



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월20일
(11) 등록번호 10-2047043
(24) 등록일자 2019년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/76 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0045 (2013.01)
C07C 67/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7037154
(22) 출원일자(국제) 2016년06월23일
심사청구일자 2017년12월22일
(85) 번역문제출일자 2017년12월22일
(65) 공개번호 10-2018-0012302
(43) 공개일자 2018년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2016/086881
(87) 국제공개번호 WO 2016/206602
국제공개일자 2016년12월29일
(30) 우선권주장
201510355839.1 2015년06월24일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080014071 A
US20130268317 A1
US20140085592 A1

(73) 특허권자
상조우 트론리 뉴 일렉트로닉 머티리얼즈 컴퍼니
리미티드
중국 지양수 213011 상조우 우진 디스트릭트 야오
꾸안 타운 치안지아 인더스트리얼 파크
(72) 발명자
첸 샤오춘
중국 지양수 213011 상조우 우진 디스트릭트 야오
꾸안 타운 치안지아 인더스트리얼 파크
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 안선형

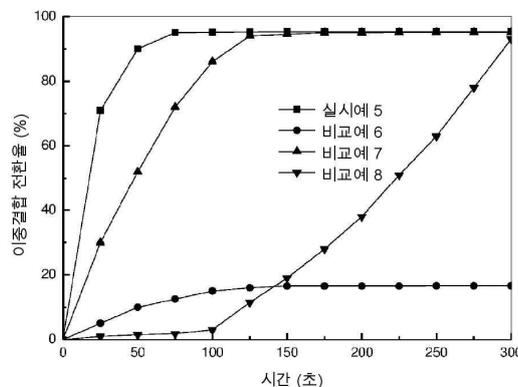
(54) 발명의 명칭 UV-LED 광경화용 증감제 및 그 제조 방법 및 그 용도

(57) 요약

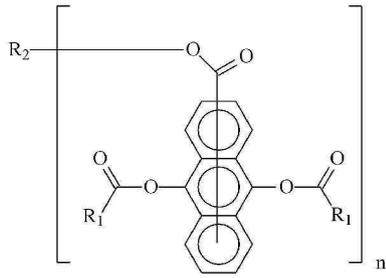
본 발명은 화학식 (I)로 표시되는 화학구조를 갖는 UV-LED 광경화용 증감제를 개시한다. 이 증감제는 기존의 광개시제에 대한 매우 우수한 적응성을 가지며, 광경화성 조성물에 사용되는 경우 UV-LED 광원의 조사 하에서의 경화 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 우수한 적용 특성을 갖는다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



<화학식 (I)>



(52) CPC특허분류
C07C 69/76 (2013.01)

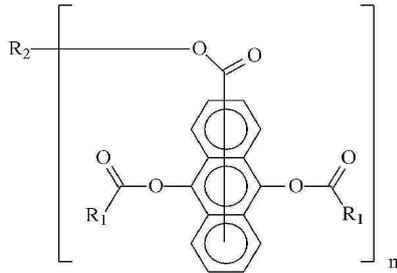
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 UV-LED 광경화용 증감제:

<화학식 (I)>



여기서,

R₁은 C₁-C₂₀ 선형 알킬기, C₃-C₂₀ 분지형 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 또는 C₄-C₂₀ 알킬시클로알킬 또는 시클로알킬알킬기를 나타내며;

R₂는 C₁-C₄₀ n가(n-valent) 하이드로카빌기를 나타내고, 이 하이드로카빌기에서 -CH₂-는 -O-기 또는 1,4-페닐렌기로 선택적으로 치환될 수 있고, 다만, 2개의 -O-기는 서로 직접 연결되지 않으며;

n은 0보다 큰 정수를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, R₁은 C₁-C₄ 선형 알킬기, C₃-C₄ 분지형 알킬기, C₃-C₈ 시클로알킬기, 또는 C₄-C₈ 알킬시클로알킬 또는 시클로알킬알킬기를 나타내는, 증감제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 화학식(I)로 표시되는 증감제에서, R₁은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸 메틸기, 및 시클로펜틸 에틸기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 증감제.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, R₂는 C₁-C₁₀ 선형 n가 알킬기 또는 C₃-C₁₀ 분지형 n가 알킬기를 나타내고, 이 알킬기에서 -CH₂-는 -O-기 또는 1,4-페닐렌기로 선택적으로 치환될 수 있고, 다만, 2개의 -O-기는 서로 직접 연결되지 않는, 증감제.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, R₂는, CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, CH₃CH₂CH₂CH₂-, CH₃-(CH₂)₄-, CH₃-(CH₂)₅-, CH₃-(CH₂)₆-, CH₃-(CH₂)₇-, C(CH₂)₄-, CH(CH₂CH₂)₃-, CH(CH₂CH₂CH₂)₃-, CH(CH₂-O-CH₂)₃-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-, 및 -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-로 이루어진 군으로부터 선택되는, 증감제.

