(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월17일
(11) 등록번호 10-2821170
(24) 등록일자 2025년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/94 (2006.01) *A61C 7/00* (2006.01)
A61C 7/08 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C08F 220/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 69/94 (2013.01)
A61C 7/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7034821
(22) 출원일자(국제) 2019년05월03일
심사청구일자 2022년05월03일
(85) 번역문제출일자 2020년12월02일
(65) 공개번호 10-2021-0008378
(43) 공개일자 2021년01월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/030687
(87) 국제공개번호 WO 2019/213588
국제공개일자 2019년11월07일
(30) 우선권주장
62/667,364 2018년05월04일 미국(US)
62/775,762 2018년12월05일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013121942 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
얼라인 테크널러지, 인크.
미국 캘리포니아 95134 산 호세 오차드 파크웨이 2820
(72) 발명자
리스카 로버트
오스트리아 슐라인바흐 2123 뮐라츠슈트라세 26
고르쉐 크리스티안
오스트리아 빈 1140 브라이텐제어 슈트라세 45/26
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

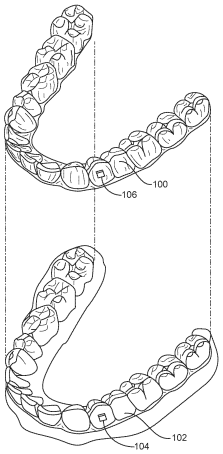
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 **중합가능한 단량체 및 이의 중합 방법**

(57) 요 약

임의로 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정에서 반응성 희석제로 사용하기 위한, 광중합가능한 단량체, 상기 광중합가능한 단량체를 사용하는 중합체의 제조 방법, 이렇게 제조된 중합체, 및 중합체를 포함하는 치열교정 용품이 본원에서 제공된다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
A61C 7/08 (2013.01)
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2023.05)
B33Y 80/00 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
C08F 220/303 (2022.08)
C07C 2603/74 (2017.05)

(72) 발명자
쿠리 마르쿠스
오스트리아 빈 1060 링케 빈차일레 162/26
첸 얀
미국 캘리포니아 95134 산호세 오차드 파크웨이 2820
리 춘후아
미국 캘리포니아 95134 산호세 오차드 파크웨이 2820
카자 스리니바스
미국 캘리포니아 95134 산호세 오차드 파크웨이 2820

(56) 선행기술조사문헌
KR1020130044178 A*
Journal of applied polymer science, 1965, 9, pp. 930-910*
Journal of applied polymer science, 2004, 91, pp. 3604-3612*
Reactive & Functional Polymers, 2003, 56, pp. 89-101*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

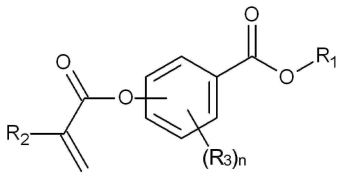
명 세 서

청구범위

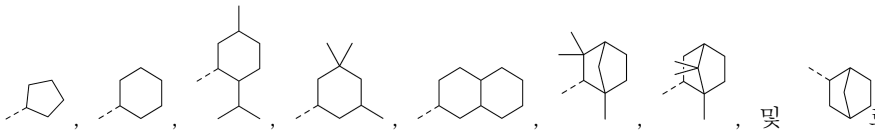
청구항 1

화학식 I에 따른 2-, 3- 또는 4-(메트)아크릴옥시벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 I]



식 중,

R_1은  로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬, 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; 및

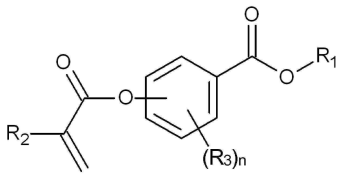
n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

청구항 2

화학식 I에 따른 2- 또는 3-(메트)아크릴옥시벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 I]



식 중,

R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬을 나타내고, 여기서 상기 C_3-C_{10} 사이클로알킬은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; 및

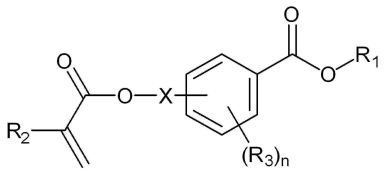
n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

청구항 3

화학식 II에 따른 2- 또는 3-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 II]



식 중,

R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬을 나타내고, 여기서 상기 C_3-C_7 사이클로알킬은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

X는 C_1-C_3 알킬렌이고; 및

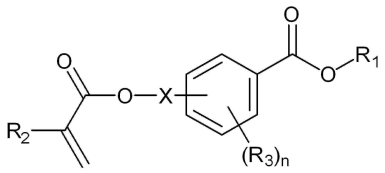
n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

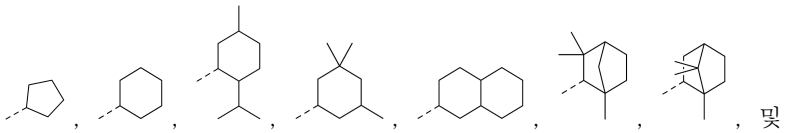
청구항 4

화학식 II에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 II]



식 중,

R_1은 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

X는 C_1-C_3 알킬렌이고; 및

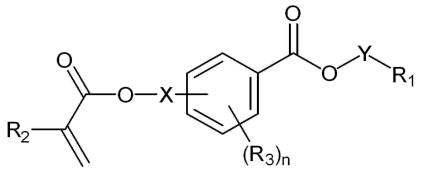
n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

청구항 5

화학식 III에 따른 2- 또는 3-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 III]



식 중,

R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, 여기서 상기 C_3-C_7 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌이고;

Y는 C_1-C_6 알킬렌이고; 및

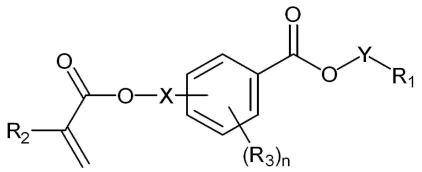
n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

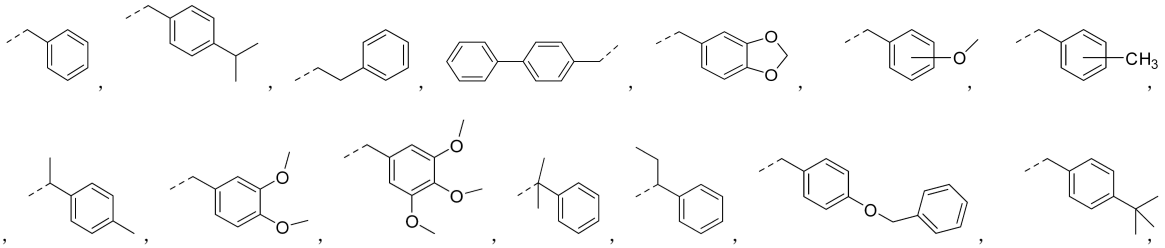
청구항 6

화학식 III에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 포함하는, 물품을 형성하기 위한 3D 인쇄용 경화형 조성물로서,

[화학식 III]



식 중,

-Y-R_1은 , 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1은 비치환되며;

R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

X는 C_1-C_3 알킬렌이고;

Y는 C_1-C_6 알킬렌이고; 및

n은 0 내지 4의 정수이며,

상기 중합가능한 단량체는 90℃ 미만의 용융점을 갖는 경화형 조성물.

청구항 7

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,

Y는 C_1-C_3 알킬렌인 경화형 조성물.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

X는 부재하는 경화형 조성물.

청구항 9

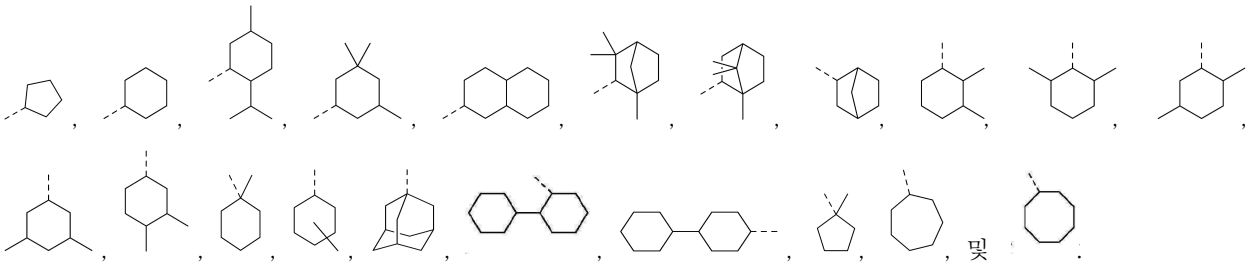
청구항 3 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

X는 C_1-C_3 알킬렌인 경화형 조성물.

청구항 10

청구항 2, 청구항 3, 및 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화형 조성물:



청구항 11

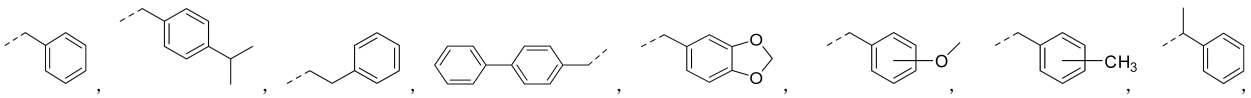
청구항 5에 있어서,

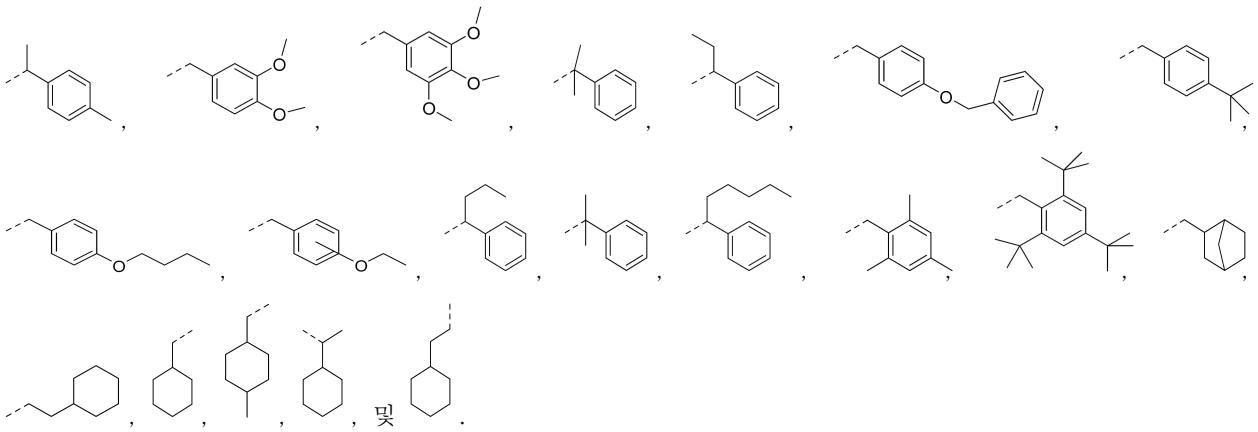
R_1은 페닐인 경화형 조성물.

청구항 12

청구항 5에 있어서,

-Y-R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화형 조성물:





청구항 13

청구항 1, 청구항 4, 및 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합가능한 단량체는 2- 또는 3-치환 벤조산 에스테르인 경화형 조성물.

청구항 14

청구항 1, 청구항 4, 및 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합가능한 단량체는 4-치환 벤조산 에스테르인 경화형 조성물.

청구항 15

청구항 2에 있어서,

R_1은 C_5-C_7 사이클로알킬을 나타내고;

R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고;

각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; 및

n은 0 내지 4의 정수인 경화형 조성물.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 6, 청구항 11, 및 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

R_3은 C_1-C_3 알콕시인 경화형 조성물.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 6, 청구항 11, 및 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

n은 0 또는 1인 경화형 조성물.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물품은 치열교정 용품을 포함하는 경화형 조성물.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **교차 참고문헌**

[0002] 본 출원은 2018년 5월 4일에 출원된 U.S. 가출원 번호 62/667,364, 및 2018년 12월 5일에 출원된 U.S. 가출원 번호 62/775,762의 이익을 청구하며, 각각 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 부가 제조(예컨대, 석판인쇄-기반 부가 제조(L-AM)) 기법에는 광중합가능한 물질로부터 물체, 예컨대 3차원 물체를 제작하기 위한 다양한 기법이 포함된다. 비용, 용이성, 및 다른 다양한 요인으로 인해, 프로토타입 및 기능적 품목을(예컨대, "신속 프로토타입 형성"을 통해) 제조하고 품목을 대량 생산하기 위해 오랫동안 부가 제조 기법이 사용되어 왔다. 여러 부가 제조 기법에는 광중합가능한 물질층의 후속 부가 및 제어되는 광 노출에 의한 이들 층의 경화가 관여된다. 광중합가능한 물질에는 종종 빛으로 경화되는 반응성 성분이 포함된다. 부가 제조와 상용성인 광중합가능한 물질의 예에는, 예컨대, 라디칼 중합과 상용성인 아크릴레이트 및 예컨대, 양이온성 중합과 상용성인 에폭시드가 포함된다. 부가 제조를 위해 사용되는 기존 물질의 점도의 예에는 20~40밀리파스칼(mPas)의 점도가 포함된다(문헌[I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker et al., "Additive Manufacturing Technologies", Vol. 238, Springer Verlag (2010)] 참고).

[0004] 통상적으로 부가 제조 기법을 통해 여러 의학 용품을 형성하는 것은 어려운 것으로 증명되었다. 하나의 문제는 부가 제조를 위해 사용되는 기존 물질이 생체적합성이 아니고, 구강내 환경 또는 인체의 다른 부분에서 사용하기에 훨씬 덜 적절하다는 것이다. 또 다른 문제는 부가 제조를 위해 사용되는 기존 물질이 종종 여러 용품의 요구되는 정밀한 및/또는 맞춤 가능한 특징을 형성하기 충분히 점성이 아니라는 것이다. 또한, 여러 현재의 부가 제조 기법은 안전성 및 비용 우려에 있어 모두, 상대적으로 낮은 경화 또는 반응 온도를 가지며, 이는 여러 의학 용품(치과 용품 포함)에 있어서 인간 체온에서 및/또는 그 초과에서 안정한 제품을 제조하는 능력을 해친다.

[0005] 또 다른 문제는 부가 제조를 위해 사용되는 기존 물질이 정렬기, 다른 치과 용품, 보청기, 및/또는 여러 의학 장치에 요망되는 물리적, 화학적, 및/또는 열기계적 특성(연장, 응력-이완 시간, 계수, 내구성, 인성 등)을 제공하지 않는다는 것이다(예를 들어, 문헌[T. Swetly, J. Stampfl, G. Kempf, and R.-M. Hucke, "Capabilities of Additive Manufacturing Technologies (AMT) in the validation of the automotive cockpit", RTejournal - Forum for Rapid Technology 2014 (1)] 참고). 부가 제조를 위해 사용되는 기존 물질에는 의학 장치에서 요망되는 여러 특성, 예컨대 정확하고 치료 계획과 일치하는 힘, 토크, 모멘트, 및/또는 다른 이동을 부여하는 능력이 없다.

[0006] 물질의 점도 증가는 가교 감소, 사슬 간 물리적 상호작용의 증가, 단량체의 평균 중량 증가 등에 의해 여러 적용을 위해 더 우수한 열기계적 특성을 제공할 수 있다. 결과적으로, 공정에 가열 조작을 추가하여 요망되는 열기계적 특성 및/또는 점도를 갖는 물질을 치과 및/또는 의학 용품으로 부가 제조할 수 있다. 예를 들어, WO 2015/075094, WO 2016/078838 및 WO 2018/032022는 각각 물질의 점도를 낮추기 위해 경화되어야 하는 광중합가능한 물질층을 가열하는 스테레오석판인쇄 시스템을 개시한다. 이들 기법은 다른 경우 가능한 것보다 큰 점도를 갖는 수지로 물질을 가공할 수 있도록 할 수 있다. 여러 이러한 기법이 또한 부가 제조를 위해 사용되는 단량체 및/또는 올리고머 스펙트럼을 확장할 수 있고, 더 큰 범위의 수지 제형물의 사용을 허용할 수 있다. 이들 기법은 또한 여기에서 참조되는 제형물을 경화하여 수득되는 제품의 범위를 확장할 수 있다.

[0007] 이러한 특성을 달성하기 위해, 종종 고분자량 전-중합체, 예컨대 5,000 Da 초과 분자량을 갖는 전-중합체가 이의 점도 대비 경화형 수지의 점도를 증가시키기 위해 상기 언급된 고온 석판인쇄-기반 광-중합 공정에서 가공될 수 있다. 예를 들어 90~120℃ 또는, 예컨대, 120℃ 초과의 가공 온도에서도, 이러한 수지를 원활하게 가공할 수 있기 위해서는 종종 수지와 혼합되는 경우 제형물의 점도를 낮추고 광중합 공정에 의해 수득되는 생성된 중합체의 일부가 되는, 적합한 반응성 희석제, 예컨대, 경화형 단량체를 첨가하는 것이 요망된다. 그러나, 중합체는 때때로 상당량의 반응성 희석제 반복 단위를 함유하므로, 반응성 희석제 반복 단위에 있어서 요망되는 열기계적 특성을 손상시키는 것이 아니라, 이에 기여하는 것이 요망될 것이다.

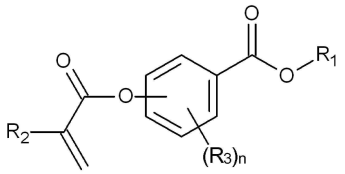
발명의 내용

[0008] 본원에서 참조되는 문제에 대해, 본 개시는 신규한 중합가능한 단량체를 제공하는 것을 목표로 한다. 이들 중합

가능한 단량체는 광중합 공정, 예컨대 석판인쇄-기반(예컨대, 90℃ 초과 온도에서 수행되는 고온 석판인쇄-기반 공정) 광중합 공정에서 반응성 희석제로서를 포함하는, 다양한 적용에서 사용될 수 있다. 신규한 중합가능한 단량체뿐만 아니라 본원에서 논의되는 다른 조성물은 부가 제조 기법에서 우수한 가공성을 허용하며, 구강내 환경에서 사용되는 의학 장치 및/또는 품목, 예컨대, 구강내 장치, 예컨대 정렬기, 확장기 또는 스페이서의 형성을 포함하는, 다양한 적용에 요망되는 열기계적 특성을 갖는 경화된 산물을 산출할 수 있다. 추가적으로, 본 개시는 다양한 품목, 예컨대 의학 장치로서 사용되는 품목 및/또는 구강내 환경에서 사용되는 품목, 예컨대 정렬기, 확장기 또는 스페이서와 같은 구강내 장치의 제조를 위해 석판인쇄-기반 광중합 공정에서 사용하기 위한 경화형 조성물, 및 이의 전구체를 제공하는 것을 목표로 한다.

[0009] 제1 양태에서, 본 개시는 각각 일반 화학식 I에 따른 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산 에스테르인 신규한 중합가능한 단량체를 제공하여 이들 및 다른 목표에 도달한다:

[0010] [화학식 I]



[0011]

[0012] 식 중, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 C_5-C_{20} 지환족 하이드로카르빌 라디칼을 나타내고;

[0013] R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고;

[0014] 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

[0015] n은 0 내지 4의 정수이다.

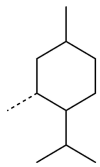
[0016] 이러한 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산의 임의로 치환된 사이클로알킬 에스테르, 또는 사이클로알킬 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조에이트의 (메트)아크릴레이트는 (i) 실온에서 액체이거나 상대적으로 낮은 용융점, 예컨대, 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정, 예컨대 고온 3D 인쇄의 일반 가공 온도 미만의 용융점, 바람직하게는 90℃ 미만의 용융점을 가지며, (ii) 이들이 반응성 희석제로 첨가되는 제형물의 점도를 상당히 낮추고, (iii) 이러한 제형물에 함유된 매우 고분자량 전-중합체와도 상용성이고 쉽게 공중합가능하고, (iv) 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 일반 가공 온도에서 실질적으로 휘발성이 아니고, (v) 요망되는 높은 유리 전이 온도 및 다른 요망되는 열기계적 특성을 갖는 중합체를 산출한다.

[0017] 특히 낮은 용융점 및 실질적으로 승온에서의 휘발성 부재는 매우 놀라운 일이었는데, 예컨대, 살리실레이트, 즉 2-하이드록시-벤조산 에스테르가 오랜 시간 동안 이의 특징적인 캄포르-유사 냄새로 인해 방향제 및 향료로서 사용되어 왔으며, 이는 살리실레이트가 실온에서 이미 다소 높은 휘발성을 나타낸다는 것을 의미하기 때문이다. 그러나 매우 놀랍게도, 본 개시에 따른 (메트)-아크릴레이트화 살리실레이트 중 어느 것도 실온에서든 90℃의 승온에서든 실질적인 휘발성을 나타내지 않았으며, 이는 이들을 고온 중합 공정에서 단량체로 사용하기 위해 특히 적합하게 만든다.

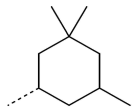
[0018] 그럼에도 불구하고, R_1의 임의적인 치환기는 바람직하게는 중합 공정에 영향을 미치지 않고 또한 본 개시에 따른 중합가능한 단량체를 포함하는 경화형 수지 제형물의 임의의 다른 성분과 요망되지 않는 부반응을 유발하지 않고, 용융점을 요망되지 않게 높이거나 신규한 단량체의 점도-저하 효과를 손상시키지 않는 작은 치환기이다. 따라서, 일부 구현예에서, R_1의 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼의 임의적인 치환기는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)-알킬, =O, -F, -Cl, -Br, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0019] 화학식 I에 따른 중합가능한 단량체의 분자량을 상대적으로 낮게 유지하기 위해, 본 개시의 일부 구현예에서, R_1은 5 내지 15개, 보다 바람직하게는 5 내지 12개, 가장 바람직하게는 5 내지 10개의 총 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼이다. 일부 구현예에서, 화학식 I에 따른 이러한 단량체가 실온에서 액체이거나 적합하게 낮은 용융점을 가지며 현저한 점도-저하 효과를 나타내므로, R_1은 비치환되거나 하나 이상의, 선

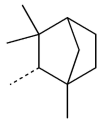
형 또는 분지형, C_1-C_6 알킬 기, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 C_1-C_3 알킬 기로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼이며, 2개의 상기 C_1-C_6 알킬 기, 또는 C_1-C_3 알킬 기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 동일한 이유로, 일부 구현예에서, R_1은 하기 라디칼:

[0020] 

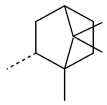
[0021] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실(멘틸),

[0022] 

[0023] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실(호모멘틸),

[0024] 

[0025] 1,3,3-트리메틸-2-노르보르나닐; 1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐(펜칠), 및

[0026] 

[0027] 1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐((이소)보르닐),

[0028] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환 사이클로헥실 라디칼이며, 상기 화학식에서의 점선은 각각 에스테르 산소 원자에 대한 결합을 나타낸다. 에스테르 모이어티로서 이들 치환 사이클로헥실 라디칼을 포함하는 본 개시에 따른 중합가능한 단량체는 실험 섹션에 나타낼 바와 같이, 이미 바람직한 결과를 산출하였으며, 추가적으로, 각각의 (메트)-아크릴옥시벤조산 에스테르를 제조하기 위해 사용되는 대응하는 알코올은 전형적으로 합리적인 비용으로 상업적으로 이용 가능하다.

[0029] 추가 구현예에서, 화학식 I에서 벤젠 고리 상의 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시 치환기는 메틸, 메톡시, 에틸, 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택되며, 추가 구현예에서 n은 0 또는 1이고, 이는 화학식 I에서의 벤젠 고리가 비치환되거나 임의의 치환 가능한 위치에서 하나의 이러한 치환기 R_3만을 보유함을 의미한다. 그러나, 가장 바람직하게는, n은 0이다.

[0030] 본 개시의 일부 구현예에서, 중합가능한 단량체는 액체이기 위해 90℃ 미만의 용융점을 가지며, 이에 따라 현재 이용 가능한 부가 제조 기법에서 보통 채택되는 온도에서 가공 가능하다. 보다 바람직하게는, 이들은 50℃ 미만 또는 30℃ 미만의 용융점을 가지며, 가장 바람직하게는 이들은 실온에서 액체이고, 이는 용융물의 낮은 점도를, 그리고 결과적으로는 이들이 반응성 희석제로 사용되는 경우 현저한 점도-저하 효과를 제공한다.

[0031] 일부 구현예에서, 화학식 I에 따른 중합가능한 단량체는 하기 화합물:

[0032] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트;

[0033] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트;

[0034] 1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트;

[0035] 1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트;

[0036] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 3-(메타크릴옥시)벤조에이트;

[0037] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 4-(메타크릴옥시)벤조에이트; 및

[0038] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(아크릴옥시)벤조에이트;

[0039] 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 실험 섹션에서 보다 상세히 나타날 바와 같이, 바람직하거나 심지어 뛰어난 결과를 산출하였다.

[0040] 제2 양태에서, 본 개시는 임의로 가교된 중합체를 수득하기 위한 적어도 1종의 중합가능한 종, 및 임의로 중합 개시제, 중합 억제제, 용매, 충전제, 항산화제, 안료, 착색제, 표면 변형제, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 경화형 조성물의 중합 방법을 제공하며, 방법은 경화형 조성물을 제공하는 단계; 경화형 조성물을 반응성 희석제와 혼합하는 단계; 및 상기 조성물을 중합하는 단계를 포함하고; 반응성 희석제는 본원에서 기재되는 바와 같은 임의의 중합가능한 단량체 및 임의의 이의 혼합물로부터 선택된다. 하나의 구현예에서, 혼합 단계는 상기 경화형 조성물의 가열 후 수행된다. 하나의 구현예에서, 중합 단계는 조성물의 가열 및/또는 조사에 의해 수행된다.

[0041] 본 발명의 방법의 일부 구현예에서, 이는 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 일부이며, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함하고 상기 반응성 희석제와 혼합되기 전에 가열되며, 이 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정은 보다 바람직하게는 부가 제조 공정이고, 가장 바람직하게는 3D 인쇄 공정이다.

[0042] 이미 앞서 언급된 바와 같이, 본 개시의 제1 양태에 따른 중합가능한 단량체는 이들이 (매우) 낮은 용융점 및 결과적으로 저점도의 이의 용융물을 특징으로 하며, 동시에 90℃에서도 - 실질적으로 휘발성 부재를 특징으로 하므로, 특히 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정에서, 반응성 희석제로 사용하기 위해 적합하다. 본원에서, "실질적으로 휘발성 부재"는 각각의 온도에서, 바람직하게는 90℃에서 1 wt% 미만의 질량 손실을 의미한다. 추가적으로, 본 개시의 신규한 중합가능한 단량체는, 반응성 희석제로서 사용되는 경우, 이들이 일부가 되는 중합체의 열기계적 특성을 손상시키지 않고, 오히려 이에 기여한다.

[0043] 본 개시의 제2 양태에 따른 방법의 추가 구현예에서, 경화형 조성물은 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함하며 상기 광개시제에 의해 흡수될 적합한 파장의 빛으로 조사되기 전에, 50℃ 내지 120℃, 예컨대 90℃ 내지 120℃ 범위의 사전-정의된 상승된 공정 온도로 가열되고, 이에 의해 광개시제의 절단을 유도하여 경화형 조성물의 중합을 유도함으로써 상기 임의로 가교된 중합체를 수득한다. 추가 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 다가 단량체를 포함하며 중합되어 가교 중합체를 수득한다.

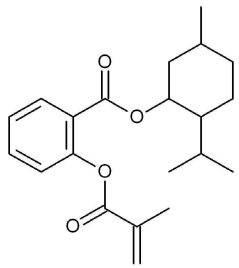
[0044] 이렇게 수득되는 중합체는 상당량, 예를 들어, 40 wt%, 80% 또는 90%까지의 정도로 본 발명의 중합가능한 단량체로부터 유래되는 반복 단위를 포함할 수 있고, 실험 섹션에 나타날 바와 같이, 뛰어난 열기계적 특성을 나타낸다. 일부 구현예에서, 중합체는 5 내지 90 wt%, 예컨대 10 내지 80 wt% 범위의 양으로 본 발명의 중합가능한 단량체로부터 유래되는 반복 단위를 포함한다. 중합체는 적어도 10, 20, 30 또는 40 wt% 및, 예를 들어, 최대 80, 70, 60 또는 50 wt%의 양으로 본 발명의 중합가능한 단량체로부터 유래되는 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0045] 제3 양태에서, 본 개시는 제1 양태에 따른 중합가능한 단량체로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는, 상술된 바와 같은 제2 양태에 따른 방법에 의해 수득되는 이러한 임의로 가교된 중합체를 제공한다.

[0046] 가장 바람직하게는, 이들 가교 중합체는 치열교정 용품, 예컨대, 정렬기, 확장기 또는 스페이서 치열교정 용품이다. 하나의 구현예에서, 가교 중합체는 생체적합성 및/또는 생체비활성이다. 본 개시의 제2 양태에 따른 방법은 반응성 희석제로서 제1 양태에 따른 중합가능한 단량체를 사용하여 부가 제조, 예컨대 3D 인쇄에 의해 상기 치열교정 용품을 신속하고 손쉽게 제조할 가능성을 제공한다.

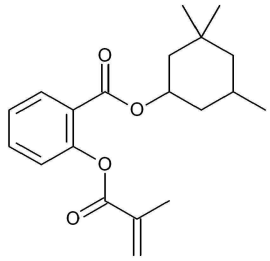
[0047] 제4 양태에서, 본 개시는 신규한 화합물 그룹, 즉 제1 양태에 따른 구체적인 중합가능한 단량체, 즉 하기를 제공한다:

[0048] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트:



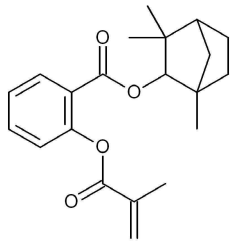
[0049] ,

[0050] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트:



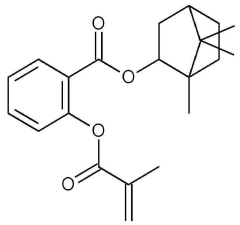
[0051] ,

[0052] 1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트):



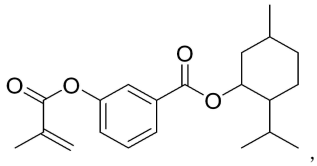
[0053] ,

[0054] 1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트:



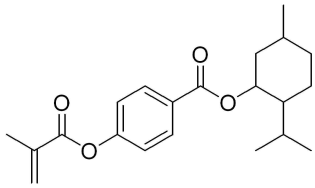
[0055] ,

[0056] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 3-(메타크릴옥시)벤조에이트:



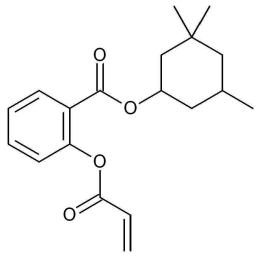
[0057] ,

[0058] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 4-(메타크릴옥시)벤조에이트:



[0059] , 및

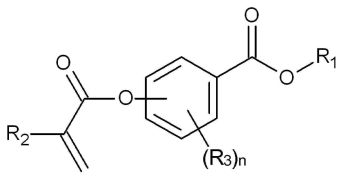
[0060] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(아크릴옥시)벤조에이트:



[0061] .

