



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월08일
(11) 등록번호 10-1282834
(24) 등록일자 2013년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/86 (2006.01) *C07D 413/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7006181
(22) 출원일자(국제) 2005년08월08일
심사청구일자 2010년08월06일
(85) 번역문제출일자 2007년03월16일
(65) 공개번호 10-2007-0044062
(43) 공개일자 2007년04월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/053894
(87) 국제공개번호 WO 2006/018405
국제공개일자 2006년02월23일
(30) 우선권주장
04103962.9 2004년08월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
다나베 줌이치
일본 효고켄 다카라즈카시 이즈미초 28-32
구니모토 가즈히코
일본 효고켄 가와히시시 게야키자카 2-27-12
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

(56) 선행기술조사문현
WO2002100903 A1
US20010012596 A1
EP0171600 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

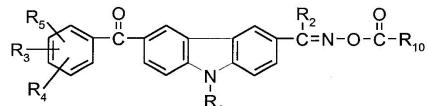
심사관 : 이정아

(54) 발명의 명칭 옥심 에스테르 광개시제

(57) 요 약

본 발명은 화학식 I의 화합물에 관한 것으로, 이는 광중합 반응에서의 성능이 예상 외로 우수하다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R₁, R₂ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬페닐 또는 페닐-C₁-C₆ 알킬이고,

R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, NR₆R₇ 또는 SR₈이며, 단 R₃ 및 R₄ 중의 하나 이상은 NR₆R₇ 또는 SR₈이고,

R₅는 수소 또는 C₁-C₂₀ 알킬이고,

R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬이거나, R₆과 R₇은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, O, S 또는 NR₉에 의해 임의로 차단되고 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 임의로 추가로 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하고,

R₈은 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴이며, 이들 모두는 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 임의로 치환되며,

R₉는 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₄ 하이드록시알킬 또는 페닐이다.

(72) 발명자

구라 히사토시

일본 효고켄 다카라즈카시 호바이 1-15-3

오카 히데타카

일본 효고켄 다카라즈카시 호쇼엔 24-12

오와 마사키

일본 효고켄 고베시 나다쿠 고토쿠초 1-1-4

특허청구의 범위

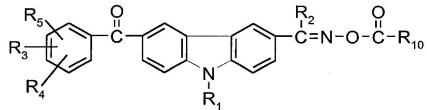
청구항 1

삭제

청구항 2

화학식 I의 화합물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬이고,

R_3 는 페닐 환의 4-위치에 존재하며 NR_6R_7 또는 SR_8 이고,

R_4 및 R_5 는 수소이고,

R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬이거나, R_6 과 R_7 은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 하나 이상의 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬에 의해 치환되거나 치환되지 않은 모르폴린 환을 형성하고,

R_8 은 페닐이며,

R_{10} 은 메틸이다.

청구항 3

(a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물과

(b) 광개시제로서의 제2항에 따르는 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 광개시제(b) 이외에, 하나 이상의 추가의 광개시제(c), 열 억제제, 광 안정제, 아민, 쇠 전이제, 광감제, 광환원성 염료, 유동 개선제, 접착 촉진제, 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤화제, 균염보조제, 분산제, 응집 방지제, 산화 방지제 및 충전제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 기타 첨가제(d), 또는 성분 (c)와 (d) 둘 다를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 광개시제(b), 또는 광개시제(b)와 광개시제(c)를, 조성물을 기준으로 하여, 0.05 내지 25중량% 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 추가의 첨가제(d)로서 광감제를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 결합제 중합체(e)를 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

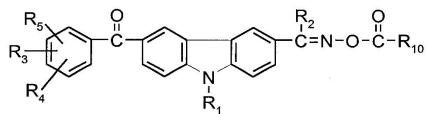
청구항 8

제3항에 따르는 조성물을 150 내지 600nm 범위의 전자기 방사선, 전자 빔 또는 X선으로 조사함을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물의 광중합방법.

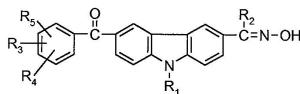
청구항 9

화학식 II의 옥심 화합물을 염기의 존재하에서 화학식 III의 아실 할라이드 또는 화학식 IV의 무수물과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법.

화학식 I



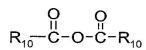
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



위의 화학식 I 내지 화학식 IV에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이고,

R₃는 페닐 환의 4-위치에 존재하며 NR₆R₇ 또는 SR₈이거나,

R₄ 및 R₅는 수소이고,

R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, R₆과 R₇은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 치환되거나 치환되지 않은 모르폴린 환을 형성하고,

R₈은 페닐이며,

R₁₀은 메틸이고,

Hal은 할로겐 원자이다.

청구항 10

삭제

청구항 11

제3항에 있어서, 착색되거나 착색되지 않은 페인트 및 바니쉬, 분체 도료, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 젤 피막, 전자공학용 감광성 내식막, 전기도금용 내식막, 애칭 내식막, 액상 및 건조 필름, 납땜용 내식막, 다양한 디스플레이 적용용 컬러 필터를 제조하거나 플라즈마 디스플레이 패널, 전기발광 디스플레이 및 LCD의 제조 공정에서 구조물을 형성하기 위한 내식막, LCD용 스페이서 제조용, 헐로그래픽 데이터 저장(HDS)용, 전기 및 전자 부품의 캡슐화용 조성물로서, 자기 기록재, 마이크로기계 부품, 도파관, 광학 스위치, 도금 마스크, 애칭 마스크, 색 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 도료, 스크린 인쇄용 스텐실 제조용, 스테레오리소그래피에 의한 3차원 물체 제조용, 화상 기록재로서, 헐로그래픽 기록용, 마이크로전자 회로, 탈색재, 화상 기록재용 탈색재용, 마이크로캡슐을 사용한 화상 기록재용, UV 및 가시선 레이저 직접 화상화 시스템용 감광성 내식막 물질로서, 인쇄 회로판의 순차적으로 적층된 층의 유전층 형성에 사용되는 감광성 내식막 물질로서 사용되는 광중합성 조성물.

청구항 12

하나 이상의 표면에 제3항에 따르는 조성물이 피복되어 있는 피복 기판.

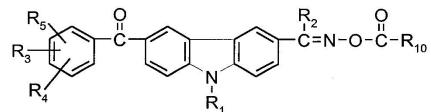
청구항 13

제12항에 따르는 피복 기판을 화상 방식으로 노출시킨 다음, 노출되지 않은 부분을 현상제로 제거하는, 양각상의 사진 제조방법.

청구항 14

투명 기판 위에 감광성 수지와 안료를 모두 포함하는 적색, 녹색 및 청색 화소 소자와 흑색 매트릭스를 제공하고, 투명 기판의 표면 또는 컬러 필터 층의 표면에 투명 전극을 제공하여 제조한 컬러 필터로서, 감광성 수지가 다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합체 및 제2항에 따르는 화학식 I의 광중합성 개시제를 포함하는 컬러 필터.

화학식 I



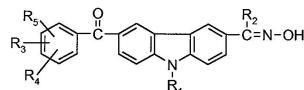
위의 화학식 I에서,

R₁ 내지 R₅ 및 R₁₀은 제2항에서 정의한 바와 같다.

청구항 15

화학식 II의 화합물.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 제2항에서 정의한 바와 같다.

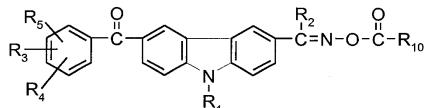
명세서

- [0001] 본 발명은 신규한 옥심 에스테르 화합물 및 광중합성 조성물에서의 광개시제로서의 이의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 미국 특허공보 제3,558,309호로부터, 특정한 옥심 에스테르 유도체는 광개시제라는 것이 공지되어 있다. 미국 특허공보 제4,255,513호에 옥심 에스테르 화합물이 공개되어 있다. 미국 특허공보 제4,202,697호에는 아크릴아미도 치환된 옥심 에스테르가 기재되어 있다. 문헌[참조: Derwent No. 95-234519/31(= 일본 공개특허공보 제7-140658호), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, 42(10), 2981-3, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975, 48(8), 2393-4, Chemical Abstract No. 115:115174 (= 한국 섬유공학회지 1990, 27(9), 672-85), *Macromolecules*, 1991, 24(15), 4322-7; *European Polymer Journal*, 1970, 933-943]에 몇 가지 알독심 에스테르 화합물이 기재되어 있다.
- [0003] 미국 특허공보 제4,590,145호 및 더웬트(Derwent) 제86-073545/11호(= 일본 공개특허공보 제61-24558호)에는 몇 가지 벤조페논 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 문헌[참조: *Glas. Hem. Drus. Beograd* 1981, 46(6), 215-30 (=Chemical Abstract No. 96:52526c), *J. Chem. Eng. Data* 9(3), 403-4 (1964), *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* 41 (5) 573-8, (1994), Chemical Abstract 109:83463w (= 일본 공개특허공보 제62-273259호), Derwent No. 88-025703/04 (= 일본 공개특허공보 제62-286961호), Derwent No. 87-288481/41 (= 일본 공개특허공보 제62-201859호), Derwent No. 87-266739/38 (= 일본 공개특허공보 제62-184056호), 미국 특

허공보 제5,019,482호; *J. of Photochemistry and Photobiology A* 107, 261-269 (1997)]에는 몇 가지 p-알콕시페닐 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 추가로, 옥심 에스테르 화합물은 국제 공개공보 제WO 02/100903호에 기재되어 있다.

- [0004] 광중합 기술 분야에서는 매우 반응성이고 제조하기 용이하며 취급하기 용이한 광개시제에 대한 요구가 여전히 존재한다. 또한, 이러한 신규한 광개시제는 예를 들면, 열 안정성 및 저장 안정성과 같은 특성에 관한 산업계의 까다로운 요건을 충족시켜야 한다.
- [0005] 놀랍게도, 화학식 I의 화합물이 광개시제의 개별적인 구조 또는 이들을 기재로 한 혼합물과 비교하여 광중합 반응에서 예상 외로 우수한 성능을 나타냄이 밝혀졌다.
- [0006] 1. 화학식 I의 화합물.

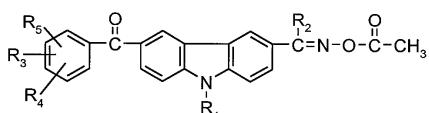
화학식 I



- [0007]
- [0008] 위의 화학식 I에서,
- [0009] R₁, R₂ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬, 페닐, C₁-C₁₂ 알킬페닐 또는 페닐-C₁-C₆ 알킬이고,
- [0010] R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, NR₆R₇ 또는 SR₈이며, 단 R₃ 및 R₄ 중의 하나 이상은 NR₆R₇ 또는 SR₈이고,
- [0011] R₅는 수소 또는 C₁-C₂₀ 알킬이고,
- [0012] R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬이거나, R₆과 R₇은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₉에 의해 차단되고 임의로 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 추가로 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하고,
- [0013] R₈은 임의로 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 치환된 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴이며,
- [0014] R₉는 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₄ 하이드록시알킬 또는 페닐이다.
- [0015] 나프틸은 1-나프틸 또는 2-나프틸이다.
- [0016] C₁-C₂₀ 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₄-C₁₂- 또는 C₄-C₈ 알킬이다. 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 아이코실을 들 수 있다.
- [0017] C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₁ 알킬, C₁-C₈ 알킬 및 C₁-C₆ 알킬은 상응하는 탄소수 이하의 C₁-C₂₀ 알킬에 대하여 위에서 제시한 것과 동일한 의미를 같다.
- [0018] C₂-C₄ 하이드록시알킬은 1 또는 2개의 0 원자에 의해 치환된 C₂-C₄ 알킬을 의미한다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이다. 예로는 2-하이드록시에틸, 1-하이드록시에틸, 1-하이드록시프로필, 2-하이드록시프로필, 3-하이드록시프로필, 1-하이드록시부틸, 4-하이드록시부틸, 2-하이드록시부틸, 3-하이드록시부틸, 2,3-디하이드록시프로필 또는 2,4-디하이드록시부틸을 들 수 있다.
- [0019] R₆과 R₇이, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₉에 의해 차단되고 임의로 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬에 의해 추가로 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우, 환으로는 예를 들면, 아지리딘, 피롤, 피롤리딘, 옥사졸, 티아졸, 피리딘, 1,3-디아진, 1,2-디아진, 피페리딘 또는 모르폴린을 들 수 있다. 당해 환은 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬(C₁-C₄ 알킬은 위에서 정의한 바와 같다), 예를 들면, 1, 2 또는 3개의 알킬 그룹, 예를 들면, 2개의 알킬 그룹에 의해 임의로 추가로 치환된다. 바람직하게는, 치환체는 하나 이상, 특히 2개의 메틸 라디칼이다.

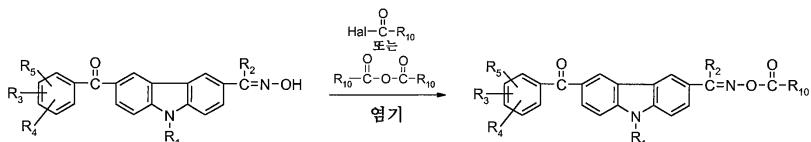
- [0020] C_1-C_{12} 알킬페닐은 탄소수 12 이하의 하나 이상의 알킬 그룹에 의해 치환된 페닐을 의미하며, 예를 들면, $C_1-C_{10}-$, C_1-C_8- , C_1-C_6- , C_1-C_4 알킬페닐, 예를 들면, 톨릴 또는 크실릴이다. 페닐 환에서 치환체의 위치를 아래에 설명한다.
- [0021] 페닐- C_1-C_6 알킬은 예를 들면, 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 α, α -디메틸벤질, 특히 벤질이다.
- [0022] 치환된 라디칼 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴은 1 내지 4회, 예를 들면, 1, 2 또는 3회, 특히 2 또는 3회 또는 1회 치환된다. 페닐 환의 치환체는 예를 들면, 페닐 환의 2-, 4-, 3위치, 2,6-, 3,4-, 3,5위치 또는 2,4,6위치 형태로 존재한다. 알킬 치환체는 상응하는 탄소수 이하의 위에서 정의한 의미를 갖는다.
- [0023] 본 발명과 관련하여 용어 "및/또는" 또는 "또는/및"은 정의된 대체물(치환체) 중의 하나만 존재하는 것이 아닐 뿐만 아니라, 정의된 대체물(치환체)의 몇 개가 함께, 즉 상이한 대체물(치환체)의 혼합물이 존재할 수 있음을 나타내려는 것이다.
- [0024] 용어 "적어도"는 하나 또는 하나 초과, 예를 들면, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2개를 정의함을 의미한다.
- [0025] 용어 "임의로 치환된"은 나타내는 라디칼이 치환되지 않거나 치환됨을 의미한다.
- [0026] 본 명세서 및 후속하는 청구항 전체에 걸쳐, 달리 요구되지 않는 한, 용어 "포함하다" 또는 "포함하는" 등의 이의 변형어는 언급한 정수 또는 단계, 또는 정수들 또는 단계들을 포함하지만 그 밖의 정수 또는 단계, 또는 정수들 또는 단계들을 제외하지 않음을 암시한다고 이해한다.
- [0027] 특히 R_3 은 페닐 환의 4위치에 위치하며, 바람직하게는 NR_6R_7 또는 SR_8 이다.
- [0028] R_{10} 은 바람직하게는 C_1-C_{20} 알킬, 특히 메틸이다.
- [0029] R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬이고,
- [0030] R_3 및 R_4 가 서로 독립적으로 수소, NR_6R_7 또는 SR_8 이며, 단 R_3 및 R_4 중의 하나 이상은 NR_6R_7 또는 SR_8 이고,
- [0031] R_5 가 수소이고,
- [0032] R_6 및 R_7 이 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬이거나, R_6 과 R_7 이, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 임의로 0에 의해 차단되고, 임의로 하나 이상의 C_1-C_4 알킬에 의해 추가로 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하고,
- [0033] R_8 이 페닐이며,
- [0034] R_{10} 이 메틸인, 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0035] 화학식 Ia의 화합물이 또한 바람직하며, 이는 개별적인 광개시제 구조 또는 이를 기재로 한 이의 혼합물과 비교하여 예상 외로 우수한 광중합 반응 성능을 나타낸다.

화학식 Ia



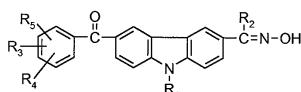
- [0036] 위의 화학식 Ia에서,
- [0037] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬 또는 페닐이고,
- [0038] R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬, NR_6R_7 또는 SR_8 이며, 단 R_3 및 R_4 중의 하나 이상은 NR_6R_7 또는 SR_8 이고,

- [0040] R_5 는 수소 또는 C_1-C_{20} 알킬이고,
- [0041] R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬이거나, R_6 과 R_7 은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR_9 에 의해 차단되고 임의로 하나 이상의 C_1-C_4 알킬에 의해 추가로 치환된, 5원 또는 6원 환을 형성하고,
- [0042] R_8 은 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴이며,
- [0043] R_9 는 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_4 하이드록시알킬 또는 페닐이다.
- [0044] 화학식 I의 옥심 에스테르는 문현에 기재된 방법, 예를 들면, 상응하는 옥심을 아실 할라이드, 특히 아실 클로라이드 또는 무수물과, 불활성 용매, 예를 들면, 3급 부틸 메틸 에테르, 테트라하이드로푸란 (THF) 또는 디메틸 포름아미드 중에서 염기, 예를 들면, 트리에틸아민 또는 피리딘의 존재하에 또는 염기성 용매, 예를 들면, 피리딘 중에서 반응시키는 방법으로 제조한다.



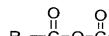
- [0045] [여기서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_{10} 은 위에서 정의한 바와 같고, Hal은 할로겐 원자, 특히 Cl이며, R_{10} 은 바람직하게는 메틸이다]
- [0046] 이러한 반응은 당업자에게 익히 공지되어 있으며, 일반적으로 -15 내지 $+50^\circ\text{C}$, 바람직하게는 0 내지 25°C 의 온도에서 수행한다.
- [0047] 따라서, 본 발명의 주제는 화학식 II의 옥심 화합물을 염기의 존재하에서 화학식 III의 아실 할라이드 또는 화학식 IV의 무수물과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학식 II



- [0049] [0050] $\text{Hal}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}_{10}$

화학식 III



- [0051] $\text{R}_{10}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}_{10}$
- [0052] 위의 화학식 II 내지 화학식 IV에서,
- [0053] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_{10} 은 위에서 정의한 바와 같고,
- [0054] Hal은 할로겐 원자이다.
- [0055] 출발 물질로서 요구되는 옥심은 표준 화학 교재(예: J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992) 또는 전문적인 전공 논문(예: S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Press)에 기재된 다양한 방법으로 수득할 수 있다.
- [0056] 가장 편리한 방법 중의 하나는 예를 들면, 알데하이드 또는 케톤과 하이드록실아민 또는 이의 염을 에탄올 또는 수성 에탄올 등의 극성 용매 중에서 반응시키는 것이다. 이러한 경우, 아세트산나트륨 또는 피리딘 등의 염기를 가하여 반응 혼합물의 pH를 조절한다. 반응 속도는 pH에 의존성이며, 염기는 반응 초기에 또는 반응 동안 지속적으로 가할 수 있다는 것은 공지되어 있다. 피리딘 등의 염기성 용매는 염기 및/또는 용매 또는 공용매로

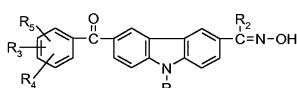
서 사용될 수도 있다. 반응 온도는 일반적으로 혼합물의 환류 온도, 통상 약 60 내지 120°C이다.

