 중량% 범위의 농도로 광개시제 블렌드에 존재할 수 있다. 이들 범위는 반응성과 점도 사이의 적절한 균형을 제공한다.

[0079] 본 발명의 제3 양태에서, 본 발명의 제1 양태의 공개시제 혼합물, 하나 이상의 광개시제 및 하나 이상의 중합성 단량체, 올리고머 또는 예비중합체를 포함하는 방사선 경화성 조성물이 제공된다. 전형적으로, 광개시제는 상기 기재된 바와 같은 유형-I 또는 유형-II 광개시제일 것이다.

[0080] 방사선 경화성 조성물은 바람직하게는 방사선 경화성 조성물의 총 중량의 0.1 내지 50 중량% 범위의 농도, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 25 중량% 범위의 농도, 가장 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위의 농도로 본 발명의 제1 양태에서 정의된 바와 같은 공개시제 혼합물을 포함한다. 광개시제는 전형적으로 방사선 경화성 조성물의 총 중량의 1 내지 5 중량% 범위로 존재한다.

[0081] 본 발명에 의해 정의된 바와 같은 공개시제 혼합물과 함께 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있는 광개시제의 예는 디아릴 케톤, 예컨대 벤조페논(예를 들어, SpeedCure BP - Lambson Limited) 또는 4-벤조일-4'-메틸디페닐 설파이드 (예를 들어, SpeedCure BMS - Lambson Limited) 또는 티오크산톤, 예컨대 2-이소프로필티오크산톤 (예를 들어, SpeedCure 2-ITX - Lambson Limited) 또는 이들의 조합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 확산 방지 광개시제 예컨대 SpeedCure 7010(Lambson Limited) 또는 SpeedCure 7005(Lambson Limited)은 특정 저이동 적용 분야에 대안적으로 사용될 수 있다.

[0082] 공개시제와 함께 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있는 중합성 단량체, 올리고머 또는 예비중합체는 당업계에 공지된 임의의 중합성 화합물을 포함할 수 있지만, 바람직하게는 이러한 구조는 단일작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트-함유 화합물인데, 이들 구조는 우수한 반응성을 제공할 수 있다. 예는 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 또는 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 및 이들의 에톡실화된 또는 프로폭실화된 변형을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0083] 일 구현예에서, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물을 포함한다. 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물은 분자당 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 유기 화합물로서 기술될 수 있다. (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물은 자유 라디칼 반응 또는 음이온 반응, 특히 자외선 조사 또는 전자 빔 조사에 의해 개시되는 반응에 참여할 수 있다. 이러한 반응은 중합 또는 경화를 발생시킬 수 있으며, 이에 의해 (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물은 중합된 매트릭스 또는 중합체성 사슬의 일부가 된다. 본 발명의 다양

한 구현예에서, (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물은 분자당 1, 2, 3, 4, 5개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유할 수 있다. 상이한 수의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 다수의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물의 조합물이 본 발명의 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있다.

[0084] 따라서, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 자외선 또는 전자빔 방사선에 대한 노출에 의해 개시되는 자유 라디칼 및/또는 음이온 중합(경화)을 겪을 수 있는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기성 화합물을 함유할 수 있다. (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물은 올리고머 또는 단량체, 또는 올리고머(들)와 단량체(들)의 조합물일 수 있다.

[0085] 일 구현예에서, 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0086] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "(메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체"는 (메트)아크릴레이트 기, 특히 아크릴레이트 기를 포함하는 단량체를 의미한다. 용어 "(메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머"는 (메트)아크릴레이트 기, 특히 아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머를 의미한다.

[0087] 하기 유형의 임의의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물이 예를 들어 본 발명의 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있다: 단량체, 예컨대 지방족 모노-알콜의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 알콕실화된 지방족 모노-알콜의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 지방족 폴리올의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 알콕실화된 지방족 폴리올의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 방향족 고리-함유 알콜의 (메트)아크릴레이트 에스테르 및 알콕실화된 방향족 고리-함유 알콜의 (메트)아크릴레이트 에스테르; 및 올리고머, 예컨대 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 이의 아민- 및 설파이드-변형된 유도체; 및 이들의 조합물.

[0088] 일 구현예에서, 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체를 포함한다. 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0089] (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 600 g/mol 미만, 특히 100 내지 550 g/mol, 더욱 특히 200 내지 500 g/mol의 분자량을 가질 수 있다.

[0090] (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 1 내지 6개의 (메트)아크릴레이트 기, 특히 1 내지 3개의 (메트)아크릴레이트 기, 더욱 특히 1 내지 3개의 아크릴레이트 기를 가질 수 있다.

[0091] (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 상이한 작용성을 갖는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 분자당 단일 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체 (본원에서 "모노(메트)아크릴레이트-작용기화된 화합물"로 지칭됨) 및 분자당 2개 이상, 바람직하게는 2개 또는 3개의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0092] 일 구현예에서, (메트)아크릴레이트 작용기화된 단량체는 모노(메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체를 포함한다. 모노(메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 유리하게는 반응성 희석제로서 작용하고, 본 발명의 조성물의 점도를 감소시킬 수 있다. 적합한 모노(메트)아크릴레이트 작용기화된 단량체의 예는 비제한적으로, 지방족 알콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서 지방족 알콜은 직쇄, 분지형 또는 지환족일 수 있으며, 모노-알콜, 디알콜 또는 다가알콜일 수 있으며, 단지 단 하나의 하이드록실기 만이 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 방향족 알콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(예컨대, 알킬화된 페놀을 포함하는 페놀); 알킬아릴 알콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(예컨대, 벤질 알콜); 올리고머 및 중합체성 글리콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜); 글리콜 및 올리고글리콜의 모노알킬 에테르의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 알콕실화(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 지방족 알콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서 지방족 알콜은 직쇄, 분지형 또는 지환족일 수 있고, 모노-알콜, 디-알콜 또는 다가 알콜일 수 있으며, 단 알콕실화된 지방족 알콜의 단지 하나의 하이드록실 기만이 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 방향족 알콜(예컨대, 알콕실화된 페놀)의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트; 등등을 포함한다.

[0093] 하기 화합물은 본 발명의 방사선 경화성 조성물에 사용하기에 적합한 모노(메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체의 구체적인 예이다: 메틸 (메트)아크릴레이트; 에틸 (메트)아크릴레이트; n-프로필 (메트)아크릴레이트; n-부틸 (메트)아크릴레이트; 이소부틸 (메트)아크릴레이트; n-헥실 (메트)아크릴레이트; 2-에틸헥실 (메트)아크릴

레이트; n-옥틸 (메트)아크릴레이트; 이소옥틸 (메트)아크릴레이트; n-데실 (메트)아크릴레이트; n-도데실 (메트)아크릴레이트; 트리데실 (메트)아크릴레이트; 테트라데실 (메트)아크릴레이트; 헥사데실 (메트)아크릴레이트; 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; 2- 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 2-메톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 2- 및 3-에톡시프로필 (메트)아크릴레이트; 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트; 알콕실화된 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 이소데실 (메트)아크릴레이트: 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트; 라우릴 (메트)아크릴레이트; 알콕실화된 페놀 (메트)아크릴레이트; 알콕실화된 노닐페놀 (메트)아크릴레이트; 사이클릭 트리메틸올프로판 포르말 (메트)아크릴레이트; 이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 트리사이클로데칸메탄올 (메트)아크릴레이트; tert-부틸사이클로헥산올 (메트)아크릴레이트; 트리메틸사이클로헥산올 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 에톡실화된 라우릴 (메트)아크릴레이트; 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트; 하이드록실 에틸-부틸 우레탄 (메트)아크릴레이트; 3-(2-하이드록시알킬)옥사졸리디논 (메트)아크릴레이트; 및 이들의 조합물.