청구항 6

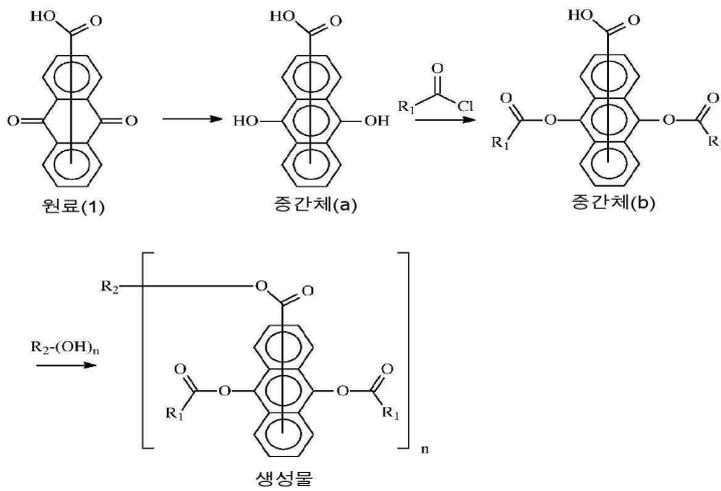
제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, n은 1, 2, 3 또는 4인, 증감제.

청구항 7

제 1 항에 따른 증감제의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

- (1) 원료(1)에 대한 환원반응을 수행하여 중간체(a)를 생성시키는 단계;
- (2) 상기 중간체(a)와 산 클로라이드 R₁-CO-Cl 사이의 프리델-크래프츠 반응을 촉매의 존재하에 수행하여 중간체(b)를 얻는 단계; 및
- (3) 상기 중간체(b)와 알코올 R₂-(OH)_n 사이의 에스테르화 반응을 수행하여 목적 생성물을 얻는 단계;를 포함하며,

상기 반응들의 공정 반응식은 하기에 나타낸 바와 같은, 제조 방법:



청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 단계 (1)의 환원반응은 환원제를 함유하는 용매 중에서 수행되며, 상기 용매는 아세트산 또는 염산이고, 상기 환원제는 아연 분말 또는 철 분말인, 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 단계 (2)의 반응에서, 상기 촉매는 알루미늄 트리클로라이드인, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 증감제는 UV-LED 광경화 시스템에서 사용되는 것을 특징으로 하는 증감제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기화학 분야에 속하며, 구체적으로는 자외선 발광 다이오드(UV-LED) 광경화 시스템에 적합한 증감제(sensitizer) 및 그 제조 방법에 관한 것이며, 뿐만 아니라, 광경화 분야에서의 그것의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자외선 광경화 기술은 매우 광범위한 적용을 가지며, 이에 의해 사용되는 광원은 주로 긴 파장대역을 갖는 자외선 광원(예를 들어, 수은 램프)이다. 그러나, 이러한 종류의 광원은, 광경화 기술의 개발 과정에서, 예를 들어, 자외선 손상의 용이한 발생, 비교적 높은 전력 소비, 낮은 생산 효율성, 등과 같은 다양한 단점을 갖는다. 이러한 관점에서, UV-LED는 우수한 전망을 갖는 대체 광원으로 고려된다. UV-LED는 단일 피크를 갖는 파장 분포 특성을 가지며, 짧은 파장의 자외선에 의한 손상을 줄이고 전력소비를 절감할 수 있으며, 또한, 생산 효율 향상에

기여한다. 그러나, 적용 사례에서 밝혀진 바에 따르면, UV-LED 광원이 사용된 이후에, 많은 수의 종래의 자외선 광경화 시스템이 양호하게 경화되지 못하고 있거나, 또는, 우수한 경화 효과를 갖지 못하고 있다. 이러한 현상의 원인은 에너지의 전달이 잘 이루어지지 않기 때문이며, 이는, 또한, UV-LED 광경화 기술의 개발과 보급을 제한하는 핵심 요인이 되고 있다.

[0003] 연구를 통해 고려되는 바와 같이, 광경화 시스템에 적합한 증감제를 첨가하는 것은 앞에서 언급한 문제점을 해결하기 위한 효과적인 접근방법이다. 광경화성 조성물 시스템이 실질적으로 변화하지 않는 경우, 소량의 증감제를 첨가함으로써, 에너지를 연속적으로 흡수 및 전달한다는 목적이 달성될 수 있다. 광경화 기술과 관련하여, 이는 저비용 개선 모드이며, 위에서 설명한 UV-LED 광경화 기술의 장점을 보장할 수 있다. 따라서, 기존의 광개시제에 적합할 수 있으며 UV-LED 광원에 적합한 증감제의 개발은, 현재 광경화 분야에서 뜨거운 관심을 받고 있는 연구 과제가 되었다.

발명의 내용

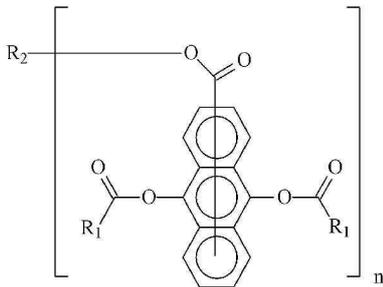
해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 첫째, UV-LED 광경화용 증감제를 제공한다. 이 증감제는 기존의 광개시제(예를 들어, 1173, 184, BDK, 907, 등)에 대한 매우 우수한 적응성을 가지며, 광경화성 조성물에 사용되는 경우 UV-LED 광원의 조사 하에서 경화 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 그에 따라 UV-LED 광경화 기술의 보급 및 개발에 기여할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 UV-LED 광경화용 증감제는 하기 화학식 (I)로 표시되는 구조를 갖는다:

[0006] <화학식 (I)>



[0007] 여기서,
 [0008]

[0009] R₁은 C₁-C₂₀ 선형 알킬기, C₃-C₂₀ 분지형 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 또는 C₄-C₂₀ 알킬시클로알킬 또는 시클로알킬알킬기를 나타내며;

[0010] R₂는, -CH₂-가 -O-기 또는 1,4-페닐렌기에 의해 선택적으로(optionally) 치환될 수 있는, C₁-C₄₀ n가 하이드로카빌기를 나타내고, 다만, 2개의 -O-기는 서로 직접 연결되지 않으며;

[0011] n은 0보다 큰 정수를 나타낸다.

