



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월07일

(11) 등록번호 10-1944734

(24) 등록일자 2019년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C07D 487/00* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7033474(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년03월25일
심사청구일자 2014년11월27일
(85) 번역문제출일자 2014년11월27일
(65) 공개번호 10-2015-0005683
(43) 공개일자 2015년01월14일
(62) 원출원 특허 10-2009-7022890
원출원일자(국제) 2008년03월25일
심사청구일자 2013년03월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/053456
(87) 국제공개번호 WO 2008/119688
국제공개일자 2008년10월09일
(30) 우선권주장
07105510.7 2007년04월03일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20040242867 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
디틀리커, 쿠르트
스위스 체하-4123 알슈빌 바젤마트백 132
미스텔리, 카타리나
스위스 체하-4055 바젤 쉴레트슈타터슈트라세 27
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 15 항

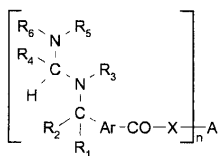
심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 광활성화가능한 질소 염기

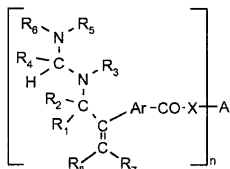
(57) 요약

본 발명의 하기 화학식 I, II 및 III의 화합물은 광잠재성 염기로서 적합하다.

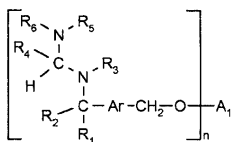
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



(뒷면에 계속)

상기 식에서, Ar은 예를 들어 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, CH₂OR₁₁, COOR₁₂, CONR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프틸렌이고; R₁, R₂, R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬이며; R₃ 및 R₅는 함께, 또한 R₄ 및 R₆은 함께 1개 이상의 C₁-C₄-알킬로 치환되거나 비치환된 C₂-C₆-알킬렌 브릿지를 형성하고; R₁₁은 수소 또는 C₁-C₆-알킬이며; R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 예를 들어 수소, 페닐, C₁-C₁₈-알킬, 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₁₈-알킬이고; n은 1 내지 10이며; X는 O, S 또는 NR₁₀이고; A 및 A₁은 적합한 연결기이다.

(72) 발명자

스뛰데르, 카티아

프랑스 에프-68170 리스헝 그랑 튀 92 에이

음, 튼야

독일 79618 라인펠덴-헤르텐 에크베르크슈트라쎄

19

엔겔브레흐트, 로타르 알렉산더

네덜란드 엔엘-8446 카엘 헤이렌베인 바위제르트
52

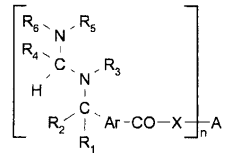
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 광잠재성 염기 화합물.

<화학식 I>



상기 식에서,

Ar은 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, CH₂OR₁₁, COOR₁₂, CONR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 페닐렌이고;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이며;

R₃ 및 R₅는 함께 프로필렌 브릿지를 형성하고;

R₄ 및 R₆은 함께 C₃-C₅-알킬렌 브릿지를 형성하며;

R₁₁은 수소 또는 C₁-C₆-알킬이고;

R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬이며;

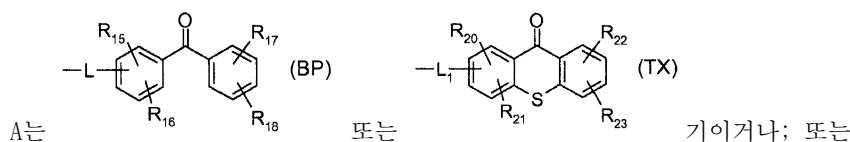
n은 1 또는 2이고;

X는 O, S, NR₁₀ 또는 직접 결합이며;

R₁₀은 수소이고;

A는, n이 1인 경우, 1개 이상의 O가 개재되거나 비개재된 C₁-C₁₈-알킬 (상기 비개재되거나 개재된 C₁-C₁₈알킬은 OR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 OCOR₁₄로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

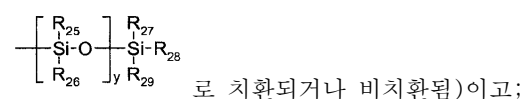
A는 C₂-C₈-알케닐이거나; 또는



X가 O인 경우, 추가로 X-A는 X⁻ Y⁺를 나타내며;

n이 1 초과인 경우, n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼로서의 A는, 임의로 1개 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₈-알킬렌 (상기 비개재되거나 개재된 C₂-C₁₈-알킬렌은 OR₁₁로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

A는, n이 1 초과인 경우, (CO), (CO)O 또는 이중 결합이 개재되거나 비개재된 n가 폴리알킬렌 이민 (상기 비개재되거나 개재된 n가 폴리알킬렌 이민은



y는 1 내지 12의 정수이며;

L₁은 C₁-C₈알킬렌-S이고;

L은 C₁-C₈알킬렌-S이며;

n가 양이온성 반대이온으로서의 Y는 알칼리 금속이고;

R₁₄는 -CH=CH₂이며;

R₁₅, R₁₆, R₁₇ 및 R₁₈는 수소이고;

R₂₀, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 수소이며;

R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ 및 R₂₉는 메틸이다.

청구항 2

제1항에 있어서, X가 O 또는 NR₁₀인 화학식 I의 광잠재성 염기 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

(A) 제1항에 따른 화학식 I의 1종 이상의 광잠재성 염기 화합물; 및

(B) 염기-촉매화 부가, 축합 또는 치환 반응이 가능하거나, 또는 염기-촉매화 반응에 의해 상이한 형태로 전환되는 1종 이상의 유기 화합물

을 포함하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분 (B)가 염기-촉매화 반응에 의해 중합되거나 가교되는 유기 물질인 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 성분 (B)가 하기 시스템:

- a) 알콕시실란 또는 알콕시실록산 측기를 갖는 아크릴 공중합체; 또는 알콕시실란 및 알콕시실록산 측기를 갖는 아크릴 공중합체;
- b) 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템; 또는 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- c) 티올, 아미노, 카르복실 또는 무수물기를 함유하는 관능성 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭시드를 포함하는 2-성분 시스템; 또는 티올, 아미노, 카르복실 및 무수물기를 함유하는 관능성 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭시드를 포함하는 2-성분 시스템;
- d) 플루오르-변형된 또는 실리콘-변형된, 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템; 또는 플루오르-변형된 또는 실리콘-변형된, 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- e) (폴리)케티민 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- f) (폴리)케티민 및 불포화 아크릴 수지 또는 아세토아세테이트 수지 또는 메틸 α-아크릴아미도메틸글리콜레이트를 포함하는 2-성분 시스템;

- h) (폴리)옥사졸리딘 및 무수물기를 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 불포화 아크릴 수지 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
 - i) 에폭시-관능성 폴리아크릴레이트 및 카르복실 함유 또는 아미노 함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템;
 - l) 알릴 글리시딜 에테르 기재의 중합체;
 - m) (폴리)알콜 또는 폴리티올 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템; 또는 (폴리)알콜 및 폴리티올 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
 - n) α , β -에틸렌계 불포화 카르보닐 화합물 및 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템;
 - o) 주쇄 또는 측쇄 내에 또는 이들 둘 다에 존재하는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체, 또는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템;
 - p) 블록킹된 이소시아네이트 및 수소 공여체를 포함하는 2-성분 또는 1-성분 시스템;
 - q) 티올 마이클 시스템
- 중 하나인 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 성분 (B)가 에폭시 수지 또는 서로 다른 에폭시 수지의 혼합물인 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서, 성분 (A)가 성분 (B)를 기준으로 0.01 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서, 성분 (A) 및 (B)에 추가로 감광제 (C)를 포함하는 조성물.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 200 nm 내지 650 nm의 파장을 갖는 광을 조사하는 것을 포함하는, 염기-촉매화 반응의 수행 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 광 노출 전에, 광 노출 동안 또는 광 노출 후에 가열을 수행하는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 코팅, 접착제, 잉크, 성형 컴파운드 또는 광구조화된 층을 제조하기 위한 방법.

청구항 13

하나 이상의 표면 상에

(A) 제1항에 따른 화학식 I의 1종 이상의 광잠재성 염기 화합물; 및

(B) 염기-촉매화 부가, 축합 또는 치환 반응이 가능하거나, 또는 염기-촉매화 반응에 의해 상이한 형태로 전환되는 1종 이상의 유기 화합물

을 포함하는 조성물이 코팅된 코팅 기판.

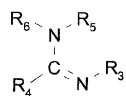
청구항 14

제4항에 있어서, 화합물 (B)가 중합되거나 가교된 것인 조성물.

청구항 15

감광제 (C)의 존재 또는 부존재 하에 제1항에 따른 화학식 I의 화합물에 200 nm 내지 650 nm의 파장을 갖는 광을 조사하는 것을 포함하는, 하기 화학식 V의 화합물의 제조 방법.

<화학식 V>



상기 식에서, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 16

X가 0이고;

n이 1이며;

A가 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬인, 제1항에 따른 화학식 I의 화합물과 다관능성 알콜, 아민, 티올, 에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산 또는 카르복실산 클로라이드의 반응에 의한 다관능성 광잠재성 아민의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광화학적으로 아미딘 유도체로 전환될 수 있는 벤질 치환된 아민, 및 아미딘 유도체의 광화학적 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 아민을 포함하는 염기-중합성 또는 염기-가교성 조성물, 광화학 유도 염기-축매화 반응의 수행 방법, 상기 아민의 염기-축매화 반응을 위한 광개시제로서의 용도, 또한 상기 화합물의 다관능성 광잠재성(photolabile) 염기의 제조를 위한 출발 물질로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염기의 광분해 생성, 및 이러한 광생성된 아민에 의해 촉발되는 광중합 반응 또는 광유도 가교 반응은 공지되어 있고, 일반적으로 예를 들어 문헌 [Frechet, J. Pure and Appl. Chem. (1992), 64, 1239] 및 [Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Polymerisation", Wiley/SITA Technology 1998, Chapter IV, pages 479-517]에 기재되어 있다. 기재된 대부분의 화합물의 광 조사에 의해 1급 또는 2급 아민이 생성되고, 이들은 주로 광생성 가교제로서 사용된다. 염기-축매화 반응의 촉매로서, 1급 또는 2급 아민은 그다지 적합하지 않다.

[0003] 3급 아민을 생성하는 일부 광분해성(photolabile) 화합물이 공지되어 있다. 예를 들어, 기재된 화합물들은, 예를 들어 문헌 [Bartl et al., J. Am. Chem. Soc. (1990), 112, 6918]에 기재된 바와 같은 벤질- 및 디- 또는 트리페닐메탄-암모늄 염 및 예를 들어 WO 97/16406에 기재된 바와 같은 N-(벤조페논-메틸)트리-N-알킬암모늄 트리페닐보레이트를 포함한다. 이들 화합물의 광 조사에 의해 트리알킬아민이 생성되고, 이는 1급 또는 2급 아민에 비해 염기-축매화 반응을 위한 촉매로서 사용하기에 보다 더 적합하다.

[0004] N,N-디메틸디티오카르바메이트 반대이온과의 N-페나실암모늄 염 또한 문헌 [Tachi et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. (2001), 39, 1329]에서 교시된 바와 같이 광 조사에 의해 3급 아민을 유리시킨다. 이들 모든 화합물은 각종 배합물 중에서의 용해도가 제한되는 염이다.

[0005] EP 898202 및 WO 01/92362로부터, α-아미노 케톤 또한 3급 아민을 유리시킬 수 있음이 공지되었다.

[0006] 예를 들어 바이시클릭 아미딘, 특히 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU) 및 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN)과 같은 아미딘 또는 구아니딘 유형의 아민이 염기-축매화 반응에 또한 적합하고, 또한 테트라메틸구아니딘 (TMG)이 이러한 시스템에 현저하게 적합한 촉매이다. 예를 들어, EP 448154에는 염 형태의 DBU, DBN 또는 TMG 등의 아미딘 염기의 사용이 개시되어 있다. 이들 염기는 열적으로 활성화된다.

[0007] 광 노출시 이들 반응의 촉매작용에 적합한 강염기가 유리될 수 있는 일부 광잠재성 염기가 공지되어 있다. 예를 들어, WO 94/28075에는, 아민, 암모늄 화합물 및 포스핀 유형의 UV-디블록킹성(UV-deblockable) 염기가 기재되어 있다. 블록킹제로서는, 특히 α-케토 카르복실산, 방향족 또는 N-히테로시클릭 포름산, 아세트산 또는 옥

소아세트산 유도체가 언급되어 있고, 이들에 의해 아민 염기가 이들의 비-반응성 염으로 전환되고, 이들은 광 조사시 디블록킹된다. 해당 염은 이온성 염이기 때문에, 이들의 배합물 중에서의 용해도가 제한된다.

[0008] WO 97/31033에는 12 이상의 pK_a 를 갖는 염기의 광화학적 유리가 기재되어 있고, 일례로서, N-벤질옥시카르보닐 테트라메틸구아니딘이 언급되어 있다.

[0009] 광 조사시 상응하는 3급 아민 염기를 유리시키는 α -암모늄, α -이미늄 또는 α -아미디늄 케톤 또는 알켄의 이온성 염이, 예를 들어 WO 98/38195 및 WO 00/10964에 기재되어 있다. WO 98/32756에는, 광 조사시 아미딘 염기가 유리될 수 있는 α -아미노 케톤이 개시되어 있고; 상응하는 α -아미노 알켄이 WO 98/41524에 개시되어 있다. 이 경우에서 염기의 유리는 분자내 γ -수소 제거 반응에 의해 일어나고, 이는 α -아미노 알켄 내의 이중 결합의 특정 위치에 의해 가능해진다. WO 98/32756 또는 WO 98/41524에 따른 광잠재성 아민으로부터 생성된 강 염기는, 예를 들어 마이클(Michael) 부가 반응과 같은 반응을 촉매하기에 적합하다. WO 03/033500에는 광활성 화가능한(photoactivable) 1,3-디아민 염기의 합성 및 코팅 시스템의 경화를 위한 이들의 용도가 기재되어 있다.

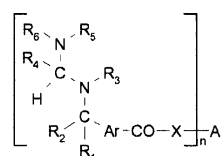
[0010] 그럼에도 불구하고, UV광 또는 가시광으로의 조사시 효율적으로 아미딘 염기를 유리시키고, 광의 부재 하에 염기-경화성 배합물 중에서 저장 안정성이 높은 1-반응기(one-pot) 시스템을 제공하는 강한 광활성화가능한 아민 염기에 대한 필요성이 계속 존재한다.

[0011] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 일부 특정 치환체를 갖는 광활성화가능한 1,3-디아민 염기의 일부가, 경화가 경화 공정의 하나의 단계에서 염기, 특히 이소시아네이트기를 포함하는 것들에 의해 촉매화되는 상이한 코팅 시스템에서 UV 또는 광 노출 후의 보다 높은 반응성 및 예기치 않은 개선된 안정성을 나타낸다는 것이 발견되었다.

발명의 내용

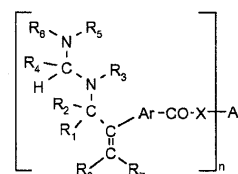
[0012] 따라서, 본 발명의 청구대상은 하기 화학식 I, II 또는 III의 광잠재성 염기 화합물이다.

[0013] <화학식 I>



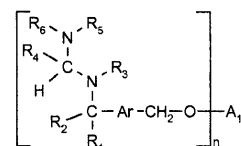
[0014]

[0015] <화학식 II>



[0016]

[0017] <화학식 III>



[0018]

[0019] 상기 식에서,

[0020] Ar은 1개 이상의 C_1 - C_4 -알킬, C_2 - C_4 -알케닐, CN, OR_{11} , SR_{11} , CH_2OR_{11} , $COOR_{12}$, $CONR_{12}R_{13}$ 또는 할로겐으로 치환되거나 비치환된 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌 또는 안트라퀴노닐렌이고;

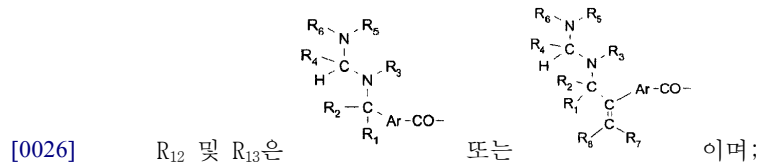
[0021] R_1 , R_2 , R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 -알킬이며;

[0022] R_3 및 R_5 는 함께 1개 이상의 C_1 - C_4 -알킬로 치환되거나 비치환된 C_2 - C_6 -알킬렌 브릿지를 형성하고;

[0023] R_4 및 R_6 은 함께 1개 이상의 C_1 - C_4 -알킬로 치환되거나 비치환된 C_2 - C_6 -알킬렌 브릿지를 형성하며;

[0024] R_{11} 은 수소, C_1 - C_6 -알킬 또는 페닐이고;

[0025] R_{12} 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소, 페닐, C_1 - C_{18} -알킬, 1개 이상의 O가 개재된 C_1 - C_{18} -알킬이거나; 또는

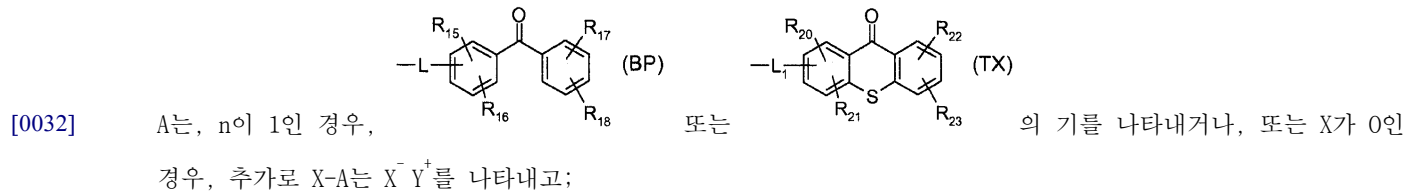
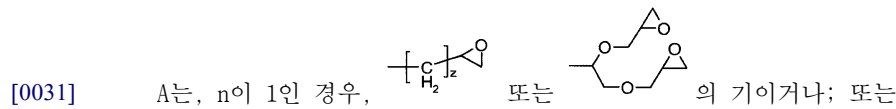


[0027] n 은 1 내지 10이고;

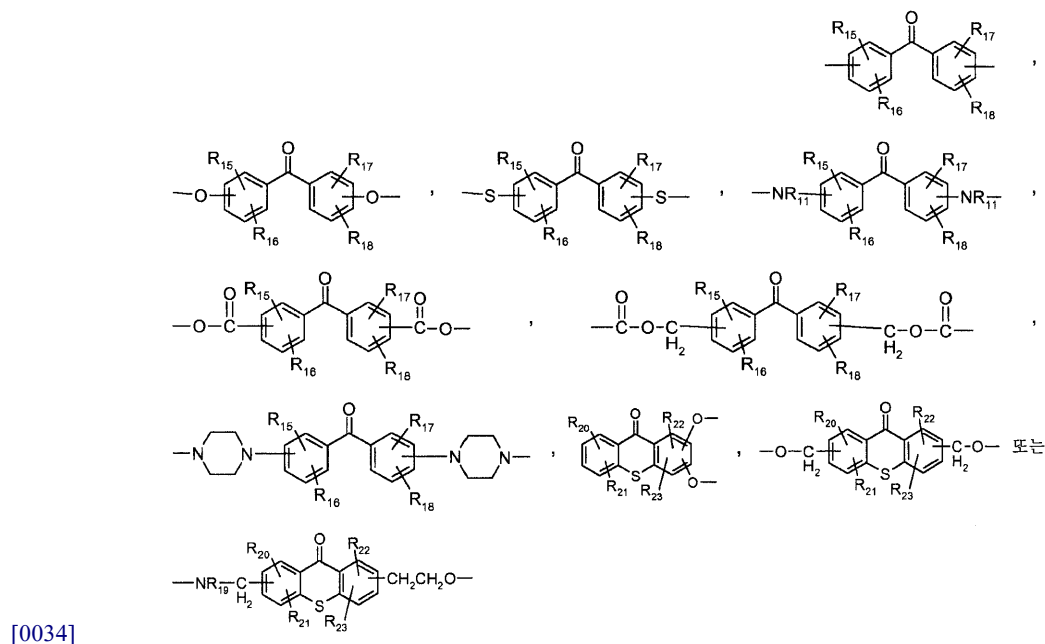
[0028] X 는 직접 결합, O, S 또는 NR_{10} 이며;

[0029] A 는, n 이 1인 경우, 수소, 비개재된 C_1 - C_{18} -알킬 또는 1개 이상의 O 또는 $N(R'_{13})$ 이 개재된 C_1 - C_{18} -알킬 (상기 비개재되거나 개재된 C_1 - C_{18} -알킬은 1개 이상의 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -히드록시알킬, CN, OR_{11} , SR_{11} , $NR_{12}R_{13}$, $COOR_{12}$, $OCOR_{14}$ 또는 할로겐으로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

[0030] A 는 C_2 - C_{18} -알케닐이거나, 또는 1개 이상의 O가 개재된 C_3 - C_{18} -알케닐이거나 (상기 C_2 - C_{18} -알케닐 또는 개재된 C_3 - C_{18} -알케닐은 1개 이상의 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -히드록시알킬, CN, OR_{11} , SR_{11} , $NR_{12}R_{13}$, $COOR_{12}$, 할로겐 또는 C_7 - C_{15} -아르알킬로 치환되거나 비치환됨); 또는

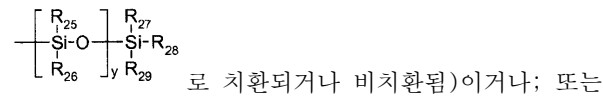


[0033] A 는, n 이 1 초과인 경우, 임의로 1개 이상의 O, S, $N(R'_{13})$, 페닐렌, 나프틸렌,



화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼 (상기 비개재되거나 개재된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼은 1개 이상의 C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-히드록시알킬, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는

A는, X가 NR₁₀인 경우, 1개 이상의 (CO), (CO)O 또는 이중 결합이 개재되거나 비개재된 n가 폴리알킬렌-이민 (상기 비개재되거나 개재된 n가 폴리알킬렌-이민은



X가 0인 경우, 추가로 1개 이상의 X-A는 X_n⁻ Y^{m+} 또는 X_n⁻ nY⁺이고;

y는 1 내지 20의 정수이며;

z는 1 내지 8의 정수이고;

R'₁₃은 R₁₂ 및 R₁₃에 대해 주어진 바와 같은 의미 중 하나를 갖거나 또는 (TX)기이며;

R₁₀은, n이 1인 경우, A에 대해 주어진 바와 같은 의미 중 하나를 갖고;

A₁은, n이 1인 경우, 수소, C₁-C₁₈알카노일, 1개 이상의 0 및/또는 CO가 개재된 C₂-C₁₈-알카노일 (상기 비개재되거나 개재된 C₂-C₁₈알카노일은 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, 페닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환되거나; 또는

상기 비개재되거나 개재된 C₂-C₁₈알카노일은 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₁₀-아릴로 치환됨)이거나; 또는

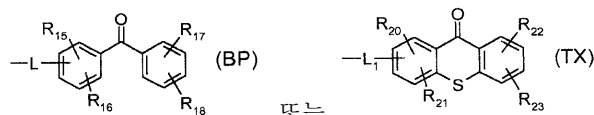
A₁은 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, 페닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂, 할로젠으로, 또는 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₁₀-아릴로 치환되거나 비치환된 C₃-C₁₈-알케노일;

1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₂-C₁₈-알킬아미노카르보닐;

1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, OR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀아릴아미노카르보닐;

1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, OR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₇-C₂₀아릴알킬아미노카르보닐;

1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₇-C₁₅-아로일 또는 C₅-C₁₅-헤테로아로일이거나; 또는



A₁은, n이 1인 경우, 또는 의 기를 나타내며;

A₁은, n이 1 초과인 경우,

임의로 1개 이상의 0가 개재된 n가 C₂-C₃₀알카노일 (상기 비개재되거나 개재된 C₂-C₃₀알카노일은 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환됨);

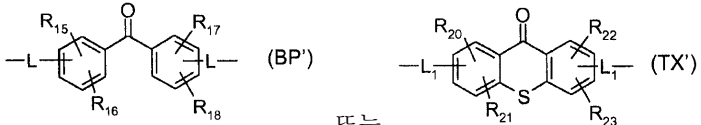
1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 n가

C₈-C₂₀아로일 또는 C₆-C₂₀헤테로아로일;

[0053] 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 n가 C₁₀-C₂₀-아르알카노일; 또는

[0054] 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 n가 C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐 (상기 비치환되거나 치환된 n가 C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐은 임의로 이소시아네이트 또는 그의 유도체의 이량체 또는 삼량체를 통해 연결된 수개의 1가 C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐기로 구성됨); 또는

[0055] 1개 이상의 C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환된 n가 C₆-C₂₀아릴아미노카르보닐이거나; 또는

[0056]  (BP') 또는 (TX') 의 기를 나타내며;

[0057] L은 직접 결합; 비치환된 C₁-C₂₀알킬렌, 페닐 또는 1개 이상의 OH로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌; 1개 이상의 O, S, O(CO), (CO)O가 개재된 C₁-C₂₀알킬렌이거나; 또는

[0058] C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO), C₁-C₂₀알킬렌-N(R₁₉)(CO), C₁-C₂₀알킬렌-S, C₁-C₂₀알킬렌-O, C₁-C₂₀알킬렌-(NR₁₉) 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)-N(R₁₉) (상기 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO), C₁-C₂₀알킬렌-N(R₁₉)(CO), C₁-C₂₀알킬렌-S, C₁-C₂₀알킬렌-O, C₁-C₂₀알킬렌-(NR₁₉) 및 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)-N(R₁₉)기에서, 벤조페논기에 대한 연결은 헤테로원자 N, S 또는 O를 통해 또는 CO기를 통해 이루어지도록 의도됨)이거나; 또는

[0059] L은 (CO)-Q이고;

[0060] Q는 직접 결합, C₁-C₈알킬렌 또는 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₈알킬렌이며;

[0061] L₁은 직접 결합, CO; 비치환된 C₁-C₂₀알킬렌, 페닐 또는 1개 이상의 OH로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌; 1개 이상의 O, S, 또는 NR₂₄가 개재된 C₁-C₂₀알킬렌; 1개 이상의 O, S, 또는 NR₂₄가 개재되고 OH로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌이거나; 또는

[0062] 비치환된 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO) 또는 OH로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO), 또는 알킬렌에 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO); C₁-C₂₀알킬렌-N(R₁₉)(CO), C₁-C₂₀알킬렌-S, C₁-C₂₀알킬렌-O, C₁-C₂₀알킬렌-(NR₁₉) 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)-N(R₁₉) (상기 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO) 또는 OH로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO), 또는 알킬렌에 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₂₀알킬렌-O-(CO); C₁-C₂₀알킬렌-N(R₁₉)(CO), C₁-C₂₀알킬렌-S, C₁-C₂₀알킬렌-O, C₁-C₂₀알킬렌-(NR₁₉) 또는 C₁-C₂₀알킬렌-(CO)-N(R₁₉)기에서, 티오크산톤기에 대한 연결은 헤테로원자 N, S 또는 O를 통해 또는 CO기를 통해 이루어지도록 의도됨)이거나; 또는

[0063] L₁은 (CO)-C₁-C₂₀알킬렌-O (여기서, 티오크산톤기에 대한 연결은 O 원자를 통해 이루어지도록 의도됨)이거나; 또는

[0064] L₁은 (CO)-Q이고;

[0065] Y는 n가 양이온성 반대이온이며;

[0066] R₁₄는 -CH=CH₂ 또는 -C(CH₃)=CH₂이고;

[0067] R₁₅, R₁₆, R₁₇ 및 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂알킬, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 (CO)OR₁₁이며;

[0068] R₁₉는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고;

- [0069] R_{20} , R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 서로 독립적으로 R_{15} , R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 에 대해 정의된 바와 같은 의미 중 하나를 가지며;
- [0070] R_{24} 는 수소, C_1 - C_{10} 알킬 또는 OH로 치환된 C_1 - C_{10} 알킬이고;
- [0071] R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} 및 R_{29} 는 서로 독립적으로 C_1 - C_4 알킬이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

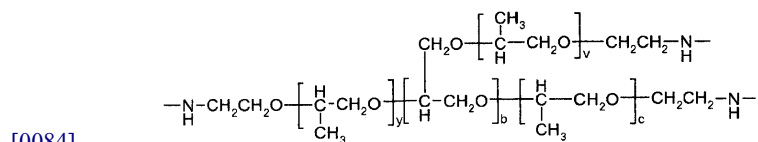
- [0072] 신규한 화학식 I, II 및 III의 화합물의 광 활성화 후의 반응성 및 안정성은 특정 치환체의 존재 하에서 이들 치환체가 없는 유사 유도체에 비해 개선된다.
- [0073] 또한, 에스테르 또는 알콜기는, 예를 들어 에폭시 알콜, 퍼플루오르화 알콜, 트리스(알콕시)실릴-알콜, ω -아크릴로일-알콜, 지방산 또는 카프로락톤과 같은 다른 관능화된 유도체와 용이하게 반응하여 맞춤형된 특성, 예컨대 낮은 휘발성, 높은 소수성을 갖거나, 또는 추가의 변형에 적합한 새로운 관능기를 갖는 유도체를 제공할 수 있다.
- [0074] 또한, 에스테르 또는 알콜기는 다관능성 또는 중합체 알콜, 아민, 에스테르, 이소시아네이트 또는 이러한 관능기와 반응할 수 있는 다른 관능기와의 용이한 반응을 가능하게 하여 낮은 휘발성 및 이동성을 갖는 다관능성 광잠재성 아민을 제공한다.
- [0075] 이들 본 발명의 화합물은, 예를 들어, 매우 높은 저장 안정성을 갖는, 염기-촉매화 가교 반응이 일어날 수 있는 올리고머 또는 단량체에 의해 1-반응기 시스템이라 불리는 것의 생성을 가능하게 한다. 단지 광 노출만이 염기에 의해 촉매화되는 반응, 예를 들면 유기 부가 및 축합 반응, 예를 들어 부가 또는 축합 반응에 의한 중합 또는 가교를 촉발시킨다. 중합성 또는 가교성 시스템은 완전히 또는 실질적으로 용매-비함유 형태로 배합될 수 있는데, 이는 화합물이 단량체 또는 올리고머 중에 이들에게 영향을 주지 않으면서 용해될 수 있기 때문이다. 가교 반응의 촉발을 위한 활성 촉매는 광 노출 후에야 생성된다. 염기-촉매화 반응에 의해 가교될 수 있는 올리고머 또는 단량체를 함유하는 이들 시스템은 다수의 목적으로, 예컨대 도료 시스템, 코팅, 성형 컴파운드, 포토리소그래픽 화상형성 시스템, 접착제, 고온 용융물, 발포체의 형성, 플렉소 플레이트, 잉크 등에 사용될 수 있다.
- [0076] " C_1 - C_{18} -알킬"은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어, C_1 - C_{14} -, C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - 또는 C_1 - C_4 알킬이다. 그 예로는, 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 및 옥타데실이 있다. C_1 - C_6 알킬 및 C_1 - C_4 알킬은 상응하는 수까지의 C-원자를 가지며 C_1 - C_{18} 알킬에 대해 상기에 주어진 것과 동일한 의미를 갖는다.
- [0077] " C_1 - C_6 -히드록시알킬"은, 예를 들어 OH로 일치환 또는 다치환된 상기한 바와 같은 C_2 - C_6 -, C_2 - C_4 - 또는 C_1 - C_4 알킬이다. 예를 들어, 선형 또는 분지형인 알킬에 1개 내지 6개, 예를 들어 1개 내지 4개, 또는 1개 내지 2개의 OH-치환체가 배치되어 있다. 그 예로는, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 디히드록시프로필, 히드록시프로필, 디히드록시에틸, 특히 히드록시에틸이 있다.
- [0078] "1개 이상의 0 또는 $N(R_{13})$ 이 개재된 C_1 - C_{18} -알킬"에는, 예를 들어 0 또는 $N(R_{13})$, 또는 이들 둘 다가 1회 내지 8회, 1회 내지 7회, 1회 내지 6회, 1회 내지 5회, 1회 내지 4회, 1회 내지 3회 또는 1회 또는 2회 개재된다. 상기 기에 1개 초과 0가 개재된 경우, 상기 0-원자는 1개 이상의 메틸렌기에 의해 서로 떨어져 있고, 즉 0-원자는 비연속적이다. 그 예로는, 하기 구조 단위: $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 8임), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, 또는 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2CH_3$, $-CH_2-N(R_{13})-CH_3$, $-CH_2CH_2-N(R_{13})-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2N(R_{13})]_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 8임), $-N(R_{13})_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-N(R_{13})-CH_2-CH_2CH_3$, 또는 $-CH_2-CH(CH_3)-N(R_{13})-CH_2CH_3$, $-CH_2-N(R_{13})-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 등이 있다.
- [0079] 상기 "1개 이상의 0 또는 $N(R_{13})$ 이 개재된 C_1 - C_{18} -알킬"은 임의로 예를 들어 OR_{11} 로 치환되어 예를 들어 $-[CH_2CH_2O]_yCH_2CH_2OH$ (여기서, y는 1 내지 8임) 등과 같은 구조를 형성한다.
- [0080] " C_2 - C_{18} -알케닐"은 단일 또는 다중불포화된 것이고, 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 C_2 - C_{12} -, C_2 - C_{16} -, C_2 - C_8 -,

C₂-C₆- 또는 C₂-C₄알케닐이다. 그 예로는, 알릴, 메트알릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이 있다.

