

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08G 59/68
C08G 85/00

(45) 공고일자 1993년06월 16일
(11) 공고번호 특1993-0005138

(21) 출원번호	특 1985-0000784	(65) 공개번호	특 1985-0005855
(22) 출원일자	1985년02월08일	(43) 공개일자	1985년09월26일
(30) 우선권주장	632/84-4 1984년02월10일 스위스(CH) 4286/84-9 1984년09월07일 스위스(CH)		
(71) 출원인	시바-가이키 아크티엔 게젤샤프트 아르놀트 자일러, 에른스트 알테르 스위스연방 4002 바슬 클리벵스트라세 141		

(72) 발명자 쿠르트 마이어
스위스연방 4123 알쉬빌 올멘 스트라세 11
한스 츠바이펠
스위스연방 4057 바슬 로이엔가세 4

(74) 대리인 이병호

심사관 : 강석주 (특허공보 제3298호)

(54) 경화성 조성물 및 이를 중합시키는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

경화성 조성물 및 이를 중합시키는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 a) 양이온 또는 유리 라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질, b) 일반식 (I)의 철 화합물 하나이상, 및 c) 일반식(I)의 화합물용 감광제 하나이상, 및 d) 유리 라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질을 위한 산화제인 전자수용체 하나 이상으로 이루어진 경화성 조성물, 방사선의 작용에 의해 이 물질을 중합시키는 방법, 이 조성물에 의해 피복된 물질 및 이의 용도에 관한 것이다.



상기식에서, a는 1 또는 2이고 ; q는 1, 2 또는 3이고 ; L은 2가 내지 7가의 금속 또는 비금속이고 ; Q는 할로겐 원자이며 ; m은 L 및 q값의 합에 상응하는 정수이고 ; R¹은 비치환되거나 치환된 η⁶-벤젠이며 ; R²은 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐 음이온이다.

특허 문헌 EP-A-0,094,915는 개시제로서(π-아렌)-금속 착염을 함유하는, 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질로 이루어진 경화성 조성물에 대해 기술하고 있다. 이 조성물은 열의 작용에 의해 직접 경화시키거나, 처음에 방사선을 조사하여 개시제를 활성화시킨후 열의 작용에 의해 경화시킬 수 있다. 그러나 완전한 경화를 위해서는, 노출시간이 비교적 길어야 하나, 이는 비경제적이다. 그러므로 감광도를 증가시키는 것이 바람직하다. 또한 방사선 조사한 후 열경화시키지 않고 방사선만에 의해 경화시키는 것이 바람직하다. 감광도는 실질적으로 선택된 (π-아렌)-금속착염과 함께 감광제를 동시에 사용하여 증가시킬 수 있다는 것이 판명되었다. 또한 마찬가지로 산화제를 함께 사용함으로써 열경화작용을 광범위하게 방지할 수 있음이 판명되었다.

양이온 중합반응에 의해 경화될 수 있는 물질을 함유하는 조성물은 또한 특히 방사선 조사에 의해 경화작용에 사용될 경우 산화제로서 전자 수용체를 함유하는 것이 유익하다.

일반식(I)의 철 화합물, 또는 일반식(I)의 철화합물 및 산화제 d)는 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 특히 0.1 내지 10중량%, 매우 특히 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다. 산화제 d)에 대한 일반식(I)의 철화합물의 중량비는 바람직하게는 1:10 내지 5:1, 특히 1:1 내지 5:10이다. 감광제 c)는 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 특히 0.1 내지 5중량%, 매우 특히 0.1 내지 2.5중량%의 양으로 혼입한다.

벤젠으로부터 유래된 단핵 π-아렌인, 일반식(I)중의 R¹은 동일하거나 상이한 할로겐 원자 또는 C₁-

C₁₂-알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₁-C₈-알콕시, 시아노, C₁-C₁₂-알킬티오, C₂-C₆-모노카복실산 에스테르, 페닐, C₂-C₅-알카노일 또는 벤조일 그룹에 의해 일치한 또는 다치환될 수 있다.

사이클로펜타디에닐 음이온 R²는 동일하거나 상이한 C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₆-모노카복실산 에스테르, 시아노, C₂-C₅-알카노일 또는 벤조일 그룹에 의해 일치한 또는 다치환될 수 있다.

전술한 알킬, 알콕시, 알킬티오, 모노카복실산 알킬 에스테르 및 알카노일 치환체는 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 통상적인 알킬, 알콕시, 알킬티오, 모노카복실산 알킬 에스테르 및 알카노일 치환체에는 각각 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 n-옥틸, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, n-헥실옥시 및 n-옥틸옥시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, n-펜틸티오 및 n-헥실티오, 카복실산메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 n-펜틸 에스테르 및 아세틸, 프로피오닐, 부틸 및 발레로일이 있다. 전술한 알킬, 알콕시, 알킬티오 및 모노카복실산 알킬 에스테르 그룹은 알킬 성분중에서 탄소 원자를 바람직하게는 1 내지 4개, 특히 1 또는 2개를 함유하며, 전술한 알카노일 그룹은 바람직하게는 2 또는 3개의 탄소원자를 갖는다. R¹이 벤젠으로부터 유도된 치환된 π-아렌인 경우, R¹은 전술한 치환체, 특히 염소 또는 브롬원자, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 메톡시, 에톡시, 시아노 또는 카복실산 메틸 또는 에틸 에스테르 그룹 및 아세틸 그룹중에서 선택된 하나 또는 두개의 그룹을 함유하는 것이 바람직하다.