[0062] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 I에 따른 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0063] [화학식 I]



[0064]

[0065] 식 중,

[0066] R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0067] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0068] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0069] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

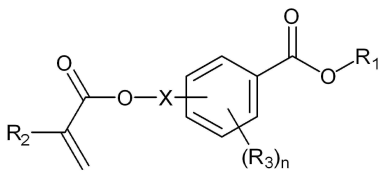
[0070] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0071] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0072] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0073] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 II에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0074] [화학식 II]



[0075]

[0076] 식 중,

[0077] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 3- 내지 7-

원 헤테로사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0078] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0079] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0080] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0081] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0082] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

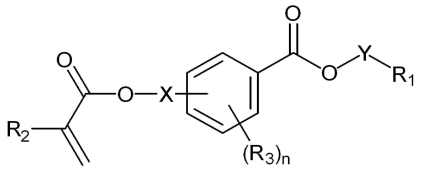
[0083] X는 C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0084] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0085] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0086] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 III에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0087] [화학식 III]

[0088] 

[0089] 식 중,

[0090] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고, 단 R_1이 비치환되는 경우, 화학식 III의 벤조산 에스테르는 2- 또는 3-치환되고;

[0091] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0092] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0093] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0094] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

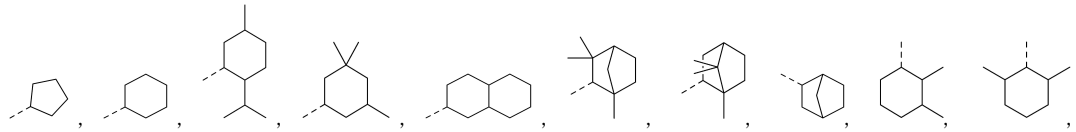
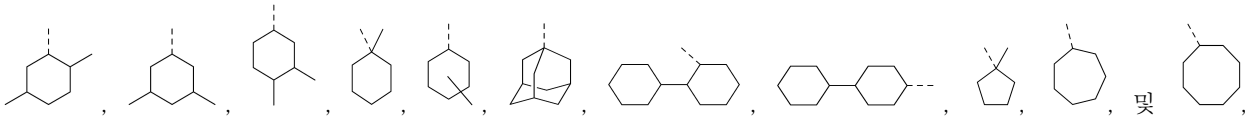
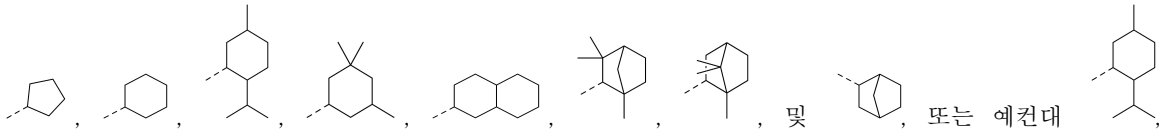
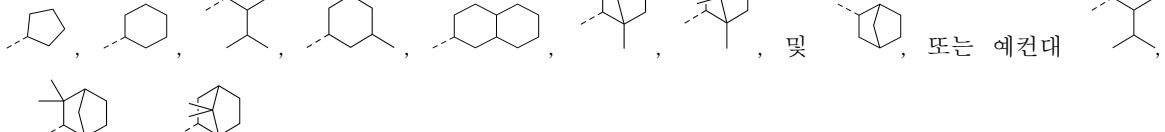
[0095] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

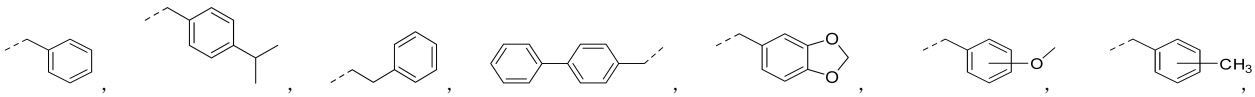
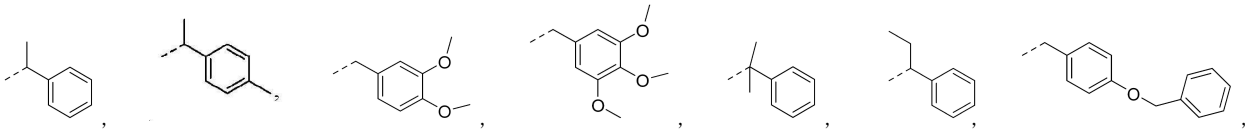
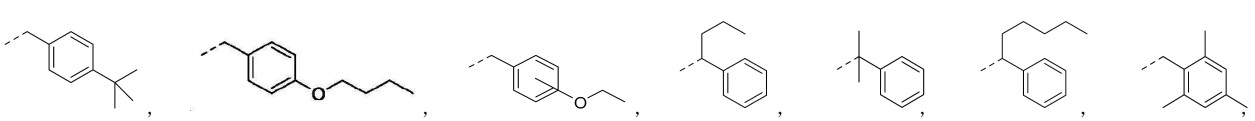
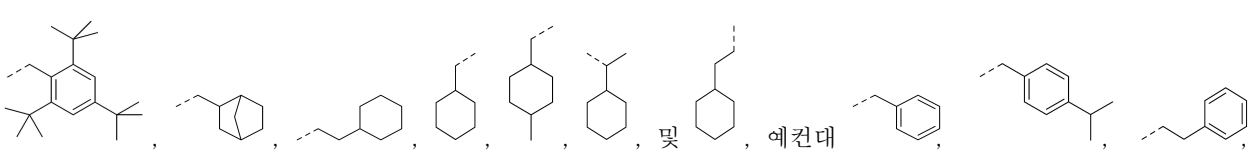
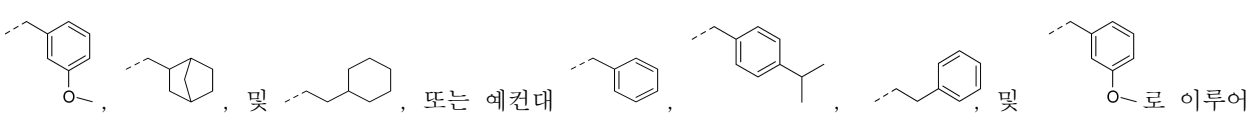
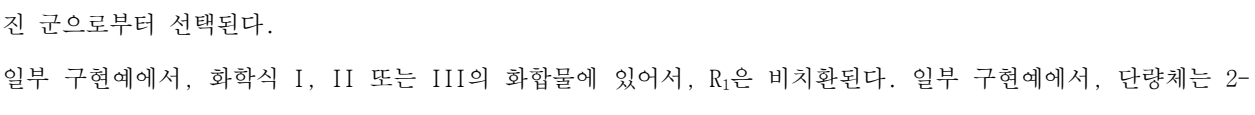
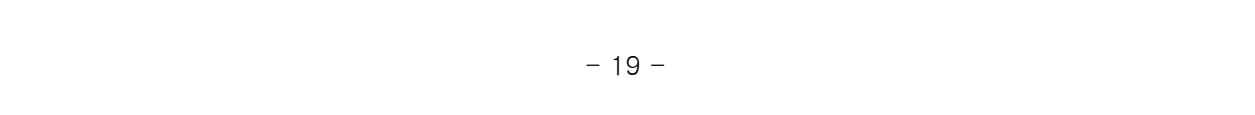
[0096] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0097] Y는 C_1-C_6 알킬렌이고;

[0098] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0099] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0100] 일부 구현예에서, 화학식 III의 화합물에 있어서, Y는 C_1-C_3 알킬렌이다. 일부 구현예에서, X는 부재한다. 화학식 II 또는 III의 화합물에 있어서, X는 C_1-C_3 알킬렌일 수 있다. 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_{10} 사이클로알킬, 예컨대 임의로 치환된 C_5-C_8 사이클로알킬이다. R_1은 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 치환될 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$로 치환되며 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환된다. 일부 구현예에서, R_1은 5 내지 15개 또는 5 내지 12개 또는 5 내지 10개의 총 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬이다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이며, 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환되고, 2개의 상기 C_1-C_6 알킬은 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이며, 임의로 하나 이상의 C_1-C_3 알킬 기로 추가 치환되고, 2개의 상기 C_1-C_3 알킬 기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 , , 및 , 예컨대 , 및 , 또는 예컨대 , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0101] 일부 구현예에서, 화학식 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 페닐이다. R_1은 C_1-C_4 알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 일부 구현예에서, $-Y-R_1$은 , , , , 및 , 예컨대 , , 및 , 또는 예컨대 , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0102] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 비치환된다. 일부 구현예에서, 단량체는 2-

또는 3-치환 벤조산 에스테르이다. 일부 구현예에서, 단량체는 4-치환 벤조산 에스테르이다.

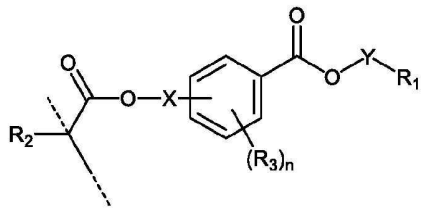
[0103] 일부 구현예에서, 화학식 I의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬을 나타내고; R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; n은 0 내지 4의 정수이다.

[0104] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_3은 C_1-C_3 알킬 및 C_1-C_3 알콕시, 예컨대 메틸, 메톡시, 에틸, 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, n은 0 또는 1이며, 예컨대 n은 0이다. 일부 구현예에서, R_2는 H 또는 CH_3이다. 바람직하게는, 본원에서 기재되는 화합물은 90℃ 미만의 용융점을 나타낸다.

[0105] 소정 양태에서, 본 개시는 임의로 가교된 중합체를 수득하기 위한 적어도 1종의 중합가능한 종, 및 임의로 중합 개시제, 중합 억제제, 용매, 충전제, 항산화제, 안료, 착색제, 표면 변형제, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 경화형 조성물의 중합 방법을 제공하며, 방법은 상기 경화형 조성물을 제공하는 단계; 상기 경화형 조성물을 반응성 희석제와 혼합하는 단계; 및 상기 조성물을 중합하는 단계를 포함하고; 상기 반응성 희석제는 본원에서 기재되는 바와 같은 중합가능한 단량체 및 임의의 이의 혼합물로부터 선택된다. 상기 혼합은 상기 경화형 조성물의 가열 후 수행될 수 있다. 상기 중합은 조성물의 가열 및/또는 조사에 의해 수행될 수 있다. 본원에서 기재되는 방법은 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 일부일 수 있고, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함하며 상기 반응성 희석제와 혼합되기 전에 가열된다. 일부 구현예에서, 방법은 부가 제조 공정, 예컨대 3D 인쇄 공정의 일부이다. 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함할 수 있으며 상기 광개시제에 의해 흡수될 적합한 파장의 빛으로 조사되기 전에, 50℃ 내지 120℃, 예컨대 90℃ 내지 120℃ 범위의 사전-정의된 상승된 공정 온도로 가열될 수 있고, 이에 의해 광개시제의 절단을 유도하여 경화형 조성물의 중합을 유도함으로써 상기 임의로 가교된 중합체를 수득한다. 일부 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 다가 단량체를 포함하며 중합되어 가교 중합체를 수득한다.

[0106] 소정 양태에서, 본 개시는 반복 단위로서 본원에서 기재되는 중합가능한 단량체 모이어티를 포함하는, 본원에서 기재되는 방법에 의해 수득되는 임의로 가교된 중합체를 제공한다. 소정 양태에서, 본 개시는 본원에서 기재되는 방법에 의해 수득되는 임의로 가교된 중합체를 제공한다. 소정 양태에서, 본 개시는 본원에서 기재되는 중합가능한 단량체를 포함하는 임의로 가교된 중합체를 제공한다. 가교 중합체는 바람직하게는 생체적합성이다. 소정 양태에서, 본 개시는 본원에서 기재되는 가교 중합체, 예컨대 본 개시의 중합가능한 단량체를 함유하는 가교 중합체를 포함하는 치열교정 용품을 제공한다. 치열교정 용품은 정렬기, 확장기 또는 스페이서일 수 있다. 일부 양태에서, 치열교정 용품은 제1 구성에서 제2 구성으로 치아를 재위치설정하기 위해 구성된 복수의 치아를 수용하는 공동을 포함한다. 소정 양태에서, 치열교정 용품은 최초 구성에서 표적 구성으로 치아를 재위치설정하기 위해 구성된 복수의 치열교정 용품 중 하나이다. 일부 양태에서, 치열교정 용품은 치료 계획에 따라 최초 구성에서 표적 구성으로 치아를 재위치설정하기 위해 구성된 복수의 치열교정 용품 중 하나이다. 다양한 양태에서, 본 개시는 본원에서 기재되는 가교 중합체를 포함하는 치과 용품을 제공한다.

[0107] 소정 양태에서, 본 개시는 중합체를 포함하는 치열교정 용품을 제공하며, 중합체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:

[0108] 

[0109] 식 중,

[0110] R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬, 3- 내지 10-원 헤테로사이클로알킬 또는 C_3-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬, 3- 내지 10-원 헤테로사이클로알킬 및 C_3-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl,

및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고;

[0111] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0112] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0113] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0114] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0115] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0116] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

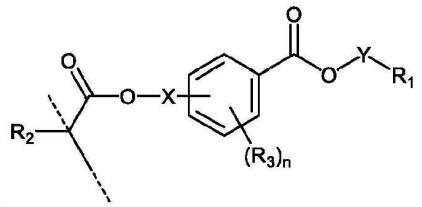
[0117] Y는 부재하거나, C_1-C_6 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0118] 각각의 m은 독립적으로 1 내지 4의 정수이고;

[0119] n은 0 내지 4의 정수이고;

[0120] 각각의 점선은 탄소 원자에 대한 결합을 나타낸다.

[0121] 소정 양태에서, 상기 중합체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:

[0122] 

[0123] 식 중,

[0124] R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0125] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0126] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0127] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0128] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

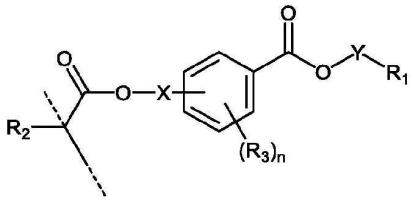
[0129] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0130] X는 부재하고;

[0131] Y는 부재하고;

[0132] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0133] 일부 양태에서, 상기 중합체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:



[0134]

[0135] 식 중,

[0136] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0137] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0138] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0139] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0140] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0141] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

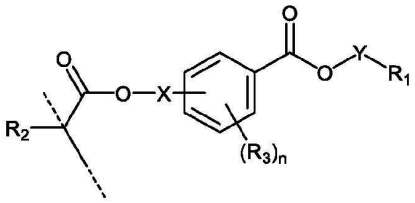
[0142] X는 C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0143] Y는 부재하고;

[0144] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0145] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0146] 소정 양태에서, 상기 중합체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:



[0147]

[0148] 식 중,

[0149] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고, 단, R_1이 비치환되는 경우, 화학식 III의 벤조산 에스테르는 2- 또는 3-치환이고;

[0150] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0151] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0152] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0153] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0154] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

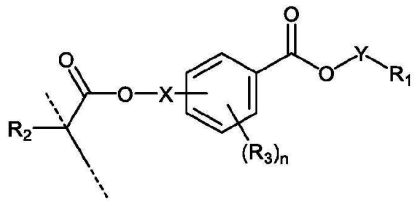
[0155] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0156] Y는 C_1-C_6 알킬렌이고;

[0157] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0158] n은 0 내지 4의 정수이다.

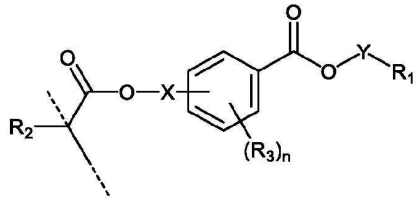
[0159] 일부 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0160] 

.

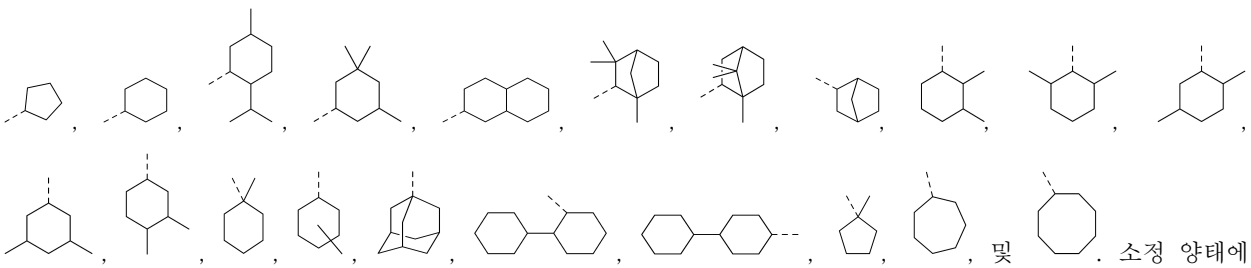
[0161] 일부 양태에서, Y는 C_1-C_3 알킬렌이다. 소정 양태에서, X는 부재한다. 일부 양태에서, X는 C_1-C_3 알킬렌이다. 소정 양태에서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_{10} 사이클로알킬이다. 일부 양태에서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬이다. 소정 양태에서, R_1은 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 치환된다. 일부 양태에서, R_1은 $-CH_3$로 치환되며 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환된다. 소정 양태에서, R_1은 5 내지 15개 또는 5 내지 12개 또는 5 내지 10개의 총 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬이다. 일부 양태에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이며, 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환되고, 2개의 상기 C_1-C_6 알킬은 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 소정 양태에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이며, 임의로 하나 이상의 C_1-C_3 알킬 기로 추가 치환되고, 2개의 상기 C_1-C_3 알킬 기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0162] 소정 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

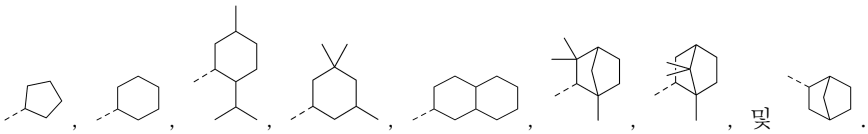
[0163] 

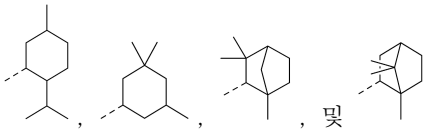
.

[0164] 일부 양태에서, R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

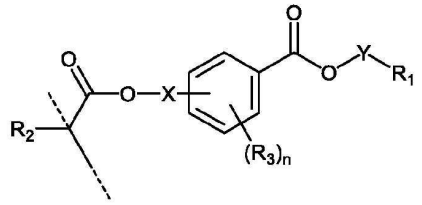
[0165] 
, 및 . 소정 양태에

서, R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0166] . 소정 양태에서, R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

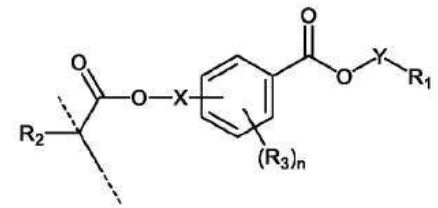
[0167] .

[0168] 일부 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

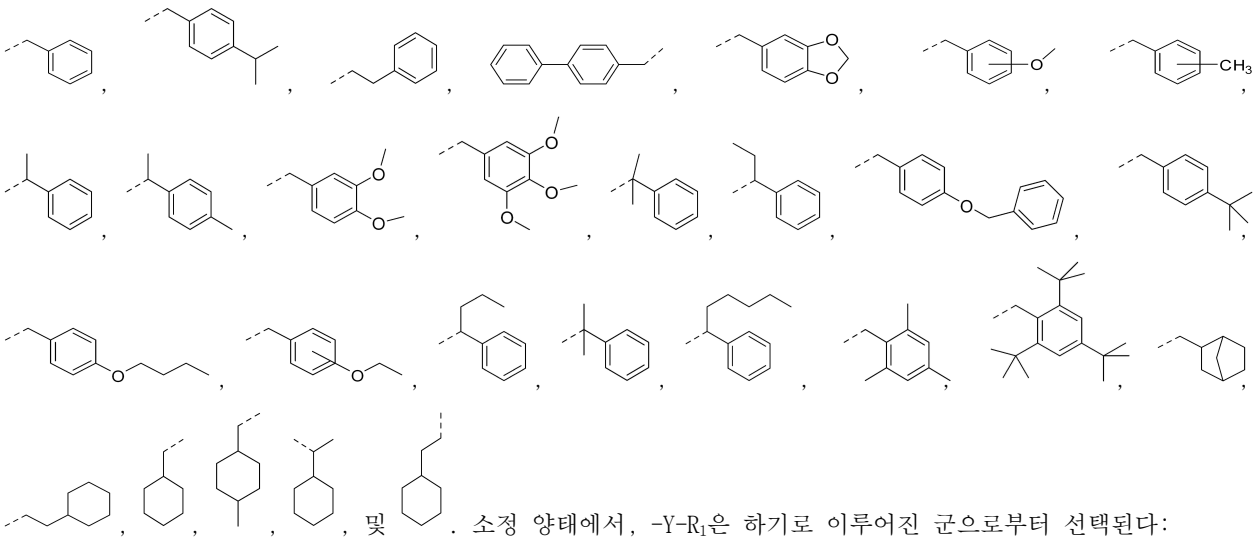
[0169] 

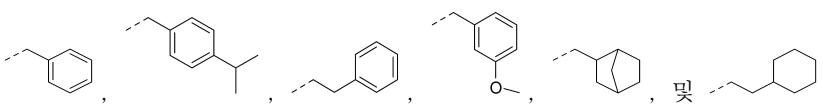
[0170] 일부 양태에서, R_1은 임의로 치환된 페닐이다. 소정 양태에서, R_1은 C_1-C_4 알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

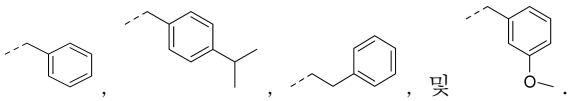
[0171] 일부 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0172] 

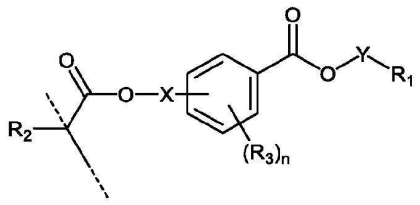
[0173] 일부 양태에서, -Y-R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0174] . 소정 양태에서, -Y-R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0175] . 일부 양태에서, -Y-R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

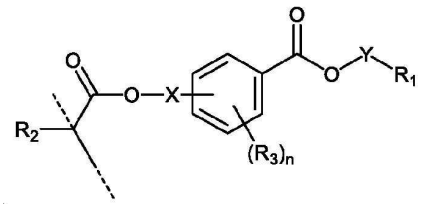
[0176] 

[0177] 일부 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0178] 

[0179] 일부 양태에서, R_1은 비치환된다. 소정 양태에서, 단량체는 2- 또는 3-치환 벤조산 에스테르이다. 일부 양태에서, 단량체는 4-치환 벤조산 에스테르이다.

[0180] 일부 양태에서, 치열교정 용품은 상기 개시된 바와 같은, 하기 화학식의 단량체를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0181] 

[0182] 일부 양태에서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬을 나타내고; R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; n은 0 내지 4의 정수이다. 일부 양태에서, R_3은 C_1-C_3 알킬 및 C_1-C_3 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정 양태에서, R_3은 메틸, 메톡시, 에틸, 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 양태에서, n은 0 또는 1이다. 일부 양태에서, n은 0이다. 소정 양태에서, R_2는 H 또는 CH_3이다.

[0183] 일부 구현예에서, 치열교정 용품은 정렬기, 확장기 또는 스페이서이다. 치열교정 용품은 제1 구성에서 제2 구성으로 치아를 재위치설정하기 위해 구성된 복수의 치아를 수용하는 공동을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 치열교정 용품은 임의로 치료 계획에 따라, 최초 구성에서 표적 구성으로 치아를 재위치설정하기 위해 구성된 복수의 치열교정 용품 중 하나이다.

[0184] **참조로의 포함**

[0185] 본 명세서에서 언급되는 모든 공보, 특허, 및 특허 출원은 각각의 개별 공보, 특허, 또는 특허 출원이 참조로 포함됨을 구체적이고 개별적으로 나타낸 것과 동일한 정도로 본원에 참조로 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0186] 본 발명의 신규한 특징을 첨부되는 청구범위에서 구체적으로 나타낸다. 본 개시의 특징 및 장점의 더 우수한 이해는 본 발명의 원리가 이용되는, 예시적 구현예를 나타내는 하기 상세한 설명, 및 하기 동반되는 도면을 참조하여 수득될 것이다:

도 1a는 구현예에 따른, 치아 재위치설정 용품을 예시한다.

도 1b는 구현예에 따른, 치아 재위치설정 시스템을 예시한다.

도 1c는 구현예에 따른, 복수의 용품을 사용하는 치열교정 치료 방법을 예시한다.

도 2는 구현예에 따른, 치열교정 용품의 설계 방법을 예시한다.

도 3은 구현예에 따른, 치열교정 치료의 디지털 계획 방법을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0187] 모든 용어, 화학명, 표현 및 명명은 당업자에게 잘 알려져 있는 이의 통상적 의미를 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "포함한다" 및 "포함하는"은 비제한적으로 이해되어야 하며, 즉 명시적으로 명명된 것들 외의 다른 성분이 포함될 수 있다. 수치 범위는 포괄적인 것으로 이해되어야 하며, 즉 나타낸 하한치 및 상한치가 포함된다.

[0188] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 공유 화학 결합에 의해 연결된 반복 구조 단위로 이루어지며 상당수의 반복 단위(예컨대, 10 이상의 반복 단위, 종종 50 이상의 반복 단위, 종종 100 이상의 반복 단위) 및 고분자량(예컨대, 5,000달톤(Da), 10,000 Da 또는 20,000 Da 이상)을 특징으로 하는 분자를 나타낸다. 중합체는 보통 하나 이상의 단량체 전구체의 중합 산물이다. 용어 중합체에는 단독중합체, 또는 본질적으로 단일 반복 단량체 서브유닛으로 구성되는 중합체가 포함된다. 용어 중합체에는 또한 2개 이상의 상이한 유형의 단량체가 동일한 중합체에서 연결되는 경우 형성되는 공중합체가 포함된다. 공중합체는 2개 이상의 단량체 서브유닛을 포함할 수 있고, 랜덤, 블록, 교대, 부문화, 그래프트화, 테이퍼화 및 다른 공중합체가 포함된다. "가교 중합체"는 적어도 2개의 중합체 사슬 간에 하나 또는 여러 연결을 갖는 중합체를 나타내며, 이는 바람직하게는 다가 단량체로부터 생성되어 중합 시 가교 부위를 형성한다.

[0189] 본원에서, "올리고머"는 공유 화학 결합에 의해 연결된 반복 구조 단위로 이루어지며 중합체보다 적은 수의 반복 단위(예컨대, 10 이하의 반복 단위) 및 중합체보다 작은 분자량(예컨대, 5,000 Da 또는 2,000 Da 미만)을 특징으로 하는 분자를 나타낸다. 올리고머는 하나 이상의 단량체 전구체의 중합 산물일 수 있다. 하나의 구현예에서, 올리고머 또는 단량체는 자체가 중합체로 간주되지 않을 수 있다.

[0190] "전-중합체"는 그 분자가 반응기를 통해, 추가 중합에 들어갈 수 있는 중합체 또는 올리고머를 나타낸다.

[0191] 본원에서 사용되는 "반응성 희석제"는 또 다른 성분, 예컨대 단량체 또는 경화형 수지의 점도를 감소시키는 성분을 나타낼 수 있다. 반응성 희석제는 또 다른 성분, 예컨대 중합 공정에 의해 수득되는 중합체의 일부가 될 수 있다. 일부 예에서, 반응성 희석제는 경화형 수지와 혼합되는 경우, 생성 제형물의 점도를 감소시키고 제형물의 중합으로 생기는 중합체 내로 포함되는 경화형 단량체이다.

[0192] 올리고머 및 중합체 혼합물은 분자량 및 분자량 분포의 측정에 의해 특성규명되고 올리고머 및 중합체의 다른 혼합물과 구별될 수 있다.

[0193] 평균 분자량(M)은 반복 단위의 평균 수 n x 반복 단위의 분자량 또는 분자 질량(Mi)이다. 수-평균 분자량(Mn)은 산술 평균이며, 총 분자수로 나눈 존재하는 분자의 총 중량을 나타낸다.

[0194] 본 개시에서 유용한 광개시제에는 빛으로 활성화될 수 있고 제형물의 중합가능한 성분의 중합을 개시할 수 있는 것들이 포함된다. 본원에서 사용되는 바와 같은 "광개시제"는 방사선(예컨대, UV 또는 가시광선)에 대한 노출 시 라디칼 종을 제조하고/하거나 라디칼 반응을 촉진할 수 있는 화합물을 나타낼 수 있다.

[0195] 적합한 제형물이 중합을 개시할 수 있는 충분한 파워 및 파장의 방사선(예컨대, UV 또는 가시광선)에 노출되는 경우 광중합이 일어난다. 중합을 개시하는 데 유용한 방사선의 파장 및 파워는 사용되는 개시제에 의존할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같은 "빛"에는 중합을 개시할 수 있는 임의의 파장 및 파워가 포함된다. 바람직한 빛의 파장에는 자외선(UV) 또는 가시광선이 포함된다. UV 광원에는 UVA(파장 약 400나노미터(nm) 내지 약 320 nm), UVB(약 320 nm 내지 약 290 nm) 또는 UVC(약 290 nm 내지 약 100 nm)가 포함된다. 레이저 광원을 포함하는, 임의의 적합한 광원이 사용될 수 있다. 광원은 광대역 또는 협대역, 또는 이의 조합일 수 있다. 광원은 공정 동안 연속 또는 펄스화된 빛을 제공할 수 있다. 시스템이 UV광에 노출되는 시간의 길이 및 UV광의 세기는 모두 이상적인 반응 조건을 결정하기 위해 변화될 수 있다.

[0196] 부가 제조에는 부가 공정을 통해 디지털 모델로부터 직접 3차원 물체를 제작하는 다양한 기술이 포함된다. 일부 양태에서, 물질의 후속층이 침착되며, "제자리에서 경화된다". 선택적 레이저 소결(SLS), 융합 침착 모델링(FDM) 및 제트화 또는 압출을 포함하는 다양한 기법이 부가 제조를 위해 당분야에 알려져 있다. 여러 구현예에서, 선택적 레이저 소결에는 물체 기하구조를 구축하기 위해 요망되는 단면 형태에 따라 분말화된 물질층을 선택적으로 용융시키고 융합하기 위한 레이저 빔의 사용이 관여된다. 여러 구현예에서, 융합 침착 모델링에는 물체를 형성하기 위해 층별 방식으로의 열가소성 중합체의 박형 필라멘트의 용융 및 선택적 침착이 관여된다. 또 다른 예에서, 3D 인쇄가 본원에서 용품을 제작하기 위해 사용될 수 있다. 여러 구현예에서, 3D 인쇄에는 물체 기하구조의 후속층을 형성하기 위한 구축 표면 상으로의 하나 이상의 물질의 제트화 또는 압출이 관여된다. 일부 구현예에서, 본원에서 기재되는 중합가능한 단량체는 잉크젯 또는 코팅 적용에서 사용될 수 있다.

[0197] 광중합체는 빛이 광중합체의 배트(vat) 또는 용기를 선택적으로 경화하기 위해 사용되는 "배트" 공정에 의해 제

작될 수 있다. 광중합체의 각층은 단회 노출로 또는 층에 걸친 광선 빔의 주사에 의해 빛에 선택적으로 노출될 수 있다. 구체적 기법에는 스테레오석판인쇄(SLA), 디지털 광 가공(DLP) 및 2 광자-유도 광중합(TPIP)이 포함된다.

[0198] 광중합체에 대한 연속적 직접 제작 방법이 또한 보고되었다. 예를 들어, 직접 제작 공정은 조사된 광중합체의 경화 깊이가 이동 속도에 의해 제어되도록, 조사상 동안 구축 플랫폼의 연속 이동에 의해(예컨대, 수직 또는 Z-방향을 따라) 물체 기하구조의 연속 구축을 달성할 수 있다. 따라서, 구축 표면 상의 물질의 연속 중합이 달성될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 번호 7,892,474에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 또 다른 예에서, 연속적 직접 제작 방법은 구축 플랫폼이 연속 회전되고 상승되는 동안 액체 광중합체가 집중된 방사선으로 경화되는 "헬리오석판인쇄" 접근을 이용한다. 따라서, 물체 기하구조는 나선 구축 경로를 따라 연속 구축될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 공개 번호 2014/0265034에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 3D 물체의 연속 액체 계면 제조가 또한 보고되었고(J. Tumbleston et al., Science, 2015, 347 (6228), pp 1349-1352) 공정의 설명에 대한 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 연속적 직접 제작 방법의 또 다른 예에는 고체 가닥 주변 경화형 액체 물질로 이루어진 복합 물질의 압출이 관여될 수 있다. 복합 물질은 물체를 형성하기 위해 연속 3차원 경로를 따라 압출될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 공개 번호 2014/0061974에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다.

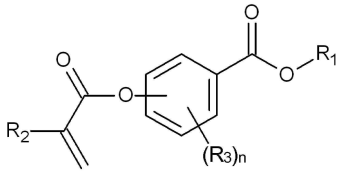
[0199] 본원에서 사용되는 바와 같은 "고온 석판인쇄"는 광중합가능한 물질(들)의 가열이 관여되는 임의의 석판인쇄-기반 광중합 공정을 나타낼 수 있다. 가열은 경화 전 및/또는 동안 광중합가능한 물질(들)의 점도를 낮출 수 있다. 고온 석판인쇄 공정의 비제한적 예에는 WO 2015/075094, WO 2016/078838 및 WO 2018/032022에 기재된 공정이 포함된다. 일부 구현에서, 고온 석판인쇄에는 물질에 50℃ ~ 120℃, 예컨대 90℃에서 ~ 120℃, 100℃ ~ 120℃, 105℃ ~ 115℃, 108℃ ~ 110℃ 등의 온도로 열을 적용하는 것이 관여될 수 있다. 본원에 기재되는 본 발명의 개념의 범위 및 성분으로부터 벗어나지 않고 다른 범위가 사용될 수 있음이 주지된다.

