



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월27일

(11) 등록번호 10-1523421

(24) 등록일자 2015년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/32 (2006.01) *C03C 25/10* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7029891
- (22) 출원일자(국제) 2011년06월21일
 심사청구일자 2012년11월15일
- (85) 번역문제출일자 2012년11월15일
- (65) 공개번호 10-2013-0029396
- (43) 공개일자 2013년03월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/041150
- (87) 국제공개번호 WO 2012/012067
 국제공개일자 2012년01월26일
- (30) 우선권주장
 10169846.2 2010년07월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/359,944 2010년06월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20010031898 A1
 WO2007087259 A1
 US20016246824 A1

- (73) 특허권자
 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
 네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1
- (72) 발명자
 비숍 티모시 에드워드
 미국 일리노이주 60102 알콘퀸 리버우드 드라이브 1720
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

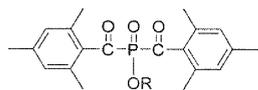
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 D1492 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드 광 개시제 및 방사선 경화성 조성물에서 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드를 포함하는 방사선 경화성 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



상기 식에서,

R은 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 본원에 기재된 바와 같이 선택적으로 치환된다.

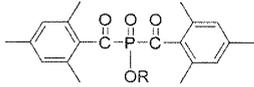
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드:

화학식 I



상기 식에서,

R은 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 비치환되거나, 알킬 기, 아릴 기, 헤테로알킬 기, 헤테로아릴 기, 알킬아릴 기, 알콕시 기, 알킬아릴옥시 기, 알킬옥시아릴 기, 헤테로알콕시 기, 할로겐, 니트릴 기, 카보닐 기, 하이드록시 기, 아미노 기 및 치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R이 C₁-C₆ 알킬인 비스(아실)포스핀 옥사이드.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

R이 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸 및 헥실로 이루어진 군으로부터 선택된 비스(아실)포스핀 옥사이드.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

R이 C₁-C₃ 알킬인 비스(아실)포스핀 옥사이드.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

R이 메틸, 에틸 및 n-프로필로 이루어진 군으로부터 선택된 비스(아실)포스핀 옥사이드.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

R이 에틸인 비스(아실)포스핀 옥사이드.

청구항 7

제 1 항의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함하는 방사선 경화성 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

광섬유 코팅 조성물 및 콘크리트상에서 방사선 경화할 수 있는 코팅 조성물 및 금속상에서 방사선 경화할 수 있는 코팅 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 방사선 경화성 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
광섬유 코팅 조성물인 방사선 경화성 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
1차 코팅, 2차 코팅, 잉크 코팅, 업 제킷(up-jacketing) 코팅, 완충제 코팅 및 매트릭스 코팅으로 이루어진 군 으로부터 선택된 방사선 경화성 조성물.

청구항 11

제 8 항에 있어서,
콘크리트상에서 방사선 경화할 수 있는 코팅인 방사선 경화성 조성물.

청구항 12

제 8 항에 있어서,
금속상에서 방사선 경화할 수 있는 코팅인 방사선 경화성 조성물.

청구항 13

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
통상적인 자외선 광원에 의해 발생된 자외선 광에 의해 경화할 수 있는 방사선 경화성 조성물.

청구항 14

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
LED 광원에 의해 발생된 광에 의해 경화할 수 있는 방사선 경화성 조성물.

청구항 15

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 추가의 광 개시제를 추가로 포함하는 방사선 경화성 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
하나 이상의 추가의 광 개시제가 고체 광 개시제 및 액체 광 개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 방사선 경화 성 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
고체 광 개시제가 4-메틸 벤조페논, p-페닐 벤조페논, 4,4'-비스(다이메틸아미노) 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸 다이페닐설폰아이드, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 벤조페논, 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 1-하이드록시사이클 로헥실 페닐 케톤, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토펜, 4-(2-하이드록시에톡시) 페닐-(2-프로필) 케톤, 캄포르퀴논 및 2,4,6-트라이메틸벤조페논으로 이루어진 군으로부터 선택된 방사선 경화성 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서,
액체 광 개시제가 2,4,6-(트라이메틸벤조일 에톡시, 페닐 포스핀) 옥사이드, 다이에톡시 아세토펜, 2-하이드

록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 메틸 페닐글리옥실레이트 및 아크릴화된 벤조페논으로 이루어진 군으로부터 선택된 방사선 경화성 조성물.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

하나 이상의 추가의 광 개시제가 비스(아실)포스핀인 방사선 경화성 조성물.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

하나 이상의 추가의 광 개시제가 안정화된 비스(아실)포스핀인 방사선 경화성 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드 광 개시제 및 상기 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

방사선 경화성 코팅 조성물은 비제한적으로, 광섬유 물질 및 콘크리트, 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 합성물 및 직물과 같은 다양한 기판에 대한 코팅을 포함하는 많은 산업에서 사용된다. 방사선 경화성 조성물의 통상적인 유형은 자유 라디칼 중합 반응에 의해 경화되는 이들 조성물이다. 이들 조성물에서, 방사선(예컨대, 자외선 방사선)은 자유 라디칼의 발생을 통해 경화 또는 중합 반응을 일으키는 조성물에 의해 흡수된다. 조성물의 경화는 광 개시제에 의해 성취되고, 이는 자외선 에너지를 흡수하고 반응하여 자유 라디칼을 발생시키고, 이어서 조성물에서 이중 결합(예컨대, 아크릴레이트 기)과 반응하여 신규한 자유 라디칼을 형성한다(즉, 개시 단계). 이어서, 신규하게 형성된 자유 라디칼은 다른 이중 결합 중심과 반응하여 전과 단계에서 경화되지 않은 액체 조성물을 중합시키거나 경화시킨다(즉, 고체화). 결국, 중합 반응은 자유 라디칼이 다른 반응 부위와 반응하는 대신에 다른 자유 라디칼과 반응하여 신규한 자유 라디칼을 형성했을 때 종결된다. 이 단계는 종결 단계로서 적절히 지칭된다. 상기 관점에서, 광 개시제의 선택이 자유 라디칼 중합 공정의 성공에 있어 중요하다는 것이 명백하다.

[0003]

자외선 경화에 대한 광 개시제에 대한 개관은 전체로 참고로서 본원에 혼입된, 시바 스페셜티 케미칼스 피엘씨(Ciba Specialty Chemicals PLC)의 쿠르트 다이에트리커(Kurt Dietliker) 박사의 문헌["A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today", SITA Technology Limited (2002)]에 개시되어 있다. 2009년 4월에 바스프(BASF)가 시바 홀딩 아게(Ciba Holding AG)를 취득하였다.

[0004]

방사선-경화성 조성물은 광섬유, 리본 및 케이블의 생산 동안 광섬유 산업에서 광범위하게 사용된다. 예를 들어, 광 유리섬유는 유리섬유가 인출탑(draw tower)에서 제조된 직후 2개 이상의 방사선 경화성 코팅으로 통상적으로 코팅되어 유리섬유의 본래의 특성을 보존하고 이를 원형 스펙에서 수집될 수 있도록 충분히 보호한다. 코팅이 섬유에 적용된 직후, 코팅은 방사선(통상적으로 자외선)에 노출됨으로써 빠르게 경화된다. 따라서, 현재 업계는 더 빠른 생산 속도 및 더 빠른 경화 코팅 조성물을 요구한다.

[0005]

방사선 경화성 업 재킷(up-jacketing), 매트릭스 및 번들링(bundling) 물질은 각각의 가닥이 광섬유 리본, 광섬유 케이블 및 조합된 구조에서 함께 번들되어 코팅된 섬유의 각각의 가닥을 추가로 지지하고 보호할 수 있다. 게다가, 방사선 경화성 잉크는 광섬유의 각각의 가닥의 색 식별에 사용될 수 있다. 광섬유-관련된 물질의 모든

이들 유형은 방사선 경화성이고 코팅 및/또는 케이블 물질로서 사용될 수 있다.

