



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0028448  
 (43) 공개일자 2011년03월18일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08F 2/50</i> (2006.01) <i>C08J 3/28</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 33/04</i> (2006.01) <i>C08L 83/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7027775</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월28일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년12월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/056498</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/150060<br/>             국제공개일자 2009년12월17일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             61/131,652 2008년06월11일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바스프 에스이</b><br/>             독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>시츠만, 유진, 발렌타인</b><br/>             미국 19711 델라웨어주 뉴와크 슈퍼터 로드 112<br/> <b>벤도, 안드레</b><br/>             미국 19014 펜실베이니아주 애스턴 하이그로브 레인 219<br/> <b>스피누, 아이오넬</b><br/>             미국 19707 델라웨어주 흑케신 셰필드 드라이브 106</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>양영준, 위혜숙</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 가시광 광여기하에서 자유 라디칼 중합가능한 수지의 점착성-제거된 표면의 광경화 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 광개시제 및 아크릴레이트화 실록산을 포함하는 첨가제 조성물을 사용하고 그리고 350 nm 초과와 파장에서 층을 조사하는 특성의 박층 에틸렌계 불포화계를 광경화시키는 방법에 관한 것이다. 예를 들면 첨가제 조성물은 1종 이상의 비스아실포스핀 옥시드 또는 모노아실포스핀 옥시드 및 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산을 포함하고, 가시광 광원, 예컨대 발광 다이오드(LED)를 사용하여 경화시킬 수 있다. 이러한 방법은 두께가 10 mil(=0.254 mm) 이하인 점착성-제거된 막을 제공한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물,

(b) 경화된 막 고체의 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 4 중량%의, 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 및/또는 1종 이상의 비스아실포스핀 광개시제를 포함하는 광개시제의 혼합물이거나 또는 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 및/또는 1종 이상의 비스아실포스핀 옥시드 광개시제 및 1종 이상의 α-히드록시케톤 광개시제를 포함하는 광개시제의 혼합물인 1종 이상의 광개시제,

(c) 경화된 막 고체의 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 3 중량%의, 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산을 포함하는 조성물을 생성하는 단계, 및

이와 같이 얻은 조성물을 약 350 nm 내지 약 600 nm의 파장을 포함하는 광을 갖는 발광 다이오드로부터의 광으로 조사하는 단계

를 포함하는, 0.1 mil 내지 10 mil (= 0.002 mm 내지 0.254 mm)의 점착성-제거된 박막을 생성하기 위한 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물을 포함하는 조성물의 경화 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 조성물을 375 nm 내지 500 nm, 특히 390 nm 내지 450 nm의 파장을 갖는 광을 포함하는 광으로 조사하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 광개시제 (b) 및 아크릴레이트화 실록산 (c)가 1:9의 비 내지 9:1의 비로 존재하는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 광개시제 (b)가 (i) 모노아실포스핀 옥시드 또는 (ii) 비스아실포스핀 옥시드 또는 (iii) 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 또는 비스아실포스핀 옥시드를 포함하는 광개시제의 혼합물을 포함하고, 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산 (c)가 모노아크릴레이트화 실록산이고, 광개시제 (b) 및 아크릴레이트화 실록산 (c)의 비가 3:1 내지 1:1인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물 (a)가 1종 이상의 아크릴레이트 단량체, 올리고머, 예비중합체 또는 수지 또는 1종 이상의 불포화 폴리에스테르 수지를 포함하는 것인 방법.

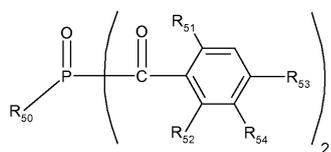
**청구항 6**

제1항에 있어서, 조사하고자 하는 조성물이 1종 이상의 에틸렌계 불포화 화합물 (a) 이외에 1종 이상의 광개시제 (b) 및 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산 (c), 열가소성 또는 열경화성 수지에 기초한 추가의 광개시제, 광개시제, 염료, 안료 및 성막 결합제로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분 (d)를 포함하는 것인 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 비스아실포스핀 옥시드 광개시제가 하기 화학식 I의 것인 방법.

<화학식 I>



(상기 화학식에서,

R<sub>50</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐 (1 내지 4 개의 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, SR<sub>10</sub> 또는 N(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)로 치환 또는 비치환됨)이고;

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 시클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 (연속하지 않는 0 원자로 1회 이상 개재되고, OH 및/또는 SH로 치환 또는 비치환됨)이거나; 또는

R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 이들이 결합된 N 원자와 함께 또한 O 또는 S 원자 또는 NR<sub>13</sub>을 포함할 수 있는 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고;

R<sub>13</sub>은 수소, 페닐, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 (O 또는 S로 1회 이상 개재되고, OH 및/또는 SH로 치환 또는 비치환됨)이고;

R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시이고;

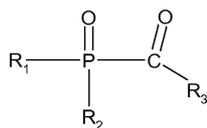
R<sub>53</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고;

R<sub>54</sub>는 수소 또는 메틸임).

**청구항 8**

제1항에 있어서, 모노아실포스핀 옥시드 광개시제가 하기 화학식 II의 것인 방법.

<화학식 II>



(상기 화학식에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 벤질, 페닐 (할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시로 1 내지 4회 치환 또는 비치환됨), 또는 시클로헥실이거나; 또는

R<sub>1</sub>은 -OR<sub>4</sub>이고;

R<sub>3</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬티오 및/또는 할로젠으로 1 내지 4회 치환 또는 비치환된 페닐이고;

R<sub>4</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 페닐 또는 벤질임).

**청구항 9**

제1항에 있어서, 발광 다이오드 광원의 출력이 390 nm±30 nm에서 집중되어 있는 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001]

장파장 UV 또는 가시광에서 활성인 1종 이상의 광개시제, 예컨대 모노아실 포스핀 옥시드 또는 비스아실 포스핀 옥시드 및 반응성 실록산 유도체, 예컨대 아크릴레이트화 실록산의 조합을 에틸렌계 불포화 중, 예컨대 불포화 폴리에스테르 수지 또는 아크릴레이트 단량체 및 임의로 결합제 중합체 및 기타의 성분을 포함하는 성막 조성물에 혼입한 후, 배합물을 광에 노광시켜 점착성-제거된 박막을 생성하기 위한 박편의 광경화 방법은 본 발명에 의하여 제공된다. 저 에너지 광, 예컨대 가시광 또는 장파장 UV 광, 즉 390 nm 초과와 파장을 갖는 광은 낮은 강도로 편리하게 사용된다. 본 발명의 방법을 사용하여 각종 기판상에서 점착성-제거된 박막 코팅을 생성할 수 있다.

**배경 기술**

[0002]

본 명세서에서 참고로 그 전체를 인용하는 미국 특허 출원 공개 공보 제2005/234145-A호에는 아실포스핀 옥시드

광개시제를 사용하여 발광 다이오드(LED) 광원으로 특정의 두꺼운 층 에틸렌계 불포화 계를 광경화시키는 방법이 개시되어 있다. 미국 특허 출원 공개 공보 제2005/234145-A호의 방법은 예를 들면 아크릴레이트계 후막 코팅, 두꺼운 겔 코트, 두꺼운 복수의 층의 복합재료 또는 두꺼운 접착제 층의 제조에 유용하다. 후막 코팅은 약 10 mil(= 약 0.25 mm) 초과, 예를 들면 10 mil 초과 내지 약 30 mil(= 약 0.76 mm)이다.

[0003] 그러나, 박막, 예를 들면 약 10 mil(=약 0.25 mm) 미만의 막 또는 코팅의 광경화는 여전히 문제가 있다. 대기 중에 존재하는 산소가 코팅의 표면에서 광여기에 의하여 생성된 반응성 종을 퀀칭시키는 산소 장애(inhibition)는 점착성-제거된 표면을 생성하는데 있어서 문제점이 되는 것으로 알려져 있다. 박막 코팅은 대체로 산소 장애의 효과를 확대시킬 수 있는 표면으로서 간주될 수 있다.