[0081] "1개 이상의 0가 개재된 C₃-C₁₈알케닐"에는, 예를 들어 0가 1회 내지 8회, 1회 내지 7회, 1회 내지 6회, 1회 내지 5회, 1회 내지 4회, 1회 내지 3회 또는 1회 또는 2회 개재된다. 알케닐은 상기에 정의되었고, 이는 단일 또는 다중불포화된 것이고, 선형 또는 분지형이다. 상기 기에 1개 초과 0가 개재된 경우, 상기 0-원자는 1개 이상의 메틸렌기 또는 이중 결합에 의해 서로 떨어져 있고, 즉 0-원자는 비연속적이며, 예를 들어 -CH=CH-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃ (여기서, y는 1 내지 8임), -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH=C(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, 또는 -CH=CH(CH₃)-O-CH=CH₂ 등이다.

[0082] "C₂-C₆-알킬렌"은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 1-메틸에틸렌 1,1-디메틸에틸렌, 1,1-디메틸프로필렌, 부틸렌, 1-메틸프로필렌, 1-메틸부틸렌, 2-메틸-프로필렌, 펜틸렌 또는 헥실렌이다.

[0083] "1개 이상의 0 또는 N(R₁₃)이 개재된 C₂-C₁₈-알킬렌"은, 예를 들어 -(CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂- (여기서, y는 1 내지 8임), -(CH₂CH₂CH₂O)_z-CH₂CH₂CH₂- (여기서, z는 1 또는 2임), -(CH₂CH₂NR₁₃)_yCH₂CH₂- (여기서, y는 1 내지 8임), -[CH₂CH₂N(CH₂CH₂NR₁₃)_yCH₂CH₂NH₂]_y-(CH₂CH₂NR₁₃)_b-CH₂CH₂-,



[0085] (여기서, y는 1 내지 8이고, b는 0 내지 7이며, c는 0 내지 7이고, v는 0 내지 7임) 등이다.

[0086] "C₂-C₆알킬렌 브릿지"의 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌, 바람직하게는 프로필렌 및 펜틸렌, 특히 프로필렌이 있다. 이들 브릿지는, 예를 들어 1개 이상의 C₁-C₄알킬로 치환되거나 비치환된다. C₁-C₄알킬은 상응하는 수까지의 탄소 원자를 갖는 상기에 정의된 바와 같은 것이다.

[0087] "C₇-C₁₅-아르알킬"은 방향족 라디칼, 예컨대 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴로 치환된 C₁-C₉-알킬을 나타낸다. 그 예로는, 페닐-C₁-C₉-알킬, 나프틸-C₁-C₅-알킬, 안트릴-메틸, 페난트릴-메틸이 있다. 알킬기는 선형 또는 분지형이고, 상기에 주어진 바와 같은 의미를 갖는다. 구체적 예로는, 벤질, 페닐에틸, α-메틸벤질, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 α, α-디메틸벤질, 특히 벤질 및 나프틸메틸, 특히 벤질이 있다. 알킬 라디칼은 아릴 고리의 상이한 위치, 예를 들어 나프토일 고리의 1번 또는 2번 위치에 존재할 수 있다. 안트릴 및 페난트릴 고리의 상이한 위치에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0088] 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌 또는 안트라퀴노닐렌은 고리 내에서 상이한 위치를 통해 라디칼에 연결될 수 있으며, 예를 들어 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,2-페닐렌, 1,2-나프틸렌, 2,3-나프틸렌 등이 있다.

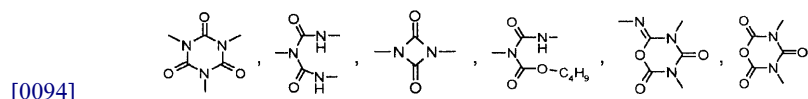
[0089] C₁-C₁₈알킬카르보닐과 유사한 "C₁-C₁₈-알카노일"은 선형 또는 분지형이고, 예를 들어, C₁-C₁₆-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄알카노일 또는 C₂-C₁₂- 또는 C₂-C₈알카노일이다. 그 예로는, 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일 또는, 옥타노일, 바람직하게는 아세틸이 있다.

[0090] "1개 이상의 0 및/또는 CO가 개재된 C₂-C₁₈-알카노일"에는, 예를 들어 1회 내지 12회, 예를 들면 1회 내지 6회, 1회 내지 4회, 1회 내지 3회 또는 1회 또는 2회 개재된다. 0 및 CO의 개재는 수개 또는 1개의 메틸렌에 의해 분리될 수 있으나, 연속적이어서 (CO)₀ 또는 O(CO)의 개재 기를 형성할 수도 있다.

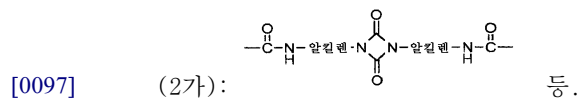
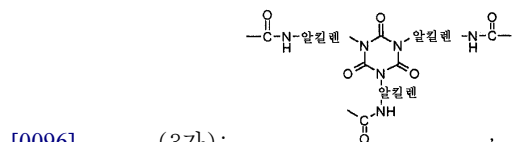
[0091] "C₃-C₆알케노일"은 단일 또는 다중불포화된 것이고, 예를 들어 CO로 말단 캡핑된 ("오일") 상기에 정의된 바와 같은 C₂-C₅-알켄이다. 그 예로는, 프로페노일, 2-메틸-프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1,3-펜타디에노일, 5-헥세노일이 있다.

[0092] "C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐"은 (C₁-C₃₀-알킬)NH(CO)-, 예를 들어 (C₁-C₈-알킬)NH(CO)-또는 (C₁-C₄-알킬)NH(CO)-를 나타내며, 여기서 알킬은 상응하는 수까지의 C-원자를 갖는 상기에 정의된 바와 같은 것이다.

[0093] 이소시아네이트 또는 그의 유도체의 이량체 또는 삼량체를 통해 연결된 수개의 1가 C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐로 구성된 "C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐"은, 예를 들어



[0095] 등과 같은 라디칼 또는 유사한 기를 통해 연결되어 (이들의 전구체는 예를 들어 또한 하기 출발 물질의 목록에서 나타냄) 예를 들어 하기와 같은 A₁기를 형성한다.



[0098] "C₆-C₂₀-아릴아미노카르보닐"은 (C₆-C₂₀아릴)NH(CO)-, 예를 들어 (C₆-C₁₀아릴)NH(CO)-를 나타내고, 여기서 C₆-C₂₀아릴은 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴이고, 이들 모두 비치환되거나 치환된다. 치환체의 예는 C₁-C₄알킬, 예를 들어 메틸 및 C₁-C₄알콕시, 예를 들면 메톡시이다.

[0099] "C₇-C₁₄-아릴알킬아미노카르보닐"은 (C₇-C₁₄-아르알킬)NH(CO)-, 예를 들어 (C₇-C₁₀아르알킬)NH(CO)를 나타내고, 여기서 아르알킬은 상기와 같이 정의된다.

[0100] "C₇-C₁₅-아로일"은 C₆-C₁₄-아릴-CO이다. 적합한 C₆-C₁₄아릴의 예로는, 페닐, 나프틸, 안트릴 및 페난트릴이 있다. 나프토일, 안트레노일 및 페난트레노일에서, CO는 상응하는 고리 시스템의 상이한 위치에서, 예를 들어 나프틸 고리의 1번 또는 2번 위치에서 연결될 수 있다. 상응하는 사실이 안트레노일 및 페난트레노일에 적용된다 (예를 들어, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴).

[0101] "C₅-C₁₅-헤테로아로일"은 C₄-C₁₄-헤테로아릴-CO이다. 적합한 C₄-C₁₄-헤테로아릴의 예는 1개 이상, 예를 들어 1개 또는 2개, 특히 1개의 헤테로원자(들)를 함유한다. 적합한 헤테로원자의 예로는, N, P, O 및 S, 예를 들어 N, O 또는 S, 바람직하게는 N 또는 O가 있다. 예를 들어, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티안트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 크산테닐, 페녹사티이닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 인소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, β-카르볼리닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐, 플루오레닐, 페녹사지닐, 안트라퀴논-2-일 (= 9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2-일), 2-크산테닐, 8-메틸-2-크산테닐, 3-크산테닐, 2-페녹사티이닐, 2,7-페녹사티이닐 등이 있다.


[0102] "n가 라디칼"은, 예를 들어 2 내지 10, 2 내지 8, 2 내지 6, 2 내지 5, 2 내지 4, 3 또는 2가이다.

[0103] "포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼"의 예로는,

[0104] 선형 또는 분지형인 C₁-C₅₀알킬렌, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 1-메틸에틸렌, 1,1-디메틸에틸렌, 부틸렌, 1-메틸프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 헥사데실렌, 옥타데실렌 등;

[0105] 단일 또는 다중불포화된 선형 또는 분지형 C₂-C₅₀알케닐렌, 예컨대 에테닐렌, 1-프로페닐렌, 1-부테닐렌, 3-부테닐렌, 2-부테닐렌, 1,3-펜타디에닐렌, 5-헥세닐렌, 7-옥테닐렌 등;

[0106] C₃-C₅₀시클로알킬렌, 예컨대 시클로프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로옥틸렌, 시클로도데실렌, 바이시클로데실렌 등, 뿐만 아니라 고리를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌, 예를 들어

[0107] $-(C_xH_{2x})-\text{[Benzene Ring]}-(C_yH_{2y})-$, $-(C_xH_{2x})-\text{[Cyclopentadiene Ring]}-(C_yH_{2y})-$, $-(C_xH_{2x})-\text{[Naphthalene Ring]}-(C_yH_{2y})-$ 등 (여기서, x 및 y는 0으로부터 해당 기의 C-원자수의 합계가 50이 되도록 하는 수까지의 정수를 나타냄)과 같은 구조 단위 (추가로, 예를 들어  등과 같은 브릿징된 또는 접합된 고리 시스템을 포함하도록 의도됨); 또는

[0108] C₃-C₅₀시클로알케닐렌

[0109] 이 있다.

[0110] 추가의 구체적 예는, 하기에 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다.

[0111] 3가 "C₂-C₅₀탄화수소 라디칼"은, 예를 들어 C₂-C₅₀알칸트리일 (여기서, 알칸 부분은 선형 또는 분지형임) 등; 또는 상기한 바와 같은 알켄, 시클로알킬 또는 시클로알케닐을 포함하는 상응하는 라디칼이다.

[0112] 유사하게, 4가 또는 그 이상의 기가 배열된다.

[0113] 구체적 예는, 하기에서 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다.

[0114] 1개 이상의 O, N(R₁₃), 페닐렌 또는 나프틸렌이 "개재된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼"은, 예를 들어 1개 내지 25개, 1개 내지 20개, 1개 내지 15개, 1개 내지 10개, 1개 내지 8개, 1개 내지 6개, 1개 내지 4개, 3개, 2개 또는 1개의 O, N(R₁₃), 페닐렌 또는 나프틸렌이 개재된 상기에 기재된 바와 같은 라디칼이다. 개재 원자 또는 기는 바람직하게는 비연속적이다. 개재 기 -O- 또는 -N(R₁₃)-은 바람직하게는 2개 또는 3개의 메틸렌기, 특히 바람직하게는 2개의 메틸렌 기에 의해 떨어져 있다.

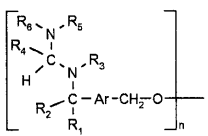
[0115] 구체적 예는, 하기에서 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다.

[0116] "n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼"에 대한 추가의 예로는,

[0117] 페닐렌, 나프틸렌, 바이페닐렌,

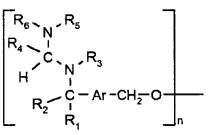
[0118] $-(C_xH_{2x})-\text{[Benzene Ring]}-(C_yH_{2y})-$, $-(C_xH_{2x})-\text{[Naphthalene Ring]}-(C_yH_{2y})-$, $-(C_xH_{2x})-\text{[Biphenyl Ring]}-(C_yH_{2y})-\text{[Benzene Ring]}-(C_wH_{2w})-$ (여기서, x, y 및 w는 0으로부터 해당 기의 C-원자수의 합계가 50이 되도록 하는 수까지의 정수를 나타냄)이 있다.

[0119] n가 C₂-C₃₀알카노일은, 화학식 III에서

[0120]  에 연결될 수 있는 n개의 "오일"기를 갖는 상응하는 알킬렌을 나타낸다. 알킬렌 부분은 선형 또는 분지형이고, 상기에 주어진 바와 같은 정의에 상응한다.

[0121] 구체적 예는, 하기에서 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다.

[0122] "n가 C₂-C₃₀알케노일"은, 화학식 III에서

[0123]  에 연결될 수 있는 n개의 "오일"기를 갖는 상응하는 알케닐렌을 나타낸다. 알케닐렌 부분은 선형 또는 분지형이고, 상기에 주어진 바와 같은 정의에 상응한다.

[0124] "n가 C₈-C₂₀아로일 또는 C₆-C₂₀헤테로아로일"은, 상응하는 1가 라디칼에 대해 상기에 기재된 것과 유사한 기에 상

응하나, 상기 라디칼의 1개 이상의 (즉, "n"개의) 포화기가 -CO-로 치환된 것이다.

[0125] 2가 C₈-C₂₀아로일 또는 C₆-C₂₀헤테로아로일의 예로는, CO-페닐렌-CO, CO-스틸베닐렌-CO, CO-바이페닐렌-CO, o-, m- 및 p-CO-터페닐렌-CO, CO-나프틸렌-CO, CO-바이나프틸렌-CO, CO-안트라세닐렌-CO, CO-페난트릴렌-CO, CO-피레닐렌-CO, CO-푸라닐렌-CO, CO-티오펜렌-CO, CO-피리디닐렌-CO, CO-퀴놀리닐렌-CO 또는 CO-이소퀴놀리닐렌-CO 등이 있다.

[0126] 유사하게, 4가 또는 그 이상의 기가 배열된다.

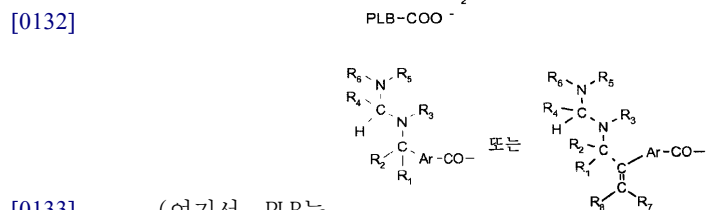
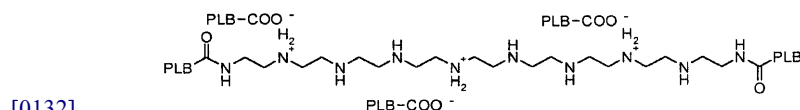
[0127] "n가 C₁₀-C₂₀-아르알카노일, n가 C₁-C₃₀-알킬아미노카르보닐" 및 "n가 C₆-C₂₀-아릴아미노카르보닐"은, 상응하는 1가 라디칼에 대해 상기에 기재된 것과 유사한 기에 상응하나, 상기 라디칼의 1개 이상의 (즉, "n-1"개의) 포화기가 -CO-로 치환된 것이다.

[0128] 구체적 예는, 하기에서 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다. 또한, 예를 들어 수개의 1가 알킬아미노카르보닐기의 연결에 대해 기재된 이소시아네이트 또는 그의 유도체로부터 유도된 이량체 또는 삼량체 연결기를 참조한다.

[0129] 본 발명과 관련하여, n가 C₂-C₃₀알카노일, C₈-C₂₀아로일, C₆-C₂₀헤테로아로일, C₁₀-C₂₀-아르알카노일, C₁-C₅₀-알킬아미노카르보닐 및 C₆-C₂₀ 아릴아미노카르보닐은 "오일"기를 통해 분자 내의 상응하는 라디칼에 연결된 것을 의미하며, 즉 상기 라디칼은 "n-오일-가"이다.

[0130] "n가 양이온성 반대이온"으로서의 Y는, 예를 들어 1개, 2개, 3개 또는 4개의 양전하를 갖는 양이온이다. 화학식 I 또는 II의 화합물에서 n이 4 초과인 경우, 1개 초과인 반대이온 Y가 분자 내에 존재할 수 있다. 그러나, n이 2 내지 4인 화학식 I 및 II의 화합물에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0131] 화학식 I 또는 II의 화합물에서 X가 0이고, n이 1 초과인 경우, 1개 이상의 X-A기는 $X_n^- Y^{n+}$ 또는 $X_n^- nY^+$ 를 나타낼 수 있다. 이는, 분자의 광잠재성 염기 부분을 연결하는 모든 기가 염 형태로 존재하여야 함을 의미하는 것은 아니다. 한 분자 내에서 염 형성 뿐만 아니라 통상의 공유 결합을 통한 연결이 가능하다. X가 0라는 단서는 단지 염 형성된 기에 대해 주어지는 것이고, 광잠재성 염기 부분에 연결되는 다른 모든 기는 상기에 주어진 바와 같은 X에 대한 다른 정의 중 하나를 가질 수 있다. 예를 들어,



[0133] (여기서, PLB는 이고, 또한 여기서 R₁ 내지 R₈ 및 Ar은 상기에 정의된 바와 같음) 등의 분자가 형성된다.

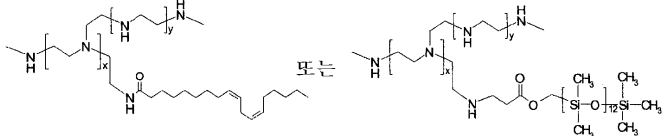
[0134] 따라서, Y는 예를 들어 산화 상태 +1의 금속 양이온, 예컨대 알칼리 금속 이온, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , 또는 "오늄" 양이온, 예컨대 암모늄-, 포스포늄-, 요오도늄- 또는 술포늄 양이온이거나; 또는

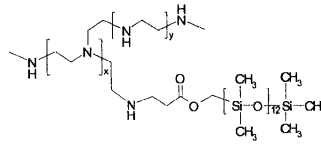
[0135] Y는 산화 상태 +2의 금속 양이온, 예컨대 알칼리 토금속 이온, Mg^{2+} , Ca^{2+} 또는 Zn^{2+} , Cu^{2+} , 예를 들어 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , 바람직하게는 Mg^{2+} 또는 Ca^{2+} 이거나; 또는

[0136] Y는 산화 상태 +3의 금속 양이온, 예컨대 Al^{3+} , 또는 산화 상태 +4의 금속 양이온, 예컨대 Sn^{4+} 또는 Ti^{4+} 이다.

[0137] 오늄 양이온의 예로는, 암모늄, 테트라-알킬암모늄, 트리-알킬-아릴-암모늄, 디-알킬-디-아릴-암모늄, 트리-아릴-알킬-암모늄, 테트라-아릴-암모늄, 테트라-알킬포스포늄, 트리-알킬-아릴-포스포늄, 디-알킬-디-아릴-포스포늄, 트리-아릴-알킬-포스포늄, 테트라-아릴-포스포늄이 있다.

[0138] 예를 들어, $N^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ 또는 $P^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ (여기서,

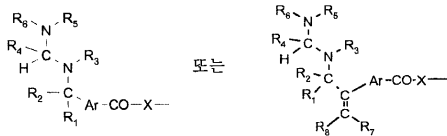
- [0139] R_{22} , R_{23} , R_{24} 및 R_{25} 는 서로 독립적으로 수소, 페닐, OH 또는 C_1 - C_4 알킬로 치환된 페닐이거나, 또는 임의로 OH, C_1 - C_4 알콕시, $NR_{26}R_{27}$, 벤조일, 페닐 또는 $Si(OH)_r(OC_1-C_4알킬)_s$ 로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬이거나; 또는
- [0140] R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} 중 2개는 함께, 임의로 다른 고리 시스템 상에 접합되고, 임의로 추가의 헤테로원자, 예를 들어 S, NR_{15} 또는 O를 포함하는 5 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성하고;
- [0141] R_{26} 및 R_{27} 은 서로 독립적으로 수소 또는 임의로 OH로 치환된 C_1 - C_4 알킬이며;
- [0142] r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 3이되, 단 r+s의 합계는 3임)이다.
- [0143] 보다 높은 이온가의 암모늄-양이온, 예를 들어 폴리에틸렌 이민 구조 기재의 것 또한 적합하다.
- [0144] 적절한 암모늄 화합물의 예로는, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 벤질트리메틸암모늄, 벤질트리에틸암모늄, 벤질트리프로필암모늄 및 벤질트리부틸암모늄이 있다. 트리스(C_1 - C_8 알킬)-암모늄 이온, 예를 들어 트리메틸암모늄 또한 적합하다.
- [0145] 염료 양이온 또한 양이온성 반대이온 Y로서 적합하다. 그 예로는, 트리아릴메탄, 예를 들어 말라카이트 그린, 인돌린, 티아진, 예를 들어 메틸렌 블루, 크산톤, 티오크산톤, 옥사진, 아크리딘, 시아닌, 로다민, 페나진, 예를 들어 사프란인의 양이온이 있다. 산성 기를 함유하는 염료, 예를 들어 메틸 레드, 에틸 오렌지, 메틸 오렌지, 애시드 옐로우, 로줄산, 페놀 레드, 플루오레세인, 로즈 벵갈(Rose Bengal), 티몰프탈레인 모노인산, 아우라민 O, 크레실 바이올렛, 로다민 B, 브릴리언트 그린 또는 바리아민 블루 또한 적합하다.
- [0146] Y는 바람직하게는 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , $N^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ 또는 $P^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$; 예를 들어 Li^+ , Na^+ , K^+ , $N^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ 또는 $P^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$, 특히 Li^+ , Na^+ , K^+ 또는 $N^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ 이다.
- [0147] A는, X가 NR_{10} 인 경우, 또한 n가 폴리알킬렌-이민을 나타낸다. 상기 라디칼에서 알킬렌기는 상기에 정의된 바와 같고, 바람직하게는 메틸렌 또는 에틸렌, 특히 에틸렌이며, 즉 A는 바람직하게는 n가 폴리메틸렌-이민 또는 폴리에틸렌-이민, 특히 폴리에틸렌-이민을 나타낸다. 그 예로는,
- [0148]
$$\text{---}\text{N}\text{---}[(\text{CH}_2)_n\text{---}\text{N}]_m\text{---}$$
 (여기서, n은 2 내지 6이고, m은 1 이상임);
- [0149]
$$\text{---}\text{N}\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_x\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2]_y\text{---}\text{N}\text{---}$$
 (여기서, x 및 y는 1 이상임);
- [0150]
$$\text{---}\text{N}\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_x\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_z\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$
 (여기서, x, y 및 z는 1 이상임);
- [0151]
$$\text{---}\text{N}\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2]_x\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{CH}_2]_y\text{---}\text{N}\text{---}$$
 (여기서, x, y 및 z는 1 이상, 예를 들어 6 내지 9임)
- [0152] 이 있다.
- [0153] n가 폴리알킬렌-이민에는 1개 이상의 (CO), (CO)O 또는 이중 결합이 개재되거나 비개재된다
- ().
- [0154] 또한, 비개재되거나 개재된 n가 폴리알킬렌-이민은 실록산기, 예컨대
$$\text{---}\text{Si}(\text{R}_{25})_2\text{---}\text{O}\text{---}\text{Si}(\text{R}_{26})_2\text{---}$$
 (특히 여기서, R_{25} 내지 R_{29}



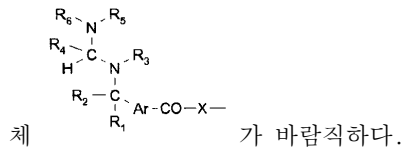
는 메틸임)로 치환되거나 비치환되며; 예를 들어

[0155] 추가의 구체적인 예는, 하기에 본 발명에 따른 화합물의 제법에 대한 설명에서 기재된 구체적 출발 물질로부터 유도되는 것이다.

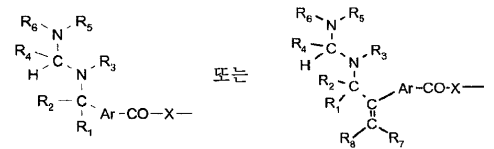
[0156] 화학식 I, Ia, Ib 또는 Ic의 화합물에서, A가 1개 이상의



[0157] 로 치환된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼인 경우, 치환

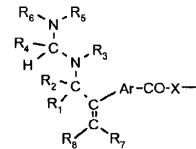


체가 바람직하다.



[0158] 화학식 II, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물에서, A가 1개 이상의

로



치환된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼인 경우, 치환체

가 바람직하다.

[0159] 정의에서 1개 이상의 치환체를 언급한 경우, 예를 들어 1개 내지 4개, 1개 내지 3개, 1개 또는 2개, 바람직하게는 1개의 치환체(들)이 존재한다.

[0160] 할로젠은 Cl, F, Br 또는 I, 특히 Cl, F 또는 Br, 바람직하게는 Cl이다.

[0161] 본 발명과 관련하여 용어 "및/또는" 또는 "또는/및"은, 정의된 선택사항 (치환체) 중 단지 하나만이 존재할 수 있는 것이 아니라 수개의 정의된 선택사항 (치환체)이 함께, 즉 상이한 선택사항 (치환체)의 혼합이 존재할 수도 있음을 나타내도록 의도된다.

