



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월17일
 (11) 등록번호 10-1648996
 (24) 등록일자 2016년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 2/50 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
 C07D 409/06 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7012660
 (22) 출원일자(국제) 2009년10월23일
 심사청구일자 2014년10월21일
 (85) 번역문제출일자 2011년06월02일
 (65) 공개번호 10-2011-0091742
 (43) 공개일자 2011년08월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063963
 (87) 국제공개번호 WO 2010/060702
 국제공개일자 2010년06월03일
 (30) 우선권주장
 08168145.4 2008년11월03일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2007071497 A1
 WO2009147031 A1

(73) 특허권자
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
 스투더, 카티아
 프랑스 에프-68170 릭셈 아 그랑 튀 92
 빌너브, 세바스티앵
 프랑스 에프-68330 위네그 튀 드 빌라지 네프 10
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

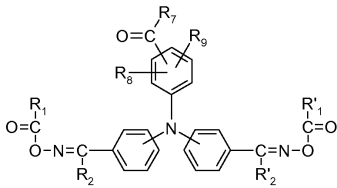
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **광개시제 혼합물**

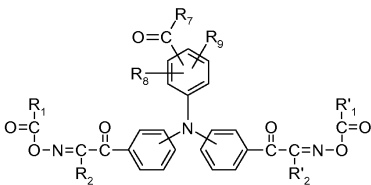
(57) 요약

본 발명의 광개시제 혼합물은 (i) 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토술폰, 벤질 케탈, 벤조인 에테르, 페닐글리옥실레이트, 보레이트 및 티타노센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물; 및 (ii) 1종 이상의 하기 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물을 포함하며, 우수한 광개시 특성을 나타낸다.

<화학식 I>



<화학식 I'>



R₁, R₁', R₂ 및 R₂' R₉는 서로 독립적으로 예를 들어 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, R₇, R₈, R₉, R₈' 및 R₉'는 서로 독립적으로 예를 들어 수소, 임의로 치환된 C₁-C₁₂알킬 또는 임의로 치환된 페닐이다.

(72) 발명자

마츠모토, 아키라

일본 661-0032 효고켄 아마가사키-시 무코노소-히
가시 2-20-24-401

구라, 히사토시

일본 665-0013 효고켄 다카라즈카-시 호마이
1-15-3

쥘테메이어, 얀

프랑스 에프-68128 발라지 네프 뒤 드 라 리베르
54

명세서

청구범위

청구항 1

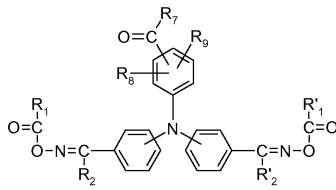
(i) 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토술폰, 벤질 케탈, 벤조인 에테르, 페닐글리옥실레이트, 보레이트 및 티타노센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물;

및

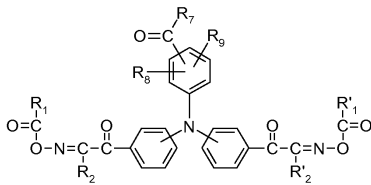
(ii) 1종 이상의 하기 화학식 I 및 화학식 I'의 화합물

을 포함하는 광개시제 혼합물.

<화학식 I>



<화학식 I'>



상기 식에서,

R₁ 및 R'₁은 서로 독립적으로 수소, C₃-C₈시클로알킬 또는 C₁-C₁₂알킬 (1개 이상의 할로젠, 페닐, CN 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

R₁ 및 R'₁은 C₂-C₅알케닐이거나; 또는

R₁ 및 R'₁은 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이거나; 또는

R₁ 및 R'₁은 C₁-C₈알콕시, 벤질옥시이거나; 또는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시이고;

R₂ 및 R'₂는 서로 독립적으로 수소; 비치환된 C₁-C₂₀알킬; 또는 1개 이상의 할로젠, OR₃, SR₄, C₁-C₂₀헤테로아릴,

C₈-C₂₀페녹시카르보닐, C₁-C₂₀헤테로아릴옥시카르보닐, NR₅R₆, COOR₃, CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐, 또는 이들의 조합에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이고, 여기서 상기 비치환되거나 치환된 C₁-C₂₀알킬은 임의로 1개 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나; 또는

R₂ 및 R'₂는 NR₅R₆, $\begin{matrix} O \\ || \\ -X_2-C \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 또는 C₃-C₂₀시클로알킬이거나; 또는

1개 이상의 O가 개재되고 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐, 또는 이들의 조합에 의해 치환된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는

R₂ 및 R'₂는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이거나; 또는

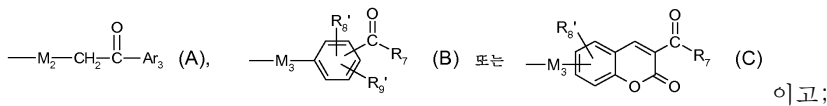
R₂ 및 R'₂는 C₂-C₂₀알카노일 또는 벤조일 (1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

R₂ 및 R'₂는 임의로 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환되거나 임의로 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐이거나; 또는

R₂ 및 R'₂는 C₁-C₆알킬, 할로젠, 페닐, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시카르보닐이거나; 또는

R₂ 및 R'₂는 CN, CONR₅R₆, NO₂, S(O)_m-C₁-C₆알킬; 임의로 C₁-C₁₂알킬 또는 SO₂-C₁-C₆알킬에 의해 치환된 S(O)_m-페닐 이거나; 또는 임의로 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 SO₂O-페닐이거나; 또는 디페닐 포스피노일 또는 디-(C₁-C₄알콕시)-포스피노일이거나; 또는

R₂ 및 R'₂는



m은 1 또는 2이고;

Ar₃은 페닐, 나프틸 또는 쿠마리닐이고, 이들은 각각 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₈시클로알킬, 벤질 및 페녹시카르보닐 중 적어도 하나에 의해 1회 이상 치환되거나; 또는 이들은 각각 페닐에 의해 또는 1개 이상의 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는 이들은 각각 임의로 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환되거나 임의로 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐에 의해 치환되거나; 또는 이들은 각각 OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되고;

M₂는 직접 결합, 시클로헥실렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-이고, 여기서 상기 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-는 임의로 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나 임의로 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는 M₂는 페닐렌, 나프틸렌 또는 페닐렌-X-이고, 이들은 각각 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는 M₂는 C₁-C₁₀알킬렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-X-C(O)-, 페닐렌-C(O)-X- 또는 C₁-C₁₀알킬렌-페닐렌-X-이고;

M₃은 직접 결합, 시클로헥실렌, C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-이고, 여기서 상기 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-는 임의로 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나 임의로 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는

M₃은 페닐렌, 나프틸렌 또는 페닐렌-X-이고, 이들은 각각 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄, NR₅R₆ 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는

M₃은 C₁-C₁₀알킬렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-X-C(O)-, 페닐렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-페닐렌-X- 또는 페닐렌-(CO)-페닐렌이고;

X는 O, S 또는 NR₅이고;

X₁은 O, S, SO 또는 SO₂이고;

X₂는 직접 결합, 또는 O, CO 또는 NR₅가 개재되거나 비개재된 C₁-C₂₀알킬렌이고, 여기서 상기 개재되거나 비개재된 C₁-C₂₀알킬렌은 1개 이상의 할로젠, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, C₁-C₂₀헤테로아릴-S, CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$, 페닐, 또는 할로젠, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나 비치환되고, 여기서 상기 비치환되거나 치환된, 개재되거나 비개재된 C₁-C₂₀알킬렌은 임의로 1개 이상의 C-C 다중 결합을 함유하고;

R₃은 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는

R₃은 OH, SH, -CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 및 (CO)O(C₁-C₄알킬) 중 적어도 하나에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는

R₃은 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는

R₃은 (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₁-C₈알카노일, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₆알케노일 또는 C₃-C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S, CO, NR₅가 개재됨)이거나; 또는

R₃은 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH, C₁-C₄알콕시 또는 이들의 조합에 의해 치환되거나 비치환된 벤조일이거나; 또는

R₃은 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 할로젠, OH, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, CN, NO₂, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술파닐, 페닐술파닐, N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노 및 $\begin{matrix} R''_2 \\ | \\ -C=N-O-\overset{O}{\parallel}C-R''_1 \end{matrix}$ 중 적어도 하나에 의해 치환되거나 비치환되고;

n은 1 내지 20이고;

R₄는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이고, 여기서 상기 C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬에는 임의로 O, S, CO, NR₅가 개재되거나; 또는

R₄는 OH, SH, CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는

R₄는 (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₁-C₈알카노일, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₆알케노일이거나; 또는

R₄는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, -OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술파닐에 의해 치환되거나 비치환된 벤조일이거나; 또는

R₄는 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, CN, NO₂, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술파닐, 페닐술파닐, N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노, (CO)O(C₁-C₈알킬), (CO)-C₁-C₈알킬, (CO)N(C₁-C₈알킬)₂ 또는 $\begin{matrix} R''_2 \\ | \\ -C=N-O-\overset{O}{\parallel}C-R''_1 \end{matrix}$ 에 의해 치환되거나 비치환되고;

R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일이거나; 또는

R₅ 및 R₆은 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는

R₅ 및 R₆은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₃이 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포

화 고리를 형성하고, 여기서 상기 고리는 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₂₀알콕시, =O, SR₄, OR₃ 또는 NR₁₇R₁₈, (CO)R₁₉, NO₂, 할로젠, C₁-C₄할로알킬, CN, 페닐, $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$, 또는 임의로 O, S, CO 또는 NR₃이 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는

R₅ 및 R₆은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 여기서 상기 헤테로방향족 고리계는 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₁-C₂₀알콕시, =O, SR₄, OR₃, NR₁₇R₁₈, (CO)R₁₉, $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$, 할로젠, NO₂, CN, 페닐, 또는 임의로 O, S, CO 또는 NR₃이 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나 비치환되고; R''₁은 R₁에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

R''₂는 R₂에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

R₇은 수소, C₁-C₂₀알킬; 할로젠, 페닐, OH, SH, CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는

R₇은 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂알킬이거나; 또는

R₇은 (CH₂CH₂O)_nH, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₂-C₁₂알케닐 또는 C₃-C₈시클로알킬이거나; 또는

R₇은 페닐, 비페닐릴, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₁-C₁₂할로알킬, CN, NO₂, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되고, 여기서 상기 치환기 OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆은 임의로 페닐, 비페닐릴, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴 고리의 탄소 원자 중 하나와 라디칼 R₃, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하고;

R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는

R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이거나; 또는

R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 할로젠, CN, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ 또는 NR₅R₆이고, 여기서 상기 치환기 OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆은 임의로 페닐의 탄소 원자 중 하나와 또는 치환기 R₇, 또는 M₃의 나프틸렌 또는 페닐렌 기의 탄소 원자 중 하나와 라디칼 R₃, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하거나; 또는

R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 함께 $-\overset{\text{R}_{10}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{13}}{\text{C}}-$ 또는 $-\overset{\text{R}_{14}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{15}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 이고;

R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는

R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이거나; 또는

R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆이고;

R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는 R₁₄ 및 R₁₅는 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이고;

R₁₇ 및 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₃-C₁₀시클로알킬 또는 페닐이거나; 또는

R₁₇ 및 R₁₈은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₂₄가 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성하거나; 또는

R₁₇ 및 R₁₈은 서로 독립적으로 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌 (NR₁₇R₁₈이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C-원자 중 하나에 부착됨)이고, 여기서 상기 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌에는 임의로 O, CO 또는 NR₂₄가 개재되고, 상기 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌에는 임의로 벤젠 고리가 축합되고;

R₁₉는 수소, OH, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₂-C₂₀알킬 (O, CO 또는 NR₂₄가 개재됨), C₃-C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S, CO 또는 NR₂₄가 개재됨)이거나, 또는 페닐, 나프틸, 페닐-C₁-C₄알킬, SR₄, OR₃ 또는 NR₁₇R₁₈이고;

R₂₀은 COOR₃, CONR₅R₆, (CO)R₁이거나; 또는

R₂₀은 R₅ 및 R₆에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

R₂₁은 COOR₃, CONR₅R₆, (CO)R₁이거나; 또는

R₂₁은 R₃에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

R₂₂는 수소, C₁-C₂₀알킬; C₂-C₂₀알케닐; 임의로 O, S, CO 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬이거나, 또는 C₃-C₁₀시클로알케닐이거나; 또는 1개 이상의 할로젠, SR₄, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O,

CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 또는 페닐에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 R₂₂는 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1

개 이상의 할로젠, SR₄, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 또는 페닐에 의해 치환되거나 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 할로젠, SR₄, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴,

C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 또는 페닐에 의해 치환된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는

R₂₂는 페닐, 나프틸, 쿠마리닐 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 할로젠, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, SR₄, OR₃, NR₅R₆, 또는 임의로 O, CO 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나; 또는

R₂₂는 C₂-C₂₀알카노일, 또는 벤조일 (1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, 페닐, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

R₂₂는 임의로 1개 이상의 O가 개재되거나 임의로 1개 이상의 OH에 의해 치환되거나 임의로 1개 이상의 O가 개재되고 1개 이상의 OH에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐이거나; 또는

R₂₂는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시카르보닐이거나; 또는

R₂₂는 NR₅R₆이거나; 또는

R₂₂는 $\begin{matrix} O \\ || \\ -X_2 \left[\begin{matrix} N-O-C-R_{23} \\ | \\ C \\ | \\ R_{22} \end{matrix} \right]_m$ 기가 부착된 페닐 고리의 C-원자 중 하나와 고리를 형성하고, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되고;

R₂₃은 R₁에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

R₂₄는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₂-C₂₀알킬 (O, S 또는 CO가 개재됨)이거나, 또는 페닐-C₁-C₄알킬, C₃-

C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S 또는 CO가 개재됨)이거나, 또는 페닐이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (i)이 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토술폰 또는 벤질 케탈을 포함하는 광개시제 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 I 및 화학식 I'의 화합물에서,

R₁ 및 R'₁이 C₁-C₁₂알킬이고;

R₂ 및 R'₂'가 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₂₀알킬, 또는 COOR₃ 또는 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이고;

X₁이 O이고;

R₃이 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는 R₃이 임의로 O가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬이고;

R₄가 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일, 페닐-C₁-C₃알킬 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이거나; 또는 R₄가 C₁-C₂₀알킬, 할로겐 또는

$\begin{matrix} R_2'' \\ | \\ -C=N-O-\overset{O}{\parallel}C-R_1'' \end{matrix}$ 에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이고;

R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, 페닐 또는 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 R₅ 및 R₆이 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고;

R₇이 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로겐, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되고;

R₈ 및 R₉가 수소이고;

R₂₀이 (CO)R₁이고;

R₂₁이 (CO)R₁인, 광개시제 혼합물.

청구항 4

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물, 및

(b) 제1항에 정의된 바와 같은 광개시제 혼합물

을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 5

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아크릴레이트 및 H-공여자 및

(b1) 제1항에 정의된 바와 같은 1종 이상의 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물 및 벤조페논 화합물 또는 티오크산톤 화합물로 구성되는 광개시제 혼합물; 및 임의로

(d) 기타 첨가제

를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 성분 (a)가 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과, 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지인 광중합성 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 광개시제 (b) 이외에, 1종 이상의 추가의 광개시제 (c) 또는 기타 첨가제 (d) 또는 이들 모두를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 8

제5항 또는 제7항에 있어서, 추가의 첨가제 (d)로서, 안료 또는 안료의 혼합물을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 9

제5항 또는 제7항에 있어서, 추가의 첨가제 (d)로서, 분산제 또는 분산제의 혼합물을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 고체 조성물을 기준으로 하여 0.01 내지 25 중량%의 광개시제 (b), 또는 광개시제 (b) 및 (c)를 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 11

제4항 내지 제7항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 인쇄 잉크인 광중합성 조성물.

청구항 12

제4항 내지 제7항 및 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 150 내지 600 nm 범위의 전자기 방사선, 또는 전자빔 또는 X-선을 조사하는 것을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물의 광중합 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

안료 처리된 및 안료 처리되지 않은 도료 및 바니시, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 인쇄 판, 접착제, 감압성 접착제, 치과용 조성물, 젤 코트, 전자기술용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 에칭 레지스트, 액체 및 건조 필름, 솔더 레지스트, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하기 위한 레지스트, 플라즈마-디스플레이 패널, 전계발광 디스플레이 및 LCD의 제조 공정에서의 구조체를 생성하기 위한 레지스트, LCD용 스페이서를 제조하기 위해, 홀로그래피 데이터 저장 (HDS)을 위해, 전기 및 전자 부품을 캡슐화하기 위한 조성물로서, 자기 기록 재료, 미세기계 부품, 도파관, 광학 스위치, 도금 마스크, 에칭 마스크, 색 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 코팅, 스크린 인쇄 스텐실을 제조하기 위해, 스테레오리소그래피에 의해 3차원 물체를 제조하기 위해, 화상 기록 재료로서, 홀로그래피 기록, 미세전자 회로, 탈색 재료, 화상 기록 재료용 탈색 재료, 마이크로캡슐을 사용한 화상 기록 재료를 위해, UV 및 가시광 레이저 유도 화상형성 시스템용 포토레지스트 재료로서, 인쇄 회로 기판의 순차적 빌드업(build-up) 층에서 유전체 층을 형성하기 위해 사용되는 포토레지스트 재료로서 제4항에 따른 조성물을 사용하는 방법.

청구항 15

하나 이상의 표면이 제4항에 따른 조성물로 코팅된 코팅 기재.

청구항 16

제4항에 따른 조성물을 기재에 적용하고 상기 코팅된 기재에 150 내지 600 nm 범위의 전자기 방사선, 또는 전자빔 또는 X-선을 조사함으로써 수득되는 경화 코팅.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알파-히드록시케톤, 모노- 또는 비스아실포스핀 옥시드, 벤조페논, 티오크산톤, 케토술폰, 벤질

[0001]

케탈, 페닐글리옥살레이트, 보레이트 또는 티타노센 광개시제 및 특정 옥심 에스테르 화합물의 광개시제 혼합물, 및 광중합성 조성물에서의 광개시제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들어 US 4347111, US4321118, WO 04/092287, US 4672079, US 4987159 또는 WO 02/85832에 개시되어 있는 바와 같이, 알파-히드록시케톤은 광개시제로서 공지되어 있다. 모노- 또는 비스아실포스핀 옥시드는 또한 예를 들어 US 4324744, EP 40721 (=데르벤트(Derwent) 91349 D/50), US 4737593, GB 2259704 또는 US 6020528로부터 공지되어 있다. 케토술폰 광개시제는 예를 들어 WO 00/031030으로부터 공지되어 있다. WO 06/120212, US 6048660, US 4475999 및 US 4038164에서 페닐글리옥살레이트가 광개시제로서 기재되어 있다. 광개시제로서의 보레이트는 예를 들어 US 51766984 또는 GB 2307474에 기재되어 있고 티타노센은 예를 들어 US 5008302 및 US 5340701에 개시되어 있다.

[0003] 또한, 폭 넓게 다양한 옥심 에스테르 화합물이 예를 들어 WO 02/100903에 개시된 바와 같이, 특히 전자 용품에서, 예를 들어 컬러 필터 레지스트, 또한 컬러 필터 블랙 매트릭스 등에서 광개시제로서 이용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 광중합 기술에서는, 고반응성이고 제조하기에 용이하고 취급하기에 용이한 광개시제가 여전히 요구되고 있다. 예를 들어, 컬러 필터 레지스트 적용에서는, 높은 컬러 품질 특성을 위해 고도로 안료 처리된 레지스트가 요구된다. 안료 함량이 증가함에 따라, 컬러 레지스트의 경화가 보다 어려워진다. 잉크, 예를 들어 오프셋 잉크 (이는 또한 안료로 로딩됨)의 경화에도 동일하게 적용된다. 또한, 접착제의 경화는 적절한 광개시제를 제공하고, 이런 이유로 현재 개시 시스템보다 더 높은 감도 및 우수한 해상 특성을 갖는 광개시제가 요구된다. 게다가, 이러한 신규한 광개시제는 또한, 예를 들어 높은 용해도, 열 안정성 및 저장 안정성과 같은 산업 관련 특성에 대한 고도의 요건을 충족시켜야 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 놀랍게도, 상기 언급된 광개시제 및 소정의 옥심 에스테르 화합물의 혼합물이 공지된 광개시제 화합물 단독의 경우보다 예상치못하게 더 우수한 성능을 나타낸다는 것을 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 따라서, 본 발명의 대상은

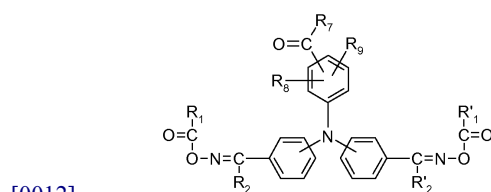
[0007] (i) 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토술폰, 벤질 케탈, 벤조인 에테르, 페닐글리옥살레이트, 보레이트 및 티타노센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물;

[0008] 및

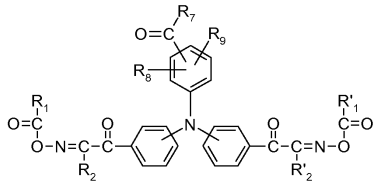
[0009] (ii) 1종 이상의 하기 화학식 I 및 화학식 I'의 화합물

[0010] 을 포함하는 광개시제 혼합물이다.

[0011] <화학식 I>



[0013] <화학식 I'>



[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] R₁ 및 R'₁은 서로 독립적으로 수소, C₃-C₈시클로알킬 또는 C₁-C₁₂알킬 (1개 이상의 할로젠, 페닐 및/또는 CN에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

[0017] R₁ 및 R'₁은 C₂-C₅알케닐이거나; 또는

[0018] R₁ 및 R'₁은 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이거나; 또는

[0019] R₁ 및 R'₁은 C₁-C₈알콕시, 벤질옥시이거나; 또는 1개 이상의 C₁-C₆알킬 및/또는 할로젠에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시이고;

[0020] R₂ 및 R'₂는 서로 독립적으로 수소; 비치환된 C₁-C₂₀알킬; 또는 1개 이상의 할로젠, OR₃, SR₄, C₁-C₂₀헤테로아릴,

C₈-C₂₀페녹시카르보닐, C₁-C₂₀헤테로아릴옥시카르보닐, NR₅R₆, COOR₃, CONR₅R₆, $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$, 페닐, 및/또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이고, 여기서 상기 비치환되거나 치환된 C₁-C₂₀알킬은 임의로 1개 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나; 또는

[0021] R₂ 및 R'₂는 NR₅R₆, $\begin{matrix} O \\ || \\ -X_2[C]_m \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 또는 C₃-C₂₀시클로알킬이거나; 또는

[0022] 1개 이상의 O가 개재되고 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 및/또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는

[0023] R₂ 및 R'₂는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이거나; 또는

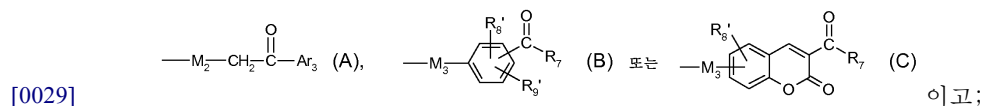
[0024] R₂ 및 R'₂는 C₂-C₂₀알카노일 또는 벤조일 (1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

[0025] R₂ 및 R'₂는 임의로 1개 이상의 O가 개재되고/거나 임의로 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐이거나; 또는

[0026] R₂ 및 R'₂는 C₁-C₆알킬, 할로젠, 페닐, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시카르보닐이거나; 또는

[0027] R₂ 및 R'₂는 CN, CONR₅R₆, NO₂, S(O)_m-C₁-C₆알킬; 임의로 C₁-C₁₂알킬 또는 SO₂-C₁-C₆알킬에 의해 치환된 S(O)_m-페닐이거나; 또는 임의로 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 SO₂O-페닐이거나; 또는 디페닐 포스피노일 또는 디-(C₁-C₄알콕시)-포스피노일이거나; 또는

[0028] R₂ 및 R'₂는



- [0030] m은 1 또는 2이고;
- [0031] Ar₃은 페닐, 나프틸 또는 쿠마리닐이고, 이들은 각각 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₈시클로알킬, 벤질 및/또는 페녹시 카르보닐에 의해 1회 이상 치환되거나; 또는 이들은 각각 페닐에 의해 또는 1개 이상의 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는 이들은 각각 임의로 1개 이상의 O가 개재되고/거나 임의로 1개 이상의 히드록실기에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐에 의해 치환되거나; 또는 이들은 각각 OR₃, SR₄, SO₂R₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되고;
- [0032] M₂는 직접 결합, 시클로헥실렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-이고, 여기서 상기 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-에는 임의로 1개 이상의 O가 개재되고/거나 이는 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는 M₂는 페닐렌, 나프틸렌 또는 페닐렌-X-이고, 이들은 각각 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는 M₂는 C₁-C₁₀알킬렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-X-C(O)-, 페닐렌-C(O)-X- 또는 C₁-C₁₀알킬렌-페닐렌-X-이고;
- [0033] M₃은 직접 결합, 시클로헥실렌, C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-이고, 여기서 상기 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₁-C₁₀알킬렌-X-에는 임의로 1개 이상의 O가 개재되고/거나 이는 임의로 1개 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나; 또는
- [0034] M₃은 페닐렌, 나프틸렌 또는 페닐렌-X-이고, 이들은 각각 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는
- [0035] M₃은 C₁-C₁₀알킬렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-X-C(O)-, 페닐렌-C(O)-X-, C₁-C₁₀알킬렌-페닐렌-X- 또는 페닐렌-(CO)-페닐렌이고;
- [0036] X는 O, S 또는 NR₅이고;
- [0037] X₁은 O, S, SO 또는 SO₂이고;
- [0038] X₂는 직접 결합, 임의로 O, CO 또는 NR₅가 개재된 C₁-C₂₀알킬렌이고, 여기서 상기 비개재되거나 개재된 C₁-C₂₀알킬렌은 1개 이상의 할로젠, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, C₁-C₂₀헤테로아릴-S, CONR_5R_6 , $\begin{matrix} -\text{N}-\text{X}_1\text{R}_{21} \\ \text{R}_{20} \end{matrix}$, 페닐, 또는 할로젠, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐에 의해 치환되거나 비치환되고, 여기서 상기 비치환되거나 치환된, 개재되거나 비개재된 C₁-C₂₀알킬렌은 임의로 1개 이상의 C-C 다중 결합을 함유하고;
- [0039] R₃은 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는
- [0040] R₃은 OH, SH, -CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 및/또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는
- [0041] R₃은 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는
- [0042] R₃은 (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₁-C₈알카노일, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₆알케노일 또는 C₃-C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S, CO, NR₅가 개재됨)이거나; 또는
- [0043] R₃은 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, OH 및/또는 C₁-C₄알콕시에 의해 치환되거나 비치환된 벤조일이거나; 또는
- [0044] R₃은 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 할로젠, OH, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, CN, NO₂, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰파닐, 페닐술폰파닐, N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노 및/또는 $\begin{matrix} \text{R}'_2 & \text{O} \\ | & || \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}'_3 \end{matrix}$

의해 치환되거나 비치환되고;

- [0045] n은 1 내지 20이고;
- [0046] R₁는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이고, 여기서 상기 C₁-C₂₀알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬에는 임의로 O, S, CO, NR₅가 개재되거나; 또는
- [0047] R₁는 OH, SH, CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는
- [0048] R₁는 (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₁-C₈알카노일, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₆알케노일이거나; 또는
- [0049] R₁는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, -OH, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬술폰파닐에 의해 치환되거나 비치환된 벤조일 이거나; 또는
- [0050] R₁는 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, CN, NO₂, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬술폰파닐, 페닐술폰파닐, N(C₁-C₁₂알킬)₂, 디페닐아미노, (CO)O(C₁-C₈알킬), (CO)-C₁-C₈알킬, (CO)N(C₁-C₈알킬)₂ 또는 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 에 의해 치환되거나 비치환되고;
- [0051] R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, C₂-C₅알케닐, C₃-C₂₀시클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카노일, C₃-C₁₂알케노일, 벤조일이거나; 또는
- [0052] R₅ 및 R₆은 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는
- [0053] R₅ 및 R₆은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₃이 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 여기서 상기 고리는 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₂₀알콕시, =O, SR₄, OR₃ 또는 NR₁₇R₁₈, (CO)R₁₉, NO₂, 할로젠, C₁-C₄할로알킬, CN, 페닐, $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$, 또는 임의로 O, S, CO 또는 NR₃이 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나 비치환되거나; 또는
- [0054] R₅ 및 R₆은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 여기서 상기 헤테로방향족 고리계는 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₁-C₂₀알콕시, =O, SR₄, OR₃, NR₁₇R₁₈, (CO)R₁₉, $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$, 할로젠, NO₂, CN, 페닐, 또는 임의로 O, S, CO 또는 NR₃이 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나 비치환되고;
- [0055] R''₁은 R₁에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;
- [0056] R''₂는 R₂에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;
- [0057] R₇은 수소, C₁-C₂₀알킬; 할로젠, 페닐, OH, SH, CN, C₃-C₆알켄옥시, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), O(CO)-(C₁-C₄알킬), O(CO)-페닐, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이거나; 또는
- [0058] R₇은 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂알킬이거나; 또는
- [0059] R₇은 (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₂-C₁₂알케닐 또는 C₃-C₈시클로알킬이거나; 또는
- [0060] R₇은 페닐, 비페닐릴, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₂₀알킬, 할로젠, C₁-C₁₂할로알킬, CN, NO₂, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되고, 여기서 상기 치환기 OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆은 임의로 페닐, 비페닐릴, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴 고리의 탄소 원자 중 하나와 라디칼 R₃, R₄, R₅ 및 /또는 R₆에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하고;

- [0061] R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는
- [0062] R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이거나; 또는
- [0063] R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 할로젠, CN, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ 또는 NR₅R₆이고, 여기서 상기 치환기 OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆은 임의로 페닐의 탄소 원자 중 하나와 또는 치환기 R₇, 또는 M₃의 나프틸렌 또는 페닐렌 기의 탄소 원자 중 하나와 라디칼 R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하거나; 또는
- [0064] R₈ 및 R₉ 및 R'₈ 및 R'₉는 함께 $\begin{array}{c} R_{10} & R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ | & | & | & | \\ -C=C-C=C- \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} R_{14} & R_{15} & O \\ | & | & || \\ -C=C-C-O- \end{array}$ 이고;
- [0065] R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는
- [0066] R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이거나; 또는
- [0067] R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆이고;
- [0068] R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 임의로 1개 이상의 할로젠, 페닐, CN, OH, SH, C₁-C₄알콕시, (CO)OH 또는 (CO)O(C₁-C₄알킬)에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는 R₁₄ 및 R₁₅는 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이고;
- [0069] R₁₇ 및 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₃-C₁₀시클로알킬 또는 페닐이거나; 또는
- [0070] R₁₇ 및 R₁₈은 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₂₄가 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성하거나; 또는
- [0071] R₁₇ 및 R₁₈은 서로 독립적으로 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌 (NR₁₇R₁₈이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C-원자 중 하나에 부착됨)이고, 여기서 상기 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌에는 임의로 O, CO 또는 NR₂₄가 개재되고, 상기 C₂-C₅알킬렌 또는 C₂-C₅알케닐렌에는 임의로 벤젠 고리가 축합되고;
- [0072] R₁₉는 수소, OH, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₂-C₂₀알킬 (O, CO 또는 NR₂₄가 개재됨), C₃-C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S, CO 또는 NR₂₄가 개재됨)이거나, 또는 페닐, 나프틸, 페닐-C₁-C₄알킬, SR₄, OR₃ 또는 NR₁₇R₁₈이고;
- [0073] R₂₀은 COOR₃, CONR₅R₆, (CO)R₁이거나; 또는
- [0074] R₂₀은 R₅ 및 R₆에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;
- [0075] R₂₁은 COOR₃, CONR₅R₆, (CO)R₁이거나; 또는
- [0076] R₂₁은 R₃에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;
- [0077] R₂₂는 수소, C₁-C₂₀알킬; C₂-C₂₀알케닐; 임의로 O, S, CO 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬이거나, 또는 C₃-C₁₀시클로알케닐이거나; 또는 1개 이상의 할로젠, SR₄, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, CONR₅R₆, $\begin{array}{c} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{array}$ 또는 페닐에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 R₂₂는 1개 이상의 O가 개재되고/거나 임의로 1개 이상의 할로젠, SR₄, OR₃, COOR₃, NR₅R₆, C₁-C₂₀헤테로아릴, C₁-C₂₀헤테로아릴-(CO)O, CONR₅R₆, $\begin{array}{c} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{array}$ 또는

페닐에 의해 치환된 C₂-C₂₀알킬이거나; 또는

[0078] R₂₂는 페닐, 나프틸, 쿠마리닐 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고, 이들은 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 할로젠, C₁-C₄할로알킬, CN, NO₂, SR₄, OR₃, NR₅R₆, 또는 임의로 O, CO 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬에 의해 치환되거나; 또는

[0079] R₂₂는 C₂-C₂₀알카노일, 또는 벤조일 (1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, 페닐, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

[0080] R₂₂는 임의로 1개 이상의 O가 개재되고/거나 임의로 1개 이상의 OH에 의해 치환된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐이거나; 또는

[0081] R₂₂는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, C₁-C₄할로알킬, 할로젠, 페닐, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페녹시카르보닐이거나; 또는

[0082] R₂₂는 NR₅R₆이거나; 또는

[0083] R₂₂는
$$-X_2 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$$
 기가 부착된 페닐 고리의 C-원자 중 하나와 고리를 형성하고, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되고;

[0084] R₂₃은 R₁에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고;

[0085] R₂₄는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₄할로알킬, C₂-C₂₀알킬 (O, S 또는 CO가 개재됨)이거나, 또는 페닐-C₁-C₄알킬, C₃-C₂₀시클로알킬 (임의로 O, S 또는 CO가 개재됨)이거나, 또는 페닐이다.

