



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월24일
(11) 등록번호 10-0769838
(24) 등록일자 2007년10월18일

(51) Int. Cl.

C07F 9/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0005813
(22) 출원일자 2001년02월07일
심사청구일자 2006년02월06일
(65) 공개번호 10-2001-0083161
공개일자 2001년08월31일
(30) 우선권주장
20000255/00 2000년02월08일 스위스(CH)
(56) 선행기술조사문헌
US04792632A1
KR1019960010669 A
US5218009 A

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.

스위스 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자

볼프강-피에르

스위스4464마이스프라흐칠메트백6

에블리베아트미카엘

스위스4056바젤로트링거슈트라쎄1

허그게브하르트

스위스4310라인펠덴부헨백30

(74) 대리인

이범래, 이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

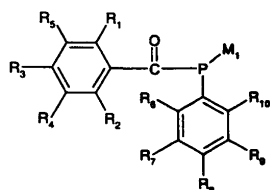
심사관 : 강영진

(54) 유기 금속 모노아실아릴포스핀

(57) 요약

화학식 I의 화합물은 비대칭 비스아실포스핀 옥사이드 및 모노아실포스핀 옥사이드를 제조하기 위한 중요한 중간체이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고,

R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이고,

R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), 페닐 또는 할로젠이고,

R₁₁은 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬이고,

R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질 또는 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃은 함께 O, S 또는 NR₁₄로 차단될 수 있는 C₆-C₅ 알킬렌을 형성하고,

R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₂ 알킬이며,

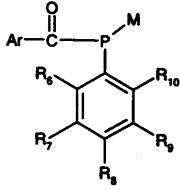
M은 수소, Li, Na 또는 K이다.

특허청구의 범위

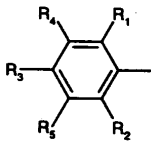
청구항 1

화학식 1의 화합물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,



Ar 은 그룹 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 $G-C_{20}$ 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로젠이고,

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, $G-C_{20}$ 알킬, OR_{11} 또는 할로젠이거나,

라디칼 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및/또는 R_5 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 NR_{14} 로 차단될 수 있는 C_1-C_{20} 알킬렌을 형성하고,

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 $G-C_{20}$ 알킬이거나, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 OR_{11} , 페닐 또는 할로젠이고,

R_{11} 은 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_3-C_8 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 $G-C_{20}$ 알킬이고,

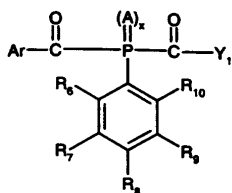
R_{14} 는 수소, 페닐, C_1-C_{12} 알킬, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 C_2-C_{12} 알킬이며,

M 은 수소, Li, Na 또는 K이다.

청구항 2

화학식 2의 화합물.

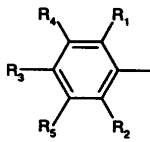
화학식 2



위의 화학식 2에서,

A 는 O 또는 S이고,

x 는 0 또는 1이고,



Ar은 그룹 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로헥틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐틸, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고,

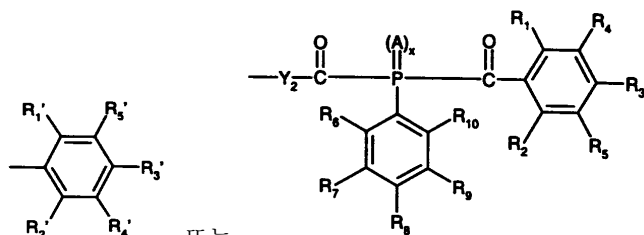
R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, G-C₂₀ 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이거나,

라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 및/또는 R₅ 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 NR₁₄로 차단될 수 있는 C₁-C₂₀ 알킬렌을 형성하고,

R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 G-C₂₀ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이고,

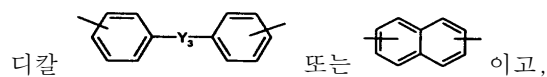
R₁₁은 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 G-C₂₀ 알킬이고,

Y₁은 치환되지 않거나 하나 이상의 페닐로 치환된 C₁-C₁₈ 알킬; C₁-C₁₈ 할로게노알킬; O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₈ 알킬; 치환되지 않은 C₃-C₁₈ 사이클로알킬 또는 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠으로 치환된 C₃-C₁₈ 사이클로알킬; C₂-C₁₈ 알케닐; 또는 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 나프틸, 비페닐틸, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테



로사이클릭 환이거나, Y₁은 OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇), 또는 이고,

Y₂는 직접 결합, 페닐로 치환될 수 있는 C₁-C₁₈ 알킬렌; 치환되지 않은 C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 치환된 C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌; 치환되지 않은 C₅-C₁₈ 사이클로알케닐렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 치환된 C₅-C₁₈ 사이클로알케닐렌; 또는 치환되지 않은 페닐렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) 및/또는 페닐로 1 내지 4회 치환된 페닐렌이거나, Y₂는 치환되지 않거나 방향족 환 하나 또는 방향족 환 둘 다가 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 1 내지 4회 치환된 라



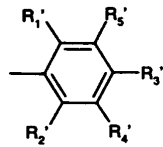
Y₃은 O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) 또는 직접 결합이고,

R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃은 함께 O, S 또는 NR₁₄로 차단될 수 있는 C₃-C₅ 알킬렌이고,

R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₂ 알킬이고,

R₁' 및 R₂'은 서로 독립적으로 R₁ 및 R₂에 대하여 정의한 바와 같고,

R_3' , R_4' 및 R_5' 은 서로 독립적으로 R_3 , R_4 및 R_5 에 대하여 정의한 바와 같고,

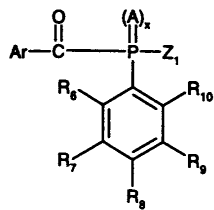


단, Y_1 이 라디칼, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 벤조일 그룹과 동일하지 않다.

청구항 3

화학식 3의 화합물.

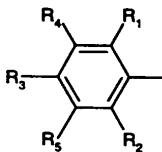
화학식 3



위의 화학식 3에서,

A는 O 또는 S이고,

x는 0 또는 1이고,



Ar은 그룹 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C_1 - C_4 알킬 및/또는 C_1 - C_4 알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 G - C_{20} 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로젠이고,

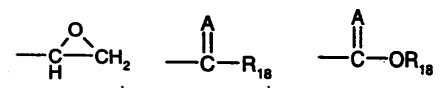
R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, G - C_{20} 알킬, OR_{11} 또는 할로젠이거나,

라디칼 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및/또는 R_5 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 NR_{14} 로 차단될 수 있는 C_1 - C_{20} 알킬렌을 형성하고,

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 C_2 - C_{20} 알킬이거나, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 OR_{11} , 할로젠 또는 치환되지 않은 페닐 또는 G - C_4 알킬로 1회 이상 치환된 페닐이고,

R_{11} 은 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 G - C_{20} 알킬이고,

Z_1 은 치환되지 않거나 OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, 페닐, 할로젠, CN, NCO,

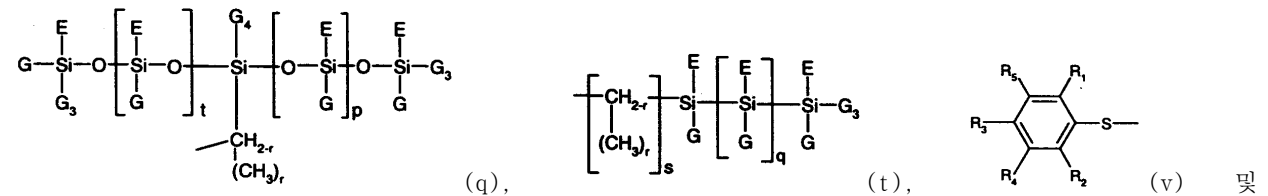
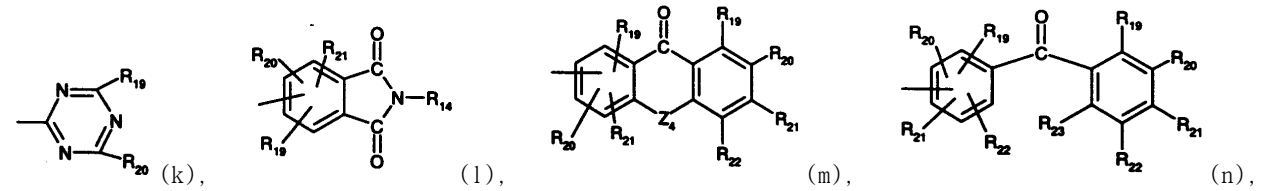
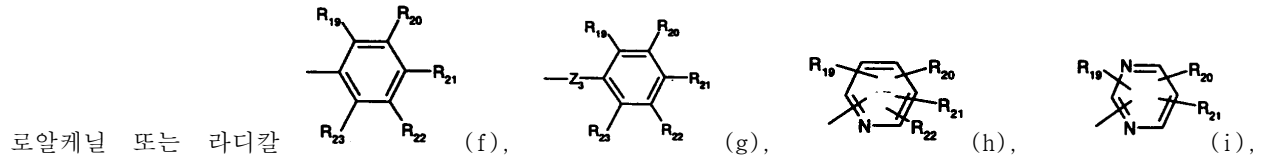


및/또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{N}(\text{R}_{19})_2}{\text{C}}}\text{—}$ 로 1회 이상 치환된 C_1 - C_{24} 알킬; O, S 또는 NR_{14} 로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나

OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), 페닐, 할로젠, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C---CH}_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---OR}_{18} \end{array}$ 및/또는 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---N(R}_{19})_2 \end{array}$ 로 치환된

C₂-C₂₄ 알킬; 페닐, CN, NCO, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C---CH}_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---OR}_{18} \end{array}$ 및/또는 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---N(R}_{19})_2 \end{array}$ 로 1회 이상 치환된

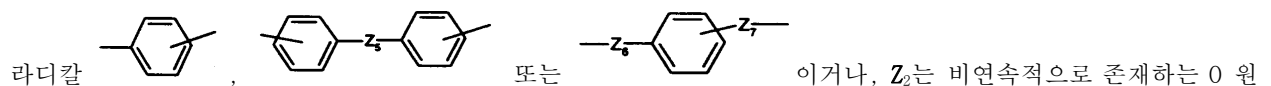
C₁-C₂₄ 알콕시; $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---OR}_{11} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---N(R}_{16})\text{(R}_{17}) \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---OR}_{11a} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ \text{---C---N(R}_{18a})\text{(R}_{18b}) \end{array}$ 이거나, Z₁은 치환되지 않은 C₃-C₂₄ 사이클로알킬 또는 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠으로 치환된 C₃-C₂₄ 사이클로알킬, 치환되지 않은 C₂-C₂₄ 알케닐 또는 C₆-C₁₂ 아릴, CN, (CO)OR₁₅ 또는 (CO)N(R₁₈)₂로 치환된 C₂-C₂₄ 알케닐이거나, Z₁은 C₃-C₂₄ 사이클



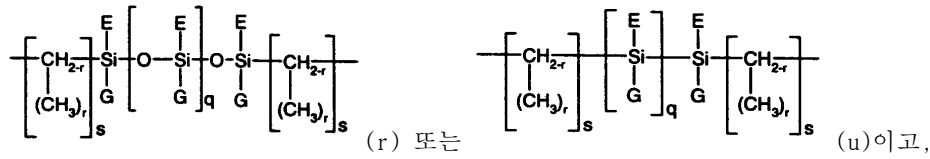
(w) 중의 하나이거나, Z₁은 알킬 라디칼이 차단되지 않거나 비연속적으로 존재하는 0 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OR₆, OR₁₅ 및/또는 할로젠으로 치환된 G-C₂₄ 알킬티오이고,

A₁은 0, S 또는 NR_{18a}이고,

Z₂는 C₁-C₂₄ 알킬렌; 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₂₄ 알킬렌; C₂-C₂₄ 알케닐렌; 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₂₄ 알케닐렌; C₃-C₂₄ 사이클로알킬렌; 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₃-C₂₄ 사이클로알킬렌; C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌; 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌(여기서, 라디칼 C₁-C₂₄ 알킬렌, C₂-C₂₄ 알킬렌, C₂-C₂₄ 알케닐렌, C₃-C₂₄ 사이클로알킬렌 및 C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌은 치환되지 않거나 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 및/또는 할로젠으로 치환된다)이거나, Z₂는 치환되지 않거나 방향족 환이 C₁-C₂₀ 알킬로 치환된



자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬; OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), 페닐, 할로젠, NO₂, CN, (CO)-OR₁₈, (CO)-R₁₈, (CO)-N(R₁₈)₂, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃ 및/또는 CC1₃이거나, Z₂는 그룹



Z₃은 CH₂, CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이고,

Z₄는 S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ 또는 직접 결합이고,

Z₅는 S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO 또는 SO₂이고,

Z₆ 및 Z₇은 서로 독립적으로 CH₂, CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이고,

r은 0, 1 또는 2이고,

s는 1 내지 12의 수이고,

q는 0 내지 50의 수이고,

t 및 p는 각각 0 내지 20의 수이고,

E, G, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 치환되지 않은 C₁-C₁₂ 알킬 또는 할로젠으로 치환된 C₁-C₁₂ 알킬이거나, 치환되지 않은 페닐 또는 하나 이상의 G-C₄ 알킬로 치환된 페닐이고,

R_{11a}는 OR₁₅, 할로젠 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 로 1회 이상 치환된 C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상

차단되고 OR₁₅, 할로젠 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 로 1회 이상 치환될 수 있는 C₂-C₂₀ 알킬; C₂-C₂₀ 알케닐 또는 C₃-C₁₂ 알키닐; C₁-C₆ 알킬 또는 할로젠으로 1회 이상 치환된 C₃-C₁₂ 사이클로알킬; 할로젠, NO₂, C₁-C₆ 알킬, OR₁₁ 또는 C(O)OR₁₈로 1회 이상 치환될 수 있는 C₆-C₁₂ 아릴; 또는 C₇-C₁₆ 아릴알킬 또는 C₈-C₁₆ 아릴사이클로알킬이고,

R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₂ 알킬이고,

R₁₅는 R₁₁에 대해 정의한 것 중의 하나와 같거나, 라디칼 $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ 이고,

R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 R₁₂에 대해 정의한 바와 같거나, 라디칼 $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ 이고,

R₁₈은 수소, C₁-C₂₄ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질; 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH로 치환된 C-C₂₀ 알킬이고,

R_{18a} 및 R_{18b}는 서로 독립적으로 수소, OR₁₅, 할로젠, 스티릴, 메틸스티릴, -N=C=A 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 로 1회 이상 치환된 C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상 차단되고 OR₁₅, 할로젠, 스티릴, 메틸스티릴 또는

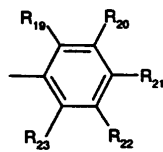
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 로 1회 이상 치환될 수 있는 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬; $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알케닐; $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 로 치환되고 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로 1회 이상 추가로 치환될 수 있는 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬; 할로젠, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐, OR_{11} , $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$, $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 또는 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$ 로 1회 이상 치환될 수 있는 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴; 또는 $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ 아릴알킬이거나, 그룹 R_{18a} 와 그룹 R_{18b} 둘 다는 함께 $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ 아릴사이클로알킬이거나, 서로 독립적으로는



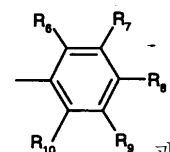
Y_3 은 O, S, SO, SO_2 , CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CHCH_3 , $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, (CO) 또는 직접 결합이고,

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 R_6 에 대해 정의한 것 중의 하나와 같거나, NO_2 , CN, SO_2R_{24} , $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$, CF_3 , CCl_3 또는 할로젠이고,

R_{24} 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, 할로젠 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, 페닐 또는 OR_{15} 및/또는 SR_{15} 로 치환된 페닐이고,



단, Z_1 이 라디칼 인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 방향족 라디칼 지 않다.

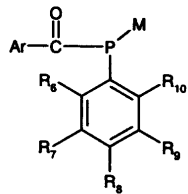


과 동일하

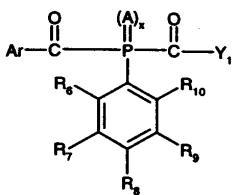
청구항 4

화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물.

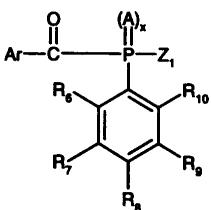
화학식 1



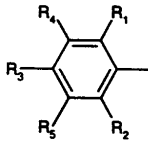
화학식 2



화학식 3



위의 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서,



Ar은 그룹 이고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,

R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소 또는 G-C₄ 알킬이고,

R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소, C₁-C₄ 알킬, OR₁₁ 또는 페닐이고,

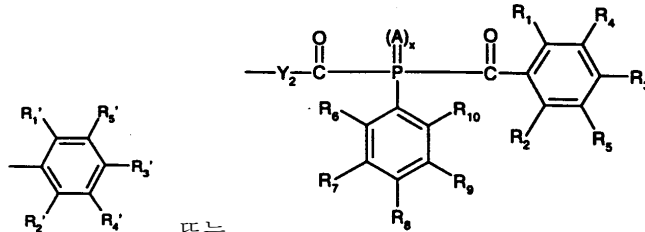
R₁₁은 C₁-C₄ 알킬, C₂-C₈ 알케닐 또는 벤질이고,

M은 수소 또는 Li이고,

A는 O 또는 S이고,

x는 1이고,

Y₁은 치환되지 않거나 하나 이상의 페닐로 치환된 C₁-C₄ 알킬이거나, Y₁은 나프틸, 안트라실, OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇),



OR_{11a}, N(R_{18a})(R_{18b}),

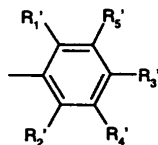
또는

이고,

Y₂는 치환되지 않은 페닐렌 또는 G-C₄ 알킬로 1 내지 4회 치환된 페닐렌이고,

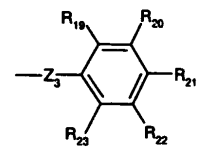
R₁' 및 R₂'은 서로 독립적으로 R₁ 및 R₂에 대해 정의한 바와 같고,

R₃', R₄' 및 R₅'은 서로 독립적으로 R₃, R₄ 및 R₅에 대해 정의한 바와 같고,



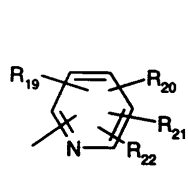
단, Y₁이 라디칼, 나프틸 또는 안트라실인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 벤질 그룹과 동일하지 않고,

Z₁은 C₁-C₁₂ 알킬; 페닐, 할로겐 또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ 로 치환된 C₁-C₄ 알킬이거나, Z₁은 치환되지 않은 C₂-C₈ 알케닐

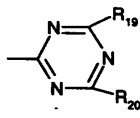


또는 C₆-C₁₂ 아릴, CN, (CO)OR₁₅ 또는 (CO)N(R₁₈)₂로 치환된 C₂-C₈ 알케닐 또는

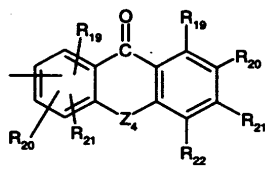
(g),



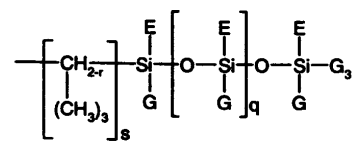
(h),



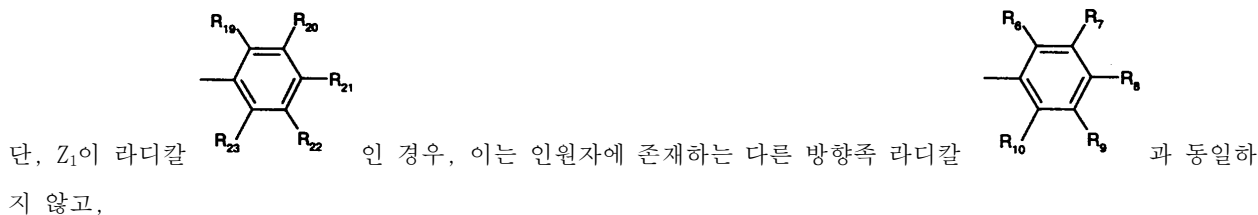
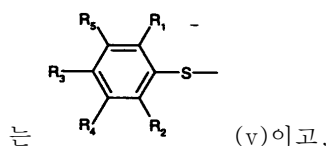
(k),



(m),



(p) 또



Z₃은 CH₂이고,


Z₄는 S이고,

r은 0이고,

s는 1 내지 4의 수이고,

q는 0 내지 4의 수이고,


E, G, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 치환되지 않은 G-C₄ 알킬, 또는 염소로 치환된 G-C₄ 알킬이고,

R_{11a}는 OR₁₅, 할로젠 또는  로 치환된 C₁-C₈ 알킬; C₂-C₆ 알케닐, C₃-C₆ 사이클로알킬 또는 C₇-C₁₂ 아릴알킬; 또는 C₁-C₄ 알킬로 1회 이상 치환될 수 있는 G-C₁₀ 아릴이고,

R₁₅는 C₁-C₈ 알킬 또는 (CO)R₁₈이고,

R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬; C₂-C₆ 알케닐, C₃-C₆ 사이클로알킬, 페닐 또는 벤질이거나, R₁₆ 및 R₁₇은 함께 O, S 또는 NR₁₈로 차단될 수 있는 G-C₅ 알킬렌이고,

R₁₈은 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알케닐이고,

R_{18a} 및 R_{18b}는 서로 독립적으로 OR₁₅, 할로젠, -N=C=A 또는  로 치환된 C₁-C₈ 알킬; C₂-C₈ 알케닐; -N=C=A 또는 -CH₂-N=C=A로 치환되거나 메틸로 1회 이상 추가로 치환될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬; C₁-C₄ 알킬 및/또는 -N=C=A로 치환될 수 있는 G-C₁₀ 아릴; 또는 C₇-C₁₂ 아릴알킬이며,

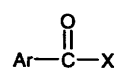
R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 수소, CF₃, CCl₃ 또는 할로젠이다.

청구항 5

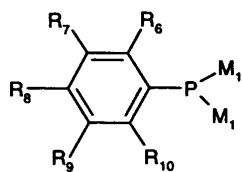
(1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아릴포스핀과 1:1의 몰 비로 반응시키고,

(2) M이 수소인 화학식 1의 화합물이 수득되면, 후속적으로 가수분해시켜, 제1항에 따르는 화학식 1의 화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

화학식 4



화학식 5



위의 화학식 4 및 화학식 5에서,

Ar, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 제1항에서 정의한 바와 같고,

X는 Cl 또는 Br이며,

M₁은 Na, Li 또는 K이다.

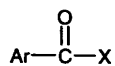
청구항 6

제1항에 따르는 화학식 1의 화합물이 출발 물질로서 사용되는, 모노아실포스핀, 비스아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 모노아실포스핀 설페이드 또는 비스아실포스핀 설페이드의 제조방법.

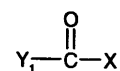
청구항 7

- (1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아릴포스핀과 1:1의 몰 비로 반응시키고,
- (2) 생성물을 화학식 4a의 아실 할라이드와 1:1의 몰 비로 후속적으로 반응시키고,
- (3) A가 산소 또는 황인 화학식 2의 화합물이 수득되면, 수득한 포스핀 화합물을 후속적으로 산화 또는 가황(thionation)시켜, 제2항에 따르는 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법.

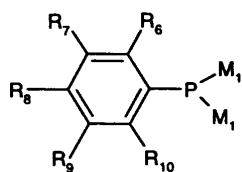
화학식 4



화학식 4a



화학식 5



위의 화학식 4, 화학식 4a 및 화학식 5에서,

Ar, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 Y₁은 제2항에서 정의한 바와 같고,

X는 Cl 또는 Br이고,

M₁은 Na, Li 또는 K이고,

단, 화학식 4의 아실 할라이드는 화학식 4a의 아실 할라이드와 동일하지 않다.

청구항 8

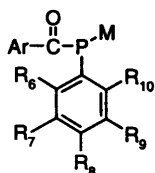
- (1) 제1항에 따르는 화학식 1의 화합물을 포스겐과 반응시켜 화학식 1a의 상응하는 포스핀 클로라이드를 수득하

고,

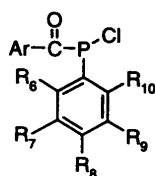
(2) 알콜과 후속적으로 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 수득하고,

(3) 수득한 화학식 1b의 화합물을 아실 할라이드 $\text{Y}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ (여기서, Y_1 은 제2항에서 정의한 바와 같지만, 화학식 1의 Ar과 동일하지 않고, X는 Cl 또는 Br이다)와 반응시켜 화학식 2의 화합물을 수득함으로써, A가 산소이고 X가 1인 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법.

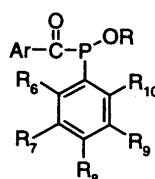
화학식 1



화학식 1a



화학식 1b



위의 화학식 1, 화학식 1a 및 화학식 1b에서,

Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 제1항에서 정의한 바와 같고,

R은 알콜의 라디칼이다.

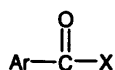
청구항 9

(1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아릴포스핀과 1:1의 몰 비로 반응시키고,

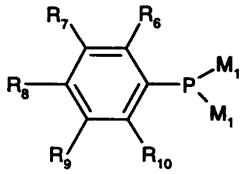
(2) 생성물을 화학식 6의 화합물과 1:1의 몰 비로 후속적으로 반응시키고,

(3) A가 산소 또는 황인 화학식 3의 화합물이 수득되면, 수득한 포스핀 화합물을 후속적으로 산화 또는 가황시켜, 화학식 3의 화합물을 제조하는 방법.

화학식 4



화학식 5



화학식 6

Z_1-X

위의 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6에서,

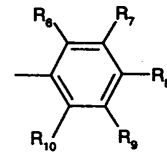
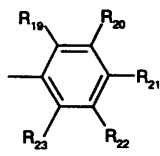
Ar은 제3항에서 정의한 바와 같고,

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

X는 Cl 또는 Br이고,

M_1 은 Na, Li 또는 K이며,

Z_1 은, 그룹(v), 그룹(w) 및 C_1-C_{24} 알킬티오를 제외하면, 제3항에서 정의한 바와 같고,



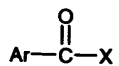
단, Z_1 이 라디칼 이면, 당해 라디칼은 화학식 5의 라디칼 과 동일하지 않다.