- [0006] 방사선 경화성 내부 1차 코팅의 예는 코아디(Coady) 등의 미국특허 제 5,336,563 호에 개시되어 있고, 외부 1차 코팅(예컨대, 2차 코팅)의 예는 비숍(Bishop) 등의 미국특허 제 4,472,019 호에 개시되어 있다. 광섬유 코팅 기술의 추가적인 양태는 예를 들어, 줌(Szum)의 미국특허 제 5,595,820 호; 놀란(Nolan) 등의 미국특허 제 5,199,098 호; 우루티(Urruti) 등의 미국특허 제 4,923,915 호; 키무라(Kimura) 등의 미국특허 제 4,720,529 호; 및 테일러(Taylor) 등의 미국특허 제 4,474,830 호에 개시되어 있고, 인용된 특허들 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0007] 예시적인 방사선 경화성 코팅 조성물을 기재하고 청구하는, 하기 미국특허 출원들 전체를 본원에 참고로 인용한다: 2008년 9월 19일에 US 2008/0226916 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955935 호; 2008년 10월 23일에 US 2008/0241535 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955838 호; 2008년 9월 19일에 US 2008/0226912 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955547 호; 2008년 9월 19일에 US 2008/0226914 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955614 호; 2008년 9월 19일에 US 2008/0226913 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955604 호; 2008년 9월 25일에 US 2008/0233397 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955721 호; 2008년 9월 19일에 US 2008/0226911 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955525 호; 2008년 9월 19일에 US 2008/0226915 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955628 호; 및 2008년 9월 19일에 US 2008/0226909 호로 공개된, 2007년 12월 13일자 미국특허출원 제 11/955541 호.
- [0008] 방사선 경화성 코팅은 콘크리트 및 금속에 대한 코팅제로서 사용된다. 자외선 경화성 콘크리트 코팅은 예를 들어, 미국 네바다주 라스베가스의 웨스턴 카수아리나 라스베가스 호텔에서 2009년 2월 2일에 열린 "Coatings for Concrete Conference: "Coating the World of Concrete"에서 코팅 기술에 대한 연맹 중 시텍 인더스트리즈 인코퍼레이티드(Cytec Industries Inc., 미국 조지아주 스미르나 소재)의 조 안 아르세네우스(Jo Ann Arceneaux) 박사에 의해 발표된 "UV Curable Concrete Coatings"의 논문 및 2009년 1월/2월/3월 RADTECH 보고서에서 출간된 피터 티 웨이스만(Peter T. Weissman)에 의한 문헌["Field-Applied, UV-Curable Coatings for Concrete Flooring"]에서 논의되어 있다.
- [0009] 유브이올브 인스턴트 플루어 코팅(UVolve(등록상표) Instant Floor Coating, DSM에서 시판중임)은 하기 특징 및 이점을 갖는 콘크리트 바닥에 대해 고성능, 순간 경화 코팅 시스템이다:
- [0010] -- 즉시 교통, 심지어 지게차에 대해 허용하는 사실상 즉각적인 경화 능력;
- [0011] -- 생명 억제 또는 폐기물을 혼합하지 않고 담지 않는 일-요소 시스템;
- [0012] -- 먼지, 마모 및 화학 약품으로부터의 손상에 대하여 콘크리트를 보호하는 경화된 코팅; 및
- [0013] -- 특히 지게차 타이어 마크를 쉽게 지우는 경화된 유브이올브 인스턴트 플루어 코팅.
- [0014] 콘크리트 바닥에 대한 방사선 경화성 코팅의 사용은, 청소가 쉽기 때문에 설비 유지 비용이 더욱 적게 들 수 있음을 의미한다. 유브이올브(등록상표) 인스턴트 플루어 코팅은 VOC 및 용매가 없고 100% 고체이다. 유브이올브(등록상표) 인스턴트 플루어 코팅은 흠집 및 충격 내성이 우수한 고풍택 내구성 마무리로 경화한다. 이들은 세정 및 착색된 시스템 둘다에서 이용가능하고 유브이올브(등록상표) 인스턴트 플루어 코팅의 사용에 특별히 고안된 자외선 광 기계의 사용으로 즉시 경화한다. 이는 <http://www.uvolvecoatings.com>을 참고한다.
- [0015] 튜브 및 파이프에 대한 UVaCorr(등록상표) 내식성 자외선 코팅(UVaCorr(등록상표) 제품은 DSM에서 시판중임)은 튜브 및 파이프의 내식성을 향상시키기 위해 사용된 고성능 방사선 경화성 코팅 시스템이다. UVaCorr(등록상표) 코팅은 세정 및 착색된 코팅 둘다에서 이용가능하고 저장 및 운송 동안 튜브 및 파이프를 보호하기 위해 사용된다. 현재 벤자코브(Venjakob)(상표) 벤 스프레이 파이프 시스템(벤자코브의 상표)에서 사용하기 위해 공인된, UVaCorr(등록상표) 제품 라인은 하기 특징을 포함하는 종래의 용제형 및 수성형 튜브 및 파이프 코팅상에서 여러 성능 이점을 자랑한다: 고속 공정을 위한 즉시 경화; VOC가 없고 더욱 높게 인가된 범위의 100% 고체 코팅; 강화된 성능에 대한 더 나은 염 분무 내성; 및 에너지 요구가 감소된 더욱 작은 장비 공간. 이는 http://www.dsm.com/en_US/html/dsmduvention_tube.htm을 참고한다.
- [0016] 자외선 경화에서 경화 속도를 최대화하기 위해, 하나 이상의 광 개시제가 요구된다(광 개시제는 전자선 경화 방식에서 빠를 수 있다). 여러 광 개시제는 표면의 적합한 균형을 달성하기 위해 사용될 수 있고 경화를 통해 사용될 수 있다. 하나 초과의 광 개시제의 사용에 대한 추가의 논의는 미국특허 제 6,438,306 호 및 제 7,276,543

호를 참고한다. 하나 초과와 광 개시제가 본 발명의 방사선 경화성 조성물에 존재할 때, 광 개시제의 통상적인 부류가 유용한 것으로 밝혀졌다.

- [0017] 고체 모노-아실 포스핀 옥사이드 유형의 광 개시제, 예컨대, 바스프에서 시판중이고 비교적 빠른 경화 속도를 나타내는, 루시린(LUCIRIN)(상표) TPO(2,4,6-트라이메틸벤조일) 다이페닐 포스핀 옥사이드가 사용될 수 있다. 그러나, 고체인 시판중인 루시린(상표) TPO의 사용은 코팅 조성물에서 (예컨대, 노화 중) 원치 않는 결정화 효과를 야기할 수 있고, 이는 폐색을 야기할 수 있고 광학 투명성(광학 현미경 하에서 검출됨)의 손실을 야기할 수 있다.
- [0018] 특정 광 개시제는 특히, 광분해 노화 조건(예컨대, 자외선 또는 형광) 하에서 경화된 조성물의 장기 노화 동안, 황변을 야기한다고 공지되어 있다. 가열 또한 황변을 유도할 수 있다. 일반적으로 변색 및 특히 황변은 바람직하지 않고 업계에서 절대 반대된다. 따라서, 유해한 결정 효과가 결여되고 여전히 빠른 경화 효과를 갖지만, 황변을 야기할 수 있는 광 개시제는 가장 엄중한 업계의 요구를 충족시키지 않는다.
- [0019] 정제된 루시린(상표) TPO의 사용이 시도되었지만, 정제 단계는 비용이 많이 든다. 다른 고체 포스핀 옥사이드 광 개시제(예컨대, CGI 403, 시바(Ciba))는 감소된 양의 유해한 결정화 효과를 나타낼 수 있지만, 또한 더 느린 경화 속도를 가질 수 있다. 따라서, 빠른 경화 속도 및 양호한 광학 투명성 둘다를 제공할 수 있는 광 개시제의 제공이 바람직하다.
- [0020] 방사선 경화성 매질에 대한 다른 바람직한 성능 특징은 하기를 포함한다: 상온에서 액체이고 우수하게 코팅될 수 있도록 충분히 낮은 점도를 갖는 특성; 높은 경화율에서 양호한 생산성을 제공하는 특성; 충분한 강도 및 뛰어난 유연성을 갖는 특성; 광범위한 온도 변화 동안 매우 적은 물리적 변화를 나타내는 특성; 뛰어난 내열성 및 뛰어난 가수분해 내성을 갖는 특성; 경시적으로 물리적 변화가 거의 없는 뛰어난 장기간 신뢰성을 나타내는 특성; 산 및 알칼리와 같은 화학 제품에 뛰어난 내성을 나타내는 특성; 낮은 습기 및 물 흡수를 나타내는 특성; 경시적으로 가장 적은 변색을 보이는 뛰어난 광 내성을 나타내는 특성; 및 오일에 대한 높은 내성을 나타내는 특성. 게다가, 경화된 물질의 가공 속도에 대한 증가된 요구는 코팅 조성물이 안전한 방식으로 신속하게 경화하는 것이 필수적이도록 만든다. 따라서, 코팅 물질이 신속하게 경화하기 위해서는 빠르게 분해되는 광 개시제가 사용되어야 한다.
- [0021] 본원의 출원일 이전에 당업계는 이들의 모든 임계 특성의 우수한 균형을 제공하는 광 개시제를 인식하지 못하였다. 예를 들어, 다수의 포스핀 옥사이드 광 개시제가 예컨대, 러츠크(Rutsch) 등에 의해 미국특허 제 5,218,009 호 및 레파르드(Leppard) 등에 의해 미국특허 제 5,534,559 호에 개시되어 있다. 그러나, 이들 특허는 광 개시제의 임의의 특정 종이 상기한 문제를 해결하고 특성의 우수한 균형을 제공한다고 제안한 바 없다.
- [0022] 일본특허출원 공개 제 190712/1989 호는 빠른 경화에서 높은 생산성을 달성하는 광 경화가능한 수지 조성물로서 아실 포스핀 옥사이드를 포함하는 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 이 조성물은 광섬유 코팅 물질에 요구된 특성을 유지하면서 광섬유의 생산성을 충분히 증가시키기 위한 충분히 높은 비율에서 반드시 경화되지는 않는다.
- [0023] 비스-아실 포스핀 옥사이드를 포함하는 또 다른 조성물은 높은 비율에서 경화됨으로써 높은 생산성을 나타내는 광 경화성 수지 조성물로서 일본특허출원 공개 제 259642/1996 호에 제안되었다. 그러나, 이 일본특허출원에서 개시된 장쇄 지방족 기를 함유하는 비스-아실 포스핀 옥사이드는 수지 조성물에서 불량한 용해성을 갖고, 따라서 높은 경화 비율을 확보하기에 충분한 양으로 수지 조성물에서 용해될 수 없다.
- [0024] 미국특허 제 6,136,880 호 및 제 6,359,025 호, 스노우화이트(Snowwhite) 등에 의한 유럽특허출원 EP 0975693 호는 고체 비스-아실포스핀 옥사이드(BAPO) 유형 광 개시제를 포함하는 광섬유를 위한 방사선 경화성 코팅 조성물을 개시하고 있다.
- [0025] 비스-아실포스핀 옥사이드(즉, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드)(BAPO)는 에틸렌성 불포화된 화합물의 광-유도된 중합 반응의 방사선 경화성 조성물에서 매우 강력한 광 개시제이다. 이는 아실 포스핀 옥사이드, 예컨대, TPO 또는 TPO-L보다 더 높은 소광 계수를 갖고, 따라서 전형적으로 최고의 광 속도에 이른다. 그러나, BAPO는 여러가지의 단량체 및 올리고머에서 낮은 용해성을 갖는 고체이고, 이는 일부 출원에서 그것의 사용을 제한한다.
- [0026] 고체 BAPO의 결점을 설명하기 위한 시도에서, BAPO와 비스-아실포스핀(BAP)의 액체 광 개시제 혼합물이 보고되었다. 예를 들어, 2010년 5월 24일 월요일에 RADTECH 2010에서 발표된 키테크 테크놀로지의 치우(C. C. Chi