벤젠으로부터 유도된 적절한 π-아렌의 예에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메톡시벤젠, 에톡시벤젠, 디메톡시벤젠, p-클로로톨루엔, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠, 아세틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리메톡시벤젠, 1,2-디하이드로나프탈렌, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 메시틸렌, 큐멘, 비페닐, 아니솔 및 도데실벤젠이 있다. 바람직한 것으로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 메시틸렌, 클로로벤젠, 클로로톨루엔, 아니솔, 디메톡시벤젠, 비페닐, 도데실벤젠 또는 테트라린이다.

R²는 바람직하게는 사이클로펜타디에닐 음이온 또는 C₁-C₄-알킬화 사이클로펜타디에닐 음이온, 특히 메틸사이클로펜타디에닐 음이온이다.

일반식 (I)에서 a는 바람직하게는 1이다.

적합한 금속 또는 비금속 L의 예에는 안티몬, 철, 주석, 비스무트, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 티탄, 지르코늄, 스칸듐, 바나듐, 크롬, 망간 및 구리; 세륨, 프라세오디뮴 및 네오딤과 같은 란타니드 계열; 또는 토륨, 프로트악티늄, 우라늄 또는 넵투늄과 같은 악티니드계열이 있다. 적절한 비금속에는 특히 붕소, 인 및 비소가 있다. L은 바람직하게는 인, 비소, 붕소 또는 안티몬이며, 특히 바람직하게는 인이다. 할로겐원자 Q는 바람직하게는 염소, 특히 불소이다.

일반식 (I)에서, q는 바람직하게는 1이고, m은 바람직하게는 6이고, Q는 바람직하게는 불소이고 L은 바람직하게는 붕소, 인, 비소 또는 안티몬이다.

착음이온 [LQm]^{-q}의 예에는 BF₄⁻, PF₆⁻, ASF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, SnCl₆²⁻, SbCl₆⁻ 및 BiCl₆⁻가 있다. 특히 바람직한 착음이온에는 SbF₆⁻, BF₄⁻, ASF₆⁻ 및 PF₆⁻가 있다.

일반식 (I)의 화합물은 공지되어 있거나 유사한 방법에 의해 제조될 수 있다.

산화제 d)로서의 전자 수용체는 바람직하게는 유기 하이드로퍼옥사이드, 유기 과산 또는 퀴논이다.

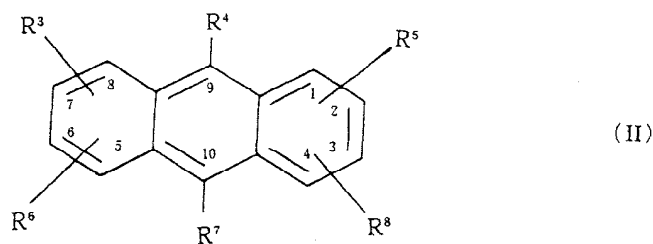
이 전자 수용체의 예를들면 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 트리페닐메틸 하이드로퍼옥사이드, 테트라린 하이드로퍼옥사이드, α-메틸테트라린 하이드로퍼옥사이드, 데칼린 하이드로퍼옥사이드, 피벤조산, m-클로로퍼벤조산 또는 벤조퀴논이 있다.

적절한 감광제(c)의 예에는 30kcal/mol 이상, 바람직하게는 35kcal/mol 이상의 3배의 에너지를 갖는 감광제가 있다. 이들 감광제는 예를들면 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소, 페논, 특히 아세토펜 및 벤조페논, 벤질, 스티벤, 크산톤 및 티오크산톤, 안트라센, 프탈이미드, 특히 프탈이미드 티오에테르, 및 인접한 CO 그룹을 갖는 디온으로 이루어진 그룹중에서 선택될 수 있다. 기타 적합한 감광제 및 그 예는 하기 문헌에 기술되어 있다[참조: S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, M.Dekker Inc., New York, pages 27 et seq.(1973)].

바람직한 감광제에는 티오크산톤, 프탈이미드, 특히 프탈이미드 티오에테르, 쿠마린 및 안트라센이 있다. 적합한 프탈이미드 티오에테르는 특히 문헌(DE-A-31 17589 및 EP-A-0,062,615)에 기술되어 있다. 적절한 티오크산톤은 예를들면 특허문헌 DE-A-30 18 891 및 EP 0,033,720에 기술되어 있다.

특히 바람직한 감광제에는 비치환되거나 치환된 안트라센 또는 이러한 안트라센의 혼합물이 있다.

이들 감광제는 하기 일반식(II)의 화합물에 상응한다.



상기식에서, R^3 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐, 시아노, 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{18} -알콕시 또는 C_1-C_{18} -알킬티오, 비치환되거나 C_1-C_{16} -알킬에 의해 치환된 C_5-C_{12} -사이클로알킬, 직쇄 또는 측쇄 C_3-C_{18} -알케닐, C_7-C_{16} -아르알킬, $-CnH_2n-OZ$, $-CnH_2n-CN$, $-CnH_2n-COOR^9$ 또는

$-CnH_2nCON(R^{10})(R^{11})$ 이고 ; n 은 1 내지 18의 수이며 ; R^9 은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{18} -알킬 ; 비치환되거나 C_1-C_6 -알킬에 의해 치환된 C_5-C_{12} -사이클로알킬 ; C_6-C_{12} -아릴, C_7-C_{16} -알크아릴, C_7-C_{16} -아르알킬, C_8-C_{16} -알크아르알킬 또는 금속 양이온이고 ; R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소원자, C_1-C_{18} -알킬 또는 C_5-C_{12} -사이클로알킬이거나, R^{10} 및 R^{11} 은 함께 테트라메틸렌, 펜타메틸렌 또는 3-옥사펜틸렌이며 ; Z 는 수소원자 또는 C_1-C_{18} -알킬이다.