[0200] "생체적합성"은 생체내 생물학적 환경 내에 배치되는 경우, 본원에서 유해 면역 반응으로 언급되는 면역학적 거부 또는 해로운 효과를 유발하지 않는 물질을 나타낸다. 예를 들어, 구현예에서 인간 또는 동물이 생체적합성 물질에 노출되거나 이와 접촉되는 경우, 면역 반응을 시사하는 생물학적 마커는 기준선 값으로부터 10% 미만, 또는 20% 미만, 또는 25% 미만, 또는 40% 미만, 또는 50% 미만 변화한다. 대안적으로, 면역 반응은 조직학적으로 결정될 수 있고, 편재된 면역 반응은 물질 내 및 이에 인접하는, 면역 반응 경로에 관여되는 면역 세포 또는 마커를 포함하는 마커를 시각적으로 평가함으로써 평가된다. 하나의 양태에서, 생체적합성 물질 또는 장치는 조직학적으로 결정되는 바와 같이 면역 반응을 관찰 가능하게 변화시키지 않는다. 일부 구현예에서, 본 개시는 유해 면역 반응을 유발하지 않고, 장기 사용을 위해, 예컨대 수 주 또는 수 개월의 수준으로 구성되는 생체적합성 장치를 제공한다. 생물학적 효과는 처음에는 세포독성, 감작, 자극 및 피부내 반응성, 급성 전신 독성, 발열성, 아급성/아만성 독성 및/또는 임플란트의 측정에 의해 평가될 수 있다. 보충 평가를 위한 생물학적 평가에는 만성 독성에 대한 평가가 포함된다.

[0201] "생체비활성"은 생체내 생물학적 환경 내에 배치되는 경우 인간 또는 동물로부터 면역 반응을 유발하지 않는 물질을 나타낸다. 예를 들어, 면역 반응을 시사하는 생물학적 마커는 인간 또는 동물이 생체비활성 물질에 노출되거나 이와 접촉되는 경우 실질적으로 일정하게(기준선 값의 + 또는 - 5%) 유지된다. 일부 구현예에서, 본 개시는 생체비활성 장치를 제공한다.

[0202] 상기 언급된 바와 같이, 본 개시는, 제1 양태에서, 신규한 클래스의 중합가능한 단량체를 제공하며, 각각 독립적으로 일반 화학식 I에 따른 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산 에스테르를 포함한다:

[0203] [화학식 I]



[0204]

[0205] 식 중, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 C_5-C_{20} 지환족 하이드로카르빌 라디칼을 나타내고;

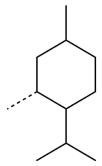
[0206] R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고;

[0207] 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고;

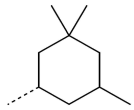
[0208] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0209] R_1의 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼에 대한 임의의 임의적인 치환기는 바람직하게는 본 개시에 따른 중합가능한 단량체를 포함하는 경화형 수지 제형물의 임의의 다른 성분과 요망되지 않는 부반응을 유발할 수 있는 작용부를 포함하지 않아야 한다. 또한, 이들은 바람직하게는 신규한 단량체의 용융점을 과도하게 높이지 않거나 점도-저하 효과를 손상시키지 않아야 한다. 따라서, 일부 구현예에서, R_1의 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼의 임의적인 치환기는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, -Br, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 보다 바람직하게는 이들은 C_1-C_6 알킬 기, 가장 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 기이고, 2개의 이 기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 추가 구현예에서, R_1은 5 내지 15개, 보다 바람직하게는 5 내지 12개, 가장 바람직하게는 5 내지 10개 총 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 라디칼이다.

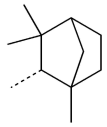
[0210] 가장 바람직한 구현예에서, R_1은 하기 라디칼:

[0211] 

[0212] 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실(멘틸),

[0213] 

[0214] 3,3,5-트리메틸사이클로헥실(호모멘틸),

[0215] 

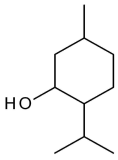
[0216] 1,3,3-트리메틸-2-노르보르나닐; 1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐(펜칠), 및

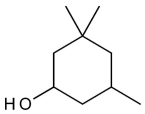
[0217] 

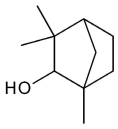
[0218] 1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐((이소)보르닐),

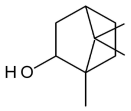
[0219] 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 화학식에서의 점선은 각각 에스테르 산소 원자에 대한 결합을 나타낸다.

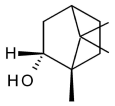
[0220] 화학식 I에 따른 대응하는 에스테르는 이미 우수한 결과를 산출하였고, 이들 에스테르를 제조하기 위해 사용되는 대응하는 알코올은 상업적으로 이용 가능하며, 이는 가능하게는 복잡하고 고가인 제조 절차의 필요성을 배제한다. 이들 알코올은 기본 바이사이클로[2.2.1]헵탄 구조의 위치 2에서 비대칭 탄소 원자에서의 분자 구성에 따라 당연히 하기이다:

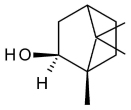
[0221] 멘톨 

, 호모멘톨 

, 펜콜 

, 및 (이소)보르네올 

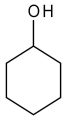
, 즉 (-)-보르네올 

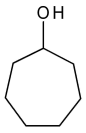
또는 (+)-이소보르네올 

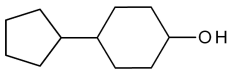
.

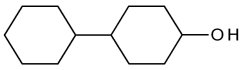
[0222] 그러나, 추가 구현예에서, 본 개시에 의해 고려되는 다른 사이클로알킬 라디칼 R_1은, 예를 들어, 하기 알코올:

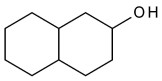
[0223] 비치환 사이클로펜탄올 

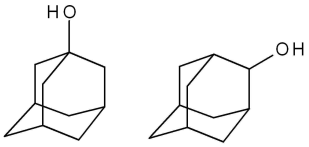
, 사이클로헥산올 

또는 사이클로헵탄올 

로부터 유래되는 것들이며, 이들 사이클로알칸올은 위치 C1을 포함하는 임의의 치환 가능한 탄소 원자(들)에서, 하나 이상의 C_1-C_6 알킬 기(들), 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 아밀, 이소아밀, 헥실, 이소헥실, 및 임의의 이의 조합으로, 즉 알코올 작용기에 대한 제미날(하나의 원자에 한 쌍의 원자가 결합한) 치환기로서 치환되고, 이러한 사이클로알칸올은 임의의 치환 가능한 탄소 원자에서 하나 이상의 추가 사이클로알킬 기(들), 예를 들어, 사이클로펜틸사이클로헥산올 또는 사이클로헥실사이클로헥산올, 예컨대, 4-사이클로펜틸사이클로헥산올 

또는 4-사이클로헥실사이클로헥산올 

, 융합 고리 구조, 예를 들어, 데카하이드로-2-나프톨 

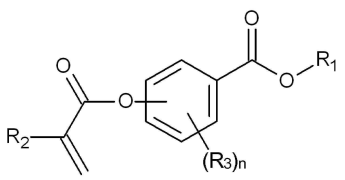
, 또는 다중고리형 기, 예컨대 1- 또는 2-아다만탄올 

로 치환될 뿐만 아니라 이러한 2- 또는 다중고리형 구조는 상기 예시된 바와 같이, 임의의 치환 가능한 탄소 원자에서 하나 이상의 C_1-C_6 알킬 기(들)로 치환된다.

[0224] 벤젠 고리 상의 치환기, R_3은, 존재하는 경우 바람직하게는 메틸, 메톡시, 에틸, 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택되며, n은 바람직하게는 0 또는 1로부터 선택된다. 그러나 가장 바람직하게는, n은 0이다, 즉 벤젠 고리는 비치환되며, 이는 다시 (트랜스)에스테르화에 의한 화학식 I에 따른 에스테르의 합성을 위한 시작 물질인, 대응하는 산을 구체적으로 합성할 필요성, 또는 조금이라도 이용 가능한 경우, 전형적으로 비치환된 산보다 높은 값으로 이를 구입할 필요성을 배제한다.

[0225] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 I에 따른 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0226] [화학식 I]

[0227] 

[0228] 식 중,

[0229] R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0230] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0231] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0232] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

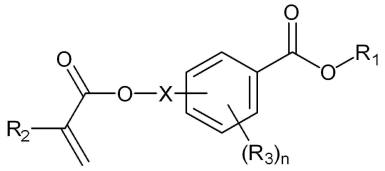
[0233] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0234] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0235] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0236] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 II에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0237] [화학식 II]

[0238] 

[0239] 식 중,

[0240] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0241] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0242] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0243] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0244] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0245] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

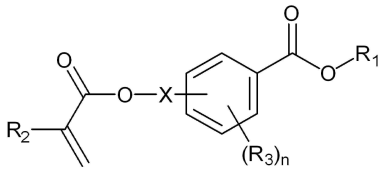
[0246] X는 C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0247] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0248] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0249] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 II에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0250] [화학식 II]

[0251] 

[0252] 식 중,

[0253] R_1은 C_3-C_8 사이클로알킬 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_8 사이클로알킬 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0254] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0255] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0256] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0257] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0258] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

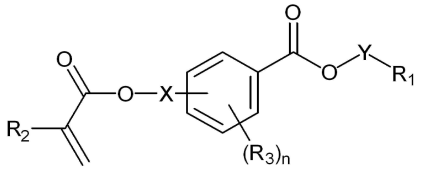
[0259] X는 C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0260] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0261] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0262] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 III에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0263] [화학식 III]

[0264] 

[0265] 식 중,

[0266] R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, $-O(CO)-(C_1-C_6)$알킬, $-COO-(C_1-C_6)$알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고, 단 R_1이 비치환되는 경우, 화학식 III의 벤조산 에스테르는 2- 또는 3-치환되고;

[0267] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0268] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0269] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0270] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0271] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0272] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

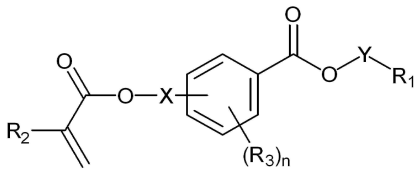
[0273] Y는 C_1-C_6 알킬렌이고;

[0274] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0275] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0276] 소정 양태에서, 본 개시는 화학식 III에 따른 2-, 3- 또는 4-치환 벤조산 에스테르인 중합가능한 단량체를 제공한다:

[0277] [화학식 III]

[0278] 

[0279] 식 중,

[0280] R_1은 C_3-C_8 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_8 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고, 단 R_1이 비치환되는 경우, 화학식 III에 따른 벤조산 에스테르는 2- 또는 3-치환되고;

[0281] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0282] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0283] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0284] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0285] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0286] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0287] Y는 C_1-C_6 알킬렌이고;

[0288] m은 1 내지 4의 정수이고;

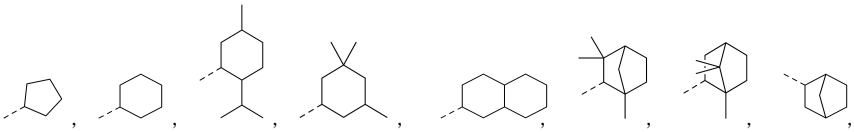
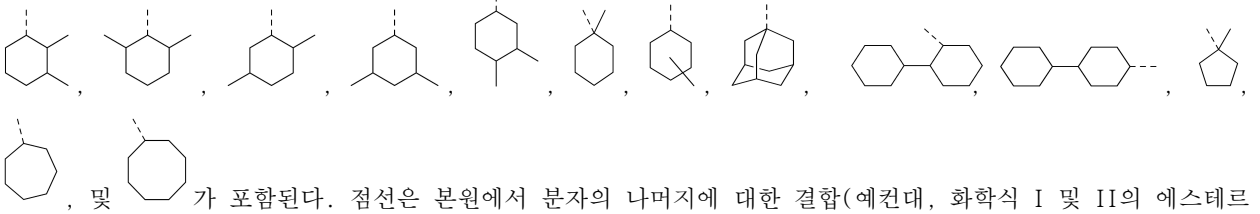
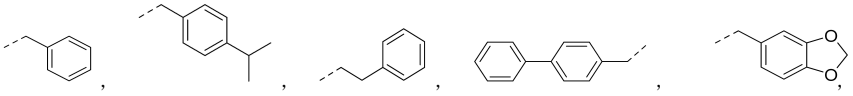
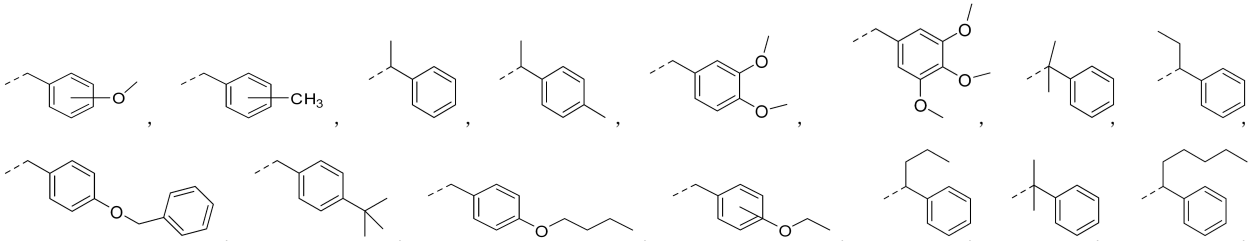
[0289] n은 0 내지 4의 정수이다.

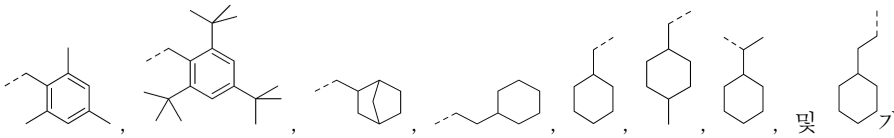
[0290] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬이다. 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬은 5 내지 15개 총 탄소 원자, 예컨대 5 내지 12개 또는 5 내지 10개 탄소 원자를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_8 사이클로알킬이다. 임의로 치환된 C_5-C_8 사이클로알킬은 5 내지 15개 총 탄소 원자, 예컨대 5 내지 12개 또는 5 내지 10개 탄소 원자를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 화학식 II의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 및 임의로 치환된 5- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 화학식 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬 및 임의로 치환된 C_6-C_{10} 아릴, 예컨대 임의로 치환된

페닐로부터 선택된다. 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 1고리형 사이클로알킬, 예컨대 사이클로헥실일 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 2고리형 사이클로알킬, 예컨대 가교, 융합, 또는 스피로고리형 사이클로알킬이다. 여기에는, 예를 들어, 바이사이클로[2.2.1]헵틸, 바이사이클로[1.1.1]펜틸, 스피로[4.4]노닐, 및 데카하이드로나프탈릴이 포함되며, 그 각각은 임의로 치환될 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 비치환된다. 대안적으로, R_1은 적어도 하나의 치환기로 치환된다.

[0291] R_1의 예시적인 임의적인 치환기에는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕시-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br이 포함된다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다. R_1은 적어도 하나의 $-CH_3$로 치환될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서 R_1은 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환된다. 일부 구현예에서, 2개 이상의 치환기로 치환되는 R_1은 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, R_1은 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 이소-부틸, 또는 *tert*-부틸로 치환된다. R_1은 $-CH_3$로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환될 수 있다. R_1의 2개의 치환기, 예컨대 2개의 C_1-C_6 알킬은 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, 사이클로헥실 기 상의 2개의 치환기는 가교, 예컨대 바이사이클로[2.2.1]헵틸에서 확인되는 메틸렌 가교를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 C_1-C_4 알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

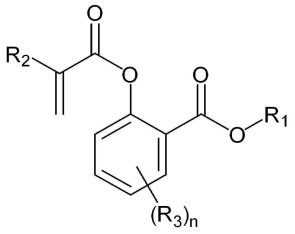
[0292] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이며, 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환되고, 2개의 상기 C_1-C_6 알킬은 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0293] 예시적인 R_1 기에는 비제한적으로 , , 및 가 포함된다. 점선은 본원에서 분자의 나머지에 대한 결합(예컨대, 화학식 I 및 II의 에스테르 산소에 대한 결합 또는 화학식 III의 링커 Y에 대한 결합)을 나타낸다. 화학식 III의 화합물의 추가적인 예시적인 $-Y-R_1$ 기에는 비제한적으로 , 


가 포함된다.

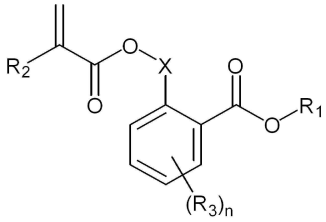
[0294] 화학식 I, II 또는 III의 중합가능한 단량체는 화학식 I-a, II-a 및 III-a에 도시되는 바와 같이, 2-치환될 수 있다:

[0295] [화학식 I-a]



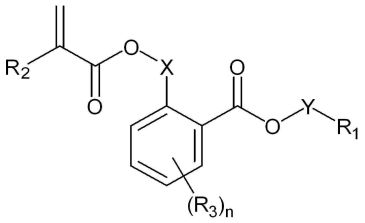
[0296] ,

[0297] [화학식 II-a]



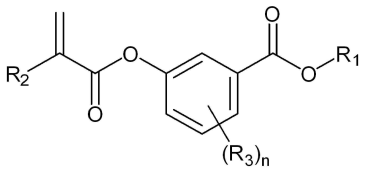
[0298] , 및

[0299] [화학식 III-a]



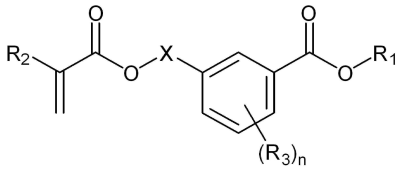
[0300] . 화학식 I, II 또는 III의 중합가능한 단량체는 화학식 I-b, II-b 및 III-b에 도시되는 바와 같이, 3-치환될 수 있다:

[0301] [화학식 I-b]



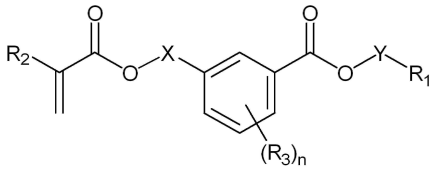
[0302] ,

[0303] [화학식 II-b]

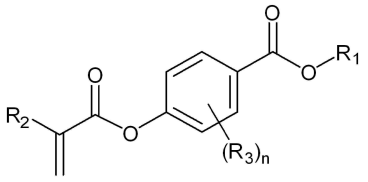


[0304] , 및

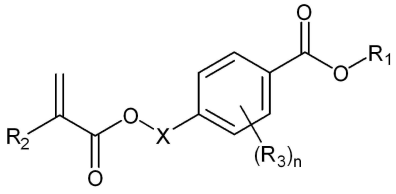
[0305] [화학식 III-b]

[0306] . 화학식 I, II 또는 III의 중합가능한 단량체는 화학식 I-c, II-c 및 III-c에 도시되는 바와 같이, 4-치환될 수 있다:

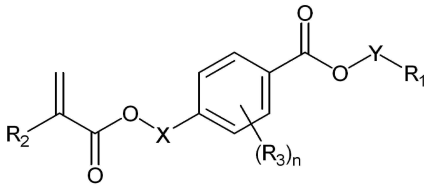
[0307] [화학식 I-c]

[0308] ,

[0309] [화학식 II-c]

[0310] , 및

[0311] [화학식 III-c]

[0312] .

[0313] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬을 나타내고; R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; n은 0 내지 4의 정수이다. 일부 구현예에서, R_3은 C_1-C_3 알킬 및 C_1-C_3 알콕시, 예컨대 $-CH_3$ 또는 $-OCH_3$로 이루어진 군으로부터 선택된다. R_3은 메틸, 메톡시, 에틸 및 에톡시로부터 선택될 수 있다.

[0314] 일부 구현예에서, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 있어서, n은 0 또는 1이며, 예컨대 n은 0이다. 일부 구현예에서, R_2는 H 또는 CH_3이다. 화학식 II 또는 III의 화합물에 있어서, X는 C_1-C_3 알킬렌, 예컨대 메틸렌일 수 있다. 일부 구현예에서, X는 부재한다. 일부 구현예에서, 화학식 III의 화합물에 있어서, Y는 C_1-C_3 알킬렌이다.

[0315] 반응성 희석제로서의 이의 가능한 용도에 관해, 본 개시에 따른 중합가능한 단량체의 일부 특징에는 전형적으로 50~120℃, 예컨대 90~120℃ 범위인 현재의 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정에서 채택되는 가공 온도보다 낮은 용융점을 갖는 것이 포함된다. 따라서, 반응성 희석제로서 사용된 중합가능한 단량체는 120℃ 미만, 바람직하게는 90℃ 미만, 보다 바람직하게는 70℃ 미만, 더욱 바람직하게는 50℃ 미만 또는 30℃ 미만의 용융점을 가져야 하며, 이는 용융점의 저점도를, 그리고 결과적으로 이들이 고온 석판인쇄-기반 중합에 의해 경화될 수지에 대한 반응성 희석제로서 사용되는 경우 보다 현저한 점도-저하 효과를 제공한다. 가장 바람직하게는, 이들은 실온에서 액체이며, 이는 상기 장점에 부가하여, 이의 취급을 촉진한다.

[0316] 본 발명의 매우 바람직한 구현예에서, 중합가능한 단량체는 하기 화합물: 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트; 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트; 1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트; 1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트; 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 3-(메타크릴옥시)벤조에이트; 2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 4-(메타크릴옥시)벤조에이트; 및 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(아크릴옥시)벤조에이트로 이루어진 군으로부터 선택되며; 이 화합물들은 이미 우수하거나 뛰어난 결과를 산출하였고, 이것이 이들 7개 신규한 화합물이

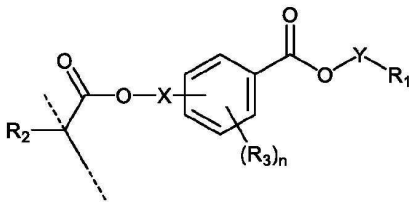
본 발명의 제4 양태의 요지 사안인 이유이다. 일부 구현예에서, 중합가능한 단량체는 표 1에 제시되는 화합물 1 내지 21로부터 선택된다.

[0317] 본 개시의 제2 양태는 임의로 가교된 중합체를 수득하기 위해 적어도 1종의 중합가능한 종, 및 임의로 중합 개시제, 중합 억제제, 용매, 충전제, 항산화제, 안료, 착색제, 표면 변형제, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 경화형 조성물의 경화 방법으로서, 방법은 임의로 가열 후, 조성물의 가열 및/또는 조사에 의해 중합을 유도하기 전에 반응성 희석제와 상기 경화형 조성물을 혼합하는 단계를 포함하며; 상기 반응성 희석제는 본 개시의 제1 양태에 따른 중합가능한 단량체, 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0318] 상기 방법은 바람직하게는 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 일부이며, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 광-중합 개시제를 포함하고 상기 반응성 희석제와 혼합되기 전에 가열되며, 보다 바람직하게는 부가 제조 공정의 일부, 예를 들어, 3D 인쇄 공정의 일부이다. 방법의 일부 구현예에서, 상기 경화형 조성물은 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함하며 상기 광개시제에 의해 흡수될 적합한 파장의 빛으로 조사되기 전에, 50℃ 내지 120℃, 예컨대 90℃ 내지 120℃ 범위의 사전-정의된 상승된 공정 온도로 가열되고, 이에 의해 가교 중합체일 수 있는, 상기 중합체를 수득하기 위한 경화형 조성물의 중합을 유도하는 광개시제의 절단을 유도하고, 상기 경화형 조성물이 적어도 하나의 다가 단량체를 포함하는 경우, 이는 중합 시 소정 정도의 가교를 제공한다.

[0319] 본 개시의 중합가능한 단량체는 본 개시에 따른 방법의 중합 공정에서 공중합되므로, 결과는 반복 단위로서 중합가능한 단량체의 모이어티를 포함하는 임의로 가교된 중합체이고, 이는 본 개시의 제3 양태의 요지 사안이다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 가교 중합체이며, 이는 전형적으로, 치열교정 용품으로서 사용하기 위해 매우 적합하다.

[0320] 소정 양태에서, 본 개시는 중합체를 포함하는 치열교정 용품을 제공하며, 중합체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:



[0321]

[0322] 식 중,

[0323] R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬, 3- 내지 10-원 헤테로사이클로알킬 또는 C_3-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬, 3- 내지 10-원 헤테로사이클로알킬 및 C_3-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고;

[0324] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0325] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0326] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0327] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0328] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0329] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0330] Y는 부재하거나, C_1-C_6 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0331] 각각의 m은 독립적으로 1 내지 4의 정수이고;

[0332] n은 0 내지 4의 정수이고;

[0333] 각각의 점선은 탄소 원자에 대한 결합을 나타낸다.

[0334] 일부 구현예에서, R_1은 C_3-C_{10} 사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_{10} 사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0335] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0336] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0337] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0338] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0339] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0340] X는 부재하고;

[0341] Y는 부재하고;

[0342] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0343] 일부 구현예에서, R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클로알킬은 비치환되거나; $-CH_3$, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나; 하나 이상의 $-CH_3$로 치환되고 임의로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 추가 치환되거나; C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기로 치환되고;

[0344] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0345] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0346] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0347] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0348] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0349] X는 C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

[0350] Y는 부재하고;

[0351] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0352] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0353] 일부 구현예에서, R_1은 C_3-C_7 사이클로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고, C_3-C_7 사이클로알킬 및 C_6-C_{10} 아릴은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_3-C_7 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_1-C_6 알콕실-C_6-C_{10} 아릴, -O(CO)-(C_1-C_6)알킬, -COO-(C_1-C_6)알킬, =O, -F, -Cl, 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되고, 단 R_1이 비치환되는 경우, 화학식 III의 벤조산 에스테르는 2- 또는 3-치환되고;

[0354] R_2는 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

[0355] 각각의 R_3은 독립적으로 할로, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$, 또는 $N(R_6)_2$를 나타내고;

[0356] 각각의 R_4는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타내고;

[0357] 각각의 R_5는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴을 나타내고;

[0358] 각각의 R_6은 독립적으로 H 또는 C_1-C_6 알킬을 나타내고;

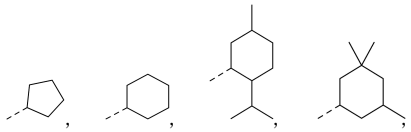
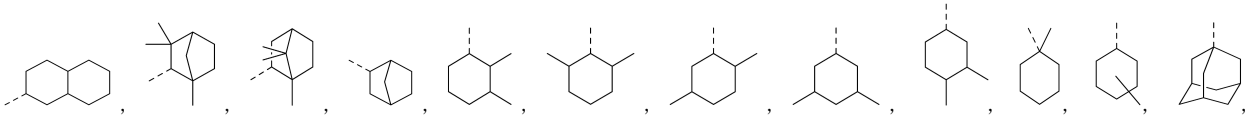
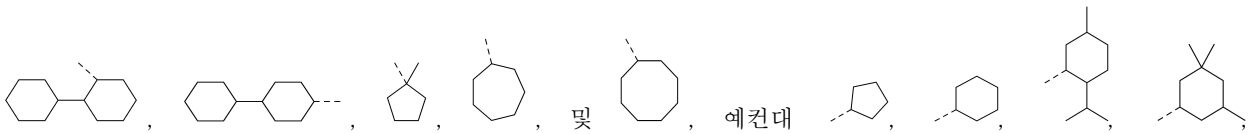
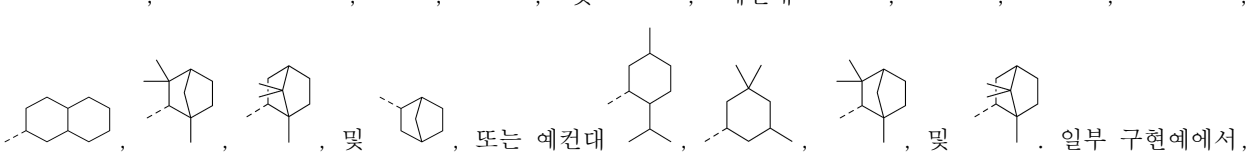
[0359] X는 부재하거나, C_1-C_3 알킬렌, 1- 내지 3-원 헤테로알킬렌, 또는 $(CH_2CH_2O)_m$이고;

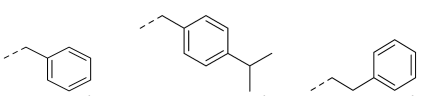
[0360] Y는 C_1-C_6 알킬렌이고;

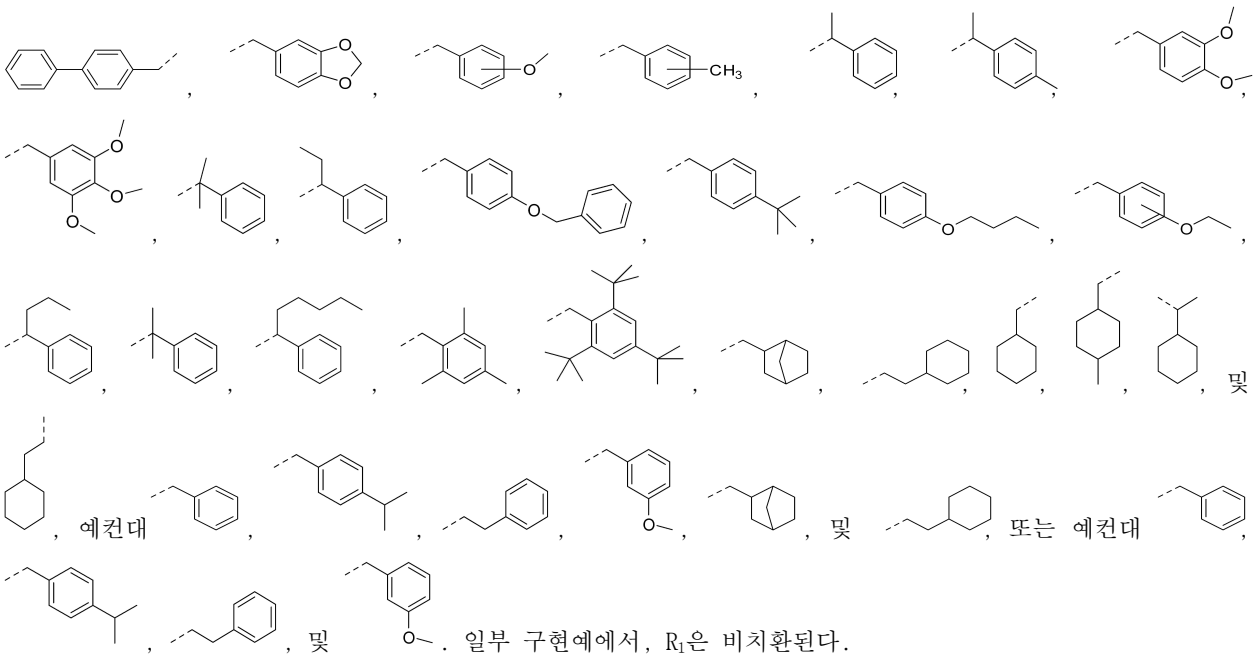
[0361] m은 1 내지 4의 정수이고;

[0362] n은 0 내지 4의 정수이다.

[0363] 일부 구현예에서, Y는 C_1-C_3 알킬렌이다. 일부 구현예에서, X는 부재한다. 일부 구현예에서, X는 C_1-C_3 알킬렌이다.

[0364] R_1은 임의로 치환된 C_5-C_{10} 사이클로알킬, 예컨대 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬일 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 치환된다. 예를 들어, R_1은 $-CH_3$로 치환될 수 있고 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환될 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 5 내지 15개 또는 5 내지 12개 또는 5 내지 10개 총 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬이다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이고, 임의로 하나 이상의, 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬로 추가 치환되며, 2개의 상기 C_1-C_6 알킬은 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 $-CH_3$로 치환된 사이클로헥실이고, 임의로 하나 이상의 C_1-C_3 알킬 기로 추가 치환되며, 2개의 상기 C_1-C_3 알킬 기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의로 하나 이상의 추가적인, 사이클로헥실 고리의 개재 탄소 원자와 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: , , , , 및 , 예컨대 , , 및 , 또는 예컨대 . 일부 구현예에서, R_1은 임의로 치환된 페닐이다. 일부 구현예에서, R_1은 C_1-C_4 알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[0365] 일부 구현예에서, -Y-R_1은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 



일부 구현예에서, R_1은 비치환된다.

