



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C07C 381/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년08월07일

(11) 등록번호

10-0746506

(24) 등록일자

2007년07월31일

(21) 출원번호	10-2006-7010506(분할)	(65) 공개번호	10-2006-0064700
(22) 출원일자	2006년05월29일	(43) 공개일자	2006년06월13일
심사청구일자	2006년05월29일		
번역문 제출일자	2006년05월29일		
(62) 원출원	특허10-1999-7012590	심사청구일자	2003년06월18일
	원출원일자 : 1999년12월30일	(87) 국제공개번호	WO 1999/01429
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/003750	국제공개일자	1999년01월14일
국제출원일자	1998년06월19일		

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 기니 비사우, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 성가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장

97810422.2

1997년07월01일

유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.

스위스 체하-4057 바젤 클라이맥스트라쎄 141

(72) 발명자

야마토 히토시

일본 효고켄 다카라즈카시 나카야마사쓰키다이 5-2-22-201

블라이어 하르트무트

독일 데-79104 프라이부르크 라인할덴백 21

비르바움 장-뤽

스위스 체하-4102 빈ning겐 브루더홀츠슈트라쎄 17

쿤쯔 마르틴  
독일 데-79588 에프린겐-키르헨 바슬러슈트라쎄 13/5

디틀리커 쿠르트  
스위스 체하-4123 알쉬빌 바젤마트벡 132

데 래오 크리스토프  
독일 데-79238 에렌키르헨 마르크트플라츠 3

아사쿠라 도시카게  
일본 오사카후 미노오시 미노오 4-8-1-102

(74) 대리인  
이병호  
장훈

(56) 선행기술조사문현  
EP0571330 A GB2306958 A

심사관 : 강영진

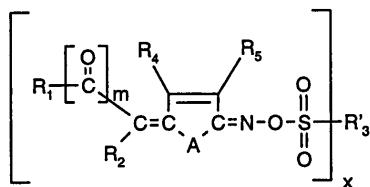
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 신규한 옥심 설포네이트를 함유하는 조성물

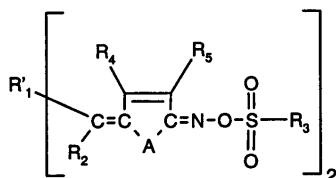
(57) 요약

화학식 1 또는 화학식 2의 신규한 옥심설포네이트 화합물은 잠재성 설폰산으로서 유용하고, 특히 내식막에 사용하기에 특히 유용하다.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

$m$ 은 0 또는 1이고,

$x$ 는 1 또는 2이며,

$R_1$ 은, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 페닐 또는 치환되지 않거나 치환된 헤테로아릴 라디칼이거나,  $m$ 이 0인 경우, 추가로  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐 또는 CN이고,

$R'_1$ 은, 예를 들면,  $C_1-C_{12}$ 알킬렌 또는 페닐렌이며,

$R_2$ 는, 예를 들면,  $R_1$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,

$n$ 은 1 또는 2이며,

$R_3$ 은, 예를 들면,  $C_1-C_{18}$ 알킬이며,

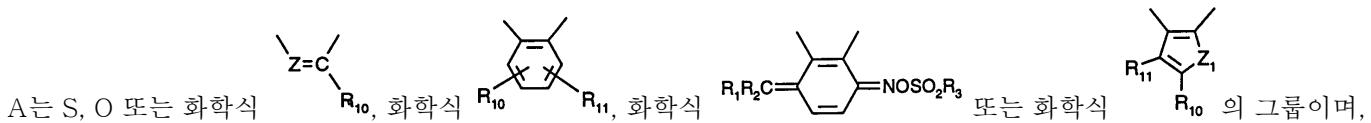
$R_3'$ 는  $x$ 가 1인 경우,  $R_3$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,  $x$ 가 2인 경우 및 화학식 4에서는, 예를 들면,  $C_2-C_{12}$ 알킬렌 또는 페닐렌이고,

$R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립적으로, 예를 들면, 수소, 할로겐 또는  $C_1-C_6$ 알킬이며,

$R_6$ 은, 예를 들면, 수소 또는 페닐이고,

$R_7$  및  $R_8$ 은 서로 독립적으로, 예를 들면, 수소 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬이며,

$R_9$ 는, 예를 들면,  $C_1-C_{12}$ 알킬이고,



$R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 서로 독립적으로  $R_4$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,

$R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로, 예를 들면, 수소 또는  $C_1-C_4$ 알킬이며,

$Z$ 는  $\text{CR}_{11}$  또는  $\text{N}$ 이고,

$Z_1$ 은  $-\text{CH}_2-$ , S, O 또는  $\text{NR}_6$ 이다.

### 특허청구의 범위

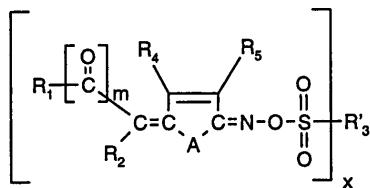
#### 청구항 1.

산의 작용하에 가교될 수 있는 하나 이상의 화합물(a) 또는 산의 작용하에 용해도가 변하는 하나 이상의 화합물(b) 또는 성분(a)와 성분(b)의 혼합물과,

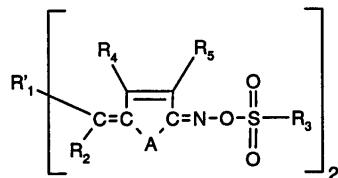
잠산(latent acid) 광개시제로서의 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 하나 이상의 화합물(c)

을 포함하는 조성물.

## 화학식 1



## 화학식 2



위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

$m$ 은 0 또는 1이고,

$x$ 는 1 또는 2이며,

$R_1$ 은 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬, 할로겐, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및  $-S-페닐$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 페닐(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $R_9$  중의 하나 이상의 라디칼을 통하여 페닐 환의 추가의 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및  $-S-페닐$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $R_9$  중의 하나 이상의 라디칼을 통하여 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 추가의 치환체 또는 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및  $-S-페닐$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 헤테로아릴 라디칼(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $R_9$  중의 하나 이상의 라디칼을 통하여 헤테로아릴 환의 추가의 치환체 또는 헤�테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이고,

$m$ 이 0인 경우에는  $R_1$ 은 위에서 정의한 라디칼 이외에  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐 또는 CN일 수도 있으며, 또는

$R_1$ 은 H 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬일 수 있으나, 단,  $R_2$ 는  $R_1$ 과 동시에 H 또는 알킬은 아니며,

$R_1'$ 은  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이고, 이들 중 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌 및 옥시디페닐렌은  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환될 수도 있으며,

$R_2$ 는  $R_1$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, 치환되지 않거나 CN으로 치환된 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$  및  $-S-페닐$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 벤조일이거나, 페녹시카보닐,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴, 디페닐-포스피노일 또는  $NHCONH_2$ 이거나,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 CO 그룹과 함께 5

원 또는 6원 환을 형성하고(당해 환에는 O, S, NR<sub>7</sub> 및 CO 중의 하나 이상이 추가로 포함될 수 있고 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합될 수 있으며, 당해 환은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 페닐, OR<sub>6</sub>, SR<sub>9</sub>, NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> 및 -S-페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된다),

n은 1 또는 2이며,

R<sub>3</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬, 캄포릴, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>할로알킬, 페닐, 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴이고, 이들 중 페닐, 나프틸, 안트라실 및 페난트릴은 치환되지 않거나 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>알킬, 페닐, OR<sub>6</sub>, COOR<sub>9</sub>, -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, SO<sub>2</sub>OR<sub>9</sub> 및 NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있으며,

R'<sub>3</sub>은, x가 1인 경우에는 R<sub>3</sub>에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이며, x가 2인 경우에는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌,

, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이고, 이들 중 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌 및 옥시디페닐렌은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬로 치환될 수도 있으며,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알카노일, 벤조일, 페닐, -S-페닐, OR<sub>6</sub>, SR<sub>9</sub>, NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알콕시카보닐, 페녹시카보닐, S(O)<sub>n</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬로 치환된 S(O)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴, SO<sub>2</sub>O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, SO<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>아릴 또는 NHCONH<sub>2</sub>이거나, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 -C(CR<sub>12</sub>)=(CR<sub>13</sub>)-C(R<sub>14</sub>)=C(R<sub>15</sub>)-이며,

R<sub>6</sub>은 수소, 페닐, 치환되지 않거나 페닐, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬(당해 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이고,

R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬(당해 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이거나, 페닐, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알카노일, 벤조일, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나, R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은, 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며(당해 환에는 -O- 또는 -NR<sub>6</sub>-이 개입될 수 있다),

R<sub>9</sub>는 치환되지 않거나 OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시 또는 이들 둘 다로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬(당해 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이고,

, , , 또는 화학식 A는 S, O, NR<sub>6</sub> 또는 화학식 며,

R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 서로 독립적으로 R<sub>4</sub>에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 함께 -CO-NR<sub>6</sub>CO- 또는 -C(R<sub>12</sub>)=(CR<sub>13</sub>)-C(R<sub>14</sub>)=C(R<sub>15</sub>)-이거나,

R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 할로겐, 페닐, OR<sub>6</sub>, SR<sub>9</sub>, NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, -S-페닐, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알콕시카보닐, 페녹시카보닐, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, S(O)<sub>n</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬로 치환된 S(O)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴, SO<sub>2</sub>OC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, SO<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>아릴 또는 NHCONH<sub>2</sub>이며,

Z는 CR<sub>11</sub> 또는 N이고,

$Z_1$ 은  $-\text{CH}_2^-$ , S, O 또는  $\text{NR}_6$ 이다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 성분(c) 이외의 광개시제, 증감제 및 첨가제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는 조성물.

## 청구항 3.

과장이 180 내지 1,500nm인 광을 제1항에 따르는 조성물에 조사함을 포함하여, 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 칼라 필터, 내식막 재료 및 화상 기록 재료 또는 홀로그래피 화상 기록용 화상 기록 재료를 제조하는 방법.

명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 옥심설포네이트 화합물, 이를 포함하는 광중합성 조성물 및 광을 조사(照射)함으로써 활성화시킬 수 있는 잠재성 설폰산(latent sulfonic acid) 광개시제로서의 당해 화합물의 용도에 관한 것이다.

미국 특허 제4,540,598호에는 감광성 옥심설포네이트와 통상적인 산 경화성 수지를 기본으로 하는 표면 피복 조성물이 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제571 330호에는 340 내지 390nm의 광장, 특히 수은 i선의 방사선 영역(365nm)용 포지티브형 및 네가티브형 감광성 내식막(photoresist)에서 잠산(latent acid) 공여체로서의  $\alpha$ -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질 시아나이드 및  $\alpha$ -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-3-티에닐메틸 시아나이드의 용도가 기재되어 있다. 영국 공개특허공보 제2 306 958호에는 광장이 180 내지 600nm, 특히 390nm 이상인 방사선 영역용의 포지티브형 및 네가티브형 감광성 내식막에서 잠산 공여체로서의 옥심설포네이트의 용도가 기재되어 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

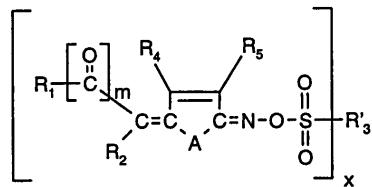
당해 기술분야에서, 열적으로 그리고 화학적으로 안정하며 광에 의해 활성화된 후 다양한 산 촉매된 반응(예: 중축합 반응, 산 촉매된 해중합 반응, 산 촉매된 친전자성 치환 반응 또는 보호 그룹의 산 촉매된 제거 반응)을 위한 촉매로서 사용될 수 있는, 반응성인 비이온성 잠산 공여체에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 또한, 광 조사시, 산으로 전환되어 내식막 제형에서 용해도 억제제로서 작용할 수 있는 화합물도 필요하다. 또한, 조사시 탈색될 수 있는 광잠산(photolatent acid)도 필요하다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 특정 옥심설포네이트가 이러한 반응을 위한 촉매로서 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 특정 화합물의 광학 흡수 스펙트럼은 넓은 범위의 전자기 스펙트럼에 걸쳐 특별히 조정할 수 있다. 또한, 이들은 조사 동안 탈색될 수 있다.

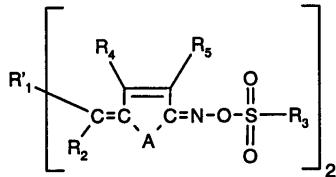
#### 발명의 구성

이러한 옥심설포네이트는, 예를 들면, 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 나타낸다.

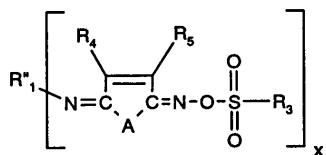
## 화학식 1



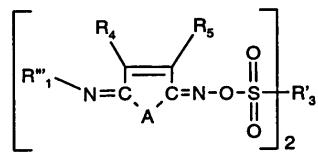
## 화학식 2



## 화학식 3



## 화학식 4



위의 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4에서,

$m$ 은 0 또는 1이고,

$x$ 는 1 또는 2이며,

$R_1$ 은 치환되지 않거나 하나 이상의 라디칼  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S-$ 페닐로 치환된 페닐(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 페닐 환의 추가의 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S-$ 페닐로 치환된 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 추가의 치환체 또는 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다) 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S-$ 페닐로 치환된 헤테로아릴 라디칼(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 헤테로아릴 환의 추가의 치환체 또는 헤�테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이고,  $m$ 이 0인 경우에는  $R_1$ 은 위에 정의한 라디칼 이외에  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐 또는  $CN$ 일 수도 있고, 또는,  $R_2$ 가  $R_1$ 과 동시에 H 또는 알킬이 아닌 경우에는  $R_1$ 은 H 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬일 수 있고,

$R'_1$ 은 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이며,

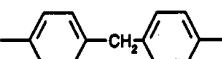
$R''_1$ 은, x가 1인 경우, 치환되지 않거나 하나 이상의 라디칼  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 페닐(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$  및  $SR_9$ 는 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 페닐 환의 추가의 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$  및  $SR_9$ 는 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 추가의 치환체 또는 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다) 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 헤테로아릴 라디칼(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$  및  $SR_9$ 는 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 헤테로아릴 환의 추가의 치환체 또는 헤�테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이거나, x가 2인 경우,  $R_1$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,

$R''_1$ 은 치환되지 않거나 하나 이상의 라디칼  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 페닐(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 페닐 환의 추가의 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 추가의 치환체 또는 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다) 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 헤�테로아릴 라디칼(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 헤�테로아릴 환의 추가의 치환체 또는 헤�테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이며,

$R_2$ 는  $R_1$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, 치환되지 않거나  $CN$ 으로 치환된 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 벤조일이거나, 페녹시카보닐,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴, 디페닐-포스피노일 또는  $NHCONH_2$ 이거나,  $R_1$ 과  $R_2$ 는  $CO$  그룹과 함께 5원 또는 6원 환을 형성하고(당해 환에는  $O$ ,  $S$ ,  $NR_7$  및/또는  $CO$ 이 추가로 개입될 수 있고 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합될 수 있으며, 당해 환은 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된다),

$R_3$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬, 페닐- $C_1-C_3$ 알킬, 캄포릴,  $C_1-C_{10}$ 할로알킬, 페닐, 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴이고, 이들 중 페닐, 나프틸, 안트라실 및 페난트릴은 하나 이상의 라디칼 할로겐,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $C_1-C_{16}$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $COOR_9$ ,  $-OCO-C_1-C_4$ 알킬,  $SO_2OR_9$  및/또는  $NR_7R_8$ 로 치환될 수 있으며,