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 라디칼 R^3 내지 R^8 중 하나 이상은 상기에서 정의한 치환체중 하나이다. 또 하나의 양태에 있어서, R^3 , R^5 , R^6 및 R^8 은 수소원자이고, R^4 및/또는 R^5 은 C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_{18} -알콕시이다. 본 발명의 또 하나의 바람직한 태양에 있어서, R^4 및 R^6 내지 R^8 은 수소원자이고, R^3 및 R^5 는 상기 정의한 치환체중의 하나이고, R^3 은 특히 6-위치 또는 7-위치에서 결합되고, R^5 은 2-위치에서 결합된다.

할로겐 R^3 내지 R^8 은 바람직하게는 염소이며, 에틸, 알콕시 및 알킬티오 R^3 내지 R^8 은 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하고, 사이클로알킬 R^3 내지 R^8 은 5 또는 6원환 탄소원자를 함유한다. 알케닐 R^3 내지 R^8 은 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 아르알킬 R^3 내지 R^8 은 바람직하게는 특히 7 내지 12개의 탄소원자를 갖는 페닐알킬이다.

수 n 은 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 6이다. 알킬 R^9 은 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하고 사이클로알킬 R^9 은 바람직하게는 5 또는 6원환 탄소원자를 함유한다. 아릴 R^9 은 바람직하게는 페닐이고, 알크아릴 R^9 은 바람직하게는 C_7-C_{12} -알킬페닐이며, 아르알킬 R^9 은 바람직하게는 C_7-C_{12} -페닐알킬이고 알크아르알킬 R^9 은 바람직하게는 C_8-C_{12} -알킬페닐알킬이다. 금속 양이온 R^9 은 바람직하게는 알칼리금속 및 알칼리토금속 그룹, 예를들면 마그네슘, 칼슘, 칼륨 및 나트륨 중에서 선택되며 특히 나트륨이다.

알킬 R^{10} 및 R^{11} 은 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 사이클로알킬 R^{10} 및 R^{11} 은 바람직하게는 5 또는 6원환 탄소원자를 함유한다. 알킬 Z 는 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한다.

알킬, 알콕시 및 알킬티오의 예에는 메틸, 에틸, n -프로필, i -프로필, n -부틸, i -부틸, t -부틸, 1-, 2- 또는 3-펜틸, 1-, 2- 또는 3-헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실 및 상응하는 알콕시 및 알킬티오 라디칼이 있다.

사이클로알킬의 예에는 사이클로펜틸, 메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실이 있다.

알케닐의 예에는 알릴 및 프로프-1-에닐이 있다.

아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 알크아르알킬의 예에는 페닐, 벤젠, 2-페닐에틸, 메틸페닐, 에틸페닐 및 메틸벤질이 있다.

일반식(II)의 화합물중 몇몇은 공지되어 있다. 신규한 일반식(II)의 화합물은 공지의 방법에 의해, 예를들면 안트라센 또는 치환된 안트라센 상에서 수행된 프리델-크라프트(Friedel-Crafts)알킬화 반응에 의해 수득할 수 있다.

일반식(II)의 화합물의 예를들면 다음과 같다 : 페닐렌, 3,4-벤조피렌, 1,2-벤즈페릴렌, 피렌, 펜타펜, 1,2-벤조피렌, 플로오로안트라센, 1,2-벤조크리센, 1-아미노나프탈렌, 코로넨, 1-니트로나프탈렌, 3,4-벤조플루오렌, 2,2'-비나프틸, 1-나프탈데히드, 5,6-벤조크리센, 1-아세틸나프탈렌, 3,4,5,6-디벤조펜안트렌, 크리센, 1,2- 및 2,3-벤조플루오렌, 1-벤조일 나프탈렌, 1-나프토니트릴, 나프탈렌-1-카복실산, 1,2,6,7-디벤조피렌, 9-아세틸펜안트렌, 1-나프톨, 1-요오도나프탈렌, 2-페닐