u)에 의한 문헌["Liquid Bis-Acylphosphine Oxide(BAPO) Photoinitiators"]을 참고한다.

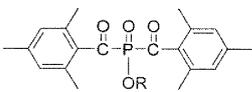
[0027] 치우의 문헌에서, BAPO 및 BAP의 액체 혼합물(총괄하여 "LMBAPO"로서 공지됨)이 기재되어 있다. 진술된 BAPO 및 BAP 광 개시제의 액체 혼합물(즉, LMBAPO)이 고체 BAPO에 유사한 필름 경화 특징을 가질지라도, LMBAPO는 불량한 화학적 안정성을 갖고, 이는 이것의 산업적 적용을 제한한다.

[0028] 따라서, 방사선 경화성 조성물에 대해 액체 상태에서 기존의 것을 포함하는, 임계 성능 특성의 균형을 나타내는 방사선 경화성 조성물에 적합한 광 개시제에 대한 충족되지 않은 요구가 남아있다.

발명의 내용

[0029] 첫번째 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드를 제공한다:

[0030] [화학식 I]



[0031]

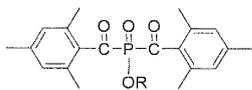
[0032] 상기 식에서,

[0033] R은 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 선택적으로 치환된다.

[0034] 두번째 양태에서, 본 발명은 상기 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드를 포함하는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

[0035] 세번째 양태에서, 본 발명은 20℃에서 액체인 하기 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드를 제공한다:

[0036] 화학식 I



[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] R은 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 선택적으로 치환된다.

[0040] 네번째 양태에서, 본 발명은 세번째 양태에 있어서 R이 C₁-C₆ 알킬이고, 바람직하게 R은 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸 및 헥실로 이루어진 군으로부터 선택되는 비스(아실)포스핀 옥사이드를 제공한다.

[0041] 다섯번째 양태에서, 본 발명은 세번째 양태에 있어서 R이 C₁-C₃ 알킬이고, 바람직하게 R은 메틸, 에틸 및 n-프로필로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게 R은 에틸인 비스(아실)포스핀 옥사이드를 제공한다.

[0042] 여섯번째 양태에서, 본 발명은 세번째 내지 다섯번째 양태 중 임의의 하나의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함하는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

[0043] 일곱번째 양태에서, 본 발명은 여섯번째 양태에 있어서 광섬유 코팅 조성물 및 콘크리트상에서 방사선 경화를 할 수 있는 코팅 조성물 및 금속상에서 방사선 경화를 할 수 있는 코팅 조성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

[0044] 여덟번째 양태에서, 본 발명은 일곱번째 양태에 있어서 1차 코팅, 2차 코팅, 잉크 코팅, 업 재킷 코팅, 완충제 코팅 및 매트릭스 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 광섬유 코팅 조성물을 제공한다.

[0045] 아홉번째 양태에서, 본 발명은 여섯번째 내지 여덟번째 양태 중 임의의 하나에 있어서 통상적인 자외선 광원에 의해 발생된 자외선 광에 의해 경화할 수 있는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

[0046] 열번째 양태에서, 본 발명은 여섯번째 내지 아홉번째 양태 중 임의의 하나에 있어서 발광 다이오드(LED) 광원에

의해 발생된 광에 의해 경화할 수 있는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

- [0047] 열한번째 양태에서, 본 발명은 여섯번째 내지 열번째 양태 중 임의의 하나에 있어서 하나 이상의 추가의 광 개시제를 추가로 포함하는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0048] 열두번째 양태에서, 본 발명은 열한번째 양태에 있어서 하나 이상의 추가의 광 개시제가 20℃에서 고체인 광 개시제 및 20℃에서 액체인 광 개시제로 이루어진 균으로부터 선택되는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0049] 열세번째 양태에서, 본 발명은 열두번째 양태에 있어서 고체 광 개시제가 4-메틸 벤조페논, p-페닐 벤조페논, 4,4'-비스(다이메틸아미노) 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸 다이페닐설파이드, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 벤조페논, 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸 프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세트페논, 4-2-하이드록시에톡시) 페닐-(2-프로필) 케톤, 캄포르퀴논 및 2,4,6-트라이메틸벤조페논으로 이루어진 균으로부터 선택되는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0050] 열네번째 양태에서, 본 발명은 열두번째 양태에 있어서 액체 광 개시제가 2,4,6-(트라이메틸벤조일 에톡시, 페닐 포스핀) 옥사이드, 다이에톡시 아세트페논, 2-하이드록시 2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 메틸 페닐글리옥실레이트 및 아크릴화된 벤조페논으로 이루어진 균으로부터 선택되는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0051] 열다섯번째 양태에서, 본 발명은 열두번째 양태에 있어서 하나 이상의 추가의 광 개시제가 비스(아실)포스핀인 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0052] 열여섯번째 양태에서, 본 발명은 열두번째 양태에 있어서 하나 이상의 추가의 광 개시제가 안정화된 비스(아실)포스핀인 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 본원의 전반에 걸쳐, 하기 약어는 지시된 의미를 갖는다:

A-189	모멘티브(Momentive)에서 시판중인, γ -머캅토프로필 트라이메톡시실란
ACCLAIM 4200	바이엘(Bayer)에서 시판중인, 폴리프로필렌 글리콜(분자량=4200)
BAP	비스(아실)포스핀
BAPO	비스(아실)포스핀 옥사이드
BHT	피츠 켈(Fitz Chem)에서 시판중인, 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀
DBTDL	오엠지 아메리카스(OMG Americas)에서 시판중인, 다이부틸 틴 디라우레이트
HEA	바스프(BASF)에서 시판중인, 하이드록시에틸 아크릴레이트
이르카큐어 819	시바 스페셜티 케미칼스(현재 바스프 소유임)에서 시판중인, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드
이르가녹스 1035	시바 인코포레이티드(Ciba, Inc., 현재 바스프 소유임)에서 시판중인, 티오다이에틸렌 비스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트
LMBAPO	비스(아실)포스핀 옥사이드 및 비스(아실)포스핀의 혼합물
몬두르 TDS	바이엘에서 시판중인, 톨루엔 다이이소시아네이트의 100% 2,4-이성질체
SR-339A	2-페녹시에틸 아크릴레이트
SR-349	사르토머(Sartomer)에서 시판중인, 에톡실화된 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트
SR-504D	사르토머에서 시판중인, 에톡실화된 노닐 페놀 아크릴레이트
티누빈 123	시바 인코포레이티드(현재 BASF 소유임)에서 시판중인, 비스(1-옥틸 옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트
TPO	2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐 포스핀 옥사이드
TPO-L	2,4,6-(트라이메틸벤조일 에톡시, 페닐 포스핀)옥사이드

- [0054]
- [0055] 본 명세서에서는 당업자에게 널리 공지된 다수의 용어가 사용된다. 그럼에도 불구하고, 명료함을 위해 다수의 용어가 정의된다.
- [0056] 본원에 사용된 용어 "치환되지 않은"은 치환기가 없거나 유일한 치환기가 수소임을 의미한다.
- [0057] "아실"은 알킬-CO- 기 또는 아릴-CO- 기(이때, 알킬 또는 아릴 기는 본원에 기재된 바와 같다)를 의미하고 아실의 예로는 아세틸 및 벤조일이 포함된다. 알킬 기는 바람직하게 C₁-C₆ 알킬이거나 선택적으로 치환된 아릴 기이다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다.

- [0058] "알콕시"는 -O-알킬 기(이때, 알킬은 본원에 정의된 바와 같다)를 지칭한다. 바람직하게 알콕시는 C₁-C₆ 알콕시이다. 알콕시의 예로는 비제한적으로, 메톡시 및 에톡시가 포함된다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다.
- [0059] 기 또는 기의 부분으로서의 "알킬"은, 달리 명시하지 않으면, 직쇄형 또는 분지쇄형 지방족 탄화수소 기, 바람직하게는 C₁-C₁₈ 알킬, 더욱 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬, 더욱더 바람직하게는 C₁-C₉ 알킬, 가장 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬을 지칭한다. 적합한 직쇄형 및 분지쇄형 C₁-C₆ 알킬 치환기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸 및 헥실 등이 포함된다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다.
- [0060] "알킬티오"는 -SR 기(이때, R은 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기이다)를 지칭한다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다.
- [0061] 기 또는 기의 부분으로서의 "아릴"은 (i) 바람직하게는 고리 당 5 내지 12개의 원자를 갖는, 선택적으로 치환된 단환식 또는 융합된 다환식, 방향족 탄소환식(고리 원자를 갖는 고리 구조는 모두 탄소임), 예컨대 페닐, 나프틸; (ii) 페닐 및 C₅-C₇ 사이클로알킬 또는 C₅-C₇ 사이클로알케닐 기가 서로 융합되어 환형 구조, 예컨대, 테트라하이드로나프틸, 인데닐 또는 인다닐을 형성하는, 선택적으로 치환된 부분적으로 포화된 이환식 방향족 탄소환식 잔기를 나타낸다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다. 다른 예시적인 아릴 기는 본원에 기재된 바와 같다.
- [0062] "할로젠"은 염소, 불소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.
- [0063] "헤테로알킬"은 직쇄형 알킬 기 또는 분지쇄형 알킬 기를 나타내고, 바람직하게는 쇠에 2 내지 14개의 탄소, 더욱 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소를 갖고, 하나 이상이 S, O, P 및 N으로부터 선택된 헤테로원자에 의해 치환된다. 예시적인 헤테로알킬은 알킬 에터, 2차 및 3차 알킬 아민, 아마이드, 알킬 설파이드 등을 포함한다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 가교 기와 관련하여 사용된 정상쇄에 대한 언급은 가교 기의 2개의 말단 위치를 연결하는 원자의 직접 쇠를 지칭한다.
- [0064] 단독으로 또는 기의 부분으로 사용된 "헤테로아릴"은 방향족 고리에서 고리 원자로서 하나 이상의 헤테로원자를 갖고 고리 원자의 나머지가 탄소 원자인 방향족 고리(바람직하게는 5 또는 6원 방향족 고리)를 함유하는 기를 지칭한다. 적합한 헤테로원자는 질소, 산소 및 황을 포함한다. 헤테로아릴의 예는 티오펜, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 나프토[2,3-b]티오펜, 푸란, 이소인돌리진, 잔톨렌, 페녹사틴, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 인돌, 이소인돌, 1H-인다졸, 퓨린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴놀살린, 시놀린, 카바졸, 페난트리딘, 아크리딘, 페나진, 티아졸, 이소티아졸, 페노티아진, 옥사졸, 이소옥사졸, 푸라잔, 페녹사진, 2-, 3- 또는 4-피리딜, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 8-퀴놀릴, 1-, 3-, 4- 또는 5-이소퀴놀리닐, 1-, 2- 또는 3-인돌릴, 및 2- 또는 3-티에닐을 포함한다. 상기 기는 말단 기 또는 가교 기일 수 있다.
- [0065] 본 출원인은 20°C에서 액체인 하기 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드를 발견하였다:
- [0066] 화학식 I
-
- [0067]
- [0068] 상기 식에서,
- [0069] R은 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 선택적으로 치환된다.
- [0070] 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드를 갖는 경우 고체 광 개시제의 결점을 피한다.
- [0071] 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드 광 개시제는 액체이고, 그 때문에 고체 광 개시제의 결점을 피한다(예컨대, 시바(현재 바스프에 의해 소유됨)에 의해 이르가큐어(등록상표) 819로서 시판중인 BAPO). 예를 들어, 본 발명의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드 광 개시제는 취급의 용이성, 수지 및 안료와 양호한 혼화성, 결정화 문제점의 결여 및 미세 먼지 유해물이 없음을 나타낸다.
- [0072] 본 출원인은 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 광 개시제가 방사선 경화성 광섬유 코팅 조성물, 및 콘크리트상

에서 방사선 경화할 수 있는 방사선 경화성 코팅 조성물 및 금속상에서 방사선 경화할 수 있는 방사선 경화성 코팅 조성물로 혼입될 수 있음을 발견하였다.

[0073] 본 발명의 양태의 유지에서, 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드에서 R 기는 C₁-C₁₈ 알킬이고, 이때 R은 선택적으로 치환된다.

[0074] 본 출원인은 선택적으로 치환된 C₁-C₁₈ 알킬 기를 포함하는 화학식 I의 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드가 액체 상태에서 광 개시제를 제공함을 발견하였다.

[0075] 일부 양태에서, 화학식 I의 화합물의 R 기는 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환된다. 적합한 치환기는 예를 들어, 알킬 기, 아릴 기(예컨대, 페닐), 헤테로알킬 기 및 헤테로아릴 기를 포함한다. 예시적으로, 아릴 기가 페닐일 때, 페닐 기는 하기 구조를 가질 수 있다:



[0076] 상기 식에서, 각각의 치환기 A_n은 독립적으로 수소, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알킬아릴, C₁-C₆ 알콕시, C₅-C₁₀ 아릴, 알킬아릴옥시, 알킬옥시아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 헤테로알콕시 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 치환기일 수 있고, 이때, n은 페닐 고리에서 A 치환기의 수를 나타내고 n은 0 내지 5의 정수(즉, 페닐 기에서 치환 부위의 최대 수), 즉, 적절하게 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라- 또는 펜타-치환된다. 더욱이, 페닐 기는 임의의 적합한 위치에서 선택적으로 치환된, 예를 들어, 오르토-, 메타-, 파라-치환된다.

[0078] 당업자는 n의 값이 치환기에 따라 변함을 인식한다.

[0079] R 기가 치환된 양태에서, 각각의 치환기는 독립적으로 수소, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알킬아릴, C₁-C₆ 알콕시, C₅-C₁₀ 아릴, 알킬아릴옥시, 알킬옥시아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴 및 헤테로알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 치환기일 수 있고, n은 적절하게 1 내지 치환 부위의 최대 수이다.