[0004] 미국 특허 출원 공개 공보 제2005/234145-A호의 방법은 박막 경화에 대하여 전적으로 만족스럽지는 않은데, 이러한 한계에서는 바람직하지 못한 과도한 표면 점착성이 있기 때문이다. 여기서 사용한 모노- 및 비스아실포스핀 옥시드는 우수한 완전 경화(through-cure) 능력이 보고되었으나, 표면 경화 능력은 제한되거나 또는 불량하다. 사실상, 주로 완전 경화는 우수하나 점착성이 있는 표면(또는 불완전한 표면 경화)을 지녀서 겔 코트가 적층물에 결합되도록 할 필요가 있으므로 겔 코트는 바람직한 광개시제로서 비스아실포스핀 옥시드(BAPO)를 사용하여 배합한다.

[0005] 또한, 현재 가시광 또는 장파장 UV 광, 예컨대 LED 어레이 기기에 의하여 생성되는 것(395 nm)은 산소 퍼징 대기가 수반되지 않을 경우 표준 UV 경화성 코팅 배합물의 박막 경화[2-10 mil(0.05-0.25 mm) 두께]에는 사용되지 않는다. 산소 퍼징은 낮은 광속 및 박막 경화 조건하에서 나타난 장애 효과를 배제시키는데 필요하다.

**발명의 내용**

[0006] 본 발명은 박막, 예를 들면 두께가 10 mil(0.25 mm) 미만인 막 또는 두께가 0.20 mm, 또는 0.15 mm 미만인 막을 광경화시키는 방법을 제공한다. 첨가제 조성물, 예를 들면 모노아실 포스핀 옥시드 및/또는 비스아실 포스핀 옥시드 및 아크릴레이트화 실록산은 LED 또는 기타의 가시광 광원을 사용하여 신속하고 완전한 경화를 가능케 한다. 그래서, 이러한 능력은 비용이 많이 드는 산소 퍼징의 사용을 배제하고 당업계에서 현재 실시되는 기타의 방법, 예컨대 벤조페논 및/또는 아민의 사용보다 더 효과적이다. 첨가제 조성물은 각종 광경화성 계에 용이하게 혼입되며, 우수한 내구성, 우수한 표면 특성(높은 내용제성, 높은 광택도, 높은 경도 및 평활도) 및 기판에 대한 우수한 접착력을 제공한다. 본 발명은 예를 들면 낮은 광 강도 가시광 노광하에서 표면 점착성을 극복함으로써 가시광 경화 기기를 사용하여 잉크, 코팅 및 접착제를 경화시키는데 특히 유용하다.

[0007] 다양한 광원을 본 발명의 실시예에 사용할 수 있으며, 390 nm 이상의 파장을 갖는 광, 예를 들면 가시광의 낮은 강도의 광원을 사용하여 우수한 결과를 달성하고, 에너지 절감을 제공하고, 고 에너지 UV 광에 의하여 야기되는 막 또는 기판에 대한 가능한 손상을 방지한다. 예를 들면 본 발명의 방법은 형광 전구로부터 가시광 또는 약 395 nm에서 집중된 근 가시/가시 방출을 갖는 LED 어레이를 사용한 불포화 폴리에스테르를 포함하는 성막 배합물을 경화시키는데 있어서 매우 효과적이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0008] <발명의 상세한 설명>

[0009] 본 발명의 대상은

[0010] 1) a) 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물,

[0011] b) 경화된 막 고체의 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 4 중량%의 1종 이상의 광개시제, 및

[0012] c) 경화된 막 고체의 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 3 중량%의 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산

[0013] 을 포함하는 조성물을 생성하는 단계, 및

[0014] 2) 약 350 nm 내지 약 600 nm의 파장을 포함하는 광을 사용하여 얻은 혼합물을 조사시키는 단계

[0015] 를 포함하는, 0.1 mil 내지 10 mil(= 0.002 mm 내지 0.25 mm)의 점착성-제거된 박막을 생성하기 위하여 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물을 포함하는 조성물을 경화시키는 방법이다.

[0016] 광개시제 (b)는 예를 들면 아실포스핀 옥시드 광개시제가 있으며, 아크릴레이트화 실록산 (c)는 예를 들면 단일

작용성 아크릴레이트 실록산이 있다.

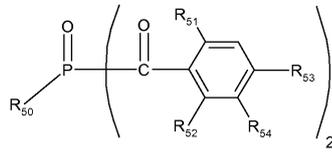
- [0017] 조성물의 조사는 예를 들면 약 350 nm 내지 약 600 nm, 예를 들면 약 375 nm 내지 약 500 nm, 예를 들면 약 390 nm 내지 약 450 nm의 파장을 포함하는 광, 예를 들면 형광 전구로부터의 가시광 또는 발광 다이오드 광원으로부터의 방사로 실시한다.
- [0018] 본 발명의 방법에 의하여 얻은 막은 두께(경화후)가 약 0.1 mil(0.002 mm) 내지 약 10 mil(0.25 mm), 예를 들면 약 0.5 mil(0.013 mm) 내지 약 10 mil(0.25 mm), 예를 들면 약 1 mil(0.025 mm) 내지 약 5 mil(0.13 mm); 또는 예를 들면 0.002 mm 내지 0.20 mm, 예를 들면 0.002 mm 내지 0.15 mm, 예를 들면 0.013 mm 내지 0.20 mm, 0.013 mm 내지 0.15 mm 또는 예를 들면 0.025 mm 내지 0.13 mm이다.
- [0019] 상기 조성물의 광개시제 (b)는 약 350 nm보다 큰 광 파장에서 활성인 광개시제, 예를 들면 약 390 nm보다 큰 광 파장에서 활성인 광개시제, 예를 들면 가시광의 파장에서 활성인 광개시제이다. 이러한 광개시제의 예로는 모노아실포스핀 옥시드 및 비스아실포스핀 옥시드, 적색 편이된 페닐글리옥실레이트, 적색 편이된 벤조페논, 이소프로필티오크산톤 및  $\alpha$ -아미노케톤을 들 수 있다.
- [0020] 조성물은 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 또는 1종 이상의 비스아실포스핀 광개시제를 포함하는 것이 이롭다. 또한 모노아실포스핀 옥시드 및 비스아실포스핀 옥시드 광개시제의 혼합물을 광개시제 (b)로서 사용하는 것이 이롭다. 1보다 많은 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 또는 1 개의 비스아실포스핀 광개시제를 사용할 수 있다.
- [0021] 또한, 모노아실포스핀 옥시드 또는 비스아실포스핀 옥시드 광개시제와  $\alpha$ -히드록시케톤 광개시제의 혼합물을 광개시제 (b)로서 사용하는 것이 이롭다. 마찬가지로, 모노아실포스핀 옥시드, 비스아실포스핀 옥시드 및  $\alpha$ -히드록시케톤 광개시제의 혼합물을 광개시제 (b)로서 사용한다.
- [0022] 그러므로, 본 발명의 보호받고자 하는 사항은 광개시제 (b)가 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 및/또는 1종 이상의 비스아실포스핀 옥시드 광개시제 및 1종 이상의  $\alpha$ -히드록시케톤 광개시제를 포함하는 광개시제의 혼합물인 전술한 바와 같은 방법이다.
- [0023] 본 발명의 아크릴레이트화 실록산 (c)는 예를 들면 표면조정제 또는 평활성 첨가제로서 종종 사용된 공지의 시판품이다. 단일작용성 및 다중작용성 아크릴레이트화 실록산은 공지되어 있으며, 사용할 수 있다. 예를 들면 시판중인 물질 EFKA<sup>®</sup> 3883은 본 발명의 방법에서 유용한 단일작용성 아크릴레이트 실록산이다. EFKA<sup>®</sup> 제품은 시바 인코포레이티드가 제공한다. 그러나, 기타의 시판용 제품, 예를 들면 상표명 BYK로 빅 인코포레이티드가 제공하는 표면조정제 또는 평활성 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0024] 또한, 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 및 비스아실포스핀 광개시제는 시판된다. 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 및 비스아실포스핀 광개시제의 혼합물은 모노- 또는 비스아실포스핀 옥시드 및 기타 유형의 광개시제의 화합물의 혼합물이다.
- [0025] 추가로, 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 및 비스아실포스핀 광개시제의 제조는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 미국 특허 제4,298,738호 또는 W000/32612에 개시되어 있다.
- [0026] 본 발명의 "첨가제 패키지" 또는 "첨가제 조성물"은 1종 이상의 광개시제 (b) 및 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산 (c)의 조합이다. 예를 들면 첨가제 조성물은 약 1:9의 비 내지 약 9:1의 비로 (아실포스핀 옥시드) 광개시제 (b) 및 (반응성) 아크릴레이트화 실록산 (c)로 이루어질 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 보호받고자 하는 사항은 광개시제 (b)가 (i) 모노아실포스핀 옥시드 또는 (ii) 비스아실포스핀 옥시드 또는 (iii) 1종 이상의 모노아실포스핀 옥시드 또는 비스아실포스핀 옥시드를 포함하는 광개시제의 혼합물을 포함하고, 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산 (c)는 모노아크릴레이트화 실록산이고, 광개시제 (b) 및 아크릴레이트화 실록산 (c)의 비는 3:1 내지 1:1이다.
- [0028] 본 발명에서의 용어 "아실포스핀 옥시드 광개시제"는 모노아실포스핀 옥시드 광개시제 및 비스아실포스핀 옥시드 광개시제 모두를 나타낸다.
- [0029] 시판중인 물질로 이루어진 첨가제 조성물의 예로는 광개시제로서 3 부의 IRGACURE<sup>®</sup> 2100 및 아크릴레이트화 실록산으로서 1 부의 EFKA<sup>®</sup> 3883, 2 부의 IRGACURE<sup>®</sup> 819 및 1 부의 EFKA<sup>®</sup> 3883을 포함한다.
- [0030] IRGACURE<sup>®</sup> 2100 및/또는 IRGACURE<sup>®</sup> 819는 가시광 활성 광개시제를 포함하는 광표백성 아실포스핀 옥시드 광개