[0012] 바람직하게는, 앞에서 기술된 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, R₁은 C₁-C₄ 선형 알킬기, C₃-C₄ 분지형 알킬기, C₃-C₈ 시클로알킬기, 또는 C₄-C₈ 알킬시클로알킬 또는 시클로알킬알킬기를 나타낸다. 특히 바람직하게는, R₁은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸 메틸기 및 시클로펜틸 에틸기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0013] 바람직하게는, 앞에서 기술된 화학식 (I)로 표시되는 증감제에서, R₂는 C₁-C₁₀ 선형 n가 알킬기 또는 C₃-C₁₀ 분지형 n가 알킬기를 나타내며, 여기서 -CH₂-는 -O-기 또는 1,4-페닐렌기로 선택적으로 치환될 수 있고, 다만, 2 개의 -O-기는 서로 직접 연결되지 않는다.

[0014] 특히 바람직하게는, R₂는 CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, CH₃CH₂CH₂CH₂-, CH₃-(CH₂)₄-, CH₃-(CH₂)₅-, CH₃-(CH₂)₆-, CH₃-

$(CH_2)_7-$, $C(CH_2)_4$, $CH(CH_2CH_2)_3$, $CH(CH_2CH_2CH_2)_3$, $CH(CH_2-O-CH_2)_3$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$, 및 $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0015] 바람직하게는, 화학식 (I)에서, n은 1, 2, 3 또는 4이다.

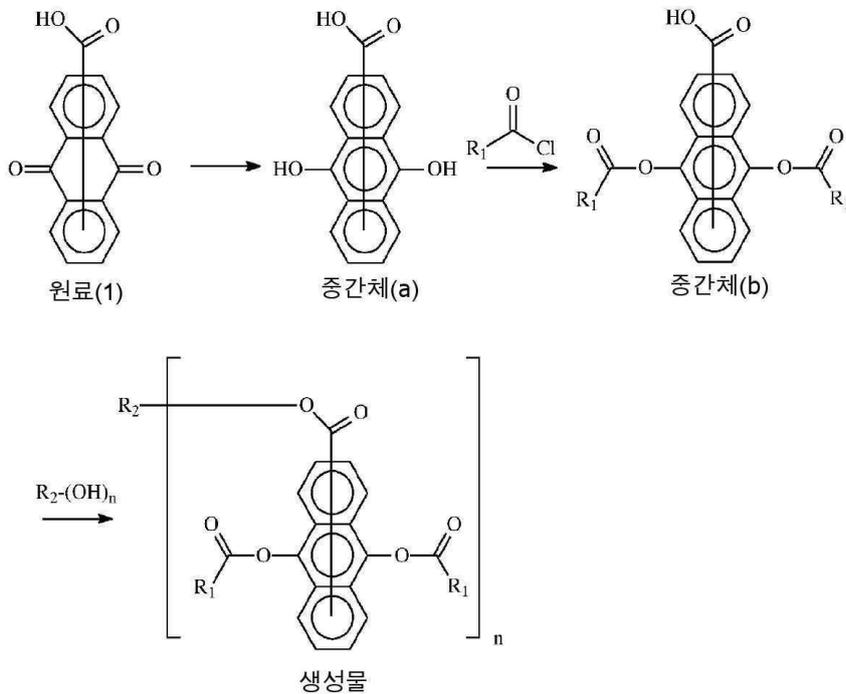
[0016] 또한, 본 발명은 추가적으로, 앞에서 기술된 화학식 (I)로 표시되는 중합체의 제조 방법을 제공하며, 상기 제조 방법은,

[0017] (1) 원료(1)에 대해 환원반응을 수행하여 중간체(a)를 생성하는 단계;

[0018] (2) 촉매의 존재하에 상기 중간체(a)와 산 클로라이드 $R_1-CO-Cl$ 사이의 프리델-크래프츠 반응(Friedel-Crafts reaction)을 수행하여 중간체(b)를 수득하는 단계; 및

[0019] (3) 상기 중간체(b)와 알코올 $R_2-(OH)_n$ 사이의 에스테르화 반응을 수행하여 목적 생성물을 수득하는 단계;를 포함하며,

[0020] 상기 반응들의 공정 반응식은 하기에 나타난 바와 같다:



[0021]

[0022] 단계 (1)의 환원 반응은 환원제를 함유하는 용매 중에서 수행되는 것이 바람직하다. 용매는 아세트산 또는 염산인 것이 바람직하고, 환원제는 아연 분말 또는 철 분말인 것이 바람직하다. 반응 온도는 전형적으로 20 °C 내지 80 °C이다.