[0366] 일부 구현예에서, 단량체는 2- 또는 3-치환 벤조산 에스테르이다. 일부 구현예에서, 단량체는 4-치환 벤조산 에스테르이다.

[0367] 일부 구현예에서, R_1은 임의로 치환된 C_5-C_7 사이클로알킬을 나타내고; R_2는 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R_3은 독립적으로 C_1-C_3 알킬 또는 C_1-C_3 알콕시를 나타내고; n은 0 내지 4의 정수이다. 일부 구현예에서, R_3은 C_1-C_3 알킬 및 C_1-C_3 알콕시, 예컨대 메틸, 메톡시, 에틸, 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, n은 0 또는 1이며, 예컨대 n은 0이다. 일부 구현예에서, R_2는 H 또는 CH_3이다.

[0368] 상기 언급된 바와 같이, 본 개시의 제1 양태에 따른 중합가능한 단량체는 대응하는 상업적으로 이용 가능한 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산 또는 에스테르의 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 및 바람직하게는 (메트)아크릴산 무수물 또는 (메트)-아크릴로일 클로라이드를 사용하는 후속 (메트)아크릴화에 의해, 또는 상업적으로 이용 가능하거나 첫 번째 경우에서 바람직하게는 다시 (메트)아크릴산 무수물 또는 (메트)아크릴로일 클로라이드와, 대응하는 2-, 3- 또는 4-하이드록시-벤조산 또는 산 에스테르의 에스테르화 반응에 의해 합성될 수 있는, 대응하는 2-, 3- 또는 4-(메트)-아크릴옥시벤조산 또는 에스테르의 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응에 의해 합성될 수 있다.

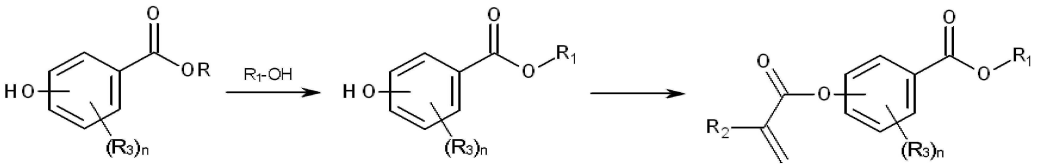
[0369] 바람직하게는, 이들 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응은 적합한 염기, 예컨대, 트리에틸아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘, 또는 나트륨 금속, 및/또는 적합한 용매, 예컨대 CH_2Cl_2 또는 임의의 다른, 바람직하게는 반응물에 대한 비양자성 및 저비점 용매의 존재 하에 수행된다. 적절한 바에 따라, 반응물을 가열하거나 냉각하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 대응하는 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산(또는 산 에스테르)의 (트랜스)에스테르화를 위해, 반응 혼합물을 승온, 예컨대 100℃ 이상, 예컨대, 120℃ 또는 130℃로 가열하는 것이 바람직할 수 있고, (메트)아크릴산 무수물을 사용하는 후속 에스테르화 반응을 위해, 가열이 또한 유리할 수 있다. 그러나, (메트)아크릴로일 클로라이드가 하이드록시벤조산 에스테르의 OH기를 에스테르화하기 위해 사용되는 경우, 예컨대, 0℃ 미만 또는 -10℃ 미만 온도로의 반응 혼합물의 냉각이 각각의 벤조산 에스테르의 가능한 절단을 배제하기 위해 권장될 수 있다. 유기 합성의 당업자는 이러한 (트랜스)에스테르화 반응을 수행하는 최적 방식을 알 것이다.

[0370] 트랜스에스테르화 반응이 요망되는 2-, 3- 또는 4-(메트)아크릴옥시-벤조산 에스테르를 제조하기 위해 수행되는 경우, 부산물로 형성되는 메탄올 또는 에탄올이 상당히 용이하게 증류 제거될 수 있으므로, 대응하는 메틸 또는 에틸 에스테르가 바람직하게 시작 물질로 사용된다.

[0371] 본 개시의 중합가능한 단량체를 합성하는 예시적인 방법을 하기 반응식에 나타낸다. 제1 합성 경로에서, 대응하는 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산 또는 대응하는 메틸 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조에이트를 시작 물질로 사용하며, 임의로 부산물로서 형성되는 MeOH를 증류 제거하면서, 적절한 알코올 R_1-OH로 (트랜스)에스테르화하여

요망되는 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산 R_1-에스테르를 산출하고 이는 최종적으로 하기 반응식에 나타내는 바와 같이, (메트)아크릴산 무수물 또는 (메트)아크릴로일 클로라이드를 사용하여 (메트)아크릴레이트화한다.

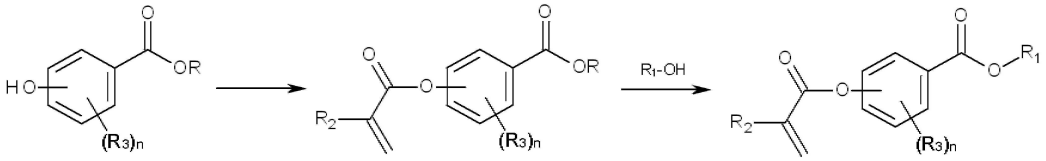
[0372] **반응식 1**



[0373] R: H또는 -CH3

[0374] 대안적으로, 하기 반응식 2에 나타내는 바와 같이, 대응하는 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산 또는 대응하는 메틸 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조에이트를 시작 물질로 사용하여 먼저 (메트)아크릴산 무수물 또는 (메트)아크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 (메트)아크릴화하여 대응하는 2-, 3- 또는 4-((메트)아크릴옥시)벤조산, 또는 그 메틸 에스테르를 제공한 후, (트랜스)에스테르화하여 요망되는 화학식 I에 따른 단량체를 산출한다.

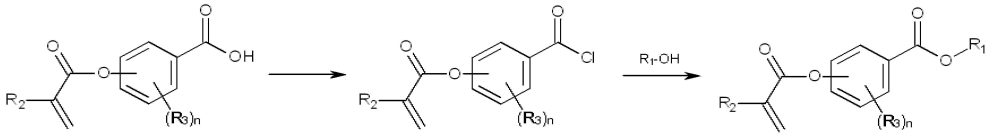
[0375] **반응식 2**



[0376] R: H또는 -CH3

[0377] 하기 반응식에 나타내는 바와 같이, 대응하는 2-, 3- 또는 4-하이드록시벤조산을 시작 물질로 사용하는 경우, 제2 에스테르화 반응은 먼저 적합한 염소화제, 예컨대 티오닐 클로라이드를 사용하여 중간체 (메트)아크릴레이트화 벤조산을 대응하는 벤조일 클로라이드로 전환한 후, 중간체 벤조일 클로라이드를 대응하는 알코올 R_1-OH와 반응시켜 최종 산물을 산출함으로써 뒷받침할 수 있다.

[0378] **반응식 3**



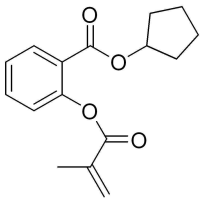
[0379]

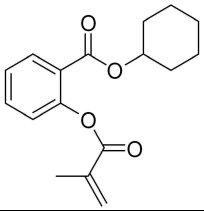
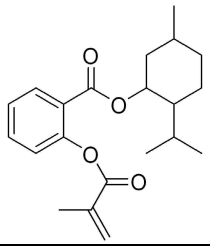
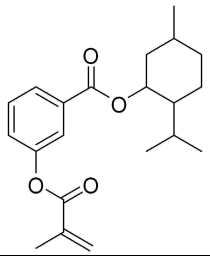
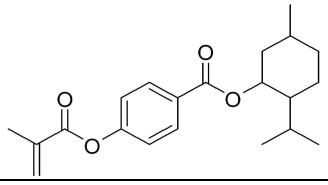
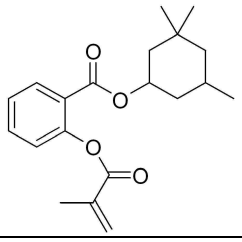
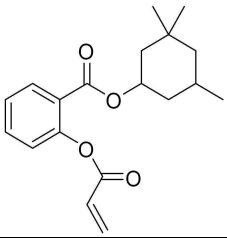
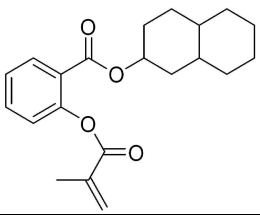
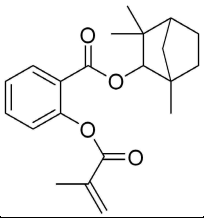
[0380] 이러한 제조는 유기 합성 분야에서 일반적으로 실시되며, 당업자는 본 개시에 따른 특정한 중합가능한 단량체를 제조하는 최적의 방법을 쉽게 선택할 수 있을 것이다.

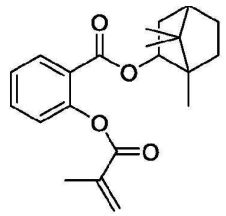
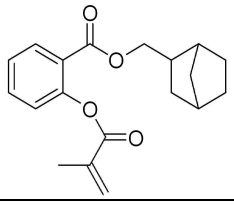
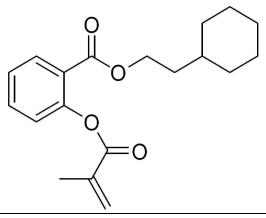
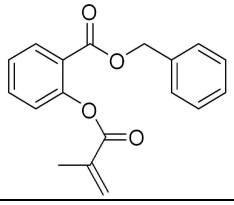
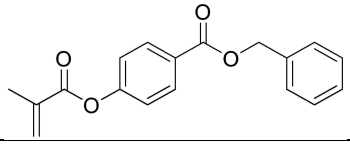
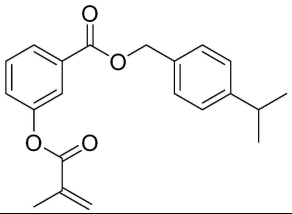
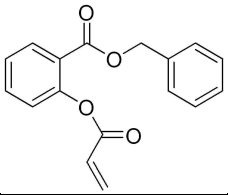
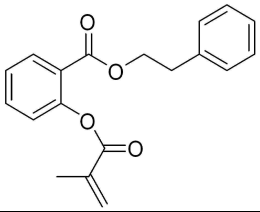
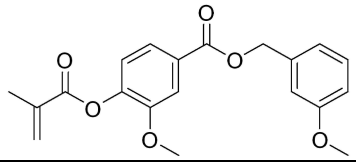
[0381] 본 개시의 중합가능한 단량체, 예를 들어, **표 1**에서 제공되는 화합물은 **반응식 1~3**, **실시예 1~21**에 개략된 일반 경로 중 하나에 따라 또는 당분야에 일반적으로 알려져 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.

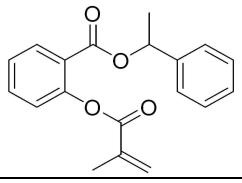
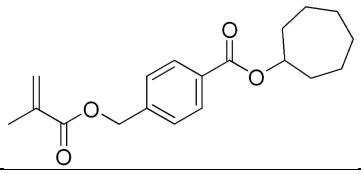
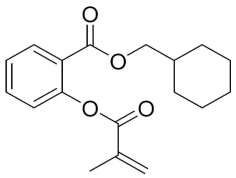
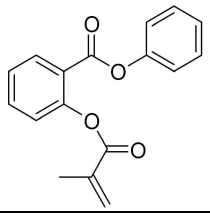
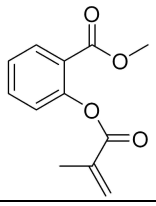
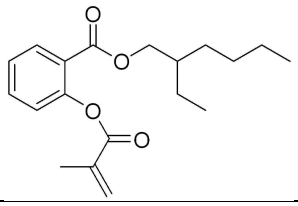
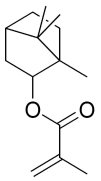
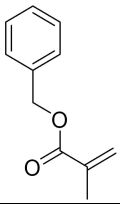
표 1

[0382]

번호	구조
1	

2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	

19	
20	
21	
Ref1	
Ref2	
Ref3	
Ref4	
Ref5	

[0383] 본 개시의 제2 양태에 다른 방법, 즉 임의로 가열 후, 조성물의 가열 및/또는 조사에 의해 중합을 유도하기 전에 반응성 희석제와 상기 경화형 조성물을 혼합하여 임의로 가교된 중합체를 제공하기 위해 적어도 1종의 중합가능한 종을 포함하는 경화형 조성물의 중합 방법으로서, 상기 반응성 희석제가 본 개시에 따른 적어도 하나의 중합가능한 단량체인 방법은 특별히 제한되지 않는다. 이는 본 개시의 중합가능한 단량체와 공중합할 수 있는 임의의 중합가능한 단량체, 올리고머 또는 전-중합체가 상기 중합가능한 종으로서 사용될 수 있음을 의미한다.

[0384] 일부 구현예에서, 상기 방법은 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 일부이며, 상기 경화형 조성물은 흡수될 적합한 파장의 빛으로의 조사 시, 그 중 적어도 하나가 경화형 조성물의 중합을 유도할 수 있는 절단 산물을 생성하

는 적어도 하나의 광중합 개시제를 포함하며, 중합 반응은 바람직하게는 부가 제조 공정, 보다 바람직하게는 3D 인쇄 공정의 일부이다. 결과적으로, 광개시제는 적어도 하나의 중합가능한 종 및 반응성 희석제, 즉 본 개시의 중합가능한 단량체와 상용성이어야 한다. 고온 광중합 공정의 일부로서, 방법의 일부 구현예는 중합을 유도하여 임의로 가교된 중합체를 생성하기 위해 조사되기 전에 50℃ 내지 120℃, 예컨대 90℃ 내지 120℃ 범위의 사전 정의된 상승된 공정 온도로 반응성 희석제로서의 본 개시의 중합가능한 단량체(들)를 함유하는 경화형 제형물을 가열하는 단계를 포함한다.

[0385] 추가 구현예에서, 방법은 적어도 하나의 다가 단량체를 포함하며 반복 단위로서 본 개시의 중합가능한 단량체(들)로부터 유래되는 모이어티를 포함하는 가교 중합체를 제공하기 위해 중합되는 경화형 조성물을 중합하는 단계를 포함한다.

[0386] 이러한 본 개시의 중합가능한 단량체(들)로부터 유래되는 반복 단위(들)를 포함하는 임의로 가교된 중합체는 본 개시의 제3 양태의 요지 사안이며, 이들 중합체의 가교 구현예는 치열교정 용품, 예컨대 정렬기로서 사용되기 위해 특히 적합하다.

[0387] 치열교정 용품으로서 특히 적합한 가교 중합체를 수득하기 위해, 본 개시에 따른 방법에서 사용되는 적어도 하나의 중합가능한 종은 생성된 중합체의 몇몇 열기계적 특성에 관해 선택되어야 한다. 첫 번째로, 적어도 하나의, 그러나 바람직하게는, 1개를 초과하는 다가 중합가능한 종이 포함되어야 한다. 두 번째로, 중합가능한 종 및 반응성 희석제, 즉 본 개시의 중합가능한 단량체(들)의 양은 잘 균형잡혀야 한다. 그리고 세 번째로, 반응성 희석제(들)로서 사용되는 본 개시의 중합가능한 단량체(들)는 중합체의 열기계적 특성에 기여하도록 선택되어야 한다.

[0388] 하기 실시예에 의해 나타내는 바와 같이, 본 개시에 따른 중합가능한 단량체는 고점성 경화형 수지에 대한 반응성 희석제로서 매우 적합하며, 치열교정 용품으로서의 가능한 용도에 대해 바람직한 열기계적 특성을 갖는 임의로 가교된 중합체를 생성한다.

[0389] 일부 구현예에서, 가교 중합체는 그 후에는 평가 표본이 계속 연장되지만 부하 증가가 존재하지 않는 항복점을 나타내는 인장 응력-신장 곡선을 특징으로 한다. 이러한 항복점 거동은 전형적으로 물질이 유리질 및 고무질 양생 사이에 존재하며 점탄성 거동을 갖는 것을 특징으로 할 수 있는 유리 전이 온도 "근처"에서 일어난다. 일부 구현예에서, 점탄성 거동은 온도 범위 20℃ 내지 40℃에서 관찰된다. 항복 응력은 항복점에서 결정된다. 일부 구현예에서, 계수는 응력-신장 곡선의 첫 번째 경사로부터 또는 1% 신장에서의 할선 계수로서(예컨대 응력-신장 곡선에 선형부가 없을 때) 결정된다. 항복 시 연장은 항복점에서의 신장으로부터 결정된다. 항복점이 응력에서 최대로 발생하는 경우, 최종 인장 강도는 항복 강도보다 작다. 인장 평가 표본에 있어서, 신장은 $\ln(l/l_0)$에 의해 정의되며, 이는 작은 신장(예컨대 대략 10% 미만)에서 $(l-l_0)/l_0$로 근사될 수 있고 연장은 l/l_0이며, 여기서 l은 일부 변형이 일어난 후의 게이지 길이이고 l_0은 최초 게이지 길이이다. 기계적 특성은 이들이 측정되는 온도에 의존할 수 있다. 평가 온도는 치과 용품에 대해 예상되는 사용 온도, 예컨대 35℃ 내지 40℃ 미만일 수 있다. 구현예에서, 평가 온도는 23±2℃이다.

[0390] 일부 구현예에서, 응력 완화는 일정한 신장으로 생성되는 시간-의존적 응력을 모니터링하여 측정될 수 있다. 응력 완화의 정도는 또한 온도, 상대 습도 및 다른 적용 가능한 조건(예컨대, 물의 존재)에 의존할 수 있다. 구현예에서, 응력 완화에 대한 평가 조건은 100% 상대 습도에서 온도 37±2℃이거나 수중 온도 37±2℃이다.

[0391] 유체의 역학 점도는 전단 흐름에 대한 그 저항성을 시사한다. 역학 점도에 대한 SI 단위는 프아죄유(Poiseuille (Pa · s))이다. 역학 점도는 보통 센티프아즈 단위로 주어지며, 1센티푸아즈(cP)는 1 �mPa · s와 같다. 동점도는 역학 점도 대 유체 밀도의 비이다; SI 단위는 ㎡/s이다. 점도를 측정하기 위한 장치에는 점도계 및 유동계가 포함된다.

[0392] 본원에서 사용되는 용어 "강성도" 및 "강직도"는 대응하는 용어 "강성" 및 "강직한"과 마찬가지로, 상호 교환적으로 사용된다.

[0393] 본원에서 사용되는 "복수의 치아"는 2개 이상의 치아를 포괄한다.

[0394] 여러 구현예에서, 하나 이상의 후방 치아는 어금니, 작은 어금니 또는 송곳니 중 하나 이상을 포함하며 하나 이상의 전방 치아는 중앙 앞니, 측면 앞니, 송곳니, 제1 앞어금니 또는 제2 앞어금니 중 하나 이상을 포함한다.

[0395] 본 개시에 따른 중합가능한 단량체는 고점성 경화형 수지에 대한 반응성 희석제로서 적합하며, 치열교정 용품으

로서 사용하기 위해, 예를 들어, 하나 이상의 치아를 이동시키기 위해 바람직한 열기계적 특성을 갖는 임의로 가교된 중합체를 생성한다.

[0396] 본원에서 개시되는 구현예는 하나 이상의 치아 그룹을 서로 커플링하기 위해 사용될 수 있다. 하나 이상의 치아 그룹은 제1 그룹의 하나 이상의 전방 치아 및 제2 그룹의 하나 이상의 후방 치아를 포함할 수 있다. 제1 그룹의 치아는 본원에서 개시되는 바와 같이 중합체성 셀 용품으로 제2 그룹의 치아에 커플링될 수 있다.

[0397] 본원에서 개시되는 구현예는 하나 이상의 치아의 제1 그룹의 하나 이상의 치아를 이동시키기 위해 또는 하나 이상의 치아의 제2 그룹의 하나 이상을 이동시키기 위해, 및 이의 조합을 위해 매우 적합하다.

[0398] 본원에서 개시되는 구현예는 하나 이상의 알려진 상업적으로 이용 가능한 치아 이동 성분, 예컨대 부착물 및 중합체성 셀 용품과 조합하기 위해 매우 적합하다. 여러 구현예에서, 용품 및 하나 이상의 부착물은 6단계 자유도를 포함하는 치아 이동 벡터를 따라 하나 이상의 치아를 이동시키기 위해 구성되며, 3단계의 자유도는 회전이고 3단계의 자유도는 평행이동이다.

[0399] 본 개시는 요망되는 치아 이동을 유발하고/하거나 치아를 요망되는 배열로 재위치설정하기 위한 개선된 또는 보다 효과적인 치아 이동 시스템을 설계하고 제공하기 위한 치열교정 시스템 및 관련된 방법을 제공한다.

[0400] 중합체성 셀 용품을 포함하는 용품이 언급되지만, 본원에서 개시되는 구현예는 치아를 수용하는 여러 용품, 예를 들어 중합체 또는 셀 중 하나 이상이 없는 용품과 함께 사용하기 위해 매우 적합하다. 용품은 여러 물질, 예컨대 금속, 유리, 강화 섬유, 탄소 섬유, 복합재, 강화 복합재, 알루미늄, 생물학적 물질, 및 이의 조합 중 하나 이상으로 제작될 수 있다. 일부 경우에서, 강화 복합재는, 예를 들어 세라믹 또는 금속 입자로 강화된 중합체 매트릭스를 포함할 수 있다. 용품은 여러 방식으로, 예컨대 열형성 또는 예를 들어 본원에서 기재되는 바와 같은 직접 제작으로 형상화될 수 있다. 대안적으로 또는 조합으로, 용품은 기계가공으로 제작될 수 있다, 예컨대 용품은 컴퓨터 수치 제어 기계가공으로 물질 블록으로부터 제작된다. 바람직하게는, 용품은 본 개시에 따른 중합가능한 단량체를 사용하여, 예를 들어 경화형 수지에 대한 반응성 희석제로서 단량체를 사용하여 제작된다.

[0401] 이제 유사한 수치가 다양한 도면에서 유사한 요소를 명명하는 도면을 살펴보면, **도 1a**는 턱에서 개별 치아(102)의 증분 재위치설정을 달성하기 위해 환자가 착용할 수 있는 예시적인 치아 재위치설정 용품 또는 정렬기(100)를 예시한다. 용품에는 치아를 수용하고 탄성적으로 재위치설정하는 치아-수용 공동을 갖는 셸(예컨대, 연속 중합체성 셸 또는 부문화 셸)이 포함될 수 있다. 용품 또는 이의 부분(들)은 치아의 물리적 모델을 사용해서 간접 제작될 수 있다. 예를 들어, 용품(예컨대, 중합체성 용품)은 치아의 물리적 모델 및 중합체성 물질의 적합한 층의 시트를 사용해서 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 물리적 용품은, 예컨대, 용품의 디지털 모델로부터 신속 원형제조 제작 기법을 사용하여, 직접 제작된다. 용품은 상부 또는 하부 턱에 존재하는 모든 치아, 또는 모든 치아보다 적은 치아에 걸쳐 피팅될 수 있다. 용품은 환자의 치아를 수용하도록(예컨대, 치아-수용 공동의 위상이 환자 치아의 위상과 매칭됨) 특이적으로 설계될 수 있고, 치형, 스캐닝 등에 의해 생성된 환자 치아의 양각 또는 음각 모델에 기반하여 제작될 수 있다. 대안적으로, 용품은 치아를 수용하기 위해 구성된 일반 용품이지만 반드시 환자 치아의 위상과 매칭하도록 형상화되지는 않을 수 있다. 일부 경우에서, 다른 치아는 용품이 재위치설정을 위해 표적화된 치아 또는 치아들에 대해 힘을 적용하는 동안 이를 제 자리에 유지하기 위한 기부 또는 고정재 영역을 제공할 수 있는 반면, 용품에 의해 수용되는 소정 치아만 용품에 의해 재위치설정될 것이다. 일부 경우에서, 일부, 대부분의, 또는 심지어 모든 치아는 치료 동안 어느 시점에 재위치설정될 것이다. 이동되는 치아가 또한 용품이 환자에 의해 착용될 때 이를 유지하기 위한 기부 또는 고정재로 작용할 수 있다. 전형적으로, 치아에 걸쳐 용품을 제 자리에 유지하기 위한 와이어 또는 다른 수단은 제공되지 않을 것이다. 그러나 일부 경우에서, 용품이 치아 상에 선택된 힘을 적용할 수 있도록 용품(100)에 대응하는 저장소 또는 구멍(106)을 갖는 치아(102) 상에 개별 부착물 또는 다른 고정 요소(104)를 제공하는 것이 요망되거나 필요할 수 있다. Invisalign® 시스템에서 이용되는 것들을 포함하는 예시적인 용품이, 예를 들어 U.S. 특허 번호 6,450,807, 및 5,975,893에서를 포함하는 Align Technology, Inc.에 허여된 여러 특허 및 특허 출원뿐만 아니라 월드 와이드 웹에서 접근 가능한 회사 웹사이트(예컨대, url "invisalign.com" 참고) 상에서 기재되어 있다. 치열교정 용품과 함께 사용하기 위해 적합한 치아-실장 부착물의 예는 또한 예를 들어, U.S. 특허 번호 6,309,215 및 6,830,450을 포함하는, Align Technology, Inc.에 허여된 특허 및 특허 출원에 기재되어 있다.

[0402] **도 1b**는 복수의 용품(112, 114, 116)을 포함하는 치아 재위치설정 시스템(110)을 예시한다. 본원에서 기재되는 임의의 용품은 치아 재위치설정 시스템에서 사용되는 복수의 용품 세트의 일부로서 설계되고/되거나 제공될 수 있다. 각각의 용품은 치아-수용 공동이 용품에 대해 의도되는 중간 또는 최종 치아 배열에 대응하는 기하구조를 갖도록 구성될 수 있다. 환자의 치아는 환자의 치아에 걸쳐 일련의 증분 위치 조정 용품을 배치하여 최초 치아

배열에서 표적 치아 배열로 점차적으로 재위치설정될 수 있다. 예를 들어, 치아 재위치설정 시스템(110)에는 최초 치아 배열에 대응하는 제1 용품(112), 하나 이상의 중간 배열에 대응하는 하나 이상의 중간 용품(114), 및 표적 배열에 대응하는 최종 용품(116)이 포함될 수 있다. 표적 치아 배열은 모든 계획된 치열교정 치료의 종료 시 환자의 치아에 대해 선택되는 계획된 최종 치아 배열일 수 있다. 대안적으로, 표적 배열은 치열교정 치료 과정 동안 환자의 치아에 대한 일부 중간 배열 중 하나일 수 있고, 여기에는 비제한적으로 수술이 권장되거나, 인접치 사이 감소(IPR)가 적절하거나, 진행 확인의 일정이 잡혀 있거나, 고정재 배치가 최적이거나, 구개 확장이 요망되거나, 복원 치과술이 관여되거나(예컨대, 인레이, 온레이, 크라운, 브리지, 임플란트, 베니어 등) 하는 등의 경우를 포함하는 다양하고 상이한 치료 시나리오가 포함될 수 있다. 이와 같이, 표적 치아 배열이 하나 이상의 증분 재위치설정 단계에 뒤따르는 환자의 치아에 대한 임의의 계획된 생성 배열일 수 있음이 이해된다. 마찬가지로, 최초 치아 배열은 하나 이상의 증분 재위치설정 단계가 뒤따르는 환자의 치아에 대한 임의의 최초 배열일 수 있다.

[0403] **도 1c**는 구현예에 따른, 복수의 용품을 사용하는 치열교정 치료 방법(150)을 예시한다. 방법(150)은 본원에서 기재되는 임의의 용품 또는 용품 세트를 사용하여 실시될 수 있다. 단계(160)에서, 제1 치열교정 용품은 제1 치아 배열에서 제2 치아 배열로 치아를 재위치설정하기 위해 환자의 치아에 적용된다. 단계(170)에서, 제2 치열교정 용품은 제2 치아 배열에서 제3 치아 배열로 치아를 재위치설정하기 위해 환자의 치아에 적용된다. 방법(150)은 최초 배열에서 표적 배열로 환자의 치아를 증분 재위치설정하기 위해 임의의 적합한 수 및 조합의 순차적 용품을 사용하여 필요한 바에 따라 반복될 수 있다. 용품은 모두 동일한 단계에 또는 세트 또는 배치로(예컨대 치료 단계의 시작 시) 생성될 수 있거나, 용품은 한 번에 하나씩 제작될 수 있고, 환자가 치아 상에서 각각의 용품의 압력을 더 이상 느낄 수 없을 때까지 또는 주어진 단계에 대한 표현된 치아 이동의 최대량이 달성되었을 때까지 각각의 용품을 착용할 수 있다. 환자가 복수의 임의의 용품을 착용하기 전에 복수의 상이한 용품(예컨대, 세트)이 설계되고 심지어 제작될 수 있다. 적절한 시기 동안 용품을 착용한 후, 환자는 더 이상의 용품이 남지 않을 때까지 현재 용품을 시리즈에서의 다음 용품으로 대체할 수 있다. 용품은 일반적으로 치아에 고정되지 않으며, 환자가 절차 동안 임의의 시간에 용품을 배치하고 대체할 수 있다(예컨대, 환자가-제거 가능한 용품). 시리즈에서의 최종 용품 또는 몇몇 용품은 치아 배열을 과잉교정하도록 선택되는 기하구조 또는 기하구조들을 가질 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 용품은 "최종"으로 선택된 치아 배열을 넘어서 개별 치아를 이동시킬(완전히 달성된 경우) 기하구조를 가질 수 있다. 이러한 과잉교정은 재위치설정 방법이 종결된 후 가능한 재발(예컨대, 개별 치아가 이의 교정-전 위치로 다시 이동하도록 허용함)을 상쇄하기 위해 요망될 수 있다. 과잉교정은 또한 교정 속도를 높이기 위해 유익할 수 있다(예컨대, 요망되는 중간 또는 최종 위치를 넘어 배치되는 기하구조를 갖는 용품은 개별 치아를 더 빠른 속도로 그 위치로 이동시킬 수 있음). 이러한 경우, 용품의 사용은 치아가 용품에 의해 정의되는 위치에 도달하기 전에 종결될 수 있다. 또한, 과잉교정은 용품의 임의의 부정확성 또는 한계를 보상하기 위해 의도적으로 적용될 수 있다.

[0404] 본원에서 제공되는 치열교정 용품의 다양한 구현예는 매우 다양한 방식으로 제작될 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서의 치열교정 용품(또는 이의 부분)은 직접 제작, 예컨대 부가 제조 기법(본원에서 "3D 인쇄"로도 나타냄) 또는 감산 제조 기법(예컨대, 밀링)을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 직접 제작에는 물체 기하구조를 정의하는 물리적 템플릿(예컨대, 주형, 마스크 등)을 사용하지 않는 물체(예컨대, 치열교정 용품 또는 이의 부분)의 형성이 관여된다. 부가 제조 기법은 하기와 같이 분류될 수 있다: (1) 물체가 액체 광중합체 수지 배트로부터 층별로 구성되는, 배트 광중합(예컨대, 스테레오석판인쇄); (2) 물질이 연속 또는 드롭 온 디맨드(DOD) 접근을 사용하여 구축 플랫폼 상으로 제트화되는, 물질 제트화; (3) 교대층의 구축 물질(예컨대, 분말-기반 물질) 및 결합 물질(예컨대, 액체 결합제)이 인쇄 헤드에 의해 침착되는, 결합제 제트화; (4) 물질이 노즐을 통해 연신되고, 가열되고, 층별 침착되는, 융합 침착 모델링(FDM); (5) 비제한적으로 직접 금속 레이저 소결(DMLS), 전자 빔 용융(EBM), 선택적 열 소결(SHS), 선택적 레이저 용융(SLM), 및 선택적 레이저 소결(SLS)을 포함하는, 분말 층 융합; (6) 비제한적으로 적층 물체 제조(LOM) 및 초음파 부가 제조(UAM)를 포함하는, 시트 적층; 및 (7) 비제한적으로 레이저 조작 네트 형상화, 유도 광 제작, 직접 금속 침착, 및 3D 레이저 클래딩을 포함하는, 유도 에너지 침착. 예를 들어, 스테레오석판인쇄가 본원에서 하나 이상의 용품을 직접 제작하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 스테레오석판인쇄에는 빛(예컨대, 자외선)을 사용하는 요망되는 단면 형상에 따른 광감성 수지(예컨대, 광중합체)의 선택적 중합이 관여된다. 물체 기하구조는 복수의 물체 단면을 순차적으로 중합하여 층별 방식으로 구축될 수 있다. 또 다른 예로서, 본원에서의 용품은 선택적 레이저 소결을 사용하여 직접 제작될 수 있다. 일부 구현예에서, 선택적 레이저 소결에는 물체 기하구조를 구축하기 위해 요망되는 단면 형상에 따라 분말화 물질층을 선택적으로 용융시키고 융합시키기 위한 레이저 빔의 사용이 관여된다. 또 다른 예로서, 본원에서의 용품은 융합 침착 모델링에 의해 직접 제작될 수 있다. 일부 구현예에서, 융합 침착

모델링에는 물체를 형성하기 위한 층별 방식으로의 열가소성 중합체의 박형 필라멘트의 용융 및 선택적 침착이 관여된다. 또 다른 예에서, 물질 제트화가 본원에서 용품을 직접 제작하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 물질 제트화에는 물체 기하구조의 후속층을 형성하기 위한 구축 표면 상으로의 하나 이상의 물질의 제트화 또는 압출이 관여된다.

