



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월02일
(11) 등록번호 10-0979660
(24) 등록일자 2010년08월27일

(51) Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7017189

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월17일

심사청구일자 2008년04월16일

(85) 번역문제출일자 2004년10월25일

(65) 공개번호 10-2004-0106395

(43) 공개일자 2004년12월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004035

(87) 국제공개번호 WO 2003/091287

국제공개일자 2003년11월06일

(30) 우선권주장

20020717/02 2002년04월26일 스위스(CH)

(56) 선행기술조사문헌

US04229274 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

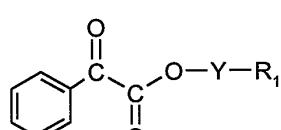
심사관 : 김은정

(54) 혼입 가능한 광개시제

(57) 요 약

화학식 I의 화합물은 경화될 조성물에 혼입될 수 있는 광개시제로 적합하다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

Y는, 예를 들면, C₃-C₁₂알킬렌, 부테닐렌, 부티닐렌, 또는 불연속적인 -O- 또는 -NR₂-{여기서, R₂는 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₂-C₄하이드록시알킬이다}에 의해 1회 이상 차단된 C₄-C₁₂알킬렌이고;

R₁은 OH, SH, NR₃R₄, -(CO)-OH, -(CO)-NH₂, SO₃H, -C(R₅)=CR₆R₇, 옥시라닐, -O-(CO)-NH-R₈-NCO 및 -O-(CO)-R₉-(CO)-X{여기서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₂-C₄하이드록시알킬이고; R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며; R₈은, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 C₄-C₁₂알킬렌이거나, 페닐렌이고; R₉는, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₆알킬렌, -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, C₆-사이클로알킬렌, 페닐렌 또는 나프틸렌이며; X, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 OH, Cl, OCH₃ 또는 OC₂H₅이다}로부터 선택된 반응성 그룹이다.

(72) 발명자

페터볼프강

독일 79395 노이엔부르크 암 라인 무르테너슈트라
쎄 14

좀머라데라인하르트, 하.

독일 79395 노이엔부르크 암 라인 라인펠데너 슈트
라쎄 27

불마쓰수어드

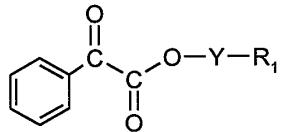
스위스 체하-4127 비르스펠덴 암 슈타우제 27/13

특허청구의 범위

청구항 1

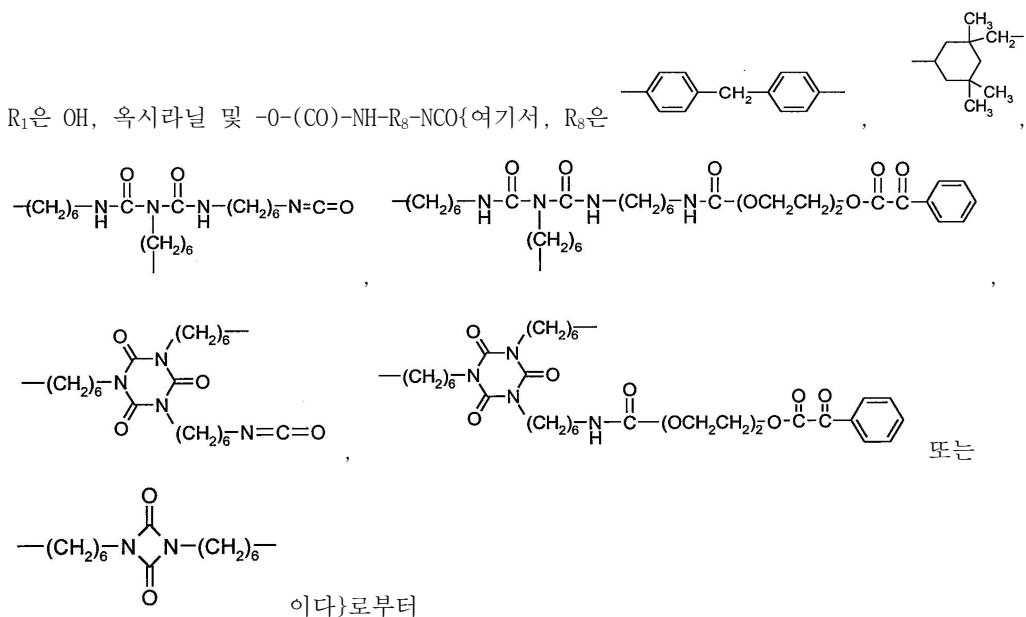
화학식 I의 혼입 가능한 광개시제 화합물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

Y는 불연속적인 -0-에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬렌이고;



선택된 반응성 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Y가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 인, 화학식 I의 혼합 가능한 광개시제 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_1 이 OH인, 화학식 I의 혼입 가능한 광개시제 화합물.

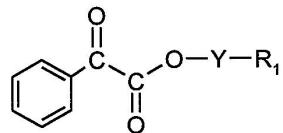
청구항 4

작제

청구항 5

촉매로서 리튬 아세테이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 아세테이트, 바륨 아세테이트, 아연 아세테이트, 카드뮴 아세테이트, 구리(II) 아세테이트, 코발트(II) 아세테이트, 알루미늄 아세테이트, 산화칼슘, 리튬 메탄올레이트, 나트륨 메탄올레이트, 티탄 테트라이소프로판올레이트, 알루미늄 트리이소프로판올레이트, 리튬 3급-부탄올레이트, 4-(디메틸아미노)페리딘 또는 디부틸주석 디아세테이트를 사용하여, 화학식 II의 페닐글리옥실산 모노에스테르를 화학식 III의 디올과 반응시킴을 포함하는, 화학식 I의 화합물의 제조방법.

화학식 I

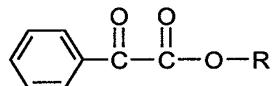


위의 화학식 I에서,

R_1 은 OH 이고;

Y는 제1항에서 정의한 바와 같다.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

R 은 C_1-C_4 알킬이다.

화학식 III



위의 화학식 III에서,

Y는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 기재된, R_1 이 OH 인 화학식 I의 화합물을 이소시아네이트, 카바모일 클로라이드, 티오이소시아네이트, 산 클로라이드, 산 에스테르, 산 무수물, 클로로포르메이트 또는 에피클로로히드린과 반응시킴을 포함하는, 제1항에 기재된 화학식 I의 혼입 가능한 광개시제의 제조방법.

청구항 11

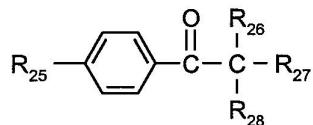
적어도 1개의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(a) 및 광개시제로서 적어도 1종의 제1항에 기재된 화학식 I의 화합물(b)을 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 12

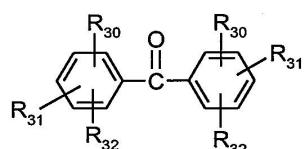
제11항에 있어서, 성분(b)에 추가하여, 화학식 VIII, IX, X, XI 및 XII의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 광개시제(c), 열 억제제, 암실 저장 안정제, 산소 차단제, UV 흡수제, 광안정제, 대전방

지제, 유동 증진제, 접착력 향상제, 광중합 촉진제, 산소 포획제, 자동산화제, 쇄 전이제, 감광제, 자유 라디칼 형성제, 광활원성 염료, 형광 증백제, 충전제, 안료, 착색제, 습윤제, 산 중화제, 분산 조제, 유화제, 산화방지제, 반응 촉진제, 유동제, 활탁제, 증점제, 소광제 및 소포제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제(d), 또는 이들 성분(c) 및 (d) 모두를 포함하는, 광중합성 조성물.

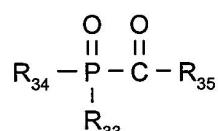
화학식 VIII



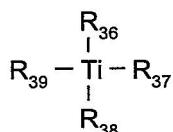
화학식 IX



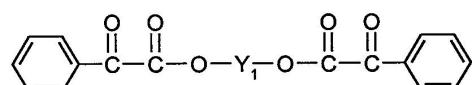
화학식 X



화학식 XI

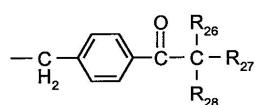


화학식 XII



위의 화학식 VIII, IX, X, XI 및 XII에서,

R_{25} 는 수소, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 알콕시, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$, 모르폴리노, SCH_3 , 또는 그룹 $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\right]_n\text{G}_2$ 또는



{여기서, n 은 2 내지 10이고; G_1 및 G_2 는 각각 독립적으로 중합체 단위의 말단 그룹이며;

R_{29} 는 수소, $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 이다}이고;

R_{26} 은 하이드록시, $\text{C}_1\text{--C}_{16}$ 알콕시, 모르폴리노, 디메틸아미노 또는 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_1\text{--C}_{16}$ 알킬이며;

R_{27} 및 R_{28} 은 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬, 페닐, 벤질, 알릴, $\text{C}_1\text{--C}_{16}$ 알콕시 또는 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_1\text{--C}_{16}$ 알킬{여기서, m 은 1 내지 20이다}이거나, R_{27} 및 R_{28} 은 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하며;

단, R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 은 모두 동시에 C_1-C_{16} 알콕시 또는 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 알킬이 아니고;

R_{30} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며;

R_{31} 은 수소, 메틸, 2-하이드록시에틸티오 또는 페닐티오이고, 당해 페닐티오 라디칼의 페닐환은 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬에 의해 4위치, 2위치, 2,4위치 또는 2,4,6위치에서 치환되며;

R_{33} 및 R_{34} 는 각각 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 이들 모두에 의해 치환되거나, R_{33} 은 S 함유 또는

는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭환 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—R}_{35} \end{array}$ 이고;

R_{35} 는 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_4 알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 치환체에 의해 치환되거나, R_{35} 은 S 함유 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤�테로사이클릭환이며;

R_{36} 및 R_{37} 은 각각 독립적으로 치환되지 않거나 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 할로겐에 의해 1치환, 2치환 또는 3치환된 사이클로펜타디에닐이고;

R_{38} 및 R_{39} 는 각각 독립적으로 페닐이며, 당해 페닐은 티탄-탄소 결합에 대해 2개의 오르토 위치 중의 적어도 1개 위치에서 플루오르원자 또는 CF_3 에 의해 치환되고, 방향족 환의 추가의 치환체로서, 각각이 치환되지 않거나 C_1-C_{12} 알킬, 디(C_1-C_{12} 알킬)아미노메틸, 모르폴리노메틸, C_2-C_4 알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포밀, 메톡시 및 페닐 그룹으로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환체에 의해 치환된 피롤리닐 또는 폴리옥사알킬을 함유할 수 있으며; 또는

R_{38} 및 R_{39} 는 {여기서, R_{40} , R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_2-C_{12} 알케닐, C_1-C_{12} 알콕시, 산소원자 1 내지 4개에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 치환되지 않거나 C_1-C_4 알콕시, 할로, 페닐티오 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된 페닐 또는 비페닐이

고; R_{40} 및 R_{42} 는 둘 다 동시에 수소일 수 없으며, 라디칼

에서 라디칼 R_{40} 및 R_{42} 중의 적어도 1개는 C_1-C_{12} 알콕시, 산소원자 1 내지 4개에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이며; E_1 은 O, S 또는 NR_{43} (여기서, R_{43} 은 C_1-C_8 알킬, 페닐 또는 사이클로헥실이다)이다}이고;

Y_1 은 C_3-C_{12} 알킬렌, 부테닐렌, 부티닐렌, 또는 불연속적인 $-O-$ 또는 $-NR_{44}-$ {여기서, R_{44} 는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 하이드록시알킬이다}에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬렌이거나, Y_1 은 페닐렌, 사이클로헥실렌,

또는

이다.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서, 광개시제 성분(b)를 0.05 내지 20중량% 함유하거나, 또는 광개시제 성분(b)와 광개시제 성분(c)의 총량을 0.05 내지 20중량% 함유하는, 광중합성 조성물.

청구항 16

제11항에 있어서, 광화학적 경화 성분을 포함하고, 열경화성 성분도 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 17

삭제

청구항 18

제11항에 기재된 조성물을 파장 범위가 200 내지 600nm인 광으로 조사항을 포함하는, 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물의 광중합방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제18항에 있어서, 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복 조성물, 인쇄 잉크, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄 잉크, 분말 피복물, 인쇄용 플레이트, 접착제, 치과용 조성물, 광도파관, 광스위치, 색채 시험시스템, 복합재, 유리 섬유 케이블 피복물, 스크린 인쇄 스텐실, 레지스트 재료, 컬러 필터, 또는 젤 코트(gel coats)(박층)을 제조하거나; 전기 부품 및 전자 부품을 캡슐화하거나; 자성 기록 물질을 제조하거나; 스테레オリ소그래피에 의해 3차원 물체를 제조하거나; 사진 재현에 사용하거나; 화상 기록 물질 또는 홀로그래피 기록 물질을 제조하거나; 탈색 물질을 제조하거나; 또는 미소캡슐을 사용하는 화상 기록 물질의 제조를 위한 광중합 방법.

청구항 21

적어도 1개의 표면이 제11항에 기재된 조성물로 피복되어 있는, 피복 기판.

청구항 22

제21항에 기재된 피복 기판을 화상에 따라 노광한 후에 비노광 영역을 용매를 사용하여 제거하는, 릴리프 화상의 사진 제조방법.

명세서

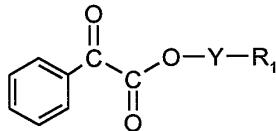
[0001] 본 발명은 폐닐글리옥실산의 특수한 치환으로 인하여 중합될 조성물 속에 혼입될 수 있는, 폐닐글리옥실산형 광개시제에 관한 것이다.

[0002] 폐닐글리옥실산 유도체는 광개시제로 알려져 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제4,038,164호, 미국 특허 제4,475,999호 및 미국 특허 제4,024,297호에 기재되어 있다. 1개의 문자내에 폐닐글리옥실산 에스테르 관능기를 2개 갖는 화합물이, 예를 들면, 미국 특허 제6,048,660호 및 국제 공개특허 제W0 00/56822호에 공지되어 있다. 아크릴레이트 그룹이 제공되어 있는 폐닐글리옥실산 유도체가 미국 특허 제3,930,868호, 미국 특허 제4,308,394호 및 미국 특허 제4,279,718호에 기재되어 있다.

[0003] 당해 기술분야에는, 뛰어난 개시제 특성 및 개시제와 혼합될 조성물의 양호한 암실 저장 안정성 이외에도, 복합조성의 조성물, 예를 들면, 열적·광화학적으로 경화될 수 있는 성분들의 혼합물에서의 광범위한 용도를 제공하는 저휘발성 반응성 광개시제에 대한 필요성이 존재하며, 이러한 광개시제 또는 이의 광분해 생성물은 이동에 견디는 방식으로 이러한 조성물에 결합될 수 있다. 본 발명에 이르러, 몇 가지 폐닐글리옥실산 에스테르가 저

휘발성 광개시제로 특히 적합함이 밝혀졌다. 이러한 에스테르는 중합 반응 동안에 피복물에 단단히 결합되고, 개시제의 이동이 저지되는 화합물이다. 따라서 본 발명은 화학식 I의 혼입 가능한 광개시제 화합물에 관한 것이다.