[0023] 단계 (2)의 프리델-크래프츠 반응은 촉매를 함유하는 용액 시스템에서 수행된다. 반응에 사용되는 용매는 반응물을 용해시킬 수 있고 반응에 악영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 등과 같은 탄화수소 용매이다. 촉매는 바람직하게는 알루미늄 트리클로라이드이다. 반응 온도는 반응물의 유형에 따라 달라지며, 전형적으로 -10 °C 내지 40 °C이며, 이는 당해 기술분야의 통상의 기술자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

[0024] 단계 (3)의 에스테르화 반응은 촉매의 존재하에 수행된다. 촉매는 바람직하게는 진한 황산이다. 반응 시스템의 실제 상황(예를 들어, 반응물의 종류)에 따라, 용매 및/또는 중합 억제제를 시스템에 선택적으로 첨가할 수도 있고 첨가하지 않을 수도 있다. 여기서, 용매의 종류는 반응물을 용해시킬 수 있고 반응에 악영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 등과 같은 통상적인 탄화수소 용매일 수 있다. 중합 억제제는 바람직하게는 p-히드록시아니솔이다. 에스테르화 반응의 온도는 반응물의 유형에 따라 달라지며, 전형적으로 50 내지 180 °C이며, 이는 당해 기술 분야의 통상의 기술자에

의해 쉽게 결정될 수 있다.

[0025] 앞에서 기술된 화학식 (I)로 표시되는 증감제의 제조 방법에서, 사용되는 반응물은 모두 선행기술에서 공지된 화합물이며, 상업적으로 입수가가능하거나 또는 기존의 합성 방법으로 편리하게 제조될 수 있다.

[0026] 본 발명의 화학식 (I)로 표시되는 증감제는 UV-LED 광경화 시스템에서 사용될 수 있다. UV-LED 광원의 작용하에서, 이 증감제는 기존의 광개시제, 특히 1173, 184, BDK, 907 등과의 매우 우수한 상승효과를 가지며, UV-LED 광원의 조사 하에서 경화 효율을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 우수한 적용 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 본 출원의 일부를 구성하는 첨부 도면은 본 발명의 추가적인 이해를 제공하기 위해 사용되며, 본 발명의 도식적인 실시예 및 그 설명은 본 발명을 설명하기 위해 사용되며 본 발명의 부적절한 제한을 구성하지 않는다. 도면에서:

도 1은 여러 가지 경우에서의 히드록시에틸 메타크릴레이트의 이중결합 전환율의 그래프이다.

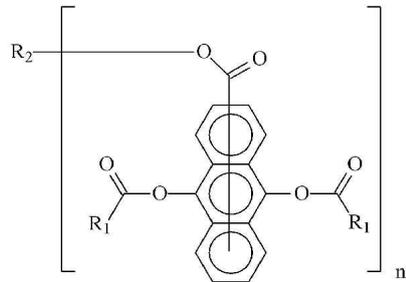
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 표시되는 바와 같이, 본 출원의 실시예 및 실시예의 특징들은 서로 충돌하지 않고 서로 조합될 수 있음을 알 수 있다. 이하, 구체적인 실시예와 함께 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이해되어야 하는 바와 같이, 본 발명의 범위가 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 배경기술에서 기술된 바와 같이, UV-LED 광원이 사용된 이후에 다수의 기존 자외선 광경화 시스템이 양호하게 경화되지 못하고 있거나, 또는 우수한 경화 효과를 갖지 않기 때문에 UV-LED 광경화 기술의 개발 및 보급이 제한되고 있다. 앞에서 기술된 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 자외선 LED 광경화용 증감제, 이의 제조 방법 및 이의 용도를 제공한다.

[0030] 본 출원의 전형적인 구현예에서, 하기 화학식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 UV-LED 광경화용 증감제가 제공된다:

[0031] <화학식 (I)>

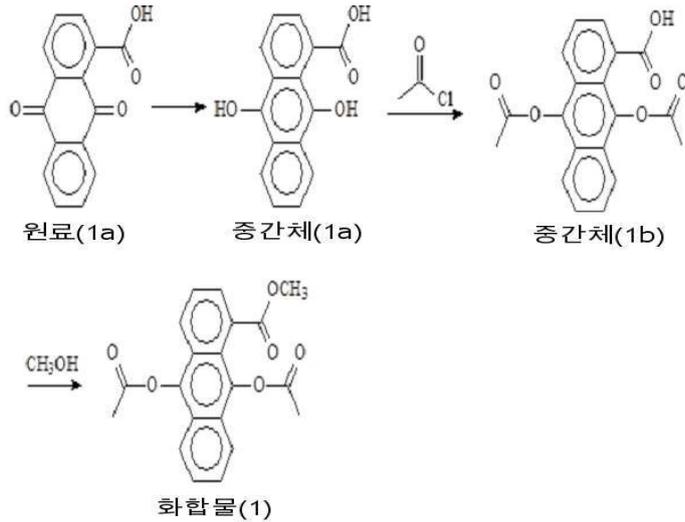


[0032] 여기서, R₁은 C₁-C₂₀ 선형 알킬기 또는 C₃-C₂₀ 분지형 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 또는 C₄-C₂₀ 알킬시클로알킬기 또는 시클로알킬알킬기를 나타내고; R₂는, -CH₂-가 -O-기 또는 1,4-페닐렌기에 의해 선택적으로 치환될 수 있는, C₁-C₄₀ n가 하이드로카빌기를 나타내고, 다만, 2 개의 -O-기는 서로 직접 연결되지 않으며; n은 0보다 큰 정수를 나타낸다.