[0086] 본 발명의 추가의 대상은

[0087] (a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물 및

[0088] (b) 상기 정의된 바와 같은 광개시제 혼합물

[0089] 을 포함하는 광중합성 조성물, 뿐만 아니라

[0090] (a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아크릴레이트 및 H-공여자 및

[0091] (b1) 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물 및 벤조페논 화합물 또는 티오크산톤 화합물로 구성되는 광개시제 혼합물; 및 임의로

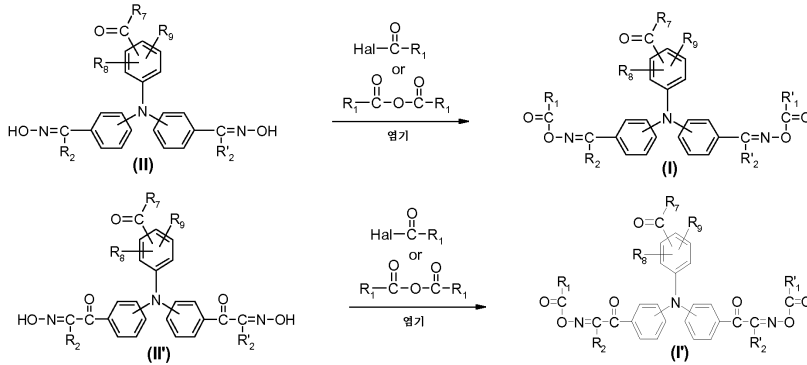
[0092] (d) 기타 첨가제

[0093] 를 포함하는 광중합성 조성물이다.

[0094] 광중합성 조성물에 사용하기 위해, 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물, 및 알파-히드록시 케톤 (HK), 모노아실 포스핀 옥시드 (MPO), 비스아실포스핀 옥시드 (BPO), 벤조페논 (BP), 티오크산톤 (TX), 케토술폰 (KS), 벤질 케탈 (BK), 벤조인 에테르 (BK), 페닐글리옥실레이트 (PG), 보레이트 (BT) 및 티타노센 (TI)으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물인 광개시제 혼합물의 각각 성분을 제제에 단계적으로 첨가할 수 있다. 그러나, 광중합성 조성물 중에 사용하기 전 다양한 방법에 의해 옥심 에스테르 (I) 또는 (I') 및 (HK), (MPO), (BPO), (BP), (TX), (KS), (BK), (PG), (BT) 및/또는 (TI)의 혼합물을 제조하는 것이 또한 가능하다. 이러한 혼합물을 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 모든 성분을 용매 중에 용해시켜 균질 용액을 만들고, 이를 농축 건조시켜 혼합물을 얻거나, 또는 분산액을 여과하여 (이 경우, 모든 성분이 빈용매 또는 반응성 희석제 중에 분산됨) 바람직한 혼합물을 수득한다. 블렌더를 이용하여 모든 성분을 혼합하는 것 또한 가능하다. 또 다른 방법은, 예를 들어, 옥심 에스테르 화합물(들) (I) 또는 (I')를 그의 용점 초과 온도에서 용융된 알파-히드록시 케톤 화합물(들) (HK), (MPO), (BPO), (BP), (TX), (KS), (BK), (PG), (BT) 및/또는 (TI)에 용해시키는 것, 또는 그 반대의 방법이다. 상기 액체를 실온으로 냉각시켜 본 발명에 따른 혼합물을 제공한다.

[0095] 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물 및 화학식 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT 및/또는 TI의 화합물의 비율은 예를 들어 0.1:99.9 내지 50:50, 특히 0.5:99.5 내지 40:60, 특히 1:99 내지 20:80이다.

[0096] 화학식 I 또는 화학식 I'의 옥심 에스테르는, 문헌에 기재된 방법에 의해 상응하는 옥심으로부터, 예를 들어, 상응하는 옥심과, 염기, 예를 들어 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수소화나트륨, 2,6-루티딘 또는 피리딘의 존재 하에, 불활성 용매, 예컨대 디에틸 에테르, t-부틸 메틸 에테르, 테트라히드로푸란 (THF), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드 중에서, 또는 염기성 용매, 예컨대 피리딘 중에서 무수물, 또는 아실 할라이드, 특히 클로라이드와의 반응에 의해 제조된다. 예를 들어:

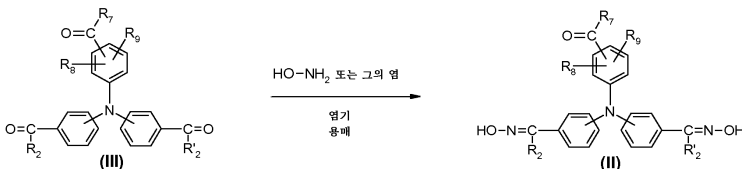


[0097]

[0098] 상기 식에서, R₁, R₂, R'₁, R'₂, R₇, R₈ 및 R₉는 상기 정의된 바와 같고, Hal은 할로겐 원자, 특히 Cl을 의미한다. R₁ 및 R'₁이 동일하지 않은 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물은, 상응하는 아실 할라이드의 혼합물을 사용하여, 또는 단계적 에스테르화에 의해 제조할 수 있다.

[0099] 이러한 반응은 당업자에게 널리 공지되어 있고, 일반적으로 -15 내지 +50°C, 바람직하게는 0 내지 25°C의 온도에서 수행된다.

[0100] 화학식 II 또는 II'의 화합물은, 예를 들어, 하기 반응식에 따라 선택적 방식으로 상응하는 케톤으로부터 합성될 수 있다.



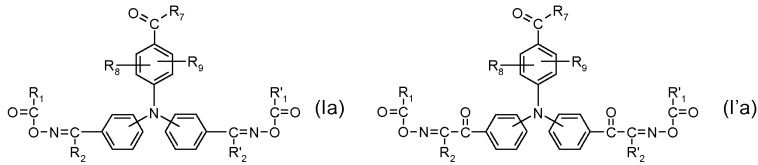
[0101]

[0102] 상기 식에서, R₂, R'₂, R₇, R₈ 및 R₉는 상기 정의된 바와 같다.

[0103] 옥심의 또 다른 편리한 합성은 아질산 또는 알킬 니트라이트를 사용한 "활성" 메틸렌기의 니트로소화 (nitrosation)이다. 예를 들어 문헌 [Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 199 및 840]에 기재된 바와 같은 알칼리성 조건, 및 예를 들어 문헌 [Organic Synthesis coll. vol V, pp 32 및 373, coll. vol. III, pp 191 및 513, coll. vol.II, pp. 202, 204 및 363]에 기재된 바와 같은 알칼리성 조건 둘 다 본 발명의 출발 물질로서 사용되는 옥심을 제조하기에 적합하다. 아질산은 통상적으로 아질산나트륨으로부터 생성된다. 알킬 니트라이트는, 예를 들어 메틸 니트라이트, 에틸 니트라이트, 이소프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트 또는 이소아밀 니트라이트일 수 있다.

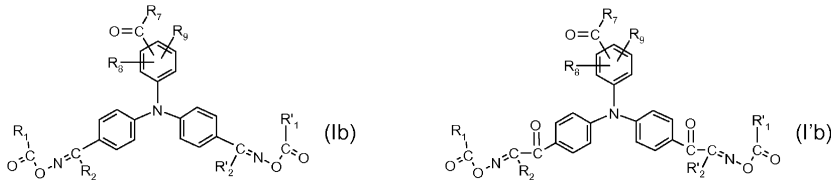
[0104] 모든 옥심 에스테르는 (Z) 또는 (E)의 두 배열로 존재할 수 있다. 이성질체들은 통상적인 방법으로 분리할 수 있으나, 이성질체 혼합물을 광개시 중으로서 그대로 사용하는 것 또한 가능하다. 따라서, 본 발명은 또한 옥심 에스테르 성분으로서 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물의 배위 이성질체의 혼합물을 포함하는 광개시제 혼합물에 관한 것이다.

[0105] CO(R₇) 기가 N-페닐 결합에 대해 파라-위치에서 결합된 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물, 즉 하기 화학식 Ia 또는 화학식 I'a의 화합물이 중요하다.



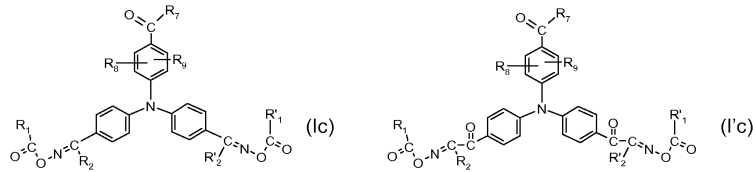
[0106]
 [0107] 상기 식에서, R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₇, R₈ 및 R₉는 상기 정의된 바와 같다.

[0108] 중심 N-원자의 결합이 옥심 에스테르기의 결합에 대해 페닐 고리의 파라-위치에 있는 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물, 즉 하기 화학식 Ib 또는 화학식 I'b의 화합물이 중요하다.



[0109]
 [0110] 상기 식에서, R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₇, R₈ 및 R₉는 상기 정의된 바와 같다.

[0111] CO(R₇)기가 N-페닐 결합에 대해 파라-위치에서 결합되고, 중심 N-원자의 결합이 옥심 에스테르기의 결합에 대해 페닐 고리의 파라-위치에 있는 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물, 즉 하기 화학식 Ic 또는 화학식 I'c의 화합물이 바람직하다.



[0112]
 [0113] 상기 식에서, R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₇, R₈ 및 R₉는 상기 정의된 바와 같다.

[0114] R₁ 및 R'₁은 예를 들어 수소, C₃-C₈시클로알킬, 비치환된 C₁-C₁₂알킬 또는 상기에 기재된 바와 같이 치환된 C₁-C₁₂알킬이거나; 또는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이고; 특히 R₁ 및 R'₁은 C₃-C₈시클로알킬, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐, 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬, 특히 C₁-C₄알킬, 특히 메틸이다.

[0115] 바람직하게는 R₂ 및 R'₂는 할로젠, OR₃, COOR₃, SR₄, 페닐, NR₅R₆ 또는 $\begin{matrix} -N-X, R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 에 의해 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 비치환된 페닐 또는 1개 이상의 C₁-C₆알킬, SR₄, OR₃ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐이다.

특히 R₂ 및 R'₂는 비치환되거나 또는 $\begin{matrix} -N-X, R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나, 또는 특히 비치환되거나, 또는 COOR₃ 또는 $\begin{matrix} -N-X, R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이거나, 또는 예를 들어 메틸, 부틸 또는 헵틸이다.

[0116] X₁은 바람직하게는 O이다.

[0117] R₂₁ 및 R₂₂는 바람직하게는 (CO)R₁이다.

[0118] R₃은 예를 들어 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일, 페닐-C₁-C₃알킬, C₃-C₂₀시클로알킬 (O가 개재되거나 비개재됨)이거나, 또는 페닐, C₁-C₂₀헤테로아릴이다. 바람직하게는 R₃은 C₁-C₂₀알킬 또는 임의로 1개 이상의 O가 개재된 C₃-C₈시클로알킬이고, 특히 이는 C₁-C₈알킬 또는 C₃-C₆시클로알킬 (O가 개재됨)이다.

[0119] R₄는 바람직하게는 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₂₀헤테로아릴, 비치환된 페닐 또는 C₁-C₂₀알킬,

할로젠, $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 에 의해 치환된 페닐이다.

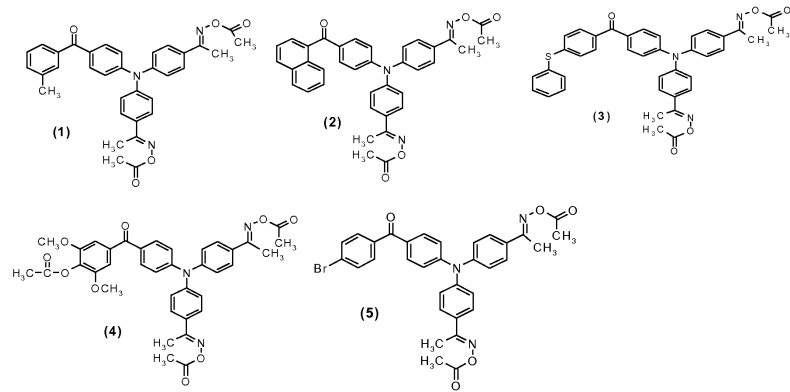
[0120] R_5 및 R_6 은 예를 들어 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_4 히드록시알킬, C_2 - C_{10} 알콕시알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, 페닐이거나, 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께, 임의로 O가 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 고리이거나, 또는 바람직하게는 수소, 페닐, C_1 - C_{20} 알킬이거나; 또는 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계, 특히 카르바졸릴을 형성한다.

[0121] R_7 은 특히 페닐, 나프틸 또는 C_1 - C_{20} 헤테로아릴, 1개 이상의 SR_4 , OR_3 , NR_5R_6 , 할로젠, C_1 - C_8 알킬 또는 CN에 의해 치환된 페닐; 특히 비치환된 페닐, SR_4 , NR_5R_6 , C_1 - C_8 알킬, CN 또는 1개 이상의 OR_3 또는 할로젠에 의해 치환된 페닐, 나프틸 또는 C_1 - C_{20} 헤테로아릴 (예를 들어, 티에닐)을 나타낸다.

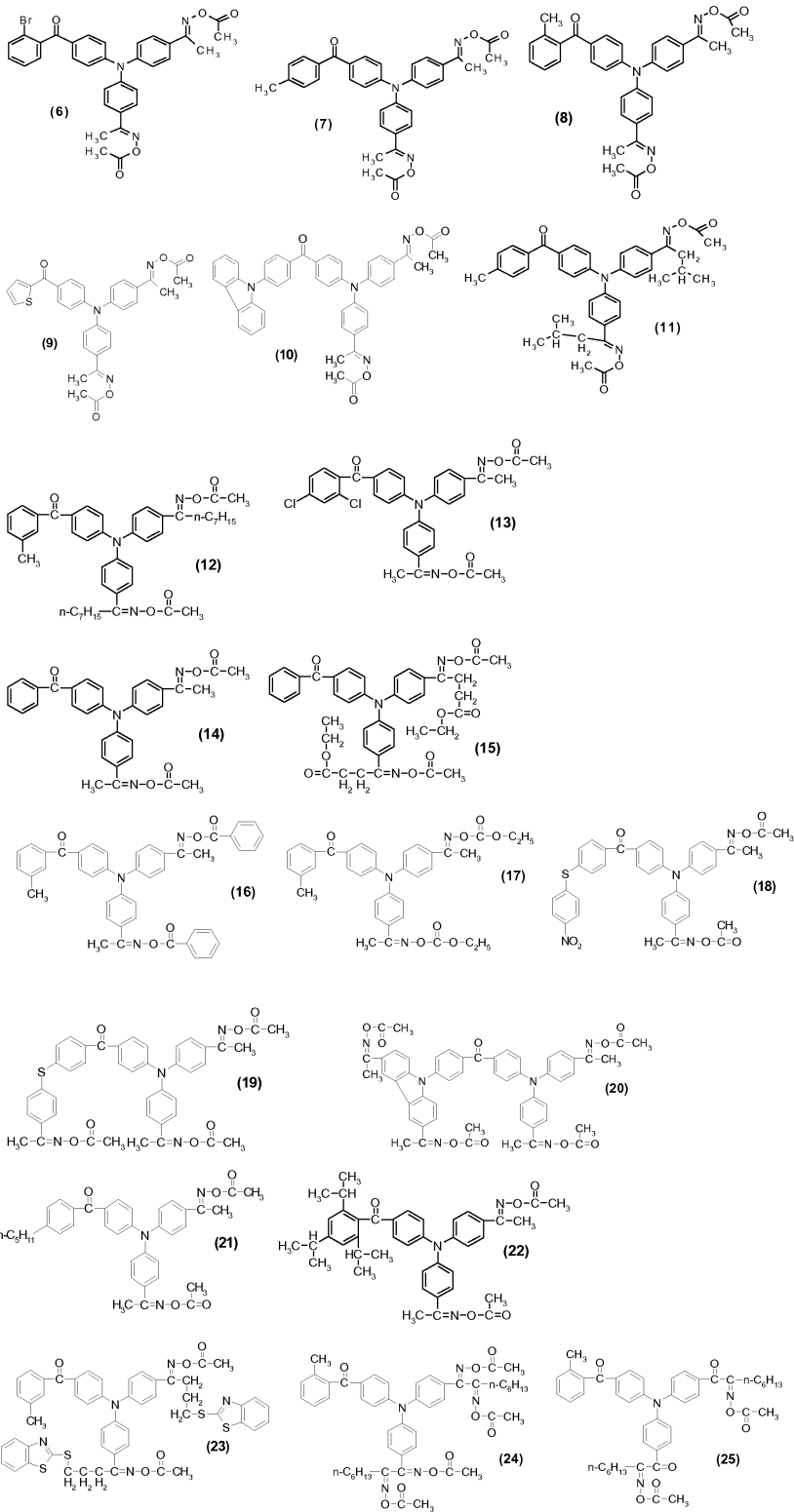
[0122] R_8 및 R_9 는 바람직하게는 수소이다.

[0123] 화학식 I, Ia, Ib 및 Ic의 화합물이 바람직하다.

[0124] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물에서 화학식 I 또는 화학식 I'의 옥심 화합물로서 특히 바람직하다.



[0125]



[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

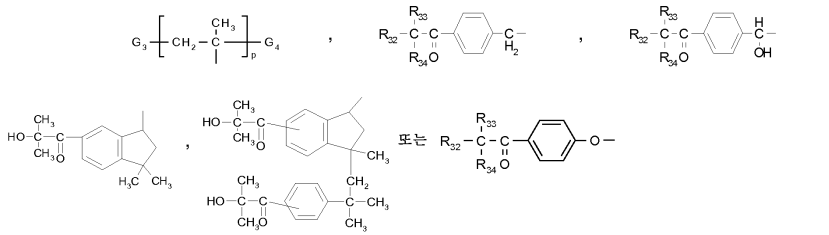
[0130]

상기 화학식 I의 화합물, 즉 상기 구조식 1 내지 24의 화합물이 특히 바람직하다.

화합물 (1), (2), (7), (8), (9), (12) 및 (14)가 특히 바람직하다.

본 발명에 따라서 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물, 및 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토솔폰, 벤질 케탈, 페닐글리옥실레이트, 보레이트 및 티타노센으로 이루어진 군으로부터 선택된 공지된 광개시제 화합물의 조합은 에틸렌계 불포화 성분의 중합을 위한 광개시제 혼합물로서 사용되고 화학식 I의 화합물 및 벤조페논 또는 티오크산톤의 조합은 광-개시제의 존재 하에 (1) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 (2) 에틸렌계 불포화 성분의 중합에 사용된다. 광-개시제는 예를 들어 3급 아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, p-디메틸아미노벤조에이트 또는 마이클러 케톤

[0147] R₃₀은 수소, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂히드록시알킬, C₁-C₁₈-알콕시, -O(CH₂CH₂O)_q-R₃₅, NR₃₆R₃₇,



[0148] 이고;

[0149] p는 2 내지 10이고;

[0150] q는 1 내지 20이고;

[0151] G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 중합체 구조의 말단기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고;

[0152] R₃₂는 히드록시 또는 -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-알킬이고;

[0153] R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬이거나, 또는 R₃₃ 및 R₃₄는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

[0154] R₃₅는 수소, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 또는 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 이고;

[0155] R₃₆ 및 R₃₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₂₀히드록시알킬, 하나 이상의 O 또는 NR₃₈이 개재된 C₁-C₂₀알킬이고, 여기서 개재된 C₁-C₂₀알킬은 임의로 하나 이상의 OH에 의해 치환되고;

[0156] R₃₈은 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₂₀알킬인, 화학식 HK의 화합물이 바람직하다.

[0157] 구체적 예는 다음과 같다:

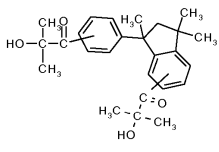
[0158] 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤,

[0159] 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온,

[0160] 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

[0161] 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온,

[0162] 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페녹시]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온,

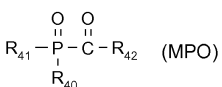


[0163] ,
[0164] 올리고 [2-히드록시-2-메틸-1[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판논],

[0165] 2-히드록시-1-{1-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-1,3,3-트리메틸-인단-5-일}-2-메틸-프로판-1-온.

[0166] 화학식 HK의 화합물은 당업계에서 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US 4347111, US 4321118, WO 04/092287, US 4672079, US 4987159 및 WO 02/85832에 기재되어 있으며, 상기 개시는 본원에 참조로서 인용된다. 당업자는 상기 화합물을 잘 인지할 것이며, 다수의 상기 화합물이 또한 예를 들어 시바 인크.(Ciba Inc.)에 의해 제공되는 이르가큐어(IRGACURE)® 및 다로큐어(DAROCUR)®; 람베르티 SPA(Lamberti SPA)에 의해 제공되는 에사큐어(ESACURE)®의 상표명 하에 시판되고 있다.

[0167] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 모노아실포스핀 옥시드 화합물은 예를 들어 화학식 MPO를 갖는다,



[0168]

- [0169] 상기 식에서,
- [0170] R_{40} 및 R_{41} 은 서로 독립적으로 비치환된 C_1-C_{20} -알킬, 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴; 또는 1개 이상의 할로젠, C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 $NR_{43}R_{44}$ 에 의해 치환된 C_1-C_{20} -알킬, 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴; 또는 OC_1-C_{12} 알킬이고;
- [0171] R_{42} 는 비치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, 또는 1개 이상의 할로젠, C_1-C_4 -알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이거나; 또는 R_{42} 는 S 원자 또는 N 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리이고;
- [0172] R_{43} 및 R_{44} 는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 C_1-C_{12} -알킬 또는 OH 또는 SH에 의해 치환된 C_1-C_{12} -알킬이고, 여기서 알킬쇄는 임의로 1 내지 4개의 산소 원자가 개재되거나; 또는 R_{43} 및 R_{44} 는 서로 독립적으로 C_2-C_{12} -알케닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐이다.
- [0173] 여기서, R_{40} 및 R_{41} 은 서로 독립적으로 비치환된 페닐 또는 OC_1-C_8 알킬이고;
- [0174] R_{42} 는 1개 이상의 할로젠, C_1-C_4 -알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 페닐이거나; 또는 R_{42} 는 S 원자 또는 N 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리인, 화학식 MPO의 화합물이 바람직하다.
- [0175] 구체적 예는 다음과 같다:
- [0176] 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥시드;
- [0177] 에틸 (2,4,6 트리메틸벤조일 페닐) 포스핀산 에스테르.
- [0178] 화학식 MPO의 화합물은 당업계에 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US 4324744 및 EP 40721에 기재되어 있다 (=테르벤트 91349 D/50). 당업자는 상기 화합물에 친숙하고 몇몇 화합물은 또한 예를 들어 시바 인크.에 의해 상표명 다로큐어® 및 이르가큐어® 하에 시판되고 있다.
- [0179] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 비스아실포스핀 옥시드 화합물은 예를 들어 화학식 BPO를 갖는다.
- $$R'_{42}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}_{45}}{\text{P}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{42} \quad (\text{BPO})$$
- [0180]
- [0181] 상기 식에서,
- [0182] R_{42} 및 R'_{42} 는 서로 독립적으로 비치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이거나, 1개 이상의 할로젠, C_1-C_4 -알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이거나; 또는 R_{42} 는 S 원자 또는 N 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리이고;
- [0183] R_{45} 는 비치환된 C_1-C_{20} -알킬, C_2-C_{20} -알케닐, 1개 이상의 할로젠에 의해 치환된 C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, $NR_{43}R_{44}$ 또는 $(CO)OR_{46}$ 이거나, 또는
- [0184] R_{45} 는 비치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이거나; 또는 1개 이상의 할로젠, C_1-C_{12} -알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 $NR_{43}R_{44}$ 에 의해 치환된 시클로헥실, 시클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이고;
- [0185] R_{43} 및 R_{44} 는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 C_1-C_{12} -알킬 또는 OH 또는 SH에 의해 치환된 C_1-C_{12} -알킬이고, 여기서 알킬쇄는 임의로 1 내지 4개의 산소 원자가 개재되거나; 또는 R_{43} 및 R_{44} 는 서로 독립적으로 C_2-C_{12} -알케닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐이고;
- [0186] R_{46} 은 C_1-C_{20} -알킬 또는 C_2-C_{20} -알케닐이다.
- [0187] 여기서, R_{42} 및 R'_{42} 는 서로 독립적으로 1개 이상의 할로젠, C_1-C_4 -알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 페닐이고;

[0188] R₄₅는 비치환된 C₁-C₂₀-알킬, (CO)OR₄₆에 의해 치환된 C₁-C₂₀-알킬이거나, 또는

[0189] R₄₅는 비치환된 페닐 또는 1개 이상의 C₁-C₁₂-알콕시에 의해 치환된 페닐이고;

[0190] R₄₆은 C₁-C₂₀-알킬인, 화학식 BPO의 화합물이 바람직하다.

[0191] 구체적 예는 다음과 같다:

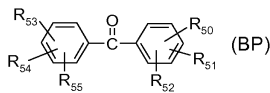
[0192] 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥시드;

[0193] 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디텐톡시페닐포스핀 옥시드,

[0194] 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-메틸펜틸포스핀 옥시드.

[0195] 화학식 BPO의 화합물은 당업계에 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US 4737593, GB 2259704, WO 00/32612 또는 WO 05/014605에 기재되어 있다. 몇몇 화합물은 또한 예를 들어 시바 인크.에 의해 상표명 이르가큐어® 하에 시판되고 있다.

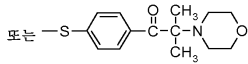
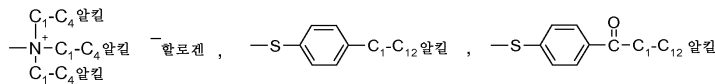
[0196] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 벤조페논 화합물은 예를 들어 화학식 BP를 갖는다.