[0080] 적합한 C₁-C₆ 알킬 치환기는 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오-펜틸, 헥실, 이소헥실, sec-헥실, 네오-헥실 등을 포함하는, 선형 및 분지형 C₁-C₆ 알킬 기를 포함한다.

[0081] 추가적으로 예를 들면, 적합한 치환기는 비제한적으로, 할로겐, 니트릴 기 및 카보닐 기를 포함하는, 전자 끌기 (electron withdrawing) 기를 포함한다. 더욱이, 적합한 치환기는 또한 비제한적으로, 하이드록시 기 및 치환된 아미노 기(예컨대, R이 알킬 기인 -NHR 및 -NHR₂)를 포함하는 아미노 기를 포함하는, 전자 방출 (electron releasing) 기를 포함한다.

[0082] 적합한 아릴 기 및 헤테로아릴 기는 페닐 기, 나프틸 기, 안트라세닐 기, 푸라닐 기, 벤조푸라닐 기, 이소벤조푸라닐 기, 피롤릴 기, 피리딜 기, 피라지닐 기, 피리미디닐 기, 피리다지닐 기, 인돌릴 기, 이소인돌릴 기, 이미다졸릴 기, 피라졸릴 기, 퀴놀리닐 기, 이소퀴놀리닐 기, 퀴녹살리닐 기, 퀴나졸리닐 기, 시놀리닐 기, 티오페닐 기, 벤조티오펜 기, 아크리디닐 기, 벤즈이미다졸릴 기, 인다졸릴 기, 벤즈옥사졸릴 기, 벤즈이속사졸릴 기, 벤조티아졸릴 기, 퓨리닐 기 및 벤조[c]티오펜 기를 포함한다.

[0083] 일 양태에서, 아릴 기는 페닐 기, 나프틸 기 또는 안트라세닐 기이다.

[0084] 일 양태에서, 아릴 기 및/또는 헤테로아릴 기는 치환된다. 예를 들어, 예시적으로 치환된 아릴 기는 치환된 페닐 기이다. 적합한 치환된 페닐 기는 메틸페닐 기, 에틸페닐 기, 다이메틸페닐 기, 트라이알킬페닐 기, 이소프로필페닐 기, t-부틸 페닐 기, 메톡시 페닐 기, 다이메톡시페닐 기, 에톡시 페닐 기, 다이에톡시 페닐 기, 이소프로폭시 페닐 기 및 티오메톡시 페닐 기를 포함한다.

[0085] 일 양태에서, 트라이알킬페닐 기는 트라이메틸페닐 기이다.

[0086] 또 다른 양태에서, 트라이메틸페닐 기는 2,4,6-트라이메틸페닐 기이다.

[0087] 적합한 알킬 기는 당업자에게 공지된 바와 같이, C₁-C₁₈ 알킬 기, C₁-C₁₂ 알킬 기, C₁-C₉ 알킬 기, C₁-C₆ 알킬 기 및 C₁-C₃ 알킬 기를 포함한다.

[0088] 적합한 헤테로알킬 기는 알콕시 기 또는 알킬티오 기를 포함하고, 상기 알콕시 또는 알킬티오 기는 선택적으로 치환된다.

[0089] 일 양태에서, 헤테로알킬 기는 알콕시 기이다. 적합한 알콕시 기는, 예를 들어, C₁-C₁₈ 알콕시 기를 포함한다. 일 양태에서, 알콕시 기는 C₁-C₁₂ 알콕시 기, C₁-C₉ 알콕시 기, C₁-C₆ 알콕시 기 또는 C₁-C₃ 알콕시 기로부터 선택된다. 예시적인 알콕시 기는 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 옥톡시, 노녹시, 데톡시, 운데톡시 및 도데톡시를 포함한다.

[0090] 일 양태에서, 헤테로알킬 기는 알킬티오 기이다. 예시적인 알킬티오 기는, 예를 들어, C₁-C₆ 알킬티오, 예컨대, 메틸티오, 에틸티오 및 프로필티오를 포함한다. 일 양태에서, 알킬티오 기는 C₁-C₁₈ 알킬티오이다.

[0091] 본 발명의 비스(아실)포스핀 옥사이드는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법을 사용하여 합성될 수 있다. 제안된 합성 반응식은 본원의 반응식 1에서 설명된다. 특정 합성에 한정하지 않고, 본 발명의 비스(아실)포스핀 옥사이드는 고체 BAPO (1)를 본 발명의 예시적인 비스(아실)포스핀 옥사이드(예컨대, 화합물 (2); 반응식 1)로 전환함으로써 제조될 수 있다:

[0092] [반응식 1]



[0093]

[0094] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본원에 기재된 비스(아실)포스핀 옥사이드를 포함하는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.

[0095] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함한다. 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 자유 라디칼 중합가능한 성분으로서 아크릴레이트 기를 전형적으로 포함한다. 다른 적합한 자유 라디칼 중합가능한 성분은 예를 들어, 메트아크릴레이트, 아크릴아미드, 메트아크릴아미드, 비닐 아미드, 비닐 에터 기 및 당업자에게 공지된 다른 에틸렌계 불포화 잔기를 포함한다.

[0096] 일 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함하는 방사선 경화성 광섬유 코팅 조성물을 제공한다. 본 발명의 광섬유 코팅 조성물은 임의의 적합한 광섬유 코팅 조성물일 수 있다. 일 양태에서, 광섬유 코팅 조성물은 1차 코팅, 2차 코팅, 잉크 코팅, 업 재킷 코팅, 완충제 코팅 및 매트릭스 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0097] 또 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함하는, 콘크리트상에서 방사선 경화할 수 있는 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공한다.

[0098] 콘크리트에 대해 시판중인 방사선 경화성 코팅 조성물은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, <http://www.uvoIvecoat ings.com/>을 참고한다.

[0099] 또 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 비스(아실)포스핀 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분을 포함하는, 금속상에서 방사선 경화할 수 있는 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공한다.

[0100] 금속에 대해 통상적인 코팅 조성물은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, http://www.dsm.com/en_US/html/dsmd/uvention_tube.htm을 참고한다.

[0101] 일 양태에서, 본 발명은 방사선 경화성 광섬유 코팅 조성물 또는 콘크리트상에서 방사선 경화할 수 있는 방사선 코팅 조성물 및 금속상에서 방사선 경화할 수 있는 코팅 조성물을 제공하고, 이때 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 성분 및 2개 이상의 광 개시제의 조합으로 이루어지거나 이를 포함하고, 상기 하나 이상의 광 개시제는 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 통상적인 광 개시제(예컨대, 2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드이다.

[0102] 본 발명의 양태의 유지에서, 방사선 경화성 조성물은 액체이다. 일 양태에서, 화학식 I의 비스(아실)포스핀 옥사이드 및 통상적인 광 개시제의 조합은 약 15°C 초과 온도에서 액체이다.