[0405] 대안적으로 또는 조합으로, 본원에서의 용품(또는 이의 부분)의 일부 구현예는 간접 제작 기법을 사용하여, 예컨대 양각 또는 음각 주형에 걸친 열형성에 의해 제조될 수 있다. 치열교정 용품의 간접 제작에는 용품 셸을 생성하기 위한 표적 배열로의 환자의 치아의 양각 또는 음각 주형의 제조(예컨대, 신속 원형제조, 밀링 등에 의함) 및 주형에 걸친 물질의 하나 이상의 시트의 열형성이 관여될 수 있다.

[0406] 일부 구현예에서, 본원에서 제공되는 직접 제작 방법은 층별 방식으로 물체 기하구조를 구축하며, 후속층은 구별되는 구축 단계에서 형성된다. 대안적으로 또는 조합으로, 본원에서 "연속 직접 제작"으로 나타내는, 물체 기하구조의 연속 구축을 허용하는 직접 제작 방법이 사용될 수 있다. 다양한 유형의 연속적 직접 제작 방법이 사용될 수 있다. 일례로서, 일부 구현예에서, 본원에서의 용품은 물체의 구축 표면 및 중합-억제 "데드 존" 간에 부분 경화된 수지의 구배를 형성하여 물체가 광중합가능한 수지의 저장소로부터 연속 구축되는, "연속 액체 상간 인쇄"를 사용하여 제작된다. 일부 구현예에서, 중합 구배를 형성하기 위해 반투과막이 사용되어 광중합 억제제(예컨대, 산소)의 데드 존 내로의 수송을 제어한다. 연속 액체 상간 인쇄는 다른 직접 제작 방법보다 약 25배 내지 약 100배 더 빠른 제작 속도를 달성할 수 있고, 냉각 시스템의 도입으로 약 1000배 더 빠른 속도가 달성될 수 있다. 연속 액체 상간 인쇄는 U.S. 특허 공개 번호 2015/0097315, 2015/0097316, 및 2015/0102532에 기재되어 있으며, 그 각각의 개시는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0407] 또 다른 예로서, 연속적 직접 제작 방법은 조사된 광중합체의 경화 깊이가 이동 속도에 의해 제어되도록, 조사 상 동안 구축 플랫폼의 연속 이동에 의해(예컨대, 수직 또는 Z-방향을 따라) 물체 기하구조의 연속 구축을 달성할 수 있다. 따라서, 구축 표면 상의 물질의 연속 중합이 달성될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 번호 7,892,474에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0408] 또 다른 예에서, 연속적 직접 제작 방법에는 고체 가닥 주변 경화형 액체 물질로 이루어진 복합 물질의 압출이 관여될 수 있다. 복합 물질은 물체를 형성하기 위해 연속 3차원 경로를 따라 압출될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 공개 번호 2014/0061974에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0409] 또 다른 예에서, 연속적 직접 제작 방법은 구축 플랫폼이 연속 회전되고 상승되는 동안 액체 광중합체가 집중된 방사선으로 경화되는 "헬리오석판인쇄" 접근을 이용한다. 따라서, 물체 기하구조는 나선 구축 경로를 따라 연속 구축될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 공개 번호 2014/0265034에 기재되어 있고, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0410] 본원에서 제공되는 직접 제작 접근은 비제한적으로 하기: 폴리에스테르, 코-폴리에스테르, 폴리카보네이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 공중합체, 아크릴계, 고리형 블록 공중합체, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르설폰, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 스티렌계 블록 공중합체(SBC), 실리콘 고무, 엘라스토머성 합금, 열가소성 엘라스토머(TPE), 열가소성 가황물(TPV) 엘라스토머, 폴리우레탄 엘라스토머, 블록 공중합체 엘라스토머, 폴리올레핀 배합물 엘라스토머, 열가소성 코-폴리에스테르 엘라스토머, 열가소성 폴리아미드 엘라스토머, 열경화 물질, 또는 이의 조합 중 하나 이상을 포함하는, 매우 다양한 물질과 상용성이다. 직접 제작을 위해 사용되는 물질은 경화되지 않은 형태로(예컨대, 액체, 수지, 분말 등으로) 제공될 수 있고, 치열교정 용품 또는 이의 부분을 형성하기 위해 경화될 수 있다(예컨대, 광중합, 광 경화, 기체 경화, 레이저 경화, 가교 등에 의해). 경화 전 물질의 특성은 경화 후 물질의 특성과 상이할 수 있다. 일단 경화되면, 본원에서의 물질은 치열교정 용품에서 사용하기 위해 충분한 강도, 강직도, 내구성, 생체적합성 등을 나타낼 수 있다. 사용되는 물질의 경화-후 특성은 용품의 대응하는 부분에 대해 요망되는 특성에 따라 선택될 수 있다.

[0411] 일부 구현예에서, 치열교정 용품의 상대적으로 강성인 부분은 하기 물질: 폴리에스테르, 코-폴리에스테르, 폴리카보네이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 공중합체, 아크릴계, 고리형 블록 공중합체, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르설폰, 및/또는 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 중 하나 이상을 사용하여 직접 제작을 통해 형성될 수 있다.

[0412] 일부 구현예에서, 치열교정 용품의 상대적으로 탄성인 부분은 하기 물질: 스티렌계 블록 공중합체(SBC), 실리콘

고무, 엘라스토머성 합금, 열가소성 엘라스토머(TPE), 열가소성 가황물(TPV) 엘라스토머, 폴리우레탄 엘라스토머, 블록 공중합체 엘라스토머, 폴리올레핀 배합물 엘라스토머, 열가소성 코-폴리에스테르 엘라스토머, 및/또는 열가소성 폴리아미드 엘라스토머 중 하나 이상을 사용하여 직접 제작을 통해 형성될 수 있다.

[0413] 기계 파라미터에는 경화 파라미터가 포함될 수 있다. 디지털 광 가공(DLP)-기반 경화 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 파워, 경화 시간, 및/또는 전체 이미지의 그레이스케일이 포함될 수 있다. 레이저-기반 경화 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 파워, 속도, 빔 크기, 빔 형태 및/또는 빔의 파워 분포가 포함될 수 있다. 인쇄 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 물질 액적 크기, 점도, 및/또는 경화 파워가 포함될 수 있다. 이들 기계 파라미터는 제작 기계 상에서 공정 제어의 일환으로 정기적 기준으로(예컨대, 일부 파라미터는 1-x층마다, 일부 파라미터는 각각의 구축 후) 모니터링되고 조정될 수 있다. 공정 제어는 층마다 또는 수 초마다 파워 및 다른 빔 파라미터를 측정하고 피드백 루프로 이들을 자동 조정하는 기계 상 센서를 포함시켜 달성될 수 있다. DLP 기계에 있어서, 그레이 스케일은 각각의 구축 전, 동안, 및/또는 종료 시, 및/또는 시스템의 안정성에 따라 소정 시간 간격으로(예컨대, n번째 구축마다, 1시간마다 한 번, 1일마다 한 번, 1주마다 한 번 등) 측정되고 검정될 수 있다. 또한, 물질 특성 및/또는 광-특징이 제작 기계에 제공될 수 있고, 기계 공정 제어 모듈은 이들 파라미터를 사용하여 물질 특성의 변동성을 보상하기 위해 기계 파라미터(예컨대, 파워, 시간, 그레이 스케일 등)를 조정할 수 있다. 제작 기계에 대한 공정 제어를 구현함으로써, 용품 정확성 및 잔여 응력에서의 변동성 감소가 달성될 수 있다.

[0414] 임의로, 본원에서 기재되는 직접 제작 방법은, 본원에서 "다중-물질 직접 제작"으로 나타내는, 다중 물질을 포함하는 용품의 제작을 허용한다. 일부 구현예에서, 다중-물질 직접 제작 방법에는 단일 제조 단계로 다중 물질로부터 물체를 동시에 형성하는 것이 관여된다. 예를 들어, 복수의 상이한 물질로부터 물체를 제작하기 위해 다중-팁 압출 장치가 별도의 물질 공급원으로부터 다중 유형의 물질을 선택적으로 분배하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 번호 6,749,414에 기재되어 있으며, 그 개시의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 대안적으로 또는 조합으로, 다중-물질 직접 제작 방법에는 복수의 순차적 제조 단계로 다중 물질로부터 물체를 형성하는 것이 관여될 수 있다. 예를 들어, 물체의 제1 부분이 본원에서의 임의의 직접 제작 방법에 따라 제1 물질로부터 형성될 수 있고, 이후 물체의 제2 부분이 본원에서의 방법에 따라 제2 물질로부터 형성될 수 있는 등, 물체 전체가 형성될 때까지 계속될 수 있다.

[0415] 직접 제작은 다른 제조 접근에 비해 다양한 장점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 간접 제작과 대조적으로, 직접 제작은 용품의 형상화를 위해 임의의 주형 또는 템플릿을 이용하지 않고 치열교정 용품이 제조를 허용하며, 이에 따라 관여되는 제조 단계의 수를 감소시키고 최종 용품 기하구조의 해상도 및 정확성을 개선한다. 추가적으로, 직접 제작은 용품의 3차원 기하구조, 예컨대 용품 두께에 걸쳐 정밀한 제어를 허용한다. 복잡한 구조 및/또는 보조 성분이 별도 제조 단계에서 셸에 추가되기보다는, 단일 제조 단계에서 용품 셸과 한 조각으로 통합적으로 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 대안적 제조 기법을 사용하여 생성하기 어려울 용품 기하구조, 예컨대 매우 작거나 미세한 속성, 복잡한 기하 형태, 언더컷, 인접치 사이 구조, 가변 두께를 갖는 셸, 및/또는 내부 구조 갖는 용품을 제조하기 위해(예컨대, 감소된 중량 및 물질 사용과 함께 강도를 개선하기 위해) 직접 제작이 사용된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 본원에서의 직접 제작 접근은 약 5 ㎛ 이하, 또는 약 5 ㎛ 내지 약 50 ㎛ 범위 내, 또는 약 20 ㎛ 내지 약 50 ㎛ 범위 내의 속성 크기를 갖는 치열교정 용품의 제작을 허용한다.

[0416] 본원에서 기재되는 직접 제작 기법은 실질적으로 등방성 물질 특성, 예컨대, 모든 방향을 따라 실질적으로 동일하거나 유사한 강도를 갖는 용품을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서의 직접 제작 접근은 모든 방향을 따라 약 25%, 약 20%, 약 15%, 약 10%, 약 5%, 약 1%, 또는 약 0.5% 이하만큼 변하는 강도를 갖는 치열교정 용품의 제조를 허용한다. 추가적으로, 본원에서의 직접 제작 접근은 다른 제조 기법 대비 더 빠른 속도로 치열교정 용품을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서의 직접 제작 접근은 약 1시간, 약 30분, 약 25분, 약 20분, 약 15분, 약 10분, 약 5분, 약 4분, 약 3분, 약 2분, 약 1분, 또는 약 30초 이하의 시간 간격으로 치열교정 용품의 제조를 허용한다. 이러한 제조 속도는, 예컨대 일상적 약속 또는 체크업 동안, 맞춤화된 용품의 신속한 "환자의자-옆" 제조를 허용한다.

[0417] 일부 구현예에서, 본원에서 기재되는 직접 제작 접근은 생성 용품이 고도의 정밀도로 제작됨을 보장하기 위해 직접 제작 시스템 또는 장치의 다양한 기계 파라미터에 대한 공정 제어를 구현한다. 이러한 정밀도는 치아 이동을 효과적으로 유발하기 위해 치아에 요망되는 역계의 정확한 전달을 보장하는 데 유익할 수 있다. 공정 제어는 여러 원천으로부터 생기는 공정 변동성, 예컨대 물질 특성, 기계 파라미터, 환경적 변수, 및/또는 가공-후 파라미터에 대처하도록 구현될 수 있다.

[0418] 물질 특성은 원료의 특성, 원료의 순도, 및/또는 원료의 혼합 동안의 공정 변수에 따라 변할 수 있다. 여러 구현예에서, 직접 제작을 위한 수지 또는 다른 물질은 광-특징, 물질 특성(예컨대, 점도, 표면 장력), 물리적 특성(예컨대, 계수, 강도, 연장) 및/또는 열적 특성(예컨대, 유리 전이 온도, 열 편향 온도)의 변동성이 거의 없음을 보장하기 위해 엄격한 공정 제어와 함께 제조되어야 한다. 물질 제조 공정에 대한 공정 제어는 물리적 특성에 대한 원료 스크리닝 및/또는 혼합 공정 동안 온도, 습도, 및/또는 다른 공정 파라미터의 제어로 달성될 수 있다. 물질 제조 절차에 대한 공정 제어를 구현함으로써, 공정 파라미터의 변동성 감소 및 각각의 배치의 물질에 대한 보다 균일한 물질 특성이 달성될 수 있다. 물질 특성에서의 잔여 변동성은 본원에서 추가로 논의되는 바와 같이, 기계에 대한 공정 제어로 보상될 수 있다.

[0419] 기계 파라미터에는 경화 파라미터가 포함될 수 있다. 디지털 광 가공(DLP)-기반 경화 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 파워, 경화 시간, 및/또는 전체 이미지의 그레이스케일이 포함될 수 있다. 레이저-기반 경화 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 파워, 속도, 빔 크기, 빔 형태 및/또는 빔의 파워 분포가 포함될 수 있다. 인쇄 시스템에 있어서, 경화 파라미터에는 물질 액적 크기, 점도, 및/또는 경화 파워가 포함될 수 있다. 이들 기계 파라미터는 제작 기계 상에서 공정 제어의 일환으로 정기적 기준으로(예컨대, 일부 파라미터는 1-x층마다, 일부 파라미터는 각각의 구축 후) 모니터링되고 조정될 수 있다. 공정 제어는 층마다 또는 수 초마다 파워 및 다른 빔 파라미터를 측정하고 피드백 루프로 이들을 자동 조정하는 기계 상 센서를 포함시켜 달성될 수 있다. DLP 기계에 있어서, 그레이 스케일은 각각의 구축 종료 시 측정되고 검정될 수 있다. 또한, 물질 특성 및/또는 광-특징이 제작 기계에 제공될 수 있고, 기계 공정 제어 모듈은 이들 파라미터를 사용하여 물질 특성의 변동성을 보상하기 위해 기계 파라미터(예컨대, 파워, 시간, 그레이 스케일 등)를 조정할 수 있다. 제작 기계에 대한 공정 제어를 구현함으로써, 용품 정확성 및 잔여 응력에서의 변동성 감소가 달성될 수 있다.

[0420] 여러 구현예에서, 환경적 변수(예컨대, 온도, 습도, 일광 또는 다른 에너지/경화원에 대한 노출)는 용품 두께 및/또는 다른 특성에서의 변수를 감소시키기 위해 엄격한 범위 내에서 유지된다. 임의로, 기계 파라미터가 환경적 변수를 보상하기 위해 조정될 수 있다.

[0421] 여러 구현예에서, 용품의 후-가공에는 세정, 후-경화, 및/또는 지지체 제거 공정이 포함된다. 관련 후-가공 파라미터에는 세정제의 순도, 세정 압력 및/또는 온도, 세정 시간, 후-경화 에너지 및/또는 시간, 및/또는 지지체 제거 공정의 일관성이 포함될 수 있다. 이들 파라미터는 공정 제어 방식의 일환으로 측정되고 조정될 수 있다. 또한, 용품의 물리적 특성은 후-가공 파라미터를 변형하여 변화될 수 있다. 후-가공 기계 파라미터의 조정은 물질 특성 및/또는 기계 특성에서의 변동성을 보상하기 위한 또 다른 방식을 제공할 수 있다.

[0422] 본원에서의 치열교정 용품의 구성은 환자에 대한 치료 계획, 예컨대 치아를 증분 재위치설정하기 위한 복수의 용품의 후속 투여가 관여되는 치료 계획에 따라 결정될 수 있다. 용품의 설계 및 제작을 촉진하기 위해 컴퓨터-기반 치료 계획 및/또는 용품 제조 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 본원에서 기재되는 용품 성분은 컴퓨터-제어 제조 장치(예컨대, 컴퓨터 수치 제어(CNC) 밀링, 컴퓨터-제어 신속 원형제조, 예컨대 3D 인쇄 등)의 보조로 디지털 설계되고 제작될 수 있다. 본원에서 제시되는 컴퓨터-기반 방법은 용품 제작의 정확성, 유연성, 및 편의성을 개선할 수 있다.

[0423] **도 2**는 구현예에 따른, 직접 제작에 의해 제조될, 치열교정 용품의 설계 방법(200)을 예시한다. 방법(200)은 본원에서 기재되는 치열교정 용품의 임의의 구현예에 적용될 수 있다. 방법(200)의 일부 또는 모든 단계는 임의의 적합한 데이터 가공 시스템 또는 장치, 예컨대, 적합한 지침과 함께 구성되는 하나 이상의 프로세서에 의해 수행될 수 있다.

[0424] 단계(210)에서, 최초 배열에서 표적 배열로 하나 이상의 치아를 이동시키기 위한 이동 경로가 결정된다. 최초 배열은 주형 또는 환자의 치아 또는 입 조직의 스캔으로부터, 예컨대 왁스 바이트, 직접 접촉 스캐닝, x-선 조영, 단층촬영 조영, 초음파촬영 조영, 그리고 치아, 턱, 잇몸 및 다른 치열교정적으로 관련된 조직의 위치 및 구조에 관한 정보를 수득하기 위한 다른 기법을 사용하여 결정될 수 있다. 수득된 데이터로부터, 환자의 치아 및 다른 조직의 최초(예컨대, 치료전) 배열을 나타내는 디지털 데이터 세트가 유도될 수 있다. 임의로, 최초 디지털 데이터 세트는 조직 구성분을 서로 부문화하도록 가공된다. 예를 들어, 개별 치아 크라운을 디지털로 나타내는 데이터 구조가 제조될 수 있다. 유리하게는, 측정되거나 외삽된 숨겨진 표면 및 뿌리 구조뿐만 아니라 주변 뼈 및 연조직을 포함하는, 전체 치아의 디지털 모델이 제조될 수 있다.

[0425] 치아의 표적 배열(예컨대, 치열교정 치료의 요망되고 의도되는 최종 결과)은 처방 형태로 의사로부터 수신될 수 있고, 기본 치열교정 원리로부터 계산될 수 있고, 및/또는 임상 처방으로부터 컴퓨터 연산으로 외삽될 수 있다. 치아의 요망되는 최종 위치의 명세 및 치아 자체, 각각의 치아의 최종 위치 및 표면 기하구조의 디지털 표시는

요망되는 치료 종료 시 치아 배열의 전체 모델을 형성하도록 특정될 수 있다.

[0426] 각각의 치아에 대한 최초 위치 및 표적 위치를 모두 가짐으로써, 각각의 치아의 이동을 위한 이동 경로가 정의될 수 있다. 일부 구현예에서, 이동 경로는 치아를 이의 최초 위치에서 이의 요망되는 표적 위치로 가져오기 위한 최소 노력으로 최대 효과를 갖는 가장 빠른 방식으로 치아를 이동시키도록 구성된다. 치아 경로는 임의로 부문화될 수 있고, 부문은 부문 내에서 각각의 치아의 이동이 선형 및 회전 평행이동의 역치 한계 내에 있도록 계산될 수 있다. 이러한 방식으로, 각각의 경로 부문의 종결점은 임상적으로 실행 가능한 재위치설정을 구성할 수 있고, 부문 종결점의 집합은 하나의 위치에서 순서 상 다음 위치로의 이동이 치아의 충돌을 일으키지 않도록, 치아 위치의 임상적으로 실행 가능한 순서를 구성할 수 있다.

[0427] 단계(220)에서, 이동 경로를 따라 하나 이상의 치아의 이동을 일으키기 위한 역계가 결정된다. 역계에는 하나 이상의 힘 및/또는 하나 이상의 토크가 포함될 수 있다. 상이한 역계는 상이한 유형의 치아 이동, 예컨대 경사, 평행이동, 회전, 정출, 함입, 뿌리 이동 등을 일으킬 수 있다. 치열교정에서 일반적으로 사용되는 지식 및 접근을 포함하는 생체기계적 원리, 모델링 기법, 힘 계산/측정 기법 등이 치아 이동을 달성하기 위해 치아에 적용될 적절한 역계를 결정하기 위해 사용될 수 있다. 적용될 역계의 결정에서, 문헌, 실험 또는 가상 모델링, 컴퓨터-기반 모델링, 임상 경험, 원치않는 힘의 최소화 등에 의해 결정된 역계를 포함하는 원천이 고려될 수 있다.

[0428] 역계의 결정에는 허용 가능한 힘의 제약, 예컨대 허용 가능한 방향 및 크기뿐만 아니라 적용되는 힘에 의해 일어날 요망되는 이동이 포함될 수 있다. 예를 들어, 구개 확장기의 제작에 있어서, 상이한 환자에 대해 상이한 이동 전략이 요망될 수 있다. 예를 들어, 구개를 분리하기 위해 필요한 힘의 양은 환자의 연령에 의존할 수 있는데, 매우 어린 환자는 완전-형성된 봉합부를 갖지 않았을 수 있다. 따라서 사춘기 환자 및 완전-폐쇄된 구개 봉합부를 갖지 않는 다른 환자에서, 구개 확장은 더 적은 힘 크기로 달성될 수 있다. 더 느린 구개 이동도 성장 중인 뼈에서 확장 중인 봉합부를 충전하는 것을 보조할 수 있다. 다른 환자에 있어서는, 더 큰 힘을 적용하여 달성될 수 있는 더 신속한 확장이 요망될 수 있다. 이들 요건은 용품의 구조 및 물질을 선택하기 위해 필요한 바에 따라; 예를 들어, 구개 봉합부의 파열을 위해 및/또는 구개의 신속 확장을 유도하기 위해 큰 힘을 적용할 수 있는 구개 확장기를 선택하여 포함될 수 있다. 후속 용품 단계는 상이한 양의 힘을 적용하도록, 예컨대 먼저 봉합부를 파괴하기 위해 큰 힘을 적용한 후 봉합부를 분리된 채로 유지하거나 구개 및/또는 궁을 점차적으로 확장하기 위해 더 작은 힘을 적용하도록 설계될 수 있다.

[0429] 역계의 결정에는 또한 환자의 안면 구조, 예컨대 턱 및 구개의 골격 구조의 모델링이 포함될 수 있다. 구개 및 궁의 스캔 데이터, 예컨대 X선 데이터 또는 3D 광학 스캐닝 데이터가 구개 및/또는 궁의 요망되는 확장을 제공하기 충분한 힘을 결정하기 위해, 환자의 입의 골격계 및 근육계의 파라미터를 결정하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 중-구개 봉합부의 두께 및/또는 밀도가 치료 전문가에 의해 입력되거나 측정될 수 있다. 다른 구현예에서, 치료 전문가는 환자의 생리적 특징에 기반하여 적절한 치료를 선택할 수 있다. 예를 들어, 구개의 특성은 또한 요인들, 예컨대 환자의 연령에 기반하여 추정될 수 있다-예를 들어, 어린 사춘기 환자는 봉합부가 아직 완전히 형성되지 않았으므로, 전형적으로 나이든 환자보다 봉합부를 확장하기 위해 더 적은 힘을 필요로 할 것이다.

[0430] 단계(230)에서, 역계를 제조하기 위해 구성된 치열교정 용품에 대한 궁 또는 구개 확장기 설계가 결정된다. 궁 또는 구개 확장기 설계, 용품 기하구조, 물질 조성, 및/또는 특성의 결정은 치료 또는 힘 적용 시뮬레이션 환경을 사용하여 수행될 수 있다. 시뮬레이션 환경에는, 예컨대, 컴퓨터 모델링 시스템, 생체기계적 시스템 또는 기구 등이 포함될 수 있다. 임의로, 용품 및/또는 치아의 디지털 모델, 예컨대 유한 요소 모델이 제조될 수 있다. 유한 요소 모델은 다양한 공급업체에서 이용 가능한 컴퓨터 프로그램 어플리케이션 소프트웨어를 사용하여 생성될 수 있다. 고체 기하구조 모델을 생성하기 위해, 컴퓨터 보조 엔지니어링(CAE) 또는 컴퓨터 보조 설계(CAD) 프로그램, 예컨대 Autodesk, Inc.(San Rafael, CA)에서 이용 가능한 AutoCAD® 소프트웨어 제품이 사용될 수 있다. 유한 요소 모델을 생성하고 이를 분석하기 위해, ANSYS, Inc.(Canonsburg, PA)의 유한 요소 분석 패키지, 및 Dassault Systèmes (Waltham, MA)의 SIMULIA(Abaqus) 소프트웨어 제품을 포함하는, 여러 공급업체로부터의 프로그램 제품이 사용될 수 있다.

[0431] 임의로, 하나 이상의 궁 또는 구개 확장기 설계가 평가 또는 힘 모델링을 위해 선택될 수 있다. 상기 주지된 바와 같이, 요망되는 치아 이동뿐만 아니라 요망되는 치아 이동을 유발하기 위해 요구되거나 요망되는 역계가 확인될 수 있다. 시뮬레이션 환경을 사용하여, 후보 궁 또는 구개 확장기 설계가 후보 용품의 사용으로 생성되는 실제 역계의 결정을 위해 분석되거나 모델링될 수 있다. 하나 이상의 변형이 후보 용품에 대해 임의로 제조될 수 있고, 힘 모델링이, 예컨대, 요망되는 역계를 제조하는 용품 설계를 반복적으로 결정하기 위해, 기재된 바와

같이 추가 분석될 수 있다.

[0432] 단계(240)에서, 궁 또는 구개 확장기 설계를 포함하는 치열교정 용품의 제작을 위한 지침이 생성된다. 지침은 특정된 궁 또는 구개 확장기 설계를 갖는 치열교정 용품을 제조하기 위해 제작 시스템 또는 장치를 제어하기 위해 구성될 수 있다. 일부 구현예에서, 지침은 본원에서 제시되는 다양한 방법에 따라, 직접 제작(예컨대, 스테레오석판인쇄, 선택적 레이저 소결, 융합 침착 모델링, 3D 인쇄, 연속 직접 제작, 다중-물질 직접 제작 등)을 사용하여 치열교정 용품을 제조하기 위해 구성된다. 대안적 구현예에서, 지침은 용품의 간접 제작을 위해, 예컨대 열형성에 의해 구성될 수 있다.

[0433] 방법(200)은 추가 단계를 포함할 수 있다: 1) 환자의 상부 궁 및 구개가 구강내 스캔되어 구개 및 상부 궁의 3차원 데이터를 생성하는 단계; 2) 용품의 3차원 형상 프로필이 결정되어 본원에서 기재되는 바와 같은 갭 및 치아 맞물림 구조를 제공하는 단계.

[0434] 상기 단계가 일부 구현예에 따른 치열교정 용품의 설계 방법(200)을 나타내지만, 당업자는 본원에서 기재되는 교시에 기반하여 일부 변이를 인식할 것이다. 일부 단계는 하위 단계를 포함할 수 있다. 일부 단계는 요망되는 만큼 자주 반복될 수 있다. 방법(200)의 하나 이상의 단계는 임의의 적합한 제작 시스템 또는 장치, 예컨대 본원에서 기재되는 구현예로 수행될 수 있다. 일부 단계는 임의적일 수 있고, 단계의 순서는 요망되는 바에 따라 변화될 수 있다.

[0435] **도 3**은 구현예에 따른 치열교정 치료 및/또는 용품의 설계 또는 제작의 디지털 계획 방법(300)을 예시한다. 방법(300)은 본원에서 기재되는 임의의 치료 절차에 적용될 수 있고 임의의 적합한 데이터 가공 시스템에 의해 수행될 수 있다.

[0436] 단계(310)에서, 환자 치아의 디지털 표시가 수신된다. 디지털 표시에는 환자의 구강내 공동에 대한 표면 국소형태 데이터(치아, 치은 조직 등 포함)가 포함될 수 있다. 표면 국소형태 데이터는 적합한 스캐닝 장치(예컨대, 소형 스캐너, 데스크탑 스캐너 등)를 사용하여 구강내 공동의 직접 스캐닝, 구강내 공동의 물리적 모델(양각 또는 음각), 또는 구강내 공동의 치형에 의해 생성될 수 있다.

[0437] 단계(320)에서, 하나 이상의 치료 단계가 치아의 디지털 표시에 기반하여 생성된다. 치료 단계는 하나 이상의 환자 치아를 최초 치아 배열에서 표적 배열로 이동시키기 위해 설계되는 치열교정 치료 절차의 증분 재위치설정 단계일 수 있다. 예를 들어, 치료 단계는 디지털 표시에 의해 나타나는 최초 치아 배열을 결정하고, 표적 치아 배열을 결정하고, 표적 치아 배열을 달성하기 위해 필요한 최초 배열에서의 하나 이상의 치아의 이동 경로를 결정하여 생성될 수 있다. 이동 경로는 이동되는 총 거리 최소화, 치아 간 충돌 방지, 달성하기 더 어려운 치아 이동의 배제, 또는 임의의 다른 적합한 기준에 기반하여 최적화될 수 있다.

[0438] 단계(330)에서, 적어도 하나의 치열교정 용품은 생성된 치료 단계에 기반하여 제작된다. 예를 들어, 용품이 치아를 최초 배열에서 표적 배열로 증분 재위치설정하기 위해 환자에 의해 순차적으로 착용될 수 있도록, 각각 치료 단계 중 하나에 의해 특정되는 치아 배열에 따라 형상화된, 용품 세트가 제작될 수 있다. 용품 세트에는 본원에서 기재되는 하나 이상의 치열교정 용품이 포함될 수 있다. 용품의 제작에는 컴퓨터-제어 제작 시스템에 대한 입력으로 사용될 용품의 디지털 모델의 생성이 관여될 수 있다. 용품은 요망되는 바에 따라, 직접 제작 방법, 간접 제작 방법, 또는 이의 조합을 사용하여 형성될 수 있다.

[0439] 일부 경우에서, 용품의 설계 및/또는 제작을 위해 다양한 배열 또는 치료 단계의 단계설정이 필요하지 않을 수 있다. **도 3**에서 점선으로 예시되는 바와 같이, 치열교정 용품의 설계 및/또는 제작, 그리고 아마도 특정 치열교정 치료에는 환자의 치아 표시의 사용(예컨대, 환자의 치아의 디지털 표시의 수신(310))에 이어 수신된 표시에 의해 나타나는 배열에서 환자의 치아 표시에 기반한 치열교정 용품의 설계 및/또는 제작이 포함될 수 있다.

[0440] **실시예**

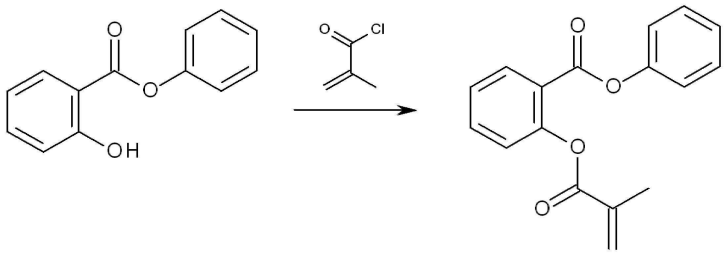
[0441] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 구현예를 예시하는 목적을 위해 주어지며 어떠한 방식으로든 본 개시를 제한하려는 것이 아니다. 본원에서 기재되는 방법과 함께 본 발명의 실시예는 일부 구현예의 본원에서의 대표이며, 예시적이고, 본 발명의 범위에 대한 제한으로 의도되지 않는다. 청구범위의 범위에 의해 정의되는 바와 같은 본 발명의 정신 내에 포괄되는 여기서의 변화 및 다른 사용이 당업자에게 일어날 것이다.

[0442] 달리 나타내지 않는 한, 모든 화학물질은 상업적 공급처로부터 구입하였고, 추가 정제 없이 사용하였다.