청구항 10

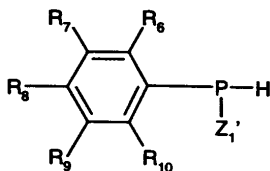
(1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 7의 비대칭 포스핀과 1:1의 몰 비로 염기의 존재하에 반응시켜 상응하는 아실포스핀을 수득하고,

(2) 이렇게 하여 수득한 아실포스핀을 후속적으로 산화 또는 가황시켜, Z_1 이 C_1-C_{24} 알킬인 제3항에 따르는 화학식 3의 화합물을 제조하는 방법.

화학식 4



화학식 7



위의 화학식 4 및 화학식 7에서,

Ar은 제3항에서 정의한 바와 같고,

X는 Cl 또는 Br이고,

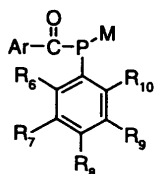
R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

Z_1' 은 C_1-C_{24} 알킬이다.

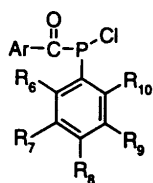
청구항 11

- (1) 제1항에 따르는 화학식 1의 화합물을 포스겐과 반응시켜 상응하는 화학식 1a의 포스핀 클로라이드를 수득하고,
- (2) 알콜과 후속적으로 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 수득하고,
- (3) 수득한 화학식 1b의 화합물을 오가노할라이드 Z_1-X (여기서, Z_1 은 제3항에서 정의한 바와 같되, 화학식 1에서의 Ar과 동일하지 않고, X는 Cl 또는 Br이다)와 반응시켜 화학식 3의 화합물을 수득함으로써, A가 산소이고 x가 1인 화학식 3의 화합물을 제조하는 방법.

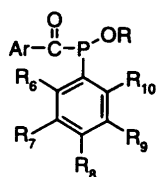
화학식 1



화학식 1a



화학식 1b



위의 화학식 1, 화학식 1a 또는 화학식 1b에서,

Ar, M, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 제3항에서 정의한 바와 같고,

R은 알콜의 라디칼이다.

청구항 12

에틸렌계 불포화 광중합성 화합물(a) 하나 이상과

광개시제로서의 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물(b) 하나 이상을 포함하는, 광경화성 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 성분(a)와 성분(b) 이외에, 추가의 광개시제(c) 및/또는 추가의 첨가제(d)를 포함하는, 광경화성 조성물.

청구항 14

제12항에 따르는 광경화성 조성물을 200 내지 600nm 범위의 광으로 조사함을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 하나 이상 갖는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물의 광중합방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 착색 및 착색되지 않은 표면 피막, 인쇄 잉크, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 인쇄 잉크(offset

printing ink), 플렉소 인쇄 잉크(flexographic printing inks), 분체 도료, 인쇄 판, 접착제, 치과재, 광 도 파관, 광 스위치, 컬러 테스트 시스템(colour testing system), 복합재, 유리 섬유 케이블 피막, 스크린 인쇄 스텐실(screen printing stencil), 레지스트재 및 컬러 필터를 제조하고, 전기 및 전자 부재를 캡슐화하고, 자기 기록재를 제조하고, 입체식판술로 3차원 물체를 제조하고, 사진을 재생하고, 영상 기록재를 제조하고, 홀로그래픽 레코딩(holographic recording)을 제조하고, 탈색재, 특히 영상 기록재용 탈색재를 제조하며, 마이크로 캡슐을 사용하여 영상 기록재를 제조하기 위한, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 하나 이상 갖는 비휘발성 단량체 성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물의 광중합방법.

청구항 16

하나 이상의 표면이 제12항에 따르는 광경화성 조성물로 피복되어 있는 피복 기관.

청구항 17

제16항에 따르는 피복 기관을 화상에 따라 노광시킨 다음, 노광되지 않은 부분을 용매로 제거하는, 릴리프 이미지(relief image)의 인화방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 유기 금속 모노아실아릴포스핀, 이의 제조방법 및 아실포스핀, 아실포스핀 옥사이드 또는 아실포스핀 설파이드를 제조하기 위한 출발 물질로서의 이의 용도에 관한 것이다.
- <2> 다양한 금속화 포스핀이 아실포스핀 옥사이드의 제조에서 중간체로서 공지되어 있다. 따라서, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제40721호에서는, 아실 할라이드를 금속화 디오가노포스핀, 실릴화 포스핀 또는 디오가노포스핀과 반응시킴으로써 아실 포스핀을 수득한다.
- <3> 아실디오가노포스핀을 산화시킴으로써, 상응하는 아실포스핀 옥사이드 광개시제를 제조할 수 있다. 스위스 공개특허공보 제2376/98호에는 디클로로오가노포스핀을 금속화시킨 다음, 아실 할라이드와 반응시켜 상응하는 아실포스핀을 수득한 후, 산화 또는 황화시켜 비스아실포스핀 옥사이드 또는 비스아실포스핀 설파이드를 수득하는, 비스아실포스핀 옥사이드의 원-포트(one-pot) 제조방법이 기재되어 있다.
- <4> 아릴아실포스핀 및 상응하는 금속화 화합물은 선행 기술분야에 공지되어 있지 않다.
- <5> 미국 특허공보 제5,399,770호에는 2개의 상이한 아실 그룹을 갖는 비스아실포스핀 옥사이드가 기재되어 있고, 미국 특허공보 제5,218,009호에는 특히 인원자 상에 아실 그룹이 아닌 2개의 상이한 치환체를 갖는 모노아실포스핀 옥사이드가 기재되어 있다.

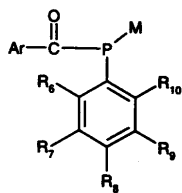
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 기술상, 아실포스핀 옥사이드 및 아실포스핀 설파이드를 제조하기 위한 신속하게 입수 가능한 출발 물질은 매우 중요하다. "비대칭", 즉 2개의 상이한 아실 그룹을 갖는 비스아실포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 설파이드를 간단한 방법으로 제조하도록 하는 출발 물질이 특히 중요하다.
- <7> 아실포스핀 옥사이드 또는 아실포스핀 설파이드 광개시제를 제조하기 위한 출발 물질로서 적합한 금속화 아릴아실포스핀의 제조방법이 밝혀졌다. 수득된 포스핀, 포스핀 옥사이드 및 포스핀 설파이드는 신규한 물질이다.

발명의 구성 및 작용

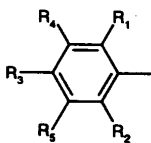
- <8> 본 발명은 화학식 1의 화합물을 제공한다.

화학식 1



<9>

<10> 위의 화학식 1에서,



<11>

Ar은 그룹 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐틸, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

<12>

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고,

<13>

R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, G-C₂₀ 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이거나,

<14>

라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 및/또는 R₅ 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 NR₁₄로 차단될 수 있는 C₁-C₂₀ 알킬렌을 형성하고,

<15>

R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 G-C₂₀ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이고,

<16>

R₁₁은 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 G-C₂₀ 알킬이고,

<17>

R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 C₂-C₁₂ 알킬이며,

<18>

M은 수소, Li, Na 또는 K이다.

<19>

C₁-C₂₄ 알킬은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, C₂-C₂₄ 알킬, C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₆ 알킬 또는 C₁-C₄ 알킬이다. 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 펜틸, 헥실, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 이코실 또는 테트라이코실이 있다.

<20>

예를 들면, R₁, R₂, R₃, R₁', R₂' 및 R₃'는 C₁-C₈ 알킬, 특히 C₁-C₆ 알킬, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 특히 바람직하게는 메틸이다.

<21>

C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₄ 알킬도 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

<22>

R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은, 예를 들면, C₁-C₈ 알킬, 특히 C₁-C₆ 알킬, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 예를 들면, 메틸 또는 부틸이다.

<23>

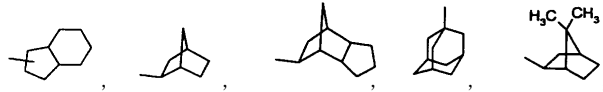
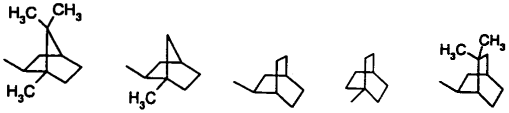
O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₂₄ 알킬은 O, S 또는 NR₁₄로 1 내지 9회, 예를 들면, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단된다. 라디칼이 2개 이상의 O, S 또는 NR₁₄로 차단된 경우, O 원자, S 원자 또는 NR₁₄ 그룹은, 각각의 경우, 하나 이상의 메틸렌 그룹으로 서로 분리될 수 있다. 따라서, O 원자, S 원자 또는 NR₁₄ 그룹은 직접 연속되지 않는다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 예를 들면, -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_z-CH₃(여기서, z는 1 내지 9이다), -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-

CH_3 , $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 와 같은 구조 단위가 생긴다.

<24> 0로 차단되고 S로 차단될 수 있는 C_2-C_{20} 알킬, C_2-C_{18} 알킬 및 C_2-C_{12} 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 주어진 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다. 여기서도 역시, 0 원자는 연속되지 않는다.

<25> C_1-C_{18} 할로알킬은 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 상기한 바와 같은 C_1-C_{18} 알킬이다. 이는, 예를 들면, 퍼플루오르화 C_1-C_{18} 알킬이다. 예로는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이 있다.

<26> C_3-C_{24} 사이클로알킬, 예를 들면, C_5-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_8 사이클로알킬은 단독 알킬 환 시스템과 브릿징된 알킬 환 시스템 둘 다를 나타낸다. 또한, 라디칼은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹(상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 같음)을 함유할 수 있다. 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 사이클로이코실, 아다만틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실,

바람직하게는 사이클로헥실이 있다. 또한, 예로는 ,  이 있다.

<27> C_3-C_8 사이클로알킬, 예를 들면, C_3-C_6 사이클로알킬은 상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

<28> C_1-C_{20} 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로겐으로 치환된 C_3-C_{18} 사이클로알킬은 바람직하게는 사이클로알킬 환의 2,4,6-위치 또는 2,6-위치에서 삼치환 또는 이치환된다. 2,4,6-트리메틸사이클로헥실 및 2,6-디메톡시사이클로헥실이 바람직하다.

<29> C_2-C_{24} 알케닐 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이며, 일치환 또는 다치환되고, 예로는 C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_6 알케닐 또는 C_2-C_4 알케닐이 있다. 예로는 비닐, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐, 1-옥테닐, 데케닐 또는 도데케닐, 특히 알릴을 들 수 있다. C_2-C_{18} 알케닐은 상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

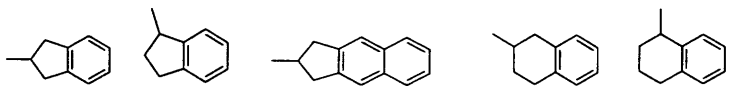
<30> C_2-C_{24} 알케닐 라디칼이, 예를 들면, 0로 차단된 경우, 예를 들면, $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기서, x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 21의 수이다)의 구조가 포함된다.

<31> C_3-C_{24} 사이클로알케닐, 예를 들면, C_5-C_{12} 사이클로알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_3-C_8 사이클로알케닐은 단독 알킬 환 시스템과 브릿징된 알킬 환 시스템 둘 다를 나타내며, 단일불포화되거나 다중불포화, 예를 들면, 이중불포화될 수 있다. 또한, 라디칼은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹(상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 같음)을 함유할 수도 있다. 예로는 사이클로프로페닐, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로옥테닐, 사이클로도데케닐, 사이클로이코세닐, 특히 사이클로펜테닐 및 사이클로헥세닐, 바람직하게는 사이클로헥세닐이 있다.

<32> C_6-C_{14} 아릴은, 예를 들면, C_6-C_{10} 아릴이다. 예는 페닐, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 페난트릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이다.

<33> C_7-C_{24} 아릴알킬은, 예를 들면, C_7-C_{16} 아릴알킬, C_7-C_{11} 아릴알킬이다. 이들 그룹 중의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 예로는 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질, 페닐펜틸, 페닐헥실, α , α -디메틸벤질, 나프틸메틸, 나프틸에틸, 나프틸에트-1-일 또는 나프틸-1-메틸에트-1-일, 특히 벤질이다. 치환된 C_7-C_{24} 아릴알킬은 아릴 환에서 1 내지 4회, 예를 들면, 1, 2 또는 3회, 특히 1회 또는 2회 치환된다.

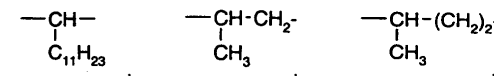
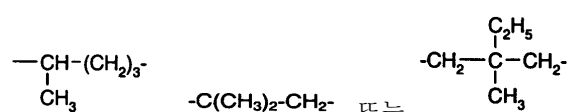
<34> C_8-C_{24} 아릴사이클로알킬은, 예를 들면, C_9-C_{16} 아릴사이클로알킬, C_9-C_{13} 아릴사이클로알킬이고, 하나 이상의 아

릴 환과 융합된 사이클로알킬이다. 예로는  등 이 있다.

<35> C₁-C₁₂ 알킬티오는 직쇄 또는 측쇄 라디칼을 나타내며, 예를 들면, C₁-C₈ 알킬티오, C₁-C₆ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 알킬티오이다. 예는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 2급 부틸티오, 이소부틸티오, 3급 부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오, 헵틸티오, 2,4,4-트리메틸펜틸티오, 2-에틸헥실티오, 옥틸티오, 노닐티오, 데실티오 또는 도데실티오, 특히 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 2급 부틸티오, 이소부틸티오, 3급 부틸티오, 바람직하게는 메틸티오이다.

<36> C₁-C₈ 알킬티오는 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

<37> C₁-C₂₄ 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C₁-C₂₀ 알킬렌, C₁-C₁₂ 알킬렌, C₁-C₈ 알킬렌, C₂-C₈ 알킬렌, C₁-C₄ 알킬렌, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 2급 부틸렌, 이소부틸렌, 3급 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 헵타데실렌, 옥타데실렌, 이코

실렌, 또는, C₁-C₁₂ 알킬렌, 예를 들면, 에틸렌, 데실렌,  ,  이다.

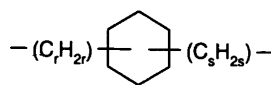
<38> C₂-C₁₈ 알킬렌은, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 C₂-C₈ 알킬렌 또는 C₂-C₄ 알킬렌이고, 상응하는 탄소수를 제외하고는 상기한 바와 같은 의미를 갖는다.

<39> C₂-C₁₈ 알킬렌이 O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단되는 경우, 예를 들면, O, S 또는 NR₁₄로 1 내지 9회, 즉 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단되고, 예를 들면, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_z-(여기서, z는 1 내지 9이다), -(C₂H₄O)₇CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-S-CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -CH₂-(NR₁₄)-CH₂- 또는 -CH₂CH₂-(NR₁₄)-CH₂CH₂-와 같은 구조 단위이다. 알킬렌 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 알킬렌 라디칼이 2개 이상의 O, S 또는 NR₁₄ 그룹으로 차단된 경우, O, S 및 NR₁₄는 연속되어 있지는 않지만, 각각의 경우, 하나 이상의 메틸렌 그룹으로 서로 분리되어 있다.

<40> C₂-C₂₄ 알케닐렌은 직쇄 또는 측쇄이며 단일불포화되거나 다중불포화되며, 예를 들면, C₂-C₁₈ 알케닐렌 또는 C₂-C₈ 알케닐렌이 있다. 예로는 에테닐렌, 프로페닐렌, 부테닐렌, 펜테닐렌, 헥세닐렌, 옥테닐렌, 예를 들면, 1-프로페닐렌, 1-부테닐렌, 3-부테닐렌, 2-부테닐렌, 1,3-펜타디에닐렌, 5-헥세닐렌 또는 7-옥테닐렌이 있다.

<41> O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₂₄ 알케닐렌은 직쇄 또는 측쇄이며, 단일불포화되거나 다중불포화되고, 예를 들면, O, S 또는 NR₁₄로 1 내지 9회, 즉 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단되며, 2개 이상의 O, S 또는 NR₁₄의 경우, 이들은, 각각의 경우, 하나 이상의 메틸렌 그룹으로 서로 분리된다. 여기서, C₂-C₂₄ 알케닐렌에 대한 의미는 위에서 정의한 바와 같다.

<42> C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이며, 단독 환 또는 브릿징된 알킬 환일 수 있다. 이의 예로는 C₄-C₁₂ 사이클로알킬렌 또는 C₄-C₈ 사이클로알킬렌, 예를 들면, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로옥틸렌, 사이클로도데실렌, 특히 사이클로펜틸렌 및 사이클로헥실렌, 바람직하게는 사이클로헥실렌이 있다. 그러나, C₄-C₁₈

사이클로알킬렌은  (여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 12이고, r과 s의 합은 12

이하이다) 또는 $-(C_rH_{2r})-\text{[cyclopentane]}-(C_sH_{2s})-$ (여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 13이고, r과 s의 합은 13 이하이다)의 구조 단위를 나타낸다.

<43> 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌은 환 단위 또는 측쇄 단위에서 0, S 또는 NR₁₄로 1 내지 9회, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있는 상기한 바와 같은 사이클로알킬렌을 나타낸다.

<44> C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌은 직쇄 또는 측쇄이며, 단일 환 또는 브릿징된 환일 수 있고, 단일불포화되거나 다중불포화된다. 이의 예로는 C₃-C₁₂ 사이클로알케닐렌 또는 C₃-C₈ 사이클로알케닐렌, 예를 들면, 사이클로펜테닐렌, 사이클로헥세닐렌, 사이클로옥테닐렌, 사이클로도데케닐렌, 특히 사이클로펜테닐렌 및 사이클로헥세닐렌, 바람

직하게는 사이클로헥세닐렌이 있다. 그러나, C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌은 또한 $-(C_rH_{2r})-\text{[cyclohexene]}-(C_sH_{2s})-$,

$-(C_rH_{2r})-\text{[cycloheptadiene]}-(C_sH_{2s})-$ (여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 1 내지 12이고, r과 s의 합은 12 이하이다),

$-(C_rH_{2r})-\text{[cyclopentadiene]}-(C_sH_{2s})-$ 또는 $-(C_rH_{2r})-\text{[cyclohexadiene]}-(C_sH_{2s})-$ (여기서, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 13이고, r과 s의 합은 13 이하이다)와 같은 구조 단위를 나타낸다.

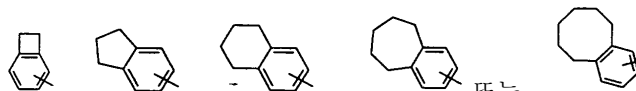
<45> C₅-C₁₈ 사이클로알케닐렌은 상응하는 탄소수를 제외하고는 C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌에 대해 위에서 정의한 바와 같다.

<46> 0, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₃-C₂₄ 사이클로알케닐렌은 환 단위 또는 측쇄 단위에서 0, S 또는 NR₁₄로 1 내지 9회, 1 내지 7회 또는 1회 또는 2회 차단될 수 있는 상기한 바와 같은 사이클로알케닐렌 단위를 나타낸다.

이의 예로는 $-(C_rH_{2r})-\text{[furan]}-(C_sH_{2s})-$ 및 $-(C_rH_{2r})-\text{[thiophene]}-(C_sH_{2s})-$ 가 있다.

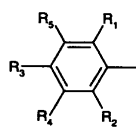
<47> 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 불소, 염소 및 브롬, 바람직하게는 염소이다. 할로젠으로서의 R₁, R₁', R₂, R₂', R₃ 및 R₃'은 특히 염소이다.

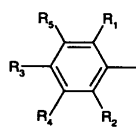
<48> 각각의 경우, 라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 또는 R₅ 중의 2개 또는 라디칼 R₁', R₂', R₃', R₄' 또는 R₅' 중의 2개가 C₁-

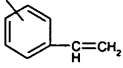
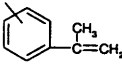
C₁₂ 알킬렌을 형성하는 경우, 예를 들면, 의 구조가 생긴다.

<49> 0, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환으로서, Ar은, 예를 들면, 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리디닐이다. 당해 헤테로사이클릭 라디칼은 할로젠, 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₄ 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 일치환되거나 다치환, 예를 들면, 이치환될 수 있다. 이의 예로는 디메틸피리디, 디메틸피롤릴 또는 메틸푸릴이 있다.

<50> Ar은, 예를 들면, 2-메틸나프트-2-일, 2-메톡시나프트-2-일, 1,3-디메틸나프트-2-일, 2,8-디메틸나프트-1-일, 1,3-디메톡시나프트-2-일, 1,3-디클로로나프트-2-일, 2,8-디메톡시나프트-1-일, 2,4,6-트리메틸피리드-3-일, 2,4-디메톡시푸란-3-일 또는 2,4,5-트리메틸티엔-3-일이다.



<51> Ar이 화학식 의 라디칼인 화학식 1의 화합물이 바람직하다.

- <52> "스티릴" 및 "메틸스티릴"은 화학식  및  이다.
- <53> "-N=C=A"는 -NCO 또는 -NCS의 그룹이다.
- <54> -N=C=A 및 C₁-C₄ 알킬로 치환된 사이클로알킬의 예로는 이소포론이소시아네이트가 있다.
- <55> 본 발명에서, "및/또는"이라는 용어는 정의된 대체물(치환체) 중의 어느 하나 뿐만 아니라 상이한 2개 이상의 정의된 대체물(치환체), 즉 상이한 대체물들(치환체들)의 혼합물이 존재할 수 있음을 의미한다. "적어도"라는 용어는 하나 이상, 예를 들면, 1개 또는 2개 또는 3개, 바람직하게는 1개 또는 2개를 나타낸다.
- <56> 특히, R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, Cl 또는 CF₃, 특히 메틸 또는 메톡시인 화학식 1의 화합물이 중요하다.
- <57> R₁ 및 R₂는 바람직하게는 동일하다.
- <58> R₁ 및 R₂는 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이다.
- <59> 화학식 1의 화합물에서, R₃, R₄ 및 R₅는 특히 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬, Cl 또는 C₁-C₄ 알콕시, 특히 수소, 메틸 또는 메톡시이다. R₃은 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시, 특히 메틸, 메톡시 또는 수소이고, R₄ 및 R₅는 수소이다.
- <60> 화학식 1의 화합물에서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 특히 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬; OR₁₁, 페닐 또는 할로젠, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, 페닐 또는 할로젠이다. 화학식 1의 화합물에서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, 특히 수소이다.
- <61> 화학식 1의 화합물에서, R₁₁은, 예를 들면, 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단된 C₂-C₁₂ 알킬, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.
- <62> R₁₂ 및 R₁₃이, 예를 들면, 수소, C₁-C₄ 알킬, 페닐 또는 벤질이거나 비연속적으로 존재하는 O 원자로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃이 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하는 화합물이 역시 중요하다. R₁₂ 및 R₁₃은 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃은 함께 모르폴리노를 형성한다.
- <63> 화학식 1의 화합물에서, R₁₄는 특히 수소, 페닐, C₁-C₄ 알킬, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₄ 알킬, 바람직하게는 수소 및 C₁-C₄ 알킬이다.
- <64> 화학식 1의 화합물에서 M은 바람직하게는 수소 또는 Li, 특히 Li이다.
- <65> 특히, R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고, R₃, R₄ 및 R₅가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이며, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이고, R₁₁이 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐 또는 벤질이며, R₁₄가 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고, M이 수소 또는 Li인 화학식 1의 화합물이 중요하다.
- <66> 화학식 1의 화합물의 예로는, 리튬 2,6-디메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,6-디에틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,3,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리아이소프로필-벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리-3급-부틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,6-디페녹시메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,3,6-트리메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2-페닐-6-메틸벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀; 리튬 2,4-디메톡시벤조일페닐포스핀; 리튬 2,3,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀; 리튬 2,6-디에톡시벤조일페닐포스핀; 리튬 2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

톨 2,3,4,6-테트라메틸벤조일-2-메틸-4-벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2,3,4,6-테트라메틸벤조일-2-메틸-4-페녹시페
 닐포스핀; 리튬 2,3,4,6-테트라메틸벤조일-2-메틸-4-메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,3,4,6-테트라메틸벤조일-
 2-메틸-4-에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조
 일-2-메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 2,6-디메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,5-디메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 2,4,6-트리메틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,6-디메틸-4-3급-부틸페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메
 톨시벤조일-2,5-디이소프로필페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-페닐페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡
 시벤조일-2-페닐페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-메톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 4-에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-부톡
 시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-헥속시페닐포
 스프; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-이소부톡시페닐
 포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-(2-에틸헥속
 시)페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-(1-메틸프로폭시)페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 4-아밀옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-이소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-
 벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-페녹시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-메톡시
 에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-4-에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-
 디메톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-
 디프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 2,4-디펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디헥속시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 2,4-디이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디이소부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메
 톨시벤조일-2,4-디-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디(2-에틸헥속시)페닐포스핀; 리튬
 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디(1-메틸프로폭시)페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디아밀옥시페닐
 포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디이소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디벤질옥
 시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디페녹시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디메톡
 시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4-디에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조
 일-2,4,6-트리메톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메
 톨시벤조일-2,4,6-트리프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리부톡시페닐포스핀; 리튬
 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리헥속시페닐포스
 핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트라이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리
 이소부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시
 벤조일-2,4,6-트리(2-에틸헥속시)-페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리(1-메틸프로폭시)페닐포
 스프; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리아밀옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리아
 이소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조
 일-2,4,6-트리페녹시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-
 트리메톡시벤조일-2,4,6-트리에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-메톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-부톡시페닐
 포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-헥속
 시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-
 2-메틸-4-이소부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트
 리메톡시벤조일-2-메틸-4-(2-에틸헥속시)페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-(1-메틸프로폭시)
 페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-아밀옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-
 4-이소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤
 조일-2-메틸-4-페녹시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-트리메톡시벤조일-2-메틸-4-메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,4,6-
 트리메톡시벤조일-2-메틸-4-에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-4-메틸페닐포스핀; 리
 톨 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2-메틸페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,4-디메틸페닐포스핀;
 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,6-디메틸페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,5-디메틸페닐포
 스프; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,4,6-트리메틸페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,6-디
 메틸-4-3급-부틸페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2,5-디이소프로필페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-
 4-3급-부틸벤조일-4-페닐페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-2-페닐페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-
 3급-부틸벤조일-4-메톡시페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일-4-에톡시페닐포스핀; 리튬 2,6-디메틸-

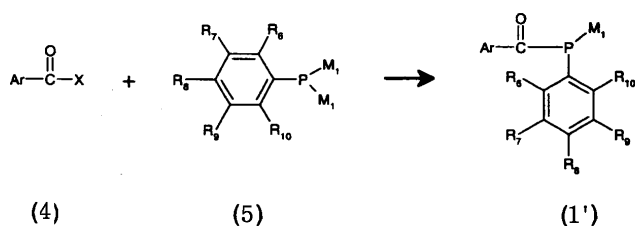
[illegible]

[illegible]

시벤조일-2,4-디벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4-디페녹시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4-디메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4-디에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리프로폭시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리펜톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리헥속시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리아이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리아이소부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리(2-에틸헥속시)페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리(1-메틸프로폭시)페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리아밀옥시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리아소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리페녹시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리에톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-메톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-프로폭시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-펜톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-헥속시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-이소프로폭시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-이소부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-3급-부톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-(2-에틸헥속시)페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-(1-메틸프로폭시)페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-아밀옥시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-이소펜톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-벤질옥시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-페녹시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-메톡시에톡시페닐포스핀; 리튬 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메틸-4-에톡시에톡시페닐포스핀, 리튬 1,3-디메틸나프토일페닐포스핀, 리튬 2,8-디메틸나프토일페닐포스핀, 리튬 1,3-디메톡시나프토일페닐포스핀, 리튬 1,3-디클로로나프토일페닐포스핀, 리튬 2,8-디메톡시나프토일페닐포스핀, 리튬 2,4,6-트리메틸피리도일페닐포스핀, 리튬 2,4-디메톡시푸라노일페닐포스핀, 리튬 1,3-디메틸나프토일페닐포스핀, 리튬 2,4,5-트리메틸티에노일페닐포스핀이 있다.