[0094] 일 구현예에서, (메트)아크릴레이트 작용기화된 단량체는 분자당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트 작용기화된 단량체를 포함할 수 있다. 분자 당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 적합한 (메트)아크릴레이트-작용기화된 모노머의 예는 다가 알콜의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르(분자 당 2개 이상, 예를 들어, 2 내지 6개의 하이드록실 기를 함유하는 유기 화합물)를 포함한다. 적합한 다가 알콜의 구체적인 예는 C_{2-20} 알킬렌 글리콜(탄소 사슬이 분지형일 수 있는 C_{2-10} 알킬렌기를 갖는 글리콜이 바람직할 수 있음; 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1, 2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 테트라메틸렌 글리콜(1,4-부탄디올), 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,12-도데칸디올, 사이클로헥산-1,4-디메탄올, 비스페놀 및 수소화된 비스페놀뿐만 아니라 이들의 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 유도체, 디에틸렌 글리콜, 글리세린, 알콕실화된 글리세린, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 알콕실화된 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 알콕실화된 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 알콕실화된 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 알콕실화된 디펜타에리트리톨, 사이클로헥산디올, 알콕실화된 사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 알콕실화된 사이클로헥산디메탄올, 노르보르넨 디메탄올, 알콕실화된 노르보르넨 디메탄올, 노르보르난 디메탄올, 알콕실화된 노르보르난 디메탄올, 방향족 고리를 함유하는 폴리올, 사이클로헥산-1,4-디메탄올 에틸렌 옥사이드 부가물, 비스-페놀 에틸렌 옥사이드 부가물, 수소화된 비스페놀 에틸렌 옥사이드 부가물, 비스페놀 프로필렌 옥사이드 부가물, 수소화된 비스페놀 프로필렌 옥사이드 부가물, 사이클로헥산-1,4-디메탄올 프로필렌 옥사이드 부가물, 당 알콜 및 알콕실화된 당 알콜을 포함한다. 이러한 다가 알콜은 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유하는 한, 완전히 또는 부분적으로 ((메트)아크릴산, (메트)아크릴산 무수물, (메트)아크릴로일 클로라이드 등으로) 에스테르화될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "알콕실화된"는 하나 이상의 옥시알킬렌 모이어티(예를 들어, 옥시에틸렌 및/또는 옥시프로필렌 모이어티)를 함유하는 화합물을 지칭한다. 옥시알킬렌 모이어티는 일반 구조 -R-O-에 해당하며, 여기서 R은 $-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH(CH_3)-$와 같은 2가 지방족 모이어티이다. 예를 들어, 알콕실화된 화합물은 분자당 1 내지 30개의 옥시알킬렌 모이어티를 함유할 수 있다.

[0095] 분자당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 예시적인 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체는 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 1,4-부탄디올 디아크릴레이트; 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트; 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜(600) 디메타크릴레이트(여기서 600은 폴리에틸렌 글리콜 부분의 대략적인 수 평균 분자량을 나타냄); 폴리에틸렌 글리콜(200) 디아크릴레이트; 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리부타디엔 디아크릴레이트; 메틸 펜탄디올 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜(400) 디아크릴레이트; 에톡실화된$_2$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 에톡실화된$_3$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 에톡실화된$_3$ 비스페놀 A 디아크릴레이트; 사이클로헥산 디메탄올 디메타크릴레이트; 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트; 에톡실화된$_{10}$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트(여기서 "에톡실화된" 뒤의

숫자는 분자당 옥시알킬렌 모이어티의 평균 수임); 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 에톡실화된$_4$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 에톡실화된$_6$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 에톡실화된$_8$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 알콕실화된 헥산디올 디아크릴레이트; 알콕실화된 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트; 도데칸 디아크릴레이트; 에톡실화된$_4$ 비스페놀 A 디아크릴레이트; 에톡실화된$_{10}$ 비스페놀 A 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜(400) 디메타크릴레이트; 폴리프로필렌 글리콜(400) 디메타크릴레이트; 금속성 디아크릴레이트; 변성 금속 디아크릴레이트; 금속성 디메타크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜(1000) 디메타크릴레이트; 메타크릴화된 폴리부타디엔; 프로폭실화된$_2$ 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 에톡실화된$_{30}$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 에톡실화된$_{30}$ 비스페놀 A 디아크릴레이트; 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 에톡실화된$_2$ 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 에톡실화된$_4$ 비스페놀 A 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 (1000) 디메타크릴레이트; 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트; 프로폭실화된$_2$ 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트와 같은 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 알콕실화된 지방족 알콜의 디아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트; 에톡실화된$_{20}$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트; 에톡실화된$_3$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 프로폭실화된$_3$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 에톡실화된$_6$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 프로폭실화된$_6$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 에톡실화된$_9$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 알콕실화 3작용기성 아크릴레이트 에스테르; 3작용기성 메타크릴레이트 에스테르; 3작용기성 아크릴레이트 에스테르; 프로폭실화된$_3$ 글리세릴 트리아크릴레이트; 프로폭실화된$_{5.5}$ 글리세릴 트리아크릴레이트; 에톡실화된$_{15}$ 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 3작용기성 인산 에스테르; 3작용기성 아크릴산 에스테르; 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트; 에톡실화된$_4$ 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 펜타에리트리톨 폴리옥시에틸렌 테트라아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트; 및 펜타아크릴레이트 에스테르를 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 80 중량%, 특히 15 내지 75 중량%, 더욱 특히 20 내지 70 중량%의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 단량체를 포함할 수 있다.

[0097] 일 구현예에서, 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머를 포함한다. 방사선 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0098] (메트)아크릴레이트-작용화기된 올리고머는 본 발명의 방사선 경화성 조성물을 사용하여 제조된 경화된 중합체의 다른 속성중에서도 유연성, 강도 및/또는 모듈러스를 향상시키기 위해 선택될 수 있다.

[0099] (메트)아크릴레이트 작용기화된 올리고머는 1 내지 18개의 (메트)아크릴레이트 기, 특히 2 내지 6개의 (메트)아크릴레이트 기, 더욱 특히 2 내지 6개의 아크릴레이트 기를 가질 수 있다.

[0100] (메트)아크릴레이트 작용기화된 올리고머는 600 g/mol 이상, 특히 800 내지 15,000 g/mol, 더욱 특히 1,000 내지 5,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다.

[0101] 특히, (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 우레탄 올리고머 (때때로 또한 "우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머", "폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머" 또는 "카르바메이트 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용기화된 에폭시 올리고머 (때때로 "에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용기화된 폴리에테르 올리고머 (때때로 "폴리에테르 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용기화된 폴리디엔 올리고머(때때로 "폴리디엔 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용기화된 폴리카보네이트 올리고머 (때때로 "폴리카르보네이트 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), 및 (메트)아크릴레이트-작용기화된 폴리에스테르 올리고머(때때로 "폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨) 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0102] 바람직하게는, (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 우레탄 올리고머, 더욱 바람직하게는 아크릴레이트-작용기화된 우레탄 올리고머를 포함한다. 유리하게는, (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머는 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용기화된 우레탄 올리고머, 더욱

바람직하게는 2개의 아크릴레이트 기를 갖는 아크릴레이트-작용기화된 우레탄 올리고머를 포함한다.

[0103] 예시적인 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물 또는 합성 등가물과 하이드록실기-말단화된 폴리에스테르 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 특히 폴리에스테르 폴리올이 이작용성인 경우, 폴리에스테르 폴리올의 모든 또는 본질적으로 모든 하이드록실 기가 (메트)아크릴레이트화되도록 반응 공정이 수행될 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 폴리하이드록실 작용기성 구성 요소(특히, 디올) 및 폴리카르복실산 작용기성 화합물(특히, 디카르복실산 및 무수물)의 중축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리하이드록실 작용기성 및 폴리카르복실산 작용기성 구성 요소는 각각 선형, 분지형, 지환족 또는 방향족 구조를 가질 수 있고, 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0104] 적합한 에폭시 (메트)아크릴레이트의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 에폭시 수지(폴리글리시딜 에테르 또는 에스테르)의 반응 생성물을 포함한다. 에폭시 수지는 특히, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락 수지, 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)사이클로헥산-1,4-디옥산, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 비닐사이클로헥센 옥사이드, 4-비닐에폭시사이클로헥산, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸사이클로헥산카르복실레이트, 메틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산), 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드, 에틸렌 글리콜의 디(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트), 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세롤과 같은 지방족 다가 알콜에 하나 이상의 알킬렌 옥사이드를 첨가하여 얻어지는 폴리에테르 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 지방족 장쇄 이염기산의 디글리시딜 에스테르, 지방족 고급 알콜의 모노글리시딜 에테르, 페놀의 모노글리시딜 에테르, 크레졸, 부틸 페놀, 또는 이들 화합물에 알킬렌 옥사이드를 첨가하여 얻은 폴리에테르 알콜, 고급 지방산의 글리시딜 에스테르, 에폭시화된 대두유, 에폭시부틸스테아르산, 에폭시옥틸스테아르산, 에폭시화된 아마인유, 에폭시화된 폴리부타디엔 등으로부터 선택될 수 있다.