[0057] 옥심의 또 다른 편리한 합성법은 "활성" 메틸렌 그룹을 아질산 또는 아질산알킬로 니트로화시키는 것이다. 예를 들면, 문헌[참조: *Organic Syntheses coll. Vol. VI* (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 199 and 840]에 기재된 바와 같은 알칼리 조건과 예를 들면, 문헌[참조: *Organic Synthesis coll. vol V*, pp 32 and 373, *coll. vol. III*, pp 191 and 513, *coll. vol.II*, pp. 202, 204 and 363]에 기재된 바와 같은 산성 조건 모두, 본 발명의 출발 물질로서 사용되는 옥심의 제조에 적합하다. 아질산은 통상적으로 아질산나트륨으로부터 발생된다. 아질산알킬은 예를 들면, 아질산메틸, 아질산에틸, 아질산이소프로필, 아질산부틸 또는 아질산이소아밀일 수 있다.

[0058] 모든 옥심 에스테르 그룹은 2개의 배위인 (Z) 또는 (E) 배위로 존재할 수 있다. 통상적인 방법으로 이성체를 분리할 수 있지만, 광개시 화학종과 같은 종류로서 이성체 혼합물을 사용할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물의 배치 이성체의 혼합물에 관한 것이다.

[0059] 본 발명의 또 다른 주제는 화학식 II의 화합물이다.

[0060] 화학식 II



[0061]

[0062] 위의 화학식 II에서,

[0063] R1, R2, R3, R4 및 R5는 위에서 정의한 바와 같다.

[0064] 따라서, R1 및 R2는 서로 독립적으로 C1-C20 알킬, 페닐, C1-C12 알킬페닐 또는 페닐-C1-C6 알킬이고,

[0065] R3 및 R4는 서로 독립적으로 수소, C1-C20 알킬, NR6R7 또는 SR8이며, 단 R3 및 R4 중의 하나 이상은 NR6R7 또는 SR8이고,

[0066] R5는 수소 또는 C1-C20 알킬이고,

[0067] R6 및 R7은 서로 독립적으로 C1-C20 알킬이거나, R6과 R7은, 이들이 결합한 N 원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR9에 의해 차단되고 하나 이상의 C1-C4 알킬에 의해 임의로 추가로 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하고,

[0068] R8은 임의로 하나 이상의 C1-C4 알킬에 의해 치환된 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴이며,

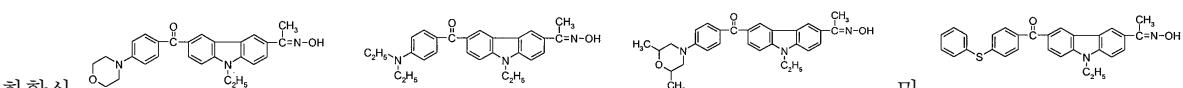
[0069] R9는 수소, C1-C20 알킬, C2-C4 하이드록시알킬 또는 페닐이다.

[0070] 바람직하게는, 화학식 II의 화합물에서, R1은 C1-C20 알킬, 특히 에틸이다.

[0071] R4 및 R5가 수소이고, R3이 NR6R7 또는 SR8인, 화학식 II의 화합물이 추가로 바람직하다. 특히 당해 화합물에서 R3이 페닐 환의 4위치에 존재한다.

[0072] NR6R7로서의 R3에서 R6 및 R7은, 바람직하게는 이들이 결합된 N 원자와 함께, O에 의해 차단되고 임의로 하나 이상의 C1-C4 알킬에 의해 추가로 치환되는 6원 환을 형성한다. 특히 당해 환은 하나 이상의 C1-C4 알킬, 바람직하게는 메틸에 의해 임의로 치환된 모르폴리노 환이다.

[0073] R8은 특히 페닐이다.

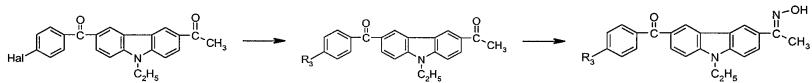


[0074] 화학식 및 의 화합물이 특히 바람직하다.

[0075] 이미 기재한 바와 같이, 화학식 II의 옥심 화합물은 화학식 I의 광개시제 화합물의 제조방법에서 중간체로서 유

용하다.

[0076] 당해 중간체는 예를 들면, 위에서 기재한 바와 같이 수득하는데, 예를 들면, 다음과 같다:



[0077]

[0078] (여기서, Hal은 F, Cl, Br 또는 I이고, R₃은 위에서 정의한 바와 같다)

[0079] 본 발명에 따라, 화학식 I의 화합물은 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이러한 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합용 광개시제로서 사용될 수 있다.

[0080] 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는

[0081] (a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물과

[0082] (b) 광개시제로서의 위에서 정의한 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물이다.

[0083] 당해 조성물은 광개시제(b) 이외에, 하나 이상의 추가의 광개시제(c) 및/또는 기타 첨가제(d)를 포함할 수 있다.

[0084] 불포화 화합물(a)은 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 이는 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 단량체의 예로는 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노 아크릴레이트, 또는 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다. 실리콘 아크릴레이트가 또한 유리하다. 기타 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-비닐-파롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드가 있다.

[0085] 2개 이상의 이중 결합을 함유하는 단량체의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 및 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.

[0086] 상대적으로 고분자량인(올리고머) 다불포화 화합물의 예로는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트 그룹, 비닐 에테르 그룹 또는 에폭시 그룹을 함유하는 폴리에스테르 및 폴리우레탄 및 폴리에테르가 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예로는 통상적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조하고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지가 있다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머와 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주체를 갖는 말레이이트 말단화 올리고머를 사용할 수도 있다. 비닐 에테르 그룹을 포함한 올리고머의 배합물 및 국제 공개공보 제WO 90/01512호에 기재된 중합체의 배합물이 특히 적합하다. 그러나, 비닐 에테르와 말레산 관능화 단량체의 공중합체가 또한 적합하다. 이러한 종류의 불포화 올리고머를 예비중합체라고 할 수도 있다.

[0087] 특히 적합한 예로는 에틸렌계 불포화 카복실산과 폴리올의 에스테르 또는 폴리에폭사이드 및 쇄 또는 사이드 그룹에 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이 있다.

[0088] 불포화 카복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로뮴산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀레산 또는 올레산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0089] 적합한 폴리올은 방향족 및 특히 지방족 및 치환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예로는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 노볼락 및 레졸이 있다. 폴리에폭사이드의 예로는 위에서 언급한 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기본으로 한 것이 있다. 기타 적합한 폴리올은 중합체 쇄 또는 사이드 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리하이드록시알킬 메타크릴레이트 또는 이의 공중합체이다. 적합한 추가의 폴리올

은 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다.

- [0090] 지방족 및 지환족 폴리올의 예로는 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β-하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이 있다.
- [0091] 폴리올은 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서는 유리 하이드록실 그룹이 개질될 수 있는데, 예를 들면, 기타 카복실산으로 에테르화 또는 에스테르화될 수 있다.
- [0092] 에스테르의 예로는, 분자량 200 내지 1500의, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 핵사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 핵사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라 메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 핵사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물이 있다.
- [0093] 또한, 성분(a)로서 동일하거나 상이한 불포화 카복실산과 아미노 그룹을 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 적합하다. 이러한 폴리아민의 예로는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌-디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론-디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌-트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β-아미노에톡시)- 또는 디(β-아미노프로포시)에탄이 있다. 기타 적합한 폴리아민은 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로포시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N[(β-하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드가 있다.
- [0094] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산 중 일부는 기타 디카복실산에 의해 대체될 수 있다. 이는 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민, 특히 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 상대적으로 장쇄를 갖는 것으로부터 유도될 수도 있다. 폴리우레탄의 예로는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 불포화 또는 각각 포화된 디올로 구성된 것이 있다.
- [0095] 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체 또한 공지되어 있다. 이는 예를 들면, 노불락을 기재로 한 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물이거나 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 비닐 알콜 또는 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체이거나 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체일 수 있다.
- [0096] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 갖는 기타 적합한 중합체는 예를 들면, 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리아미드 전구체, 즉 유럽 특허공보 제624826호에 따라, 예를 들면, 주체 또는 분자의 에스테르 그룹에 결합된 광중합성 사이드 그룹을 갖는 폴리(암산 에스테르) 화합물이다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 매우 민감성인 폴리아미드 전구체 내식막을 제조하기 위하여 신규한 광개시제 및 임의로 다관능성 (메트)아크릴레이트와 같은 반응성 희석제와 함께 제형화시킬 수 있다.
- [0097] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용할 수 있다. 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼

합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0098] 성분(a)의 예는 또한 분자 구조 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 그룹 및 하나 이상의 카복실 관능기를 갖는 중합체 또는 올리고머, 예를 들면, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산과의 반응 생성물과의 반응으로 수득한 수지, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제6-1638호 및 일본 공개특허공보 제10301276호에 기재된 감광성 화합물, 및 상업용 제품, 예를 들면, EB9696(제조원: UCB Chemicals), KAYARAD TCR1025(제조원: Nippon Kayaku Co.,LTD.), 또는 카복실 그룹 함유 수지와 α, β -불포화 이중 결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물 사이에 형성된 부가 생성물(예: ACA200M, 제조원: Daicel Industries, Ltd.)이다.
- [0099] 희석제로서 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 당해 화합물 몇 가지의 혼합물이 위의 조성물에 조성물의 고형분을 기준으로 하여 70중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0100] 불포화 화합물(b)은 또한 비광중합성, 막 형성 성분과의 혼합물로서 사용될 수도 있다. 이는 예를 들면, 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매, 예를 들면, 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트 중의 이의 용액일 수 있다. 그러나, 이는 화학적 경화성 및/또는 열 경화성(thermally curable; heat curable) 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 멜라민 수지, 및 폴리이미드 전구체일 수도 있다. 동시에 열 경화성 수지를 사용하는 것은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교결합되는, 혼성 시스템으로 공지된 시스템에 사용하기에 중요하다.
- [0101] 또한, 본 발명은 성분(a)로서 물에 유화되거나 용해되는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0102] 이러한 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 시판중이다. 예비중합체 분산액은 물과 물에 분산된 하나 이상의 예비중합체와의 분산액인 것으로 이해한다. 이러한 시스템에서 물의 농도는 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선 경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물의 농도는 예를 들면, 95 내지 20중량%, 특히 70 내지 40중량%이다. 이 조성물에서 물과 예비중합체에 제시된 백분율의 합은 각각의 경우 100%이며, 보조제와 첨가제를 의도하는 용도에 따라 다양한 양으로 가한다.
- [0103] 물에 분산되고 종종 용해되는 방사선 경화성, 막 형성 예비중합체는 자체 공지되어 있으며 유리 라디칼에 의해 개시될 수 있고 예비중합체 100g당 중합성 이중 결합 0.01 내지 1.0mol의 함량을 갖고 평균 분자량이 예를 들면, 400 이상, 특히 500 내지 10,000인 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 예비중합체의 수성 예비중합체 분산액이다. 그러나, 고분자량의 예비중합체는 또한 의도하는 용도에 따라 고려될 수도 있다. 예를 들면, 유럽 특허공보 제12339호에 기재된 바와 같이, C-C 이중 결합을 함유하고 산가가 10 이하인 폴리에스테르, C-C 이중 결합을 함유하는 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭사이드 그룹을 함유하고 하나 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 카복실산을 갖는 폴리에폭사이드의 하이드록실 함유 반응 생성물, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 α, β -에틸렌계 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체를 사용한다. 이러한 예비중합체의 혼합물 또한 사용될 수 있다. 또한, 유럽 특허공보 제33896호에 기재된, 평균 분자량이 600 이상이고 예비중합체 100g 당 카복실 그룹 함량이 0.2 내지 15%이고 중합성 C-C 이중 결합 함량이 0.01 내지 0.8mol인 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물인, 중합성 예비중합체도 적합하다. 기타 적합한 특정 알킬 (메트)아크릴레이트 중합체를 기본으로 한 수성 분산액은 유럽 특허공보 제41125호에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수 분산성, 방사선 경화성 예비중합체는 독일 특허공보 제2936039호에서 찾을 수 있다.
- [0104] 이러한 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액에 포함될 수 있는 추가의 첨가제는 분산 보조제, 유화제, 산화방지제, 예를 들면, 2,2-티오비스(4-메틸-6-3급 부틸페놀) 또는 2,6-디-3급 부틸페놀, 광 안정제, 염료, 안료, 충전제, 예를 들면, 유리 또는 알루미나, 예를 들면, 활석, 석고, 규산, 금홍석, 카본 블랙, 산화아연, 산화철, 반응 촉진제, 균염제, 윤활제, 습윤화제, 중점제, 평탄화제, 소포제 및 기타 폐인트 기술 분야에 통상적인 보조제이다. 적합한 분산 보조제는 고분자량이고 극성 그룹을 함유하는 수용성 유기 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 셀룰로스 에테르이다. 사용될 수 있는 유화제는 비이온성 유화제 및 필요한 경우, 이온성 유화제이다.
- [0105] 특정한 경우, 2종 이상의 신규한 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 또한, 공지된 광개시제 (c)와의 혼합물, 예를 들면, 캄포 퀴논; 벤조페논, 벤조페논 유도체, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메톡시카보닐벤조페논 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐메탄온, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 3-메틸-4'-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논,

4,4'-비스(디에틸-아미노)벤조페논; 케탈 화합물, 예를 들면, 벤질디메틸케탈(IRGACURE® 651); 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α -하이드록시사이클로알킬 페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로파논(DAROCUR® 1173), 1-하이드록시사이클로헥실-페닐-케톤 (IRGACURE® 184) 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (IRGACURE® 2959); 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파오닐)벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온 (IRGACURE® 127); 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파오닐)페녹시]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온; 디알콕시아세토페논, α -하이드록시- 또는 α -아미노아세토페논, 예를 들면, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄(IRGACURE® 907), (4-모르폴리노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판 (IRGACURE® 369), (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판 (IRGACURE® 379), (4-(2-하이드록시에틸)아미노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, (3,4-디메톡시벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노-프로판; 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬에테르 및 벤질 케탈, 페닐글리옥살산 에스테르 및 이의 유도체, 예를 들면, 옥소-페닐-아세트산 2-(2-하이드록시에톡시)-에틸 에스테르, 이량체성 페닐글리옥살산 에스테르, 예를 들면, 옥소-페닐-아세트산 1-메틸-2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-프로포록시]-에틸 에스테르 (IRGACURE® 754); 추가의 옥심에스테르, 예를 들면, 1,2-옥탄디온 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(0-벤조일옥심) (IRGACURE® OXE01), 에탄온 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) (IRGACURE® OXE02), 9H-티오크산-2-카복스알데히드 9-옥소-2-(0-아세틸옥심), 퍼에스테르, 예를 들면, 유럽 특허공보 제126541호에 기재된 바와 같은 벤조페논 테트라카복실산 퍼에스테르, 모노아실 포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드(DAROCUR® TPO), 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, 비스(2,6-디메톡시-벤조일)-(2,4,4-트리메틸페닐)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 (IRGACURE® 819), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜톡시페닐포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진, 예를 들면, 2-[2-(4-메톡시-페닐)비닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 헥사아릴비스아미다졸/공개시제 시스템, 예를 들면, 오르토-클로로헥사페닐-비스아미다졸과 배합한 2-머캅토벤즈티아졸, 및 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 폐로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 비스(사이클로펜타디에닐)비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티탄(IRGACURE® 784)과의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 추가로, 보레이트 화합물이 공개시제로서 사용될 수 있다.

[0106] 신규한 광개시제 시스템이 혼성 시스템에 사용되는 경우, 신규한 유리 라디칼 경화제 외에도 양이온성 광개시제, 퍼옥사이드 화합물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(기타 적합한 퍼옥사이드는 미국 특허공보 제4,950,581호, 컬럼 19, 17 내지 25행에 기재되어 있음), 미국 특허공보 제4,950,581호의 컬럼 18, 60행 내지 컬럼 19, 10행에 기재된 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염, 또는 사이클로펜타디에닐아렌 철(II) 착체 염, 예를 들면, (η^6 -이소-프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트, 및 예를 들면, 유럽 특허공보 제780729호에 기재된 옥심 설플산 에스테르의 광개시제 시스템을 사용할 수 있다. 또한, 예를 들면, 유럽 특허공보 제497531호 및 제441232호에 기재된 피리디늄 및 (이소)퀴놀리늄 염이 신규한 광개시제와 함께 사용될 수 있다.

[0107] 단독으로 또는 공지된 광개시제 및 증감제와의 혼합물 형태인 신규한 광개시제는 물 또는 수용액 중의 분산액 또는 에멀션의 형태로도 사용될 수 있다.

[0108] 화학식 I의 화합물 외에, 하나 이상의 α -아미노케톤, 특히 (4-메틸-티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄 또는 (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판을 포함하는 조성물이 중요하다.

[0109] 광중합성 조성물은 고형 조성물을 기준으로 하여, 광개시제를 일반적으로 0.05 내지 25중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10중량%, 특히 0.01 내지 5중량% 포함한다. 당해 양은 개시제의 혼합물이 사용되는 경우, 가해진 전체 광개시제의 합을 말한다. 따라서, 당해 양은 광개시제(b) 또는 광개시제(b) + (c)를 말한다.

[0110] 광개시제 외에, 광중합성 혼합물은 다양한 충전제(d)를 포함할 수 있다. 이들의 예로는 조기 중합을 방지하기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β -나프톨 또는 임체 장애 페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급 부틸-p-크레졸이 있다. 암실 저장시 안정성을 증가시키기 위하여 예를 들면, 구리화합물, 예를 들면, 나프텐산구리, 스테아르산구리 또는 구리 옥토에이트, 인 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 하이드록실아민 유도체, 예를 들면, N-디에틸하이드록실아민을 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 배제시키기 위하여 중

합체에 대한 용해도가 불충분하고 중합 개시시 표면으로 이동하며 공기의 침입을 방지하는 투명한 표면 층을 형성하는, 파라핀 또는 유사 왁스형 물질을 가할 수 있다. 또한, 피막의 상부에 산소 불투과층, 예를 들면, 폴리(비닐알콜-코-비닐아세테이트)를 도포할 수도 있다. 소량으로 첨가될 수 있는 광 안정제는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형이다. 이들 화합물은 개별적으로 또는 혼합하여, 입체 장애 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 사용할 수 있다.

[0111] 이러한 UV 흡수제 및 광 안정제의 예는 다음과 같다.

[0112] 1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급 부틸-5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α , α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸-헥실-옥시)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-에틸헥실-옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸-페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시-카보닐-에틸)페닐-벤조트리아졸의 혼합물, 2,2'-메틸렌-비스-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀]; 2-[3'-3급 부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시-페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 트랜스-에스테르화 생성물; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-(여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다).

[0113] 2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥톡시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 4,2',4'-트리하이드록시- 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0114] 3. 포화 또는 불포화 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급 부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급 부틸-벤조일)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 및 2-메틸-4,6-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트.

[0115] 4. 아크릴레이트, 예를 들면, 이소옥틸 또는 에틸 α -시아노- β , β -디페닐 아크릴레이트, 메틸 α -카보-메톡시신나메이트, 부틸 또는 메틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카복시메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

[0116] 5. 입체 장애 아민, 예를 들면, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 석시네이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합 생성물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사-메틸렌디아민과 4-3급 옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라카스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄 테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸-피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질) 말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 석시네이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라-메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스-(3-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-아미노-프로필-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-디온과 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타-메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온과의 축합 생성물.