시제이다(IRGACURE 및 EFKA는 시바 인코포레이티드의 상표명임).

[0031] 아실포스핀 옥시드 광개시제는 예를 들면 미국 특허 제4,324,744호, 미국 특허 제4,737,593호, 미국 특허 제 5,942,290호, 미국 특허 제5,534,559호, 미국 특허 제6,020,528호, 미국 특허 제6,486,228호 및 미국 특허 제 6,486,226호에 개시되어 있으며, 이의 관련 개시는 본 명세서에서 참고로 인용하였다.

[0032] 비스아실포스핀 옥시드 광개시제는 하기 화학식 I을 갖는다:

[0033] <화학식 I>



[0034] (상기 화학식에서,  
[0035]

[0036] R<sub>50</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐 (1 내지 4 개의 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, SR<sub>10</sub> 또는 N(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)로 치환 또는 비치환됨)이고;

[0037] R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 시클로알킬, 페닐, 벤질, 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 (연속하지 않는 0 원자로 1회 이상 개재되고, OH 및/또는 SH로 치환 또는 비치환됨)이거나; 또는

[0038] R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 이들이 결합된 N 원자와 함께, 또한 O 또는 S 원자 또는 NR<sub>13</sub>을 포함할 수 있는 5-원 또는 6-원 고리를 형성하고;

[0039] R<sub>13</sub>은 수소, 페닐, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 (O 또는 S로 1회 이상 개재되고, OH 및/또는 SH로 치환 또는 비치환됨)이고;

[0040] R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시이고;

[0041] R<sub>53</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고;

[0042] R<sub>54</sub>는 수소 또는 메틸임).

[0043] 예를 들면 R<sub>50</sub>은 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐 (1 내지 4 개의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, Cl 또는 Br로 치환 또는 비치환됨)이다.

[0044] 또다른 실시태양에서, R<sub>50</sub>은 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐 (2-, 3-, 4- 또는 2,5-위치에서 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬로 치환 또는 비치환됨)이다.

[0045] 예를 들면 R<sub>50</sub>은 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 시클로헥실이고, R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시이고, R<sub>53</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이다.

[0046] 예를 들면 R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시이고, R<sub>53</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이다.

[0047] 또다른 실시태양에서, R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 메틸 또는 메톡시이고, R<sub>53</sub>은 수소 또는 메틸이다.

[0048] 예를 들면 R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub> 및 R<sub>53</sub>은 메틸이다.

[0049] 또다른 실시태양에서, R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub> 및 R<sub>53</sub>은 메틸이고, R<sub>54</sub>는 수소이다.

[0050] 또다른 실시태양에서, R<sub>50</sub>은 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이다.

[0051] 예를 들면 R<sub>51</sub> 및 R<sub>52</sub>는 메톡시이고, R<sub>53</sub> 및 R<sub>54</sub>는 수소이고, R<sub>50</sub>은 이소옥틸이다.

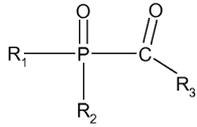
[0052] 예를 들면, R<sub>50</sub>은 이소부틸이다.

[0053] 예를 들면, R<sub>50</sub>은 페닐이다.

[0054] 본 발명의 비스아실포스핀 옥시드 광개시제는 예를 들면 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드(CAS #162881-26-7)이거나 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-비스펜틸옥시페닐)포스핀 옥시드이다.

[0055] 모노아실포스핀 옥시드 광개시제는 하기 화학식 II를 갖는다:

[0056] <화학식 II>



[0057]

[0058] (상기 화학식에서,

[0059] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 벤질, 페닐 (할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시로 1 내지 4회 치환 또는 비치환됨)이거나 또는 시클로헥실이거나 또는 R<sub>1</sub>은 -OR<sub>4</sub>이고;

[0060] R<sub>3</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬티오 및/또는 할로젠으로 1 내지 4회 치환 또는 비치환된 페닐이고;

[0061] R<sub>4</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 페닐 또는 벤질임).

[0062] 예를 들면 R<sub>1</sub>은 -OR<sub>4</sub> 또는 페닐이다.

[0063] 예를 들면 R<sub>2</sub>는 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시로 1 내지 4회 치환 또는 비치환된 페닐이다.

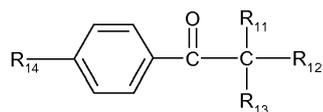
[0064] 예를 들면 R<sub>3</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬로 1 내지 4회 치환 또는 비치환된 페닐이다.

[0065] 예를 들면 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 모두는 페닐이다.

[0066] 예를 들면 본 발명의 모노아실포스핀 옥시드는 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드(CAS #84434-11-7) 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드(CAS #127090-72-6)이다.

[0067] 본 발명의 방법은 추가의 광개시제, 예를 들면 하기 화학식 III의 α-히드록시 케톤 광개시제를 사용할 수 있다:

[0068] <화학식 III>



[0069]

[0070] (상기 화학식에서,

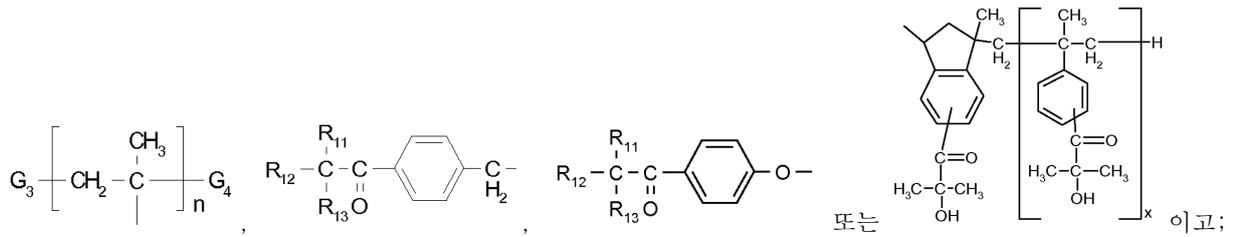
[0071] R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알콕시, OSiR<sub>16</sub>(R<sub>17</sub>)<sub>2</sub> 또는 -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이거나 또는

[0072] R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고;

[0073] q는 1 내지 20의 수이고;

[0074] R<sub>13</sub>은 OH이고;

[0075] R<sub>14</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 히드록시알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알콕시, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OR<sub>15</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>이거나 또는



[0076] x는 0 또는 1이고;