[0105] 적합한 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 올리고머는 비제한적으로, 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 합성 등가물 또는 혼합물과 폴리에테르 폴리올(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)인 폴리에테롤의 축합 반응 생성물을 포함한다. 적합한 폴리에테롤은 에테르 결합 및 말단 하이드록실기를 함유하는 선형 또는 분지형 물질일 수 있다. 폴리에테롤은 테트라하이드로푸란 또는 알킬렌 옥사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)와 같은 사이클릭 에테르와 출발 분자의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 출발 분자는 물, 폴리하이드록실 작용기성 물질, 폴리에스테르 폴리올 및 아민을 포함한다.

[0106] 본 발명의 방사선 경화성 조성물에 사용하기에 적합한 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머(때때로 "우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머"라고도 함)는 (메트)아크릴레이트 말단-기로 캡핑된 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리에스테르 디이소시아네이트 및 폴리에테르 디이소시아네이트 및 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올을 기반으로 하는 우레탄을 포함한다. 적합한 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 예를 들어, 지방족 폴리에스테르-기반 우레탄 디- 및 테트라-아크릴레이트 올리고머, 지방족 폴리에테르-기반 우레탄 디- 및 테트라-아크릴레이트 올리고머, 뿐만 아니라 지방족 폴리에스테르/폴리에테르-기반 우레탄 디- 및 테트라-아크릴레이트 올리고머를 포함한다.

[0107] 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리이소시아네이트(예를 들어, 디이소시아네이트, 트리이소시아네이트)를 OH 기 말단화된 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리오르가노실록산 폴리올(예를 들어, 폴리디메틸실록산 폴리올), 또는 폴리디엔 폴리올(예를 들어, 폴리부타디엔 폴리올), 또는 이들의 조합물과 반응시켜 이소시아네이트-작용기화된 올리고머를 형성시키고, 이를 이어서 하이드록실-작용기화된 (메트)아크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트와 반응시켜 말단 (메트)아크릴레이트 기를 제공함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 분자 당 2, 3, 4개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유할 수 있다. 당업계에 공지된 바와 같은 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위해 다른 첨가 순서가 또한 실시될 수 있다. 예를 들어, 하이드록실-작용기화된 (메트)아크릴레이트는 먼저 폴리이

소시아네이트와 반응하여 이소시아네이트-작용기화된 (메트)아크릴레이트를 수득할 수 있고, 이는 이어서 OH 기 말단화된 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리디메틸실록산 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 또는 이들의 조합물과 반응할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 폴리이소시아네이트는 먼저 전술한 유형의 폴리올 중 임의의 것을 포함하는 폴리올과 반응하여 이소시아네이트-작용기화된 폴리올을 얻은 후, 이는 하이드록실-작용기화된 (메트)아크릴레이트와 반응하여 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트를 수득할 수 있다. 대안적으로, 모든 성분이 동시에 조합되고 반응될 수 있다.

[0108] 적합한 아크릴계 (메트)아크릴레이트 올리고머(때때로 당업계에서 "아크릴계 올리고머"라고도 함)는 하나 또는 (메트)아크릴레이트 기(이는 올리고머의 말단에 위치하거나 아크릴 백본에 대해 펜던트일 수 있음)로 작용기화되는 올리고머 아크릴계 백본을 갖는 물질로서 기술될 수 있는 올리고머를 포함한다. 아크릴계 백본은 아크릴계 모노머의 반복 단위체를 포함하는 호모중합체, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 아크릴계 모노머는 C1-C6 알킬 (메트)아크릴레이트와 같은 임의의 모노머 (메트)아크릴레이트뿐만 아니라 하이드록실, 카르복실산 및/또는 에폭시 기를 보유하는 (메트)아크릴레이트와 같은 작용기화된 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 아크릴계 (메트)아크릴레이트 올리고머는 당업계에 공지된 임의의 절차, 예컨대 모노머 올리고머화를 이용하여 제조될 수 있는데, 모노머의 적어도 일부는 하이드록실, 카르복실산 및/또는 에폭시기(예를 들어, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트)로 작용기화되어 작용기화된 올리고머 중간체를 수득한 다음 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-함유 반응물과 반응시켜 요망되는 (메트)아크릴레이트 작용기를 도입한다.

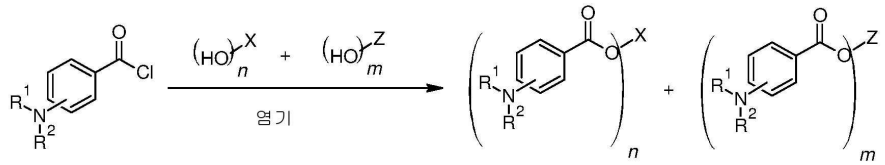
[0109] 임의의 상기 언급된 유형의 올리고머는 당업계에 공지된 절차에 따라 아민 또는 설파이드(예를 들어, 티올)로 변형될 수 있다. 이러한 아민- 및 설파이드-변형된 올리고머는 예를 들어, 베이스 올리고머에 존재하는 (메트)아크릴레이트 작용기의 비교적 작은 부분(예를 들어, 2-15%)을 아민(예를 들어, 2차 아민) 또는 설파이드(예를 들어, 티올)와 반응시킴으로써 제조될 수 있으며, 여기서 변형 화합물은 마이클 부가 반응에서 (메트)아크릴레이트의 탄소-탄소 이중 결합에 첨가된다.

[0110] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 80 중량%, 특히 15 내지 75 중량%, 더욱 특히 20 내지 70 중량%의 (메트)아크릴레이트-작용기화된 올리고머를 포함할 수 있다.

[0111] 본 발명에 따른 공개시제 혼합물은 바니시, 래커 또는 인쇄 잉크를 포함하는 임의의 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있다. 상기 조성물은 분산제, 분산 상승작용제, 억제제, 계면활성제 또는 착색제, 즉 안료 또는 염료와 같은 기타 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0112] 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 공개시제는 적합한 산 클로라이드와 디(트리메틸올프로판)을 포함하는 2개 이상의 알콜 또는 폴리올 사이의 간단한 축합 반응에 의해 제조될 수 있으며, 이는 동일한 반응 용기에서 생성물 에스테르의 혼합물을 제공한다(반응식 1). 그 후, 상기 혼합물은 산-염기 추출을 사용하여 분리되고 정제될 수 있다.

[0113] 반응식 1

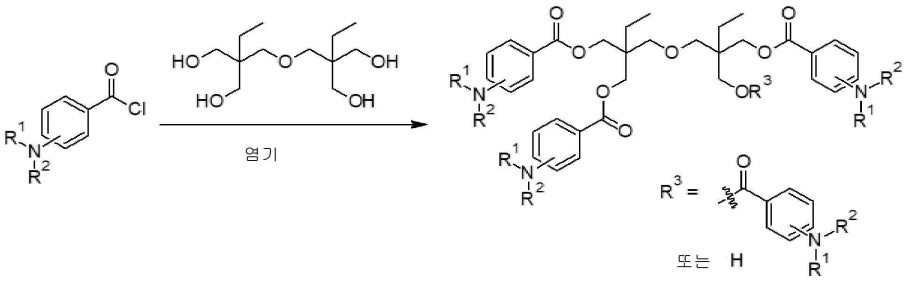


[0114]

[0115] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고, n 및 m은 정수를 나타낸다. 종종 n과 m은 독립적으로 1 내지 8의 범위의 정수, 종종 2, 3 및 4를 포함하는 2 내지 4의 범위의 정수일 것이다.

[0116] 단지 하나의 폴리올(특히 디(트리메틸프로판))만 사용하면 사용된 폴리올 및 산 클로라이드의 화학량론에 따라 완전히 및 부분적으로 치환된 생성물의 혼합물을 제공할 수 있으며, 이는 또한 생성물의 혼합물로 이어질 수 있다(반응식 2).