- [0117] 6. 옥살아미드, 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'-에틸-옥사닐리드, 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-이치환된 옥사닐리드와 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물 및 o-에톡시-이치환된 옥사닐리드와 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물.
- [0118] 7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸-페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸-페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실/트리데실-옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.
- [0119] 8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-이소데실옥시 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4,6-트리-3급 부틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비틸 트리포스파이트, 테트라카이스-(2,4-디-3급 부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12-메틸-디벤조-[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스-(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트.
- [0120] 광중합을 촉진시키기 위해서 성분(d)로서 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트, 옥틸-파라-N,N-디메틸아미노-벤조에이트, N-(2-하이드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘 또는 미클러 케톤을 가할 수 있다. 아민의 작용은 벤조페논형의 방향족 케톤을 가하여 강화시킬 수 있다. 산소 제거제로서 사용될 수 있는 아민의 예로는 유럽 특허공보 제339841호에 기재된, 치환된 N,N-디알킬아닐린이 있다. 기타 촉진제, 공개시제 및 자동산화제는 예를 들면, 유럽 특허공보 제438123호, 영국 특허공보 제2180358호 및 일본 공개특허공보 제(평)6-68309호에 기재된 바와 같은, 티올, 티오에테르, 디설파이드, 포스포늄 염, 포스핀 옥사이드 또는 포스핀이다.
- [0121] 본 발명에 따르는 조성물에 성분(d)로서 당해 기술분야에 통상적인 쇄 전이제를 가하는 것이 추가로 가능하다. 예로는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이 있다.
- [0122] 광중합은 또한 스펙트럼 감도를 이동시키거나 확장시키는 추가의 감광제 또는 공개시제[성분(d)]를 가하여 촉진시킬 수도 있다. 이는 특히 방향족 화합물, 예를 들면, 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 쿠마린 및 페노티아진 및 이의 유도체, 및 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 로다닌, 캄포퀴논, 뿐만 아니라 에오신, 로다민, 에리트로신, 크산텐, 티오크산텐, 아크리딘, 예를 들면, 9-페닐-아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)펜탄, 시아닌 및 메로시아닌 염료이다.
- [0123] 이러한 화합물의 특정 예는 다음과 같다.
- [0124] 1. 티오크산톤
- [0125] 티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로록시-티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시-카보닐티오크산톤, 2-에톡시카보닐티오크산톤, 3-(2-메톡시에톡시카보닐)-티오크산톤, 4-부톡시카보닐티오크산톤, 3-부톡시카보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-페닐-설퍼릴티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)-에톡시카보닐]티오크산톤, 1,3-디메틸-2-하이드록시-9H-티오크산텐-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, N-알릴티오크산톤-3,4-디카복스아미드, N-옥틸티오크

산톤-3,4-디카복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸-부틸)-티오크산톤-3,4-디카복스이미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메톡시-티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-카복실산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

[0126] 2. 벤조페논

[0127] 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸-에틸-아미노)벤조페논, 4,4'-비스(p-아이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 1-[4-(4-벤조일-페닐설파닐)-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-설파닐)-프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;

[0128] 3. 쿠마린

[0129] 쿠마린 1, 쿠마린 2, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 102, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 314, 쿠마린 314T, 쿠마린 334, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로-쿠마린, 3,3'-카보닐-비스[5,7-디(프로폭시)-쿠마린], 3,3'-카보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐-비스(7-디에틸아미노-쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-디메틸아미노-3-페닐쿠마린, 7-디에틸아미노-3-페닐쿠마린, 일본 공개특허공보 제09-179299호 및 일본 공개특허공보 제09-325209호에 기재된 쿠마린 유도체, 예를 들면, 7-[4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일]아미노]-3-페닐쿠마린;

[0130] 4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린

[0131] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

[0132] 5. 로다닌

[0133] 4-디메틸아미노벤즈알로다닌, 4-디에틸아미노벤즈알로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-로다닌, 일본 공개특허공보 제08-305019호에 기재된 화학식 1, 2 및 7의 로다닌 유도체;

[0134] 6. 기타 화합물

[0135] 아세토페논, 3-메톡시아세토페논, 4-페닐아세토페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프트알데히드, 단실 산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 피렌, 아미노피렌, 페릴렌, 페난트렌, 페난트렌퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 쿠르쿠민, 크산톤, 티오미클러 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리덴) 케톤, 예를 들면, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜탄온, 2-(4-디메틸아미노-벤질리덴)-인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노-페닐)-1-인단-5-일-프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민, 예를 들면, N-페닐글리신, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부톡시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세토페논, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노)벤조에이트.

[0136] 추가의 첨가제(d)로서 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체 또는 쿠마린 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 감광성 화합물을 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0137] 경화 공정은 특히, (예를 들면, 이산화티탄으로) 착색된 조성물에 감광제를 가하고 또한 열적 조건하에 유리 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴),

트리아젠, 디아조 살파이드, 웬타자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 유럽 특허공보 제245639호에 기재된 바와 같은, 과산화수소 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면, 3급 부틸 하이드로페온사이드를 가하여 보조할 수 있다.

[0138] 본 발명에 따르는 조성물은 추가의 첨가제(d)로서 광활원성 염료, 예를 들면, 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 조사하여 분할시킬 수 있는 트리할로겐메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 조성물은 유럽 특허공보 제445624호에 기재되어 있다.

[0139] 당해 기술분야에 공지된 추가의 첨가제, 예를 들면, 유동 개선제, 접착 촉진제, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 성분(d)로서 가할 수 있다. 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤화제, 균열 보조제, 분산제, 응집 방지제, 산화방지제 또는 충전제가 첨가제(d)에 대한 추가의 예이다.

[0140] 착색된 두꺼운 괴막을 경화시키기 위하여 예를 들면, 미국 특허공보 제5,013,768호에 기재된 바와 같이 유리 미소구 또는 유리 섬유 분말을 가하는 것이 적합하다.

[0141] 첨가제(들)(d)의 선택은 적용 분야 및 당해 분야에 필요한 특성에 따른다. 위에서 기재한 첨가제는 당해 기술분야에 통상적이므로, 각각의 적용에 통상적인 양으로 가한다.

[0142] 결합제(e) 또한 신규한 조성물에 가할 수 있다. 이는 광중합성 화합물이 액상 또는 점성 물질인 경우 특히 편리하다. 결합제의 양은 전체 고형분에 대해 예를 들면, 2 내지 98중량%, 5 내지 95중량%, 특히 20 내지 90중량%일 수 있다. 결합제의 선택은 적용 분야 및 당해 분야에 필요한 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에서의 현상 능력, 기관에 대한 접착력 및 산소에 대한 민감도에 따른다.

[0143] 적합한 결합제의 예로는 분자량이 약 2,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 5,000 내지 1,000,000인 중합체가 있다. 알칼리성 현상 결합제의 예로는 펜던트 그룹으로서 카복실산 관능기를 갖는 아크릴 중합체, 예를 들면, (메트)아크릴산, 2-카복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카복시프로필 (메트)아크릴산 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 ω -카복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트 등의 에틸렌계 불포화 카복실산을 (메트)아크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트; 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌, 비닐벤질 글리시딜 에테르; 아미드형 불포화 화합물, (메트)아크릴아미드 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-부톡시-메타크릴아미드; 및 폴리올레핀형 화합물, 예를 들면, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등; 메타크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐케톤, 모노-2-[(메트)아크릴로일옥시]에틸 석시네이트, N-페닐말레이미드, 말레산 무수물, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 피발레이트, 폴리스티렌 매크로모노머 또는 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머로부터 선택된 하나 이상의 단량체와 공중합시켜 수득한 통상적으로 공지된 공중합체가 있다. 공중합체의 예로는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 아크릴산 또는 메타크릴산 및 스티렌 또는 치환된 스티렌파의 공중합체, 폐놀 수지, 예를 들면, 노볼락, (폴리)하이드록시스티렌 및 하이드록시스티렌과 알킬 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 메타크릴산파의 공중합체가 있다. 공중합체의 바람직한 예는 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시에틸 메타크릴레이트의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시페닐 메타크릴레이트의 공중합체가 있다. 용매 현상성 결합제 중합체의 예로는 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(벤질-메타크릴레이트-코-하이드록시에틸-메타크릴레이트-코-메타크릴산), 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산); 셀룰로스 에스테르 및 셀룰로스 에테르, 예를 들면, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세토부티레이트, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 환화 고무, 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라

이드, 비닐 클로라이드/비닐리텐 공중합체, 비닐리텐 클로로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드) 등의 중합체, 및 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트) 및 폴리이미드 결합 수지가 있다.

- [0144] 본 발명에서 폴리이미드 결합제 수지는 용매 가용성 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체, 예를 들면, 폴리(암산)일 수 있다.

[0145] 결합제 중합체(e)로서 메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체를 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0146] 예를 들면, 일본 공개특허공보 제10-171119호에 기재된 중합체성 결합제 성분이 특히, 컬러 필터에 사용하는 데에는 추가로 중요하다.

[0147] 광중합성 조성물은 다양한 목적으로, 예를 들면, 인쇄용 잉크, 예를 들면, 스크린 인쇄용 잉크, 오프셋 또는 플렉소 인쇄용 잉크로서, 투명 피니쉬로서, 백색 또는 착색 피니쉬로서(예를 들면, 목재 또는 금속용), 분체 도료로서, 도료 물질, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용 도료 물질로서, 건축물 마킹 및 로드마킹용 일광 경화성 도료로서, 사진 재생 기술용으로, 홀로그래픽 기록재용으로, 화상 재생 기술용으로 또는 유기 용매 또는 수성 알칼리로 현상될 수 있는 인쇄판을 제조하는 데, 스크린 인쇄용 마스크 제조용으로, 치아 충전 조성물로서, 접착제로서, 감압 접착제로서, 적층 수지로서, 애칭 내식막, 납땜용 내식막으로서, 전기도금용 내식막 또는 영구 내식막(액상 필름 및 건조 필름)으로서, 광구조화 유전체로서, 인쇄 회로판 및 전자 회로용으로, 다양한 디스플레이 용도의 컬러 필터를 제조하거나 플라즈마-디스플레이 패널 및 전자발광 디스플레이의 제조 공정에서의 구조물을 발생시키기 위한 내식막으로서(예를 들면, 미국 특허공보 제5,853,446호, 유럽 특허공보 제863534호, 일본 공개특허공보 제09-244230호, 일본 공개특허공보 제10-62980호, 일본 공개특허공보 제08-171863호, 미국 특허공보 제5,840,465호, 유럽 특허공보 제855731호, 일본 공개특허공보 제05-271576호, 일본 공개특허공보 제05-67405호에 기재된 바와 같음), 홀로그래픽 데이터 저장(HDS)재의 제조용으로, 광학 스위치, 광학 격자(간섭 격자), 광 회로의 제조용으로, 질량 경화(투명 금형에서의 UV 경화) 또는 예를 들면, 미국 특허공보 제4,575,330호에 기재된 바와 같은, 입체리소그래피 기술에 의한 3차원 제품 제조용으로, 복합재(예: 유리 섬유 및/또는 기타 섬유 및 기타 보조제를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르) 및 기타 두껍게 적층된 복합체를 제조하는 데, 전자 부품 및 접착 회로의 피복 또는 밀봉용으로, 광학 섬유용 도료로서, 또는 광학 렌즈, 예를 들면, 콘택트 렌즈 또는 프레스넬(Fresnel) 렌즈의 제조용으로 사용할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물은 의료용 장치, 보조제 또는 임플란트의 제조에 또한 적합하다. 또한, 본 발명에 따르는 조성물은 예를 들어 DE 19700064 및 EP 678534에 기재된 바와 같이 열방향성을 갖는 젤을 제조하는데 적합하다.

[0148] 신규한 광개시제는 추가로 유화 중합, 펄 중합 또는 혼탁 중합용 개시제로서, 액정의 단량체 및 울리고며의 규칙 상태를 고정하기 위한 중합 개시제로서 또는 유기 재료 위에 염료를 고착시키기 위한 개시제로서 사용될 수 있다.

[0149] 도료재에서, 일불포화 단량체를 추가로 포함할 수 있는 다불포화 단량체와 예비중합체의 혼합물이 종종 사용된다. 예비중합체는 피복 필름의 특성을 그대로 제공하며, 숙련가는 예비중합체를 변형시켜 경화된 필름의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 다불포화 단량체는 필름을 불용성으로 만드는 가교결합제로서 작용한다. 1불포화 단량체는 용매를 사용할 필요가 없는, 접성을 감소시키는데 사용되는 반응성 희석제로서 작용한다.

[0150] 불포화 폴리에스테르 수지는 일반적으로 일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분 시스템에 사용한다. 감광성 내식막의 경우에는, 특정 1성분 시스템이 종종 사용되며, 예를 들면, 독일 특허공보 제2308830호에 기재된 것과 같은 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드가 있다.

[0151] 신규한 광개시제 및 이들의 혼합물은 또한 방사선 경화성 분체 도료의 중합에 사용할 수 있다. 분체 도료는 고체 수지 및 반응성 이중결합을 함유한 단량체(예: 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물)를 기재로 할 수 있다. 유리 라디칼 UV 경화성 분말 피복재는 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드(예를 들면, 메틸 메틸아크릴아미도글리콜레이트) 및 신규한 유리 라디칼 광개시제와 혼합하여 제형화할 수 있으며, 이러한 제형은 예를 들면, 문헌[참조: "Radiation Curing of Power Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재되어 있다. 당해 분체 도료는 또한, 예를 들면, 독일 특허공보 제4228514호 및 유럽 특허공보 제636669호에 기재된 바와 같은 결합제를 포함할 수 있다. 유리 라디칼 UV 경화성 분체 도료는 또한 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트,

트 또는 비닐 에테르 및 신규 광개시제(또는 광개시제 혼합물)와 혼합하여 제형화할 수 있다. 또한, 분체 도료는, 예를 들면, 독일 특허공보 제4228514호 및 유럽 특허공보 제636669호에 기재된 바와 같은 결합제를 함유할 수 있다. UV 경화성 분체 도료는 추가로 백색 또는 착색된 안료를 함유할 수 있다. 예를 들면, 경화된 분체 피막에 우수한 은폐력을 제공하기 위해 바람직하게는 루타일티타늄 디옥사이드를 50중량% 이하의 농도로 사용할 수 있다. 이 과정은 보통 분말을 기판(예를 들면, 금속 또는 목재) 위에 정전기 또는 정마찰 분무하고, 가열하여 분말을 용융시켜서 평활한 필름을 형성한 후, 예를 들면, 중간압력 수은 램프, 할로겐화 금속 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외선 및/또는 가시광선으로 피복물을 방사선 경화시키는 것을 포함한다. 방사선 경화성 분말 피복재가 이와 대비되는 열 경화성 피복재에 비해 특히 유리한 점은, 분말 입자를 용융시킨 후의 유통 시간을 지연시켜서 평활한 고광택 피막의 형성을 보장할 수 있다는 것이다. 열 경화성 시스템과는 대조적으로, 방사선 경화성 분체 도료는 이들의 수명이 단축되는 부작용이 없이 보다 낮은 온도에서 용융되도록 제형화될 수 있다. 이러한 이유 때문에 이들은 또한 목재 또는 플라스틱과 같은 감열성 기판용 도료로서 적합하다. 신규 광개시제 시스템 외에도, 분말 피복 조성물은 또한 UV 흡수제를 포함할 수 있다. 적절한 UV 흡수제의 예는 위에서 언급한 항목 1 내지 8에 기재되어 있는 것이다.

- [0152] 신규한 광경화성 조성물은, 예를 들면, 모든 종류의 기판, 예를 들면, 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 특히 필름 형태의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트와 같은 플라스틱, 및 보호층을 도포하거나 화상 방식 노출에 의해 화상을 형성하고자 하는 목적으로 사용되는 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂와 같은 금속에 대한 피복재로 적합하다.
- [0153] 신규한 방사선 민감성 조성물은 또한 상당히 높은 감광성을 가지며, 팽창 없이 수성 알칼리성 매질에서 현상될 수 있는 네가티브형 내식막으로 피복될 수 있다. 이들은 볼록판 인쇄, 평판 인쇄, 그래비어용 인쇄용지 또는 스크린 인쇄용지의 제조, 볼록판 원고의 제조(예를 들면, 점자책의 제조), 우표의 제조, 화학적 밀링에서의 사용 또는 접착회로의 제조에서의 미세 내식막에 적합하다. 당해 조성물은 컴퓨터 칩, 인쇄 기판 및 기타 전기 또는 전자 소자의 제조에서 광패턴성 유전체 층 또는 유전체 피복물, 캡슐화 물질 및 격리 피복물로서도 사용될 수 있다. 가능한 층 지지체 및 피복 기판의 공정 조건은 매우 다양하다.
- [0154] 신규한 조성물은 또한 감광성 열 경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 납땜용 내식막을 형성하는 방법에 관한 것이며, 더욱 특히 인쇄 회로판의 제조, 금속 제품의 정밀 제작, 유리 및 석재품의 에칭, 플라스틱 제품의 양각 및 인쇄 기판의 제조용 물질로서 유용한, 특히 인쇄 회로판용 납땜용 내식막으로서 유용한 신규 감광성 열 경화성 수지 조성물 및 패턴을 갖춘 광마스크를 통해 수지 조성물 층을 화학선에 선택적으로 노출시키고, 층의 비노출 부분을 현상하는 단계에 의해 납땜용 내식막 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- [0155] 납땜용 내식막은 용융된 땜납이 패턴 형성과 무관한 부분에 접착되는 것을 방지하고 회로 기판을 보호하기 위한 목적으로 인쇄 회로판의 일정 부분을 납땜할 때 사용되는 물질이다. 따라서, 고접착성, 내절연성, 납땜 온도에 대한 내성, 내용매성, 내알칼리성, 내산성 및 도금내성과 같은 특성을 보유하는 것이 요구된다.
- [0156] 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 우수한 열안정성을 가지며 산소에 의한 억제에 대해 충분한 내성이 있기 때문에, 예를 들면, 유럽 특허공보 제320264호에 기재된 것과 같은, 컬러 필터 또는 컬러 모자이크 시스템을 제조하는데 특히 적합하다. 컬러 필터는 일반적으로 LCD, 영사 시스템 및 이미지 센서를 제조하는데 사용된다. 컬러 필터는, 예를 들면, 텔레비전 수신기, 비디오 모니터 또는 컴퓨터의 디스플레이 및 이미지 스캐너, 평판 패널 디스플레이 기술 등에서 사용될 수 있다.
- [0157] 컬러 필터는 일반적으로 유리 기판 위에 적색, 녹색 및 청색 화소와 흑색 매트릭스를 형성함으로써 제조된다. 당해 공정에서 본 발명에 따르는 광경화성 조성물이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 사용 방법은, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 적색, 녹색, 청색의 염료 및 안료를 첨가하고, 당해 조성물로 기판을 피복하며, 피막을 단기간 열처리하여 건조시키고, 피막을 화학선에 패턴 방식으로 노출시켜서 패턴을 형성한 다음, 이 패턴을 알칼리성 현상 수용액에서 현상시키고, 임의로 열처리하는 것을 포함한다. 따라서, 당해 공정으로, 순서에 상관 없이 원하는대로 적색, 녹색, 청색으로 착색된 피복물을 각 피막의 상부에 연속적으로 적층함으로써, 적색, 녹색 및 청색 화소를 갖는 컬러 필터 층을 제조할 수 있다.
- [0158] 현상은 중합되지 않은 영역을 적합한 알칼리성 현상용액으로 세척함으로써 수행한다. 이 공정을 반복하여, 여러가지 색을 갖는 화상을 형성한다.
- [0159] 본 발명의 감광성 수지 조성물에서, 적어도 하나 이상의 화소를 투명 기판 위에 형성하고, 상기 화소가 형성되지 않는 투명 기판의 면을 노광시키는 공정을 사용하면, 상기 화소는 광-차폐 마스크로 이용될 수 있다. 이 경

우, 예를 들면, 전체 노광이 이루어진 경우, 마스크의 위치 조정이 불필요하며 위치 편차에 대한 우려가 제거된다. 그리고 상기 화소가 형성되지 않은 부분 전체를 경화시키는 것이 가능하다. 이 경우, 광-차폐 마스크를 부분적으로 사용함으로써 상기 화소가 형성되지 않은 부분의 일부를 현상하고 제거하는 것 또한 가능하다.