- [0103] 본원에서 사용된 용어 "약"은 언급된 값의 $\pm 10\%$ 를 의미한다.
- [0104] 본 발명의 방사선 경화성 코팅 조성물은 통상적인 자외선 광에 의해 경화되도록 고안된다. 그러나, LED 광을 사용하여 본 발명의 코팅 조성물을 경화하도록 고안되는 것이 바람직하다. 본 출원인은 LED원에 의해 발생된 광에 의해 경화될 수 있는 고안된 코팅 조성물을 갖는다.
- [0105] 광섬유에 인가된 방사선 경화성 코팅을 경화하기에 적합한 자외선을 배출하기 위한 자외선 수는 아크 램프의 사용이 널리 공지되어 있다. 자외선 아크 램프는 경화를 유발하는 자외선을 발생시키기 위한 불활성 기체(예컨대, 아르곤) 환경 안에 남아 있는 수은을 자극하기 위해 전기 아크를 사용함으로써 광을 배출한다. 다르게는, 마이크로파 에너지는 또한 자외선을 발생시키기 위한 불활성 기체 매질에서 수은 램프를 자극하기 위해 사용될 수 있다. 본원의 전반을 통해, 아크 자극된 수은 램프 및 마이크로파 자극된 수은 램프, 및 다양한 첨가제(철 금속, 갈륨 등)가 더해진 이들 수은 램프의 개질된 형태는 수은 램프로서 확인된다.
- [0106] 그러나, 방사선원으로서 자외선 수은 램프의 사용은 수은으로부터의 환경에 대한 우려 및 부산물로서 오존의 발생을 포함하는 여러 단점을 갖는다. 추가로, 수은 램프는 LED와 비교하여, 낮은 에너지 전환 비율, 예열 시간의 요구, 작동하는 동안 열의 발생 및 다량의 에너지 소비를 전형적으로 갖는다. 코팅된 광섬유의 제조에서, 코팅이 휘발성 물질의 존재를 피하도록 제형화되지 않은 경우, 이들 휘발성 물질은 여기되고 석영 튜브 표면에 증착될 수 있어, 액체 코팅의 고체로의 경화를 억제하는 유리섬유상에서 액체 코팅에 방사선 처리가 되지 않도록 자외선을 차단한다는 점에서 자외선 수은 램프에 의해 발생된 열은 액체 코팅에 부정적인 영향을 끼칠 수 있다. 게다가, 수은 램프는 자외선 외에도 광범위한 스펙트럼의 출력에 의해 특성화되고, 그 대부분은 경화에 유용하지 않고 기관에 손상을 줄 수 있고 인명 피해를 나타낼 수 있다. 따라서, 대안적인 방사선원이 조사되고 있다.
- [0107] LED는 광을 발생시키기 위해 전장 발광의 현상을 사용하는 반도체 장치이다. LED는 전압이 인가되었을 때, 음전자와 함께 결합하는 양공으로서 광을 배출할 수 있는 p-n 접합을 만들기 위해 불순물로 도핑된 반도체 물질로 이루어진다. 배출된 광의 파장은 반도체의 활성 영역에서 사용된 물질에 의해 결정된다. LED의 반도체에서 사용된 전형적인 물질은 예를 들어, 주기율표의 13족(III) 및 15족(V)으로부터의 원소를 포함한다. 이들 반도체는 III-V 반도체로서 지칭되고, 예를 들어, GaAs, GaP, GaAsP, AlGaAs, InGaAsP, AlGaInP 및 InGaN 반도체를 포함한다. LED에서 사용된 반도체의 다른 예는 14족(IV-IV 반도체) 및 12족 내지 16족(II-VI)으로부터의 화합물을 포함한다. 물질의 선택은 목적인 배출 파장, 성능 파라미터 및 비용을 포함하는 다양한 인자에 기초한다.
- [0108] 초기 LED는 적외선(IR) 방사선 및 저강도 적색광을 배출하기 위해 갈륨 비소화물(GaAs)을 사용했다. 물질 과학에서 진보는 가시 광선 및 자외선의 다른 색상을 포함하는, 고강도 및 단파장을 갖는 광을 배출할 수 있는 LED의 발전으로 이어진다. 약 100 nm의 낮은 광으로부터 약 900 nm의 높은 광까지 어디서든 광을 배출하는 LED를 만드는 것이 가능하다. 현재, 공지된 LED 자외선 광원은 약 300 nm 내지 약 475 nm의 파장에서 광을 배출하고 365 nm, 390 nm 및 395 nm에서 스펙트럼 출력의 통상적인 피크를 갖는다. 캠브리지 유니버시티 프레스(Cambridge University Press)에 의해 출간된 교재["Light-Emitting Diodes", E. Fred Schubert, 2nd Edition, © E. Fred Schubert 2006]를 참고한다. 코팅 조성물 경화에 LED 램프를 사용하였을 때, 광 개시제는 LED 램프에 의해 배출된 광의 파장에 반응하도록 선택된 코팅 조성물이다.
- [0109] LED 램프는 경화 제품 중 수은 램프에 비해 장점을 제공한다. 예를 들어, LED 램프는 자외선 광을 발생시키기 위해 수은을 사용하지 않고 수은 자외선 아크 램프보다 전형적으로 작다. 게다가, LED 램프는 LED 램프의 낮은 에너지 소비에 기여하는, 예열 시간을 필요로 하지 않는 순간 온/오프 공급원이다. LED 램프는 또한 높은 에너지 전환 효율로 훨씬 더 적은 열을 발생시키고, 더 긴 램프 수명을 갖고, LED에서 사용된 반도체 물질의 선택에 의해 결정된 광의 목적인 파장을 배출하는 본질적으로 단색광이다.
- [0110] 여러 제조업체들은 상업적인 경화 제품을 위한 LED 램프를 제공한다. 예를 들어, 포션 테크놀로지(Phoseon Technology), 서밋트 유브이(Summit UV), 호놀 유브이 아메리카 인코포레이티드(Honle UV America, Inc.), 아이에스티 메츠 게엠베하(IST Metz GmbH), 젠톤 인터내셔널 리미티드(Jenton International Ltd.), 루미오스 솔루션스 리미티드(Lumios Solutions Ltd.), 솔리드 유브이 인코포레이티드(Solid UV Inc.), 서울 옵토디바이스 캄파니 리미티드(Seoul Optodevice Co., Ltd.), 스펙트로닉스 코포레이션(Spectronics Corporation), 루미너스 디바이시스 인코포레이티드(Luminus Devices Inc.) 및 클리어스톤 테크놀로지스(Clearstone Technologies)는 잉크-젯 프린트 조성물, PVC 바닥 코팅 조성물, 금속 코팅 조성물, 플라스틱 코팅 조성물 및 접착성 조성물을 경화하기 위해 현재 LED 램프를 제공하는 일부 제조업체이다.

- [0111] 광섬유에 대한 방사선 경화성 코팅의 LED 경화는 "D1429 BT LED Curing of Radiation Curable Optical Fiber Coating Compositions"라는 발명의 명칭의 2009년 12월 17일자 미국특허출원 제 61/287567 호 및 2010년 12월 16일자 PCT 특허출원 제 PCT/US2010/6065 호에 기재 및 청구되어 있고, 인용된 문헌은 모두 전체로 참고로서 본원에 혼입된다.
- [0112] 일 양태에서, 본 발명은 통상적인 자외선 광원에 의해 발생된 자외선 광에 의해 경화될 수 있는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0113] 또 다른 양태에서, 본 발명은 LED 광원에 의해 발생된 광에 의해 경화될 수 있는 방사선 경화성 조성물을 제공한다.
- [0114] 일 양태에서, 본 발명은 방사선 경화성 광섬유 코팅 조성물을 제공한다. 본원에 기재된 "광섬유" 코팅은 1차 코팅(즉, 내부 1차 코팅), 2차 코팅(즉, 외부 1차 코팅), 잉크 코팅, 업 재킷 코팅, 매트릭스 코팅 및 케이בל(번들링) 물질을 지칭한다. 본 발명의 광섬유 코팅 조성물은 하나 이상의 방사선 경화성 올리고머, 하나 이상의 방사선 경화성 단량체 희석제, 하나 이상의 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 광 개시제 및 첨가제로 이루어지거나 이를 포함한다. 방사선 경화성 광섬유 코팅 조성물의 상세 사항은 예를 들어, 스노우 화이트 등의 미국특허 제 6,136,880 호(이는 전체로 참고로서 본원에 혼입된다)에 기재되어 있다.
- [0115] 방사선 경화성 내부 1차 코팅의 예는 코아디 등에 의한 미국특허 제 5,336,563 호에 개시되어 있고 외부 1차 코팅(예컨대, 2차 코팅)의 예는 비숍 등에 의한 미국특허 제 4,472,019 호에 개시되어 있다. 광섬유 코팅 기술의 추가의 양태는 예를 들어, 줍에 의한 미국특허 제 5,595,820 호; 놀란 등에 의한 제 5,199,098 호; 우루티 등에 의한 제 4,923,915 호; 키무라 등에 의한 제 4,720,529 호; 및 테일러 등에 의한 제 4,474,830 호에 개시되어 있고, 인용된 문헌 각각은 전체로 참고로서 본원에 혼입된다.
- [0116] 문헌["UV-CURED POLYURETHANE-ACRYLIC COMPOSITIONS AS HARD EXTERNAL LAYERS OF TWO-LAYER PROTECTIVE COATINGS FOR OPTICAL FIBRES", W. Podkoscielny, B. Tarasiuk, Polim.Tworz.Wielk, Vol. 41, Nos. 7/8, p. 448-55, 1996, NDN-131-0123-9398-2]은 자외선-경화된 우레탄-아크릴 올리고머의 합성의 최적화에 대한 연구 및 광섬유에 대한 경질 보호 코팅으로서 그들의 용도를 기재하고 있다. 폴란드산 올리고에터롤, 다이에틸렌 글리콜, 톨루엔 다이이소시아네이트(Izocyn T-80) 및 이소포론 다이이소시아네이트뿐만 아니라 하이드록시에틸 및 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트가 합성을 위해 사용되었다. 활성 희석제(부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 1,4-부탄다이올 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물) 및 광 개시제로서 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논이 중합-활성 이중 결합을 갖는 이들 우레탄-아크릴 올리고머에 첨가되었다. 조성물은 무산소 대기 중에 자외선 방사능 처리되었다. 조성물의 IR 스펙트럼이 기록되었고, 일부 물리적, 화학적 및 기계적 특성(밀도, 분자량, 온도의 함수로서의 점도, 굴절률, 겔 함량, 유리 전이 온도, 쇼어 경도(Shore hardness), 영률(Young's modulus), 인장 강도, 파단 연신율, 내열성 및 수증기 확산 계수)이 경화 전 및 후에 측정되었다.
- [0117] 문헌["PROPERTIES OF ULTRAVIOLET CURABLE POLYURETHANE-ACRYLATES", M. Koshiba; K. K. S. Hwang; S. K. Foley; D. J. Yarusso; and S. L. Cooper, J. Mat. Sci., 17, No. 5, May 1982, p. 1447-58; NDN-131-0063-1179-2]은 이소포론 다이이소시아네이트 및 TDI에 기초한 자외선 경화된 폴리우레탄-아크릴레이트의 화학적 구조와 물리적 성질 사이의 관계로 이루어진 연구를 기재하고 있다. 2개 시스템이 연질 분질 분자량 및 교차 연결제 함량의 변화로 제조되었다. 기계적 동역학 시험 결과는 연질 분질 분자량에 따라 수득될 수 있는 1상 물질 또는 2상 물질을 나타내었다. 후자의 증가에 따라, 폴리를 Tg가 더욱 낮은 온도로 이동되었다. N-비닐 피롤리돈(NVP) 또는 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(PECDA)를 사용하는 증가는 영률 및 극한 인장 강도에서 증가를 야기하였다. NVP 교차 연결은 2상 물질에서 인성을 증가시키고 고온 Tg 피크를 더 높은 온도로 이동시켰지만, PEGDA는 이들 효과를 갖지 않았다. 2개 시스템의 인장 특성은 일반적으로 유사하였다.
- [0118] 광섬유에서 사용하기 위한 방사선 경화성 코팅의 제조에서 전형적으로 이소시아네이트가 우레탄 올리고머를 제조하기 위해 사용된다. 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.(DSM IP Assets B.V.)에게 양도된, 2006년 11월 14일자 등록특허 제 7,135,229 호(발명의 명칭: RADIATION-CURABLE COATING COMPOSITION(컬럼 7, 10 내지 32행)를 비롯한 많은 참고문헌에서, 당해 분야의 숙련자에게 우레탄 올리고머의 합성 방법이 교시되어 있다: 본 발명의 조성물의 제조에 사용하기 적합한 폴리이소시아네이트는 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있고, 다이이소시아네이트, 예컨대, 2,4-톨루엔 다이이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이이소시아네이트, 1,3-자일렌 다이이소시아네이트, 1,4-자일렌 다이이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이이소시아네이트, m-페닐렌 다이이소시아네이트, p-페닐렌 다이이소시아네이트, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트, 3,3'-다이메틸페닐렌 다이이소시아네이트, 4,4'-바이페닐렌 다이이소시아네이트, 1,6-헥산