[0034] 이 증감제는 비교적 높은 자외선 흡수 파장을 가지며, 부모 고리(parent ring) 안트라센이 주된 구조이고 약 355 nm에서 흡수 파장을 갖는다. 한편, 주된 구조에 에스테르기를 도입함으로써, 증감제는 증감 효과를 가지며, 동시에, 그것의 자외선 흡수 파장은 더욱 증가될 수 있다. 따라서, 증감제는 UV-LED 광원하에서 경화 시스템의 경화 효율을 향상시키기 위해 UV-LED 광원에 매우 적합하게 적용될 수 있다. 한편, 본 출원인은 놀랍게도, 이 증감제가 기존의 광개시제(1173, 184, BDK, 907 등)에 매우 우수한 적응력을 가지며, 이들의 조합이 광경화성 조성물에 사용될 때 UV-LED 광원의 조사 하에서의 경화 효율이 현저히 개선될 수 있다는 것을 밝혀내었다. 그러나, 상기의 놀라운 효과를 달성하기 위한 구체적인 원리는 아직 밝혀지지 않았으며, 본 출원인이 추정하는 바에 따르면, 이는 아마도, 본 출원의 증감제가 일반적인 증감제에 비해 더 높은 삼중항 에너지 수준(triplet energy level)을 가지며, 광개시제에 더 적합하게 적용될 수 있기 때문이다.

[0035] 제조예

[0036] 실시예 1



[0037]

[0038] (1) 중간체(1a)의 제조

[0039] 원료(1a) 126 g, 아연 분말 50 g, 및 아세트산 100 mL를 500 mL의 사구 플라스크에 넣고, 실온(약 25 °C)에서 3 시간 동안 교반하고, 반응을 위해 밀폐시켰다. 반응 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 후, 여액을 500 ml의 얼음물에 부어 넣고 교반하면서 백색 고체를 침전시키고, 이것을 물로 세척하고 건조하여 중간체(1a) 122 g을 얻었다.

[0040] 중간체(1a)의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같다.

[0041] ¹H-NMR(CDC₁₃, 500MHz): 5.0481-5.3002(2H, s), 7.3351-8.6179(7H, m), 10.7352-11.0352(1H, s).

[0042] (2) 중간체(1b)의 제조

[0043] 중간체(1a) 76 g, 디클로로메탄 100 mL, 및 알루미늄 트리클로라이드 60 g을 500 mL의 사구 플라스크에 넣고, 온도를 0 °C로 제어하면서 교반한 후, 48 g의 아세틸 클로라이드를 함유하는 디클로로메탄 용액 50mL를 약 2 시간 이내에 적가하고, 적가 완료 후 2 시간 동안 교반을 계속하고, 반응이 완료될 때까지 반응을 액상 크로마토그래피로 추적하였다. 반응액을 500 mL의 냉각된 중탄산나트륨 수용액(5 질량%)에 부어 넣고, 교반한 후, 이로부터 유기층을 분리하고 물로 세척하여 중성이 되게 한 다음, 생성물의 디클로로메탄 용액을 회전 증발시켜 담황색 고체 93 g, 즉 중간체(1b)를 얻었다.

[0044] 중간체(1b)의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같았다.

[0045] ¹H-NMR(CDC₁₃, 500MHz): 2.0012(6H, s), 7.3481-8.4064(7H, m), 10.8621-11.1237(1H, s).

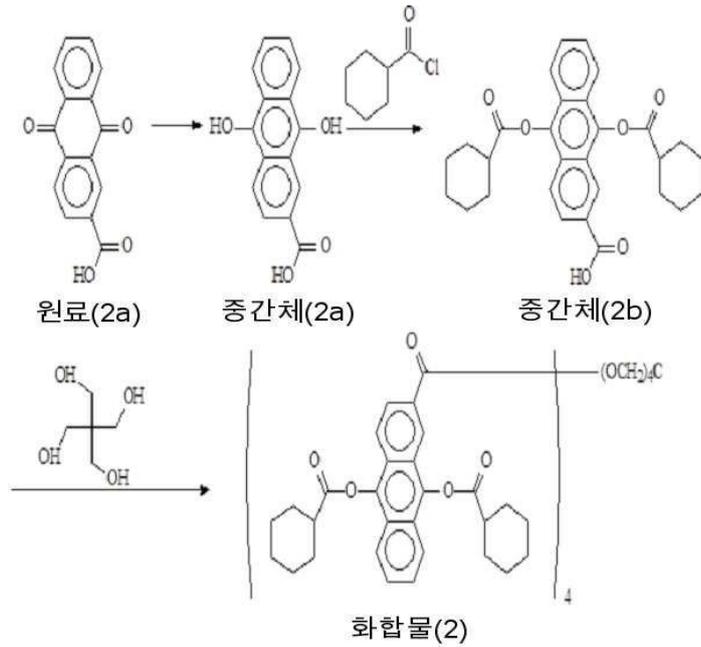
[0046] (3) 화합물(1)의 제조

[0047] 중간체(1b) 68 g, 메탄올 50 mL, 및 70 % 진한 황산 5 g을 250 mL의 사구 플라스크에 넣고, 증류 장치와 워터 트랩을 연결하였다. 5 mL의 톨루엔을 워터 트랩에 첨가하였다. 반응물을 70 °C에서 가열 환류시키고, 반응이 진행되는 동안 반응에서 생성된 물을 증발시키고, 더 이상 변하지 않을 때까지 반응을 액상 크로마토그래피로 추적하여 미정제 생성물(crude product)을 수득하였다. 미정제 생성물을 아세토니트릴로 재결정화하여 백색 고체를 얻었고, 이것을 건조하여 순도 99 %의 생성물 67 g, 즉 화합물(1)을 얻었다.

[0048] 생성물의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같았다.