[0162] 용어 "~이상"은 1개 또는 1개 초과, 예를 들어 1개 또는 2개 또는 3개, 바람직하게는 1개 또는 2개를 정의하도록 의도된다.

[0163] 용어 "임의로 치환된"은 이것이 지칭하는 라디칼이 비치환되거나 치환된다는 것을 의미한다.

[0164] 용어 "임의로 개재된"은 이것이 지칭하는 라디칼이 비개재되거나 개재된 것임을 의미한다.

[0165] 본 명세서 및 하기의 청구의 범위 전반에 걸쳐, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 용어 "포함하다", 또는 그의 변형, 예컨대 "포함하는"은, 언급된 완전체 또는 단계, 또는 완전체 또는 단계의 그룹을 포함하나, 임의의 다른 완전체 또는 단계, 또는 완전체 또는 단계의 그룹이 배제되지는 않음을 의미하는 것으로 이해된다.

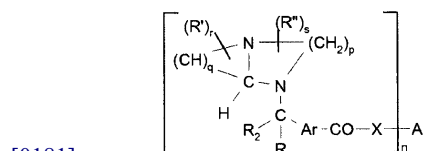
[0166] 본원과 관련하여 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 뿐만 아니라 상응하는 메타크릴레이트를 지칭하도록 의도된다.

[0167] 본 발명의 청구대상은 상기에 정의된 바와 같은 화학식 I, II 및 III의 화합물이다. 화학식 I 및 II의 화합물에 중점을 두어야 하고, 화학식 I의 화합물이 특히 중요하다.

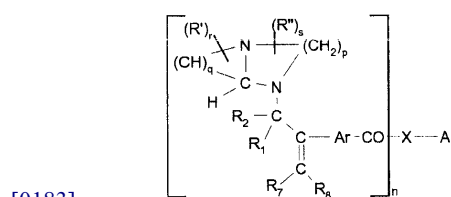
[0168] X는, 예를 들어 O, S, 또는 NR₁₀, 특히 O 또는 NR₁₀이고, O가 특히 바람직하다.

- [0169] 따라서, X가 O 또는 NR₁₀, 특히 O인 화학식 I 또는 II의 광잠재성 염기 화합물이 바람직하다.
- [0170] n은, 예를 들어 1 내지 10, 2 내지 10, 1 내지 8, 2 내지 8, 1 내지 6, 2 내지 6, 1 내지 5, 2 내지 5, 1 내지 4, 2 내지 4, 1 내지 3, 2 또는 1의 정수이다. 바람직하게는 n은 1 또는 2, 특히 1이다.
- [0171] y는, 예를 들어 1 내지 20, 1 내지 10, 2 내지 10, 1 내지 8, 2 내지 8, 1 내지 6, 2 내지 6, 1 내지 5, 2 내지 5, 1 내지 4, 2 내지 4, 1 내지 3, 2 또는 1의 정수이다.
- [0172] z는 1 내지 8; 예를 들어 1 내지 6, 2 내지 6, 1 내지 4, 2 내지 4 또는 1 내지 2의 정수이다.
- [0173] Ar은, 예를 들어 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌, 안트라렌 또는 안트라퀴노닐렌; 특히 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프틸렌, 특히 페닐렌 또는 바이페닐렌, 바람직하게는 페닐렌이다. 페닐렌으로서의 Ar은 예를 들어 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌, 바람직하게는 1,4-페닐렌이다.
- [0174] R₁ 및 R₂는, 예를 들어 수소 또는 C₁-C₆알킬, 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고, 예를 들어 R₁은 수소이고, R₂는 C₁-C₆- 또는 C₁-C₄알킬이다. 바람직하게는, R₁ 및 R₂ 둘 다 수소이다.
- [0175] R₇ 및 R₈은, 예를 들어 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬, 특히 수소 또는 C₁-C₄알킬이고; 예를 들어 R₇은 수소이고, R₈은 C₁-C₆-, 특히 C₁-C₄알킬이다. 바람직하게는, R₇ 및 R₈ 둘 다 수소이다.
- [0176] A는, n이 1인 경우, 예를 들어 수소, 또는 임의로 1개 이상의 O 또는 N(R₁₃)이 개재된 C₁-C₁₈-알킬 (상기 비개재되거나 개재된 C₁-C₁₈-알킬은 1개 이상의 C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-히드록시알킬, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환됨)이고; 특히 수소, C₁-C₁₈ 알킬, 특히 C₁-C₄알킬이거나; 또는 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₁₈-알킬, 특히 C₁-C₈알킬이고; 상기 비개재된 및 개재된 알킬기 두 경우 모두 임의로 1개 이상의 OR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 COOR₁₂, 특히 OR₁₁ 또는 NR₁₂R₁₃, 특히 OR₁₁로 비치환되거나 치환된다.
- [0177] n이 1 초과인 경우, 임의로 1개 이상의 O, N(R₁₃), 페닐렌 또는 나프틸렌이 개재된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼 (상기 비개재되거나 개재된 n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼은 1개 이상의 C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-히드록시알킬, CN, OR₁₁, SR₁₁, NR₁₂R₁₃, COOR₁₂ 또는 할로젠으로 치환되거나 비치환됨)로서의 A는 바람직하게는, 임의로 1개 이상의 O, 특히 1개 또는 2개의 O가 개재된 C₁-C₁₂알킬렌이고, 상기 비개재된 및 개재된 C₁-C₁₂알킬렌 두 경우 모두 임의로 특히 OR₁₁, NR₁₂R₁₃ 또는 COOR₁₂, 바람직하게는 OR₁₁ 또는 NR₁₂R₁₃, 특히 OR₁₁로 치환된다.
- [0178] A₁은 바람직하게는 C₁-C₁₂알카노일, 특히 COOR₁₂로 치환된 C₁-C₁₂알카노일이다.
- [0179] R₃ 및 R₅가 함께 C₂-C₆-알킬렌 브릿지를 형성하고, R₄ 및 R₆이 함께 C₂-C₆-알킬렌 브릿지를 형성하는 경우, 예를 들어 하기 화학식 Ia, IIa 및 IIIa의 구조가 형성된다.

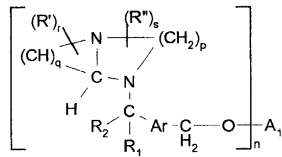
[0180] <화학식 Ia>



[0182] <화학식 IIa>



[0184] <화학식 IIIa>



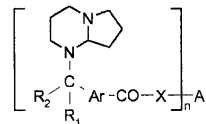
[0185]

[0186] 상기 식에서, p 및 q는 서로 독립적으로 2 내지 6, 바람직하게는 3 내지 6, 예를 들어 3 및 5 또는 3 및 3이고; R' 및 R''는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알킬이며; r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 6, 바람직하게는 0 내지 4, 예를 들어 0, 1 또는 2, 특히 0 또는 1이고; R₁, R₂, R₇, R₈, Ar, X, A, A₁ 및 n은 화학식 I, II 및 III의 화합물에서 상기에 정의된 바와 같다.

[0187] 바람직하게는 R₃ 및 R₅, 또한 R₄ 및 R₆은 함께 프로필렌이거나, 또는 R₃ 및 R₅는 프로필렌이고, R₄ 및 R₆은 함께 펜틸렌이다. R₃ 및 R₅, 또한 R₄ 및 R₆ 두 경우 모두 함께 프로필렌인 화합물이 특히 바람직하다.

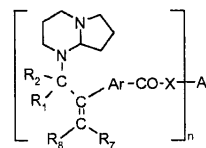
[0188] 따라서, 하기 화학식 Ib, IIb, IIIb, Ic, IIc 및 IIIc의 화합물이 특히 바람직하다.

[0189] <화학식 Ib>



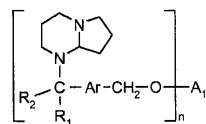
[0190]

[0191] <화학식 IIb>



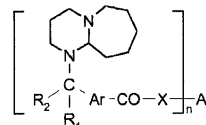
[0192]

[0193] <화학식 IIIb>



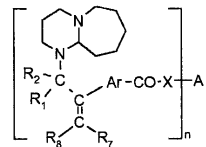
[0194]

[0195] <화학식 Ic>



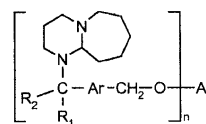
[0196]

[0197] <화학식 IIc>



[0198]

[0199] <화학식 IIIc>



[0200]

- [0201] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , Ar, X, A, A_1 및 n은 화학식 I, II 및 III의 화합물에서 상기에 정의된 바와 같다.
- [0202] 또한,
- [0203] Ar이 페닐렌이고;
- [0204] R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 수소이며;
- [0205] R_3 및 R_5 가 함께 프로필렌 브릿지를 형성하고;
- [0206] R_4 및 R_6 이 함께 C_3 - C_5 -알킬렌 브릿지를 형성하며;
- [0207] R_{11} 이 수소 또는 C_1 - C_6 -알킬이고;
- [0208] R_{12} 및 R_{13} 이 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{18} -알킬이며;
- [0209] n이 화학식 I의 화합물에서는 1 또는 2이고; 화학식 III의 화합물에서는 1이고;
- [0210] X가 O, S, NR_{10} 또는 직접 결합이며;
- [0211] R_{10} 이 수소이고;
- [0212] A가, n이 1인 경우, 1개 이상의 O가 개재되거나 비개재된 C_1 - C_{18} -알킬 (상기 비개재되거나 개재된 C_1 - C_{18} -알킬은 OR_{11} , $NR_{12}R_{13}$ 또는 $OCOR_{14}$ 로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는
- [0213] A가 C_2 - C_8 -알케닐이거나; 또는
- [0214] A가 (TX) 또는 (BP)기이거나; 또는
- [0215] X가 O인 경우, 추가로 X-A가 $X^- Y^+$ 를 나타내며;
- [0216] L_1 이 C_1 - C_8 -알킬렌-S이고;
- [0217] L이 C_1 - C_8 -알킬렌-S이며;
- [0218] R_{14} 가 $-CH=CH_2$ 이고;
- [0219] R_{15} , R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 이 수소이며;
- [0220] R_{20} , R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 이 수소이고;
- [0221] n이 1 초과인 경우, n가 포화 또는 불포화 C_2 - C_{50} -탄화수소 라디칼로서의 A가, 임의로 1개 이상의 O가 개재된 C_2 - C_{18} -알킬렌 (상기 비개재되거나 개재된 C_2 - C_{18} -알킬렌은 OR_{11} 로 치환되거나 비치환됨)이거나; 또는
- [0222] A가, n이 1 초과인 경우, (CO), (CO)O 또는 이중 결합이 개재되거나 비개재된 n가 폴리알킬렌 이민 (상기 비개재되거나 개재된 n가 폴리알킬렌 이민은
- [0223]
$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ Si-O \\ | \\ R_{26} \end{array} \right]_y \begin{array}{c} R_{27} \\ | \\ Si-R_{28} \\ | \\ R_{29} \end{array} \end{array}$$
로 치환되거나 비치환됨)이며;
- [0224] A_1 이, n이 1인 경우, 수소 또는 $COOR_{12}$ 로 치환되거나 비치환된 C_2 - C_{18} -알카노일이고;
- [0225] R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} 및 R_{29} 가 메틸이며;
- [0226] y가 1 내지 12의 정수이고;
- [0227] n가 양이온성 반대이온으로서의 Y가 알칼리 금속인, 상기한 바와 같은 화학식 I 또는 III의 광잠재성 염기 화합물이 중요하다.

- [0228] Ar이 페닐렌이고;
- [0229] R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 수소이며;
- [0230] R₃ 및 R₅가 함께 프로필렌 브릿지를 형성하고;
- [0231] R₄ 및 R₆이 함께 C₃-C₅-알킬렌 브릿지를 형성하며;
- [0232] R₁₁이 수소 또는 C₁-C₆-알킬이고;
- [0233] R₁₂가 C₁-C₁₈-알킬이며;
- [0234] n이 화학식 I의 화합물에서는 1 또는 2이고; 화학식 III의 화합물에서는 1이고;
- [0235] X가 0이며;
- [0236] A가, n이 1인 경우, 임의로 1개 이상의 0가 개재된 C₁-C₁₈-알킬 (상기 비개재되거나 개재된 C₁-C₁₈-알킬은 OR₁₁로 치환되거나 비치환됨)이고;
- [0237] n이 2 초과인 경우, n가 포화 또는 불포화 C₂-C₅₀탄화수소 라디칼로서의 A가, 임의로 1개 이상의 0가 개재된 C₂-C₁₈-알킬렌 (상기 비개재되거나 개재된 C₂-C₁₈-알킬렌은 OR₁₁로 치환되거나 비치환됨)이며;
- [0238] A₁이, n이 1인 경우, 수소 또는 COOR₁₂로 치환되거나 비치환된 C₂-C₁₈-알카노일인, 상기한 바와 같은 화학식 I 또는 III의 광잠재성 염기 화합물이 중요하다.
- [0239] 또한, 본 발명의 청구대상은 Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X 및 A가 상기에 정의된 바와 같되, 단 X가 0인 경우, A가 수소 또는 C₁₋₁₈-알킬이 아닌 화학식 I의 화합물이다.
- [0240] 추가로, 본 발명의 청구대상은 Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, X 및 A가 상기에 정의된 바와 같되, 단 X가 0인 경우, A가 수소 또는 C₁₋₁₈-알킬이 아닌 화학식 II의 화합물이다.
- [0241] 본 발명의 화합물은 당업자에게 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0242] 예를 들어, 화학식 I의 화합물은 화학식 VI 또는 VIa의 화합물을 화학식 VII의 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0243] <화학식 VI>
- $$\begin{array}{c} R_6 - N - R_5 \\ | \\ R_4 - C - N - R_3 \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array}$$
- [0244]
- [0245] <화학식 VIa>
- $$\begin{array}{c} (R')_r - N - (R'')_s \\ | \quad | \\ (CH)_q - C - N - (CH_2)_p \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array}$$
- [0246]
- [0247] 상기 식에서, R₃, R₄, R₅, R₆, R', R'', p, q, r 및 s는 상기에 정의된 바와 같다.
- [0248] <화학식 VII>
- $$\begin{array}{c} hal \\ | \\ R_1 - C - Ar - CO - X - A \\ | \\ R_2 \end{array}$$
- [0249]
- [0250] 상기 식에서,
- [0251] R₁, R₂, Ar 및 X는 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),

- [0252] hal은 할로젠 원자, OCOR_{20} 또는 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$ 이며,
- [0253] R_{20} 은 1개 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 플루오르로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬, 퍼플루오로알킬 또는 아릴이다.
- [0254] hal은 바람직하게는 브롬 또는 염소이다.
- [0255] 화학식 VI 또는 VIa의 화합물과 화학식 VII의 화합물의 반응은 자체 공지된 방식으로 수행할 수 있다. 용매 또는 용매의 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 할로겐화 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등, 및 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부탄온 또는 디메틸 술폰시드를 사용하는 것이 유리하다. 이러한 용매의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0256] 반응 혼합물에 염기를 첨가하는 것이 적절하다. 적합한 염기는 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등이다. 무기 염기, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 산화칼슘, 탄산수소나트륨 등이 또한 적합하다.
- [0257] 반응은, 예를 들어 -10°C 내지 $+100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. $+10^\circ\text{C}$ 내지 $+70^\circ\text{C}$ 의 범위가 바람직하다.
- [0258] 추가로, 화학식 I의 화합물은, 예를 들어 화학식 V 또는 Va의 화합물을 화학식 VII의 화합물과 반응시키고, 반응 생성물을 후속 환원시킴으로써 제조할 수도 있다.
- [0259] <화학식 V>
- [0260]
$$\begin{array}{c} \text{R}_6 \quad \text{R}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \quad \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{R}_4 \end{array}$$
- [0261] <화학식 Va>
- [0262]
$$\begin{array}{c} (\text{R}')_r \quad (\text{R}'')_s \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH})_q \quad \text{C} = \text{N} \quad (\text{CH}_2)_p \end{array}$$
- [0263] 상기 식에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R' , R'' , p , q , r 및 s 는 상기에 정의된 바와 같다 (바람직한 정의 포함).
- [0264] <화학식 VII>
- [0265]
$$\begin{array}{c} \text{hal} \\ | \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{Ar} - \text{CO} - \text{X} - \text{A} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$$
- [0266] 상기 식에서,
- [0267] R_1 , R_2 , Ar 및 X는 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),
- [0268] hal은 할로젠 원자, OCOR_{20} 또는 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$ 이며,
- [0269] R_{20} 은 1개 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 플루오르로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬, 퍼플루오로알킬 또는 아릴이다.
- [0270] "hal"은 바람직하게는 브롬 또는 염소이다.
- [0271] 화학식 V 또는 Va의 화합물과 화학식 VII의 화합물의 반응은 자체 공지된 방식으로 수행할 수 있다. 용매 또는 용매의 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 할로겐화 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등, 및 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 케톤, 예컨대 아세톤 또는 2-부탄온 또는 디메틸 술폰시드를 사용하는 것이 유리하다. 이러한 용매의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0272] 반응은, 예를 들어 -10°C 내지 $+100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. 0°C 내지 $+70^\circ\text{C}$ 의 범위가 바람직하

다.

- [0273] 상기한 반응으로부터 4급 암모늄 염이 생성된다. 상기 염은 단리되거나, 또는 적절한 환원제로의 처리에 의해 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물로 직접 전환될 수 있다. 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 환원은 당업자에게 공지된 각종 방법에 따라 수행할 수 있다. 적합한 환원제는, 예를 들어 금속 수소화물, 예컨대 리튬 알루미늄 하이드라이드, 나트륨 보로하이드라이드, 나트륨 시아노보로하이드라이드 또는 디부틸알루미늄 하이드라이드이다. 적절한 환원제와 조합된 폴리메틸히드로실록산과 같은 환원제가 또한 적합하다 (문헌 [Lawrence et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.(1999), 3381]). 추가로, 당업계에서 통상적이고 당업자에게 공지되어 있는 금속 촉매를 사용하여, 수소와의 촉매적 환원을 수행할 수 있다.
- [0274] 환원 조건은, 반응 생성물의 보다 더 반응성인 임도늄기가 보다 덜 반응성인 -CO-X-A기에 영향을 주지 않으면서 선택적으로 환원되는 방식으로 선택되어야 한다. 이는 당업자에게 공지된 조건 하에, 예를 들어 정확히 1 몰당량의 금속 수소화물, 예컨대 나트륨 보로하이드라이드 또는 리튬 알루미늄 하이드라이드를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0275] 용매 또는 용매의 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 테트라히드로푸란을 사용하는 것이 적절하다. 특정 조건 하에서는, 사용되는 염기에 따라, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올 등이 또한 적합하다.
- [0276] 반응은, 예를 들어 -30℃ 내지 +100℃의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. -10℃ 내지 +30℃의 범위가 바람직하다.
- [0277] 화학식 I의 화합물은, 예를 들어 적절한 N-알케닐- α, ω -디아민으로부터 출발하여 로듐-촉매화된 히드로포르밀화 반응에 의해 제조할 수도 있다. 상기 방법은, 예를 들어 문헌 [Bergmann et al., Aust. J. Chem. (1999), 52, 1131]에 기재되어 있다. N-알케닐- α, ω -디아민을, 예를 들어 가압 하에, 또한 로듐 촉매작용 하에, 불활성 용매, 예컨대 벤젠 중에서 일산화탄소 및 수소와 반응시킨다. 적합한 촉매의 예로는, 예를 들어 아세트산로듐 및 포스핀, 예컨대 트리페닐포스핀 또는 6,6'-([3,3'-비스(1,1-디메틸에틸)-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐]-2,2'-디일)비스(옥시)-비스(디벤조[d,f][1,3,2]디옥사-포스페핀 (BIPHEPHOS))으로부터 동일계에서 제조될 수 있는 것과 같은 로듐 착물이 있다.
- [0278] 또한, 화학식 I의 화합물은 당업자에게 공지된 추가의 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0279] n이 1 초과인 화학식 I의 화합물은, 화학식 VII의 1가 화합물 대신에 적절한 n가 출발 물질을 사용하여 유사한 방식으로 제조한다. 즉, 적절한 n-할로겐화물 에스테르 또는 술포네이트가 사용된다.
- [0280] 바람직하게는, 상기 반응(들)에서, X는 O이고, A는 메틸 또는 에틸을 나타낸다. A가 메틸 또는 에틸 이외의 것인 화합물을 제조하기 위해서는, 즉 다른 에스테르기를 도입하기 위해서는, 적합한 치환체 A를 갖는 상응하는 화합물 (VII)을 사용할 수 있다. A가 에틸 또는 메틸 이외의 또다른 의미를 갖거나, X가 O가 아닌 화합물의 제조를 위해서는, A가 메틸 또는 에틸인 화합물 (VII)과의 상기 반응을 수행한 후에, 당업자에게 공지된 통상의 에스테르교환 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다.
- [0281] 적합한 $\geq n$ -관능성 폴리알콜 또는 $\geq n$ -관능성 폴리아민을 사용하여 에스테르교환 또는 가아민분해를 수행하여 n가 기를 도입한다. 적합하게는, 일반적으로 모든 알콜 또는 아민기가 에스테르화 또는 아미드화 반응에 참여하는 것은 아니기 때문에 " $\geq n$ " = "n 초과"-관능성 폴리알콜 또는 폴리아민을 사용한다.
- [0282] 에스테르교환 반응에 일관능성 알콜이 사용되는 경우, X가 O이고 n이 1인 화학식 I 또는 II의 화합물이 얻어진다.
- [0283] 다관능성알콜이 사용되는 경우, 상기한 바와 같이, 모든 알콜기가 반응하여 에스테르기를 형성할 수 있는 것은 아니다. 반응 조건, 예를 들어 출발 물질의 비율에 따라, "균일한 화합물", 즉 모든 또는 한정된 수의 다관능성 기가 반응하는 화합물, 또한 "혼합 화합물", 즉 상이한 수의 다관능성 기가 반응하는 화합물의 혼합물, 또는 "혼합 화합물"의 블렌드가 얻어진다. 따라서, 에스테르화로부터 "균일한 화합물"만이, 또는 "혼합 화합물"만이, 또한 "균일한 화합물"과 "혼합 화합물"의 혼합물이 형성될 수 있음이 당업자에게 명백하다. 모든 생성물, 즉 "균일한 화합물", "혼합 화합물", 또한 이들 둘 다의 혼합물이 본 발명의 청구대상이다.
- [0284] 화합물의 혼합물은 당업자에게 익숙한 통상의 방법, 예컨대 증류, 크로마토그래피, 결정화에 의해 분리할 수 있

음이 명백하다. 그러나, 혼합물을 광잠재성 염기 화합물과 같이 사용할 수도 있다.

[0285] 다관능성 아민이 반응에 사용되는 경우, 가아미노분해에 대해서도 유사하게 고려되고, 즉 반응 조건에 따라 "균일한 화합물", "혼합 화합물", 또한 이들 둘 다의 혼합물이 얻어질 수 있다.

[0286] 추가로, 화학식 III의 화합물과 폴리이소시아네이트의 반응 생성물에 대해서도 유사하게 고려되고, 즉 반응 조건에 따라 "균일한 화합물", "혼합 화합물", 또한 이들 둘 다의 혼합물이 얻어질 수 있다.

[0287] 에스테르교환 반응은 당업자에게 공지된 조건 하에 수행할 수 있다. 이들은, 예를 들어 에스테르 화합물을 도입되는 알코올의 존재 하에 가열하면서, 생성된 저분자량 메탄올 또는 에탄올을 반응 혼합물로부터 증류시키는 것을 포함한다. 저분자량 알코올의 증류는, 예를 들어 반응 용기에 진공을 적용함으로써 촉진시킬 수 있다. 많은 경우에, 에스테르교환 반응을 촉진시키고 저온의 이용을 가능하게 하는 촉매를 사용하는 것이 유리하다. 유용한 촉매는, 예를 들어 루이스(Lewis) 또는 브뢴스테드(Bronsted) 산, 루이스 또는 브뢴스테드 염기 또는 친핵체 또는 금속 염이다 (예를 들어, 문헌 [A. G. Grasa et al., Synthesis (2004), (7), 971]; [J. Otera et al., Ace. Chem. Res. (2004), 37, 288]; [H. E. Hoydonckx et al., Topic in Catalysis (2004), 27]; [O. A. Mascaretti et al., Aldrichimica Acta (1997), 30, 55]; [R. Sridharan et al., J. Scient. & Indust. Research (1974), 33, 178] 참조). 또한, 빈번하게는 적합한 효소를 사용하여 에스테르교환 반응을 촉진시킨다 (예를 들어, 문헌 [E. Santaniello et al., Current Org. Chem (2006), 10, 1059]; [S. Negishi, Handbook of Industrial Biocatalysis, CRC Press, (2005), 12/1-12/14]; [H. J. Altenbach, Nachrichten aus Chemie, Technik, und Laboratorium (1988), 36(10), 1114] 참조).

[0288] X가 N(R₁₀)인 화합물을 제조하기 위해서는, 즉 아미드기를 도입하기 위해서는, 적합한 아미드기를 갖는 상응하는 화합물 (VII)을 출발 물질로서 사용할 수 있다. 많은 경우에, X가 산소이고, A가 메틸 또는 에틸인 화합물 (VII)과의 상기 반응을 수행한 후에, 당업자에게 공지된 통상의 가아민분해 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다.

[0289] 가아민분해 반응은 당업자에게 공지된 조건 하에 수행할 수 있다. 이들은, 예를 들어 에스테르 화합물을 도입되는 아민의 존재 하에 가열하면서, 생성된 저분자량 메탄올 또는 에탄올을 반응 혼합물로부터 증류시키는 것을 포함한다. 저분자량 알코올의 증류는, 예를 들어 반응 용기에 진공을 적용함으로써 촉진시킬 수 있다. 많은 경우에, 에스테르교환 반응을 촉진시키고 저온의 이용을 가능하게 하는 촉매를 사용하는 것이 유리하다. 유용한 촉매는, 예를 들어 시안화물 또는 안정한 카르벤이다 (문헌 [T. Hoegberg et al., J. Org. Chem. (1987), 52, 2033]; [M. Movassaghi et al., Org. Lett. (2005), 7, 2453]). 또한, 효소를 사용하여 가아민분해 반응을 촉진시킬 수 있다 (예를 들어, 문헌 [V. Gotor-Fernandez, Current Organic Chemistry (2006), 10(10), 1125-1143] 참조).

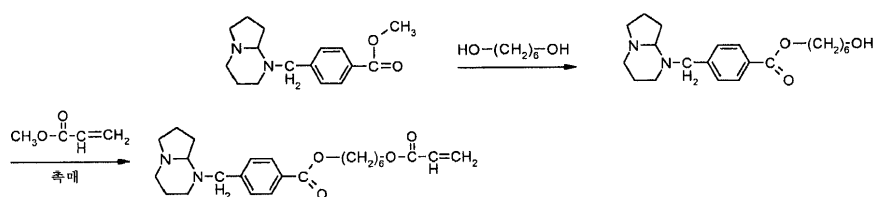
[0290] 다른 유용한 촉매는 4족 금속 알콕시드-활성화제 착물이다 (문헌 [C. Han et al., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10039] 참조).

[0291] 예를 들어, 에스테르를 일관능성 아민, 예컨대 알킬아민 또는 알케닐아민과, 또는 다관능성 아민, 예컨대 폴리 에틸렌-이민, 예컨대 루파솔(LUPASOL)® FG (바스프 아게(BASF AG) 제공)와 반응시킬 수 있다.

[0292] 에스테르교환 반응에 대한 출발 물질의 예를 하기에 기재하였다.

[0293] A가 추가의 관능기를 갖는 치환체를 나타내는 경우, 상기 관능기는 상기 관능기와의 반응에 적합한 시약을 사용한 반응에 의해 당업자에게 공지된 방식으로 추가로 변형시킬 수 있다.

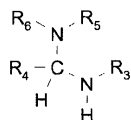
[0294] 예:



[0295]

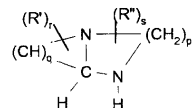
[0296] 화학식 II의 화합물은, 예를 들어 화학식 VI 또는 VIa의 화합물을 화학식 IX의 화합물과 반응시키고, 제2 단계에서, 화학식 X의 포스포늄 염을 사용하여 상기에서 얻어진 반응 생성물과의 비티히(Wittig) 반응을 수행함으로써 제조한다.

[0297] <화학식 VI>



[0298]

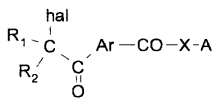
[0299] <화학식 VIa>



[0300]

[0301] 상기 식에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R' , R'' , p , q , r 및 s 는 상기에 정의된 바와 같다 (바람직한 의미 포함).

[0302] <화학식 IX>



[0303]

[0304] 상기 식에서,

[0305] R_1 , R_2 , Ar 및 X 는 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),

[0306] hal 은 Cl , Br , I , $OCOR_{20}$ 또는 OSO_2R_{20} 이다.

[0307] <화학식 X>

[0308] $R_7R_8CH-P(페닐)_3^+ Z^-$

[0309] 상기 식에서, R_7 및 R_8 은 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 의미 포함), Z 는 F , Cl , Br , I 또는 테트라플루오로보레이트이다.