[0160] 어떠한 경우에서도 이전에 형성된 화소와 후에 형성된 화소 사이에 어떠한 갭도 형성되지 않기 때문에, 본 발명의 조성물은, 예를 들면, 컬러 필터용 형성 물질로 적합하다. 구체적으로 설명하면, 적색, 녹색 및 청색의 착색 물질, 염료 및 안료가 본 발명의 감광성 수지 조성물에 첨가되고, 화상을 형성하는 공정을 반복하여 적색, 녹색 및 청색 화소를 형성한다. 그 후, 예를 들면, 흑색 색소, 염료 및 안료가 첨가된 감광성 수지 조성물을 전체 표면 위에 제공한다. 이 위에 전체 노광(또는 광-차폐 마스크를 통한 부분 노광)을 제공하여 적색, 녹색 및 청색 화소 사이의 전체 공간(또는 광-차폐 마스크의 일부 영역을 제외한 모든 공간)에 걸쳐 흑색 화소를 제공할 수 있다.

[0161] 감광성 수지 조성물을 기판 위에 피복하고 전조시키는 공정 외에, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 또한 층 수 송 물질로도 사용될 수 있다. 즉 감광성 수지 조성물은 임시 지지체, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 산소-차폐층/박리층 또는 박리층/산소-차폐층이 제공된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에, 직접 층 방식으로 제공된다. 일반적으로 취급시 보호를 위해, 합성 수지로 만든 제거 가능한 커버 시트가 그 위에 적층된다. 또한, 알칼리 용해성 열가소성 수지 층 및 중간 층이 임시 지지체 위에 제공되고, 그 위에 추가로 감광성 수지 조성물 층이 제공되는 층 구조가 적용될 수 있다(일본 공개특허공보 제5-173320호).

[0162] 위의 커버 시트는 사용 과정에서 제거되고 감광성 수지 조성물 층이 영구 지지체 위에 적층된다. 그 후 산소-차폐층/박리층이 제공될 때 당해 층과 임시 지지체 사이에 박리를 실시하고, 박리층/산소-차폐층이 제공될 때 박리층과 산소-차폐층 사이에 박리를 실시하며, 박리층 또는 산소-차폐층 중 어느 것이 제공되지 않을 때 임시 지지체와 감광성 수지 조성물 사이에 박리를 실시한 후 임시 지지체를 제거한다.

[0163] 금속 지지체, 유리, 세라믹 및 합성 수지 필름이 컬러 필터용 지지체로 사용될 수 있다. 투명하고 우수한 치수 안정성을 갖는 유리 및 합성 수지 필름이 특히 바람직하다.

[0164] 감광성 수지 조성물 층의 두께는 보통 0.1 내지 50 μm , 특히 0.5 내지 5 μm 이다.

[0165] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 알칼리 용해성 수지 또는 알칼리 용해성 단량체 또는 올리고머를 함유하고 또한 여기에 소량의 수흔화성 유기 용매를 첨가하여 제조된 현상 용액을 포함하는 경우, 알칼리성 물질의 묽은 수용액을 본 발명의 감광성 수지 조성물을 위한 현상 용액으로 사용할 수 있다.

[0166] 적합한 알칼리성 물질의 예는 알칼리 금속 하이드록사이드(예: 수산화나트륨 및 수산화칼륨), 알칼리 금속 카보네이트(예: 탄산나트륨 및 탄산칼륨), 알칼리 금속 바이카보네이트(예: 중탄산나트륨 및 중탄산칼륨), 알칼리 금속 실리케이트(예: 규산나트륨 및 규산칼륨), 알칼리 금속 메타실리케이트(예: 메타규산나트륨 및 메타규산칼륨), 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 모르폴린, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드(예: 테트라메틸암모늄 하이드록사이드) 또는 인산삼나트륨을 포함한다. 알칼리성 물질의 농도는 0.01 내지 30중량%이고 pH는 바람직하게는 8 내지 14이다.

[0167] 물과 혼화성인 적합한 유기용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 앱실론-카프로락톤, 감마-부틸로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 앱실론-카프로락탐 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 물과 혼화되는 유기 용매의 농도는 0.1 내지 30중량%이다.

[0168] 또한, 널리 공지된 계면활성제가 첨가될 수 있다. 계면활성제의 농도는 바람직하게는 0.001 내지 10중량%이다.

[0169] 본 발명의 감광성 조성물은 또한 알칼리성 화합물을 함유하지 않고 둘 이상의 용매 혼합물을 포함한 유기 용매로 현상될 수 있다. 적합한 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 앱실론-카프로락톤, 감마-부틸로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 앱실론-카프로락탐 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 투명한 용액이

생성되고 감광성 조성물의 노광되지 않은 영역의 충분한 용해성이 유지되는 수준까지, 이를 용매에 물을 임의로 첨가할 수 있다.

- [0170] 현상 용액은 당해 분야의 숙련가에게 공지진 모든 형태, 예를 들면, 육 용액, 퍼들(puddle) 용액 또는 분무 용액의 형태로 사용될 수 있다. 감광성 수지 조성물 층의 미경화된 부분을 제거하기 위해 회전 브러시로 문지르거나 젖은 스폰지로 문지르는 것과 같은 방법을 병용할 수 있다. 일반적으로 현상용액의 온도는 바람직하게는 실온 내지 40°C 정도이다. 현상 시간은 감광성 수지 조성물의 종류, 현상 용액의 알칼리도 및 온도, 유기 용매가 첨가되는 경우 당해 유기 용매의 종류 및 농도에 따라 가변적이다. 일반적으로 10초 내지 2분이다. 현상 공정 후 세정 단계를 추가하는 것이 가능하다.
- [0171] 현상 공정 후 바람직하게는 최종 열처리가 실시된다. 따라서, 노광에 의해 광중합되는 층(이하, 광경화층이라 한다)을 갖는 지지체를 전기로 또는 전조기에서 가열하거나, 광경화층을 적외선 램프로 조사하거나 가열판에서 가열한다. 가열 온도 및 시간은 사용된 조성물 및 형성된 층의 두께에 따라 다르다. 일반적으로 가열은 바람직하게는 약 120 내지 약 250°C에서, 약 5 내지 약 60분간 실시된다.
- [0172] 착색된 컬러 필터 내식막 조성물을 포함하는, 본 발명에 따르는 조성물에 포함될 수 있는 안료는 바람직하게 가공된 안료, 예를 들면, 아크릴 수지, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 광중합체, 말레산 및 에틸 셀룰로스 수지로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 수지에 안료를 미세하게 분산시켜서 제조된, 분말상 또는 페이스트상 제품이다.
- [0173] 적색 안료는, 예를 들면, 안트라퀴논형 안료 단독, 디케토피롤로피롤형 안료 단독, 이들의 혼합물 또는 이들 중의 하나 이상과 디스아조형 황색 안료 또는 이소인돌형 황색 안료로 이루어진 혼합물, 특히 C.I. 피그먼트 레드 177 단독, C.I. 피그먼트 레드 254 단독, C.I. 피그먼트 레드 177과 C.I. 피그먼트 레드 254의 혼합물 또는 C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 254 및 C.I. 피그먼트 엘로우 83 또는 C.I. 피그먼트 엘로우 139의 하나 이상의 구성원으로 이루어진 혼합물("C.I"는 당업자에게 공지되고 공개적으로 유효한 컬러 인덱스를 말한다)을 포함한다.
- [0174] 안료용으로 적합한 추가의 예로는 C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 222, 242, 244, 255, 264, 272 및 C.I. 피그먼트 엘로우 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 및 C.I. 피그먼트 오렌지 43이 있다.
- [0175] 적색용 염료의 예로는 C.I. 솔벤트 레드 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C.I. 디렉트 레드 20, 37, 39, 44, 및 C.I. 애시드 래드 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C.I. 베이직 레드 12, 13, C.I. 디스퍼스 레드 5, 7, 13, 17 및 58이 있다. 적색 염료는 황색 및/또는 오렌지색 염료와 함께 사용할 수 있다.
- [0176] 녹색 안료는 예를 들면, 할로겐화 프탈로시아닌형 안료 단독 또는 이와 디스아조형 황색 안료와의 혼합물, 키노프탈론형 황색 안료 또는 금속 착체, 특히 C.I. 피그먼트 그린 7 단독, C.I. 피그먼트 그린 36 단독 또는 C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36 및 C.I. 피그먼트 엘로우 83중 하나 이상의 구성원으로 이루어진 혼합물, C.I. 피그먼트 엘로우 138 또는 C.I. 피그먼트 엘로우 150을 포함한다. 기타 적합한 녹색 안료는 C.I. 피그먼트 그린 15, 25 및 37이다.
- [0177] 적합한 녹색 염료의 예로는 C.I. 애시드 그린 3, 9, 16, C.I. 베이직 그린 1 및 4가 있다.
- [0178] 적합한 청색 안료의 예로는 단독으로 또는 디옥사진형 자색 안료와 배합하여 사용되는 프탈로시아닌형 안료, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블루 15:6 단독, C.I. 피그먼트 블루 15:6과 C.I. 피그먼트 바이올렛 23과의 배합물이 있다. 청색 안료의 추가의 예로는 C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 16, 22, 28 및 60이 있다. 기타 적합한 안료는 C.I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 및 C.I. 오렌지 73이다.
- [0179] 적합한 청색 염료의 예로는 C.I. 솔벤트 블루 25, 49, 68, 78, 94, C.I. 디렉트 블루 25, 86, 90, 108, C.I. 애시드 블루 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C.I. 베이직 블루 1, 3, 9, 25, 및 C.I. 디스퍼스 블루 198이 있다.
- [0180] 흑색 매트릭스용 광중합체성 조성물의 안료는 바람직하게는 카본 블랙, 티탄 블랙 및 산화철로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함한다. 그러나, 전체적으로 흑색 외형을 나타내는 기타 안료의 혼합물

또한 사용될 수 있다. 예를 들면, C.I. 피그먼트 블랙 1, 7 및 31이 단독으로 또는 배합되어 사용될 수 있다.

[0181] 컬러 필터에 사용되는 안료의 기타 예로는 C.I. 솔벤트 엘로우 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C.I. 디스퍼스 엘로우 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C.I. 디렉트 엘로우 1, 11, 12, 28, C.I. 애시드 엘로우 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C.I. 베이직 엘로우 1, C.I. 솔벤트 바이올렛 13, 33, 45, 46, C.I. 디스퍼스 바이올렛 22, 24, 26, 28, C.I. 애시드 바이올렛 49, C.I. 베이직 바이올렛 2, 7, 10, C.I. 솔벤트 오렌지 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C.I. 애시드 오렌지 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C.I. 디렉트 오렌지 1, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디렉트 브라운 6, 58, 95, 101, 173, C.I. 애시드 브라운 14, C.I. 솔벤트 블랙 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 및 46이 있다.

[0182] 컬러 필터를 제조하는 몇 가지 특수한 경우, 상보적인 색상, 황색, 마젠타, 시안 및 임의로 녹색이 적색, 녹색 및 청색 대신 사용된다. 컬러 필터의 이러한 유형에 대한 황색으로서 위에서 언급한 황색 안료 및 염료가 사용될 수 있다. 마젠타 색상에 적합한 착색제의 예로는 C.I. 피그먼트 레드 122, 144, 146, 169, 177, C.I. 피그먼트 바이올렛 19 및 23이 있다. 시안 색상의 예로는 알루미늄 프탈로시아닌 안료, 티탄 프탈로시아닌 안료, 코발트 프탈로시아닌 안료 및 주석 프탈로시아닌 안료가 있다.

[0183] 어느 색상의 경우에서도, 두 개 이상의 안료의 배합물을 또한 사용할 수 있다. 컬러 필터 제품에서 특히 적합한 것은, 상기 언급된 안료를 수지에 미세하게 분산시켜서 제조된 분말상 가공된 안료이다.

[0184] 총 고형 성분(여러 색의 안료 및 수지)에서의 안료의 농도는, 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 20 내지 45중량%이다.

[0185] 컬러 필터 내식막 조성물의 안료는 바람직하게는 평균 입자 직경이 가시광선 파장(400 내지 700nm)보다 작다. 특히 바람직하게는 평균 안료 직경이 100nm 미만이다.

[0186] 필요한 경우, 안료를 분산제로 전처리하여 액상 조성물에서의 안료의 분산 안정성을 개선함으로써, 감광성 조성물 중의 안료를 안정시킬 수 있다.

[0187] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 컬러 필터 내식막 조성물은, 성분(a)로서 하나 이상의 부가 중합성 단량체성 화합물을 추가로 함유한다.

[0188] 에틸렌계 불포화 화합물(a)은 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함한다. 이는 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 화합물의 예로는 (메트)아크릴산, 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노-알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, 3급 부틸, n-프로필, 이소프로필, n-헥실, 사이클로헥실, 2-에틸헥실, 이소보르닐, 벤질, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시프로필, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 글리세롤, 페녹시에틸, 메톡시디에틸렌 글리콜, 에톡시디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리시딜, N,N-디메틸아미노에틸, 및 N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트가 있다. 기타 예로는 (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N 치환된 (메트)아크릴아미드, 예를 들면, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디부틸(메트)아크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N-부틸(메트)아크릴아미드 및 N-(메트)아크릴로일모르폴린, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬-, 하이드록시- 및 할로스티렌, N-비닐-피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세토아미드, N-비닐포름아미드, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드가 있다.

[0189] 상대적으로 고분자량(올리고머)의 다불포화 화합물의 예로는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 폴리아미드가 있으며, 이는 에틸렌계 불포화 카복실레이트를 함유한다.

[0190] 특히 적합한 예로는 에틸렌계 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르가 있다.

[0191] 불포화 카복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0192] 적합한 폴리올은 방향족, 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예로는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사-플루오로프로판, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 노볼락 및 레졸이 있다. 지방족 및 지환족 폴리올의 예로는 탄소수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 웨탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3-

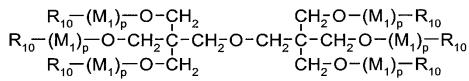
또는 1,4-사이클로-헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리에탄올아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨과 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜의 에테르, 디펜타에리트리톨과 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과의 에테르, 소르비톨, 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판 및 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌이 있다. 기타 적합한 폴리올은 중합체 쇄 또는 사이드 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 비닐 알콜 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합체 또는 공중합체이다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 갖는 에스테르 및 우레탄이다.

[0193] 폴리올은 하나의 불포화 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서 유리 하이드록실 그룹은 개질, 예를 들면, 다른 카복실산으로 에테르화 또는 에스테르화될 수 있다.

[0194] 폴리올을 기재로 한 에스테르의 예로는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 모노(2-하이드록시에틸)에테르, 트리펜타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 올리고에스테르 (메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디이타코네이트, 프로필렌 글리콜 디이타코네이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디이타코네이트, 소르비톨 테트라이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디크로토네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디크로토네이트, 펜타에리트리톨 디크로토네이트, 에틸렌 글리콜 디말레이트, 티에틸렌 글리콜 디말레이트, 펜타에리트리톨 디말레이트, 소르비톨 테트라말레이트 또는 이들의 혼합물이 있다.

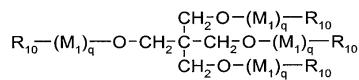
[0195] 기타 예로는 다음 화학식 XII 및 XIII에 나타낸 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 유도체가 있다.

화학식 XII



[0196]

화학식 XIII



[0197]

[0198] 위의 화학식 XII 및 XIII에서,

[0199]

M_1 은 $-(CH_2CH_2O)-$ 또는 $-[CH_2CH(CH_3)O]-$ 이고,

[0200]

R_{10} 은 $-COCH=CH_2$ 또는 $-COC(CH_3)=CH_2$ 이고,

[0201]

p 는 0 내지 6(p 의 총 합은 3 내지 24)이며,

[0202]

q 는 0 내지 6(q 의 총 합은 2 내지 16)이다.

[0203]

폴리에폭사이드의 예로는 위에서 언급한 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기재로 한 것이 있다. 통상적인 예로

는 비스(4-글리시딜옥시페닐)메탄, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)-페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]플루오렌 및 페놀 및 크레졸 노볼락의 글리시딜 에테르가 있다.

[0204] 폴리에폭사이드를 기재로 한 성분(a)의 통상적인 예로는 2,2-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]-프로판, 9,9-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]플루오린 및 노볼락과 (메트)아크릴산을 기재로 한 에폭시 수지의 반응 생성물이 있다.

[0205] 위에서 언급한 폴리올 또는 폴리에폭사이드와 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 알콜과의 반응으로부터 수득한 폴리에테르 또한 성분(a)로서 사용할 수 있다.

[0206] 또한, 동일하거나 상이한, 불포화 카복실산과 아미노 그룹을 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 성분(a)로서 적합하다. 이러한 폴리아민의 예로는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌-디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌-디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로-헥산, 이소포론-디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌-디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌-트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)- 또는 디(β -아미노프로폭시)에탄이 있다. 기타 적합한 폴리아민으로는 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드가 있다. 이러한 불포화 아미드의 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스-아크릴아미드, 디에틸렌-트리아민-트리스-메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도-프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N[$(\beta$ -하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드가 있다.

[0207] 기타 예로는 폴리이소시아네이트와 하이드록실 그룹을 갖는 불포화 화합물로부터, 또는 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 하이드록실 그룹을 갖는 불포화 화합물로부터 유도된 불포화 우레탄이 있다.

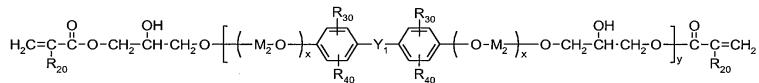
[0208] 기타 예로는 쇄에 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리우레탄이 있다. 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한, 예를 들면, 말레산과 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산 일부는 다른 디카복실산으로 대체될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산과 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민으로부터, 특히 상대적으로 장쇄, 탄소수 6 내지 20의 디올 또는 디아민으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예로는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트, 및 불포화 또는 각각 포화 디올로 구성된 것이 있다.

[0209] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 갖는 기타 적합한 중합체로는 예를 들면, 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리아미드 전구체, 예를 들면, 즉, 유럽 특허공보 제624826호에 따르는, 분자의 에스테르 그룹 또는 주쇄에 결합된 광중합성 측쇄를 갖는 폴리(암산 에스테르) 화합물이 있다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 매우 민감성인 폴리아미드 전구체 내식막을 제조하기 위하여 다관능성 (메트)아크릴레이트와 같은 반응성 희석제와 임의로 제형화할 수 있다.