다이이소시아네이트, 이소포론 다이이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-사이클로헥실)이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트-에틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐 다이이소시아네이트, 4-다이페닐프로판 다이이소시아네이트, 리신 다이이소시아네이트, 수소화된 다이페닐메탄 다이이소시아네이트, 수소화된 자일릴렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌 다이이소시아네이트 및 2,5(또는 6)-비스(이소시아네이트메틸)-바이사이클로[2.2.1]헵탄을 포함한다. 이들 다이이소시아네이트 중에서, 2,4-톨루엔 다이이소시아네이트, 이소포론 다이이소시아네이트, 자일릴렌 다이이소시아네이트 및 메틸렌 비스(4-사이클로헥실)이소시아네이트가 특히 바람직하다. 이들 다이이소시아네이트 화합물은 개별적으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용된다.

[0119] 이들 조성물 중 대부분에서, 반응성 말단 및 중합체 골격을 갖는 우레탄 올리고머가 사용된다. 추가로, 상기 조성물은 반응성 희석제, 조성물을 자외선-경화성으로 만드는 광 개시제 및 다른 적합한 첨가제를 일반적으로 포함한다.

[0120] PCT 특허출원공개 제 WO 2205/026228 A1 호(공개일: 2004년 9월 17일, 발명의 명칭: Curable Liquid Resin Composition, 발명자: Sugimoto, Kamo, Shigemoto, Komiya 및 Steeman)는 (A) 폴리올로부터 유래하는 구조 및 800 g/몰 이상, 6000 g/몰 미만의 수 평균 분자량을 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트, 및 (B) 폴리올로부터 유래하는 구조 및 6000 g/몰 이상, 20,000 g/몰 미만의 수 평균 분자량을 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함 하되 성분 (A) 및 성분 (B)의 총량이 경화성 액체 수지 조성물의 20 내지 95 중량%이고 성분 (B)의 함량이 성분 (A) 및 성분 (B)의 총량의 0.1 내지 30 중량%인 경화성 액체 수지 조성물을 기재 및 청구하고 있다.

[0121] 많은 물질이 우레탄 올리고머에 대한 중합체 골격으로서 사용하기 위해 제안되었다. 예를 들어, 폴리올, 예컨대, 탄화수소 폴리올, 폴리에터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및 폴리에스터 폴리올이 우레탄 올리고머에서 사용되었다. 폴리에스터 폴리올은 골격에 맞추어서 코팅의 특성을 맞추기 위해 그들의 상업적인 이용가능성, 산화 안정성 및 용융성 때문에 특히 매력적이다. 우레탄 아크릴레이트 올리고머에서 골격 중합체로서 폴리에스터 폴리올의 사용은 예를 들어, 미국특허 제 5,146,531 호, 제 6,023,547 호, 제 6,584,263 호, 제 6,707,977 호, 제 6,775,451 호 및 제 6,862,392 호, 및 유럽특허 제 539 030 A 호에 기재되어 있다.

[0122] 우레탄 전구체의 비용, 사용 및 처리에 대한 고려는 코팅 조성물에서 무우레탄 올리고머의 사용으로 이어진다. 예를 들어, 무우레탄 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머가 광 유리섬유에 대해 방사선 경화성 코팅 조성물에서 사용되었다. 일본특허 제 57-092552 호(니토 일렉트릭(Nitto Electric))는 폴리에스터 골격이 300 이상의 평균 분자량을 갖는 폴리에스터 다이(메트)아크릴레이트를 포함하는 모든 광 유리섬유 코팅 물질을 개시하고 있다. 독일특허출원 제 04 12 68 60 A1 호(바이엘)는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 반응성 희석제로서 2-(N-부틸-카바밀)에틸 아크릴레이트 및 광 개시제로서 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온으로 이루어진 3개의 섬유 리본에 대한 매트릭스 물질을 개시하고 있다. 일본특허출원 제 10-243227 호(공개 번호 제 2000-072821 호)는 2개의 이산 또는 무수물로 말단-캡핑되고 하이드록시 에틸 아크릴레이트로 종결된 폴리에터 다이올로 이루어진 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 액체 경화성 수지 조성물을 개시하고 있다. 미국특허 제 6,714,712 B2 호는 폴리산 잔기 또는 이의 무수물을 포함하는 폴리에스터 및/또는 알키드 (메트)아크릴레이트 올리고머, 선택적으로 반응성 희석제 및 선택적으로 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물을 개시하고 있다. 또한, 문헌["New Intramolecular Effect Observed for Polyesters: An Anomeric Effect," Mark D. Soucek and Aaron H. Johnson, JCT Research, Vol. 1, No. 2, p. 111 (April 2004)]은 가수분해 내성에 대한 헥사하이드로프탈산의 용도를 개시하고 있다.

[0123] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 하나 초과와 광 개시제를 포함할 수 있다. 화학식 I의 액체 비스(아실)포스핀 옥사이드에 더하여, 방사선 경화성 조성물은 임의의 적합한 광 개시제를 추가로 포함할 수 있다. 포함될 수 있는 예시적인 고체 비스(아실)포스핀 옥사이드는, 예를 들어, 비스-(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(이하 "BTBPO"로서 약칭됨); 비스-(2,6-다이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드; 비스(벤조일)페닐포스핀 옥사이드; 비스-(2,6-다이메톡시벤조일) 페닐포스핀 옥사이드; 및 비스 벤조일 (2,4,6-트라이메틸)페닐포스핀 옥사이드이다.