나프탈렌, 3,4-벤조펜안트렌, 3-아세틸펜안트렌, 1-브로모나프탈렌, 1-클로로나프탈렌, 2-나프토니트릴, 아세나프텐, 2-나프탈데히드, 나프탈렌-2-카복실산, 2-아세틸나프탈렌, 2-벤조일나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 1-메톡시나프탈렌, 1-플루오로나프탈렌, 2-요오도나프탈렌, 2-브로모나프탈렌, 2-클로로나프탈렌, 2-나프톨, 2-메틸나프탈렌, 나프탈렌, 펜안트렌, 안트라퀴논, 트리페닐렌, 4-엔조일피리딘, 2-벤조일피리딘, 플루오렌, 3-벤조일피리딘, 카바졸, 4-아세틸피리딘, 4-메톡시벤즈알데히드, 4-메틸벤즈알데히드, 벤즈알데히드, 안트론, 1-테트라론, 4-페닐아세토페논, 3,4-메틸렌디옥시아세토페논, 4-시아노아세토페논, α -클로로아세토페논, 3,4,5-트리메틸아세토페논, 3,5-디메틸아세토페논, 4-브로모아세토페논, 4-메톡시아세토페논, 3,4-디메틸아세토페논, 트리페닐메틸아세토페논, 4-클로로아세토페논, 4-트리플루오로메틸아세토페논, 2,4,6-트리메틸아세토페논, 3-메톡시아세토페논, 3-메틸아세토페논, 3-브로모아세토페논, 4-메틸아세토페논, 3-시아노아세토페논, 3-트리플루오로메틸아세토페논, 아세토페논, 알릴아세토페논, 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스디메틸아미노벤조페논, 4-시아노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4-트리플루오로메틸벤조페논, 3-메톡시벤조페논, 4-클로로벤조페논, 3-클로로벤조페논, 4,4'-디브로모벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 2,5-디메틸벤조페논, 2,4-디메틸벤조페논, 4-플로오로벤조페논, 오르토벤질벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 2-페닐부티로페논, β -페닐프리오페논, 프로피오페논, 발레로페논, 부티로페논, 벤질, 트랜스-스틸벤, 시스-스틸벤, 디페닐테트라아세틸렌, 테트라아세틸렌글리콜, 디에틸테트라아세틸렌, 디페닐아세틸렌, 크산톤, 티오크산톤, 2-이소프로필 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 1-메톡시카보닐티오크산톤, 2-메톡시카보닐티오크산톤, 3-(n-메톡시메톡시카보닐) 티오크산톤, 4-부록시카보닐 티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 2-메톡시카보닐-3-니트로티오크산톤, 안트라센, 1-클로로안트라센, 2-메틸안트라센, 9-메틸안트라센, 2-3급-부틸안트라센, 9-메톡시아트라센, 9,10-디메톡시아트라센, 2,6- 또는 2,7-디메틸안트라센, 2-t-부틸 안트라센, 2,6- 또는 2,7-디-t-부틸안트라센, 2-(메톡시카보닐메틸)안트라센, 2-(5-메톡시카보닐-2-메틸펜트-2-일)안트라센, 2,6- 또는 2,7-디(5-메톡시카보닐-2-메틸펜트-2-일) 안트라센, 1,2-벤즈안트라센, 1,2,3,4-디벤즈안트라센, 1,2,5,6-디벤조안트라센, 1,2,7,8-디벤조안트라센, 3-티오펜일프탈이미드, N-메틸-4-티오펜일프탈이미드 및 2,3-부탄디온.

양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있고 본 발명에 따른 경화성 조성물에 적합한 유기 물질들은 단독으로 또는 2가지 이상의 성분의 혼합물로서 사용될 수 있으며 그 예를 들면 다음과 같은 형태가 있다.

I. 양이온 메카니즘에 의해 중합될 수 있는 에틸렌계 불포화 화합물이며 예를 들면 하기와 같다 :

1. 모노올레핀 및 디올레핀(예 : 이소부틸렌, 부타디엔, 이소프로펜, 스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠, N-비닐피롤리돈, N-비닐카바졸 및 아크롤레인).
2. 비닐에테르(예 : 메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르 및 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르) ; 및 사이클릭 비닐 에테르(예 : 3, 4-디하이드로-2H-피란(아크롤레인 이량체) 및 2-하이드록시메틸-3, 4-디하이드로-2H-피란의 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산 에스테르).
3. 비닐 에스테르(예 : 비닐 아세테이트 및 비닐 스테아레이트)

II. 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 헤테로사이클릭 화합물이며 예를 들면 하기와 같다 : 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 1가 알코올 또는 페놀의 글리시딜 에테르(예 : n-부틸 글리시딜 에테르, n-옥틸글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르 및 크레실 글리시딜 에테르) ; 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 스티렌 옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드 : 옥세탄(예 : 3,3-디메틸옥세탄 및 3,3-디(클로로메틸)옥세탄) ; 테트라하이드로푸란 ; 디옥솔란, 트리옥산 및 1,3,6-트리옥사사이클로옥탄 ; 락톤(예 : β -프로피오락톤, γ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤) ; 티이란(예 : 에틸렌설파이드 및 프로필렌 설파이드), 아제티딘(예 : N-아실아제티딘(예 : N-벤조일 아제티딘)) 및 아제티딘과 디이소시아네이트(예 : 톨루일렌-2,4-디이소시아네이트 및 톨루일렌-2,6-디이소시아네이트, 및 4,4'-디아미노디페닐메탄 디이소시아네이트)와의 부가물 ; 에폭시수지 ; 및 촉매의 글리시딜 그룹을 갖는 직쇄 및 측쇄의 중합체(예 : 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 글리시딜 에스테르의 단독중합체 및 공중합체).

전술한 중합가능한 화합물중에서 특히 중요한 것에는 에폭시수지 및 특히 디에폭사이드 및 폴리에폭사이드 및 가교결합된 에폭시수지를 제조하는데 사용되는 형태의 에폭시 수지 예비중합체가 있다.

디에폭사이드 및 폴리에폭사이드는 지방족, 치환족 또는 방향족 화합물일 수 있다. 이들 화합물의 예에는 지방족 또는 치환족 디올 또는 폴리올의 글리시딜 에테르 및 β -메틸글리시딜 에테르(예 : 에틸렌글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,4-디메틸올사이클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실) 프로판 및 N, N-비스(2-하이드록시메틸) 아닐린의 글리시딜 에테르 및 β -메틸글리시딜 에테르) ; 디페놀 및 폴리페놀의 글리시딜 에테르(예 : 레조시놀, 4,4'-디하이드록시디페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2-프로판, 노볼락 및 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄)이 있다. 추가의 예로는 N-글리시딜 화합물(예 : 에틸렌우레아, 1,3-프로필렌우레아, 5-디메틸히단토인 또는 4,4'-메틸렌-5,5'-테트라메틸디히단토인의 디글리시딜 화합물), 또는 트리글리시딜 이소시아나이드와 같은 화합물이 있다.