[0210] 성분(a)의 추가의 예는 또한 분자 구조 내에 하나 이상의 카복실 관능기 및 2개 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 중합체 또는 올리고머, 예를 들면, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과 페놀 또는 크레졸 노볼락 에폭시수지와 불포화 모노카복실산, 예를 들면, EB9696(제조원: UCB Chemicals), KAYARAD TCR1025(제조원: Nippon Kayaku Co., LTD) 등의 시판 제품의 반응 생성물과의 반응으로 수득한 수지이다. 다염기산 무수물의 예로는 말레산 무수물, 석신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 글루타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 디글리콜산 무수물, 이미노디아세트산 무수물, 1,1-사이클로펜디아세트산 무수물, 3,3-디메틸글루타르산 무수물, 3-에틸-3-메틸글루타르산 무수물, 2-페닐글루타르산 무수물, 호모프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 클로렌드산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카복실산 이무수물, 비페닐 테트라카복실산 이무수물 및 비페닐에테르 테트라카복실산 이무수물이 있다.

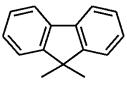
[0211] 기타 예로는 화학식 XIV의 화합물과 하나 이상의 위에서 언급한 다염기산 무수물과의 중축합 반응 및/또는 부가 반응으로부터의 생성물이 있다.

화학식 XIV



[0212]

[0213] 위의 화학식 XIV에서,

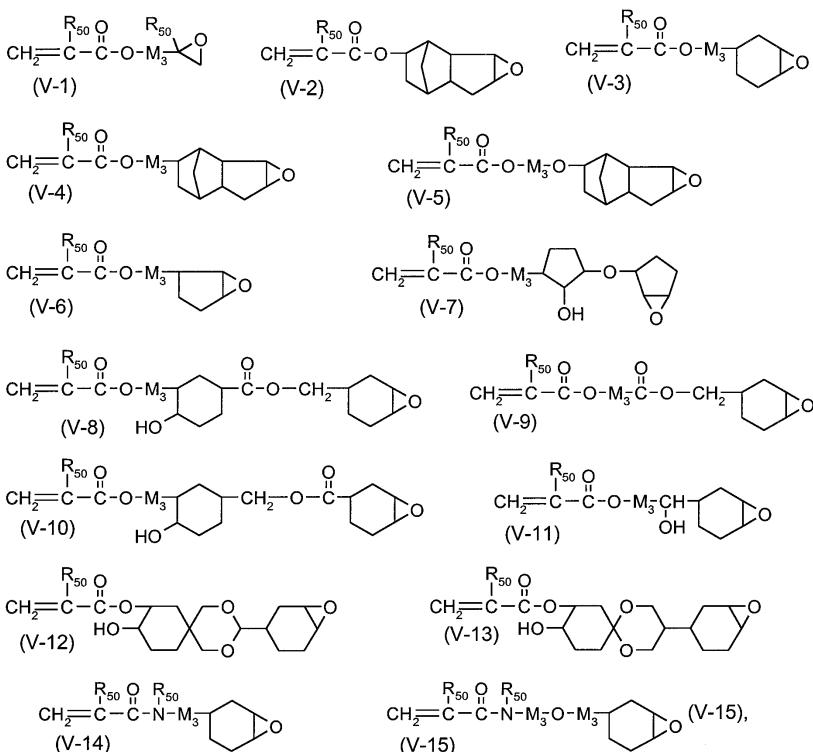
[0214] Y_1 은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이고,

[0215] R_{20} 은 수소 또는 메틸이고,[0216] R_{30} 및 R_{40} 은 각각 수소, 메틸, Cl 또는 Br이고,[0217] M_2 는 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬렌이고,[0218] x 는 0 내지 5이며,[0219] y 는 1 내지 10이다.

[0220] 바람직한 광중합성 조성물은 성분(a)로서 분자에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 결합과 하나 이상의 카복실산 그룹을 갖는 화합물, 특히 불포화 화합물을 함유하는 에폭시 그룹을 카복실산 그룹 함유 중합체의 카복실 그룹의 일부에 부가하여 수득한 반응 생성물 또는 아래에 나타낸 화합물과 하나 이상의 다염기산 무수물과의 반응 생성물을 포함한다. 추가의 바람직한 성분(a)는 화학식 XIV의 화합물을 포함한다.

[0221] 추가의 예는 에폭시 그룹 함유 불포화 화합물을 카복실산 그룹 함유 중합체의 카복실 그룹의 일부에 부가하여 수득한 반응 생성물이다. 카복실산 함유 중합체로서, 불포화 카복실산 화합물과 하나 이상의 중합성 화합물과의 반응으로부터 수득한 위에서 언급한 결합체 중합체, 예를 들면, (메트)아크릴산, 벤질 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산, 스티렌 및 α -메티스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산과 스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산과 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체 등이 사용된다.

[0222] 예폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물의 예로 다음 화합물(V-1) 내지 (V-15)가 아래에 제시된다.



[0223]

[0224] [여기서, R_{50} 은 수소 또는 메틸 그룹이고, M_3 은 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬렌이다]

[0225] 이들 화합물 중에서, 치환족 예폭시 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 이는 이러한 화합물이 카복실 그룹 함유 수지와의 반응성이 높아서 반응 시간이 단축될 수 있기 때문이다. 이러한 화합물을 반응 공정에서 추가로 겔화를 일으키지 않고 반응을 안정하게 수행할 수 있도록 한다. 다른 한편으로, 감도 및 내열성 측면에서 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 바람직한데, 이는 이들의 분자량이 낮고 높은 에스테르화 전환율을 제공할 수 있기 때문이다.

[0226] 위에서 언급한 화합물의 구체적인 예로는 스티렌, α -메틸 스티렌 및 아크릴산의 공중합체 또는 메틸 메타크릴레이트와 아크릴산과의 공중합체와 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트와의 반응 생성물이다.

[0227] 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트는 카복실산 그룹 함유 중합체에 대한 반응물로서 위에서 언급한 예폭시 그룹 함유 불포화 화합물 대신 사용할 수 있다.

[0228] 기타 예로는 무수물 함유 중합체의 반 에스테르, 예를 들면, 말레산 무수물과 하나 이상의 기타 중합성 화합물의 공중합체와 알콜성 하이드록시 그룹을 갖는 (메트)아크릴레이트와의 반응 생성물, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 예폭시 그룹을 갖는 (메트)아크릴레이트와의 반응 생성물, 예를 들면, 위의 화합물(V-1) 내지 (V-15)이 있다.

[0229] 알콜성 하이드록시 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 벤질 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체와 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴 클로라이드와의 반응 생성물 또한 성분(a)로서 사용될 수 있다.

[0230] 기타 예로는 이염기산 무수물과 2개 이상의 예폭시 그룹을 갖는 화합물을 반응시킨 후, 불포화 화합물과 반응시켜 수득한 말단 불포화 그룹을 갖는 폴리에스테르와 다염기성 무수물과의 반응 생성물이 있다.

[0231] 추가의 예로는 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과 예폭시 그룹 함유 (메트)아크릴 화합물을 위에서 언급한 카복실산 함유 중합체의 카복실 그룹 모두에 가하여 수득한 반응 생성물과의 반응으로 수득한 수지가 있다.

[0232] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용할 수 있다.

[0233] 컬러 필터 내식막 조성물에서, 광중합성 조성물에 함유되는 단량체의 전체량은, 조성물의 전체 고형분, 즉 용매

를 제외한 모든 성분의 양을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 내지 80중량%, 특히 10 내지 70중량%이다.

- [0234] 알칼리성 수용액에 가용성이고 물에는 불용성인 컬러 필터 내식막 조성물에 사용되는 결합제로는, 예를 들면, 분자에 하나 이상의 산 그룹과 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 단독중합체, 또는 이들의 두개 이상의 공중합체, 및 당해 화합물과 공중합할 수 있고 산 그룹은 포함하지 않는 불포화 결합을 하나 이상 갖는 하나 이상의 중합성 화합물의 공중합체를 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 분자 중에 하나 이상의 산 그룹과 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 하나 이상의 저분자 화합물, 및 당해 화합물과 공중합할 수 있는 불포화 결합을 하나 이상 갖지만 산 그룹은 포함하지 않는 하나 이상의 중합성 화합물을 공중합하여 수득할 수 있다. 산 그룹의 예는 $-COOH$ 그룹, $-SO_3H$ 그룹, $-SO_2NHCO-$ 그룹, 폐놀계 하이드록시 그룹, $-SO_2NH-$ 그룹 및 $-CO-NH-CO-$ 그룹이 있다. 이 중에서, $-COOH$ 그룹을 갖는 고분자 화합물이 특히 바람직하다.
- [0235] 컬러 필터 내식막 조성물의 유기 중합체 결합제는, 부가 중합성 단량체 단위로서, 아크릴산, 메타크릴산 등과 같은 하나 이상의 불포화 유기산 화합물을 포함하는 알칼리 용해성 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 중합체 결합제용 추가의 공단량체로서, 알칼리 용해성, 접착성, 경도, 내약품성 등의 특성을 조정하기 위해 메틸아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 스티렌 등과 같은 불포화 유기 산 에스테르 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0236] 유기 중합체 결합제는, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,368,976호에 기재된 것과 같은, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.
- [0237] 분자에 하나 이상의 산 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는 다음 화합물을 포함한다:
- [0238] 분자에 하나 이상의 $-COOH$ 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는 (메트)아크릴산, 2-카복시에틸(메트)아크릴산, 2-카복시프로필(메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 헥사하이드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 말레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 석시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 헥사하이드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 말레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 석시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 헥사하이드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 말레이트, 3-(알킬카바모일)아크릴산, α -클로로아크릴산, 말레산, 모노에스테르화 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산 무수물 및 ω -카복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트가 있다.
- [0239] 비닐벤젠설폰산 및 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산은 하나 이상의 $-SO_3H$ 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예이다.
- [0240] N-메틸설포닐(메트)아크릴아미드, N-에틸설포닐(메트)아크릴아미드, N-페닐설포닐(메트)아크릴아미드 및 N-(p-메틸페닐설포닐)(메트)아크릴아미드는 하나 이상의 $-SO_2NHCO-$ 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예이다.
- [0241] 한 분자에 하나 이상의 폐놀계 하이드록시 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는, 하이드록시페닐(메트)아크릴아미드, 디하이드록시페닐(메트)아크릴아미드, 하이드록시페닐-카보닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시페닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시페닐티오에틸(메트)아크릴레이트, 디하이드록시페닐카보닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디하이드록시페닐옥시에틸(메트)아크릴레이트 및 디하이드록시페닐티오에틸(메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0242] 한 분자에 하나 이상의 $-SO_2NH-$ 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는 다음 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물이 포함된다.

화학식 1



화학식 2

- [0244] $\text{CH}_2=\text{CH}\text{A}_4-\text{Y}_2-\text{A}_5-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{A}_6$
- [0245] 위의 화학식 1 및 화학식 2에서
- [0246] Y_1 및 Y_2 는 각각 $-\text{COO}-$, $-\text{CONA}_7-$, 또는 단일 결합이고,
- [0247] A_1 및 A_4 는 각각 H 또는 CH_3 이고,
- [0248] A_2 및 A_5 는 각각 임의로 치환기, 사이클로알킬렌, 아릴렌 또는 아르알킬렌을 갖는 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 알킬렌, 또는 에테르 그룹 및 티오에테르 그룹이 삽입되어 있는 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌 또는 아르알킬렌이고,
- [0249] A_3 및 A_6 은 각각 H, 임의로 치환기, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹을 갖는 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 알킬이며,
- [0250] A_7 은 H, 임의로 치환기, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹을 갖는 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 알킬이다.
- [0251] $-\text{CO-NH-CO-}$ 그룹 하나 이상과 중합성 불포화 결합 하나 이상을 갖는 중합성 화합물은 말레이미드 및 N-아크릴로일-아크릴아미드를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은, 중합에 의해 주쇄와 함께 환을 형성하고 $-\text{CO-NH-CO-}$ 그룹을 포함하는 고분자 화합물이 된다. 또한, $-\text{CO-NH-CO-}$ 그룹을 각각 보유하는 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체 역시 사용될 수 있다. 이러한 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체는, 예를 들면, 메타크릴아미드 유도체[예: N-아세틸메타크릴아미드, N-프로피오닐메타크릴아미드, N-부타노일메타크릴아미드, N-펜타노일메타크릴아미드, N-데카노일메타크릴아미드, N-도데카노일메타크릴아미드, N-벤조일메타크릴아미드, N-(p-메틸벤조일)메타크릴-아미드, N-(p-클로로벤조일)메타크릴아미드, N-(나프틸-카보닐)메타크릴아미드, N-(페닐아세틸)메타크릴-아미드 및 4-메타크릴로일아미노프탈아미드] 및 이와 동일한 치환기를 갖는 아크릴아미드 유도체를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은 중합하여 측쇄에 $-\text{CO-NH-CO-}$ 그룹을 갖는 화합물이 된다.
- [0252] 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖고 산 그룹을 함유하지 않는 중합성 화합물의 예로는, (메트)아크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르포릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 디하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 메트(아크릴레이트), 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트; 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌, a-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌, 폴리클로로스티렌, 폴루오로스티렌, 브로모스티렌, 에톡시메틸 스티렌, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메티스티렌, 디메톡시스티렌, 비닐벤질 메틸 에테르, 비닐벤질 글리시딜 에테르, 인덴, 1-메틸인덴; 비닐 또는 알릴 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 바레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 페닐아세테이트, 비닐 아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐 페닐부틸레이트, 비닐 사이클로헥실카복실레이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로벤조에이트, 비닐 테트라클로로벤조에이트, 비닐 나프토에이트, 알릴 아세테이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부틸레이트, 알릴 피발레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트; 비닐 또는 알릴 에테르, 예를 들면, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 헥실 에테르, 비닐 옥틸 에테르, 비닐 에틸헥실 에테르, 비닐 메톡시에틸 에테르, 비닐 에톡시에틸 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 하이드록시에틸 에테르, 비닐 에티부틸 에테르, 비닐 하이드록시에톡시에틸 에테르, 비닐 디메틸아미노에틸 에테르, 비닐 디에틸아미노에틸 에테르, 비닐 부틸아미노에틸 에테르, 비닐 벤질 에테르, 비닐 테트라하이드로

푸르푸릴 에테르, 비닐 페닐 에테르, 비닐 툴릴 에테르, 비닐 클로로페닐 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 디클로로페닐 에테르, 비닐 나프틸 에테르, 비닐 안트릴 에테르, 알릴 글리시딜 에테르; 아미드형 불포화 화합물, 예를 들면, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디사이클로헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디페닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸-N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-프로필 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, N-헵틸 (메트)아크릴아미드, N-옥틸 (메트)아크릴아미드, N-에티헥실 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드사이클로헥실, N-벤질 (메트)아크릴아미드, N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-톨릴 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시페닐 (메트)아크릴아미드, N-나프틸 (메트)아크릴아미드, N-페닐설포닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸페닐설포닐 (메트)아크릴아미드 및 N-(메트)아크릴로일모르풀린, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-부톡시아크릴아미드; 폴리올레핀형 화합물, 예를 들면, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등; (메트)아크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐케톤, 말레이이미드, N-페닐말레이이미드, N-메틸페닐말레이이미드, N-사이클로-헥실-말레이이미드, N-알킬말레이이미드, 말레산 무수물, 폴리스티렌 매크로모노머, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머, 폴리부틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머; 크로토네이트, 예를 들면, 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트, 글리세린 모노크로토네이트; 및 이타코네이트, 예를 들면, 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트; 및 말레이이트 또는 푸마레이이트, 예를 들면, 디메틸 마레이이트, 디부틸 푸마레이이트로부터 선택된, 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이 포함된다.

[0253] 공중합체의 바람직한 예는 메틸 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메타)크릴산 및 하이드록시페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메타)크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메타)크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머의 공중합체, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 매크로모노머의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메타)크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메타)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 알릴 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 알릴 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 글리세린모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 글리세린모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 및 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-사이클로-헥실말레이이미드 및 스티렌의 공중합체이다.

[0254] 하이드록시스티렌 단독중합체 또는 공중합체 또는 노볼락형 페놀 수지, 예를 들면, 폴리(하이드록시스티렌) 및 폴리(하이드록시스티렌-코-비닐사이클로헥산올), 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지 및 할로겐화 페놀 노볼락 수지 역시 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 이는 예를 들면, 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 예를 들면, 공단량체로서 스티렌을 갖는 말레산 무수물 공중합체, 말레산 공중합체 및 부분 에스테르화 말레산 공중합체[각각 예를 들면, 일본 특허공보 제59-44615-B4호(본원에 사용된 "일본 특허공보-B4"라는 용어는 심사된 일본 특허 공보를 의미한다), 일본 특허공보 제54-34327-B4호, 일본 특허공보 제58-12577-B4호 및 일본 특허공보 제54-25957-B4호, 일본 공개특허공보 제59-53836호, 일본 공개특허공보 제59-71048호, 일본 공개특허공보 제60-159743호, 일본 공개특허공보 제60-258539호, 일본 공개특허공보 제1-152449호, 일본 공개특허공보 제2-199403호 및 일본 공개특허공보 제2-199404호에 기재됨]를 포함하여, 당해 공

중합체는 미국 특허공보 제5,650,263호에 기술된 것과 같은 아민과 추가로 반응시킬 수 있으며, 추가로, 측쇄에 카복실 그룹을 갖는 셀룰로스 유도체도 사용할 수 있으며, 특히 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산의 공중합체 및 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 기타 단량체의 공중합체, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,139,391호, 일본 특허공보 제59-44615-B4호, 일본 특허공보 제60-159743호 및 일본 공개특허공보 제60-258539호에 기재된 것이 바람직하다.

[0255] 상기 유기 결합체 중합체 중에서 카복실산 그룹을 갖는 중합체의 경우, 일부 또는 모든 카복실산 그룹이 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 에폭시(메트)아크릴레이트와 반응하여 광중합성 유기 결합체 중합체를 형성함으로써, 감광성, 피복 필름 강도, 피복 용매 내성 및 내약품성 및 기판에 대한 접착성을 개선시키는 것이 가능하다. 당해 예는 일본 특허공보 제50-34443-B4호 및 일본 특허공보 제50-34444-B4호, 미국 특허공보 제5,153,095호, 문헌[참조: T. Kudo et al. J. Appl. Phys., Vol.37 (1998), p. 3594-3603], 미국 특허공보 제5,677,385호 및 미국 특허공보 제5,650,233호에 기재되어 있다.

[0256] 결합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게 500 내지 1,000,000, 예를 들면, 3,000 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 5,000 내지 400,000이다.

[0257] 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 감광성 수지 조성물에서의 결합체의 함량은, 전체 고체 물질을 기준으로 하여, 바람직하게 10 내지 95중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 90중량%이다.

[0258] 또한, 컬러 필터에서 각각의 색의 총 고체 성분은 이온 불순물 제거제, 예를 들면, 에폭시 그룹을 갖는 유기 화합물을 포함할 수 있다. 전체 고체 성분 중의 이온 불순물 제거제의 농도는 0.1 내지 10중량% 범위이다.