[0117] 반응식 2



[0118]

[0119] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타낸다.

[0120] 상응하는 에톡실화된 화합물은 에톡실화된 폴리올(구체적으로는 에톡실화된 디(트리메틸올프로판))을 사용하여 유사한 방식으로 수득될 수 있다.

[0121] 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 공개시제를 제조하기 위한 적합한 산 클로라이드의 예는 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드, 4-(디에틸아미노)벤조일 클로라이드 및 4-[에틸(메틸)아미노]벤조일 클로라이드 또는 이의 하이드로클로라이드 염을 포함한다.

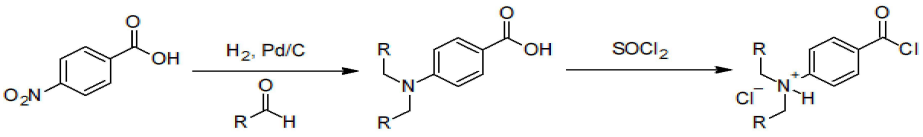
[0122] 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 공개시제를 제조하기 위한 적합한 폴리올의 예는 디(트리메틸올프로판), 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨, 글루코스, 수크로스, 네오펜틸 글리콜, 이들의 임의의 에톡실화된 또는 프로폭실화된 변형뿐만 아니라 이들의 임의의 입체이성질체 형태를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0123] 대안적으로, 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 공개시제는 화학식 I의 화합물 및 보조 아민을 별도로 합성함으로써, 예를 들어 알콜과 적합한 산 클로라이드의 반응에 의해 제조될 수 있으며, 이어서 화학식 I의 화합물 및 보조 아민은 예를 들어, 이들 화합물을 적합한 용매에 용해시킨 다음 용매를 제거하여 혼합물을 제공함으로써 원하는 비율로 조합될 수 있다.

[0124] *N,N*-디메틸아미노벤조에이트 에스테르는 *N,N*-디메틸아미노벤조산으로부터 전술한 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 이는 그 자체가 포름알데히드, 적합한 환원제(예를 들어, 수소) 및 적합한 촉매의 존재하에 니트로벤조산의 환원 알킬화를 통해 제조될 수 있다. 산 클로라이드는 카르복실산을 티오닐 클로라이드와 같은 적합한 염소화 시약과 반응시켜 제조될 수 있다(반응식 3).

[0125] 이들 생성물의 *N,N*-디에틸아미노 변형을 제조하기 위해 필요한 *N,N*-디에틸아미노벤조산 중간체는 아세트알데히드, 환원제 및 촉매의 존재 하에 니트로벤조산의 환원 알킬화를 통해 제조될 수 있다. 혼합된 메틸 및 에틸 치환된 유도체는 차례로 포름알데히드와 아세트알데히드 둘 모두를 사용하여 단계적 알킬화를 통해 제조될 수 있다.

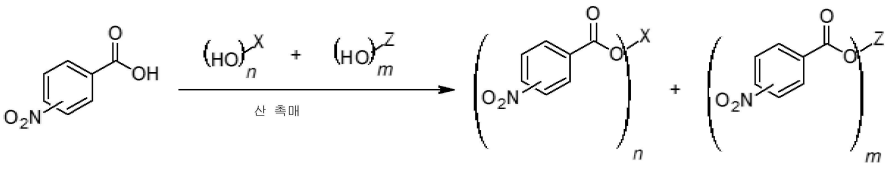
[0126] 반응식 3

[0127] 

[0128] 상기 식에서, R은 H 또는 메틸기를 나타낸다.

[0129] 대안적으로, 다작용성 니트로벤조에이트 에스테르의 혼합물은 황산 또는 *p*-톨루엔설폰산과 같은 산 촉매의 존재하에 디(트리메틸올프로판)을 포함하는 하나 이상의 폴리올로의 니트로벤조산의 에스테르화에 의해 제조될 수 있다(반응식 4). 적합한 환원제 및 촉매의 존재 하에 포름알데히드 또는 아세트알데히드를 사용하는 니트로벤조에이트 에스테르의 이 혼합물의 환원성 알킬화는 마찬가지로 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는 디알킬아미노벤조에이트 에스테르의 혼합물을 제공할 수 있다(반응식 5).

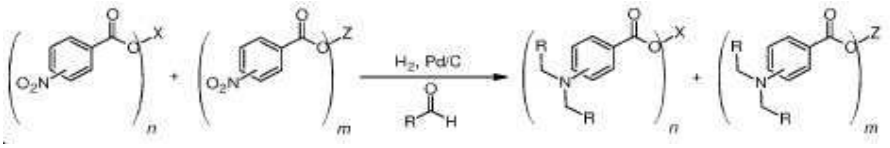
[0130] 반응식 4



[0131]

[0132] 상기 식에서, *n* 및 *m*은 정수를 나타낸다. 종종 *n*과 *m*은 독립적으로 1 내지 8의 범위의 정수, 종종 2, 3 및 4를 포함하는 2 내지 4의 범위의 정수일 것이다.

[0133] 반응식 5

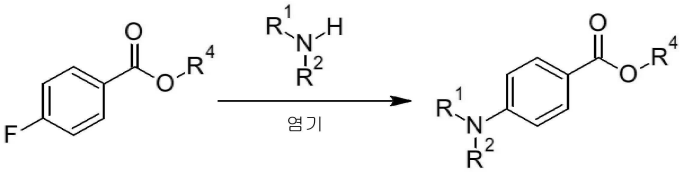


[0134]

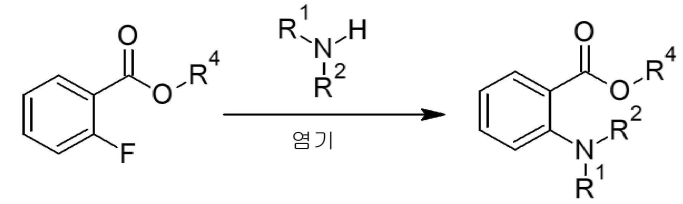
[0135] 상기 식에서, R은 H 또는 메틸기를 나타내고, n 및 m은 정수를 나타낸다. 종종 *n*과 *m*은 독립적으로 1 내지 8의 범위의 정수, 종종 2, 3 및 4를 포함하는 2 내지 4의 범위의 정수일 것이다.

[0136] 디알킬아미노벤조에이트 유도체는 또한 적합한 염기의 존재 하에 디알킬아민(예컨대, 디메틸아민 또는 디에틸아민)과 플루오로벤조에이트 유도체 간의 친핵성 방향족 치환 반응을 통해 제조될 수 있다(반응식 6). 클로로벤조에이트 또는 브로모벤조에이트 에스테르와 같은 다른 할로겐 치환된 방향족 에스테르, 또는 아이오다이드 또는 트리플레이트와 같은 다른 이탈기를 함유하는 화합물도 더 강제적인 조건 하에서 또는 전이 금속 염과 같은 가교 커플링 촉매가 사용되는 경우 사용될 수 있다.

[0137] 반응식 6



[0138]



[0139]

[0140] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 메틸 또는 에틸 기를 나타내고, R^4는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0141] 놀랍게도, 화학식 I에 따른 화합물을 포함하는, 이러한 방법을 사용하여 제조된 공개시제 혼합물은 아크릴레이트 수지에 충분히 용해되어 UV 경화 공정에 광범위하게 적용되는 것으로 밝혀진 반면, 개별 성분은 자체적으로 유용하기에는 충분히 가용성이 아닐 수 있다. 또한, 혼합물은 본 발명의 바람직한 실시예에서 성분의 고분자량에도 불구하고 높은 반응성을 나타낸다.

[0142] 달리 언급되지 않는 한, 기술된 정수 각각은 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 임의의 다른 정수와 조합하여 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 모든 양태는 바람직하게는 그 양태와 관련하여 설명된 특징을 "포함"하지만, 이들이 청구범위에 개괄된 특징으로 "구성"되거나 "필수적 요소로 하여 구성"될 수 있음이 구체적으로 예상된다. 또한, 본원에서 특별히 정의하지 않는 한 모든 용어는 당업계에서 일반적으로 이해되는 의미로 사용되어야한다.