<67> 화학식 1의 화합물은, 예를 들면, 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아릴포스핀과 반응시킴으로써 선택적으로 수득한다.

반응식 1



<68>

<69> 위의 반응식 1에서,

<70> Ar, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 위에서 정의한 바와 같고,

<71> X는 Cl 또는 Br이며,

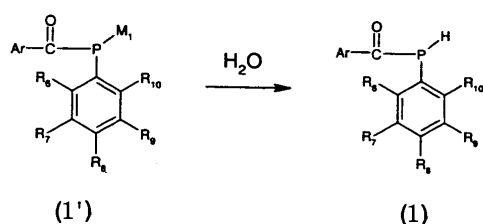
<72> M₁은 Na, Li 또는 K이다.

<73> 출발 물질은 유리하게는 1:1의 몰 비로 반응시킨다. 그러나, 성분 중의 하나 또는 다른 하나를 약간 과량, 예를 들면, 20%까지의 과량으로 사용하여도 상관없다. 이러한 경우, 목적하지 않은 부산물의 비율에 영향을 미칠 수도 있지만, 목적하는 생성물은 형성된다.

<74> 반응은 유리하게는 용매 중에서 수행한다. 특히 용매로서, 대기압 및 실온에서 액체 상태인 에테르를 사용할 수 있다. 이의 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 테트라하이드로푸란을 사용하는 것이 바람직하다.

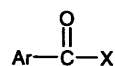
- <75> 반응 온도는 유리하게는 -60 내지 +120℃, 예를 들면, -40 내지 100℃, 예를 들면, -20 내지 +80℃이다.
- <76> 반응 혼합물을 교반하는 것이 권장된다.
- <77> 우선 화학식 5의 화합물을 도입하고 위의 주어진 온도에서 화학식 4의 화합물을 적가하는 것이 유리하다.
- <78> 여기서, 화학식 4의 화합물을 희석제 부재하에 또는 반응 용매로 희석하지 않고 가할 수 있다.
- <79> 필요한 경우, 반응 동안 당해 기술분야에 통상적인 방법, 예를 들면, NMR(예: ^{31}P -NMR), 크로마토그래피(박층, HPLC, GC) 등을 사용하여 모니터링할 수 있다.
- <80> 위에서 기술한 반응에서, 불활성 기체 대기, 예를 들면, 아르곤 또는 질소와 같은 보호 기체를 사용하여 작업하여 대기 산소를 배출시키는 것이 필수적이다.
- <81> M이 수소인 화학식 1의 화합물을 제조하기 위하여, 위에서 주어진 반응 후에 가수분해 단계를 실시한다.

반응식 2

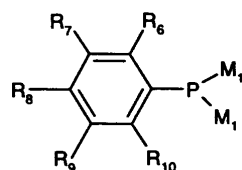


- <82>
- <83> 이러한 가수분해 반응에 대한 공정은 당해 기술분야의 숙련가에게 공지되어 있으며, 일반적으로 통상적인 조건 하에 수행된다. 금속화 1급 및 2급 포스핀의 가수분해는, 예를 들면, 문헌[참조: Houben-Weyl, XII/1, pages 56-57]에 기재되어 있다.
- <84> 또한, 예를 들면, 문헌[참조: Houben-Weyl, VII/1, pages 73-74] 또는 문헌[참조: K. Issleib and R. Kummel, Z. Naturf. B (1967), 22, 784]에 기재된 바와 같이, 산 결합체(예: 탄산바륨, 탄산칼슘 또는 탄산칼륨)의 존재 하에 화학식 4의 화합물과 알킬포스핀 화합물 사이의 반응에 의해 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 역시 고려할 수 있다.
- <85> 본 발명에 따르는 화학식 1의 화합물은 ^{31}P -NMR 분광 분석법으로 동정하며, 실온의 불활성 가스에서 용액 속에서 수주 동안 안정하다.
- <86> 본 발명은 또한
- <87> (1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아틸포스핀과 1:1의 몰 비로 반응시키고,
- <88> (2) 필요한 경우, M이 수소인 화학식 1의 화합물이 수득되면 후속적으로 가수분해시켜, 화학식 1의 화합물을 선택적으로 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 4



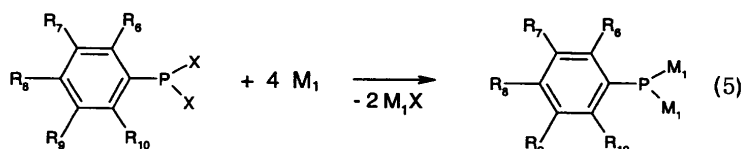
화학식 5



- <90>
- <91> 위의 화학식 4 및 화학식 5에서,

- <92> Ar, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 위에서 정의한 바와 같고,
- <93> X는 Cl 또는 Br이며,
- <94> M₁은 Na, Li 또는 K이다.
- <95> 출발 물질로서 사용된 화학식 4의 아실 할라이드는 공지된 물질이며, 이들 중의 일부는 시판중이거나, 공지된 화합물로부터 제조할 수 있다.
- <96> 화학식 5의 금속화 아릴포스핀은, 예를 들면, 적당한 인 할라이드[문헌(참조: W. Davies, J. Chem. Soc. (1935), 462; J. Chem. Soc. (1944), 276)에 기재되어 공지된 방법으로 제조함]를 상응하는 알칼리 금속과 반응시켜 제조할 수 있다.

반응식 3

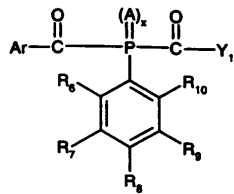


- <97>
- <98> 위의 반응식 3에서,
- <99> R₆ 내지 R₁₀은 위에서 정의한 바와 같다.
- <100> 금속(M₁)으로는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 적합하다. 이들 금속의 혼합물을 사용할 수 있다. 4 내지 8몰 당량의 알칼리 금속을 유리하게는 사용한다. 반응은 유리하게는 용매 중에서 수행한다. 특히, 용매로서, 대기압, 실온에서 액체인 에테르를 사용할 수 있다. 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 테트라하이드로푸란을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 유리하게는 -60 내지 +120℃이다. 반응은, 경우에 따라, 촉매를 첨가하여 수행한다. 적합한 촉매는 헤테로원자를 함유하거나 함유하지 않는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 비페닐, 테르페닐, 쿼터페닐, 트리페닐렌, 트랜스-1,2-디페닐에텐, 피렌, 페릴렌, 아세나프탈렌, 데카사이클렌, 퀴놀린, N-에틸카바졸, 디벤조티오펜 또는 디벤조푸란이다.
- <101> 본 발명에 따르는 방법으로 본 발명에 따르는 화학식 1의 화합물을 제조하기 위해, 이렇게 하여 수득된 화학식 5의 화합물을 분리하지 않고 추가로 사용할 수 있다.
- <102> 금속화 아릴포스핀의 또 다른 가능한 제조방법은, 예를 들면, 적합한 아릴포스핀을, 예를 들면, -80 내지 +120℃에서 불활성 용매 중에 공기를 배제시키면서 상응하는 알칼리 금속 수소화물 또는 알킬리튬 화합물과 반응시키는 것이다. 유리하게는 2 내지 4몰 당량의 알칼리 금속 수소화물 또는 알킬리튬 화합물을 사용한다. 적합한 용매의 예로는 상기한 바와 같은 에테르, 알칸 또는 사이클로알칸과 같은 불활성 용매, 또는 톨루엔, 크실렌 또는 메시틸렌과 같은 방향족 용매가 있다.
- <103> 적합한 아릴 포스핀은 LiAlH₄; SiHCl₃; Ph₂SiH₂(Ph=페닐); a) LiH, b) H₂O; a) Li/테트라하이드로푸란, b) H₂O; 또는 a) Na/톨루엔, b) H₂O를 사용하여 화학식 Ar-P-Cl₂의 상응하는 아릴디클로로포스핀, 화학식 Ar-P-O(OR')₂의 아릴포스폰산 에스테르 및 화학식 Ar-P(OR')₂의 아릴아포스포산 에스테르를 환원시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 방법이, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제60/20528호(제5단 또는 제6단)에 기재되어 있다. LiAlH₄를 사용한 수소화에 대해서는, 예를 들면, 문헌[참조: Helv. Chim. Acta 1966, No. 96, 842]에 기재되어 있다.
- <104> 화학식 1의 화합물은 비대칭 모노아실포스핀, 비스아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 모노아실포스핀 설파이드 및 비스아실포스핀 설파이드를 제조하는데 특히 적합하다. 본원에서 "비대칭"이란 비스아실포스핀, 비스아실포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 설파이드에서 2개의 상이한 아실 그룹이 존재하고, 모노아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드 및 모노아실포스핀 설파이드에서 아실 그룹 이외에 2개의 상이한 라디칼이 인원자에 결합되어 있음을 의미한다.
- <105> 이러한 "비대칭" 모노아실포스핀, 비스아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 모노아

실포스핀 설파이드 및 비스아실포스핀 설파이드는 몇 가지를 제외하고는 신규하다.

따라서, 본 발명은 또한 화학식 2의 화합물을 제공한다.

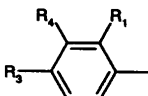
화학식 2



위의 화학식 2에서,

A는 O 또는 S이고,

x는 0 또는 1이고,



Ar은 그룹 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고,

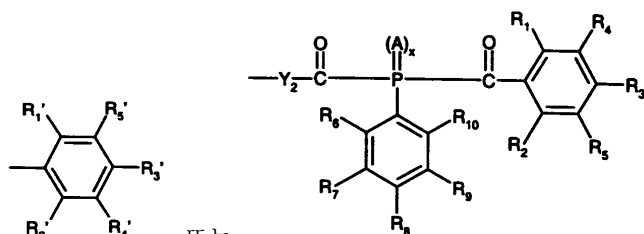
R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, G-C₂₀ 알킬, OR₁₁ 또는 할로젠이거나,

라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄ 및/또는 R₅ 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 OR₁₄로 차단될 수 있는 C₁-C₂₀ 알킬렌을 형성하고,

R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 G-C₂₀ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이고,

R₁₁은 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 G-C₂₀ 알킬이고,

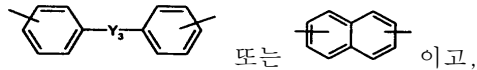
Y₁은 치환되지 않거나 하나 이상의 페닐로 치환된 C₁-C₁₈ 알킬; C₁-C₁₈ 할로게노알킬; O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₈ 알킬; 치환되지 않은 C₃-C₁₈ 사이클로알킬 또는 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠으로 치환된 C₃-C₁₈ 사이클로알킬; C₂-C₁₈ 알케닐; 또는 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 나프틸, 비페닐릴, 안트라닐 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테



로사이클릭 환이거나, Y₁은 OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇), 이고,

Y₂는 직접 결합, 페닐로 치환될 수 있는 C₁-C₁₈ 알킬렌; 치환되지 않은 C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 치환된 C₄-C₁₈ 사이클로알킬렌; 치환되지 않은 C₅-C₁₈ 사이클로알킬렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 치환된 C₅-C₁₈ 사이클로알킬렌; 또는 치환되지 않은 페닐렌 또는 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) 및/또는 페닐로 1 내지 4회 치환된 페닐렌이거나, Y₂는 치환되지 않거나

나 방향족 환 하나 또는 방향족 환 둘 다가 C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 할로젠 및/또는 페닐로 1 내지 4회 치환된 라디칼



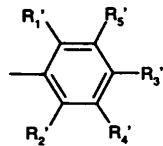
<119> Y₃은 O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) 또는 직접 결합이고,

<120> R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, 페닐, 벤질 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₂₀ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃은 함께 O, S 또는 NR₁₄로 차단될 수 있는 C₃-C₅ 알킬렌을 형성하고,

<121> R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C₂-C₁₂ 알킬이고,

<122> R₁' 및 R₂'은 서로 독립적으로 R₁ 및 R₂에 대하여 정의한 바와 같고,

<123> R₃', R₄' 및 R₅'은 서로 독립적으로 R₃, R₄ 및 R₅에 대하여 정의한 바와 같고,

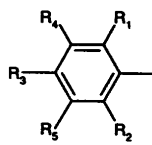


<124> 단, Y₁이 라디칼, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 벤조일 그룹과 동일하지 않다.

<125> 화학식 2의 화합물에서, 라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀의 바람직한 의미는 화학식 1의 화합물에서 상기한 바와 유사하다. 바람직한 R₁', R₂', R₃', R₄' 및 R₅'도 라디칼 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀에 대한 정의에 상응한다.

<126> 화학식 2의 화합물에서, x는 바람직하게는 1이다. 특히, A는 산소이다.

<127> Y가 C₁-C₁₂ 알킬, 특히 측쇄 C₁-C₁₂ 알킬; 불포화 C₃-C₁₈ 사이클로알킬; C₁-C₂₀알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠으로 치

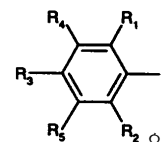


환된 C₃-C₁₈ 사이클로알킬; 또는 인 화학식 2의 화합물이 특히 중요하다. C₁-C₁₂ 알킬로서의 Y₁은 바람직하게는 CO 그룹에 대한 결합을 기준으로 하여 α 위치에서 측쇄를 이루고 있다. CO 그룹을 기준으로 하여 α 위치에 존재하는 탄소원자는 바람직하게는 3급 탄소원자이다.

<128> R₁', R₂', R₃', R₄' 및 R₅'에 대한 바람직한 의미는 화학식 1에서 상기한 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅의 바람직한 의미와 유사하다.

<129> R₁, R₂ 및 R₃이 C₁-C₄ 알킬, 특히 메틸이고, R₁' 및 R₂'가 C₁-C₄ 알콕시, 특히 메톡시 또는 염소이며, R₄, R₅, R₃', R₄' 및 R₅'가 수소인 화학식 2의 화합물이 또한 중요하다.

<130> 바람직한 화학식 2의 화합물에서, A는 산소이고, x는 1이며, R₁ 및 R₂는 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, Cl 또는 CF₃ 이고, R₃은 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이며, R₄ 및 R₅는 수소이고, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂ 알킬, OR₁₁, 페닐 또는 할로젠이며, R₁₁은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 페



닐 또는 벤질이고, Y₁은 하나 이상의 페닐로 치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₁₂ 알킬이거나,

R_{12} 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 0 원자로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C_2 - C_{12} 알킬이거나, R_{12} 와 R_{13} 이 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하고, R_{14} 는 수소 또는 C_1 - C_{12} 알킬이며, R_1' 및 R_2' 는 R_1 및 R_2 와 동일한 의미를 갖고, R_3' , R_4' 및 R_5' 는 서로 독립적으로 R_3 , R_4 및 R_5 와 동일한 의미를 갖는다.

<131>

화학식 2의 화합물의 바람직한 예는, 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디에틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4,6-트라이소프로필벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4,6-트리-3급-부틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디페녹시메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2-페닐-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4-디메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-4-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,6-트리메톡시-5-브로모-벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,4,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,5,6-테트라-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디클로로-3-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2-클로로-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2-메톡시-3,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2-메톡시-6-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2-클로로-6-메틸티오벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일-2,6-디브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디에틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,4,5,6-펜타-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시-벤조일-2,3,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,6-트라이소프로필벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,6-트리-3급-부틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디페녹시메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2-페닐-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4-디메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-4-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모-벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,6-트리메톡시-5-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,4,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,5,6-테트라클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디클로로-3-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2-클로로-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2-메톡시-3,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2-메톡시-6-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2-클로로-6-메틸티오-벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2,6-디메톡시벤조일-2,6-디브로모벤조일

[illegible]

[illegible]

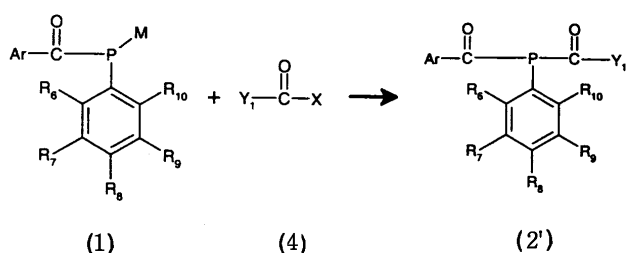
[illegible]

일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디에톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-4-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-브로모벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,3,6-트리메톡시-5-브로모벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,4,6-트리클로로벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,3,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,3,5,6-테트라클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디클로로-3-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2-메톡시-3,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2-메톡시-6시-6로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2-클로로-6-메틸티오벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메틸벤조일-2,6-디브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디에틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,4,5,6-펜타메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리아소프로필벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,5,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리-3급-부틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메틸-4-3급-부틸벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디페녹시메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-페닐-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4-디메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,6-트리메톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디에톡시벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-5-디메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-4-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3-클로로-5-브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디메톡시-3,5-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,6-트리메톡시-5-브로모벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,4,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,6-트리클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,5,6-테트라클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,3,4,5,6-펜타클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디클로로-3-메틸벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-클로로-6-메틸벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-메톡시-3,6-디클로로벤조일페닐포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-비스(트리플루오로메틸)-벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2-클로로-6-메틸티오벤조일페닐포스핀옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일-2,6-디브로모벤조일페닐포스핀 옥사이드가 있다.

<132>

x가 0인 화학식 2의 화합물(화학식 2'의 화합물)은 화학식 1의 아릴아크릴포스핀을 화학식 4의 산 할라이드와 반응시켜 수득한다.

반응식 4



<133>

<134>

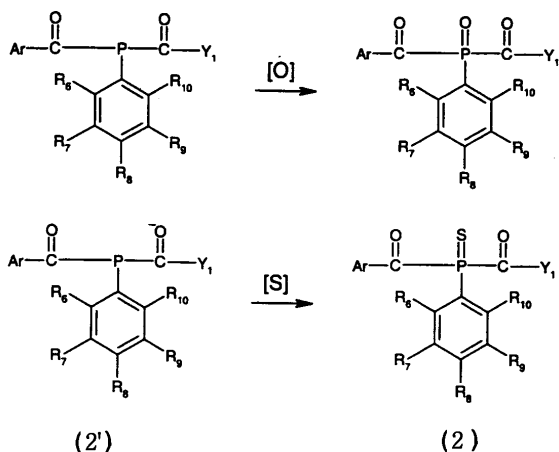
위의 반응식 4에서,

<135> 라디칼 Ar, R₆ 내지 R₁₀, M, X, A, x 및 Y₁은 위에서 정의한 바와 같다.

<136> 출발 물질은 유리하게는 1:1의 물 비로 반응한다. 그러나, 성분 중의 하나 또는 다른 하나를 약간 과량, 예를 들면, 20%까지 과량으로 사용하여도 상관없다. 이러한 경우에도, 목적하지 않은 부산물의 비율에 영향을 미칠 수도 있지만, 목적하는 생성물은 형성된다. 이러한 반응을 위한 반응 조건은 화학식 1의 화합물 제조와 관련 하여 위에 기재한 바에 상응한다.

<137> x가 1이고 A가 산소인 화학식 2의 화합물은 화학식 2'의 화합물을 산화시켜 제조하고, A가 황인 화학식 2의 화합물은 화학식 2의 화합물을 황화시켜 제조한다.

반응식 5



<138>

<139> 화학식 2'의 포스핀을 포스핀을 분리하지 않고 선행 반응 단계 후에 바로 반응을 수행할 수도 있지만, 산화 또는 황화시키기 전에 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙한 통상의 분리법으로 분리시킬 수 있다.

<140> 옥사이드를 제조하는 동안, 당해 분야의 통상의 산화제를 사용하여 포스핀을 산화시킨다. 적합한 산화제는 주로 과산화수소 및 유기 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 과아세트산 또는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 공기 또는 순수 산소이다.

<141> 산화는 유리하게는 용액 속에서 수행한다. 적합한 용매는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠 또는 메틸렌, 또는 지환족 탄화수소, 예를 들면, 알칸 및 알칸 혼합물, 예를 들면, 석유 에테르, 헥산 또는 사이클로헥산이다. 추가의 적합한 예로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란이 있다. 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

<142> 산화 동안의 반응 온도는 유리하게는 0 내지 120℃, 바람직하게는 20 내지 80℃로 유지시킨다.

<143> 화학식 2의 반응 생성물은 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙한 통상의 가공법으로 분리하여 정제할 수 있다.

<144> 각각의 설파이드의 제조는 황과 반응시켜 수행한다. 본원에서, 화학식 2'의 비스아실포스핀은 회석제의 부재하에 또는 임의로 적합한 불활성 유기 용매 속에서 등몰량 내지 2배 몰량의 황원소와 반응시킨다. 적합한 용매의 예가 산화 반응 부분에 기재되어 있다. 그러나, 예를 들면, 20 내지 250℃, 바람직하게는 60 내지 120℃에서 지환족 또는 방향족 에테르, 예를 들면, 디부틸 에테르, 디옥산, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 디페닐 에테르를 사용할 수도 있다. 수득된 비스아실포스핀 설파이드 또는 이의 용액은 유리하게는 여과시켜서 여전히 잔존할 수 있는 모든 황원소를 함유하지 않는다. 용매를 제거한 후, 비스아실포스핀 설파이드를 증류, 재결정화 또는 크로마토그래피 분리법으로 순수한 형태로 분리할 수 있다.

<145> 불활성 기체 대기, 예를 들면, 질소 또는 아르곤 가스하에서 공기를 배제시키면서 상기한 모든 반응을 수행하는 것이 유리하다. 또한, 유리하게는 각각의 반응 혼합물을 교반하는 것이 적합하다.

<146> 또한, 본 발명은

<147> (1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아틸포스핀과 1:1의 물 비로 반응시키고,

<148> (2) 생성물을 화학식 4a의 아실 할라이드와 대략 1:1의 몰 비로 후속적으로 반응시키고,

<149> (3) A가 산소 또는 황인 화학식 2의 화합물이 수득되면, 수득한 포스핀 화합물을 후속적으로 산화 또는 가황(thiation)시켜, 출발 물질로서의 화학식 1의 화합물로부터 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

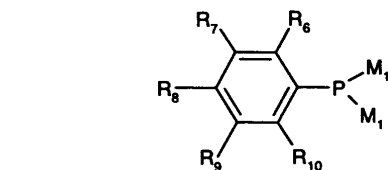
<150> 화학식 4



화학식 4a



<153> 화학식 5



<155> 위의 화학식 4, 화학식 4a 및 화학식 5에서,

<156> Ar, R6, R7, R8, R9, R10 및 Y1은 위에서 정의한 바와 같고,

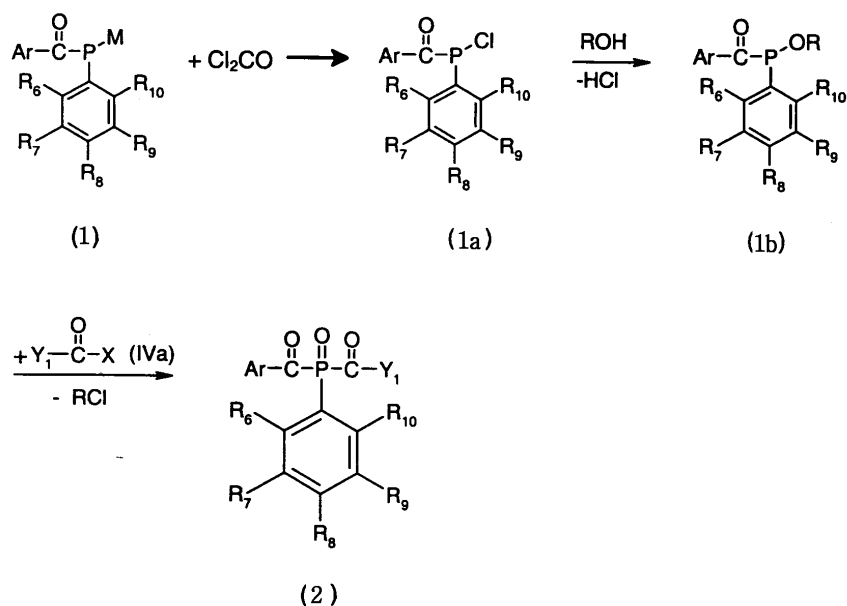
<157> X는 Cl 또는 Br이고,

<158> M1은 Na, Li 또는 K이 되,

<159> 화학식 4의 아실 할라이드는 화학식 4a의 아실 할라이드와 동일하지 않다.

<160> 또한, 화학식 2의 화합물은 문헌[참조: "W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794], 영국 공개특허공보 제904 086호, 문헌[참조: "Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol. 1, page 28] 또는 문헌[참조: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XII/1, page 201]에 기재된 바와 유사하게 화학식 1의 화합물을 포스겐과 반응시켜 상응하는 화학식 1a의 포스핀클로라이드를 수득함으로써 제조할 수도 있다. 화학식 1a의 화합물은 문헌[참조: Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol. 4, page 268-269]에 기재되어 있는 바와 같이 알콜과 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 수득할 수 있으며, 그 후 이를 미국 특허공보 제4,324,744호에 기재되어 있는 바와 유사하게[미하엘리스-아부조프 반응(Michaelis-Arbuzov reaction)에 의함] 화학식 4a의 아실 할라이드와 직접 반응시켜 화학식 2의 화합물을 수득할 수 있다. 이 경우, 산화 단계는 필요치 않다.