기타 공업적으로 중요한 글리시딜 화합물은 카복실산, 특히 디카복실산 및 폴리카복실산의 글리시딜 에스테르이다. 이들의 예에는 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 이소프탈산 또는 트리멜리트산의 글리시딜 에스테르 또는 지방산 이량체의 글리시딜 에스테르가 있다.

글리시딜 화합물이 아닌 폴리에폭사이드의 예에는 비닐사이클헥센 및 디사이클로펜타디엔의 디에폭사이드, 3-(3', 4'-에폭시사이클로헥실)-8,9-에폭시-2,4-디옥사스피로[5,5]운데칸, 3,4-에폭시사이

클로헥산카복실산의 3',4'-에폭시사이클로헥실 메틸에스테르, 부타디엔 디에폭사이드 또는 이소프렌 디에폭사이드, 에폭시화 리놀레산 유도체 또는 에폭시화 폴리부타디엔이 있다.

바람직한 에폭시 수지는 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는 2가 페놀 또는 2가 지방족 알코올의 디글리시딜에테르(이는 사전에 선헌장하거나 하지 않을 수도 있다)이다. 특히 바람직한 에폭시 수지는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 및 비스(4-하이드록시페닐)메탄의 디글리시딜에테르(이는 사전에 선헌장하거나 하지 않을 수도 있다)이다.

다음 화합물도 또한 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 화합물로서 적합하다 :

III. 메틸올 화합물

1. 아마이드 또는 관련된 화합물의 N-하이드록시메틸, N-메톡시메틸, N-n-부톡시메틸 및 N-아세톡시메틸 유도체와 같은 아마노플라스트, 예를 들면 에틸렌우레아(이미다졸리딘-2-온), 히드란토인, 우론(테트라하이드로옥사디아진-4온), 1,2-프로필렌우레아(4-메틸이미다졸리딘-2-온), 1,3-프로필렌우레아(헥사하이드로-2H-피리미딘-2-온), 하이드록시프로필렌우레아(5-하이드록시헥사하이드로-2H-피리미딘-2-온), 1,3,5-멜라민과 같은 사이클릭 우레아 및 아세토구아나민, 벤조구아나민 및 아디포구아나민과 같은 폴리트리아진이 있다.

경우에 따라, N-하이드록시메틸 및 N-알콕시 메틸그룹 모두 또는 N-하이드록시메틸 및 N-아세톡시메틸그룹 모두를 함유하는 아마노플라스트(예를 들면 1 내지 3개의 하이드록시 그룹이 메틸그룹에 의해 에스테르화된 헥사메틸올멜라민)를 사용할 수도 있다.

바람직한 아마노플라스트는 우레아, 우론, 히드란토인 또는 멜라민과 포름알데히드와의 축합 생성물 및 이들 축합 생성물과 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 지방족 1가 알코올과의 부분적으로 또는 완전히 에스테르화된 생성물이다.

2. 페노플라스트

바람직한 페노플라스트는 페놀 및 알데히드로부터 제조된 레졸이다. 적합한 페놀에는 페놀자체, 레조시놀, 2,2-비스(p-하이드록시페닐)프로판, p-클로로페놀, 각각 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 하나 또는 두개의 알킬그룹에 의해 치환된 페놀(예 : o-, m- 및 p-크레졸 크실레놀, p-3급-부틸페놀 및 p-노닐페놀), 및 또한 페닐-치환된 페놀, 특히 p-페닐페놀이 포함된다. 페놀과 축합되는 알데히드는 바람직하게는 포름알데히드이지만, 아세트알데히드 및 푸르푸롤과 같은 다른 알데히드도 가능하다. 경우에 따라, 이들 형태의 경화성 페놀/알데히드 수지의 혼합물이 사용될 수 있다.

바람직한 레졸은 페놀, p-클로로페놀, 레조시놀, 또는 o-, m- 또는 p-크레졸과 포름알데히드와의 축합반응 생성물이다.

유리 라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 적합한 유기물질은 특히 모노에틸렌계 또는 폴리에틸렌계 불포화된 화합물이다. 이 화합물의 예에는 스티렌, 비닐 피리딘, 비닐 아세테이트, 디비닐벤젠, 비닐 에테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비스아크릴아미드, 비스메타크릴아미드 및 불포화 폴리에스테르, 특히 말레산을 기본으로 하는 화합물이 있다. 바람직한 물질에는 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 직쇄 또는 측쇄 알코올 또는 폴리올과의 에스테르, 또는 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 모노아민 또는 폴리아민과의 아마이드가 있다. 부분 에스테르는 또한 폴리올 및 폴리아민의 경우에도 사용될 수 있다.

폴리아민의 예에는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 헥실렌디아민, 페닐렌디아민, 벤질렌디아민, 나프틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 및 디아미노에틸에테르가 있다. 폴리올의 예에는 에틸렌디올, 프로필렌디올, 부틸렌디올, 펜틸렌디올, 헥실렌디올 및 옥틸렌디올과 같은 직쇄 및 측쇄의 알킬렌디올 ; 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌글리콜 및 분자량 200 내지 500의 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리옥사알킬렌디올 ; 1,4-디하이드록시사이클로헥산, 1,4-디(하이드록시메틸)사이클로헥산, 디하이드록시벤젠, 하이드록시메틸페놀 ; 1,2,3-트리하이드록시프로판, 1,2,4-트리하이드록시부탄 및 트리메틸올 프로판과 같은 트리올 ; 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 말단 하이드록시 그룹을 갖는 저분자량의 폴리에스테르가 있다.