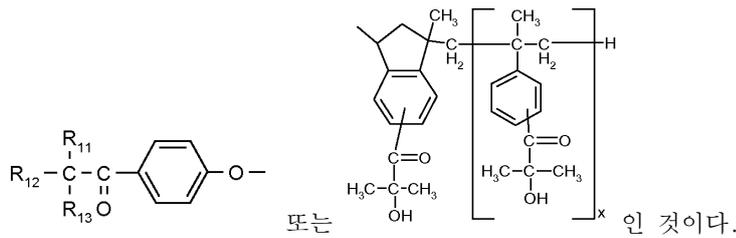
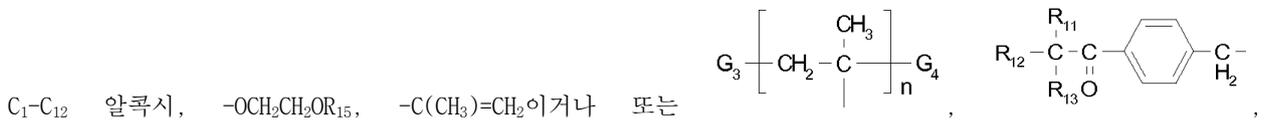
[0077] n은 2 내지 10의 수이고;

[0078] R<sub>15</sub>는 수소, -COCH=CH<sub>2</sub> 또는 -COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>이고;

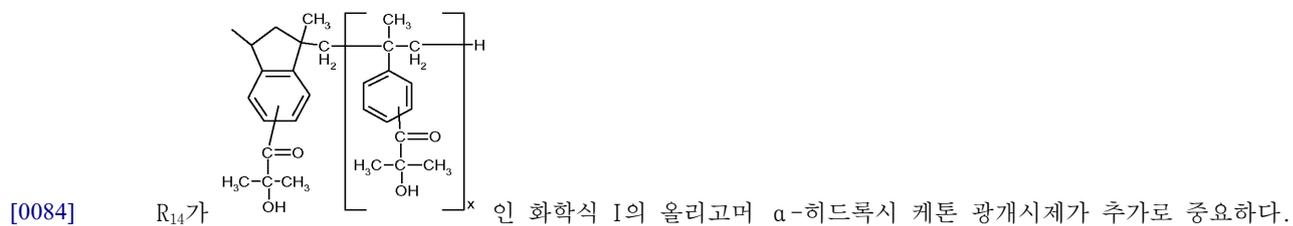
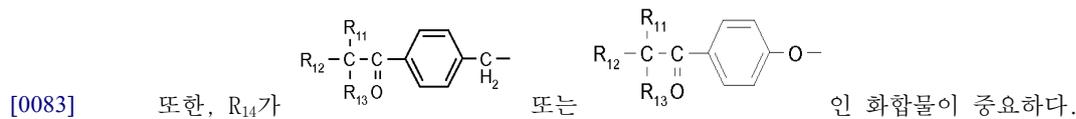
[0079] R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 또는 페닐이고;

[0080] G<sub>3</sub> 및 G<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 중합체 구조를 갖는 말단기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

[0081] 중요한 α-히드록시 케톤 광개시제는 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>가 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 또는 페닐이거나 또는 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고, R<sub>13</sub>이 OH이고, R<sub>14</sub>가 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬,



[0082] 예를 들면 α-히드록시 케톤 광개시제로서는 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>가 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나 또는 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로헥실 고리를 형성하고, R<sub>13</sub>이 OH이고, R<sub>14</sub>가 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시 또는 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH인 것이 적절하다.



[0085] 예를 들면 적절한 α-히드록시 케톤 광개시제는 α-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판논, 2-히드록시-2-메틸-1-(4-이소프로필페닐)프로판논, 2-히드록시-2-메틸-1-(4-도데실페닐)프로판논, 2-히드록시-1-(4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질]페닐)-2-메틸프로판-1-온 및 2-히드록시-2-메틸-1-[(2-히드록시에톡시)페닐]프로판논이다.

[0086] 본 발명의 α-히드록시 케톤 광개시제는 예를 들면 α-히드록시시클로헥실페닐 케톤 또는 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논이다.

[0087] 직쇄 또는 분지쇄 알킬은 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 이소옥틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 또는 도데실이다. 마찬가지로, 알콕시 또는 알킬티오는 동일한 직쇄 또는 분지쇄를 갖는다.

[0088] 적절한 광개시제 블렌드(PI 블렌드)는 예를 들면 미국 특허 제6,020,528호 및 2003년 8월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/498,848호에 개시되어 있으며, 특허 및 출원의 개시는 본 명세서에서 참고로 인용하였다.

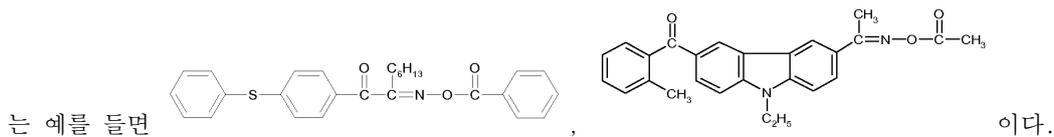
[0089] 본 발명의 PI(광개시제) 블렌드는 예를 들면 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드(CAS #162881-26-7) 및 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드(CAS #84434-11-7)의 약 1:11, 1:10, 1:9, 1:8 또는 1:7 중량:중량비의 혼합물이다.

[0090] 또다른 특허 적절한 PI 블렌드는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판올(CAS #7473-98-5)의 예를 들면 약 3:1:15 또는 3:1:16 또는 4:1:15 또는 4:1:16 중량비의 혼합물이다.

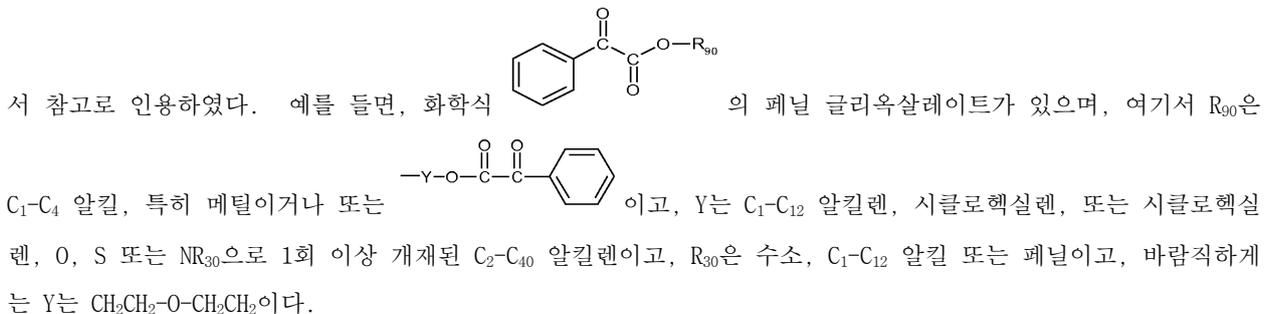
[0091] 기타의 적절한 PI 블렌드는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판올의 예를 들면 약 1:3, 1:4 또는 1:5 중량비의 혼합물이다.

[0092] 본 발명에 의한 기타의 적절한 광개시제 (b) 또는 (d)는 예를 들면 기타의 모노- 또는 비스아실포스핀 옥시드, 예컨대 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀 옥시드 또는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥시드;  $\alpha$ -히드록시케톤, 예컨대 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 또는 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판올;  $\alpha$ -아미노케톤, 예컨대 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판올, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2-(4-메틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논 또는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[3,4-디메톡시페닐]-1-부타논; 벤조페논류, 예컨대 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 2-메톡시카르보닐벤조페논, 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 메틸 2-벤조일벤조에이트, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-(4-메틸페닐티오)벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐벤조페논 또는 3-메틸-4'-페닐벤조페논; 케탈 화합물, 예를 들면 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄올; 및 단량체 또는 이량체 페닐글리옥살산 에스테르, 예컨대 메틸페닐글리옥살산 에스테르, 5,5'-옥소-디(에틸렌옥시디카르보닐페닐) 또는 1,2-(벤조일카르복시)에탄이 있다.

[0093] 아실포스핀 옥시드 광개시제와 함께 또는 이의 부재하에 본 발명에 의한 기타의 적절한 광개시제는 예를 들면 미국 특허 제6,596,445호 또는 미국 특허 출원 제20040170924-A호에 개시되어 있는 바와 같은 옥심 에스테르가 있으며, 상기 특허 및 특허 출원의 개시는 본 명세서에서 참고로 인용하였다. 적절한 옥심 에스테르 광개시제



[0094] 아실포스핀 옥시드 광개시제와 함께 또는 이의 부재하에 본 발명에 의한 다른 유형의 적절한 광개시제는 예를 들면 미국 특허 제6,048,660호에 개시된 바와 같은 페닐 글리옥살레이트이고, 상기 특허의 개시는 본 명세서에



[0095] 조성물에서의 소정량의 광개시제는 광개시제 (b) 및 임의의 광개시제 (d) 모두, 환언하면 모든 광개시제의 합을 지칭한다.