$R'_3$ 은, x가 1인 경우에는  $R_3$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이며, 화학식 4 및 x가 2인 화학식 1에서는 치환되지 않거나

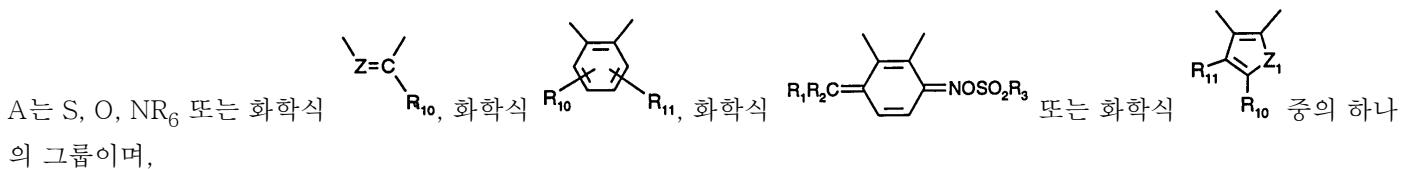
$C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌 또는 옥시디페닐이고,

$R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $C_1-C_6$ 알킬,  $C_1-C_6$ 알콕시,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일, 페닐,  $-S$ -페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$ ,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴 또는  $NHCONH_2$ 이거나, 함께  $-C(R_{12})=C(R_{13})-C(R_{14})=C(R_{15})-$ 이며,

$R_6$ 은 수소, 페닐, 치환되지 않거나 페닐,  $OH$ ,  $C_1-C_{12}$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_2-C_6$ 알카노일로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(여기서,  $C_1-C_{12}$ 알킬에는  $-O-$ 가 추가로 개입될 수 있다)이고,

$R_7$  및  $R_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 OH,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_1-C_6$ 알카노일로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(당해  $C_1-C_{12}$ 알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이거나, 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일,  $C_1-C_6$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,  $R_7$ 과  $R_8$ 은, 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며(당해 환에는 -O- 또는  $-NR_6-$ 이 개입될 수 있다),

$R_9$ 은 치환되지 않거나 OH 및/또는  $C_1-C_4$ 알콕시로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(당해  $C_1-C_{12}$ 알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이고,



$R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 서로 독립적으로  $R_4$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, 함께  $-\text{CO}-\text{NR}_6\text{CO}-$  또는  $-\text{C}(\text{R}_{12})=\text{C}(\text{R}_{13})-\text{C}(\text{R}_{14})=\text{C}(\text{R}_{15})-$ 이거나,

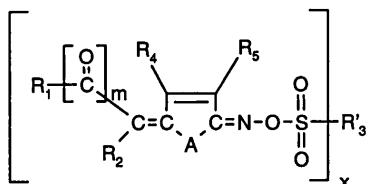
$R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_4$ 알킬, 할로겐, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$ , -S-페닐,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐, CN,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴 또는  $NHCONH_2$ 이며,

$Z$ 는  $CR_{11}$  또는 N이거나,

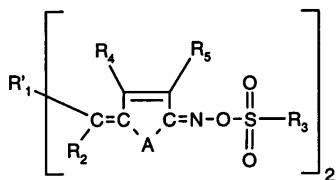
$Z_1$ 은  $-CH_2-$ , S, O 또는  $NR_6$ 이다.

따라서, 본 발명은 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 2

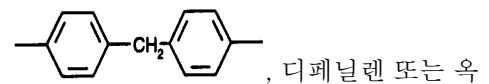


위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

$m$ 은 0 또는 1이거나,

x는 1 또는 2이며,

$R_1$ 은 치환되지 않거나 하나 이상의 라디칼  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬, 할로겐, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 페닐(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 페닐 환의 추가의 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다), 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 추가의 치환체 또는 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다) 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$ ,  $SR_9$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 헤테로아릴 라디칼(여기서, 치환체  $OR_6$ ,  $SR_9$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및/또는  $R_9$ 를 통하여 헤테로아릴 환의 추가의 치환체 또는 헤�테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이고, m이 0인 경우에는  $R_1$ 은 위에서 정의한 라디칼 이외에  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐 또는 CN일 수도 있고, 또는,  $R_2$ 가  $R_1$ 과 동시에 H 또는 알킬이 아닌 경우에는  $R_1$ 은 H 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬일 수 있고,



$R'_1$ 은 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 옥시디페닐렌이며,

$R_2$ 는  $R_1$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, 치환되지 않거나 CN으로 치환된 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된 벤조일이거나, 페녹시카보닐,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴, 디페닐-포스피노일 또는  $NHCONH_2$ 이거나,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 CO 그룹과 함께, 5원 또는 6원 환을 형성하고(당해 환에는 O, S,  $NR_7$  및/또는 CO가 추가로 개입될 수 있고 하나 이상의 벤조 라디칼이 융합될 수 있으며, 당해 환은 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$  및/또는  $-S$ -페닐로 치환된다),

n은 1 또는 2이며,

$R_3$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬, 페닐- $C_1-C_3$ 알킬, 캄포릴,  $C_1-C_{10}$ 할로알킬, 페닐, 나프틸, 안트라실 또는 페난트릴이고, 이들 중 페닐, 나프틸, 안트라실 및 페난트릴은 하나 이상의 라디칼 할로겐,  $C_1-C_4$ 할로알킬, CN,  $NO_2$ ,  $C_1-C_{16}$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $COOR_9$ ,  $-OCO-C_1-C_4$ 알킬,  $SO_2OR_9$  및/또는  $NR_7R_8$ 로 치환될 수도 있으며,

$R'_3$ 은, x가 1인 경우에는  $R_3$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이며, x가 2인 경우에는  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌,

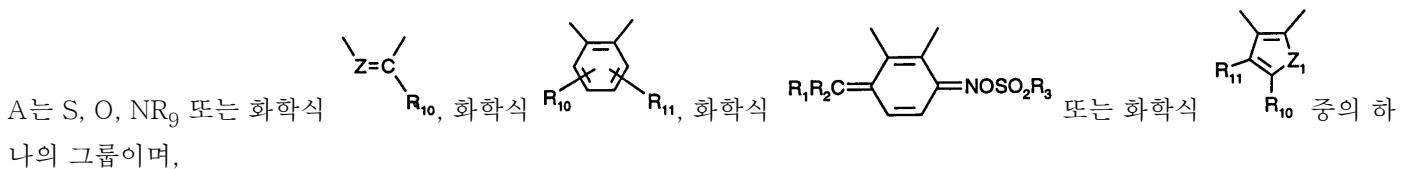
, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이고, 이들 중 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌 및 옥시디페닐렌은  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환될 수도 있으며,

$R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $C_1-C_6$ 알킬,  $C_1-C_6$ 알콕시,  $C_1-C_4$ 할로알킬, CN,  $NO_2$ ,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일, 페닐,  $-S$ -페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$ ,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴 또는  $NHCONH_2$ 이거나, 함께  $-C(R_{12})=C(R_{13})-C(R_{14})=C(R)_{15}-$ 이며,

$R_6$ 은 수소, 페닐, 치환되지 않거나 페닐, OH,  $C_1-C_{12}$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_2-C_6$ 알카노일로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(당해  $C_1-C_{12}$ 알킬에는  $-O-$ 이 추가로 개입될 수 있다)이고,

$R_7$  및  $R_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 OH,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_1-C_6$ 알카노일로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(당해  $C_1-C_{12}$ 알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)거나, 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일,  $C_1-C_6$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,  $R_7$ 과  $R_8$ 은, 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며(당해 환에는 -O- 또는  $-NR_6-$ 이 개입될 수 있다),

$R_9$ 은 치환되지 않거나 OH 및/또는  $C_1-C_4$ 알콕시로 치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬(당해  $C_1-C_{12}$ 알킬에는 -O-가 추가로 개입될 수 있다)이고,



$R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 서로 독립적으로  $R_4$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이거나, 함께  $-CO-NR_6CO-$  또는  $-C(R_{12})=C(R_{13})-$   $C(R_{14})=C(R_{15})-$ 이고,

$R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_4$ 알킬, 할로겐, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $NR_7R_8$ , -S-페닐,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐, 페녹시카보닐, CN,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 알킬, 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{12}$ 아릴,  $SO_2O-C_1-C_6$ 알킬,  $SO_2O-C_6-C_{10}$ 아릴 또는  $NHCONH_2$ 이며,

$Z$ 는  $CR_{11}$  또는 N이고,

$Z_1$ 은  $-CH_2-$ , S, O 또는  $NR_6$ 이다.

$C_1-C_{18}$ 알킬은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면,  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_8$ 알킬,  $C_1-C_6$ 알킬 또는  $C_1-C_4$ 알킬이다. 예를 들면, 메틸, 애틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 웬틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸웬틸, 2-애틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 웬타데실, 헥사데틸, 헵타데실 및 옥타데실이다. 예를 들면,  $R_3$ 은  $C_1-C_8$ 알킬, 특히  $C_1-C_6$ 알킬, 바람직하게는 메틸, 이소프로필 또는 부틸과 같은  $C_1-C_4$ 알킬이다.

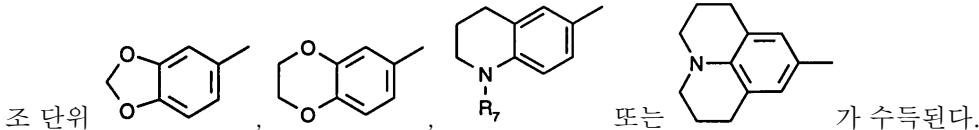
$C_1-C_{16}$ 알킬 및  $C_1-C_{12}$ 알킬도 마찬가지로 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, 상응하는 탄소수까지는 위에서 정의한 바와 같다. 예를 들면,  $C_1-C_8$ 알킬, 특히,  $C_1-C_6$ 알킬, 바람직하게는, 메틸 또는 부틸과 같은  $C_1-C_4$ 알킬이 관심을 끈다. -O- 또는 -S-가 1회 또는 수회 개입된  $C_2-C_{12}$ 알킬에는 -O- 또는 -S-가, 예를 들면, 1 내지 5회, 예를 들면, 1 내지 3회 또는 1 또는 2회 개입된다. 이로 인해,  $-S(CH_2)_2OH$ ,  $-O(CH_2)_2OH$ ,  $-O(CH_2)_2OCH_3$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2-O-CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ ,  $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ [여기서,  $y$ 는 1 내지 5이다],  $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$  또는  $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 과 같은 구조 단위가 생성된다.

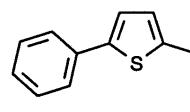
$C_5-C_{12}$ 사이클로알킬은, 예를 들면, 사이클로웬틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 특히 사이클로웬틸 및 사이클로헥실, 바람직하게는 사이클로헥실이다.

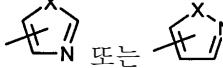
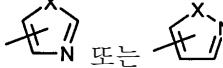
$C_2-C_{12}$ 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면,  $C_2-C_8$ 알킬렌,  $C_2-C_6$ 알킬렌 또는  $C_2-C_4$ 알킬렌이다. 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 웬틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 및 도데실렌이다. 예를 들면,  $R_3$ 은  $C_1-C_8$ 알킬렌, 특히  $C_1-C_6$ 알킬렌, 바람직하게는 메틸렌 또는 부틸렌과 같은  $C_1-C_4$ 알킬렌이다.

치환된 페닐은 페닐 환에 1 내지 5개, 예를 들면, 1개, 2개 또는 3개, 특히 1개 또는 2개의 치환체를 갖는다. 페닐 환의 4위 치, 3,4위치, 3,5위치 또는 3,4,5위치에서 치환되는 것이 바람직하다. 라디칼 나프틸, 페난트릴, 헤테로아릴 및 안트라실이 하나 이상의 라디칼로 치환되는 경우, 이들은, 예를 들면, 일치환 내지 오치환되고, 예를 들면, 일치환, 이치환 또는 삼치환되며, 특히 일치환 또는 이치환된다.

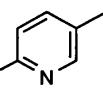
$R_1$ 이  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$  및/또는  $SR_9$ 로 치환된 페닐 라디칼이고 치환체  $OR_6$ ,  $NR_7R_8$  및  $SR_9$ 가 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  또는  $R_9$ 를 통하여 페닐 환의 다른 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우, 예를 들면, 구

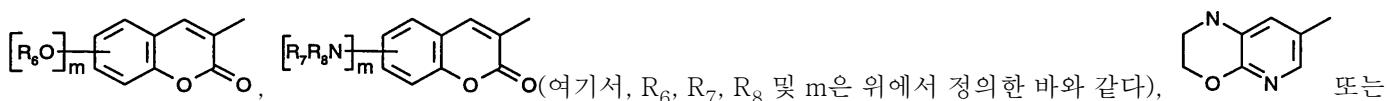
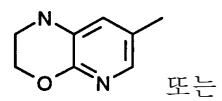


본원에서, 용어 "헤테로아릴"은 치환되지 않거나 치환된 라디칼, 예를 들면, 2-티에닐,  (여

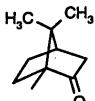
기서,  $R_7$  및  $R_8$ 은 위에서 정의한 바와 같다), 티안트레닐, 이소벤조푸라닐, 크산테닐, 페녹산티이닐,  또는  [여기서, X는 S, O 또는  $NR_7$ (여기서,  $R_7$ 은 위에서 정의한 바와 같다)이다]를 나타낸다. 이의 예는 피라졸릴, 티아졸릴, 옥

사졸릴, 이소티아졸릴 또는 이속사졸릴이다. 또한, 예를 들면, 푸릴, 피롤릴, 1,2,4-트리아졸릴,  또는 용융된 방향족 그룹을 갖는 5원 환 헤테로사이클(예: 벤즈이미다졸릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 벤즈옥사졸릴 및 벤조티아졸릴)을 포함한다.

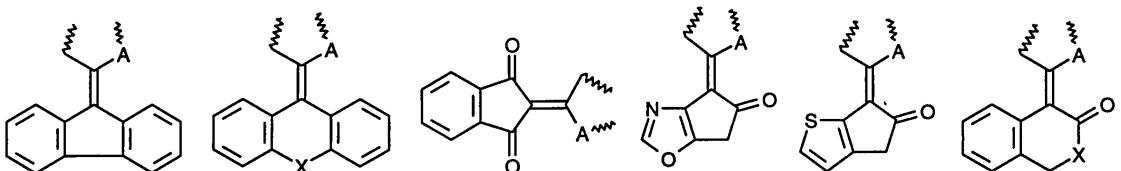
"헤테로아릴"의 다른 예는, 피리딜, 특히 3-피리딜,  (여기서,  $R_6$ 은 위에서 정의한 바와 같다), 피리미디닐, 피라지닐, 1,3,5-트리아지닐, 2,4-디아지닐, 2,2-디아지닐, 2,3-디아지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 페녹사지닐 또는 페나지닐이다. 본원에서, 용어 "헤테로아릴"은 라디칼 티오크산틸, 크산틸,

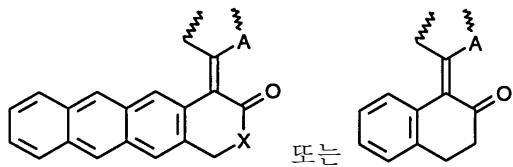
 또는 (여기서,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $m$ 은 위에서 정의한 바와 같다),  또는

안트라퀴노닐도 나타낸다. 각각의 헤�테로아릴은 위에서 정의한 치환체 또는 청구의 범위 제1항에 나타낸 치환체를 가질 수 있다.