화학식 I

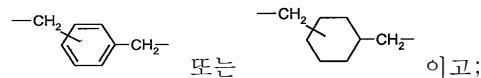


[0004]

위의 화학식 I에서,

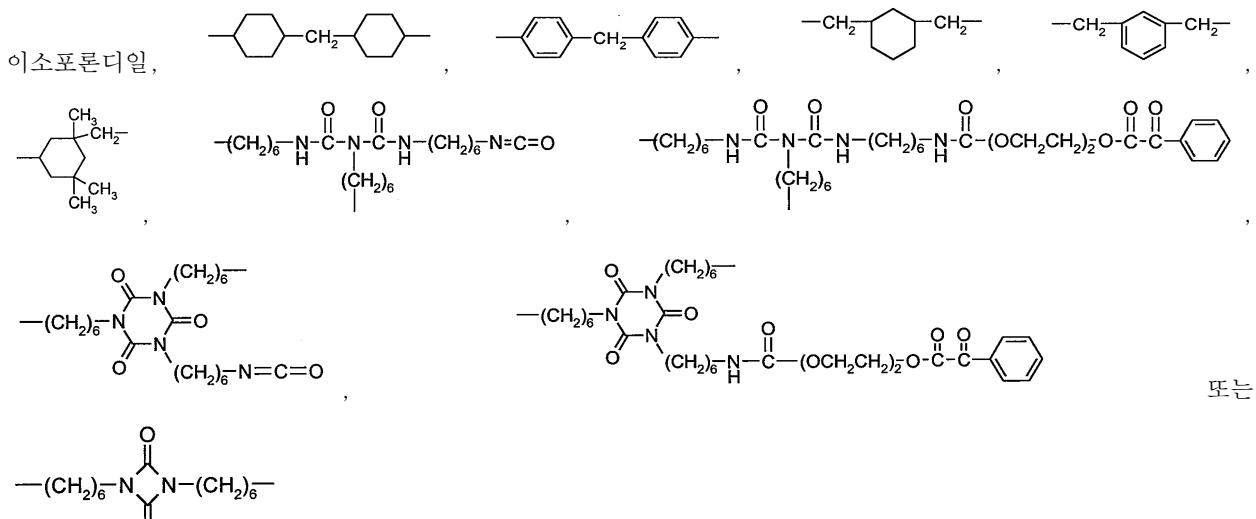
[0006]

Y는 C_3-C_{12} 알킬렌, 부테닐렌, 부티닐렌, 또는 불연속적인 $-O-$ 또는 $-NR_2-$ [여기서, R_2 는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 하이드록시알킬이다]에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬렌이거나, Y는 페닐렌, 사이클로헥실렌,

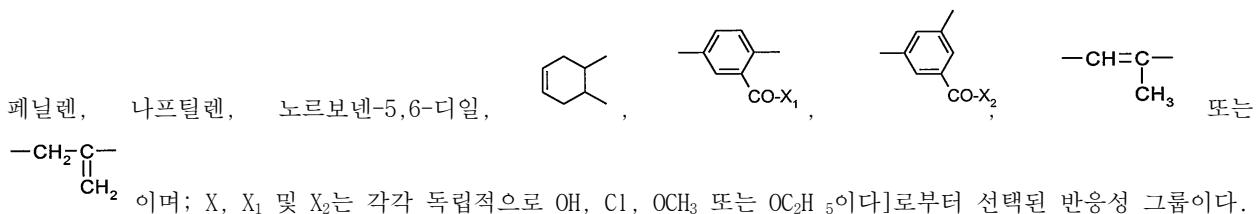


[0007]

R_1 은 OH , SH , NR_3R_4 , $-(\text{CO})-\text{OH}$, $-(\text{CO})-\text{NH}_2$, SO_3H , $-\text{C}(\text{R}_5)=\text{CR}_6\text{R}_7$, 옥시라닐, $-O-(\text{CO})-\text{NH}-\text{R}_8-\text{NCO}$ 및 $-O-(\text{CO})-\text{R}_9-(\text{CO})-\text{X}$ [여기서, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 하이드록시알킬이고; R_5 , R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며; R_8 은 직쇄 또는 측쇄 C_4-C_{12} 알킬렌, 페닐렌, 메틸-페닐렌, 사이클로헥산디일,



이고; R_9 는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{16} 알킬렌, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, C_6 -사이클로알킬렌,



[0008]

화학식 I의 화합물의 특징은 라디칼 R_1 이 반응성 그룹이라는 점이다. 본원에서, "반응성 그룹"이란, 중합될 조성물과 반응할 수 있기 때문에 조성물에 고정(anchor)될 수 있는 라디칼로 이해되어야 한다. 이에 따라, 광개시제의 이동이 감소한다.

[0009]

C_1-C_4 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸 또는 3급-부틸이다.

[0010]

C_2-C_4 하이드록시알킬은 하나 이상의 OH 그룹에 의해 치환된 C_2-C_4 알킬이며, 여기서 알킬은 상응하는 탄소원자수를

가지며 위에서 정의한 바와 같다. C_2-C_4 하이드록시알킬의 예에는 하이드록시에틸, 디하이드록시프로필, 하이드록시프로필 및 디하이드록시에틸, 특히 하이드록시에틸이 있다.

[0011] C_3-C_{12} 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 예를 들면, 프로필렌, 이소프로필렌, n -부틸렌, 2급-부틸렌,

[0012] 불연속적인 $-O-$ 또는 $-NR_2-$ 에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬렌은, 예를 들면, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_y-$ {여기서, y 는 2 내지 9이다}, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2-(NR_2)-CH_2CH_2-$ 와 같은 구조 단위를 생성한다.

옥시라닐은 $\text{---C}(\text{H})\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2$ 이다.

C_6 -사이클로알킬렌은  또는  이다.

[0015] $Y-$ 가 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, n -프로필렌, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, 헥실렌, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_11-\text{CH}_2-$ 인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0016] R_1 이 OH인 화학식 I의 화합물이 특별히 바람직하다.

[0017] R_1 이 OH이고 Y가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 인 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

[0018] 또한, Y가 불연속적인 -0-에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬 렌이고; R₁이 OH, 옥시라닐 및 $-O-(CO)-NH-R_8-$

$\text{NCO}\{\text{여기서 } R_2\text{은}$		
		$-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

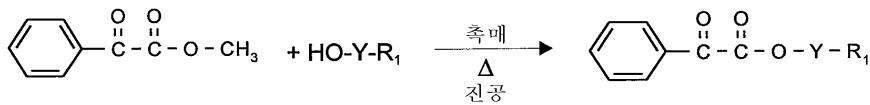

또는

이다}로부터 선택된 반응성 그

룹인 화학식 I의 혼입 가능한 광개시제가 더욱 특히 바람직하다.

[0019] I. 본 발명의 화학식 I의 화합물은, 예를 들면, 디올(이에 의해 R_1 이 OH인 화학식 I의 화합물이 수득된다) 또는 관능화된 알콜 $HO-Y-R_1(A)$ 을 촉매의 존재하에 페닐글리옥실산 모노에스테르(B), 예를 들면, 상응하는 메틸에스테르와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

반응식 1



[0020]

[0021] 위의 반응식 1에서, R_1 은 위에서 정의한 바와 같다.

[0022]

상기 촉매로는, 예를 들면, 에스테르 교환반응용으로 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙한 촉매, 예를 들면, 디부틸주석 옥사이드 또는 p-톨루엔설�onium을 사용할 수 있다.

[0023]

일부 촉매는 반응을 수행하는데 적합하지만, 생성물을 변색시키거나 유독성이거나 반응 혼합물로부터 제거하기가 어렵다.

[0024]

적합한 촉매에는 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 아세테이트, 바륨 아세테이트, 아연 아세테이트, 카드뮴 아세테이트, 구리(II) 아세테이트, 코발트(II) 아세테이트, 알루미늄 아세테이트, 산화칼슘, 리튬 메탄올레이트, 나트륨 메탄올레이트, 티탄 테트라이소프로판올레이트, 알루미늄 트리이소프로판올레이트, 리튬 3급-부탄올레이트, 4-(디메틸아미노)페리딘 및 디부틸주석 디아세테이트[= 페스켓 4200(Fascat 4200)][열거되는 아세테이트의 촉매 작용은 결정수의 함량과 무관하다]이 포함된다.

[0025]

예를 들면, 특히 각종 리튬염, 예를 들면, 리튬 이소프로판올레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 카보네이트가 적합하다. 리튬 아세테이트 및 산화칼슘이 바람직하다.

[0026]

특히, R_1 이 OH인 화학식 I의 화합물의 제조시에는 리튬 아세테이트가 촉매로서 특히 적합하다.

[0027]

촉매의 양은, 예를 들면, 글리옥실산 에스테르 성분(B)을 기준으로 0.1 내지 20몰%이지만, 반응 과정에 불리하게 작용하지 않는다면 더 많은 양을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 촉매 4몰%가 사용된다.

[0028]

유리하게는, 과량의 알콜(A)을 가하고, 감압(약 5 내지 300torr)을 적용하여 반응 동안 형성된 메탄올을 증류 제거한다. 당해 반응은 상압 또는 진공에서 수행할 수 있으며, 형성된 특정 알콜을 각각의 경우에서 증류 제거 할 수 있다. 적합한 압력은 0.001 내지 1000mbar, 바람직하게는 5 내지 10mbar이다.

[0029]

사용되는 디에틸렌 글리콜의 양은, 예를 들면, 페닐글리옥실산 메틸 에스테르(1당량)를 기준으로 1 내지 100당량일 수 있으며, 바람직하게는 10당량을 사용한다.

[0030]

반응 온도는 20 내지 180°C일 수 있다. 반응은 바람직하게는 40 내지 120°C, 특히 50 내지 60°C에서 수행된다.

[0031]

예를 들면, 임의의 저급 에스테르를 글리옥실산 성분(B)(메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 2급-부틸 에스테르 등)로 사용할 수 있다.

[0032]

반응 시간은 일반적으로 2 내지 80시간, 바람직하게는 10 내지 20시간이다.

[0033]

에스테르 교환반응을 위한 용매로서, 예를 들면, 방향족 용매, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 쿠멘, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌 또는 이의 이성체 혼합물을 사용할 수 있으나, 에테르, 예를 들면, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 부틸 메틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 1,4-디옥산, 테트라하이드로포란 등을 사용하거나, 비점이 70°C를 초과하는 탄화수소를 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 용매를 첨가하지 않고 반응을 수행한다.

[0034]

후처리는, 예를 들면, 반응 혼합물을 물로 세척(촉매 및 미반응 디에틸렌 글리콜의 제거)하여 수행하고; 건조는, 예를 들면, 물과 공비혼합물을 형성하는 용매(예: 톨루엔)의 첨가 및 공비 증류에 의해 수행한다. 유기 용매를 사용하여 벤젠, 톨루엔, 쿠멘, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌 또는 이의 이성체 혼합물 계열 및/또는 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 부틸 메틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 1,4-디옥산 등으로부터 추출함으로써, 반응에서 형성된 임의의 디에틸렌 글리콜 디에스테르를 제거한다.

[0035]

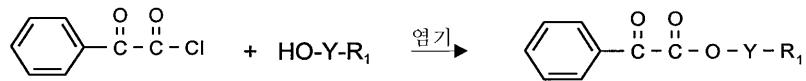
또한, 후처리는, 예를 들면, 컬럼 크로마토그래피(바람직하지 않은 부산물의 제거)에 의해 수행할 수도 있다. 용리를 위한 바람직한 용리제 혼합물에는 에틸 아세테이트/헥산 또는 다른 탄화수소(헵탄, 석유 에테르 등)이 있다. 에틸 아세테이트 대 탄화수소의 비는 90:10 내지 30:70일 수 있으며, 바람직하게는 50:50이다.

[0036]

II. 본 발명의 화합물을 수득하는 추가의 가능한 방법은, 페닐글리옥실산 할라이드(C), 바람직하게는 페닐글리

옥실산 클로라이드와 알콜(A)과의 염기 촉매 반응을 포함한다.

반응식 2



(C)

(A)

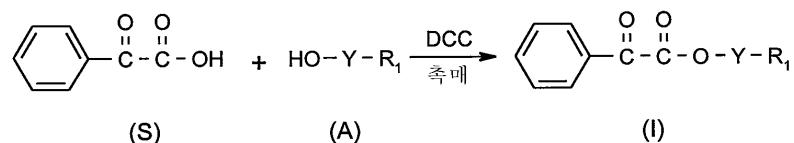
(1)

[0037]

[0038] 상기 반응에 사용되는 염기는 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙하다. 수성 염기는 사용하지 않는다. 적합한 염기의 예에는 카보네이트, 3급-아민 염기, 예를 들면, 트리에틸아민 및 피리딘이 포함된다.

[0039] IIb. 본 발명의 화합물을 수득하는 추가의 가능한 방법은, 페닐글리옥실산(S)과 알콜(A)과의 촉매 반응 및 디사이클로헥실카보디이미드(DCC)의 첨가를 포함한다.

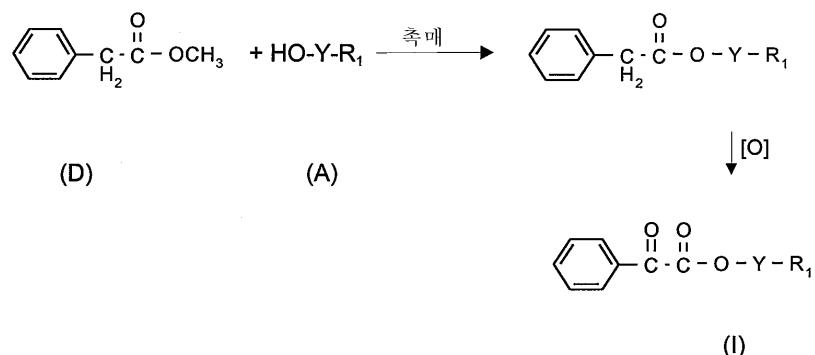
반응식 2b



[0040]

III. 또한, 본 발명의 화합물은, 예를 들면, 촉매의 존재하에 알콜(A)을 상응하는 페닐아세트산 에스테르(D)와 반응시켜 다음 사화시켜 수득할 수 있다.

방응식 3



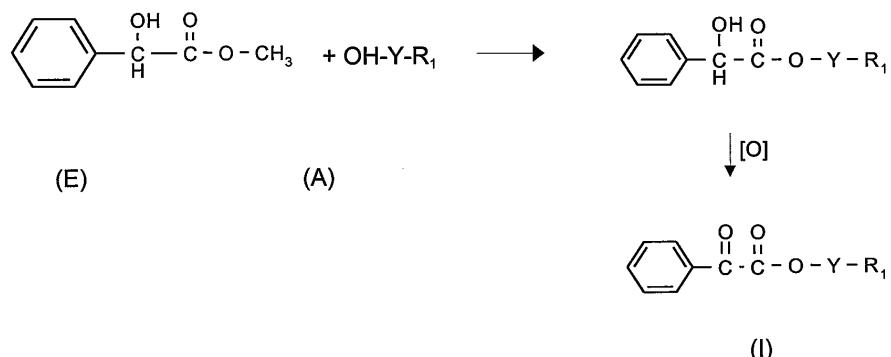
[0042]

[0043]

[0044]

[0045] IV. 본 발명의 화학식 I의 화합물을 제조하는 추가의 방법으로, 예를 들면, 상응하는 하이드록시 치환된 페닐

반응식 4

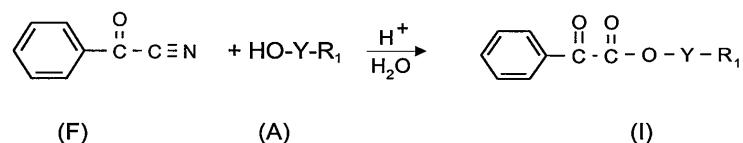


[0046]

[0047] 상기 산화를, 예를 들면, 문헌[참조: J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807]에 기재된 방법에 따라 수행할 수 있다.

[0048] V. 본 발명의 화학식 I의 화합물을 제조하는 추가의 가능한 방법은, 페닐카복실산 시아나이드(F)와 알콜(A)과의 산 촉매 반응을 포함한다.

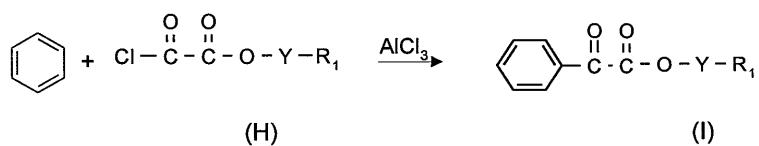
반응식 5



[0049]

[0050] VI. 또한, 본 발명의 화학식 I의 화합물을, 예를 들면, 페닐을 알루미늄 클로라이드의 존재하에 이량체성 옥소카복실산 클로라이드(H)와 프리델 크래프트 반응(Friedel-Craft reaction)시켜 수득할 수 있다.

반응식 6



[0051]

[0052] 상기 반응식 6에서 사용할 수 있는 촉매는 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙한 촉매로서, 프리델 크래프트 반응에서 통상적인 촉매, 예를 들면, 주석 클로라이드, 아연 클로라이드, 알루미늄 클로라이드, 티탄 클로라이드 또는 산성토(acid earths)이다.

[0053] 반응 I, IIb, III 및 IV는 일반적으로, 용매로서 작용하는 액체(예: 알콜)인 반응물 중의 하나를 갖기 때문에, 용매를 사용하지 않고 수행할 수 있다. 그러나, 당해 반응을 불활성 용매중에서 수행할 수도 있다. 적합한 용매에는, 예를 들면, 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소, 예를 들면, 알кан 및 알칸 혼합물, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 포함된다. 물론, 유리하게는, 이러한 용매의 비점이 반응 동안 형성된 알콜의 비점보다 높아야 한다.

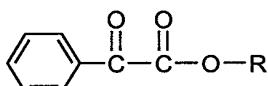
[0054] 위에 열거된 그밖의 합성법은 유리하게는 불활성 용매 속에서 수행하며, 예를 들면, 위에 열거된 용매가 적합하다.

[0055] 반응 I, III 및 IV에서, 반응 동안 형성된 알콜이 반응 혼합물로부터 제거되도록 보장하는 것이 유리하다. 이는, 예를 들면, 중류 및, 반응 I에서 기술한 바와 같이, 경우에 따라, 진공을 적용하여 수행한다.

[0056] 사용하는 용매 및 출발 물질에 따라, 반응을 다양한 온도에서 수행한다. 해당 반응에 필요한 온도 및 다른 반응 조건은 일반적으로 공지되어 있으며 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙하다.