반응식 6



<161>

<162>

위의 반응식 6에서,

<163>

Ar 및 Y₁은 청구의 범위 제1항 및 제2항에 정의한 바와 같지만, Ar과 Y₁이 동일한 라디칼은 아니고,

<164>

X는 Cl 또는 Br이며,

<165>

M 및 R₆은 위에서 정의한 바와 같고,

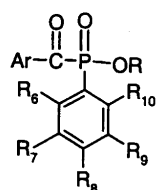
<166>

R은 임의의 알콜 라디칼, 예를 들면, C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬(예를 들면, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실) 또는 벤질이다.

<167>

화학식 1b의 화합물을 퍼옥소산, 과산화수소 또는 과산화수소/우레아와 같은 적합한 산화제를 사용하여 산화시켜 상응하는 화학식 1c의 포스핀산 에스테르를 획득할 수 있다.

화학식 1c



<168>

<169>

이의 제조방법은 신규하다.

<170>

따라서, 본 발명은 또한

<171>

(1) 제1항에 따르는 화학식 1의 화합물을 포스겐과 반응시켜 화학식 1a의 상응하는 포스핀 클로라이드를 획득하고,

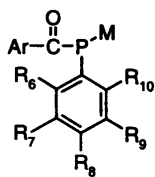
<172>

(2) 알콜과 후속적으로 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 획득하고,

<173>

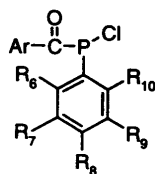
(3) 획득한 화학식 1b의 화합물을 아실 할라이드 $\text{Y}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ (여기서, Y₁은 제2항에서 정의한 바와 같고, 화학식 1의 Ar과 동일하지 않고, X는 Cl 또는 Br이다)와 반응시켜 화학식 2의 화합물을 획득함으로써, A가 산소이고 x가 1인 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

<174> 화학식 1



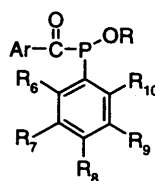
<175>

화학식 1a



<176>

화학식 1b



<177>

<178> 위의 화학식 1, 화학식 1a 및 화학식 1b에서,

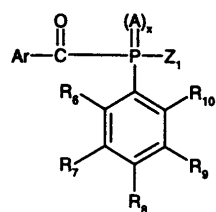
<179> Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 위에서 정의한 바와 같고,

<180> R은 알코올의 라디칼이다.

<181> 이미 언급한 바와 같이, 약간 비대칭한 모노아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드 또는 모노아실포스핀 설페이드는 또한 화학식 1의 화합물로부터 수득할 수 있다.

<182> 따라서, 본 발명은 또한 화학식 3의 화합물을 제공한다.

화학식 3

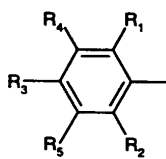


<183>

<184> 위의 화학식 3에서,

<185> A는 0 또는 S이고,

<186> x는 0 또는 1이고,



<187> Ar은 그룹 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 이거나, 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 나프틸, 비페닐릴, 안트라실 또는 O, S 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

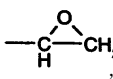
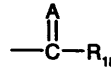
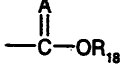
<188> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠이고,

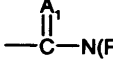
<189> R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, $G-C_{20}$ 알킬, OR_{11} 또는 할로젠이거나,

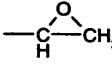
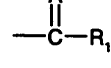
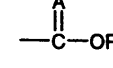
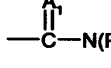
<190> 라디칼 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및/또는 R_5 중의 두 개는 함께, 각각의 경우, O, S 또는 OR_{14} 로 차단될 수 있는 C_1-C_{20} 알킬렌을 형성하고,

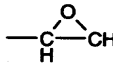
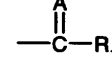
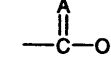
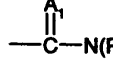
<191> R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 알킬이거나, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 OR_{11} , 할로젠 또는 치환되지 않은 페닐 또는 $G-C_4$ 알킬로 1회 이상 치환된 페닐이고,

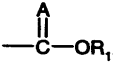
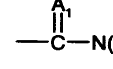
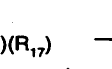
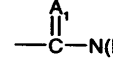
<192> R_{11} 은 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_3-C_8 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 $G-C_{20}$ 알킬이고,

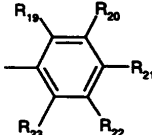
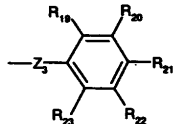

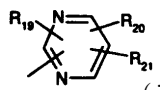
<193> Z_1 은 치환되지 않거나 OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, 페닐, 할로젠, CN, NCO, , , ,

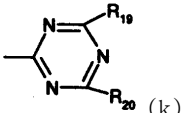
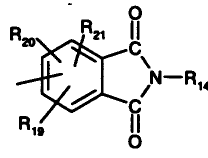
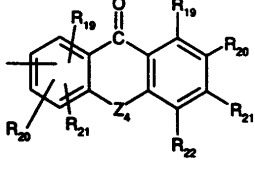
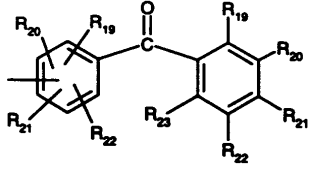
및/또는 로 1회 이상 치환된 C_1-C_{24} 알킬; O, S, NR_{14} 로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OR_{15} ,

SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, 페닐, 할로젠, , ,  및/또는 로 치환된 C_2-C_{24}

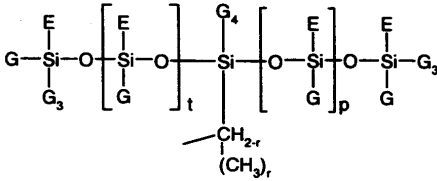
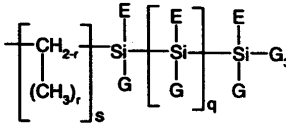
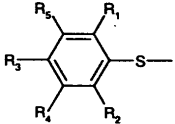
알킬; 페닐, CN, NCO, , ,  및/또는 로 1회 이상 치환된 C_1-C_{24}

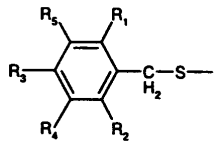
알콕시; , ,  또는  이거나, Z_1 은 치환되지 않은 C_3-C_{24} 사이클로알킬 또는 C_1-C_{20} 알킬, OR_{11} , CF_3 또는 할로젠으로 치환된 C_3-C_{24} 사이클로알킬, 치환되지 않은 C_2-C_{24} 알케닐 또는 C_6-C_{12} 아릴, CN, $(CO)OR_{15}$ 또는 $(CO)N(R_{18})_2$ 로 치환된 C_2-C_{24} 알케닐이거나, Z_1 은 C_3-C_{24} 사이클로알케

닐 또는 라디칼  (f),  (g),  (h),  (i),

 (k),  (l),  (m),  (n),

 (o),  (p),

 (q),  (t),  (v) 및



(w) 중의 하나이거나, Z_1 은 알킬 라디칼이 차단되지 않거나 비연속적으로 존재하는 0 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OR_5 , OR_{15} 및/또는 할로젠으로 치환된 $G-C_{24}$ 알킬티오이고,

<194> A_1 은 0, S 또는 NR_{18a} 이고,

<195> Z_2 는 C_1-C_{24} 알킬렌; 0, S 또는 NR_{14} 로 1회 이상 차단된 C_2-C_{24} 알킬렌; C_2-C_{24} 알킬렌; 0, S 또는 NR_{14} 로 1회 이상 차단된 C_2-C_{24} 알킬렌; C_3-C_{24} 사이클로알킬렌; 0, S 또는 NR_{14} 로 1회 이상 차단된 C_3-C_{24} 사이클로알킬렌(여기서, 라디칼 C_1-C_{24} 알킬렌, C_2-C_{24} 알킬렌, C_2-C_{24} 알케닐렌, C_3-C_{24} 사이클로알킬렌 및 C_3-C_{24} 사이클로알케닐렌은 치환되지 않거나 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 및/또는 할로젠으로 치환된다)이거나, Z_2 는 치환되지 않거나 방향족 환이

C_1-C_{20} 알킬로 치환된, 라디칼 , 또는 ; 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C_2-C_{20} 알킬; OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, 페닐, 할로젠, NO_2 , CN, $(CO)-OR_{18}$, $(CO)-R_{18}$, $(CO)-N(R_{18})_2$, SO_2R_{24} , OSO_2R_{24} , CF_3 및/또는

CCl_3 이거나, Z_2 는 그룹 (r) 또는 (u)이고,

<196> Z_3 은 CH_2 , $CHCH_3$ 또는 $C(CH_3)_2$ 이고,

<197> Z_4 는 S, 0, CH_2 , $C=O$, NR_{14} 또는 직접 결합이고,

<198> Z_5 는 S, 0, CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO, SO 또는 SO_2 이고,

<199> Z_6 및 Z_7 은 서로 독립적으로 CH_2 , $CHCH_3$ 또는 $C(CH_3)_2$ 이고,

<200> r은 0, 1 또는 2이고,

<201> s는 1 내지 12의 수이고,

<202> q는 0 내지 50의 수이고,

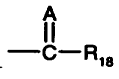
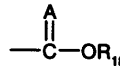
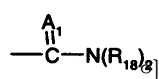
<203> t 및 p는 각각 0 내지 20의 수이고,

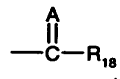
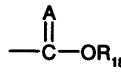
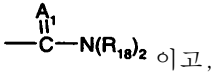
<204> E, G, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬 또는 할로젠으로 치환된 C_1-C_{12} 알킬이거나, 치환되지 않은 페닐 또는 하나 이상의 $G-C_4$ 알킬로 치환된 페닐이고,

<205> R_{11a} 는 OR_{15} , 할로젠 또는 로 1회 이상 치환된 C_1-C_{20} 알킬; 비연속적으로 존재하는 0 원자들로 1회 이상



차단되고 OR_{15} , 할로젠 또는 로 1회 이상 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 알킬; C_2-C_{20} 알케닐 또는 C_3-C_{12} 알키닐; C_1-C_6 알킬 또는 할로젠으로 1회 이상 치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬; 할로젠, NO_2 , C_1-C_6 알킬, OR_{11} 또는 $C(O)OR_{18}$ 로 1회 이상 치환될 수 있는 $G-C_{12}$ 아릴; 또는 C_7-C_{16} 아릴알킬 또는 $G-C_{16}$ 아릴사이클로알킬이고,

<206> R_{14} 는 수소, 페닐, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬 또는 0 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH 및/또는 SH로 치환된 C_2-C_{12} 알킬이고,

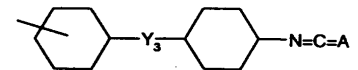
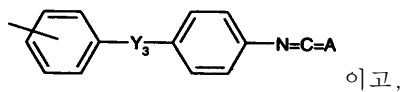
<207> R₁₅는 R₁₁에 대해 정의한 것 중의 하나와 같거나, 라디칼 ,  또는 이고,

<208> R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 R₁₂에 대해 정의한 바와 같거나, 라디칼 ,  또는 이고,

<209> R₁₈은 수소, C₁-C₂₄ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₆ 사이클로알킬, 페닐, 벤질; 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH로 치환된 C₆-C₂₀ 알킬이고,

<210> R_{18a} 및 R_{18b}는 서로 독립적으로 수소, OR₁₅, 할로젠, 스티릴, 메틸스티릴, -N=C=A 또는 로 1회 이상 치환된 C₁-C₂₀ 알킬; 비연속적으로 존재하는 O 원자들로 1회 이상 차단되고 OR₁₅, 할로젠, 스티릴, 메틸스티릴 또는 로 1회 이상 치환될 수 있는 C₂-C₂₀ 알킬; C₂-C₁₂ 알케닐; -N=C=A 또는 -CH₂-N=C=A로 치환되고 C₁-C₄ 알킬로 1회 이상 추가로 치환될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬; NO₂, C₁-C₆ 알킬, C₂-C₄ 알케닐, OR₁₁, -N=C=A, -CH₂-N=C=A 또는 C(O)OR₁₈로 1회 이상 치환될 수 있는 C₆-C₁₂ 아릴; 또는 C₇-C₁₆ 아릴알킬이거나, 그룹 R_{18a}와 그룹 R_{18b}

둘 다는 함께 C₈-C₁₆ 아릴사이클로알킬을 형성하거나, 서로 독립적으로는



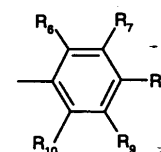
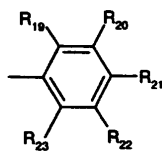
또는

<211> Y₃은 O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) 또는 직접 결합이고,

<212> R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 R₆에 대해 정의한 것 중의 하나와 같거나, NO₂, CN, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ 또는 할로젠이고,

<213> R₂₄는 C₁-C₁₂ 알킬, 할로젠 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 페닐 또는 OR₁₅ 및/또는 SR₁₅로 치환된 페닐이고,

<214> 단, Z₁이 라디칼 인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 방향족 라디칼 지 않다.



<215> 화학식 3의 화합물에서, 라디칼, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 화학식 1의 화합물에 대하여 위에서 제공한 것과 유사하다.

<216> 바람직한 R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 화학식 1에서 바람직한 R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀과 동일하게 정의된다.

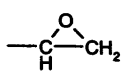
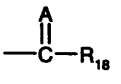
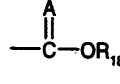
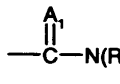
<217> 화학식 3에서 A는 특히 산소이고, x는 바람직하게는 1이다.

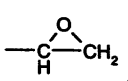
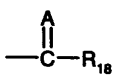
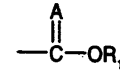
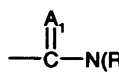
<218> 삭제

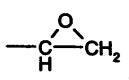
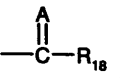
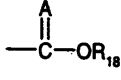
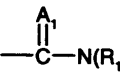
<219> 삭제

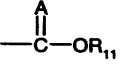
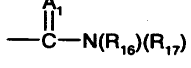
<220> 삭제

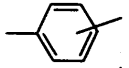
<221> A가 O이고, x가 1이며, R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, CF₃ 또는 할로젠이고, R₃, R₄ 및 R₅가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠이며, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂ 알킬; 비연속적으로 존재하는 0로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀이 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), 페닐 또는 할로젠이고, R₁₁이 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 0로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬이며, R₁₂ 및 R₁₃이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬이거나, R₁₂와 R₁₃이 함께 피페리디노, 모르폴리노 또는 피페라지노를 형성하고, Z₁이 치환되지 않거나 OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇),

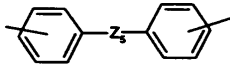
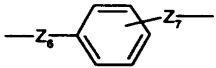
페닐, 할로젠, CN, NCO, , ,  및/또는 로 일치환 또는 다치환된 C₁-C₁₈ 알킬; O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), 페닐, 할로젠,

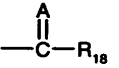
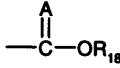
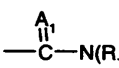
, ,  및/또는 로 치환된 C₂-C₁₈ 알킬; 페닐, CN,

NCO, , ,  및/또는 로 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈ 알콕시;

 또는 ; 치환되지 않은 C₃-C₁₂ 사이클로알킬 또는 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로젠으로 치환된 C₃-C₁₂ 사이클로알킬; 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알케닐 또는 페닐, 나프틸, 비페닐릴로 치환된 C₂-C₁₂ 알케닐; C₃-C₁₂ 사이클로알케닐; 또는 라디칼(f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) 또는 (t) 중의 어느 하나이며, Z₂가 C₁-C₁₈ 알킬렌; O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₁₂ 알킬렌; C₂-C₁₂ 알케닐렌; O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₂-C₁₂ 알케닐렌; C₃-C₁₂ 사이클로알킬렌; O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₃-C₁₂ 사이클로알킬렌; C₃-C₁₂ 사이클로알케닐렌; O, S 또는 NR₁₄로 1회 이상 차단된 C₃-C₁₂ 사이클로알케닐렌 (여기서, 라디칼 C₁-C₁₈ 알킬렌, C₂-C₁₂ 알킬렌, C₂-C₁₂ 알케닐렌, C₃-C₁₂ 사이클로알킬렌 및 C₃-C₁₂ 사이클로알케닐

렌은 치환되지 않거나 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) 및/또는 할로젠으로 치환되거나 치환된다); 라디칼 ,

 또는  중의 하나(여기서, 이들 라디칼은 C₁-C₁₂ 알킬; 비연속적으로 존재하는 0로 1회 이상 차단되고 OH 및/또는 SH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬; OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), 페닐, 할로젠, NO₂, CN, (CO)-OR₁₈, (CO)-N(R₁₈)₂, SO₂R₂₄ 및/또는 CF₃로 방향족에서 치환되거나 치환되지 않는다); 또는 그룹(r)이고, Z₃은 CH₂, CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이며, Z₄는 S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ 또는 직접 결합이고, Z₅는 S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO 또는 SO₂이며, Z₆ 및 Z₇은 서로 독립적으로 CH₂, CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이고, r은 0, 1 또는 2이며, s는 내지 12이고, q는 0 내지 50이며, t 및 p는, 각각의 경우, 0 내지 20이고, E, G, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬; 치환되지 않은 페닐; 또는 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬로 치환된 페닐이며, R₁₄는 수소, 페닐, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, R₁₅는 R₁₁에서 정의한 것 중의 어느 하나이

거나, 라디칼 ,  또는 이며, R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 R₁₂에서 정의한

것 중의 어느 하나이거나, 라디칼 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ 또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18}\text{)}_2$ 이고, R₁₈은 수소, C₁-C₂₄ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질; 또는 O 또는 S로 1회 이상 차단되고 OH로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₂₀ 알킬이며, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 R₆에서 정의한 것 중의 어느 하나이거나, NO₂, CN, SO₂R₂₄, CF₃ 또는 할로겐이고, R₂₄는 C₁-C₁₂ 알킬, 할로겐 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 페닐, 또는 OR₁₅ 및/또는 SR₁₅로 치환된 페닐인, 화학식 3의 화합물이 바람직하다.

<222> 화학식 3의 화합물에서, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 수소, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 염소, 특히 수소이다.

<223> 화학식 3의 화합물에서, R₁₂ 및 R₁₃은 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이거나, R₁₂와 R₁₃이 함께 모르폴리노 환을 형성한다.

<224> 또한, A가 O이고, x가 1이며, R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, CF₃ 또는 수소이고, R₃, R₄ 및 R₅가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 염소이며, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알콕시 또는 C₁-C₆ 알킬이거나, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀이 페닐 또는 할로겐이고, R₁₁이 C₁-C₈ 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 벤질, 또는 비연속적으로 존재하는 0 원자로 1회 또는 2회 차단되고 OH로

치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₆ 알킬이며, Z₁이 OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), 페닐, 할로겐, CN, NCO, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$,

$\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ 및/또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18}\text{)}_2$ 로 일치환 또는 다치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₁₂ 알킬; O, S

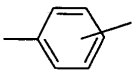
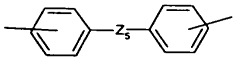
또는 NR₁₄로 1회 이상 차단되고 OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), 페닐, 할로겐, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$

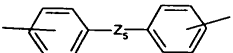
및/또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18}\text{)}_2$ 로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알킬; 페닐, CN, NCO, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—CH}_2$, $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}_{18}$,

$\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OR}_{18}$ 및/또는 $\text{—}\overset{\text{A}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N(R}_{18}\text{)}_2$ 로 일치환 또는 다치환된 C₁-C₁₂ 알콕시; 각각의 경우, 치환되지 않거나 C₁-C₂₀ 알킬, OR₁₁, CF₃ 또는 할로겐으로 치환된 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실; 치환되지 않은 C₂-C₁₂ 알케닐 또는

페닐, 비페닐릴 또는 나프틸로 치환된 C₂-C₁₂ 알케닐; C₅-C₁₂ 사이클로알케닐; 또는 라디칼 (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) 또는 (t) 중의 어느 하나이고, Z₂가 C₁-C₁₂ 알킬렌; 0로 1회 이상 차단된 C₂-C₁₂ 알킬렌; C₂-C₁₂ 알케닐렌; 0로 1회 이상 차단된 C₂-C₁₂ 알케닐렌; C₅-C₈ 사이클로알킬렌; O, S 또는

NR₁₄로 차단된 C₃-C₅ 사이클로알킬렌; C₅-C₈ 사이클로알케닐렌; O, S 또는 NR₁₄로 차단된 C₃-C₅ 사이클로알케닐렌 (여기서, 라디칼 C₁-C₁₂ 알킬렌, C₂-C₁₂ 알킬렌, C₂-C₁₂ 알케닐렌, C₅-C₈ 사이클로알킬렌 및 C₃-C₈ 사이클로알케닐

렌은 OR₁₁로 치환되거나 치환되지 않는다); 라디칼 ,  또는

 중의 하나(여기서, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬, OR₁₁, 페닐, (CO)-OR₁₈, (CO)-R₁₈ 및/또는 (CO)-N(R₁₈)₂로 방향족에서 치환되거나 치환된다) 중의 하나; 또는 그룹(r)이며, Z₃은 CH₂,

CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이고, Z₄는 S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ 또는 직접 결합이며, Z₅는 O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂ 또는 C(CF₃)₂이고, Z₆ 및 Z₇은 서로 독립적으로 CH₂, CHCH₃ 또는 C(CH₃)₂이며, r은 0, 1 또는 2이고, s는 내지 12이며,

q는 0 내지 50이고, t 및 p는, 각각의 경우, 0 내지 20이며, E, G, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬; 치

환되지 않은 페닐; 또는 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬로 치환된 페닐이고, R₁₄는 수소, 페닐 또는 C₁-C₄ 알킬이며, R₁₅

는 R₁₁에서 정의한 것 중의 어느 하나이거나, 화학식 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ 라디칼이

고, R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 R₁₂에서 정의한 것 중의 어느 하나이거나, 화학식 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}_{18} \end{array}$ 또

는 $\begin{array}{c} \text{A}_1 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R}_{18})_2 \end{array}$ 의 라디칼이며, R₁₈은 수소, C₁-C₂₄ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₈ 사이클로알킬, 페닐, 벤질; 또는 0 또는 S로 1회 이상 차단되고 치환되지 않거나 OH로 치환될 수 있는 C₂-C₂₀ 알킬이고, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 R₆에서 정의한 것 중의 어느 하나이거나, NO₂, CN, SO₂R₂₄, CF₃ 또는 할로젠인, 화학식 3의 화합물도 중요하다.

<225>

본 발명에 따르는 화학식 3의 화합물의 예는, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐메틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐에틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐프로필포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐부틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐펜틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐헥실포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐헵틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐옥틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐도데실포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐이소프로필포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐이소부틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아밀포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-에틸헥실포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-3급-부틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-1-메틸프로필포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐이소펜틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐메톡시에톡시포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐벤질포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 메틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 에틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 헥실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 옥틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 도데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 이소프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 이소부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 아밀 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산-2-에틸헥실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산-3급-부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산-1-메틸프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산-2-프로피온산 이소펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐-2-프로피온산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 메틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 에틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 헥실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 옥틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 도데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 이소프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 이소부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 아밀 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 2-에틸헥실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 3급-부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 1-메틸 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 이소펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐아세트산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤조일페닐메틸포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤조일페닐에틸포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤조일페닐프로필포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤조일페닐부틸포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤조일페닐펜틸포스핀 옥사이드; 2,6-디메틸벤

[illegible]

온산

2,4,4- Ξ [illegible]

페닐아세트산 1-메틸프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일페닐아세트산 이소펜
틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-비스(트리플루오로메틸)-벤조일페닐아세트산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀
옥사이드; 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조일페닐아세트산 벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-비스(트리플루
오로메틸)벤조일페닐아세트산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐메틸포스
핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐에틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐프로필-포스핀 옥사이드;
2,6-디클로로벤조일페닐부틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐헥실포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일
페닐핵심포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐헵틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐옥틸포스핀 옥
사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐도데실포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐이소프로필-포스핀 옥사이드;
2,6-디클로로벤조일페닐이소부틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아밀포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤
조일페닐-2-에틸핵심포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-3급-부틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페
닐-1-메틸프로필포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐이소펜틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐메
톡시에톡시포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐벤질포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2,4,4-트리
메틸펜틸포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 메틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로
벤조일페닐-2-프로피온산 에틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 프로필 에스테
르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조
일페닐-2-프로피온산 펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 핵심 에스테르 포
스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 옥틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐
-2-프로피온산 데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 도데실 에스테르 포스핀
옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 이소프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페
닐-2-프로피온산 이소부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 아밀 에스테르 포
스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 2-에틸핵심 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조
일페닐-2-프로피온산 3급-부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 1-메틸프로필
에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 이소펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디
클로로벤조일페닐-2-프로피온산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산
벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐-2-프로피온산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥
사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 메틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 에
틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로
로벤조일페닐아세트산 부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 펜틸 에스테르 포스핀
옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 핵심에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 옥
틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로
벤조일페닐아세트산 도데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 이소프로필 에스테르
포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 이소부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페
닐아세트산 아밀 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 2-에틸핵심 에스테르 포스핀 옥사
이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 3급-부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산
1-메틸프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 이소펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드;
2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 벤
질에스테르 포스핀 옥사이드; 2,6-디클로로벤조일페닐아세트산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드;
2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐메틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐에틸포스핀 옥사이드;
2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐프
曠?포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐부틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐펜틸
포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐핵심-포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐헵틸포스
핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐옥틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐도데실-포스핀
옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐이소프로필포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐이소부틸포
스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐아밀포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐-2-에틸핵심
포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐-3급-부틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐-1-메
틸프로필포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐이소펜틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페
닐메톡시에톡시포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐벤질포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조
일페닐-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐-2-프로피온산 메틸 에스테르 포스
핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐-2-프로피온산 에틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸
벤조일페닐-2-프로피온산 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라메틸벤조일페닐-2-프로피온산 부틸
에스테르 포스핀 옥사이드; 2,3,4,6-테트라-메틸벤조일페닐-2-프로피온산 펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드;

[illegible]

[illegible]

[illegible]

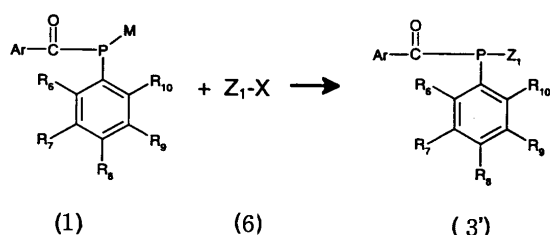
테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐-2-프로피온산 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐-2-프로피온산 벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐-2-프로피온산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 메틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 에틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 옥틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 도데실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 이소프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 이소부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 아밀 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 2-에틸헥실 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 3급-부틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 1-메틸프로필 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 이소펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산- 메톡시에톡시 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 벤질 에스테르 포스핀 옥사이드; 2-클로로-6-메톡시벤조일페닐아세트산 2,4,4-트리메틸펜틸 에스테르 포스핀 옥사이드가 있다.