[0197]

[0198] 상기 식에서,

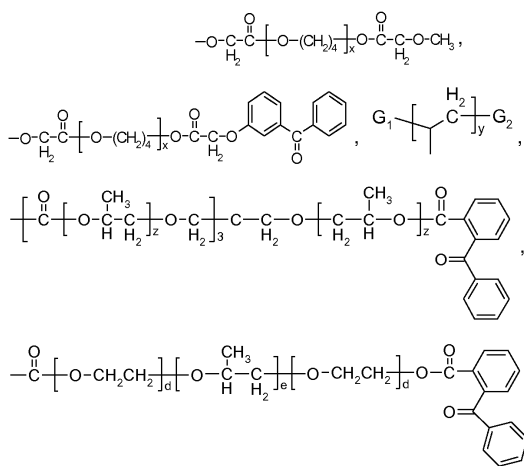
[0199] R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ 및 R₅₅는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₄-할로겐알킬, 할로젠, N(C₁-C₄-알킬)₂, 페닐, (CO)OR₅₆, OR₅₇, C₁-C₁₂알킬(



[0200]

[0201] 에 의해 치환됨)이거나; 또는

[0202] R₅₀은 추가로



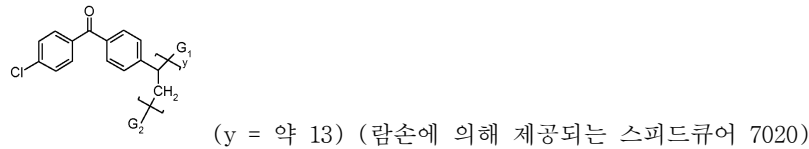
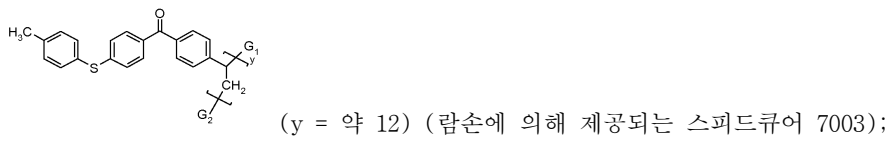
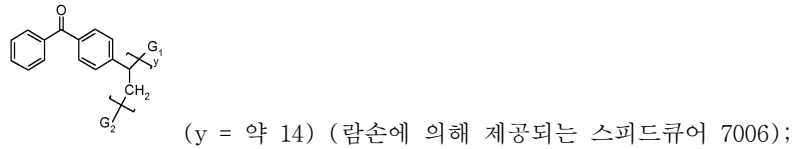
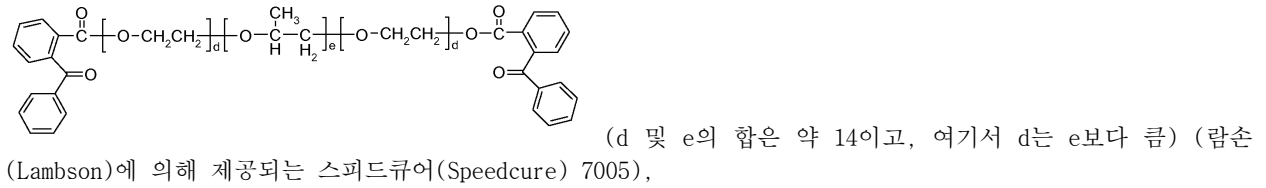
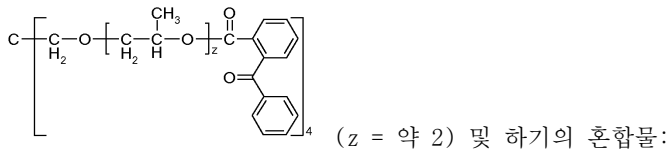
[0203]

[0204] x는 1 내지 10, 특히 1 내지 5이고;

[0205] y는 2 내지 20이고;

[0206] z는 1 내지 6, 특히 1 내지 2이고;

[0207] d와 e의 합은 특히 10 내지 16, 특히 12 내지 14이고, 여기서 d는 e보다 크고;

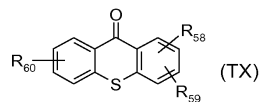


[0229] 및 상기 언급된 화합물의 임의의 블렌드 또는 혼합물.

[0230] 화학식 BP의 화합물은 당업계에서 잘 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 WO 03/033452에 기재되어 있다.

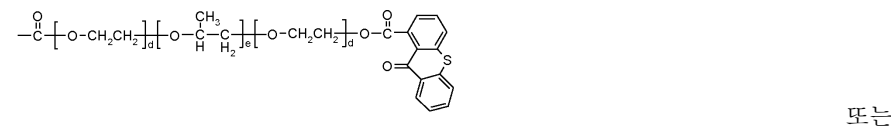
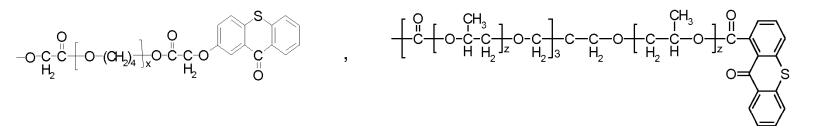
[0231] 다수의 화합물은 또한 예를 들어 시바 인크.에 의해 상표명 다로큐어® 하에, 람베르티 SPA에 의해 상표명 예사 큐어® 하에, 람손에 의해 상표명 스피드큐어 하에, IGM에 의해 상표명 옴니폴 하에 시판되고 있다.

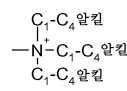
[0232] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 티오크산톤 화합물은 예를 들어 화학식 TX를 갖는다.



[0234] 상기 식에서,

[0235] R₅₈, R₅₉ 및 R₆₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂알킬시,



[0237] 1개 이상의 OH,  -할로젠 에 의해 치환되거나 비치환된 C₁-C₁₂알킬이고;

[0238] x는 2 내지 10이고;

- [0239] y는 2 내지 20이고;
- [0240] z는 1 내지 6, 특히 1 내지 2이고;
- [0241] d와 e의 합은 특히 10 내지 16, 특히 12 내지 14이고, 여기서 d는 e보다 크다.
- [0242] 여기서, R₆₀은 수소이고;

[0243] R₅₈ 및 R₅₉는 수소, 할로젠, C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시인, 화학식 TX의 화합물이 바람직하다.

[0244] 구체적 예는 다음과 같다:

[0245] 2-이소프로필티오크산톤 및 3-이소프로필티오크산톤의 블렌드,

[0246] 2-클로로티오크산톤 및 3-클로로티오크산톤의 블렌드,

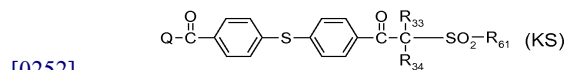
[0247] 2,4-디메틸티오크산톤,

[0248] 2,4-디에틸티오크산톤,

[0249] 1-클로로-4-프로폭시-티오크산톤.

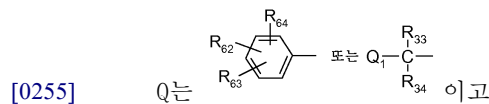
[0250] 화학식 TX의 화합물은 당업계에서 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 WO 03/033492에 기재되어 있다. 다수의 화합물은 또한 예를 들어 IGM으로부터 상표명 옴니폴 하에 시판되고 있다.

[0251] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 케토술폰 화합물은 예를 들어 화학식 KS를 갖는다.



[0253] 상기 식에서,

[0254] R₆₁은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 나프틸이고, 여기서 페닐 및 나프틸은 비치환되거나 1개 이상의 C₁-C₁₂알킬, 할로젠, C₁-C₁₂할로게노알킬에 의해 치환되고,



[0256] Q₁은 OH 또는 NR₆₅R₆₆이고;

[0257] R₆₂, R₆₃ 및 R₆₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂알킬, CN, C₁-C₁₂알콕시, 페닐, SR₆₇ 또는 NR₆₅R₆₆이고;

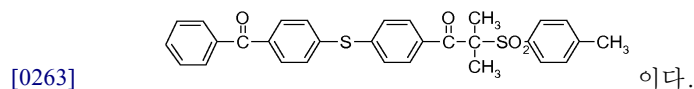
[0258] R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₁₆-알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-알킬; 또는 비치환된 페닐 또는 벤질; 또는 C₁-C₁₂-알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이거나; 또는 R₃₃ 및 R₃₄는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

[0259] R₆₅ 및 R₆₆은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₂₀히드록시알킬이거나, 또는 R₆₅ 및 R₆₆은 이들이 결합되어 있는 N-원자와 함께 지방족 또는 방향족 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 이는 임의로 추가의 헤테로원자로서 N 또는 O-원자를 포함하고;

[0260] R₆₇은 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 OH에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이다.

[0261] 구체적 예는 람베르티로부터 입수가 가능한 광개시제 예사큐어 1001:

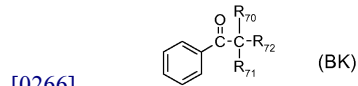
[0262] 1-[4-(4-벤조일페닐술폰)페닐]-2-메틸-2-(4-메틸페닐술폰)프로판-1-온:



[0264] 화학식 KS의 화합물은 당업계에서 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 WO 00/031030

에 기재되어 있다. 예사큐어 1001M은 시판되고 있다.

[0265] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물의 벤질 케탈 또는 벤조인 에테르 화합물은 예를 들어 화학식 BK를 갖는다.



[0267] 상기 식에서,

[0268] R72는 수소 또는 페닐이고;

[0269] R70 및 R71은, R72가 수소인 경우, C1-C12알콕시이고;

[0270] R70 및 R71은, R72가 페닐인 경우, 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C12알콕시이다.

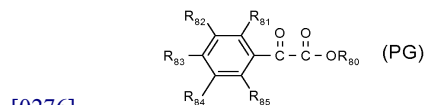
[0271] R72가 페닐인 화합물이 바람직하다.

[0272] 구체적 예는 다음과 같다:

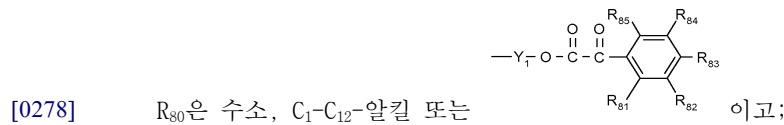
[0273] 2-에톡시-1,2-디페닐에탄논, 2-이소프로폭시-1,2-디페닐에탄논, 2-이소부톡시-1,2-디페닐에탄논, 2-부톡시-1,2-디페닐에탄논, 벤조인 n-부틸과 이소부틸 에테르의 블렌드, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄논, 2,2-디에톡시-1,2-디페닐에탄논, 알파,알파-디에톡시아세토페논, 알파,알파-디-(n-부톡시)-아세토페논.

[0274] 화학식 BK의 화합물은 당업계에서 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US 4318791, US 4321118 또는 US 4308400에 기재되어 있다. 다수의 이들 화합물이 시판되고 있다.

[0275] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 페닐글리옥실레이트 화합물은 예를 들어 화학식 PG를 갖는다.



[0277] 상기 식에서,



[0279] R81, R82, R83, R84 및 R85는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 C1-C12-알킬 또는 OH, C1-C4-알콕시, 페닐, 나프틸, 할로젠 또는 CN에 의해 치환된 C1-C12-알킬이고; 여기서 알킬 쇠는 임의로 1개 이상의 산소 원자가 개재되거나; 또는 R81, R82, R83, R84 및 R85는 서로 독립적으로 C1-C4-알콕시, C1-C4-알킬티오 또는 NR86R87이고;

[0280] R86 및 R87은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 C1-C12-알킬 또는 OH 또는 SH에 의해 치환된 C1-C12-알킬이고, 여기서 알킬 쇠는 임의로 1 내지 4개의 산소 원자가 개재되거나; 또는 R86 및 R87은 서로 독립적으로 C2-C12-알케닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐이고;

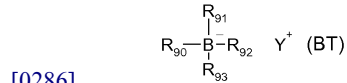
[0281] Y1은 임의로 1개 이상의 산소 원자가 개재된 C1-C12-알킬렌이다.

[0282] 구체적 예는 다음과 같다:

[0283] 옥소-페닐-아세트산 2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-에톡시]-에틸 에스테르, 메틸 알파-옥소 벤젠아세테이트, 에틸 알파-옥소 벤젠아세테이트.

[0284] 화학식 PG의 화합물은 당업계에서 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 WO 06/120212, US 6048660, US 4475999 및 US 4038164에 기재되어 있다. 상기 구체적 예로서 언급된 화합물은 또한 시판되고 있다.

[0285] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 보레이트 화합물은 예를 들어 화학식 BT를 갖는다.



[0287] 상기 식에서,

[0288] R₉₀, R₉₁, R₉₂ 및 R₉₃은 서로 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 비페닐일이고, 여기서 페닐, 나프틸, 안트릴 및 비페닐틸은 비치환되거나 1개 이상의 할로젠, C₁-C₁₂할로게노알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환되고;

[0289] Y는 양이온, 예를 들어 염료 양이온, 암모늄, 포스포늄 또는 술포늄 양이온이다.

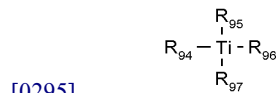
[0290] 화학식 BT의 바람직한 화합물에서, R₉₀은 C₁-C₁₂알킬이고;

[0291] R₉₁, R₉₂ 및 R₉₃은 동일하고, 할로젠, C₁-C₁₂할로게노알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해, 특히 할로젠 또는 C₁-C₁₂할로게노알킬에 의해 치환된 페닐이고;

[0292] Y는 테트라알킬암모늄, 예를 들어 테트라알킬암모늄이다.

[0293] 화학식 BT의 화합물은 당업계에 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US5176984, US5151520, US4954414 또는 GB 2307473에 기재되어 있다.

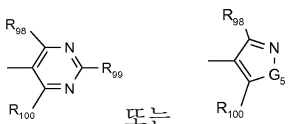
[0294] 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물 중 티타노센 화합물은 예를 들어 화학식 TI를 갖는다.



[0296] 상기 식에서,

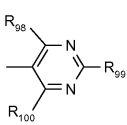
[0297] R₉₄ 및 R₉₅는 서로 독립적으로 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₈-알콕시, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 할로젠에 의해 임의로 일 치환, 이치환 또는 삼치환된 시클로펜타디에닐이고;

[0298] R₉₆ 및 R₉₇은 Ti-C 결합에 대해 오르토 위치에서 1개 이상의 F 또는 CF₃ 치환기를 갖고, 1종 이상의 추가의 치환기 (비치환된 피롤리닐 또는 폴리옥사-C₁-C₂₀알킬이거나 또는 1개 또는 2개의 C₁-C₁₂-알킬, 디(C₁-C₁₂-알킬)아미노 메틸, 모르폴리노메틸, C₂-C₄-알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포르밀, 메톡시 또는 페닐에 의해

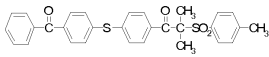
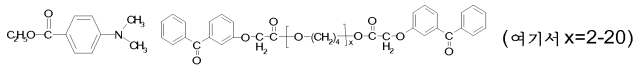
치환된 피롤리닐 또는 폴리옥사-C₁-C₂₀알킬임)를 갖는 페닐이거나; 또는 R₉₆ 및 R₉₇은  이고;

[0299] G₅는 O, S 또는 NR₁₀₁이고;

[0300] R₉₈, R₉₉ 및 R₁₀₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₂-C₁₂-알케닐, C₁-C₁₂알콕시, 1 내지 4개의 산소 원자가 개재된 C₂-C₁₂-알콕시, 시클로헥실옥시, 시클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 비치환된 페닐 또는 비페닐 또는 C₁-C₄-알콕시, 할로젠, 페닐티오 또는 C₁-C₄-알킬티오에 의해 치환된 페닐 또는 비페닐이고,

[0301] 단, R₉₈ 및 R₁₀₀ 둘 다가 수소는 아니고, 단 잔기  와 관련하여 1개 이상의 치환기 R₉₈ 또는 R₁₀₀은 C₁-C₁₂알콕시 또는 1 내지 4개의 산소 원자가 개재된 C₁-C₁₂알콕시, 시클로헥실옥시, 시클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이고; R₁₀₁은 C₁-C₈알킬, 페닐 또는 시클로페닐이다.

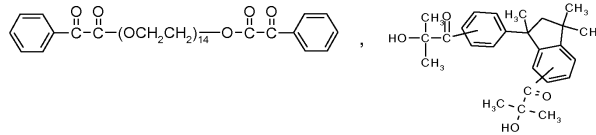
- [0302] 구체적 예는 다음과 같다:
- [0303] 비스(.eta.5-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)-티탄 및
- [0304] 비스(2,6-디플루오로페닐)비스[(1,2,3,4,5-eta)-1-메틸-2,4-시클로펜타디엔-1-일]-티탄.
- [0305] 화학식 TI의 화합물은 당업계에 공지되어 있고 상기 화합물 뿐만 아니라 그의 제조법은 예를 들어 US 5008302, US 5340701, 특히 US 5075467에 기재되어 있다.
- [0306] 상기에 상세화된 화합물은 또한 시바 인크.에 의해 제공되는 상표명 이르가큐어® 하에 시판되고 있다.
- [0307] 성분 (i)이 알파-히드록시 케톤, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드, 케토술폰 또는 벤질 케탈을 포함하는 상기 정의된 바와 같은 광개시제 혼합물이 바람직하다.
- [0308] 화학식 I 또는 화학식 I'의 화합물에서,
- [0309] R₁ 및 R'₁이 C₁-C₁₂알킬이고;
- [0310] R₂ 및 R'₂가 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₂₀알킬 또는 COOR₃ 또는 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ R_{20} \end{matrix}$ 에 의해 치환된 C₁-C₂₀알킬이고;
- [0311] X₁이 O이고;
- [0312] R₃이 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나; 또는 R₃은 임의로 O가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬이고;
- [0313] R₄가 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₈알카노일, 페닐-C₁-C₃알킬 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이거나; 또는 R₄는 C₁-C₂₀알킬, 할로젠 또는 $\begin{matrix} R''_2 \\ -C=N-O-C=O-R''_1 \end{matrix}$ 에 의해 치환되거나 비치환된 페닐이고;
- [0314] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, 페닐 또는 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 R₅ 및 R₆이 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계, 특히 카르바졸릴을 형성하고;
- [0315] R₇이 각각 임의로 1개 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆에 의해 치환된 페닐, 나프틸 또는 C₁-C₂₀헤테로아릴이고;
- [0316] R₈ 및 R₉가 수소이고;
- [0317] R₂₀이 (CO)R₁이고;
- [0318] R₂₁이 (CO)R₁인, 상기 정의된 바와 같은 광개시제 혼합물이 또한 바람직하다.
- [0319] 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 알파-히드록시 케톤, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 HK의 알파-히드록시 케톤; 또는
- [0320] 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 케토술폰, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 KS의 케토술폰; 또는
- [0321] 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 MPO의 모노아실포스핀 옥시드; 또는
- [0322] 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 비스아실포스핀 옥시드, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 BPO의 비스아실포스핀 옥시드
- [0323] 를 포함하는 광개시제 혼합물이 중요하다.
- [0324] 바람직하게는 상기 혼합물에서 옥심 화합물으로서 화학식 I의 화합물을 사용한다.
- [0325] 예를 들어, 성분 (i)로서 화학식 I 또는 화학식 I'의 1종 이상의 화합물, 바람직하게는 화학식 I의 화합물 및 성분 (ii)로서 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드, 페닐-1-히드록시시클로헥실 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 2-히드록시-1-(4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-2-메틸-프로판-1-온,



, 및 상기 화합물의 임의의 조합 (성분 (ii)로서)을 포함하는 혼합물이 중요하다.

[0328] (ii) 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I의 1종 이상의 화합물, 특히 R₁ 및 R₂가 동일하고 메틸이고 R₇이 메틸에 의해 치환된 페닐인 화합물, 및

[0329] (i) 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥시드, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤



질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온,

시-2-메틸-1[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판논]

또는 올리고 [2-히드록

[0330] 을 포함하는 광개시제 혼합물이 특히 바람직하다.

[0331] 본 발명의 추가의 관심 대상은

[0332] (a) H-공여자 (공-개시제) 의 존재 하의 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 에틸렌계 불포화 성분 및

[0333] (b1) 상기 정의된 바와 같은 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I의 1종 이상의 화합물 및 벤조페논 화합물, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 BP의 벤조페논 화합물로 구성되는 광개시제 혼합물

[0334] 을 포함하는 광중합성 조성물; 뿐만 아니라

[0335] (a) H-공여자 (공-개시제)의 존재 하의 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 에틸렌계 불포화 성분 및

[0336] (b1) 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I의 1종 이상의 화합물 및 티오크산톤 화합물, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 화학식 TX의 티오크산톤 화합물로 구성되는 광개시제 혼합물

[0337] 을 포함하는 광중합성 조성물이다.

[0338] (a) H-공여자 (공-개시제)의 존재 하의 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 아미노아크릴레이트 화합물 또는 에틸렌계 불포화 성분 및

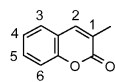
[0339] (b1) 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 1종 이상의 화합물 및 옴니폴 BP (상기 정의된 바와 같음), 스피드큐어 7005 (상기 정의된 바와 같음)로 구성되는 광개시제 혼합물

[0340] 을 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0341] 치환된 아릴 라디칼 페닐, 나프틸, 비페닐틸은 각각 1 내지 7회, 1 내지 6회 또는 1 내지 4회, 특히 1, 2 또는 3회 치환된다. 한정된 아릴 라디칼이 아릴 고리에서의 자유 위치보다 더 많은 치환기를 가질 수 없음을 분명하다.

[0342] 페닐 고리 상의 치환기는 바람직하게는 페닐 고리 상에서 위치 4에서 또는 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- 또는 2,4,6-배위로 존재한다.

[0343] 나프틸은 1-나프틸 또는 2-나프틸이다.



[0344] 쿠마리닐은 예를 들어 1-쿠마리닐: , 또는 4-쿠마리닐 또는 5-쿠마리닐이다.

[0345] 페닐렌은 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌, 바람직하게는 1,4-페닐렌이다.

[0346] 나프틸렌은 예를 들어 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,3-, 2,6- 또는 2,7-나프틸렌이다.

[0347] C₁-C₂₀알킬은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 C₁-C₁₈⁻, C₁-C₁₄⁻, C₁-C₁₂⁻, C₁-C₈⁻, C₁-C₆⁻ 또는 C₁-C₄알킬 또는 C₄-C₁₂⁻ 또는 C₄-C₈알킬이다. 그 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 이코실이다.

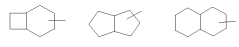








[0348] C₁-C₁₂알킬, C₂-C₁₂알킬, C₁-C₁₁알킬, C₁-C₈알킬 및 C₁-C₆알킬은 상응하는 C-원자 수까지 C₁-C₂₀알킬에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0349] 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₂₀알킬에는, 예를 들어 O가 1 내지 9회, 1 내지 5회, 1 내지 3회, 또는 1회 또는 2회 개재된다. 2개의 O-원자는 1개 이상의 메틸렌기, 바람직하게는 2개 이상의 메틸렌기, 즉 에틸렌에 의해 분리된다. 알킬기는 선형 또는 분지형이다. 예를 들어 구조 단위 -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₃, -(CH₂CH₂O)_y-CH₃ (여기서, y = 1-9), -(CH₂-CH₂O)₇-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ 또는 -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃가 나타날 것이다. C₁-C₂₀알킬에 1개 이상의 O 또는 NR₃₈이 개재되는 경우, 1개 이상의 O가 NR₃₈에 의해 치환된 유사 구조가 형성된다.

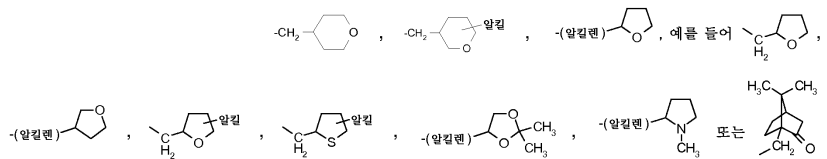

[0350] C₁-C₂₀알킬렌은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 C₁-C₁₆⁻, C₁-C₁₂⁻, C₁-C₁₀⁻, C₁-C₈⁻, C₁-C₆⁻ 또는 C₁-C₄알킬렌 또는 C₄-C₁₂⁻ 또는 C₄-C₈알킬렌이다. 그 예는, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 메틸에틸렌, 부틸렌, 메틸프로필렌, 에틸에틸렌, 1,1-디메틸에틸렌, 1,2-디메틸에틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 2-에틸헥실렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 펜타데실렌, 헥사데실렌, 옥타데실렌 및 이코실렌이다. C₁-C₁₀알킬렌은 상응하는 C-원자 수까지 C₁-C₂₀알킬렌에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0351] 시클로헥실렌은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥실렌이다.

[0352] C₂-C₄히드록시알킬은 1개 또는 2개의 O-원자에 의해 치환된 C₂-C₄알킬을 의미한다. 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형이다. 그 예는 2-히드록시에틸, 1-히드록시에틸, 1-히드록시프로필, 2-히드록시프로필, 3-히드록시프로필, 1-히드록시부틸, 4-히드록시부틸, 2-히드록시부틸, 3-히드록시부틸, 2,3-디히드록시프로필 또는 2,4-디히드록시부틸이다.

[0353] 본 발명의 맥락에서 C₃-C₂₀시클로알킬은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알킬로서 이해된다. 이는 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실이다. 본 발명의 맥락에서 C₃-C₂₀시클로알킬은 또한 비시클릭 고리, 즉 브릿징된 고리, 예컨대  및 상응하는 고리를 포함하는 것을 의미한다.  추가의 예는 , ,  예를 들어  또는  알킬과 같은 구조 뿐만 아니라 브릿징된 또는 융합된 고리계, 예를 들어 ,  등이 또한 상기 용어에 포함되는 것을 의미한다.

[0354] 임의로 O, S, CO, NR₅가 개재된 C₃-C₂₀시클로알킬은, 알킬의 1개 이상의 CH₂-기가 O, S, CO 또는 NR₅로 교환된,

 상기에 주어진 의미를 갖는다. 예는  등과 같은 구조이다.

[0355] C₁-C₁₈알콕시는 1개의 O-원자에 의해 치환된 C₁-C₁₈알킬이다. C₁-C₁₈알킬은 상응하는 수의 C-원자까지 C₁-C₂₀알킬에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다. C₁-C₄알콕시는 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시, tert-부틸옥시이다.

[0356] C₁-C₁₂알킬술폰파닐 또는 C₁-C₁₂알킬티오는 1개의 S-원자에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이다. C₁-C₁₂알킬은 상응하는 C-원자 수까지 C₁-C₂₀알킬에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다. C₁-C₄알킬술폰파닐은 선형 또는 분지형

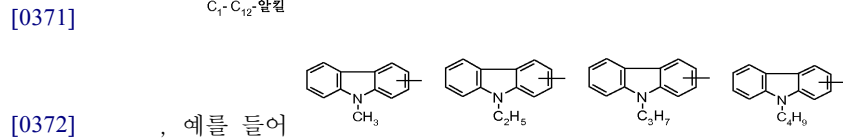
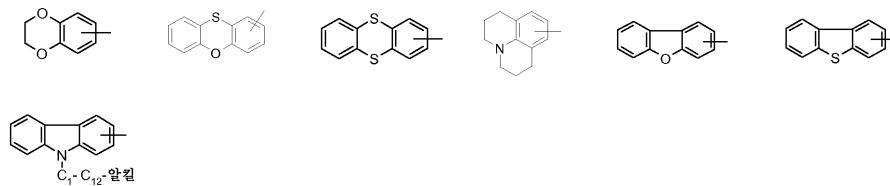
이고, 예를 들어 메틸술파닐, 에틸술파닐, 프로필술파닐, 이소프로필술파닐, n-부틸술파닐, sec-부틸술파닐, 이소부틸술파닐, tert-부틸술파닐이다.