[0443] ^{1}H NMR 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 BRUKER AC-E-200 FT-NMR 분광측정계 또는 BRUKER Avance DRX-400 FT-NMR 분광측

정계 상에서 기록하였다. 화학적 이동은 ppm으로 보고된다(s: 단일선, d: 이중선, t: 삼중선, q: 사중선, m: 다중선). 사용된 용매는 중수소화 클로로포름($CDCl_3$, 99.5% 중수소화) 및 중수소화 DMSO(d_6-DMSO, 99.8% 중수소화)였다.

[0444] ***참조예 1:*** *페닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(**Ref1**)의 합성.*

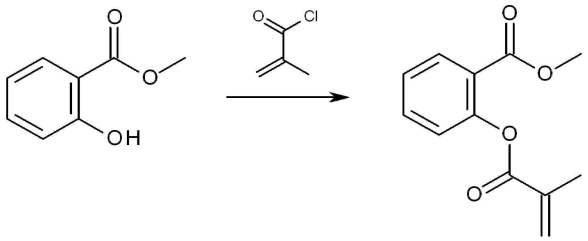


[0445]

[0446] **Ref1**

[0447] 4.28 g(20 mmol)의 페닐 살리실레이트 및 3.34 g(33 mmol)의 트리에틸아민을 100 ㎖ 3목 둥근-바닥 플라스크에서 50 ㎖의 건조 CH_2Cl_2 중에 용해시키고, Ar으로 철저히 퍼징하고, -15℃로 냉각하였다. 한편, 2.30 g(22 mmol)의 신선 증류된 메트아크릴로일 클로라이드를 20 ㎖의 건조 CH_2Cl_2 중에 용해시키고, 또한 Ar으로 퍼징한 후 온도 0℃를 넘지 않으면서 1 h 동안 반응 혼합물에 적가하였다. 첨가가 완료되었을 때, 반응 혼합물을 0℃ 미만 온도에서 1 h 동안 교반한 후 실온으로 천천히 가온하고 18 h 동안 교반하고, 이후 침전이 형성되었고, 이를 여과에 의해 제거하였다. 여액을 물로 2회, 수성 10% HCl로 3회, 및 염수로 2회 세척하였다. 이어서 유기층을 Na_2SO_4 상에서 건조하고, 실리카 층을 통해 여과하고, 250 ppm의 BHT로 안정화한 후 용매를 증발시켰다. 생성되는 흰색 결정을 디에틸 에테르로부터 재결정화하여 5.10 g(90%)의 **Ref1**을 산출하였다. m_p: 99~100℃; ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$; δ, ppm): 8.22 (d, 1H; Ar-H), 7.63 (t, 1H; Ar-H), 7.37 (m, 3H; Ar-H), 7.27-7.11 (m, 4H; Ar-H), 6.36 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.70 (m, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 2.03 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$; δ, ppm): 166.0 (C4), 163.2 (C4), 151.3 (C4), 150.7 (C4), 135.6 (C4), 134.5 (C3), 132.4 (C3), 129.6 (C3), 127.9 (C2), 126.2 (C3), 126.1 (C1), 124.2 (C3), 123.1 (C4), 121.8 (C3), 18.5 (C1).

[0448] ***참조예 2:*** *메틸 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(**Ref2**)의 합성.*

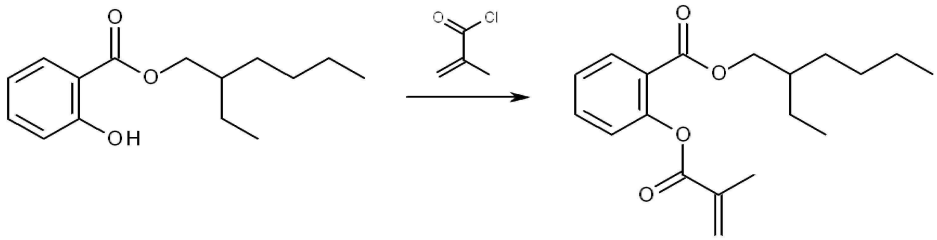


[0449]

[0450] **Ref2**

[0451] 실리카 크로마토그래피(용출액 PE:EE = 6:1)에 의해 수행된 용매의 증발 후 미정제 산물의 정제를 제외하고, 제조는 3.04 g(20 mmol)의 메틸 살리실레이트를 사용하여 참조예 1과 유사하였고, 3.72 g(84%)의 **Ref2**를 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$; δ, ppm): 8.03 (d, 1H; Ar-H), 7.55 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (t, 1H; Ar-H), 7.15 (d, 1H; Ar-H), 6.37 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.77 (m, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 3.82 (s, 3H; COO-C<u>H</u>$_3$), 2.09 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 166.0 (C4), 165.0 (C4), 150.9 (C4), 135.8 (C4), 133.8 (C3), 131.8 (C3), 127.4 (C2), 126.0 (C3), 123.9 (C3), 123.4 (C4), 52.2 (C3), 18.4 (C1).

[0452] ***참조예 3:*** *2-에틸헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(**Ref3**)의 합성.*



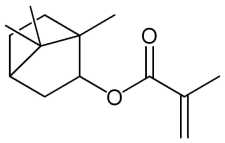
[0453]

[0454] **Ref3**

[0455] 실리카 크로마토그래피(용출액 PE:EE = 6:1)에 의한 용매의 증발 후 미정제 산물의 정제를 포함하여, 제조는 5.02 g(20 mmol)의 2-에틸헥실 살리실레이트를 사용하여 참조예 1과 유사하였고, 5.29 g(83%)의 **Ref3**을 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.01 (d, 1H; Ar-H), 7.50 (t, 1H; Ar-H), 7.28 (t, 1H; Ar-H), 7.11 (d, 1H; Ar-H), 6.37 (d, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.75 (d, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.16 (d, 2H; COO-C<u>H</u>$_2$-), 2.07 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.64 (m, 1H, COO-CH_2-C<u>H</u>-$(CH_2)_2$), 1.42-1.25 (m, 8H), 0.88 (t, 6H; -CH_2-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.9 (C4), 164.7 (C4, CO), 150.9 (C4, CO), 135.8 (C4), 133.6 (C1), 131.7 (C1), 129. (C4), 127.5 (C2), 125.9 (C1), 123.9 (C1), 67.6 (C2), 38.8 (C3), 30.4 (C2), 29.0 (C2), 23.8 (C2), 23.0 (C3), 14.1 (C1), 11.0 (C1).

[0456] ***참조예 4:*** *이소보르닐 메타크릴레이트(**Ref4**).*

[0457] 참조예 4로서, 상업적으로 이용 가능한 이소보르닐 메타크릴레이트(**Ref4**)를 Sigma Aldrich에서 구입하였다.

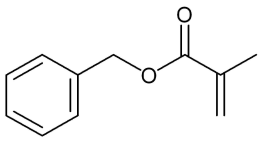


[0458]

[0459] **Ref4**

[0460] ***참조예 5:*** *벤질 메타크릴레이트(**Ref5**).*

[0461] 참조예 5, 벤질 메타크릴레이트(**Ref5**)를 TCI에서 구입하였다.

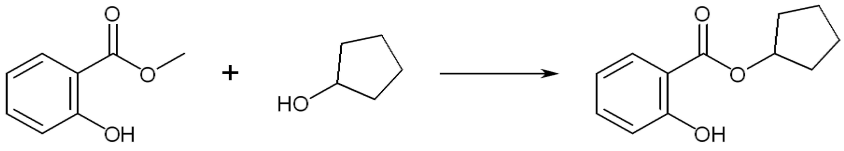


[0462]

[0463] **Ref5**

[0464] ***실시예 1:*** *사이클로펜틸 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(사이클로펜틸 살리실레이트 메타크릴레이트)(**1**)의 합성.*

[0465] 단계 1: 사이클로펜틸 살리실레이트의 제조.

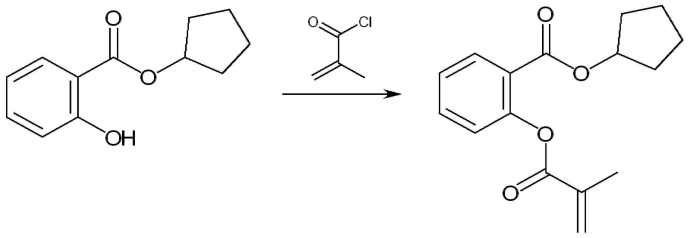


[0466]

[0467] 3.45 g(40 mmol)의 펜탄올 및 1.15 g(50 mmol)의 나트륨 금속을 용융물의 균질성에 도달할 때까지 교반하면서 130℃로 가열하였다. 이어서, 4.57 g(30 mmol)의 메틸 살리실레이트를 첨가하였다. 부산물로 형성된 메탄올을 증류 제거하였다. 완전 증류 후, 반응이 실온으로 냉각되도록 하였다. 생성된 무정형, 적갈색 고체를 CH_2Cl_2 중에 용해시키고, 불용성 성분을 4 h 후 여과에 의해 제거하였다. 용매를 증발시켜 6.24 g의 적갈색 미정제 산물

을 얻고, 이를 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1), 1.92 g(30%)의 사이클로펜틸 살리실레이트를 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.92 (s, 1H; Ar-OH) 7.81 (d, 1H; Ar-H), 7.43 (t, 1H; Ar-H), 6.97 (d, 1H; Ar-H), 6.86 (t, 1H; Ar-H), 5.43 (m, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.01-1.57 (m, 8H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 170.1 (C4, CO), 161.8 (C4, CO), 135.5 (C3), 130.0 (C3), 119.1 (C3), 117.6 (C3), 113.1 (C4), 78.5 (C3), 48.7 (C4), 32.8 (C2), 23.9 (C2).

[0468] 단계 2: 사이클로펜틸 살리실레이트 메타크릴레이트(**1**)의 제조.



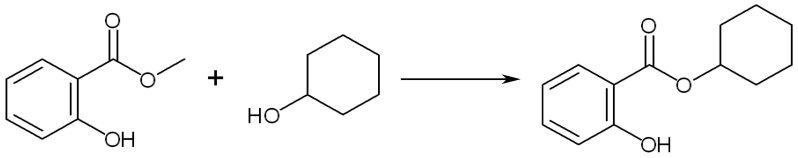
[0469]

[0470] (**1**)

[0471] 1.84 g(9 mmol)의 사이클로펜틸 살리실레이트를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 2.15 g(87%)의 표제 화합물(**1**)을 투명 액체로 산출하였고, 이를 용매 증발 전에 250 ppm의 BHT 첨가에 의해 안정화하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.00 (d, 1H; Ar-H), 7.53 (t, 1H; Ar-H), 7.29 (t, 1H; Ar-H), 7.12 (d, 1H; Ar-H), 6.39 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.78 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.33 (s, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.08 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.94-1.50 (m, 8H).

[0472] ***실시예 2:*** *사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(사이클로헥실 살리실레이트 메타크릴레이트)(**2**)의 합성.*

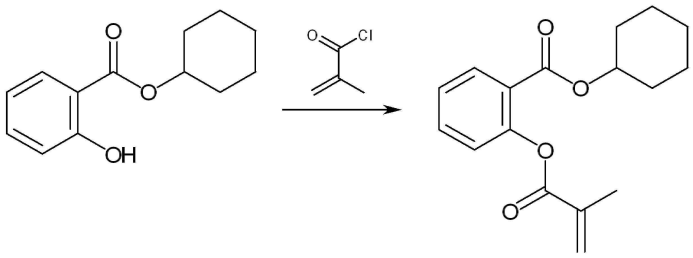
[0473] 단계 1: 사이클로헥실 살리실레이트의 제조.



[0474]

[0475] 4.00 g(40 mmol)의 사이클로헥산올, 1.15 g(50 mmol)의 나트륨 금속, 및 6.85 g(45 mmol)의 메틸 살리실레이트를 반응시켜 실시예 (**1**)(단계 1)의 합성 프로토콜에 따라 사이클로헥실 살리실레이트를 제조하였다. 갈색 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1), 3.80 g(33%)의 사이클로헥실 살리실레이트를 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.94 (s, 1H; Ar-OH) 7.87 (d, 1H; Ar-H), 7.44 (t, 1H; Ar-H), 6.98 (d, 1H; Ar-H), 6.87 (t, 1H; Ar-H), 5.07 (sept, 1H; COO-C<u>H</u>-), 1.98-1.93 (m, 2H), 1.84-1.78 (m, 2H), 1.66-1.33 (m, 6H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 169.8 (C4, CO), 161.8 (C4, CO), 135.6 (C3), 130.0 (C3), 119.1 (C3), 117.6 (C3), 113.2 (C4), 73.9 (C3), 31.6 (C2), 25.5 (C2), 23.7 (C2).

[0476] 단계 2: 사이클로헥실 살리실레이트 메타크릴레이트(**2**)의 제조.

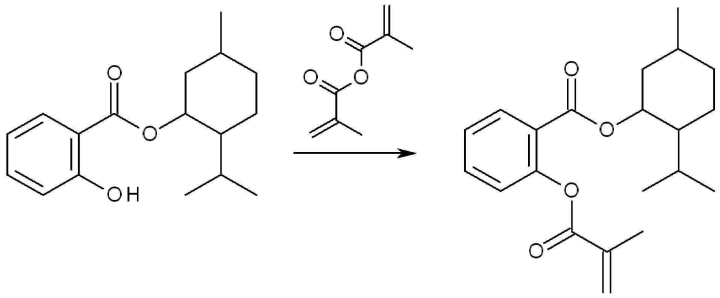


[0477]

[0478] (**2**)

[0479] 3.30 g(15 mmol)의 사이클로헥실 살리실레이트, 16 mmol의 메타크릴로일 클로라이드 및 22 mmol 트리에틸아민을 사용하여, 제조는 참조예 1과 유사하였다. 미정제 산물의 정제를 실리카 크로마토그래피에 의해 수행하여(용출액 PE:EE = 6:1), 3.45 g(80%)의 표제 화합물(**2**)을 투명 액체로 산출하고, 이를 용매의 증발 전에 250 ppm의 BHT 첨가에 의해 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.03 (d, 1H; Ar-H), 7.55 (t, 1H; Ar-H), 7.32 (t, 1H; Ar-H), 7.13 (d, 1H; Ar-H), 6.40 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.80 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.95 (sept, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.95-1.91 (m, 2H), 1.78-1.75 (m, 2H), 1.62-1.24 (m, 6H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.9 (C4, CO), 164.2 (C4, CO), 150.7 (C4), 135.9 (C4), 133.5 (C3), 131.9 (C3), 127.7 (C2), 126.0 (C3), 124.5 (C4), 123.8 (C3), 73.7 (C3), 31.7 (C2), 25.5 (C2), 24.0 (C2), 18.5 (C1).

[0480] ***실시예 3:*** *2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(멘틸 살리실레이트 메타크릴레이트)(**3**)의 합성.*



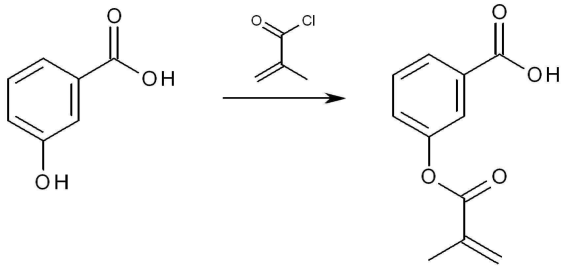
[0481]

[0482] (**3**)

[0483] 5.55 g의 멘틸 살리실레이트(20 mmol), 5.27 g의 메타크릴산 무수물(34 mmol) 및 0.12 g의 디메틸아미노피리딘(1 mmol, DMAP)을 50 ㎖ 둥근-바닥 플라스크 내로 충전하였다. 플라스크를 Ar으로 퍼징하고, 120℃(오일조 온도)로 가열하고 24 h 동안 교반하였다. 전환을 TLC에 의해 모니터링하였다. 완전 전환 시, 과량의 메타크릴산 무수물 및 부산물을 진공 중에 증류 제거하였다. 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 5.67 g(83%)의 표제 화합물(**3**)을 투명 액체로 산출하고, 이를 250 ppm의 BHT를 사용하여 안정화하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.01 (d, 1H; Ar-H), 7.52 (t, 1H; Ar-H), 7.29 (t, 1H; Ar-H), 7.29 (d, 1H; Ar-H), 6.39 (d, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.78 (d, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.87 (q, 1H; COO-C<u>H</u>-$(CH_2)_2$), 2.08 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.93-1.00 (m, 9H) 0.84 (d, 6H; $(CH_2)_2$-CH-$(C\underline{H}_3)_2$), 0.75 (d, 3H; $(CH_2)_2$-CH-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.7 (C4, CO), 164.2 (C4, CO), 150.6 (C4), 135.7 (C4), 133.4 (C3), 131.7 (C3), 128.9 (C4), 127.4 (C2), 125.9 (C3), 123.8 (C3), 74.9 (C3), 47.1 (C3), 40.8 (C2), 34.3 (C2), 31.4 (C3), 26.1 (C3), 23.3 (C2), 22.0 (C1), 20.8 (C1), 18.4 (C1), 16.1 (C1).

[0484] ***실시예 4:*** *2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 3-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(멘틸 3-(메타크릴옥시)벤조에이트)(**4**)의 합성.*

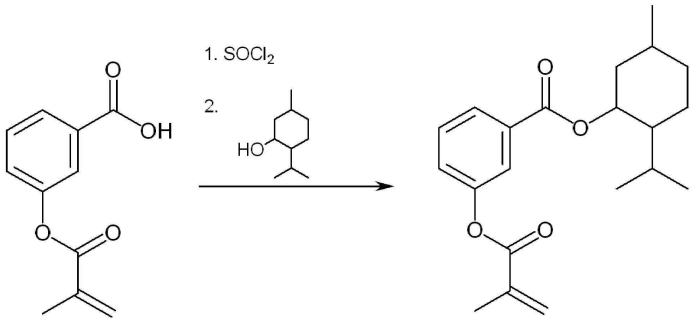
[0485] 단계 1: 3-(메타크릴옥시)벤조산의 제조.



[0486]

[0487] 먼저, 50 ㎖ 증류수 중 2.40 g(60 mmol)의 나트륨 하이드록사이드의 알칼리성 용액을 제조하고, 4.15 g(30 mmol)의 벤조산을 용해시켰다. 상기 용액에, 20 ㎖의 건조 디옥산 중 3.46 g(33 mmol)의 신선 증류된 메타크릴로일 클로라이드 용액을 30분 내에 격렬한 교반 하에 적가하였다. 완전 첨가 후, 반응을 5 h 동안 실온에서 교반하고 염화수소산(10%)으로 산성화하였고, 이 때 흰색 고체가 침전되었고, 이를 여과 제거하고, 염화수소산(10%, 1 x 50 ㎖) 및 따뜻한 증류수(3 x 50 ㎖)로 세척하고 최종적으로 에탄올로부터 재결정화하여 4.21 g(68%)의 표제 화합물을 흰색 고체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 13.00 (s, 1H; -COOH), 7.98 (d, 1H; Ar-H), 7.77 (t, 1H; Ar-H), 7.46 (t, 1H; Ar-H), 7.28 (m, 1H; Ar-H), 6.38 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.77 (t, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 2.07 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 166.5 (C4, CO), 165.2 (C4, CO), 150.6 (C4), 135.1 (C4), 132.4 (C3), 129.9 (C3), 128.0 (C2), 126.7 (C3), 126.4 (C4), 122.6 (C3), 18.0 (C1).

[0488] 단계 2: 멘틸 3-(메타크릴옥시)벤조에이트(**4**)의 제조.

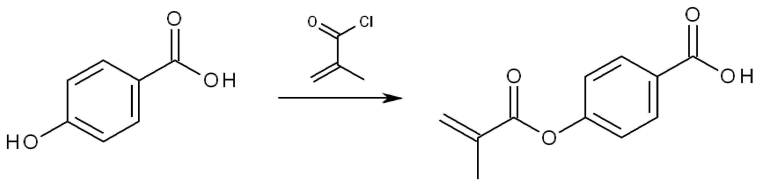
[0489] 

[0490] (**4**)

[0491] 3-(메타크릴옥시)벤조산(2.49 g, 12 mmol)을 20 ㎖ 티오닐 클로라이드 중에 용해시키고 한 방울의 DMF를 첨가하였다. 상기 용액을 3 h 동안 재환류한 후, 과량의 티오닐 클로라이드를 증류 제거하였다. 이렇게 수득된 3-(메타크릴옥시)벤조일 클로라이드를 건조 디클로로메탄(20 ㎖) 중에 용해시키고 0℃에서 50 ㎖의 건조 디클로로메탄 중 3,3,5-트리메틸사이클로헥산올(3.13 g, 20 mmol) 및 피리딘(3.2 g, 40 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가 후, 반응을 실온으로 가온하고 하룻밤 동안 교반하였다. 형성된 흰색 침전을 여과 제거하고, 여액을 염화수소산(10%, 3 x 30 ㎖), 증류수(1 x 30 ㎖) 및 염수(2 x 30 ㎖)로 세척하였다. 유기층을 Na_2SO_4 상에서 건조하고, 여과하고, 농축 건조하였다. 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(SiO_2, PE:EE = 6:1) 2.02 g(49%)의 (**4**)를 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.95 (d, 1H; Ar-H), 7.77 (t, 1H; Ar-H), 7.46 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (m, 1H; Ar-H), 6.37 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 6.58 (t, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.96 (m, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.06 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 2.00-0.77 (m, 18H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.7 (C4, CO), 165.2 (C4, CO), 151.0 (C4), 135.7 (C4), 132.5 (C4), 129.4 (C3), 127.7 (C2), 127.0 (C3), 126.3 (C3), 122.9 (C3), 75.2 (C3), 47.3 (C3), 41.1 (C2), 34.4 (C2), 31.5 (C3), 26.5 (C3), 23.6 (C2), 22.1 (C1), 20.9 (C1), 18.4 (C1), 16.6 (C1).

[0492] ***실시예 5:*** *2-이소프로필-5-메틸사이클로헥실 4-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(멘틸 4-(메타크릴옥시)벤조에이트)(**5**)의 합성.*

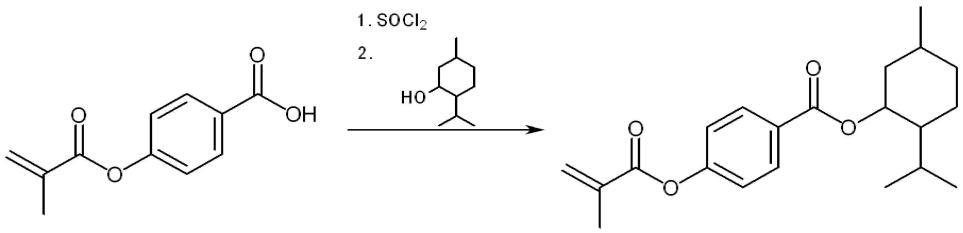
[0493] 단계 1: 4-(메타크릴옥시)벤조산의 제조.

[0494] 

[0495] 제조는 실시예 4(단계 1)와 유사하였고, 4.14 g(30 mmol)의 4-하이드록시벤조산을 사용하고 에탄올로부터의 재

결정에 의해 미정제 산물을 정제하여 4.01 g(65%)의 표제 화합물을 흰색 고체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 13.04 (s, 1H; -COOH), 8.03 (d, 2H; Ar-H), 7.33 (d, 2H; Ar-H), 6.30 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.93 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 166.6 (C4, CO), 164.9 (C4, CO), 154.1 (C4), 135.7 (C4), 130.9 (C3), 128.4 (C2), 128.2 (C4), 122.0 (C3), 18.0 (C1).

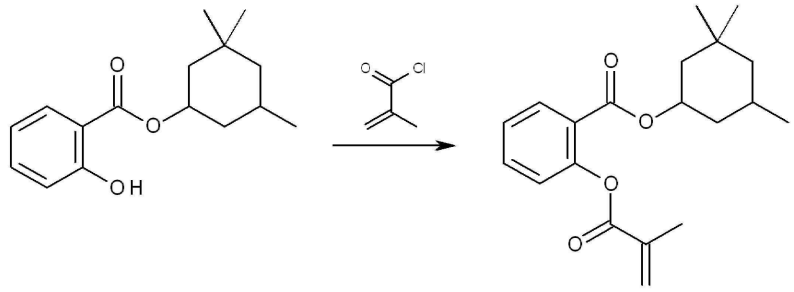
[0496] 단계 2: 호모멘틸 4-(메타크릴옥시)벤조에이트(5)의 제조.

[0497] 

[0498] (5)

[0499] 2.51 g(12 mmol)의 4-(메타크릴옥시)벤조산을 사용하고 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 (SiO_2, PE:EE = 6:1) 제조는 실시예 4(단계 2)와 유사하였고, 2.71 g(66%)의 (5)를 무색 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.12 (d, 2H; Ar-H), 7.22 (d, 2H; Ar-H), 6.37 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.79 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 4.95 (m, 1H; COO-C$\underline{H}$-), 2.07 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$), 2.00-0.78 (m, 18H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.4 (C4, 2xCO*), 154.5 (C4), 135.7 (C4), 131.2 (C3), 128.4 (C2), 127.8 (C4), 121.7 (C3), 75.1 (C3), 47.4 (C3), 41.1 (C2), 34.4 (C2), 31.5 (C3), 26.6 (C3), 23.7 (C2), 22.1 (C1), 20.9 (C1), 18.4 (C1), 16.6 (C1). (*2개 CO 피크의 중복은 HMQC NMR에 의해 확인하였다).

[0500] ***실시예 6:*** *3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(호모멘틸 살리실레이트 메타크릴레이트)(6)의 합성.*

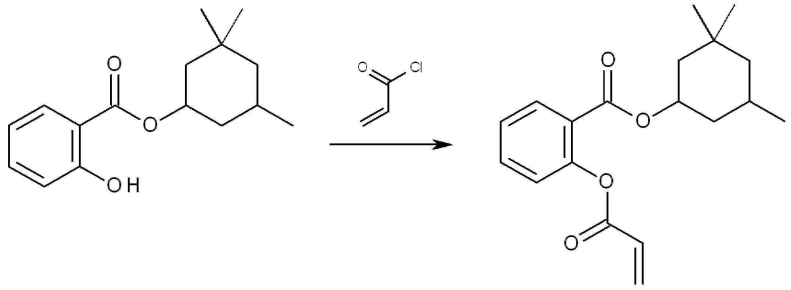
[0501] 

[0502] (6)

[0503] 7.89 g(30 mmol)의 호모멘틸 살리실레이트(3,3,5-트리메틸사이클로헥실 살리실레이트; 시스 및 트랜스 이성질체의 혼합물)를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 8.00 g(81%)의 표제 화합물(6)을 투명 액체로 산출하고, 이를 250 ppm의 BHT를 사용하여 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.00 (d, 1H; Ar-H), 7.54 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (t, 1H; Ar-H), 7.10 (d, 1H; Ar-H), 6.40 (d, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.80 (d, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.30-5.05 (m, 1H; COO-C$\underline{H}$-(CH_2)$_2$), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$), 1.76-1.00 (m, 7H) 0.96 (d, 6H; (CH_2)$_2$-CH-(C$\underline{H}_3$)$_2$), 0.90 (d, 3H; (CH_2)$_2$-CH-C$\underline{H}_3$); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.7 (C4, CO), 164.3 (C4, CO), 150.6 (C4), 135.8 (C4), 133.4 (C3), 131.9 (C3), 127.6 (C2), 125.9 (C3), 124.5 (C4), 123.8 (C3), 72.0 (C3), 47.6 (C2), 43.9 (C2), 40.4 (C2), 33.1 (C3), 32.3 (C4), 27.1 (C3), 22.3 (C1), 18.5 (C1).

[0504] ***실시예 7:*** *3,3,5-트리메틸사이클로헥실 2-(아크릴옥시)벤조에이트(호모멘틸 살리실레이트 아크릴레이트)(7)의*

합성.



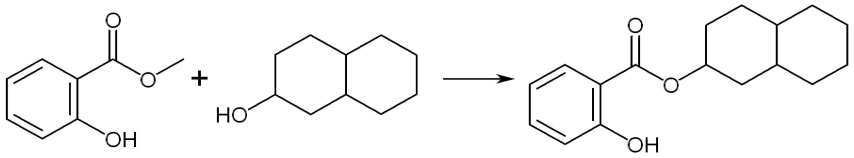
[0505]

[0506] (**7**)

[0507] 5.25 g(30 mmol)의 호모멘틸 살리실레이트(3,3,5-트리메틸사이클로헥실 살리실레이트; 시스 및 트랜스 이성질체의 혼합물) 및 3.09 g(34 mmol) 신선 증류된 아크릴로일 클로라이드를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 3.90 g(62%)의 표제 화합물(**7**)을 투명 액체로 산출하고, 이를 250 ppm의 BHT를 사용하여 안정화하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.02 (d, 1H; Ar-H), 7.55 (t, 1H; Ar-H), 7.31 (t, 1H; Ar-H), 7.13 (d, 1H; Ar-H), 6.69 (dd, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 6.40 (q, 1H; -C<u>H</u>=CH_2), 6.07 (dd, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.29-5.01 (m, 1H; COO-C<u>H</u>-$(CH_2)_2$), 1.76-1.00 (m, 7H) 0.96 (d, 6H; $(CH_2)_2$-CH-$(C\underline{H}_3)_2$), 0.90 (d, 3H; $(CH_2)_2$-CH-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 164.6 (C4, CO), 164.3 (C4, CO), 150.2 (C4), 133.6 (C3), 132.8 (C2), 132.0 (C3), 128.1 (C3), 126.2 (C3), 124.5 (C2), 123.8 (C3), 72.2 (C3), 47.7 (C2), 43.1 (C2), 40.5 (C2), 33.2 (C3), 32.4 (C4), 27.2 (C3), 25.7 (C1), 22.4 (C1).

[0508] ***실시예 8:*** *데카하이드로나프탈렌-2-일 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**8**)의 합성.*

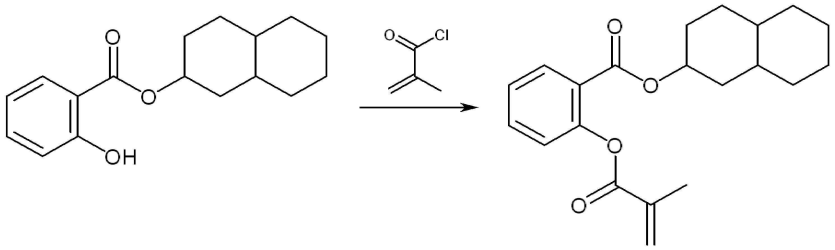
[0509] 단계 1: 데카하이드로나프탈렌-2-일 2-하이드록시벤조에이트의 제조.



[0510]

[0511] 7.40 g(48 mmol)의 데카하이드로나프탈렌-2-올, 1.38 g(60 mmol)의 나트륨 금속, 및 7.76 g(51 mmol)의 메틸 살리실레이트를 사용하여 실시예 (**1**) 단계 1에 따라 합성을 수행하였다. 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 5.12 g(39%)의 (**8**)을 투명 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.95 (s, 1H; Ar-OH) 7.89 (d, 1H; Ar-H), 7.43 (t, 1H; Ar-H), 6.98 (d, 1H; Ar-H), 6.86 (t, 1H; Ar-H), 5.27-4.96 (m, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.14-0.87 (m, 16H).

[0512] 단계 2: 데카하이드로나프탈렌-2-일 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**8**)의 제조.



[0513]

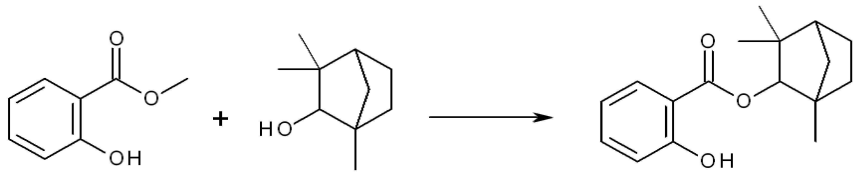
[0514] (**8**)

[0515] 4.66 g(17 mmol)의 데카하이드로나프탈렌-2-일 2-하이드록시벤조에이트를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 4.18 g(72%)의 표제 화합물

(8)을 투명 점성 액체로 산출하고, 이를 용매의 증발 전에 250 ppm의 BHT 첨가에 의해 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.02 (d, 1H; Ar-H), 7.53 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (t, 1H; Ar-H), 7.11 (d, 1H; Ar-H), 6.39 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.78 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.15-4.90 (m, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.09 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.97-0.84 (m, 16H).