[0124] 화학식 I로 표시되는 것 이외의 광 개시제가 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에서 광 개시제로서 함께 사용될 수 있다. 또한, 감광제가 필요에 따라 첨가될 수 있다. 적합한 감광제는 당업자에게 공지되어 있고 안트라퀴논, 예컨대, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논, 티오잔톤 및 잔톤, 예컨대, 이소프로필 티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2,4-다이에틸티오잔톤 및 1-클로로-4-프로폭시티오잔톤, 메틸 벤조일 포메이트(시바(현재 바스프에 의해 소유됨)로부터의 다로큐르(DAROCUR)(상표)

MBF), 메틸-2-벤조일 벤조에이트(키테크(Chitec)로부터의 키바큐어(CHIVACURE)(상표) OMB), 4-벤조일-4'-메틸 다이페닐 설페이드(키테크로부터의 키바큐어(상표) BMS), 4,4'-비스(다이에틸아미노) 벤조페논(키테크로부터의 키바큐어(상표) EMK)를 포함한다.

[0125] 함께 사용될 수 있는 광 개시제의 예는 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 잔톤, 플루오레논, 벤즈알데히드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트라이페닐아민, 카바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-다이메톡시벤조페논, 4,4'-다이아미노벤조페논, 미힐러(Michler) 케톤, 벤조인프로필 에터, 벤조인에틸 에터, 벤질다이메틸 케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 티오잔톤, 다이에틸티오잔톤, 2-이소프로필티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노-프로판-1-온, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸헨틸포스핀 옥사이드 및 시판중인 제품, 예컨대, 이르가큐르(등록상표) 184, 369, 651, 500, 907, 1700, 1850(시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드(현재 바스프에 의해 소유됨)), 루시린(상표) TPO(바스프), 다로큐르(상표) 1173(시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드(현재 바스프에 의해 소유됨)), 에베크릴(상표) P36(시테크 서피스 스페셜티즈 인코포레이티드(Cytec Surface Specialties, Inc.)) 등을 포함한다.

[0126] 본 발명의 비스(아실)포스핀 옥사이드를 포함하는 방사선 경화성 조성물에 추가로 포함될 수 있는 적합한 고체 광 개시제(고체 광 개시제는 20°C에서 고체임)의 예는 4-메틸 벤조페논, p-페닐 벤조페논, 4,4'-비스(다이에틸아미노) 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸 다이페닐설페이드, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 4,4'-(테트라에틸다이아미노) 벤조페논, 벤조페논, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 4-(2-하이드록시에톡시) 페닐-(2-프로필) 케톤, 캄포르퀴논 및 2,4,6-트라이메틸벤조페논을 포함한다.

[0127] 본 발명의 비스(아실)포스핀 옥사이드를 포함하는 방사선 경화성 조성물에 추가로 포함될 수 있는 적합한 액체 광 개시제(액체 광 개시제는 20°C에서 액체임)의 예는 2,4,6-(트라이메틸벤조일 에톡시, 페닐 포스핀) 옥사이드, 다이에톡시 아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 메틸 페닐글리옥시레이트 및 아크릴화된 벤조페논을 포함한다.

[0128] 광 개시제는 일반적으로 0.05 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 1 중량% 초과, 10 중량% 이하의 농도로 조성물에 함유된다. 일반적으로, 액체 경화성 수지 조성물의 경화 속도 및 경화된 제품의 내구성 향상을 향상시키기 위해 약 15 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하의 양일 수 있다. 상기 양은 용도에 따라 다를 수 있다. "효과량"을 고려하여, 조성물 중 다른 성분의 특성, 물질의 유형(예컨대, 내부 또는 외부 1차 코팅), 필름 두께, 견딜 수 있는 비-황변의 양, 표면 대 관통 경화의 양, 조성물이 투명하거나 착색된 것인지 여부 등을 비롯한 여러 인자가 고려될 수 있다. 상기 양은 특정 용도를 위한 특성, 우수한 경화 속도, 비-황변 특성, 및 유해한 결정화의 결여를 포함하는 주요 특성의 최적의 균형을 제공하기 위해 선택될 수 있다.

[0129] 중합 반응 동안 대기 중의 산소를 배제하는 것이 바람직하고, 이는 중합 반응의 개시시 중합체에서 용해성이 부족하기 때문에 표면으로 이동하고 공기가 시스템으로 진입하지 못하도록 하는 투명한 필름을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스-유사 물질을 첨가함으로써 또는 N₂ 퍼지에 의해 수행될 수 있다. 대기 중의 산소의 억제 효과는 또한 촉진제(또는 상승제)와 광 개시제의 혼합에 의해 극복될 수 있다. 이러한 촉진제 또는 감광제의 예는 2차 및/또는 3차 아민, 예컨대, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민, 벤질다이메틸아민, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-페닐글리신, N-메틸-N-페닐글리신, 트라이에틸아민, 다이에틸아민, N-메틸다이에탄올아민, 에탄올아민, 4-다이메틸아미노벤조산, 메틸 4-다이메틸아미노 벤조에이트, 에틸 4-다이메틸아미노벤조에이트, 이소아밀 4-다이메틸아미노 벤조에이트, 2-에틸헥실-4-다이메틸아미노벤조에이트, 아크릴화된 아민, 및 시판중인 제품, 예컨대, MDEA 에버크릴(상표) P104, 115, 7100, 아디톨(ADDITOL)(상표) EHA 및 아디톨(상표) EPD(시테크 서피스 스페셜티즈 인코포레이티드)를 포함한다.

[0130] 방사선 경화성 조성물이 하나 초과, 광 개시제를 포함하는 양태를 포함하는, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 액체 조성물이다.

[0131] 하기 실시예는 물론 본 발명을 추가로 예시하지만, 어떠한 방식으로든 그것의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0132] **실시예 1**

- [0133] 본 실시예는 액체 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-n-부톡시포스핀 옥사이드, 즉, 본 발명의 비스(아실)포스핀 옥사이드의 합성을 예시한다.
- [0134] 부틸리튬(140.6 mL, 0.225 mol, 1.6 M)을 테트라하이드로푸란(80 mL) 중 다이이소프로필아민(31.9 mL, 0.225 mol)의 용액에 30분에 걸쳐서 0℃에서 질소 대기 하에서 적가하였다. 생성 용액을 테트라하이드로푸란(200 mL) 중 2,4,6-트라이메틸벤조일 클로라이드(20.5 g, 0.112 mol) 및 다이-n-부틸 수소 포스파이트(19.8 g, 0.102 mol)의 용액에 90분에 걸쳐서 -30℃에서 적가하였다. 생성 혼합물을 -30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 톨루엔(80 mL)을 교반하면서 첨가하였다. 생성 용액을 실온에서 물로 세척하고, 수상을 분리하였다. 유기 상을 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하고, 회전 증발기를 사용하여 농축하였다.
- [0135] 생성물을 실온에서 테트라하이드로푸란(200 mL) 중에 용해시키고, 아연 브로마이드(22.5 g, 0.1 mol)를 첨가하였다. 생성 혼합물에 2,4,6-트라이메틸벤조일 클로라이드(20.7 g, 0.113 mol)를 적가하였다. 4시간 후, 반응 혼합물을 톨루엔(200 mL)으로 희석한 후 여과하였다. 여과액을 물(400 mL)로 세척하고, 상을 분리하였다. 유기 상을 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하고, 회전 증발기를 사용하여 농축하였다.
- [0136] 본원에 언급된 공개, 특허 출원 및 특허를 포함하는 모든 참고문헌은 각각의 참고문헌이 개별적이고 특별하게 참고로서 혼입되는 것으로 지시되고 그 전체에 기재된 바와 동일한 정도로 참고로서 본원에 혼입된다.
- [0137] 발명을 수행하기 위해 발명자에게 공지된 최선의 방식을 포함하여 본 발명의 바람직한 양태가 본원에 기재되었다. 이들 바람직한 양태의 변화는 상기 기술을 읽었을 시 당해 분야의 숙련자에게 분명하게 될 수 있다. 본 발명자는 당업자가 이러한 변화를 필요에 따라 사용할 것을 기대하고, 본원에 구체적으로 기재된 것과 달리 발명을 실시할 수 있음을 의도한다. 따라서, 본 발명은 준거법에 의해 허용되는 바와 같이 본원의 청구항에서 언급된 사항의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 더욱이, 모든 가능한 이들의 변화에서 상기 언급된 요소의 임의의 조합은 본원에서 달리 지시되지 않았거나 달리 명시적으로 명백히 부정되지 않았으면 본 발명에 의해 포괄된다.