[0310] 적합한 비티히 시약 (포스포늄 염)은 상업적으로 입수가능하고, 예를 들어 문헌 [Lancaster Chemical Catalogue, Appendix 1, pages A2-A6]에 언급되어 있다. 그 예로는, 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 에틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄 요오다이드, n -프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, n -부틸트리페닐포스포늄 클로라이드, n -부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 이소부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n -아밀-트리페닐포스포늄 브로마이드, 이소아밀트리페닐포스포늄 브로마이드, n -헥실트리페닐포스포늄 브로마이드, n -헵틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n -옥틸트리페닐포스포늄 브로마이드, n -노닐트리페닐포스포늄 브로마이드, n -데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n -운데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n -도데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n -테트라데실트리페닐포스포늄 브로마이드, n -헥사데실트리페닐포스포늄 브로마이드, 트리메틸실릴메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-디메틸아미노에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-클로로에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-히드록시에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 3-브로모프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-브로모부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-(1,3-디옥산-2-일)에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 시클로프로필메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-카르복시부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-카르보에톡시부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-펜틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 5-헥세닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 3-페닐프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 에틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 트리메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 테트라메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 펜타메틸렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 이소프로필트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-부틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-아밀트리페닐포스포늄 브로마이드, 시클로프로필트리페닐포스포늄 브로마이드, 시클로헵틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 시클로헥실트리페닐포스포늄 브로마이드, 시클로헵틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 알릴트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-메틸알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 3-메틸알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 3,3-디메틸알릴트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-부텐-1,4-비스(트리페닐포스포늄 클로라이드), 신나밀트리페닐포스포늄 클로라이드, 신나밀트리페닐포스포늄 브로마이드, 프로파르길트리페닐포스포늄 브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트

리페닐포스포늄 브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄 요오다이드, 2-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 2-메틸벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 3-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-메틸벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-메틸벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-히드록시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-메톡시벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-에톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-부톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-플루오로벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-클로로벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-브로모벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 4-시아노벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 4-카르보메톡시벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 2-니트로벤질트리페닐포스포늄 브로마이드 수화물, 4-니트로벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, o-크실릴렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), p-크실릴렌비스(트리페닐포스포늄 클로라이드), p-크실릴렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드), 1-나프틸메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤즈히드릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 히드록시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 메톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 클로로메틸트리페닐포스포늄 요오다이드, 메틸티오메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 페닐티오메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 1,3-디티안-2-일트리페닐포스포늄 클로라이드, 포르밀메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 아세트닐트리페닐포스포늄 클로라이드, 아세트닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 페나실트리페닐포스포늄 브로마이드, α-메틸페나실트리페닐포스포늄 브로마이드, 카르보메톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 카르보메톡시메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 카르보에톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 카르보에톡시메틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 1-카르보에톡시에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 메틸 4-(트리페닐포스포니오)크로토네이트 브로마이드, 1-카르보에톡시시클로프로필트리페닐포스포늄 테트라플루오로보레이트, 시아노메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 2-(트리페닐포스포라닐리덴)숙신산 무수물, 9-플루오레닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 비닐트리페닐포스포늄 브로마이드, 또는 1,2-비닐렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드)가 있다.

[0311] 화학식 VI, VIa의 화합물과 화학식 IX의 화합물의 반응은 자체 공지된 방식으로 수행된다. 유리하게는, 용매 또는 용매의 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 할로젠화 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등, 및 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등, 및 이러한 용매의 혼합물을 사용한다.

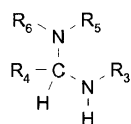
[0312] 반응은 적절하게는 -10℃ 내지 100℃의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. 10℃ 내지 50℃의 반응 온도가 바람직하다.

[0313] 비티히 반응은, 예를 들어 통상의 방식으로 수행된다. 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 할로젠화 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등, 및 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등, 및 이들 용매의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다.

[0314] 반응은 -10℃ 내지 100℃의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. 범위는 바람직하게는 10℃ 내지 70℃이다.

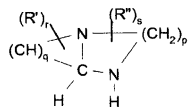
[0315] 또한, 화학식 II의 화합물은, 예를 들어 화학식 VI 또는 VIa의 화합물과 화학식 VII의 화합물의 반응에 대해 상기에 기재된 바와 같이, 당업자에게 공지된 반응 조건 하에 화학식 VI 또는 VIa의 화합물을 화학식 XII의 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0316] <화학식 VI>



[0317]

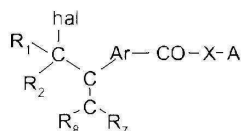
[0318] <화학식 VIa>



[0319]

[0320] 상기 식에서, R₃, R₄, R₅, R₆, R', R'', p, q, r 및 s는 상기에 정의된 바와 같다 (바람직한 의미 포함).

[0321] <화학식 XII>



[0322]

[0323] 상기 식에서,

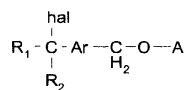
[0324] R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , Ar 및 X 는 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),

[0325] hal 은 Cl , Br , I , OCOR_{20} 또는 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$ 이다.

[0326] n 이 1 초과인 화합물은, 화학식 IX의 1가 화합물 대신에 적절한 n 가 출발 물질을 사용하여 유사한 방식으로 제조한다. 즉, 적절한 n -할로겐화물을 사용한다. 또다른 방법은, 먼저 모노에스테르를 제조하고, 적절한 $\geq n$ -관능성 폴리알콜 또는 $\geq n$ -관능성 폴리아민을 사용한 에스테르교환 또는 가아민분해에 의해 n 가 기를 도입하는 것이다.

[0327] 화학식 III의 화합물을 제조하는 방법은 화학식 I의 화합물에 대해 상기에 기재된 방법과 유사하다. 그러나, 화학식 VII의 출발 물질이 화학식 XI의 화합물로 대체된다.

[0328] <화학식 XI>



[0329]

[0330] 상기 식에서,

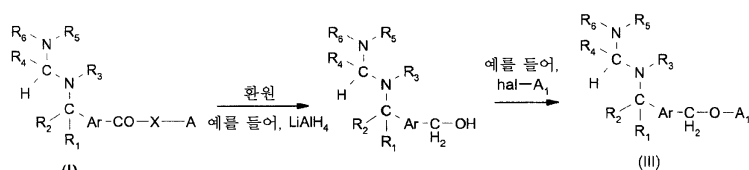
[0331] R_1 , R_2 , Ar 및 A_1 은 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),

[0332] hal 은 할로겐 원자, OCOR_{20} 또는 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$ 이며,

[0333] R_{20} 은 1개 이상의 C_1 - C_4 알킬 또는 플루오르로 치환된 C_1 - C_8 알킬, 퍼플루오로알킬 또는 아틸이다.

[0334] hal 은 바람직하게는 브롬 또는 염소이다.

[0335] 화학식 III의 화합물을 제조하는 또다른 방법은, 화학식 I의 화합물의 에스테르 성분을, 예를 들어 리튬 알루미늄 하이드라이드, 리튬 보로하이드라이드, 에탄올 중 나트륨 (부보-블랑(Bouveault-Blanc) 절차), 아크로산구리와 같은 적합한 촉매 상에서의 수소화, 또는 당업자에게 공지된 다른 방법에 의해 상응하는 알콜로 환원시키고, 이어서 자체 공지된 반응, 예를 들어 치환 또는 부가 반응을 통해 A_1 을 도입하는 것이다.



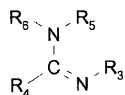
[0336]

[0337] 상기에 나타난 반응은 통상의 화학을 기초로 하고, 당업자는 이에 익숙하며, 선택될 적절한 조건을 인지한다.

[0338] 이들은, 예를 들어 윌리엄슨(Williamson) 에테르 합성 조건 하에서의 에테르 형성, 적합한 카르복실산 또는 카르복실산 클로라이드에 의한 에스테르화, 적합한 에스테르에 의한 에스테르교환, 카프로락톤과 같은 시클릭 에스테르의 개환, 이소시아네이트 또는 에폭시드에 대한 부가 반응을 포함한다 (이에 제한되지는 않음). n 이 1 초과인 화합물은, hal-A_1 과 같은 1가 화합물 대신에 적절한 n 가 출발 물질을 사용하여 유사한 방식으로 제조한다. 즉, 예를 들어 적절한 n -할로겐화물, n -카르복실산, n -카르복실산 클로라이드, n -카르복실산 에스테르, n -이소시아네이트, 또는 n -에폭시드가 알콜기의 상기한 반응에 사용된다.

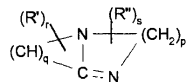
[0339] 추가로, 화학식 III의 화합물은, 화학식 V 또는 Va의 화합물을 화학식 VII의 화합물과 반응시키고, 반응 생성물을 후속 환원시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0340] <화학식 V>



[0341]

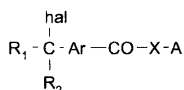
[0342] <화학식 Va>



[0343]

[0344] 상기 식에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R' , R'' , p , q , r 및 s 는 상기에 정의된 바와 같다 (바람직한 정의 포함).

[0345] <화학식 VII>



[0346]

[0347] 상기 식에서,

[0348] R_1 , R_2 , Ar 및 X 는 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함),

[0349] hal 은 할로겐 원자, OCOR_{20} 또는 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$ 이며,

[0350] R_{20} 은 1개 이상의 C_1 - C_4 알킬 또는 플루오르로 치환된 C_1 - C_8 알킬, 퍼플루오로알킬 또는 아틸이다.

[0351] " hal "은 바람직하게는 브롬 또는 염소이다.

[0352] n 이 1이고, A_1 이 H인 화학식 III의 화합물은 이러한 반응 순서로 얻어진다. 이들 화합물은, 당업자에게 공지되고 상기에서 논의된 방법에 의해, n 이 1 내지 10이고, A_1 이 상기에 정의된 바와 같고 (바람직한 정의 포함) H가 아닌 화학식 III의 화합물로 추가로 변형시킬 수 있다.

[0353] 상기한 반응으로부터 4급 암모늄 염이 생성된다. 상기 염은 분리되거나, 또는 적절한 환원제로의 처리에 의해 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물로 직접 전환될 수 있다. 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 환원은 당업자에게 공지된 각종 방법에 따라 수행할 수 있다. 적합한 환원제는, 예를 들어 금속 수소화물, 예컨대 리튬 알루미늄 하이드라이드, 나트륨 보로하이드라이드, 나트륨 시아노보로하이드라이드 또는 디부틸알루미늄 하이드라이드이다. 적절한 활성화제와 조합된 폴리메틸히드로실록산과 같은 환원제가 또한 적합하다 (문헌 [Lawrence et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.(1999), 3381]). 추가로, 당업계에서 통상적이고 당업자에게 공지된 금속 촉매를 사용하여, 수소에 의해 촉매적 환원을 수행할 수 있다.

[0354] 환원 조건은, 반응 생성물의 보다 더 반응성인 임모늄기 및 보다 덜 반응성인 $-\text{CO}-\text{X}-\text{A}$ 기 둘 다가 동시의 또는 연속되는 반응 단계에서 1-반응기 반응으로 환원되는 방식으로 선택되어야 한다. 이는 당업자에게 공지된 조건 하에, 예를 들어 3 몰당량 이상, 바람직하게는 그 이상의 몰당량의 금속 수소화물, 예컨대 나트륨 보로하이드라이드 또는 리튬 알루미늄 하이드라이드를 사용함으로써 달성될 수 있다. A_1 이 H인 1가 ($n = 1$) 화합물 (III)은 이들 조건 하에 얻어진다. 이들 화합물은 상기한 반응에 의해 1가 ($n = 1$) 또는 다가 ($n > 1$)로 추가로 변형될 수 있다.

[0355] 용매 또는 용매의 혼합물, 예를 들어 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 테트라히드로푸란을 사용하는 것이 적절하다. 특정 조건 하에서는, 사용되는 염기에 따라, 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올 등이 또한 적합하다.

[0356] 반응은, 예를 들어 -30°C 내지 $+100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다. -10°C 내지 $+30^\circ\text{C}$ 의 범위가 바람직하다.

[0357] A_1 이 알카노일, 알케노일 또는 아로일인 화학식 III의 화합물을 제조하기 위해서는, 즉 다른 에스테르기를 도입

하기 위해서는, n 이 1이고, A_1 이 H인 상응하는 화합물 (III)을 당업자에게 공지된 통상의 에스테르교환 반응시킬 수 있다.

[0358] 적합한 $\geq n$ -관능성 폴리에스테르를 사용하여 에스테르교환 반응을 수행하여 n 가 기를 도입한다. 적합하게는, 일반적으로 모든 알콜 또는 아민기가 에스테르화 또는 아미드화 반응에 참여하는 것은 아니기 때문에 " $\geq n$ " = " n 초과"-관능성 폴리알콜 또는 폴리아민을 사용한다.

[0359] 화학식 I 및 II의 화합물에 대해 상기에서 논의된 것과 유사하게, 또한 여기서도 반응 조건, 예를 들어 n 이 1이고, A_1 이 H인 출발 화합물 III 및 다관능성 에스테르의 비율에 따라, "균일한 화합물", 즉 모든 또는 한정된 수의 다관능성 기가 반응한 화합물, 또한 "혼합 화합물", 즉 상이한 수의 다관능성 기가 반응한 화합물의 혼합물, 또는 "혼합 화합물"의 블렌드가 얻어진다.

[0360] 당업자에게 공지된 조건 하에 에스테르 대신에 락톤이 사용되는 경우, A₁기 내에 락톤 부분이 1회 또는 다수회 도입된 n이 1인 화합물 (III)이 얻어진다.

[0361] 상응하는 가아미노분해 반응에 대해서도 유사하게 고려된다. 예를 들어, A₁이 알킬아미노카르보닐 또는 아릴아미노카르보닐인 화학식 III의 화합물을 제조하기 위해서는, n이 1이고, A₁이 H인 상응하는 화합물 (III)을 당업자에게 공지된 반응 조건 하에 통상적인 이소시아네이트와의 반응으로 처리할 수 있다. 예를 들어 일관능성 이소시아네이트가 우레탄 형성 반응에 사용되는 경우에는, n이 1인 화학식 III의 화합물이 얻어지고, 다관능성 아민 또는 "≥n" = "n 초과"-관능성 이소시아네이트가 반응에 사용되는 경우에는, 반응 조건에 따라 "균일한 화합물", "혼합 화합물", 또한 이들 둘 다의 혼합물이 얻어질 수 있다.

[0362] 상기한 바와 같이, 본 발명의 화학식 I, II 및 III의 광잠재성 염기의 제조에서는 이성질체 혼합물이 형성될 수 있다. 이들 혼합물은, 예를 들어 당업자에게 공지된 통상의 방법에 의해 분리할 수 있다. 그러나, 형성된 이성질체 혼합물 각각을 광잠재성 염기로서 직접 사용할 수도 있다.

[0363] 화학식 I, II 및 III의 화합물의 제조를 위해 상기에 기재된 반응에서 사용되는 화학식 VII, IX 및 XI의 n가 출발 물질을 제조하기 위해서는, 예를 들어 n가 연결기를 갖는 하기에 열거된 화합물이 본원과 관련하여 적합하다.

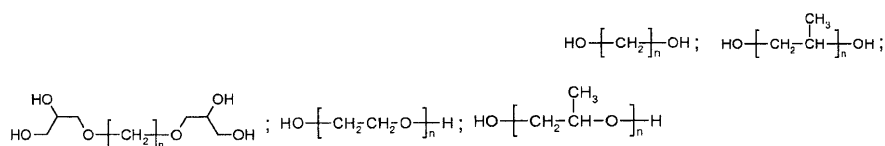
[0364] 예를 들어, 디올을 화학식 VII의 화합물과 반응시켜 상응하는 2가 출발 물질을 얻고, 이어서 이를 화학식 I의 화합물로 반응시킨다.



[0365]

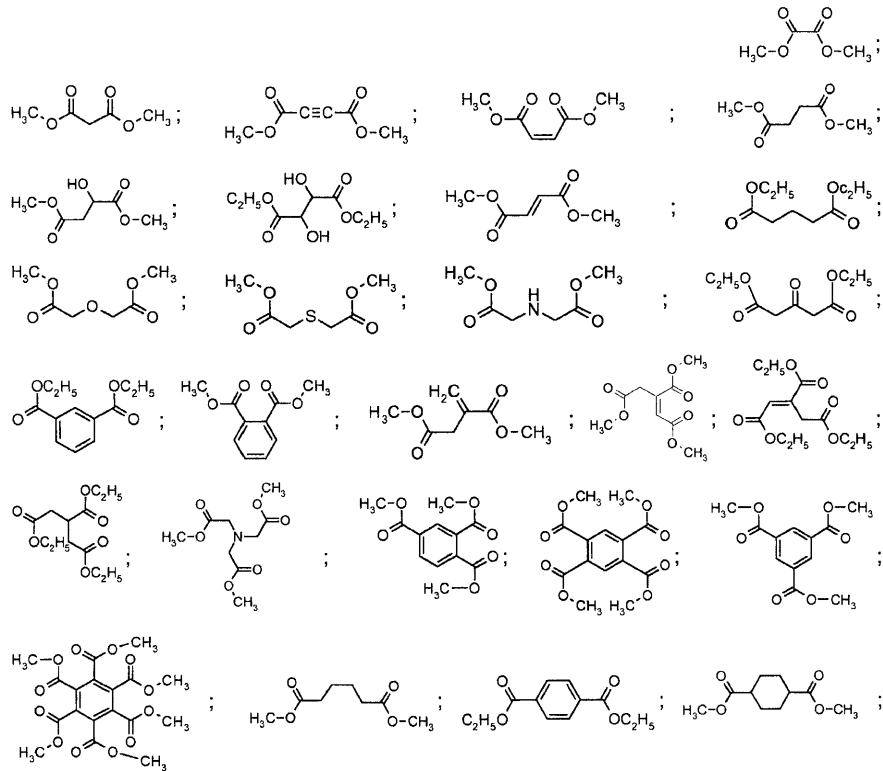
[0366] 화학식 VII, IX 및 XI의 n가 화합물을 제조하기 위한 출발 물질에 대한 하기 목록은 비제한적 범위의 예로서 이해되어야 한다.

[0367] (1) 적합한 디올 및 올리고-알코올의 예:

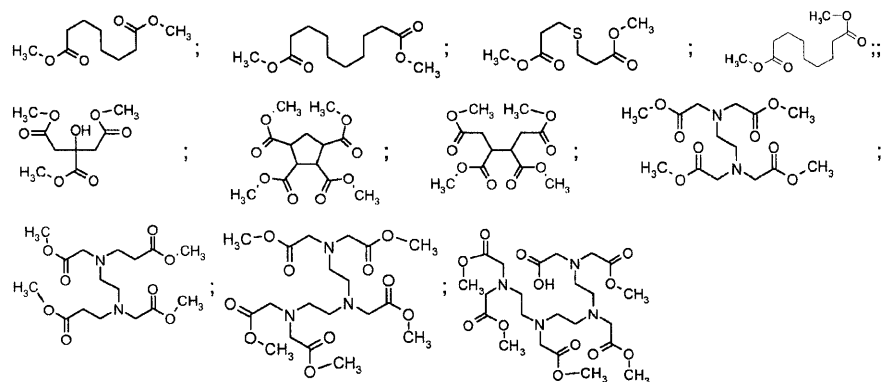


[0368]

[0378] (5) 적합한 디- 및 폴리카복실산 에스테르의 예:



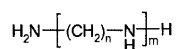
[0379]



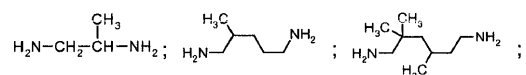
[0380]

[0381] (6) 적합한 디아민 및 폴리아민 (폴리아릴렌 이민)의 예:

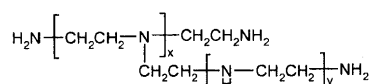
[0382]



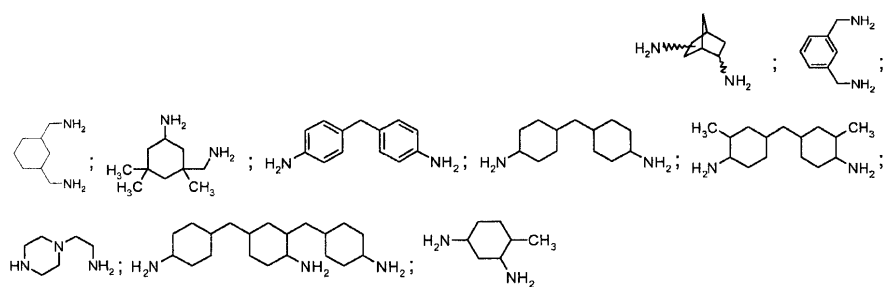
[0383] (여기서, 예를 들어 n은 1 내지 6이고, m은 1 이상임);



[0384]



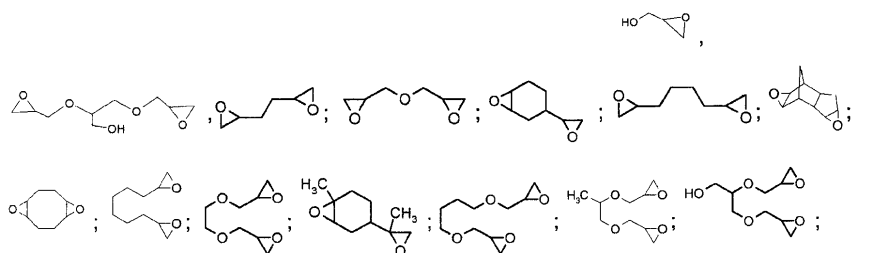
[0385] (여기서, 예를 들어 x 및 y는 1 이상임);



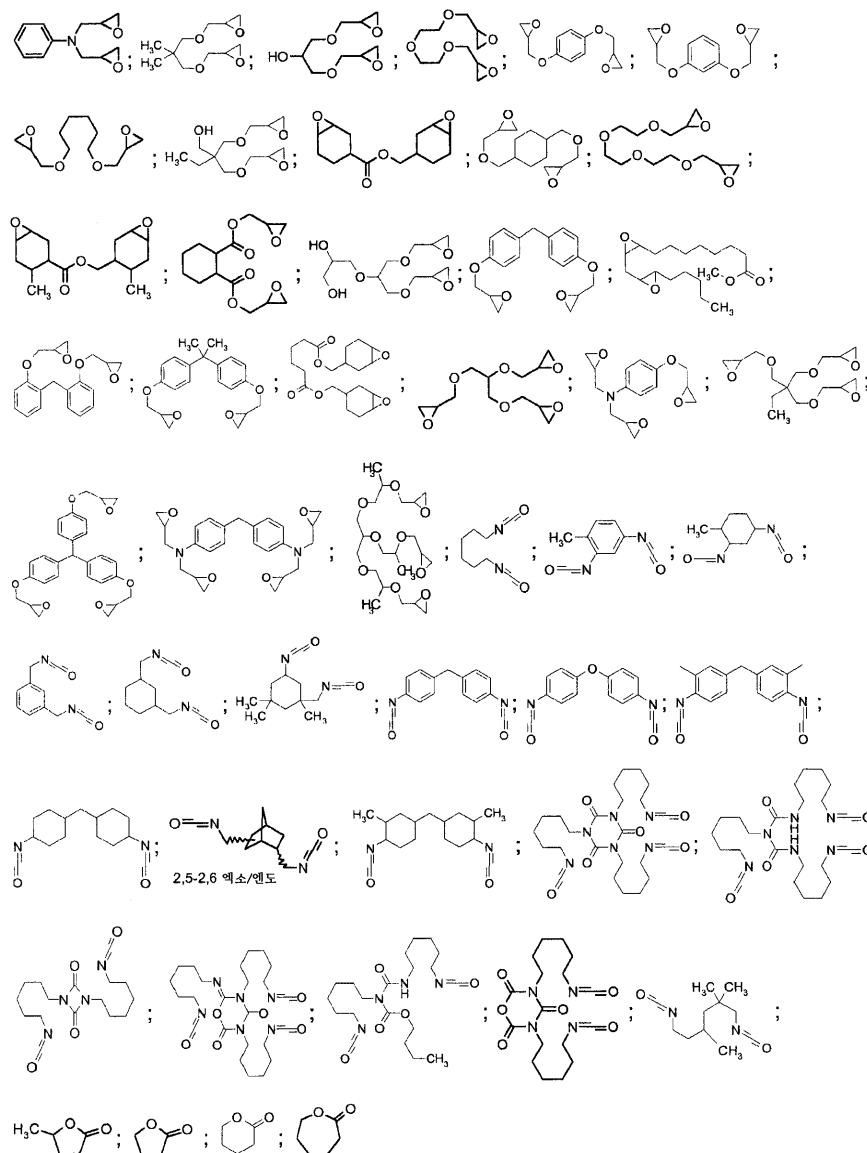
[0386]

[0387]

에폭시드, 이소시아네이트 또는 락톤을 화학식 III의 화합물의 반응에 사용할 수도 있다. 이러한 종류의 적합한 화합물의 예로는,



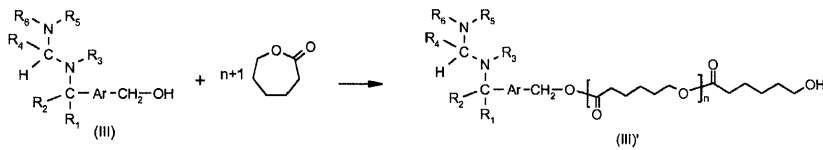
[0388]



[0389]

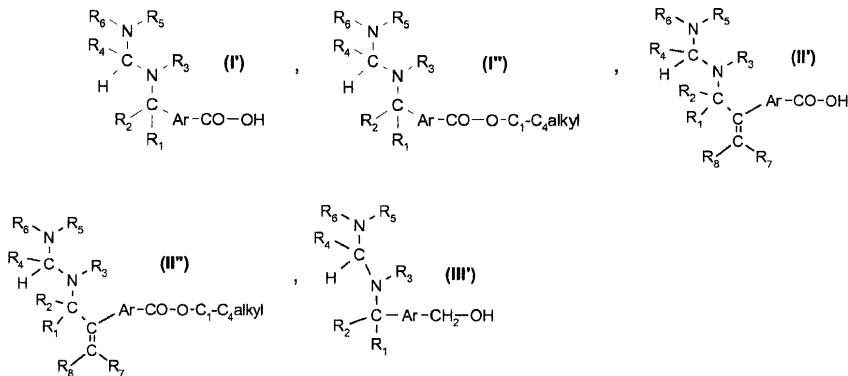
[0390] 이 있다.

[0391] 예를 들어, 락톤과의 반응으로부터 장쇄 치환체를 갖는 상응하는 광잠재성 염기가 형성된다.



[0392]

[0393] X가 O이고; n이 1이며; A가 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬이고; A₁이 수소 또는 C₂-C₁₈-알카노일인 본 발명의 화학식 I, II 및 III의 화합물, 즉 하기 화학식 I', I'', II', II'', III'의 화합물은, 상기 화학식 I, II 또는 III의 화합물과 다관능성 알콜, 아민, 티올, 에폭시드, 카르복실산 클로라이드 또는 카르복실산 에스테르의 반응에 의한 다관능성 광잠재성 아민의 제조를 위한 출발 물질로서 적합하다.



[0394]

[0395] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 Ar은 상기에 정의된 바와 같다.

[0396] 상기와 같은 다관능성 알콜, 아민, 티올, 에폭시드, 카르복실산, 카르복실산 클로라이드 또는 카르복실산 에스테르의 예는 당업계에서 통상적이고, 당업자에게 공지되어 있다. 구체적인 예는 상기에 나타내었다.

[0397] 따라서, 본 발명의 청구대상은 또한,

[0398] X가 O이고;

[0399] n이 1이며;

[0400] A가 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬이고;

[0401] A₁이 수소 또는 C₂-C₁₈-알카노일인,

[0402] 제1항에 따른 화학식 I, II 또는 III의 광잠재성 염기 화합물의, 상기 화학식 I, II 또는 III의 화합물과 다관능성 알콜, 아민, 티올, 에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산 또는 카르복실산 클로라이드의 반응에 의한 다관능성 광잠재성 아민의 제조를 위한 출발 물질로서의 용도이다.

[0403] X가 O이고; n이 1이며; A가 수소 또는 C₁-C₁₈-알킬이고; A₁이 수소 또는 C₂-C₁₈-알카노일인 본 발명의 화학식 I, II 및 III의 광잠재성 염기 화합물, 즉 상기한 바와 같은 화학식 I', I'', II', II'' 및 III'의 화합물은 추가로, 광잠재성 아민기로 말단 캡핑된 올리고머, 예컨대 폴리에스테르 올리고머, 폴리우레탄 올리고머 또는 폴리(카프로락톤) 올리고머의 제조에서 유용한 성분이다.

[0404] 이와 관련하여 올리고머는 비-단량체인 저분자량 중합체 화합물로서 이해되어야 한다. 일반적으로 올리고머의 물성은 하나의 구조적 단위가 첨가되거나 제거되면 무시할 수 없을 정도로 변하지만, 중합체의 경우에는 그렇지 않다. 이와 관련하여 이량체, 삼량체, 사량체 등의 화합물은 올리고머로서 간주되며; 예를 들어, 1000 g/mol 초과 내지 약 10000 g/mol 이하의 분자량을 갖는 화합물이다.