[0516] ***실시예 9:*** *1,3,3-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(펜칠 살리실레이트 메타크릴레이트)(9)의 합성.*

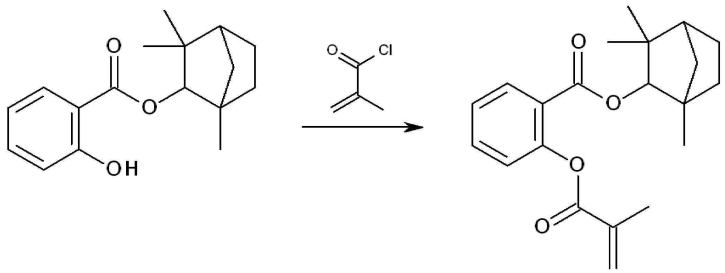
[0517] 단계 1: 펜칠 살리실레이트의 제조.



[0518]

[0519] 7.05 g(46 mmol)의 펜콜, 1.38 g(60 mmol)의 나트륨 금속, 및 7.41 g(49 mmol)의 메틸 살리실레이트를 반응시켜 실시예 (1) 단계 1에 따라 펜칠 살리실레이트를 제조하였다. 적갈색 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1), 3.42 g(27%)의 펜칠 살리실레이트를 연갈색 액체로 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.95 (s, 1H; Ar-OH) 7.90 (d, 1H; Ar-H), 7.47 (t, 1H; Ar-H), 7.00 (d, 1H; Ar-H), 6.91 (t, 1H; Ar-H), 4.65 (s, 1H; COO-C<u>H</u>-), 1.94-1.24 (m, 8H) 1.21 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H</u>$_3$)$_2$), 1.14 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H</u>$_3$)$_2$), 0.87 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 170.6 (C4, CO), 161.9 (C4, CO), 135.6 (C3), 129.8 (C3), 119.2 (C3), 117.7 (C3), 112.9 (C4), 87.4 (C3), 48.7 (C4), 48.5 (C3), 41.5 (C2), 40.0 (C4), 29.7 (C1), 27.0 (C2), 26.0 (C2), 20.4 (C1), 19.6 (C1).

[0520] 단계 2: 펜칠 살리실레이트 메타크릴레이트(9)의 제조.



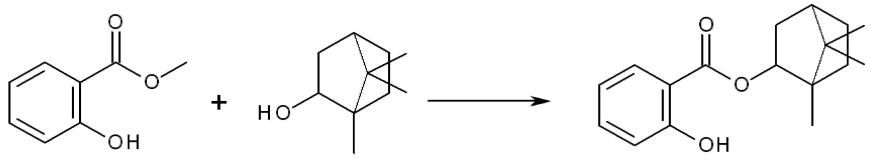
[0521]

[0522] (9)

[0523] 2.50 g(9 mmol)의 펜칠 살리실레이트를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 2.56 g(83%)의 표제 화합물(9)을 흰색 고체로 산출하고, 이를 용매의 증발 전에 250 ppm의 BHT 첨가에 의해 안정화하였다. m_p: 43~45℃; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.03 (d, 1H; Ar-H), 7.56 (t, 1H; Ar-H), 7.32 (t, 1H; Ar-H), 6.39 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.77 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.60 (s, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 2.01-1.22 (m, 8H) 1.16 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H</u>$_3$)$_2$), 1.10 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H</u>$_3$)$_2$), 0.85 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-C<u>H</u>$_3$); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 166.0 (C4, CO), 164.7 (C4, CO), 151.0 (C4), 135.9 (C4), 133.4 (C3), 131.3 (C3), 127.5 (C2), 125.9 (C3), 124.3 (C4), 123.9 (C3), 86.8 (C3), 48.6 (C4), 48.5 (C3), 41.6 (C2), 39.8 (C4), 29.8 (C1), 26.9 (C2), 26.0 (C2), 20.4 (C1), 19.5 (C1), 18.5 (C1).

[0524] ***실시예 10:*** *1,7,7-트리메틸-2-바이사이클로[2.2.1]헵타닐 2-(메타크릴옥시)벤조에이트((이소)보르닐 살리실레이트 메타크릴레이트)(10)의 합성.*

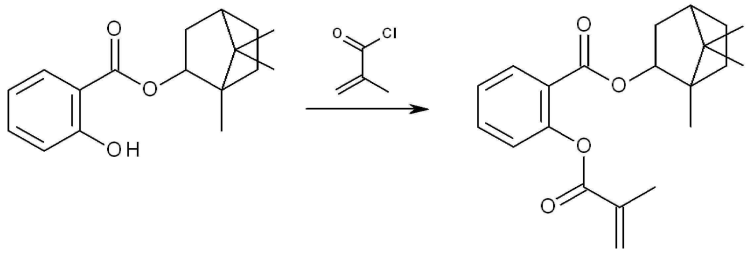
[0525] 단계 1: (이소)보르닐 살리실레이트의 제조.



[0526]

[0527] 6.64 g(44 mmol)의 메틸 살리실레이트, 5.93 g(39 mmol) (이소)보르네올, 및 1.05 g(46 mmol)의 나트륨 금속을 반응시키는 실시예 1(단계 1)의 합성 프로토콜에 따라 (이소)보르닐 살리실레이트를 반응시켰다. 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1), 3.18 g(30%)의 (이소)보르닐 살리실레이트를 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.96 (s, 1H; Ar-OH) 7.78 (d, 1H; Ar-H), 7.45 (t, 1H; Ar-H), 6.98 (d, 1H; Ar-H), 6.88 (t, 1H; Ar-H), 4.95 (s, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H_3</u>), 1.76-1.00 (m, 7H), 1.13 (s, 3H; C-C<u>H_3</u>), 0.96 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H_3</u>)$_2$), 0.91 (s, 3H; C-C<u>H_3</u>); APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 169.8 (C4, CO), 161.9 (C4, CO), 135.5 (C3), 129.7 (C3), 119.2 (C3), 117.7 (C3), 113.1 (C4), 82.3 (C3), 49.2 (C4), 47.1 (C4), 45.2 (C3), 38.9 (C2), 33.8 (C2), 27.1 (C2), 20.2 (C1), 20.1 (C1), 11.7 (C1).

[0528] 단계 2: (이소)보르닐 살리실레이트 메타크릴레이트(**10**)의 제조.



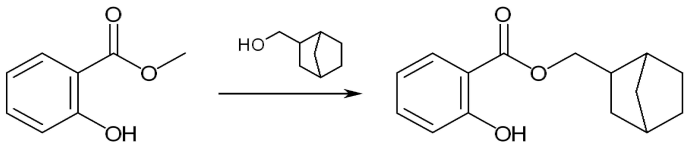
[0529]

[0530] (**10**)

[0531] 3.29 g(12 mmol)의 (이소)보르닐 살리실레이트를 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하였고, 3.22 g(78%)의 표제 화합물(**10**)을 흰색 고체로 산출하고, 이를 용매의 증발 전에 250 ppm의 BHT의 첨가에 의해 안정화하였다. m_p: 78~80℃; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.95 (d, 1H; Ar-H), 7.55 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (t, 1H; Ar-H), 7.14 (d, 1H; Ar-H), 6.39 (s, 1H; =C<u>H_2</u>), 6.78 (t, 1H; =C<u>H_2</u>), 4.87 (s, 1H; COO-C<u>H</u>-), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H_3</u>), 1.88-1.09 (m, 8H) 1.07 (s, 3H; C-C<u>H_3</u>), 0.91 (s, 3H; $(CH_2)_2$-CH-(C<u>H_3</u>)$_2$), 0.87 (s, 3H; C-C<u>H_3</u>); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 166.0 (C4, CO), 163.7 (C4, CO), 151.2 (C4), 135.9 (C4), 133.5 (C3), 131.3 (C3), 127.6 (C2), 126.0 (C3), 124.2 (C4), 124.0 (C3), 81.6 (C3), 49.2 (C4), 47.2 (C4), 45.2 (C3), 38.9 (C2), 33.9 (C2), 27.2 (C2), 20.2 (C1), 18.6 (C1), 11.7 (C1).

[0532] ***실시예 11:*** *바이사이클로[2.2.1]헵탄-2-일메틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**11**)의 합성.*

[0533] 단계 1: 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2-일메틸 2-하이드록시벤조에이트의 제조.

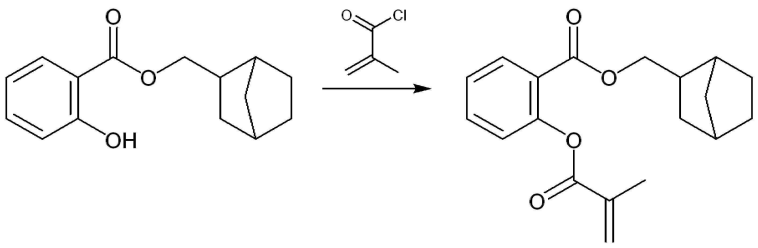


[0534]

[0535] 5.68 g(45 mmol) 노르보르난-2-메탄올 및 1.38 g(60 mmol) 나트륨이 모두 용융될 때까지 130℃로 교반 하에 성분 중 가열하였다. 이어서, 7.60 g(50 mmol)의 메틸 살리실레이트를 반응에 첨가하였다. 일부 시간 후, 메탄올

이 부산물로 형성되었고, 이를 증류 제거하였다. 증류가 완료된 후, 반응을 실온으로 냉각하였다. 이어서 무정형 적갈색 고체를 2 h 동안 CH_2Cl_2 중에 용해시키고 용해되지 않은 잔여물을 여과하였다. 용매를 증발시켜 7.21 g의 적갈색 미정제 산물을 얻었다. 최종적으로, 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 세정하여(PE:EE = 6:1) 3.01 g(27%)의 무색 산물을 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.84 (s, 1H; Ar-OH), 7.85 (t, 1H; Ar-H), 7.44 (t, 1H; Ar-H), 6.99 (d, 1H; Ar-H), 6.87 (t, 1H; Ar-H), 4.39 (q, 1H; -COO-CH_2-), 4.22 (t, 1H; -COO-CH_2-), 2.33-1.11 (m, 11H; 지환족). APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 170.3 (C4, CO), 161.8 (C4, CO), 135.7 (C3), 130.0 (C3), 119.2 (C3), 117.7 (C3), 112.8 (C4), 122.0 (C3), 67.3 (C2), 39.8 (C2), 38.8 (C3), 38.4 (C3), 36.8 (C3), 33.6 (C2), 30.0 (C2), 22.8 (C2).

[0536] 단계 2: 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2-일메틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**11**)의 제조.



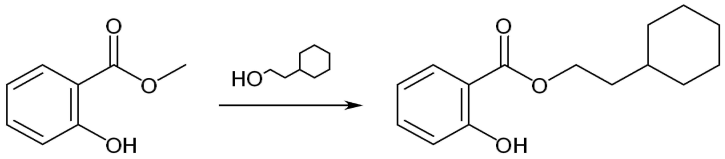
[0537]

[0538] (**11**)

[0539] 30 mℓ 건조 디클로로메탄 중 2.51 g(10 mmol)의 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2-일메틸 2-하이드록시벤조에이트 및 1.14 g(11 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드뿐만 아니라 1.52 g(15 mmol)의 트리메틸아민을 사용하여, 제조는 참조예 1과 유사하였다. 미정제 산물의 정제를 칼럼 크로마토그래피에 의해 수행하여(SiO_2, PE:EE = 6:1), 2.71 g(86%)의 (**11**)을 무색 투명 액체로 산출하고 250 ppm MEHQ로 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.01 (t, 1H; Ar-H) 7.54 (t, 1H; Ar-H), 7.30 (t, 1H; Ar-H), 7.12 (d, 1H; Ar-H), 6.38 (s, 1H; =CH_2), 5.77 (t, 1H; =CH_2), 4.28 (q, 1H; -COO-CH_2-), 4.12 (t, 1H; -COO-CH_2-), 2.08 (s, 3H; COO-CH_2-Ar), 2.08 (s, 3H; CH_2=CH_2-CH_3), 2.26-1.09 (m, 11H; 지환족); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.9 (C4, CO), 164.7 (C4, CO), 150.9 (C4), 135.7 (C4), 133.7 (C3), 131.9 (C3), 129.1 (C4), 127.6 (C4), 126.0 (C3), 123.9 (C3), 67.2 (C2), 39.8 (C2), 38.8 (C3), 38.4 (C3), 36.8 (C3), 33.7 (C2), 29.9 (C2), 22.7 (C2), 18.5 (C1).

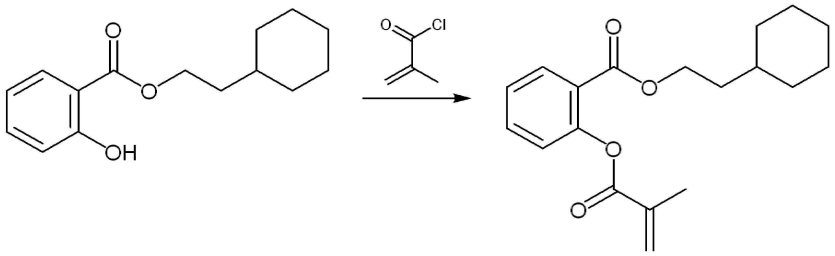
[0540] ***실시예 12:*** *2-사이클로헥실에틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**12**)의 합성.*

[0541] 단계 1: 2-사이클로헥실에틸 2-하이드록시벤조에이트의 제조.

[0542] 

[0543] 5.77 g(45 mmol) 사이클로헥실-2-에탄올, 1.38 g(60 mmol) 나트륨, 및 7.59 g(50 mmol) 메틸 살리실레이트를 반응시켜 실시예 1(단계 1)에 따라 표제 화합물(**12**)을 합성하였다. 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 세정하여(PE:EE = 6:1) 3.01 g(27%)의 무색 액체 산물을 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.86 (s, 1H; Ar-OH), 7.85 (t, 1H; Ar-H), 7.44 (t, 1H; Ar-H), 6.99 (d, 1H; Ar-H), 6.88 (t, 1H; Ar-H), 4.38 (t, 2H; -COO-CH_2-), 1.78-1.67 (m, 7H), 1.48-0.95 (m, 6H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 170.3 (C4, CO), 161.8 (C4, CO), 135.6 (C3), 130.0 (C3), 119.2 (C3), 117.7 (C3), 112.8 (C4), 63.8 (C2), 36.0 (C2), 34.8 (C1), 33.3 (C2), 26.6 (C2), 26.3 (C2).

[0544] 단계 2: 2-사이클로헥실에틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(12)의 제조.

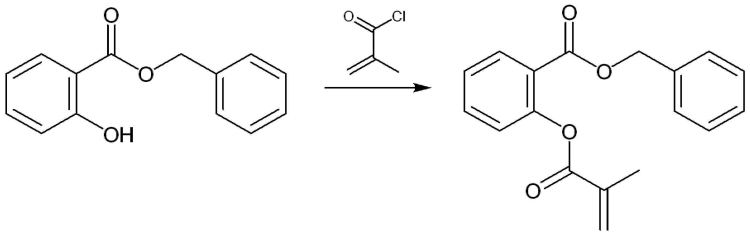


[0545]

[0546] (12)

[0547] 30 ㎖ 건조 디클로로메탄 중 2.51 g(10 mmol)의 사이클로헥실에탄올 살리실레이트 및 1.14 g(11 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드뿐만 아니라 1.52 g(15 mmol)의 트리메틸아민을 사용하여 제조는 참조예 1과 유사하였다. 미정제 산물의 정제를 칼럼 크로마토그래피에 의해 수행하여(SiO_2, PE:EE = 6:1), 2.71 g(86%)의 (12)를 무색 투명 액체로 산출하고 이를 250 ppm MEHQ로 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.03 (t, 1H; Ar-H) 7.54 (t, 1H; Ar-H), 7.31 (t, 1H; Ar-H), 7.13 (d, 1H; Ar-H), 6.38 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.77 (t, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.27 (t, 1H; -COO-C<u>H</u>$_2$-), 2.08 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$), 1.76-1.55 (m, 7H), 1.41-0.88 (m, 6H); APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.9 (C4, CO), 164.8 (C4, CO), 150.8 (C4), 135.8 (C4), 133.6 (C3), 131.9 (C3), 129.0 (C4), 127.5 (C4), 126.0 (C3), 123.9 (C3), 63.5 (C2), 36.0 (C2), 34.5 (C3), 33.2 (C2), 26.5 (C2), 26.2 (C2), 18.5 (C1).

[0548] ***실시예 13:*** *벤질 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(벤질 살리실레이트 메타크릴레이트)(13)의 합성.*

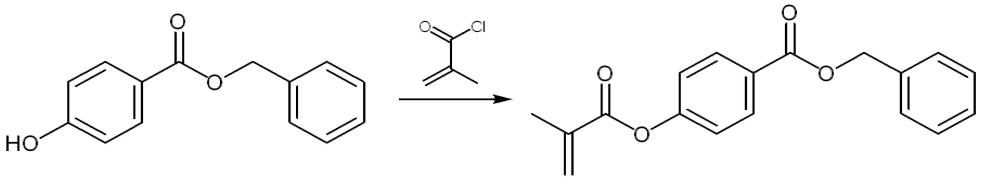


[0549]

[0550] (13)

[0551] 아르곤 보호 하에 건조 디클로로메탄 중 5.55 g의 벤질 살리실레이트(20 mmol), 5.27 g의 메타크릴로일 클로라이드(34 mmol) 및 0.12 g의 트리메틸아민(1 mmol)을 사용하여 제조는 참조예 1과 유사하였다. 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 5.67 g(83%)의 표제 화합물(13)을 투명 액체로 산출하고, 이를 250 ppm의 BHT를 사용하여 안정화하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.12 (dd, 2H; Ar-H), 7.58 (td, 2H; Ar-H), 7.42-7.29 (m, 6H; Ar-H), 7.17 (dd, 1H; Ar-H), 6.31 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.68 (t, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.30 (s, 2H; COO-C<u>H</u>$_2$-Ar), 2.00 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$). APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.9 (C4, CO), 164.5 (C4, CO), 150.9 (C4), 135.7 (C4), 135.6 (C4), 133.9 (C3), 132.0 (C3), 128.6 (C3), 128.5 (C3), 128.4 (C3), 127.6 (C2), 126.0 (C3), 124.0 (C3), 123.6 (C4), 67.1 (C2), 18.3 (C1).

[0552] ***실시예 14:*** *벤질 4-(메타크릴옥시)벤조에이트(14)의 합성.*



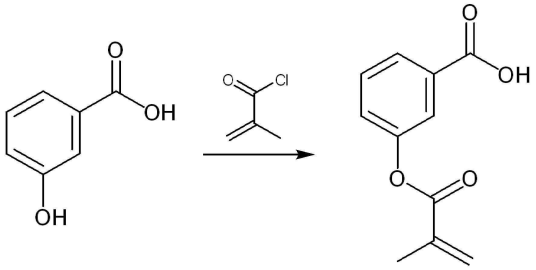
[0553]

[0554] (14)

[0555] 산 포획제로서 약간 과량의 트리메틸아민을 사용하여 건조 디클로로메탄 중 4.57 g(20 mmol)의 벤질 4-하이드록시벤조에이트 및 2.30 g(22 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드를 반응시켜 화합물(**14**)을 합성하였다. 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1), 5.15 g(87%)의 벤질 4-(메타크릴옥시)벤조에이트(**14**)를 투명 액체로 산출하고 이를 250 ppm의 MEHQ로 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.18 (d, 2H; Ar-H) 7.50-7.38 (m, 5H; Ar-H), 7.25 (d, 2H; Ar-H), 6.40 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.80 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.41 (s, 2H; COO-C$\underline{H}_2$-Ar), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$). APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.6 (C4, CO), 165.2 (C4, CO), 154.7 (C4), 136.0 (C4), 135.6 (C4), 131.3 (C3), 128.6 (C3), 128.3 (C3), 128.2 (C3), 127.9 (C2), 127.6 (C4), 121.7 (C3), 66.8 (C2), 18.3 (C1).

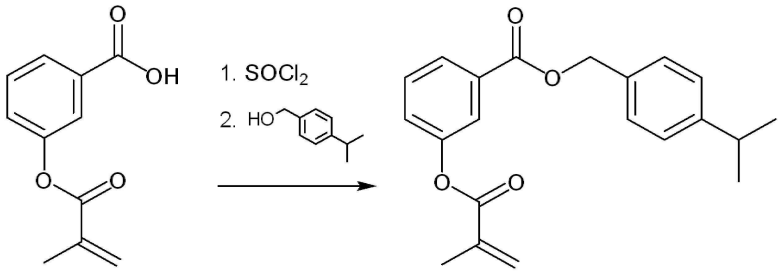
[0556] ***실시예 15:*** *이소프로필벤질 3-(메타크릴옥시)벤조에이트(**15**)의 합성.*

[0557] 단계 1: 3-(메타크릴옥시)벤조산의 제조.

[0558] 

[0559] 합성을 실시예 4, 단계 1에 따라 수행하였다.

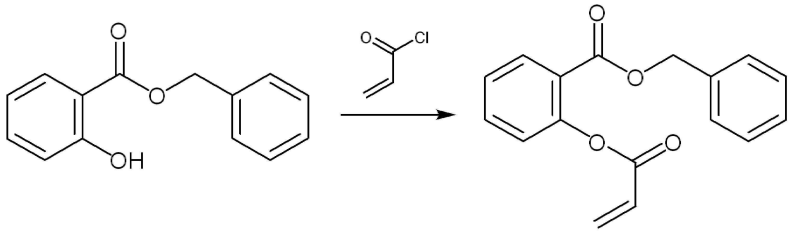
[0560] 단계 2: 이소프로필벤질 3-(메타크릴옥시)벤조에이트(**15**)의 제조.

[0561] 

[0562] (**15**)

[0563] 표제 화합물(**15**)을 실시예 4, 단계 2에 따라 합성하였다. 3-(메타크릴옥시)벤조산(3.09 g, 15 mmol), 4-이소프로필 벤질 알코올(3.00 g, 20 mmol) 및 피리딘(3.2 g, 40 mmol)을 사용하였다. 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(SiO_2, PE:EE = 6:1) 3.71 g(73%)의 (**15**)를 투명 액체로 산출하고 이를 250 ppm BHT로 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.00 (d, 1H; Ar-H), 7.82 (t, 1H; Ar-H), 7.51-7.25 (m, 6H; Ar-H), 6.37 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.79 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.35 (s, 1H; COO-C$\underline{H}_2$-), 2.94 (q, 1H; Ar-C$\underline{H}$-$(CH_3)_2$), 2.08 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$), 1.29 (s, 3H; CH-(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.26 (s, 3H; CH-(C$\underline{H}_3$)$_2$). APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 165.7 (C4, CO), 165.6 (C4, CO), 151.0 (C4), 149.3 (C4), 135.7 (C4), 133.3 (C4), 131.9 (C4), 129.5 (C3), 128.6 (C3), 127.7 (C2), 127.2 (C3), 126.8 (C3), 126.5 (C3), 123.0 (C3), 67.0 (C2), 34.0 (C1), 24.0 (C1), 18.4 (C1).

[0564] ***실시예 16:*** *벤질 2-(아크릴옥시)벤조에이트(벤질 살리실레이트 아크릴레이트)(16)의 합성.*

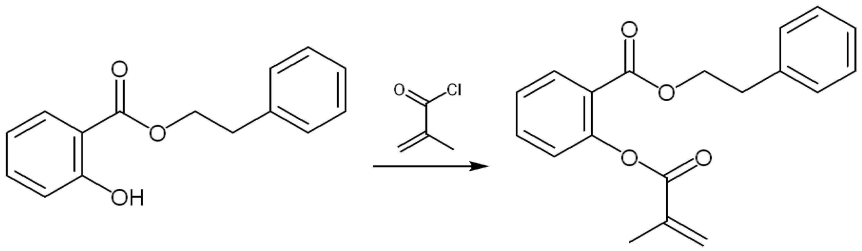


[0565]

[0566] (16)

[0567] 4.57 g(20 mmol)의 벤질 살리실레이트, 2.00 g(22 mmol)의 아크릴로일 클로라이드뿐만 아니라 2.53 g(25 mmol)의 트리메틸아민을 사용하고 미정제 산물을 실리카 크로마토그래피에 의해 정제하여(용출액 PE:EE = 6:1) 제조는 참조예 1과 유사하여, 3.67 g(65%)의 표제 화합물(16)을 투명, 무색 액체로 산출하고, 이를 용매의 증발 전에 250 ppm의 BHT의 첨가에 의해 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.13 (dd, 1H; Ar-H) 7.59 (td, 1H; Ar-H), 7.43-7.33 (m, 6H; Ar-H), 7.19 (dd, 1H; Ar-H), 6.57 (dd, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 6.28 (q, 1H; -C<u>H</u>=CH_2), 5.94 (dd, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.32 (s, 2H; COO-C<u>H</u>$_2$-Ar). APT ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 164.6 (C4, CO), 164.4 (C4, CO), 150.4 (C4), 135.6 (C4), 133.9 (C3), 132.6 (C2), 132.0 (C3), 128.5 (C3, d), 128.3 (C3), 127.4 (C3), 126.1 (C3), 123.9 (C3), 123.4 (C4), 67.0 (C2).

[0568] ***실시예 17:*** *펜에틸 2-(메타크릴옥시)벤조에이트(페니틸 살리실레이트 메타크릴레이트)(17)의 합성.*



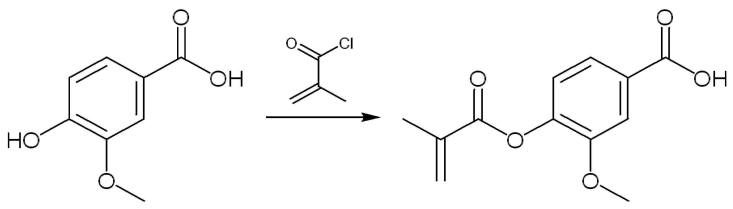
[0569]

[0570] (17)

[0571] 7.89 g(30 mmol)의 펜에틸 살리실레이트를 사용하고 Et_2O 중 재결정화에 의해 미정제 산물을 정제하여 제조는 참조예 1과 유사하였고, 8.00 g(81%)의 표제 화합물(17)을 흰색 결정으로 산출하고 이를 250 ppm BHT를 사용하여 안정화하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.02 (dd, 2H; Ar-H), 7.59 (td, 2H; Ar-H), 7.36-7.24 (m, 6H; Ar-H), 7.18 (dd, 1H; Ar-H), 6.40 (s, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 5.80 (t, 1H; =C<u>H</u>$_2$), 4.48 (t, 2H; COO-C<u>H</u>$_2$--CH_2-Ar), 3.03 (t, 2H; COO-C<u>H</u>$_2$-CH_2Ar), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-C<u>H</u>$_3$). APT ^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 166.0 (C4, CO), 164.5 (C4, CO), 150.9 (C4), 137.7 (C4), 135.8 (C4), 133.8 (C3), 131.8 (C3), 129.0 (C3), 128.6 (C3), 127.6 (C2), 126.7 (C3), 126.0 (C3), 123.9 (C3), 123.7 (C4), 65.7 (C2), 35.1 (C2), 18.5 (C1).

[0572] ***실시예 18:*** *3-메톡시벤질 4-(메타크릴로일옥시)-3-메톡시벤조에이트(18)의 합성.*

[0573] 단계 1: (메타크릴옥시)바닐산의 제조.

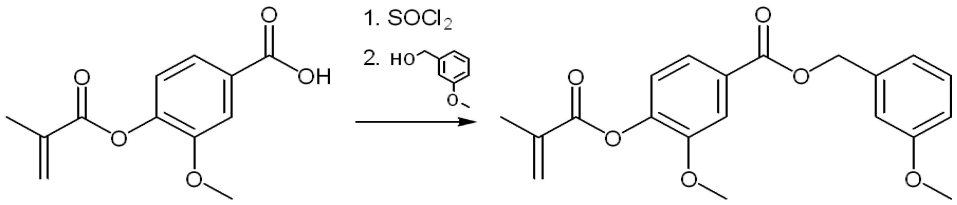


[0574]

[0575] 20 mmol 바닐산 및 2.30 g(22 mmol) 신선 증류된 메타크릴로일 클로라이드를 사용하여 합성을 실시예 4, 단계 1

에 따라 수행하여, 3.12 g(66%)의 산물을 산출하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 13.10 (s, 1H; -COOH), 7.61-7.56 (m, 2H; Ar-H), 6.28 (s, 1H; =CH$_2$), 5.92 (s, 1H; =CH$_2$), 3.82 (s, 1H; Ar-O-CH$_3$), 1.99 (s, 3H; CH$_2$=CH$_2$-CH$_3$).

[0576] 단계 2: 4-(메타크릴로일옥시)-3-메톡시벤조산(18)의 제조.

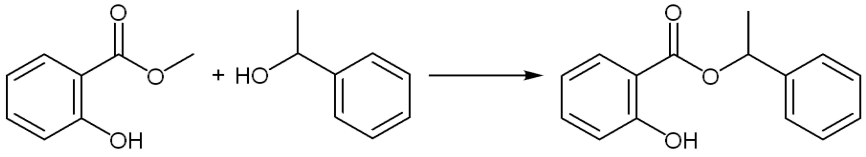
[0577] 

[0578] (18)

[0579] 표제 화합물(18)을 실시예 4, 단계 2에 따라 합성하였다. (메타크릴옥시)바닐산(3.09 g, 15 mmol), 4-메톡시 벤질 알코올(3.00 g, 20 mmol) 및 피리딘(3.2 g, 40 mmol)을 사용하였다. 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(SiO$_2$, PE:EE = 3:1) 3.71 g(73%)의 (18)을 투명 액체로 산출하고, 이를 250 ppm BHT 및 100 ppm 페노티아진으로 안정화하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$, δ, ppm): 7.72-7.68 (m, 2H; Ar-H), 7.41 (s, 1H; Ar-H), 7.38 (s, 1H; Ar-H), 7.13 (d, 1H; Ar-H), 6.94 (s, 1H; Ar-H), 6.92 (s, 1H; Ar-H), 6.38 (s, 1H; =CH$_2$), 5.78 (t, 1H; =CH$_2$), 5.31 (s, 2H; COO-CH$_2$-), 3.87 (s, 3H; Ar-O-CH$_3$), 3.82 (s, 3H; Ar-O-CH$_3$), 2.08 (s, 3H; CH$_2$=CH$_2$-CH$_3$).

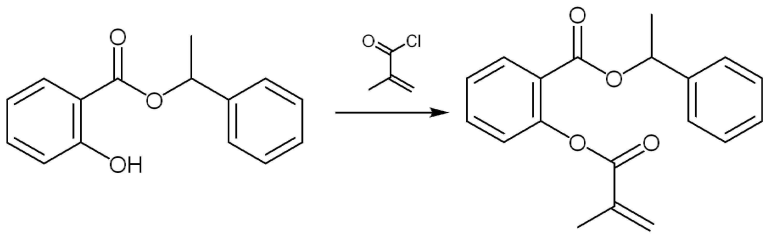
[0580] ***실시예 19:*** *1-페닐에틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(19)의 합성.*

[0581] 단계 1: 1-페닐에틸 2-하이드록시벤조에이트의 제조.

[0582] 

[0583] 반응을 실시예 1, 단계 1에 따라 수행하였다. 따라서, 4.55 g(30 mmol) 메틸 살리실레이트, 3.66 g(30 mmol) 1-페닐에틸 알코올, 및 1.15 g(50 mmol) 금속성 나트륨을 반응시켜 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제(PE:EE=6:1) 후 1.30 g(18%)의 살리실레이트 산물을 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$, δ, ppm): 10.81 (s, 1H; Ar-OH), 7.97 (d, 1H; Ar-H), 7.48-7.32 (m, 6H; Ar-H), 7.00 (d, 1H; Ar-H), 6.93 (t, 1H; Ar-H), 6.17 (q, 1H; -COO-CH(CH$_3$)-), 1.72 (d, 3H; -COO-CH(CH$_3$)-).

[0584] 단계 2: 1-페닐에틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(19)의 제조.

[0585] 

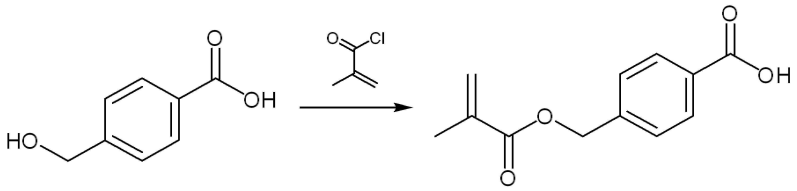
[0586] (19)

[0587] 1.20 g(5 mmol) 1-페닐에틸 2-하이드록시벤조에이트, 0.57 g(5.5 mmol) 메타크릴로일 클로라이드, 및 0.81 g(8 mmol) 트리에틸아민을 사용하여 반응을 참조예 1에 따라 수행하였다. 칼럼 크로마토그래피(PE:EE=6:1) 후 1.10 g(71%)의 표제 화합물(19)을 단리하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$, δ, ppm): 8.07 (d, 1H; Ar-H), 7.58 (t,

1H; Ar-H), 7.40-7.27 (m, 6H; Ar-H), 7.14 (d, 1H; Ar-H), 6.36 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 6.10 (q, 1H; -COO-C$\underline{H}$(CH_3)-), 5.74 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 2.03 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$), 1.62 (d, 3H; -COO-CH(C$\underline{H}_3$)-).