적합한 알코올 및 모노아민의 예에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 사이클로헥산올, 페놀, 글리시돌, 메틸아민, 디메틸 아민 및 에틸아민이 있다.

유리 라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 바람직한 유기물질은 에폭시수지와 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들산의 혼합물과의 부분 에스테르 및 폴리올의 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르이다.

본 발명에 따른 경화성 조성물은 예를들면 균질의 혼합물로서 또는 균질 또는 비균질 유리질의 형태로 수득될 수 있다. 균질 유리상 생성물은 공지의 방법으로, 예를들면 적절하게는 적합한 용매를 첨가하여, 어두운 곳에서 또는 적색광하에서 고체중합 가능한 유기물질로 액화시키고, 성분 b) 및 c) 및 경우에 따라 d)의 첨가물을 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열하고, 형성된 혼합물을 냉각시켜 수득할 수 있다. 그다음 경우에 따라 생성된 유리상 생성물을 분쇄할 수 있다. 비균질의 유리상 생성물은 예를 들면 분말 형태의 유리상 중합가능한 물질을 성분 b) 및 c) 및 경우에 따라 d)와 혼합시켜 수득할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 안정하므로 실온 및 황색광 조건하에서 저장될 수 있다. 이들 조성물은 유익하게는 성분 b) 및 c) 및 경우에 따라 d)의 용점 또는 분해점 가까이의 온도에서 가열하여 직접 경화시킬 수 있다. 이들은 높은 감광도를 가지며, 동시에 400nm이하의 영역에서 흡광하는 감광제의 경우에 황색광에 안정하다.

성분 d)를 함유하는 본 발명에 따른 조성물의 주요 장점은 이 조성물이 방사선의 작용에 의해 경화

되며, 이때 완전한 경화는 생성된 반응열에 의해 행해지고 외부적인 가열이 불필요하다는 점이다. 그러나, 때로는 예를들면 보다 짧은 반응시간이 필요한 경우에는 노출후 외부열을 적용시키는 것이 유익할 수도 있다.

그러므로 본 발명은 또한 광개시제의 존재하에서, 방사선의 작용하에, 경우에 따라 가열하면서 유리 라디칼 또는 양이온 중합반응에 의해 중합시키며, 경우에 따라 가해 중합반응이 완결되는 중합반응 방법에 관한 것이며, 여기에서 광개시제는 a) 하나 이상의 일반식(1)의 철 화합물, b) 일반식(1)의 화합물용 하나 이상의 감광제 및 c) 산화제로서의 하나 이상의 전자 수용체로 이루어진 혼합물이다.



상기식에서, a는 1 또는 2이고 ; q는 1, 2 또는 3이고 ; L은 2가 내지 7가의 금속 또는 비금속이고 ; Q는 할로겐 원자이고 ; m은 L 및 q값의 합에 상응하는 정수이고 ; R¹은 비치환되거나 치환된 η⁶-벤젠이며 ; R²은 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐 음이온이다.

이들 경화성 혼합물은 바람직하게는 200 내지 600mm의 파장 및 150 내지 5000와트의 강도를 갖는 전자빔 또는 화학선으로 조사시키는 것이 유익하다. 적합한 광원의 예에는 크세논 램프, 아르곤 램프, 텅스텐 램프, 탄소 아크, 금속 할라이드 램프, 및 저압, 중압 및 고압 수은 방전램프와 같은 금속아크램프가 있다. 방사선 조사는 금속할라이드 램프 또는 고압 수은 방전램프에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 방사선 조사시간은 예를들면 중합가능한 유기물질, 광원의 형태 및 방사선 조사되는 물질로부터의 광원의 거리 등을 포함하는 여러가지의 요인에 따라 변화한다. 방사선 조사시간은 10 내지 60초인 것이 바람직하다.

노출된 조성물은 통상의 환류 오븐중에서 가열할 수 있다. 짧은 가열 또는 반응시간이 필요한 경우, 가열은 예를들면 IR방사선, IR레이저 또는 단파 장치에 의해 노출시켜 수행할 수 있다. 중합반응 온도는 실온 내지 약 80℃의 범위이다.

본 발명에 따른 조성물은 또한 통상적으로 광중합가능한 물질의 기술에서 사용되는 다른 공지의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 예에는 색소, 염료, 충전제 및 보강제, 유리섬유 및 다른 섬유, 난연제, 대전방지제, 유동 조절제, 산화방지제 및 광안정화제 뿐만 아니라 아세토페논, 아실포스핀 옥사이드 또는 방향족 케톤과 같은 통상적인 광개시제가 있다. 에폭시 수지의 최종 특성을 개선시키기 위하여, 다작용성 하이드록실 화합물을 혼입시킬 수 있다[참조 : 독일연방공화국 공개특허공보 제26 39 395호].

어두운 곳에서의 저장 안정성을 증진시키기 위하여, 경화성조성물은 니트릴, 아마이드, 락톤 또는 우레아 유도체와 같은 약 유기 염기를 함유할 수 있다. 비의도된 노출에 의한 빠른 반응을 억제하기 위하여, 소량의 UV 흡수제 및/또는 유기 염료를 가할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물을 통상의 방법에 의해 기질의 적어도 한 표면에 적용시킬 수 있다. 피복된 물질도 또한 본 발명의 주제를 형성한다. 적합한 기질의 예에는 강철, 알루미늄, 구리, 카드뮴, 아연 및 실리콘과 같은 금속 및 양쪽성 금속 뿐 아니라, 세라믹, 유리, 플라스틱, 종이 및 나무가 있다. 피복된 물질은 노출에 의해 보호층 및 표면 안정화층을 제공하는데 사용할 수 있으며, 이는 본 발명의 추가의 주제를 형성한다.