[0405] 따라서, 본 발명의 청구대상은 또한,

[0406] X가 O이고;

- [0407] n 이 1이며;
- [0408] A가 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이고;
- [0409] A_1 이 수소 또는 C_2-C_{18} -알카노일인,
- [0410] 제1항에 따른 화학식 I, II 또는 III의 광잠재성 염기 화합물의, 광잠재성 아민기로 말단 캡핑된 올리고머의 제조를 위한 성분으로서의 용도이다.
- [0411] 본 발명에 따르면, 화학식 I, II 및 III의 화합물은 광잠재성 염기로서 사용될 수 있다.
- [0412] 즉, 화학식 I, II 및 III의 화합물은 전자기 방사선에 노출시 염기를 방출한다. 따라서, 본 발명의 청구대상은 또한, 적절한 경우 감광제 (C)의 존재 하에 제1항에 따른 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 200 nm 내지 650 nm의 파장을 갖는 광을 조사하는 것을 포함하는, 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 광조사에 의한 염기 화합물의 제조 방법; 특히 하기 화학식 V의 화합물의 제조 방법이다.
- [0413] <화학식 V>
- $$\begin{array}{c} R_6-N-R_5 \\ | \\ R_4-C-N-R_3 \end{array}$$
- [0414]
- [0415] 상기 식에서, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 제1항에 정의된 바와 같다.
- [0416] 본 발명은 추가로,
- [0417] (A) 제1항에 따른 화학식 I, II 또는 III의 1종 이상의 광잠재성 염기 화합물; 및
- [0418] (B) 염기-촉매화 부가, 축합 또는 치환 반응이 가능하거나, 염기-촉매화 반응에 의해 상이한 형태로 전환되는 1종 이상의 유기 화합물
- [0419] 을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0420] 염기-촉매화 중합, 부가, 축합 또는 치환 반응은 저분자량 화합물 (단량체)를 사용하여, 올리고머를 사용하여, 중합체 화합물을 사용하여, 또는 상기 화합물의 혼합물을 사용하여 수행할 수 있다. 본 발명의 공개시제를 사용하여 단량체 및 올리고머/중합체 둘 다에 대해 수행가능한 반응의 예는, 노예베나겔(Knoevenagel) 반응 및 마이클 부가 반응 또는 폴리(이소시아네이트)와의 폴리올의 부가 반응이다. 적절한 경우, 이소시아네이트 또는 아크릴로일옥시실란 또는 아실옥시실란의 염기-촉매화 가교의 경우 대기 중 습기와 같은 추가의 성분의 존재가 반응을 위해 유리하거나 필수적이다. 이는, 예를 들어 EP 1092757에 개시되어 있다. 또한, 가교 반응이 일어나는 화합물의 일부는 블록킹된 형태로 존재할 수 있다. 전형적인 예는, 유럽 특허 출원 제06121469.8호 (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 개시된 바와 같은 블록킹된 이소시아네이트이다. 추가의 예는 하기에 나 타내었다.
- [0421] 성분 (B)가 염기-촉매화 반응에 의해 중합되거나 가교되는 유기 물질인 조성물이 특히 중요하다.
- [0422] 상기 유기 물질은 일관능성 또는 다관능성 단량체, 올리고머 또는 중합체 형태로 존재할 수 있다.
- [0423] 특히 바람직한 올리고머/중합체 시스템은, 코팅 및 접착제 산업에서 통상적이고 당업자에게 공지되어 있는 바와 같은 결합제이다.
- [0424] 이러한 종류의 염기-촉매화가능한 결합제의 예는,
- [0425] a) 알콕시실란 및/또는 알콕시실록산 측기를 갖는 아크릴 공중합체 (예를 들어, US 4772672, US 4444974 또는 EP 1092757에 기재된 중합체이며, 그의 적용은 WO 2005/100482 A1에 기재되어 있음);
- [0426] b) 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0427] c) 티올, 아미노, 카르복실 및/또는 무수물기를 함유하는 관능성 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭시드를 포함하는 2-성분 시스템 (예를 들어, EP 898202에 기재됨);
- [0428] d) 플루오르-변형된 또는 실리콘-변형된, 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르

및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;

- [0429] e) (폴리)케티민 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0430] f) (폴리)케티민 및 불포화 아크릴 수지 또는 아세토아세테이트 수지 또는 메틸 α -아크릴아미도메틸글리콜레이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0431] h) (폴리)옥사졸리딘 및 무수물기를 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 불포화 아크릴 수지 또는 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0432] i) 에폭시-관능성 폴리아크릴레이트 및 카르복실 함유 또는 아미노 함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0433] l) 알릴 글리시딜 에테르 기재의 중합체;
- [0434] m) (폴리)알콜 및/또는 (폴리)티올 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0435] n) α , β -에틸렌계 불포화 카르보닐 화합물, 및 주쇄 내에 또는 측쇄 내에 또는 이들 둘 다에 존재하는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체 (예를 들어, EP 161697에 (폴리)말로네이트기에 대해 기재되어 있음) (활성화된 CH_2 기를 함유하는 다른 화합물은 (폴리)아세토아세테이트 및 (폴리)시아노아세테이트임)를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0436] o) 주쇄 내에 또는 측쇄 내에 또는 이들 둘 다에 존재하는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체, 또는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체, 예컨대 (폴리)아세토아세테이트 및 (폴리)시아노아세테이트, 및 폴리알데히드 가교제, 예컨대 테레프탈알데히드를 포함하는 2-성분 시스템 (이러한 시스템은, 예를 들어 문헌 [Urunkar et al., Polym. Prepr. (1994), 35, 933]에 기재되어 있음);
- [0437] p) 블록킹된 이소시아네이트 및 수소 공여체를 포함하는 2-성분 또는 1-성분 시스템 (이러한 시스템은, 예를 들어 유럽 특허 출원 제06121469.8호에 기재되어 있고, 그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨);
- [0438] q) 티올 마이클 시스템 (그 예는, 문헌 [F. Celliesi et al., in Biomaterials (2004), 25(21), 5115]에 기재되어 있음)
- [0439] 이다.
- [0440] 이러한 부류의 염기-촉매화가능한 결합제 중에서,
- [0441] a) 알콕시실란 및/또는 알콕시실록산 측기를 갖는 아크릴 공중합체 (예를 들어, US 4772672, US 4444974 또는 EP 1092757에 기재된 중합체);
- [0442] b) 히드록실 함유 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 및 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0443] c) 티올, 아미노, 카르복실 및/또는 무수물기를 함유하는 관능성 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭시드를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0444] i) 에폭시-관능성 폴리아크릴레이트 및 카르복실 함유 또는 아미노 함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0445] m) (폴리)알콜 및/또는 (폴리)티올 및 (폴리)이소시아네이트를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0446] n) α , β -에틸렌계 불포화 카르보닐 화합물, 및 주쇄 내에 또는 측쇄 내에 또는 이들 둘 다에 존재하는 활성화된 CH_2 기를 함유하는 중합체를 포함하는 2-성분 시스템;
- [0447] p) 블록킹된 이소시아네이트 및 수소 공여체를 포함하는 2-성분 또는 1-성분 시스템 (이러한 시스템은, 하기에 기재되고, 또한 예를 들어 그 개시내용이 본원에 참고로 도입되는 유럽 특허 출원 제06121469.8호에 기재되어 있음);
- [0448] q) 티올 마이클 시스템
- [0449] 이 특허 바람직하다.

- [0450] α, β -에틸렌계 불포화 카르보닐 화합물 및 (폴리)말로네이트를 포함하는 2-성분 시스템 및 그의 제법은 EP 161687에 기재되어 있다. 말로네이트기는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 에폭시 수지, 폴리아미드 또는 폴리비닐 중합체의 주쇄 내에 또는 측쇄 내에 결합될 수 있다. α, β -에틸렌계 불포화 카르보닐 화합물은 카르보닐기에 의해 활성화된 임의의 이중 결합을 가질 수 있다. 그 예로는, 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 또는 아미드가 있다. 에스테르기 내에는, 추가의 히드록실기가 존재할 수도 있다. 디에스테르 및 트리에스테르 또한 가능하다.
- [0451] 전형적인 것은, 예를 들어 헥산디올 디아크릴레이트 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다. 아크릴산 대신에, 예를 들어 크로톤산 또는 신남산과 같은 다른 산 및 이들의 에스테르 또는 아미드를 사용할 수도 있다.
- [0452] 시스템의 성분들은 실온에서 염기 촉매작용 하에 서로 반응하여 다수의 용도에 적합한 가교된 코팅 시스템을 형성한다. 이미 우수한 그의 내후 안정성으로 인해, 이는 또한 예를 들어 외부 용도에 적합하고, 필요한 경우 UV 흡수제 및 다른 광 안정화제에 의해 추가로 안정화될 수 있다.
- [0453] 본 발명의 조성물에서 추가의 적합한 성분 (B)는 에폭시 시스템을 포함한다. 에폭시 수지 성분 B)를 포함하는 본 발명의 경화성 혼합물의 제조에 적합한 에폭시 수지는 에폭시 수지 기술분야에서 통상적인 에폭시 수지이다. 이러한 수지의 예로는, 분자 내에 2개 이상의 카르복실기를 갖는 화합물을 각각 에피클로로히드린 또는 β -메틸 에피클로로히드린과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 폴리글리시딜 에스테르 및 폴리(β -메틸글리시딜) 에스테르가 있다. 반응은 적절하게는 염기의 존재 하에 수행된다.
- [0454] 분자 내에 2개 이상의 카르복실기를 갖는 화합물로서는 지방족 폴리카르복실산을 사용할 수 있다. 이러한 폴리카르복실산의 예로는, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤산 또는 이량체 또는 삼량체화된 리놀레산이 있다. 그러나, 시클로지방족 폴리카르복실산, 예컨대 테트라히드로프탈산, 4-메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산을 사용할 수도 있다. 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산 등의 방향족 폴리카르복실산을 사용할 수도 있다.
- [0455] 폴리글리시딜 에테르 또는 폴리-(β -메틸글리시딜) 에테르는, 알칼리 조건 하에, 또는 산성 촉매의 존재 하에, 이어서 알칼리 처리하여, 2개 이상의 유리 알콜계 히드록실기 및/또는 페놀계 히드록실기를 함유하는 화합물을 각각 에피클로로히드린 또는 β -메틸-에피클로로히드린과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0456] 이러한 유형의 글리시딜 에테르는, 예를 들어 비시클릭 알콜로부터, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올 또는 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨로부터, 또한 폴리에피클로로히드린으로부터 유도된다. 그러나, 이들은 또한, 예를 들어 시클로지방족 알콜, 예컨대 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)-메탄 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판으로부터 유도되거나, 또는 방향족 핵, 예컨대 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄을 갖는다. 글리시딜 에테르는 또한, 예를 들어 단핵 페놀로부터, 예컨대 레조르시놀 또는 히드로퀴논으로부터 유도될 수 있거나, 또는 다핵 페놀, 예컨대 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-디히드록시바이페닐, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시-페닐)프로판을 재료로 하고, 또한 알데히드, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로랄 또는 푸르푸르알데히드의, 페놀류, 예컨대 페놀과의, 또는 염소 원자 또는 C₁-C₉알킬기로 핵에서 치환된 페놀류, 예컨대 4-클로로페놀, 2-메틸페놀, 또는 4-tert-부틸페놀과의 축합에 의해, 또는 비스페놀과의 축합 (상기에 특정된 유형의 것들)에 의해 얻을 수 있는 노볼락으로부터 유도된다.
- [0457] 폴리(N-글리시딜) 화합물은 2개 이상의 아민 수소 원자를 함유하는 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물의 탈염화수소에 의해 얻을 수 있다. 이들 아민은, 예를 들어 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄이다.
- [0458] 그러나, 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 시클로알킬렌우레아, 예컨대 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 히단토인, 예컨대 5,5-디메틸히단토인의 디글리시딜 유도체를 포함한다.
- [0459] 폴리-(S-글리시딜) 화합물의 예는, 디티올, 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-메르캅토메틸페닐) 에테르로부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체이다.

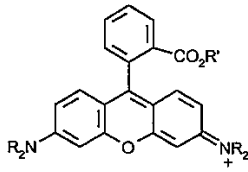
- [0460] 시클로지방족 에폭시 수지의 예는, 비스(2,3-에폭시시클로펜틸) 에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄 및 3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트이다.
- [0461] 그러나, 1,2-에폭시드기가 상이한 헤테로원자 및/또는 관능기에 결합된 에폭시 수지를 사용할 수도 있고, 이들 화합물은, 예를 들어 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산의 글리시딜 에테르 글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 및 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판올을 포함한다.
- [0462] 성분 (B)로서 에폭시 수지의 혼합물을 사용할 수도 있다. 따라서, 또한 본 발명에 따르면, 조성물이 성분 (B)로서 에폭시 수지 또는 상이한 에폭시 수지의 혼합물을 포함한다.
- [0463] 본 발명의 광잠재성 염기는 이소시아네이트 기재의 배합물을 경화시키기에 특히 적합하다. 본 발명에 따른 광잠재성 염기 화합물을 사용하면, 상기 시스템에서의 개선된 안정성이 제공되고, 향상된 경화 속도가 달성된다. 이소시아네이트 배합물은, 예를 들어 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트를 블로킹된 형태로 포함할 수 있다.
- [0464] 따라서, 성분 (B)로서 (폴리)알콜 및/또는 폴리티올 및 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 (여기서, 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트는 임의로는 (폴리)블로킹된 이소시아네이트 또는 (폴리)블로킹된 이소티오시아네이트임)를 포함하는 조성물이 특히 중요하다.
- [0465] 블로킹된 이소시아네이트는 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어 개설했던 문헌 [D.A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 41 (2001), 1-83], 및 [C. Guertler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe+Lack 2004, 110(12), 34] (이들 두 문헌 모두 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다.
- [0466] 본원에서 용어 "이소시아네이트" 및 "이소티오시아네이트"는 모노- 및 폴리이소시아네이트 및 모노- 및 폴리이소티오시아네이트를 지칭한다.
- [0467] 일반적으로, 상기 용어는 1개 이상의 $-N=C=Y$ (여기서, Y는 산소 또는 황임)기를 함유하는 임의의 화합물을 포함한다. 본 발명에 적합한 폴리이소시아네이트의 예로는, 지방족 화합물, 예컨대 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 1,2-프로필렌, 1,2-부틸렌, 2,3-부틸렌, 1,3-부틸렌, 에틸리렌 및 부틸리렌 디이소시아네이트가 포함된다. 추가로, 시클로알킬렌 디이소시아네이트, 예컨대 1,3-시클로펜탄, 1,4-시클로헥산, 및 1,2-시클로헥산 디이소시아네이트가 사용될 수 있다. 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 m-페닐렌, p-페닐렌, 4,4'-디페닐, 1,5-나프탈렌 및 1,4-나프탈렌 디이소시아네이트, 또한 지방족-방향족 디이소시아네이트, 예컨대 4,4'-디페닐렌 메탄, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 또는 이들의 혼합물, 4,4'-톨루이딘, 및 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트 또한 적합하다. 치환된 아릴 또는 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 디아니시딘 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르 디이소시아네이트 및 클로로디페닐렌 디이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이트메탄, 1-메틸-2,4-디이소시아네이트시클로헥산, 클로로페닐렌 디이소시아네이트, 디페닐-메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 추가로, 트리이소시아네이트, 예컨대 트리페닐 메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 1,3,5-트리이소시아네이트 벤젠 및 2,4,6-트리이소시아네이트 톨루엔을 사용할 수도 있다. 추가의 테트라이소시아네이트, 예컨대 4,4'-디페놀-디메틸 메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트, 또한 다른 이소시아네이트, 예컨대 크실릴렌-디이소티오시아네이트, 이소프로필벤젠-디이소시아네이트 및 중합된 폴리이소시아네이트, 예컨대 톨루렌 디이소시아네이트 이량체 및 삼량체; 디아니시딘 디이소시아네이트 (CAS 등록 번호 91-93-0); 톨루이딘 디이소시아네이트 (CAS 등록 번호 91-97-4); 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 비우레트 (CAS 등록 번호 4035-89-6); 이소포론 디이소시아네이트 (CAS 등록 번호 4098-71-9); 중합체 디페놀 에탄 디이소시아네이트 (CAS 등록 번호 9016-87-9) 또는 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트를 사용할 수 있다. 각종 이소시아네이트의 혼합물, 특히 2, 3 또는 4 성분 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0468] 유기 폴리이소시아네이트는, 폴리올이 이소시아네이트기(들)을 함유하도록 폴리올 및 폴리이소시아네이트로부터 유도된 예비중합체일 수도 있다 (여기서, 폴리올은 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 간단한 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜을 비롯한 글리콜, 또한 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산트리올, 펜타에리트리톨 등을 포함함).
- [0469] 적합한 이소시아네이트 성분에 대한 상기 요약은 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어선 안되며, 단지 예시적 목록으로서 이해되어야 한다.

- [0470] 본원에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 성분 (B)의 이소시아네이트는 블록킹된 이소시아네이트를 포함하며, 즉 반응성 이소시아네이트기가 임의의 적합한 블록킹제와 반응한다.
- [0471] 또한, 성분 (B)의 예로는 비스(시클릭 우레아)가 있다. 이들은 블록킹된 지방족 디이소시아네이트이며, 반응성 이소시아네이트기의 방출시 부산물이 형성되지 않기 때문에 일부 실시양태에서 바람직하다. 이들 화합물은 자체 블록킹된 이소시아네이트로서 언급될 수 있다. 이들 비스-시클릭 우레아의 예는 문헌 [Ulrich, ACS Svm. Ser. 172 519 (1981, Sherwood, J. Coat. Technol. 54 (689), 61 (1982)] 및 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 23, p. 584] (이들 모두 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다.
- [0472] 이소시아네이트에 대한 적합한 블록킹제는 당업계에 공지된 것, 예를 들어 알콜, 페놀, 아민, 이미드, 아미드, 구아니딘, 아미딘, 트리아졸, 피라졸, 활성 메틸렌 화합물, 케톡심, 옥심, 말론에스테르, 알킬아세토아세테이트, 포르미에이트, 락탐, 이미다졸, 트리아졸, 피라졸, CH-산성 시클릭 케톤 및 메르캅탄이다.
- [0473] 그 예로는, 지방족, 시클로지방족, 방향족, 또는 알킬 모노알콜 또는 페놀계 화합물, 예컨대 저급 지방족 알콜, 예를 들면 메틸, 에틸, 클로로에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 및 라우릴 알콜, 3,3,5-트리메틸벤산을 등이 있다. 방향족-알킬 알콜로는, 예를 들어 페닐카르비놀 및 에틸페닐카르비놀이 포함된다. 글리콜 에테르, 예컨대 에틸 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸 글리콜 모노부틸 에테르 및 이들의 등가물을 사용할 수 있다. 사용가능한 페놀계 화합물의 예로는, 페놀, 치환된 페놀, 예컨대 크레졸, 크실레놀, 니트로페놀, 클로로페놀, 에틸 페놀, t-부틸 페놀 및 2,5-디-t-부틸-4-히드록시 톨루엔이 포함된다.
- [0474] 사용가능한 다른 블록킹제의 예로는, 3급 히드록실 아민, 예컨대 디에틸에탄올아민, 락탐, 예컨대 카프로락탐 및 옥심, 예컨대 메틸 에틸 케톤 옥심, 아세톤 옥심 및 시클로헥산은 옥심이 포함된다.
- [0475] 구체적 예로는, 부탄옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 말론산 및 아세트산의 에틸레이트, 아세톤옥심, 3,5-디메틸피라졸, 엠실론-카프로락탐, N-메틸-, N-에틸-, N-(이소)프로필-, N-n-부틸-, N-이소-부틸-, N-tert-부틸벤질아민 또는 1,1-디메틸벤질아민, N-알킬-N-1,1-디메틸메틸페닐아민; 벤질아민 및 활성화된 이중 결합을 갖는 화합물의 부가생성물, 예컨대 말론산 에스테르, N,N-디메틸아미노프로필벤질아민 및 3급 아민기를 포함하는 기타 화합물, 적절한 경우 치환된 벤질아민 및/또는 디벤질아민이 있다.
- [0476] 일부 경우에는, 옥심 또는 페놀로 블록킹된 일부 특정 폴리이소시아네이트가 비교적 저온에서 캡핑 해제(uncapping)되기 때문에, 이들 옥심 및 페놀의 사용이 바람직하다.
- [0477] 적합한 CH-산성 케톤의 예는 WO 04/058849 (본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다. 시클로펜탄온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시니트릴, 시클로헥산온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르보닐메탄, 특히 시클로펜탄온-2-카르복시메틸에스테르, 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르, 시클로헥산온-2-카르복시메틸에스테르 및 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르, 특히 시클로펜탄온-2-카르복시에틸에스테르 및 시클로헥산온-2-카르복시에틸에스테르가 바람직하다.
- [0478] 본 발명의 화학식 I, II 및 III의 화합물은, 예를 들어 또한 WO 01/92362 (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재된 바와 같은 배합물 중의 광잠재성 염기로서 적합하다.
- [0479] 조성물은 광개시제인 성분 (A)를, 성분 (B)를 기준으로 예를 들어 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%의 양으로 함유한다.
- [0480] 성분 (B)는 염기로의 노출에 의해 상이한 형태로 전환되는 화합물을 포함할 수도 있다. 이들은, 예를 들어, 염기 촉매작용 하에, 예를 들어 보호기의 제거에 의해 적합한 용매 중에서의 그의 용해도가 변경되는 화합물이다. 그 예는, 염기 촉매작용 하에 반응하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 배합물이다 (예를 들어, 문헌 [Leung, Polym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30]에 기재되어 있음).
- [0481] 염기 촉매작용 하에 상이한 형태로 전환되는 적합한 성분 (B) 추가의 예는, 하기에서 포토레지스트 응용에 대한 기재와 관련하여 기재한다.
- [0482] 광중합성 혼합물은, 광개시제인 성분 (A)에 추가로, 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 이들의 예로는, 예를 들어, 조기 중합을 방지하도록 의도된 열 억제제, 예컨대 히드로퀴논, 히드로퀴논 유도체, 파라-히드록시토포,

p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애 페놀, 예컨대 2,6-디(tert-부틸)-p-크레졸이 있다. 광 차단 하에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들어, 구리 화합물, 예컨대 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토 에이트, 인 화합물, 예컨대 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예컨대 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 히드록실아민 유도체, 예컨대 N-디에틸-히드록실아민 또는 N-니트로소페닐히드록실아민의 암모늄 또는 알루미늄 염, 예를 들어 쿠페론을 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 차단하기 위해, 파라핀 또는 유사한 왁스형 물질을 첨가할 수 있는데, 이들은 중합체 중에서의 이들의 용해도 부족으로 인해 중합 개시시에 표면으로 이동되고, 여기서 이들은 공기의 진입을 막는 투명한 표면층을 형성한다. 또한, 산소-불투과성층을 적용할 수 있다. 소량으로 첨가가능한 광 안정화제는, 예를 들어 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 히드록시페닐-s-트리아진 유형의 것들과 같은 UV 흡수제이다. 입체 장애 아민 (HALS)을 사용하거나 사용하지 않으면서, 개별 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0483] 이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는, WO 04/074328의 제12면 제9행 내지 제14면 제23행에 개시되어 있고, 그 개시내용은 본원에 참고로 도입된다.
- [0484] 추가 첨가제의 예는, 충전제 및 강화제, 예를 들어 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리 비드, 석면, 활석, 카울린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목재 분말 또는 다른 천연물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유이다.
- [0485] 기타 첨가제로는, 예를 들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 레올로지 첨가제, 촉매, 평준화 보조제, 형광 발광제(optical brightener), 방염제, 정전기방지제, 발포제가 있다.
- [0486] 상기에 언급한 바와 같이, 추가 첨가제의 예로는, 안료가 있다. 상기 안료는 유기 또는 무기물일 수 있고, 이는 예를 들어 1-아미노안트라퀴논, 안탄트론, 안트라피리미딘, 아조, 아조메틴, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논, 퀴노프탈론, 디옥사진, 디케토피롤로피롤, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌린, 이소인돌리논, 이소비올란트론, 페린온, 페틸렌, 프탈로시아닌, 피란트론 또는 티오인디고 시리즈 (적용가능한 경우, 금속 착물 또는 레이크 형태의 것들 포함)로부터의 것이다. 예를 들어, 아조는, 예를 들어 커플링, 축합 또는 레이크 형성에 의해 얻어질 수 있는 임의의 공지된 하위부류로부터의 모노- 또는 디스-아조 안료일 수 있다.
- [0487] 예를 들어, 유기 안료의 예로는, 색 지수(Colour Index) 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 164, 168, 173, 174, 184, 188, 191, 191:1, 193, 199, 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, 피그먼트 레드(Pigment Red) 2, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 177, 178, 179, 181, 184, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 254, 255, 262, 264, 270, 272, 피그먼트 브라운(Pigment Brown) 23, 24, 33, 42, 43, 44, 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 19, 23, 29, 31, 37, 42, 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, 피그먼트 그린(Pigment Green) 7, 17, 36, 37, 50, 피그먼트 화이트(Pigment White) 6, 피그먼트 블랙(Pigment Black) 7, 12, 27, 30, 31, 32, 바트 레드(Vat Red) 74, 3,6-디(3'-시아노-페닐)-2,5-디히드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 또는 3-페닐-6-(4'-tert-부틸-페닐)-2,5-디히드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온이 포함된다.
- [0488] 아조벤즈이미다졸론, 디스아조 및 폴리시클릭 안료, 또한 이소인돌리논 및 디케토피롤로피롤이 바람직하다.
- [0489] 퀴나크리돈, 디옥사진, 페틸렌, 디케토피롤로피롤 또는 디스아조 축합 안료가 특히 바람직하다. 퀴나크리돈은 바람직하게는 과산화수소를 사용하여 디히드로퀴나크리돈의 산화에 의해 제조된다 (예를 들어, US-5 840 901 또는 WO-02/077104에 기재됨).
- [0490] 안료는 단일 화학적 화합물 또는 다수의 성분의 혼합물 (다수의 화학적 화합물을 함유하는 고체 용액 또는 혼합 결정 포함)일 수 있다. 균일한 결정성 안료가 통상적으로 물리적 혼합물 및 혼합된 상에 비해 더 큰 색 채도를 얻기 때문에 이들이 바람직하다. 그럼에도 불구하고, 최종 응용물에서 보다 흐린 색조가 요망되는 경우, 이는 자체 공지된 방식으로 상이한 색의 착색제를 사용하여 색조를 부드럽게함으로써 달성될 수 있다.
- [0491] 상기에 언급된 첨가제에 추가로, 추가의 공동개시제(coinitiator) 또는 감광제가 존재할 수도 있다. 일반적으로, 이들은, 예를 들어 에너지 전달 또는 전자 전달에 의해 전체적 양자 효율을 향상시키는 방향족 케톤 또는 염료이다. 공동개시제로서 첨가가능한 적합한 염료의 예로는, 트리아릴메탄, 예를 들어 말라카이트 그린, 인돌린, 티아진, 예를 들어 메틸렌 블루, 크산톤, 티오크산톤, 옥사진, 아크리딘 또는 페나진, 예를 들어 사프란린,

및 화학식:



(여기서, R은 알킬 또는 아릴이고, R'는 수소 또는 알킬 또는 아릴 라디칼임)의 로다민, 예를 들어 로다민(Rhodamine) B, 로다민 6G 또는 바이올라민(Violamine) R, 또한 술포로다민(Sulforhodamine) B 또는 술포로다민 G가 있다. 5,7-디요오도-3-부톡시-6-플루오론과 같은 플루오론 또한 적합하다.

본 발명은 또한, 성분 (A) 및 (B)에 추가로 감광제 (C)를 포함하는 상기한 바와 같은 조성물을 제공한다.

바람직한 성분 (C)는, 방향족 케톤, 예컨대 치환된 또는 비치환된 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논, 또는 염료, 예컨대 옥사진, 아크리딘, 페나진 및 로다민 및 상응하는 유도체이다.

이와 관련하여, 예를 들어, US 4,772,530, GB 2 307 474, GB 2 307 473, GB 2 307 472 및 EP 775 706에 기재된 바와 같은 보레이트와 염료의 조합이 또한 적합하다.

치환된 벤조페논 또는 티오크산톤이 특히 바람직하다. 적합한 벤조페논의 예로는, 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디페닐벤조페논, 4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 2-메톡시카르보닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐 술폰아이드, 4-메톡시-3,3'-메틸벤조페논, 이소프로필티오크산톤, 클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 1,3-디메틸-2-(2-에틸헥실옥시)티오크산톤이 있다. 벤조페논 및/또는 티오크산톤의 혼합물, 예컨대 벤조페논 및 4-메틸벤조페논의 혼합물 또는 4-메틸벤조페논 및 2,4,6-트리메틸벤조페논의 혼합물이 또한 바람직하다.

개별적으로 또는 혼합물로서 사용가능한 이러한 감광제 (C)의 추가의 예로는, 하기의 것들이 있다.