- [0096] 적절한 광개시제는 시판되며, 특히 시바 인코포레이티드가 공급하는 상표명 IRGACURE® , DAROCUR® 또는 랑베르 락 소시에떼 아노님이 공급하는 상표명 ESACURE®이다.
- [0097] 본 발명의 광경화된 박막은 예를 들면 코팅 또는 접착제, 예를 들면 금속, 플라스틱, 목재, 복합재 또는 유리에 대한 코팅이다.
- [0098] 박막 코팅은 약 10 mil(= 약 0.25 mm) 미만, 예를 들면 약 0.1 mil 내지 약 10 mil(= 약 0.76 mm)이다. 코팅은 예를 들면 약 9 mil(0.23 mm), 8 mil(0.2 mm), 7 mil(0.18 mm), 6 mil(0.15 mm), 5 mil(0.13 mm), 4 mil(0.1 mm), 3 mil(0.075 mm), 2 mil(0.05 mm) 또는 1 mil(0.025 mm) 미만이다.
- [0099] 본 발명의 접착제는 예를 들면 적층, 구조 또는 감압 접착제, 예컨대 감압 핫멜트 접착제에 사용된다.
- [0100] 상기 접착제는 핫멜트 접착제뿐 아니라, 수계 또는 용매계 접착제가 될 수 있다. 감압 접착제, 예를 들면 UV 경화성 핫멜트 감압 접착제가 특히 적절하다. 상기 접착제는 예를 들면 1종 이상의 고무 성분, 접착제로서 1종 이상의 수지 성분 및 1종 이상의 오일 성분을 예를 들면 30:50:20의 중량비로 포함한다. 접착제는 천연 또는 합성 수지인 것이 적절하다. 당업자는 적절한 오일 성분 또는 고무뿐 아니라, 적절한 해당 화합물을 숙지하고 있을 것이다.
- [0101] 광중합을 촉진시키기 위하여, 아민, 예를 들면 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트 또는 Michler's 케톤을 첨가할 수 있다. 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤의 첨가에 의하여 강화될 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용될 수 있는 아민의 예로는 유럽 특허 출원 공개 공보 제339,841-A호에 기재된 바와 같이 치환된 N,N-디알킬아닐린이 있다. 추가의 촉진제, 광개시제 및 자동산화제로는 예를 들면 유럽 특허 출원 공개 공보 제438,123-A호 및 영국 특허 출원 공개 공보 제2,180,358-A호에 기재되어 있는 바와 같이 티올, 티오에테르, 디설피드 및 포스핀을 들 수 있다.
- [0102] 또한, 광중합은 분광학 감도를 이동 또는 확장시키는 감광제의 첨가에 의하여 촉진될 수 있다. 이는 특히 방향족 카르보닐 화합물, 예컨대 벤조페논 유도체, 티오크산톤 유도체, 안트라퀴논 유도체 및 3-아실쿠마린 유도체 및 또한 3-(아로일메틸렌)티아졸린 및 또한 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료를 들 수 있다.
- [0103] 경화 절차는 특히 미국 특허 제4,753,817호에 기재된 바와 같이 (예를 들면 이산화티탄을 사용하여) 착색된 조성물에 의하여 그리고 또한 열 조건하에서 자유 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설피드, 펜타자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예컨대 히드로퍼옥시드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면 t-부틸 히드로퍼옥시드를 첨가하여 도울 수 있다.
- [0104] 또한, 신규한 조성물은 예를 들면 성분 (d)로서 광 환원성 염료, 예를 들면 방사에 의하여 분해될 수 있는 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 조성물은 예를 들면 미국 특허 제5,229,253호에 기재되어 있다.
- [0105] 본 발명에서 경화에 사용되는 광원은 UV 경화에 통상적으로 사용되는 공지의 광원, 예컨대 UV 램프, 고 강도 가시광 광원, 레이저, 형광 램프, LED 어레이 등을 이 될 수 있으나, 단 광원으로부터 방출된 광은 350 nm보다 큰 파장을 갖는 광을 포함하여야 한다.
- [0106] 본 발명의 하나의 특정한 실시태양에서, 저 강도의 가시 또는 근 가시광, 즉 370 nm 이상 또는 390 nm 이상의 파장을 갖는 광을 사용한다.
- [0107] 본 발명의 하나의 실시태양은 가시광 또는 LED 광원을 포함하는 광을 방출하는 형광 램프를 사용한다. 하나의 특정한 실시태양은 LED 광원을 사용한다.
- [0108] 본 발명에 의한 LED 광원은 낮은 열에서 작동된다. 예를 들면 LED 광원은 약 250 mW/cm<sup>2</sup>에서 약 390 nm±30 nm에서 작동한다. LED 광원은 낮은 열로, 예를 들면 수지에서의 휘발물의 비점(bp) 미만, 예를 들면 대기압하에서의 스티렌의 bp 미만에서 작동한다.
- [0109] 발광 다이오드 광원은 예를 들면 치과 적용예에 사용되어 왔다. 예를 들면 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/113217-A호, 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/115037-A호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2001/046652-A호, 캐나다 특허 출원 공개 공보 제2,332,190호, 일본 특허 출원 공개 공보 제2000/271155-A호, 미국 특허 제6,200,134호 및 미국 특허 제6,159,005호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제780,104호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제780,103호, 미국 특허 제5,316,473호 및 미국 특허 제6,007,965호에 기재되어 있는 바와 같다. 상기 특허 출

원 및 특허의 관련 개시는 본 명세서에서 참고로 인용하였다.

- [0110] 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물 (a)는 1개 또는 1개보다 많은 올레핀 이중 결합을 포함할 수 있다. 이들은 저 분자량(단량체) 또는 고분자량(올리고머 또는 중합체) 화합물이 될 수 있다. 특정의 실시태양에서, 불포화 중합가능한 화합물은 불포화 폴리에스테르 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함한다. 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물 (a)은 1종 이상의 아크릴레이트 단량체, 올리고머, 예비중합체 또는 수지 또는 1종 이상의 불포화 폴리에스테르 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0111] 1 개의 이중 결합을 포함하는 단량체의 대표예로는 알킬 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다. 이들 단량체의 추가의 예로는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예컨대 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌, 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 염화비닐 및 염화비닐리텐을 들 수 있다.
- [0112] 1개보다 많은 이중 결합을 포함하는 단량체의 예로는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디비닐 에테르, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트를 들 수 있다. 고 분자량 (올리고머) 다중불포화 화합물의 예로는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트화 폴리에테르, 아크릴레이트화 폴리우레탄 및 아크릴레이트화 폴리에스테르를 들 수 있다. 불포화 올리고머의 추가의 예로는 일반적으로 말레산, 프탈산 및 1종 이상의 디올로부터 생성되고, 분자량이 약 500보다 더 큰 불포화 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 이러한 유형의 불포화 올리고머는 또한 예비중합체로서 공지되어 있다.
- [0113] 불포화 화합물의 통상의 예로는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르, 및 쇠 또는 촉매 기에서 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 중합체가 있으며, 이의 예로는 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이의 공중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 촉매에서 (메트)아크릴 기를 포함하는 중합체 및 공중합체뿐 아니라, 1개 또는 1개보다 더 많은 상기 중합체의 혼합물을 들 수 있다.
- [0114] 불포화 카르복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 불포화 지방산, 예컨대 리놀렌산 또는 올레산을 들 수 있다.
- [0115] 폴리올은 방향족, 지방족 및 지환족 폴리올이 적절하다. 방향족 폴리올은 통상적으로 히드록시, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판뿐 아니라, 노볼락 및 크레졸을 들 수 있다. 폴리에폭시드로는 인 용한 폴리올, 예를 들면 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린에 기초한 것을 들 수 있다. 추가의 적절한 폴리올은 중합체 쇠에서 또는 촉매 기에서 히드록실 기를 포함하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 히드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 이의 공중합체를 들 수 있다. 기타의 적절한 폴리올은 히드록실 말단 기를 갖는 올리고에스테르를 들 수 있다.
- [0116] 지방족 및 지환족 폴리올의 대표적인 예로는 예를 들면 2 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌디올이고, 이의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 예를 들면 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스( $\beta$ -히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨을 들 수 있다.
- [0117] 폴리올은 하나의 또는 상이한 불포화 카르복실산으로 부분 또는 완전 에스테르화될 수 있으며, 이 경우 부분 에스테르의 유리 히드록실 기는 개질될 수 있으며, 예를 들면 에테르화되거나, 또는 다른 카르복실산과 에스테르화될 수 있다.
- [0118] 에스테르의 대표예로는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리

트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 들 수 있다. 다중 작용성 단량체 및 올리고머는 예를 들면 미국 조지아주 서머나에 소재하는 UCB 케미칼즈 및 미국 펜실베이니아주 엑스틴에 소재하는 사토머로부터 입수 가능하다.