[0143] 또한, 본 발명의 논의에서, 반대로 언급되지 않는 한, 매개변수의 허용 범위의 상한 또는 하한에 대한 대안 값의 개시는, 더 작은 대안과 더 큰 대안 사이에 있는 상기 매개변수의 각 중간 값이 그 자체로 매개변수에 대한

가능한 값으로 개시된다는 묵시적 전술로 해석되어야 한다.

[0144] 또한, 달리 명시되지 않는 한, 본 출원에 나타나는 모든 수치는 "약"이라는 용어에 의해 수정되는 것으로 이해되어야한다.

도면의 간단한 설명

[0145] 본 발명이 보다 쉽게 이해될 수 있도록, 이하 도면 및 특정 실시예를 참조하여 추가로 설명될 것이다.

도 1은 아민 공개시제(아민 SpeedCure EDB 및 SpeedCure 7040, 및 혼합물 AM1)의 아세토니트릴로의 이동(60℃에서 10일 동안 3회 실행의 평균)을 보여준다(표준 편차 포함).

도 2는 아민 공개시제(아민 SpeedCure EDB 및 SpeedCure 7040, 및 혼합물 AM1)가 탈이온수 중 50% v/v 에탄올로의 이동(60℃에서 10일 동안 3회 실행의 평균)을 보여준다(표준 편차 포함).

도 3은 아민 공개시제(아민 SpeedCure EDB 및 SpeedCure 7040, 및 혼합물 AM1)가 탈이온수 중 3% v/v 아세트산으로의 이동(60℃에서 10일 동안 3회 실행의 평균)을 보여준다(표준 편차 포함).

하기 실시예는 본 발명의 바람직한 예시의 제조 방법에 관한 것이며, 그 후 재료에 대해 수행된 관련 시험의 결과가 기술된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

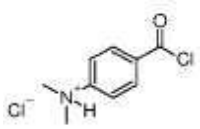
[0146] 실시예

[0147] 재료

[0148] 실시예에 사용된 모든 재료는 달리 명시되지 않는 한 Sigma-Aldrich Company Ltd. 및 Tokyo Chemical Industry Ltd.와 같은 표준 시중의 공급원으로부터 쉽게 구입가능하다. 에톡실화된 비스페놀 A 디메타크릴레이트(EO/페놀 10) 및 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트는 Sartomer에서 구입가능하다. Ebercryl 40은 Allnex에서 구입가능하다.

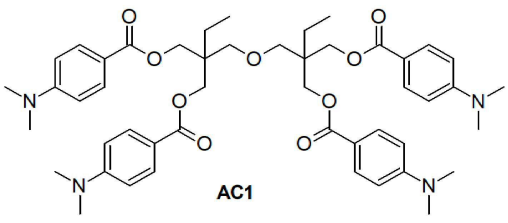
[0149] 실시예 1: 아민 공개시제 성분의 합성

[0150] **4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드의 합성**

[0151] 

[0152] *N,N*-디메틸포름아미드(7.0 mL, 91.0 mmol)를 실온에서 톨루엔(1.5L) 중의 4-디메틸아미노벤조산(300 g, 1.82 mol)의 교반된 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 65℃로 가열하였다. 티오닐 클로라이드(158 mL, 2.18 mol)를 이 온도에서 약 1.5h에 걸쳐 첨가하고, 반응 혼합물을 60-65℃에서 추가로 5h 동안 가열하였다. 이 시간 동안 출발 물질이 용해되어 2상 주황색 용액이 생성된다. HPLC에 의한 분석은 반응의 이 단계가 완료된 것으로 나타났다. 감압하에 농축하여 산 클로라이드를 염산염과 유리 아민의 혼합물로서 얻었고, 이를 다음 단계에서 즉시 사용하였다.

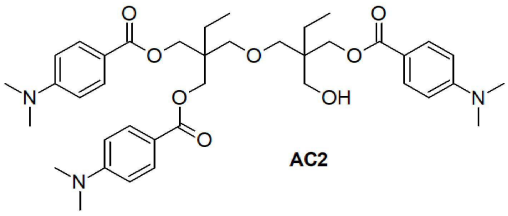
[0153] **아민 AC1(화학식 I-a의 화합물)의 합성**

[0154] 

[0155] 트리에틸아민(508 mL, 3.64 mol)을 톨루엔(2.5 L) 중의 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(1.82 mol)의 교반된 현탁액에 실온에서 30분에 걸쳐 첨가하였다. 디-(트리메틸올프로판)(118 g, 0.473 mol)을 한번에 첨가하고 혼합물을 16h 동안 85℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각되게 하고, 물(1 L)을 첨가하였

다. 층을 분리하고 유기층을 물(2 x 500 mL), 포화된 중탄산나트륨 용액(500 mL) 및 염수(500 mL)로 세척하였다. 유기 상을 건조하고($MgSO_4$), 농축하고 감압하에 완전히 건조하여 조 생성물을 옅은 크림색 고형물(368 g, 96%)로서 얻었다. 끓는 에틸 아세테이트(150 mL)로부터 고형물(30 g)의 일부를 재결정화하여 순수한 생성물을 무색 고형물로서 수득하고, 이를 디클로로메탄(100 mL)에 재용해하고 감압하에 농축하고 진공하에 완전히 건조시켜, 순수한 제품 **AC1**을 제공하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$); 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.59 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 4.32 (d, J = 1.5 Hz, 8H), 3.51 (s, 4H), 3.01 (s, 24H), 1.62 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 0.91 (t, J = 7.5 Hz, 6H).

[0156] **아민 AC2(화학식 II의 화합물)의 합성**

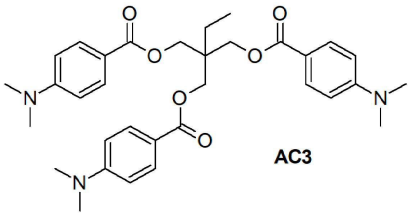


AC2

[0157]

[0158] 트리에틸아민(42.4 mL, 303 mmol)을 톨루엔(125 mL) 중 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(151 mmol)의 교반 현탁액에 실온에서 10분에 걸쳐 첨가하였다. 디-(트리메틸올프로판)(12.6 g, 50.5 mmol)을 한번에 첨가하고, 혼합물을 16h 동안 85℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각되게 하고, 물(50 mL)을 첨가하였다. 층을 분리하고 유기층을 물(2 x 50 mL), 포화된 중탄산나트륨 용액(50 mL) 및 염수(50 mL)로 세척하였다. 유기 상을 건조($MgSO_4$)하고, 감압하에 농축하여 조 생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(50:1 디클로로메탄-메탄올로 용리)로 정제하여 순수한 생성물 **AC2**를 무색 고형물(4.7 g, 13%)로서 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$); 7.98-7.66 (m, 6H), 6.73-6.49 (m, 6H), 4.45-4.15 (m, 6H), 3.62-3.28 (m, 6H), 3.02 (s, 18H), 1.62 (q, J = 7.5. Hz, 2H), 1.46 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

[0159] **아민 AC3(화학식 III의 화합물)의 합성**

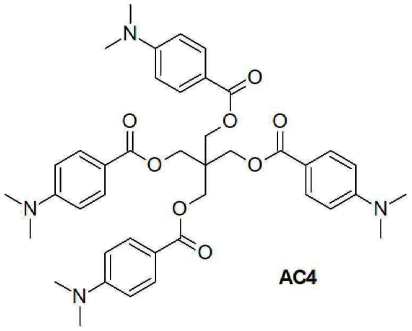


AC3

[0160]