- [0057] 반응 생성물은 일반적으로 통상적인 방법에 따라, 예를 들면, 결정화, 증류, 추출 또는 크로마토그래피에 의해 분리하고 정제할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 합성에 요구되는 출발 물질의 제조는 일반적으로 공지되어 있으며 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙하다.
- [0059] 예를 들면, 출발 물질 (B), (C), (D) 및 (F)의 몇 가지 유도체는 구입할 수도 있다.
- [0060] 페닐글리옥실산 에스테르(B)는, 예를 들면, 페닐 및 적절한 옥소카복실산 메틸 에스테르 클로라이드로부터의 프리텔 크래프트 반응에 의해 수득하거나, 페닐글리옥실산 클로라이드(C)와 알콜과의 에스테르화에 의해 수득할 수 있다.
- [0061] 페닐글리옥실산 클로라이드(C)는, 예를 들면, 적절한 산의 염소화, 예를 들면, SOCl_2 에 의한 염소화에 의해 수득할 수 있다.
- [0062] 페닐카복실산 시아나이드(F)는, 예를 들면, 적절한 산 클로라이드와 CuCN 과의 반응에 의해 수득할 수 있다.
- [0063] 페닐아세트산 메틸 에스테르(D)는, 예를 들면, 페닐- CH_2CN 과 메탄올과의 산 촉매 반응에 의해 제조할 수 있다. 당해 반응은, 예를 들면, 문헌[참조: Org. Syn. Coll. Vol. I, 270]에 기재되어 있다. 예를 들면, 상응하는 페닐- CH_2 -시아나이드는, 예를 들면, 문헌[참조: Org. Syn. Coll. Vol. I, 107 및 Org. Syn. Coll. Vol. IV, 576]에 기재된 바와 같이 NaCN 을 사용하여 상응하는 클로라이드로부터 수득할 수 있다.
- [0064] 페닐아세트산 에틸 에스테르(D)의 합성이, 예를 들면, 문헌[참조: J. Chem. Soc. Chem. Comm (1969), 515]에 기재되어 있으며, 당해 방법에서는 상응하는 페닐 브로마이드가 리튬/디에틸 에테르, CuBr 의 존재하에 $\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 와 반응한다. 페닐 브로마이드를 에틸 아세테이트 및 NaH 와 반응시키는 또 다른 방법이, 예를 들면, 문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 1627. J. Org. Chem. (1968) 33, 1675]에 기재되어 있으며, 여기서는 페닐 브로마이드를 $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 와 그리너르 반응시켜 페닐아세트산 에틸 에스테르(D)를 형성함이 기재되어 있다.
- [0065] 알콜(A)의 제조는 당해 기술분야의 숙련가들에게 친숙하며, 문헌에 광범위하게 기재되어 있다. 다수의 이러한 화합물들은 구입할 수도 있다.
- [0066] R_1 이 하이드록실인 화학식 I의 화합물이 특별히 흥미롭다. 또한, 이러한 화합물을 몇 가지 다른 방식으로 R_1 에서 관능화된 화학식 I의 화합물의 제조시 출발 물질로 사용할 수 있다.
- [0067] 따라서, 본 발명은 또한 촉매로서 리튬 아세테이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 아세테이트, 바륨 아세테이트, 아연 아세테이트, 카드뮴 아세테이트, 구리(II) 아세테이트, 코발트(II) 아세테이트, 알루미늄 아세테이트, 산화칼슘, 리튬 메탄올레이트, 나트륨 메탄올레이트, 티탄 테트라이소프로판올레이트, 알루미늄 트리이소프로판올레이트, 리튬 3급-부탄올레이트, 4-(디메틸아미노)페리딘 또는 디부틸주석 디아세테이트를 사용하여 화학식 II의 페닐글리옥실산 모노에스테르를 화학식 III의 디올과 반응시켜, R_1 이 OH인 위에서 정의한 바와 같은 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학식 II



[0068]

위의 화학식 II에서,

[0069]

 R 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 특히 메틸 또는 에틸이다.

화학식 III



[0071]

[0072] 위의 화학식 III에서,

[0073] Y는 위에서 정의한 바와 같다.

[0074] 반응 조건에 관한 추가의 설명은 반응식 1에 관한 설명을 참조한다.

[0075] 리튬 아세테이트를 촉매로 사용하는 공정, 및 반응이 온도 20 내지 180°C에서 수행되는 공정이 흥미롭다.

[0076] 바람직하게는, 촉매의 양은 화학식 II의 글리옥실산 에스테르 성분을 기준으로 0.1 내지 20몰%이다.

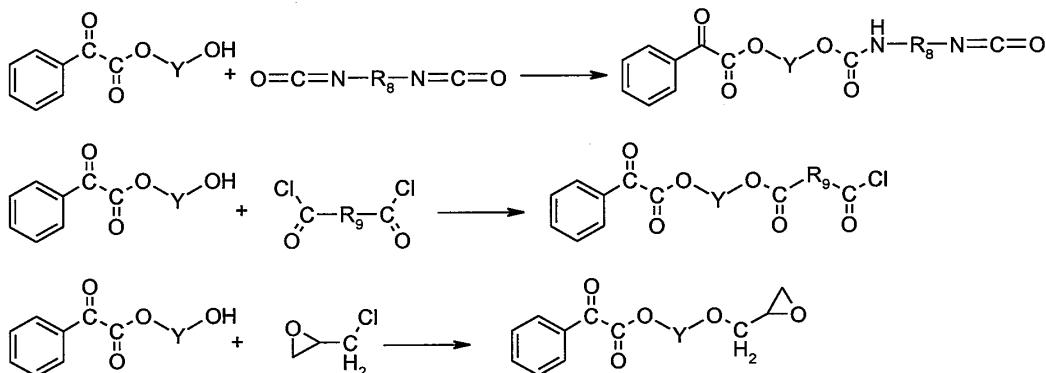
[0077] R₁이 OH인 화학식 I의 화합물은, 자체로도 혼입 가능하지만 다른 혼입 가능한 광개시제의 제조에도 사용될 수 있는 광개시제이다.

[0078] R₁이 OH인 화학식 I의 화합물(이하, 화학식 Ia의 화합물)로부터 유도된 본 발명에 따르는 혼입 가능한 광개시제는, 예를 들면, 이소시아네이트 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 우레탄; 카바모일 클로라이드 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 우레탄; 티오이소시아네이트 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 티오우레탄; 산, 산 클로라이드, 산 에스테르, 산 무수물 또는 프탈산 무수물 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 산 에스테르; 클로로포르메이트 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 카보네이트; 에피클로로히드린 및 화학식 Ia의 화합물로부터 유도된 글리시딜 에테르 및 글리세롤 디에테르이다.

[0079] 화학식 Ia의 화합물의 다가 반응 파트너(polyvalent reaction partner)는, 화학식 Ia의 화합물을 화학양론적인 양 미만으로 사용하는 경우, 혼입 가능한 유리된 미반응 관능기를 자체적으로 그대로 갖는 생성물을 생성한다.

[0080] 이와 관련하여, R₁에서 OH 이외의 것으로 관능화된 화학식 I의 화합물의 제조에서 C₆H₅-(CO)-(CO)-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH를 출발 물질로 사용하는 것이 특히 흥미롭다.

[0081] 다음의 반응식들은, 다른 혼입 가능한 광개시제의 제조에서 중간체로서의 화학식 Ia의 화합물의 사용 예이다.



[0082]

[0083] 여기서, R₈, R₉ 및 Y는 위에서 정의한 바와 같다.

[0084] 따라서, 본 발명은 R₁이 SH, NR₃R₄, -(CO)-OH, -(CO)-NH₂, SO₃H, -C(R₅)=CR₆R₇, 옥시라닐, -O-(CO)-NH-R₈-NCO 또는 -O-(CO)-R₉-(CO)-X이고, 라디칼 R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 X가 위에서 정의한 바와 같은 혼입 가능한 광개시제의 제조에 있어서 출발 물질로서의, R₁이 OH인 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이기도 하다.

[0085] 또한, 본 발명은 R₁이 OH인 화학식 I의 화합물을 이소시아네이트, 카바모일 클로라이드, 티오이소시아네이트, 산 클로라이드, 산 에스테르, 산 무수물, 클로로포르메이트 또는 에피클로로히드린과 반응시키는, 화학식 I의 혼입 가능한 광개시제의 제조방법에 관한 것이다.

[0086] R₁이 OH인 화학식 I의 화합물로부터 출발하여 혼입 가능한 광개시제를 제조하기 위한 반응 조제로는, 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이토헥산, 툴릴렌-2,4-디이소시아네이트, 4-메틸-m-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-디이소시아네이토-1-메틸-사이클로헥산, 1,3-비스이소시아네이토메틸벤젠, m-자일릴렌 디이소시아네이트, 1,3-비스이소시아네이토메틸-사이클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트, 5-이소시아네이토-1-이소시아네이토메틸-1,1,3-트리메틸사이클로헥산, 3-이소시아네이토메틸-3,3,5-트리메틸사이클로헥실 이소시아네

이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이토페닐)메탄, 4,4-옥시비스(페닐 이소시아네이트), 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메틸디페닐메탄, 비스(4-이소시아네이토-3-메틸페닐)메탄, 디사이클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토헥실)-[1,3,5]트리아지난-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토헥실)뷰렛, N,N',2-트리스(6-이소시아네이토헥실)이미도디카복실산 디아미드, 1,3-비스(6-이소시아네이토헥실)-[1,2]디아제티딘-2,4-디온, 2,5-2,6-엑소/엔도-비스이소시아네이토메틸-노르보네이트 및 1,6-디이소시아네이토-2,2,4-트리메틸헥산을 포함하는 공업적 혼합물인 디이소시아네이트 및 올리고이소시아네이트가 특히 적합하다.

[0087] 상용하는 시판품이 바이엘 아게(Bayer AG)에서 상표명 "데스모듀어(Desmodur)"로 판매되고 있다.

[0088] 위에서 기술한 바와 같은, 이소시아네이트 개질된 화학식 I의 화합물이 광경화성 조성물에 사용되는 경우, 예를 들면, 상용하는 이소시아네이트 수지를 경화성 성분으로 사용하는 것 또한 유리하다. 이 경우, 광개시제의 경화되는 조성물과의 상용성이 증가한다.

[0089] 본 발명에 따라, 화학식 I의 화합물을 에틸렌성 불포화 화합물의 광중합 또는 이러한 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합에서의 광개시제로 사용할 수 있다.

[0090] 또한, 이들은 상이한 광개시제 및/또는 다른 첨가제와 합하여 사용할 수 있다.

[0091] 따라서, 본 발명은 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(a) 및 광개시제로서의 적어도 1종의 화학식 I의 화합물(b)을 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것이며, 당해 조성물은 성분(b) 이외에 다른 광개시제(c) 및/또는 다른 첨가제(d)를 포함할 수도 있다.

[0092] 상기 불포화 화합물은 하나 이상의 올레핀 이중 결합을 함유할 수 있다. 당해 화합물은 저분자량(단량체성)이거나 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 갖는 단량체의 예에는 알킬 및 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트가 있다. 규소 개질된 수지 또는 불소 개질된 수지, 예를 들면, 실리콘 아크릴레이트 또한 흥미롭다. 추가의 예에는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예: 이소부틸 비닐 에테르), 스티렌, 알킬-스티렌, 할로-스티렌, N-비닐파롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 클로라이드가 있다.

[0093] 수 개의 이중 결합을 갖는 단량체의 예에는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디아크릴레이트; 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리-아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 비닐 아크릴레이트, 디비닐-벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트가 있다.

[0094] 고분자량(올리고머성) 다중불포화 화합물의 예에는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화되거나 비닐-에테르 그룹 또는 에폭시 그룹 함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르가 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예에는, 일반적으로 말레산, 프탈산 및 1종 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지가 있다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머를 사용할 수 있으며, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주체를 갖는 말레이트-말단화된 올리고머를 사용할 수도 있다. 국제 공개특허공보 제WO 90/01512호에 기재된 바와 같이, 비닐-에테르 그룹 함유 올리고머 및 중합체의 배합물이 특히 적합하지만, 말레산 및 비닐 에테르로 관능화된 단량체의 광중합체도 고려할 수 있다. 이러한 불포화 올리고머를 "예비중합체"라고도 한다.

[0095] 예를 들면, 에틸렌성 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르; 및 주체에 또는 측쇄 그룹에 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이의 공중합체; 알키드 수지; 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체; 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체; 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체; 및 이러한 중합체 1종 이상의 혼합물이 특히 적합하다.

[0096] 불포화 카복실산의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산(예: 리놀렌산 또는 올레산)이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0097] 적합한 폴리올에는 방향족 폴리올, 특히 지방족 폴리올 및 지환족 폴리올이 있다. 방향족 폴리올의 예에는 하

이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 노볼락 및 레졸이 있다. 폴리에폭사이드의 예에는 상기 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기본으로 하는 폴리에폭사이드가 있다. 또한, 폴리올로 적합한 물질의 예에는 중합체 또는 측쇄 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 하이드록시알킬 에스테르 또는 이의 공중합체가 있다. 추가로, 폴리올로 적합한 물질의 예에는 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르가 있다.

[0098] 지방족 폴리올 및 지환족 폴리올의 예에는, 바람직하게는 탄소수가 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이 포함된다.

[0099] 폴리올은 불포화 카복실산 1개 또는 상이한 불포화 카복실산(들)에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 에스테르화될 수 있으며, 일부 에스테르 중의 유리 하이드록실 그룹은 개질될 수 있는데, 예를 들면, 에테르화되거나 다른 카복실산에 의해 에스테르화될 수 있다.

[0100] 에스테르의 예에는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 있다.

[0101] 성분(a)로 적합한 물질의 예에는 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아미드, 및 아미노 그룹이 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개인 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민이 있다. 이러한 폴리아민의 예에는 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,2-부틸렌디아민, 1,3-부틸렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)에탄 및 디(β -아미노프로포시)에탄이 있다. 추가로, 적합한 폴리아민의 예에는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 가질 수 있는 중합체와 공중합체, 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드가 있다. 이러한 불포화 아미드의 예에는 메틸렌 비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민 트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로포시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[β -하이드록시에톡시)에틸]-아크릴아미드가 있다.

[0102] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카복실산에 의해 부분적으로 대체될 수 있다. 당해 폴리에스테르 및 폴리아미드는 에틸렌성 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산 및 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민으로부터 유도될 수 있으며, 특히 예를 들면, 탄소수가 6 내지 20으로 보다 장쇄인 것으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예에는 포화 디이소시아네이트 및 불포화 디올 또는 불포화 디이소시아네이트 및 포화 디올로 이루어진 폴리우레탄이 있다.

[0103] 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이의 공중합체가 공지되어 있다. 적합한 공단량체에는, 예를 들면, 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐 및 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 비닐 클로라이드가 포함된다. 마찬가지로, 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체가 공지되어 있다. 당해 예에는 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물; 비닐 알콜 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 하

이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체; 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체가 있다.

[0104] 또한, 적합한 성분(a)에는, 예를 들면, 미국 특허 제3,844,916호, 유럽 특허 제280 222호, 미국 특허 제5,482,649호 또는 미국 특허 제5,734,002호에 기재된 바와 같은 1급 아민 또는 2급 아민과의 반응에 의해 개질된 아크릴레이트가 포함된다. 이러한 아민-개질된 아크릴레이트를 아미노아크릴레이트라고도 한다. 아미노아크릴레이트는, 예를 들면, 우체배 화미칼스(UCB Chemicals)에서 제조하는 ^{RTM}EBECRYL 80, ^{RTM}EBECRYL 81, ^{RTM}EBECRYL 83, ^{RTM}EBECRYL 7100; 바스프(BASF)에서 제조하는 ^{RTM}Laromer PO 83F, ^{RTM}Laromer PO 84F, ^{RTM}Laromer PO 94F; 콜니스(Cognis)에서 제조하는 ^{RTM}PHOTOMER 4775 F, ^{RTM}PHOTOMER 4967 F; 또는 클레이 벨리(Cray Valley)에서 제조하는 ^{RTM}CN501, ^{RTM}CN503, ^{RTM}CN550라는 상품명으로 구입할 수 있다.

[0105] 상기 광중합성 화합물은 그 자체로 사용하거나, 임의의 목적하는 혼합물로 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용한다.

[0106] 또한, 결합제를 본 발명에 따르는 조성물에 가할 수 있으며, 이는 광중합성 화합물이 액체이거나 점성 물질인 경우에 특히 유리하다. 결합제의 양은, 예를 들면, 고형물의 전체 중량을 기준으로 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합제의 사용 분야 및 결합제에 요구되는 특성, 예를 들면, 수성 용매 및 유기 용매 시스템에서의 현상성, 기판에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감도에 따라 결합제를 선택한다.

[0107] 적합한 결합제에는, 예를 들면, 분자량이 대략 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인 중합체가 있다. 결합제의 예에는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(메타크릴산 알킬 에스테르), 폴리(아크릴산 알킬 에스테르); 셀룰로스 에스테르 및 셀룰로스 에테르, 예를 들면, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 폐환된 고무; 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴과의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체, 예를 들면, 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드), 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)가 있다.

[0108] 또한, 불포화 화합물을 비광중합성 필름 형성 성분과 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매, 예를 들면, 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트 중의 용액일 수 있으나, 화학적 또는 열적 경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수도 있다. 열경화성 수지의 부수적인 사용이 소위 하이브리드 시스템에서의 사용에 중요한데, 당해 수지는 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열-후처리에 의해 가교결합된다.

[0109] 또한, 본 발명에 따르는 광개시제는 산화 건조되는 경화 시스템용 개시제로 적합하며, 이는, 예를 들면, 문헌 [참조: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, volume III, 296-328, Verlag W. A. Colom in der Heenemann GmbH, Berlin Oberschondorf (1976)]이 기재된 바와 같다.