[0119] 적절한 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물은 또한 예를 들면 2 내지 6 개, 예를 들면 2 내지 4 개의 아미노기를 포함하는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 또는 상이한 불포화 카르복실산의 아미드이다. 상기 폴리아민의 예로는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 비스( $\beta$ -아미노에틸)에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 비스( $\beta$ -아미노에톡시)에탄 또는 비스( $\beta$ -아미노프로폭시)에탄을 들 수 있다. 기타의 적절한 폴리아민은 아미노 말단기를 포함하는 올리고아미드 및 측쇄에 추가의 아미노기를 포함할 수 있는 중합체 및 공중합체이다.

[0120] 상기 불포화 아미드의 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄,  $\beta$ -메타크릴아미도에틸메타크릴레이트, N-[( $\beta$ -히드록시에톡시)에틸]아크릴아미드를 들 수 있다.

[0121] 적절한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 통상적으로 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유래한다. 말레산은 기타의 디카르복실산, 예컨대 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 또는 클로로말레산에 의하여 부분적으로 대체될 수 있다. 폴리에스테르의 반응성을 조절하고 그리고 가교 밀도에 영향을 주어 생성물의 성질에 영향을 주기 위하여, 불포화 디카르복실산 이외에 상이한 양의 포화 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드روف탈산, 숙신산 또는 아디프산을 사용할 수 있다. 불포화 폴리에스테르는 에틸렌계 불포화 공단량체, 예컨대 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카르복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민으로부터, 특히 통상적으로 6 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 장쇄를 갖는 것으로부터 유래될 수 있다. 폴리우레탄은 통상적으로 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 불포화 및 포화 디올로부터 유래된 것이다.

[0122] 적절한 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 아크릴레이트화 폴리에스테르는 올리고머, 통상적으로 에폭시드, 우레탄, 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 히드록시프로필 아크릴레이트와 반응시켜 얻는다.

[0123] 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이의 공중합체는 공지되어 있다. 적절한 공단량체의 예로는 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 염화비닐을 들 수 있다. 측쇄에서 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 중합체도 또한 공지되어 있다. 이는 통상적으로 노볼락에 기초한 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물, (메트)아크릴산과 에스테르화되는 폴리비닐 알콜 또는 이의 히드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체, 또는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트와 에스테르화되는 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체가 될 수 있다.

[0124] 단량체는 예를 들면 알킬- 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 스티렌, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 예를 들면 아크릴레이트, 스티렌, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다.

[0125] 올리고머 다중불포화 화합물은 예를 들면 말레산, 푸마르산, 프탈산 및 1개의 또는 1보다 많은 디올로부터 생성

되고, 통상적으로 분자량이 약 500 내지 3,000인 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 불포화 폴리에스테르 수지이다.

- [0126] 불포화 카르복실산은 예를 들면 아크릴산 및 메타크릴산이다.
- [0127] 광중합가능한 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용된다. 폴리올(메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 적절하다.
- [0128] 결합제는 또한 불포화 광중합가능한 화합물에 첨가될 수 있다. 결합제의 첨가는 광중합가능한 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우 특히 유용하다. 결합제의 양은 전체 조성물을 기준으로 하여 5 내지 95 중량%, 예를 들면 10 내지 90 중량%, 예를 들면 40 내지 90 중량%가 될 수 있다. 결합제의 선택은 사용 분야 및 이의 목적하는 성질, 예컨대 수성 및 유기 용매계중에서 전개시키고자 하는 조성물의 능력, 기관에 대한 접착력 및 산소에 대한 감수성에 따라 달라진다.
- [0129] 적절한 결합제는 통상적으로 분자량이 약 5,000 내지 2,000,000, 예를 들면 10,000 내지 1,000,000인 중합체이다. 이의 예로는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체가 있으며, 이의 예로는 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(알킬메타크릴레이트), 폴리(알킬아크릴레이트); 셀룰로스 에스테르 및 에테르, 예컨대 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세토부티레이트, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포르말, 고리화된 고무, 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라히드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 염화비닐/염화비닐리텐의 공중합체, 염화비닐리텐과 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체, 예컨대 폴리카프롤락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디파미드), 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트)를 들 수 있다.
- [0130] 불포화 화합물은 또한 비-광중합가능한 성막 성분과 혼합하여 사용될 수 있다. 이들 성분은 유기 용매, 예를 들면 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트중의 중합체 또는 이의 용액을 물리적으로 건조시킬 수 있다. 광중합가능한 불포화 단량체는 자유 라디칼 이온성 경화성 블렌드, 예컨대 자유 라디칼 양이온성 경화성 블렌드의 성분이 될 수 있다. 또한, 열 및 광 유도된 경화 사이클로 처리되며, 예컨대 분말 코팅, 라미네이트, 특정의 접착제 및 보호(conformal) 코팅에 사용되는 계가 중요하다.
- [0131] 추가의 불포화 단량체를 더 포함하는 다중불포화 단량체와 예비중합체의 혼합물이 적절하다. 이러한 경우에서의 예비중합체는 주로 막의 성질을 결정하고, 상기 예비중합체를 변경시키므로써 당업자는 경화된 막의 성질에 영향을 줄 수 있다. 다중불포화 단량체는 막이 불용성이 되도록 하는 가교제로서 작용한다. 단일불포화 단량체는 용매를 사용하지 않고 점도를 낮추는 것을 돕는 반응성 희석제로서 작용한다. 게다가, 경화된 조성물의 성질, 예컨대 경화 속도, 가교 밀도 및 표면 성질은 단량체의 종류에 따라 결정된다.
- [0132] 불포화 폴리에스테르 수지는 일반적으로 단일불포화 단량체, 예를 들면 스티렌과 함께 2 성분 계에 사용된다.
- [0133] 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물이 1종 이상의 올리고머 화합물 및 1종 이상의 단량체의 혼합물인 방법이 적절하다.
- [0134] 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물이 1) 불포화 폴리에스테르, 특히 말레산, 푸마르산 및/또는 프탈산 및 1개 또는 1개보다 많은 디올로부터 생성되고, 분자량이 500 내지 3,000인 것 및 2) 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이의 조합의 혼합물인 방법이 중요하다.
- [0135] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물은 1) 불포화 폴리에스테르의 혼합물 또는 2) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이의 조합의 혼합물이다.
- [0136] 광중합가능한 혼합물은 광개시제 이외에 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 이의 예로는 조기 중합을 방지하고자 하는 열 억제제가 있으며, 이의 예로는 히드로퀴논, 히드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체장애 페놀, 예컨대 2,6-디(t-부틸)-p-크레졸을 들 수 있다. 암실에서 저장 수명은 예를 들면 구리 화합물, 예컨대 나프텐산구리, 스테아르산구리 또는 옥토산구리, 인 화합물, 예를 들면 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4차 암모늄 화합물, 예컨대 염화테트라메틸암모늄 또는 염화트리메틸벤질암모늄 또는 히드록실아민 유도체, 예컨대 N-디에틸히드록실아민을 사용하여 증가시킬 수 있다. 중합중에 대기 산소를 개재하기 위하여, 파라핀 또는 유사 왁스형 물질을 첨가할 수 있으며, 이들은 중합체중에서의 낮은 용해도로 인하여 중합 개시시 표면으로 이동하고, 공기의 유입

을 방지하는 투명한 표면층을 형성한다. 마찬가지로, 산소 개재층을 적용할 수 있다. 첨가할 수 있는 광 안정화제로는 UV 흡광제, 예를 들면 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 히드록시페닐-s-트리아진 유형의 공지된 시판중인 UV 흡광제를 들 수 있다. 입체 장애 아민 광 안정화제(HALS)를 사용하거나 또는 이를 사용하지 않고 각각의 상기 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 입체 장애 아민은 예를 들면 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘에 기초한 것이다.