[0259] 컬러 필터의 예, 특히 상기 기술한 안료 및 이온 불순물 제거제의 배합물에 관한 예는 유럽 특허공보 제320264호에 제시되어 있다. 본 발명에 따르는 광개시제, 즉 유럽 특허공보 제320264호에 기재된, 컬러 필터 조성물의 화학식 I의 화합물은 트리아진 개시제 화합물을 대체할 수 있다는 것이 이해된다.

[0260] 본 발명에 따르는 조성물은, 일본 공개특허공보 제10 221843호에 기재된 것과 같이 산에 의해 활성화되는 가교 결합체, 및 가열 또는 화학적 조사에 의해 산을 생성하고 가교결합 반응을 활성화시키는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0261] 본 발명에 따르는 조성물은 또한 잠재성 안료 함유 감광성 패턴 또는 피막의 열처리 동안, 미세하게 분산된 안료로 전환되는 잠재성(latent) 안료를 더 포함할 수 있다. 열처리는 노광 후, 또는 잠재성 안료 함유 광 화상화 가능한 층의 현상 후에 실시할 수 있다. 이러한 잠재성 안료는, 미국 특허공보 제5,879,855호에 기재된 것과 같은 화학적 유도법, 열 유도법, 광분해 유도법 또는 방사선 유도법에 의해 불용성 안료로 전환될 수 있는 가용성 안료 전구체이다. 이러한 잠재성 안료의 전환은 화학선 노출시 산을 생성하는 화합물을 첨가하거나 또는 조성물에 산성 화합물을 첨가함으로써 향상될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르는 조성물에 잠재성 안료를 포함하는 컬러 필터 내식막을 제조할 수 있다.

[0262] 컬러 필터 내식막을 위한 당해 내식막의 조성물 및 가공 조건의 예는 문헌[참조: T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol. 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, p. S15-S18; 미국 특허공보 제5,368,976호; 미국 특허공보 제5,800,952호; 미국 특허공보 제5,882,843호; 미국 특허공보 제5,879,855호; 미국 특허공보 제5,866,298호; 미국 특허공보 제5,863,678호; 일본 공개특허공보 제06-230212호; 유럽 특허공보 제320264호; 일본 공개특허공보 제09-269410호; 일본 공개특허공보 제10-221843호; 일본 공개특허공보 제01-090516호; 일본 공개특허공보 제10-171119호; 미국 특허공보 제5,821,016호; 미국 특허공보 제5,847,015호; 미국 특허공보 제5,882,843호; 미국 특허공보 제5,719,008호; 유럽 특허공보 제881541호 또는 유럽 특허공보 제902327호]에 제시되어 있다.

[0263] 본 발명의 광개시제는 상기 예시된 것과 같이 컬러 필터 내식막에 사용될 수 있거나, 이러한 내식막 속의 공지된 광개시제를 부분적으로 또는 완전히 대체할 수 있다. 당해 분야의 숙련가들은, 본 발명의 신규 광개시제의 용도가 특정 결합체 수지, 가교제 및 상기 예시된 컬러 필터 내식막의 조성물로 제한되지 않고, 임의의 라디칼 중합성 성분에 대해 염료 또는 색 안료 또는 잠재성 안료와 배합하여 감광성 컬러 잉크 또는 컬러 필터 내식막을 형성하는 데 사용될 수 있음을 이해할 것이다.

[0264] 따라서, 본 발명은 또한 투명 기판 위에 감광성 수지 및 안료를 포함하는 적녹청(RGB) 화소 및 임의의 흑색 매트릭스를 제공하고, 기판의 표면 또는 컬러 필터 층의 표면 위에 투명 전극을 제공함으로써 제조된 컬러 필터에 관한 것이다(여기서, 감광성 수지는 다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합체 및 상기 화학식 I의 광중합성 개시제를 포함한다). 단량체 및 결합체 성분, 뿐만 아니라 적합한 안료는 상기된 것과 같다. 컬러 필

터의 제조에서 투명 전극층은 투명 기판 표면 위에 또는 적녹청 화소 및 흑색 매트릭스 표면 위에 제공할 수 있다. 투명 기판은, 예를 들면, 당해 표면에 전극층을 추가로 가질 수 있는 유리 기판이다.

[0265] 컬러 필터의 콘트라스트를 개선하기 위해서는 상이한 색들의 색 영역 사이에 흑색 매트릭스를 회복하는 것이 바람직하다.

[0266] 감광성 조성물을 사용하여 흑색 매트릭스를 형성하고, 패턴 방식의 노광에 의해 (즉, 적합한 마스크를 통해) 흑색 감광성 조성물을 포토리소그래피로 패터닝하여 투명 기판 위에 적녹청 착색된 영역을 분리하는 흑색 패턴을 형성하는 대신, 대안으로서 무기 흑색 매트릭스를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 무기 흑색 매트릭스는 적합한 이미지 공정을 통해, 예를 들면, 예칭 내식막에 의해 포토리소그래피 패턴을 형성하고, 예칭 내식막에 의해 보호되지 않은 영역의 무기층을 에칭한 다음, 잔여 예칭 내식막을 제거함으로써 투명 기판 위에 증착된(즉, 스퍼터링된) 금속(즉, 크롬) 필름으로부터 형성될 수 있다.

[0267] 컬러 필터 제조 공정에서 흑색 매트릭스를 어떻게, 어느 단계에서 회복할 수 있는지에 대해 상이한 방법이 공지되어 있다. 흑색 매트릭스는 상기 언급된 것과 같이 적녹청(RGB) 컬러 필터가 형성되기 전에 투명 기판 위에 직접 회복하거나, RGB 컬러 필터가 기판 위에 형성된 후 회복할 수 있다.

[0268] 액정 디스플레이용 컬러 필터의 상이한 양태로서, 미국 특허공보 제5,626,796호에 따라 흑색 매트릭스 또한, 액정층에 의해 분리되어 있는, RGB 컬러 필터 소자를 포함하는 기판의 반대편 기판 위에 회복할 수 있다.

[0269] RGB 컬러 필터 소자 및 (임의로) 흑색 매트릭스를 회복한 후 투명 전극층을 증착하는 경우, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,650,263호에 기재된 것과 같이, 전극층을 증착하기 전에 보호층 역할을 하는 추가의 오버코팅(overcoating) 필름을 컬러 필터층 위에 도포할 수 있다.

[0270] 컬러 필터의 오버코트 층을 형성하기 위해 감광성 수지 조성물 또는 열 경화성 수지 조성물을 사용한다. 본 발명의 감광성 조성물은 또한 당해 오버코팅층을 형성하기 위해 사용될 수 있는데, 그 이유는, 조성물의 경화된 필름이 평탄성, 경도, 내약품성 및 내열성, 특히 가시광 영역에서의 투명성, 기판에 대한 접착성 및 투명 전도성 필름(예: ITO 필름)을 기판 위에 형성하기 위한 적합성이 뛰어나기 때문이다. 보호층의 제조에 있어서, 보호층의 불필요한 부분, 예를 들면, 기판 절단을 위한 스크라이빙 라인(scribing line) 및 고체 화상 센서의 결합 패드(bonding pad) 위의 불필요한 부분을 기판으로부터 제거해야 한다는 요구가 제기되어 왔다[예: 일본 공개특허공보 제57-42009호, 제1-130103호 및 제1-134306호]. 이와 관련하여, 상기 언급된 열 경화성 수지를 사용하여 우수한 정밀성을 갖는 보호층을 선택적으로 형성하는 것은 곤란하다. 그러나, 당해 감광성 조성물로는 포토리소그래피에 의한 보호층의 불필요한 부분을 용이하게 제거할 수 있다.

[0271] 상기 기술된 공정의 차이, 회복될 수 있는 추가의 층 및 컬러 필터의 디자인 차이와 무관하게, 컬러 필터의 제조를 위한 적녹청색 화소 및 흑색 매트릭스를 생성하기 위해, 본 발명의 감광성 조성물을 사용할 수 있음은 당해 분야의 숙련가에게 명백하다. 본 발명에 따르는 조성물을 착색 물질을 형성하는 데 사용하는 것이, 이러한 컬러 필터의 상이한 디자인 및 제조 공정에 의해 한정되는 것으로 간주되지 않아야 한다.

[0272] 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터를 형성하는 데 적합하게 사용될 수 있지만, 본 발명이 당해 용도에 제한되는 것은 아니다. 당해 조성물은 기록재, 내식막 재료, 보호층, 유전층으로, 디스플레이 용도 및 디스플레이 부품, 페인트 및 인쇄용 잉크에도 유용하다.

[0273] 또한 본 발명에 따르는 감광성 조성물은, 액정 디스플레이, 특히 스위칭(switching) 소자로서 박막 트랜지스터(TFT)를 갖는 능동 매트릭스형 및 스위칭 소자가 없는 수동 매트릭스형 디스플레이를 포함하는 반사형 액정 디스플레이의 중간층 절연층 또는 유전층을 제조하는데 적합하다.

[0274] 최근 수 년 동안 액정 디스플레이에는 얇은 두께와 경량으로 인하여 포켓형 TV 세트 및 통신용 단말 장치로 널리 사용되고 있다. 백라이트(back light)를 사용할 필요가 없는 반사형 액정 디스플레이가 특히 요구되고 있는데, 그 이유는, 초박막의 경량이며, 소비 전력을 현저히 감소시킬 수 있기 때문이다. 그러나, 현재 시판되는 투과형 컬러 액정 디스플레이로부터 백라이트를 제거하고 디스플레이의 하부면에 광반사판을 추가하더라도, 광 이용 효율이 낮아서, 실질적인 휴도를 얻기가 어렵다는 문제가 발생할 것이다.

[0275] 이러한 문제점의 해결 방안으로 광 이용 효율을 향상시키기 위한 다양한 반사형 액정 디스플레이가 제안되었다. 예를 들면, 반사 기능이 있는 화소 전극을 포함하는 특정 반사형 액정 디스플레이가 설계되었다.

[0276] 반사형 액정 디스플레이에는 절연 기판과 당해 절연 기판으로부터 이격되어 있는 마주보는 기판을 포함한다. 당해 기판들 사이에는 액정이 충전되어 있다. 절연 기판 위에는 게이트 전극이 형성되어 있고, 게이트 전극 및

절연 기판은 모두 게이트 절연 필름으로 덮여 있다. 그 후 게이트 전극 위의 게이트 절연 필름 위에 반도체 층이 형성되어 있다. 당해 반도체 층과 접하고 있는 게이트 절연 필름 위에는 소스 전극(source electrode) 및 드레인 전극(drain electrode)이 형성되어 있다. 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 층 및 게이트 전극은 서로 협동하여 스위칭 소자로서 바닥 게이트형 TFT를 구성한다.

[0277] 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 층 및 게이트 절연 필름에는 중간층 절연 필름이 형성되어 있다. 드레인 전극 위의 중간층 절연 필름을 통해서는 접촉 정공이 형성되어 있다. 알루미늄으로 제조된 화소 전극은 중간층 절연 필름 및 접촉 정공의 내부 측벽 모두에 형성되어 있다. TFT의 드레인 전극은 사실상 중간층 절연 필름을 통해서 화소 전극과 접촉하고 있다. 중간층 절연 층은 일반적으로 거친 표면을 가지도록 설계되어 있기 때문에, 화소 전극은 보다 넓은 시야각(또는 가시 각)을 얻기 위해 광을 확산시키는 반사판으로서 작용한다.

[0278] 반사형 액정 디스플레이에는 당해 화소 전극이 광반사판으로서 작용하기 때문에 광 이용 효율을 현저하게 향상시킨다.

[0279] 위에서 언급한 반사형 액정 디스플레이에는 중간층 절연 필름이 포토리소그래피에 의해 돌출부 및 오목부를 갖도록 설계되었다. 표면 조도를 위해 당해 돌출부 및 오목부의 미세한 형태를 마이크로미터 수준으로 형성하고 조절하기 위해, 그리고 접촉 정공을 만들기 위해, 포지티브형 및 네가티브형 감광성 내식막이 사용되는 포토리소그래피 방법을 사용한다. 이러한 내식막에 본 발명에 따르는 조성물이 특히 적합하다.

[0280] 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 또한, 액정 디스플레이 패널의 액정 부분의 셀 캡을 조절하는 스페이서의 제조에도 사용될 수 있다. 액정 디스플레이에서 액정 층을 통해 투과 또는 반사되는 광의 성질은 셀 캡에 좌우되기 때문에, 화소 어레이에서의 두께 정확성 및 균일성은 액정 디스플레이 소자의 성능에서 중요한 파라미터이다. 액정 셀에서, 직경이 수 마이크로미터인 유리 또는 중합체 구체가 기판 사이에서 산재하여 분포하여 스페이서로서 작용하기 때문에, 셀의 기판 사이의 간격이 일정하게 유지된다. 따라서, 스페이서는 기판 사이에 존재하여, 기판 사이의 거리를 일정하게 유지시킨다. 당해 거리는 스페이서의 직경에 의해 결정된다. 스페이서는 기판 사이의 최소한의 간격을 보장, 즉 기판 사이의 거리가 감소되는 것을 방지한다. 그러나, 기판이 서로 분리되는 것, 즉 기판 사이의 거리가 증가되는 것은 방지할 수 없다. 또한, 스페이서 비드를 사용하는 당해 방법에는, 스페이서 비드의 직경이 균일해야 하는 문제점, 스페이서 비드를 패널 위에 분산시키는데에 따른 어려움, 화소 어레이 영역 위에서의 스페이서 위치에 따른 불균일한 배향 및 휘도 및/또는 광학 구경의 감소의 문제점이 있다. 최근에는 대형 화상 디스플레이를 갖는 액정 디스플레이가 주목을 받고 있다. 그러나, 액정 셀의 영역의 증가는 일반적으로 셀을 구성하는 기판의 비틀림을 야기시킨다. 액정의 층 구조는 기판의 변형으로 인해 파괴되는 경향이 있다. 따라서, 기판 사이의 간격을 일정하게 유지시키기 위하여 스페이서가 사용될지라도, 디스플레이의 외관 변형 때문에, 대형 화상 디스플레이를 갖는 액정 디스플레이를 얻는 것은 불가능하다. 상기 스페이서 구체 분산 방법을 대신하여, 셀 캡에서 스페이서로서 컬럼을 형성시키는 방법이 제안되었다. 당해 방법에서는 화소 어레이 영역 및 대형 전극 사이의 영역에 스페이서로서 수지의 컬럼을 형성하여, 지정된 셀 캡을 형성시킨다. 포토리소그래피에 의해 접착 특성을 갖는 감광성 물질은, 예를 들면, 컬러 필터의 제조 공정에 널리 사용된다. 당해 방법은 스페이서의 위치, 수 및 높이가 자유롭게 조절될 수 있다는 점에서 스페이서 비드를 사용하는 통상적인 방법에 비해 유리하다. 컬러 액정 디스플레이 패널에서 이러한 스페이서는 컬러 필터 소자의 흑색 매트릭스 아래, 비화상 영역에 형성된다. 따라서, 감광성 조성물을 사용하여 형성된 스페이서는 휘도 및 광학 구경을 감소시키지 않는다.

[0281] 컬러 필터용 스페이서로 보호층을 제조하기 위한 감광성 조성물은 일본 공개특허공보 제2000-81701호에 기재되어 있고, 스페이서 물질용 건식 필름형 감광성 내식막은 일본 공개특허공보 제11-174459호 및 일본 공개특허공보 제11-174464호에 기재되어 있다. 당해 명세서에 기재된 것과 같이, 감광성 조성물, 액상 및 건조 필름 감광성 내식막은 적어도 하나의 알칼리 또는 산 용해성 결합제 중합체, 라디칼 중합성 단량체 및 라디칼 개시제를 포함한다. 몇 가지 경우에서 에폭사이드 및 카복실산과 같은 열가교결합성 성분이 추가로 포함될 수도 있다.

[0282] 감광성 조성물을 사용하여 스페이서를 형성하는 단계는 다음과 같다:

[0283] 감광성 조성물을 컬러 필터 패널과 같은 기판에 도포하고, 이 기판을 예비소성한 후, 마스크를 통해 노광시킨다. 그 후, 기판을 현상제로 현상하고 패터닝하여 요구되는 스페이서를 형성한다. 조성물이 몇 가지 열 경화 성분을 포함하는 경우에는 일반적으로 후소성을 실시하여 조성물을 열 경화시킨다.

[0284] 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 이의 높은 감도 때문에 상기 기술한 것과 같이 액정 디스플레이용의 스페이서를 제조하는데 적합하다.

- [0285] 또한 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널, 화상 센서 등에 사용되는 마이크로렌즈 어레이를 제조하는데 적합하다.
- [0286] 마이크로렌즈는 검출기, 디스플레이 및 발광 소자(발광 다이오드, 수평 및 수직 공동 레이저)와 같은 능동 광전소자에 장착되는 초소형 수동 광학 부재이며 이들의 광학적 입력 및 출력 성능을 개선시킨다. 당해 적용 분야는 광범위하며, 전기통신, 정보 기술, 시청각 서비스, 태양 전지, 검출기, 고체상 광원 및 광학적 상호 접속과 같은 분야를 포함한다. 현재의 광학 시스템은 마이크로렌즈와 마이크로광학소자 사이의 효율적인 결합을 얻기 위해 다양한 기술을 사용한다.
- [0287] 마이크로렌즈 어레이는 액정 디스플레이 소자와 같은 비발광 디스플레이 소자의 화소 영역에 조명 광을 집중시켜서 디스플레이의 휘도를 증가시키고, 입사광을 집중시키거나, 또는 팩시밀리 등에 사용되어 해당 소자의 감도를 증가시키는 선 화상 센서의 광전자 변환 영역 위에 화상을 형성시키기 위한 수단으로서, 액정 프린터 또는 발광 다이오드(LED) 프린터에 사용되는 감광 대상 위에 인쇄될 화상을 형성시키기 위해 사용된다.
- [0288] 가장 일반적인 용도는 전하결합소자(CCD)와 같은 고체상 화상 센서 소자의 광검출기 어레이의 효율을 향상시키기 위한 이들의 용도이다. 검출기 어레이에서는, 각각의 검출기 소자 또는 화소에서 가능한 한 많은 광을 수집하는 것이 요구된다. 각각의 화소의 상부에 마이크로렌즈가 장착되면 렌즈는 입사광을 수집하여, 렌즈의 크기 보다 작은 능동 영역 위에 집광시킨다.
- [0289] 선행 기술에 따르면 마이크로렌즈 어레이를 하기와 같은 다양한 방법으로 제조할 수 있다:
- [0290] (1) 통상적인 포토리소그래피 기술 등에 의해 평면 배열 렌즈의 패턴을 열가소성 수지 위에 드로잉한 다음, 당해 열가소성 수지를 수지의 연화점 이상의 온도로 가열하여 유동성을 갖게 하고, 그 때문에 패턴 둘레에서의 침하(sag)(이른바 "재유동")를 유발하는, 볼록 렌즈를 제조하는 방법[참조: 일본 공개특허공보 제60-38989호, 일본 공개특허공보 제60-165623호, 일본 공개특허공보 제61-67003호 및 일본 공개특허공보 제2000-39503호]. 이 방법에서, 사용된 열가소성 수지가 감광성인 경우 렌즈의 패턴은 이 수지를 노광시켜서 수득할 수 있다.
- [0291] (2) 금형 또는 스템퍼를 사용하여 플라스틱 또는 유리 재료를 제조하는 방법. 이 방법에서는 렌즈 재료로 광경화성 수지와 열 경화성 수지가 사용될 수 있다[참조: 국제 공개특허공보 제99/38035호].
- [0292] (3) 감광성 수지가 정렬기를 사용하여 요구되는 패턴으로 노광되는 경우, 미반응 단량체가 비노광 영역에서 노광된 영역으로 이동하여 노광된 영역을 팽윤시키는 현상에 기초하여 볼록 렌즈를 제조하는 방법[참조: Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol.5, No.2, pp.118-123 (1987) and Vol.6, No.2, pp.87-92 (1988)].
- [0293] 지지 기판의 상부 표면 위에 감광성 수지층이 형성된다. 그 다음 별도의 차폐 마스크를 사용하여 감광성 수지층의 상부 표면에 수은 램프 등으로 광을 조사하면, 감광성 수지층이 노광된다. 그 결과, 감광성 수지 층의 노광부는 볼록 렌즈 형태로 팽윤하여 다수의 마이크로렌즈를 갖는 집광층을 형성한다.
- [0294] (4) 광마스크를 수지에 밀착시키지 않음으로써 패턴 둘레에 얼룩(blur)을 유발하여, 패턴 둘레의 얼룩의 정도에 따라 광화학 반응 생성물의 양을 분포시키는 근접 노광 기술로 감광성 수지를 노광시키는 볼록 렌즈의 제조 방법[참조: 일본 공개특허공보 제61-153602호].
- [0295] (5) 감광성 수지를 특정 강도(intensity) 분포의 광에 노광시킴으로써 광의 강도에 따라 굴절률의 분포 패턴을 형성시키는, 렌즈 효과를 발생시키는 방법[예: 일본 공개특허공보 제60-72927호 및 일본 공개특허공보 제60-166946호].
- [0296] 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 상기 업급한 방법의 임의의 방법에서 사용되어, 광경화성 수지 조성물을 사용한 마이크로렌즈 어레이를 형성할 수 있다.
- [0297] 특정 부류의 기술이, 감광성 내식막과 같은 열가소성 수지에 마이크로렌즈를 형성하는 데에 집중되어 있다. 당해 예는 문헌[참조: SPIE 898, pp. 23-25(1988)]에서 포포비(Popovic) 등에 의해 공개되었다. 재유동 기술이라 불리는 이 기술은, 예를 들면, 감광성 내식막과 같은 감광성 수지에 포토리소그래피를 적용하여 열가소성 수지에 렌즈의 자국을 형성시키는 단계 및 그 다음 이 물질을 재유동 온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 표면 장력은, 재유동 전의 원래의 썬과 동일한 용적을 갖는 구형 캡 속으로 감광성 내식막의 썬을 끌어당긴다. 이 캡이 평면 볼록 마이크로렌즈이다. 이 기술의 이점은 무엇보다도 발광 또는 광전 소자의 상부 위에 직접적으로 집적될 수 있는 단순성, 재현성 및 가능성이다.