[0049] ¹H-NMR(CDC₁₃, 500MHz): 2.0804(6H, s), 3.7892(3H, s), 7.3593-8.2769(7H, m).

[0050] 실시예 2



[0051]

[0052] (1) 중간체(2a)의 제조

[0053] 원료(2a) 126 g, 아연 분말 50 g, 및 아세트산 100 mL를 500 mL의 사구 플라스크에 넣고, 실온에서 3 시간 동안 교반한 다음, 반응을 위해 밀폐시켰다. 생성물의 용액을 셀라이트로 여과한 다음, 여액을 얼음물 500 mL에 부어 넣고, 교반하면서 백색 고체를 침전시키고, 이를 물로 세척하고 건조시켜 중간체(2a) 122g을 수득하였다.

[0054] 중간체 (2a)의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같았다.

[0055] ¹H-NMR(CDC1₃, 500MHz): 5.0031-5.4321(2H, s), 7.4453-8.6401(6H, m), 10.9042-11.2042(2H, s).

[0056] (2) 중간체(2b)의 제조

[0057] 중간체(2a) 76 g, 디클로로메탄 100 mL, 및 알루미늄 트리클로라이드 60 g을 500 mL의 사구 플라스크에 첨가하고 온도를 0 °C로 제어하면서 교반하고, 이어서, 시클로헥산카르보닐 클로라이드 88 g을 함유하는 디클로로메탄 용액 50 mL를 약 2 시간 이내에 적가하고, 적가 완료 후 2 시간 동안 교반을 계속하고, 반응이 완료될 때까지 반응을 액상 크로마토그래피로 추적하였다. 이어서, 반응액을 500 mL의 냉각시킨 중탄산나트륨 수용액(5 질량%)에 붓고, 교반하여, 그로부터 유기층을 분리하고, 물로 세척하여 중화되도록 하고, 생성물의 디클로로메탄 용액을 회전 증발시켜 담황색 고체 134 g, 즉 중간체(2b)를 수득하였다.

[0058] 중간체(2b)의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같았다.

[0059] ¹H-NMR(CDC1₃, 500MHz): 1.4023-1.4732(12H, m), 1.6521-1.7034(8H, m), 2.1032-2.3023(2H, m), 8.4345-8.9041(6H, m), 10.9862-11.2032(2H, s).

[0060] (3) 화합물(2)의 제조

[0061] 중간체(2b) 103g, 펜타에리트리톨 20 g, 70 % 진한 황산 8 g, 및 톨루엔 100 mL를 500 mL의 사구 플라스크에 넣고, 증류 장치와 워터 트랩을 연결하였다. 5 mL의 톨루엔이 워터 트랩에 첨가되었다. 반응물을 110 °C에서 가열 환류시키고, 반응이 진행되는 동안 반응에서 생성된 물을 증발시키고, 반응이 더이상 변하지 않을 때까지 반응을 액상 크로마토그래피로 추적하였다. 이어서, 여분의 톨루엔을 증류에 의해 제거하고, 펜타에리트리톨을 물로 세척하여 제거하고, 석유 에테르로 재결정화를 수행하여, 백색의 점성 물질 103 g, 즉 화합물(2)를, 수율 94 %, 순도 99 %로 얻었다.

[0062] 생성물의 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인되었고, 특성분석 결과는 다음과 같았다.

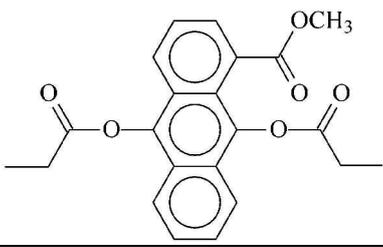
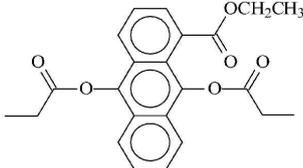
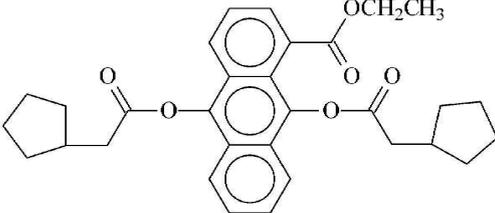
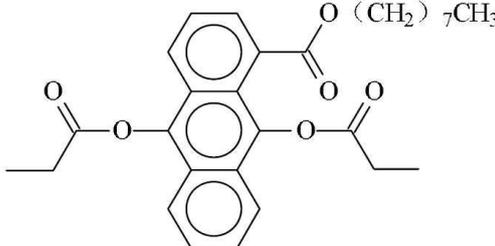
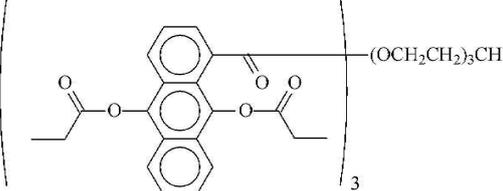
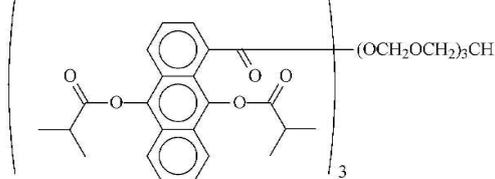
[0063] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$: 1.4042-1.5149(24H,m), 1.6687-1.7218(16H,m), 2.2546-2.3302(4H,m), 4.1982(8H,s), 7.5193-8.6769(28H,m).