노출시에 광차폐물에 의해 피복물의 일부만이 방사선 조사될 경우에는, 이어서 노출되지 않은 부분은 적합한 용매에 의해 제거할 수 있다. 그러므로 피복된 물질은 또한 인쇄판, 특히 인쇄된 회로를 제조하기 위한 사진기록 재료 및 땀납 절연도료로서 적합하다. 사진 기록물질로서의 용도도 또한 본 발명의 주제를 이룬다.

양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질을 함유하고 산화제 d)를 함유하지 않는 본 발명에 따른 조성물은 특허 문헌 EP-A-0,094,915에 기술된 방법에 의해 경화될 수 있다. 이들 조성물은 가열하여 직접 경화될 수 있다. 2단계 중합반응 방법은 일반식(1)의 철착염을 방사선 조사에 의해 초기에 활성화시킨 후 활성화된 생성 전구체를 예를들면 약 50 내지 120℃의 온도에서 가열하여 경화시키는 방법이 바람직하다. 방사선 조사작용이 광 차폐물을 통해 수행될 경우, 사진상이 형성될 수 있다. 방사선 조사시간은 약 5 내지 60초이며, 열경화 시간은 약 30초 내지 5분이다. 본 발명에 따른 이들 조성물은 고감광도를 가짐을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 조성물은 또한 접착제로서, 또는 퍼티(putty), 충전제 또는 섬유-보강된 복합물 및 적층물을 제조하는데 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 높은 감광도를 가지며, 이는 또한 경화과정중에 노출시간이 짧음을 의미한다. 양이온 작용 및 유리라디칼 작용을 갖는 개시제는 노출과 동시에 생성되며, 이는 중합가능한 물질에 있어서 사용범위를 넓게 한다. 본 발명에 있어서 산화제는 노출후에만 활성을 가지게 되며 방사선 조사에 의해서 경화되도록 한다는 것은 놀라운 일이다. 외부적인 열을 사용하지 않고서도 방사선의 작용에 의해서 통상적으로 경화시킨다는 것은 커다란 장점이다.

다음 실시예들은 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[실시예 a]

(η⁶-톨루엔)(η⁵-사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다 [참조 : Bull, Soc. Chim, France, 2572(1975)].

[실시예 b]

(η⁶-아니솔)(η⁵-사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다

[참조 : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 175 609(1967)].

[실시예 c]

(η^6 -디메톡시벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 테트라플루오로보레이트는 하기 문헌에 따라 제조한다[참조 : J. Chem. Soc. C, 116(1969)].

[실시예 d]

(η^6 -p-클로로톨루엔)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다[참조 : J. Organomet. Chem. 20, 169(1969)].

[실시예 e]

(η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다[참조 : C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. C, 272, 1337(1971)].

[실시예 f]

(η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로안티모네이트는 실시예 e에 따라 제조하되, 단 칼륨 헥사플루오로안티모네이트를 사용한다.

[실시예 g]

(η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로아르세네이트는 실시예 e에 따라 제조하되, 단 칼륨 헥사플루오로아르세네이트를 사용한다.

[실시예 h]

(η^6 -비페닐)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다[참조 : J. Chem. Soc, Chem. Comm. 907(1972)].

[실시예 i]

(η^6 -테트라린)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트는 하기 문헌에 따라 제조한다[참조 : J. Organomet Chem. 101, 221(1975)].

[적용실시예]

[실시예 1]

공업용 에폭시크레졸 노블락(에폭시 함량 4.5당량/kg), 10g, (η^6 -톨루엔)(η^5 -사이클로펜타디에닐) 철(II) 헥사플루오로포스페이트(실시예 a에 따라 제조됨) 0.25g(7×10^{-4} 몰), 9-메틸안트라센

0.25g(1.3×10^{-3} 몰) 및 1-아세톡시-2-에톡시에탄 4g으로 이루어진 용액을 25 μ 의 와이어 닥터(doctor)를 갖는 구리 피복된 에폭시 판에 적용한다. 처음에 습윤 필름을 80℃에서 건조시킨다(무수 필름 두께 : 약 15 μ). 이렇게 하여 제조된 광-중합체 판을 샘플벤치에서 50cm 떨어진 위치에 있는 5000와트의 고압 수은 방전램프에 노출시키며, 이때 21단계 스타우퍼(Stouffer) 감광도표를 기준으로 사용한다[참조 : W.S. Deforest, Photoresist, McGraw-Hill Book Comp., N.Y., page 109 et seq.]. 노출시간은 30초이고 다음에 노출판을 110℃에서 2분 동안 경화시킨다. 이를 1-아세톡시-2-에톡시에탄중에서 현상시키고, 노출되지 않은 부분은 용해시킨다. 그 결과 릴리프 상이 나타나며 No. 5가 상이 형성되는 마지막 단계이다.

[실시예 2 내지 14]

상이한 개시제 및 감광제를 사용하여 실시예 1의 방법을 수행한다.

결과는 표 1에 기재하였다. 개시제(아렌-페로세니움 착물)의 함량은 에폭시크레졸 노블락을 기준으로 하여 항상 2.5중량%이며, 상응하는 감광제 농도는 에폭시크레졸 노블락을 기준으로 항상 1.3mmol이다. 노출은 각 경우에 10, 20 및 30초 동안 수행한다.