- [0298] 일부 경우에 있어서 재유동 단계에서 구형 캡 속으로 재유동하지 않고 중앙부의 수지의 섦이 침하되는 것을 방지하기 위해, 재유동 전에 직사각형 형태의 패턴화된 렌즈 장치 위에 오버코트 층을 형성한다. 오버코트는 영구적인 보호층으로 작용한다. 당해 피복층 역시 감광성 조성물로 제조된다.
- [0299] 또한 마이크로렌즈 어레이는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제932256호에 기재된 금형 또는 스템퍼를 사용하여 제조할 수 있다. 평면 마이크로렌즈 어레이의 제조 공정은 다음과 같다: 볼록부가 치밀하게 배열되어 있는 스템퍼의 성형 표면 위에 이형제를 피복하고, 이 스템퍼의 성형 표면 위에 굴절률이 높은 광경화성 합성 수지 물질을 경화시킨다. 그 다음 기체 유리판을 합성 수지 물질 위로 밀어내어 합성 수지 물질을 분산시키고, 당해 합성 수지 물질을 자외선 조사 또는 가열에 의해 경화시키고, 성형하여 볼록 마이크로렌즈를 형성시킨다. 그 후 스템퍼를 제거한다. 이어서, 접착제 층으로서 굴절률이 낮은 광경화성 합성 수지 물질을 볼록 마이크로렌즈 위에 추가로 피복하고, 커버 유리판으로 만들어진 유리 기판을 합성 수지 물질 위로 밀어내어 상기한 것과 같이 분산시킨다. 그 후 합성 수지 물질을 경화시켜서 최종적으로 평면 마이크로렌즈 어레이를 형성시킨다.
- [0300] 미국 특허공보 제5,969,867호에 기재된 것과 같이, 금형을 사용하는 유사한 방법을 프리즘 시트 제조에 적용할 수 있는데, 당해 시트는 휙도를 향상시키기 위한 컬러 액정 디스플레이 패널의 백라이트 장치의 부품으로 사용된다. 한쪽 면 위에 프리즘 열이 형성된 프리즘 시트를 백라이트의 발광면 위에 장착한다. 프리즘 시트를 제조하기 위해서는, 활성 에너지 방사선 경화성 조성물을 캐스팅하고, 금속, 유리 또는 수지로 제조된 렌즈 금형에 분산시킨 다음, 프리즘 열 등의 렌즈 형태를 형성시키고, 그 후 그 위에 투명 기판 시트를 배치하고, 활성 에너지 발광원으로부터의 활성 에너지 방사선을, 경화될 시트를 통해서 조사한다. 그 후 제조된 렌즈 시트를 렌즈 금형으로부터 박리시켜서, 렌즈 시트를 수득한다.
- [0301] 렌즈 단편의 형성에 사용되는 활성 에너지 방사선 경화성 조성물은 투명 기판에 대한 접착성 및 적합한 광학 특성을 포함하는 다양한 특성을 가져야 한다.
- [0302] 일부 용도에 대해서는 선행 기술의 적어도 일부의 감광성 내식막을 포함하는 렌즈가 바람직하지 않은데, 이는 광 스펙트럼의 청색 말단에서의 광 투과율이 불량하기 때문이다.
- [0303] 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 열적 및 광화학적으로 황변 특성이 적기 때문에, 상기 기술한 것과 같은 마이크로렌즈 어레이의 제조에 적합하다.
- [0304] 신규 방사선 민감성 조성물은 또한 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 제조 공정에서 사용되는 포토리소그래피 단계, 특히 배리어 립(barrier rib), 인광층 및 전극들의 화상화 형성 공정에 적합하다.
- [0305] PDP는 기체 방전에 의한 발광으로 화상 및 정보를 나타내는 평판 디스플레이이다. 패널의 제작 및 조작 방법에 따라 두 가지 형태, 즉 DC(직류)형 및 AC(교류)형이 공지되어 있다.
- [0306] 예로써, DC형 컬러 PDP의 원리를 간략히 설명한다. DC형 컬러 PDP에는 두 개의 투명 기판(일반적으로 유리 기판) 사이에 개재하는 공간이, 투명 기판들 사이에 개재된 격자형 배리어 립에 의해 다수의 미세 셀로 나누어져 있다. 각각의 셀에는 He 또는 Xe와 같은 방전 기체가 밀봉되어 있다. 각각의 셀의 뒷벽에는 인광층이 존재하며, 당해 층은 방전 기체의 방전 현상에 의해 발생되는 자외선에 의해 여기되어, 세가지 주요 색을 갖는 가시광선을 발광한다. 두 기판의 내부 면 위에는, 관련있는 셀들을 가로질러 서로 대치된 형태로 전극이 배열된다. 일반적으로, 음극은 NESA 유리와 같은 투명 전도성 물질의 필름으로 형성한다. 앞벽과 뒷벽 위에 형성된 이들 전극 사이에 고전압이 인가되면, 셀 속에 밀봉된 방전 기체는 플라즈마 방전을 유도하고, 그 결과 조사되는 자외선에 의해 적색, 청색 및 녹색의 형광 소자가 여기되어, 발광하여 화상을 표시하게 된다. 완전 컬러(full-color) 디스플레이 시스템에서 상기 언급된 이들 세가지 주요 색, 즉, 적색, 청색 및 녹색으로 이루어진 세가지 형광 소자가 함께 하나의 화소를 형성한다.
- [0307] DC형 PDP의 셀은 격자형의 배리어 립 부품에 의해 분할되는 반면, AC형 PDP의 셀은 기판 표면 위에 서로 평행하게 배열되는 배리어 립에 의해 분할된다. 어떤 경우에서라도 셀은 배리어 립에 의해 분할된다. 이러한 배리어 립은 발광성 방전을 일정 영역으로 한정하기 위한 것으로, 인접한 방전 셀 사이의 오방전 또는 혼선을 배제하고 이상적인 디스플레이를 제공한다.
- [0308] 본 발명에 따르는 조성물은 단색 또는 다색이 가능한 화상 기록 또는 화상 재생(복사 및 복제)용 단층형 또는 다층형 재료의 제조에 적용될 수 있다. 또한, 당해 재료는 색 보정용 시스템에 적합하다. 이 기술에서는 마이크로캡슐을 함유하는 조성물이 적용될 수 있으며, 방사선 경화 다음에 열처리되어, 화상을 생성할 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 이들의 용도가 미국 특허공보 제5,376,459호에 기재되어 있다.

- [0309] 화학식 I의 화합물은 또한 홀로그래픽 데이터 저장 용도에서 광개시제로서 적합하다. 당해 광개시제는 홀로그래픽 데이터 저장에 적합한, 블루 레이저 방사선으로 조사시 라디칼을 발생시키고 단량체의 중합을 개시한다. 블루 레이저의 파장 범위는 390 내지 420nm, 바람직하게는 400 내지 410nm, 특히 405nm이다. 홀로그래픽 저장 시스템(홀로그래픽 기록 매체)은 예를 들면, 기록하고 신속한 접근 시간으로 대량의 저장을 회수하는데 사용된다. 본 발명의 광개시제는 예를 들면, 특히 국제 공개공보 제WO 03/021358호에 기재된 시스템에 적합하다.
- [0310] 홀로그래픽 데이터 저장 시스템은 바람직하게는 저굴절률 매트릭스 전구체와 고굴절률 광중합성 단량체의 매트릭스 네트워크로 구성된다.
- [0311] 매트릭스 전구체 및 광활성 단량체는 (a) 매트릭스 전구체가 경화 동안 중합되는 반응이 광활성 단량체가 패턴, 예를 들면, 데이터의 쓰기 동안 중합되는 반응으로부터 독립적이고, (b) 매트릭스 중합체와 광활성 단량체로부터 중합된 중합체(광중합체)가 서로 혼화성이 되도록 선택될 수 있다. 매트릭스는 광기록재, 즉 매트릭스 물질 + 광활성 단량체, 광개시제 및/또는 첨가제가 10^5 Pa, 일반적으로 약 10^5 내지 약 10^9 Pa의 탄성률을 나타내는 경우 형성되는 것으로 간주된다.
- [0312] 매체 매트릭스는 "용해"되고 미반응 상태로 잔존하는 광중합성 단량체의 존재하에 가교결합 네트워크로서 수득되는 반응계 내에서의 중합으로 형성된다. 미반응의 광중합성 단량체를 함유하는 매트릭스는 또한 기타 수단에 의해, 예를 들면, 광반응성, 액상 단량체가 균질하게 분포된 고형 수지 매트릭스 물질을 사용하여 형성시킬 수도 있다. 이어서, 단색 노출로 할로그래픽 패턴이 발생되는데, 이는 광의 강도 분포에 따라, 예비 형성된 고형 매트릭스 중의 광반응성 단량체를 중합시킨다. 미반응 단량체(여기서, 광 강도는 최소였음)는 매트릭스를 통하여 확산되어, 단량체의 굴절률과 매트릭스 사이의 차이 및 단량체의 상대 용적률로 결정되는 굴절률의 변조를 발생시킨다. 기록층의 두께는 수 μm 내지 1mm의 범위이다. 이러한 두꺼운 할로그래픽 데이터 저장층 때문에, 광개시제는 층을 레이저 파장에서 투명하게 하여 광중합 범위가 기록층으로의 노출 깊이에 따라 가능한 한 작도록 보장하기 위하여, 높은 광반응성과 낮은 흡광도를 조합시킬 필요가 있다.
- [0313] 본 발명의 광개시제는 높은 반응성을 405nm에서의 낮은 흡광도와 조합시켜 당해 적용에 적합한 것으로 밝혀졌다. 염료 및 증감제를 또한 제형에 가할 수도 있다. 블루 레이저 방사선에 적합한 염료 및 증감제는 예를 들면, 쿠마린, 크산톤, 티오크산톤이다(위의 목록 참조).
- [0314] 특히 위에 제시된 목록의 항목 1, 2 및 3하에 언급한, 티오크산톤, 쿠마린 및 벤조페논이 관련된다.
- [0315] 광개시제는 예를 들면, 할로그래픽 데이터 저장에 필요한 두꺼운 층에서 고감도로 단량체를 광중합시키고 블루 레이저 방사선에 민감한 기록층을 수득하도록 한다. 광개시제는, 20마이크론 두께의 감광성 층에 2 내지 8중량 %의 농도로 도포되는 경우, 광개시제를 포함하는 층의 흡광도를 레이저 파장에서 0.4 미만, 바람직하게는 0.2 미만으로 수득하도록 한다.
- [0316] 광개시제는 특히 340 내지 450nm 범위의 UV 파장에서 최대 흡광도를 갖는 광학 제품(예: 광학 도파관) 또는 홀로그래픽 기록 매체(예: 위에서 기술한 바와 같은 중합체 및 유기 광개시제 포함)의 제조(여기서, 굴절률 콘트라스트 조절된 감도는 $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ/cm}^2)$ 을 초과한다)에 적합하다. 예를 들면, 중합체는 NCO 말단화 예비중합체를 포함하는 성분(1)과 폴리올을 포함하는 성분(2)를 포함하는 물질을 중합시켜 형성한다. 성분(1)은 예를 들면, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 유도체, 메틸렌비스사이클로헥실이소시아네이트, 메틸렌비스사이클로헥실이소시아네이트의 유도체이다. 성분(2)는 예를 들면, 프로필렌 옥사이드의 폴리올이다. 바람직하게는, 광활성 단량체는 아크릴레이트 단량체이다. 이러한 매체에서 쓰기에 의해 유도된 수축율은 일반적으로 0.25% 미만이다.
- [0317] 잉크의 건조 시간은 그래픽 제품의 생산 속도에서의 추가의 중요한 인자이며, 당해 시간은 수초분의 1 정도여야 하기 때문에, 광경화는 인쇄술에 있어서 매우 중요하다. UV 경화성 잉크는 스크린 인쇄 및 오프셋 잉크용으로 특히 중요하다.
- [0318] 상기 언급한 것과 같이, 당해 신규 혼합물은 인쇄판의 제조에도 매우 적합하다. 이러한 용도에서는, 예를 들면, 광중합성 단량체[예: 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드 또는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트] 및 광개시제와, 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 및/또는 스티렌/이소프렌 고무, 카복실 그룹을 포함하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 혼합물을 사용한다. 이러한 시스템의 필름 및 평판(습식 또는 건식)을 인쇄 대상에 대해 음각(또는 양각)으로 노광시키고, 그 후 적절한 용매 또는 수성 용액을 사용하여 비경화 부분을 세척한다.

- [0319] 광경화가 사용되는 또 다른 분야의 예는 금속판 및 튜브, 캔 또는 병뚜껑의 피복의 경우에서의 금속의 피복, PVC계 바닥재 또는 벽재와 같은 중합체 피복물의 광경화가 있다.
- [0320] 종이 피복물을 광경화하는 예는 라벨, 레코드 커버 및 책표지의 무색 광택 처리가 있다.
- [0321] 또한 복합체 조성물로 제조된 성형품을 경화시키기 위해 신규 광개시제가 사용된다. 복합 배합물은 독립 매트릭스 물질, 예를 들면, 광경화성 조성물이 포함된 유리 섬유 또는 식물 섬유[참조: K.P.Mieck, T.Reusmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370]로 구성된다. 신규 화합물을 사용하여 제조되는 경우, 복합 배합물을 포함하는 성형 부품은 고도의 기계적 안정성 및 내성을 나타낸다. 당해 신규 배합물은 또한, 예를 들면, 유럽 특허공보 제7086호에 기재된 바와 같이, 성형, 합침 및 피복 조성물에서 광경화제로서 사용될 수 있다. 이러한 조성물의 예는 경화 활성 및 내황변성과 관련하여 철저한 조건으로 처리되는 겔 코트 수지, 및 섬유 보강된 성형물[예: 평탄하거나 종방향 또는 횡방향 주름을 갖는 광학산 패널]이 있다. 수동 적층, 분무 적층, 원심분리식 캐스팅 또는 필라멘트 와인딩(winding)과 같은, 이러한 성형물을 제조하는 방법은, 예를 들면, 문헌[참조: P.H.Selden, "Glasfaserverstarkte Kunststoffe" page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 기술에 의해 생성될 수 있는 제품의 예는 보트, 유리 섬유 보강된 플라스틱의 피복물을 양쪽 면에 갖는 섬유 보드 또는 칩보드 패널, 파이프, 용기 등이 있다. 성형, 합침 및 피복 조성물의 또 다른 예는, 파동형 시트 및 종이 적층물과 같은, 유리 섬유(GRP)를 함유하는 성형용 UP 수지 겔 코트이다. 종이 적층물은 우레아 수지 또는 멜라민 수지를 기본으로 할 수 있다. 적층물의 제조에 앞서서, 겔 코트를 지지체(예: 필름) 위에 제조한다. 수지 캐스팅용으로 또는 전자 부품 등의 합침된 제품용으로도, 당해 신규 광경화성 조성물을 사용할 수 있다.
- [0322] 본 발명에 따르는 조성물 및 배합물은 또한 조사 영역과 비조사 영역 사이의 굴절률의 차이를 발생시키기 용이한 홀로그래피, 도파관, 광스위치의 제조에 사용될 수 있다.
- [0323] 화상화 기술 및 정보 캐리어의 광학적 제조용으로 광경화성 조성물을 사용하는 것 또한 중요하다. 상기 언급한 바와 같이, 이러한 용도에서는 지지체에 피복된 층(습식 또는 건식 층)이 UV 또는 가시광선에 의해 화상 방식으로(예: 광마스크를 통해) 조사되고, 당해 층의 비노광 영역을 현상제로 처리하여 제거한다. 금속에 대한 광경화성 층의 피복은 전착에 의해서도 실시될 수 있다. 노광 영역은 가교결합을 통해 중합되어 불용성이 되기 때문에 지지체에 남게 된다. 적절한 착색으로 가시 화상을 실현한다. 지지체가 금속화된 층인 경우, 노광 및 현상 후, 금속은 비노광 영역에서 에칭되거나 전기도금에 의해 보강될 수 있다. 이러한 방식으로 전기회로 및 감광성 내식막을 제조하는 것이 가능하다. 이미지 형성 물질에 사용되는 경우, 당해 신규 광개시제는 소위 출력화상을 생성하는데 있어서 우수한 성능을 제공하여, 여기서 광개시제는 조사에 의해 색 변화가 발생된다. 이러한 출력 화상을 형성하기 위해 상이한 염료 및/또는 이들의 류코(1euco)형이 사용되며, 이러한 출력 화상 시스템의 예는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 96/41240호, 유럽 특허공보 제706091호, 유럽 특허공보 제511403호, 미국 특허공보 제3,579,339호 및 미국 특허공보 제4,622,286호에서 확인할 수 있다.
- [0324] 신규 광개시제는 또한, 연속 적층 공정에 의해 제조된 다층 회로판의 유전체 층을 형성하기 위한 광페던성 조성물에 적합하다.
- [0325] 본 발명은, 위에서 기재한 바와 같이, 착색되거나 착색되지 않은 페인트 및 바니쉬, 분체 도료, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 겔 피막, 전기도금용 내식막과 같은 전자공학용 감광성 내식막, 에칭 내식막, 습식 및 건식 필름 및 납땜용 내식막 제조용의, 다양한 디스플레이 적용용 컬러 필터를 제조하거나 플라즈마 디스플레이 패널(예: 배리어 립, 인광층, 전극), 전기발광 디스플레이 및 LCD(예: 중간층 절연층, 스페이서, 마이크로렌즈 어레이)의 제조 공정에서 구조물을 형성하기 위한 내식막, LCD용 스페이서로서의, 홀로그래픽 데이터 저장(HDS)용의, 전기 및 전자 부품의 캡슐화용 조성물로서의, 자기 기록재, 마이크로기계 부품, 도파관, 광스위치, 도금 마스크, 에칭 마스크, 색 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 도료, 스크린 인쇄용 스텐실 제조용의, 스테레오리소그래피에 의한 3차원 물체 제조용의, 화상 기록재로서의, 특히 홀로그래픽 기록, 마이크로전자 회로, 탈색재, 화상 기록재용 탈색재용의, 마이크로캡슐을 사용한 화상 기록재용의, 인쇄 회로판의 순차적으로 적층된 층의 유전층 형성에 사용되는 감광성 내식막 물질로서의 조성물을 제공한다.
- [0326] 사진 정보 기록에 사용되는 기판은, 예를 들면, 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 또는 중합체 피복된 필름을 포함하며, 오프셋 인쇄용 형틀에 사용되는 기판은 알루미늄으로 특수 처리되고, 인쇄회로 제조용 기판은 구리 도금된 적층체이고, 접착회로 제조용 기판은, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼이다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄용 형틀에 사용되는 감광성 층의 층 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 10 μ m인데 반해, 인쇄회로에서는 0.1 내지 약 100 μ m이다. 기판을 피복한 후 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하면, 기판 위에 감광성 내식막의 피복물이 남

는다.