- [0357] C₂-C₁₀알콕시알킬은 1개의 O-원자가 개재된 C₂-C₁₀알킬이다. C₂-C₁₀알킬은 상응하는 수의 C-원자까지 C₁-C₂₀알킬에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다. 그 예는, 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 프로폭시메틸, 프로폭시에틸, 프로폭시프로필이다.
- [0358] C₂-C₂₀알카노일은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 C₂-C₁₈-, C₂-C₁₄-, C₂-C₁₂-, C₂-C₈-, C₂-C₆- 또는 C₂-C₄알카노일 또는 C₄-C₁₂- 또는 C₄-C₈알카노일이다. 그 예는 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 도데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, 이코사노일, 바람직하게는 아세틸이다.
- [0359] C₁-C₈알카노일은 상응하는 C-원자 수까지 C₂-C₂₀알카노일에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0360] C₂-C₁₂알콕시카르보닐은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐, 이소부틸옥시카르보닐, 1,1-디메틸프로폭시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, 헥실옥시카르보닐, 헵틸옥시카르보닐, 옥틸옥시카르보닐, 노닐옥시카르보닐, 데실옥시카르보닐 또는 도데실옥시카르보닐, 특히 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐 또는 이소-부틸옥시카르보닐, 바람직하게는 메톡시카르보닐이다.
- [0361] 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂알콕시카르보닐은 선형 또는 분지형이다. 2개의 O-원자는 2개 이상의 메틸렌기, 즉 에틸렌에 의해 분리된다.
- [0362] 폐녹시카르보닐은 페닐-O-CO-이다. 치환된 폐녹시카르보닐 라디칼은 1 내지 4회, 예를 들어 1, 2 또는 3회, 특히 2 또는 3회 치환된다. 페닐 고리 상의 치환기는 바람직하게는 페닐 고리 상에서 위치 4에 있거나, 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- 또는 2,4,6-위치, 특히 4- 또는 3,4-위치에 있다.
- [0363] 페닐-C₁-C₃알킬은, 예를 들어 벤질, 페닐에틸, α-메틸벤질 또는 α, α-디메틸벤질, 특히 벤질이다.
- [0364] C₂-C₁₂알케닐 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화되고, 예를 들어 C₂-C₁₀-, C₂-C₈-, C₂-C₅-알케닐, 예를 들어 비닐, 알릴, 메트알릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐, 7-옥테닐 또는 도데세닐, 특히 알릴이다. C₂-C₅알케닐 라디칼은 상응하는 C-원자 수까지 C₂-C₁₂알케닐 라디칼에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0365] C₃-C₆알켄옥시 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화되고, 예를 들어 알릴옥시, 메트알릴옥시, 부테닐옥시, 펜텐옥시, 1,3-펜타디에닐옥시, 5-헥세닐옥시이다.
- [0366] C₃-C₁₂알케노일 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화되고, 예를 들어 C₃-C₁₀-, C₃-C₈-알케노일, 예를 들어 프로페노일, 2-메틸-프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1,3-펜타디에노일, 5-헥세노일이다. C₃-C₆알케노일 라디칼은 상응하는 C-원자 수까지 C₃-C₁₂알케노일 라디칼에 대하여 상기 제시된 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0367] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 불소, 염소 및 브롬, 바람직하게는 불소 및 염소이다.
- [0368] 본 발명의 맥락에서 C₁-C₂₀헤테로아릴은 하나의 고리 또는 다중 고리계, 예를 들어, 융합 고리계를 포함하는 것을 의미한다. 그 예는, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티안트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 크산테닐, 티옥산틸, 폐녹사티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 시놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, β-카르볼리닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐, 폐녹사지닐, 7-페난트릴, 안트라퀴논-2-일 (= 9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2-일), 3-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 4-디벤조푸릴, 4,7-디벤조푸릴, 4-메틸-7-디벤조푸릴, 2-크산테닐, 8-메틸-2-크산테닐, 3-크산테닐, 2-폐녹시아티에닐, 2,7-폐녹사티에닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 5-메틸-3-피롤릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 5-이미다졸릴, 2-메틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-5-이미다졸릴, 1H-테트라졸-5-일, 3-피라졸릴, 1-메틸-3-피라졸릴, 1-프로필-4-피라졸릴, 2-피라지닐, 5,6-디메틸-2-피라지닐, 2-인돌리지닐, 2-메틸-3-이소인돌

릴, 2-메틸-1-이소인돌릴, 1-메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인돌릴, 1,5-디메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인다졸릴, 2,7-디메틸-8-퓨리닐, 2-메톡시-7-메틸-8-퓨리닐, 2-퀴놀리진닐, 3-이소퀴놀릴, 6-이소퀴놀릴, 7-이소퀴놀릴, 3-메톡시-6-이소퀴놀릴, 2-퀴놀릴, 6-퀴놀릴, 7-퀴놀릴, 2-메톡시-3-퀴놀릴, 2-메톡시-6-퀴놀릴, 6-프탈라지닐, 7-프탈라지닐, 1-메톡시-6-프탈라지닐, 1,4-디메톡시-6-프탈라지닐, 1,8-나프티리딘-2-일, 2-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐, 2,3-디메틸-6-퀴녹살리닐, 2,3-디메톡시-6-퀴녹살리닐, 2-퀴나졸리닐, 7-퀴나졸리닐, 2-디메틸아미노-6-퀴나졸리닐, 3-시놀리닐, 6-시놀리닐, 7-시놀리닐, 3-메톡시-7-시놀리닐, 2-프테리디닐, 6-프테리디닐, 7-프테리디닐, 6,7-디메톡시-2-프테리디닐, 2-카르바졸릴, 3-카르바졸릴, 9-메틸-2-카르바졸릴, 9-메틸-3-카르바졸릴, β-카르볼린-3-일, 1-메틸-β-카르볼린-3-일, 1-메틸-β-카르볼린-6-일, 3-페난트리디닐, 2-아크리디닐, 3-아크리디닐, 2-페리미디닐, 1-메틸-5-페리미디닐, 5-페난트롤리닐, 6-페난트롤리닐, 1-페나지닐, 2-페나지닐, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 2-페노티아지닐, 3-페노티아지닐, 10-메틸-3-페노티아지닐, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 4-메틸-3-푸라자닐, 2-페녹사지닐, 10-메틸-2-페녹사지닐 등이다.

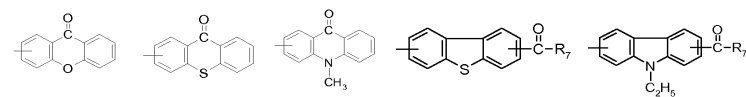
[0369] C₁-C₁₂할로알킬은 상기에 정의된 바와 같은 할로젠에 의해 치환된 상기에 정의된 바와 같은 C₁-C₁₂알킬이다. 알킬 라디칼은 예를 들어 단일할로젠화 또는 다중할로젠화 (모든 H-원자가 할로젠으로 교환될 때까지)된다. 이는 예를 들어 C_nH_xHal_y (여기서, x+y = 2n+1이고, Hal은 할로젠, 바람직하게는 F임)이다. 구체적 예는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이다.

[0370] 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴 고리 상의 치환기 OR₃, SR₄ 및 NR₅R₆이 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴 고리의 탄소 원자와 함께, 또는 페닐 또는 나프틸 고리 상의 추가의 치환기와 함께 R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆ 라디칼에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 경우, 2 또는 3개의 고리 (페닐 고리 포함)를 포함하는 구조가 얻어진다. 그 예는 하기와 같다:



[0373] 예를 들어 R₈, R₉, R₈' 및 R₉'가 NR₅R₆ (여기서, 치환기 NR₅R₆은 페닐의 탄소 원자 중 하나와 함께 R₅ 및/또는 R₆ 라디칼에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성함)기인 경우, 예를 들어 구조 가 형성된다. 본 정의의 맥락에서, 또한 그 예에 비추어, 이들 기는 추가의 치환기를 가질 수 있음이 명백하다.

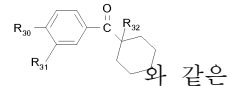
[0374] R₈ 및/또는 R₉로서의 페닐기 상의 치환기 OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆이 임의로 치환기 R₇의 또는 페닐, 나프틸 기의 탄소 원자 중 하나와 함께 R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆ 라디칼에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 경우, 예를 들어 2 또는 3개의 고리 (페닐 고리 포함)를 포함하는 구조가 얻어진다. 그 예는 하기와 같다:



[0375] R₅ 및 R₆이 이들이 부착되어 있는 N-원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하는 경우, 상기 고리계는 1개 초과 의 고리, 예를 들어 2개 또는 3개의 고리, 또한 1개 또는 동일한 종류 또는 상이한 종류의 1개 초과 의 헤테로원자를 포함하는 것을 의미한다. 적합한 헤테로원자는, 예를 들어 N, S, O 또는 P, 특히 N, S 또는 O이다. 그 예는 카르바졸, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 이소퀴놀린, 퀴놀린, 카르볼린 또는 페노티아진 등이다.

[0377] R₅ 및 R₆ 또는 R₁₇ 및 R₁₈이 이들이 부착된 N-원자와 함께, 임의로 O, S 또는 NR₁₄가 개재된 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 경우, 포화 또는 불포화 고리, 예를 들어 아지리딘, 피롤, 티아졸, 피롤리딘, 옥사

졸, 피리딘, 1,3-디아진, 1,2-디아진, 피페리딘 또는 모르폴린이 형성된다.



[0378] R₃₃ 및 R₃₄가 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하는 경우, 구조가 형성된다.

[0379] S 원자 또는 N 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리로서의 R₁₂는 예를 들어 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리딜이다. 상기 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나, 또는 예를 들어 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실에 의해 1회 이상 치환된다. 이러한 고리의 예는 디메틸피리딜, 디메틸피롤릴 또는 메틸푸릴이다.

[0380] 본 발명의 맥락에서 용어 "및/또는" 또는 "또는/및"은 정의된 선택물 (치환기) 중 하나가 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 정의된 선택물 (치환기)의 여럿이 함께, 즉 상이한 선택물 (치환기)의 혼합물로 존재할 수 있음을 표현하는 의미이다.

[0381] 용어 "적어도"는 하나 또는 하나 초과, 예를 들어, 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 정의함을 의미한다.

[0382] 용어 "임의로 치환된"은 언급되는 라디칼이 비치환되거나 치환됨을 의미한다.

[0383] 본 명세서 및 이하의 특허청구범위 전반에 걸쳐, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 용어 "포함하다" 또는 "포함한다" 또는 "포함하는"과 같은 파생어는 언급된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계들의 군의 포함을 의미하지만, 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계들의 군을 배제하지는 않는 것으로 이해될 것이다.

[0384] 전체 문서의 맥락에서, 또한 상기에 주어진 바와 같은 화학식 I, I' 및 화학식 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT와 TI의 화합물과 관련하여 바람직한 사항은 단지 화합물 그 자체에 관한 것일 뿐 아니라 특허청구범위의 전체 범주에 관한 것으로 의도된다. 즉, 상기 화합물을 포함하는 조성물, 또한 상기 화합물이 이용되는 용도 또는 방법 청구항에 관한 것이다.

[0385] 불포화 화합물 (a)는 1개 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 이들은 저분자량 (단량체) 또는 고분자량 (올리고머)을 가질 수 있다. 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 알킬, 히드록시알킬, 시클로알킬 (임의로는 0개 개체됨) 또는 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 벤질, 2-에틸헥실, 이소보르닐, 시클로헥실, 테트라히드로푸르푸릴 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 글리세롤, 페녹시에틸, 메톡시디에틸렌 글리콜, 에톡시디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리시딜, N,N-디메틸아미노에틸과 N,N-디에틸아미노에틸 (메트) 아크릴레이트이다. 실리콘 아크릴레이트가 또한 유리하다. 다른 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드 예컨대 N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드와 N-(메트)아크릴로일모르폴린, 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 에테르 예컨대 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬-과 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세토아미드, N-비닐포름아미드, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드이다.

[0386] 2개 이상의 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 및 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트이다.

[0387] 분자량이 비교적 높은 다중불포화 화합물 (올리고머)의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴레이트-, 비닐 에테르- 또는 의도하는 적용에 따라 에폭시-기를 함유하는 폴리에스테르, 및 또한 아크릴레이트를 함유하는 폴리에테르 및 폴리우레탄이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 통상적으로 말레산, 프탈산 및 1종 이상의 디올로부터 제조되며 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레이트-말단 올리고머를 이용하는 것도 가능하다. WO 90/01512에 기재된 바와 같은 비닐 에테르기를 갖는 올리고머 및 중합체의 조합이 특히 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산 관능화된 단량체의 공중합체 또한 적합하다.

이러한 종류의 불포화 올리고머는 또한 예비중합체라 칭할 수 있다.

- [0388] 특히 적합한 예는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르, 및 쇠 또는 측기에 에틸렌계 불포화기를 갖는 중합체, 예를 들어 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 측쇄의 (메트)아크릴기를 함유하는 중합체 및 공중합체, 및 또한 1종 이상의 이러한 중합체의 혼합물이다.
- [0389] 불포화 카르복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 및 리놀렌산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.
- [0390] 적합한 폴리올은 방향족, 및 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-디(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 노볼락과 레졸이다.
- [0391] 지방족 및 시클로지방족 폴리올의 예는 바람직하게는 2 내지 12개의 C 원자를 갖는 알킬렌디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 바람직하게는 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -히드록시에틸)아민, 트리에탄올아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 모노옥살레이트, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 펜타에리트리톨의 에테르, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 디펜타에리트리톨의 에테르, 디펜타에리트리톨, 2,2-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]프로판 및 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오린 펜타에리트리톨 모노옥살레이트, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 펜타에리트리톨의 에테르, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 디펜타에리트리톨의 에테르, 펜타에리트리톨 모노옥살레이트, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 펜타에리트리톨의 에테르, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 디펜타에리트리톨의 에테르 및 소르비톨이다. 다른 적합한 폴리올은 중합체 쇠 또는 측기의 히드록실기를 함유하는 중합체 및 공중합체이며, 예를 들어 비닐 알콜을 포함하거나 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체이다. 추가의 적합한 폴리올은 히드록실 말단기를 갖는 에스테르 및 우레탄이다.
- [0392] 다른 적합한 폴리올은 중합체 쇠 또는 측기의 히드록실기를 함유하는 중합체 및 공중합체이며, 예를 들어 폴리비닐 알콜 및 그의 공중합체, 또는 폴리히드록시알킬 메타크릴레이트 또는 그의 공중합체이다. 추가의 적합한 폴리올은 히드록실 말단기를 갖는 올리고에스테르이다.
- [0393] 폴리올은 하나의 카르복실산 또는 상이한 불포화 카르복실산들로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서는 유리 히드록실기가 개질될 수 있으며, 예를 들어 다른 카르복실산으로 에스테르화되거나 에테르화될 수 있다.
- [0394] 폴리에폭시드의 예는 상기 언급된 폴리올, 특히 방향족 폴리올, 및 에피클로로히드린을 기재로 하는 것이다.
- [0395] 폴리올을 기재로 하는 에스테르의 예는 다음과 같다: 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 모노(2-히드록시에틸) 에테르, 트리펜타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 올리고에스테르 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디이타코네이트, 프로필렌 글리콜 디이타코네이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디이타코네이트, 소르비톨 테트라이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디크로네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디크로네이트, 펜타에리트리톨 디크로네이트, 에틸렌 글리콜

디말레에이트, 트리에틸렌 글리콜 디말레에이트, 펜타에리트리톨 디말레에이트, 소르비톨 테트라말레에이트, 또는 그의 혼합물이다.

[0396] 폴리에폭시드를 기재로 하는 성분 (a)의 전형적인 예는, 2,2-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]프로판, 9,9-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]플루오린, 및 노볼락을 기재로 하는 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물이다.

[0397] 성분 (a)로서, 동일하거나 상이한 불포화 카르복실산과 바람직하게는 2개 내지 6개, 특히 2개 내지 4개의 아미노기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 또한 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는, 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β-아미노에톡시)- 또는 디(β-아미노프로폭시)-에탄이다. 다른 적합한 폴리아민은 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노기를 갖는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단기를 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트, 및 N[(β-히드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

[0398] 특히, 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 및 상기 정의된 바와 같은 벤조페논 화합물 (BK) 또는 티오크산톤 화합물 (TX)로 구성되는 광개시제 혼합물의 경우, 상기 언급된 아미노아크릴레이트가 우선적으로 성분 (a)로서 사용된다. 구체적 예는 인쇄 잉크에서 응용과 관련하여 다음에 주어진다.

[0399] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들어 말레산과 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 일부 말레산은 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있다. 이들은 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들어 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 또한, 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 디카르복실산과 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민 (특히 예를 들어 C 원자수가 6 내지 20인 비교적 장쇄인 것)으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 각각 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 불포화 또는 포화 디올로 이루어진 것이다.

[0400] 측쇄에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 중합체는 마찬가지로 공지되어 있다. 이는, 예를 들어 노볼락 기재의 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물일 수 있거나, (메트)아크릴산으로 에스테르화된 비닐 알콜 또는 그의 히드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있거나, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.

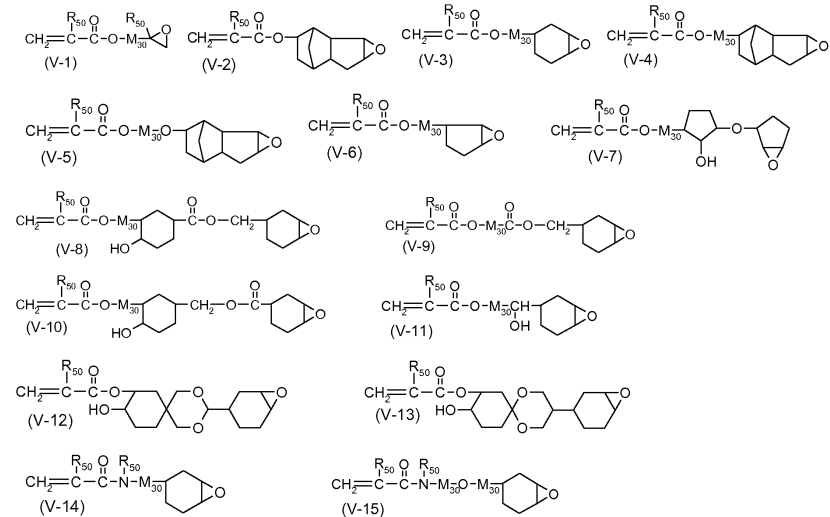
[0401] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 갖는 다른 적합한 중합체는, 예를 들어 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체, 예를 들어 광중합성 측기가 분자 내의 골격 또는 에스테르기에 부착되어 있는, 즉 EP 624826에 따른 폴리(아믹산 에스테르) 화합물이다. 고감도 폴리이미드 전구체 레지스트를 제조하기 위해, 이러한 올리고머 또는 중합체는 신규한 광개시제 및 임의로는 반응성 희석제, 예를 들어 다관능성 (메트)아크릴레이트와 함께 배합될 수 있다.

[0402] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리올 (메트)아크릴레이트들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0403] 또한, 성분 (a)의 예는 분자 구조 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기 및 1개 이상의 카르복실 관능기를 갖는 중합체 또는 올리고머, 예를 들어 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과, 에폭시 화합물 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지, 예를 들어 JP 6-1638 및 JP 10301276에 기재되어 있는 감광성 화합물, 및 유씨비 케미칼스(UCB Chemicals) 제조의 EB9696, 니폰 가야꾸 컴퍼니 리미티드(Nippon Kayaku Co., LTD.) 제조의 가야라드(KAYARAD) TCR1025와 같은 시판 제품이다. 다염기산 무수물의 예는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸 테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 글루타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 디글리콜산 무수물, 이미노디아세트산 무수물, 1,1-시클로펜타디아세트산 무수물, 3,3-디메틸글루타르산 무수물, 3-에틸-3-메틸글루타르산 무수물, 2-페닐글루타르산 무수물, 호모프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 클로렌드산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 비페닐 테트라카르복실산 이무수물 및 비페닐에테르 테트라카르복실산 이무수물이다. 분자 구조 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기 및 1개 이상의 카르복실 관능기를 갖는 중합체 또는 올리고머의 다른 예는 카르복실 기 함유 수지 및 α, β-불포화 이중 결합 및 에폭시기를 갖는 불포화 화합물 사이에 형성된 부가 생성물이다. 카르복실산 함유 중합체로는, 불포화 카르복실산 화합물

과 1종 이상의 중합성 화합물과의 반응으로부터 생성된 결합제 중합체, 예를 들어 (메트)아크릴산, 벤질 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산, 스티렌 및 α-메틸스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 및 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체 등이 있다.

[0404] 에폭시기를 갖는 불포화 화합물의 예를 하기 화학식 V-1 내지 V-15에 나타내었다.



[0405]

[0406] 상기 식에서, R₅₀은 수소 또는 메틸기이고, M₃₀은 탄소 원자수가 1 내지 10인 치환된 또는 비치환된 알킬렌이다.

[0407] 이들 화합물 중에서, 치환족 에폭시기를 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 이는 이러한 화합물이 카르복실기 함유 수지와 반응성이 높아서, 반응 시간이 단축될 수 있기 때문이다. 이러한 화합물은 또한 반응 과정 동안 겔화를 초래하지 않아서, 반응이 안정하게 수행될 수 있게 한다. 한편, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트는 분자량이 낮기 때문에 감도 및 내열성의 관점에서 유리하며, 높은 에스테르화 전환율을 제공할 수 있다.

[0408] 상기 언급된 화합물의 구체적인 예를 예를 들어 스티렌, α-메틸 스티렌 및 아크릴산의 공중합체 또는 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴산의 공중합체와 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물 및 시판 제품으로서 다이셀 인더스트리즈(Daicel Industries)의 ACA200M이다.

[0409] 희석제로서 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 화합물, 또는 여러 상기 화합물들의 혼합물이 조성물의 고형분을 기준으로 90 중량% 이하로, 예를 들어 70 중량% 이하로 상기 조성물 중에 포함될 수 있다.

[0410] 또한, 본 발명의 대상은 성분 (a)가 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과, 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 획득되는 수지인, 상기한 바와 같은 광중합성 조성물이다.

[0411] 이러한 성분은, 예를 들어 그 개시내용이 본원에 참고로 도입되는 JP 06-1938, JP 08-278629, JP 08-278630, JP 10-301276, JP 2001-40022, JP 10-221843, JP 11-231523, JP 2002-206014-A 또는 JP 2006-53569-A에 기재되어 있다.

[0412] 불포화 화합물 (a)는 또한 양이온 광중합성 또는 비광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들어 물리적 건조 중합체 또는 그의 유기 용매, 예를 들어 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세토부티레이트 중 용액일 수 있다. 그러나, 이들은 또한 화학 경화성 및/또는 열 경화성 (가열-경화성) 수지일 수 있으며, 예를 들어 폴리이소시아네이트, 폴리에폭시드 및 멜라민 수지, 또한 폴리이미드 전구체일 수 있다. 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교되는, 또는 이와 반대인 혼성계로서 공지된 계에서 사용하기 위해, 동시에 가열-경화성 수지를 사용하는 것이 중요하다. 수지는 광중합성 기 및 열-경화성 기 모두를 가질 수 있다.

[0413] 또한, 본 발명은 성분 (a)로서 물에 유화되거나 용해되는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 방사선-경화성 수성 예비중합체 분산액의 많은 변형이 시판되고 있다. 예비중합체 분산액은 물 및 이에 분산된 1종 이상의 예비중합체로 이루어진 분산액인 것으로 이해된다. 이러한 계

에서 물의 농도는, 예를 들어 5 중량% 내지 80 중량%, 특히 30 중량% 내지 60 중량%이다. 방사선-경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물의 농도는, 예를 들어 95 중량% 내지 20 중량%, 특히 70 중량% 내지 40 중량%이다. 이러한 조성물에서, 물 및 예비중합체에 대해 주어진 백분율의 합계는 각각의 경우 100이며, 보조제 및 첨가제가 의도된 용도에 따라 다양한 양으로 첨가된다.

[0414] 물에 분산되고 또한 종종 용해되는 방사선-경화성 필름 형성 예비중합체는 자체 공지되어 있으며 자유 라디칼에 의해 개시될 수 있으며 예를 들어 예비중합체 100 g 당 중합성 이중 결합의 함량이 0.01 mol 내지 1.0 mol이며 평균 분자량이 예를 들어 400 이상, 특히 500 내지 10'000인, 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 예비중합체의 수성 예비중합체 분산액이다. 그러나, 의도하는 적용에 따라 분자량이 더 높은 예비중합체를 또한 고려할 수 있다. 예를 들어, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하며 산가가 10 이하인 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하는 폴리에테르, 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 폴리에폭시드와 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산과의 히드록실 함유 반응 생성물, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 및 EP 12339에 기재되어 있는 α, β -에틸렌계 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체가 사용된다. 마찬가지로, 이들 예비중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 평균 분자량이 600 이상이며 카르복실기 함량이 0.2% 내지 15%이며 예비중합체 100 g 당 중합성 C-C 이중 결합의 함량이 0.01 mol 내지 0.8 mol인 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물인, EP 33896에 기재되어 있는 중합성 예비중합체가 또한 적합하다. 특정 알킬 (메트)아크릴레이트 중합체를 기재로 하는 다른 적합한 수성 분산액은 EP 41125에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수 분산성 방사선-경화성 예비중합체는 DE 2936039에서 찾아볼 수 있다.

[0415] 이러한 방사선-경화성 수성 예비중합체 분산액에 포함될 수 있는 추가의 첨가제는 분산 보조제, 유화제, 산화방지제, 예를 들어 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 또는 2,6-디-t-부틸페놀, 광 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 예컨대 유리 또는 알루미나, 예를 들어 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 아연 산화물, 철 산화물, 반응 촉진제, 평활제(levelling agent), 윤활제, 습윤제, 증점제, 소광제(flattening agent), 소포제 및 도료 기술에서 통상적인 다른 보조제이다. 적합한 분산 보조제는 분자량이 높으며 극성기를 함유하는 수용성 유기 화합물이며, 예를 들어 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 셀룰로오스 에테르이다. 사용될 수 있는 유화제는 비이온성 유화제, 및 목적하는 경우에는 또한 이온성 유화제이다.

[0416] 특정 경우에, 광중합성 조성물 중에, 화학식 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT, TI의 광개시제와 조합된 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I 중 2종 이상의 광개시제의 혼합물을 이용하는 것; 또는 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I의 광개시제와 조합된 화학식 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT, TI 중 2종 이상의 광개시제의 혼합물을 이용하는 것; 또는 화학식 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT, TI 중 2종 이상의 광개시제와 조합된 화학식 I 또는 화학식 I', 바람직하게는 화학식 I 중 2종 이상의 광개시제의 혼합물을 이용하는 것이 이점을 가질 수 있다.

[0417] 물론, 알파-아미노 케톤의 다른 공지된 광개시제 (c), 예를 들어 (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄 (이르가큐어® 907), (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판 (이르가큐어® 369), (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판 (이르가큐어® 379), (4-(2-히드록시에틸)아미노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판), (3,4-디메톡시벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판을 첨가하는 것이 또한 가능하다.

[0418] 신규한 광개시제 계가 혼성계로 이용되는 경우, 신규한 자유 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 벤조일 퍼옥시드 (다른 적합한 퍼옥시드는 US 4950581의 컬럼 19, 17행 내지 25행에 기재되어 있음)와 같은 퍼옥시드 화합물, 예를 들어 US 4950581, 컬럼 18, 60행 내지 컬럼 19, 10행에 기재되어 있는 방향족 술포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염, 또는 시클로펜타디에닐아렌-철(II) 착물 염, 예를 들어 (n^6 -이소-프로필벤젠)(n^5 -시클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트, 또한 예를 들어 EP 780729에 기재되어 있는 옥심 술포산 에스테르가 사용된다. 또한, 예를 들어 EP 497531 및 EP 441232에 기재되어 있는 피리디늄 및 (이소)퀴놀리늄 염을 신규한 광개시제 혼합물과 조합하여 사용할 수 있다.

[0419] 새로운 광개시제 혼합물은 단독으로 또는 다른 공지된 광개시제 및 증감제와의 혼합물로, 수 중 분산액 또는 에멀전 또는 수용액 형태로 사용될 수 있다. 광개시제 혼합물이 에멀전 또는 분산액으로 사용되는 경우, 편리한 통상의 분산제 또는 유화제를 첨가하여 안정한 에멀전 또는 분산액을 제조한다. 상응하는 적합한 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다.

[0420] 광중합성 조성물은 일반적으로 고체 조성물을 기준으로 0.01 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%, 특히 0.05 내지 10 중량%의 광개시제 혼합물을 포함한다. 이 양은, 화학식 I 또는 화학식 I' 및 HK, MPO, BPO, BP, TX, KS, BK, PG, BT, TI의 화합물을 포함하는 광개시제 혼합물 이외에 추가의 개시제 (c)가 사용되는

경우, 첨가된 모든 광개시제의 합에 대한 것이다. 따라서, 이 양은 광개시제 혼합물 (b) 또는 광개시제 (b) + (c)에 대한 것이다.

- [0421] 광개시제 혼합물 이외에, 광중합성 조성물은 다양한 첨가제 (d)를 포함할 수 있다.
- [0422] 따라서, 본 발명의 대상은 또한 광개시제 (b) 이외에, 1종 이상의 추가의 광개시제 (c) 및/또는 기타 첨가제 (d)를 포함하는 상기 기재된 바와 같은 광중합성 조성물이다.
- [0423] 이들 다양한 첨가제 (d)의 예는, 조기 중합을 방지하도록 의도된 열 억제제이고, 그 예는 히드로퀴논, 히드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애형 페놀, 예컨대 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸이다. 광차단 저장시의 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들어 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트와 같은 구리 화합물, 인 화합물, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예를 들어 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 히드록실아민 유도체, 예를 들어 N-디에틸히드록실아민을 사용하는 것이 가능하다. 중합 동안 대기 산소를 배제시키기 위해, 불활성 분위기 하에 UV-노광을 수행하거나, 또는 중합체 층의 용해도가 불충분해서 중합 개시시에 표면으로 이동하여 공기의 침입을 방지하는 투명한 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스성 물질을 첨가하는 것이 가능하다. 또한, 코팅의 상부에 산소 불투과성 층, 예를 들어 폴리(비닐알콜-코-비닐아세테이트)를 적용하는 것이 가능하다. 소량으로 첨가될 수 있는 광 안정화제는 UV 흡수제, 예를 들어 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 히드록시페닐-s-트리아진 유형의 것이다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 입체 장애형 아민 (HALS)을 포함하거나 포함하지 않는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0424] 이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는 WO 04/074328의 12쪽 9줄 내지 14쪽 23줄에 개시되어 있으며, 상기 개시는 본원에 참조로서 인용된다.
- [0425] 광중합을 촉진하기 위해, 성분 (d)로서 아민, 예를 들어 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트, 옥틸-파라-N,N-디메틸아미노벤조에이트, N-(2-히드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘 또는 마이클러 케톤을 첨가하는 것이 가능하다. 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤을 첨가함으로써 강화될 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용될 수 있는 아민의 예는 EP 339841에 기재되어 있는 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 다른 촉진제, 공촉매 및 자동산화제 (autoxidizer)는 예를 들어 EP 438123, GB 2180358 및 JP 코카이 헤이 6-68309에 기재되어 있는 티올, 티오에테르, 디술폰아이드, 포스포늄 염, 포스핀 옥시드 또는 포스핀이다.
- [0426] 본 발명에 따른 조성물에 성분 (d)로서 당업계에서 통상적인 쇠 이동제를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 그 예는 메르캅탄, 아민 및 벤조티아졸이다.
- [0427] 광중합은 또한, 스펙트럼 감도를 이동 또는 확장하는 추가의 감광제 또는 공촉매를 (성분 (d)로서) 첨가함으로써 촉진될 수 있다. 이들은, 특히 방향족 화합물, 예를 들어 벤조페논 및 그의 유도체, 티오크산톤 및 그의 유도체, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 쿠마린 및 페노티아진 및 그의 유도체, 및 또한 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 로다닌, 캄포르퀴논, 또한 에오신, 로다민, 에리트로신, 크산텐, 티오크산텐, 아크리딘, 예를 들어 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)헵탄, 시아닌 및 메로시아닌 염료이다.
- [0428] 경화 공정은, 특히, (예를 들어, 이산화티탄을 사용하여) 안료 처리된 조성물에 감광제를 첨가함으로써, 및 또한 열적 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들어 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 술폰아이드, 펜트아자디엔과 같은 아조 화합물, 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들어 히드로퍼옥시드 또는 퍼옥시카르보네이트, 예를 들어 EP 245639에 기재되어 있는 t-부틸 히드로퍼옥시드를 첨가함으로써 보조될 수 있다.
- [0429] 본 발명에 따른 조성물은 추가의 첨가제 (d)로서 광환원성 염료, 예를 들어 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료, 및/또는 트리할로젠메틸 화합물 (이는 조사에 의해 절단될 수 있음)을 포함할 수 있다. 유사한 조성물이, 예를 들어 EP 445624에 기재되어 있다.
- [0430] 성분 (d)로서, 예를 들어 유동 개선제, 접착 촉진제, 예컨대 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스-(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-머캅토프로필트리메톡시실란과 같은 당업계에 공

지된 추가의 첨가제가 첨가될 수 있다. 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤제, 평활제, 분산제, 응집 방지제, 산화방지제 또는 충전제가 첨가제 (d)의 추가의 예이다.