<226> 화학식 3의 화합물은 화학식 1의 상응하는 화합물을 화학식 6의 화합물과 반응시켜 수득하며, 먼저 x가 0인 화학식 3의 화합물(즉, 화학식 3'의 화합물)은 다음과 같이 제조한다:

화학식 6

<227> Z_1-X

반응식 7



<228>

<229> 위의 화학식 6과 반응식 7에서,

<230> Ar, M, X 및 R_6 내지 R_{10} 은 위에서 정의하거나 청구항에서 정의한 바와 같고,

<231> Z_1 은, 그룹(v), 그룹(w) 및 C_1-C_{24} 알킬티오를 제외하고는, 청구의 범위 제3항에서 정의한 바와 같다[Z_1 이 그룹(v) 또는 (w) 또는 C_1-C_{24} 알킬티오인 화합물의 제조방법은 다음에 기술한다].

<232> A가 0 또는 S인 화학식 3의 화합물을 제조하는 경우, 화학식 3'의 화합물을 통상의 방법으로 분리한 후에 또는 분리하지 않은 채로 화학식 3'의 화합물의 산화 또는 황화 반응을 수행한다. 이러한 방법 조건은 화학식 2의 화합물 제조시에 기재한 바와 유사하다.

<233> Z_1 이 라디칼(v) 또는 라디칼(w)이거나 C_1-C_{24} 알킬티오인 화학식 3의 화합물이 바람직할 경우, 화학식 1의 화합물을 화학식 Z_1-SO_2-X 의 화합물(Z_1 은 위에서 정의한 바와 같고, X는 청구항에서 정의한 바와 같다)과 반응시키면, 중간 단계 없이 A가 0이고 x가 1인 화학식 3의 화합물이 바로 수득된다. 따라서, 산화 단계를 수행할 필요가 없다.

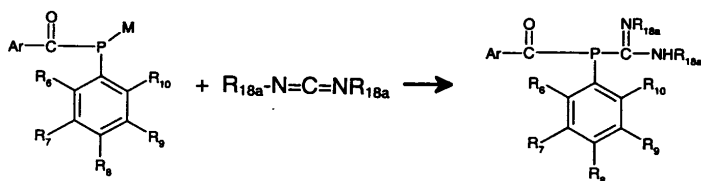
<234> 유사한 반응이, 예를 들면, 문헌[참조: Houben-Weyl, E2, Methoden der Organischen Chemie, 4th edition, pages 222-225]에 기재되어 있다.

<235> Z_1 이 라디칼(v) 또는 라디칼(w)이거나 C_1-C_{24} 알킬티오이고 A가 황인 화학식 3의 화합물을 제조하고자 하는

경우, 예를 들면, 상기한 바와 같은 상응하는 옥사이드를 설파이드로 전환시킬수 있다. 이는, 예를 들면, 상응하는 포스핀 옥사이드를 고비점 용매 속에서 과량의 P_2O_5 또는 황원소와 반응시킴으로써 가능하다. 이러한 반응, 즉 $P=O$ 결합이 $P=S$ 로 전환되는 반응은, 예를 들면, 문헌[참조: L. Horner et al., Chem. Ber. 92, 2088(1959)] 및 미국 특허공보 제2,642,461호에 기재되어 있다. 원칙적으로, 먼저 상응하는 포스핀 옥사이드 화합물을 환원시켜 각각의 포스핀을 수득한 다음 포스핀을 황화시킬 수도 있다. 즉, 적당한 환원제를 사용하여 $P=O$ 결합을 환원시켜 포스핀을 수득하고, 이어서 황원소를 사용하여 황화시켜 $P=S$ 결합을 수득한다. 사용 가능한 환원제는, 예를 들면, $LiAlH_4$, $Ca(AlH_4)_2$, CaH_2AlH_3 , $SiHCl_3$, $PhSiH_3$ 및 문헌[참조; Organic Phosphorous Compounds, Wiley-Interscience 1972, Vol. 1, pages 45-46 and Vol. 3, pages 408-413]에 기재되어 있는 시약이다.

<236> A_1 이 NR_{18a} 인 화학식 3의 화합물은, 예를 들면, 화학식 1의 화합물을 카보디이미드와 반응시켜 제조한다.

반응식 8



<237>

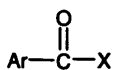
<238> 본 발명은

<239> (1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 5의 이금속화 아릴포스핀과 대략 1:1의 몰 비로 반응시키고,

<240> (2) 생성물을 화학식 6의 화합물과 약 1:1의 몰 비로 후속적으로 반응시키고,

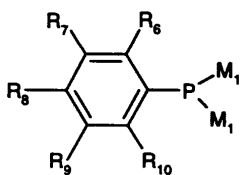
<241> (3) A가 산소 또는 황인 화학식 3의 화합물이 수득되면, 수득한 포스핀 화합물을 후속적으로 산화 또는 가황시켜, 화학식 3의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

<242> 화학식 4



<243>

<244> 화학식 5



<245>

<246> 화학식 6

<247> Z_1-X

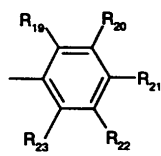
<248> 위의 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6에서,

<249> Ar, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 위에서 정의한 바와 같고,

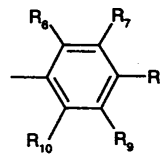
<250> X는 Cl 또는 Br이고,

<251> M_1 은 Na, Li 또는 K이며,

<252> Z_1 은 그룹(v), 그룹(w) 및 C_1-C_{24} 알킬티오를 제외하면, 위에서 정의한 바와 같되,



Z_1 이 라디칼 이면, 당해 라디칼은 화학식 5의 일부인 라디칼 과 동일하지 않다.



<253>

또한, Z_1 이 C_2-C_{24} 알킬인 화학식 3의 화합물은,

<254>

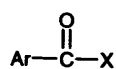
(1) 화학식 4의 아실 할라이드를 화학식 7의 비대칭 포스핀과 대략 1:1의 몰 비로 염기의 존재하에 반응시켜 상응하는 아실포스핀을 수득하고,

<255>

(2) 이렇게 하여 수득한 아실포스핀을 후속적으로 산화 또는 가황시켜 수득할 수 있다.

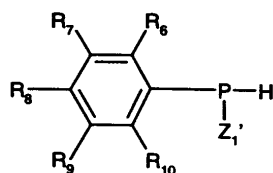
<256>

화학식 4



<257>

화학식 7



<258>

위의 화학식 4 및 화학식 7에서,

<259>

Ar, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 위에서 정의한 바와 같고,

<260>

X는 Cl 또는 Br이고,

<261>

Z_1' 은 C_1-C_{24} 알킬이다.

<262>

당해 제조방법은 신규하고, 또한 본 발명에 의하여 제공된다.

<263>

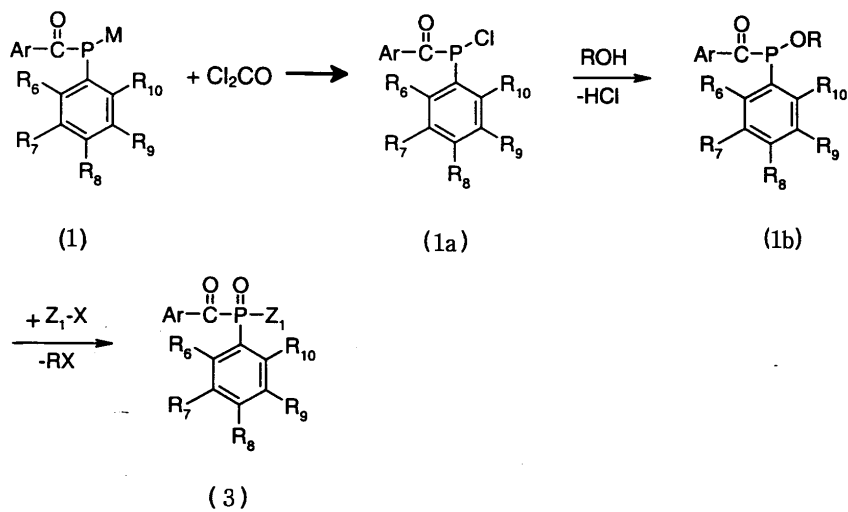
이러한 방법에 적합한 염기는, 예를 들면, 오가노리튬 화합물, 예를 들면, 부틸리튬 또는 유기 질소 염기(예: 3급 아민 또는 피리딘)이다.

<264>

<265>

또한, 화학식 3의 화합물은 화학식 1의 화합물을 문헌[참조: W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794; GB 904 086; Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol. 1, page 28; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XII/1, page 201]에 기재되어 있는 바와 유사하게 포스핀과 반응시켜 상응하는 화학식 1a의 포스핀을 수득함으로써 제조할 수도 있다. 화학식 1a의 화합물은 문헌[참조: Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol. 4, page 268-269]에 기재되어 있는 바와 같이 알콜과 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 수득하고, 이어서 바로 문헌[참조: K. Sasse, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XII/1, page 433]의 방법과 유사하게 화학식 6의 오가노할라이드와 반응시켜 화학식 3의 화합물을 수득한다. 이 경우, 산화 및 황화 단계는 필요치 않다.

반응식 9



위의 반응식 9에서,

Ar은 제1항에 정의한 바와 같고,

Z₁은 제3항에 정의한 바와 같고,

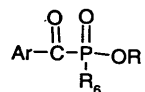
X는 Cl 또는 Br이고,

R₆ 및 M은 제1항에 정의한 바와 같고,

R은 알콜 라디칼, 예를 들면, C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실 또는 벤질이다.

화학식 1b의 화합물을 적합한 산화제, 예를 들면, 퍼옥소산, 과산화수소 또는 과산화수소/우레아를 사용하여 산화시켜 상응하는 화학식 1c의 포스핀산 에스테르를 수득할 수 있다.

화학식 1c



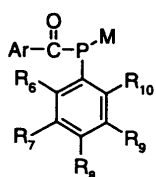
따라서, 본 발명은

(1) 제1항에 따르는 화학식 1의 화합물을 포스겐과 반응시켜 상응하는 화학식 1a의 포스핀 클로라이드를 수득하고,

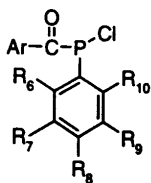
(2) 알콜과 후속적으로 반응시켜 화학식 1b의 화합물을 수득하고,

(3) 수득한 화학식 1b의 화합물을 오가노할라이드 Z₁-X(여기서, Z₁은 제3항에서 정의한 바와 같지만, 화학식 1의 Ar과 동일하지 않고, X는 Cl 또는 Br이다)와 반응시켜 화학식 3의 화합물을 수득함으로써, A가 산소이고 x가 1인 화학식 3의 화합물의 제조방법을 제공한다.

화학식 1

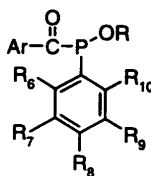


<282> 화학식 1a



<283>

<284> 화학식 1b



<285>

<286> 위의 화학식 1, 화학식 1a 또는 화학식 1b에서,

<287> Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 위에서 정의한 바와 같고,

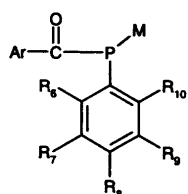
<288> R은 알콜의 라디칼이다.

<289> 또 다른 방법, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,298,738호 또는 미국 특허공보 제4,324,744호에 기재되어 있는 방법에 의해 본 발명에 따르는 화학식 3의 화합물을 수득하는 것 또한 고려할 수 있다.

<290> 본 발명은 모노아실포스핀, 비스아실포스핀, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 또는 모노아실포스핀 설파이드 또는 비스아실포스핀 설파이드를 제조하기 위한 출발 물질로서의 화학식 1의 화합물의 용도를 제공한다.

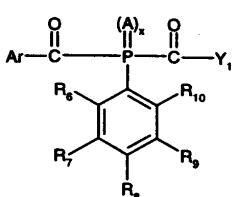
<291> 또한 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물이 바람직하다.

<292> 화학식 1



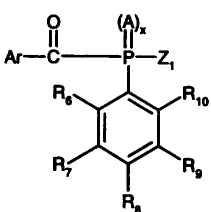
<293>

<294> 화학식 2



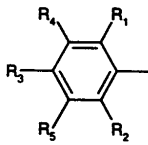
<295>

<296> 화학식 3



<297>

<298> 위의 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서,



<299> Ar은 그룹 이고,

<300> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 G-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,

<301> R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소 또는 G-C₄ 알킬이고,

<302> R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소, C₁-C₄ 알킬, OR₁₁ 또는 페닐이고,

<303> R₁₁은 C₁-C₄ 알킬, C₂-C₈ 알케닐 또는 벤질이고,

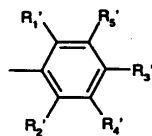
<304> M은 수소 또는 Li이고,

<305> A는 O 또는 S이고,

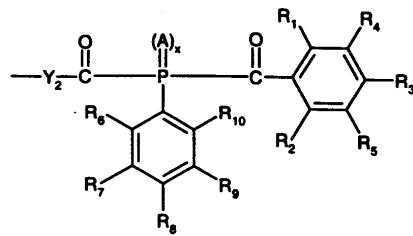
<306> x는 1이고,

<307> Y₁은 치환되지 않거나 하나 이상의 페닐로 치환된 C₁-C₄ 알킬; 또는 나프틸, 안트라실, OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇), OR_{11a},

N(R_{18a})(R_{18b}),



또는

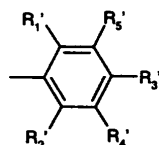


이고,

<308> Y₂는 치환되지 않은 페닐렌 또는 G-C₄ 알킬로 1 내지 4회 치환된 페닐렌이고,

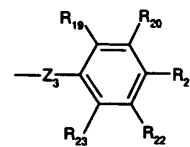
<309> R₁' 및 R₂'은 서로 독립적으로 R₁ 및 R₂에 대해 정의한 바와 같고,

<310> R₃', R₄' 및 R₅'은 서로 독립적으로 R₃, R₄ 및 R₅에 대해 정의한 바와 같고,

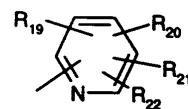


<311> 단, Y₁이 라디칼, 나프틸 또는 안트라실인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 벤질 그룹과 동일하지 않고,

<312> Z₁은 C₁-C₁₂ 알킬; 페닐, 할로겐 또는 $\text{C}(\text{A})\text{OR}_{18}$ 로 치환된 C₁-C₄ 알킬; 치환되지 않은 C₂-C₈ 알케닐 또는 C₆-C₁₂

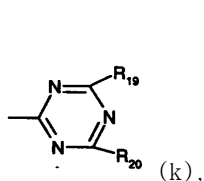


(g),

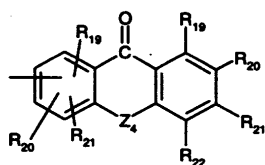


(h),

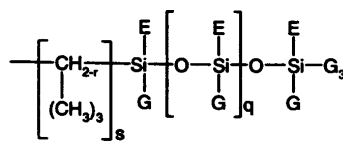
아릴, CN, (CO)OR₁₅ 또는 (CO)N(R₁₈)₂로 치환된 C₂-C₈ 알케닐 또는



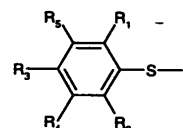
(k),



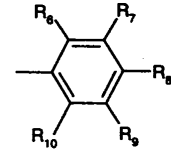
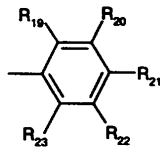
(m),



(p) 또는



(v)이고,



<313> 단, Z_1 이 라디칼 인 경우, 이는 인원자에 존재하는 다른 방향족 라디칼 지 않고,

<314> Z_3 은 CH_2 이고,

<315> Z_4 는 S이고,

<316> r 은 0이고,

<317> s 는 1 내지 4의 수이고,

<318> q 는 0 내지 4의 수이고,

<319> E, G, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 치환되지 않은 $G-C_4$ 알킬; 염소로 치환된 $G-C_4$ 알킬이고,

<320> R_{11a} 는 OR_{15} , 할로젠 또는 $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$ 로 치환된 C_1-C_8 알킬; C_2-C_6 알케닐, C_3-C_6 사이클로알킬 또는 C_7-C_{12} 아릴알킬; 또는 C_1-C_4 알킬로 1회 이상 치환될 수 있는 $G-C_{10}$ 아릴이고,

<321> R_{15} 는 C_1-C_8 알킬 또는 $(\text{CO})R_{18}$ 이고,

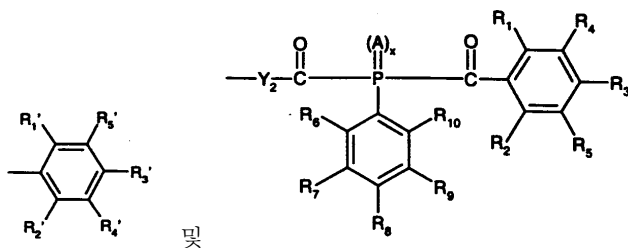
<322> R_{16} 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬; C_2-C_6 알케닐, C_3-C_6 사이클로알킬, 페닐 또는 벤질이거나, R_{16} 및 R_{17} 은 함께 O, S 또는 NR_{18} 로 차단될 수 있는 $G-C_5$ 알킬렌을 형성하고,

<323> R_{18} 은 C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알케닐이고,

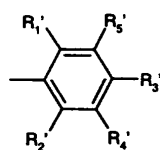
<324> R_{18a} 및 R_{18b} 는 서로 독립적으로 OR_{15} , 할로젠, $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 또는 $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$ 로 치환된 C_1-C_8 알킬; C_2-C_8 알케닐; $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 로 치환되거나 메틸로 1회 이상 추가로 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬; C_1-C_4 알킬 및/또는 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 로 치환될 수 있는 $G-C_{10}$ 아릴; 또는 C_7-C_{12} 아릴알킬이며,

<325> R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 수소, CF_3 , CCl_3 또는 할로젠이다.

<326> 또한, R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 메틸, 메톡시 또는 염소이고, R_3 , R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이며, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 이 수소이고, M이 Li이며, A가 O이고, x가 1이며, Y_1 이 C_1-C_4 알킬이거나 라디칼

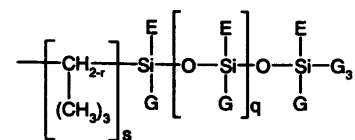
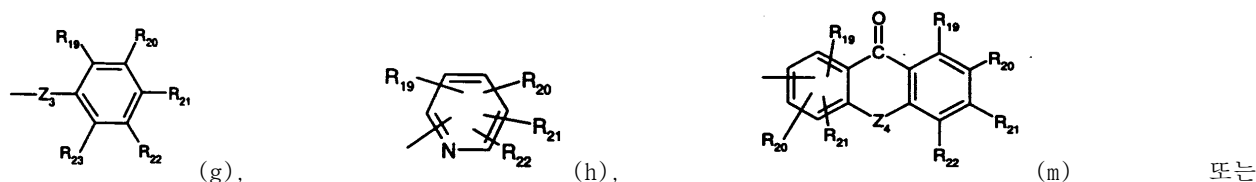


중의 하나이고, Y_2 가 페닐렌이며, R_1' 및 R_2' 가 서로 독립적으로 R_1 및 R_2 에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖고, R_3' , R_4' 및 R_5' 가 서로 독립적으로 R_3 , R_4 및 R_5 에서



정의한 바와 동일한 의미를 갖고, 단, Y_1 이 화학식 의 라디칼인 경우, 이는 인원자에서 다른 벤

조일 그룹과 동일하지 않고, Z_1 이 C_1 - C_{12} 알킬, 또는 라디칼 $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{R}_{18}}{\text{C}}}\text{---OR}_{18}$ 로 치환된 C_1 - C_4 알킬이거나, 라디칼



(p) 중의 하나이며, Z_3 이 CH_2 이고, Z_4 가 S이며, r이 0이고, s가 1 내지 4이며, q가 0이고, E, G, G_3 및 G_4 가 서로 독립적으로 치환되지 않거나 염소로 치환된 C_1 - C_4 알킬이며, R_{18} 이 C_1 - C_8 알킬이고, R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 이 수소, CF_3 , CCl_3 또는 할로젠인, 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물도 중요하다.

<327> 본 발명에 따르면, 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물을 에틸렌성 불포화 화합물 또는 이들 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합용 광개시제로서 사용할 수 있다.

<328> 이러한 용도는 다른 광개시제 및/또는 그외의 첨가제와 배합하는 경우에도 적용될 수 있다.

<329> 따라서, 본 발명은, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(a) 및 광개시제로서의 하나 이상의 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물(b)를 포함하고, 이외에 다른 광개시제(c) 및/또는 그외의 첨가제(d)를 추가로 포함할 수 있는, 광중합성 조성물에 관한 것이다.

<330> 이러한 조성물에서, x가 1인 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물, 특히 x가 1이고 A가 산소인 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<331> 불포화 화합물은 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 비교적 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 갖는 단량체의 예는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트이다. 규소 또는 불소 개질된 수지, 예를 들면, 실리콘 아크릴레이트도 중요하다. 추가의 예로는, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드가 있다.

<332> 2개 이상의 이중 결합을 갖는 단량체의 예로는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트가 있다.

<333> 고분자량(올리고머성) 다중불포화 화합물의 예로는 아크릴화 에폭시 수지, 폴리우레탄, 아크릴화되거나 비닐 에테르 또는 에폭시 그룹을 함유하는 폴리메테르 및 폴리에스테르가 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예로는 말레산, 프탈산 또는 하나 이상의 디올로부터 주로 제조되고 분자량이 약 500 내지 3,000인 불포화 폴리에스테르 수지가 있다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리메테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레이트 말단화된 올리고머를 사용할 수도 있다. 특히, 국제 공개공보 제 90/01512호에 기재되어 있는 바와 같이 비닐 에테르 그룹을 갖는 올리고머와 중합체와의 배합물이 매우 적합하다. 그러나, 비닐 에테르와 말레산 관능화 단량체와의 공중합체가 또한 적합하다. 이러한 불포화 올리고머는 예비중합체라고도 할 수 있다.

<334> 특히 적합한 화합물의 예로는, 에틸렌성 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에톡사이드의 에스테르, 및 주쇄

또는 측쇄에 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄, 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, (메트)아크릴산 그룹을 측쇄에 갖는 중합체 및 공중합체, 및 이러한 하나 이상의 중합체들의 혼합물이 있다.

<335> 불포화 카복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

<336> 적합한 폴리올은 방향족 폴리올, 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예로는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 노볼락 및 레졸이 있다. 폴리에폭사이드의 예는 이러한 폴리올, 특히 방향족 폴리올을 기본으로 하는 폴리에폭사이드 및 에피클로로하이드린이다. 또한, 중합체 쇄 또는 측쇄에 하이드록실 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 하이드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 이의 공중합체도 폴리올로서 적합하다. 추가의 적합한 폴리올에는 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르가 있다.

<337> 지방족 및 지환족 폴리올의 예로는 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이 있다.

<338> 폴리올은 한 개의 불포화 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산을 사용하여 일부 또는 전부 에스테르화할 수 있으며, 여기서 부분 에스테르 중의 유리 하이드록실 그룹은, 예를 들면, 다른 카복실산으로 에테르화 또는 에스테르화되는 등으로 개질될 수 있다.

<339> 에스테르의 예로는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리시이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물이 있다.

<340> 성분(a)로서는 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아미드가 또한 적합하다. 이러한 폴리아민의 예로는 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,2-부틸렌디아민, 1,3-부틸렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디 β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)에탄 또는 디(β -아미노프로폭시)에탄이 있다. 추가의 적합한 폴리아민은 측쇄에 부가적인 아미노 그룹을 포함하거나 포함하지 않는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예로는, 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸메타크릴레이트, N(β -하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드가 있다.

<341> 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산의 일부는 다른 디카복실산으로 대체할 수 있다. 이들은 에틸렌성 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카복실산 및 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민으로부터 유도되거나, 특히, 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 비교적 장쇄 화합물로부터 유도될 수도 있다. 폴리우레

탄의 예는 포화되거나 불포화된 디이소시아네이트 및 불포화되거나 포화된 디올로 구성된 화합물이다.

- <342> 폴리부타디엔과 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체의 예로는 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 비닐 클로라이드가 있다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 함유하는 중합체도 공지되어 있다. 이들의 예로는 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, 비닐 알콜의 단독중합체 또는 공중합체, (메트)아크릴산을 사용하여 에스테르화시킨 이의 하이드록시알킬 유도체, 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 사용하여 에스테르화시킨 (메타)아크릴레이트의 단독중합체 또는 공중합체가 있다.
- <343> 광중합성 화합물은 단독으로 사용하거나 바람직한 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <344> 본 발명에 따르는 조성물에 결합제를 첨가할 수 있다: 이는 특히, 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우에 유리하다. 결합제의 양은, 예를 들면, 고체 총량을 기준으로 하여, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합제는 적용 분야와 이에 따라 요구되는 특성, 예를 들면, 수성 또는 유기 용매 시스템에서의 현상 용이성, 기관에의 밀착성 및 산소에 대한 민감도에 따라 선택한다.
- <345> 적합한 결합제의 예는 분자량이 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인 중합체이다. 이의 예로는, 단독중합체 및 공중합체 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산, 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트)의 공중합체; 셀룰로즈 에스테르 및 셀룰로즈 에테르, 예를 들면, 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포말, 폐환된 고무, 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트와 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌아디프아미드)와 같은 중합체, 및 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)가 있다.
- <346> 불포화 화합물은 또한 비-광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적으로 건조시킨 중합체 또는 유기 용매 중의 이의 용액, 예를 들면, 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세토부티레이트일 수 있다. 그러나, 이들은 또한 화학 경화성 또는 열 경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수도 있다. 열경화성 수지의 동시 사용은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교결합되는 소위 하이브리드 시스템에서 사용시 중요하다.
- <347> 본 발명에 따르는 광개시제는 또한 문헌[참조: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume III, 296-328, Verlag W. A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf, 1976]에 기재되어 있는 바와 같이 산화적 건조 시스템을 경화시키기 위한 개시제로서 적합하다.
- <348> 광개시제 이외에, 광중합성 혼합물은 또한 각종 첨가제(d)를 함유할 수 있다. 이의 예로는, 조기 중합을 막기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애된 페놀(예: 2,6-디(3급 부틸)-p-크레졸)이 있다. 어두운 상태에서의 저장 안정성을 높이기 위해, 예를 들면, 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트와 같은 구리 화합물, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트와 같은 인 화합물, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드와 같은 4급 암모늄 화합물, 또는 N-디에틸하이드록실아민과 같은 하이드록실아민 유도체를 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 차단하기 위해, 중합체에서의 용해도 부족으로 인해 중합 반응 초기에 표면으로 이동하여 투명한 표면층을 형성하여 공기의 유입을 방지하는 파라핀 또는 유사한 왁스형 성분을 첨가할 수 있다. 산소불투과층을 사용할 수도 있다. 사용할 수 있는 광보호제에는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-트리아진 유형의 것이 포함된다. 이들 화합물은 입체 장애된 아민(HALS)을 포함하거나 포함하지 않고 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <349> 이러한 UV 흡수제 및 광 차단제의 예는, 다음과 같다.
- <350> 1. 2-(2'-(하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-(하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-(하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-(하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-(하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-(하이드록시페닐)-5-클로

로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(a,a-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일 페놀]; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환반응 생성물; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2^-$ (여기서, R = 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일 페닐).