[0327] 기판의 피복은 기판에 액체 조성물, 용액 또는 혼탁액을 도포하여 실시할 수 있다. 용매 및 농도의 선택은 주로 조성물의 종류 및 피복 기술에 좌우된다. 용매는 불활성이여야 하며, 즉 성분들과 화학적 반응을 일으키지 않아야 하며, 피복 후 건조 과정에서 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르가 있으며, 이들의 예에는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸 피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 2-메톡시프로필아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 2-헵타논 및 에틸 락테이트가 있다.

[0328] 용액은 공지된 피복 기술 방식[예: 스핀 피복, 침지 피복, 나이프 피복, 커튼 피복, 브러싱, 분무, 특히 정전 분무 및 역방향 롤 피복] 및 전기영동성 증착 방식에 의해 기판에 균일하게 도포된다. 임시 가요성 지지체에 감광성 층을 도포한 다음, 적층을 통해 당해 층을 전사시켜서, 최종 기판[예: 구리 도금된 회로판 또는 유리 기판]에 피복하는 것 또한 가능하다.

[0329] 도포되는 피복물의 양(피복 두께) 및 기판(층 지지체)의 성질은 원하는 이용 분야마다 달라진다. 피복 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 $100\mu\text{m}$ 이상, 예를 들면, $0.1\mu\text{m}$ 내지 1cm, 바람직하게는 0.5 내지 $1000\mu\text{m}$ 이다.

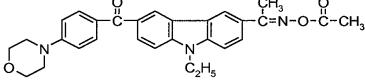
[0330] 기판을 피복한 후 용매는 일반적으로 건조에 의해 제거되며, 기판 위에는 사실상 감광성 내식막의 무수 내식막 필름이 남게 된다.

[0331] 신규 조성물의 감광도는 일반적으로 약 150 내지 600nm, 예를 들면, 190 내지 600nm(UV-가시광선 영역)에서 나타난다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 일광 또는 인공광원에서 비롯된 광이다. 결과적으로 다수의 다양한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 점 광원 및 어레이("램프 카펫")가 적합하다. 당해 예는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 저압, 중간압, 고압 및 초고압 수은 램프(경우에 따라 할로겐화 금속이 도핑된 할로겐화 금속 램프와 같음), 마이크로파에 의해 활성화된 금속 증기 램프, 액시머 램프, 초화학선 형광튜브, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자등, 사진용 플루드 램프, 발광 다이오드(LED), 전자빔 및 X선이 있다. 램프 및 본 발명에 따라 노광되는 기판 사이의 거리는 목적하는 용도 및 램프의 형태와 출력에 따라 가변적이며, 예를 들면, 2 내지 150 cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면, 액시머 레이저[예: 157nm에서 노광할 때는 F₂ 액시머 레이저, 248nm에서 노광할 때는 KrF 액시머 레이저, 및 193nm에서 노광할 때는 ArF 액시머 레이저] 역시 적합하다. 가시광 영역의 레이저도 사용될 수 있다.

[0332] 용어 "화상 방식의" 노출은, 소정의 패턴을 포함하는 포토마스크, 예를 들면, 슬라이드, 크롬 마스크, 스텐실 마스크 또는 레티클(reticle)을 통한 노출 뿐만 아니라, 예를 들면, 피복된 기판의 표면 위로 컴퓨터 제어하에 이동하며 이러한 방식으로 화상을 생성하는 레이저 또는 광빔에 의한 노출을 포함한다. 당해 목적에 부합하는 적합한 UV 레이저 노출 시스템은, 예를 들면, 이테크 앤 오보테크(Etec and Orbotech)에서 제작한 DP-100TM다이렉트 이미징 시스템(DP-100TM DIRECT IMAGING SYSTEM)이 있다. 레이저 광원의 기타 예로는 예를 들면, 액시머 레이저, 예를 들면, 157nm에서의 노출을 위한 F₂ 액시머 레이저, 248nm에서의 노출을 위한 KrF 액시머 레이저 및 193nm에서의 노출을 위한 ArF 액시머 레이저가 있다. 추가로, 고체 상태의 UV 레이저(예: Gemini, 제조원: ManiaBarco, DI-2050, 제조원: PENTAX) 및 405nm의 출력을 갖는 바이올렛 레이저 다이오드(DI-2080, DI-PDP, 제조원: PENTAX)가 적합하다. 가시광 영역의 레이저 또한 사용될 수 있다. 그리고 전자빔에 의한, 컴퓨터로 제어되는 조사 방식 또한 포함된다. 또한, 예를 들면, 문헌[참조: A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 and K. -P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37]에 기재된 바와 같이, 화소 대 화소를 어드레싱하여 디지털 이미지를 생성할 수 있는 액정으로 구성된 마스크를 사용할 수도 있다.

[0333] 물질의 화상 방식 노광 후 현상하기 전에 단시간 열처리를 실시하는 것이 유리할 수도 있다. 현상 후에 후베이킹을 실시하여, 조성물을 경화시키고 모든 용매 잔류물을 제거할 수 있다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 250°C, 바람직하게는 80 내지 220°C이고, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 60분이다.

[0334] 광경화성 조성물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제4013358호에 기재된 것과 같이, 인쇄용 평판 또는 감광성 내식막을 제조하는 공정에서 추가로 사용될 수 있다. 당해 공정에서, 화상 방식의 조사 이전에, 화상 방식의 조사와 동시에 또는 화상 방식의 조사 후에, 조성물은 마스크 없이 광장이 적어도 400nm인 가시광에 단시간 노출시킨다.

- [0335] 노광 및 열처리 후(실시되는 경우), 감광성 피복물의 비노광 영역은 공지된 방식과 같이 현상제를 사용하여 제거된다.
- [0336] 이미 언급한 바와 같이, 신규 조성물은 수성 알칼리 또는 유기 용매에 의해 현상될 수 있다. 특히 적합한 수성 알칼리 현상액은 수산화테트라알킬암모늄 또는 알칼리 금속 규산염, 인산염, 수산화물 및 탄산염의 수용액이다. 필요한 경우 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 상기 용액에 또한 첨가할 수 있다. 현상액에 소량으로 첨가할 수 있는 일반적인 유기 용매의 예는 사이클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 당해 용매들의 혼합물이 있다. 기판에 따라서, 용매(예: 유기 용매) 또는 위에서 언급한 것과 같이 수성 알칼리 용매 및 위의 용매의 혼합물 또한 현상제로 사용할 수 있다. 용매 현상 공정에서 특히 유용한 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 엡실론-카프로락톤, 감마-부틸로락톤, 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 엡실론-카프로락탐 및 N-메틸-파롤리디논을 포함한다. 이들 용매에서 계속 투명 용액이 생성되고, 감광성 조성물의 비노광 영역의 충분한 용해도가 유지되는 농도 이하로 이들 용매에 물을 임의로 첨가할 수 있다.
- [0337] 따라서, 본 발명은 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물, 즉 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 포함하는 단량체, 올리고머 또는 중합체 화합물의 광중합방법을 또한 제공하며, 당해 방법은 당해 화합물에 위에서 기재한 화학식 I의 하나 이상의 광개시제를 가하고 수득한 조성물을 전자기 방사선, 특히 파장이 150 내지 600nm, 특히 190 내지 600nm인 광, 전자빔 또는 X선으로 조사하는 단계를 포함한다.
- [0338] 본 발명은 또한 상기 기술한 것과 같은 조성물이 적어도 한쪽의 표면에 피복된 기판을 제공하며, 피복된 기판이 화상 방식 노광 처리된 후 비노광 부분이 현상제로 제거되는, 양각상을 사진술로 제조하는 공정을 기술하고 있다. 화상 방식 노광은 마스크를 통해 또는 레이저 또는 전자빔 방식에 의해 조사하여 실시될 수 있다. 특히 본 발명에서는 위에서 이미 언급한 레이저빔 노광이 유리하다.
- [0339] 본 발명의 화합물은 양호한 열안정성 및 저휘발성을 갖고, 또한 공기(산소)의 존재하에서 광중합 반응에 적합하다. 또한, 광중합 후 조성물의 황변을 저하시키기도 한다.
- [0340] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구의 범위에서, 부 및 퍼센트는 별도의 언급이 없는 한 중량 기준이다. 탄소수 3 이상의 알킬 라디칼이 특정 이성체에 대한 어떠한 언급 없이 기재되는 경우, 당해 알킬 라디칼은 각각 n-이성체를 의미한다.
- [0341] 실시예 1:
- [0342] 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온 옥심 0-아세테이트의 합성
- [0343] 
- [0344] 1.a 1-[9-에틸-6-(4-플루오로-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온
- [0345] CH_2Cl_2 (40ml) 중의 N-에틸카바졸(5.00g, 25.60mmol)에 0°C에서 4-플루오로벤조일 클로라이드(4.06g, 25.60mmol) 및 AlCl_3 (3.41g, 25.6 mmol)을 가한다. 실온에서 4시간 동안 교반한 후, 아세틸 클로라이드(2.01g, 25.60mmol) 및 AlCl_3 (3.41g, 25.6 mmol)을 0°C에서 가한다. 이 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 반응을 완료한 후, 반응 혼합물을 빙수에 붓는다. 이어서, 생성물을 CH_2Cl_2 로 추출한다. 유기 층을 H_2O , 포화 NaHCO_3 수용액 및 염수로 세척한 다음, 무수 MgSO_4 로 건조시킨다. 감압하에 축합시키고 3급 부틸 메틸 에테르(TBME)로 세척하여 조 생성물로서 회색 고체(7.20g)를 수득한다. 화합물을 추가로 정제하지 않고 다음의 반응을 위하여 사용한다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.50 (t, 3H), 2.73 (s, 3H), 4.45 (q, 2H), 7.21(d, 2H), 7.49(dd, 2H), 7.89 (dd, 2H), 8.05 (dd, 1H), 8.19 (dd, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.78 (d, 1H).

[0346] 1.b 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온

[0347] N,N-디메틸아세트아미드(DMA)(10mℓ) 중의 1-[9-에틸-6-(4-플루오로-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온(1.30g, 25.6mmol)에 100℃에서 모르폴린(1.07g, 12.3mmol)을 가한다. 이 반응 혼합물을 140℃에서 15시간 동안 교반한다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 H₂O에 부은 다음, 여과시켜 베이지색 고체를 수득한다. 고체를 CH₂Cl₂에 용해시킨 다음, 무수 MgSO₄로 건조시킨다. 감압하에 축합시켜 조 생성물로서 베이지색 고체(1.13g)를 수득한다. 용출제로서 에틸아세테이트/헥산(1/3 내지 1/1)을 사용한 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피로 순수한 생성물(1.03g, 67%)을 수득하였다. 구조를 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.50 (t, 3H), 2.72 (s, 3H), 3.36(t, 4H), 3.89(t, 4H), 4.44 (q, 2H), 6.96(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.86 (dd, 2H), 8.05 (dd, 1H), 8.16 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.73 (d, 1H).

[0348] 1.c 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온 옥심

[0349] H₂O(5mℓ)에 용해된 하이드록실암모늄 클로라이드(0.20g, 2.90mmol)와 아세트산나트륨(0.24g, 2.90 mmol)의 혼합물에 DMA(10mℓ) 중의 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온(1.03g, 2.41 mmol)을 15분 동안 가한다. 이어서, 혼합물을 100℃에서 4시간 동안 교반한다. 반응을 완료한 후, H₂O를 반응 혼합물에 가한다. 이어서, 수득한 갈색이 도는 황색 고체를 여과하고, H₂O로 세척하고, CH₂Cl₂에 용해시킨 다음, 무수 MgSO₄로 건조시킨다. 감압하에 축합시켜 조 생성물로서 갈색이 도는 황색 고체(1.21g)를 수득한다. 순수한 황색 고체를 용출제로서 CH₂Cl₂/헥산 혼합물(0.81g, 76%)로 재침전시켜 수득한다. 구조를 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.47 (t, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.35(t, 4H), 3.89(t, 4H), 4.42 (q, 2H), 6.96(d, 2H), 7.45(dd, 2H), 7.86 (m, 3H), 8.05 (dd, 1H), 8.33 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H).

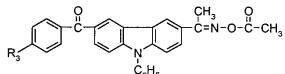
[0350] 1.d 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온 옥심 O-아세테이트

[0351] 테트라하이드로푸란(THF)(20mℓ) 중의 1-[9-에틸-6-(4-모르폴린-4-일-벤조일)-9H-카바졸-3-일]-에탄온(0.80g, 1.81mmol)에 0℃에서 트리에틸아민(0.22g, 2.17mmol) 및 아세틸 클로라이드(0.17g, 2.17mmol)를 가한다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한다. 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 H₂O에 뜯는다. 이어서, 생성물을 에틸 아세테이트로 추출한다. 유기 층을 포화 NaHCO₃ 수용액 및 염수로 세척한 다음, 무수 MgSO₄로 건조시킨다. 감압하에 축합시키고 용출제로서 CH₂Cl₂ - TBME(1:50)로 세척하여 표제 생성물(0.70g, 81%)을 수득한다. ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃). δ [ppm]: 1.47 (t, 3H), 2.30(s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.36(t, 4H), 3.90(t, 4H), 4.44 (q, 2H), 6.97(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.87 (dd, 2H), 7.96(dd, 1H), 8.05 (dd, 1H), 8.49 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H). 용점: 180-183℃.

[0352] 실시예 2-4:

[0353] 적합한 유리체를 사용하여 유사한 방식으로 실시예 2 내지 4의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이의 특성을 다음 표 1에 나타낸다.

豆 1



설시 예	R ₃	용점	/ ¹ H-NMR (CDCl ₃); δ [ppm]
2	-N(C ₂ H ₅) ₂	78-82°C / 1.22(t, 6H), 1.50(t, 3H), 2.30(s, 3H), 2.52(s, 3H), 3.46(q, 4H), 4.43(q, 2H), 6.76(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.85(dd, 2H), 7.96(dd, 1H), 8.13(dd, 1H), 8.45(dd, 1H), 8.58(d, 1H)	
3	-s- 	78-80°C / 1.47(t, 3H), 2.29(s, 3H), 2.51(s, 3H), 4.44(q, 2H), 7.29-7.54(m, 9H), 7.74(dd, 2H), 7.99(dd, 1H), 8.30(dd, 1H), 8.46(d, 1H), 8.58(d, 1H)	
4		195-197°C / 1.32(d, 6H), 1.47(t, 3H), 2.29(s, 3H), 2.56(s, 3H), 2.58(t, 2H), 3.66(d, 2H), 3.80(m, 2H), 4.44(q, 2H), 6.97(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.87(dd, 2H), 7.96(dd, 1H), 8.05(dd, 1H), 8.49(dd, 1H), 8.58(d, 1H)	

[0354]

[0355] 실시예 5

[0356] 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산)의 제조

[0357] 벤질메타크릴레이트 24g, 메타크릴산 6g 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.525g을 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트(PGMEA) 90mL에 용해시킨다. 수득한 반응 혼합물을 80°C에서 예비가열한 오일욕에 넣는다. 80°C에서 질소하에 5시간 동안 교반한 후, 수득한 점성 용액을 실온으로 냉각시키고 추가로 정제하지 않고 사용한다. 고체 함량은 약 25%이다.

[0358] 갑도 시험

[0359] 다음 성분을 혼합하여 감도 시험용 광경화성 조성물을 제조한다.

[0360] 위의 실시예에서 제조한 벤질 메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체 용액(벤질메타크릴레이트:메타크릴산 = 80:20 중량 기준, 25% 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트 PGMEA) 200.0중량부,

[0361] UCB 케미칼스에서 제공한, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 50.0중량부, 광개시제 2.0중량부 및

[0362] PGMEA 150.0중량부.

[0363] 모든 공정은 황색 광색에 수행한다. 조성물을 와이어 권취된 바가 달린 전기 어플리케이터를 사용하여 알루미늄 판에 도포한다. 컨벡션 오븐에서 100°C에서 2분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조 필름의 두께는 약 2 μm 이다. 상이한 광학 밀도의 21단계를 갖는 표준화 시험 네가티브 필름(Stouffer step wedge)을 필름과 내식막 사이에 1000 μm 의 에어 캡을 두고 위치시킨다. 15cm의 거리에서 250W 초고압 수은 램프(USHIO, USH-250BY)를 사용하여 노출시킨다. 시험 네가티브 필름에 대하여 광학 전력 측정기(UV-35 검출기를 갖춘 ORC UV 광 측정 모델 UV-M02)로 측정한 전체 노광량은 1000mJ/cm²이다. 노출 후, 노출된 필름을 분무형 현상제(Walter Lemmen, model T21)를 사용하여 1% 탄산나트륨 수용액으로 30°C에서 100초 동안 현상한다. 사용된 개시제 시스템의 감도는 현상후 잔존하는(즉, 중합된) 단계의 최고 수를 나타내어 특징화시킨다. 단계 수가 많아질수록 시험된 시스템은 보다 민감하다. 시험된 화합물 및 결과는 표 2에 기재되어 있다.

豆 2

실시 예의 화합물	스텝웨지 감도 단계 수
1	20
3	20

[0364]