- [0431] 두껍고 안료 처리된 코팅을 경화시키기 위해, 예를 들어 US 5013768에 기재되어 있는 유리 미세구체 또는 분쇄된 유리 섬유를 첨가하는 것이 적절하다.
- [0432] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 추가의 적합한 성분 (d)는, 특히 배합물에서의 안료 또는 착색제의 적용을 지지하기 위한 계면활성제 및 분산제 및 다른 성분이다.
- [0433] 안료가 용이하게 분산되고 생성된 안료 분산액이 안정화되도록 안료에 표면 처리를 적용하는 것이 바람직하다. 표면 처리 시약은, 예를 들어 계면활성제, 중합체 분산제, 일반 텍스처 개선제, 안료 유도체 및 이들의 혼합물이다. 본 발명에 따른 착색제 조성물이 1종 이상의 중합체 분산제 및/또는 적어도 안료 유도체를 포함하는 경우가 특히 바람직하다.
- [0434] 적합한 계면활성제는 알킬벤젠술포네이트, 알킬나프탈렌술포네이트, 알킬술포숙시네이트 또는 나프탈렌 포름알데히드 술포네이트와 같은 음이온성 계면활성제; 예를 들어 벤질 트리부틸 암모늄 클로라이드와 같은 4급 염을 비롯한 양이온성 계면활성제; 또는 각각 폴리옥시에틸렌 계면활성제 및 알킬프로필 또는 아미도프로필 베타인과 같은 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제를 포함한다.
- [0435] 계면활성제의 예시적인 예는, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르; 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르; 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트와 같은 폴리에틸렌 글리콜 디에스테르; 소르비탄 지방산 에스테르; 지방산 개질된 폴리에스테르; 3급 아민 개질된 폴리우레탄; 폴리에틸렌이민; 상표명 KP (신에쓰 케미칼 컴퍼니 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd)의 제품), 폴리플로우(Polyflow) (교에이샤 케미칼 컴퍼니 리미티드(KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd)의 제품), 에프-탑(F-Top) (토켄 프로덕츠 컴퍼니 리미티드(Tochem Products Co., Ltd)의 제품), 메가팩(MEGAFAC) (다이니폰 잉크 앤 케미칼즈 인코포레이티드(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)의 제품), 플루오라드(Fluorad) (스미토모 쓰리엠 리미티드(Sumitomo 3M Ltd)의 제품), 아사히 가드(Asahi Guard) 및 수르플론(Surflon) (아사히 글래스 컴퍼니 리미티드(Asahi Glass Co., Ltd)의 제품)으로 입수가능한 것 등을 포함한다.
- [0436] 이들 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0437] 계면활성제는 착색제 조성물 100 중량부를 기준으로 일반적으로 50 중량부 이하, 바람직하게는 0 중량부 내지 30 중량부의 양으로 사용된다.
- [0438] 중합체 분산제는 안료 친화성 기를 갖는 고분자량 중합체를 포함한다. 그 예는, 예를 들어 스티렌 유도체, (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드로부터 구성된 통계적 공중합체, 및 후개질(post modification)에 의해 개질된 상기 통계적 공중합체; 예를 들어 스티렌 유도체, (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드로부터 구성된 블록 공중합체 및/또는 빗살형 중합체(comb polymer), 및 후개질에 의해 개질된 상기 블록 공중합체 및/또는 빗살형 중합체; 예를 들어 폴리에스테르로 크라프팅(crafting)된 폴리에틸렌이민; 예를 들어 폴리에스테르로 크라프팅된 폴리아민; 및 많은 종류의 (개질된) 폴리우레탄이다.
- [0439] 중합체 분산제가 또한 이용될 수 있다. 적합한 중합체 분산제는, 예를 들어 BYK 제조의 디스퍼빅(DISPERBYK)® 101, 115, 130, 140, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 168, 169, 170, 171, 180, 182, 2000, 2001, 2009, 2020, 2025, 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2150, 시바(Ciba) 제조의 시바® EFKA® 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4050, 4055, 4060, 4080, 4300, 4310, 4330, 4340, 4400, 4401, 4402, 4403, 4406, 4500, 4510, 4520, 4530, 4540, 4550, 4560, 아지노모토 파인 테크노(Ajinomoto Fine Techno) 제조의 PB®711, 821, 822, 823, 824, 827, 루브리졸(Lubrizol) 제조의 졸스퍼스(SOLSPERSE)® 1320, 13940, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095, 및 이들의 조합이다.
- [0440] 분산제로서 시바® EFKA® 4046, 4047, 4060, 4300, 4310, 4330, 4340, 디스퍼빅® 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 170, 2000, 2001, 2020, 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2105, 2150, PB®711, 821, 822, 823, 824, 827, 졸스퍼스® 24000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095, 및 이들의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0441] 적합한 텍스처 개선제는, 예를 들어 스테아르산 또는 베헨산과 같은 지방산, 및 라우릴아민 및 스테아릴아민과 같은 지방 아민이다. 또한, 상기 목적을 위해 지방족 1,2-디올 또는 에폭시화 대두유와 같은 지방 알콜 또는 에폭시화 지방 알콜 폴리올, 왁스, 수지 산 및 수지 산 염이 사용될 수 있다.
- [0442] 적합한 안료 유도체는, 예를 들어 시바 제조의 시바® EFKA® 6745, 루브리졸 제조의 졸스퍼스® 5000, 12000, BYK 제조의 시너지스트(SYNERGIST) 2100과 같은 구리 프탈로시아닌 유도체, 및 시바® EFKA® 6750, 졸스퍼스® 22000 및 시너지스트 2105와 같은 아조 유도체이다.
- [0443] 안료를 위한 상기 언급된 분산제 및 계면활성제는, 예를 들어 특히 컬러 필터 배합물에서 레지스트 배합물로서 사용되는 본 발명의 조성물에서 이용된다.
- [0444] 본 발명의 대상은 또한, 추가의 첨가제 (d)로서 분산제 또는 분산제의 혼합물을 포함하는 상기한 바와 같은 광중합성 조성물, 또한 추가의 첨가제 (d)로서 안료 또는 안료의 혼합물을 포함하는 상기한 바와 같은 광중합성 조성물이다.
- [0445] 첨가제(들) (d)는 적용 분야 및 그 분야에 요구되는 특성에 따라 선택된다. 상기한 첨가제는 당업계에서 통상적이고, 따라서 각각의 적용에서 통상적인 양으로 첨가된다.
- [0446] 결합제 (e)가 또한 신규한 조성물에 첨가될 수 있다. 이는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우 특히 적절하다. 결합제의 양은, 예를 들어 전체 고체 함량에 대해 2 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 95 중량%, 특히 20 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 결합제는 적용 분야, 및 그 분야에 요구되는 특성, 예를 들어 수성 및 유기 용매계에서의 현상 능력, 기재에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감성에 따라 선택된다.
- [0447] 적합한 결합제의 예는 약 2'000 내지 2'000'000, 바람직하게는 3'000 내지 1'000'000의 분자량을 갖는 중합체이다.
- [0448] 알칼리 현상성(alkaline developable) 결합제로는, 예를 들어 분자 내에 1개 이상의 산 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 단독중합체, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체, 및 이들 화합물과 공중합성인 1개 이상의 불포화 결합을 갖고 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물의 공중합체가 사용될 수 있다. 이러한 화합물은, 분자 내에 1개 이상의 산 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 1종 이상의 저분자량 화합물을, 이러한 화합물과 공중합성인 1개 이상의 불포화 결합을 갖고 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물과 공중합함으로써 수득될 수 있다. 산 기의 예는 -COOH기, -SO₂H기, -SO₂NHCO-기, 페놀성 히드록시기, -SO₂NH-기, 및 -CO-NH-CO-기이다. 이들 중, -COOH기를 갖는 고분자 화합물이 특히 바람직하다.
- [0449] 분자 내에 1개 이상의 -COOH기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는, (메트)아크릴산, 2-카르복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카르복시프로필 (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 말레에이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 말레에이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 말레에이트, 3-(알킬카르바모일)아크릴산, α-클로로아크릴산, 말레산, 모노에스테르화된 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산 무수물, 및 ω-카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트이다.
- [0450] 공중합체의 바람직한 예는 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 히드록시페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트

거대단량체의 공중합체, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, N-페닐말레이미드, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 숙시네이트 및 스티렌의 공중합체, 알릴 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 숙시네이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, ω -카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 및 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-시클로헥실말레이미드 및 스티렌의 공중합체이다.

- [0451] 본 발명의 맥락에서 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 뿐만 아니라 상응하는 메타크릴레이트 또한 지칭하는 것을 의미한다.
- [0452] 비닐벤젠술포산 및 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술포산은, 1개 이상의 $-SO_3H$ 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예이다.
- [0453] N-메틸술포닐 (메트)아크릴아미드, N-에틸술포닐 (메트)아크릴아미드, N-페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, 및 N-(p-메틸페닐술포닐) (메트)아크릴아미드는, 1개 이상의 $-SO_2NHCO$ -기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예이다.
- [0454] 분자 내에 1개 이상의 페놀성 히드록시기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는, 히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 디히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 히드록시페닐-카르보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시페닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트, 디히드록시페닐카르보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 디히드록시페닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 디히드록시-페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0455] 분자 내에 1개 이상의 $-SO_2NH$ -기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는, 하기 화학식 a 또는 b로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0456] <화학식 a>
- [0457] $CH_2=CHA_{100}-Y_{100}-A_{200}-SO_2-NH-A_3$
- [0458] <화학식 b>
- [0459] $CH_2=CHA_{400}-Y_{200}-A_{500}-NH-SO_2-A_{600}$
- [0460] 상기 식에서, Y_{100} 및 Y_{200} 은 각각 $-COO-$, $-CONA_{700}-$ 또는 단일 결합을 나타내고; A_{100} 및 A_{400} 은 각각 H 또는 CH_3 을 나타내고; A_{200} 및 A_{500} 은 각각 임의로 치환기를 갖는 C_1-C_{12} 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 아랄킬렌, 또는 에테르기 및 티오에테르기가 삽입된 C_2-C_{12} 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 아랄킬렌을 나타내고; A_{300} 및 A_{600} 은 각각 H, 임의로 치환기를 갖는 C_1-C_{12} 알킬, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; A_{700} 은 H, 임의로 치환기를 갖는 C_1-C_{12} 알킬, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0461] 1개 이상의 $-CO-NH-CO$ -기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물은, 말레이미드 및 N-아크릴로일-아크릴아미드를 포함한다. 이들 중합성 화합물은, 중합에 의해 1차 쇄와 함께 고리를 형성하는 $-CO-NH-CO$ -기를 포함하는 고분자량 화합물이 된다. 또한, 각각 $-CO-NH-CO$ -기를 갖는 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체도 사용될 수 있다. 이러한 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체는, 예를 들어 N-아세틸메타크릴아미

드, N-프로피오닐메타크릴아미드, N-부타노일메타크릴아미드, N-펜타노일메타크릴아미드, N-데카노일메타크릴아미드, N-도데카노일메타크릴아미드, N-벤조일메타크릴아미드, N-(p-메틸벤조일)메타크릴아미드, N-(p-클로로벤조일)메타크릴아미드, N-(나프틸카르보닐)메타크릴아미드, N-(페닐아세틸)메타크릴아미드 및 4-메타크릴로일아미노프탈리미드와 같은 메타크릴아미드 유도체, 및 이들과 동일한 치환기를 갖는 아크릴아미드 유도체를 포함한다. 이들 중합성 화합물은 중합되어, 측쇄에 -CO-NH-CO-기를 갖는 화합물이 된다.

[0462]

1개 이상의 중합성 불포화 결합을 가지며, 산 기를 함유하지 않는 중합성 화합물의 예는, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로프루필 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 디히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 메트(아크릴레이트), 디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌, 폴리클로로스티렌, 플루오로스티렌, 브로모스티렌, 에톡시메틸스티렌, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌, 비닐벤질 메틸 에테르, 비닐벤질 글리시딜 에테르, 인텐, 1-메틸인텐과 같은 비닐 방향족 화합물; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 바레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 페닐아세테이트, 비닐 아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐 페닐부틸레이트, 비닐 시클로헥실카르복실레이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로벤조에이트, 비닐 테트라클로로벤조에이트, 비닐 나프토에이트, 알릴 아세테이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부틸레이트, 알릴 피발레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트와 같은 비닐 또는 알릴 에스테르; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 헥실 에테르, 비닐 옥틸 에테르, 비닐 에틸헥실 에테르, 비닐 메톡시에틸 에테르, 비닐 에톡시에틸 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 히드록시에틸 에테르, 비닐 에틸부틸 에테르, 비닐 히드록시에톡시에틸 에테르, 비닐 디메틸아미노에틸 에테르, 비닐 디에틸아미노에틸 에테르, 비닐 부틸아미노에틸 에테르, 비닐 벤질 에테르, 비닐 테트라히드로프루필 에테르, 비닐 페닐 에테르, 비닐 톨릴 에테르, 비닐 클로로페닐 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 디클로로페닐 에테르, 비닐 나프틸 에테르, 비닐 안트릴 에테르, 알릴 글리시딜 에테르와 같은 비닐 또는 알릴 에테르; (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디시클로헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디페닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-프로필 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, N-헵틸 (메트)아크릴아미드, N-옥틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드시클로헥실, N-벤질 (메트)아크릴아미드, N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-톨릴 (메트)아크릴아미드, N-히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, N-나프틸 (메트)아크릴아미드, N-페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, N-(메트)아크릴로일모르폴린, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-부톡시아크릴아미드와 같은 아미드형 불포화 화합물; 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌 등과 같은 폴리올레핀형 화합물; (메트)아크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-메틸페닐말레이미드, N-메톡시페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-알킬말레이미드, 말레산 무수물, 폴리스티렌 거대단량체, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체, 폴리부틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체; 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트, 글리세린 모노크로토네이트와 같은 크로토네이트; 및 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트와 같은 이타코네이트; 및 디메틸 말레에이트, 디부틸 푸마레이트와 같은 말레에이트 또는 푸마레이트로부터 선택되는, 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물을 포함한다.

[0463]

히드록시스티렌 단독중합체 또는 공중합체 또는 노볼락형 페놀 수지, 예를 들어 폴리(히드록시스티렌) 및 폴리(히드록시스티렌-코-비닐시클로헥산올), 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 및 할로겐화된 페놀 노볼락 수지가

또한 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로, 이는, 예를 들어 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체 (예를 들어, 공단량체로서 스티렌을 포함함), 및 말레산 공중합체, 및 부분 에스테르화된 말레산 공중합체 (이들은 각각 예를 들어 JP 59-44615-B4 (본원에서 사용되는 용어 "JP-B4"는 심사된 일본 특허 공고를 지칭함), JP 54-34327-B4, JP 58-12577-B4, JP 54-25957-B4, JP 59-53836-A, JP 59-71048-A, JP 60-159743-A, JP 60-258539-A, JP 1-152449-A, JP 2-199403-A 및 JP 2-199404-A에 기재되어 있음)를 포함하며, 이러한 공중합체는 예를 들어 US 5650263에 개시되어 있는 바와 같이 아민과 추가로 반응할 수 있고; 또한, 측쇄에 카르복실기를 갖는 셀룰로오스 유도체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 US 4139391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A 및 JP 60-258539-A에 기재되어 있는 벤질 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체 및 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 다른 단량체의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0464] 용매 현상성 결합체 중합체의 예는 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(벤질메타크릴레이트-코-히드록시에틸메타크릴레이트-코-메타크릴산), 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산); 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에스테르 및 셀룰로오스 에테르; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 환식 고무, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 폴리테트라히드로푸란과 같은 폴리에테르; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)와 같은 중합체, 및 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트)와 같은 폴리에스테르, 및 폴리이미드 결합체 수지이다.

[0465] 본 발명에서 폴리이미드 결합체 수지는 용매 가용성 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체, 예를 들어 폴리(아미산)일 수 있다.

[0466] 결합체 중합체 (e)를 포함하는 광중합성 조성물, 특히 결합체 중합체 (e)로서 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체를 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0467] 특히 컬러 필터에서 사용하기 위해, 예를 들어 JP 10-171119-A에 기재되어 있는 중합체 결합체 성분이 또한 중요하다.

[0468] 광중합성 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들어 인쇄 잉크, 예를 들어 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 또는 플렉소 인쇄를 위한 잉크, 잉크젯 잉크, 매엽식 인쇄를 위한 잉크, 전자사진 잉크, 요판 잉크로서, 투명 피니시로서, 예를 들어 목재 또는 금속을 위한 백색 또는 착색 피니시로서, 분말 코팅으로서, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱을 위한 코팅 재료로서, 빌딩의 마킹 및 로드마킹을 위한 일광 경화성 코팅으로서, 사진 재현 기술을 위해, 홀로그래피 기록 재료를 위해, 화상 기록 기술을 위해 또는 유기 용매 또는 수성 알칼리로 현상될 수 있는 인쇄 판, 오프셋 인쇄 판 또는 플렉소 인쇄 판을 제조하기 위해, 스크린 인쇄용 마스크를 제조하기 위해, 치과용 충전 조성물로서, 접착제로서, 감압성 접착제로서, 적층 수지로서, 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, 전기도금 레지스트 또는 영구 레지스트, 액체 및 건조 필름으로서, 광구조화가능한 유전체 (photostructurable dielectric)로서, 인쇄 회로 기판 및 전자 회로를 위해, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하거나 플라즈마-디스플레이 패널 및 전계발광 디스플레이의 제조 공정에서의 구조체를 생성하기 위한 레지스트로서 (예를 들어, US 5853446, EP 863534, JP 09-244230-A, JP 10-62980-A, JP 08-171863-A, US 5840465, EP 855731, JP 05-271576-A, JP 05-67405-A에 기재되어 있음), 홀로그래피 데이터 저장 (HDS) 재료를 제조하기 위해, 광학 스위치, 광학 격자 (간섭 격자), 광 회로를 제조하기 위해, 매스 경화(mass curing) (투명한 금형에서의 UV 경화) 또는 예를 들어 US 4575330에 기재되어 있는 스테레오리소그래피 기술에 의해 3차원 물품을 제조하기 위해, 복합 재료 (예를 들어, 목적하는 경우 유리 섬유 및/또는 다른 섬유 및 다른 보조제를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르) 및 다른 후막 적층 조성물을 제조하기 위해, 전자 부품 및 집적 회로를 코팅 또는 밀봉하기 위해, 광섬유를 위한 코팅으로서, 또는 광학 렌즈, 예를 들어 콘택트 렌즈 또는 프레넬 렌즈(Fresnel lense)를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 의료용 장비, 보조물 또는 이식물의 제조에 또한 적합하다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 DE 19700064 및 EP 678534에 기재되어 있는 열방성(thermotropic property)을 갖는 겔의 제조에 적합하다.

[0469] 추가로, 신규한 광개시제 혼합물은 유화 중합, 펄(pearl) 중합 또는 현탁 중합을 위한 개시제로서, 액정 단량체 및 올리고머의 정렬 상태를 고정하기 위한 중합 개시제로서, 또는 유기 재료 상에 염료를 고정하기 위한 개시제로서 이용될 수 있다.

- [0470] 코팅 재료에서는, 추가로 단일불포화 단량체를 또한 포함할 수 있는 다중불포화 단량체와의 예비중합체의 혼합물이 종종 사용된다. 여기서, 코팅 필름의 특성을 주로 나타내는 것은 예비중합체이며, 이를 변화시킴으로써 숙련된 작업자가 경화된 필름의 특성에 영향을 줄 수 있다. 다중불포화 단량체는 필름을 불용성으로 만드는 가교제로서 기능한다. 단일불포화 단량체는 용매를 이용할 필요 없이 점도를 감소시키는 데 사용되는 반응성 희석제로서 기능한다.
- [0471] 불포화 폴리에스테르 수지는 통상적으로 단일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2 성분계로 사용된다. DE 2308830에 기재되어 있는 바와 같이, 포토레지스트에 대해서는 특정 1 성분계, 예를 들어 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드가 종종 사용된다.
- [0472] 또한, 신규한 광개시제 혼합물은 방사선-경화성 분말 코팅의 중합에 사용될 수 있다. 분말 코팅은 고체 수지, 및 반응성 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들어 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물을 기재로 할 수 있다. 자유 라디칼 UV-경화성 분말 코팅은 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드 (예를 들어, 메틸 메틸아크릴아미도글리콜레이트) 및 신규한 자유 라디칼 광개시제와 함께 혼합함으로써 배합될 수 있으며, 이러한 배합물은, 예를 들어 문헌 ["Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재되어 있다. 예를 들어 DE 4228514 및 EP 636669에 기재되어 있는 바와 같이, 분말 코팅은 결합제를 또한 함유할 수 있다. 또한, 자유 라디칼 UV-경화성 분말 코팅은 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 신규한 광개시제 (또는 광개시제 혼합물)와 혼합함으로써 배합될 수 있다. 예를 들어 DE 4228514 및 EP 636669에 기재되어 있는 바와 같이, 분말 코팅은 결합제를 또한 포함할 수 있다. UV-경화성 분말 코팅은 백색 또는 착색 안료를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 은폐력이 우수한 경화된 분말 코팅을 생성하기 위해, 바람직하게는 루틸티타늄 디옥사이드가 50 중량% 이하의 농도로 이용될 수 있다. 절차는 일반적으로 분말을 기재, 예를 들어 금속 또는 목재 상에 정전기 또는 마찰정전기(tribostatic) 분무하고, 분말을 가열하여 용융시키고, 평탄한 필름이 형성된 후, 예를 들어 증압 수은 램프, 금속 할라이드 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외선 광 및/또는 가시광으로 코팅을 방사선-경화시키는 것을 포함한다. 가열-경화성 대응 분말 코팅에 대한 방사선-경화성 분말 코팅의 특정 이점은, 분말 입자를 용융시킨 후의 유동 시간이 평탄한 고광택 코팅의 형성을 보장하도록 지연될 수 있다는 점이다. 가열-경화성 계와는 대조적으로, 방사선-경화성 분말 코팅은 그의 수명이 단축되는 원치 않는 영향 없이 저온에서 배합되어 용융될 수 있다. 이로 인해, 이들은 감열성 기재, 예를 들어 목재 또는 플라스틱을 위한 코팅으로서 또한 적합하다. 신규한 광개시제 계 이외에, 분말 코팅 배합물은 UV 흡수제를 또한 포함할 수 있다. 적절한 예는 상기 섹션 1. 내지 8.에 열거되어 있다.
- [0473] 신규한 광경화성 조성물은, 예를 들어 모든 종류의 기재, 예를 들어 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로오스 아세테이트와 같은 플라스틱 (특히 필름 형태), 및 또한 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co와 같은 금속, 및 GaAs, Si 또는 SiO₂ (여기에는 보호층 또는 인쇄 잉크가 적용되도록 의도되거나 화상형성방식(imagewise) 노광에 의해 화상이 생성되도록 의도됨)을 위한 코팅 재료로서 적합하다.
- [0474] 신규한 방사선-감응성 조성물이 또한 감광성이 매우 높고 수성 알칼리 매질에서 팽윤 없이 현상될 수 있는 네가티브 레지스트로서 적용됨을 발견하였다. 이는 릴리프 인쇄(relief printing), 평판 인쇄(planographic printing), 광그라비아(photogravure)를 위한 인쇄 형태 또는 스크린 인쇄 형태의 제조를 위해, 예를 들어 점자책의 제조를 위한 릴리프 카피의 제조를 위해, 스탬프의 제조를 위해, 화학적 분쇄에서의 사용을 위해, 또는 집적 회로의 제조에서의 마이크로레지스트로서 적합하다. 또한, 조성물은 컴퓨터 칩, 인쇄된 기관 및 다른 전기 또는 전자 부품의 제조에서 광패턴화가능한 유전체 층 또는 코팅, 캡슐화 재료 및 단리 코팅으로서 사용될 수 있다. 코팅 기재의 가능한 층 지지체 및 가공 조건은 다양하다.
- [0475] 또한, 신규한 조성물은 감광성 열경화성 수지 조성물, 및 이를 사용하여 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이며, 더욱 특히 인쇄 회로 기관의 제조, 금속성 물품의 정밀 제조, 유리 및 석재 물품의 예칭, 플라스틱 물품의 릴리프, 및 인쇄 판의 제조를 위한 재료로서 유용하며, 인쇄 회로 기관을 위한 솔더 레지스트로서 특히 유용한, 신규한 감광성 열경화성 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물의 층을 패턴이 있는 포토마스크를 통해 선택적으로 화학선에 노광시키고, 층의 노광되지 않은 부분을 현상하는 단계에 의한 솔더 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.
- [0476] 솔더 레지스트는 인쇄 회로 기관에 대해 소정의 부분을 납땜하는 동안 용융된 솔더가 비관련 부분에 부착되는 것을 방지하고 회로를 보호하기 위해 사용되는 물질이다. 이에 따라, 높은 접착성, 절연 저항, 납땜 온도에 대

한 내성, 내용매성, 내알칼리성, 내산성, 및 내도금성과 같은 특성을 갖는 것이 요구된다.

- [0477] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 열적 안정성이 우수하고 산소에 의한 억제에 대해 충분히 내성이기 때문에, 이들은 예를 들어 EP 320264에 기재되어 있는 바와 같은 컬러 필터 또는 컬러 모자이크 시스템을 제조하기에 특히 적합하다. 컬러 필터는 통상적으로 LCD, PDP (플라즈마 패널 디스플레이), EL (전계발광) 디스플레이 및 투사 시스템과 같은 평판 디스플레이, 화상 센서, CCD (전하 커플링 장치), 및 스캐너, 디지털 카메라 및 비디오 카메라를 위한 CMOS (상보성 금속 산화물 반도체) 센서의 제조에서 이용된다.
- [0478] 컬러 필터는 통상적으로 유리 기재 상에 적색, 녹색 및 청색 픽셀 및 블랙 매트릭스를 형성함으로써 제조된다. 이러한 공정에서, 본 발명에 따른 광경화성 조성물이 이용될 수 있다. 특히 바람직한 사용 방법은 본 발명의 감광성 수지 조성물에 적색, 녹색 및 청색의 착색 물질, 염료 및 안료를 첨가하고, 상기 조성물로 기재를 코팅하고, 단시간 열 처리로 코팅을 건조시키고, 코팅을 화학 방사선에 패턴형성방식으로 노광(patternwise exposure)시킨 후, 패턴을 수성 알칼리 현상제 용액에서 현상하고, 임의로는 가열 처리하는 것을 포함한다. 이에 따라, 상기 공정을 이용하여 각각의 상부에 적색, 녹색 및 청색 안료 처리된 코팅을 임의의 목적하는 순서로 순차적으로 적용함으로써, 적색, 녹색 및 청색 컬러 픽셀이 있는 컬러 필터 층이 제조될 수 있다.
- [0479] 감광성 수지 조성물을 기재 상에 코팅하고 건조시키는 공정 이외에, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 층 전달 재료를 위해 또한 사용할 수 있다. 즉, 감광성 수지 조성물은 임시 지지체, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 산소 차폐층과 박리성 층 또는 박리성 층과 산소 차폐층이 제공된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 직접 층형성방식으로(layer-wise) 제공된다. 통상적으로, 그 위에는 취급시 보호를 위해 합성 수지로 제조된 제거가능한 커버 시트가 적층된다. 또한, 임시 지지체 상에 알칼리 가용성 열가소성 수지 층 및 중간체 층이 제공되고 그 위에 추가의 감광성 수지 조성물 층이 제공된 층 구조체로서 또한 적용될 수 있다 (JP 5-173320-A).
- [0480] 예를 들어, 금속 지지체, 유리, 세라믹 또는 합성 수지 필름이 컬러 필터를 위한 지지체로서 사용될 수 있다. 투명하고 치수 안정성이 우수한 유리 및 합성 수지 필름이 특히 바람직하다.
- [0481] 감광성 수지 조성물 층의 두께는 통상적으로 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터, 특히 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터이다.
- [0482] 현상은 중합되지 않은 영역을 적합한 현상 용액으로 세척함으로써 수행된다. 이러한 공정이 반복되어, 복수의 컬러가 있는 화상이 형성된다.
- [0483] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 알칼리 가용성 수지 또는 알칼리 가용성 단량체 또는 올리고머를 함유하는 경우 본 발명의 감광성 수지 조성물을 위한 현상 용액으로서 알칼리 물질의 희석된 수용액이 사용될 수 있으며, 추가로 여기에 소량의 수-혼화성 유기 용매를 첨가함으로써 제조된 현상제 용액이 또한 포함된다.
- [0484] 적합한 알칼리 물질의 예는 알칼리 금속 수산화물 (예를 들어, 수산화나트륨 및 수산화칼륨), 알칼리 금속 탄산염 (예를 들어, 탄산나트륨 및 탄산칼륨), 알칼리 금속 중탄산염 (예를 들어, 중탄산나트륨 및 중탄산칼륨), 알칼리 금속 실리케이트 (예를 들어, 나트륨 실리케이트 및 칼륨 실리케이트), 알칼리 금속 메타실리케이트 (예를 들어, 나트륨 메타실리케이트 및 칼륨 메타실리케이트), 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 모르폴린, 테트라알킬암모늄 히드록시드 (예를 들어, 테트라메틸암모늄 히드록시드), 또는 인산삼나트륨을 포함한다. 알칼리 물질의 농도는 0.01 중량% 내지 30 중량%이며, pH는 바람직하게는 8 내지 14이다.
- [0485] 물과 혼화성인 적합한 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 입실론-카프로락톤, 감마-부티로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세토아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 입실론-카프로락탐, 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 물과 혼화성인 유기 용매의 농도는 0.1 중량% 내지 30 중량%이다.
- [0486] 또한, 공개적으로 공지된 표면 활성제가 첨가될 수 있다. 표면 활성제의 농도는 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%이다.
- [0487] 현상제 용액은 당업자에게 공지된 모든 형태로, 예를 들어 배스 용액, 퍼들(puddle) 또는 분무 용액의 형태로 사용될 수 있다. 현상 가공 후 세정 단계를 배치하는 것이 가능하다.