캄포릴은  이다.

$R_1$  및  $R_2$ 가 CO 그룹과 함께 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우, 이는, 예를 들면, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 피란 또는 피페리딘 환이다. 이러한 환에, 예를 들면, 벤조, 나프토, 안트라세노, 페난트레노 또는 헤테로아릴 라디칼이 융합되어





[여기서, "~~~~"은 화학식 1의 나머지 부분이고, X는 S, O 또는 NR<sub>7</sub>(여기서, R<sub>7</sub>은 위에서 정의한 바와 같다)이다]와 같은 구조를 형성할 수 있으며, 당해 구조에서 방향족 환은 위에서 정의한 치환체 및 청구의 범위 제1항에 정의한 치환체를 추가로 가질 수 있다. 명백하게, 이들 구조가 염밀히 "R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>이 함께" 이루는 구조가 아니지만, 최종 화합물의 일부를 나타낸다. 이들은, 예를 들면, 또한, 테트라하이드로나프탈렌, 디하이드로안트라센, 인단, 크로만, 플루오렌, 크산텐 또는 티오크산텐 환 시스템이다. 환이 카보닐 그룹을 포함하는 경우, 예를 들면, 벤조퀴논, 나프토퀴논 또는 안트라퀴논 라디칼이 형성된다.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알카노일은, 예를 들면, 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일 또는 헥사노일, 특히 아세틸이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시는, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로포시 및 부톡시이고, 알콕시 그룹 중의 탄소수 2 이상의 알킬 라디칼은 분지화될 수도 있다.

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알콕시카보닐은 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>알킬)-O-C(O)-(여기서, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>알킬은 상응하는 탄소수까지는 위에서 정의한 바와 같다)이다. 예를 들면, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로포시카보닐, 부톡시카보닐 또는 펜틸옥시카보닐이고, 알콕시 그룹 중의 탄소수 2 이상의 알킬 라디칼은 분지화될 수도 있다.

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>할로알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬은 할로젠으로 일치환되거나 다치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>알킬이고, 여기서, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬은, 예를 들면, 위에서 정의한 바와 같다. 알킬 라디칼에는, 예를 들면, 1 내지 3개 또는 1개 또는 2개의 할로젠 치환체가 있다. 예를 들면, 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이다.

할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소 또는 불소, 바람직하게는 염소이다.

치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬로 치환될 수 있는 그룹 S(O)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>아릴에서, 아릴 라디칼은 폐닐, 토실, 도데실페닐설포닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이다.

페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬은, 예를 들면, 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필, α-메틸벤질 또는 α,α-디메틸벤질, 특히 벤질이다.

옥시디페닐렌은 이다.

R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께, -O- 또는 -NR<sub>6</sub>-이 개입될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하는

경우, 예를 들면, 또는 의 구조가 수득된다.

m이 0이고, x가 1이며, R<sub>1</sub>이 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 폐닐, OR<sub>6</sub>, SR<sub>9</sub>, -S-폐닐, 할로겐 및/또는 NR<sub>7</sub>R<sub>6</sub>으로 치환된 폐닐(여기서, 치환체 OR<sub>6</sub> 및 NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>은 라디칼 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및/또는 R<sub>8</sub>을 통하여 폐닐 환의 추가의 치환체 또는 폐닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다) 또는 치환되지 않은 폐닐이고, R'<sub>1</sub>이 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬로 치환된

폐닐렌, 나프틸렌, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌인 화학식 1 및 화학식 2의 화합물이 바람직하다.

$x$ 가 1이고,  $m$ 이 0이며,  $R_1$ 이 치환되지 않은 페닐 또는  $C_1-C_4$ 알킬,  $C_1-C_4$ 알콕시 또는 할로겐으로 1회 또는 2회 치환된 페닐이며,  $R_2$ 가 CN이고,  $R_3$ 이  $C_1-C_{16}$ 알킬 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_4$ 알킬로 치환된 페닐이며,  $R_4$  및  $R_5$ 가 서로 독립적으



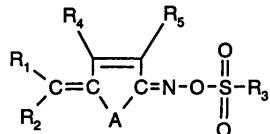
$R_{10}$ 의 그룹이며,  $Z$ 가  $CR_{11}$ 이고,  $R_{10}$  및  $R_{11}$ 이 수

로 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는  $C_1-C_4$ 알콕시이고,  $A$ 가  $-S-$  또는 화학식

소인 화학식 1의 화합물이 흥미로운 화합물이다.

$m$ 이 0이고  $x$ 가 1인 화학식 1의 화합물이 특히 바람직하고, 아래에 화학식 1a의 화합물로 나타낸다.

화학식 1a



위의 화학식 1a에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $A$ 는 위에서 정의한 바와 같다.

$R_1$ 이 치환되지 않은 페닐 또는  $C_1-C_4$ 알킬,  $OR_6$  또는 할로겐으로 1회 또는 2회 치환된 페닐이거나, 나프틸 또는 티에닐이고,  $R_2$ 가 CN이며,  $R'_3$ 이  $R_3$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,  $C_1-C_{16}$ 알킬, 카포릴, 치환되지 않은 페닐 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $C_1-C_4$ 알킬티오,  $NO_2$  또는 할로겐으로 1 내지 5회 치환된 페닐이고,  $R_4$  및  $R_5$ 가 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_4$ 알킬,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $NR_7R_8$  또는 페닐이거나, 함께  $-C(R_{12})=C(R_{13})-C(R_{14})=C(R_{15})-$ 이며,  $R_6$ 이  $C_1-C_4$ 알킬 또는  $C_1-C_4$ 알킬설포닐이고,  $R_7$  및  $R_8$ 이 서로 독립적으로 수소 또는 페닐이며,  $A$ 가  $-S-$ ,  $NR_6$  또는 화학

식  $\begin{array}{c} \backslash \\ Z=C \\ / \end{array}$   $R_{10}$ 의 그룹이고,  $Z$ 가  $CR_{11}$  또는  $N$ 이며,  $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$  및  $R_{15}$ 가 수소인 화학식 1a의 화합물이 바람직하다.

$R_1$ 이 치환되지 않거나  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $OR_6$ ,  $SR_9$ ,  $-S-$ 페닐 및/또는  $NR_7R_8$ 로 일치환 또는 다치환된 헤테로아릴 라디칼 (여기서, 치환체  $OR_6$  및  $NR_7R_8$ 은 라디칼  $R_6$ ,  $R_7$  및/또는  $R_8$ 을 통하여 추가의 치환체 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)인 화학식 1a의 화합물도 흥미롭다.

$R'_1$ 이 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된 페닐렌, 나프틸렌, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌인 화학식 2의 화합물도 흥미롭다.

$R_2$ 가 CN,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_nC_6-C_{10}$ 아릴인 화학식 1a 및 화학식 2의 화합물을 언급할 수 있다.

$R_1$  및  $R_2$ 가 CN,  $C_2-C_6$ 알콕시카보닐,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $S(O)_nC_1-C_6$ 알킬 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_{12}$ 알킬로 치환된  $S(O)_n-C_6-C_{10}$ 아릴인 화학식 1a 또는 화학식 2의 화합물이 또 다른 예이다.

$R_1$ 이 페닐(위에서 정의한 바와 같이 치환됨) 또는 헤테로아릴 라디칼(위에서 정의한 바와 같이 치환됨)이고,  $R_2$ 가 CN인 화학식 1a 또는 화학식 2의 화합물이 가장 바람직하다.

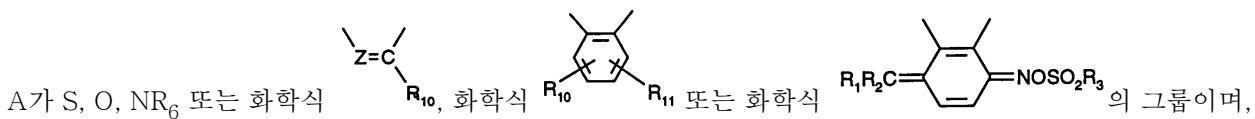
$R_6$ 이 치환되지 않거나 OH,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_2-C_6$ 알카노일로 치환되고 -O-가 추가로 개입될 수 있는  $C_1-C_6$ 알킬인 화학식 1a 및 화학식 2의 화합물이 특히 바람직하다.

$R_3$ 이  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{10}$ 할로알킬, 또는 치환되지 않거나 할로겐,  $NO_2$ ,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $C_1-C_{16}$ 알킬 또는  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $OR_4$ ,  $COOR_7$  및/또는  $-OCO-C_1-C_4$ 알킬로 치환된 페닐인 화학식 1a 또는 화학식 2의 화합물도 바람직하다.

$R_4$  및  $R_5$ 가 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $C_1-C_6$ 알콕시,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $NO_2$ ,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일 또는  $OR_6$ 이거나, 함께  $-CH=CH-CH=CH-$ 이고,

$R_7$  및  $R_8$ 이 서로 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 OH,  $C_1-C_4$ 알콕시,  $C_1-C_{12}$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 및/또는  $C_1-C_6$ 알카노일로 치환되고 -O-로 추가로 개입될 수 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬이거나, 페닐,  $C_2-C_6$ 알카노일, 벤조일,  $C_1-C_6$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프탈설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나, 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며(당해 환에는 -O- 또는  $-NR_6-$ 가 개입될 수 있다),

$R_9$ 가 치환되지 않거나 OH 및/또는  $C_1-C_4$ 알콕시로 치환되고 -O-가 추가로 개입될 수 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬이며,



$R_{10}$  및  $R_{11}$ 이 서로 독립적으로  $R_4$ 에 대해 정의한 라디칼들 중의 하나이고,

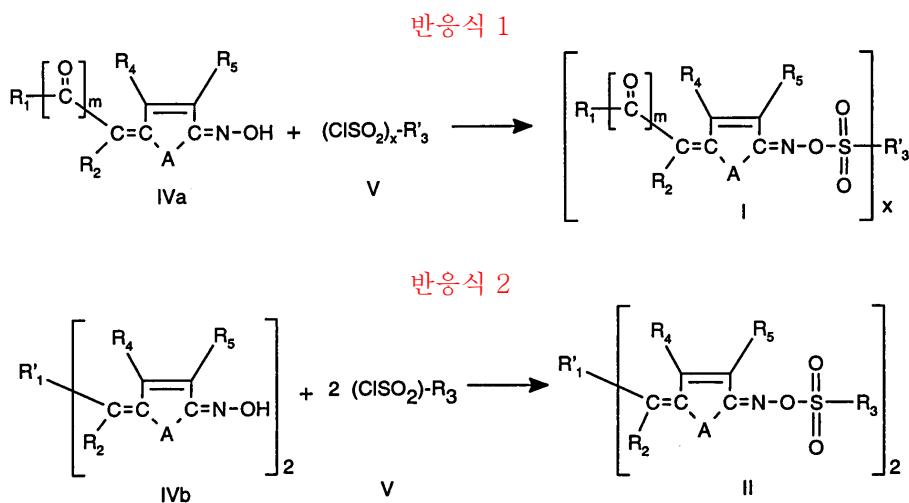
$Z$ 가 CR<sub>11</sub> 또는 N인 화학식 1a 및 화학식 2의 화합물이 바람직하다.

본 발명에 따르는 화합물의 특정 예는 (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴, (4-(4-메틸페닐설포닐옥시이미노)-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-3-메틸사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, 비페닐-4-일-(4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-2,5-디클로로사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메톡시페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-클로로페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-나프탈렌-1-일-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2-메톡시페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2,6-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-(3-니트로-5-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시이미노)-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-펜타플루오로페닐설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-에틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2-클로로페닐)-아세토니트릴, (5-부틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-6-메톡시-5H-파리딘-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-3-페닐사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-클로로페닐)-아세토니트릴, (5-(3-니트로-5-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-부틸-5-메틸설포닐옥

시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-4H-나프탈렌-1-일리덴)-(4-클로로페닐)-아세토니트릴, (5-펜타플루오로페닐설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-메틸설포닐옥시페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메톡시페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-3-페닐아미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-(4-메틸페닐설포닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-부틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-옥틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-이소프로필설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-부틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-옥틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-(4-메틸페닐)설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (4-(4-도데실페닐)설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(2,4-디클로로페닐)-아세토니트릴, (5-(2,4,6-트리메틸페닐설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸티오페닐)-아세토니트릴, (5-(10-캄포르설포닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-(2-프로필티오)페닐)-아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-디메틸아미노페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸티오페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-2-프로필)페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-메틸티오페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-디메틸아미노페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-디메톡시페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(4-디메틸아미노페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴이다.

또한, 본 발명은 화학식 1, 화학식 1a 및 화학식 2의 화합물의 이성체 형태의 혼합물에 관한 것이다. 옥심설포네이트는 신(syn)(시스, Z) 또는 안티(anti)(트란스, E) 형태 둘 다 또는 두 가지 기하이성체들의 혼합물로서 존재할 수 있다. 또한, 치환된 메틸리덴 그룹  $C(R_1)R_2$ 는 두 가지 이성체(시스 및 트란스)를 나타낼 수 있다.  $R_4$ ,  $R_5$  및 A에 따라, 기하이성체를 생성시킬 수 있다. 본 발명에서, 각각의 기하이성체와 두 개, 세 개 또는 네 개의 기하이성체들의 혼합물을 둘 다 사용할 수 있다.

(화학식 1, 화학식 1a 및 화학식 2의) 옥심설포네이트는 문헌에 기재되어 있는 방법으로 제조할 수 있는데, 예를 들면, (화학식 4a 및 화학식 4b의) 적합한 유리 옥심을 (화학식 5의) 살포산 할라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.



위의 반응식 1 및 반응식 2에서,

$R_1$ ,  $R_1'$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , A, m 및 x는 위에서 정의한 바와 같다.

이들 반응은 염기(예: 트리에틸아민과 같은 3급 아민)의 존재하에 테트라하이드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드(DMF)와 같은 불활성 용매에서 수행할 수 있거나, 옥심의 염을 설폰산 할라이드와 반응시켜 수행할 수 있다. 이들 방법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제048 615호에 기재되어 있다. 옥심의 나트륨 염은, 예를 들면, 당해 옥심을 DMF 중의 나트륨 알콜레이트와 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

반응에 필요한 화학식 4a의 옥심은, 공지된 과정에 따라, 예를 들면, 문헌[참조: R. B. Davis, L. C. Pizzini & E. J. Bara, J. Org. Chem. 26, 4270(1961), P. Fournary and T. Marey, Bull. Soc. Chim. Fr. 3223(1968)]에 기재된 바와 같이 극성 용매(예: 메탄올 또는 DMF) 속에서 염기(예: 나트륨 메톡사이드 또는 수산화칼륨)의 존재하에 벤질 시아나이드 또는 시아노메틸 헤테로사이클을 니트로벤젠 또는 니트로나프탈렌과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. -80 내지 80°C, 특히, -10 내지 60°C의 온도가 반응에 적합하다. 또한, 화학식 4a의 옥심 중간체를 제조하기 위해서는 상전이 촉매가 적합하다. 케이. 다키하시(K. Takahashi) 등의 문헌[참조: K. Takahashi, T. Tsuboi, K. Yamada, H. Iida, Nippon Kagaku Kaishi 144-7(1976); Chemical Abstract NO. 84: 105162]에는 니트로벤젠을 벤질 시아나이드와 반응시키기 위한 50%의 수성 수산화나트륨 및 벤질트리에틸 암모늄 클로라이드의 용도가 기재되어 있다. 또한, 화학식 4a 및 화학식 4b의 옥심은 다양한 약제학적 화합물을 합성하기 위한 중간체로서(미국 특허 제5,043,327호 및 제5,521,187호, 및 유럽 공개특허공보 제371 564호, 제541 153호 및 제524 551호 참조) 또는 UV 흡수제(미국 특허 제3,374,248호 참조)로서 사용하기 위해 제조되었다.