- <351> 2. 꺾어2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥톡시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.
- <352> 3. 꺾어치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 2,4-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트.
- <353> 4. 꺾어아크릴레이트, 예를 들면, 에틸 및 이소옥틸 α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카보메톡시신나메이트, 메틸 및 부틸 α -시아노- β -메틸p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카보메톡시p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.
- <354> 5. 꺾어입체 장애된 아민, 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라-메틸피페리딜) 석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리디닐)n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산과의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 니트릴로아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타-메틸피페리딜) 2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)-말로네이트, 3-n-옥틸 7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딜) 석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필-아미노)에탄과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필-아미노)에탄과의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온, 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-하이드록시에틸)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-비스[1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민과의 축합 생성물.
- <355> 6. 꺾어옥살아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥사닐리드와 이의 혼합물, o-메톡시 및 p-메톡시와 o-에톡시 및 p-에톡시가 치환된 옥사닐리드와의 혼합물.
- <356> 7. 꺾어2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,5-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-

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

<357> 8. 궤포스파이트 및 포스포나이트. 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬포스파이트, 페닐 디알킬포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸디벤즈-[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 메틸포스파이트, 및 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 에틸포스파이트.

<358> 성분(d)로서 적합한 UV 흡수제 및 광 차단제의 예는 또한, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제180548호에 기재된 바와 같은, "크립토(Krypto)-UVA"이다. 예를 들면, 문헌[참조: Hida et al., RadTech Asia 97, 1997, page 212]에 기재되어 있는 바와 같은 잠재성 UV 흡수제를 사용할 수도 있다.

<359> 또한, 당해 기술분야의 통상적인 첨가제, 예를 들면, 대전방지제, 균염 조제 및 접착 개선제도 사용할 수 있다.

<360> 광중합을 촉진시키기 위하여, 추가의 첨가제(d)로서, 대다수의 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸 p-디메틸아민벤조에이트 또는 미슐러스 케톤을 첨가할 수 있다. 아민의 작용은 방향족 케톤, 예를 들면, 벤조페논형의 첨가로 강화시킬 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용할 수 있는 아민의 예는 유럽 공개특허공보 제339841호에 기재되어 있는 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 기타 촉진제, 컨디셔너 및 자동 산화제는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제438123호 및 영국 공개특허공보 제2180358호에 기재되어 있는 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드 및 포스핀이다.

<361> 본 발명에 따르는 조성물에 당해 기술분야에서 통상적인 연쇄 전이제를 가할 수 있다. 이의 예는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이다.

<362> 광중합은 추가의 첨가제(d)로서 광증감제를 첨가하여 촉진시킬 수도 있고, 광증감제는 스펙트럼 감도를 이동시키고/거나 확장시킨다. 이는, 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티옥산톤, 특히 또한 이소프로필티옥산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴 케톤 및 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 캄포 퀴논, 또한 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료이다.

<363> 광증감제로서, 또한, 예를 들면, 위에서 제공된 아민을 고려할 수 있다.

<364> 이러한 광증감제의 추가의 예는 다음과 같다.

<365> 1. 궤티옥산톤

<366> 티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-도데실티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 1-메톡시카보닐티옥산톤, 2-메톡시카보닐티옥산톤, 3-(2-메톡시에톡시카보닐)티옥산톤, 4-부톡시카보닐티옥산톤, 3-부톡시카보닐-7-메틸티옥산톤, 1-시아노-3-클로로티옥산톤, 1-메톡시카보닐-3-클로로티옥산톤, 1-메톡시카보닐-3-메톡시티옥산톤, 1-메톡시카보닐-3-아미노티옥산톤, 1-메톡시카보닐-3-페닐설퍼릴티옥산톤, 3,4-디-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐)티옥산톤, 1-메톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티옥산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸티옥산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티옥산톤, 2-모르폴리노메틸티옥산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티옥산톤, n-알릴티옥산톤-3,4-디카복시이미드, n-옥틸티옥산톤-3,4-디카복시이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)티옥산톤-3,4-디카복시이미드, 1-페녹시티옥산톤, 6-메톡시카보닐-2-메톡시티옥산톤, 6-메톡시카보닐-2-메틸티옥산톤, 티옥산톤-2-폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9h-티옥산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

<367> 2. 궤벤조페논

<368> 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤

조페논, 4,4'-디메틸아미노-벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오펜일)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)-벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소2-프로페닐)-옥시]에틸벤젠메탄아미늄 클로라이드;

<369> 3. 궤3-아실쿠마린

<370> 3-벤조일쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(프로폭시)쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로쿠마린, 3,3'-카보닐비스[5,7-디(프로폭시)-쿠마린], 3,3'-카보닐비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노-쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린;

<371> 4. 궤3-(아로일메틸렌)티아졸린

<372> 3-메틸-2-벤조일메틸렌-b-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌벤조-티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-b-나프토티아졸린;

<373> 5. 궤기타 카보닐 화합물

<374> 아세토펜, 3-메톡시아세토펜, 4-페닐아세토펜, 벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 9,10-안트라퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 크산톤, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질인덴)사이클로펜타논, α-(과라-디메틸아미노-벤질인덴) 케톤, 예를 들면, 2-(4-디메틸아미노벤질인덴)인단-1-온 또는 3-(4-디메틸아미노페닐)-1-인단-5-일프로피논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드.

<375> 또한, 경화 방법은 특히 (예를 들면, 이산화이탄과 함께) 안료화 조성물에 의해 보조될 수 있고, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제245639호에 기재되어 있는 바와 같이, 열 조건하에 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설파이드, 펜타자디엔, 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면, t-부틸 하이드로퍼옥사이드를 추가의 첨가제(d)로서 가함으로써 보조할 수도 있다.

<376> 추가의 첨가제(d)로서, 본 발명에 따르는 조성물은 광재생성 염료, 예를 들면, 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 방사선-불피성 트리할로메틸 화합물을 포함할 수도 있다. 유사한 조성물이, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제445624호에 기재되어 있다.

<377> 목적하는 용도에 따라, 추가의 통상적인 첨가제(d)는 광학 증백제, 충전제, 안료, 백색 안료, 착색 안료, 염료, 대전방지제, 습윤화제 또는 균염 보조제이다.

<378> 두꺼운 안료화 피막을 경화시키기 위해, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,013,768호에 기재되어 있는 바와 같이, 미세유리 비드나 분쇄된 유리 섬유를 가하는 것이 적합하다.

<379> 당해 조성물은 염료 및/또는 백색 안료나 착색 안료를 포함할 수도 있다. 목적하는 용도에 따라, 무기 안료와 유기 안료 둘 다를 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지되어 있으며, 그 예로서는, 예를 들면, 금홍석이나 예추석 유형의 이산화티탄 안료, 카본 블랙, 산화아연, 예를 들면, 아연 화이트, 산화철, 예를 들면, 산화철 옐로우, 산화철 레드, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나데이트, 카드뮴 옐로우 또는 카드뮴 레드가 있다. 유기 안료의 예는 모노아조 안료나 비스아조 안료와 이의 금속 착물, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들면, 페릴렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 또는 트리페닐메탄 안료, 및 디케토피롤로피롤, 이소인돌리논, 예를 들면, 테트라클로로이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 벤지미다졸론 및 퀴노프탈론 안료이다.

<380> 당해 안료는 개별적으로 사용하거나 제제 중의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<381> 목적하는 용도에 따라, 안료는 당해 기술 분야에 통상적인 양, 예를 들면, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 60중량%, 0.1 내지 30중량% 또는 10 내지 30중량%로 제제에 첨가한다.

<382> 당해 제제는, 예를 들면, 매우 다양한 부류의 유기 염료를 포함할 수도 있다. 그 예로서는 아조 염료, 메틴

염료, 안트라퀴논 염료 또는 금속 착물 염료가 있다. 통상적인 농도는, 예를 들면, 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다.

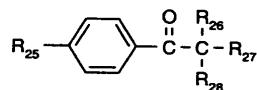
- <383> 사용되는 제제에 따라, 당해 화합물은 산을 중화시킬 수도 있고, 특히 아민을 안정화로서 사용한다. 적합한 시스템은, 예를 들면, 일본 특허공개공보 제11-199610호에 기재되어 있다. 그 예로서는 피리딘과 이의 유도체, N-알킬아닐린 또는 N,N-디알킬아닐린, 피라진 유도체, 피롤 유도체 등이 있다.
- <384> 첨가제의 선택은 당해 적용 분야와 이러한 분야에 요구되는 특성에 좌우된다. 상기 첨가제(d)는 당해 기술 분야에 통상적이므로 당해 기술 분야에 통상적인 양으로 사용한다.
- <385> 또한, 본 발명은 성분(a)로서 에멀전화되거나 물에 용해되는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- <386> 이러한 방사선-경화성 수성 예비중합체 분산액은 각종 변형물로 시판된다. 이는 물과 물에 분산된 하나 이상의 예비중합체의 분산액을 의미하는 것으로 여겨진다. 이들 시스템에서의 물의 농도는, 예를 들면, 2 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선-경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물은, 예를 들면, 95 내지 20중량%, 특히 70 내지 40중량%로 존재한다. 이들 조성물에서, 물과 예비중합체에 대해 주어진 전체 비율은 각각의 경우에 100이며, 보조제와 첨가제가 목적하는 용도에 따라 다양한 양으로 첨가된다.
- <387> 분산되고 종종 물에 용해되기도 하는 방사선-경화성 막 형성 예비중합체는 유리 라디칼로 개시할 수 있는 일관 능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 예비중합체이며, 예를 들면, 함량이 중합 가능한 이중 결합의 예비중합체 100g당 0.01 내지 1.0mol이고 또한, 평균 분자량이, 예를 들면, 400 이상, 특히 500 내지 10,000인 수성 예비중합체 분산액이 공지되어 있다. 그러나, 목적하는 용도에 따라, 고분자량의 예비중합체도 적합하다.
- <388> 중합 가능한 C-C 이중 결합을 함유하고 산가가 10 이하인 폴리에스테르, 중합 가능한 C-C 이중 결합을 함유하는 폴리에테르, 하나 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 카복실산을 갖는 분자 하나당 2개 이상의 에폭사이드 그룹을 함유하는 폴리에폭사이드의 하이드록실 함유 반응 생성물, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 및 α, β -에틸렌계 불포화 아크릴산 라디칼을 함유하는 아크릴산 공중합체가 유럽 공개특허공보 제12339호에 기재되어 있다. 이들 예비중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 유럽 공개특허공보 제33896호에 기재되어 있는 중합 가능한 예비중합체가 적합하며, 이는 평균 분자량이 600 이상이고, 카복실 그룹 함량이 0.2 내지 15%이며, 함량이 예비중합체 100g당 중합 가능한 C-C 이중 결합의 0.01 내지 0.8mol인 중합 가능한 예비중합체의 티오에테르 첨가물이다. 특정한 (메트)아크릴산 알킬 에스테르 중합체를 기재로 하는 또 다른 적합한 수성 분산액을 유럽 공개특허공보 제41125호에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수 분산성의 방사선-경화성 예비중합체가 독일 공개특허공보 제2936039호에서 발견될 수 있다.
- <389> 추가의 첨가제로서, 이들 방사선-경화성 수성 예비중합체 분산액은 상기 추가의 첨가제(d), 즉 예를 들면, 분산액 보조제, 유화제, 산화방지제, 광 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 예를 들면, 활석, 석고, 실리카, 금홍석, 카본 블랙, 산화아연, 산화철, 반응 촉진제, 균염제, 윤활제, 습윤화제, 증점제, 매팅제, 소포제 및 표면 도포 기술에 통상적인 기타 보조제를 포함할 수도 있다. 적합한 분산액 보조제는 극성 그룹, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 셀룰로즈 에테르를 갖는 수용성의 고분자량 유기 화합물이다. 사용 가능한 유화제는 비이온성이고, 적합한 경우, 이온성 유화제이기도 하다.
- <390> 본 발명에 따르는 화학식 2의 광개시제 또는 화학식 3의 광개시제는 수성 분산액에 분산될 수도 있고 분산된 형태로 경화되는 혼합물에 첨가될 수도 있다. 적합한 비이온성 또는, 적합한 경우, 이온성 유화제로 처리된, 본 발명에 따르는 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물은 혼합하고, 예를 들면, 물에 결합시켜 혼입할 수 있다. 이로써, 특히 상기된 바와 같은 수성 광경화성 혼합물에 대해 광개시제로서 사용될 수 있는 안정한 유액이 생성된다.
- <391> 특정한 경우, 본 발명에 따르는 광개시제 중의 2개 이상의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 물론, 공지된 광개시제와의 혼합물, 예를 들면, 캄포퀴논, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α -하이드록시사이클로알킬 페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시 또는 α -아미노아세토페논, 예를 들면, 4-메틸티오벤조일-1-메틸-1-모르폴리노에탄, 4-모르폴리노벤조일-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트와 이의 유도체, 이량체성 페닐 글리옥살레이트, 퍼에스테르, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제126541호에 기재되어 있는 바와 같은 벤조페논테트라카복실산 퍼에스테르, 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀

옥사이드, 예를 들면, 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2,4-디펜톡시페닐)포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진, 예를 들면, 2-[2-(4-메톡시페닐)비닐]-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 헥사아릴비스이미다졸/공개시제 시스템, 예를 들면, 2-머캅토벤조트리아졸과 배합한 오르토-클로로헥사페닐비스이미다졸, 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디플루오로-3-피롤로페닐)티탄과의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 사용 가능한 공개시제는 붕소 화합물이다.

<392> 본 발명에 따르는 공개시제를 하이브리드 시스템에 사용하는 경우, 당해 농도에서 유리 라디칼 경화 시스템과 양이온계 경화 시스템과의 혼합물은 이로써 의도되어지며, 본 발명에 따른 유리 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(또 다른 적합한 퍼옥사이드가 미국 특허공보 제4,950,581호, 제9단 제17행 내지 제25행에 기재되어 있음), 예를 들면, 미국 특허공보 제4,950,581호, 제18단 제60행 내지 제19단 제10행에 기재되어 있는 바와 같은 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 이오늄 염, 또는 사이클로펜타디에닐아렌첼(II) 착물 염, 예를 들면, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^6 -사이클로펜타디에닐)철(II)헥사플루오로포스페이트를 사용한다.

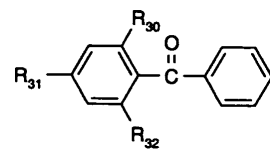
<393> 또한, 본 발명은 추가의 광개시제(c)가 화학식 8의 화합물, 화학식 9의 화합물, 화학식 10의 화합물, 화학식 11의 화합물 또는 이들의 혼합물인 조성물을 제공한다.

화학식 8



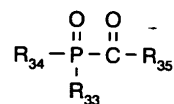
<394>

화학식 9



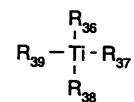
<395>

화학식 10




<396>

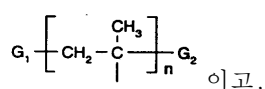
화학식 11



<397>

<398> 위의 화학식 8 내지 화학식 11에서,

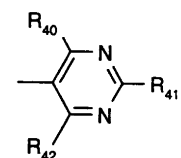
<399> R₂₅는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, -OCH₂CH₂-OR₂₉, 모르폴리노, SCH₃, 그룹  또는 그룹



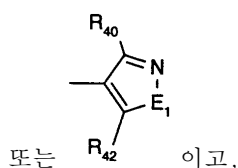
<400> n은 2 내지 10이고,

<401> G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 중합체성 단위의 말단 그룹, 특히 수소 또는 Cl이고,

- <402> R₂₆은 하이드록실, G₁-C₁₆알콕시, 모르폴리노, 디메틸아미노 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬이고,
- <403> R₂₇ 및 R₂₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆ 알킬, 페닐, 벤질, C₁-C₁₆ 알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬이거나, R₂₇과 R₂₈은 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고,
- <404> m은 1 내지 20이고,
- <405> R₂₆, R₂₇ 및 R₂₈이 모두 동시에 G₁-C₁₆ 알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ 알킬이 아닌 경우,
- <406> R₂₉는 수소, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 이고,
- <407> R₃₀ 및 R₃₂는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고,
- <408> R₃₁은 수소, 메틸 또는 페닐티오이되, 페닐티오 라디칼의 페닐 환은 치환되지 않거나 4위치, 2위치, 2,4위치 또는 2,4,6위치에서 C₁-C₄알킬로 치환되고,
- <409> R₃₃과 R₃₄는 서로 독립적으로 C₁-C₂₀알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐(단, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된다)이거나, R₃₃은 S 함유 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클 환이거나, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_{35}$ 이고,
- <410> R₃₅는 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, R₃₅는 S 함유 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클 환이고,
- <411> R₃₆ 및 R₃₇은 서로 독립적으로 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐이거나 C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₁₈ 알콕시, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 할로젠으로 1회, 2회 또는 3회 치환된 사이클로펜타디에닐이고,
- <412> R₃₈ 및 R₃₉는 서로 독립적으로 티탄-탄소 결합에 대해 2곳의 오르토 위치 중의 적어도 한 곳에서 불소원자 또는 CF₃으로 치환되며 방향족 환에서 추가의 치환체로서 치환되지 않은 피롤리닐 또는 하나 또는 2개의 C₁-C₁₂ 알킬, 디(C₁-C₁₂알킬)아미노메틸, 모르폴리노메틸, C₂-C₄ 알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포밀, 메톡시

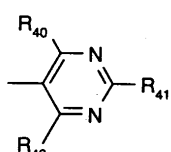


또는 페닐로 치환된 피롤리닐, 또는 폴리옥사알킬을 함유할 수 있는 페닐이거나, R₃₈ 및 R₃₉는



또는 이고,

- <413> R₄₀, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₂-C₁₂ 알케닐, C₁-C₁₂ 알콕시, 1 내지 4개의 O 원자로 연결된 C₂-C₁₂ 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 치환되지 않은 페닐 또는 C₁-C₄ 알콕시, 할로젠, 페닐티오 또는 C₁-C₄ 알킬티오로 치환된 페닐, 또는 비페닐이되, R₄₀과 R₄₂는 동시에 수소가 아니고, 라디



칼에서 R₄₀ 또는 R₄₁ 중의 하나 이상은 C₁-C₁₂ 알콕시, 하나 내지 네 개의 O 원자로 연결된 C₂-C₁₂ 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이고,

- <414> E₁은 O, S 또는 NR₄₃이고,
- <415> R₄₃은 C₁-C₈ 알킬, 페닐 또는 사이클로헥실이다.
- <416> C₁-C₁₈ 알킬로서의 R₂₅는 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물에 대해 기재한 바와 같다. 또한, C₁-C₆ 알킬로서의 R₂₇과 R₂₈ 및 C₁-C₄알킬로서의 R₂₆은 탄소원자의 각각의 수를 제외하고는 상기한 바와 같을 수 있다.
- <417> C₁-C₁₈ 알콕시는, 예를 들면, 측쇄 또는 직쇄상 알콕시, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜트-1-일옥시, 2-에틸헥실옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 도데실옥시 또는 옥타데실옥시이다.
- <418> C₂-C₁₂ 알콕시는 상응하는 수의 탄소원자를 제외하고는 상기된 바와 같다.
- <419> C₁-C₁₆ 알콕시는 상응하는 수의 탄소원자를 제외하고는 상기된 바와 같고, 데실옥시, 메톡시 및 에톡시, 특히 메톡시 및 에톡시가 바람직하다.
- <420> 라디칼 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬은 그 쇄의 말단이 C₁-C₁₆ 알킬인 1 내지 20개의 연속적인 에틸렌 옥사이드 단위를 나타낸다. 바람직하게는, m은 1 내지 10, 예를 들면, 1 내지 8, 특히 1 내지 6이다. 바람직하게는, 에틸렌 옥사이드 단위 쇄의 말단은 G-C₁₀ 알킬, 예를 들면, G-C₈ 알킬, 특히 C₁-C₄ 알킬이다.
- <421> 치환된 페닐티오 환으로서의 R₁은 바람직하게는 p-톨릴티오이다.
- <422> C₁-C₂₀ 알킬로서의 R₃₃과 R₃₄는 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₆ 알킬 또는 C₁-C₄ 알킬이다. 그 예로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-옥틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 또는 이코실이 있다. 바람직하게는, 알킬로서의 R₃₃은 C₁-C₈ 알킬이다.
- <423> 치환된 페닐로서의 R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅는 페닐 환에서 일치환 내지 오치환, 예를 들면, 일치환, 이치환 또는 삼치환, 특히 삼치환 또는 이치환된다. 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐은, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₄알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, s-부틸 또는 t-부틸로 치환되거나 직쇄 또는 측쇄상 C₁-C₄ 알콕시, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, s-부톡시 또는 t-부톡시, 바람직하게는 메틸 또는 메톡시로 치환된다.
- <424> R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅가 S 함유 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클 환인 경우, 이들은, 예를 들면, 티에닐, 피롤릴 또는 피리딜이다.
- <425> 디(C₁-C₁₂알킬)아미노메틸이라는 표현에서, G-C₁₂ 알킬은 위에서 정의한 바와 같다.
- <426> C₂-C₁₂ 알케닐은 직쇄 또는 측쇄이고, 단일불포화되거나 다중불포화될 수 있고, 예를 들면, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에틸, 1-헥세닐 또는 1-옥테닐, 특히 알릴이다.
- <427> C₁-C₄ 알킬티오는 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, s-부틸티오 또는 t-부틸티오, 바람직하게는 메틸티오이다.
- <428> C₂-C₄ 알케닐은, 예를 들면, 알릴, 메탈릴, 1-부테닐 또는 2-부테닐이다.
- <429> 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬이다.
- <430> 폴리옥사알킬이라는 용어는 1 내지 9개의 O 원자로 연결된 C₂-C₂₀알킬을 포함하고, 예를 들면, CH₃-O-CH₂-, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃O[CH₂CH₂O]_y-(여기서, y는 1 내지 9이다), -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ 등의 분자 구조를 나타낸다.

<431>

R₂₅가 수소, -OCH₂CH₂-OR₂₉, 모르폴리노, SCH₃, 그룹 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$ 또는 그룹 $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\right]_n-\text{G}_2$ 이고, R₂₆이 하이드록실, C₁-C₁₆ 알콕시, 모르폴리노 또는 디메틸아미노이고, R₂₇과 R₂₈이 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, 페닐, 벤질 또는 C₁-C₁₆ 알콕시이거나 R₂₇과 R₂₈이 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, R₂₉가 수소 또는 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 이고, R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂가 수소이고, R₃₃이 C₁-C₁₂ 알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 C₁-C₁₂ 알킬 및/또는 C₁-C₁₂ 알콕시로 치환된 페닐이고, R₃₄가 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}_{35}$ 이고, R₃₅가 C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 페닐인 조성물이 바람직하다.

<432>

바람직한 화학식 8의 화합물, 화학식 9의 화합물, 화학식 10의 화합물 및 화학식 11의 화합물은 α-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 벤질 디메틸 케탈, (2,4,6-트리메톡시벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2,4-디펜톡시페닐)포스핀 옥사이드 및 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디플루오로-3-피롤로)티탄이다.

<433>

화학식 8에서, R₂₇ 및 R₂₈이 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, R₂₆이 하이드록실인 조성물이 바람직하다.

<434>

화학식 8의 화합물, 화학식 9의 화합물, 화학식 10의 화합물 및/또는 화학식 11의 화합물(=광개시제 성분(c))와 의 혼합물 중의 화학식 2의 화합물 및/또는 화학식 3의 화합물(광개시제 성분(b))의 비는 5 내지 99%, 예를 들면, 20 내지 80%, 바람직하게는 25 내지 75%이다.

<435>

또한, 화학식 8의 화합물에서, R₂₇과 R₂₈이 동일하며 메틸이고, R₂₆이 하이드록실 또는 이소프로폭시인 조성물이 중요하다.

<436>

또한, R₃₃이 치환되지 않거나 모노-C₁-C₁₂ 알킬- 내지 트리-C₁-C₁₂ 알킬- 및/또는 C₁-C₁₂ 알콕시 치환된 페닐 알킬이고, R₃₄가 그룹 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}_{35}$ 또는 페닐이고, R₃₅가 1 내지 3개의 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시로 치환된 페닐인, 화학식 2의 화합물 및/또는 화학식 3의 화합물과 화학식 10의 화합물을 포함하는 조성물이 바람직하다.

<437>

화학식 2의 광개시제, 화학식 3의 광개시제, 화학식 8의 광개시제, 화학식 9의 광개시제, 화학식 10의 광개시제 및/또는 화학식 11의 광개시제를 포함하고 실온에서 액체인 상기 조성물이 특히 중요하다.

<438>

화학식 8의 화합물, 화학식 9의 화합물, 화학식 10의 화합물 및 화학식 11의 화합물의 제조법은 통상적으로 당해 기술 분야의 숙련인에게 공지되어 있고 이들 화합물 중 일부는 시판된다. 화학식 8의 올리고머성 화합물의 제조법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제161463호에 기재되어 있다. 화학식 9의 화합물의 제조법에 관한 기술은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제209831호에서 발견할 수 있다. 화학식 10의 화합물의 제조법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제7508호, 유럽 공개특허공보 제184095호 및 영국 공개특허공보 제2259704호에 기재되어 있다. 화학식 11의 화합물의 제조법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제318894호, 유럽 공개특허공보 제318893호 및 유럽 공개특허공보 제565488호에 기재되어 있다.

<439>

광중합성 조성물은 유리하게는 조성물을 기준으로 하여, 광개시제를 0.05 내지 20중량%, 예를 들면, 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%로 포함한다. 언급된 광개시제의 양은 이의 혼합물이 사용되는 경우, 모든 첨가된 광개시제의 합계, 즉 광개시제(b)와 광개시제(b) + 광개시제(c) 둘 다를 기준으로 한다.