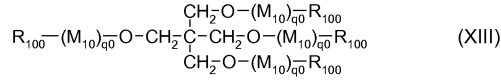
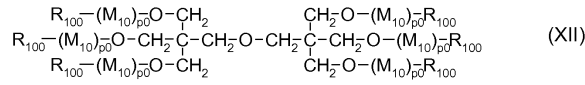
- [0488] 최종 가열 처리는 바람직하게는 현상 가공 후 수행된다. 이에 따라, 노광에 의해 광중합된 층 (이하에서 광경화된 층이라 칭함)이 있는 지지체를 전기로 및 건조기에서 가열하거나, 광경화된 층을 적외선 램프로 조사하거나 핫 플레이트 상에서 가열한다. 가열 온도 및 시간은 사용되는 조성물 및 형성된 층의 두께에 따라 달라진다. 일반적으로, 가열은 바람직하게는 약 120℃ 내지 약 250℃에서 약 5분 내지 약 60분 동안 적용된다.
- [0489] 안료 처리된 컬러 필터 레지스트 조성물을 비롯한 본 발명에 따른 조성물에 포함될 수 있는 안료는, 바람직하게는 가공 안료, 예를 들어 안료를 아크릴 수지, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 말레인 수지 및 에틸 셀룰로오스 수지로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 수지에 미세하게 분산시킴으로써 제조된 분말형 또는 페이스트형 생성물이다.
- [0490] 컬러 필터 레지스트 조성물을 위한 적색 안료는, 예를 들어, 안트라퀴논형 안료 단독, 디케토피롤로피롤형 안료 단독, 이들의 혼합물, 또는 이들 및 디아조형 황색 안료, 이소인돌린형 황색 안료 또는 피리미딘 유형 황색 안료 중 하나 이상으로 이루어진 혼합물, 특히 C. I. 피그먼트 레드(Pigment Red) 177 단독, C. I. 피그먼트 레드 254 단독, C. I. 피그먼트 레드 177 및 C. I. 피그먼트 레드 254의 혼합물, 또는 C. I. 피그먼트 레드 177 및 C. I. 피그먼트 레드 254 중 하나 이상의 구성원과 C. I. 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 83, C. I. 피그먼트 옐로우 139, C. I. 피그먼트 옐로우 150 또는 C. I. 피그먼트 옐로우 215로 이루어진 혼합물 ("C.I."는 당업자에게 공지되고 공개적으로 이용가능한 컬러 지수(Color Index)를 지칭함)를 포함한다.
- [0491] 안료의 추가의 적합한 예는 C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 220, 221, 222, 242, 244, 255, 264, 272 및 브롬화 디케토피롤로푸롤 및 C.I. 피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 및 C.I. 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 43, 71 및 73이다.
- [0492] 적색 염료의 예는 C. I. 솔벤트 레드(Solvent Red) 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C. I. 다이렉트 레드(Direct Red) 20, 37, 39, 44, C. I. 에시드 레드(Acid Red) 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C. I. 베이식 레드(Basic Red) 12, 13, 및 C. I. 디스퍼스 레드(Disperse Red) 5, 7, 13, 17 및 58이다. 적색 염료는 황색 및/또는 오렌지색 염료와의 조합물로 사용될 수 있다.
- [0493] 컬러 필터 레지스트 조성물을 위한 녹색 안료는, 예를 들어 할로젠화된 프탈로시아닌형 안료 단독, 또는 그의 디아조형 황색 안료, 퀴노프탈론형 황색 안료 또는 금속 착물과의 혼합물, 특히 C. I. 피그먼트 그린(Pigment Green) 7 단독, C. I. 피그먼트 그린 36 단독, C. I. 피그먼트 그린 58 단독, 또는 C. I. 피그먼트 그린 7, C. I. 피그먼트 그린 36, C. I. 피그먼트 그린 58 중 하나 이상의 구성원 및 C. I. 피그먼트 옐로우 83, C. I. 피그먼트 옐로우 138, C. I. 피그먼트 옐로우 150 또는 C. I. 피그먼트 옐로우 215로 이루어진 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 녹색 안료는 C.I. 피그먼트 그린 15, 25 및 37이다.
- [0494] 적합한 녹색 염료의 예는 C. I. 에시드 그린(Acid Green) 3, 9, 16, C. I. 베이식 그린(Basic Green) 1 및 4이다.
- [0495] 컬러 필터 레지스트 조성물을 위한 적합한 청색 안료의 예는 단독으로 또는 디옥사진형 자색 안료와의 조합물로 사용되는 프탈로시아닌형 안료, 예를 들어 C. I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:6 단독, C. I. 피그먼트 블루 15:6과 C. I. 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 23의 조합이다. 청색 안료의 추가의 예는 C. I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 16, 22, 28 및 60의 청색 안료 및 서브-프탈로시아닌형 안료이다. 다른 적합한 안료는 C. I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 및 C. I. 오렌지 73이다.
- [0496] 적합한 청색 염료의 예는 C. I. 솔벤트 블루(Solvent Blue) 25, 49, 68, 78, 94, C. I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 25, 86, 90, 108, C. I. 에시드 블루(Acid Blue) 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C. I. 베이식 블루(Basic Blue) 1, 3, 9, 25, 및 C. I. 디스퍼스 블루(Disperse Blue) 198이다.
- [0497] 블랙 매트릭스를 위한 광중합체 조성물의 안료는 바람직하게는 카본 블랙, 티탄 블랙 및 산화철로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원을 포함한다. 그러나, 전체적으로 흑색 외관을 제공하는 다른 안료의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 또한 C. I. 피그먼트 블랙(Pigment Black) 1, 7 및 31이 단독으로 또는 조합물로 사용될 수 있다.
- [0498] 컬러 필터에 사용되는 염료의 다른 예는 C. I. 솔벤트 옐로우(Solvent Yellow) 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C. I. 디스퍼스 옐로우(Disperse Yellow) 3, 4, 7,

31, 54, 61, 201, C. I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 1, 11, 12, 28, C. I. 에시드 옐로우(Acid Yellow) 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C. I. 베이식 옐로우(Basic Yellow) 1, C. I. 솔벤트 바이올렛(Solvent Violet) 13, 33, 45, 46, C. I. 디스퍼스 바이올렛(Disperse Violet) 22, 24, 26, 28, C. I. 에시드 바이올렛(Acid Violet) 49, C. I. 베이식 바이올렛(Basic Violet) 2, 7, 10, C. I. 솔벤트 오렌지(Solvent Orange) 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C. I. 에시드 오렌지(Acid Orange) 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C. I. 다이렉트 오렌지(Direct Orange) 1, C. I. 디스퍼스 오렌지(Disperse Orange) 5, C. I. 다이렉트 브라운(Direct Brown) 6, 58, 95, 101, 173, C. I. 에시드 브라운(Acid Brown) 14, C. I. 솔벤트 블랙(Solvent Black) 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 및 46이다.

- [0499] 컬러 필터를 제조하는 일부 특정 경우에는, 황색, 마젠타, 시안, 및 임의로는 녹색인 보색이 적색, 녹색 및 청색 대신에 사용된다. 이러한 유형의 컬러 필터를 위한 황색 안료로서, 상기 언급된 황색 안료 및 염료가 이용될 수 있다. 마젠타 컬러에 적합한 착색제의 예는 C. I. 피그먼트 레드 122, 144, 146, 169, 177, C. I. 피그먼트 바이올렛 19 및 23이다. 시안 컬러의 예는 알루미늄 프탈로시아닌 안료, 티탄 프탈로시아닌 안료, 코발트 프탈로시아닌 안료, 및 주석 프탈로시아닌 안료이다.
- [0500] 임의의 컬러에 대해, 2종 초과 안료들의 조합이 또한 사용될 수 있다. 컬러 필터 적용에서, 상기 언급된 안료를 수지에 미세하게 분산시킴으로써 제조된 분말형으로 가공된 안료가 특히 적합하다.
- [0501] 전체 고체 성분 (다양한 컬러의 안료 및 수지) 중 안료의 농도는, 예를 들어 5 중량% 내지 80 중량%의 범위, 특히 20 중량% 내지 65 중량%의 범위이다.
- [0502] 컬러 필터 레지스트 조성물 중 안료는 바람직하게는 평균 입경이 가시광의 파장 (400 nm 내지 700 nm)보다 작다. 평균 안료 직경이 100 nm 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0503] 필요한 경우, 안료를 분산제로 전처리하여 액체 배합물 중 안료의 분산 안정성을 개선시킴으로써 감광성 조성물 중에 안료를 안정화시킬 수 있다. 적합한 첨가제는 상기한 바와 같다.
- [0504] 바람직하게는, 본 발명에 따른 컬러 필터 레지스트 조성물은 성분 (a)로서 1종 이상의 부가 중합성 단량체 화합물을 추가로 함유한다.
- [0505] 컬러 필터 레지스트 조성물의 에틸렌계 불포화 화합물 (a)는 1개 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함한다. 이들은 저분자량 (단량체) 또는 고분자량 (올리고머)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 화합물의 예로는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 스티렌 등이 있다.
- [0506] 비교적 고분자량의 다중불포화 화합물 (올리고머)의 예는 에틸렌계 불포화 카르복실레이트를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 폴리아미드이다.
- [0507] 특히 적합한 예는 상기 기재된 폴리올 또는 폴리에폭시드와 에틸렌계 불포화 카르복실산의 에스테르이다.
- [0508] 폴리올을 기재로 하는 에스테르의 예는, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오헥틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 모노(2-히드록시에틸) 에테르, 트리펜타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 올리고에스테르 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디이타코네이트, 프로필렌 글리콜 디이타코네이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디이타코네이트, 소르비톨 테트라이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디크로토네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디크로토네이트, 펜타에리트리톨 디크로토네이트, 에틸렌 글리콜

디말레에이트, 트리에틸렌 글리콜 디말레에이트, 펜타에리트리톨 디말레에이트, 소르비톨 테트라말레에이트, 또는 이들의 혼합물이다.

[0509] 다른 예는 하기 화학식 XII 및 XIII으로 나타낸 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 유도체이다.



[0510]

[0511] 상기 식에서,

[0512] M₁₀은 -(CH₂CH₂O)- 또는 -[CH₂CH(CH₃)O]-이고,

[0513] R₁₀₀은 -COCH=CH₂ 또는 -COC(CH₃)=CH₂이고,

[0514] p₀은 0 내지 6 (p₀의 합: 3 내지 24)이고, q₀은 0 내지 6 (q₀의 합: 2 내지 16)이다.

[0515] 폴리에폭시드를 기재로 하는 성분 (a)의 전형적인 예는, 2,2-비스[4-{(2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시}페닐]프로판, 2,2-비스[4-{(2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시}페닐]프로판, 9,9-비스[4-{(2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시}페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-{(2-히드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시}페닐]플루오린, 및 노볼락을 기재로 하는 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물이다.

[0516] 성분 (a)로서, 폴리올 또는 폴리에폭시드와 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 알콜과 같은 히드록시기를 갖는 불포화 화합물과의 반응으로부터 취득되는 폴리에테르가 또한 사용될 수 있다.

[0517] 성분 (a)로서, 동일하거나 상이한 불포화 카르복실산과 바람직하게는 2개 내지 6개, 특히 2개 내지 4개의 아미노기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 또한 적합하다.

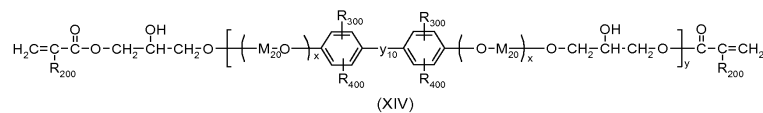
[0518] 다른 예는 폴리이소시아네이트 및 히드록시기를 갖는 불포화 화합물로부터, 또는 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 히드록시기를 갖는 불포화 화합물로부터 유도되는 불포화 우레탄이다.

[0519] 다른 예는 쇠에 에틸렌계 불포화기를 갖는 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리우레탄이다.

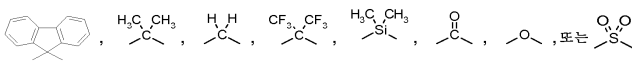
[0520] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 갖는 다른 적합한 중합체는, 예를 들어 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체, 예를 들어 광중합성 측기가 분자 내의 골격 또는 에스테르기에 부착되어 있는, 즉 EP 624826에 따른 폴리(아믹산 에스테르) 화합물이다. 고감도 폴리이미드 전구체 레지스트를 제조하기 위해, 이러한 올리고머 또는 중합체는 임의로는 반응성 희석제, 예를 들어 다관능성 (메트)아크릴레이트와 함께 배합될 수 있다.

[0521] 또한, 성분 (a)의 추가의 예는 분자 구조 내에 1개 이상의 카르복실 관능기 및 2개 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 상기 언급된 중합체 또는 올리고머, 예를 들어 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과 페놀 또는 크레졸 노볼락 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 취득되는 수지이다.

[0522] 다른 예는 화학식 XIV의 화합물과 1종 이상의 상기 언급된 다염기산 무수물과의 중축합 반응 및/또는 부가 반응으로부터의 생성물이다.



[0523]

[0524] 상기 식에서, Y₁₀은  이고,

[0525] R₂₀₀은 수소 또는 메틸이고,

[0526] R₃₀₀ 및 R₄₀₀은 서로 독립적으로 수소, 메틸, Cl 또는 Br이고, M₂₀은 탄소 원자수가 1 내지 10인 치환된 또는 비치환된 알킬렌이고, x는 0 내지 5이고, y는 1 내지 10임). 성분 (a)로서의 이러한 화합물의 예는 JP 2002-

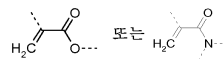
206014A, JP 2004-69754A, JP 2004-302245A, JP 2005-77451A, JP 2005-316449A, JP 2005-338328A 및 JP 3754065B2에 기재되어 있다.

- [0527] 상기 언급된 중합체 또는 올리고머는, 예를 들어 분자량이 약 1'000 내지 1'000'000, 바람직하게는 2'000 내지 200'000이며, 산가가 약 10 내지 200 mg KOH/g, 바람직하게는 20 내지 180 mg KOH/g이다.
- [0528] 바람직한 광중합성 조성물은 성분 (a)로서 분자 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 결합 및 1개 이상의 카르복실 산기를 갖는 화합물, 특히 카르복실산기 함유 중합체의 카르복실기의 일부에 에폭시기 함유 불포화 화합물을 부가함으로써 수득되는 반응 생성물, 또는 하기에 나타낸 화합물과 1종 이상의 다염기산 무수물과의 반응 생성물을 포함한다. 추가의 바람직한 성분 (a)는 화학식 XIV의 화합물과 1종 이상의 다염기산 무수물과의 반응으로부터 수득되는 화합물을 포함한다.
- [0529] 추가의 예는 카르복실산기 함유 중합체의 카르복실기의 일부에 에폭시기 함유 불포화 화합물을 부가함으로써 수득되는 상기 언급된 반응 생성물이다.
- [0530] 상기 화합물의 구체적인 예는, 예를 들어 스티렌, α -메틸 스티렌 및 아크릴산의 공중합체 또는 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴산의 공중합체와 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트와의 반응 생성물이다.
- [0531] 카르복실산기 함유 중합체에 대한 반응물로서 상기 언급된 에폭시기 함유 불포화 화합물 대신에, 히드록시기를 갖는 불포화 화합물, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다.
- [0532] 다른 예는 무수물 함유 중합체의 반-에스테르, 예를 들어 말레산 무수물 및 1종 이상의 다른 중합성 화합물의 공중합체와, 알콜성 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 화학식 V-1 내지 V-15에 기재된 화합물과의 반응 생성물이다.
- [0533] 성분 (a)로서, 알콜성 히드록시기를 갖는 중합체, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 벤질 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체와 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴 클로라이드와의 반응 생성물이 또한 사용될 수 있다.
- [0534] 다른 예는 2염기산 무수물 및 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 반응에 이어서 불포화 화합물과의 추가의 반응으로부터 수득되는 불포화 말단기를 갖는 폴리에스테르와 다염기산 무수물과의 반응 생성물이다.
- [0535] 추가의 예는 포화 또는 불포화 다염기산 무수물과, 상기 언급된 카르복실산 함유 중합체의 모든 카르복실기에 에폭시기 함유 (메트)아크릴 화합물을 부가시킴으로써 수득되는 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지이다.
- [0536] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0537] 걸러 필터 레지스트 조성물에 있어서, 광중합성 조성물에 함유된 단량체의 전체 양은 조성물의 전체 고체 함량, 즉 용매(들) 이외의 모든 성분의 양을 기준으로 바람직하게는 5 중량% 내지 80 중량%, 특히 10 중량% 내지 70 중량%이다.
- [0538] 알칼리 수용액에 가용성이고 물에 불용성인 걸러 필터 레지스트 조성물에서 사용되는 결합제로는, 예를 들어 분자 내에 1개 이상의 산 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 단독중합체, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체, 및 이러한 화합물과 공중합성인 1개 이상의 불포화 결합이 있으며 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물의 공중합체가 사용될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 이러한 화합물은, 분자 내에 1개 이상의 산 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 1종 이상의 저분자량 화합물을, 이러한 화합물과 공중합성인 1개 이상의 불포화 결합이 있으며 상기 기재된 바와 같은 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물과 공중합함으로써 수득될 수 있다. 산 기로서 -COOH기를 갖는 고분자 화합물이 특히 바람직하다.
- [0539] 공중합체의 바람직한 일 예는 상기 기재된 바와 같은 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체이다.
- [0540] 분자 내에 1개 이상의 -COOH 기 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물 및 1개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖고 상기 기재된 산 기를 함유하지 않는 중합성 화합물의 예를 유기 중합체 결합체에 사용할 수 있다.

- [0541] 결합체의 중량평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 1'000'000, 예를 들어 3'000 내지 1'000'000, 보다 바람직하게는 5'000 내지 400'000이다.
- [0542] 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 감광성 수지 조성물 중 결합체의 함량은 전체 고체 물질을 기준으로 바람직하게는 10 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 90 중량%이다.
- [0543] 컬러 필터 레지스트, 이러한 레지스트의 조성물 및 가공 조건의 예는 문헌 [T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594]; [T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol 9 (1996) 109]; [K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, p. S15-S18]; US 5368976; US 5800952; US 5882843; US 5879855; US 5866298; US 5863678; JP 06-230212A; EP 320264; JP 09-269410A; JP 10-221843A; JP 01-090516A; JP 10-171119A; US 5821016; US 5847015; US 5882843; US 5719008; EP 881541 또는 EP 902327에 나타나 있다.
- [0544] 본 발명의 광개시제 혼합물은, 예를 들어 상기에 예로서 나타난 것과 같은 컬러 필터 레지스트에서 사용될 수 있거나, 이러한 레지스트 중 공지된 광개시제를 일부 또는 전부 대체할 수 있다. 당업자는 본 발명의 신규한 광개시제 혼합물의 용도가 상기에 나타난 컬러 필터 레지스트 예의 특정 결합제 수지, 가교제 및 배합물로 제한되지 않으며, 감광성 컬러 필터 잉크 또는 컬러 필터 레지스트를 형성하기 위해 염료 또는 컬러 안료 또는 잠재적 안료와 조합된 임의의 라디칼 중합성 성분과 함께 사용될 수 있음을 이해한다.
- [0545] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터의 블랙 매트릭스를 제조하기에 또한 적합하다. 상기 블랙 매트릭스 조성물은 예를 들어,
 - [0546] - 본 발명의 광개시제 혼합물,
 - [0547] - 유기 결합제, 특히 카르복실기를 갖는 에폭시 아크릴레이트 수지인 유기 결합제,
 - [0548] - 흑색 착색 물질,
 - [0549] - 중합체 분산제, 특히 염기성 관능기를 함유하는 중합체 분산제,
 - [0550] - 광중합성 단량체
 를 포함한다.
- [0552] 당업자는 이러한 배합물에 익숙하다. 상기한 바와 같은 적합한 블랙 매트릭스 조성물 및 성분 (광개시제가 아닌 성분)의 예는, 그 개시내용이 본원에 참고로 도입되는 JP 특허 제3754065호에 나타나 있다.
- [0553] 본 발명의 감광성 조성물이 가공에서의 상기한 차이, 적용될 수 있는 추가의 층 및 컬러 필터의 디자인 차이와 관계 없이, 컬러 필터의 제조를 위해 적색, 녹색 및 청색 컬러 픽셀 및 블랙 매트릭스를 형성하는 데 사용될 수 있음은 당업자에게 자명하다. 착색 부재를 형성하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도는 이러한 컬러 필터의 상이한 디자인 및 제조 공정으로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다.
- [0554] 본 발명의 광개시제 혼합물 및 상응하는 광경화성 조성물은 특히 적색, 녹색 및 청색 컬러 필터의 제조에 적합하다.
- [0555] 이들은 또한 컬러 필터의 블랙 매트릭스에 사용될 수 있다.
- [0556] 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터를 형성하는 데 적합하게 사용될 수 있으나, 이러한 적용으로 제한되지 않을 것이다. 이는 예를 들어 기록 재료, 레지스트 재료, 보호 층, 유전체층, 광학 필름, 예컨대 오버코트 필름, 반사 방지 필름, 방편 필름, 하드 코트, 프리즘 시트, 지연 필름, 지지 필름 및 실란트를 위해, 디스플레이 적용 및 디스플레이 부재, 도료, 및 인쇄 잉크에서 또한 유용하다.
- [0557] 또한, 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이, 더욱 특히 스위칭 장치로서의 박막 트랜지스터 (TFT) 를 갖는 능동 매트릭스형 디스플레이, 및 스위칭 장치가 없는 수동 매트릭스형 디스플레이를 비롯한 반사형 액정 디스플레이에서의 층간(interlayer) 절연 층 또는 유전체 층을 제조하기에 적합하다.
- [0558] 또한, 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널에서 액정 부분의 셀 간극을 제어하는 스페이서를 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0559] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 그의 높은 감도로 인해 액정 디스플레이를 위한 스페이서 (상기한 바와 같음)의 제조에 적합하다.

- [0560] 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널 및 화상 센서 등에서 사용되는 마이크로렌즈 어레이의 제조에 또한 적합하다.
- [0561] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 열적으로 및 광화학적으로 모두 황변성이 낮기 때문에, 이는 상기한 마이크로렌즈 어레이의 제조에 적합하다.
- [0562] 신규한 방사선-감응성 조성물은 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP)의 제조 공정에서 사용되는 포토리소그래피 단계를 위해, 특히 격벽(barrier rib), 형광층 및 전극의 화상형성 공정을 위해 또한 적합하다.
- [0563] 또한, 본 발명에 따른 조성물이 단색 또는 다색일 수 있는 화상 기록 또는 화상 재현 (복제, 복사)을 위한 단층형 또는 다층형 물질을 제조하는 데 적용됨을 발견하였다. 또한, 상기 물질은 색 교정 시스템(color proofing system)을 위해 적합하다. 이러한 기술에서는, 마이크로캡슐을 함유하는 배합물이 적용될 수 있으며, 화상형성을 위해 방사선 경화 후 열 처리될 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 그의 적용은, 예를 들어 US 5376459에 개시되어 있다.
- [0564] 광개시제 혼합물은 단독으로 그래피 데이터 저장 적용에서 광개시제로서 또한 적합하다. 상기 광개시제는 청색 레이저 방사선이 조사되는 경우 라디칼을 생성하여 단량체의 중합을 개시하며, 단독으로 그래피 데이터 저장을 위해 적합하다. 청색 레이저의 파장 범위는 390 nm 내지 420 nm, 바람직하게는 400 nm 내지 410 nm, 특히 405 nm이다. 단독으로 그래피 저장 시스템 (단독으로 그래피 기록 매체)은, 예를 들어 다량의 데이터를 빠른 접속 시간 동안 기록하고 검색하는 데 사용된다. 본 발명의 광개시제 혼합물은, 예를 들어 WO 03/021358에 기재되어 있는 시스템을 위해 특히 적합하다.
- [0565] 본 발명의 광개시제 혼합물은 높은 반응성과 405 nm에서의 낮은 흡광도를 조합하며, 이러한 적용에 적합함을 발견하였다. 또한, 염료 및 증감제가 배합물에 첨가될 수 있다. 청색 레이저 방사선을 위해 적합한 염료 및 증감제는, 예를 들어 쿠마린, 크산톤, 티오크산톤 및 벤조페논이다.
- [0566] 광개시제 혼합물은 높은 감도로 단독으로 그래피 데이터 저장을 위해 요구되는 바와 같이 두꺼운 층의 단량체 광중합을 가능하게 하고, 청색 레이저 방사선에 대해 감응성인 기록 층을 생성함을 발견하였다. 광개시제 혼합물은, 예를 들어 상기한 중합체 및 유기 광개시제 혼합물을 포함하고, 340 nm 내지 450 nm 범위의 UV 파장에서 최대 흡광도를 가지며, 여기서 비굴절률차 보정 감도가 $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 초과인, 광학 물질 (예를 들어, 광도파관) 또는 홀로그래피 기록 매체의 제조를 위해 특히 적합하다.
- [0567] 잉크의 건조 시간은 그래픽 제품의 생산 속도의 중요한 인자이며 수 초의 분수 단위이어야 하기 때문에, 광경화는 인쇄 적용을 위해 또한 매우 중요하다. UV-경화성 잉크는 특히 스크린 인쇄, 오프셋 잉크, 잉크젯 잉크, 플렉소그래피 인쇄 잉크, 요판 잉크, 전자사진 잉크, 매엽식 잉크, 오버프린트 바니시 또는 프라이머에 중요하다.
- [0568] 따라서 본 발명의 대상은 또한 인쇄 잉크, 특히 오프셋 인쇄 잉크인 상기 기재된 광중합성 조성물이다.
- [0569] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 신규한 광개시제 혼합물은 인쇄 판, 예를 들어 플렉소 인쇄 판 또는 오프셋 인쇄 판을 제조하기에 또한 매우 적합하다. 이러한 적용은, 예를 들어 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 및/또는 스티렌/이소프렌 고무, 카르복실기를 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 우레탄 아크릴레이트와, 광중합성 단량체, 예를 들어 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드, 또는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트, 및 광개시제의 혼합물을 사용한다. 이러한 시스템을 위한 필름 및 판 (습윤 또는 건조)을 인쇄 원본의 네가티브 (또는 포지티브) 상으로 노광시킨 후, 적절한 용매 또는 수용액을 사용하여 경화되지 않은 부분을 세척하였다.
- [0570] 인쇄 잉크는 당업자에게 공지되어 있으며, 당업계에서 널리 사용되고 있으며, 문헌에 기재되어 있다.
- [0571] 이들은, 예를 들어 안료 처리된 인쇄 잉크 및 염료로 착색된 인쇄 잉크이다.
- [0572] 인쇄 잉크는, 예를 들어 착색제 (안료 또는 염료), 결합제 및 또한 임의로 용매 및/또는 임의로 물 및 첨가제를 포함하는 액체 또는 페이스트-형태 분산액이다. 액체 인쇄 잉크에서, 결합제, 및 적용가능한 경우, 첨가제는 일반적으로 용매에 용해된다. 브룩필드(Brookfield) 점도계에서의 통상의 점도는, 예를 들어, 액체 인쇄 잉크의 경우, 20 내지 5000 mPa·s, 예를 들어 20 내지 1000 mPa·s이다. 페이스트-형태 인쇄 잉크의 경우, 그 값은 예를 들어 1 내지 100 Pa·s, 바람직하게는 5 내지 50 Pa·s의 범위이다. 당업자는 인쇄 잉크의 성분 및 조성에 대해 익숙할 것이다.
- [0573] 당업계에서 통상적인 인쇄 잉크 배합물과 같이, 적합한 안료는 일반적으로 공지되어 있고, 폭 넓게 기재되어 있

다.