1. 티오크산톤

티오키산톤, 2-이소프로필티오키산톤, 3-이소프로필티오키산톤, 2-클로로티오키산톤, 3-클로로티오키산톤, 2-도메실티오키산톤, 2,4-디에틸티오키산톤, 2,4-디메틸티오키산톤, 1-메톡시카르보닐티오키산톤, 2-에톡시카르보닐티오키산톤, 3-(2-메톡시에톡시카르보닐)티오키산톤, 4-부톡시카르보닐티오키산톤, 3-부톡시카르보닐-7-메틸티오키산톤, 1-시아노-3-클로로티오키산톤, 1-에톡시카르보닐-3-클로로티오키산톤, 1-에톡시-카르보닐-3-에톡시티오키산톤, 1-에톡시카르보닐-3-아미노티오키산톤, 1-에톡시카르보닐-3-페닐술푸릴티오키산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카르보닐]티오키산톤, 1-에톡시카르보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)티오키산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸티오키산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)티오키산톤, 2-모르폴리노메틸티오키산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오키산톤, N-알릴티오키산톤-3,4-디카르복스이미드, N-옥틸-티오키산톤-3,4-디카르복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)티오키산톤-3,4-디카르복스이미드, 1-페녹시티오키산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메톡시티오키산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메틸티오키산톤, 티오키산톤 2-폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 2-히드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오키산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

2. 벤조페논 및 벤조페논 유도체

벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-히드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-히드록시-3-(4-벤조일-페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크틸로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸벤젠메탄아미늄 클로라이드; [4-(2-히드록시-에틸술팜라닐)-페닐]-(4-이소-프로필페닐)-메탄온; 바이페닐-[4-(2-히드록시-에틸술팜라닐)-페닐]-메탄온; 바이페닐-4-일-페닐-메탄온; 바이페닐-4-일-p-톨릴-메탄온; 바이페닐-4-일-m-톨릴-메탄온; [4-(2-히드록시-에틸술팜라닐)-페닐]-p-톨릴-메탄온; [4-(2-히드록시-에틸-술팜라닐)-페닐]-(4-이소프로필-페닐)-메탄온; [4-(2-히드록시-에틸술팜라닐)-페닐]-(4-메톡시-페닐)-메탄온; 1-(4-벤조일-페녹시)-프로판-2-온; [4-(2-히드록시-에틸- 숯과

닐)-페닐]-(4-페녹시-페닐)-메탄온; 3-(4-벤조일-페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온; (4-클로로-페닐)-(4-옥틸술폰과닐-페닐)-메탄온; (4-클로로-페닐)-(4-도데실술폰과닐-페닐)-메탄온; (4-브로모-페닐)-(4-옥틸술폰과닐-페닐)-메탄온; (4-도데실술폰과닐-페닐)-(4-메톡시-페닐)-메탄온; (4-벤조일-페녹시)-아세트산 메틸 에스테르; 바이페닐-[4-(2-히드록시-에틸술폰과닐)-페닐]-메탄온;

3. 3-아실쿠마린

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

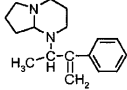
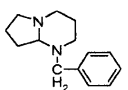
4. 3-(아로일메틸렌)티아졸린

3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

5. 기타 카르보닐 화합물

아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 9,10-안트라퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 크산톤, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)시클로펜탄온, α-(파라-디메틸아미노벤질리덴) 케톤, 예컨대 2-(4-디메틸아미노벤질리덴)인단-1-온 또는 3-(4-디메틸아미노페닐)-1-인단-5-일-프로펜온, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드.

화학식 I, II 및 III의 광잠재성 염기 화합물은 임의로는 또한 다른 공지된 광잠재성 염기 화합물 [추가 첨가제 (C)로서]과 조합하여 사용된다는 것이 명백하다. 이러한 화합물은, 예를 들어 WO 97/31033, WO 98/32756, WO 98/38195, WO 98/41524, EP 898202, WO 00/10964 및 WO 03/33500에 기재되어 있다. 특히, 화학식 I, II 또는 III의 화합물과, α-아미노케톤, 예컨대 (4-모르폴리노-벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노 프로판, (4-모르폴리노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노 프로판 또는 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(3,4-디메톡시페닐)부탄온-1과

의, 또는  또는  와의 조합이 중요하다.

조성물은, 상기한 염기-촉매화가능한 (경화성) 결합제인 성분 (B)에 추가로, 기타 결합제를 또한 포함할 수도 있다. 예를 들어, 추가의 올레핀계 불포화 화합물이 가능하다. 상기 불포화 화합물은 1개 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 이들은 저분자량 (단량체) 또는 보다 고분자량 (올리고머)을 가질 수 있다. 이중 결합을 갖는 단량체의 예로는, 알킬 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트가 있다. 실리콘 아크릴레이트가 또한 중요하다. 추가의 예로는, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예컨대 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드가 있다.

2개 이상의 이중 결합을 갖는 단량체의 예로는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 4,4'-비스-(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트가 있다.

비교적 고분자량을 갖는 다중불포화 화합물 (올리고머)의 예로는, 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 폴리에스테르 또는 비닐 에테르기 또는 에폭시기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르가 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예로는, 주로 말레산, 프탈산 및 1종 이상의 디올로부터 제조되고, 약 500 내지 3000의 분자량을 갖는 불포화 폴리에스테르 수지가 있다. 추가로, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 또한 폴리에스테르, 폴

리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레이이트-중결된 올리고머를 사용할 수도 있다. 특히, WO 90/01512에 기재된 바와 같은 비닐 에테르-관능성 올리고머 및 중합체의 조합이 매우 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산 관능화된 단량체의 공중합체가 또한 적합하다. 이러한 종류의 불포화 올리고머는 예비중합체로서 언급될 수도 있다.

[0512] 또한 분자 내에 1개 초과와 특정 관능기를 갖는 단량체 또는 올리고머, 예를 들어 아크릴레이트 관능기와 또한 이소시아네이트를 갖는 올리고머가 본 발명에 따른 조성물에 적합하다는 것이 명백하다. 임의의 다른 관능기들의 조합이 또한 본 발명에 따른 조성물의 부분으로서 고려된다. 예를 들어, 이러한 "다중"-관능화된 화합물"이 "단일" 관능화된 화합물 또는 "단일" 관능화된 화합물의 혼합물 대신에 또는 이들에 추가로 사용될 수 있다.

[0513] 특히 적합한 예로는, 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르, 및 쇠 내에 또는 측기 내에 에틸렌계 불포화기를 갖는 중합체, 예컨대 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄 내에 (메트)아크릴기를 갖는 중합체 또는 공중합체, 및 1종 이상의 이러한 중합체의 혼합물이 있다.

[0514] 추가로, 이러한 자유 라디칼 경화성 단량체, 올리고머/중합체를 사용하는 경우, 자유 라디칼로 해리되는 추가의 광개시제를 첨가하는 것이 적절하다. 이러한 광개시제는 공지되어 있고, 산업적으로 제조된다. 그 예로는, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 예를 들어 적합한 감광제로서 상기에 언급된 것들, 케탈 화합물, 예를 들어 벤질디메틸케탈 (이르가큐어(IRGACURE)® 651); 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들어 α -히드록시시클로알킬 페닐 케톤, 예컨대 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤 (이르가큐어® 184), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온 (다로큐르(DAROCUR)® 1173), 1-(4-도데실벤조일)-1-히드록시-1-메틸-에탄, 1-(4-이소프로필-벤조일)-1-히드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (이르가큐어®2959); 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐]-2-메틸-프로판-1-온 (이르가큐어®127); 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페녹시]-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 디알콕시아세토페논, α -아미노아세토페논, 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-히드록시-에틸)아미노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, (3,4-디메톡시벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판; 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예컨대 벤질 디메틸 케탈, 페닐글리옥살레이트 및 이들의 유도체, 예를 들어 옥소-페닐-아세트산 2-(2-히드록시-에톡시)-에틸 에스테르, 이량체 페닐글리옥살산 에스테르, 예를 들어 옥소-페닐-아세트산 1-메틸-2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-프로폭시]-에틸 에스테르 (이르가큐어® 754); 모노아실포스핀 옥시드, 예컨대 (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥시드 (다로큐르® TPO) 비스아실포스핀 옥시드, 예컨대 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀 옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드 (이르가큐어® 819) 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2,4-디페톡시페닐)포스핀 옥시드, 트리스아실포스핀 옥시드, 옥심 에스테르, 예를 들어 1,2-옥탄디온 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(0-벤조일옥심) (이르가큐어® OXE01), 에탄온 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) (이르가큐어® OXE02), 9H-티오크산텐-2-카르복스알데히드 9-옥소-2-(0-아세틸옥심), 퍼에스테르, 예를 들어 벤조페논 테트라카르복실산 퍼에스테르 (예를 들어, EP 126541에 기재되어 있음), 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예컨대 디시클로펜타디에닐-비스(2,6-디플루오로-3-피롤로페닐)티타늄이 있다.

[0515] 이들 예는 EP-A-284 561에 상술되어 있다. 경화/가교가 상이한 메커니즘으로 일어나는 이러한 종류의 중합체 시스템은, 또한 혼성 시스템으로서 언급된다. 다로큐르® 및 이르가큐어® 화합물은 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능하다.

[0516] 본 발명의 조성물은 이들에 첨가된 비-반응성 결합제를 가질 수도 있고, 상기 비-반응성 결합제는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우에 특히 적절하다. 비-반응성 결합제의 양은, 예를 들어, 전체 고형분을 기준으로 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 특히 40 내지 90 중량%일 수 있다. 비-반응성 결합제는 사용 분야에 따라, 또한 이러한 용도에 요구되는 특성, 예컨대 수성 및 유기 용매 시스템에서의 현상(development) 가능성, 기관에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감성에 따라 선택된다.

[0517] 적합한 결합제의 예는, 약 5000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000의 분자량을 갖는 중합체이다. 그 예로는, 단독- 및 공중합체 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트); 셀룰로스 에스테르 및 에테르, 예컨대 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스; 폴

리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 고리화된 고무, 폴리에테르, 에컨대 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리에테트라히드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화된 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코-폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리 카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드) 등의 중합체, 및 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트) 등의 폴리에스테르가 있다.

[0518] 본 발명은 추가로, 상기한 바와 같은 조성물에 200 nm 내지 650 nm의 파장을 갖는 광을 조사하는 것을 포함하는 염기-촉매화 반응을 수행하는 방법을 제공한다.

[0519] 일부 경우에는, 광 노출 전에, 광 노출 동안 또는 광 노출 후에 가열을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 방식으로, 많은 경우에 가교 반응을 촉진시킬 수 있다. 특히 예를 들어, 조성물이 기판의 코팅을 위해 용융되고, 그 후 경화되는 고온 용융 (접착) 시스템의 경우에는, 광 노출 전에 배합물을 가열하는 것이 또한 적절할 수 있음이 명백하다. 즉, 여기서는 가열을 경화를 촉진시키기 위해 수행하는 것이 아니라, 배합물을 기판에 도포하기 위해 수행한다.

[0520] 또한, 본 발명에 따라, 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 광감재성 염기 화합물의, 광화학 유도 염기-촉매화 중합, 부가 또는 치환 반응을 위한 광개시제로서의 용도, 또한 코팅, 접착제, 잉크, 성형 컴파운드 또는 광구조화된(photostructured) 층을 제조하기 위한 상기 화합물의 용도, 및 코팅, 접착제, 잉크, 성형 컴파운드 또는 광구조화된 층을 제조하기 위한 상기한 방법이 제공된다.

[0521] 본 발명은 추가로, 하나 이상의 표면 상에 상기한 바와 같은 조성물이 코팅된 코팅 기판, 또한 코팅된 기판을 화상형성방식(imagewise)으로 노출시키고, 이어서 노출되지 않은 부분을 용매로 제거하는, 릴리프(relief) 화상의 사진 생성 방법을 제공한다. 여기서는, 레이저 빔에 의한 상기한 광 노출이 특히 중요하다.

[0522] 본 발명의 추가의 청구대상은 중합되거나 가교된 상기한 바와 같은 조성물이다.

[0523] 신규한 조성물의 감광성은 일반적으로 약 200 nm로부터 UV 영역을 통해, 또한 적외선 영역 (약 20,000 nm, 특히 1200 nm)까지 확장되고, 따라서 매우 폭넓은 범위에 걸쳐진다. 적합한 방사선은, 예를 들어 태양광 또는 인공 광원으로부터의 광을 포함한다. 따라서, 다수의 매우 다양한 유형의 광원이 사용될 수 있다. 점 광원 및 면 광원 방사체 (램프 카세트) 둘 다 적합하다. 그 예로는, 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 중간압, 고압 및 저압 수은 램프 (요망되는 경우 금속 할라이드로 도핑된 것 (금속 할로겐 램프)), 마이크로파-자극 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 수퍼화학선(superactinic) 형광 튜브, 형광 램프, 백열광 아르곤 램프, 전자 손전등, 크세논 손전등, 사진 조명 램프, 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), 전자 빔 및 X-선 (싱크로트론 또는 레이저 플라스마에 의해 생성됨)이 있다. 램프와 노출시키고자 하는 본 발명에 따른 물질 사이의 거리는 용도에 따라, 또한 램프의 유형 및/또는 전력에 따라, 예를 들어 2 cm 내지 150 cm로 달라질 수 있다. 레이저 광원, 예를 들어 엑시머 레이저가 또한 특히 적합하다. 가시광 영역 또는 IR 영역의 레이저를 사용할 수도 있다. 여기서는, 신규한 물질의 높은 감광성, 및 공동개시제로서 염료를 사용하여 흡수 파장을 레이저선에 적합 화시킬 수 있는 가능성이 매우 유리하다. 이러한 방법에 의해, 전자 산업에서의 프린팅 회로, 리소그래픽 오프셋 프린팅 플레이트, 또는 릴리프 프린팅 플레이트, 또한 사진 화상 기록 물질을 제조할 수 있다.

[0524] 추가로, 본 발명에 따른 광감재성 염기를 포함하는 조성물을 코로나 방출 또는 플라스마, 예를 들어 아크에서의 또는 플라스마 챔버에서의 방출에 의해 제공되는 플라스마에 노출시킴으로써 경화를 수행할 수 있다.

[0525] 사용되는 광원에 따라, 많은 경우에, 흡수 스펙트럼이 방사선원의 방출 스펙트럼과 가능한 한 가깝게 일치되는, 상기한 바와 같은 감광제를 사용하는 것이 유리하다.

[0526] 본 발명의 조성물은 다양한 목적으로, 예를 들어 프린팅 잉크, 에컨대 플렉소-프린팅 잉크 또는 시트-페드(sheet-fed) 프린팅용 잉크로서, 클리어-코트(clear-coat)로서, 백색 도료로서 (예를 들어, 목재 또는 금속용), 코팅 물질로서 (특히, 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용), 분말 코팅으로서, 일광-경화성 외부 코팅으로서 (건물 및 도로 표시용, 사진 재생 공정용, 홀로그래픽 기록재용, 화상 기록 공정용, 또는 유기 용매 또는 수성-알칼리 매질을 사용하여 현상될 수 있는 프린팅 플레이트 제조용, 스크린 프린팅을 위한 마스크 제조용), 치과용 충전재로서, 접착제 (감압성 접착제)로서, 적층 수지로서, 에칭 레지스트 또는 영구적 레지스트로서, 또한 전자 회로용 솔더 마스크로서 (대량 경화 (투명한 금형에서의 UV 경화)에 의한 또는 스테레오리소그래피 방법에 의한 3차원 물품 제조를 위한 (예를 들어, 미국 특허 제4,575,330호에 기재된 바와 같음), 복합 물질 (예를 들어, 유리 섬유 및/또는 기타 섬유 및 기타 보조제를 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르), 및 기타 후층(thick-

layer) 조성물의 제조를 위한, 전자 부품의 코팅 또는 캡슐화를 위한), 또는 광학 섬유용 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0527] 장식 코팅, 예컨대 모든 종류의 기관, 예를 들어 건물, 담장, 칩보드 패널에 대한 외부 코팅, 및 운송수단, 예컨대 자동차, 철도 차량 또는 항공기의 코팅을 위한 돌, 콘크리트 또는 금속에 대한 코팅의 제조를 위한 본 발명의 조성물의 용도가 특히 중요하다. 조성물은 또한, 자동차 OEM 마감(finishing) 및 자동차 재마감(refinishing)에, 또한 차체, 자동차용 플라스틱 부품 및 차체-장착된 자동차 부품의 마감에 사용될 수 있다. 본 발명의 개시체는 서페이스(surfacers), 베이스 코트 또는 클리어코트에서의 다중코트 시스템에 사용될 수 있다. 착색된 탑코트에서의 이들의 사용 또한 가능하다.

[0528] 표면 코팅에서는, 단일불포화 단량체를 또한 함유하는 다중불포화 단량체와 예비중합체의 혼합물을 사용하는 것이 통상적이다. 여기서는 예비중합체가 코팅 필름의 특성의 주된 원인이 되며, 이를 변화시킴으로써 당업자는 경화 필름의 특성을 조절할 수 있다. 다중불포화 단량체는 가교체로서 기능하고, 이는 코팅 필름이 불용성이 되도록 한다. 단일불포화 단량체는 반응성 희석제로서 기능하고, 이것에 의해 용매를 사용할 필요 없이 점도가 감소된다.

[0529] 본 발명의 광경화성 조성물은, 예를 들어 모든 종류의 기관, 예를 들어 화상형성방식의 노출에 의해 화상, 또는 보호 코팅을 적용하고자 하는 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예컨대 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트 (특히 필름 형태), 또한 금속, 예컨대 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiCO₂에 대한 코팅 물질로서 적합하다.

[0530] 기관은 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 기관에 도포함으로써 코팅될 수 있다. 용매 및 농도의 선택은 주로 조성물의 유형 및 코팅 방법에 따라 달라진다. 용매는 불활성이어야 하고; 즉, 이는 성분들과 임의의 화학 반응을 일으키지 않아야 하고, 코팅 작업 후에, 건조 공정에서, 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예로는, 케톤, 에테르 및 에스테르, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트가 있다.

[0531] 공지된 코팅 방법을 이용하여, 예를 들어 스핀 코팅, 침지 코팅, 나이프 코팅, 커튼 코팅, 브러싱, 분무 (특히, 정전기 분무) 및 역 롤 코팅에 의해, 또한 전기영동 침착에 의해 용매를 기관에 균일하게 도포한다. 또한, 감광성 층을 일시적인 가요성 지지체에 도포하고, 이어서 최종 기관, 예를 들어 구리-클래딩 회로 기관을 코팅할 수 있다 (적층에 의한 층 이동에 의해).

[0532] 도포되는 양 (층 두께) 및 기관 (층 지지체)의 성질은 요망되는 응용 분야에 대한 함수이다. 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.1 μm 내지 100 μm 초과를 포함한다.

[0533] 본 발명의 감방사선성 조성물은 또한 화상형성방식으로 노출시킬 수 있다. 이 경우, 이들은 네가티브 레지스트로서 사용된다. 이들은, 프린팅 플레이트, 예컨대 오프셋 프린팅 플레이트, 플렉소그래픽 및 릴리프 프린팅 플레이트 또는 스크린 플린팅 플레이트의 제조를 위한, 표시 스탬프의 제조를 위한 전자부품 (갈바노레지스트 (galvanoresist), 에칭 레지스트 및 솔더 레지스트)에 적합하고, 이들은 집적 회로 제조에서의 마이크로레지스트로서 또는 화학적 밀링에 사용될 수 있다. 이에 대응하여, 가능한 층 지지체에서의, 또한 코팅 기관의 가공 조건에서의 폭넓은 범위의 변형이 존재한다.

[0534] 본 발명의 감방사선성 조성물이 광화학적으로 유리된 아민의 영향 하에 수 불용성 형태로부터 수용성 형태로 전환되는 수지인 경우, 이들은 화상형성방식의 광 노출시 포지티브 레지스트로서 사용될 수 있다. 이러한 수지의 예로는, 문헌 [Niu et al., J. Polym. Mater. Sci. Eng. (1996), 75, 427]에 기재된 바와 같은 벤즈이속사졸 및 페놀기를 함유하는 폴리스티렌 수지, 또는 예를 들어 문헌 [Urankar et al., Macromolecules (1997), 30, 1304]에 기재된 바와 같은 히드록실기의 일부 또는 전부가 카르보네이트기 (이들은 염기 촉매작용 하에 제거될 수 있음)로 보호된 폴리히드록시스티렌 수지가 있다.

[0535] 용어 "화상형성방식" 노출은 소정의 패턴을 갖는 포토마스크, 예를 들어 슬라이드를 통한 노출, 예를 들어 코팅 기관의 표면 상에서 컴퓨터 조절 하에 이동되고 이로써 상을 형성하는 레이저 빔에 의한 노출, 또한 컴퓨터-조절되는 전자 빔에 의한 광 조사 모두에 관한 것이다.

[0536] 물질을 화상형성방식으로 노출시킨 후, 또한 현상 전에, 단시간의 열 처리 (단지 노출된 부분만이 열 경화됨)를 수행하는 것이 유리할 수 있다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 130°C이고;

열 처리 지속 기간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.

- [0537] 광경화에 대한 추가의 사용 분야는, 금속 코팅, 예를 들어 금속 패널 및 튜브, 캔 또는 보틀 정상부의 표면-코팅의 광경화, 및 중합체 코팅 (예를 들어, PVC 기재의 바닥 또는 벽 커버링)에 대한 광경화이다.
- [0538] 종이 코팅의 광경화의 예는, 라벨, 레코드 슬리브 또는 책 표지의 무색 바니싱(varnishing)이다.
- [0539] 복합 조성물로부터 제조된 성형품의 경화를 위한 본 발명의 화합물의 용도 또한 중요하다. 복합 조성물은, 자체-지지 매트릭스 물질, 예를 들어 유리-섬유 직물, 또는 예를 들어 식물 섬유 (문헌 [K. -P. Miesch, T. Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370] 참조)로 구성되며, 이는 광경화 배합물에 함침된다. 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 복합 조성물로부터 제조된 성형품은 높은 기계적 안정성 및 내성을 갖는다. 본 발명의 화합물은 또한, 예를 들어 EP-A-7086에 기재된 바와 같은 성형, 함침 및 코팅 조성물에서의 광경화제로서 사용될 수 있다. 이러한 조성물의 예로는, 경화 활성 및 황변에 대한 내성에 있어 엄격한 요건이 적용되는 미세 코팅 수지, 또는 섬유-강화 성형물, 예컨대 평면형 또는 종방향 또는 횡방향 파형 광 확산 패널이 있다.
- [0540] 신규한 화학식 I, II 및 III의 화합물은 또한 WO 2005/100482 (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재된 바와 같은 용도에서 적합하다. 방사선 및 습도에 의해 경화되는 실록산 중결된 중합체 기재의 조성물, 특히
- [0541] (i) 1종 이상의 실릴-중결된 중합체, 및
- [0542] (ii) 1종 이상의 광잠재성 염기를 포함하며,
- [0543] 상기 실릴-중결된 중합체는 실란기를 함유하지 않는 선형 또는 분지형 베이스-중합체로 구성되며, 상기 베이스-중합체는 실란기로 말단-캡핑된 경화성 조성물이 기재된다.
- [0544] 본 발명의 화학식 I, II 및 III의 화합물은 광잠재성 염기 화합물, 즉 상기한 조성물에서의 성분 (ii)로서 적합하다.
- [0545] 본 발명에 따른 조성물은 또한, 고온-용융 접착제에서 유용하며, 이것을 가열하여 기관에 도포하고, 이어서 방사선 노출에 의해 가교시킨다. 이러한 조성물, 예를 들어 이소시아네이트 조성물에서는, 특히 상기한 바와 같은 블록킹된 이소시아네이트가 사용된다. 따라서, 예를 들어, 이소시아네이트 및 보호되거나 보호되지 않은 반응성 기를 함유하는 예비-중합된 접착제를 예를 들어 고온에서 가공하고, 고온-용융 방법에 따라 기관 상에 코팅하고, 그 후 광잠재성 촉매의 광활성화에 의해 실현되는, 반응성 기가 참여되는 추가의 경화 단계에 의해 완전한 경화를 달성한다.
- [0546] 고온-용융 접착제는 감압성 접착제 (PSA)로서 중요하고, 이는 환경적 관점에서 바람직하지 못한 용매 기재의 조성물의 사용을 대체하기에 적합하다. 높은 유동 점도를 달성하기 위한 고온-용융 압출 방법은 높은 적용 온도를 필요로 한다. 반응성 기를 포함하는 본 발명의 조성물은 고온-용융 코팅의 제조에서 가교제로서 적합하고, 여기서 상기 가교제는 (메트)아크릴레이트 PSA의 관능성 공단량체와의 화학 반응에 도입된다. 코팅 작업 후, 먼저 PSA를 열적으로 가교시키거나, 또는 이중 가교 메커니즘을 이용하여, 이어서 PSA를 UV광에 의해 가교시킨다. UV 가교 광 조사는, 예를 들어 광잠재성 염기 및/또는 감광제에 따라, 200 내지 400 nm의 파장 범위의 단파 자외선에 의해 수행된다. 이러한 시스템 및 방법은 예를 들어 US 2006/0052472에 기재되어 있다.
- [0547] 또한, 본 발명의 광잠재성 염기는, 예를 들어 2008년 1월 28일자 EP 출원 제08150721.2호에 기재된 바와 같은 산화환원-경화성 배합물에서 적합하다. 상기 배합물은,
- [0548] (a) 상기에 정의된 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 1종 이상의 광잠재성 염기 화합물; 및
- [0549] (b) 라디칼 중합성 화합물; 및
- [0550] (c) 아민 및/또는 아미딘에 의해 환원될 수 있는 자유 라디칼 개시제, 특히 과산화물, 및 임의로는
- [0551] (d) (b)를 경화시킬 수 있는 개시제, 특히 라디칼 광개시제
- [0552] 를 포함한다.
- [0553] 본 발명에 따른 조성물은 또한 UV-경화성 접착제에서 적합하다. 이러한 UV-경화성 접착제는 바람직하게는, 블록킹된 또는 언블록킹(unblocking)된 형태의 상기한 바와 같은 OH/NCO 또는 SH/NCO 시스템이다. 이들 접착제는 유기 폴리이소시아네이트와 활성 수소 함유 화합물의 축합 반응에 의해 제조된다.
- [0554] 이소시아네이트 화합물은, 예를 들어 임의의 방향족, 지방족, 시클로지방족, 아크릴 지방족, 또는 헤테로시클릭

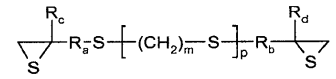
이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, 및 이들의 예비중합체 또는 혼합물이다. 용어 "폴리이소시아네이트"는, 상기에 언급된 바와 같이, 디이소시아네이트, 트리아이소시아네이트, 테트라이소시아네이트 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 이소시아네이트 화합물은 바이엘(Bayer)로부터 상표명 데스모두르(Desmodur)®로, 또는 로디아(Rhodia)로부터 상표명 톨로네이트(Tolonate)®로 상업적으로 입수가능하다.

- [0555] 접착제 중의 활성 수소 함유 화합물은, 예를 들어 COOH, OH, NH₂, NH, CONH₂, -SH, 및 CONH로 구성된 군으로부터 선택된 관능기를 갖는다. 바람직하게는, 활성 수소 함유 화합물은 OH 또는 SH를 가지며, 이는 OH/NCO 및 SH/NCO 수지를 형성한다.
- [0556] OH/NCO 시스템은 폴리우레탄 접착제로서 공지되어 있다. 폴리우레탄 접착제는 통상적으로 1-성분 폴리우레탄 접착제 (1K PU 접착제) 또는 2-성분 폴리우레탄 접착제 (1K PU 접착제) 및 1-팩 또는 2-팩의 이소시아네이트 자유 폴리우레탄 접착제 (예를 들어, 블록킹된 이소시아네이트)이다.
- [0557] OH/NCO 수지 중의 활성 수소 함유 화합물로서 바람직하게 사용되는 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올은 상업적으로 입수가능한 물질이다. 적합한 폴리에스테르폴리올은 상표명 데스모펜(Desmophen)® 및 바이콜(Baycoll)®로 상업적으로 입수가능하다.
- [0558] 다관능성 지방족 아민 사슬 연장제가 존재할 수 있고, 이는 에틸렌 디아민, 1,4-부탄디아민, 이소포렌 디아민, 트리에틸렌테트라아민, 및 트리에틸렌 옥시드 디아민을 포함한다. 또한, 건조제, 예컨대 바이리트(Baylith) L 이 존재할 수 있다.
- [0559] 적합한 티올기 함유 화합물은 WO 01/92362에 기재된 것들 또는 상기에 나타낸 것들이다. 상기 문헌에 개시된 바와 같이, 가장 바람직한 티올-관능성 화합물은 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 3-메르캅토프로피오네이트이다.
- [0560] 접착제 조성물은 임의로 또한 당업계에서 통상적인 기타 첨가 화합물, 예를 들어 산화방지제, 예컨대 입체 장애 아민 (HALS), 포스파이트 또는 페놀계 산화방지제, 충전제 수지, 증점제, 유동성 조절제, 가소제, 소포제 등을 함유한다.
- [0561] 접착제의 노출은, 예를 들어 적층 전 또는 후에 수행한다. 적층 후의 노출은 보다 빠른 경화를 일으킬 수 있다. 적층 전의 노출은, 예를 들어 불투명한 기관의 사용을 가능하게 한다. 또한, OH/NCO 또는 SH/NCO 시스템에서 통상적으로 존재하는 디아민 촉매는, 예를 들어 화학식 I, II 또는 III의 잠재성 염기로 대체된다.
- [0562] 따라서, 본 발명의 광잠재성 염기 화합물은 또한,
- [0563] (i) 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 광잠재성 염기를 포함하는 UV-경화성 접착제 수지 조성물을 제1 및 제2 기관 중 적어도 하나의 하나 이상의 투명한 표면에 도포하는 단계,
- [0564] (ii) 상기 제1 및 제2 기관을 이들 사이의 상기 접착제 조성물과 함께 배치하는 단계, 및
- [0565] (iii) 상기 접착제 조성물을 화학선에 노출시켜 경화를 수행하는 단계
- [0566] 를 포함하는, 상기 제1 기관을 제2 기관에 접합시키는 방법에서 적합하다.
- [0567] 추가로, 본 발명의 광광잠재성 염기 화합물은 또한,
- [0568] (i) 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 광잠재성 염기를 포함하는 UV-경화성 접착제 수지 조성물을 제1 및 제2 기관 중 적어도 하나의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계,
- [0569] (ii) 상기 접착제 조성물을 화학선에 노출시키는 단계, 및
- [0570] (iii) 상기 제1 및 제2 기관을 이들 사이의 상기 접착제 조성물과 함께 배치하는 단계
- [0571] 를 포함하는, 상기 제1 기관을 제2 기관에 접합시키는 방법에서 적합하다.
- [0572] 여기서 사용되는 방법 및 성분의 예는 WO 08/009575 (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다.
- [0573] 본 발명의 광잠재성 염기 화합물은 또한, 통상적으로 사용 전에 승온 (예를 들어, 120℃ 내지 240℃)에서 가공되는 고온-용융 접착제 또는 플라스틱줄 내 혼입에 적합하다.
- [0574] 본 발명에 따른 화학식 I, II 및 III의 광잠재성 염기 화합물은, 상기 광잠재성 염기 화합물을 포함하는 주요 조성물에 광을 조사한 후에 추가로 가공하는 방법에 사용될 수도 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 WO

06/008251, EP 1002587 및 WO 04/069427에 기재되어 있고, 상기 문헌들의 개시내용은 본원에 참고로 도입된다.