<440>

Z₁ 또는 Z₂가 실록산 함유 라디칼인 본 발명에 따르는 화합물은 표면 피막, 특히 비히클 도료용 광개시제로서 특히 적합하다. 이들 광개시제는 경화되는 제제 중에 가능한한 균일하게 분산되어 있지 않으나, 경화되는 피막의 표면에 목적하는 방식으로 풍부하며, 다시 말해서 제제의 표면에 대한 개시제의 목적하는 배향이 일어난다.

<441>

광중합성 조성물은 각종 목적으로, 예를 들면, 스크린 인쇄 잉크, 플렉소그래피 인쇄 잉크 또는 오프

셋 인쇄 잉크 등의 인쇄 잉크로서, 예를 들면, 목재 또는 금속용의 투명 막, 착색 막, 백색 막으로서, 분말 막으로서, 특히, 종이, 물, 금속 또는 플라스틱용의 도료로서, 빌딩과 도로 표시용, 사진 재생용, 홀로그래피 기록재용, 화상 기록법이나 유리 용매나 수성 알칼리 매체를 사용하여 전제시킬 수 있는 인쇄 플레이트 생산용, 스크린 인쇄용 마스크 생산용의 일광 경화성 피막으로서, 치아 필링 재료로서, 접착제로서, 감압성 접착제로서, 적층 수지로서, 광내식막, 예를 들면, 갈바노레지스트, 에치 또는 영구 내식막, 습식 막, 건식 막으로서, 광구조성 유전체로서, 전자 회로용 댄납 차단 마스크로서, 임의의 유형의 스크린이나 플라스마 디스플레이와 전기장 발광 디스플레이의 생산법에서의 구조물 생산용, 광학 스위치, 광학 그래프팅(방해 그래프팅) 생산용, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,575,330호에 기재되어 있는 바와 같이 질량 경화(투명 금형에서의 UV 경화)에 의하거나 입체석판인쇄술에 의한 삼차원 물체의 제조용, 복합재(예를 들면, 유리 섬유 및/또는 기타 섬유를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르 및 또 다른 보조제)과 또 다른 농후층 물질의 생산용, 전자 부품의 도포나 실링용 착색 필터 제조용 내식막으로서, 또는 광학 섬유용 피막으로서 사용할 수 있다. 또한, 당해 조성물은 광학 렌즈, 예를 들면, 콘택트 렌즈와 프레셀(Fresnel) 렌즈의 제조, 및 의료기, 보조기 또는 이식재의 제조에 적합하다.

<442> 당해 조성물은 열변성 특성을 갖는 겔의 제조에 적합하기도 하다. 이러한 겔은, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제197 000 64호 및 유럽 공개특허공보 제678354호에 기재되어 있다. 추가로, 당해 조성물은, 예를 들면, 문헌 [참조: Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 또는 Plastics World, Volume 54, No. 7, page 48(5)]에 기재되어 있는 바와 같이 건식 막 도료에 사용할 수 있다.

<443> 본 발명에 따른 화합물은 유액, 비드 또는 현탁액 중합용 개시제로서 사용할 수 있거나 액체-결정성 단량체와 올리고머의 명령된 상태의 고정을 위한 중합 개시제로서, 또는 유리 물질로의 염료의 고정을 위한 개시제로서 사용할 수도 있다.

<444> 표면 피막에서, 예비중합체와 다중불포화 단량체와의 혼합물을 사용하기도 하며, 이는 단일불포화 단량체를 함유하기도 한다. 예비중합체는 주로 도포막의 특성에 관련되고, 당해 기술 분야의 숙련가는 이를 변형시켜 경화된 필름의 특성에 영향을 미친다. 다중불포화 단량체는 도포막이 불용성이도록 하는 가교결합제로서 작용한다. 단일불포화 단량체는 점도가 용매를 사용할 필요없이 감소되는 방식으로 반응성 희석제로서 작용한다.

<445> 불포화 폴리에스테르 수지는 주로 단일 불포화 단량체와 함께, 바람직하게는 스티렌과 함께 이성분 시스템에 사용한다. 광내식막에 있어, 특정 단일성분 시스템은 독일 공개특허공보 제2308830호에 기재되어 있는 바와 같이, 예를 들면, 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드를 사용한다.

<446> 본 발명에 따른 화합물과 이의 혼합물은 방사선 경화성 분말 피막용 유리 라디칼 광개시제 또는 광개시 시스템으로서 사용할 수도 있다. 분말 피막은 고체 수지 및 반응성 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들면, 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이의 혼합물을 기재로 할 수 있다. 유리 라디칼 UV 경화성 분말 피막은, 예를 들면, 문헌[참조: Radiation Curing of Power Coating, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재되어 있는 바와 같이, 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드(예: 메틸 메타크릴아미드 글리콜레이트) 및 본 발명에 따른 유리 라디칼 광개시제와 혼합함으로써 제조할 수 있다. 유사하게는, 유리 라디칼 UV 경화성 분말 피막은 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 본 발명에 따른 광개시제(또는 광개시제 혼합물)와 혼합함으로써 제조할 수 있다. 분말 피막은 독일 공개특허공보 제4228514호 및 유럽 공개특허공보 제636669호에 기재되어 있는 바와 같이 결합체를 포함할 수도 있다. UV 경화성 분말 피막은 백색 안료 또는 착색 안료를 포함할 수도 있다. 따라서, 예를 들면, 바람직하게는 금홍석 이산화탄이 50중량% 이하로 사용하여 도포성이 우수한 경화 분말 피막을 수득할 수 있다. 당해 방법은 일반적으로 기관, 예를 들면, 금속 또는 목재로의 분말의 정전기적 또는 마찰안정 분무, 가열에 의한 분말의 용융 및, 부드러운 막이 형성된 후에 자외선 및/또는 가시광선을 사용한, 예를 들면, 중압 수은 램프, 금속 할라이드 램프 또는 크세논 램프를 사용한 피막의 방사선 경화를 포함한다. 열적으로 경화성인 카운터파트와 비교되는 방사선 경화성 분말 피막의 특별한 장점은 분말 입자의 용융 후의 유동 시간이 목적하는 대로 연장되어 부드럽고 고풍택의 피막을 확실히 제조할 수 있다는 점이다. 열적으로 경화성인 시스템에 반해, 방사선 경화성 분말 피막은 서비스 수명 단축의 목적하는 효과없이 제조되어 상대적으로 저온에서 용융될 수 있다. 이러한 이유로, 이들은 감열성 기관, 예를 들면, 목재 또는 플라스틱의 피막으로서 적합하기도 하다. 본 발명에 따른 광개시제 이외에, 분말 피막 제제는 UV 흡수제를 포함할 수도 있다. 적합한 예는 다음의 1 내지 8에 기재되어 있다.

<447> 본 발명에 따른 광경화성 조성물은, 예를 들면, 모든 종류의 기관, 예를 들면, 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예를 들면, 특히 필름 형태의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀

를로즈 아세테이트, 및 또한 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 등의 금속 및 GaAs, Si 또는 SiO₂에 대한 피막 물질로서 적합하며, 이에 대해 보호 피막 또는, 예를 들면, 화상에 따른 노광에 의해 화상을 도포할 수 있다.

- <448> 당해 기판은 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 기판에 도포시킴으로써 도포할 수 있다. 용매와 농도의 선택은 주로 조성물의 유형과 도포 절차에 좌우된다. 용매는 불활성이어야 하는데, 다시 말해서 성분과의 어떠한 화학 반응도 거치면 안 되고 건조법에서 도포 작업 후에 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예로서는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트가 있다.
- <449> 공지된 도포법을 사용하여, 제제는, 예를 들면, 스핀코팅법, 딥코팅법, 나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 브러싱, 분무, 특히, 예를 들면, 정전기적 분무 및 역회전 코팅, 및 전기영동 침전으로 기판에 도포할 수 있다. 또한, 감광성 층을 일시적인 가요성인 지지체에 도포한 다음, 최종 기판, 예를 들면, 구리 적층된 회로판을 적층을 통한 층 전이 방식으로 도포할 수 있다.
- <450> 도포량(층 두께)과 기판의 유형(층 지지체)은 목적하는 적용 분야에 좌우된다. 예를 들면, 광내식막 분야, 인쇄 잉크 분야 또는 도료 분야에 있어서의 개별적인 적용 분야에 적합한 층 두께는 당해 기술 분야의 숙련인에게 공지되어 있다. 적용 분야에 따라, 층 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1 μ m 내지 10mm이다.
- <451> 본 발명에 따른 방사선 민감성 조성물은, 예를 들면, 감광성이 매우 높은 네가티브 내식막으로서 사용되고 팽윤 없이 수성 알칼리 매질로 현상될 수 있다. 이들은 전자용 광내식막, 예를 들면, 갈바노레지스트, 에칭 레지스트, 습식 막과 건식 막, 뎀납 차단 레지스트로서, 임의의 목적하는 유형의 스크린에 대한 착색 필터 제조용, 플라스마 디스플레이와 전자기발광 디스플레이의 제조법에서 구조물 제조용, 인쇄판, 예를 들면, 오프셋 인쇄판 제조용, 타이포그래픽 인쇄, 플라노그래픽 인쇄, 인타글리오 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 또는 스크린 인쇄형 제조용, 릴리프 카피 제조용, 예를 들면, 브레일에서의 텍스트 제조용, 스탬프 제조용, 몰딩 에칭용 또는 집적 회로 제조시 미세내식막으로서 사용하기 위한 레지스트로서 적합하다. 당해 조성물은 물질 캡슐화용 광구조성 유전체로서 또는 컴퓨터 칩, 인쇄 회로 및 기타 전자 또는 전기 부품 제조용 절연체 피막으로서 사용할 수도 있다. 따라서, 가능한 층 지지체와 피복된 기판의 처리 조건은 다양하다.
- <452> 본 발명에 따른 화합물은 화상 기록 또는 화상 복제(복사, 복제) 단일층 또는 다중층 물질 제조용으로 사용하기 도 하며, 이는 단일 색조이거나 다중색일 수 있다. 추가로, 이들 물질은 착색 시험 시스템으로 사용될 수도 있다. 당해 기술에서, 미세캡슐을 함유하는 제제를 사용할 수도 있고 화상을 생성할 수도 있으며, 열 단계는 노광 단계의 다운스트림에 연결될 수도 있다. 이러한 시스템과 기술 및 이의 적용은, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,376,459호에 기재되어 있다.
- <453> 사진 정보 기록에 있어, 예를 들면, 폴리에스테르, 셀룰로즈 아세테이트 또는 플라스틱 피복된 종이로 제조된 필름을 사용하고, 오프셋 인쇄형에 있어, 예를 들면, 특별히 처리된 알루미늄을 사용하며, 인쇄 회로의 제조에 있어, 예를 들면, 구리면 적층물을 사용하고, 집적 회로에 있어, 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 사진재료와 오프셋 형에 대한 통상적인 층 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 10 μ m이고, 인쇄 회로에 대해 1.0 내지 약 100 μ m이다.
- <454> 기판을 도포한 후, 용매는 일반적으로 건조에 의해 제거하여 지지체에 광내식막의 층을 남긴다.
- <455> "화상에 따른" 노광이라는 용어는 소정의 패턴, 예를 들면, 투명 양화(diapositive)를 함유하는 광마스크를 통한 노광과 피복된 기판의 표면 위에서, 예를 들면, 컴퓨터에 의한 제어하에 이동하고 이로써 화상을 형성하는 레이저 빔에 의한 노광, 및 컴퓨터 제어 전자 빔에 의한 조사 둘 다를 포함한다. 예를 들면, 문헌[참조: A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p.275-281 및 by K.P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, p.34-37]에 기재되어 있는 바와 같이, 디지털 화상을 형성하기 위해, 화상별로 제어될 수 있는 액정 마스크를 사용할 수도 있다.
- <456> 공액 중합체, 예를 들면, 폴리아닐린은 양성자를 도핑함으로써 반전도성 상태에서 전도성 상태로 전환시킬 수 있다. 본 발명에 따른 광개시제는 절연 물질(노광되지 않은 영역)에 매봉되어 있는 전도성 구조물(광조사된 영역내)을 형성하기 위해, 이러한 중합체를 함유하는 중합성 조성물의 화상에 따른 노광에 사용할 수도 있다. 이러한 물질은, 예를 들면, 전자 또는 전기 부품 제조용 배선 또는 연결 부품으로서 사용할 수 있다.
- <457> 물질의 화상에 따른 노광 후와 현상 이전에, 상대적으로 단기간동안 열 처리를 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이 때, 노광된 부분만이 열 경화된다. 사용 온도는 일반적으로 50 내지 150 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 80 내지 130 $^{\circ}$ C 이

고, 열 처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.

- <458> 추가로, 광경화성 조성물은, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제4013358호에 기재되어 있는 바와 같이, 인쇄형 또는 광내식막의 제조방법에 사용할 수 있다. 이 때, 화상에 따른 조사 이전에, 이와 동시에 또는 이후에, 당해 조성물은 파장이 400nm 이상인 가시광선에 마스크 없이 간단하게 노광시킨다. 노광과 광학 열처리에 이어, 광내식막의 노광되지 않은 영역은 공지된 방식으로 현상제를 사용하여 제거한다.
- <459> 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 수성 알칼리 매질에 의해 현상시킬 수 있다. 적합한 수성 알칼리 현상제 용액은 특히 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 하이드록사이드 및 카보네이트의 수용액이다. 비교적 소량의 습윤화제 및/또는 유기 용매를 이들 용액에 첨가할 수도 있다. 현상액에 소량으로 첨가될 수 있는 전형적인 유기 용매는, 예를 들면, 사이클로헥산온, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이들 용액의 혼합물이다.
- <460> 결합제의 건조 시간이 그래픽 생성물의 제조율에 결정적 요인이므로, 광경화는 인쇄 잉크에 있어 매우 중요하다. UV 경화성 잉크는 특히 스크린, 플렉소그래픽 및 오프셋 잉크에 중요하다.
- <461> 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 혼합물은 인쇄판의 제조에 매우 적합하다. 이 때, 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 또는 스티렌/이소프렌 고무, 카복실 그룹을 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 우레탄 아크릴레이트와 광중합성 단량체, 예를 들면, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 또는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 및 광개시제와의 혼합물이 사용된다. 이들 시스템(습식 또는 건식)으로부터 제조된 필름과 플레이트는 인쇄 원형의 네가티브(또는 포지티브)를 통해 노광되고, 미경화 부분은 적합한 용매를 사용하여 후속적으로 세척한다.
- <462> 광경화용의 추가 분야는 금속의 도포, 예를 들면, 금속 시트 및 튜브, 캔 또는 병뚜껑의 도포, 및 플라스틱 피막, 예를 들면, PVC계 바닥 또는 벽 피복재의 광경화이다. 종이 피막의 광경화 예는 레이블, 레코드 슬리브 또는 책 표지의 무색 피막이다.
- <463> 또한, 복합체로부터 제조된 금형의 경화를 위한 본 발명에 따른 화합물의 용도가 중요하다. 당해 복합체는 자가 지지 매트릭스 물질, 예를 들면, 유리 섬유 직물, 또는 예를 들면, 식물 섬유[참조: K. P. Miesch, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370]로 이루어지며, 광경화 제제로 함침된다. 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 제조된 복합체로 제조된 금형은 기계적 안정성과 내성이 높다. 본 발명에 따른 화합물은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제7086호에 기재되어 있는 바와 같이 금형, 함침 또는 피막제에서 광경화제로서 사용할 수도 있다. 이러한 물질은, 예를 들면, 경화 활성과 황변 내성에 대해 엄격한 요구사항에 적용되는 미세 피막 수지, 섬유 강화 금형, 예를 들면, 평편하거나 중형으로 주름진 광 산란 판넬이 있다. 이러한 금형의 제조 방법은, 예를 들면, 핸드 레이업 기술, 섬유 레이업 분무, 원심분리 또는 권취 기술은, 예를 들면, 문헌[참조: P. H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe"(Glass-fibre-reinforced plastic), page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 방식으로 제조 가능한 제품의 예는 보트, 칩보드 또는 유리 섬유 강화 플라스틱으로 양면이 도포된 플라이우드 판넬, 파이프, 운동 제품, 지붕 덮개 및 용기 등이다. 주형, 함침 및 피막제의 추가의 예는 유리 섬유를 함유하는 주형틀에 대한 UP 수지 미세 피막, 예를 들면, 주름진 시트 및 종이 적층물이다. 종이 적층물은 우레아 또는 멜라민 수지를 기재로 할 수 있다. 미세 피막은 적층물을 생성하기 전에 지지체(예: 필름) 위에 생성된다. 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 캐스팅 수지 또는 매봉용 제품, 예를 들면, 전자 부품 등에 사용할 수도 있다. 더구나, 이는 공극과 파이프의 배열에 사용할 수도 있다. 경화를 위해, UV 경화에 통상적인 바와 같이, 중압 수은 램프가 사용된다. 그러나, 강도가 덜한 램프, 예를 들면, TL 40W/03 또는 TL40W/05 유형의 것들이 특히 중요하다. 이들 램프의 강도는 일광의 경우와 거의 상응한다. 경화를 위해 직접 일광을 사용할 수도 있다. 복합체를 부분적으로 경화된 플라스틱 상태로 일광으로부터 제거할 수 있고 변형시킬 수 있음이 추가의 이점이다. 이어서, 경화시켜 완결시킨다.
- <464> 당해 조성물과 본 발명에 따른 화합물은 광도파관과 광학 스위치를 제조하는 데 사용할 수도 있으며, 노광된 부분과 노광되지 않은 부분 사이의 굴절률 차이를 일으킨다.
- <465> 또한, 이미징법과 정보 캐리어의 광학 제조용 광경화성 조성물을 사용하는 것이 중요하다. 이 때, 위에 기재되어 있는 바와 같이, 지지체에 적용된 피막(건식 또는 습식)을 UV 또는 가시광선을 사용하여 광마스크를 통해 조사시키고 피막의 노광되지 않은 부분을 용매(=현상제)로 처리하여 제거한다. 광경화성 층은 전지침착물로 금속에 적용될 수도 있다. 노광되지 않은 부분은 가교결합성/중합체성이므로 불용성이고 지지체에 잔존한다. 적합한 착색화는 가시성 화상을 생성한다. 지지체가 금속화 층인 경우, 금속은 노광 후의 에칭과 현상에 의해 노광

되지 않은 부분으로부터 제거할 수 있거나, 전기도금에 의해 강화시킬 수 있다. 인쇄된 전자회로 및 광내식막은 이러한 방식으로 제조할 수 있다.

<466> 본 발명에 따른 조성물의 감광성은 일반적으로 그 범위가 약 200 내지 약 600nm(UV 범위)이다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 일광 또는 인조 광원으로부터의 광을 포함한다. 따라서, 매우 상이한 유형의 다수의 광원을 사용할 수 있다. 점원과 평면 조사기(램프 카세트)가 적합하다. 그 예로서는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 금속 할라이드로 도핑될 수 있는 중압, 고압 및 저압 수은 램프(금속 할로겐 램프), 미세파장 자극된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 백열 아르곤 램프, 섬광, 사진 투광 램프, 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X-선이 있다. 램프와 본 발명에 따라 노광된 기판 사이의 거리는 목적하는 용도와 램프의 유형 및 강도에 따라 다양할 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm이다. 레이저 광원, 예를 들면, 248nm에서 노광하기 위한 크립톤 엑시머 레이저 등의 엑시머 레이저가 특히 적합하다. 가시 범위에서 레이저를 사용할 수도 있다. 당해 방법을 사용하여 전자 산업에서의 인쇄 회로, 석판인쇄 오프셋 인쇄판 또는 릴리프 인쇄판 및 사진 화상 기록 물질을 제조할 수도 있다.

<467> 따라서, 본 발명은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체, 올리고머 또는 중합체성 화합물의 광중합 방법을 제공하며, 당해 방법은 상기된 조성물을 200 내지 600nm 범위의 광을 사용하여 조사시킴을 포함한다. 본 발명은 또한 200 내지 600nm 범위의 광을 사용한 조사에 의한 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체, 올리고머 또는 중합체성 화합물의 광중합용 광개시제로서의 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물의 용도를 제공한다.

<468> 또한, 본 발명은 상기 조성물의 용도와, 안료화 및 비안료화 표면 피막, 인쇄 잉크, 예를 들면, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 인쇄 잉크, 플렉소그래픽 인쇄 잉크, 분말 피막, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 광학 도파관, 광학 스위치, 착색 시험 시스템, 복합재, 유리 섬유 케이블 피막, 스크린 인쇄 스텐실, 레지스트재, 착색 필터의 제조방법, 전자 및 전기 부품의 캡슐화 용도, 마그네틱 기록 물질의 제조용, 입체석판인쇄술을 사용한 삼차원 물체의 제조용, 사진 재생용, 화상 기록 물질용, 특히 홀로그래픽 기록용, 물질의 착색용, 화상 기록 물질용 착색 물질, 미세캡슐을 사용한 화상 기록 물질용 용도를 제공한다.

<469> 본 발명은 또한 상기된 바와 같은 조성물로 하나 이상의 표면을 도포시킨 도포된 기판과, 도포된 기판을 화상에 따라 노광시킨 후에 미노광 부분을 용매로 제거한 릴리프 화상의 사진 제작법을 제공한다. 화상에 따른 노광은 마스크를 통하거나 레이저 빔의 방식으로 수행할 수 있다. 레이저 빔에 의한 노광이 특히 중요하다.

<470> 다음의 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 본 발명을 이들 실시예로 한정하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급이 없는 한, 부 및 %는 명세서와 청구의 범위의 어느 곳에서도 같이 중량을 기준으로 한다. 이성체를 언급하지 않으면서 탄소수가 3 이상인 알킬 또는 알콕시를 참조하는 경우, n-이성체가 항상 의도되어진다.

<471> 실시예 1

<472> 2,4,6-트리메틸벤조일이소부틸페닐포스핀 옥사이드

<473> -20℃에서, 1.6M 부틸리튬 40ml(0.064mol)를 테트라하이드로푸란(THF) 100ml 중의 이소부틸페닐포스핀 9.5g(0.058mol)에 서서히 적가한다. 이어서, 동일한 온도에서 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 11.7g(0.064mol)을 적가한다. 혼합물을 실온으로 가온시킨 후, 오렌지색 반응 현탁액을 회전식 증발기 [Rotavap(로타뱌)]를 사용하여 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 150ml에 넣고 30% 과산화수소 13.1g(0.116mol)으로 처리한다. 혼합물을 20 내지 30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 완결시킨다. 반응 유액을 물에 부어 넣고 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과시킨다. 로타뱌를 사용하여 여액을 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔에서 정제시키고 고도의 진공하에 건조시킨다. 표제 화합물 11.8g을 황색 점성 오일로서 수득한다.

<474> ^{31}P -NMR: δ 28.94ppm

<475> ^1H -NMR, CDCl_3 에서 측정, δ [ppm]: 7.37-7.79(m), 6.70(s), 1.98-2.23(m), 1.93(s) 및 0.87-1.02(q)

<476> 실시예 2

<477> 2,4,6-트리메틸벤조일(2,4,4-트리메틸펜틸)페틸포스핀 옥사이드

<478> 당해 화합물을 실시예 1에 기재된 방법과 유사하게 제조하나, 이소부틸페닐포스핀을 대신하여 2,4,4-트리메틸펜

틸페닐포스핀을 사용한다.

<479> ^{31}P -NMR: δ 28.86ppm

<480> ^1H -NMR, CDCl_3 에서 측정, δ [ppm]: 7.37-7.80(m), 6.69(s), 2.01-2.45(m), 1.93-1.94(d), 0.91-1.43(m) 및 0.71-0.80(d)

<481> 실시예 3

<482> 리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀

<483> 아르곤하에 수분을 배제시킨 상태에서, 리튬 14.0g(2.0mol)을 실온에서 테트라하이드로푸란 250ml에 혼입시킨다. 나프탈렌 1.25g을 첨가한 후, 디클로로페닐포스핀 44.8g(0.25mol)을 20 내지 25℃에서 교반하면서 적가하고, 4시간 후, 흑색 용액을 보호 기체로서의 아르곤하에 수분을 배제한 채 3구 환저 플라스크로 프리트 (G2 다공성)를 통해 여과시킨다. 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 47.2g(0.258mol)을 교반 및 냉각하에 30분에 걸쳐 실온에서 적가한다. 2시간 동안 교반하여 테트라하이드로푸란 중의 적색 용액으로서 표제 화합물을 수득한다.

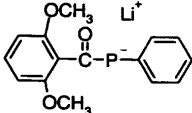
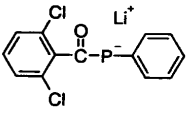
<484> ^{31}P -NMR : δ 98.4ppm

<485> 실시예 4 및 실시예 5

<486> 실시예 4 및 실시예 5의 화합물을 상응하는 출발 물질을 사용하여 실시예 3에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조한다. 이들 화합물과 그 물성 데이터를 표 1에 기재하였다.

표 1

<487>

	화합물	δ ^{31}P -NMR 출발물질
4		-45.232ppm 2,5-디메톡시벤조일 클로라이드
5		52.876ppm 2,6-디클로로벤조일 클로라이드

<488> 실시예 6

<489> 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀

<490> 실시예 3에 기재되어 있는 용액 35ml(0.022mol)를 톨루엔/물과 아세트산과의 혼합물에 적가한다. 유기 상을 분리 제거하고, 황산마그네슘에서 건조시키고 아르곤하에 로타뱐을 사용하여 농축시킨다. 샘플을 200℃ 및 0.02mbar에서 쿨겔로흐 오븐 증류의 방식으로 증류시킨다. 표제 화합물을 황색 점성 오일로서 수득한다.

<491> ^{31}P -NMR : δ -1.0ppm

<492> ^1H -NMR, C_6D_6 에서 측정, δ [ppm]: 2.05(s), 2.14(s), 4.82(s)+5.61(s)(P 위의 1H), 6.55(s), 7.04(m), 7.40(m)

<493> 실시예 7

<494> 2,4,6-트리메틸벤조일(2,6-디메톡시벤조일)페닐포스핀 옥사이드

<495> 테트라하이드로푸란 20ml에 용해시킨 2,6-디메톡시벤조일 클로라이드 4.4g(0.022mol)을 실시예 3에 따라 수득된 용액 35ml(0.022mol)에 20 내지 30℃에서 20분에 걸쳐 적가한다. 혼합물을 2시간 동안 교반한 후, 오렌지색 반

용 현탁액을 로타랩을 사용하여 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 50ml에 넣고 30% 과산화수소 5.7g(0.05mol)으로 처리한다. 혼합물을 20 내지 30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 완결시킨다. 반응 유액을 물에 부어 넣고 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과시킨다. 로타랩을 사용하여 여액을 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔에서 정제시키고 고도의 진공하에 건조시킨다. 표제 화합물 1.5g을 용접이 126 내지 127℃인 황색 고체로서 수득한다.