[0110] 본 발명에 따르는 화합물, 예를 들면, R₁이 OH인 화학식 I의 화합물이 하이브리드 결합제 시스템의 광개시제로 특히 적합하다. 이러한 시스템은 일반적으로 적어도 1종의 열경화 성분 및 1종의 광화학적 경화 성분을 포함한다. 열경화 성분은 통상적으로 2성분 또는 다성분 반응성 수지이며, 바람직하게는 폴리올/폴리이소시아네이트 형 수지이다. 광화학적 경화 성분으로는 당해 목적용으로 통상적인 모든 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 불포화 화합물 및 이의 배합물을 고려할 수 있는데, 이들의 중합 또는 가교결합은 고에너지 방사의 작용 및 광개시제의 도움으로 수행된다. 이러한 화합물은 앞서 상세히 기술되어 있다.

[0111] 또한, 적합한 예에는 위에서 기술한 "데스모듀어 시리즈"의 이소시아네이트가 포함된다. 열적/광화학적 하이브리드 시스템은 모든 성분을 함께 혼합하여 수득할 수 있고, 유리하게는 이소시아네이트 성분을 사용 직전에 가할 수 있는데, 그 이유는 열중합 성분이 조기에 완전 경화되는 것을 방지하기 위함이며, 이는 폴리우레탄-형성 반응성 수지에 있어서 통상적이다. 이러한 하이브리드 시스템으로 제조된 피복물의 완전 경화를 위해, 피복물을 우선 방사선 경화성 시스템에 있어서 통상적인 방식으로 조사하며, 이러한 동안 층의 급속한 표면 건조 및 초기 경화가 달성된다. 열을 가함으로써 가속될 수도 있는 열반응이 완결되는 경우, 최종적으로 경화된 상태가

달성된다. 그러나, 우선 열적으로 및 이어서 UV에 의해 경화가 수행될 수도 있다. 전적으로 열반응성 수지를 기본으로 하는 저속 건조 시스템과 비교한 이러한 시스템의 잇점은, 시간과 에너지가 상당히 절약된다는 점이다. 피복된 제품은 즉시 보관하거나 더욱 빨리 추가로 가공할 수 있다.

[0112] 하이브리드 결합체 시스템에서의 본 발명에 따르는 광개시제 사용의 잇점은, 종래의 광개시제의 경우와는 달리, 광개시제 잔류물 또는 이의 광분해 생성물이 최종 완전경화된 중합체 물질에서 실질적으로 검출되지 않는다는 점이다. 따라서, 중합체 생성물은 최종 경도가 더 높으며, 개시제에 의해 발생하는 부작용(예: 악취 또는 황변)의 발생률이 훨씬 적다. OH 그룹 덕분에, 본 발명에 따르는 광개시제의 중합체 물질 속으로의 공유결합적 혼입이, 하이브리드 결합체 시스템 중의 열경화 구성 성분의 등가량의 이소시아네이트 성분과의 반응에 의해 수행된다.

[0113] 따라서, 본 발명은 광화학적 경화 성분 및 성분(b)를 포함할 뿐만 아니라, 적절한 경우 성분(c)와 성분(d)를 포함하고, 열경화성 성분도 포함하는, 위에서 기술한 바와 같은 조성물에 관한 것이기도 하다.

[0114] R₁이 OH인 화학식 I의 화합물은 또한 카복실산 그룹 함유 성분과의 에스테르화에 의해, 전적으로 방사선 경화성인 시스템 및 하이브리드 시스템 둘 다에서 공유결합에 의해 고정될 수 있다. 이러한 성분의 예에는, 예를 들면, 테레프탈산, 피로멜트산 및 이의 무수물, 및 이러한 화합물로부터 유도되고 적어도 1종의 유리 카복실산 관능기를 함유하는 이의 올리고머 또는 중합체가 포함된다.

[0115] 또한, 광중합성 혼합물은 광개시제 이외에 각종 첨가제(d)를 함유할 수 있다. 첨가제의 예에는 조기 중합을 방지하기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체적으로 장애된 페놀, 예를 들면, 2,6-디(3급-부틸)-p-크레졸이 있다. 암실 저장 안정성을 높이기 위해, 예를 들면, 구리 화합물, 예를 들면, 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트; 인 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트; 4급 암모늄 화합물, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드; 또는 하이드록실아민 유도체, 예를 들면, N-디에틸하이드록실아민을 사용할 수 있다. 중합 동안 대기중의 산소를 차단시키기 위해, 중합체에 불용성이고 중합이 시작할 때 표면으로 이동하여 공기의 유입을 방지하는 투명한 표면층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 와스성 물질을 가할 수 있다. 동일하게, 산소가 침투하지 않는 층을 도포할 수 있다. 광안정제로서 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥실산 아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진형의 흡수제를 가할 수 있다. 이러한 화합물을 이들 자체로 사용하거나, 입체적으로 장애된 아민(HALS)을 사용하거나 사용하지 않는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

[0116] 다음의 물질은 이러한 UV 흡수제 및 광안정제의 예이다.

[0117] 1. 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸; 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸 및 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페닐]의 혼합물; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-벤조트리아졸의 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환반응 생성물; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-{여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다}.

[0118] 2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥실옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0119] 3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르

시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 헥사데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 옥타데실 에스테르 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 에스테르.

[0120] **4. 아크릴레이트**, 예를 들면, α -시아노- β , β -디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α -메톡시카보닐신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α -메톡시카보닐-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 및 N-(β -메톡시카보닐- β -시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

[0121] **5. 입체적으로 장애된 아민**, 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸페리디닐)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸페리디닐)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸페리디닐)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-말레산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸페리디닐) 에스테르; 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시페리딘과 석신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물; 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)니트로트리아세테이트, 테트라카스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)-1,2,3,4-부탄테트라에이트 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5,-테트라메틸 페페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸페리디닐)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리디닐)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리디닐)석시네이트; N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸페리디닐)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸페리디닐)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노-프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)-페롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-페롤리딘-2,5-디온, 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리드-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-하이드록시에틸)아미노-1,3,5-트리아진; 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리드-4-일)부틸-아미노]-6-클로로-s-트리아진과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 축합 생성물.

[0122] **6. 옥살산 디아미드**, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시-옥사닐라이드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸 옥사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸 옥사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸 옥사닐라이드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸 옥사닐라이드 및 이것과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥사닐라이드와의 혼합물, o-메톡시-2-치환된 옥사닐라이드와 p-메톡시-2-치환된 옥사닐라이드의 혼합물, 및 o-에톡시-2-치환된 옥사닐라이드와 p-에톡시-2-치환된 옥사닐라이드의 혼합물.

[0123] **7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진**, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-[4-도데실옥시/트리데실옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

[0124] **8. 포스파이트 및 포스포나이트**, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-이소데실옥시-펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라카스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

- [0125] 성분(d)로 적합한 UV 흡수제 및 광안정제의 추가의 예에는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제180 548호에 기재된 바와 같은 "Krypto-UVA"가 있다. 예를 들면, 문헌[참조: Hida et al., RadTech Asia 97, 1997, page 212]에 기재된 바와 같은 잠재성 UV 흡수제를 사용할 수도 있다.
- [0126] 또한, 당해 기술분야에서 통상적인 첨가제, 예를 들면, 대전방지제, 유동 증진제 및 접착력 향상제를 사용할 수 있다.
- [0127] 다수의 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, p-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르 또는 미흘러 케톤(Michler's ketone)을 광중합을 촉진시키기 위한 추가의 첨가제(d)로 사용할 수 있다. 아민의 작용은 방향족 케톤, 예를 들면, 벤조페논형 케톤의 첨가에 의해 향상될 수 있다. 산소 포획제로 사용하기에 적합한 아민은, 예를 들면, 유럽 특허공보 제339 841호에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 추가의 촉진제, 보조개시제 및 자동산화제는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제438 123호와 영국 특허공보 제2 180 358호에 기재된 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드 및 포스핀이다. 본 발명에 따르는 조성물에 당해 기술분야에서 통상적인 쇄 전이제를 가할 수도 있다. 이의 예에는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이 있다. 또한, 추가의 첨가제(d)로서 분광 감도를 이동시키거나 확장시키는 감광제를 첨가하여, 광중합을 촉진시킬 수 있다. 이의 예에는, 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논 유도체, 티옥산톤 유도체, 특히, 이소프로필티옥산톤, 안트라퀴논 유도체 및 3-아실쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴케톤, 및 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 카프로퀴논, 및 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료가 포함된다. 감광제로는, 예를 들면, 위에서 언급한 아민 역시 고려될 수 있다.
- [0128] 이러한 감광제의 추가의 예는 다음과 같다.
- [0129] 1. 티옥산톤
- [0130] 티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 3-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디-메틸티옥산톤, 1-메톡시카보닐티옥산톤, 2-에톡시카보닐티옥산톤, 3-(2-메톡시에톡시카보닐)-티옥산톤, 4-부톡시카보닐티옥산톤, 3-부톡시-카보닐-7-메틸티옥산톤, 1-시아노-3-클로로티옥산톤, 1-에톡시카보닐-3-클로로-티옥산톤, 1-에톡시카보닐-3-에톡시티옥산톤, 1-에톡시카보닐-3-아미노티옥산톤, 1-에톡시카보닐-3-페닐설푸릴티옥산톤, 3,4-디[2-(2-메톡시에톡시)에톡시-카보닐]티옥산톤, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티옥산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티옥산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티옥산톤, 2-모르폴리노메틸티옥산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티옥산톤, N-알릴-티옥산톤-3,4-디카복스이미드, N-옥틸티옥산톤-3,4-디카복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-티옥산톤-3,4-디카복스이미드, 1-페녹시티옥산톤, 6-에톡시카보닐-2-메톡시티옥산톤, 6-에톡시카보닐-2-메틸티옥산톤, 티옥산톤-2-폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티옥산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;
- [0131] 2. 벤조페논
- [0132] 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸벤조페논, 3-메틸-4'-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 메틸 2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 모노하이드레이트, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;
- [0133] 3. 3-아실쿠마린
- [0134] 3-벤조일쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(프로폭시)쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로쿠마린, 3,3'-카보닐-비스[5,7-디-(프로폭시)쿠마린], 3,3'-카보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐-비스(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;

[0135] **4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린**

[0136] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로파오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

[0137] **5. 다른 카보닐 화합물**

[0138] 아세토페논, 3-메톡시아세토페논, 4-페닐아세토페논, 벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈알데히드, 9,10-안트라퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 잔티온, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜탄온, α-(파라-디메틸아미노벤질리덴)-케톤, 예를 들면, 2-(4-디메틸아미노벤질리덴)-인단-1-온 또는 3-(4-디메틸아미노페닐)-1-인단-5-일-프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드.

[0139] 경화 공정은, 특히 착색된 조성물(예: 이산화티탄으로 착색된 조성물)의 경우, 추가의 첨가제(d)로서 열 조건에서 자유 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드, 펜트아자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면, 유럽 특허공보 제245 639호에 기재된 바와 같은 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드를 가하여 보조될 수 있다.

[0140] 본 발명에 따르는 조성물은 추가의 첨가제(d)로서 광활원성 염료, 예를 들면, 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티옥산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 방사선-개열성 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 물질이, 예를 들면, 유럽 특허공보 제445 624호에 기재되어 있다.

[0141] 또한, 추가의 첨가제(d)는 -의도하는 용도에 따라- 형광 증백제, 충전재, 안료(백색 안료 및 착색 안료 둘 다), 착색제, 대전방지제, 습윤제 또는 유동 증진제이다. 예를 들면, 미국 특허 제5,013,768호에 기재된 바와 같은 유리 미소구체 또는 분상 유리 섬유를 첨가하는 것이, 두껍고 착색된 퍼복물의 경화에 적합하다.

[0142] 또한, 조성물은 착색제 및/또는 백색 안료 또는 착색 안료를 포함할 수 있다. 의도하는 용도에 따라, 무기 안료와 유기 안료를 둘 다 사용할 수 있다. 이러한 첨가제가 당해 기술분야의 숙련가에게 알려져 있으며, 이의 몇 가지 예에는 이산화티탄 안료, 예를 들면, 금홍석(rutile) 또는 예추석(anatase)형의 이산화티탄 안료, 카본블랙, 산화아연, 예를 들면, 아연 화이트, 산화철, 예를 들면, 산화철 엘로우, 산화철 레드, 크롬 엘로우, 크롬그린, 니켈 티탄 엘로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나테이트, 카드뮴 엘로우 및 카드뮴 레드가 있다. 유기 안료의 예에는 모노-아조 안료, 비스-아조 안료, 이의 금속 착물, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들면, 페릴렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 또는 트리페닐메탄 안료, 및 디케토-피롤로-피롤, 이소인돌리논, 예를 들면, 테트라클로로이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료가 있다. 안료는 조성물 중에서 이들 자체로 사용하거나 혼합물로 사용할 수 있다. 의도하는 용도에 따라, 조성물에 안료를 당해 기술분야에 통상적인 양으로, 예를 들면, 총 중량을 기준으로 0.1 내지 60중량%, 0.1 내지 30중량% 또는 10 내지 30중량%의 양으로 가할 수 있다.

[0143] 또한, 조성물은, 예를 들면, 상당히 광범위한 각종 유기 착색제를 포함할 수 있다. 이의 예에는 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 및 금속 착물 염료가 있다. 염료의 통상적인 농도는, 예를 들면, 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20중량%, 특히 1 내지 5중량%이다.

[0144] 사용하는 조성물에 따라, 산을 중화시키는 안정제 화합물, 특히 아민을 사용할 수도 있다. 적합한 시스템이, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제11-199610호에 기재되어 있다. 이의 예에는 피리딘 및 이의 유도체, N-알킬-아닐린, N,N-디알킬-아닐린, 피라진 유도체, 피롤 유도체 등이 있다.

[0145] 첨가제의 선택은 첨가제의 사용 분야 및 당해 분야에서 목적하는 특성에 의해 결정된다. 위에서 기술한 첨가제(d)는 당해 기술분야에서 통상적이며, 따라서 당해 기술분야에서 통상적인 양으로 사용한다. 본 발명에 따르는 조성물 중의 추가의 첨가제의 비율은, 예를 들면, 0.01 내지 10중량%, 예를 들면, 0.05 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 5중량%이다.

[0146] 또한, 본 발명은 물에 용해되거나 유화되거나 분산되는 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물을 성분(a)로서 포함하는 조성물에 관한 것이다. 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 다양한 방법으로 구입할 수도 있으며, 연속상으로서의 물 및 여기에 분산된 적어도 1종의 예비중합체로 이루어진 분산액인 것으로 이해해야 한다. 방사선 경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물은 물 속에 20 내지 95중량%, 특히 30 내지 70중량%의 농도로 분산된다. 이러한 조성물에서, 물 및 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물에 대해 언급된 비율의 합

계(%)는 각각의 경우 100이며, 의도하는 용도에 따라 조제 및 첨가제(예: 유화제)가 추가로 이에 다양한 양으로 존재한다. 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 평균 분자량 M_n (g/mol)이 적어도 400, 특히 500 내지 100,000인 일관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 예비중합체를 포함하는 공지된 중합체 시스템이다. 그러나, 분자량이 더 큰 예비중합체 또한 의도하는 용도에 따라 적합할 수 있다. 예를 들면, 최대 산가가 10인 중합성 C-C 이중 결합 함유 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중 결합 함유 폴리에테르, 적어도 하나의 α , β -에틸렌성 불포화 카복실산과 분자당 적어도 2개의 에폭시 그룹을 함유하는 폴리에폭사이드와의 하이드록실 그룹 함유 반응 생성물, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 및 유럽 특허공보 제12 339호에 기재된 바와 같은 α , β -에틸렌성 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체를 사용할 수 있다. 이들 예비중합체의 혼합물 또한 사용할 수 있다. 유럽 특허공보 제33 896호에 기재된 바와 같이, 평균 분자량 M_n (g/mol)이 적어도 600인 티오에테르 부가물이고, 마찬가지로 중합성 C-C 이중 결합을 함유하는 중합성 예비중합체 또한 적합하다. 특정(메트)아크릴산 알킬 에스테르 중합 생성물을 기본으로 하는 추가의 적합한 수성 중합체 분산액이 유럽 특허공보 제41 125호에 기재되어 있다.

[0147]

또한, 방사선 경화성 수성 예비중합체 분산액은 추가의 첨가제로서 위에서 기술한 첨가제(d), 예를 들면, 분산조제, 유화제, 산화방지제, 광안정제, 착색제, 안료, 충전제, 예를 들면, 활석, 석고, 규산, 금홍석, 카본블랙, 산화아연, 산화철, 반응 촉진제, 유동제, 활탁제(glidant), 습윤제, 증점제, 소광제, 소포제 및 표면 피복 기술에 통상적인 다른 조제를 포함할 수 있다. 적합한 분산 조제에는 극성 그룹을 갖는 수용성 고분자량 유기 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐페롤리돈 및 셀룰로스 에테르가 포함된다. 사용할 수 있는 유화제는 비이온성이지만, 적절한 경우 이온성 유화제도 사용할 수 있다.