옥심은 적합한 카보닐 또는 티오닐카보닐 화합물을 하이드록실아민 또는 하이드록실암모늄 염과 반응시킴으로써 수득할 수도 있다.

예를 들면, 할로설폰화 또는 리드 반응(Reed reaction)에 의한(화학식 5의) 설폰산 할라이드의 제조는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있고, 예를 들면, 통상적인 화학책에 기재되어 있다.

또한, 본 발명은, 산의 작용하에 가교될 수 있는 화합물을 위한 광개시제 및/또는 산의 반응하에 용해도가 변하는 화합물을 위한 용해도 억제제로서의 위에서 기재한 화학식 1 및 화학식 2의 화합물의 용도에 관한 것이다.

광가교성 조성물에서, 옥심설포네이트는 잠재성 경화 촉매로서 작용하고, 광을 사용하여 조사시키는 경우, 가교 반응을 촉매하는 산을 방출한다. 또한, 방사선에 의해 방출된 산은, 예를 들면, 중합체 구조로부터의 적합한 산 민감성 보호 그룹의 제거 또는 중합체 주쇄에 산 민감성 그룹을 포함하는 중합체의 분리를 촉매할 수 있다. 다른 용도는, 예를 들면, 산 민감성 보호 그룹에 의해 보호된 안료의 pH 또는 용해도의 변화를 기준으로 하는 색상 변화 시스템이다.

최종적으로, 수성 알칼리 현상액에 난용성인 옥심설포네이트는 유리 산으로의 광유도된 전환에 의해 현상액에 용해될 수 있게 되고, 그 결과 적당한 필름 형성 수지와 함께 용해도 억제제로서 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 산의 작용하에 가교될 수 있는 하나 이상의 화합물(a) 및/또는 산의 작용하에 용해도가 변하는 하나 이상의 화합물(b)와 잡산 광개시제로서의 위에 기재된 하나 이상의 화학식 1 또는 화학식 2 화합물(c)을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 성분(c) 이외의 광개시제, 증감제 및/또는 첨가제를 추가로 포함할 수도 있다.

산 촉매에 의해 가교될 수 있는 수지는, 예를 들면, 다관능성 알콜 또는 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지 및 폴리에스테르 수지의 혼합물 또는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐아세탈 또는 폴리비닐 알콜과 다관능성 아세탈 유도체와의 혼합물이다. 특정 조건하에는, 예를 들면, 아세탈 관능화 수지의 산 촉매된 자가 축합도 가능하다.

또한, 옥심설포네이트는, 예를 들면, 광에 의해 활성화될 수 있는, 실록산 그룹 함유 수지용 경화제로서 사용할 수 있다. 이들 수지는, 예를 들면, 산 촉매된 가수분해에 의해 자가 축합되거나 수지의 제2 성분(예: 다관능성 알콜, 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지 또는 폴리에스테르 수지, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세탈 또는 폴리비닐 알콜)과 함께 가교될 수 있다. 이러한 유형의 폴리실록산의 중축합에 대해, 예를 들면, 문헌[참조: J. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989]에 기재되어 있다.

이러한 반응에서, 다양한 광장의 광을 사용하여 조사시키는 경우, 산이 방출되는 것이 바람직하다. 놀랍게도, 구조적으로 신규한 옥심설포네이트는 열적으로 및 화학적으로 안정하며, 광으로 조사시키는 경우, 산을 방출시킬 수도 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이들은 노광된 후 탈색되는데, 이러한 특성은, 광에 의해 조사된 조성물의 두께 전반에 걸쳐 산이 균일하게 생성되는데 매우 도움이 되며, 가시광을 사용하여 무색 제품을 제조하거나 두꺼운 층을 경화시키는 데 사용된다.

옥심설포네이트는 광에 의해 활성화될 수 있는, 산 경화성 수지용 경화제로서 사용할 수 있다. 적합한 산 경화성 수지는 산 촉매(예: 아미노플라스틱 또는 폐놀성 래졸 수지)에 의해 경화가 촉진될 수 있는 모든 수지이다. 이들 수지는, 특히 멜라민 수지, 우레아 수지, 에폭시 수지, 폐놀 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알카드 수지이지만, 특히 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 또는 알카드 수지와 멜라민 수지와의 혼합물이다. 아크릴 개질된 폴리에스테르 수지 및 알카드 수지와 같은 개질된 표면 피복 수지도 포함된다. 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알카드 수지라는 표현을 포괄하는 수지의 각각의 종류의 예가, 문헌[참조: Wagner, Sarx/Lackkunstharze(Munich, 1861), pages 86 to 123 and 229 to 238, Ullmann/Encyclopadie der techn. Chemie, 4th Edition, Volume 15(1978), pages 613 to 628, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff.]에 기재되어 있다.

당해 조성물은, 예를 들면, 표면 피복물로서 사용될 수 있다. 표면 피복물은 아미노 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 이의 예는 에테르화되거나 에테르화되지 않은 멜라민, 우레아, 구아닌 또는 뷰렛 수지이다. 산 촉매는 메틸화되거나 부틸화된 멜라민 수지(예: N-메톡시메틸-멜라민 또는 N-부톡시메틸-멜라민) 또는 메틸화되고/부틸화된 글루콜루릴과 같은 에테르화된 아미노 수지를 포함하는 표면 피복제를 경화시키는 데 특히 중요하다. 다른 수지 조성물의 예는 다관능성 알콜 또는 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지 및 폴리에스테르 수지의 혼합물 또는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알콜과 다관능성 디하이드로프로파닐 유도체(예: 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산의 유도체)와의 혼합물이다. 위에서 언급한 바와 같이, 예를 들면, 폴리실록산은 산 촉매를 사용하여 가교시킬 수도 있다. 표면 피복물을 제조하기에 적합한 기타의 양이온 중합 가능한 물질은 비닐 에테르(예: 메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르), 사이클릭 비닐 에테르[예: 3,4-디하이드로-2-포르밀-2H-피란(이량체 아크롤레인) 또는 2-하이드록시메틸-3,4-디하이드로-2H-피란의 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산 에스테르], 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트 및 비닐 스테아레이트), 모노올레핀 및 디올레핀(예: α-메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카바졸)과 같은 양이온 메카니즘에 의해 중합 가능한 에틸렌계 불포화 화합물이다.

특정한 목적을 위해, 중합 가능한 불포화 그룹을 포함하는 단량체성 또는 올리고머성 성분을 갖는 수지 혼합물을 사용한다. 이러한 표면 피복물은 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 사용하여 경화시킬 수도 있다. 이러한 공정에서, 라디칼 중합 개시제(a) 또는 광개시제(b)를 추가로 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 열처리 동안 불포화 그룹의 중합을 개시하고, 광개시제는 UV 조사 동안 불포화 그룹의 중합을 개시한다.

본 발명에 따라, 광에 의해 활성화될 수 있는 조성물은 성분(c) 이외의 광개시제, 중감제 및/또는 첨가제를 추가로 포함할 수 있거나, 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 추가의 광개시제, 중감제 및/또는 첨가제와 함께 사용할 수 있다.

추가의 광개시제의 예는 벤조페논, 아세토페논 유도체(예: α-하이드록시사이클로알킬페닐 케톤, 디알콕시아세토페논, α-하이드록시-α-세토페논, α-아미노-α-세토페논, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈), 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 또는 티타노센과 같은 라디칼 광개시제이다. 특히 적합한 추가의 광개시제의 예는 1-(4-도데실-벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-(4-이소프로필벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(아크릴로일옥시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 디페닐 케톤, 페닐-1-하이드록시-사이클로헥실 케톤, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노-프로판, 1-(3,4-디메톡시페닐)-2-벤질-2-디메틸아미노-부탄-1-온, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄, 벤질 디메틸 케탈, 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티타늄, 트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜틸)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜틸-옥시페닐-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드이다. 추가의 적합한 추가의 광개시제는 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 20의 제35행 내지 칼럼 21의 제35행에 밝혀져 있다. 다른 예는 트리할로메틸트리아진 유도체 또는 헥사아릴비스이미다졸릴 화합물이다. 추가의 광개시제의 또 다른 예는 미국 특허 제4,772,530호, 유럽 공개특허공보 제775 706호, 영국 특허 제2307474호, 영국 특허 2307473호 및 영국 특허 제2304472호에 기재되어 있는 봉산염 화합물이다. 봉산염 화합물은, 예를 들면, 염료 양이온과 같은 전자 수용체 화합물 또는 티오크산톤 유도체와 함께 사용하는 것이 바람직하다.

추가의 광개시제의 또 다른 예는 과산화물 화합물(예: 벤조일 퍼옥사이드)(다른 적합한 과산화물은 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 19의 제17행 내지 제25행에 기재되어 있음), 양이온성 광개시제(예: 방향족 설포늄 또는 요오도늄 염)(예: 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 18의 제60행 내지 칼럼 19의 제10행에 기재되어 있음) 또는 사이클로펜타디에닐-아렌-철(II) 치물 염[예: (η<sup>6</sup>-이소프로필벤젠)(η<sup>5</sup>-사이클로펜타디에닐)-철(II) 헥사플루오로포스페이트]이다.

표면 피복물은 유기 용매 또는 물 중의 표면 피복 수지의 용액 또는 분산액일 수 있지만, 이들은 용매를 함유하지 않을 수도 있다. 특히 흥미로운 것은 용매 함량이 낮은 표면 피복물, 소위 "하이 솔리드 표면 피복물", 및 분말 피복 조성물이다. 표면 피복물은, 예를 들면, 다층 피복제용 마무리 가공 락커로서 자동차 산업에서 사용되는 투명 락커이다. 또한, 이들은 무기 또는 유기 화합물일 수 있는 안료 및/또는 충전제 및 금속 효과 마무리 가공용 금속 분말을 포함할 수도 있다.

표면 피복물은 또한 표면 피복 기술분야에서 통상적인 특정 부가제(예: 유동 개선제, 텍스트로픽제, 균전제, 소포제, 습윤제, 접착 측진제, 광안정제, 산화방지제 또는 중감제)를 비교적 소량으로 포함할 수도 있다.

하이드록시페닐-벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조페논, 옥살산 아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 종류와 같은 UV 흡수제를 광안정제로서 본 발명에 따르는 조성물에 첨가할 수 있다. 각각의 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을, 입체 장애 아민(HALS)을 첨가하거나 첨가하지 않고 사용할 수 있다.

이러한 UV 흡수제 및 광안정제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸 [예: 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-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(a,a-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸; 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-(2-(2-에틸-헥실옥시)-카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-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 에스테르 교환반응 생성물; 및  $[R-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_3]_2$ -(여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다)].

2. 2-하이드록시벤조페논 [예: 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체].

3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르 [예: 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)레조시놀, 벤조일레조시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산, 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 혼합물, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 옥타데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-3급-부틸페닐 에스테르]

\*4. 아크릴레이트 [예: a-시아노- $\beta$ , $\beta$ -디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, a-카보메톡시-신남산 메틸 에스테르, a-시아노- $\beta$ -메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, a-카보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르, N-( $\beta$ -카보메톡시- $\beta$ -시아노비닐)-2-메틸-인돌린].

5. 입체 장애 아민 [예: 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 숙신산과의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-니트릴로트리아세테이트, 테트라카스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 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-트리아자스페로[4.5]-데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로

로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)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-페리딜)페롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리딜)페롤리딘-2,5-디온].

6. 옥살산 디아미드 [예: 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐리드, 2,2'-디에톡시-옥사닐리드, 2,2'-디-옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐리드, 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-부틸-옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물].

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진 [예: 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-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-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-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진].

8. 포스파이트 및 포스포나이트 [예: 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 폐닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴-소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(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, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트].

이러한 광안정제를, 예를 들면, 인접 표면 피복 층에 첨가할 수도 있으며, 이로부터 광안정제가 보호시키고자 하는 스토빙 락커 층으로 점진적으로 확산된다. 인접 표면 피복 층은 스토빙 락커 아래의 하도제 또는 스토빙 락커 위의 마무리 가공 락커일 수 있다.

분광 감도를 이동시키거나 증가시켜, 조사 기간을 단축시키고/시키거나 기타 광원을 사용할 수 있는 감광제를 조성물에 첨가할 수도 있다. 감광제의 예는 방향족 케톤 또는 방향족 알데하이드(예를 들면, 미국 특허 제4,017,652호에 기재되어 있음), 3-아실-코우마린(예를 들면, 미국 특허 제4,366,228호, 유럽 공개특허공보 제738 928호 및 유럽 공개특허공보 제221 88호에 기재되어 있음), 케토-코우마린(예를 들면, 미국 특허 제5,534,633호, 유럽 공개특허공보 제538 997호, 일본 공개특허공보 제8,272,095호에 기재되어 있음), 스티릴-코우마린(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제624 580호에 기재되어 있음), 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 티오크산톤, 축합된 방향족 화합물(예: 폐릴렌), 방향족 아민(예를 들면, 미국 특허 제4,069,954호 또는 국제 공개공보 제96/41237호에 기재되어 있음) 또는 양이온성 및 염기성 착색제(예를 들면, 미국 특허 제4,026,705호에 기재되어 있음)(예: 에오신, 로다닌 및 에리트로신 착색제) 뿐만 아니라, 염료 및 안료(예를 들면, 일본 공개특허공보 제8,320,551호, 유럽 공개특허공보 제747 771호, 일본 공개특허공보 제7,036,179호, 유럽 공개특허공보 제619 520호, 일본 공개특허공보 제6161109호, 일본 공개특허공보 제6043641호, 일본 공개특허공보 제6035198호, 국제 공개공보 제93/15440호, 유럽 공개특허공보 제568 993호, 일본 공개특허공보 제5005005호, 일본 공개특허공보 제5027432호, 일본 공개특허공보 제5301910호, 일본 공개특허공보 제4014083호, 일본 공개특허공보 제4294148호, 유럽 공개특허공보 제359 431호, 유럽 공개특허공보 제103 294호, 미국 특허 제4,282,309호, 유럽 공개특허공보 제390 25호, 유럽 공개특허공보 제005 274호, 유럽 공개특허공보 제727 713호, 유럽 공개특허공보 제726 497호 또는 독일 특허원 제2 027 467호에 기재되어 있음)이다.

기타의 통상적인 첨가제는 -의도되는 용도에 따라- 광학 증백제, 충전제, 안료, 착색제, 습윤제 또는 유동 개선제이다.