[0137] UV 흡광제 및 입체 장애 아민은 예를 들면 하기와 같다:

[0138] 2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 예를 들면 미국 특허 제3,004,896호, 미국 특허 제3,055,896호, 미국 특허 제3,072,585호, 미국 특허 제3,074,910호, 미국 특허 제3,189,615호, 미국 특허 제3,218,332호, 미국 특허 제3,230,194호, 미국 특허 제4,127,586호, 미국 특허 제4,226,763호, 미국 특허 제4,275,004호, 미국 특허 제4,278,589호, 미국 특허 제4,315,848호, 미국 특허 제4,347,180호, 미국 특허 제4,383,863호, 미국 특허 제4,675,352호, 미국 특허 제4,681,905호, 미국 특허 제4,853,471호, 미국 특허 제5,268,450호, 미국 특허 제5,278,314호, 미국 특허 제5,280,124호, 미국 특허 제5,319,091호, 미국 특허 제5,410,071호, 미국 특허 제5,436,349호, 미국 특허 제5,516,914호, 미국 특허 제5,554,760호, 미국 특허 제5,563,242호, 미국 특허 제5,574,166호, 미국 특허 제5,607,987호, 미국 특허 제5,977,219호 및 미국 특허 제6,166,218호에 개시된 바와 같은 공지의 시판중인 히드록시페닐-2H-벤조트리아졸 및 벤조트리아졸, 예컨대 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-t-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-sec-부틸-5-t-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-비스- $\alpha$ -쿠밀-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-( $\omega$ -히드록시-옥타-(에틸렌옥시)카르보닐에틸)페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-도데실-2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-옥틸옥시카르보닐)에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 도데실화 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-옥틸옥시카르보닐)에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-(2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐)에틸)-2-히드록시페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-메톡시카르보닐)에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-메톡시카르보닐)에틸)페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-(2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐)에틸)-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-이소옥틸옥시카르보닐)에틸)페닐)-2H-벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-t-옥틸-(6-2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2-히드록시-3- $\tilde{\alpha}$ 쿠밀-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3-t-옥틸-5- $\tilde{\alpha}$ 쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-플루오로-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -쿠밀-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-(2-이소옥틸옥시카르보닐)에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -쿠밀-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 메틸 3-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 5-부틸설포닐-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -쿠밀-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3- $\tilde{\alpha}$ 쿠밀-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-부틸설포닐-2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸 및 5-페닐설포닐-2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸.

[0139] 2-히드록시벤조페논, 예를 들면 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0140] 치환 및 비치환 벤조산의 에스테르, 예를 들면 4-t-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레소르시놀, 비스(4-t-부틸벤조일)레소르시놀, 벤조일 레소르시놀, 2,4-디-t-부틸페닐 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-t-부틸페닐 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트.

[0141] 아크릴레이트 및 말로네이트, 예를 들면  $\alpha$ -시아노- $\beta$ , $\beta$ -디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르,  $\alpha$ -카르보메톡시신남산 메틸 에스테르,  $\alpha$ -시아노- $\beta$ -메틸-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르,  $\alpha$ -카르보메톡시-p-메톡시신남산 메틸 에스테르, N-( $\beta$ -카르보메톡시- $\beta$ -시아노비닐)-2-메틸인돌린,

Sanduvor® PR25, 디메틸 p-메톡시벤질리덴말로네이트(CAS #7443-25-6) 및 Sanduvor® PR31, 디-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) p-메톡시벤질리덴말로네이트(CAS #147783-69-5).

[0142] 입체 장애 아민 안정화제, 예를 들면 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-알릴-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-벤질-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘 및 숙신산의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-t-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리형 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-t-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-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리형 축합물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진 및 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진 및 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 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-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-시클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물뿐 아니라, 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS #136504-96-6); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸 및 에피클로로히드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에탄, N,N'-비스포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실록산, 말레산 무수물- $\alpha$ -올레핀-공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘과의 반응 생성물.

[0143] 입체 장애 아민은 또한 미국 특허 제5,980,783호에 기재된 화합물중 하나일 수 있다. 입체 장애 아민은 또한 미국 특허 제6,046,304호 및 미국 특허 제6,297,299호에 기재된 화합물중 하나일 수 있으며, 이의 개시는 본 명세서에서 참고로 인용하였다.

[0144] 히드록시-치환된 알콕시 기에 의하여 N-원자상에서 치환된 입체 장애 아민, 예를 들면 화합물, 예컨대 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-헥사데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-옥실-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 t-아밀알콜로부터의 탄소 라디칼과의 반응 생성물, 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트, 비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 비스(1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)글루타레이트 및 2,4-비스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-N-부틸아미노}-6-(2-히드록시에틸아미노)-s-트리아진.

[0145] 옥사미드, 예를 들면 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-t-부톡사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-t-부톡사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에톡사닐리드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-t-부톡사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-2치환된 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-2치환된 옥사닐리드의 혼합물.

[0146] 트리스아릴-o-히드록시페닐-s-트리아진, 예를 들면 공지의 시판중인 트리스아릴-o-히드록시페닐-s-트리아진, 및 미국 특허 제3,843,371호, 미국 특허 제4,619,956호, 미국 특허 제4,740,542호, 미국 특허 제5,096,489호, 미

국 특허 제5,106,891호, 미국 특허 제5,298,067호, 미국 특허 제5,300,414호, 미국 특허 제5,354,794호, 미국 특허 제5,461,151호, 미국 특허 제5,476,937호, 미국 특허 제5,489,503호, 미국 특허 제5,543,518호, 미국 특허 제5,556,973호, 미국 특허 제5,597,854호, 미국 특허 제5,681,955호, 미국 특허 제5,726,309호, 미국 특허 제5,736,597호, 미국 특허 제5,942,626호, 미국 특허 제5,959,008호, 미국 특허 제5,998,116호, 미국 특허 제 6,013,704호, 미국 특허 제6,060,543호, 미국 특허 제6,187,919호, 미국 특허 제6,242,598 및 미국 특허 제 6,468,958호에 기재된 바와 같은 트리아진, 예를 들면 4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-s-트리아진, 사이텍 코포레이션의 Cyasorb® 1164, 4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(4-브로모페닐)-s-트리아진, 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(4-비페닐릴)-6-(2-히드록시-4-옥틸옥시카르보닐에틸렌옥시페닐)-s-트리아진, 2-페닐-4-[2-히드록시-4-(3-sec-부틸옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-6-[2-히드록시-4-(3-sec-아밀옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-벤질옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-s-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-n-부틸옥시페닐)-6-(2,4-디-n-부틸옥시페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-노닐옥시<sup>\*</sup>-2-히드록시프로필옥시)-5- $\alpha$ -쿠밀페닐]-s-트리아진(<sup>\*</sup>는 옥틸옥시, 노닐옥시 및 데실옥시 기의 혼합을 나타냄), 메틸렌비스-{2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-부틸옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-s-트리아진}, 5:4:1 비의 3:5', 5:5' 및 3:3' 위치에서 가교된 메틸렌 가교된 이량체 혼합물, 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-이소옥틸옥시카르보닐이소프로필렌옥시페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-히드록시-4-헥실옥시-5- $\alpha$ -쿠밀페닐)-s-트리아진, 2-(2,4,6-트리메틸페닐)-4,6-비스[2-히드록시-4-(3-부틸옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-s-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-sec-부틸옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-s-트리아진, 4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2-(2-히드록시-4-(3-도데실옥시-2-히드록시프로필옥시)-페닐)-s-트리아진 및 4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2-(2-히드록시-4-(3-트리데실옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐)-s-트리아진의 혼합물, 시바 코포레이션의 TINUVIN® 400, 4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-2-(2-히드록시-4-(3-(2-에틸헥실옥시)-2-히드록시프로필옥시)-페닐)-s-트리아진 및 4,6-디페닐-2-(4-헥실옥시-2-히드록시페닐)-s-트리아진의 혼합물.