[0148]

또한, 본 발명에 따르는 화학식 I의 광개시제는 그 자체로 수용액에 분산될 수 있으며, 분산된 형태로 경화될 혼합물에 가할 수 있다. 적합한 비이온성 유화제 또는, 적절한 경우, 이온성 유화제와 블렌딩하는 경우, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 혼합 및, 예를 들면, 분쇄에 의해 물 속에 혼입시킬 수 있다. 그 자체를 광개시제로, 특히 위에서 기술한 바와 같은 수성 광경화성 혼합물용으로 사용할 수 있는 안정된 유액이 수득된다.

[0149]

특정한 경우, 본 발명에 따르는 광개시제 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 물론, 공지된 광개시제와의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하며, 이의 예에는, 캄포르퀴논, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α -하이드록시사이클로알킬페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판온, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시아세토페논, α -아미노아세토페논, 예를 들면, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 추가의 페닐 글리옥살레이트 및 이의 유도체, 이량체성 페닐 글리옥살레이트, 퍼에스테르, 예를 들면, 유럽 특허공보 제126 541호에 기재된 바와 같은 벤조페논테트라카복실산 퍼에스테르, 모노아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2,4-디펜틸옥시페닐)-포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진, 예를 들면, 2-[2-(4-메톡시페닐)-비닐]-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 헥사아릴비스이미다졸/광개시제 시스템, 예를 들면, 2-머캅토벤조티아졸과 오르토-클로로헥사페닐비스이미다졸의 배합물; 폐로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 디사이클로펜타디에닐 비스(2,6-디플루오로-3-페롤로페닐)티탄; 또는 예를 들면, 영국 특허공보 제2 339 571호에 기재된 바와 같은 0-아실옥심 에스테르 화합물과의 혼합물이 있다. 추가로, 봉산염 화합물을 광개시제로 사용할 수 있다.

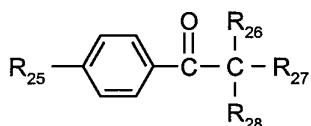
[0150]

본 발명의 광개시제를 하이브리드 시스템(본원에서, 자유 라디칼 및 양이온 경화성 시스템의 혼합물을 의미한다)에 사용하는 경우, 본 발명에 따르는 자유 라디칼 경화제 이외에, 양이온 광개시제, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(다른 적합한 퍼옥사이드는 미국 특허 제4,950,581호의 컬럼 19, 17 내지 25행에 기재되어 있다), 방향족 설포늄염, 포스포늄염 또는 요오도늄염[참조: 미국 특허 제4,950,581호의 컬럼 18, 60행 내지 컬럼 19, 10행], 또는 사이클로펜타디에닐라렌 철(II) 착염, 예를 들면, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트 또는 옥심계 광감재성 산(photolatent acid)이 사용된다[참조: 영국 특허공보 제2 348 644호, 미국 특허 제4,450,598호, 미국 특허 제4,136,055호, 국제 공개특허공보 제WO 00/10972호, 국제 공개특허공보 제WO 00/26219호].

[0151]

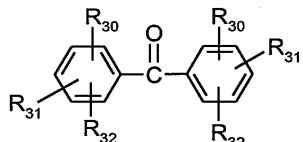
또한, 본 발명은 추가의 광개시제(c)가 화학식 VIII, IX, X, XI 및/또는 XII의 화합물인 조성물에 관한 것이다.

화학식 VIII



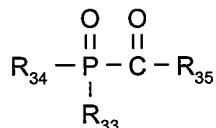
[0152]

화학식 IX



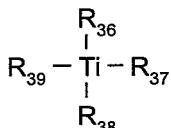
[0153]

화학식 X



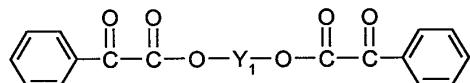
[0154]

화학식 XI



[0155]

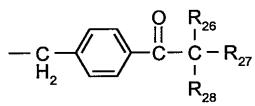
화학식 XII



[0156]

위의 화학식 VIII, IX, X, XI 및 XII에서,

[0158]

R₂₅는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, -OCH₂CH₂-OR₂₉, 모르폴리노, SCH₃, 또는 그룹 $\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{G}_1)-\text{C}(\text{G}_2)-\text{CH}_3 \right]_n$ 또는{여기서, n은 2 내지 10이고; G₁ 및 G₂는 각각 독립적으로 중합체 단위의 말단 그룹, 특히 수소 또는 CH₃이며; R₂₉는 수소, $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 이다}이고;

[0159]

R₂₆은 하이드록시, C₁-C₁₆알콕시, 모르폴리노, 디메틸아미노 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬이며;

[0160]

R₂₇ 및 R₂₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₆알킬, 페닐, 벤질, 알릴, C₁-C₁₆알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬{여기서, m은 1 내지 20이다}이나, R₂₇ 및 R₂₈은 이들이 결합된 탄소원자와 함께, 사이클로헥실 환을 형성하며;

[0161]

단, R₂₆, R₂₇ 및 R₂₈은 모두 동시에 C₁-C₁₆알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆알킬이 아니고;

[0162] R_{30} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며;

[0163] R_{31} 은 수소, 메틸, 2-하이드록시에틸티오 또는 페닐티오이고, 당해 페닐티오 라디칼의 페닐 환은 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬에 의해 4위치, 2위치, 2,4위치 또는 2,4,6위치에서 치환되며;

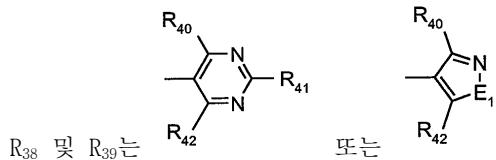
[0164] R_{33} 및 R_{34} 는 각각 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐(여기서, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_{12} 알킬 및/또는 C_1-C_{12} 알콕시에 의해 치환된다)이거나, R_{33} 은 S 함유 또는

N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{35} \end{array}$ 이고;

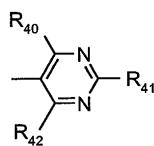
[0165] R_{35} 는 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 페닐, 나프틸 또는 비페닐(여기서, 이들 라디칼은 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 치환체에 의해 치환된다)이거나, R_{35} 는 S 함유 또는 N 함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이며;

[0166] R_{36} 및 R_{37} 은 각각 독립적으로 치환되지 않거나 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 할로겐에 의해 1치환, 2치환 또는 3치환된 사이클로펜타디에닐이고;

[0167] R_{38} 및 R_{39} 는 각각 독립적으로 페닐이며, 당해 페닐은 티탄-탄소 결합에 대해 2개의 오르토 위치 중의 적어도 1개 위치에서 불소원자 또는 CF_3 에 의해 치환되고, 방향족 환의 추가의 치환체로서, 각각이 치환되지 않거나 C_1-C_{12} 알킬, 디(C_1-C_{12} 알킬)아미노메틸, 모르폴리노메틸, C_2-C_4 알케닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 트리메틸실릴, 포밀, 메톡시 및 페닐 그룹으로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환체에 의해 치환된 피롤리닐 또는 폴리옥사알킬을 함유할 수 있으며; 또는,

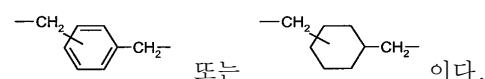


[0168] R_{38} 및 R_{39} 는 R_{40} 및 R_{41} 또는 R_{42} {여기서, R_{40} , R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_2-C_{12} 알케닐, C_1-C_{12} 알콕시, 산소원자 1 내지 4개에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시, 벤질옥시, 치환되지 않거나 C_1-C_4 알콕시, 할로, 페닐티오 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된 페닐 또는 비페닐이



고; R_{40} 및 R_{42} 는 둘 다 동시에 수소일 수 없으며, 라디칼 R_{40} 및 R_{42} 에서 라디칼 R_{40} 및 R_{42} 중의 적어도 1개는 C_1-C_{12} 알콕시, 산소원자 1 내지 4개에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알콕시, 사이클로헥실옥시, 사이클로펜틸옥시, 페녹시 또는 벤질옥시이며; E_1 은 O, S 또는 NR_{43} (여기서, R_{43} 은 C_1-C_8 알킬, 페닐 또는 사이클로헥실이다)이다}이고;

[0169] Y_1 은 C_3-C_{12} 알킬렌, 부테닐렌, 부티닐렌, 또는 불연속적인 $-0-$ 또는 $-NR_{44}-$ {여기서, R_{44} 는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 하이드록시알킬이다}에 의해 1회 이상 차단된 C_4-C_{12} 알킬렌이거나, Y_1 은 페닐렌, 사이클로헥실렌,



[0170] 상기 화학식 VIII, IX, X, XI 및 XII에서,

[0171] R_{25} 가 수소, $-OCH_2CH_2-OR_{29}$ {여기서, R_{29} 는 수소 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 이다}, 모르폴리노, SCH_3 또는 그룹

$G_1 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C} \\ | \\ n \end{array} \right]_n G_2$ 이고;

- [0172] R_{26} 이 하이드록시, C_1 - C_{16} 알콕시, 모르폴리노 또는 디메틸아미노이며;
- [0173] R_{27} 및 R_{28} 이 각각 독립적으로 C_1 - C_4 알킬, 알릴, 페닐, 벤질 또는 C_1 - C_{16} 알콕시이거나, R_{27} 및 R_{28} 이, 이들이 결합된 탄소원자와 함께, 사이클로헥실 환을 형성하고;
- [0174] R_{30} , R_{31} 및 R_{32} 가 수소이며;
- [0175] R_{33} 이 C_1 - C_{12} 알킬, 치환되지 않은 페닐 또는 C_1 - C_{12} 알킬 및/또는 C_1 - C_{12} 알콕시에 의해 치환된 페닐이고;
- [0176] R_{34} 가 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{---}}{\text{C}}}\text{---}R_{35}$ 이며;
- [0177] R_{35} 가 1개 이상의 C_1 - C_4 알킬 및/또는 C_1 - C_4 알콕시 치환체에 의해 치환된 페닐인 조성물이 바람직하다.
- [0178] 바람직한 화학식 VIII, IX, X, XI 및/또는 XII의 화합물은 α -하이드록시사이클로헥실페닐 케톤 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판온, 페닐글리옥실산 메틸 에스테르, 페닐-(CO)(CO)- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CO})(\text{CO})$ -페닐, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, (3,4-디메톡시벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸-벤질)-1-디메틸아미노프로판, 벤질 디메틸 케탈, (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디-펜틸옥시페닐)포스핀 옥사이드 및 디사이클로펜타디에닐-비스(2,6-디플루오로-3-페롤로)티탄이다.
- [0179] 추가로, 상기 화학식 VIII에서 R_{27} 및 R_{28} 이 각각 독립적으로 C_1 - C_6 알킬이거나, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 사이클로헥실 환을 형성하고, R_{26} 이 하이드록시인 조성물이 바람직하다.
- [0180] 상기 화학식 VIII, IX, X, XI 및/또는 XII의 화합물[= 광개시제 성분(c)]과의 혼합물 중에서, 화학식 I의 화합물[= 광개시제 성분(b)]의 비율은 5 내지 99%, 예를 들면, 20 내지 80%, 바람직하게는 25 내지 75%이다.
- [0181] 상기 화학식 I, VIII, IX, X, XI 및/또는 XII의 광개시제 혼합물을 포함하고 실온에서 액체인, 위에서 기술한 바와 같은 조성물이 특히 바람직하다.
- [0182] 상기 화학식 VIII, IX, X, XI 및/또는 XII의 화합물의 제조는 일반적으로 당해 기술분야의 숙련가에게 알려져 있으며, 몇 가지 이들 화합물을 구입할 수도 있다. 상기 화학식 VIII의 올리고머 화합물의 제조는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제161 463호에 기재되어 있다. 상기 화학식 IX의 화합물의 제조에 대한 설명은, 예를 들면, 유럽 특허공보 제209 831호에서 찾을 수 있다. 상기 화학식 X의 화합물의 제조는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제7 508호, 유럽 특허공보 제184 095호 및 영국 특허공보 제2 259 704호에 기재되어 있다. 상기 화학식 XI의 화합물의 제조는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제318 894호, 유럽 특허공보 제318 893호 및 유럽 특허공보 제565 488호에 기재되어 있다. 상기 화학식 XII의 화합물의 제조는, 예를 들면, 미국 특허공보 제6,048,660호에 기재되어 있다.
- [0183] 광중합성 조성물은 광개시제를 유리하게는 조성물을 기준으로 0.05 내지 20중량%, 예를 들면, 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량% 함유한다. 제시된 광개시제의 양은 광개시제의 혼합물이 사용되는 경우, 첨가되는 모든 광개시제의 총량을 기준으로 한 것이며, 즉, 광개시제(b)의 양, 및 광개시제(b)와 광개시제 (c)의 총량 둘 다를 지칭한다.
- [0184] 광중합성 조성물은 다양한 목적으로 사용할 수 있는데, 예를 들면, 인쇄 잉크, 예를 들면, 스크린 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄(flexographic printing) 잉크 또는 오프셋 인쇄 잉크로서; 클리어코트(clearcoat)로서; 컬러코트(colorcoat)로서; 화이트코트(whitecoat), 예를 들면, 목재 또는 금속용 화이트코트로서; 분말 괴복물로서; 페인트, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용 페인트로서; 구조물 및 도로 표시용, 사진 재현 공정용, 홀로그래피 기록 물질용, 화상 기록 공정용, 또는 유기 용매를 사용하거나 수성-알칼리 매질을 사용하여 현상될 수 있는 인쇄용 플레이트의 제조에서, 스크린 인쇄용 마스크의 제조에서의 일광 경화성 페인트로서; 치과용 충전 화합물로서; 접착제로서; 감압(感壓) 접착제로서; 적층 수지로서; 포토레지스트, 예를 들면, 액체 및 건조 필름의 형태인 갈바노레지스트(galvanoresist), 쇠각 레지스트 또는 영구 레지스트로서; 광에 의해 구조화될 수 있는 (photostructurable) 유전체로서; 및 전자회로용 납땜 마스크로서; 임의의 유형의 디스플레이 스크린용 컬러 필름

터의 제조에서의 또는 플라즈마 디스플레이 및 전기발광 디스플레이의 제조 동안 구조물의 형성에서의, 광스위치, 광학 그리드(optical grid)(간섭 그리드)의 제조에서의, 벌크 경화(투명한 금형에서의 UV 경화)에 의한, 또는, 예를 들면, 미국 특허 제4,575,330호에 기재된 바와 같은 스테레오리소그래피법에 따른 3차원 제품의 제조에서의, 복합재(예: 유리 섬유 및/또는 다른 섬유 및 다른 조제를 포함할 수 있는 스티렌 폴리에스테르) 및 다른 두꺼운 층상 조성물의 제조에서의, 전자 부품의 피복 또는 밀봉에서의 레지스트로서; 또는 광섬유용 피복물로서 사용할 수 있다. 또한, 당해 조성물은 광학 렌즈, 예를 들면, 콘택트 렌즈 또는 프레즈넬 렌즈(Fresnel lens)의 제조에 적합하고, 의료용 기구, 보조 기구 또는 임플란트의 제조에 적합하다.

[0185] 또한, 당해 조성물은 열방성(thermotropic property)을 갖는 젤의 제조에 적합하다. 이러한 젤이, 예를 들면, 독일 특허공보 제197 00 064호 및 유럽 특허공보 제678 534호에 기재되어 있다.

[0186] 당해 조성물을 건식 필름 페인트에 사용할 수도 있는데, 이는, 예를 들면, 문헌[참조: Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 또는 Plastics World, Volume 54, No. 7, page 48(5)]에 기재되어 있는 바와 같다.

[0187] 또한, 본 발명에 따르는 화합물은 유화 중합, 비드 중합 또는 혼탁 중합의 개시제로 사용하거나, 액정 단량체 및 울리고머의 배향 상태를 고정시키기 위한 중합의 개시제로 사용하거나, 유기 물질 상에 염료를 고정시키기 위한 중합의 개시제로 사용할 수 있다.

[0188] 표면 피복물에, 단일불포화 단량체를 함유하는 다중불포화 단량체와 예비중합체와의 혼합물이 빈번하게 사용된다. 이 경우, 예비중합체는, 특히 표면 피복 필름의 특성을 결정하며, 이의 편차에 의해, 당해 기술분야의 숙련자가 경화된 필름의 특성을 변화시키는 것이 가능하다. 다중불포화 단량체는, 표면 피복 필름을 불용성으로 만드는 가교결합제로 작용한다. 단일불포화 단량체는, 용매를 사용하지 않고도 점도를 감소시키는 반응성 희석제로 작용한다.

[0189] 일반적으로, 불포화 폴리에스테르 수지는 단일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분 시스템으로 사용한다. 포토레지스트용으로는 특정한 1성분 시스템이 종종 사용되는데, 예를 들면, 독일 특허공보 제2 308 830호에 기재된 바와 같은 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드를 사용한다.