[0161] 트리에틸아민(17.0 mL, 121 mmol)을 톨루엔(50 mL) 중의 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(60.6 mmol)의 교반된 현탁액에 실온에서 5분에 걸쳐 첨가하였다. 트리메틸올프로판(2.85 g, 21.3 mmol)을 한번에 첨가하고, 혼합물을 16h 동안 90℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각되게 하고, 물(50 mL)을 첨가하였다. 층을 분리하고 유기층을 물(2 x 50 mL), 포화된 중탄산나트륨 용액(50 mL) 및 염수(50 mL)로 세척하였다. 유기 상을 건조($MgSO_4$)하고 감압하에 농축하여 조 생성물을 얻었다. 6:1 에틸 아세테이트-톨루엔(70 mL)으로부터 재결정화하여 순수한 생성물을 옅은 크림색 고형물(6.2 g, 51%)로서 얻었고, 이를 디클로로메탄(50 mL)에 재용해하고 감압 하에서 농축하고 진공하에 완전히 건조하여, 순수한 생성물 **AC3**을 제공하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 6H), 6.60 (d, J = 9.0 Hz, 6H), 4.41 (s, 6H), 3.01 (s, 18H), 1.72 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

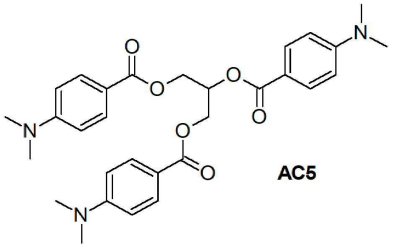
[0162] **아민 AC4(화학식 IV의 화합물)의 합성**



[0163]

[0164] 트리에틸아민(17.0 mL, 121 mmol)을 톨루엔(50 mL) 중의 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(60.6 mmol)의 교반된 현탁액에 실온에서 5분에 걸쳐 첨가하였다. 펜타에리트리톨(2.15 g, 15.8 mmol)을 한번에 첨가하고, 혼합물을 16h 동안 90℃로 가열하였고, 이 시간 동안 고형물이 침전되었다. 혼합물을 실온으로 냉각되게 하고 tert-부틸 메틸 에테르(70 mL)를 첨가하였다. 고형물을 여과에 의해 수집하고, 물(100 mL), 메탄올(100 mL) 및 tert-부틸 메틸 에테르(50 mL)로 세척하여 조 생성물을 제공하였다. 끓는 아세토니트릴로부터 재결정화하여 순수한 생성물을 크림색 고형물(7.1 g, 62%)로서 수득하고, 이를 디클로로메탄(50 mL)에 재용해시키고, 감압하에 농축하고, 진공하에 완전히 건조시켜 순수한 생성물 **AC4**를 제공하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$); 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.58 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 4.62 (s, 8H), 3.00 (s, 24H).

[0165] **아민 AC5(화학식 V의 화합물)의 합성**



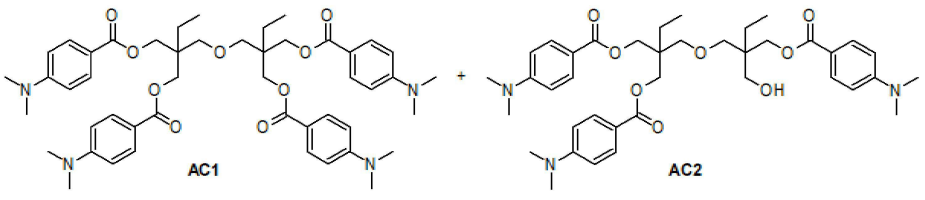
[0166]

[0167] 트리에틸아민(8.5 mL, 60.6 mmol)을 톨루엔(25 mL) 중의 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(30.3 mmol)의 교반된 현탁액에 실온에서 5분에 걸쳐 첨가하였다. 글리세롤(0.85 g, 9.23 mmol)을 한번에 첨가하고, 혼합물을 16h 동안 90℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 포화된 중탄산나트륨 용액(50 mL)을 첨가하였다. 층을 분리하고 유기층을 포화된 중탄산나트륨 용액(50 mL), 물(50 mL) 및 염수(50 mL)로 세척하였다. 유기 상을 건조($MgSO_4$)하고 감압하에 농축하여 조 생성물을 얻었다. 끓는 아세토니트릴로부터 재결정화하여 순수한 생성물을 옅은 크림색 고형물(1.28 g, 26%)로서 얻고, 이를 디클로로메탄(30 mL) 중에 재용해시키고, 감압하에 농축하고, 진공하에 완전히 건조시켜 순수 생성물 **AC5**를 수득하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$); 7.95-7.90 (m, 6H), 6.63-6.61 (m, 6H), 5.74 (p, J = 5.0 Hz, 1H), 4.62 (qd, J = 12.0 and 5.0 Hz, 4H), 3.02 (s, 18H).

[0168] 실시예 2: 공개시제 혼합물의 제조

[0169] **아민 혼합물 AM1의 제조**

[0170] 각각 **AC1**과 **AC2**의 82:18 혼합물:



[0171]

[0172] 트리에틸아민(508 mL, 3.64 mol)을 톨루엔(2.5 L) 중의 4-(디메틸아미노)벤조일 클로라이드 하이드로클로라이드(1.82 mol)의 교반된 현탁액에 실온에서 30분에 걸쳐 첨가하였다. 디-(트리메틸올프로판)(118 g, 0.473 mol)을

한번에 첨가하고 혼합물을 16h 동안 85℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각되게 하고, 물(1 L)을 첨가하였다. 층을 분리하고 유기층을 물(2 x 500 mL), 포화된 중탄산나트륨 용액(500 mL) 및 염수(500 mL)로 세척하였다. 유기 상을 건조시키고($MgSO_4$), 농축하고, 감압하에 완전히 건조하여 약 82:18 비율(HPLC 영역 %)의 두 생성물 **AC1** 및 **AC2**를 함유하는 옅은 크림색 고형물(368 g, 96% 수율)로서 수득하였다.

[0173] **아민 혼합물 AM2의 제조**

[0174] **AC1** 및 **AC2** 각각의 50:50 w/w 혼합물: 순수한 고체 아민 **AC1** 및 **AC2**를 50:50 w/w 혼합물을 제공하기 위한 비율로 조합하고, 고체 혼합물을 디클로로메탄에 용해시켜 균질한 용액을 제공하였다. 용매를 회전 증발기에서 진공에서 제거하고, 생성된 고형물을 진공 하에 완전히 건조시켜 혼합물 **AM2**를 얻었다.

[0175] **아민 혼합물 AM3의 제조**

[0176] **AC1** 및 **AC2** 각각의 25:75 w/w 혼합물: 순수한 고체 아민 **AC1** 및 **AC2**를 25:75 w/w 혼합물을 제공하기 위한 비율로 조합하고, 고체 혼합물을 디클로로메탄에 용해시켜 균질한 용액을 제공하였다. 용매를 회전 증발기에서 진공하에 제거하고, 생성된 고형물을 진공 하에 완전히 건조시켜 혼합물 **AM3**를 얻었다.

[0177] **아민 혼합물 AM4의 제조**

[0178] **AC1** 및 **AC3** 각각의 85:15 w/w 혼합물: 순수한 고체 아민 **AC1** 및 **AC3**를 85:15 w/w 혼합물을 제공하기 위한 비율로 조합하고, 고체 혼합물을 디클로로메탄에 용해시켜 균질한 용액을 제공하였다. 용매를 회전 증발기에서 진공하에 제거하고, 생성된 고형물을 진공 하에 완전히 건조시켜 혼합물 **AM4**를 얻었다.

[0179] **아민 혼합물 AM5의 제조**

[0180] **AC1** 및 **AC4** 각각의 85:15 w/w 혼합물: 순수한 고체 아민 **AC1** 및 AC4를 85:15 w/w 혼합물을 제공하기 위한 비율로 조합하고, 고체 혼합물을 디클로로메탄에 용해시켜 균질한 용액을 제공하였다. 용매를 회전 증발기에서 진공하에 제거하고, 생성된 고형물을 진공 하에 완전히 건조시켜 혼합물 **AM5**를 얻었다.

[0181] **아민 혼합물 AM6의 제조**

[0182] **AC1** 및 **AC5** 각각의 85:15 w/w 혼합물: 순수한 고체 아민 **AC1** 및 **AC5**를 85:15 w/w 혼합물을 제공하기 위한 비율로 조합하고, 고체 혼합물을 디클로로메탄에 용해시켜 균질한 용액을 제공하였다. 용매를 회전 증발기에서 진공하에 제거하고, 생성된 고형물을 진공 하에 완전히 건조시켜 혼합물 **AM6**을 얻었다.