[0575] 본 발명의 광잠재성 염기 화합물은 또한, 예를 들어 EP 1564255 (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있는 바와 같은 티란 기재의 수지의 경화에 적합하다.

[0576] 이러한 배합물은, 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 1종 이상의 광잠재성 염기 화합물, 및 분자 내에



2개 이상의 티란 고리를 갖는 1종 이상의 에피설피드 화합물, 예를 들어 화합물 (Z) (여기서, p는 0 내지 4의 정수이고, m은 0 내지 6의 정수이며, R_c 및 R_d는 서로 독립적으로 수소 또는 1가 C₁-C₁₀탄화수소기이고, R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 2가 C₁-C₁₀탄화수소기임)을 포함한다. 바람직하게는, (Z)는 비스(2,3-에피티오프로필) 설피드 또는 비스(2,3-에피티오프로필) 디설피드이다. 따라서, 이러한 분자 내에 2개 이상의 티란 고리를 갖는 에피설피드 화합물 (Z)은 본원에서 조성물 청구항에 기재된 바와 같은 성분 (B)를 나타낸다.

[0577] 본 발명에 따른 신규한 화학식 I, II 및 III의 화합물의 추가의 용도는, UV-적용량 지시제 배합물에서의 용도이다. 본 발명의 화합물은, 광 조사시 염기를 방출하는 광잠재성 염기로서 상기 배합물에 혼입된다. 이 경우, 상기 염기는, 또한 배합물 내에 존재하는 적합한 착색제 화합물에 의해 색 형성을 활성화시킨다.

[0578] 따라서, 또다른 본 발명의 청구대상은,

[0579] (a) 염기-감응성 착색제; 및

[0580] (b) 화학식 I, II 또는 III의 광잠재성 염기 화합물

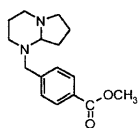
[0581] 을 포함하는 조성물이며, 이는 광 조사된 코팅에 의해 흡수된 방사선의 적용량을 측정하는 데 특히 적합하다.

[0582] 상응하는 UV-적용량 지시제 시스템의 예는, EP 특허 출원 제06119455.1호 (2006년 8월 24일자) (그 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다.

[0583] <실시예>

[0584] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하는 것이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예만으로 제한되는 것은 아니다. 부 및 백분율은, 나머지 명세서 및 청구의 범위에서와 마찬가지로, 달리 언급되지 않는 한, 중량 기준이다. 임의의 구체적 이성질체에 대한 언급 없이 실시예에서 3개 초과와 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이 언급된 경우, 이는 각 경우에 n-이성질체를 의미한다.

[0585] 실시예 1 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르의 제조



[0586]

[0587] 1.1 옥타히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘의 제조

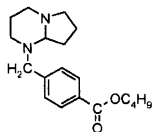
[0588] 600 g의 tert-부틸 메틸 에테르 및 99.35 g (0.8 mol)의 2,3,4,6,7,8-헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘 (DB N)을 2.5 L의 반응 플라스크에 넣고, 환류 (55℃)로 가열하였다. 이 용액에 18.22 g (0.48 mol)의 수소화리튬 알루미늄을 2시간 동안 첨가하였다. 첨가 후, 회색 현탁액을 55℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 현탁액을 5℃로 냉각시키고, 격렬한 교반 하에 18 g의 물, 18 g의 10% 수산화나트륨 용액 및 추가의 54 g의 물을 첨가하여 가수분해시켰다. 현탁액을 셀라이트 여과재 (플루카(Fluka)에서 제공된 하이플로 수프라 셀(Hyflo Supra Cel)®; No. 56678)로 여과하고, 필터 케이크를 400 g의 tert-부틸 메틸 에테르로 세척하였다. 황색 여액을 Na₂SO₄로 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 수율: 옥타히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘 (오렌지색 오일로서 수득됨) 66.44 g (66%). 구조를 ¹³C-NMR 분광법으로 확인하였다.

[0589] 1.2 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르의 제조

[0590] 2.3 g (18 mmol)의 옥타히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘을 교반하며 30 g의 톨루엔 중의 2.06 g (9 mmol)의 메틸 4-(브로모메틸)-벤조에이트의 무색 용액에 적가하였다. 실온에서 20시간 동안 교반을 계속하여, 약간 점성이고 점착성인 백색 현탁액을 수득하였다. 현탁액을 여과하고, 여액을 진공에서 농축시켰다. 4-(헥사히드로-피롤로

[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르를 백색 고체로서 수득하였고, 이것의 융점은 112.4℃ 내지 113.9℃였다. 수율: 1.9 g (77%).

[0591] 실시예 2 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 부틸 에스테르의 제조



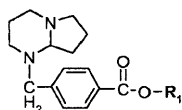
[0592]

[0593] 10 g의 1-부탄올 및 2.1 g (0.0075 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1)를 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 이어서, 이 용액에 0.07 g (0.0083 mol)의 수소화리튬을 첨가하였다. 현탁액을 1시간 동안 130℃ (오일조 온도)로 가열하였다. 이 온도에서 1-부탄올이 증류되기 시작하였다. 더 이상의 알코올이 남아있지 않으면, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 디클로로메탄으로 희석하고, 물로 추출하였다. 유기상을 K₂CO₃으로 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 헵탄과 함께 교반함에 따라 약간 황색의 오일이 결정화되었다. 현탁액을 여과하여, 1.1 g (46%)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 부틸 에스테르를 백색 고체로서 수득하였고, 이것의 융점은 64 내지 67℃였다.

[0594] 실시예 3 내지 6

[0595] 실시예 2에 기재된 방법에 따르면, 1-부탄올 대신에 하기 표 1에 기재된 알코올을 사용하여 하기 실시예 3 내지 6의 화합물을 제조하였다.

[0596] <표 1>



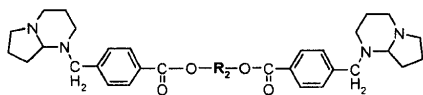
실시예	알코올	R ₁	수율	mp [°C]
3	1-헥산올	C ₆ H ₁₃	54%	48-50°C
4	헥산-1,6-디올	(CH ₂) ₆ -OH	70%	오일
5	2-메톡시 에탄올	(CH ₂) ₂ OCH ₃	30%	오일
6	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅	25%	오일

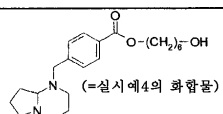
[0597]

[0598] 실시예 7 내지 9

[0599] 실시예 2에 기재된 바와 같은 방법에 따르면, 1-부탄올 대신에 하기 표 2에 기재된 폴리올을 사용하여 하기 실시예 7 및 8의 화합물을 제조하였다. 실시예 4의 화합물을 알코올 출발 물질로서 사용하여 실시예 2에 기재된 바와 같은 조건 하에 실시예 9를 수득하였다.

[0600] <표 2>

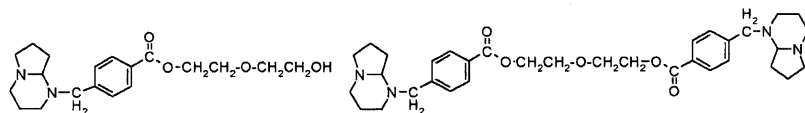


실시예	알코올	R ₂	수율	mp [°C]
7	에틸렌글리콜	CH ₂ CH ₂	5%	고체
8	1,1,1-트리스 (히드록시메틸) 프로판	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \text{OH} \end{array} $	17%	점성 오일
9	 (=실시예 4의 화합물)	(CH ₂) ₆	15%	고체

[0601]

[0602] 실시예 10 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(2-히드록시-에톡시)-에틸 에스테르 및 디

에틸렌글리콜 디[4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조에이트]



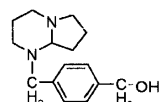
[0603]

[0604]

실시예 2의 화합물에 대해 기재된 절차에 따르되, 디에틸렌 글리콜을 알콜로서 사용하여 본 실시예의 화합물을 제조하였다. 생성물을 대략 50%의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(2-히드록시-에톡시)-에틸 에스테르 및 50%의 디[4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조에이트]로 구성된 황색 액체로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

[0605]

실시예 11 [4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-페닐]-메탄올의 제조



[0606]

[0607]

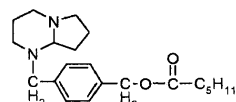
80 g의 테트라히드로푸란 (THF) 및 2.1 g (0.055 mol)의 수소화리튬알루미늄을 반응 플라스크에 넣었다. 회색 현탁액에 80 g의 THF 중의 8 g (0.03 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1에 기재된 바와 같이 제조됨)의 용액을 실온에서 서서히 첨가하였다. 반응물을 추가의 2시간 동안 교반하고, 이어서 2 g의 물, 2 g의 10% 수산화나트륨 용액 및 추가의 6 g의 물을 첨가하여 격렬한 교반 하에 가수분해시켰다. 현탁액을 여과하고, 유기상을 K_2CO_3 으로 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 이에 따라 2.95 g (40%)의 [4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-페닐]-메탄올을 무색 오일로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.33 (q, 4 H); 4.68 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.15-3.05 (m, 3H, 1 H of $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 및 C(4) H_2); 2.82 (m, 1H, H-C(6)); 2.43 (m, 1H), 2.25 (m, 2H), 2.15-1.65 (m, 8H); 1.5 (m, 1H).

[0608]

[0609]

실시예 12 헥산산 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤질 에스테르의 제조



[0610]

[0611]

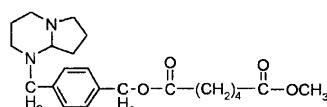
4 g (0.031 mol)의 카프론산 메틸 에스테르 및 1.9 g (0.0075 mol)의 [4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-페닐]-메탄올 (실시예 11의 화합물)을 40 g의 톨루엔 중에 용해시키고, 100 ml의 반응 플라스크에 넣었다. 0.14 g (0.017 mol)의 수소화리튬을 첨가하고, 현탁액을 125°C의 오일조 온도로 가열하였다. 반응 혼합물을 이 온도에서 추가의 4시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 40 g의 물을 격렬한 교반 하에 서서히 첨가하고, 상을 분리하고, 유기상을 K_2CO_3 으로 건조시켰다. 용매를 진공에서 증류시켜, 2.1 g (81%)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤질 에스테르를 약간 분홍색의 오일로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.34 (q, 4 H); 5.1 (s, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.1 (m, 3H); 2.82 (m, 1H, H-C(6)); 2.45-2.2 (m, 4H); 2.15-1.6 (m, 10H); 1.45 (m, 1H), 1.3 (m, 4H), 0.85 (t, 3H, CH_3-CH_2-).

[0612]

[0613]

실시예 13 헥산 이산(dioic acid) 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤질 에스테르 메틸 에스테르의 제조



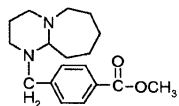
[0614]

[0615] 실시예 12에 기재된 방법에 따르되, 카프론산 메틸 에스테르 대신에 헥산 이산 디메틸 에스테르를 사용하여 실시예 13의 화합물을 제조하였다. 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤질 에스테르 메틸 에스테르를 무색 오일로서 41%의 수율로 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.34 (q, 4 H); 5.1 (s, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{OCO}-$); 3.15 (m, 3H); 2.85 (m, 1H, H-C(6)); 2.5-2.25 (m, 4H); 2.15-2.0 (m, 2H); 1.95-1.65 (m, 11H); 1.45 (m, 1H).

[0616]

[0617] 실시예 14 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르의 제조



[0618]

[0619] 14.1 데카히드로-피리미도[1,2-a]아제핀의 제조

[0620] 실시예 1a에 기재된 방법에 따르되, DBN 대신에 2,3,4,6,7,8,9,10-옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀 (DBU)을 출발 물질로서 사용하여 데카히드로-피리미도[1,2-a]아제핀을 제조하였다. 8 g (65%)의 데카히드로-피리미도[1,2-a]아제핀을 황색 오일로서 수득하였다. 구조를 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광법으로 확인하였다.

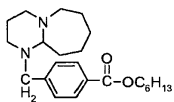
[0621] 14.2 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르의 제조

[0622] 실시예 1b에 기재된 방법에 따라 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르를 제조하였다. 7 g (84%)의 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르를 황색 오일로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광법으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.96 (d, 2 H); 7.41 (d, 2H); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.88 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$); 3.55 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.37 (m, 1H); 3.1-2.95 (m, 2H); 2.8-2.35 (m, 4H); 2.05-1.7 (m, 10H).

[0623]

[0624] 실시예 15 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 헥실 에스테르의 제조



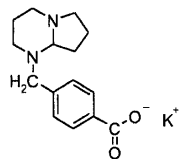
[0625]

[0626] 실시예 2에 기재된 방법에 따르되, 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 14의 화합물) 및 1-헥산을 출발 물질로서 사용하여 실시예 15의 화합물을 제조하였다. 2 g (82%)의 4-(옥타히드로-피리미도[1,2-a]아제핀-1-일메틸)-벤조산 헥실 에스테르를 황색 오일로서 수득하였다. 구조를 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광법으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.99 (d, 2 H); 7.38 (d, 2H); 4.3 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.55 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 의 1 H); 3.39 (m, 1H); 3.1-2.95 (m, 2H); 2.8-2.35 (m, 4H); 2.05-1.25 (m, 18H); 0.9 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

[0627]

[0628] 실시예 16 칼륨 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조에이트의 제조



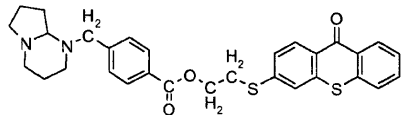
[0629]

[0630] 25 g의 메탄올 및 5.5 g (0.02 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1)를 플라스크에 넣었다. 1.1 g (0.02 mol)의 수산화칼륨을 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 5일 후, 용액을 진공에서 농축시켰다. 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조에이트를 백색 고체로서 수득하였다. 수율: 3.7 g (62%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.65 (d, 2 H); 6.91 (d, 2H); 3.71 (d, 1H, $-\text{CH}_2\text{-NR}_2$ 의 1 H); 3.23 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$); 3.10-2.95 (m, 2H); 2.88 (d, 1H, $-\text{CH}_2\text{-NR}_2$ 의 1 H); 2.64 (d, 1H); 2.35-1.55 (m, 10 H).

[0631]

실시예 17 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(9-옥소-9H-티오크산텐-3-일술폰닐)-에틸 에스테르의 제조



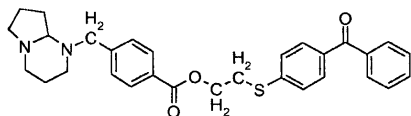
[0633]

100 g의 톨루엔, 3.24 g (0.0113 mol)의 3-(2-히드록시-에틸술폰닐)-티오크산텐-9-온 (이는 EP 354458에 기재된 방법에 따라 제조됨) 및 2.1 g (0.0075 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1)을 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 이어서, 반응 혼합물에 0.17 g (0.021 mol)의 수소화리튬을 첨가하였다. 현탁액을 120°C (오일조 온도)로 가열하고, 24시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 40 g의 물을 격렬한 교반 하에 서서히 첨가하고, 상을 분리하고, 유기상을 MgSO_4 로 건조시켰다. 용매를 진공에서 증류시켜, 1.5 g (38%)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(9-옥소-9H-티오크산텐-3-일술폰닐)-에틸 에스테르를 황색 고체로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 8.63-8.57 (2 d, 2H, H-C(1') 및 H-C(8')); 7.86 (d, 2H); 7.65-7.45 (m, 5 H); 7.36 (d, 2H); 4.54 (t, 2H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$); 3.83 (d, 1H, $-\text{CH}_2\text{-NR}_2$ 의 1 H); 3.40 (t, 2H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.75 (d, 1H); 2.45-1.55 (m, 10 H).

[0635]

실시예 18 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(4-벤조일-페닐술폰닐)-에틸 에스테르의 제조



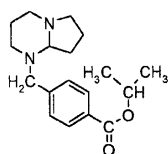
[0637]

40 g의 톨루엔, 2.9 g (0.0113 mol)의 [4-(2-히드록시-에틸술폰닐)-페닐]-페닐-메탄온 (US 4297513 A에 기재된 바와 같이 제조됨) 및 2.1 g (0.0075 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1)를 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 이어서, 반응 혼합물에 0.07 g (0.0083 mol)의 수소화리튬을 첨가하였다. 현탁액을 120°C (오일조 온도)로 가열하고, 이 온도에서 6시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 40 g의 물을 격렬한 교반 하에 서서히 첨가하고, 상을 분리하고, 유기상을 MgSO_4 로 건조시켰다. 용매를 진공에서 증류시켜, 1.3 g (34%)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 2-(4-벤조일-페닐-술폰닐)-에틸 에스테르를 밝은 갈색 고체로서 수득하였다. 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.93 (d, 2H); 7.80-7.70 (2d, 4H, 2 H-C(1') 및 2 H-C(10')); 7.56 (t, 1H, H-C(8')); 7.50-7.35 (m, 6H); 4.55 (t, 2H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2\text{-NR}_2$ 의 1 H); 3.39 (t, 2H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.62 (d, 1H); 2.45-1.55 (m, 10 H).

[0639]

실시예 19 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 이소프로필 에스테르의 제조



[0641]

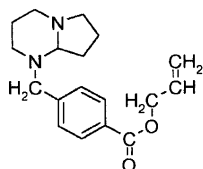
160 g의 2-프로판올 및 5.5 g (0.02 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르

[0642]

테르 (실시예 1)를 플라스크에 넣고, 1.1 g (0.02 mol)의 나트륨 메톡시드 (메탄올 중 30% 용액)를 첨가하였다. 5시간 동안 교반한 후, 무색 용액을 진공에서 농축시켰다. 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 이소프로필 에스테르를 백색 고체로서 수득하였다. 수율: 2.1 g (35%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.96 (d, 2H); 7.44 (d, 2H); 5.24 (sept, 1H, (CH₃)₂CH-O-); 3.95 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.79 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.26 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8 H); 1.32 (d, 6H, (CH₃)₂CH-O-).

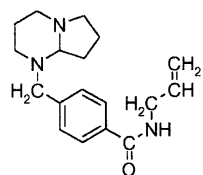
실시예 20 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 알릴 에스테르의 제조



실시예 19에 기재된 방법에 따르되, 사용되는 알콜을 프로프-2-엔-1-올로 하여 실시예 20의 화합물을 제조하였다. 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 알릴 에스테르를 백색 고체로서 수득하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.99 (d, 2H); 7.46 (d, 2H); 6.04 (dxdxt, 1H, CH₂=CH-CH₂-O-); 5.44 (dxd, J_{트랜스} = 18 Hz, 1H, CH₂=CH-CH₂-O-); 5.28 (dxd, J_{시스} = 9 Hz, 1H, CH₂=CH-CH₂-O-); 4.82 (dxdxd, 2H, CH₂=CH-CH₂-O-); 3.95 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.26 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8 H).

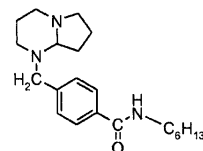
실시예 21 N-알릴-4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤즈아미드의 제조



실시예 19에 기재된 방법에 따르되, 알킬 알콜 대신에 알릴 아민을 사용하여 실시예 21의 화합물을 제조하였다. 생성물을 황색 오일형 고체로서 수득하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.73 (d, 2H); 7.46 (d, 2H); 6.26 (브로드 t, 1H, CH₂=CH-CH₂-NH-); 5.93 (dxdxt, 1H, CH₂=CH-CH₂-NH-); 5.29 (dxd, J_{트랜스} = 18 Hz, 1H, CH₂=CH-CH₂-NH-); 5.22 (dxd, J_{시스} = 9 Hz, 1H, CH₂=CH-CH₂-NH-); 4.08 (dxdxd, 2H, CH₂=CH-CH₂-NH-); 3.94 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.25 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8 H).

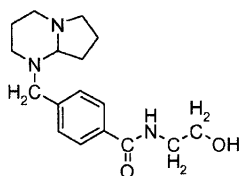
실시예 22 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-N-헥실-벤즈아미드의 제조



9.9 g (0.04 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1) 및 16.2 g (0.16 mol)의 헥실아민을 플라스크에 넣었다. 0.2 g (0.004 mol)의 시안화나트륨을 첨가하였다. 현탁액을 130℃ (오일조 온도)로 가열하고, 이 온도에서 24시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 50 g의 디클로로메탄 중에 용해시키고, 20 g의 물을 첨가하였다. 상을 분리하고, 유기상을 MgSO₄로 건조시켰다. 용매를 진공에서 증류시켜 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-N-헥실-벤즈아미드를 백색 고체로서 수득하였고, 이것의 융점은 121 내지 126℃였다. 수율: 3.9 g (28%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.70 (d, 2H); 7.42 (d, 2H); 6.11 (브로트 t, 1H, -CO-NH-); 3.95 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.47 (q, J = 7 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-); 3.17-3.09 (m, 3H); 2.82 (d, 1H); 2.46 (dxd, 1H); 2.28 (q, 1H); 2.15-1.25 (m, 16 H); 0.88 (t, J = 5 Hz, 3H, -CH₂-CH₃).

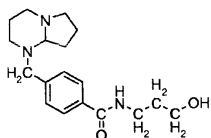
실시예 23 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-N-(2-히드록시-에틸)-벤즈아미드의 제조



40 g의 테트라히드로푸란 (THF) 및 0.44 g (0.0013 ml)의 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-이미다졸륨 클로라이드를 반응 플라스크에 넣었다. 0.56 g (0.005 mol)의 칼륨 tert-부톡사이드 (THF 중 1 M 용액)를 첨가하고, 반응물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물에 5.4 g (0.0197 mol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1) 및 1.2 g (0.0197 mol)의 에탄올아민을 첨가하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 용매를 진공에서 증류시켰다. 디에틸에테르와 함께 교반함에 따라 밝은 갈색 오일이 결정화되었다. 현탁액을 여과하여 3.1 g (52%)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-N-(2-히드록시-에틸)-벤즈아미드를 백색 고체로서 수득하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.72 (d, 2H); 7.43 (d, 2H); 6.80 (브로트 t, 1H, -CO-NH-CH₂-CH₂-OH); 3.93 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.83 (t, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-OH); 3.61 (t, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-OH); 3.40 (브로트 s, 1H, -CO-NH-CH₂-CH₂-OH); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.81 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.24 (q, 1H); 2.15-1.45 (m, 7 H).

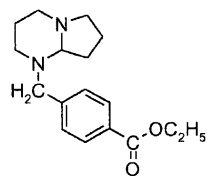
실시예 24 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-N-(3-히드록시-프로필)-벤즈아미드의 제조



실시예 23에 기재된 방법에 따르되, 사용되는 아미노알콜을 3-아미노-1-프로판올로 하여 실시예 24의 화합물을 제조하였다 (황색 오일형 결정). 수율: (69%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.70 (d, 2H); 7.42 (d, 2H); 6.95 (브로트 t, 1H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 3.93 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.70 (t, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 3.61 (t, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-OH); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.24 (q, 1H); 2.15-1.40 (m, 9 H).

실시예 25 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 에틸 에스테르의 제조

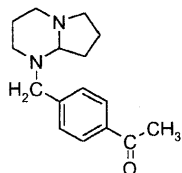


20 g의 톨루엔 중의 7.57 g (0.06 mol)의 옥타히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘의 용액을 교반하며 30 g의 톨루엔 중의 14.6 g (0.06 mol)의 에틸 4-(브로모메틸)-벤조에이트 및 6.1 g (0.06 mol)의 트리에틸아민의 무색 용액에 첨가하였다. 교반을 실온에서 20시간 동안 계속하여 약간 점성이고 점착성인 현탁액을 얻었다. 현탁액을 여과하고, 여액을 진공에서 농축시켰다. 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 에틸 에스테르를 백색 고체로서 수득하였고, 이것의 융점은 88.6℃ 내지 92.5℃였다. 수율: 3.2 g (18%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.90 (d, 2H); 7.38 (d, 2H); 4.29 (q, J = 7, 2H, -CO-O-CH₂-CH₃); 3.88 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.08 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.05-3.00 (m, 2H); 2.72 (d, 1H); 2.37 (dxd, 1H); 2.20 (q, 1H); 2.15-1.40 (m, 8 H); 1.30 (t, J = 7, 3H, -CO-O-CH₂-CH₃).

[0667]

실시예 26 1-[4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-페닐]-에탄온의 제조



[0669]

26.1 1-(4-브로모메틸-페닐)-에탄온의 제조

50 g의 아세토니트릴, 2.7 g (0.02 mol)의 4-메틸아세토페논 및 3.9 g (0.022 mol)의 N-브로모숙신이미드를 반응 플라스크에 넣었다. 0.33 g (0.002 mol)의 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류로 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 용매를 진공에서 증류시켰다. 황색 오일에 20 g의 톨루엔을 첨가하여 백색 현탁액을 얻었다. 현탁액을 여과하고, 여액을 진공에서 농축시켰다. 4.2 g의 1-(4-브로모메틸-페닐)-에탄온을 황색 오일로서 수득하였다. 구조를 ¹H-NMR 분석으로 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.96 (d, 2H); 7.50 (d, 2H); 4.52 (s, 2H, -CH₂Br); 2.62 (s, 3H, -CO-CH₃).

[0672]

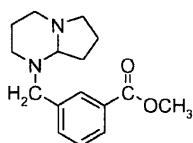
26.2 1-[4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-페닐]-에탄온의 제조

실시예 25에 기재된 방법에 따르되, 사용되는 출발 물질 중 하나를 1-(4-브로모메틸-페닐)-에탄온 (실시예 26.1)으로 하여 실시예 26.2의 화합물을 제조하였다. 백색 고체를 수득하였고, 이것의 융점은 78 내지 85°C였다. 수율: 4.5 g (32%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.91 (d, 2H); 7.49 (d, 2H); 3.97 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.18 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.15-3.10 (m, 2H); 2.82 (d, 1H); 2.60 (s, 3H, -CO-CH₃); 2.46 (dxd, 1H); 2.27 (q, 1H); 2.20-1.45 (m, 8 H).

[0675]

실시예 27 3-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르의 제조



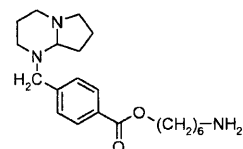
[0677]

실시예 1.2에 기재된 방법에 따르되, 사용되는 출발 물질을 메틸 3-(브로모메틸)-벤조에이트로 하여 실시예 26의 화합물을 제조하였다. 3-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르를 황색 오일로서 수득하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 8.02 (s, 1H, H-C(2)); 7.91 (d, 1H, H-C(4)); 7.60 (d, 1H, H-C(6)); 7.37 (t, 1H, H-C(5)); 3.96 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.90 (s, 3H, -CO-O-CH₃); 3.13 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.15-3.08 (m, 2H); 2.81 (d, 1H); 2.44 (dxd, 1H); 2.25 (q, 1H); 2.15-1.45 (m, 8 H).