[0190] 또한, 본 발명에 따르는 화합물 및 이의 혼합물을 방사선 경화성 분말 피복물용 자유 라디칼 광개시제 또는 광개시 시스템으로 사용할 수 있다. 분말 피복물은 고형 수지 및 반응성 이중 결합 함유 단량체, 예를 들면, 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이의 혼합물을 기본으로 할 수 있다. 예를 들면, 문헌[참조: "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재된 바와 같이, 불포화 폴리에스테르 수지를 고형 아크릴아미드(예: 메틸아크릴아미드 글리콜레이트 메틸 에스테르) 및 본 발명에 따르는 자유 라디칼 광개시제와 혼합하여, 자유 라디칼 UV 경화성 분말 피복물을 제형화할 수 있다. 유사하게, 불포화 폴리에스테르 수지를 고형 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 본 발명에 따르는 광개시제(또는 광개시제 혼합물)와 혼합하여, 자유 라디칼 UV 경화성 분말 피복물을 제형화할 수 있다. 또한, 분말 피복물은 결합제, 예를 들면, 독일 특허공보 제4 228 514호 및 유럽 특허공보 제636 669호에 기재된 바와 같은 결합제를 포함할 수 있다. 또한, UV 경화성 분말 피복물은 백색 안료 또는 착색 안료를 포함할 수 있다. 예를 들면, 특히 금홍석/이산화티탄을 대략 50중량% 이하의 농도로 사용하여, 은폐율(hiding power)이 양호한 경화된 분말 피복물을 수득할 수 있다. 통상적으로, 당해 공정은 분말을 정전기적으로 또는 마찰정전기적으로 기판(예: 금속 또는 목재) 위에 분무하는 단계; 가열에 의해 분말을 용융시키는 단계; 및 매끄러운 필름이 형성된 후, 예를 들면, 중압 수은 램프, 금속 할라이드 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외선 및/또는 가시광으로 피복물을 방사선 경화시키는 단계를 포함한다. 상응하는 열경화성 피복물 위의 당해 방사선 경화성 분말 피복물의 특별한 잇점은, 분말 입자가 용융된 후의 유동 시간이 바람직하게 연장되어, 매끄러운 고광택 피복물이 형성되는 것을 보장할 수 있다는 점이다. 열경화성 시스템과는 달리, 방사선 경화성 분말 피복물은 이들의 유효 수명을 단축시키는 바람직하지 않는 영향없이 비교적 저온에서 용융되도록 제형화할 수 있다. 이러한 이유로, 당해 방사선 경화성 분말 피복물은 감열(感熱) 기판(예: 목재 또는 플라스틱)용 피복물로도 적합하다. 본 발명에 따르는 광개시제를 포함하는 것 이외에, 분말 피복물 조성물은 UV 흡수제를 포함할 수도 있다. UV 흡수제의 적절한 예가 위에서 열거한 예 1 내지 8에 정리되어 있다.

[0191] 본 발명의 광경화성 조성물은, 예를 들면, 보호층 또는, 예를 들면, 화상에 따르는 노광에 의해 화상이 도포되는 모든 종류의 기판, 예를 들면, 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱(예: 폴리에스테르, 폴리에틸렌 태레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트), 특히 필름 형태 및 금속, 예를 들면, Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂용 피복 물질로 적합하다.

- [0192] 액체 조성물, 용액 또는 혼탁액을 기판에 도포함으로써 기판을 피복할 수 있다. 용매 및 농도는 주로 조성물의 성질 및 피복 방법에 따라 선택한다. 용매는 불활성이여야 하는데, 즉 성분들과 임의의 화학 반응을 일으키지 않아야 하고, 피복 작업 후에 건조시 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매에는, 예를 들면, 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트가 포함된다.
- [0193] 공지된 피복방법, 예를 들면, 스판 피복, 침지, 나이프 피복, 커튼 푸어링(curtain pouring), 브러쉬 도포, 분무, 특히 정전기 분무, 및 리버스 롤 피복에 의해, 또한 전기영동 증착(electrophoretic deposition)에 의해서도 조성물을 기판에 균일하게 도포할 수 있다. 또한, 감광층을 임시의 가요성 지지체에 도포한 다음 최종 기판, 예를 들면, 구리-클래드 회로판을, 감광층을 적층을 통해 전사시킴으로써 피복할 수도 있다.
- [0194] 도포량(층 두께) 및 기판(층 지지체)의 성질은 목적하는 적용 분야에 따라 좌우된다. 당해 기술분야의 숙련가들은 해당 적용 분야, 예를 들면, 포토레지스트 분야, 인쇄 잉크 분야 또는 페인트 분야에 적합한 층 두께를 매우 잘 알고 있을 것이다. 층의 두께는 일반적으로 적용 분야에 따라 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 범위에 포함된다.
- [0195] 또한, 본 발명에 따르는 방사선 민감성 조성물은, 예를 들면, 매우 높은 수준의 감광도를 가지며 수성-알칼리 매질에서 팽윤없이 현상될 수 있는 네거티브 레지스트로 사용된다. 당해 조성물은 액체 필름 및 건조 필름 형태의, 전자공학용 포토레지스트, 예를 들면, 갈바노레지스트, 식각 레지스트로서; 납땜 레지스트로서; 임의의 유형의 디스플레이 스크린용 컬러 필터의 제조에서의 또는 플라즈마 디스플레이 및 전기발광 디스플레이의 제조 동안의 구조물의 형성에서의 레지스트로서; 인쇄용 플레이트, 예를 들면, 오프셋 인쇄용 플레이트의 제조; 활판인쇄(letterpress printing)용 인쇄 블력의 제조; 평판인쇄(planographic printing)용으로; 음각인쇄(intaglio printing), 플렉소 인쇄 또는 스크린 인쇄 블력용으로; 릴리프 카피(relief copy), 예를 들면, 점자 텍스트의 제조; 다이의 제조; 성형물의 식각에 사용하기에; 또는 접적회로의 제조에서의 마이크로레지스트로 사용하기에 적합하다. 또한, 당해 조성물은 광에 의해 구조화될 수 있는 유전체로; 물질의 캡슐화에; 또는 컴퓨터 칩, 인쇄회로 및 다른 전기 부품 또는 전자 부품의 제조에서 절연체 피복물로 사용할 수 있다. 가능한 층 지지체 및 피복되는 기판의 가공 조건은 상당히 가변적이다.
- [0196] 또한, 본 발명에 따르는 화합물은, 단색이거나 다색일 수 있는 화상 기록 또는 화상 복제(카피, 전자복사)를 위한 단층 또는 다층 물질의 제조에 사용할 수 있다. 이러한 물질은 또한 색채 시험 시스템에서 사용할 수 있다. 이러한 기술에서 미소캡슐을 포함하는 조성물을 사용할 수 있으며, 화상 생성을 위해 노광 단계 다음에 열처리 단계가 따를 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 이의 응용이, 예를 들면, 미국 특허 제5,376,459호에 기재되어 있다.
- [0197] 사진 정보 기록을 위해, 예를 들면, 폴리에스테르의 호일, 셀룰로스 아세테이트 또는 플라스틱 피복 종이가 사용되고, 오프셋 인쇄 블력을 위해서는, 예를 들면, 특수 처리된 알루미늄이 사용되며; 인쇄회로의 제조를 위해서는, 예를 들면, 구리-클래딩 적층물이 사용되고; 실리콘 웨이퍼상의 접적회로의 제조를 위해 사용된다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄 블력용 층의 통상의 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 인쇄회로용 층의 두께는 1.0 내지 약 $100\mu\text{m}$ 이다.
- [0198] 기판을 피복한 다음, 용매는 일반적으로 건조시켜 제거하며, 그 결과 지지체 상에 포토레지스트의 피막이 남게 된다.
- [0199] "화상에 따르는" 노광이라는 용어는 소정의 패턴, 예를 들면, 투명성을 갖는 포토마스크를 사용하는 노광, 예를 들면, 컴퓨터 제어하에 피복된 기판의 표면 위를 이동하는 레이저 빔을 사용하는 노광이 포함되며, 이러한 방식으로 화상을 제조하고, 컴퓨터로 제어된 전자 빔으로 조사한다. 액정으로 이루어진 마스크를 사용할 수도 있으며, 이는, 예를 들면, 문헌[참조: A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p.275-281 및 K. P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, p.34-37]에 기재된 바와 같이, 화소 대 화소로 제어하여 디지털 화상을 나타낼 수 있다.
- [0200] 양성자로 도핑함으로써, 공액 중합체, 예를 들면, 폴리아닐린을 반전도성 상태로부터 전도성 상태로 전환시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 광개시제를 이러한 중합체를 포함하는 중합성 조성물의 화상에 따르는 노광에 사용하여 전도성 구조물(조사된 부위)을 형성시킬 수 있는데, 당해 구조물은 절연 물질(비노광 부위)에 배봉된다. 이러한 물질은, 예를 들면, 전기 부품 또는 전자 부품의 제조에 있어서의 배선 부재 또는 접속 부재로 사용할 수 있다.

- [0201] 물질을 화상에 따라 노광한 뒤에 이를 현상하기 전에, 비교적 단시간 동안 열처리하는 것이 유리할 수 있다. 열처리 동안, 노광된 영역만이 열경화된다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 130°C이고, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.
- [0202] 또한, 광경화성 조성물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제4 013 358호에 기재된 바와 같이 인쇄 블럭 또는 포토레지스트의 제조방법에서 사용할 수 있다. 이러한 방법에서, 화상에 따라 조사하기 전에, 화상에 따라 조사함과 동시에 또는 화상에 따라 조사한 후에, 마스크를 사용하지 않고 조성물을 파장이 적어도 400nm인 가시광에 잠시 노광시킨다. 노광 및 광학적 열처리 후, 감광성 피복물의 비노광 영역을 그 자체로 공지된 방식으로 현상액을 사용하여 제거한다.
- [0203] 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물은 수성 알칼리 매질로 현상시킬 수 있다. 적합한 수성-알칼리 현상액 용액에는, 특히 테트라알킬알루미늄 수산화물의 수용액 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 수산화물 또는 카보네이트의 수용액이 있다. 경우에 따라, 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 이들 용액에 가할 수 있다. 현상액에 소량 가할 수 있는 통상의 유기 용매에는, 예를 들면, 사이클로헥산온, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이러한 용매의 혼합물이 있다.
- [0204] 광경화가 인쇄 잉크에 있어서 굉장히 중요한데, 그 이유는 결합제의 건조 시간이 그래픽 제품의 제조 속도의 결정 인자이며, 그 시간은 초단위여야 하기 때문이다. UV 경화성 잉크가 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄 및 오프셋 인쇄에 특히 중요하다.
- [0205] 위에서 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 혼합물은 인쇄용 플레이트의 제조에도 매우 적합하다. 이를 위해, 예를 들면, 가용성 직쇄 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 또는 스티렌/이소프렌 고무, 카복실 그룹을 갖는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 우레탄 아크릴레이트와 광중합성 단량체(예: 아크릴 아미드 또는 메타크릴 아미드 또는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르) 및 광개시제와의 혼합물을 사용한다. 이들 시스템(습식 또는 건식 시스템)으로부터 제조된 필름 및 플레이트를 원형의 네거티브(또는 포지티브)를 통해 노광시킨 뒤, 경화되지 않은 부분은 적합한 용매를 사용하여 용리시킨다.
- [0206] 광경화의 또 다른 사용 분야는 금속 피복, 예를 들면, 시트 및 튜브, 캔 또는 병마개의 마감을 위한 용도 뿐만 아니라 플라스틱 피복물의 광경화, 예를 들면, PVC계 바닥 또는 벽 커버링의 광경화가 있다. 종이 피복물의 광경화의 예에는 라벨의 무색 마감, 레코드 커버(record sleeve) 또는 책 표지가 포함된다.
- [0207] 또한, 복합재로 제조된 성형물의 경화에서 본 발명의 화합물을 사용하는 것이 흥미롭다. 복합재는 자가-지지 매트릭스 물질, 예를 들면, 직조된 유리 섬유, 또는, 예를 들면, 광경화 조성물로 함침된 식물성 섬유[참조: K.-P. Mieck, T. Reussmann, *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370]로 이루어진다. 본 발명에 따르는 화합물을 사용하여 제조된 복합재로 제조된 성형물은 높은 수준의 기계적 안정성 및 내성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따르는 화합물은, 예를 들면, 유럽 특허공보 제7 086호에 기재된 바와 같이 성형물, 함침물 및 피복물에서 광경화제로 사용할 수 있다. 이러한 물질은, 예를 들면, 높은 수준의 경화 활성 및 내황변성이 요구되는 박층 수지, 및 섬유로 보강된 성형 물질, 예를 들면, 수평 또는 수직 또는 비스듬한 방향의 과형(corrugated) 광 패널이다. 이러한 성형 물질의 제조공정, 예를 들면, 수동 적층 공정, 섬유 분무, 방사 또는 권취 공정이, 예를 들면, 문헌[참조: P. H. Selden, "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 예를 들면, 당해 공정에 따라 제조할 수 있는 제품에는, 양면이 유리-섬유로 보강된 플라스틱으로 도장된 보트, 클립보드 또는 합판 패널, 파이프, 스포츠 용품, 지붕 덮개, 컨테이너 등이 있다. 성형물, 함침물 및 피복물의 추가의 예에는 유리-섬유 함유 성형 물질(GRP)용 UP 수지 박층, 예를 들면, 과형 패널 및 종이 적층물이 있다. 종이 적층물은 우레아 또는 멜라민 수지를 기본으로 할 수 있다. 적층물을 제조하기 전에, 박층을 지지체(예: 필름) 위에 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 수지의 캐스팅용으로 또는 제품, 예를 들면, 전자 부품 등의 포팅(potting)용으로 사용할 수 있다. 또한, 캐비티 및 파이프를 라이닝하는데 사용할 수 있다. 경화를 위해, 통상적인 중압 수은 램프를 UV 경화에 사용하지만, 덜 강렬한 램프, 예를 들면, TL 40W/03 또는 TL 40W/05형 램프도 특히 흥미롭다. 이를 램프의 강도는 일광의 강도에 대략적으로 상응한다. 직사일광 또한 경화에 사용할 수 있다. 추가의 잇점은 부분적으로 경화된, 가소성 상태에서 복합재를 광원으로부터 제거하여 성형할 수 있으며, 이후 완전경화가 수행된다는 점이다.
- [0208] 또한, 본 발명에 따르는 광개시제는 조성물에서 광섬유용 피복물로 사용하기에 적합하다. 일반적으로, 광섬유는 제조 직후에 보호용 코트(coat)로 피복한다. 유리 섬유를 인취한 다음, 1종 이상의 피복물을 유리 스트링(string)에 도포한다. 일반적으로, 1, 2 또는 3종의 코트를 도포하며, 최상부 피복물은, 예를 들면, 착색한다 ("잉크층 또는 잉크 피복물"). 또한, 이렇게 하여 피복된 여러 개의 광섬유를 다발(bundle)로 함께 놓고 모두

함께 광복하여, 섬유를 케이블링(cabling)할 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따르는 조성물은 광범위한 온도 범위에 걸쳐 유연성이 뛰어나고 인장 강도, 인성 및 급속 UV 경화 특성이 우수한 광복물에 적합하다.

[0209] 각각의 코트, 내부 1차 코트(일반적으로 유연한 광복물), 외부 1차 또는 2차 코트(일반적으로 내부 광복물보다 더 경질인 광복물), 3차 또는 케이블링 코트는 적어도 1종의 방사선 경화성 올리고머, 적어도 1종의 방사선 경화성 단량체 희석제, 적어도 1종의 광개시제 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[0210] 일반적으로, 모든 방사선 경화성 올리고머가 적합하다. 문자량이 적어도 500, 예를 들면, 500 내지 10,000, 700 내지 10,000, 1,000 내지 8,000 또는 1,000 내지 7,000인 올리고머가 바람직하며, 적어도 1종의 불포화 그룹을 함유하는 우레탄 올리고머가 특히 바람직하다. 바람직하게는, 방사선 경화성 올리고머는 말단 관능성 그룹을 2개 갖는다. 당해 코트는 1종의 특정 올리고머 뿐만 아니라 상이한 올리고머들의 혼합물을 함유할 수 있다. 적합한 올리고머의 제조가 당해 기술분야의 숙련가에게 알려져 있으며, 예를 들면, 본원에 참조문헌으로서 인용된 미국 특허 제6,136,880호에 공개되어 있다. 당해 올리고머는, 예를 들면, 올리고머 디올, 바람직하게는 2 내지 10개의 폴리옥사알킬렌 그룹을 갖는 디올을, 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 및 하이드록시 관능성 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 제조한다. 위에서 언급한 각각의 성분의 특정한 예 뿐만 아니라, 이들 성분의 적합한 비율이 본원에 참조문헌으로서 인용된 미국 특허 제6,136,880호에 기재되어 있다.

[0211] 방사선 경화성 단량체를 광복 조성물의 접도를 조절하기 위해 사용할 수 있다. 따라서, 광개시되는 종합이 수행될 수 있는 적어도 1종의 관능성 그룹을 갖는 저점도 단량체를 사용한다. 당해 단량체의 양은, 예를 들면, 접도가 1,000 내지 10,000mPa로 조절되도록 선택하는데, 즉 일반적으로, 예를 들면, 10 내지 90중량% 또는 10 내지 80중량%를 사용한다. 단량체 희석제의 관능성 그룹은 바람직하게는 올리고머 성분의 관능성 그룹과 동일한 종류, 예를 들면, 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 관능기 및 고급 알킬 또는 폴리에테르 잔기이다. 광섬유용 광복 조성물에 적합한 단량체 희석제의 예가 본원에 참조문헌으로서 인용된 미국 특허 제6,136,880호, 컬럼 12, 11ff행에 공개되어 있다.