<496> ^{31}P -NMR: δ 6.89ppm

<497> ^1H -NMR, CDCl_3 에서 측정, δ [ppm]: 7.33-8.05(m), 6.82(s), 6.50-6.53(d), 3.60(s), 2.27(s) 및 2.18(s)

<498> 실시예 8 내지 실시예 49

<499> 실시예 8 내지 실시예 49의 화합물을 상응하는 출발 물질을 사용하여 실시예 7에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조한다. 이들 화합물과 그 물성 데이터를 표 2에 기재하였다.

표 2a

<500>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm]* 융점
8		리튬 (2,6-디메톡시벤조일)페닐포스핀; 2,6-디클로로벤조일 클로라이드	^{31}P -NMR 32.08; ^1H -NMR 7.2 (s), 7.23-8.05 (m), 6.46-6.49 (d) 및 3.60 (s); m.p. 168-169℃
9		리튬 (2,6-디클로로벤조일)-페닐포스핀; 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드	^{31}P -NMR 5.78; ^1H -NMR 7.33-7.94 (m), 7.13-7.16 (d), 6.68 (s), 2.11 (s) 및 2.06 (s); m.p. 146-148℃
10		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 피바로일 클로라이드	^{31}P -NMR 32.552; ^1H -NMR 7.43-7.92 (m), 6.78 (s), 2.236 (s), 2.18 (s) 및 1.3(s); -
11		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 안트라센-9-카보닐 클로라이드	^{31}P -NMR 9.85; ^1H -NMR 8.76 (s), 7.46-8.30 (m), 7.06 (s), 2.52 (s) 및 2.37 (s); m.p. 181-182℃

표 2b

<501>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm]* 융점
12		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 디페닐아세틸 클로라이드	^{31}P -NMR 12.17; ^1H -NMR 6.98-7.65 (m), 6.74 (s), 4.92 (s), 2.25 (s) 및 1.94 (s); m.p. 148-149℃
13		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 1-나프토일 클로라이드	^{31}P -NMR 13.04; ^1H -NMR 9.11-9.09 (d); 8.88-8.86 (d); 8.16-8.11 (m); 7.91-7.89 (m); 7.68-7.53 (m); 6.86 (s); 2.28 (s); 2.14 (s); -

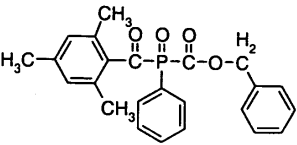
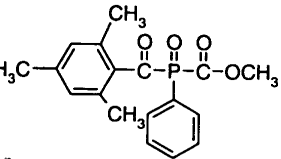
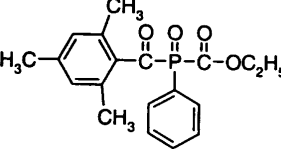
14		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 벤질 클로로포르메이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.66; $^1\text{H-NMR}$ 7.96-7.91 (m); 7.57-7.53 (m); 7.46-7.42 (m), 7.27 (s); 6.72 (s); 5.34-5.20 (q); 2.17 (s); 1.98 (s); -
15		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 메틸 클로로포르메이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.45; $^1\text{H-NMR}$ 7.97-7.93 (m); 7.59-7.55 (m); 7.49 -7.44 (m); 6.76 (s); 3.84 (s); 2.20 (s); 2.07 (s)
16		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 에틸 클로로포르메이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.5; $^1\text{H-NMR}$ 1.35 (t), 2.15 (s), 2.27 (s), 4.41 (m), 6.84 (s), 7.53 (m), 7.64 (t), 8.04 (dd)

표 2c

<502>

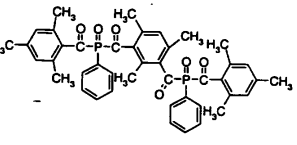
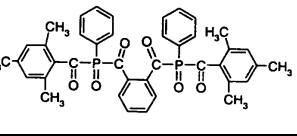
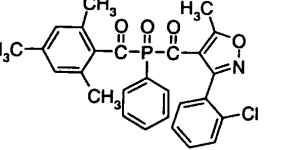
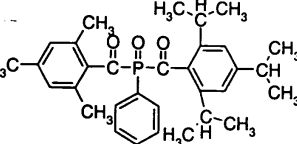
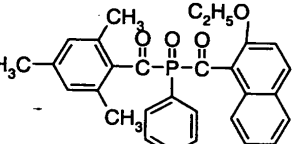
실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm]* 융점
17		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2,4,6-트리메틸-1,5-디벤조일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.30; $^1\text{H-NMR}$ 7.18-7.80 (m), 7.31-7.47 (m), 6.71 (s), 2.11 (s), 2.05 (s)
18		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 프타로일 디클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 13.12; $^1\text{H-NMR}$ 7.0-8.3 (m), 6.5 (s), 2.1 (s) 및 1.6 (s); m.p. 202-203°C
19		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 3-(2-클로로페닐)-5-메틸이속사졸-4-카보닐 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.16; $^1\text{H-NMR}$ 7.19-7.71 (m), 6.71 (s), 2.73 (s) 2.18 (s), 2.05 (s);
20		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2,4,6-트라이소프로필-벤조일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.62; $^1\text{H-NMR}$ 7.34-7.86 (m), 6.86 (s), 6.75 (s), 2.70-2.96 (m), 2.21 (s), 2.13 (s), 1.12-1.14 (d), 0.96-0.98 (d), 0.83-0.85 (d);

표 2d

<503>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm]* 융점
21		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2-에톡시-1-나프토일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.65; $^1\text{H-NMR}$ 7.71-7.90 (m), 7.28-7.48 (m), 6.99-7.03 (d), 6.72 (s), 3.94-4.06 (m), 3.62-3.72 (m), 2.19 (s), 2.06 (s), 1.07-1.12 (t); m.p. 138-139°C

22		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2-아세톡시이소부틸릴 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.88; $^1\text{H-NMR}$ 7.24-7.86 (m), 6.70 (s), 2.17 (s), 2.09 (s), 1.96 (s), 1.51 (s), 1.38 (s); -
23		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2-(트리플루오로메틸)-벤조일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 11.63; $^1\text{H-NMR}$ 7.04-8.27 (m), 6.74 (s), 2.19 (s), 2.04 (s); -
24		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2-이오드벤조일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 11.53; $^1\text{H-NMR}$ 7.10-8.27 (m), 6.71 (s), 2.19 (s), 2.03 (s); -
25		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 1-아다만탄-카보닐 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 10.66; $^1\text{H-NMR}$ 7.85-7.91 (m), 7.42-7.58 (m), 6.79 (s), 2.26 (s), 2.19 (s), 1.72-2.06 (m); -

표 2e

<504>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR [ppm] * 용점
26		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 3-클로로프로필로일 클로라이드	$^1\text{H-NMR}$ 7.97-8.03 (m), 7.52-7.70 (m), 6.90 (s), 4.22-4.26 (d), 3.89-3.93 (d), 2.36 (s), 2.29 (s), 1.50 (s), 1.43 (s);
27		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 디에틸카바미드-클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.46; $^1\text{H-NMR}$ 7.94-8.00 (m), 7.40-7.58 (m), 6.78 (s), 3.74-4.03 (m), 3.25-3.49 (m), 2.24 (s), 1.08-1.18 (m); m.p. 109-110°C
28		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 디페닐카바미드 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 10.53; $^1\text{H-NMR}$ 7.69-7.75 (m); 7.10-7.49 (m), 6.78 (s), 2.24 (s), 2.20 (s); m.p. 153-154°C
29		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀; 2-(벤조일옥시메틸)-벤조일 클로라이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 13.48; $^1\text{H-NMR}$ 8.73-8.75 (d), 7.91-8.04 (m), 7.34-7.57 (m), 6.73 (s), 5.59 (s), 2.18 (s), 2.02 (s);

표 2f

<505>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] [*] 융점
30		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-메틸벤조일 클로라이드	³¹ P-NMR 13.57; ¹ H-NMR 8.59-8.62 (d), 8.02-8.08 (m), 7.27-7.65 (m), 6.83 (s), 2.54 (s), 2.28 (s), 2.10 (s); -
31		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-플루오르-6-(트리플루오르-메틸)-벤조일 클로라이드	³¹ P-NMR 5.96; ¹ H-NMR 7.97-8.31 (m), 7.09-7.88 (m), 6.83 (s), 2.27 (s), 21.8 (s); m.p. 109-110°C
32		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-(디플루오르메틸티오)-벤조일 클로라이드	³¹ P-NMR 10.89; ¹ H-NMR 8.20-8.23 (d), 7.35-8.17 (m), 6.74 (s), 2.19 (s), 2.08 (s), 2.04 (s); -
33		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 9-플루오르에닐메틸 클로르포르미에이트	³¹ P-NMR 8.37; ¹ H-NMR 7.11-7.94 (m), 6.76 (s), 4.55-4.57 (d), 4.16-4.21 (t), 2.20 (s), 2.05 (s); -
34		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 페닐 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 9.52; ¹ H-NMR 8.00-8.04 (m), 7.07-7.81 (m), 6.75 (s), 2.20 (s), 2.12 (s); -

표 2g

<506>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] [*] 융점
35		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 이소부틸클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.99; ¹ H-NMR 7.92-7.97 (m), 7.44-7.56 (m), 6.75 (s), 4.02-4.10 (m), 2.19 (s), 2.07 (s), 1.94-1.99 (m), 0.84-0.93 (m); -
36		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-에틸헥실 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.94; ¹ H-NMR 7.91-7.96 (m), 7.42-7.56 (m), 6.75 (s), 4.14-4.24 (m), 2.18 (s), 2.09 (s), 1.56-1.60 (m), 1.18-1.30 (m), 0.77-0.82 (m); -
37		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-브로모에틸 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.99; ¹ H-NMR 7.93-7.98 (m), 7.46-7.59 (m), 6.77 (s), 4.50-4.61 (m), 3.43-3.52 (m), 2.20 (s), 2.09 (s); m.p. 73-75°C

38		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 알릴 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.56; $^1\text{H-NMR}$ 7.93-7.98 (m), 7.44-7.59 (m), 6.76 (s), 5.82-5.90 (m), 5.28 (d), 5.25 (d), 4.69-4.79 (m), 2.19 (s), 2.07 (s); -
----	--	--	--

표 2h

<507>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] * 융점
39		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 부틸 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.81; $^1\text{H-NMR}$ 7.92-7.97 (m), 7.44-7.56 (m), 6.76 (s), 4.21-4.33 (m), 2.19 (s), 2.07 (s), 1.62 (5중), 1.31 (6중), 0.85 (t); -
40		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 옥틸 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.75; $^1\text{H-NMR}$ 7.92-7.97 (m), 7.43-7.57 (m), 6.76 (s), 4.22-4.32 (m), 2.19 (s), 2.07 (s), 1.63 (5중), 1.18-1.28 (m), 0.80 (t); -
41		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 2,2,2-트리클로로-1,1-디메틸 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.95; $^1\text{H-NMR}$ 7.93-7.98 (m), 7.43-7.58 (m), 6.75 (s), 2.19 (s), 2.07 (s), 1.96 (s), 1.93 (s); m.p. 88-92°C
42		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 2,2,2-트리클로로에틸 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.51; $^1\text{H-NMR}$ 7.95-8.00 (m), 7.46-7.61 (m), 6.77 (s), 4.88 (d), 4.83 (d), 2.20 (s), 2.09 (s); -

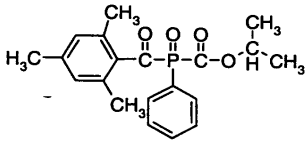
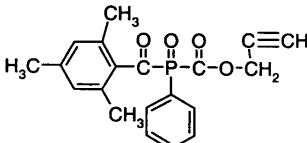
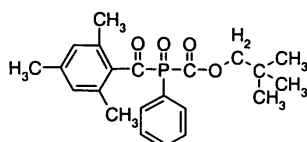
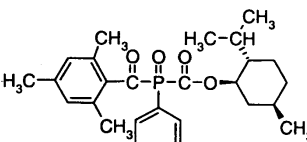
표 2i

<508>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] * 융점
43		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 콜레스테롤 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 7.48; $^1\text{H-NMR}$ 7.92-7.98 (m), 7.43-7.58 (m), 6.76 (s), 5.32-5.34 (m), 4.77-4.84 (m), 2.32-2.51 (m), 2.20 (s), 2.08 (s), 0.96-1.96 (m), 0.94 (s), 0.84 (d), 0.79 (d), 0.60 (s); m.p. 58-62°C
44		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 1-클로로-2-메틸프로필 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.82; $^1\text{H-NMR}$ 7.91-7.99 (m), 7.45-7.61 (m), 6.77 (s), 6.36 (d), 2.07-2.25 (m), 2.18 (s), 2.10 (s), 0.91-1.00 (m); -
45		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; p-톨릴 클로로포르미에이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.68; $^1\text{H-NMR}$ 7.99-8.04 (m), 7.47-7.58 (m), 7.10 (d), 6.95 (d), 6.74 (s), 2.26 (s), 2.21 (s), 2.12 (s);

표 2j

<509>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR [ppm] [*] 용점
46		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 이소프로필 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.49; ¹ H-NMR 7.92-7.97 (m), 7.43-7.57 (m), 6.76 (s), 5.22 (7중), 2.22 (s), 2.07 (s), 1.26 (d); -
47		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 프로파르길 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.53; ¹ H-NMR 7.93-7.98 (m), 7.42-7.59 (m), 6.76 (s), 4.75-4.87 (m), 2.47 (t), 2.19 (s), 2.09 (s); -
48		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 네오펜틸 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 9.08; ¹ H-NMR 7.92-7.97 (m), 7.43-7.58 (m), 6.76 (s), 3.97 (s), 2.19 (s), 2.09 (s), 0.88 (s); -
49		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; (-)-메틸 클로로포르미에이트	³¹ P-NMR 8.45; ¹ H-NMR 7.91-7.96 (m), 7.44-7.56 (m), 6.76 (s), 4.87-4.96 (m), 2.19 (s), 2.08 (s), 0.98-1.97 (m), 0.77-0.86 (m), 0.64-0.68 (m); -

<510>

실시예 50

<511>

2,4,6-트리메틸벤조일벤질페닐포스핀 옥사이드

<512>

20 내지 30℃에서, 벤조일 브로마이드 8.5g(0.5mol)을 실시예 3에 따라 수득한 용액 35ml(0.022mol)에 20분에 걸쳐 적가한다. 혼합물을 2시간 동안 교반한 후, 오렌지색 반응 현탁액을 로타랩을 사용하여 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 50ml에 넣고 30% 과산화수소 5.7g(0.05mol)으로 처리한다. 혼합물을 20 내지 30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 완결시킨다. 반응 유액을 물에 부어 넣고 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과시킨다. 로타랩을 사용하여 여액을 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔에서 정제시키고 고도의 진공하에 건조시킨다. 표제 화합물 1.4g을 융점이 113 내지 114℃인 황색 고체로서 수득한다.

<513>

³¹P-NMR: δ 26.26ppm

<514>

¹H-NMR, CDCl₃에서 측정, δ [ppm]: 7.16-7.83(m), 6.63(s), 3.43-3.88(m), 2.13(s) 및 1.66(s)

<515>

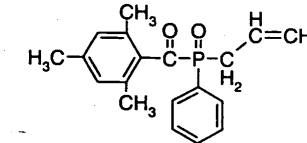
실시예 51 내지 실시예 60

<516>

실시예 51 내지 실시예 60의 화합물을 상응하는 출발 물질을 사용하여 실시예 50에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조한다. 이들 화합물과 그 물성 데이터를 표 3에 기재되어 있다.

표 3a

<517>

실시예	화합물	출발물질	δ NMR [ppm] [*] 용점
51		리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 알릴 브로마이드	³¹ P-NMR 26.60; ¹ H-NMR 7.36-7.78 (m), 6.69 (s), 5.74-5.78 (m), 5.12-5.23 (m), 3.0-3.30 (m), 2.18 (s) 및 1.97 (s)

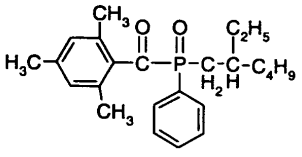
52		리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 2-에틸헥실 브로마이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 29.17; $^1\text{H-NMR}$ 7.36-7.79 (m), 6.70 (s), 2.15-2.25 (m), 2.15 (s), 1.94 (s), 1.36-1.38 (m), 1.06-1.19 (m) 및 0.68-0.80 (m)
----	---	---------------------------------------	--

표 3b

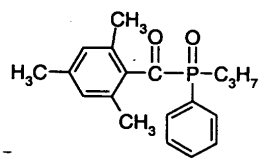
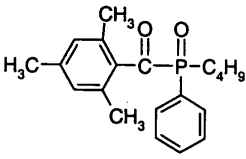
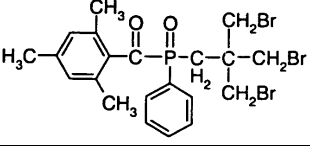
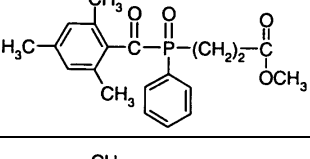
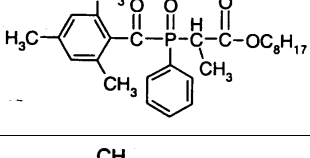
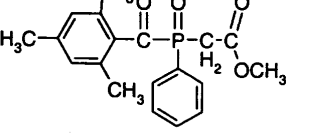
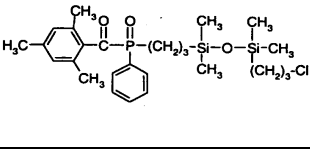
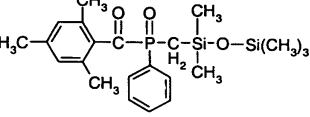
실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] [*] 융점
53		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; n-프로필 브로마이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 30.35; $^1\text{H-NMR}$ 7.35-7.77 (m), 6.69 (s), 2.15-2.31 (m), 2.13 (s), 1.92 (s), 1.59-1.63 (m) 및 0.94-0.97 (t)
54		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; n-부틸 브로마이드	$^{31}\text{P-NMR}$ 30.35; $^1\text{H-NMR}$ 7.38-7.77 (m), 6.69 (s), 2.15-2.34 (m), 2.13 (s), 1.92 (s), 1.32-1.57 (m) 및 0.80-0.84 (t)
55		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 테트라브로모펜타에리트 리톨	$^{31}\text{P-NMR}$ 22.60; $^1\text{H-NMR}$ 7.40-7.83 (m), 6.72 (s), 3.52-3.77 (q), 2.61-2.92 (m), 2.16 (s) 및 1.94 (s)
56		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 메틸 3-브로모프로피오네이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 27.96; $^1\text{H-NMR}$ 7.42-7.78 (m), 6.72 (s), 3.60 (s), 2.50-2.65 (m), 2.19 (s) 및 1.95 (s)
57		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 옥틸 2-브로모-프로피오네이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 18.63; $^1\text{H-NMR}$ 7.20-7.78 (m), 6.72 (s), 3.96-4.03 (m), 3.48-3.54 (m), 2.17 (s), 2.06 (s), 1.02-1.58 (m) 및 0.54-0.77 (m)
58		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀; 메틸 브로모아세테이트	$^{31}\text{P-NMR}$ 22.29; $^1\text{H-NMR}$ 7.32-7.74 (m), 6.65 (s), 3.18-3.74 (m), 2.09 (s) 및 1.93 (s)

표 3c

실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm] [*] 융점
59		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 1,3-비스(클로로프로필)테트라메틸디실록산	$^{31}\text{P-NMR}$ 29.36; $^1\text{H-NMR}$ 7.45-7.84 (m), 6.77 (s), 3.44-3.49 (t), 2.24-2.44 (m), 2.24 (s), 2.0 (s), 1.69-1.77 (m), 0.53-0.69 (m) 및 0.0 (s)
60		리튬 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 클로로메틸펜타메틸디실록산	$^{31}\text{P-NMR}$ 28.32; $^1\text{H-NMR}$ 7.47-7.86 (m), 6.78 (s), 2.25 (s), 2.01 (s), 1.69-1.98 (m), 0.22 (s), 0.05 (s) 및 0.0 (s)

<520> 실시예 61

<521> 2,4,6-트리메틸벤조일(5-트리플루오로메틸)피리드-2-일페닐포스핀 옥사이드

<522> 20 내지 30℃에서, 테트라하이드로푸란 20ml에 용해된 2-클로로-5-트리플루오로메틸피리딘 4.0g(0.022mol)을 실시예 3에 따라 수득된 용액 35ml(0.022mol)에 20분에 걸쳐 적가한다. 혼합물을 2시간 동안 교반한 후, 유기 반응 현탁액을 로타랩을 사용하여 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 50ml에 넣고 30% 과산화수소 5.7g(0.05mol)으로 처리한다. 혼합물을 20 내지 30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 완료한다. 반응 에멀션을 물에 부어 넣고 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과시킨다. 로타랩을 사용하여 여액을 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔에서 정제시키고 고도의 진공하에 건조시킨다. 표제 화합물 1.5g을 황색 수지로서 수득한다.

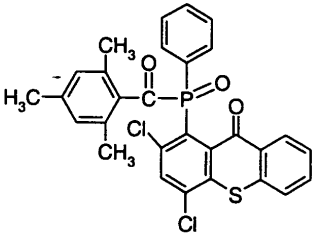
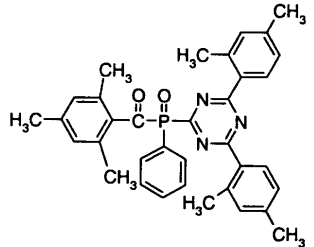
<523> ^{31}P -NMR: δ 10.42ppm

<524> ^1H -NMR, CDCl_3 에서 측정, δ [ppm]: 8.98(s), 7.37-8.14(m), 6.69(s), 2.15(s) 및 2.01(s)

<525> 실시예 62 및 실시예 63

<526> 실시예 62와 실시예 63의 화합물을 상응하는 출발 물질을 사용하여 실시예 61에 기재되어 있는 방법과 유사하게 수득한다. 이들 화합물과 그 물성은 표 4에 기재되어 있다.

표 4

<527> 실시예	화합물	출발물질	δ NMR[ppm]* 융점
62		리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2,3,5-트리클로로티옥산톤	^{31}P -NMR 29.03; ^1H -NMR 7.33-8.39 (m), 6.69 (s), 2.20 (s) 및 2.15 (s); 융점: 172-173℃
63		리튬(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀; 2-클로로-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-[1,3,5]-트리아진	^{31}P -NMR 14.65; ^1H -NMR 8.11-8.17 (m), 7.51-7.66 (m), 7.10-7.14 (m), 6.84 (s), 2.56 (s), 2.38 (s), 2.28 (s), 2.15 (s); 융점: 153-154℃

<528> 실시예 64

<529> 페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)티오포스핀산 S-(4-메틸페닐)에스테르

<530> 20 내지 30℃에서, 톨루엔 20ml에 용해된 4-톨루엔설폰일 클로라이드 4.8g(0.025mol)을 실시예 3에 기재된 용액 35ml(0.025mol)에 20분에 걸쳐 적가한다. 황갈색 반응 현탁액을 40℃로 가열하고, 혼합물이 2시간 동안 교반된 후, 로타랩을 사용하여 이를 농축시킨다. 잔사를 톨루엔 50ml에 취하고 물과 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세척한 다음, 황산마그네슘으로 건조시키고 여과시킨다. 여액을 로타랩을 사용하여 농축시킨다. 잔사를 실리카 겔로 정제시키고 고도의 진공하에 건조시킨다. 표제 화합물을 황색 수지로서 수득한다.

<531> ^{31}P -NMR: 34.79

<532> ^1H -NMR: 7.80-7.86(m), 7.31-7.48(m), 6.96-6.99(d), 6.67(s), 2.21(2), 2.13(s), 1.84(s)

<533> 실시예 65

<534> UV 경화성 백색 피막은 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머(^{RTM}EBECRYL 830, UCB, 벨기에) 67.5부, 헥산디올 디아크릴레이트 5.0부, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 2.5부, 금홍석 이산화티탄(^{RTM}R-TC2, 티옥사이드(Tioxide), 프랑스) 25.0부 및 실시예 7에서의 광개시제 2.0부를 혼합함으로써 제조된다.

<535> 100 μ m의 작은 홈이 파진 의료용 칼을 사용하여 당해 피막을 코일 도포된 알루미늄 시트에 도포시킨 다음, 경화시킨다. 당해 샘플을 80W/cm 중압 수은 램프[하노비아(Hanovia), USA] 아래에서 10m/분의 속도로 이동하는 컨베이어 벨트 위에서 2회 이동시킴으로써 경화시킨다. 이어서, 쾨니그(Konig: DIN53157)에 따라 진자 경도[s]를 측정한다. 진자 경도는 조성물의 완전 경화의 척도이다. 값이 높을 수록 수행되어진 경화는 보다 효과적이다. 그 값은 161이다. 첫 번째 진자 럼 경도 측정 후, 샘플을 TL 40W/03 유형의 저압 수은 램프[Philips(필립스)]; 최대 방출 430nm]하에 후노광시키고, 15분 후, 펜들럼 경도를 다시 측정한다. 후노광 후, 펜들럼 경도 값은 181이다.

<536> 실시예 66

<537> 실시예 7에서의 광개시제 화합물 대신에 실시예 65에 따르는 화합물의 두 부분을 실시예 58에 기재된 광경화성 제제에 혼합시키고, 실시예 65에 기재된 바와 같이 당해 제제를 코일 피복된 알루미늄 시트에 도포시킨다. 당해 샘플을 80W/cm 중압 수은 램프(하노비아, USA) 아래에서 10m/분의 속도로 이동하는 컨베이어 벨트 위에서 4회 이동시킴으로써 경화시킨다. 이러한 방식으로 경화된 샘플의 황변 지수를 ASTM D 1925-88에 따라 측정한다. 그 값은 2.0이다.

발명의 효과

<538> 본 발명의 화합물은 비대칭 비스아실포스핀 옥사이드 및 모노아실포스핀 옥사이드를 제조하는 데 대한 중요한 중간체이다.