[0183] 실시예 3: 용해도 실험

[0184] 이 실시예는 단일 성분 아민 공개시제 조성물과 비교하여 공개시제 혼합물의 개선된 용해도를 설명하고, 이는 화학식 I의 화합물 및 보조 아민 둘 모두를 포함하는 조성물을 제공하는 이점을 설명한다. 비교를 위해, 혼합물 **AM1-AM6**이 대표적인 예인 본 발명에 의해 제공된 아민 혼합물의 용해도는 아민 **AC1-AC5**만을 포함하는 단일 성분 포뮬레이션과 함께 테스트하였다.

[0185] 아민 상승작용제의 혼합물은 상기 기재된 방법 중 하나를 사용하여 제조하였다.

[0186] 고체 아민 **AC1 - AC5** 또는 아민 **AM1 - AM6**의 혼합물을 1% w/w 부분으로 나누어서 하기 아크릴레이트 수지의 교반된 5.0 g 샘플에 첨가하고, 샘플을 15-20℃에서 모든 고체 물질이 완전히 용해될 때까지 교반하였다: HDDA(1,6-헥산디올 디아크릴레이트), TMPTA(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트), TPGDA(트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트). 아래 주어진 농도(표 2a - 2k)에서 모든 고형물은 달리 명시되지 않는 한 15-20℃에서 적어도 7일 동안 용액에 남아 있었다. 이 시간 내에 고형물이 용액으로부터 결정화되기 시작하는 경우 혼합물을 약 40℃로 가온하여 고형물을 재용해시키고, 여분의 수지를 첨가하여 농도를 주어진 값으로 조정하고, 그 결과 고형물은 15-20℃에서 적어도 7일 동안 조정된 농도에서 용해된 채로 남아 있었다. 10% w/w 초과의 용해도는 어떤 경우에도 테스트되지 않았다. 중량%는 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0187] 표 2a - 아민 공개시제 **AC1**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	5
TMPTA	4
TPGDA	3

[0188]

[0189] 표 2b - 아민 공개시제 **AC2**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	10
TMPTA	10
TPGDA	10

[0190]

[0191] 표 2c - 아민 공개시제 **AC3**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	< 2
TMPTA	< 2
TPGDA	< 2

[0192]

[0193] 고체 물질은 처음에 2% w/w로 용해되었지만 24h 이내에 세 가지 수지 모두로부터 결정화되었다.

[0194] 표 2d - 아민 공개시제 **AC4**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	< 1
TMPTA	< 1
TPGDA	< 1

[0195]

[0196] 고체 물질은 1% w/w에서 용해되지 않을 것이다.

[0197] 표 2e - 아민 공개시제 **AC5**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	< 1
TMPTA	< 1
TPGDA	< 1

[0198]

[0199] 고체 물질은 1% w/w에서 용해되지 않을 것이다.

[0200] 표 2f - 아민 혼합물 **AM1**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	10
TMPTA	10
TPGDA	7

[0201]

[0202] 표 2g - 아민 혼합물 **AM2**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	10
TMPTA	10
TPGDA	10

[0203]

[0204] 표 2h - 아민 혼합물 **AM3**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	10
TMPTA	10
TPGDA	10

[0205]

[0206] 표 2i - 아민 혼합물 **AM4**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	6
TMPTA	6
TPGDA	4

[0207]

[0208] 표 2j - 아민 혼합물 **AM5**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	5
TMPTA	6
TPGDA	3

[0209]

[0210] 표 2k - 아민 혼합물 **AM6**

아크릴레이트	용해도 (~15-20 °C 에서 %w/w)
HDDA	6
TMPTA	6
TPGDA	4

[0211]

[0212] 놀랍게도 아민 혼합물 **AM1 - AM6**은 대부분의 순수한 아민 공개시제 **AC1 - AC5**보다 아크릴레이트 수지에서 더 우수한 용해도를 나타내며, **AC2** 단독과 유사하였다.

[0213] 실시예 4: 경화 실험

[0214] 하기 실시예는 화학식 I의 화합물 및 보조 아민을 함유하는 공개시제의 높은 경화 속도를 설명한다. 비교를 위해 상업적으로 이용 가능한 아민 공개시제 SpeedCure EDB(Lambson Limited) 및 확산 방지 중합성 아민 SpeedCure 7040(Lambson Limited)을 또한 테스트하였다. 추가로, 순수한 아민 **AC1-AC5**를 본 발명에 의해 제공된 혼합물과 함께 테스트하였고, 본 발명의 혼합물 **AM1-AM6**이 대표적인 예이다.

[0215] 아민 공개시제 또는 공개시제 혼합물(0.20 g)을 70:30 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트(EO/페놀 10):트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 1% w/w SpeedCure 2-ITX(Lambson Limited) 및 4% w/w SpeedCure BP(Lambson Limited)를 함유하는 수지 혼합물(4.0 g)에 모든 고체 물질이 용해될 때까지 15-20℃에서 교반하면서 첨가하였다. 고체 아민이 용해되지 않는 경우 이러한 포뮬레이션은 테스트하지 않았다.

[0216] Dymax 경화 기기를 사용하여 Hg 램프에서 6 및 24 μm 필름 두께로 포뮬레이션을 약 16 m/min 벨트 속도로 경화시켰다. '무점착'(TF) 코팅(가볍게 만졌을 때 코팅 표면이 더 이상 끈적임이 느껴지지 않을 때 결정됨) 또는 '썸-트위스트(Thumb-twist)' 테스트(TT)에 의해 결정된 완전 경화(즉, 엄지손가락이 비틀림 동작으로 코팅 위에 단단히 눌러졌을 때 눈에 보이는 표시가 만들어지지 않을 때까지)를 제공하는 데 필요한 램프 아래의 통과 횟수는 표 3에 나와 있다.

[0217] 표 3

아민 또는 혼합물	필요한 통과 횟수			
	6 μm		24 μm	
	TF	TT	TF	TT
비함유	비경화 *	비경화 *	20	26
SpeedCure EDB	1	6	1	2
SpeedCure 7040	2	10	1	3
AC1	1	5	1	2
AC2	1	6	1	2
AC3 **	-	-	-	-
AC4 **	-	-	-	-
AC5 **	-	-	-	-
AM1	1	5	1	2
AM2	1	6	1	2
AM3	1	6	1	2
AM4	1	5	1	2
AM5	1	5	1	2
AM6	1	5	1	2

[0218]

[0219] * 램프 아래에서 30회 통과 후 비경화

[0220] **아민은 포뮬레이션에 용해되지 않을 것이므로 이러한 포뮬레이션은 테스트하지 않았다.

[0221] 분명히 모든 아민 혼합물 **AM1 - AM6**은 이러한 조건에서 신속한 UV 경화를 촉진하기 위한 효과적인 아민 공개시제이다. 혼합물은 SpeedCure EDB에 필적하는 반응성을 나타내며 확산 장애 중합성 아민 공개시제 SpeedCure 7040보다 훨씬 더 반응성이다. 놀랍게도 **AM1 - AM6** 혼합물에 존재하는 아민의 상대적으로 높은 분자량은 더 작은 분자 SpeedCure EDB와 비교하여 공개시제로서의 성능에 역으로 영향을 미치지 않는다. 아민 **AC3 - AC5**는 테스트할 아크릴레이트 수지 포뮬레이션에 충분히 가용성이지 않았지만, 아민 혼합물 **AM1 - AM6**은 이 농도에서 완전히 용해되었다.

[0222] 실시예 5: 이동 실험

[0223] 하기 실시예는 저-이동 공개시제 시스템으로서 본 발명에 의해 정의된 바와 같은 아민 공개시제의 혼합물의 사용 가능성을 예시한다.