[0212] 1차 광복물에서, 바람직하게는 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 관능기 및 탄소수가 4 내지 20인 폴리에테르 잔기를 갖는 단량체를 사용한다. 이의 특정한 예가 본원에 참조문헌으로서 제공되고 위에서 인용된 미국 특허에 제시되어 있다.

[0213] 또한, 당해 조성물은 광섬유 유리 기판에 대한 조성물의 접착 특성을 향상시키기 위해 미국 특허 제5,595,820호에 기재된 바와 같은 폴리(실록산)을 포함할 수 있다.

[0214] 또한, 광복 조성물은 일반적으로 추가의 첨가제, 예를 들면, 산화방지제, 광안정제, UV 흡수제, 예를 들면, 위에서 열거한 바와 같은 것, 특히 ^{RTM}IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, ^{RTM}TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD(모두 시바 스페셜티 케미칼스에서 제조), ^{RTM}ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, ^{RTM}SUMISORB TM-061[스미토모 케미칼 인더스트리스 컴퍼니(Smitomo Chemical Industry Ltd.)에서 제조], ^{RTM}SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704[시프로 케미칼 컴퍼니 리미티드(Sypro Chemical Co., Ltd.)에서 제조], ^{RTM}SANOL LS770[산쿄 컴퍼니 리미티드(Sankyo Co., Ltd.)에서 제조]을 포함하여, 특히 가공 동안 코트의 착색을 방지하고, 경화된 코트의 안정성을 향상시킬 수 있다. 장애된 피페리딘 유도체(HALS)와 장애된 폐놀 화합물과의 안정제 배합물, 예를 들면, IRGANOX 1035와 TINUVIN 292의, 예를 들면, 1:1 배합물이 특히 흥미롭다. 또한, 첨가제는, 예를 들면, 습윤제 및 광복물의 래올로지 특성에 영향을 끼칠 수 있는 다른 첨가제이다. 아민, 예를 들면, 디에틸아민 또한 첨가할 수 있다.

[0215] 광섬유 광복용 조성물을 위한 첨가제의 다른 예에는 실란 커플링제, 예를 들면, γ-아미노프로필트리에톡시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, SH6062, SH6030(도레이-다우 코닝 실리콘 컴퍼니 리미티드에서 제조), KBE 903, KBE 603, KBE 403[신-에츠 케미칼 컴퍼니 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)에서 제조]이 있다. 광복물의 착색을 방지하기 위해, 예를 들면, 조성물은 시바 스페셜티 케미칼스에서 제조하는 ^{RTM}UVITEX OB과 같은 형광 첨가제 또는 광학 증백제를 포함할 수도 있다.

[0216] 광섬유용 광복 조성물 중의 본 발명에 따르는 광개시제를 1종 이상의 다른 공지된 광개시제와 혼합할 수 있다. 특히, 모노아실포스핀옥사이드 또는 비스아실포스핀옥사이드, 예를 들면, 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀

옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(® IRGACURE 819), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드; α -하이드록시케톤, 예를 들면, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(® IRGACURE 184), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(® DAROCUR 1173), 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(® IRGACURE 2959); α -아미노케톤, 예를 들면, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온(® IRGACURE 907), 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온(® IRGACURE 369), 2-(4-메틸벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[3,4-디메톡시페닐]-1-부탄온; 벤조페논, 예를 들면, 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조-페논, 2-메톡시카보닐벤조페논, 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 메틸-2-벤조일 벤조에이트, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-(4-메틸페닐티오)벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐-벤조페논, 3-메틸-4'-페닐-벤조페논과 혼합할 수 있으며; 케탈 화합물, 예를 들면, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에탄온(® IRGACURE 651); 단량체성 페닐글리옥실산 에스테르 또는 이량체성 페닐글리옥실산 에스테르, 예를 들면, 메틸페닐글리옥실산 에스테르, 5,5'-옥소-디(에틸렌옥시디카보닐페닐) 또는 1,2-(벤조일카복시)에탄과도 혼합할 수 있다. 특히, 모노아실포스핀 옥사이드 또는 비스아실포스핀 옥사이드 및/또는 α -하이드록시케톤과의 혼합물이 적합하다.

- [0217] 광개시제의 특성을 향상시키기 위해 조성물이 감광제 화합물, 예를 들면, 아민을 포함할 수도 있음이 명백하다.
- [0218] 피복물은 "건-습식(wet on dry)" 또는 "습-습식(wet on wet)"으로 도포할 수 있다. 첫번째 경우, 1차 코트를 도포한 후, 2차 코트를 도포하기 전에 UV 광 조사에 의해 경화 단계를 수행한다. 두번째 경우, 피복물들을 둘다 도포하고 UV 광으로 조사하여 함께 경화시킨다.
- [0219] 이러한 도포에서, UV 조사로 경화시키는 것은 일반적으로 질소 분위기에서 수행한다. 일반적으로, 광경화 기술에서 통상적으로 채택되는 모든 방사선 공급원을 광섬유 피복물의 경화에 사용할 수 있다. 방사선 공급원이, 예를 들면, 아래에 열거되어 있다. 일반적으로, 중압 수은 램프 및/또는 퓨전 D(Fusion D) 램프를 사용한다. 섬광 램프 또한 적합하다. 램프의 발광이, 사용되는 광개시제 또는 광개시제 혼합물의 흡광도와 일치되어야 함이 명백하다. 광섬유 피복 조성물은 전자 빔, 특히 저전력 전자 빔을 사용한 조사에 의해 경화시킬 수 있는데, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제WO 98/41484호에 기재된 바와 같다.
- [0220] 어셈블리에서 상이한 섬유를 구별하기 위해, 섬유를 제3 착색 피복물("잉크 피복물")로 피복할 수 있다. 중합성 성분 및 광개시제에 추가하여 이러한 피복물에 사용되는 조성물은 안료 또는 염료를 포함할 수 있다. 광섬유 피복물에 적합한 안료의 예에는 무기 안료, 예를 들면, 이산화티탄, 산화아연, 황화아연, 황화바륨, 규산알루미늄, 규산칼슘, 카본 블랙, 블랙 산화철, 아크롬산구리 블랙, 산화철, 산화크롬 그린, 철 블루, 크롬 그린, 바이올렛(예: 망간 바이올렛, 인산코발트, CoLiPO₄), 아크롬산납, 몰리브덴산납, 티탄산카드뮴, 진주박(pearlescent) 안료 및 금속 안료; 뿐만 아니라 유기 안료, 예를 들면, 모노아조 안료, 디아조 안료, 디아조 축합 안료, 퀴나크리돈 안료, 디옥사진 바이올렛, 바트(vat) 안료, 페릴렌 안료, 티오인디고 안료, 프탈로시아닌 안료 및 테트라클로로이소인돌리논이 있다. 적합한 안료의 예에는 흑색 피복물용 카본 블랙; 백색 피복물용 이산화티탄; 황색 피복물용 디아릴라이드 엘로우 또는 디아조계 안료; 청색 피복물용 프탈로시아닌 블루 및 다른 프탈로시아닌; 적색 피복물용 안트라퀴논 레드, 나프톨 레드, 모나조계 안료, 퀴나크리돈 안료, 안트라퀴논 및 페릴렌; 녹색 피복물용 프탈로시아닌 그린 및 니트로소계 안료; 오렌지색 피복물용 모노아조 및 디아조계 안료, 퀴나크리돈 안료, 안트라퀴논 및 페릴렌; 및 보라색 피복물용 퀴나크리돈 바이올렛, 염기성 염료 안료 및 카바졸 디옥사진계 안료가 있다. 당해 기술분야의 숙련가들은, 보다 착색된 피복물, 예를 들면, 아쿠아, 브라운, 그레이, 평크 등으로 착색된 피복물이 필요한 경우 적합한 추가의 안료를 제형화하고 배합하는 것에 대해 잘 알고 있다. 안료의 중위 입자 크기는 일반적으로 약 1 μm 이하이다. 필요한 경우, 시판용 안료의 크기는 밀링에 의해 감소시킬 수 있다. 안료는, 예를 들면, 조성물의 다른 성분과의 혼합을 간소화시키기 위해, 조성물에 분산액 형태로 첨가할 수 있다. 예를 들면, 안료를 저점도 액체, 예를 들면, 반응성 희석제에 분산시킬 수 있다. 유기 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 잉크 피복물 중의 적합한 안료의 양은, 예를 들면, 1 내지 20중량%, 1 내지 15중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%이다.
- [0221] 일반적으로, 잉크 피복물은 윤활제를 포함하여, 매트릭스로부터의 단일 피복된 광섬유의 향상된 브레이크-아웃(break-out) 특성을 제공한다. 이러한 윤활제의 예에는 실리콘, 플루오로탄소 오일 또는 수지 등이 있으며, 바

람직하게는 실리콘유 또는 관능화된 실리콘 화합물, 예를 들면, 실리콘 디아크릴레이트를 사용한다.

[0222] 본 발명에 따르는 조성물은 또한 피복된 광섬유의 어셈블리용 매트릭스 물질로 적합하다. 즉, 예를 들면, 제3 도막 속의, 상이한 색채에 의해 구별되는 1차 피복된 섬유, 2차(및, 어떤 경우에는, 3차) 피복된 섬유들 중의 몇몇이 매트릭스에 어셈블리된다.

[0223] 어셈블리의 피복물은, 바람직하게는 위에서 제시한 첨가제 이외에도 이형제를 함유하여, 광섬유 케이블의 설치 동안 각각의 섬유로의 접근을 용이하게 한다. 이러한 이형제의 예에는 텤플론, 실리콘, 아크릴산규소, 플루오로탄소 오일 또는 수지 등이 있다. 적합하게는, 이형제를 0.5 내지 20중량%의 양으로 가한다. 피복된 광섬유 용 잉크 피복물 및 매트릭스 물질의 예는 본원에 참조문현으로서 인용된 미국 특허 제6,197,422호, 제6,130,980호 및 유럽 특허공보 제614 099호에 기재되어 있다.

[0224] 또한, 본 발명에 따르는 조성물 및 화합물을, 노광 영역과 비노광 영역 사이에서의 굴절률의 차이의 발생을 이용하는 광도파관 및 광스위치의 제조에 사용할 수 있다.

[0225] 화상형성 공정 및 정보 전달체(carrier)의 광학적 제조를 위한 광경화성 조성물의 용도 또한 중요하다. 당해 용도를 위해, 이미 위에서 기술한 바와 같이, 지지체에 도포된 층(습식 또는 건식)을 포토마스크를 사용하여 UV 광 또는 가시광으로 조사하고, 층의 비노광 영역은 용매(= 현상액)로 처리하여 제거한다. 광경화성층을 전기증착 공정으로 금속에 도포할 수도 있다. 노광 영역은 가교결합된 중합체이며, 따라서 불용성이고 지지체 위에 잔류한다. 적합하게 착색되는 경우, 노광 영역에 가시적 화상이 형성된다. 정보 전달체가 금속화 층인 경우, 노광 및 현상 후에, 금속을 비노광 영역에서 식각시켜 제거하거나 아연도금(galvanisation)에 의해 강화시킬 수 있다. 이러한 방식으로 인쇄 전자회로 및 포토레지스트를 제조할 수도 있다.

[0226] 본 발명에 따르는 조성물의 감광도는 일반적으로 대략 200nm로부터 대략 600nm까지(UV 영역) 확대된다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 햇빛 또는 인공 광원으로부터의 광에 존재한다. 따라서, 다수의 다양한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 포인트 광원 및 평판형 방사장치(램프 어레이)가 둘 다 적합하다. 이의 예에는, 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 적절한 경우 금속 할라이드(금속 할라이드 램프)로 도핑된 중압, 고압 및 저압 수은 아크 방사장치, 마이크로파로 여기된 금속 증기 램프, 엑시머(excimer) 램프, 초화학선(superactinide) 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자 섬광 램프, 사진 투광조명(floodlight) 램프, 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선이 있다. 램프 및 노광될 본 발명에 따르는 기판간의 거리는 의도하는 용도 및 램프의 유형과 강도에 따라 가변적일 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저, 예를 들면, Krypton-F 레이저, 예를 들면, 248nm 노광용이 특히 적합하다. 가시 영역의 레이저 또한 적합할 수 있다. 당해 방법을 사용하여, 전자공학 산업에서의 인쇄회로, 리소그래피 오프셋 인쇄용 플레이트 또는 릴리프 인쇄용 플레이트를 제조할 수 있으며, 사진 화상 기록 물질을 제조할 수도 있다.

[0227] 따라서, 본 발명은 또한 위에서 기재한 바와 같은 조성물을 200 내지 600nm의 광으로 조사함을 포함하는, 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 함유하는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물의 광중합방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 200 내지 600nm의 광을 사용한 조사에 의해 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 함유하는 비휘발성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물을 광중합할때에 광개시제로서의 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0228] 또한, 본 발명은 위에서 기술한 조성물의 용도에 관한 것이며, 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복물, 인쇄 잉크, 예를 들면, 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄 잉크, 분말 피복물, 인쇄용 플레이트, 접착제, 치과용 조성물, 광도파관, 광스위치, 색채 시험 시스템, 복합제, 유리 섬유 케이블 피복물, 스크린 인쇄 스텐실, 레지스트 재료, 컬러 필터의 제조; 전기 부품 및 전자 부품의 캡슐화; 자성 기록 물질의 제조; 스테레오리소그래피에 의한 3차원 물체의 제조; 사진 재현; 및 화상 기록 물질, 특히 홀로그래피 기록 물질의 제조; 탈색 물질, 화상 기록 물질을 위한 탈색 물질의 제조; 미소캡슐을 사용한 화상 기록 물질의 제조를 위한 방법에 관한 것이다.

[0229] 또한, 본 발명은 적어도 1개의 표면이 위에서 기재한 바와 같은 조성물로 피복된 피복 기판에 관한 것이며, 피복된 기판을 화상에 따라 노광시킨 다음 용매를 사용하여 비노광 영역을 제거하는, 릴리프 화상의 사진 제조방법에 관한 것이다. 화상에 따르는 노광은 마스크를 사용하거나 레이저 빔을 사용하여 수행할 수 있다. 레이저 빔을 사용하는 노광이 특히 흥미롭다.

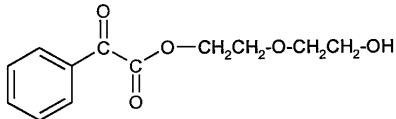
[0230] 본 발명에 따르는 화합물들은 광개시 작용을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 본 발명에 따르는 이들 화합물의 특수한 치환체에 의해, 중합될 조성물에 혼입 및 고정시킬 수 있으며, 즉 이들 조성물의 임의의 목적하는 성분들과

반응할 수 있고, 이때, 이들 성분이 광중합 반응에 참여하는지의 여부에 관계없이 반응할 수 있기 때문에 이들은 중합체 구조에 단단히 결합된다.

[0231] R_1 이 OH인 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은, 위에서 기술한 특성을 갖는 것 이외에도, 추가로 관능화된 화학식 I의 화합물의 제조에 있어서 중요한 중간체라는 점에서 추가의 중요한 특성을 나타낸다.

[0232] 다음의 실시예들이 본 발명을 추가로 설명한다. 본 명세서의 나머지 부분 및 청구의 범위에서, 부 및 퍼센트는 별도의 언급이 없는 한 중량 기준이다. 이성체 형태에 대한 기재가 없더라도 탄소원자를 3개 이상 함유하는 알킬 또는 알콕시 라디칼을 언급하는 경우, 각각의 경우 개별적인 n-이성체를 언급하는 것으로 이해해야 한다.

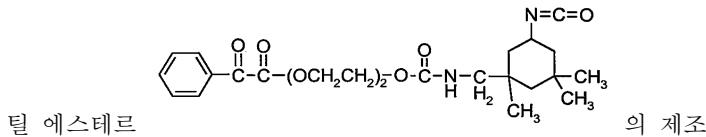
실시예



[0233] 실시예 1: 의 제조

[0234] 실온에서, 페닐글리옥실산 메틸 에스테르 137.9g, 디에틸렌 글리콜 891.7g 및 리튬 아세테이트 디하이드레이트 2.2g을 초기 충전물로서, 중류 장치가 장착된 1.5ℓ 멀티넥 플라스크 속에 넣는다. 당해 반응 혼합물을 교반시키면서, 반응 용기를 8 내지 10mbar로 천천히 배기시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 50 내지 60°C로 가열시킨다. 약 72시간 후, 형성된 메탄올을 모두 중류에 의해 제거하여, 반응을 완결시킨다. 당해 반응 혼합물을 물 500㎖와 함께 분별깔때기 속에 붓고, 툴루엔 100㎖로 3회 추출시킨 다음, 디에틸 에테르 500㎖로 5회 추출시킨다. 에테르 상을 합하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 여과시킨다. 용매를 증발·제거하여(회전 증발기를 사용하여) 생성물을 수득한다. 당해 생성물의 구조 및 조성은 NMR 분광분석법 및 HPLC(고압 액체 크로마토그래피)로 확인한다.