두껍고 착색된 피복물을 경화시키기 위해서는, 미국 특허 제5,013,768호에 기재되어 있는 바와 같이 미세 유리 비드 또는 분말화된 유리 섬유를 첨가하는 것이 적합하다. 추가의 광개시제 또는 첨가제의 다른 예는 이전에 나타내었다.

옥심설포네이트는, 예를 들면, 혼성 시스템에서 사용할 수도 있다. 이들 시스템은 두 가지의 상이한 반응 메카니즘에 의해 완전 경화된 제형을 기본으로 한다. 이의 예는 산 촉매화된 가교 반응 또는 중합 반응을 진행할 수 있는 성분을 포함하지만, 제2 메카니즘에 의해 가교된 추가의 성분을 포함할 수도 있는 시스템이다. 제2 메카니즘의 예는 라디칼 완전 경화, 산화성 가교 또는 습윤 개시된 가교이다. 제2 경화 메카니즘은, 필요에 따라, 적합한 촉매와 함께 순전히 열에 의해 개시될 수 있거나, 제2 광개시제를 사용하여 광에 의해 개시될 수도 있다.

조성물이 라디칼에 의해 가교 가능한 성분을 포함하는 경우, 경화 공정, 특히 (예를 들면, 이산화티타늄으로) 착색된 조성물의 경화 공정은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제245 639호에 기재되어 있는 바와 같이, 열 조건하에서 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물 [예: 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드, 펜타아자디엔] 또는 퍼옥시 화합물 [예: 하이드로페옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트(예: 3급-부틸 하이드로페올사이드)]을 첨가함으로써 촉진시킬 수도 있다. 코발트 염과 같은 산화 환원 개시제를 첨가하면, 중의 산소를 사용하는 산화성 가교에 의해 경화를 촉진시킬 수 있다.

표면 피복물은 당해 기술분야에서 통상적인 방법(예: 분무, 피복 또는 침지) 중의 하나에 의해 도포할 수 있다. 적합한 표면 피복물을 사용하는 경우, 예를 들면, 전기침지 피복에 의한 전기적 도포도 가능하다. 건조시킨 후, 표면 피복 필름을 조사시킨다. 필요에 따라, 표면 피복 필름을 열 처리에 의해 완전히 경화시킨다.

화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 복합재로부터 제조된 성형물을 경화시키는 데 사용할 수도 있다. 복합재는 자가-지지성 매트릭스 물질, 예를 들면, 광경화성 제형으로 함침된 유리 섬유 직물로 이루어진다.

내식막 시스템은 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 포함하는 시스템의 화상에 따른 조사(imagewise irradiation)에 이은 현상 단계에 의해 제조할 수 있다. 위에서 이미 언급한 바와 같이, 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 감광성 내식막에서 감광성 산 공여체로서 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 감광성 산 공여체로서 옥심설포네이트를 기본으로 하는 감광성 내식막에 관한 것으로, 감광성 내식막은 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 옥심설포네이트로서 포함한다.

내식막의 조사 동안 또는 조사 후 내식막 물질의 산 촉매된 반응의 결과로서 발생하는 조사된 영역과 조사되지 않은 영역에서의 용해도 차이는 추가의 성분이 내식막에 존재하는지의 여부에 따라 두 가지 종류일 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물이 조사 후 현상액에서 조성물의 용해도를 증가시키는 성분을 포함하는 경우, 내식막은 포지티브형이다. 한편, 이들 성분이 조사 후 조성물의 용해도를 감소시키는 성분을 포함하는 경우, 내식막은 네가티브형이다.

따라서, 본 발명은 네가티브형 감광성 내식막 및 포지티브형 감광성 내식막에 관한 것이다.

화학식 1 또는 화학식 2의 옥심설포네이트는 화학적으로 증폭되는 내식막에 사용할 수도 있다. 화학적으로 증폭되는 감광성 내식막은, 조사할 경우, 이의 감광성 성분이 내식막의 하나 이상의 산 민감성 성분의 화학 반응을 촉진시키는 데 필요한 양만큼의 산을 제공하고, 그 결과, 감광성 내식막의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이의 용해도의 궁극적인 차이가 나타나는 내식막 조성물인 것으로 이해된다.

따라서, 본 발명은 화학적으로 증폭되는 감광성 내식막에 관한 것이다.

추가로, 본 발명의 목적은 감광성 내식막에서 감광성 산 공여체로서의 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 용도에 관한 것이다.

이러한 내식막은, 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물이 전자기 스펙트럼의 넓은 영역에 걸쳐 쉽게 조절될 수 있기 때문에, 상이한 과장의 방사선에 대해 석판 인쇄 감도가 우수하다. 본 발명에 따른 감광성 내식막은 우수한 석판인쇄 특성, 특히 높은 감도를 나타내고, 조사시 흡광부가 탈색된다는 사실때문에 전체 내식막 두께에 걸쳐 노광 조건이 균일하다.

네가티브형 내식막 특성을 야기하는 산 민감성 성분은 특히, 산(화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 조사 동안 형성됨)에 의해 촉매되는 경우, 산 민감성 성분 그 자체 및/또는 당해 조성물 중의 하나 이상의 추가 성분과 함께 가교 반응을 진행시킬 수 있는 화합물이다. 이러한 종류의 화합물은, 예를 들면, 공지된 산-경화성 수지, 예를 들면, 아크릴, 폴리에스테르, 알카드, 멜라민, 우레아, 에폭시 및 폐놀성 수지 또는 이들의 혼합물이다. 아미노 수지, 폐놀성 수지 및 에폭시 수지가 매우 적

합하다. 이러한 종류의 산-경화성 수지는 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 15(1978), p. 613-628]에 기재되어 있다. 가교제 성분은, 네가티브 조성물 중의 전체 고체 함량을 기준으로 하여, 일반적으로 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%의 농도로 존재해야 한다.

산-경화성 수지로서, 아미노 수지, 예를 들면, 에테르화되지 않거나 에테르화된 멜라민, 우레아, 구아니딘 또는 뷰렛 수지, 특히 메틸화된 멜라민 수지 또는 부틸화된 멜라민 수지, 상응하는 글리콜우릴 및 우론이 특히 바람직하다. 일반적으로 올리고머도 포함하는 통상적인 공업적 혼합물과 순수한 고순도의 화합물 둘 다가 본 명세서에서 수지로서 이해될 것이다. N-메톡시메틸 멜라민, 메트라메톡시메틸 글루코릴 및 N,N'-디메톡시메틸우론이 가장 바람직한 산-경화성 수지이다.

네가티브형 내식막에서 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 농도는, 당해 조성물의 전체 고체 함량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 20중량% 이하이다. 1 내지 15중량%가 특히 바람직하다.

경우에 따라, 네가티브 조성물은 필름 형성성 중합체성 결합제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 결합제로는 알칼리 가용성 폐놀성 수지가 바람직하다. 예를 들면, 알데하이드, 예를 들면, 아세트알데하이드 또는 푸르푸르알데하이드, 특히 포름알데하이드로부터 유도된 노볼락 및 폐놀, 예를 들면, 치환되지 않은 폐놀, 모노- 또는 디클로로치환된 폐놀(예: p-클로로폐놀), C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>알킬로 일치환되거나 이치환된 폐놀(예: o-, m- 또는 p-크레졸), 각종 크실레놀, p-3급-부틸폐놀, p-노닐폐놀, p-페닐폐놀, 레조르시놀, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판}이 당해 목적에 가장 적합하다. 또한, 에틸렌계 불포화된 폐놀(예: p-비닐폐놀 또는 p-(1-프로페닐)폐놀과 같은 비닐 치환된 폐놀 및 1-프로페닐 치환된 폐놀)을 기본으로 하는 단독중합체 및 공중합체 또는 이들 폐놀과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 물질(예: 스티렌)과의 공중합체가 적합하다. 결합제의 양은 일반적으로 30 내지 95중량%, 바람직하게는 40 내지 80중량%이다.

따라서, 본 발명은, 이미 위에서 언급한 바와 같이, 특정 양태로서, 위에서 언급한 화학식 1 또는 화학식 2의 옥심설포네이트, 결합제로서의 알칼리 가용성 폐놀성 수지, 및 산에 의해 촉매되는 경우에, 그 자체로 및/또는 결합제와 가교결합 반응을 진행하는 성분을 포함하는 네가티브형 알칼리 현상 가능한 감광성 내식막을 포함한다.

특히 바람직한 형태의 네가티브형 내식막은, 조성물의 고체 함량을 기준으로 하여, 옥심설포네이트 1 내지 15중량%, 결합제로서의 폐놀성 수지(예를 들어, 상기 언급된 것 중의 하나) 40 내지 99중량% 및 가교결합제로서의 멜라민 수지 0.5 내지 30중량%를 포함한다. 네가티브형 내식막이 결합제로서 노볼락 또는 특히 폴리비닐 폐놀을 갖는 경우, 특히 우수한 특성을 갖게 된다.

옥심설포네이트는, 예를 들면, 네가티브형 내식막 시스템에서 폴리(글리시딜)메타크릴레이트의 산 촉매된 가교결합을 위해, 광화학적으로 활성화될 수 있는 산 발생제로서 사용될 수도 있다. 이러한 가교결합 반응은, 예를 들면, 문헌[참조: Chae et al., Pollimo 1993, 17(3), 292]에 기재되어 있다.

알칼리 불용성이지만 산의 존재하에 분리되거나, 통상적인 알칼리 현상액에 가용성이 반응 생성물은 남아있고/있거나 알칼리 불용성이 내산성의 부가적인 결합제는 현상액 중에서 가용성이 되도록 하는 방식으로, 분자내에서 재배열될 수 있는 단량체 또는 중합체성 화합물은 본 발명에 따른 광내식막 조성물에서 포지티브 특징을 야기한다. 이러한 유형의 물질은 이하 용해도 억제제라고 한다.

이미 위에서 언급한 바와 같이, 본 발명은 추가의 특정 양태로서 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물 및 조성물이 알칼리 현상액에 용해되는 것을 실질적으로 방지하지만 현상액에 가용성이 반응 생성물은 남아있고/있거나 현상액에 거의 불용성이 내산성의 부가적인 결합제는 현상액에 용해될 수 있도록 하는 방식으로 산의 존재하에 분리될 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 포지티브형 알칼리 현상 가능한 감광성 내식막을 포함한다.

용해도 억제제로서는 알칼리 매질(예: 방향족 하이드록시 그룹, 카복실산 그룹, 2급 아미노 그룹 및 케토 또는 알데하이드 그룹)에서는 자체로 가용성이지만 수성 알칼리에서 불용성이 적합한 화합물과 함께 반응시킴으로서 화학적으로 변할 수 있는 관능 그룹을 갖는 단량체성 및 중합체성 유기 화합물을 사용할 수 있으며, 언급한 반응에서 형성된 보호 그룹은 관능 그룹이 본래의 형태로 회복되도록 하는 방식으로 산 촉매에 의해 다시 분리될 수 있다.

하이드록시 그룹, 카복실산 그룹 또는 2급 아미노 그룹을 보호하기 위해서는, 예를 들면, 디하이드로푸란 또는 3,4-디하이드로피란 및 이의 유도체, 벤질 할라이드, 알킬 할라이드, 할로아세트산, 할로아세트산 에스테르, 클로로카본산 에스테르,

알킬설포닐 할라이드, 방향족설포닐 할라이드, 디알킬 디카보네이트 또는 트리알킬실릴 할라이드가 적합하고, 보호된 유도체를 형성하는 반응은 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 케토 및 알데하이드 그룹을 보호하기 위해서는 통상적으로 케탈 및 아세탈로 전환시키는 것이 적합하다.

이러한 화학적으로 증폭되는 포지티브형 내식막 시스템은, 예를 들면, 문헌[참조: E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. S. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.: L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139]에 기재되어 있다.

상기한 형태의 포지티브형 내식막에서, 필름 형성성 중합체성 용해도 억제제는 감광성 내식막의 유일한 결합제일 수 있거나 산 불활성 결합제 및, 경우에 따라, 적합하게는 단량체성 용해도 억제제와 혼합하여 사용할 수 있다.

산 불활성 결합제의 예는 노볼락, 특히 o-, m- 또는 p-크레졸 및 포름알데하이드를 기본으로 하는 노볼락, 또한, 폴리(p-하이드록시스터렌), 폴리(p-하이드록시- $\alpha$ -메틸스터렌), 및 p-하이드록시스터렌, p-하이드록시- $\alpha$ -메틸스터렌 및 아세톡시스터렌의 공중합체이다.

중합체성 용해도 억제제의 예는, 노볼락, 특히 o-, m- 또는 p-크레졸 및 포름알데하이드를 기본으로 하는 노볼락, 폴리(p-하이드록시스터렌), 폴리(p-하이드록시- $\alpha$ -메틸스터렌), 및 p-하이드록시스터렌, p-하이드록시- $\alpha$ -메틸스터렌 및 아세톡시스터렌의 공중합체 또는 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 (메트)아크릴산 에스테르이며, 이들은 공지된 방법으로 디하이드로푸란, 3,4-디하이드로피란, 벤질 할라이드, 알킬 할라이드, 할로아세트산, 할로아세트산 에스테르, 클로로카본산 에스테르, 알킬설포닐 할라이드, 방향족설포닐 할라이드, 디알킬 디카보네이트 또는 트리알킬실릴 할라이드와 반응한다. p-(2-테트라하이드로피라닐)-옥시스터렌 또는 p-(3급-부틸옥시카보닐)-옥시스터렌과 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 p-아세톡시스터렌과의 중합체 및 p-하이드록시스터렌 및/또는 p-(2-테트라하이드로피라닐)-옥시스터렌과 3-하이드록시벤질 (메트)아크릴레이트와의 중합체도 적합하며, 이들은 필요에 따라 위에 열거한 화합물 중의 하나와 반응시킴으로서 부가적으로 보호될 수 있다.

조사용 광원에 따라, 조사에 사용되는 파장 범위에서 투명한 중합체가 특히 적합하다. 파장은 180 내지 1500nm에서 변할 수 있다. 중합체는 산 촉매된 틸보호 이후에 용해도의 변화가 생기는 그룹과 산 발생제의 용해도를 증가시키고 수성 알칼리 현상능을 보장하는 소수성 그룹 및 친수성 그룹을 둘 다 함유할 수 있다. 이러한 중합체의 예는 메틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 3급-부틸(메트)아크릴레이트, 3-옥소사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피라닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 노보닐(메트)아크릴레이트와 같은 상응하는 단량체로부터 공중합, 삽원공중합 또는 사원공중합에 의해 제조되는 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트이다. 단량체는, 예를 들면, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노보닐알콜 아크릴레이트 또는 (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트와 같은 위에서 언급한 구조 중의 두 가지를 병용할 수도 있다. 이러한 단량체의 예는 미국 특허 제5,621,019호에 기재되어 있다. 단량체는, 예를 들면, 건식 애칭 공정의 경우에 내식성을 더욱 증가시키기 위해, 예를 들면, 트리메틸실릴메틸(메트)아크릴레이트와 같은 유기 규소 라디칼을 함유할 수도 있다.