[0679]

실시예 28 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 6-아미노-헥실 에스테르의 제조



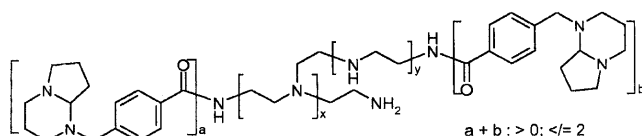
[0681]

[0682] 40 g의 톨루엔, 2.6 g (0.023 mol)의 6-아미노-1-헥산을 및 2.1 g (0.0075 mol)의 4-(헥사히드로-피콜로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1)를 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 이어서, 반응 혼합물에 0.14 g (0.017 mol)의 수소화리튬을 첨가하였다. 현탁액을 120℃ (오일조 온도)로 가열하고, 추가의 6시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 40 g의 물을 격렬한 교반 하에 서서히 첨가하고, 상을 분리하고, 유기상을 MgSO₄로 건조시켰다. 용매를 진공에서 증류시켜 1.4 g (52%)의 4-(헥사히드로-피콜로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 6-아미노-헥실 에스테르를 밝은 황색 오일로서 수득하였다. 구조를 ¹H-NMR 분석으로 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.97 (d, 2H); 7.45 (d, 2H); 4.31 (t, 2H, -CO-O-CH₂-); 3.95 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); -; 3.15 (d, 1H, 1 H of -CH₂-NR₂); 3.15-3.05 (m, 2H); 2.80 (d, 1H); 2.70 (t, 2H, -CH₂-CH₂-NH₂); 2.45 (dxd, 1H); 2.27 (q, 1H); 2.15-1.45 (m, 16 H); 1.15 (브로드 s, 2H, -CH₂-CH₂-NH₂).

[0683]

[0684] 실시예 29 폴리(에틸렌 이민)의 4-(헥사히드로-피콜로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤즈아미드의 제조

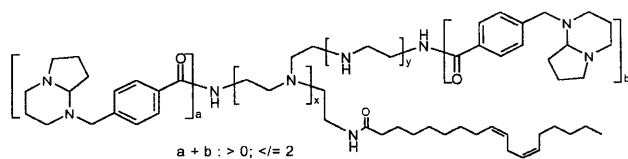


[0685]

[0686] 10.12 g (0.0369 mol)의 4-(헥사히드로-피콜로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1) 및 10 g의 폴리(에틸렌 이민) (시판 등급 루파솔 FG; 평균 몰 중량: 800 g/몰; 바스프 제공)을 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 반응 혼합물을 130℃로 가열하였다. 이 온도에서 방출된 메탄올을 약 7시간 동안 증류시켰다. 반응 생성물은 투명하고 매우 점성인 황갈색 물질이었다.

[0687]

실시예 30 실시예 29의 화합물의 지방산 변형

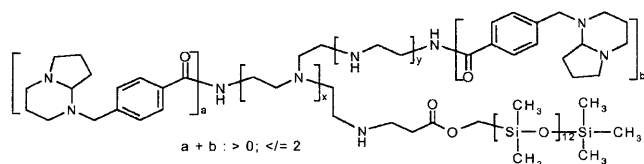


[0688]

[0689] 18.83 g의 실시예 29 및 11 g의 리놀레산 메틸 에스테르를 교반기 및 증류 장비가 장착된 플라스크에 넣었다. 반응 혼합물 130℃로 가열하였다. 이 온도에서 방출된 메탄올을 7시간 동안 증류시켰다. 반응 생성물은 투명하고, 매우 점성인 황갈색 물질이었다.

[0690]

실시예 31 실시예 29의 화합물의 실록산 변형

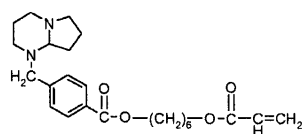


[0691]

[0692] 9.79 g의 실시예 29, 20 g 2-프로판올 및 18.5 g의 모노아크릴옥시메틸 중결된 폴리디메틸실록산 [일관능성, 몰 중량: 1000 내지 1200 g/몰]을 교반기가 장착된 플라스크에 넣고, 50℃로 가열하였다. 50℃에서 약 2시간의 반응 시간 후, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 투명하고 점성인 반응 생성물을 수득하였다.

[0693]

실시예 32 4-(헥사히드로-피콜로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 6-아크릴로일옥시-헥실 에스테르의 제조

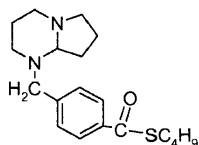


[0694]

[0695] 고정화된 리파제 (노보 노르디스크(NOVO NORDISK) A/S에서 제공된 상업적으로 입수가 가능한 노보짐(NOVOZYME)

435; 0.3 g)를 톨루엔 (40 ml) 중의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 6-히드록시-헥실 에스테르 (실시예 4, 6.2 g, 17.2 mmol) 및 아크릴산 메틸 에스테르 (2.8 g, 32.5 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 분산액을 교반하고, 회전 증발기에 의해 60℃/600 mbar에서 유지하고, 반응의 진행을 GLC로 모니터링하였다. 5시간 후, 분산액을 여과하였다. 새로운 효소 (0.3 g) 및 아크릴산 메틸 에스테르 (2.8 g)를 첨가하고, 분산액을 60℃/600 mbar에서 추가의 8시간 동안 유지하였다. 여과 및 휘발성 물질의 증발로부터 6.8 g의 표제 화합물을 약간 황색의 수지로서 수득하였다. 분석 (GLC, 면적%) > 90%. EI-MS: C₂₄H₃₄N₂O₄ (414)에 대한 m/z, %: 실측치 413 (100%), 414 (35%), 415 (10%).

[0696] 실시예 33 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-티오벤조산 S-부틸 에스테르의 제조



[0697]

[0698] 0.13 g (16.6 mmol)의 수소화리튬을 40 ml의 톨루엔 중의 4.12 g (15 mmol)의 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르 (실시예 1) 및 2.04 g (22.6 mmol)의 n-부탄티올의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 24시간 동안 60℃로 가열하였다. 냉각시킨 후, 용매를 증발시키고, 잔류물을 헵탄과 함께 교반하였다. 형성된 침전물 (4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-벤조산 메틸 에스테르)을 여과하고, 여액을 증발시키고, 잔류 물질을 동일한 절차로 처리하였다. 이에 따라 4-(헥사히드로-피롤로[1,2-a]피리미딘-1-일메틸)-티오벤조산 S-부틸 에스테르를 황색 점착성 고체로서 수득하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 7.98 (d, 2H); 7.41 (d, 2H); 3.94 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.12 (d, 1H, -CH₂-NR₂의 1 H); 3.05-3.00 (m, 2H); 2.72 (d, 1H); 2.69 (t, 2H, -CO-S-CH₂); 2.42 (dxd, 1H); 2.24 (q, 1H); 2.15-1.40 (m, 8 H); 1.65 (5중선, 2H, COS-CH₂-CH₂-C₂H₅); 1.40 (5중선, 2H, COS-C₂H₄-CH₂-CH₃); 0.92 (t, J = 7, 3H, -CO-SC₃H₇-CH₃). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 191.8 (-CO-S-C₄H₉). APCI-MS: C₂₄H₃₄N₂O₄ (332.51)에 대한 [m/z, %]: 실측치 330 (100%), 250 (55%).

[0699]

[0700] 적용 실시예:

[0701] 실시예 A1:

[0702] 하기 성분들을 혼합하여 성분 A (=히드록시 성분)를 제조하였다:

[0703] 73.0 g의 히드록실 함유 폴리아크릴레이트 (부틸 아세테이트 중 70%); 데스모펜® A VP LS 2350; 바이엘 아게 제공,

[0704] 0.9 g의 첨가제 (부틸 아세테이트 중 10%); BYK 333; Byk 제공,

[0705] 0.7 g의 첨가제 (50% 공급형); BYK 355; Byk 제공,

[0706] 0.7 g의 첨가제 (4% 공급형); BYK 141 ; Byk 제공,

[0707] 용매로서의 24.7 g의 크실렌/메톡시프로필아세테이트/부틸아세테이트의 혼합물 (비율 1:1:1).

[0708] 하기 성분들을 혼합하여 광경화성 배합물을 제조하였다:

[0709] 0.48 g (=7.3%, 배합물의 총 중량 100%를 기준으로 함)의 실시예 1의 광잠재성 염기 화합물,

[0710] 감광제 화합물로서의 0.28 g (=4.3%)의 벤조페논; 다로큐르® BP; 시바 스페셜티 케미칼즈 제공,

[0711] 3.76 g (=57.7%)의 성분 A (상기한 바와 같음),

[0712] 2.00 g (=30.7%)의 지방족 이소시아네이트 (HDI 삼량체); 데스모두르® N 3390; 바이엘 아게 제공.

[0713] 광잠재성 염기 화합물 및 감광제를 성분 A 중에 용해시키고, 이소시아네이트 성분은 단지 도포 직전에 첨가하였다.

[0714] 배합물을 30-cm 길이의 유리판 상에 슬릿 코터로 도포하였다 (76 μm의 습윤 필름 두께). 샘플을 실온에서 5분 동안 건조시키고, 5 m/분의 벨트 속도로 2개의 중간압 수은 램프 (각각 80 W/cm)의 조합을 이용하여 광 조사하

였다. 기준물로서, 광의 부재 하에 작업을 반복하였다. 니들이 코팅 기관의 전체 길이에 걸쳐 12시간 동안 일정한 속도로 이동하는 Byk-가드너(Byk-Gardner)로부터의 건조 기록계를 이용하여 샘플의 경화 시간을 모니터링 하였다. 코팅의 미량 평가에 의해 경화 과정의 평가가 가능하였고, 이는 3개 단계 (즉, 용매의 증발로 이루어지는 단계 1, 제1 가교의 단계 2, 및 무점착성 코팅이 달성되는 마감 단계 3)로 분할되었다. 노출 후 샘플은 3 시간 후에 무점착성이 된 반면, 광 조사하지 않은 샘플은 7.5시간 후에 무점착성이 되었다.

[0715] 결과는, 광잠재성 염기는 광 조사시 활성화되고, 방출된 염기는 가교 과정을 촉진시키는 반면, 노출되지 않은 경우에는 가교에 2배 초과된 시간이 걸리는 것을 나타냈고, 이는 광잠재성 염기 화합물의 높은 안정성을 나타낸다.

[0716] 실시에 A2

[0717] 하기 성분들을 혼합하여 광경화성 배합물을 제조하였다:

[0718] 0.3 g (=2.9%, 배합물의 총 중량 100%를 기준으로 함)의 실시에 1의 광잠재성 염기 화합물,

[0719] 감광제 화합물로서의 0.2 g (=1.9%)의 벤조페논; 다로큐르® BP; 시바 스페셜티 케미칼즈 제공,

[0720] 10.0 g (=95.2%)의 지방족 이소시아네이트 (HDI 삼량체); 데스모두르® N 3390; 바이엘 아게 제공.

[0721] 광잠재성 염기 화합물 및 감광제를 이소시아네이트 중에 용해시켰다. 100 μ m 두께의 필름을 유리판 상에 도포 하였다. 하나의 샘플에 5 m/분의 벨트 속도로 2개의 중간압 수은 램프 (각각 80 W/cm)의 조합을 이용하여 광 조사하고, 또다른 하나는 광 차단 하에 저장하였다. 샘플을 60℃에서 습한 분위기 (상대 습도 [RH] =95%)에서 건조기에서 40분 동안 추가로 저장하였다.

[0722] 광 조사된 샘플은 가교되었고, 건조된 발포체가 형성되었다. 광 노출되지 않은 샘플은 점착성으로 남아있었다.

[0723] 이는, 광잠재성 염기 화합물은 광 조사시 염기를 방출하고, 이는 가교 과정을 개시하는 반면, 광 조사하지 않은 경우에는 배합물을 완전히 가교시키기에 충분한 양의 염기가 방출되지 않음을 나타낸다.

[0724] 실시에 A3

[0725] 하기 성분들을 혼합하여 성분 A (= 히드록시 성분)를 제조하였다:

[0726] 36.0%의 삼관능성 폴리프로필렌 에테르 폴리올; 데스모펜® A 5034 BT; 바이엘 아게 제공,

[0727] 64.0%의 폴리에스테르-폴리올; 바이콜® VP KA 8576; 바이엘 아게 제공.

[0728] 하기 성분들을 혼합하여 광경화성 배합물을 제조하였다:

[0729] 2.4%의 실시에 1의 광잠재성 염기 화합물,

[0730] 감광제 화합물로서의 2.4%의 이소프로필티오크산톤; 다로큐르® ITX; 시바 스페셜티 케미칼즈 제공,

[0731] 용매로서의 15.8%의 부틸 아세테이트; 알드리치(Aldrich) 제공,

[0732] 39.7%의 성분 A (상기한 바와 같음),

[0733] 39.7%의 방향족 폴리이소시아네이트 예비중합체; 데스모두르® E 23; 바이엘 AG 제공.

[0734] 광잠재성 염기 화합물 및 감광제를 이소시아네이트 중에 용해시키고, 바로 후 도포하였다. 100 μ m 두께의 필름을 유리판 (=판 A) 상에 도포하였다. 필름을 40℃에서 10분 동안 건조시켰다. 접착제 배합물로 코팅되지 않은 제2 유리판 (판 B)을 판 A 상에 압착시켰다. 판 A 및 판 B를 적층시킨 후, 시스템을 UV광 (IST로부터의 중간압 수은 램프, 5 m/분의 벨트 속도로 1회 통과, 80 W/cm의 2개의 램프)에 노출시켰다. 광 조사된 샘플을 100분 동안 저장한 후에는 두 유리판을 더이상 분리할 수 없었다.

[0735] 실시에 A4

[0736] A4.1: 이소포론 디이소시아네이트 기재의 우레탄 아크릴레이트 및 4-히드록시-부틸 아크릴레이트의 제조

[0737] 반응을 질소 분위기 하에 수행하였고, 여기서 사용된 모든 시판되는 화학물질은 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0738] 1566.8 g (13.78 mol)의 NCO)의 이소포론 디이소시아네이트, 2.3 g의 디부틸주석 디라우레이트, 2.3 g의 2,5-디-t-부틸-p-크레졸 및 802.8 g의 부틸 아세테이트를 응축기 및 적가 장치가 장착된 3-목 플라스크에 충전시켰다. 반응 혼합물을 통해 건조 질소를 살포하고, 온도를 60℃로 서서히 증가시켰다. 1987 g (13.78 mol)의 4-히드록

시-부틸 아크릴레이트를 첨가하고, 반응 용액을 80℃로 서서히 가온시켰다. 온도를 80℃에서 유지한 후, 적가 장치를 부틸 아세테이트 (86.6 g)로 행구었다. 이소시아네이트의 잔량에 대한 적정에 의해, 반응을 모니터링하고, 이소시아네이트 함량이 고형분 기준으로 0.2% 미만이면 종료시켰다. 하기와 같은 물성을 갖는 반응 생성물을 수득하였다:

[0739] 4-히드록시부틸 아크릴레이트의 잔량: 고형분 기준으로 0.002% 미만 (HPLC 분석),

[0740] 색: ≪ 가드너(Gardner) 1,

[0741] 점도: 43 cPa · s (20℃),

[0742] 고형분: 79.3% (140℃에서 1시간),

[0743] GPC 데이터 (폴리스티렌 표준물): M_n 778, M_w 796, $d=1.02$.

[0744] A4.2: 말로네이트 폴리에스테르의 제조

[0745] 반응을 질소 분위기 하에 수행하였고, 여기서 사용된 모든 시판되는 화학물질은 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0746] 교반기 및 응축기가 장착된 반응 용기 내에서, 1045 g의 1,5-헵탄디올, 1377.4 g의 디에틸 말로네이트 및 242.1 g의 크실렌을 환류에서 주의깊게 가열하였다. 반응 혼합물의 최대 온도는 196℃였고, 응축기 정상부의 온도는 79℃로 유지되었다. 이러한 방식으로, 862 g의 에탄올을 증류시켰고, 이는 97.7%의 전환율에 상응하였다. 이어서, 크실렌을 200℃의 온도에서 감압 하에 스트리핑하였다. 얻어진 중합체는 98.6%의 고형분, 2710 mPa · s의 점도 및 0.3 mg KOH/g (고형분 기준)의 산가를 가졌다. M_n 은 1838, M_w 는 3186이었고, 색은 APHA 스케일 (American Public Health Association; "하젠(Hazen)" 색수; ISO 6271)로 175였다.

[0747] A4.3: 광중합성 배합물의 제조

[0748] A4.1 및 A4.2에 기재된 바와 같이 제조된 2종의 수지 성분을 1:2의 중량비로 혼합하였다. 이어서, 배합물에 감광제로서의 0.5%의 벤조페논 (다로큐르® BP, 시바 스페셜티 케미칼즈), 또한 2.5%의 실시예 1의 광감제성 염기를 첨가하였다. 광감제성 염기 및 감광제를 자기 교반기를 사용하여 50℃에서 배합물 중에 충분히 용해시켰다.

[0749] 건조 시간 측정 장치 (Byk 가드너로부터의 Byk-레코더(Rekorder))를 이용하여 반응성 테스트를 수행하였다. 니들을 평면형 유리판 상에서 일정한 속도로 끌어당겼다. 슬롯 높이가 75 μ m인 닥터 블레이드를 사용하여 상기 유리판에 광개시제를 포함하는 배합물을 도포하였다. 측정 동안, 측정 장치를 1 m 거리의 2개의 일광 램프 (오리지널 하나우(Original Hanau) 40 W 001660)를 사용하여 광 노출시켰다. "단계 1"은 성분이 아직 서로 반응하지 않는 시간을 반영하였다. 이어서, 배합물의 겔화 및 경화가 개시되었다. "단계 3"으로 나타낸 시간에 배합물의 경화가 종료되었다. 개별 단계에 도달하는 데 걸리는 시간이 짧을수록 배합물이 보다 반응성인 것이다. 결과를 하기 표 1에서 앞에 "단계 1" 및 "단계 3"이라고 기재된 컬럼에 나타내었다.

[0750] 경도 및 황변을 테스트하기 위해, 배합물을 슬롯 높이가 100 μ m인 닥터 블레이드를 사용하여 백색-하도처리된 칩보드 패널에 도포하였다. 6 TL 40W/03 (필립스(Philips)) 램프 하에 17시간 동안 경화를 수행하였다. 그 후, 쾨닉(Koenig) 진동자 경도 "PH" (초) (DIN 53157)의 측정을 수행하였다. 또한, 광개시제를 함유하는 배합물의 저장 안정성을 측정하였다. 따라서, 상기한 바와 같은 액체 배합물을 실온에서 광 차단된 장소에서 갈색 유리병에 저장하였다. 특정 시간 간격 후에, 원뿔형 판 점도계의 도움으로 점도를 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다 (점도는 포이즈(Poise)로 나타냄). 임의의 광감제성 염기 및 감광제를 포함하지 않는 배합물과 비교할 때 실온에서 일정한 저장 시간 후의 점도의 차이가 작을수록, 배합물 중의 광개시제의 저장 안정성이 보다 우수한 것이다.

표 1

[0751]

실시예의 화합물	감광제	단계 1 [시간]	단계 3 [시간]	PH [초]	b [*]
1	다로큐르® BP	3.5	4	101	5.3

표 2

[0752]

실시예의 화합물	감광제	실온에서 X일 저장 후의 점도 [포이즈]		
		0일	1일	2일
광잠재성 염기 및 감광제를 함유하지 않는 배합물		6.4	6.3	6.5
1	다로큐르® BP	6.2	6.2	6.3

[0753]

실시에 A5: 2-성분 폴리우레탄 시스템의 경화

[0754]

폴리우레탄은 2종의 베이스 성분: 폴리올 (성분 A) 및 폴리이소시아네이트 (성분 B)의 반응 생성물이다.

[0755]

하기 성분들을 혼합하여 성분 A (=히드록시 성분)를 제조하였다:

[0756]

73.0 g의 히드록실 함유 폴리아크릴레이트 (부틸 아세테이트 중 70%); 데스모펜® A VP LS 2350; 바이엘 아게 제공,

[0757]

0.9 g의 첨가제 (부틸 아세테이트 중 10%); BYK 333; Byk 제공,

[0758]

0.7 g의 첨가제 (50% 공급형); BYK 355; Byk 제공,

[0759]

0.7 g의 첨가제 (4% 공급형); BYK 141; Byk 제공,

[0760]

용매로서의 24.7 g의 크실렌/메톡시프로필아세테이트/부틸아세테이트 혼합물 (비율 1:1:1).

[0761]

성분 B: 지방족 폴리이소시아네이트 (HDI 삼량체) 데스모두르 N 3390 BA (바이엘 아게 제조).

[0762]

하기 성분들을 혼합하여 광경화성 배합물을 제조하였다.

[0763]

0.94 g (=4.7%, 배합물의 총 중량 100%를 기준으로 함)의 실시에 1의 광잠재성 염기 화합물,

[0764]

0.46 g (=2.3%)의 감광제 화합물 (벤조페논 (다로큐르® BP; 시바 인코포레이티드(Ciba Inc.) 제공) 또는 이소프로필티오크산톤 (다로큐르® ITX; 시바 인코포레이티드 제공) 중 하나),

[0765]

14.7 g (=73.5%)의 성분 A (상기한 바와 같음),

[0766]

3.9 g (=19.5%)의 성분 B (상기한 바와 같음).

[0767]

광잠재성 염기 화합물 및 감광제를 성분 A 중에 용해시키고, 이소시아네이트 성분은 단지 도포 직전에 첨가하였다.

[0768]

배합물을 30-cm 길이의 유리판 상에 슬릿 코터로 도포하였다 (76 μ m의 습윤 필름 두께). 샘플에 UV-A광 (TL 40 W/05) 하에 15분 동안 광 조사한 후, 경화 시간 측정을 수행하였고; 여기서 경화 시간은 니들이 코팅 기판의 전체 길이에 걸쳐 6시간 동안 일정한 속도로 이동하는 Byk-가드너로부터의 건조 기록계를 이용하여 모니터링하였다. 코팅의 미량 평가에 의해 경화 과정의 평가가 가능하였고, 이는 3개 단계 (즉, 용매의 증발로 이루어지는 단계 1, 제1 가교의 단계 2, 및 무점착성 코팅이 달성되는 마감 단계 3)로 분할되었다. 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0769]

광잠재성 염기/감광제	UV-A에 노출시키지 않음	UV-A에 노출시킴
실시에 1의 화합물/벤조페논	20분	5분
실시에 1의 화합물/ 이소프로필티오크산톤	30분	10분

[0770]

결과는, 광잠재성 염기는 광 조사시 활성화되고, 방출된 염기는 가교 과정을 촉진시키는 반면, 노출되지 않은 경우에는 가교에 3배 초과로 긴 시간이 걸리는 것으로 나타났고; 이는 광잠재성 염기 화합물의 높은 안정성을 나타낸다.

[0771]

실시에 A6: 2-성분 에폭시/티올 시스템의 경화

- [0772] 하기 성분들을 혼합하여 광경화성 배합물을 제조하였다:
- [0773] 성분 A (= 에폭시-관능성 성분):
- [0774] 10.0 g (=4.0%, 배합물의 총 중량 100%를 기준으로 함)의 저점도 배드지(BADGE) 에폭시 수지 (뤼타폭스(Ruetapox) 0162, 헌즈만(Hunstman) 제공),
- [0775] 4.0 g (=17.6%)의 부틸-아세테이트,
- [0776] 0.2 g (= 0.9%)의 평준화 첨가제 (Byk 306, Byk 케미(Byk Chemie) 제공).
- [0777] 성분 B (폴리티올 성분):
- [0778] 7.8 g (= 34.3%)의 사관능성 폴리티올, 펜타에리트리톨-테트라메틸프로피오네이트 (PETMP, 보크 티올 케미칼즈(Bock Thiol Chemicals) 공급).
- [0779] 이들 2종의 화합물에 하기 성분들을 첨가하였다:
- [0780] 0.356 g (=1.6%, 배합물의 총 중량 100%를 기준으로 함, 또는 고형분 기준으로 1.9%)의 광잠재성 염기 (하기 표 4에 기재된 바와 같은 예들 중 하나에 상응함),
- [0781] 0.356 g의 감광제 (벤조페논 (다로큐르® BP, 시바 인코포레이티드 제공) 또는 [4-(4-메틸페닐티오)페닐]-페닐 메탄온 (스피드큐어(SPEEDCURE) BMS, 람브슨 리미티드(Lambson Ltd.) 제공) 중 하나) (단, 실시예 17 및 실시예 18의 잠재성 염기 화합물의 경우에는 두 생성물 모두 "내부" 감광제 부분을 함유하기 때문에 이 경우에서 제외됨).
- [0782] 광잠재성 염기 화합물 및 감광제를 성분 A 및 B 둘 다의 혼합물 중에 용해시켰다. 이어서, 코팅 배합물을 슬릿 코터로 30-cm 길이의 유리판 상에 약 50 μ m의 건조 필름 두께로 도포하였다. 각각의 광잠재성 염기 화합물에 대하여, 하나의 코팅 유리 샘플은 5 m/분의 벨트 속도로 2개의 중간압 수은 램프 (각각 100 W/cm)의 조합을 이용하여 광 조사하고, 또다른 하나는 광 차단 하에 저장하였다. 이어서, 니들이 코팅 기관의 전체 길이에 걸쳐 12시간 동안 일정한 속도로 이동하는 Byk-가드너로부터의 건조 기록계를 이용하여 무점착성화 시간을 모니터링 하였다. 코팅의 미량 평가에 의해 경화 과정의 평가가 가능하였고, 이는 3개 단계 (즉, 용매의 증발로 이루어지는 단계 1, 제1 가교의 단계 2, 및 무점착성 코팅이 달성되는 마감 단계 3)로 분할되었다. 무점착성화 시간에 대한 결과를 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

광잠재성 염기/ 감광제	가사 시간(pot-life)	무점착성화 시간	
		노출시키지 않음	노출시킴
측매 없음	> 24시간	습윤 상태로 남아있음	습윤 상태로 남아있음
DBN [#] (0.5%)	0	혼합 후 겔화	혼합 후 겔화
실시예 1의 화합물/ 벤조페논	> 6시간, < 24시간	270분	30분
실시예 1의 화합물/ [4-(4-메틸페닐티오)페닐]- 페닐메탄온	> 6시간, < 24시간	285분	15분
실시예 18의 화합물	> 24시간	520분	60분

- [0784] [#] DBN은 염기 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]논-5-엔임.
- [0785] 결과는, 광잠재성 염기 화합물은 광 조사시 염기를 방출하고, 이는 가교 과정을 개시하는 반면, 광 조사하지 않은 경우에는 배합물을 완전히 가교시키기에 충분한 양의 염기가 방출되지 않음을 나타낸다.
- [0786] 실시예 A7: 1-성분 블록킹된-이소시아네이트/폴리올 시스템의 경화
- [0787] 하기 성분들을 혼합하여 성분 A를 제조하였다:
- [0788] 히드록실 성분으로서의 2.6 g (=총 배합물의 19.2%)의 폴리에스테르 폴리올 (데스모펜® 1100; 바이엘 아게 제공),

[0789] 희석제로서의 2.0 g (=총 배합물의 14.7%)의 부틸-아세테이트.

[0790] 성분 B

[0791] 8.3 g (= 61.2%)의 블록킹된 이소시아네이트 (테스모두르® 4282; 바이엘 아게 제공).

[0792] 상기한 성분들을 비-광잠재성 촉매로서의 아미딘:

[0793] 0.069 g (= 0.5%)의 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN)

[0794] 과 혼합하여 기준 배합물을 제조하였다.

[0795] 상기한 성분들 (A 및 B)을 하기 감광성화된 광잠재성 아미딘 화합물:

[0796] 0.42 g (= 3.1%)의 실시예 1의 광잠재성 염기,

[0797] 감광제 화합물로서의 0.24 g (= 1.8%)의 이소프로필티오크산톤 (다로큐르® ITX; 시바 인코포레이티드 제공)

[0798] 과 혼합하여 테스트용 광경화성 배합물을 제조하였다.

[0799] 촉매 또는 광잠재성 염기 화합물과 감광제를 성분 A 및 B 둘 다의 혼합물 중에 용해시켰다. 혼합 동안, 또한 혼합 후, 배합물을 광으로부터 보호하여 (광 차단 하에) 유지하고, 단지(jar)에 저장하고; (혼합 후) 코팅 배합물이 더이상 액체가 아니고, 도포가능하지 않게 될 때까지의 시간을 관찰하고 기록하여 배합물의 가사 시간을 측정하고, UV 광 노출의 부재 하에서의 광잠재성 염기 화합물의 잠재성을 확인하였다. 한편, 코팅 배합물을 유리판 (진동자 경로 측정에 적합한 크기) 상에 슬릿 코터로 약 150 μm의 습윤 필름 두께로 도포하였다. 각각의 코팅 배합물에 대해, 2개의 코팅 유리판에 5 m/분의 벨트 속도로 2개의 중간압 수은 램프 (각각 80 W/cm)의 조합을 이용하여 광 조사하고; UV 노출 후, 유리판 중 하나를 오븐 내에서 120℃에서 15분 동안 두고, 다른 하나는 오븐 내에서 150℃에서 15분 동안 두었다. 2개의 다른 코팅 유리판을 단지 오븐 내에서 하나는 120℃에서 15분 동안, 다른 하나는 150℃에서 15분 동안 두었다. 이들 경화 조건에 따라, 코팅이 더이상 점착성을 갖지 않았다. 경화 후 코팅에 대한 피닉에 따른 진동자 경로 (PH; DIN 53157에 따름), 또한 배합물의 가사 시간에 대한 결과를 하기 표 5에 요약하였다.

표 5

[0800]	DBN	이소프로필티오크산톤 + 실시예 1의 화합물	
		UV 조사하지 않음	UV 조사
PH 언블록킹: 15분, 120℃	점착성	점착성	4.2
PH 언블록킹: 15분, 140℃	점착성	15.4	57.4
가사 시간	1시간	> 24시간	