[0235] 실시예 2: 페닐글리옥실산 2-[2-(5-이소시아네이토-1,3,3-트리메틸사이클로헥실메틸-카바모일옥시)-에톡시]-에



틸 에스테르 의 제조

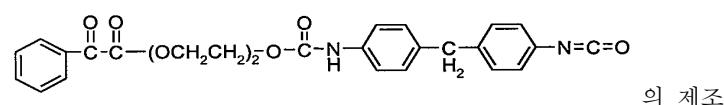
[0236] 아르곤 기체하에, 툴루엔 15g 중의 실시예 1에서 제조한 페닐글리옥실산 (2-하이드록시에톡시)에틸 에스테르 4.28g 및 5-이소시아네이토-1-이소시아네이토메틸-1,1,3-트리메틸사이클로헥산[이소포론 디이소시아네이트; 플루카(Fluka) 제조] 3.99g을 초기 충전물로서 50㎖ 멀티넥 플라스크 속에 넣고, 110°C에서 환류시킨다. 18시간 후, 상기 용액을 냉각시키고, 회전 증발기를 사용하여 툴루엔을 농축시킨다. 잔류물을 고진공하에서 2시간 동안 건조시킨다. 점성 황색 오일 8.2g을 수득한다. 또한 생성물의 전환율 및 조성은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 IR 스펙트럼(NCO 밴드)으로 확인한다.

[0237] 원소 분석: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$

[0238] %C[측정치/실측치] %H[측정치/실측치] %N[측정치/실측치]

[0239] 62.59/63.55 7.00/7.07 6.08/6.07

[0240] 실시예 3: 페닐글리옥실산 2-{2-[4-(4-이소시아네이토벤질)-페닐카바모일옥시]-에톡시}-에틸 에스테르



[0241] 아르곤 기체하에, 툴루엔 15g 중의 실시예 1에서 제조한 페닐글리옥실산 (2-하이드록시에톡시)에틸 에스테르 2.14g 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(데스모듀어 VL; 바이엘에서 제조) 2.24g을 초기 충전물로서 50㎖ 멀티넥 플라스크 속에 넣고, 110°C에서 환류시킨다. 19시간 후, 상기 용액을 냉각시키고, 회전 증발기를 사용하여 툴루엔을 농축시킨다. 잔류물을 고진공하에서 2시간 동안 건조시킨다. 점성 담갈색 오일 4.6g을 수득한

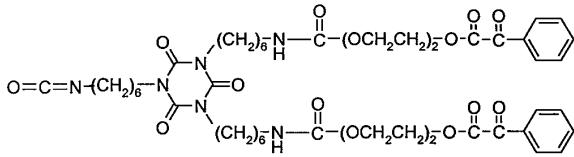
다. 당해 혼합물 생성물의 전환율 및 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 IR 스펙트럼(NCO 밴드)으로 확인한다.

[0242] 원소 분석: $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$

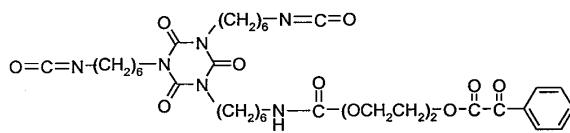
[0243] %C[측정치/실측치] %H[측정치/실측치] %N[측정치/실측치]

[0244] 66.39/67.54 4.95/5.19 5.73/5.52

[0245] 실시예 4: 페닐글리옥실산 2-(2-{6-[3-(6-이소시아네이토헥실)-2,4,6-트리옥소-5-(6-{2-[2-(2-옥소-2-페닐아세톡시)-에톡시]카보닐아미노}-헥실)-[1,3,5]트리아지난-1-일]-헥실카바모일옥시}-에톡시)에틸 에스테르



및 페닐글리옥실산 2-(2-{6-[3,5-비스(6-이소시아네이토헥실)-2,4,6-트리옥소-1,3,5]트리아지난-1-일]-헥실카바모일옥시}-에톡시)에틸 에스테르



의 제조

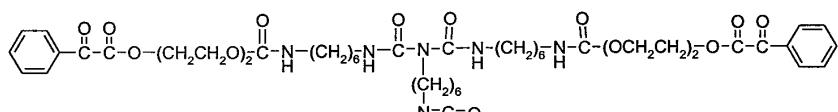
[0246] 아르곤 기체하에, 툴루엔 15g 중의 실시예 1에서 제조한 페닐글리옥실산 (2-하이드록시에톡시)에틸 에스테르 2.14g 및 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토헥실)-[1,3,5]트리아지난-2,4,6-트리온(데스모듀어 N 3300; 바이엘에서 제조) 3.02g을 초기 충전물로서 50ml 멀티넥 플라스크 속에 넣고, 110°C에서 환류시킨다. 16시간 후, 상기 용액을 냉각시키고, 회전 증발기를 사용하여 툴루엔을 농축시킨다. 잔류물을 고진공하에서 3시간 동안 건조시킨다. 점성 무색 오일 5.3g을 수득한다. 당해 혼합물 생성물의 전환율 및 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 IR 스펙트럼(NCO 밴드)으로 확인한다. 광개시제에 대해, 제1 생성물 및 제2 생성물이 동일한 비율로 존재한다.

[0247] 원소 분석: $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_{16}$ 및 $\text{O}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_{11}$

[0248] %C[측정치/실측치] %H[측정치/실측치] %N[측정치/실측치]

[0249] 58.53/58.42 6.67/6.71 9.75/9.18

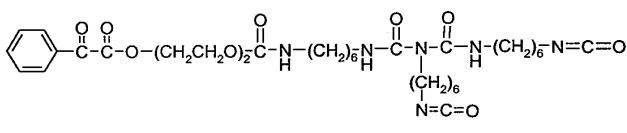
[0250] 실시예 5: 1,3-비스(6-{2-[2-(2-옥소-2-페닐아세톡시)-에톡시]-에톡시}카보닐아미노)-헥실)-5-(6-이소시아네이토헥실)뷰렛



뷰렛

및 1-(6-{2-[2-(2-옥소-

2-페닐아세톡시)-에톡시]-에톡시}카보닐아미노)-헥실)-3,5-비스(6-이소시아네이토헥실)뷰렛



의 제조

[0251] 아르곤 기체하에, 툴루엔 15g 중의 실시예 1에서 제조한 페닐글리옥실산 (2-하이드록시에톡시)에틸 에스테르 2.14g 및 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토헥실)뷰렛(데스모듀어 N 3200; 바이엘에서 제조) 2.86g을 초기 충전물로서 50ml 멀티넥 플라스크 속에 넣고, 110°C에서 환류시킨다. 19시간 후, 상기 용액을 냉각시키고, 회전 증발기를 사용하여 툴루엔을 농축시킨다. 잔류물을 고진공하에서 건조시킨다. 점성 무색 오일 4.8g을 수득한다.

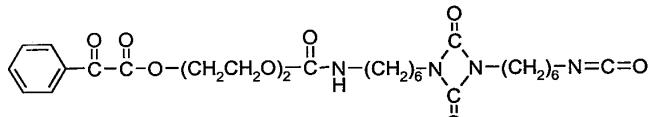
당해 혼합물 생성물의 전환율 및 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 IR 스펙트럼(NCO 밴드)으로 확인한다. 광개시제에 대해, 제1 생성물 및 제2 생성물이 동일한 비율로 존재한다.

[0252] 원소 분석: C₄₇H₆₆N₆O₁₅ 및 C₃₅H₅₂N₆O₁₀

[0253] %C[측정치/실측치] %H[측정치/실측치] %N[측정치/실측치]

[0254] 58.91/59.22 7.11/7.14 10.05/9.67

[0255] 실시예 6: 페닐글리옥실산 2-(2-{6-[3-(6-이소시아네이토헥실)-2,4-디옥소-[1,3]디아제티딘-1-일]-헥실카바모일옥시}-에톡시)에틸 에스테르



의 제조

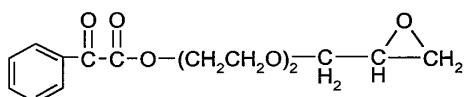
[0256] 아르곤 기체하에, 툴루엔 15g 중의 실시예 1에서 제조한 페닐글리옥실산 (2-하이드록시에톡시)에틸 에스테르 2.14g 및 1,3-비스(6-이소시아네이토헥실)-[1,3]디아제티딘-2,4-디온(데스모듀어 N 3400; 바이엘에서 제조) 3.02g을 초기 충전물로서 50ml 멀티넥 플라스크 속에 넣고, 110°C에서 환류시킨다. 19시간 후, 상기 용액을 냉각시키고, 회전 증발기를 사용하여 툴루엔을 농축시킨다. 잔류물을 고진공하에서 건조시킨다. 고점성 무색 오일 5.2g을 수득한다. 당해 혼합물 생성물의 전환율 및 조성을 ¹H-NMR 스펙트럼 및 IR 스펙트럼(NCO 밴드)으로 확인한다.

[0258] 원소 분석: C₂₈H₃₈N₄O₉

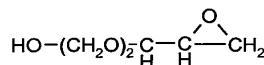
[0259] %C[측정치/실측치] %H[측정치/실측치] %N[측정치/실측치]

[0260] 58.53/58.57 6.67/6.95 9.75/9.63

[0261] 실시예 7: 페닐글리옥실산 (2-옥시라닐메톡시-에톡시)

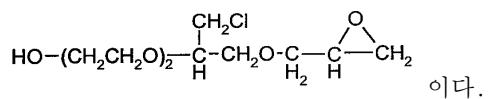


의 제조

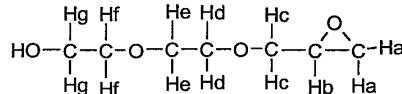


[0263] 7.1: 디에틸렌 글리콜 모노글리시딜 에테르 의 제조

[0264] 질소 분위기하에서, 디에틸렌 글리콜 26.53g, 란탄 피클로레이트 헥사하이드레이트 0.25g 및 툴루엔 50ml를 초기 충전물로서, 강력 축합기와 프로펠러 교반기가 장착된 350ml 설피로플라스크 속에 넣고, 105°C로 가열한다. 내부 온도가 105°C에 도달한 뒤에, 온도를 일정하게 유지시키면서 에피클로로히드린 21.3g을 70분에 걸쳐 적가한다. 이어서, 105°C에서 14시간 동안 계속 교반시킨 뒤, 반응 혼합물에 툴루엔 30ml를 가한 다음, 공비 중류에 의해 잔존하는 물을 제거한다. 상압에서, 공비 혼합물 약 30ml를 중류·제거한다. 48 내지 50°C로 냉각시킨 후, 디아조비사이클로운데센 약 19g을 30분에 걸쳐 적가하고, 이어서 혼합물을 2시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 뒤, 2상 반응 혼합물의 하부 상을 아세트산을 사용하여 pH 5 내지 8로 조절하고, 메틸렌 클로라이드로 희석시키고, 추출 1회당 염수 약 100ml를 사용하여 3회 추출시킨다. 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 수득한 조생성물을 건조될 때까지 농축시켜, 옅은 황색의 점성 오일 27.1g(이론치의 73%)을 수득한다. 조생성물 12g을 섬광 크로마토그래피[실리카겔 60 F 800g; 에틸 아세테이트:메탄올(95:5)]에 의해 정제한다. 순도 약 85%(GC로 측정한 결과)의, 옅은 황색 오일 형태의 목적하는 생성물을 수득한다.



[0265] ¹H-NMR 스펙트럼에 따르면, 부산물(GC로 측정한 결과, 15%)은

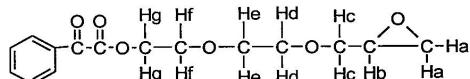


[0266] 디에틸렌 글리콜 모노글리시딜 에테르의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 , 표준물질로서의 트리메틸실란[TMS]에 대한 ppm): 2.61-2.63 및 2.79-2.83(2m, Ha); 3.16-3.18(m, Hb); 3.38-3.44 및 3.81-3.86 (2 dxd, Hc); 3.60-3.75(m, Hd, He, Hf, Hg)

[0267] 디에틸렌 글리콜 모노글리시딜 에테르의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 , 표준물질로서의 TMS에 대한 ppm): 44.2; 50.8; 61.6; 70.4; 70.7; 72.0; 72.6

7.2: 페닐글리옥실산(2-옥시라닐메톡시-에톡시)의 제조

[0269] 페닐글리옥실산 메틸 에스테르 217mg, 실시예 7.1에 따라 수득한 디에틸렌 글리콜 모노글리시딜 에테르 195mg 및 리튬 아세테이트 10mg을 초기 충전물로서 배형(pear-shaped) 플라스크 속에 넣는다. 플라스크를 욕 온도 60 °C 및 감압 150mbar의 회전 증발기 속에서 회전시킨다. 2시간 후, 욕 온도를 70°C로 상승시키고 압력을 100mbar으로 감소시킨다. 추가로 2시간 후, 반응 용액을 헥산:에틸 아세테이트(1:1)를 사용하여 실리카 젤 60F 위에서 크로마토그래피시킨다. 열은 황색 오일 형태의 표제 화합물을 수득한다.



[0270] 페닐글리옥실산 (2-옥시라닐메톡시-에톡시)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 , 표준물질로서의 TMS에 대한 ppm): 2.58-2.60 및 2.76-2.79(2m, Ha); 3.14-3.16(m, Hb); 3.38-3.44 및 3.78-3.79 (2 dxd, Hc); 3.69-3.71 및 3.82-3.86(2m, Hd, He, Hf); 4.55-4.58(m, Hg); 7.49-7.55 및 7.64-7.69 및 8.02-8.05(5 방향족 H).

[0271] 디에틸렌 글리콜 모노글리시딜 에테르의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 , 표준물질로서의 TMS에 대한 ppm): 44.2, 50.8, 64.9, 68.7, 70.6, 70.7, 72.0, 128.9, 130.1, 132.5, 135.0, 163.8, 186.2.

7.3: 실시예 8:

[0273] 에폭시아크릴레이트(헥산디올 디아크릴레이트 중의 80%; Ebecryl® 604) 89.0중량부; 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트(Sartomer SR 344) 10.0중량부; 및 유동성 향상제(Ebecryl® 350) 1.0중량부를 혼합하여 광경화성 조성물을 제조한다.

[0274] 생성된 조성물에 실시예 1에서 제조한 화합물 2%를 가한다. 당해 조성물을 알루미늄 시트에 6 μm 나이프로 도포하고, 이를 2개의 중압 수은 램프(80W/cm)를 사용하여 조사한다. 경화된 충을 수득한다.

7.4: 실시예 9 내지 실시예 14

[0276] 다음의 조성물을 제조한다.

[0277] - 성분 A

[0278] 하이드록실 그룹 함유 폴리아크릴레이트 [부틸 아세테이트 중의 70%[데스모펜 A 870(Desmophen A 870); 바이엘 아게] 11.38중량부;

[0279] 폴리에스테르 폴리올 [부틸 아세테이트 중의 75%(데스모펜 VP LS 2089; 바이엘 아게)] 21.23중량부;

[0280] 유동성 향상제[Byk 306; 바이아케이 케미(Byk Chemie)] 0.55중량부; 및

[0281] 메탄올 32.03중량부

[0282] - 성분 B(사용되는 양은 표 1에 제시되어 있다)

[0283] 이소시아네이트 그룹 함유 우레탄 아크릴레이트[로스키달(Roskydal) UA VP LS 2337; 바이엘 아게]

[0284] 시험되는 개시제를 교반시키면서, 성분 A 속에 표 1에 제시된 농도로 혼입시킨다. 이어서, 성분 B를 가하고 균일하게 분산시킨다. 이렇게 제조한 시료를 250 μm 슬롯(slot) 나이프를 사용하여 유리 플레이트에 도포한다.

이어서, 용매를 실온에서 섬광·제거(flash-off)시킨다. 섬광·제거 후, UV 스펙트럼을 기록한다[UV/VIS 분광계: 퍼킨 엘머 람다 900(Perkin Elmer Lambda 900)]. 이어서, 상기 플레이트를 온도가 120°C인 핫 플레이트 위에 10분 동안 놓아두어, 열 가교결합 공정을 개시한다. 이어서, 상기 시료의 추가의 UV 스펙트럼을 기록한다. 상기 시료를, $2 \times 120\text{W}/\text{cm}$ 의 중압 수은 램프를 사용하여 밸트 속력 5m/min에서 UV 경화시킨다. 섬광·제거 후의 상기 시료의 흡광도는 100%에 해당한다. 섬광·제거 후의 스펙트럼 및 열 가교결합 후의 스펙트럼의 차이는, 휘발성의 결과로서 또는 혼입의 부족을 통한 광개시제의 손실률(%)에 해당한다. 당해 결과를 표 1에 제시한다.

표 1

[0285]

실시예	9	10	11	12	13	14
성분 A	65.19	65.19	65.19	65.19	65.19	65.19
성분 B	31.07	31.07	23.8	23.8	26.2	26.2
실시예 1로부터의 개시제	1.67					
실시예 2로부터의 개시제		2.95				
실시예 3로부터의 개시제			2.95			
실시예 6로부터의 개시제				2.95		
실시예 4로부터의 개시제					2.59	
실시예 5로부터의 개시제						2.59
휘발성(%)	0	0	0	0	2.1	1.1

[0286]

모든 시료가 광개시제의 손실이 없거나 매우 적으며, 이는 광개시제가 경화되는 조성물에 최대로 혼입되고, 당해 광개시제가 열 공정(thermal process) 동안 조성물로부터 방출되지 않음을 나타낸다.