- [0574] 인쇄 잉크는 안료를 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 유리하게는 예를 들어 0.01 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 특히 5 내지 10 중량%의 농도로 포함한다.
- [0575] 예를 들어, 인쇄 잉크는, 예를 들어 출판, 포장 또는 해운에서, 물류에서, 광고에서, 보안 인쇄에서, 또는 사무 기기 분야에서, 일반적으로 공지된 배합물을 사용하여 본 발명의 방법에 따라 미리처리된 물질 상에, 요판 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 리소그래피 또는 연속 또는 적상(dropwise) 잉크젯 인쇄하는 데 사용될 수 있다.
- [0576] 적합한 인쇄 잉크는 유성(solvent-based) 인쇄 잉크 및 수성(water-based) 인쇄 잉크 둘 다이다.
- [0577] 예를 들어, 수성 아크릴레이트 기재의 인쇄 잉크가 중요하다. 이러한 잉크는  기를 함유하는 하나 이상의 단량체의 중합에 의해 수득되고, 물 또는 물 함유 유기 용매에 용해되는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 것으로서 이해되어야 한다. 적합한 유기 용매는 당업자가 통상적으로 사용하는 수-혼화성 용매, 예를 들어 알콜, 에컨대 메탄올, 에탄올 및 프로판올, 부탄올 및 펜탄올의 이성질체, 에틸렌 글리콜 및 그의 에테르, 에컨대 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 및 케톤, 에컨대 아세톤, 에틸 메틸 케톤 또는 시클로, 예를 들어 이소프로판올이다. 물 및 알콜이 바람직하다.
- [0578] 적합한 인쇄 잉크는, 예를 들어, 결합제로서 주로 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 용매는, 예를 들어 물, C₁-C₆알콜, 에틸렌 글리콜, 2-(C₁-C₅알콕시)-에탄올, 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 임의의 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0579] 결합제 뿐만 아니라, 인쇄 잉크는 또한 당업자에게 공지된 통상의 첨가제를 통상의 농도로 포함할 수 있다.
- [0580] 요판 또는 플렉소그래피 인쇄를 위해, 인쇄 잉크는 통상적으로 인쇄 잉크 농축물의 희석에 의해 제조되고, 이어서 이를 자체 공지된 방법에 따라 사용할 수 있다.
- [0581] 인쇄 잉크는, 예를 들어, 산화 건조된 알키드 시스템을 또한 포함할 수 있다.
- [0582] 인쇄 잉크는 임의로 코팅의 가열 하에 당업계에서 통상적인 공지된 방식으로 건조된다.
- [0583] 적합한 수성 인쇄 잉크 조성물은, 예를 들어, 안료 또는 안료, 분산제 및 결합제의 조합을 포함한다.
- [0584] 고려되는 분산제는, 예를 들어, 통상의 분산제, 에컨대 1종 이상의 아릴술폰산/포름알데히드 축합 생성물 기재의 또는 1종 이상의 수용성 옥살킬화 페놀 기재의 수용성 분산제, 비-이온성 분산제 또는 중합체 산을 포함한다.
- [0585] 아릴술폰산/포름알데히드 축합 생성물은, 예를 들어 방향족 화합물, 에컨대 나프탈렌 자체 또는 나프탈렌-함유 혼합물의 술폰화, 및 이어서 생성된 아릴술폰산과 포름알데히드의 축합에 의해 얻을 수 있다. 이러한 분산제는 공지되어 있고, 예를 들어 US-A-5 186 846 및 DE-A-197 27 767에 기재되어 있다. 적합한 옥살킬화 페놀 또한 공지되어 있고, 예를 들어 US-A-4 218 218 및 DE-A-197 27 767에 기재되어 있다. 적합한 비-이온성 분산제는, 예를 들어, 알킬렌 옥시드 부가물, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트 또는 비닐 알콜의 중합 생성물 및 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 알콜과 비닐 피롤리돈의 공중합체 또는 삼원공중합체이다.
- [0586] 예를 들어, 분산제 및 결합제 둘 다로서 작용하는 중합체 산을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0587] 언급할 수 있는 적합한 결합제 성분의 예는, (메트-)아크릴레이트-기-함유, 비닐-기-함유 및/또는 의도하는 적용에 따라 에폭시-기-함유 단량체, 예비중합체 및 중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가의 예는 펠라민 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트이다. 아크릴레이트 화합물은 또한 비-이온성 개질 (예를 들어, 아미노기가 제공)되거나 이온성 개질 (예를 들어, 산 기 또는 암모늄기가 제공)될 수 있고, 이는 수성 분산액 또는 에멀전 형태로 사용될 수 있다 (예를 들어, EP-A-704 469, EP-A-12 339). 또한, 목적인 점도를 얻기 위해, 무용매 아크릴레이트 중합체를 소위 반응성 희석제, 예를 들어 비닐-기-함유 단량체와 혼합할 수 있다. 추가의 적합한 결합제 성분은 에폭시-기-함유 화합물이다.
- [0588] 인쇄 잉크 조성물은 또한 추가의 성분으로서, 예를 들어, 물 보유 작용을 갖는 작용제 (습윤제), 예를 들어 다 가 알콜, 폴리알킬렌 글리콜 (이는 조성물을 특히 잉크젯 인쇄에 적합하게 함)을 포함할 수 있다.

- [0589] 인쇄 잉크는 추가의 보조제, 예컨대 특히 (수성) 잉크젯 잉크용으로, 또한 인쇄 및 코팅 산업에서 통상적인 보조제, 예를 들어 보존제, 예컨대 글루타르디알데히드 및/또는 테트라메틸올아세틸렌우레아, 항산화제, 탈기제/소포제, 점도 조절제, 유동 향상제, 침강방지제, 광택 향상제, 윤활제, 접착 향상제, 피막방지제, 광택제거제 (matting agent), 유화제, 안정화제, 소수성 작용제, 광 안정화제, 취급 개선제 및 대전방지제를 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 이러한 작용제가 조성물에 존재하는 경우, 그들의 총량은 일반적으로 배합물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하이다.
- [0590] 공정 단계 d2)에서 적합한 인쇄 잉크는, 예를 들어, 염료를 포함하는 것들을 (잉크의 총 중량을 기준으로 예를 들어 1 내지 35 중량%의 총 염료 함량으로) 포함한다.
- [0591] 이러한 인쇄 잉크를 착색하는 데 적합한 염료는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 시바 스페지알리테넬케미아게(Ciba Spezialitaetenchemie AG, 스위스 바젤 소재)로부터 널리 시판되고 있다.
- [0592] 이러한 인쇄 잉크는, 유기 용매, 예를 들어 수-혼화성 유기 용매, 예를 들어 C₁-C₄알콜, 아미드, 케톤 또는 케톤 알콜, 에테르, 질소-함유 헤테로시클릭 화합물, 폴리알킬렌 글리콜, C₂-C₆알킬렌 글리콜 및 티오글리콜, 추가의 폴리올, 예를 들어 글리세롤 및 다가 알콜의 C₁-C₄알킬 에테르를, 통상적으로 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 2 내지 30 중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [0593] 인쇄 잉크는 예를 들어 가용화제, 예를 들어 ε-카프로락탐을 또한 포함할 수 있다.
- [0594] 인쇄 잉크는, 특히 점도 조절을 위해, 천연 또는 합성 기원의 증점제를 포함할 수 있다. 증점제의 예는, 시판되는 알기네이트 증점제, 전분 에테르 또는 로커스트 빈 플로어 에테르를 포함한다. 인쇄 잉크는 이러한 증점제를 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 예를 들어 0.01 내지 2 중량%의 양으로 포함한다.
- [0595] 또한 인쇄 잉크는, 예를 들어 4 내지 9, 특히 5 내지 8.5의 pH 값을 달성하기 위해, 완충 물질, 예를 들어 보락스, 보레이트, 포스페이트, 폴리포스페이트 또는 시트레이트를, 예를 들어 0.1 내지 3 중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [0596] 이러한 인쇄 잉크는, 추가의 첨가제로서, 계면활성제 또는 습윤제를 포함할 수 있다. 고려되는 계면활성제는 시판되는 음이온성 및 비-이온성 계면활성제를 포함한다. 고려되는 습윤제는, 예를 들어, 우레아 또는 락트산 나트륨 (유리하게는 50 내지 60% 수용액 형태) 및 글리세롤 및/또는 프로필렌 글리콜의 혼합물을, 인쇄 잉크 중 예를 들어 0.1 내지 30 중량%, 특히 2 내지 30 중량%의 양으로 포함한다.
- [0597] 추가로, 인쇄 잉크는 통상의 첨가제, 예를 들어 거품-감소제 또는 특히 진균 및/또는 박테리아의 성장을 억제하는 물질을 또한 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 통상적으로 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- [0598] 인쇄 잉크는 또한 개별 성분들을 함께, 예를 들어 목적인 양의 물 중에서 혼합함으로써 통상의 방식으로 제조될 수 있다.
- [0599] 이미 언급된 바와 같이, 사용 성질에 따라, 예를 들어 인쇄 잉크의 점도 또는 다른 물리적 특성, 특히 해당 물질에 대한 인쇄 잉크의 친화력에 영향을 미치는 특성을 그에 따라 적합화하는 것이 필수적일 수 있다.
- [0600] 인쇄 잉크는 또한, 예를 들어, 인쇄 잉크가 이미지가 형성된 기재를 향하는 방향으로 액적 형태로 작은 개구로부터 나타나는 종류의 기록 시스템에 사용하기에 적합하다. 적합한 기재는, 예를 들어, 본 발명에 따른 방법에 의해 미리처리된 텍스타일 섬유 물질, 종이, 플라스틱 또는 알루미늄 호일이다. 적합한 기록 시스템은 예를 들어 시판되는 잉크젯 프린터이다.
- [0601] 수성 인쇄 잉크가 사용되는 인쇄 방법이 바람직하다.
- [0602] 특히 잉크젯 인쇄 잉크에 적합한 단량체는, 1개 이상의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물을 포함한다. 이러한 단량체의 비제한적 예는 하기와 같다:
- [0603] (메트)아크릴산 및 그의 염; (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 알킬에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 2-클로로에틸, N-디메틸아미노에틸, n-부틸, 이소부틸-, 펜틸, 헥실, 시클로헥실, 2-에틸헥실, 옥틸, 이소보르닐 [2-엑소보르닐] 에스테르; 페닐, 벤질-, 및 o-, m- 및 p-히드록시페닐 에스테르; 히드록시알킬에스테르, 예를 들어 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 4-히드록시부틸, 3,4-디히드록시부틸 또는 글리세롤 [1,2,3-프로판트리에올] 에스테르; 에폭시알킬에스테르, 예를 들어 글리시딜, 2,3-에폭시부틸, 3,4-에폭시 부틸, 2,3-에폭시시클로헥실,

10,11-에폭시운데실 에스테르; (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 예를 들어 N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N-헥실아크릴아미드, N-헥실메타크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, N-시클로헥실메타크릴아미드, N-히드록시에틸아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-벤질메타크릴아미드, N-니트로페닐아크릴아미드, N-니트로페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐아크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드, N-(4-히드록시페닐)아크릴아미드, 및 N-(4-히드록시페닐)메타크릴아미드, IBMAA (N-이소부톡시메틸 아크릴아미드), (메트)아크릴니트릴; 불포화 산 무수물, 예컨대 이타콘산 무수물, 말레산 무수물, 2,3-디메틸 말레산 무수물, 및 2-클로로말레산 무수물, 불포화 산 에스테르, 예컨대 말레산 에스테르, 프탈산 에스테르, 이타콘산 에스테르, [메틸렌 숙신산 에스테르]; 스티렌, 예컨대 메틸 스티렌, 클로로메틸 스티렌, 및 o-, m-, 및 p-히드록시스티렌, 디비닐벤젠; 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드; 비닐 에테르, 예컨대 이소부틸 비닐 에테르, 에틸 비닐에테르, 2-클로로에틸 비닐에테르, 히드록시에틸 비닐에테르, 프로필 비닐에테르, 부틸 비닐에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 옥틸 비닐에테르 및 페닐 비닐에테르; 비닐 및 알릴 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 아크릴레이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 부타레이트 및 비닐 벤조에이트, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트; 이소시아누레이드, 예컨대 트리알릴 이소시아누레이드 및 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이드;

[0604] N-비닐 헤테로시클릭 화합물, N-비닐피롤리돈, 또는 적합하게 치환된 비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸, N-비닐카프로락탐, 또는 적합하게 치환된 비닐카프로락탐, 4-비닐피리딘.

[0605] 에스테르의 전형적 예는 상기에 주어진 바와 같은 것들이다.

[0606] 알콕실화 폴리올의 하기 에스테르 또한 적합하다: 글리세롤 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡실레이트 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 테트라아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 에톡실레이트 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트.

[0607] 고분자량 (올리고머) 다중불포화 화합물 (또한 예비중합체로서 공지됨)의 비제한적 예는, 에틸렌계 불포화 일관능성 또는 다관능성 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르, 및쇄 내에 또는 측기 내에 에틸렌계 불포화기를 갖는 중합체, 예를 들어 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지; 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄 내에 (메트)아크릴기를 갖는 중합체 및 공중합체, 예컨대 메타크릴화 우레탄 및 1종 이상의 상기 중합체의 혼합물이다.

[0608] 적합한 일관능성 또는 다관능성 불포화 카르복실산의 예는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 불포화 지방산, 예컨대 리놀렌산 또는 올레산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0609] 그러나, 불포화 카르복실산과 혼합된 포화 디- 또는 폴리-카르복실산을 사용하는 것 또한 가능하다. 적합한 포화 디- 또는 폴리-카르복실산의 예로는, 예를 들어, 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 프탈산 무수물, 아디프산, 테트라히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 헵탄디카르복실산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 헥사히드로프탈산 등이 포함된다.

[0610] 적합한 폴리올은 방향족, 및 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-디(4-히드록시페닐)프로판, 및 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭시드의 예는 상기 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기재로 하는 것이다. 또한, 폴리올로서 히드록시-기를 중합체쇄 또는 측기에 함유하는 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리비닐 알콜 및 이들의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 히드록시알킬 에스테르 또는 이들의 공중합체가 적합하다. 추가로 적합한 폴리올은 히드록시 말단기를 갖는 올리고에스테르이다.

[0611] 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 바람직하게는 2개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(β-히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

[0612] 폴리올은 하나의 또는 상이한 불포화 카르복실산(들)로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분

에스테르에서는 유리 히드록실기가 개질될 수 있으며, 예를 들어 다른 카르복실산으로 에스테르화 또는 에테르화될 수 있다.

- [0613] 잉크젯 잉크 배합물에는, (메트)아크릴화 에폭시 에스테르; (메트)아크릴화 폴리에스테르 또는 비닐-에테르-기-함유 폴리에스테르, (메트)아크릴화 폴리우레탄, 폴리에테르 및 폴리올이 바람직하다.
- [0614] UV-경화성 잉크젯에 사용되는 바람직한 성분은, 예를 들어 US 3844916, EP 280222, US 5482649 또는 US 5734002에 기재된 바와 같이, 1급 또는 2급 아민과의 반응에 의해 개질된 아크릴레이트이다. 이러한 아민-개질된 아크릴레이트는 또한 아미노아크릴레이트라고 칭한다. 아미노아크릴레이트의 존재 하에 UV-경화성 시스템은 상승된 경화 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이들은, 특히 UV-경화성 잉크젯과 같은 저점성 시스템의 경우 라디칼 유도 중합 반응에서 전형적으로 나타나는 산소 억제를 극복하는 데 유용하다. 아미노아크릴레이트는, 예를 들어, 유씨비 케미칼즈로부터 명칭 에베크릴(EBECRYL) 80, 에베크릴 81, 에베크릴 83, 에베크릴 P115, 에베크릴 7100으로, 바스프(BASF)로부터 명칭 라로머(Laromer) PO 83F, 라로머 PO 84F, 라로머 PO 94F로, 코그니스(Cognis)로부터 명칭 포토머(PHOTOMER) 4775 F, 포토머 4967 F로, 또는 크레이 밸리(Cray Valley)로부터 명칭 CN501, CN503, CN550으로, 또는 란 아게(Rahn AG)로부터 상표명 게노머(Genomer) 5275로 입수가능하다.
- [0615] 이러한 아미노아크릴레이트는 상기 정의된 바와 같은 1종 이상의 화학식 I의 화합물 및 1종 이상의 벤조페논 화합물 (BK) 또는 1종 이상의 티오크산톤 화합물 (TX)로 구성되는 광개시제 혼합물을 포함하는 조성물을 위한 성분 (a)로서 특히 적합하다.
- [0616] 모든 이들 인용된 단량체, 예비중합체, 중합체 및 올리고머의 혼합물이 본 발명에 따른 신규한 광개시제 혼합물을 포함하는 잉크 조성물에 사용될 수 있다는 것이 명백할 것이다.
- [0617] 이와 관련하여 광중합성 단량체, 올리고머 또는 예비중합체의 양은 예를 들어 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%이다.
- [0618] 본 발명의 광개시제 혼합물을 포함하는 잉크는, 라디칼 중합성 성분 이외에, 상기 언급된 바와 같은 1종 이상의 지방족 또는 방향족 에폭시드, 1종 이상의 폴리올 또는 폴리비닐 폴리올, 및 1종 이상의 양이온-발생 광개시제를 포함하는 저점도를 갖는 양이온-경화성 조성물을 또한 포함할 수 있다. 수많은 이들 에폭시드는 당업계에 널리 공지되어 있고, 시판되고 있다.
- [0619] 양이온 광경화성 조성물에 사용될 수 있는 광개시제는 예를 들어 아릴 요오도늄 염 및 아릴 술포늄 염이다.
- [0620] 양이온 및 라디칼 중합성 및 광중합성 원료를 함유하는 이러한 혼성계가 강조된다. 양이온 중합성 계의 예로는, 시클릭 에테르, 특히 에폭시드 및 옥세탄, 및 또한 비닐 에테르 및 히드록시-함유 화합물이 포함된다. 락톤 화합물 및 시클릭 티오에테르 뿐 아니라 비닐 티오에테르도 사용할 수 있다. 추가의 예로, 아미노플라스틱 또는 페놀성 레졸 수지가 포함된다. 이들은 특히 멜라민, 우레아, 에폭시, 페놀성, 아크릴성, 폴리에스테르 및 알키드 수지이지만, 특히 아크릴성, 폴리에스테르 또는 알키드 수지와 멜라민 수지의 혼합물이다. 방사선 경화성 수지는 에틸렌계 불포화 화합물, 특히 (메트)아크릴레이트 수지를 함유한다.
- [0621] 제1 단계에서 광중합되고, 이어서 제2 단계에서 열 후-처리를 통하여 가교되는 혼성계가 또한 중요하다. 이러한 혼성계는 비-광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로 불포화 화합물을 포함한다. 이는, 예를 들어 물리적 건조 중합체 또는 그의 유기 용매, 예를 들어 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세토부티레이트 중 용액일 수 있다. 그러나, 이들은 화학 또는 열 경화성 수지, 예컨대 폴리이소시아네이트, 폴리에폭시드 또는 멜라민 수지일 수도 있다.
- [0622] 예를 들어, 잉크젯 잉크로서 적합한 다른 조성물은, 먼저 열에 의해, 이어서 UV 및 전자 조사에 의해, 또는 그 반대에 의해 경화되는 이중 경화 조성물이고, 그의 성분은, 광개시제, 본 발명의 맥락에서는 상기한 바와 같은 신규한 광개시제 혼합물의 존재 하에 UV 광 조사시 반응가능한 상기한 바와 같은 에틸렌계 이중 결합을 함유한다.
- [0623] 잉크젯 잉크는 예를 들어 착색제를 함유한다. 폭 넓게 다양한 유기 및 무기 염료 및 안료가 단독으로 또는 조합물로 잉크젯 잉크 조성물에 사용하기 위해 선택될 수 있고; 당업자는 적절한 선택에 익숙하다. 안료 입자는 배출 노즐에서의 잉크의 자유로운 유동을 허용하도록 충분히 작아야 한다 (0.005 내지 15 μm). 안료 입자는 바람직하게는 0.005 내지 1 μm 이어야 한다.

- [0624] 안료의 매우 미세한 분산액 및 그의 제법은 예를 들어 US 5538548에 개시되어 있다.
- [0625] 잉크는 바람직하게는 착색제를 잉크의 총 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%, 특히 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 총 함량으로 포함한다. 여기서는 2.5 중량%, 특히 5 중량%, 바람직하게는 7.5 중량%의 한계가 하한치로서 바람직하다.
- [0626] 적합한 착색제는 예를 들어 순수한 안료 분말, 예컨대 시안 이르기라이트(IRGALITE)® 블루 GLO (시바 잉크.) 또는 안료 배합물, 예컨대 마이크로리쓰(MICROLITH)-안료 배합물이다.
- [0627] 잉크젯 잉크는, 예를 들어 계면활성제, 살생물제, 완충제, 향균광이제, pH 조정제, 전기 전도율 조정제, 킬레이팅제, 항부식제, 중합 억제제, 광 안정화제 등과 같은 다양한 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 목적하는 바에 따라 임의의 유효량으로 잉크젯 잉크에 포함될 수 있다.
- [0628] 본 발명에 따른 조성물은 유기 용매, 예를 들어 케톤, 에테르 및 에스테르, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트 또는 1-이소프로필-2,2-디메틸트리메틸렌디이소부티레이트 (이스트만(Eastman)으로부터 TXIB로서 입수가능함)를 추가로 함유할 수 있다.
- [0629] 자외선 경화성 잉크 및 자외선 경화성 잉크 조성물 중의 반응성 희석제는 분자 말단에 1개 이상의 이중 결합 반응성기를 갖는 단량체이다. 그의 예는, 일관능성 카프로락톤 아크릴레이트, 트리메실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소미리스틸 아크릴레이트, 이소스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실-디글리콜 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸 헥사히드로프탈산, 네오펜틸 글리콜 아크릴산 벤조산 에스테르, 이소아밀아실레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 부톡시에틸 아실레이트, 에톡시-디에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시-트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시-폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 노닐페놀 에틸렌 옥시드 부가물 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸 숙신산, 2-아크릴로일옥시에틸프탈산 및 2-아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산; 이관능성 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 아크릴산 벤조산 에스테르, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (1000) 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 (400) 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 (700) 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,9-노난디올 디아크릴레이트, 디메틸올-트리시클로데칸 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 부가물 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 프로필렌옥시드 부가물 디아크릴레이트; 삼관능성 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 옥시드 개질된 트리메틸 프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 옥시드 개질된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트 및 프로폭실화 글리세릴 트리아크릴레이트; 사관능성 펜타디트리메틸올 프로판 테트라아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 오관능성 디펜타에리트리톨 히드록시펜타아크릴레이트; 및 육관능성 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트; 및 이들의 변형물이다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0630] 반응성 희석제의 양은, 예를 들어 40 내지 80 중량%, 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%이다.
- [0631] 광경화가 이용되는 또다른 분야는 금속의 코팅 (이러한 경우 예를 들어 금속 판 및 관, 캔 또는 병 뚜껑의 코팅), 및 중합체 코팅, 예를 들어 PVC를 기재로 하는 마루 및 벽 피복재의 광경화이다.
- [0632] 종이 코팅의 광경화의 예는 라벨, 레코드 슬리브(record sleeve) 및 책 커버의 무색 바니싱이다.
- [0633] 본 발명의 광개시제는 또한, 예를 들어 감압 접착제, 라미네이트-형성 접착제, 고온-용융 접착제, 습기-경화 접착제, 실란 반응성 접착제 또는 실란 반응성 실란트 등의 제조, 및 관련 응용에서 UV-경화 접착제에 사용하기에 적합하다. 상기 접착제는 고온 용융 접착제 뿐만 아니라 수성(waterborne) 또는 용제형(solvent borne) 접착제, 액체 무용매 접착제 또는 2-액형 반응성 접착제일 수 있다. 특히 적합하게는 감압 접착제(PSA), 예를

들어, uv-경화성 고온 용융 감압 접착제이다. 상기 접착제는, 예를 들어, 적어도 하나의 고무 성분, 점착부여제로서의 적어도 하나의 수지 성분, 및 적어도 하나의 오일 성분을, 예를 들어, 30:50:20의 중량비로 포함한다. 적합한 점착부여제는 천연 또는 합성 수지이다. 당업자는 적절한 오일 성분 또는 고무뿐 아니라, 적절한 해당 화합물을 숙지하고 있을 것이다.

- [0634] 이소시아네이트를 예를 들어 블럭 형태로 함유하는 예비-중합된 접착제는 예를 들어 높은 온도에서 처리되고, 고온용융 공정에 이어 기재 위에 피복된 후, 상기 블로킹된 이소시아네이트를 수반하는 추가의 경화 단계에 의해 완전한 경화가 수득되는데, 이는 광잠재성 촉매의 광활성에 의해 실행된다.
- [0635] 본 발명에 따른 화합물은 유화 중합, 비드(bead) 중합 또는 현탁 중합 공정을 위한 개시제로서, 또는 액정 단량체 및 올리고머의 정렬 상태를 고정하기 위한 중합 개시제로서, 또는 유기 재료 상에 염료를 고정하기 위한 개시제로서 사용될 수 있다.
- [0636] 신규한 광개시제의 복합 조성물로부터 제조된 성형품의 경화를 위한 용도가 또한 중요하다. 복합 화합물은 광경화 배합물에 함침되어 있는 자가-지지 매트릭스 물질, 예를 들어 유리 섬유 직물, 또는 별법으로는 예를 들어 식물 섬유 (문헌 [K.-P. Mieß, T. Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370] 참조)로 이루어진다. 복합 화합물을 포함하는 성형부는, 신규한 화합물을 사용하여 제조되는 경우 높은 수준의 기계적 안정성 및 내성이 달성된다. 또한, 신규한 화합물은, 예를 들어 EP 7086에 기재되어 있는 바와 같이, 성형, 함침 및 코팅 조성물에서 광경화제로서 이용될 수 있다. 이러한 조성물의 예는 경화 활성 및 내황변성과 관련하여 엄격한 요건이 적용되는 겔 코트 수지, 및 섬유 강화 성형물, 예를 들어 평면형이거나 종방향 또는 횡방향 주름진 광 확산 패널이다. 수적층(hand lay-up), 분무 적층, 원심분리 캐스팅 또는 필라멘트 권취와 같은 이러한 성형물의 제조 기술은, 예를 들어 문헌 [P.H. Selden, "Glasfaserverstaerkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 기술에 의해 제조될 수 있는 물품의 예는, 유리 섬유 강화 플라스틱이 양면 코팅된 선박, 섬유판 또는 칩보드 패널, 배관 및 용기 등이다. 성형, 함침 및 코팅 조성물의 추가의 예는 주름진 시트 및 종이 적층물과 같은 유리 섬유 (GRP)를 함유하는 성형물을 위한 UP 수지 겔 코트이다. 종이 적층물은 우레아 수지 또는 멜라민 수지를 기재로 할 수 있다. 겔 코트는, 적층물을 제조하기 전에 지지체 (예를 들어, 필름) 상에 제조된다. 또한, 신규한 광경화성 조성물은 캐스팅 수지 또는 매립형 물품, 예를 들어 전자 부품 등에 사용될 수 있다.
- [0637] 본 발명에 따른 조성물 및 화합물은 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이의 굴절률 차이의 발생이 이용되는 홀로그래피, 도파관, 광학 스위치의 제조에 사용될 수 있다.
- [0638] 화상형성 기술 및 정보 캐리어의 광학적 제조를 위한 광경화성 조성물의 용도가 또한 중요하다. 이러한 적용에서는, 이미 상기한 바와 같이, 지지체에 적용된 층 (습윤 또는 건조)에 UV 또는 가시광을 화상형성방식으로, 예를 들어 포토마스크를 통해 조사하고, 층의 비노광 영역을 현상제로 처리하여 제거한다. 또한, 광경화성 층의 금속으로의 적용은 전기침착에 의해 수행될 수 있다. 노광 영역은 가교를 통한 중합체성이어서, 불용성이고, 지지체 상에 남게 된다. 적절한 착색은 가시적 화상을 생성한다. 지지체가 금속 처리된 층인 경우, 금속은 노광 및 현상 후에 비노광 영역에서 에칭 제거되거나 전기도금에 의해 강화될 수 있다. 이러한 방식으로, 전자 회로 및 포토레지스트를 제조하는 것이 가능하다. 화상형성 물질에서 사용되는 경우, 신규한 광개시제는 소위 출력 화상의 생성에 있어서 우수한 성능을 제공하여, 조사로 인한 색 변화를 유도한다. 이러한 출력 화상을 형성하기 위해, 상이한 염료 및/또는 이들의 류코 형태가 사용되며, 이러한 출력 화상 시스템의 예는, 예를 들어 WO 96/41240, EP 706091, EP 511403, US 3579339 및 US 4622286에서 찾아볼 수 있다.
- [0639] 또한, 신규한 광개시제 혼합물은 순차적 빌드업(build-up) 공정에 의해 제조된 다층 회로 기판의 유전체 층을 형성하기 위한 광패턴화가능한 조성물에 적합하다.
- [0640] 상기한 바와 같이, 본 발명은 안료 처리된 및 안료 처리되지 않은 도료 및 바니시, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 인쇄판, 점착제, 감압성 점착제, 치과용 조성물, 겔 코트, 전자기술용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 에칭 레지스트, 액체 및 건조 필름, 솔더 레지스트를 제조하기 위한, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하기 위한 레지스트로서의, 플라즈마-디스플레이 패널 (예를 들어, 격벽, 형광층, 전극), 전계발광 디스플레이 및 LCD (예를 들어, 층간 절연 층, 스페이서, 마이크로렌즈 어레이)의 제조 공정에서의 구조체를 생성하기 위한, 홀로그래피 데이터 저장 (HDS)을 위한, 전기 및 전자 부품의 캡슐화를 위한 조성물로서의, 자기 기록 재료, 미세기계 부품, 도파관, 광학 스위치, 도금 마스크, 에칭 마스크, 색 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 코팅, 스크린 인쇄 스텐실을 제조하기 위한, 스테레오리소그래피에 의해 3차원 물체를 제조하기 위한, 화상 기록 재료로서의, 홀로그래피 기록, 미세전자 회로, 탈색 재료, 화상 기록 재료용 탈색 재료를 위한, 마이크로캡슐을 사용한

화상 기록 재료를 위한, 인쇄 회로 기판의 순차적 빌드업 층에서 유전체 층을 형성하기 위해 사용되는 포토레지스트 재료로서의 조성물을 제공한다.