따라서, 본 발명은 감광성 산 공여체로서 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 포함하는 화학적으로 증폭되는 포지티브형 내식막에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 180nm의 파장 범위 이하에서 투명한 중합체를 포함하는 감광성 내식막에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 포지티브형 내식막의 특정 양태는, 당해 조성물의 고체 함량을 기준으로 하여, 산 촉매에 의해 제거될 수 있는 보호 그룹을 포함하는 필름 형성성 중합체 75 내지 99.5중량% 및 화학식 1 또는 화학식 2의 옥심설포네이트 0.5 내지 25중량%를 포함한다. 본 발명에서는, 상기한 중합체 80 내지 99중량%와 옥심설포네이트 1 내지 20중량%를 포함하는 조성물이 바람직하다.

또 다른 양태는, 당해 조성물의 고체 함량을 기준으로 하여, 결합제로서의 산 불활성 필름 형성성 중합체 40 내지 90중량%, 산 촉매에 의해 제거될 수 있는 보호 그룹을 갖는 단량체성 또는 중합체성 화합물 5 내지 40중량% 및 화학식 1 또는 화학식 2의 옥심설포네이트 0.5 내지 25중량%를 포함하는 포지티브형 내식막이다. 이들 조성물 중에서, 산 불활성 결합제 50 내지 85중량%, 단량체성 또는 중합체성 용해도 억제제 10 내지 30중량% 및 옥심설포네이트 1 내지 15중량%를 포함하는 조성물이 바람직하다.

옥심설포네이트는 광에 의해 활성화될 수 있는 용해도 증강제로서 사용될 수도 있다. 이러한 경우, 가열되거나 화학선으로 조사되는 경우 옥심설폰산 에스테르와 중합하는 성분을 실질적으로 함유하지 않는 화합물을 필름 형성 물질에 첨가한다. 그러나, 옥심설포네이트는 필름 형성 물질이 적당한 현상 매질에 용해되는 속도를 감소시킨다. 이러한 억제효과를 혼합물을 화학선으로 조사시켜 상쇄시킴으로써 포지티브 화상을 생성할 수 있다. 이러한 적용은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제241 423호에 기재되어 있다.

최종적으로, 본 발명의 추가의 특정 양태는 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물 및 알칼리 현상액에 거의 불용성이며 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 광분해 생성물의 존재하에서 현상액에 가용성으로 되는 결합제를 포함하는 포지티브형 내식막이다. 이러한 경우, 상기한 옥심설포네이트 화합물의 양은, 당해 조성물의 고체 함량을 기준으로 하여, 일반적으로 5 내지 50중량%이다.

중합체로부터 보호 그룹을 제거하는 원칙에 따라 작동하는 화학적으로 증폭되는 시스템에 본 발명에 따르는 옥심설포네이트를 사용하여 일반적으로 포지티브형 내식막을 제조한다. 포지티브형 내식막은 해상도가 크기 때문에 여러 응용 분야에서 내가티브형 내식막보다 바람직하다. 그러나, 포지티브형 내식막의 높은 해상도의 이점을 네가티브형 내식막의 특성과 조합하기 위해, 포지티브형 내식막 메카니즘을 사용하는 네가티브 화상을 제조한다는 것은 흥미롭다. 이것은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제361 906호에 기재된 바와 같이 소위 화상-역전 단계를 도입시킴으로써 성취할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 화상에 따라 조사된 내식막 물질을 현상 단계 전에, 예를 들면, 기상 염기로 처리하며, 화상에 따라 생성된 산이 중화된다. 그후, 이의 전체 영역에 걸친 2차 조사 및 열 후처리를 수행한 다음, 통상적인 방법으로 네가티브 화상을 현상시킨다.

상기한 성분 이외에, 내가티브형 내식막 조성물과 포지티브형 내식막 조성물 둘 다는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지된 양으로 감광성 내식막에 통상적으로 사용되는 하나 이상의 첨가제(예: 유동 개선제, 습윤제, 접착제, 텍스트로픽제, 착색제, 안료, 충전제, 용해도 촉진제 등)를 추가로 포함할 수 있다. 스펙트럼 감도를 변화시키고/시키거나 증가시키는 광증감제를 첨가함으로써 반응을 촉진시킬 수 있다. 이들은 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실코우마린 유도체, 3-(아로일메틸렌) 티아졸린, 및 에오신, 로다닌 및 에리트로신 착색제이다.

산 형성을 촉진시키거나 산 농도를 증가시키는 기타 화합물이 포지티브형 또는 네가티브형 내식막 또는 화상 형성 시스템 뿐만 아니라 모든 피복 용도에서, 본 발명에 따르는 화학식 1 또는 화학식 2의 옥심설포네이트와 함께 사용될 수도 있다. 이러한 산 증폭제는, 예를 들면, 문헌[참조: Arimitsu, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al., Chem; Letters 1995, pp 551]에 기재되어 있다.

적용을 위해, 조성물은 일반적으로 용매를 포함할 수도 있다. 적합한 용매의 예는 에틸 아세테이트, 3-메톡시메틸 프로피오네이트, 에틸 피루베이트, 2-헵타논, 디에틸 글리콜 디메틸 에테르, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, γ-부티롤락톤, 에틸 메틸 케톤, 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에틸 아세테이트, 특히 1-메톡시-2-프로필 아세테이트이다. 용매는, 예를 들면, 위에서 언급한 용매 중의 두 가지 이상의 혼합물의 형태일 수도 있다. 용매의 선택 및 농도는, 예를 들면, 조성물의 성질 및 피복 방법에 따라 좌우된다.

용액은 공지된 피복법, 예를 들면, 스픈 피복, 함침, 나이프 피복, 커튼 주입 기술(curtain pouring technique), 브러쉬 도포, 분무 및 리버스 롤러 피복법으로 기판에 균일하게 도포한다. 감광성 층을 일시적인 가요성 지지체에 도포한 다음, 전사식 피복(적층)에 의해 최종 기판을 피복시킬 수도 있다.

도포되는 양(피복물 두께)과 기판(피복 기판)의 성질은 목적하는 적용 분야에 따라 좌우된다. 피복 두께 범위는 일반적으로 약 0.01 내지 100 $\mu\text{m}$ 의 값을 포함할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물이 사용될 수 있는 영역은 다음과 같다: 애칭 내식막, 전기도금 내식막 또는 납땜 내식막과 같은 전자공학용 감광성 내식막으로서의 용도, 접적회로 또는 박층 트랜지스터-내식막(TFT)의 제조, 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄판 스텐실과 같은 인쇄판의 제조; 성형품의 애칭 또는 입체 석판 인쇄 또는 홀로그래피 기술에서의 용도. 피복 기판과 가공 조건은 이에 적절하게 변한다.

본 발명에 따르는 조성물은 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱(예: 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트)를 포함한 모든 유형의 기판, 특히 이들의 필름 형태의 기판용 피복 조성물로서도 매우 적합하지만, Ni, Fe, Zn, Mg, Co, 특히 Cu 및 Al, 및 Si, 산화규소 또는 질화규소와 같은 금속을 피복하는데 특히 적합하며, 화상에 따른 조사에 의해 이러한 기판에 화상이 적용된다.

피복 작업 후, 용매를 일반적으로 가열하여 제거하면, 기판에 감광성 내식막 층이 생성된다. 건조 온도는 내식막의 특정 성분이 열에 의해 경화되는 온도보다 당연히 낮아야 한다. 네가티브형 감광성 내식막의 경우 이러한 점에 특히 주의해야 한다. 일반적으로, 건조 온도는 80 내지 130°C를 초과해선 안된다.

그후, 내식막 피복물을 화상에 따라 조사시킨다. "화상에 따른 조사(image-wise irradiation)"라는 표현은 화학선을 사용하여 소정된 패턴으로 조사하는 것, 즉 소정 패턴을 갖는 투명체와 같은 마스크를 통한 조사 및, 예를 들면, 컴퓨터 제이하에 피복된 기판의 표면 위로 이동하여 화상을 생성하는 레이저빔을 사용하는 조사 둘다를 포함한다. 패턴을 생성시키는 또 다른 방법은, 예를 들면, 홀로그래피 분야에서 사용되는 바와 같은 두 개의 빔 또는 상의 간섭에 의한 것이다. 예를 들면, 문현[참조: A. Bertsch; J. Y. Jezequel; J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997. 107 p 275-281 and by K. P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p 34-37]에 기재되어 있는 바와 같이 각각의 화소를 어드레싱하여 디지털 화상을 만들어낼 수 있는 액정으로 구성된 마스크를 사용할 수도 있다.

\*조사하고, 필요에 따라, 열 처리한 후, 조성물의 조사되지 않은 영역(포지티브형 내식막의 경우) 또는 조사된 영역(네가티브형 내식막의 경우)을 자체 공지된 방법으로 현상액을 사용하여 제거한다.

일반적으로, 내식막 조성물의 산 민감성 성분이 반응하도록 하기 위해서는 현상 단계 전에 특정 시간을 할애할 필요가 있다. 반응을 촉진시키고 이에 따라 현상액에서 내식막 피복물의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이에 충분한 용해도 차가 발생하도록 하기 위해, 피복물을 현상 전에 가열하는 것이 바람직하다. 조사 동안에 가열을 수행할 수 있거나 개시할 수 있다. 60 내지 150°C의 온도가 사용되는 것이 바람직하다. 시간은 가열방법에 따라 좌우되며, 필요에 따라, 최적 시간은 몇몇 일상적인 실험에 의해 당해 기술분야의 숙련가들에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일반적으로, 수초 내지 수분이다. 예를 들면, 핫 플레이트가 사용되는 경우에는 10 내지 300초가 매우 적합하고, 대류 오븐이 사용되는 경우에는 1 내지 30 분이 적합하다. 내식막의 조사되지 않은 영역에서의 본 발명에 따르는 잡산 공여체가 이러한 가공 조건하에서 안정하다는 것이 중요하다.

이후, 피복물을 현상시키면, 조사 후 현상액에 보다 가용성인 피복물의 일부가 제거된다. 필요에 따라, 가공품의 약간의 교반, 현상액 욕(bath)에서의 피복물의 약한 브러싱 또는 분무 현상에 의해 이러한 가공 단계를 촉진시킬 수 있다. 내식막 기술에서 통상적인 수성 알칼리 현상액을, 예를 들면, 현상에 사용할 수도 있다. 이러한 현상액은, 예를 들면, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 상용하는 탄산염, 탄산수소, 실리케이트 또는 메타실리케이트를 포함하지만, 바람직하게는 암모니아 또는 아민과 같은 금속 비함유 염기, 예를 들면, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 알칸올아민, 예를 들면, 디메틸 에탄올아민, 트리에탄올아민, 4급 수산화암모늄, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 포함한다. 현상액 용액은 일반적으로 0.5N 이하이지만, 일반적으로 사용 전에 적합한 방법으로 회석시킨다. 예를 들면, 약 0.1N의 용액이 매우 적합하다. 현상액의 선택은 광경화성 표면 피복물의 성질, 특히 사용되는 결합제 또는 이에 따라 생성되는 광분해 생성물의 성질에 따라 좌우된다. 현상액 수용액은, 필요에 따라, 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 포함할 수도 있다. 현상액 유체에 첨가할 수 있는 통상적인 유기 용매는, 예를 들면, 사이클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤, 이소프로판올 및 이들 용매 중의 두 가지 이상의 혼합물이다. 통상적인 수성/유기 현상액 시스템은 부틸셀로솔브(Butylcellosolve)<sup>R</sup>/물을 기본으로 한다.

유럽 공개특허공보 제592 139호에는, 유리, 암모늄 및 강철 표면 세정 및 표면처리에 적합한 조성물에서 광에 의해 활성화될 수 있는 옥심설포네이트가 산 발생제로서 사용될 수 있다고 공지되어 있다. 이러한 오가노실란 시스템에 이들 화합물을 사용하면, 유리 산이 사용되는 경우에 수득되는 것보다 저장 안정성이 상당히 우수한 조성물이 수득된다.

예를 들면, 일본 공개특허공보 제(평)4-328552호와 미국 특허 제5,237,059호에 기재되어 있는 바와 같이, 화합물이 pH가 변하는 경우 색상이 변화되는 착색제와 함께 사용되는 경우, 옥심설포네이트는 소위 "프린트-아웃(Print-out)" 화상을 생성시키는 데 사용될 수 있다. 이러한 색상 변화 시스템은 유럽 공개특허공보 제199 672호에 따르면 열 또는 방사선에 민감한 제품을 모니터링하는 데에도 사용될 수 있다. 또한, 신규하게 청구된 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 적당한 광장의 광에 노출되는 경우, 스스로 색상 변화를 나타낸다. 이러한 색상 변화는 위에서 언급한 산 민감성 착색제와 함께 사용하는 경우에서만큼 명백하지는 않지만, 육안으로 잘 보인다.

색상 변화 이외에, 가용성 안료 분자의 산 촉매된 탈보호(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제648 770호, 제648 817호 및 제742 255호에 기재된 바와 같음) 동안 안료 결정이 침전될 수 있으며, 이는 잠재성 안료 전구체의 색상이 침전된 안료 결정의 색상과 다른 경우, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제654 711호에 기재되어 있는 바와 같은 칼라 필터의 제조에 사용하거나 프린트-아웃 화상 및 지시제 분야에 사용할 수 있다.

pH 민감성 염료 또는 잠재성 안료를 옥심설포네이트와 함께 사용하는 조성물은 광 지시제 또는 사용 후 버리는 단순 선량계로서 사용될 수 있다. 특히, 사람의 육안으로 보이지 않는 UV 광 또는 IR 광과 같은 광에 대해서는 이러한 선량계가 관심을 준다.

본 발명의 옥심설포네이트는 사진 평판을 사용하여 요구되는 특성을 갖는 상태로 산 유도된 전환이 진행되는 중합체를 성형하는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, 옥심설포네이트는 문헌 [참조: M. L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392]에 기재되어 있는 공액 방사성 중합체를 패턴화하는데 사용할 수 있다. 이러한 패턴화된 방사성 중합체는 디스플레이 및 데이터 저장 매체를 제조하는 데 사용할 수 있는 마이크로스칼라(microscalar) 패턴화된 광 방출 다이오드(LED)를 제조하는 데 사용할 수 있다. 유사한 방법으로, 폴리이미드용 전구체(예: 현상액에서 용해도를 변화시키는 산 불안정 보호 그룹을 갖는 폴리이미드 전구체)를 조사하여, 마이크로침 및 인쇄 회로판의 제조시 보호용 피복물, 절연 층 및 완충 층으로서 작용할 수 있는 패턴화된 폴리이미드 층을 형성할 수 있다.

본 발명의 제형은 컴퓨터 칩의 제조시 인쇄 회로판, 응력 완충층 및 분리층을 위한 순차적 적층 시스템에 사용되기 때문에, 상사(相似) 피복물, 광이미지화 유전체로서 사용될 수도 있다.

공액 중합체(예: 폴리아닐린)는 양자 도핑에 의해 반도체 상태에서 전도체 상태로 전환될 수 있음을 공지되어 있다. 본 발명의 옥심설포네이트는 절연 물질(노출된 영역이 없음)에 봉입된 전도성 구조(노출된 영역)를 형성하기 위해, 이러한 공액 중합체를 포함하는 조성물을 화상에 따라 조사시키는데 사용할 수도 있다. 이들 물질은 전기 장치 및 전자 장치 제조용 배선 부품과 연결 부품으로서 사용할 수 있다.