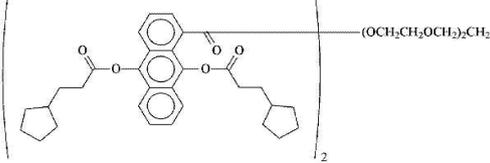
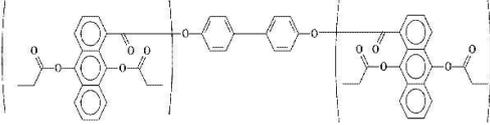
[0064] 실시예 3 내지 10

[0065] 실시예 1 및 2의 방법을 참조하여, 화합물(3 내지 10)을 합성하고, 이의 구조 및 대응하는 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 표 1에 열거하였다.

표 1

[0066]

	구조식	$^1\text{H-NMR}$
화합물(3)		0.9982-1.2318(6H, t) 2.1975-2.3056(4H, m) 3.8876(3H, s) 7.3444-8.2875(7H, m)
화합물(4)		1.0031-1.3155(9H, m) 2.2007-2.3132(4H, m) 4.2866-4.3421(3H, m) 7.3328-8.2991(7H, m)
화합물(5)		1.2981-1.3021(3H, t) 1.4371-1.5143(16H, m) 2.1897-2.2076(6H, m) 4.3899-4.3008(2H, m) 7.3781-8.2667(7H, m)
화합물(6)		0.9676-1.3305(16H, m) 1.7566-1.7621(2H, m) 2.2667-2.3179(4H, m) 4.2420-4.2508(2H, t) 7.3428-8.2661(7H, m)
화합물(7)		1.0088-1.1342(9H, t) 1.6998-1.7128(6H, m) 2.2677-2.3741(6H, m) 2.6066-2.7022(1H, m) 4.2113-4.3088(6H, m) 7.3387-8.2616(7H, m)
화합물(8)		1.0866-1.1654(12H, d) 2.4038-2.5009(1H, m) 2.6512-2.7586(2H, m) 3.0827-3.3231(6H, m) 7.3243-8.2221(6H, m)

<p>화합물(9)</p>		<p>1.4771-1.5238(44H,m) 1.6362(2H,m) 2.2399-2.3217(8H,m) 3.3772-3.3838(4H,m) 3.8009-3.8442(4H,m) 4.4009-4.5112(4H,m) 7.3228-8.1108(14H,m)</p>
<p>화합물(10)</p>		<p>1.0002-1.1228(12H,t) 1.6129-1.7278(6H,d) 2.2011-2.3115(8H,m) 7.1087-8.4267(22H,m)</p>

[0067] 특성 평가

[0068] 본 발명의 화학식 (I)로 표시되는 증감제의 적용 특성(application properties)은 예시적인 광경화 조성물(즉, 감광성 수지 조성물)을 제형화하여 평가하였다.

[0069] 1. 감광성 수지 조성물의 제형

[0070] 감광성 수지 조성물을 하기의 비율을 참고하여 제형화하였고, 구체적인 제형들을 표 2에 나타내었다.

[0071] A : 아크릴레이트 코폴리머 200 질량부

[0072] [벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시에틸 메타크릴레이트 (몰비: 70/10/20) 코폴리머(Mw : 10000)]

[0073] B : 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 100 질량부

[0074] C : 광개시제 5 질량부

[0075] D: 부탄온(용매) 900 질량부

[0076] E: 증감제 0-1 질량부

표 2

[0077]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
A	200	200	200	200	200	200	200	200	200
B	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C1	5				5				
C2		5				5			5
C3			5	5			5	5	
D	900	900	900	900	900	900	900	900	900
E1	0.2								
E2		0.2		0.2					
E3			0.2						

C1 = 광개시제 1173; C2 = 광개시제 184; C3 = 광개시제 907;
E1 = 화합물(1); E2 = 화합물(8); E3 = 화합물(10)

[0078] 2. 필름 형성 특성 시험

[0079] (1) 고압 수은등 하에서의 필름 형성 특성 시험

[0080] 앞에서 기술된 조성물을 황색 램프 하에서 교반하였다. PET 주형에 재료를 취하고 롤 코팅을 수행하여 필름을 형성하고, 90 °C에서 5 분간 건조하여 용매를 제거하여, 약 2 μm의 필름 두께의 코팅 필름을 형성하였다. 이 코팅 필름이 형성된 기판을 실온까지 냉각하고, 고압 수은 램프(노광기 모델: RW-UV70201, 광 강도: 50 mW/cm²)를 조사하여, 120 초의 노광 시간으로 코팅 필름을 노광하여, 이것이 경화에 의해 필름을 형성할 수 있는지 여부를 관찰하였다.

[0081] (2) UV-LED 광원 하의 필름 형성 특성 시험

[0082] 앞에서 기술된 조성물을 빛으로부터 보호하면서 교반하였다. PET 주형에 재료를 취하고, 와이어 바(wire bar)로 필름 코팅을 수행하고, 90 °C에서 5 분간 건조하여 용매를 제거하여, 약 2 μm의 필름 두께의 코팅 필름을 형성하였다. 이 코팅 필름이 형성된 기판을 실온까지 냉각한 후, UV-LED 광원(Shenzhen Lamplic Technology Co., Ltd., 모델: UVEL-ET, 광 강도: 500 mW/cm²)을 조사하여, 파장 395 nm에서, 노광 시간 120 초로 코팅 필름을 노광하여, 이것이 경화에 의해 필름을 형성할 수 있는지 여부를 관찰하였다.