[0641] 사진 정보 기록에 사용되는 기재는, 예를 들어 폴리에스테르, 셀룰로오스 아세테이트 또는 중합체 코팅된 종이의 필름을 포함하며; 오프셋 인쇄 형태를 위한 기재는 특수 처리된 알루미늄이며, 인쇄 회로를 제조하기 위한 기재는 구리 피복된 적층물이며, 집적 회로를 제조하기 위한 기재는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼이다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄 형태를 위한 감광성 층의 층 두께는 일반적으로 약 0.5 μm 내지 10 μm 이며, 인쇄 회로를 위한 감광성 층의 층 두께는 0.1 μm 내지 약 100 μm 이다. 기재를 코팅한 후, 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하여, 기재 상에 포토레지스트의 코트가 남게 된다.

[0642] 기재의 코팅은 기재에 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 적용함으로써 실시할 수 있다. 용매의 선택 및 농도는 주로 조성물의 유형 및 코팅 기법에 따라 달라진다. 용매는 불활성이어야 하고, 즉 이는 성분들과의 화학적 반응을 일으키지 않아야 하고, 코팅 후 건조 과정에서 다시 제거할 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들어 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 2-메톡시프로필아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 2-헥타논 및 에틸 락테이트이다.

[0643] 용액은 공지된 코팅 기술에 의해, 예를 들어 인쇄, 스핀 코팅, 딥 코팅, 나이프 코팅, 커튼 코팅, 브러싱, 분무, 특히 정전기 분무, 및 리버스 롤 코팅, 및 또한 전기영동 침착에 의해 기재에 균일하게 적용된다. 감광성 층을 임시적인 가요성 지지체에 적용하고, 이어서 적층을 통해 층을 이동시켜 최종 기재, 예를 들어 구리 피복된 회로 기판 또는 유리 기재를 코팅하는 것이 또한 가능하다.

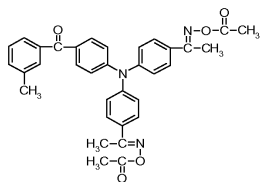
[0644] 적용되는 양 (코팅 두께) 및 기재 (층 지지체)의 특성은 목적하는 적용 분야에 따라 달라진다. 코팅 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1 μm 내지 100 μm 초과, 예를 들어 0.1 μm 내지 1 cm, 바람직하게는 0.5 μm 내지 1000 μm 의 값을 포함한다.

[0645] 기재를 코팅한 후, 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하여, 기재 상에 본질적으로 건조된 포토레지스트의 레지스트 필름이 남게 된다.

[0646] 신규한 조성물의 감광성은 일반적으로 약 150 nm 내지 600 nm, 예를 들어 190 nm 내지 600 nm (UV-가시광 영역)로 확장될 수 있다. 적합한 방사선은, 예를 들어 태양광 또는 인공 광원으로부터의 광 중에 존재한다. 따라서, 다수의 매우 다양한 유형의 광원이 이용된다. 점 광원 및 어레이 ("램프 카펫")가 모두 적합하다. 그 예는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 저압, 중압, 고압 및 초고압 수은 램프, 가능하게는 금속 할라이드가 도핑된 램프 (금속-할로젠 램프), 마이크로파 자극 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광관, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자 손전등, 사진 투광 램프, 발광 다이오드 (LED), 전자 빔 및 X-선이다. 본 발명에 따라 노광시키고자 하는 기재와 램프 사이의 거리는 의도하는 적용 및 램프의 종류 및 출력에 따라 다양할 수 있으며, 예를 들어 1 cm 내지 150 cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들어 157 nm 노광의 F₂ 엑시머 레이저, 248 nm 노광을 위한 KrF 엑시머 레이저 및 193 nm 노광을 위한 ArF 엑시머 레이저와 같은 엑시머 레이저가 또한 적합하다. 가시광 영역의 레이저가 또한 이용될 수 있다.

[0647] 용어 "화상형성방식" 노광은, 소정의 패턴을 포함하는 포토마스크, 예를 들어 슬라이드, 크롬 마스크, 스텐실 마스크 또는 레티클(reticle)을 통한 노광, 또한 예를 들어 코팅된 기재의 표면 상에서 컴퓨터 제어 하에 이동되어, 이러한 방식으로 화상을 형성하는 레이저 또는 광 빔에 의한 노광 모두를 포함한다. 이를 위한 적합한 UV 레이저 노광 시스템은 예를 들어 에텍(Etec) 및 오르보테크(Orbotech)에 의해 제공된다 (DP-100™ 다이렉트 이미징 시스템(DIRECT IMAGING SYSTEM)). 레이저 광원의 다른 예는, 예를 들어 157 nm 노광의 F₂ 엑시머 레이저, 248 nm 노광을 위한 KrF 엑시머 레이저 및 193 nm 노광을 위한 ArF 엑시머 레이저와 같은 엑시머 레이저이다. 고체 상태 UV 레이저 (예를 들어, 마니아바르코(ManiaBarco) 제조의 제미니(Gemini), 펜탁스(PENTAX) 제조의 DI-2050) 및 405 nm 출력의 자색 레이저 다이오드 (펜탁스 제조의 DI-2080, DI-PDP)가 또한 적합하다. 가시광 영역의 레이저가 또한 이용될 수 있다. 또한, 컴퓨터 제어 조사는 전자 빔에 의해 달성될 수도 있다. 예를 들어, 문헌 [A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281] 및 [K.-P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, p. 34-37]에 기재되어 있는 바와 같이, 디지털 화상을 생성하기 위해 픽셀 대 픽셀로 처리될 수 있는 액정으로 제조된 마스크를 사용할 수도 있다.

- [0648] 물질의 화상형성방식 노광 후 및 현상 전에 단시간 동안 열 처리하는 것이 유리할 수 있다. 조성물이 경화되고 모든 미량의 용매가 제거되도록, 현상 후에 열적 후소부가 수행될 수 있다. 이용되는 온도는 일반적으로 50℃ 내지 250℃, 바람직하게는 80℃ 내지 220℃이며, 열 처리의 지속시간은 일반적으로 0.25분 내지 60분이다.
- [0649] 광경화성 조성물은 추가로, 예를 들어 DE 4013358에 기재되어 있는 바와 같이, 인쇄 판 또는 포토레지스트의 제조 공정에서 사용될 수 있다. 이러한 공정에서는, 화상형성방식 조사 전에, 그와 동시에 또는 그 후에, 마스크 없이, 조성물을 파장이 400 nm 이상인 가시광에 단시간 동안 노광시킨다.
- [0650] 노광, 및 실시된 경우에는 열 처리 후에, 자체 공지된 방식으로 현상제를 사용하여 감광성 코팅의 비노광 영역을 제거한다.
- [0651] 이미 언급된 바와 같이, 신규한 조성물은 수성 알칼리 또는 유기 용매에 의해 현상될 수 있다. 특히 적합한 수성 알칼리 현상제 용액은 테트라알킬암모늄 히드록시드 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 히드록시드 및 카르보네이트의 수용액이다. 목적하는 경우, 이러한 용액에 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 또한 첨가할 수 있다. 현상제 액체에 소량으로 첨가될 수 있는 전형적인 유기 용매의 예는 시클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이러한 용매들의 혼합물이다. 기재에 따라, 현상제로서 또한 용매, 예를 들어 유기 용매, 또는 상기 언급된 수성 알칼리와 이러한 용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 용매 현상에 특히 유용한 용매는, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 입실론-카프로락톤, 감마-부티로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 입실론-카프로락탐, 및 N-메틸피롤리디논을 포함한다. 임의로는, 이러한 용매에는, 여전히 투명한 용액이 얻어지고 감광성 조성물의 비노광 영역의 충분한 용해도가 유지되는 수준까지 물을 첨가할 수 있다.
- [0652] 이에 따라, 본 발명은 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물, 즉 1개 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 단량체, 올리고머 또는 중합체 화합물에 1종 이상의 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물을 첨가하고, 생성된 조성물에 전자기 방사선, 특히 파장이 150 nm 내지 600 nm, 특히 190 nm 내지 600 nm인 광, 전자 빔 또는 X-선을 조사하는 것을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물, 즉 1개 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 단량체, 올리고머 또는 중합체 화합물을 광중합하는 방법을 또한 제공한다.
- [0653] 즉, 이들 화합물에 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물 및 1종 이상의 상기한 바와 같은 광개시제 혼합물을 첨가하고, 생성된 조성물에, 전자기 방사선, 특히 파장이 150 nm 내지 600 nm, 특히 190 nm 내지 600 nm인 광, 전자 빔 또는 X-선을 조사하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.
- [0654] 또한, 본 발명은 하나 이상의 표면이 상기한 바와 같은 조성물로 코팅된 코팅 기재를 제공하고, 코팅 기재를 화상형성방식으로 노광시키고, 이어서 현상제를 사용하여 비노광 부분을 제거하는 릴리프 화상의 사진 생성 방법을 기재한다. 상기에 이미 기재된 바와 같이, 화상형성방식 노광은 마스크를 통해 또는 레이저 또는 전자 빔에 의해 조사함으로써 수행될 수 있다. 이와 관련하여, 상기에 이미 언급된 레이저 빔 노광이 특히 유리하다.
- [0655] 본 발명의 추가의 대상은 제4항에 따른 조성물을 기재에 적용하고 상기 코팅된 기재에 150 내지 600 nm 범위의 전자기 방사선, 또는 전자 빔 또는 X-선을 조사함으로써 취득된 경화된 코팅이다.
- [0656] 하기 실시예는 본 발명을 더 상세하게 예시한다. 달리 언급되지 않는 한, 명세서의 나머지 부분 및 특허청구범위에서와 같이 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기 실시예에서 특정 이성질체에 대한 임의의 언급 없이 탄소 원자수가 3 초과인 알킬 라디칼이 언급되는 경우, 각각의 경우 n-이성질체를 의미한다.
- [0657] 본 발명의 광개시제 혼합물은 우수한 열 안정성, 낮은 휘발성, 우수한 저장 안정성 및 높은 용해도를 가지며, 공기 (산소)의 존재 하에서의 광중합에 또한 적합하다. 또한, 이들은 광중합 후 조성물에서의 단지 낮은 황색화 뿐만 아니라 레지스트 적용, 특히 컬러 필터에서의 우수한 해상도 및 특히 인쇄 잉크 적용에서의 높은 경화속도를 제공한다.
- [0658] 하기 실시예는 본 발명을 더 상세하게 예시한다. 달리 언급되지 않는 한, 명세서의 나머지 부분 및 특허청구범위에서와 같이 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기 실시예에서 특정 이성질체에 대한 임의의 언급 없이 탄소 원자수가 3 초과인 알킬 라디칼이 언급되는 경우, 각각의 경우 n-이성질체를 의미한다.



[0659] 실시예 1: 의 합성

[0660] [화학식 I의 화합물; R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = CH₃에 의해 치환된 페닐]

[0661] 1.a. 1-(4-((4-아세틸-페닐)-[4-(3-메틸-벤조일)-페닐]-아미노)-페닐)-에타논

[0662] 0°C에서 CH₂Cl₂ (80 mL) 중의 트리페닐아민 (5.00 g)에 AlCl₃ (2.89 g) 및 m-톨루오일 클로라이드 (3.15 g)를 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, AlCl₃ (5.98 g) 및 아세틸 클로라이드 (3.36 g)를 0°C에서 추가로 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 반응 혼합물을 빙수에 붓고, 조 생성물을 CH₂Cl₂로 2회 추출하였다. 합한 유기 층을 H₂O 및 염수로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 농축시켜, 생성물을 수득하였다. 황색 고체로서 수득된 생성물의 구조를 ¹H-NMR 스펙트럼 (CDCl₃)으로 확인하였다.

[0663] ¹H-NMR 스펙트럼 (CDCl₃). δ [ppm]: 2.44 (s, 3H), 2.59 (s, 6H), 7.16 - 7.25 (m, 6H), 7.34 - 7.42 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.79 (d, 2H), 7.92 (d, 4H).

[0664] 1.b. 1-(4-([4-(1-(아세톡시이미노)-에틸)-페닐]-[4-(3-메틸-벤조일)-페닐]-아미노)-페닐)-에타논 옥심 O-아세테이트

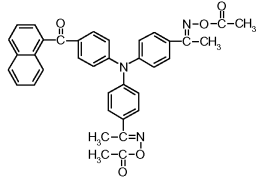
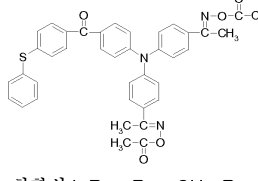
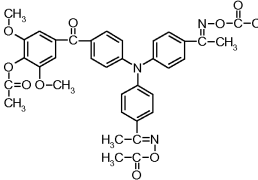
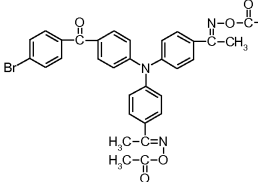
[0665] 케톤 1.a를 상응하는 옥심 아세테이트 1.b로 변형시키고, 이를 황색 고체로서 단리하였다 (WO 02-100903에 기재된 절차에 따름). 구조를 ¹H-NMR 스펙트럼 (CDCl₃)으로 확인하였다.

[0666] ¹H-NMR 스펙트럼 (CDCl₃). δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.34 - 7.40 (m, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H).

[0667] 실시예 2 내지 12:

[0668] 적절한 유리체를 사용하여 실시예 1에 기재된 방법에 따라 실시예 2 내지 12의 화합물을 제조하였다. 화합물 및 이들의 물리적 데이터를 하기 표 1에 기재하였다.

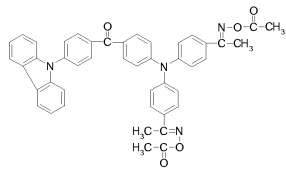
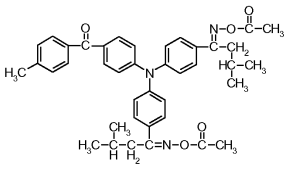
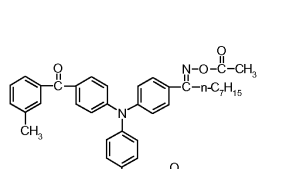
표 1

실시예	화합물	물리적 데이터
2	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = 나프틸</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.48 - 7.54 (m, 3H), 7.58 (d, 1H), 7.69 (d, 4H), 7.77 (d, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.07 (m, 1H).</p>
3	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = SR₄에 의해 치환된 페닐; R₄ = 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.08 - 7.18 (m, 7H), 7.24 - 7.28 (m, 2H), 7.38 - 7.42 (m, 2H), 7.50 - 7.54 (m, 2H), 7.68 - 7.74 (m, 8H).</p>
4	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = OR₃에 의해 치환된 페닐; R₃ = C₁알카노일 및 CH₃</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 3.87 (s, 6H), 7.06 (s, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.71 (d, 4H), 7.79 (d, 2H).</p>
5	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = 할로겐에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.61 - 7.74 (m, 10H).</p>

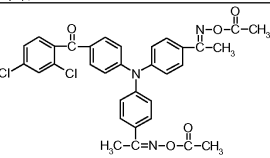
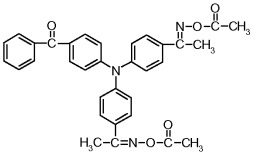
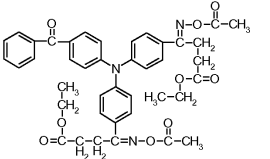
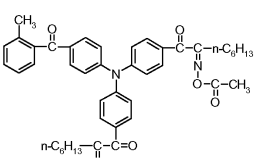
[0669]

실시예	화합물	물리적 데이터
6	<p>화학식 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 할로겐에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.05 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.34 (d, 2H), 7.38 - 7.43 (m, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.66 - 7.71 (m, 6H).</p>
7	<p>화학식 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ CH_3에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.29 (d, 2H), 7.68 - 7.76 (m, 8H).</p>
8	<p>화학식 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ CH_3에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.22 - 7.40 (m, 4H), 7.66 - 7.72 (m, 6H).</p>
9	<p>화학식 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 티에닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.12 - 7.18 (m, 7H), 7.68 - 7.72 (m, 6H), 7.83 (d, 2H).</p>

[0670]

실시예	화합물	물리적 데이터
10	 <p>화학식 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{NR}_5\text{R}_6$에 의해 치환된 페닐; R_5 및 R_6은 헤테로시클릭 고리를 형성한다</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.16 - 7.22 (m, 6H), 7.32 (t, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.70 - 7.76 (m, 6H), 7.85 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.15 (d, 2H).</p>
11	 <p>화학식 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_4\text{H}_9$; $R_7 = \text{CH}_3$에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.98 (d, 12H), 1.98 (quint, 2H), 2.26 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 2.77 (d, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.26 - 7.31 (m, 2H), 7.64 - 7.77 (m, 8H).</p>
12	 <p>화학식 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$; $R_7 = \text{CH}_3$에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 오일</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.89 (t, 6H), 1.20 - 1.44 (m, 16H), 1.54 - 1.64 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 2.82 (t, 4H), 7.08 - 7.19 (m, 6H), 7.35 - 7.41 (m, 2H), 7.54 - 7.59 (m, 1H), 7.60 - 7.63 (m, 1H), 7.67 (d, 4H), 7.75 (d, 2H).</p>

[0671]

실시예	화합물	물리적 데이터
13	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = 두개의 할로겐에 의해 치환된 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.64 - 7.73 (m, 6H).</p>
14	 <p>화학식 I, R₁ = R₂ = CH₃; R₇ = 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.49 (t, 2H), 7.58 (t, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.79 (d, 2H).</p>
15	 <p>화학식 I, R₁ = CH₃; R₂ = COOR₃에 의해 치환된 알킬; R₃ = 에틸; R₇ = 페닐</p>	<p>황색 고체</p> <p>¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 1.26 (t, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.60 (t, 4H), 3.16 (t, 4H), 4.15 (q, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.49 (t, 2H), 7.56 - 7.62 (m, 1H), 7.68 (d, 4H), 7.74 - 7.82 (m, 4H).</p>
16	 <p>화학식 I', R₁ = CH₃; R₂ = n-C₆H₁₃; R₇ = CH₃에 의해 치환된 페닐.</p>	<p>황색 액체</p> <p>¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 0.87 (t, 6H), 1.24 - 1.42 (m, 12H), 1.55 (quint, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.79 (t, 4H), 7.18 (d, 6H), 7.24 - 7.42 (m, 4H), 7.77 (d, 2H), 8.06 (d, 4H).</p>

[0672]

[0673] 적용 실시예

[0674] 하기 실시예를 하기 조성을 갖는 청색 플렉소 잉크에서 수행하였다:

[0675] 15.0 중량%의 육관능성 폴리에스테르 아크릴레이트 (사이텍에서 제공되는 에베크릴 450)

[0676] 20.0 중량%의 사관능성 폴리에스테르 아크릴레이트 (사이텍에서 제공되는 에베크릴 812)

[0677] 15.0 중량%의 아민 개질 폴리에테르 아크릴레이트 (사이텍에서 제공되는 에베크릴 83)

[0678] 33.3 중량%의 일관능성 아크릴레이트 (사이텍에서 제공되는 에베크릴 160)

[0679] 0.7 중량%의 실리콘 첨가제 (다우 코닝(Dow Corning)에서 제공되는 DC57)

[0680] 16.0 중량%의 안료 (시바 잉크.에서 제공되는 이르가라이트® 블루 GLO).

[0681] 시험하기 위한 배합물을 코로나 처리된 중합체 백색 호일 상에 프뤼프바우(Prufbau) 기계를 이용하여 적용하였다. 샘플을 상이한 벨트 속도로 공기 또는 질소 하에 80 내지 200 W/cm 범위의 전력의 중압 수은 램프 또는 갈륨-도핑 램프에 노광시켰다.

[0682] 다음을 이용하여 중합 효율을 평가하였다:

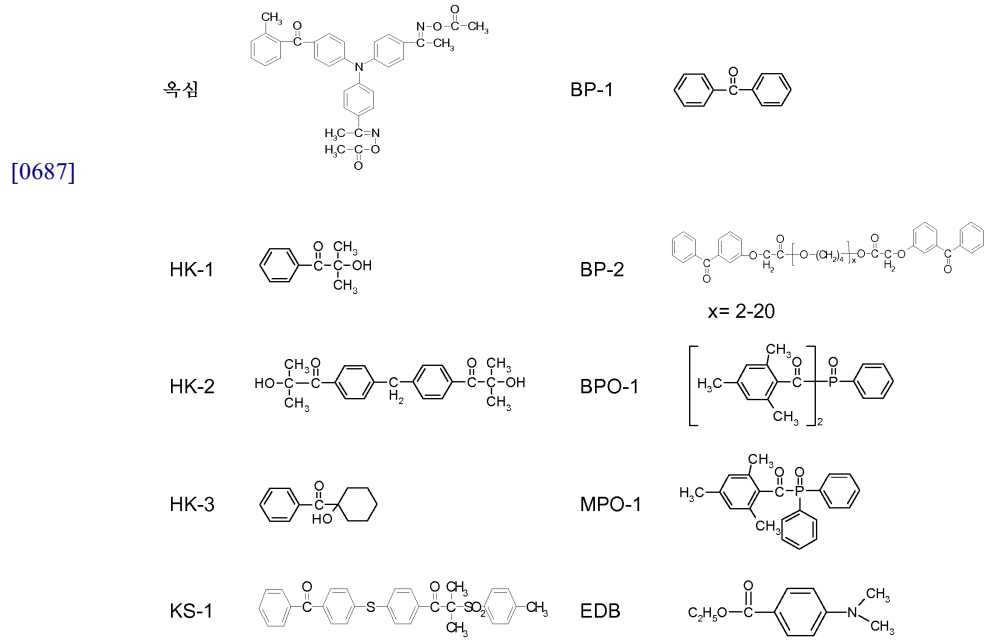
[0683] - 조사 직후에 REL 완전 경화 시험기 이용. 본 시험에서, 위에 직물이 신장되어 있는 알루미늄 실린더를 인쇄

된 샘플 상에 배치하고, 10초 동안 220 g/cm²의 압력 하에 그 자체의 축 주위로 1회 회전시켰다. 이 절차에 의해 샘플에 가시적 손상이 일어난 경우, 인쇄 잉크는 충분히 경화되지 않은 것이었다.

[0684] - 또는, 텔라 티슈(Tela tissue)로 표면 러빙(rubbing). 본 시험에서, 노광된 표면으로부터 잉크가 티슈에 묻어나는 것으로 잉크 표면의 불량한 경화를 특징화하였다.

[0685] 일정한 광 강도에서 적절한 경화를 얻기 위해 요구되는 최대 벨트 속도로 한정된 경화 속도에 의해 반응성을 측정하였다.

[0686] 하기 화합물이 실시예에서 사용된다:



혼합물-1: 5 부 BPO-1
17 부 MPO-1
78 부 HK-1

혼합물-2: 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀 옥시드
알파 히드록시케톤
2,4,6-트리메틸벤조페논
4-메틸벤조페논
의 액체 블렌드
(=에사큐어® KTO 46)

[0688]

[0689] 실시예 A1: 화학식 HK의 화합물과의 혼합물

[0690] 표 A1: 청색 플렉소 잉크에서 HK-1의 존재 하에 HK-2 및 블렌드 HK-2/옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; 갈륨 램프, 콜드 미러, 질소 하에 150 W/cm, 코로나 처리된 백색 PEC 호일

4% HK-1 + 광개시제	경화 속도 (m/분)
4% HK-2	140
4% 블렌드 HK-2/옥심 (비율 92:8)	160

[0691]

[0692] 실시예 A2: 화학식 HK 및 BP의 화합물과의 혼합물

[0693] 표 A2: 청색 플렉소 잉크에서 HK-3/BP-1 및 블렌드 HK-3/BP-1/옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; Hg 램프, 콜드 미러, 질소 700 ppm O₂ 하에 200 W/cm, 코로나 처리된 백색 PEC 호일

광개시제	경화 속도 (m/분)
5% HK-3 / BP-1 (비율 1:1)	80
5% 블렌드 [HK-3/BP-1 (비율 1:1)] / 옥심 (비율 [92]:8)	150

[0694]

[0695] 실시예 A3: 화학식 BP의 화합물과의 혼합물

[0696] 표 A3: 청색 플렉소 잉크에서 BP-2 및 블렌드 BP-2/옥심과 2% EDB의, REL 및 러빙에 의해 측정된 경화 속도; Hg 램프, 콜드 미러, 공기 하에 200 W/cm, 백색 PEC 호일

광개시제	경화 속도 (m/분) REL	경화 속도 (m/분) 티슈 러빙
10% BP-2 및 2% EDB	50	30
10% 블렌드 BP-2 / 옥심 (92/8) 및 2% EDB	100-110	50

[0697]

[0698] 실시예 A4: 화학식 BPO의 화합물과의 혼합물

[0699] 표 A4: 청색 플렉소 잉크에서 BPO-1 및 블렌드 BPO-1/옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; Hg 램프, 콜드 미러, 공기 하에 80 W/cm, 백색 PEC 호일

광개시제	경화 속도 (m/분)
4% BPO-1	90
4% 블렌드 BPO-1 / 옥심 (비율 92:8)	120

[0700]

[0701] 실시예 A5: 화학식 HK 및 MPO의 화합물과의 혼합물

[0702] 표 A5: 청색 플렉소 잉크에서 MPO-1 및 블렌드 MPO-1/옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; Ga 램프, 콜드 미러, 질소 하에 150 W/cm, 코로나 처리된 백색 PEC 호일

4% HK-1 + 광개시제	경화 속도 (m/분)
4% MPO-1	40
4% 블렌드 MPO-1 / 옥심 (비율 92:8)	60

[0703]

[0704] 실시예 A6: 화학식 HK 및 BPO의 화합물과의 혼합물

[0705] 표 A6: 청색 플렉소 잉크에서 HK-1의 존재 하에 BPO-1 및 블렌드 BPO-1/옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; Ga 램프, 콜드 미러, 불활성 분위기 하에 200 W/cm

4% HK-1 + 광개시제	경화 속도 (m/분)
4% BPO-1	80
4% 블렌드 BPO-1 / 옥심 (비율 92.5:7.5)	120

[0706]

[0707] 실시예 A7: 화학식 KS의 화합물과의 혼합물

[0708] 표 A7: 청색 플렉소 잉크에서 EDB의 존재 및 부재 하에 KS-1 및 블렌드 KS-1 /옥심의, REL에 의해 측정된 경화 속도; Hg 램프, 콜드 미러, 공기 하에 200 W/cm, 백색 PEC

광개시제	경화 속도 (m/분) REL
4% KS-1	50
4% 블렌드 KS-1 / 옥심 (비율 92:8)	70
4% KS-1 + 2% EDB	110
4% 블렌드 KS-1 / 옥심 (비율 92:8) + 2% EDB	140-150

[0709]

[0710] 실시예 A8: LED를 통해 경화하는 화학식 BPO의 화합물과의 혼합물

[0711] 표 A8: 청색 플렉소 잉크에서 BPO-1 및 BPO-1/옥심 (92:8)의, 러빙에 의해 측정된 경화 속도; LED 특성: 록타이트(Loctite)® 큐어젯(CureJet)TM 405 LED, 전형적 출력: 1.1 와트/cm², 기판은 램프로부터 23 mm 거리에 위치함. 스펙트럼 출력범위는 390 내지 420 nm임 (1차 피크: 405 nm), 백색 PVC 호일.

광개시제	경화 속도 (s)
3% BPO-1	35
3% 블렌드 BPO-1 / 옥심, 비율 92/8	30
2% 블렌드 BPO-1 / 옥심, 비율 92/8	35

[0712]

[0713] 실시예 A9: 접착제 배합물의 경화

[0714] UV 경화성 아크릴 접착제 배합물을,

[0715] 50% 지방족 우레탄 아크릴레이트 (사이텍으로부터의 에베크릴 270),

[0716] 25% 이소보르닐 아크릴레이트 (IBOA),

[0717] 25% 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA) 및

[0718] 표 A9에 기재된 바와 같은 광개시제

[0719] 를 포함시켜 제조하였다.

[0720] 한방울의 접착제를 유리 슬라이드에 적용하고, 이어서 두번째 유리 슬라이드로 대략 45° 각도에서 덮고 후속적으로 150 mm의 일정 거리에 있는 UV LED 공급원으로 조사하였다. 고정 시간(fixture time)을 측정하였다. 고정 시간이란, 접착된 두 유리 슬라이드가 광 전단 압력 하에 상대적으로 움직이는 것을 방지하기 위해 필요한 UV 노광 시간으로서 정의된다.

[0721] 표 A9: LED 특성: 록타이트® 큐어젯TM 405 LED, 전형적 출력: 1.1 와트/cm², 기판은 램프로부터 23 mm 거리에 위치함. 스펙트럼 출력범위는 390 내지 420 nm임 (1차 피크: 405 nm)

광개시제	UV 고정 시간 (s)
1.0% 혼합물-1	7.0
1.0% 혼합물-1 0.1% 옥심	5.0
1.0% 혼합물-2	4.5
1.0% 혼합물-2 0.1% 옥심	3.0

[0722]

[0723] 모든 실시예는, 소량의 화학식 I의 옥심 에스테르 화합물의 첨가가 화학식 HK, MPO, BPO, BP 및 KS의 광개시제의 성능을 상당히 향상시킨다는 것을 명백히 입증하였다.