[표 1]

실시에 번호	개 시 제 (실시에 번호에 따름)	감 광 제	하기 노출시간 후 상이 형성되는 최종단계		
			10 초	20 초	30 초
1	a	9-메틸안트라센	2	4	5
2	a	2-메틸안트라센	3	4	6
3	b	9-메틸안트라센	3	4	6
4	c	9-메틸안트라센	3	4	6
5	d	9,10-디에톡시안트라센	3	5	6
6	e	2-메틸안트라센	2	4	6
7	f	2-메틸안트라센	12	14	16
8	g	2-메틸안트라센	9	11	14
9	h	9,10-디에톡시안트라센	3	5	6
10	i	9-메틸안트라센	2	4	5
11	a	2,6-디-t-부틸안트라센	2	4	5
12	a	2,7-디-t-부틸안트라센	2	3	5
13	a	2,6-디(5-메톡시카보닐-2-메틸 펜트-2-일)-안트라센	3	4	6
14	a	2,7-디(5-메톡시카보닐-2-메틸 펜트-2-일)-안트라센	3	4	6

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 라디칼 또는 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질 ; 일반식(I)의 철 화합물 하나 이상 ; 일반식(I)의 화합물용 감광제 하나 이상 ; 및 유리라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질을 위한 산화제인 전자수용체 하나 이상으로 이루어진 경화성 조성물.



상기식에서, a는 1 또는 2이고 ; q는 1, 2 또는 3이고 ; L은 2가 내지 7가의 금속 또는 비금속이고 ; Q는 할로겐 원자이고 ; m은 L과 q값의 합에 상응하는 정수이고 ; R¹은 비치환되거나 치환된 η⁶-벤젠이며 ; R²는 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐 음이온이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 전자수용체가 또한 양이온중합 반응에 의해 중합될 수 있는 물질을 위한 산화제로서 존재하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 철 화합물, 또는 철 화합물과 산화제가 중합가능한 물질을 기준으로 하여 0.1 내지 15중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 산화제에 대한 철 화합물의 중량비가 1:10 내지 5:1인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 감광제가 철 화합물을 기준으로 하여 0.1 내지 10중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, R¹이 동일하거나 상이한 할로겐 원자, 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₂-C₁₂-알케닐, C₂-C₁₂-알키닐, C₁-C₈-알콕시, 시아노, C₁-C₈-알킬티오, C₂-C₆-모노카복실산 에스테르, 페닐, C₂-C₅-알카노일 또는 벤조일 그룹에 의해 일치환 또는 다치환된 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, R²가 동일하거나 상이한 C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₆-모노카복실산 에스테르, 시아노, C₂-C₅-알카노일 또는 벤조일 그룹에 의해 일치환 또는 다치환된 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 일반식(I)의 a가 1인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 일반식(I)이 m이 6이고, L이 붕소, 인, 비소 또는 안티몬이고, Q가 붕소이고, Q가 1인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 R^1 이 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 메시틸렌, 클로로벤젠, 클로로톨루엔, 아니솔, 디메톡시벤젠, 비페닐, 도데실벤젠 또는 테트랄린인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 R^2 가 사이클로펜타디에닐 또는 메틸사이클로펜타디에닐 음이온인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 산화제가 유기 하이드로 퍼옥사이드, 유기 과산(peracid) 또는 퀴논인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 산화제가 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 트리페닐메틸 하이드로퍼옥사이드, 테트랄린 하이드로퍼옥사이드, α -메틸테트랄린 하이드로퍼옥사이드, 데칼린 하이드로퍼옥사이드, 퍼벤조산, m-클로로퍼벤조산 또는 벤조퀴논인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 감광제가 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로 방향족 탄화수소, 페논, 특히 아세토펜 및 벤조페논, 벤질, 스틸벤, 폴리아세틸렌, 크산톤 및 티오크산톤, 안트라센, 프탈이미드, 특히 프탈이미드 티오에테르, 및 인접한 CO그룹들을 갖는 디온으로 이루어진 그룹중에서 선택되는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 감광제가 티오크산톤, 프탈이미드, 쿠마린 및 특히 안트라센인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 유기물질이 에폭시수지인 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 유리 라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질이 모노에틸렌계 또는 폴리에틸렌계 불포화 화합물인 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 유리 라디칼 중합반응에 중합될 수 있는 물질이 에폭시수지와 아크릴산, 메타크릴산, 또는 이들산의 혼합물과의 부분에스테르, 또는 폴리올의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르인 조성물.

청구항 19

기질의 적어도 한 표면에 제1항에 따른 조성물의 층을 적용시킨 피복된 물질.

청구항 20

유리 라디칼 또는 양이온 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질을, 일반식(Ⅰ)의 철화합물 하나이상, 일반식(Ⅰ)의 화합물용 감광제 하나이상과 유리라디칼 중합반응에 의해 중합될 수 있는 물질을 위한 산화제인 전자 수용체 하나 이상의 혼합물인 광개시제의 존재하에서, 방사선 작용하에, 경우에 따라 가열에 의해 중합시키는 방법.



상기식에서, a는 1 또는 2이고 ; q는 1, 2 또는 3이고 ; L은 2가 내지 7가의 금속 또는 비금속이고 ; Q는 할로겐 원자이고 ; m은 L과 q값의 합에 상응하는 정수이고 ; R^1 은 비치환되거나 치환된 η^6 -벤젠이며 ; R^2 은 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐 음이온이다.