[0083] 시험 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

[0084]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
	UV-LED							수은 램프	
광원의 종류									
경화되어 필름을 형성하는지 여부	예	예	예	예	아니오	아니오	아니오	예	예

[0085] 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 광개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물은 수은 램프의 조사 하에서(비교예 4 및 5) 양호하게 경화될 수 있고, UV-LED 광원의 조사 하에서(비교예 1 내지 3) 경화될 수 없다. 본 발명의 증감제를 소량 첨가한 후, UV-LED 광원의 조사 하에서 광경화 시스템을 양호하게 경화시킬 수 있다(실시예 1 내지 4). 이는, 본 발명의 증감제가 UV-LED 광경화 시스템 하에서 우수한 적용성을 가짐을 실증한다.

[0086] 3. 증감 특성 평가

[0087] 실시간 적외선 검출법을 사용하여, 자외선 전파장대역 점 광원 및 UV-LED 점 광원 하에서 증감제의 증감 특성을 평가하여, 증감제를 첨가하거나 첨가하지 않는 경우에 대해, 여러 가지 광원의 조사 하에서 이중결합 전환율을 비교하였다.

[0088] 이중결합 전환율이 높을수록, 이중결합 전환율이 빠르며, 이것은 경화 효과가 더 우수함을 나타낸다. 시험용 조성물 제형 조건 및 광원의 조건은 표 4에 나타낸 바와 같았다.

표 4

[0089]		질량부	실시예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
감광성 수지 조성물	모노머	100	히드록시에틸 메타크릴레이트			
	광개시제	3	184			
	용매	25	부탄온			
	증감제 (화합물(1))	0.2	첨가	비첨가	첨가	비첨가
	광원		UV-LED (UVEL-ET)		수은 램프 (RW-UV70201)	

[0090] 상기의 제형을 갖는 조성물을 각각 균일하게 혼합하여 KBr 염 시트 상에 코팅한 후, Nicolet5700에 넣고 여러 가지 점 광원으로 조사하였다. 샘플 표면의 자외선 강도를 35 mW/cm²로 조절하고, 모노머의 이중결합 전환율은 실시간으로 근적외선으로 수집되었고, 수집 시간은 300 초로 설정되었고, 히드록시에틸 메타크릴레이트 중의 탄소-탄소 이중결합의 특징적 흡수 피크의 변화를 이용하여 중합 반응의 변화 정도를 관찰하였다. 이중결합 전환율(DC)은, 다음 공식과 연계된 OMNIC7.1 적외선 소프트웨어 및 Origin 7.5 데이터 처리 소프트웨어를 사용한 계산에 의해 얻었다:

[0091] $DC(\%) = [1 - (A_t / A_o)] * 100\%$

[0092] 상기 공식에서, A_o 및 A_t는 각각, 샘플이 경화되기 전 및 샘플이 조사된 후 시간 t에서 1630 cm⁻¹에서 히드록시

에틸 메타크릴레이트 내의 이중결합의 특징적 흡수 피크의 면적이었다.

- [0093] 시험 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0094] 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 자외선 전과장대역 점 광원의 조사 하에서, 증감제를 첨가하지 않아도(비교예 8), 수지 조성물을 양호하게 경화시킬 수 있다. 그러나, 경화 속도는 초기 단계에서 상대적으로 느리고, 100 초에서의 이중결합 전환율은 단지 5 % 미만이었다. 그러나, 본 발명의 증감제를 소량 첨가한 경우(비교예 7), 경화 속도가 현저히 가속되었고, 100 초에서의 이중결합 전환율은 약 85 %에 달하였다.
- [0095] UV-LED 점 광원의 조사 하에서, 본 발명의 증감제를 첨가하지 않은 경우(비교예 6), 경화 속도 및 이중결합 전환율이 매우 낮았다. 이중결합 전환율은 300초에서도 약 15 %에 불과했다. 그러나, 본 발명의 증감제를 소량 첨가한 경우(실시에 5), 경화 속도 및 이중결합 전환율 둘 모두가 상당히 개선되었다. 75 초에서의 이중결합 전환율은 약 95 %에 달할 수 있다.
- [0096] 또한, 언급할 만한 바에 따르면, 실시예 5 및 비교예 7에서 알 수 있는 바와 같이, 동일한 제형을 갖는 증감제-함유 조성물에 대하여, 2 개의 광원의 조사 하에서의 최종 이중결합 전환율은 동등하였지만, UV-LED 점 광원의 조사 하에서의 경화 속도는, 자외선 전과장대역 점 광원의 조사 하에서의 경화 속도보다 현저하게 높았다.
- [0097] 요약하면, 본 발명에 개시된 화학식 (I)의 증감제가 종래의 자외선 광경화 시스템에 사용된 후에, UV-LED 광원과 잘 조화되어 사용될 수 있으므로, LED 광원의 조사 하의 종래의 광경화 시스템의 낮은 경화 효율의 결점을 해결할 수 있다.
- [0098] 상기에 기재된 것은 단지 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐이며, 본 발명을 제한하고자 의도된 것은 아니다. 당해 기술분야의 통상의 기술자라면, 본 발명의 다양한 수정 및 변형이 있을 수 있다. 본 발명의 사상 및 원리 내에 있는, 모든 수정, 균등물의 대체, 개선, 등은 본 발명에 의해 보호되는 범위에 포함되어야 한다.

도면

도면1