파장이 약 150 내지 1,500nm, 예를 들면, 180 내지 1,000nm, 바람직하게는 240 내지 700nm인 방사선을 방출하는 방사선 공급원이 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 포함하는 조성물을 가교결합시키는데 적합하다. 포인트 소스와 평평한 투광기(램프 카펫트)가 둘 다 적합하다. 예로서는, 카본 아크 램프, 크세논 아크 램프, 중압, 고압 및 저압 수은 램프, 금속 할라이드로 임의로 도핑된 금속 할라이드 램프, 마이크로웨이브 여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 필라멘트 램프, 전자 플래쉬 램프, 사진 투광 조명등, 싱크로트론 또는 레이저 플라즈마에 의해 생성된 전기 빔 및 X-레이 빔이 있다. 램프와 본 발명에 따라 조사되는 기관 사이의 거리는 의도된 용도 및 램프의 종류 및/또는 강도에 따라, 예를 들면, 2 내지 150cm로 변할 수 있다. 따라서, 적합한 광원은 특히 수은 증기 램프, 특히 방출 선이 다른 파장에서, 경우에 따라 여과될 수 있는 중압 및 고압 수은 램프이다. 이는 특히 비교적 단파장 방사선의 경우이다. 램프와 가공품 사이의 거리는 의도된 용도와 램프의 종류 및/또는 강도에 따라, 예를 들면, 2 내지 150cm로 변할 수 있다. 그러나, 적절한 파장 범위에서 방출할 수 있는 낮은 에너지 램프(예: 형광 튜브)를 사용할 수도 있다. 이의 예는 필립스(Philips) TL03 램프이다. 사용될 수 있는 또 다른 종류의 광원은 작은 밴드 방출 소스 또는 넓은 밴드(백색 광) 소스로서 전체 스펙트럼에 걸쳐 상이한 파장에서 방출되는 발광 다이오드(LED)이다. 또한, 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저(예: 248nm 조사용 Kr-F 레이저 또는 193nm 조사용 Ar-F 레이저)가 있다. 가시 영역과 IR 영역의 레이저를 사용할 수도 있다. 436nm 및 405nm의 파장에서의 수은 H선 및 g선 방사선이 특히 바람직하다. 적합한 레이저 빔 공급원은, 예를 들면, 454nm, 458nm, 466nm, 472nm, 478nm 및 514nm의 파장에서 방사선을 방출하는 아르곤-이온 레이저이다. 1064nm, 및 이의 제2 및 제3 하모닉(각각 532nm 및 355nm)에서 광을 방출하는 Nd-YAG-레이저를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 442nm에서 방출하는 헬륨/카드뮴 레이저 또는 UV 범위에서 방출하는 레이저도 적합하다. 조사의 유형에 따라, 포지티브 형 또는 네가티브 형 내식막을 제조하기 위해 광마스크를 광중합성 피복물과 접촉시켜 사용하는 것이 절대적으로 필수적인 것은 아니며, 제어되는 레이저 빔을 피복물 위에 직접 기록할 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 본 발명에 따르는 고감도의 물질이 매우 유리하며, 이는 비교적 낮은 강도에서도 기록 속도를 높게 한다. 조사시, 표면 피복물의 조사된 영역에서 조성물 중의 옥심설포네이트가 분해되어 셀프산을 형성한다.

고강도 방사선을 사용하는 통상적인 UV 경화와는 대조적으로, 본 발명의 화합물을 사용하면 비교적 낮은 강도의 방사선으로도 활성화가 성취된다. 이러한 방사선은, 예를 들면, 일광(햇빛) 및 일광과 동등한 공급원을 포함한다. 햇빛은 UV 경화에 통상적으로 사용되는 인공 방사선 공급원의 빛과는 스펙트럼 조성과 강도가 상이하다. 본 발명에 따르는 조성물의 흡수 특성은 경화 동안 자연 방사선 공급원으로서 햇빛을 이용하는데 매우 적합하다. 본 발명에 따르는 화합물을 활성화시키는데 사용할 수 있는 일광과 동등한 인공 광원은 특정 형광 램프(예: 필립스 TL05 특정 형광 램프 또는 필립스 TL09 특정 형광 램프)와 같은 강도가 낮은 투사기로서 이해된다. 일광 함량이 높은 램프 및 일광 자체는 특히 비점착 방법에서 만족스

쉽게 표면 피복물의 표면을 경화시킬 수 있다. 이러한 경우, 고가의 경화 장치가 불필요하고 당해 조성물을 특히 외부 마무리 가공에 사용할 수 있다. 일광 또는 일광과 동등한 광원을 사용한 경화는 에너지 절약 방법이며 외부 적용시 휘발성 유기 성분의 방출을 방지한다. 편평한 부재에 적합한 컨베이어 벨트 방법과 대조적으로, 일광 경화는 정적 또는 고정 제품 및 구조물의 외부 마무리 가공에 사용할 수도 있다. 경화시키고자 하는 표면 피복물은 태양 또는 일광과 동등한 광원에 직접 노광시킬 수 있다. 그러나, 경화는 투명층(예: 창유리 또는 플라스틱 시트) 뒤에서 수행할 수도 있다.

화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 일반적으로 0.1 내지 30중량%, 예를 들면 0.5 내지 10중량%, 특히 1 내지 5중량%의 양으로 조성물에 첨가된다.

본 발명의 목적은 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물을 가교결합시키는 방법으로, 당해 방법은 제1항에 따르는 화학식 1 및/또는 화학식 2의 화합물을 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물에 첨가한 후에 이에 대하여 180 내지 1,500nm의 파장을 갖는 광을 화상에 따라 조사하거나 전체 영역에 걸쳐서 조사함을 포함한다. 또한, 본 발명은 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 칼라 필터, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료 제조시 감광성 산 공여체로서 또는 홀로그래피 화상 기록용 화상 기록 재료로서의 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 용도 및 파장이 180 내지 1500nm인 광으로 본 발명에 따르는 조성물을 조사시킴을 포함하는, 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 칼라 필터, 내식막 재료 및 화상 기록 재료, 또는 홀로그래피 화상 기록용 화상 기록 재료의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 피복물 조성물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 칼라 필터, 내식막 재료 및 화상 기록 재료 제조용 및 홀로그래피 화상 기록용 화상 기록 재료로서의 상기한 조성물의 용도에 관한 것이다.

실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 명세서와 청구항에서, 부와 %는 달리 언급하지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

#### 실시예 1: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴

##### 1.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴

KOH 60g을 메탄올 300mL에 용해시키고 55°C 이하로 가열시킨다. 용액에 페닐아세토니트릴 32.3g(0.27mol)을 첨가한 다음, 니트로벤젠 30.8g(0.25mol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 55°C에서 4시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 400mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 100mL 중의 아세트산 110mL를 첨가시킴으로서 산성화시키면 황색을 띤 오렌지색 침전물이 생성된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물을 사용하여 황색 고체를 세척한다. 조 생성물을 공기 중에서 건조시키고, 벤젠 150mL와 함께 15분 동안 비등시킨 다음, 냉각, 여과시켜 진공하에 건조시킨다. (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴 42.6g(77%)을 용점이 159 내지 163°C(분해)인 황색 고체 형태로 수득한다.

##### 1.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴 10g(45mmol)을 테트라하이드로푸란(THF) 100mL에 용해시키고, 냉온에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 9.41mL(68mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 3.83mL(50mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온한 다음, 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트로 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다. 유기 상을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 다음, 용매를 증류시키고 톨루엔으로부터 재결정화시킴으로써 잔류물을 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴 9.4g(70%)을 용점이 137 내지 139°C(분해)인 황녹색 결정 형태로 수득한다. <sup>1</sup>H-NMR은, 생성물이 E 이성체 6.78ppm과 Z 이성체 6.91ppm의 82:18 혼합물(H-C(2 또는 6)에 대한 2개의 dxz 시그널)임을 나타낸다.

#### 실시예 2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴

##### 2.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴

KOH 80g을 메탄올 400mL에 용해시키고 55°C 이하로 가열시킨다. 용액에 p-메톡시페닐아세토니트릴 50mL(0.37mol)를 첨가한 다음, 니트로벤젠 35mL(0.34mol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 55°C에서 4시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 500mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 100mL 중의 아세트산 110mL를 첨가하여 산성화시키면 침전물이 생성

된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물을 사용하여 고체를 세척한다. 조 생성물을 공기 중에서 건조시키고, 에틸 아세테이트 500mL로부터 재결정화시킨다. (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴 45.6g(53%)을 용점이 161 내지 163°C(분해)인 오렌지색 결정 형태로 수득한다.

## 2.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴 15g(59mmol)을 THF 200mL에 용해시키고, 냉온에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 12.4mL(89mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 5.03mL(65mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온한 다음, 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 300mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다. MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 에틸 아세테이트로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴 6.8g(35%)을 용점이 161 내지 162°C(분해)인 오렌지색 결정 형태로 수득한다.

## 실시예 3: (4-메틸페닐설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴(실시예 2.1의 방법에 따라 제조함) 10g(40mmol)을 THF 80mL에 용해시키고, 냉온에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 8.3mL(60mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 THF 20mL에 용해된 p-톨루엔설포닐 클로라이드 8.3g(44mmol)을 적가한다. 반응 혼합물을 실온으로 점진적으로 가온한 다음, 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트로 추출한다. 염산 용액과 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다. MgSO<sub>4</sub>로 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸페닐설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메톡시페닐)-아세토니트릴 9.4g(58%)을 용점이 129 내지 136°C(분해)인 갈색 결정 형태로 수득한다.

## 실시예 4: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴

### 4.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴

KOH 40g을 메탄올 200mL에 용해시키고 55°C 이하로 가열시킨다. 용액에 4-메틸페닐아세토니트릴 25g(0.19mol)을 첨가한 다음, 니트로벤젠 18mL(0.17mol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 55°C에서 2.5시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 400mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 100mL 중의 아세트산 110mL를 첨가하여 산성화시키면 황색 침전물이 생성된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물 및 메탄올을 사용하여 고체를 세척한다. 고체를 공기 중에 건조시킨 후, (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴 29.6g(74%)을 용점이 148 내지 151°C(분해)인 황색 분말 형태로 수득한다.

## 4.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴 10g(42mmol)을 THF 80mL에 용해시키고, 냉온에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 8.8mL(63mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 3.6mL(47mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 냉온에서 30분 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다. MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(4-메틸페닐)-아세토니트릴 4.6g(35%)을 용점이 139 내지 141°C(분해)인 황색 결정 형태로 수득한다.

## 실시예 5: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴

### 5.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴

KOH 40g을 메탄올 300mL에 용해시키고 55°C 이하로 가열시킨다. 용액에 3-메틸페닐아세토니트릴 25g(0.19mol)을 첨가한 다음, 니트로벤젠 18mL(0.17mol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 55°C에서 4시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 400mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 100mL 중의 아세트산 110mL를 첨가하여 산성화시키면 황색 침전물이

생성된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물 및 메탄올을 사용하여 고체를 세척한다. 고체를 공기 중에 건조시킨 후, (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴 26.9g(67%)을 용점이 146 내지 149°C(분해)인 황색 분말 형태로 수득한다.

### 5.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴 25g(0.11mmol)을 THF 150mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 22mL(0.16mol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 9.0mL(0.12mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 30분 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3-메틸페닐)-아세토니트릴 16.8g(51%)을 용점이 159 내지 161°C(분해)인 황색 결정 형태로 수득한다.

### 실시예 6: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴

#### 6.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴

(2,3-디메틸페닐아세토니트릴을 30% 함유하는) 3,4-디메틸페닐아세토니트릴 46g(0.30mol)을 DMSO 200mL에 용해시킨다. NaCN 22g(0.45mol)을 당해 용액에 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 반응 혼합물을 물 400mL에 부어 넣고, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 물과 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류하여, 액체를 42.5g 수득한다. 당해 액체 20g을 30g의 KOH를 함유하는 메탄올 200mL에 첨가한 다음 니트로벤젠 12.9mL(0.13mol)를 첨가한다. 혼합물을 55°C에서 8시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 400mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 100mL 중의 아세트산 110mL를 첨가하여 산성화시키면 침전물이 생성된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물 및 메탄올을 사용하여 고체를 세척한다. 조 생성물을 공기 중에 건조시키고, 톨루엔 300mL와 함께 1시간 동안 비등시킨 다음, 냉각시키고, 여과한 다음, 진공하에 건조시킨다. (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴 12.5g을 용점이 175 내지 177°C(분해)인 황색 분말 형태로 수득한다.  $^1H$ -NMR 및  $^{13}C$ -NMR 측정은 수득한 화합물이 2,3-디메틸 이성체를 함유하지 않음을 나타낸다.

### 6.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴 10g(40mmol)을 THF 160mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 8.4mL(60mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 3.4mL(44mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 30분 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 150mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-(3,4-디메틸페닐)-아세토니트릴 9.3g(71%)을 용점이 131 내지 133°C(분해)인 황색 결정 형태로 수득한다.

### 실시예 7: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴

#### 7.1: (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴

KOH 9.5g을 메탄올 50mL에 용해시킨다. 용액에 티오펜-2-아세토니트릴 5g(41mmol)을 첨가한 다음, 니트로벤젠 4.2mL(41mmol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, 물 200mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 25mL 중의 아세트산 30mL를 첨가하여 산성화시키면 짙은 오렌지색 침전물이 생성된다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 메탄올과 물과의 혼합물 및 메탄올을 사용하여 고체를 세척한다. 조 생성물을 공기 중에 건조시키고 톨루엔으로부터 재결정화시킨다. (4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세트니트릴 4.7g(50%)을 용점이 151 내지 155°C(분해)인 짙은 오렌지색 분말 형태로 수득한다.

### 7.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴

(4-하이드록시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴 4.5g(20mmol)을 THF 50mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 4.2mL(30mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 1.7mL(22mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 30분 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액, 물 및 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-티오펜-2-일-아세토니트릴 1.8g(30%)을 용점이 123 내지 125°C(분해)인 오렌지색 결정 형태로 수득한다.

#### 실시예 8: (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴

##### 8.1: (5-하이드록시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴

KOH 14g을 메탄올 50mL에 용해시킨다. 용액에 페닐아세토니트릴 7.1mL(62mmol)를 첨가한 다음, 메탄올 30mL에 용해된 2-니트로티오펜 10g(62mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 10분 동안 교반한 다음, 물 200mL를 교반하면서 첨가한다. 생성된 용액에 물 50mL 중의 아세트산 55mL를 첨가시킴으로서 산성화시키고, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한 다음,  $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시킨다. 용매를 중류시킨 후, 잔류물을 에틸 아세테이트-헥산(1:3)을 사용하여 실리카겔에서 칼럼 크로마토그래피 방법으로 정제한 다음, 톨루엔으로부터 재결정화시킨다. (5-하이드록시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴 5.3g(38%)을 용점이 165°C(분해)인 오렌지색 결정 형태로 수득한다.

##### 8.2: (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴

(5-하이드록시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴 5g(22mmol)을 THF 50mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 트리에틸아민 4.6mL(33mmol)를 당해 용액에 첨가한 후, 온도를 5°C 이하로 유지하면서 메탄설포닐 클로라이드 1.9mL(24mmol)를 적가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 30분 동안 냉각시키면서 교반한다. 반응 혼합물을 물 200mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 염산 용액과 염화나트륨 용액을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴 5.2g(77%)을 용점이 160 내지 162°C(분해)인 녹갈색 결정 형태로 수득한다.