- [0147] 기타의 통상의 첨가제로는 의도하는 적용예에 따라서 형광 표백제, 충전제, 안료, 염료, 수화제 또는 평활성 보조제가 있다. 코팅은 또한 예를 들면 미국 특허 제5,013,768호에 기재된 바와 같이 유리 마이크로비드 또는 분말 유리 섬유를 포함할 수 있다.
- [0148] 또한, 본 발명의 보호받고자 하는 사항은 조사하고자 하는 조성물이 1종 이상의 에틸렌계 불포화 화합물 (a), 1종 이상의 광개시제 (b) 및 1종 이상의 아크릴레이트화 실록산 (c) 이외에 열가소성 또는 열경화성 수지에 기초한 추가의 광개시제, 공개시제, 염료, 안료 및 성막 결합체로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분 (d)를 포함하는 전술한 바와 같은 방법이다.
- [0149] 첨가제 조성물, 즉 광개시제 및 아크릴레이트화 실록산을 표준의 방법을 사용하여 에틸렌계 불포화 화합물을 포함하는 배합물에 첨가한다. 예를 들면 첨가제 조성물의 성분은 단독으로 첨가되거나 또는 교반, 블렌딩, 배합, 건식 혼합, 용해, 현탁, 제분 등에 의하여 배합물에 함께 첨가될 수 있다. 첨가제 조성물의 성분은 니이트(neat) 상태로 첨가될 수 있거나 또는 예를 들면 용매 및/또는 기타의 첨가제, 단량체, 수지 가교제 등과의 혼합물의 일부로서 첨가될 수 있다.
- [0150] 본 발명의 박막이 코팅 또는 접착제인 경우, 에틸렌계 불포화 중합가능한 화합물, 광개시제 및 아크릴레이트화 실록산을 포함하는 혼합물을 조사 이전에 임의의 공지의 적용 기법을 사용하여 기판에 적용한다.
- [0151] 기판의 코팅은 기판에 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 적용하여 실시할 수 있다. 용매의 선택 및 농도는 주로 조성물의 유형 및 코팅 기법에 따라 결정된다. 용매는 불활성이어야만 하고, 즉 이는 성분과의 화학적 반응을 일으키지 않아야 하고, 코팅후 건조 과정에서 다시 제거할 수 있어야만 한다. 적절한 용매의 예로는 케톤, 에테르 및 에스테르, 에컨대 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트를 들 수 있다. 용액 또는 현탁액은 공지의

코팅 기법, 예를 들면 스핀 코팅, 침지 코팅, 나이프 코팅, 커튼 코팅, 브러쉬 처리, 분무, 특히 정전 분무 및 역회전 롤 코팅에 의하여 균일하게 적용된다. 또한, 광감성 층을 일시적인 가요성 지지체에 적용한 후, 층을 적층에 의하여 전사하여 최종 기판, 예를 들면 구리-클래드 회로판을 코팅시킬 수 있다.

[0152] 코팅 조성물은 또한 분말 코팅에서와 같이 고체가 될 수 있으며, 이와 같은 경우에서 표준의 분말 코팅 적용 기법을 사용하여 적용될 수 있다.

[0153] 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 설명된다. 반대의 의미로 나타내지 않는다면, 부 및 %는 전체 배합물의 중량에 기초한 중량을 기준으로 한다.

[0154] 실시예

[0155] 실시예에서, 하기 광개시제를 사용하였다:

[0156] PI-1: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥시드

[0157] PI-2: 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논

[0158] 아크릴레이트화 실록산으로서 하기 성분 (c)를 사용하였다:

[0159] SI-1: 용매로서 부틸아세테이트/이소부탄올중의 불포화 말단 기를 갖는 폴리실록산 개질된 중합체(활성 성분 69-71%), EFKA<sup>®</sup> 3883, 시바 인코포레이티드가 제공함).

[0160] 실시예 1

[0161] 하기 표 1에 제시한 바와 같은 PI-1 또는 PI-2 및 기타의 첨가제를 포함하는 UPES 수지(INTERPLASTIC SIL 83 BA 2310 수지) 코팅 배합물을 생성하고, 드로우다운 바아를 사용한 전착 스틸 패널에 적용하여 두께가 약 10 mil(= 약 0.25 mm)인 습식 코팅을 생성하였다. 그후, 코팅을 Clearstone Tech LED 어레이를 사용하여 395 nm 에서 경화시켰다. 거리: 2 인치(= 5.08 cm), 동력: 100%. 경화된 막은 두께가 약 5 mil(= 약 0.13 mm)이고, 건조 경화 정도를 하기 표에 보고하였다. 가장 완전하게 경화된 비-점착성 계는 2 중량%의 PI 1 및 1 중량%의 SI 1을 사용하여 얻고, 이를 8 분 동안 경화시켰다.

표 1

PI 계	기타의 첨가제	경화 시간(분)	고찰
4% PI-2	-	4	조금 점착성임
4% PI-1	0.5 % SI-1	4	거의 건조함
4% PI-1	0.5 % SI-1	4	거의 건조함
4% PI-1	1% 활성 실리카	4	매우 조금 점착성임
4 % PI-1	1% SI-1	4	건조함
4 % PI-1	1% SI-1	4	건조함
2% PI-1	1% SI-1	4	점착성 없음
2% PI-1	1% SI-1	4	점착성 없음
2% PI-1	1% SI-1	4	건조함
<b>2% PI-1</b>	<b>1% SI-1</b>	<b>8</b>	<b>딱딱한 표면. 건조함*</b>
<b>2% PI-1</b>	<b>1% SI-1</b>	<b>8</b>	<b>딱딱한 표면. 건조함*</b>
1% PI-1	-	4	점착성 있음
1% PI-1	-	4	점착성 있음
1% PI-1	1% SI-1	4	건조함
1% PI-1	1% SI-1	8	건조함
1% PI-1	2% SI-1	4	건조함
1% PI-1	2% SI-1	8	건조함
0.5% PI-1	2% SI-1	4	점착성 없음
0.5% PI-1	2% SI-1	8	점착성 없음
0.5% PI-1	-	4	점착성 있음

\* 건조함은 점착성은 없으나, 방금 경화시킨 샘플에 지문이 새겨질 수 있다는 것을 의미함.  
진하게 표기한 샘플은 경화 결과가 가장 좋게 나타남.

[0162]

[0163] 실시예 2

[0164] 코트 배합물은 점도를 조절하기 위하여 첨가한 스티렌 희석제와 함께 불포화 폴리에스테르 올리고머로 이루어졌다. 스티렌은 전체 배합물의 중량을 기준으로 하여 35 중량%로 존재한다. 기타의 성분은 15 중량%의 루타일 TiO<sub>2</sub> 및 광개시제로서 2 중량%의 PI-1, 아크릴레이트화 실록산으로서 1 중량%의 SI-1이다. 혼합물을 유리 기판상에 드로우다운 처리하고, 유리질 고체 상태로 경화시켰다. LED 광원은 380 내지 400 nm의 좁은 출력, 250 mW/cm<sup>2</sup>의 CW 동력을 갖는다. 램프 거리는 샘플에서 약 12 mm 높이다. 필름 두께는 약 2 mil(= 0.05 mm)이다.

[0165] 실시예 3

[0166] 박막 아크릴레이트 코팅 배합물은 전체 배합물의 중량을 기준으로 하여 2작용성 에폭시 아크릴레이트 그리고 광개시제로서 2 중량%의 PI-1 및 아크릴레이트화 실록산으로서 1 중량%의 SI-1를 사용하여 (1 mil, = 0.0254 mm) 생성하였다.

[0167] 각각의 배합물의 경우 240 mW/cm<sup>2</sup>로 390 nm에서 집중된 LED 광원을 사용하여 우수한 경화가 달성되었다.

[0168] 실시예 2 및 실시예 3에서의 광개시제를 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드 및 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드(CAS #84434-11-7)의 약 1:9의 중량:중량비의 혼합물; 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논의 약 3.5:1.0:15.5 중량비의 혼합물; 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논의 약 1:4 중량비의 혼합물로 대체하였으며, 우수한 결과를 얻었다.