[0224] 90% w/w Ebecryl 40(Allnex), 4% w/w SpeedCure BP(Lambson Limited), 1% w/w SpeedCure 2-ITX(Lambson Limited) 및 5% w/w의 SpeedCure EDB, SpeedCure 7040(Lambson Limited) 또는 아민 공개시제 혼합물 **AM1**을 함유하는 포뮬레이션을 ('썸 트위스트' 테스트에 의해 결정되는 바와 같이, 실시예 3 참조) 완전히 경화될 때까지 Hg 램프 하에서 24 μm 필름으로 종이 스트립 상에서 경화시켰다. 경화된 종이 스트립을 각각 약 100 cm^2의 크기로 절단하고, 각 종이 조각에 부착된 경화된 수지의 질량을 기록하였다. 경화된 종이 스트립을 각각 밀봉된 압력 용기의 15 mL 용매에 담그고 10일 동안 오븐에서 60℃로 유지하였다; 사용된 용매는 아세토니트릴, 수중 50% v/v 에탄올 또는 수중 3% w/v 아세트산이었다. 이후에 모든 용기를 20-25℃로 냉각되게 하고, 종이 스트립을 모의 용매로부터 제거하였다. 각 용매의 샘플을 여과하여 HPLC 상에 주입하고, 용매에 용해된 모든 성분을 적절한 HPLC 방법을 사용하여 용출하였다. 이전에 준비된 검량선과 피크 면적을 비교하면 주입된 용매 부피에 존재하는 아민 공개시제의 질량을 계산할 수 있으며, 따라서 또한 각 샘플에 대한 모의 용매 15 mL에 용해된 아

민의 총량도 계산할 수 있다. SpeedCure 7040 및 혼합물 **AM1**은 다중 성분을 함유하기 때문에, 해당 혼합물에 있는 모든 성분의 피크 면적을 함께 합산하였다. 경화된 필름으로부터 모의 용매로 이동한 아민의 총량은 표 4-6 및 도 1-3에서 각 경화된 스트립에 존재하는 아민 총량의 백분율로 표시된다(스트립 상의 경화된 수지의 총량의 5%로 취함). 모든 실험은 3회 수행하였으며, 각 아민에 대한 결과의 평균을 취하였다. SpeedCure 2-ITX 및 SpeedCure BP는 또한 모든 경우에 경화된 필름으로부터 주변 용매로 이동하는 것으로 나타났지만(다른 경미한 불순물과 함께) 정량화되지 않았다.

[0225] 표 4 - 아민 공개시제의 아세토니트릴로의 이동, 60℃에서 10일, 3회 실행의 평균

아민 공개시제	이동된 아민의 중량%
SpeedCure EDB	47.5
아민 혼합물 **AM1**	15.6
SpeedCure 7040	6.3

[0226]

[0227] 표 5 - 아민 공개시제의 탈이온수 중의 50% v/v 에탄올로의 이동, 60℃에서 10일, 3회 실행의 평균

아민 공개시제	이동된 아민의 중량%
SpeedCure EDB	42.6
아민 혼합물 **AM1**	6.6 *
SpeedCure 7040	5.6 **

[0228]

[0229] * 공개시제 혼합물 **AM1**의 일부를 테스트 조건(<0.5%)에 의해 에틸 (4-디메틸아미노)벤조에이트로 전환하였다; 이는 용매에서 검출되었고 HPLC에 의해 정량화되었다. 이 정량은 주어진 총 이동 백분율로 포함된다. 4-디메틸아미노벤조산도 검출되었지만(경화된 필름에서 공개시제의 총 질량의 약 <0.5%), 이는 정확하게 정량화되지 않았다.

[0230] ** 이 값에는 일반적으로 Speedcure 7040에 일정량 존재하는 에틸 (4-디메틸아미노)벤조에이트가 포함되지만, 7040 중 일부는 테스트 조건에 따라 에틸 (4-디메틸아미노)벤조에이트로 전환될 것으로 예상된다. 4-디메틸아미노벤조산은 검출되지 않았다.

[0231] 표 6 - 아민 공개시제의 탈이온수 중의 3% v/v 아세트산으로의 이동, 60℃에서 10일, 3회 실행의 평균

아민 공개시제	이동된 아민의 중량%
SpeedCure EDB	3.5
아민 혼합물 **AM1**	<0.001 *
SpeedCure 7040	1.3 **

[0232]

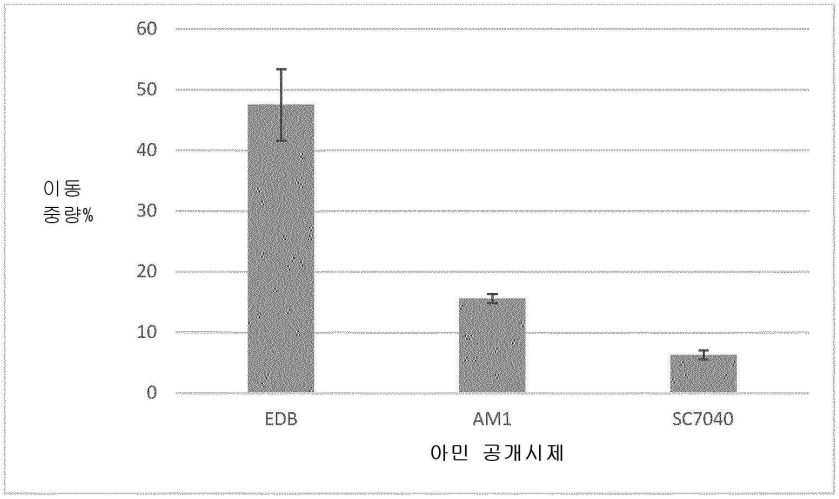
[0233] * 혼합물 **AM1**의 성분 중 어느 것도 이 한계를 초과하여 용매에서 검출되지 않았다. 4-디메틸아미노벤조산은 이들 성분 중 어느 하나의 가수분해의 잠재적인 생성물로서 검출되지 않았다.

[0234] **4-디메틸아미노벤조산은 검출되지 않았다.

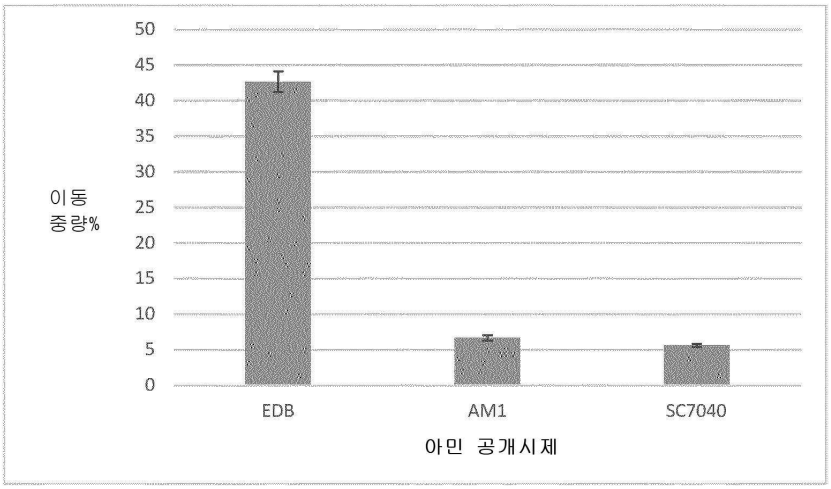
[0235] 모든 경우에, 본 발명의 바람직한 예인 고분자량 아민 공개시제의 혼합물 **AM1**은 비교적 저분자량 공개시제 SpeedCure EDB보다 훨씬 적은 정도로 경화된 필름으로부터 주변 용매로 이동하였다. 식품 모의 용매 수성 에탄올 및 수성 아세트산(각각 알콜 및 산성 식품 모의)의 경우, 혼합물 **AM1**의 이동은 SpeedCure EDB보다 훨씬 낮았고, 수성 아세트산 용매 시스템 중 혼합물 **AM1**의 성분 중 어느 것도 검출가능한 양으로 검출되지 않았다. 에탄올/물 용매 시스템에서 혼합물 **AM1**은 혼합물 **AM1**이 중합체가 아니라는 사실에도 불구하고 더 높은 평균 분자량을 갖는 중합성 아민 공개시제 SpeedCure 7040의 것과 매우 유사한 이동 특성을 가졌다. 따라서, 본 발명은 아크릴레이트 수지에서 우수한 용해도를 가질 뿐만 아니라 시중의 중합성 아민 공개시제와 유사한 이동 특성을 갖는 동시에 이전 실시예에서 입증된 바와 같이 현저하게 더 빠른 UV 경화 속도를 조장하는 신규한 공개시제 시스템을 제공한다.

도면

도면1



도면2



도면3