#### 실시예 9: (4-메틸설포닐옥시이미노-3-메틸사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴

##### 9.1: (4-하이드록시이미노-3-메틸-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐아세토니트릴

KOH(0.6mol, 분석치 85%) 39.6g을 메탄올 200mL에 용해시키고, 55°C 이하로 가열시킨다. 당해 용액에 페닐아세토니트릴 23.4g(0.20mol)을 첨가한 다음, o-니트로톨루엔 25g(0.18mol)을 첨가한다. 암적색 반응 혼합물을 55°C에서 4시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 혼합물을 물 500mL에 부어 넣고, 아세트산 60mL를 첨가시켜 산성화시킨다. 생성된 오렌지색 침전물을 여과시키고, 물, 메탄올:물(1:1, v/v)을 사용하여 세척한 다음, 진공하에 건조시킨다. 조 생성물(16.8g, 40%)은 용점이 161 내지 164°C(분해)이고(문헌[참조: J. Org. Chem. 26, 4270, 1961]에 따른 분해 온도: 161°C), 추가로 정제하지 않고 다음 단계에 정제없이 사용된다.

##### 9.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-3-메틸사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴

조약한 (4-하이드록시이미노-3-메틸-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐아세토니트릴 16.7g(70mmol)을 THF 100mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 메탄설포닐 클로라이드 6.0mL를 첨가한 후, 온도를 10°C 이하로 유지하면서 트리에틸아민 14.8mL(106mmol)를 당해 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 30분 동안 교반하고, 빙수 250mL에 부어 넣은 다음, 에틸 아세테이트를 사용하여 추출한다. 0.2N 염산, 물 및 포화 수성 염화나트륨을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류시킨 다음, 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제한다. (3-메틸-4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴 11.5g(52%)을 용점이 136 내지 138°C(분해)인 담황색 결정 형태로 수득한다.

$C_{16}H_{14}N_2O_3S$ 에 대한 원소분석:

계산치: C 61.13%, H 4.49%, N 8.91%

실측치: C 61.18%, H 4.49%, N 8.80%

실시예 10: (4-메틸설포닐옥시이미노-3-메톡시사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐-아세토니트릴

10.1: (4-하이드록시이미노-3-메톡시-사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐아세토니트릴

페닐아세토니트릴 21.0g(0.18mol)과 o-니트로아니졸 25g(0.16mol)을 25°C에서 메탄올 180mL 중의 KOH(0.54mol, 분석치 85%) 35.6g의 용액에 첨가하여, 암적색 반응 생성물을 55°C에서 6시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 물 500mL를 사용하여 회석시킨 다음, 냉각시키면서 아세트산 60mL를 첨가시켜 산성화시킨다. 생성된 오렌지색 침전물을 여과하고, 물, 메탄올:물(1:1, v/v)을 사용하여 세척한 다음, 진공하에 80°C에서 건조시킨다. 조 생성물(30.8g, 75%)은 용점이 180 내지 182°C(분해)[문헌[참조: J. Org. Chem. 26, 4270, 1961]]에 따른 분해 온도: 187°C)이고, 추가로 정제하지 않고 다음 단계에서 사용된다.  $^1H$ -NMR 스펙트럼은 거의 1:1의 비로 두 개의 이성체가 존재함을 나타낸다.

10.2: (4-메틸설포닐옥시이미노-3-메톡시사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐-아세토니트릴

조악한 (4-하이드록시이미노-3-메톡시-사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐아세토니트릴 15.1g(60mmol)을 무수 디메틸포름아미드(DMF) 100mL에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 메탄설포닐 클로라이드 5.1mL(66mmol)를 첨가한 후, 온도를 10°C 이하로 유지하면서 트리에틸아민 12.5mL(90mmol)를 당해 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 빙욕에서 2시간 동안 교반하여, 박층 크로마토그래피(TLC)로 분석한 결과 소량의 출발물질이 존재하는 것으로 나타났다. 빙수 250mL로 반응 혼합물을 회석시킨 다음, 생성물(일부는 침전됨)을 에틸 아세테이트로 추출한다. 0.2N 염산, 물 및 포화 수성 염화나트륨을 사용하여 유기 상을 세척한다.  $MgSO_4$ 를 사용하여 유기 상을 건조시키고, 용매를 중류한 다음, 잔류물을  $SiO_2$ 에서 용출액으로서  $CH_2Cl_2$ 를 사용하여 섬광 크로마토그래피로 정제한다. 145°C에서 오렌지색이 짙어지고 용점이 165 내지 169°C(분해)인 (3-메톡시-4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐-아세토니트릴 8.0g(40%)을 오렌지색 고체 형태로 수득한다.

$C_{16}H_{14}N_2O_4S$ 에 대한 원소분석:

계산치: C 58.17%, H 4.27%, N 8.48%

실측치: C 58.55%, H 4.37%, N 8.28%

실시예 11 내지 실시예 53:

실시예 11 내지 실시예 53의 화합물은 상응하는 추출물을 사용하여 실시예 1.2에 기재되어 있는 방법에 따라 수득한다. 구조와 물리적 데이터를 표 1에 나타낸다.

[표 1a]

실시 예	구조	정제	설명/융점
11		톨루엔으로부터 재결정	황색 고체 융점 50 내지 58 °C
12		톨루엔으로부터 재결정	갈색 고체 융점 165 내지 172 °C (분해)
13		톨루엔으로부터 재결정	오렌지색 고체 융점 166 내지 170 °C (분해)
14		크로마토그래피 (헥산:디클로로메탄=1:1)	황색 고체 융점 159 내지 161 °C (분해)
15		톨루엔으로부터 재결정	황색 고체 융점 120 내지 122 °C (분해)

[豆 1b]

[표 1c]

설시 예	구조	정체	설명/용점
25		톨루엔으로부터 재결정	황색 고체 용점 148 내지 150°C (분해)
26		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 115 내지 116°C
27		2-프로판올로부터 재결정	황토색 고체 용점 168 내지 171°C (분해)
28		2-프로판올로부터 재결정	황갈색 고체 용점 121 내지 125°C (분해)
29		2-프로판올로부터 재결정	황토색 고체 용점 107 내지 110°C (분해)
30		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 124 내지 126°C (분해)
31		톨루엔으로부터 재결정	황색 고체 용점 171 내지 172°C (분해)
32		크로마토그래피 (디클로로메탄)	황토색 고체 용점 64 내지 69°C
33		2-프로판올로부터 재결정	갈색 고체 용점 131 내지 132°C (분해)

[표 1d]

실시 예	구조	정제	설명/용점
34		2-프로판올과 1,2-디클로로에탄과의 혼합물로부터 재결정	황오렌지색 고체 용점 172 내지 175°C (분해)
35		2-프로판올로부터 재결정	황토색 고체 용점 145 내지 148°C (분해)
36		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 135 내지 138°C (분해)
37		에틸 아세테이트와 헥산과의 혼합물로부터 재결정	황토색 고체 용점 93 내지 95°C
38		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 107 내지 108°C
39		2-프로판올로부터 재결정	황녹색 고체 용점 89 내지 91°C
40		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 124 내지 126°C
41		에탄올과 틀루엔과의 혼합물로부터 재결정	황색 고체 용점 159 내지 162°C (분해)
42		크로마토그래피 (헥산:에틸 아세테이트=7:3)	황색 고체 용점 156 내지 160°C

[豆 1e]

실시 예	구조	정체	설명/용점
43		톨루엔으로부터 재결정	갈색 고체 용점 159 내지 166°C (분해)
44		크로마토그래피 (석유 에테르/ 에틸 아세테이트 3:1)	점착성 수지
45		크로마토그래피 (석유 에테르/ 에틸 아세테이트 3:1)	점성의 갈색 오일
46		크로마토그래피 (석유 에테르/ 에틸 아세테이트 3:1)	갈색의 점착성 고체 (일반적으로 고화됨)
47		에틸 아세테이트로부터 재결정	갈색 고체 용점 136 내지 141°C (분해)
48		크로마토그래피 (석유 에테르/ 에틸 아세테이트 9:1)	적갈색 오일
49		크로마토그래피 (석유 에테르/ 에틸 아세테이트 9:1)	갈색 오일
50 <sup>1</sup>		톨루엔으로부터 반복적인 재결정	황색 고체 <sup>1</sup> 용점 150 내지 152°C
51		2-프로판올로부터 재결정	황색 고체 용점 155 내지 162°C

[垂 1f]

실시 예	구조	정제	설명/용점
52		2-프로판올로부터 재결정	오렌지색 고체 용점 158 내지 163°C
53		2-프로판올로부터 재결정	황갈색 고체 용점 134 내지 136°C

<sup>1</sup>실시 예 1과 동일한 구조이지만 6.78ppm에서 순수한 입체이성체(<sup>1</sup>H-NMR: H-C(2 또는 6)의 dxd)로 이루어진다. E-이성체에 대해 시험적으로 확인한다.

### 실시예 54: 네가티브형 내식막의 제조방법

1000ppm의 소포제(FC430)를 포함하는 내식막 용액을 1-메톡시-2-프로필아세테이트 7.5g에 폴리비닐페놀[Mw = 4,000, 마루젠 케미칼스 캄파니 리미티드(Maruzen Chemicals Co. Ltd.)] 65부, 헥사(메톡시메틸)멜라민[시멜<sup>R</sup>(Cymel) 303, 시안아미드(Cyanamid)] 30부 및 시험하고자 하는 잠산 5부를 용해시킴으로써 제조된다. 당해 용액을 헥사메틸디실라잔으로 예비처리된 실리콘 웨이퍼(직경: 4in)의 연마된 면 위에 30초 동안 5000rpm으로 회전시킴으로써 스핀 피복한다. 핫 플레이트에서(예비 베이킹) 피복된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 건조시켜 용매를 제거하면, 두께가 1 $\mu$ m인 필름이 수득된다. 샘플의 조사는 간접 필터를 사용하여 365nm, 405nm 및 436nm의 파장을 선택하여 캐논 마스크 정렬기(maskaligner)(캐논 PLA 501)로 수행한다. 각각의 파장에 대해 고정된 방사량을 사용하지만, 램프의 방출량이 낮고 잠산의 흡수율이 낮기 때문에 충분한 가교결합을 유발하기 위해 더 긴 파장에서 보다 높은 방사량으로 더 긴 시간 동안 조사한다. 그레이스케일 스텝 웨지(0 내지 50% 범위의 투과도)를 갖는 특수 마스크와 분해 패턴이 사용된다. 노광 후, 웨이퍼를 110°C로 60초 동안 가열시켜 노광후 베이킹을 수행하며, 이동안 유리된 산이 조사된 영역에서의 가교결합 반응을 촉진시킨다. 샘플을 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38% 용액 속으로 60초 동안 침지시켜 현상을 수행한다. 상이한 방사량에 노광된 영역에서의 노출 전의 필름 두께 뿐만 아니라 노출 후의 필름 두께를 백색광 간섭을 사용하는 악시오티론[Axiotron, 제이스(Zeiss)]을 사용하여 측정한다. 두께 측정은 현상 전과 동일한 필름 두께를 유지하는데 필요한 방사량인 일 대 일 에너지(E1:1)를 추정하는데 사용된다. 경화된 샘플의 필름 두께는 알파 스텝 프로필로미터(Alpha Step profilometer)로도 측정한다. 경화된 가장 높은 수의 스텝을 사용하여, 가교결합하는데 필요한 최소 방사량(EO)을 계산한다. 필요한 방사량이 적으면 적을수록, 잠산의 반응성은 더 높다. 결과를 표 2에 기록하고, 잠산은 모든 파장에서 네가티브형 내식막에서 감도가 높다.

[표 2a]

하기 실시 예의 잠산 화합물	365nm에서 반응성 (mJ)	405nm에서 반응성 (mJ)	436nm에서 반응성 (mJ)
1	E0 20 E1:1 30	E0 45 E1:1 60	E0 430 E1:1 800
2	E0 90 E1:1 270	E0 50 E1:1 150	E0 50 E1:1 150
4	E0 25 E1:1 40	E0 25 E1:1 40	E0 80 E1:1 160
5	E0 50 E1:1 90	E0 100 E1:1 200	E0 800 E1:1 >1000
6	E0 35 E1:1 70	E0 30 E1:1 60	E0 60 E1:1 120
7	E0 70 E1:1 210	E0 45 E1:1 90	E0 35 E1:1 70
8	E0 30 E1:1 50	E0 9 E1:1 15	E0 9 E1:1 15
9	E0 25 E1:1 40	E0 35 E1:1 70	E0 350 E1:1 700
10	E0 50 E1:1 100	E0 50 E1:1 100	E0 70 E1:1 140
11	E0 25 E1:1 50	E0 100 E1:1 200	E0 >1000 E1:1 >1000
12	E0 100 E1:1 200	E0 70 E1:1 140	E0 100 E1:1 250
14	E0 30 E1:1 60	E0 30 E1:1 60	E0 250 E1:1 500
15	E0 30 E1:1 60	E0 50 E1:1 100	E0 150 E1:1 300
16	E0 50 E1:1 100	E0 55 E1:1 110	E0 500 E1:1 1000
17	E0 70 E1:1 140	E0 100 E1:1 200	E0 140 E1:1 280

[표 2b]

하기 실시 예의 잠산 화합물	365nm에서 반응성(mJ)	405nm에서 반응성(mJ)	436nm에서 반응성(mJ)
20	E0 25 E1:1 50	E0 25 E1:1 50	E0 350 E1:1 700
21	E0 30 E1:1 60	E0 300 E1:1 600	E0 >1000 E1:1 >1000
22	E0 30 E1:1 60	E0 30 E1:1 60	E0 100 E1:1 200
23	E0 600 E1:1 >1000	E0 >1000 E1:1 >1000	E0 >1000 E1:1 >1000
25	E0 20 E1:1 40	E0 10 E1:1 20	E0 8 E1:1 16
26	E0 20 E1:1 40	E0 9 E1:1 20	E0 10 E1:1 18
27	E0 22 E1:1 45	E0 11 E1:1 22	E0 15 E1:1 30
28	E0 20 E1:1 40	E0 11 E1:1 22	E0 9 E1:1 18
29	E0 30 E1:1 60	E0 11 E1:1 22	E0 11 E1:1 22
30	E0 20 E1:1 40	E0 9 E1:1 18	E0 15 E1:1 30
33	E0 20 E1:1 40	E0 10 E1:1 20	E0 20 E1:1 40
36	E0 30 E1:1 50	측정되지 않음	E0 13 E1:1 23
37	E0 18 E1:1 24	측정되지 않음	E0 9 E1:1 12
38	E0 18 E1:1 23	측정되지 않음	E0 11 E1:1 15
39	E0 19 E1:1 23	측정되지 않음	E0 5 E1:1 11
40	E0 26 E1:1 50	측정되지 않음	E0 10 E1:1 15
41	E0 30 E1:1 60	E0 22 E1:1 44	E0 35 E1:1 70
50	E0 13 E1:1 16	E0 37 E1:1 47	E0 230 E1:1 310

### 발명의 효과

본원 발명의 조성물을 사용하여 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 칼러 필터, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료 또는 홀로그래피 화상 기록용 화상 기록 재료를 제조할 수 있다.