[0588] ***실시예 20:*** *사이클로헵틸 4-((메타크릴로일옥시)메틸)벤조에이트(20)의 합성.*

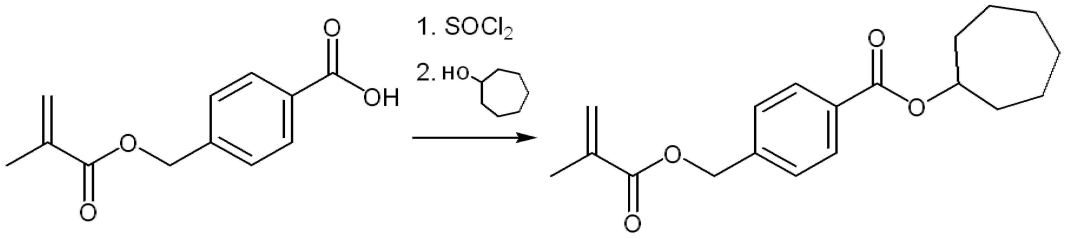
[0589] 단계 1: 4-((메타크릴로일옥시)메틸)벤조산의 제조.



[0590]

[0591] 3.05 g(20 mmol)의 4-하이드록시메틸 벤조산 및 3.04 g(66 mmol) 트리에틸아민을 50 mℓ의 건조 아세토니트릴 중에 용해시켰다. 용액을 Ar으로 탈기하고 0℃ 미만으로 냉각하였다. 이후, 2.30 g(22 mmol)의 신선 증류된 메타크릴로일 클로라이드를 20 mℓ 건조 아세토니트릴 중에 용해시키고, 탈기하고, 아르곤 분위기 하에 반응 용액에 적가하였다. 첨가 후, 반응을 0℃ 미만 온도에서 다시 1시간 교반한 후 실온으로 가온하고 하룻밤 동안 교반하였다. 다음 날, 반응 용액을 250 ppm BHT로 안정화하고, 용매를 증발시켰다. 이어서, 슬러리를 다시 CH_2Cl_2 중에 용해시키고 유기상을 10 vol% HCl(3x25 mℓ) 및 염수(3x25 mℓ)로 세척하였다. 유기층을 Na_2SO_4 상에서 건조하고, 여과하고, 50 ppm 페노티아진으로 안정화한 후, 용매를 다시 제거하였다. 수신한 흰색 미정제 고체를 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(SiO_2, PE:EE = 1:1) 1.91 g(43%)의 흰색 결정을 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 12.97 (s, 1H; -COO$\underline{H}$), 7.96 (d, 2H; Ar-H), 7.51 (d, 2H; Ar-H), 6.11 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.74 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.25 (s, 2H; Ar-C$\underline{H}_2$-OOC-), 1.92 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$).

[0592] 단계 2: 사이클로헵틸 4-((메타크릴로일옥시)메틸)벤조에이트(**20**)의 제조.



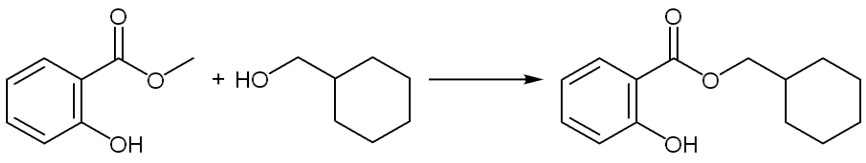
[0593]

[0594] (**20**)

[0595] 제1 단계를 위해 10 mℓ 톨루엔 중 1.55 g(7 mmol) 4-((메타크릴로일옥시)메틸)벤조산 및 5 mℓ의 티오닐 클로라이드, 뿐만 아니라 제2 단계를 위해 디클로로메탄 중 1.13 g(10 mmol) 사이클로헵탄올 및 1.60 g(20 mmol) 피리딘을 사용하여 실시예 4, 단계 2의 합성 프로토콜에 따라 표제 화합물 **20**을 합성하였다. 미정제 산물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(PE:EE=6:1) 0.51 g(23%)의 표제 화합물 **20**을 산출하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.05 (d, 2H; Ar-H), 7.44 (d, 2H; Ar-H), 6.17 (s, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.60 (t, 1H; =C$\underline{H}_2$), 5.23 (s, 2H; Ar-C$\underline{H}_2$-OOC-), 5.23-5.13 (m, 1H; -COO-C$\underline{H}$(CH_2)$_2$-), 1.97 (s, 3H; CH_2=CH_2-C$\underline{H}_3$), 2.07-1.03 (m, 14H; 지환족).

[0596] ***실시예 21:*** *사이클로헥실메틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(21)의 합성.*

[0597] 단계 1: 사이클로헥실메틸 2-하이드록시벤조에이트의 제조.

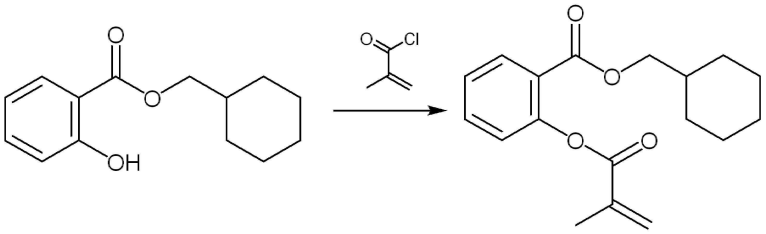


[0598]

[0599] 반응을 실시예 1, 단계 1에 따라 수행하였다. 이에 따라 5.33 g(35 mmol) 메틸 살리실레이트, 4.00 g(35 mmol)

사이클로헥실메탄올, 및 1.39 g(60 mmol) 금속성 나트륨을 반응시켜 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제(PE:EE=6:1) 후 1.71 g(21%)의 살리실레이트 산물을 산출하였다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 10.86 (s, 1H; Ar-OH), 7.89 (dd, 1H; Ar-H), 7.46 (td, 1H; Ar-H), 7.01 (dd, 1H; Ar-H), 6.89 (td, 1H; Ar-H), 4.19 (d, 1H; -COO-CH_2-), 1.86-1.74 (m, 6H; 지환족), 1.42-0.97 (m, 5H; 지환족).

[0600] 단계 2: 사이클로헥실메틸 2-(메타크릴로일옥시)벤조에이트(**21**)의 제조.



[0601]

[0602] (**21**)

[0603] 1.05 g(4.5 mmol) 사이클로헥실메틸 2-하이드록시벤조에이트, 0.57 g(5.5 mmol) 메타크릴로일 클로라이드, 및 0.91 g(9 mmol) 트리에틸아민을 사용하여 반응을 참조예 1에 따라 수행하였다. 칼럼 크로마토그래피(PE:EE=6:1) 후 0.98 g(72%)의 표제 화합물 **21**을 단리하였다. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.06 (d, 1H; Ar-H), 7.57 (t, 1H; Ar-H), 7.33 (t, 1H; Ar-H), 7.16 (d, 1H; Ar-H), 6.40 (s, 1H; =CH_2), 5.79 (t, 1H; =CH_2), 4.08 (d, 2H; -COO-CH_2-), 2.10 (s, 3H; CH_2=CH_2-CH_3), 1.80-1.60 (m, 6H; 지환족), 1.35-0.97 (m, 5H; 지환족).

[0604] ***실시예 22**: 용융점 측정.*

[0605] 경화형 제형물에서 반응성 희석제로 사용되는 경우, 본원에서 개시되는 중합가능한 단량체가 가공 온도에서 액체 상태인 것이 요망된다. 이는 반응성 희석제의 가공 윈도우의 하한이 점도(여전히 액체인 경우)에 의해 또는 성분의 용융점에 의해 정의됨을 시사한다. 고온 적용에 있어서, 용융점의 상한은 실험적으로 90℃로 정의된다.

[0606] 따라서, 실온에서 고체인 단량체를 1 K/분의 가열 속도를 사용해서 Stanford Research Systems의 OptiMelt 용융점 기구를 사용하여 분석하였다. 광학 센서에 의해 용융점 간격을 결정하였다. 추가적으로, 10 K/분의 가열 속도를 사용하여 -50℃ 내지 400℃의 온도 범위를 커버하는, Netzsch의 DSC 기구 STA 449F1 상에서 STA(동시 열분석장치) 측정을 수행하였다. 본원에서의 목적을 위해, DSC 데이터 사용하여 합성된 화합물의 용융점을 결정하였다. 다소 높은 가열 속도로 인해, 용융 개시를 참조 지점으로 사용하였다.

[0607] 하기 표 2에서, 두 용융점 결정 결과를 상기 합성되는 바와 같은, 본 개시의 실시예 및 5개 참조예에 대해 기재한다.

표 2

[0608] **용융점("-" 실온에서 액체)**

실시예	m_p(Optimelt) [℃]	m_p(개시, STA 그래프) [℃]
1	-	-
2	-	-
3	-	-
4	-	-
5	-	-
6	-	-
7	-	-
8	-	-
9	43~45	45
10	79~81	81

11	-	-
12	-	-
13	-	-
14	23~25	25
15	-	-
16	-	-
17	65~66	64
18	-	-
19	-	-
20	-	-
Ref1	99~100	99
Ref2	-	-
Ref3	-	-
Ref4	-	-
Ref5	-	-

[0609] 표 2에서의 결과는 본 개시의 하나의 참조예 및 4개의 실시예가 실온에서 고체임을 나타낸다. 다른 평가된 성분은 액체이다.

[0610] **Ref1**은 정의된 상한보다 약 10℃ 높은 99~100℃의 용융점을 나탄내다. 이러한 높은 용융점은 **Ref1**, 및 가능하게는 다른 아릴 살리실레이트 (메트)아크릴레이트가 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정에서 반응성 단량체(들)로 사용되는 것을 배제할 수 있다.

[0611] 가교된 2고리형 에스테르, 즉 펜칠 및 (이소)보르닐 살리실레이트 메타크릴레이트를 나타내는 실시예 **9** 및 **10**은 실온에서 고체이다. 그러나, (**9**)는 다소 낮은 용융점(45℃)을 보유하는 반면, (**10**)은 여전히 상한 경계의 상당히 아래에 있는 약 80℃의 유의미하게 더 높은 용융점을 나타낸다. 메타- 및 파라-메타크릴옥시 유도체를 포함하는 본 개시의 모든 다른 지환족 실시예가 실온에서 액체라는 사실은 각각의 화합물의 응집 상태에서 에스테르에 부착된 지환족 기의 영향을 나타낸다.

[0612] 벤질계 및 펜에틸계 살리실레이트 메타크릴레이트에 관해, 실시예 (**14**) 및 (**17**)은 실온에서 고체이다. 그러나, (**14**)는 실온 주위의 용융점을 나타낸다. 관찰로부터 유도되는, 화합물(**14**)의 결정화는 냉장고에서만 일어나는 반면, 이는 20℃에서는 수 일 동안 그 액체 응집물을 유지한다. 따라서, (**14**)는 거리낌 없이 단량체로서 사용될 수 있다. 그 용융점이 65℃인 펜에틸계 살리실레이트 메타크릴레이트(**17**)도 반응성 희석제로서 사용되기 위해 요망되는 특성에 부합한다. 상이한 치환 패턴을 포함하는 모든 다른 벤질계 실시예는 실온에서 액체 성분을 산출하며 이에 따라 광중합에서 반응성 희석제 단량체로 고려될 수 있다.

[0613] 이들 결과에 있어서, 당업자는 임의로 치환된 사이클로알킬 라디칼, 지방족 링커를 갖는 사이클로알킬 라디칼, 및 에스테르 모이어티 R_1로서 벤질계 또는 펜에틸계를 포함하는, 본 개시에 따른 매우 대다수의 다른 중합가능한 단량체도 액체이거나 필적하는 저용융 화합물일 것으로 결론지을 수 있다.

[0614] ***실시예 23**: 냄새의 존재 또는 부재.*

[0615] 이미 상기 언급된 바와 같이, 살리실레이트는 보통 실온에서 이미 다소 높은 휘발성으로 생성되는 특징적인 캄포르-유사 냄새를 가지며, 이것이 이들이 방향제 및 향료로서 장시간 동안 사용되어온 이유이다. 결과적으로, 냄새의 존재 또는 부재의 단순 검출이 본 개시의 실시예 및 참조예의 휘발성의 첫 번째 연구로서 작용할 수 있다.

[0616] 상기 목적을 위해, 본 개시의 중합가능한 단량체 (**1**) 내지 (**20**) 및 **Ref1~5**의 100±5 ㎎을 각각 10 ㎖ 바이알 내로 칭량하였다. 바이알의 뚜껑을 닫고 30분 동안 실온에서 방치하며 두었다. 이후, 바이알의 뚜껑을 열고 코로 샘플의 냄새를 맡아 샘플에서 가능한 냄새의 발생을 검출하였다. 표 3에 기재된 결과는 하기와 같이 등급을 평가하였다:

[0617] A: 냄새가 검출되지 않음

[0618] B: 약하거나 중간 정도의 냄새가 검출됨

[0619] C: 강한 냄새가 검출됨

표 3

[0620] 냄새 검출

실시예	등급 평가
1	A
2	A
3	A
4	A
5	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
15	A
16	A
17	A
18	A
19	A
20	A
Ref1	A
Ref2	B
Ref3	A
Ref4	C
Ref5	C

[0621] 표 3에서의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 개시의 모든 실시예, (1) 내지 (20), **Ref1**, 및 **Ref3**은 냄새의 부재를 나타내어 매우 낮은 휘발성을 가정할 수 있다. **Ref2**에 있어서, "B"로 등급이 평가된 약하게 단 향기가 주지되었고, 저분자량 단량체 **Ref4** 및 **Ref5**에 있어서, "C"로 등급이 평가된 강한 냄새가 주지되었으며, 이는 고휘발성 화합물에 있어서 전형적인 것이다. 따라서, **Ref2**, **Ref4**, 및 **Ref5**는 승온에서의 적용을 위해 덜 적합하다.

[0622] ***실시예 24**: 휘발성 및 열 안정성.*

[0623] 휘발성 및 열 안정성을 동시적 열 분석(STA)에 의해 평가하였고, 이는 열중량 측정(TG) 및 시차-주사 열량측정(DSC)의 조합을 나타낸다. 실시예의 휘발성 및 열 안정성을 결정하기 위해, 10 K/분의 가열 속도를 사용하여 -50℃ 내지 400℃의 온도 범위를 커버하는 Netzsch의 STA 449F1 Jupiter 상에서 STA 측정을 수행하였다. 단량체에 대해 각각 5% 질량 손실 또는 10% 질량 손실이 검출되는 온도를 휘발성에 대한 척도로 취했다. 열 안정성은 기록된 DSC 데이터, 즉 단량체의 열 중합에 의해 유발되는 에너지 방출이 검출되는 온도로부터 유도하였다. 본원에서, 발열 열 중합의 개시 시 온도를 열 안정성의 척도로 취한다. 추가적으로, 90℃의 일정한 온도에서 반응성 희석제의 질량 손실을 2 h의 시기에 걸쳐 관찰하였다. 이 경우, 1% 미만의 질량 손실이 고온 적용을 위한 반응성 희석제로서 가장 적합한 단량체를 확인시키는 것으로 확립하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

표 4

[0624] **휘발성 및 열 안정성("-" 관찰되지 않음, "n.d." 결정되지 않음)**

실시예	5% 질량 손실[℃]	10% 질량 손실[℃]	열 중합 개시[℃]	2 h 후 90℃에서의 질량 손실[%]
1	n.d.	n.d.	n.d.	0.60
2	164	179	-	0.90
3	179	194	-	0.42
4	n.d.	n.d.	n.d.	0.13
5	190	209	-	0.40
6	171	187	-	0.82
7	172	186	225	0.43
8	n.d.	n.d.	n.d.	0.08
9	177	191	-	0.68
10	176	192	-	0.86
11	n.d.	n.d.	n.d.	0.43
12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13	185	200	-	0.05
14	195	210	-	0.18
15	214	230	-	0.56
16	184	198	-	0.23
17	196	210	-	0.21
18	n.d.	n.d.	n.d.	0.22
19	n.d.	n.d.	n.d.	0.42
20	n.d.	n.d.	n.d.	0.80
Ref1	178	191	-	0.96
Ref2	119	132	-	47.99
Ref3	n.d.	n.d.	n.d.	0.89
Ref4	91	104	-	80.30
Ref5	n.d.	n.d.	n.d.	>95(85분 후)

[0625] 표 4는 상업적으로 이용 가능한 **Ref4**가 90℃에서 2 h 후 80% 초과 질량 손실을 나타내었음을 보이며, 이는 상기 화합물을 고온 적용에 대해 부적합하게 만든다. 95% 초과 질량 손실을 나타낸, **Ref5**에 대해서도 동일한 내용이 해당된다. 메틸살리실레이트 메타크릴레이트(**Ref2**)도 그 짧은 지방족 측쇄로 인해 다소 휘발성이다. **Ref3**은 그 휘발성을 감소시키는 상대적으로 긴 지방족 사슬로 인해 90℃에서 0.89%의 질량 손실만을 나타내었다. 그러나, 이러한 고리형 지방족 사슬은 보통 다소 불량한 열기계적 특성을 갖는 (광)-중합체를 생성한다. 유리하게는, 본 개시에 따른 중합가능한 단량체 (**1**) 내지 (**20**)뿐만 아니라 **Ref1**이 또한 90℃에서 2 h 후 1% 미만의 질량 손실을 나타내었다. 그러나, **Ref1**이 여전히 고체 상태인 데 반해, 본 개시의 모든 단량체는 이미 상기 온도에서 액체였다. 열 중합의 개시가 검출된 유일한 단량체는 실시예 (**7**)이었다. 열 중합의 개시는 225℃만큼 높은 온도에서 검출되었고, 이는 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정의 가공 온도로 보통 설정되는 90~120℃ 범위보다 훨씬 더 높다. 모든 다른 실시예는 열적으로 안정하였고 열 중합이 일어나기 전에 증발되었다. 결과적으로, 본 개시의 모든 중합가능한 단량체 (**1**) 내지 (**20**)은 이러한 공정에서 반응성, 저휘발성 단량체로서 매우 적합하다.

[0626] ***실시예 25:*** *점도.*

[0627] 수지 제형물에 반응성 희석제를 첨가하는 주요 이유는 그 점도를 낮추고, 이에 따라 수지의 가공성을 개선하기 위한 것이다. 따라서, 미희석 단량체의 유동성 측정을 25℃ 내지 100℃의 온도 범위를 커버하여 수행하였다. 스탬프(콘) 및 바닥 플레이트 간 갭 거리 48 ㎛ 및 일정한 전단 속도 50 s^{-1}를 사용하여, CTD 450 오븐 및 CP-25-1 측정 시스템이 장착된 Anton Paar MCR 301 기구 상에서 측정을 수행하였다.

표 5

[0628] 가변 온도에서의 점도("-" 주어진 온도에서 여전히 고체 상태임)

실시예	25℃에서의 η [mPa.s]	40℃에서의 η [mPa.s]	50℃에서의 η [mPa.s]	70℃에서의 η [mPa.s]	90℃에서의 η [mPa.s]	100℃에서의 η [mPa.s]
2	217	57	29	11	6	5
3	1350	195	72	20	9	6
4	645	135	62	20	13	10
5	1160	191	79	23	10	7
6	1330	225	95	28	13	9
7	610	112	49	15	7	5
8	1850	259	104	28	11	8
9	-	-	85	25	11	8
10	-	-	-	-	9	7
11	58	23	14	7	4	3
12	92	36	22	10	6	5
13	70	24	14	7	5	4
14	90	31	19	9	5	4
15	123	43	25	11	6	5
16	90	31	18	9	5	4
17	-	-	-	17	11	9
18	5450	360	226	52	20	
19	325	82	40	15	7	6
Ref1	-	-	-	-	-	6
Ref2	24	11	8	4	2	2
Ref3	37	16	10	5	3	2
Ref4	7	5	4	3	2	2
Ref5	2	2	2	1	1	1

[0629] 참조예 (**Ref2**), (**Ref4**), 및 (**Ref5**)는 온도 증가와 함께 감소하는 25℃에서의 낮은 점도를 나타내는 반면, 이들 화합물은 고온 적용에 대한 이의 사용을 배제하는, 승온에서 상당한 질량 손실을 나타낸다. 99~100℃의 용융점을 갖는 (**Ref1**)은 100℃ 미만의 온도에서 고체이다. 그러나 100℃에서는, 6 mPa·s의 용융 점도를 나타낸다. 반면에 (**Ref3**)은 이미 실온에서 반응성 희석제로서 작용할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 긴 분지형 지방족 측쇄는 불량한 열기계적 특성을 갖는 광중합체를 산출할 것임을 예상할 수 있다.

[0630] 본 개시의 실시예 중에서, 각각의 (메트)아크릴로일벤조산에 직접 연결된 지환족 고리를 포함하는 실시예 (**2**) 내지 (**8**)은 실온에서 액체이며, 25℃에서 0.2 내지 1.8 Pa·s의 점도를 나타내고, 이는 반응성 희석제의 정의(40 mPa·s 미만)에 부합하지 않는다. 당연히 비치환 사이클로헥실 고리를 갖는 (**2**)뿐만 아니라 아크릴레이트 유도체(**7**), 및 메타-유도체(**4**)가 더 낮은 점도 값을 나타냄이 주지된다. 온도 상승은 점도의 지수적 하락을 야기하여, 70℃에서 40 mPa·s 미만 및 90℃에서 약 10 mPa·s의 점도를 생성하고, 이는 반응성 희석제로서 사용하기 위해 완벽하게 적합하다. 후자는 또한 평가된 모든 다른 실시예, 즉 실온에서 고체지만 명확하게 용융 상태에서 반응성 희석제로 작용할 가능성을 갖는 가교 지환족 살리실레이트 메타크릴레이트 (**9**) 및 (**10**)에 대해서도 해당된다. 매우 흥미롭게도, 지환족 실시예 (**11**) 및 (**12**)는 25℃에서 100 mPa·s 미만 점도를 나타내며, 약간 가온된 후 40 mPa·s 미만 점도에 접근한다. 아마도, 이는 지환족 고리를 벤조에이트에 연결하는 짧은 C1 및 C2 알킬-링커에 기인할 수 있다.

[0631] 벤질계 유도체 (**13**) 내지 (**16**)에 관해, 유사한 발견이 관찰되었다. 페닐계 살리실레이트 메타크릴레이트(**Ref1**)는 높은 용융점을 보유하는 반면, 벤질계 실시예는 25℃에서 액체이고 100 mPa·s보다 약간 더 높은 점도(**15**)를, 그러나 대부분(실시예 (**13**), (**14**) 및 (**16**))은 이보다 낮은 점도를 갖는다. 40℃에서 이들은 반응성 희석제 적용을 위한 점도의 관점에서 요건을 이미 충족하여, 예컨대 스테레오석판인쇄, 잉크젯 또는 코팅 적용을 위해 큰 공정 윈도우를 제공한다. 최종적으로, 펜에틸계 실시예 (**17**)은 65℃에서 용융 직후 낮은 점도를 나타낸다.

[0632] 요약하면, 본 개시의 모든 실시예가 반응성 희석제로서 사용하기 위한 요건을 이미 충족함을 언급할 수 있다.

[0633] *실시예 26: 단독중합 및 광반응성.*

[0634] 중합가능한 단량체의 충분한 광반응성을 보장하기 위해, 광-시차 주사 열량측정(광-DSC)을 합성된 성분의 선택을 위해 수행하였다. 상기 목적을 위해, 단량체를 15분 동안 50℃(또는 용융 온도 초과)에서 초음파조 중에 1 wt%의 상업적으로 이용 가능한 광-개시제(TPO-L, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐-포스피네이트)와 혼합하였다. 이어서, 10±1 mg의 각각의 단량체를 알루미늄 DSC 팬 내로 정확히 칭량하고 Exfo OmniCure™ 시리즈 2000의 광대역 UV-광원(320~500 nm)과 커플링된, 자동샘플수집장치를 사용하여 Netzsch의 DSC 204 F1 장치 내에 투입하였다. 샘플을 5분 동안, 샘플 표면 상에서 약 20 mW/㎠에 해당하는, 광 가이드 출구에서 1 W/㎠의 세기를 사용해서 N_2 분위기(N_2 흐름: 20 mℓ/분) 하에 조사하였다. 측정 후, 일부 경화된 샘플을 $CDCl_3$ 중에 용해시키고 ^1H NMR 스펙트럼을 BRUKER Avance DRX-400 FT-NMR 분광측정계에 의해 기록하였다. 각각의 단량체의 이중 결합 전환(DBC; %)을 대응하는 통합된 이중 결합 피크 면적에 기반하여 계산하였고, 각각 최대 중합 온도 또는 95% 전환에 도달하기까지의 시간(s)인 t_{max} 및 t_{95}에 대한 각각의 값과 함께 하기 표 6 내지 8에 기재한다.

표 6

[0635] **90℃에서의 광-DSC**

실시예	t_{max} [s]	t_{95} [s]	DBC [%]
3	8.3	35.4	87
6	9.3	47.5	94
7	3.1	23.7	>99
9	7.1	38.2	81
10	8.0	40.2	85

[0636] 표 6으로부터 알 수 있듯이, 신규한 메타크릴레이트 (**3**), (**6**), (**9**), 및 (**10**)은 상당히 유사한 결과, 즉 대략 7 및 9 s 범위의 t_{ma}에 대한 값, 35 내지 48 s 범위의 t_{95}, 및 80% 초과인 DBC를 나타내었고, (**6**)에 의해 DBC에 대한 가장 높은 값인 94%에 도달하였다. 일반적으로, 이들 결과는 신규한 메타크릴레이트의 우수한 광반응성을 확인시켜준다. 그러나 가장 높은 광반응성은 t_{max} 3.1 s, t_{95} 23.7 s, 및 DBC 99% 초과를 나타내는 (**7**)에 의해 달성되었고, 아크릴레이트는 전형적으로 메타크릴레이트보다 높은 광반응성을 보유하므로 이는 놀랍지 않았다. 더 고용융 화합물 **Ref1**, 페닐 살리실레이트 메타크릴레이트의 광반응성을 측정할 수 있도록, **Ref1**의 광반응성과 대표적 지환족 살리실레이트 메타크릴레이트로서의 화합물(**3**)의 광반응성을 비교하는 추가 측정을 100℃에서 수행하였다.

표 7

[0637] **100℃에서의 광-DSC**

실시예	t_{max} [s]	t_{95} [s]	DBC [%]
3	6.5	25.9	92
Ref1	16.3	67.0	92

[0638] 표 7에 나타낸 바와 같이, (**3**)은 **Ref1**보다 훨씬 더 높은 광반응성을 나타낸다. 그러나 두 성분의 DBC는 동일했다(92%). 이들 결과는 신규한 지환족 살리실레이트 메타크릴레이트를 대표하는 (**3**)이 **Ref1**보다 명확하게 높은 광반응성을 보유함을 나타낸다.

[0639] 90℃에서 참조예 **Ref2**, **Ref4**, 및 **Ref5의** 높은 질량 손실은 광-DSC 측정에서 더 낮은 경화 온도를 필요로 하였다. 참조예의 증발이 짧은 측정 시간 동안 허용 가능할 것으로 예상되었으므로, 선택 온도는 70℃였다. 비교를 위해, (**3**) 및 (**11**)을 지환족 살리실레이트 메타크릴레이트에 대한 대표물로 사용하였으며, (**11**)은 에스테

르 및 지환족 고리 간에 C1 알킬-링커를 보유하였다. 그러나, 100%의 세기로 설정된 365 nm 파장으로 Omnicure LX400 LED 광원을 사용하여 다양한 벤질계 및 펜에틸계 유도체 (13) 내지 (17)을 조사하였다.

표 8

[0640] 70℃에서의 광-DSC

실시예	t_{max} [s]	t_{95} [s]
3	8.6	36.1
11	13.0	74.3
13	15.4	41.3
14	9.0	77.6
15	12.3	41.4
16	7.4	39.0
17	15.0	45.2
Ref2	53.0	70.0
Ref4	21.0	38.4
Ref5	13.0	74.3

[0641] 표 8은 t_{max} 8.6 s 및 t_{95} 36.1 s를 나타내는 (3)이 Ref2(53 s / 70 s), Ref4(21 s / 38 s), 및 Ref5(13 s / 74 s)보다 훨씬 빨리 중합하였음을 나타낸다. 그러나, 두 번째 지환족 대표물 (11)은 Ref5 범위에서 반응성을 나타낸다. t_{max} 15 s 및 t_{95} 40 내지 45 s를 갖는 벤질계 및 펜에틸계 단량체, (13) 및 (17)에 관하여, Ref4 범위에 있으며 광반응성 관점에서 명확하게 Ref2 및 Ref5를 증가한다. 벤질계 측쇄를 갖는 구조 내의 아크릴레이트 대표물 (16)은 가장 높은 반응성을 갖는다. 최종적으로, 실시예 (14) 및 (15)도 광반응성 관점에서 잘 작용하였다.

[0642] 화합물 (2), (4), (5), (8), 및 (12)는 광-DSC 평가 시리즈에서 평가하지 않았지만, 이들은 평가 표본이 DMA 측정을 위해 단독중합되었을 때 뛰어난 광반응성을 나타내었다. 따라서, 본 개시의 모든 실시예에 있어서 높은 광반응성이 언급될 수 있다.

[0643] *실시예 27: 단독중합 및 역학적 기계적 분석(DMA).*

[0644] 미희석 단량체의 단독중합물의 DMA 측정을 수행하여 이의 열 편향 및 유리 전이 온도(T_g)를 연구하였다. 상기 목적을 위해, 각각의 단량체를 1 wt%의 광개시제(TPO-L)와 혼합하고, 적어도 70℃ 또는 용융 온도 10℃ 초과까지 각각 가열하고, 320~500 nm Hg 광대역 UV 램프(600 W; UV-A: 125 mW/㎠; Vis: 125 mW/㎠)를 사용하여 Uvitron International INTELLI-RAY 600 UV-오븐에서 경화하였다. 이렇게 수득된 광중합체의 DMA 측정을 크기 10 ㎛, 정적 힘 0.050 N 및 자가-장력 125%로 설정된 3-점 굴곡 모드로 TA Instrument 2980을 사용하여 수행하였다. 각각의 측정을 위한 온도 프로그램을 -50℃ 내지 200℃로 및 가열 속도 3 K/분으로 설정하였다. 표 9는 20℃에서의 저장 계수, $G'_{(20^\circ)}$, tan δ 그래프의 최대에서 측정된 유리 전이 온도, T_g, 및 G'이 1000 MPa에 도달하는 온도, T_{1000}에 대해 생성된 값을 기재한다.

표 9

[0645] 역학적 기계적 분석

실시예의 광중합체	$G'_{(20)}$ [MPa]	T_g [℃]	T_{1000} [℃]
2	2197	118	85
3	2779	112	85
4	2726	113	85
5	2746	114	68
6	2477	129	100

7	2027	111	72
8	2130	138	100
9	2267	154	105
10	2576	148	116
11	2654	123	97
12	1850	77	47
13	3101	90	71
14	3257	108	79
15	2353	69	36
16	2355	67	51
17	2958	81	63
Ref2	2437	87	57
Ref3	1080	59	22
Ref4	1540	149	75
Ref5	2198	78	59

[0646] 산업적 실시로부터 잘 알려진 바와 같이, 휘발성 **Ref4**는 매우 우수한 열기계적 특성, 특히 높은 유리 전이 온도를 일으킨다. 그럼에도 불구하고, 지환족 실시예 (**2**) 내지 (**11**)의 동종중합체는 이에 관해 매우 우수한 성능을 나타내어, 모두 T_g 110℃를 넘어섰다. 특히, (**9**) 및 (**10**)은 T_g 약 150℃를 나타내는 **Ref4**와 명확하게 경쟁할 수 있다. 에스테르 및 지환족 모이어티 간의 더 긴 C2 알킬 스페이서가 더 연성 물질을 야기할 수 있으므로, (**12**)는 이미 더 낮은 T_g를 갖는 광중합체로 이어진다.

[0647] 대조적으로, 매우 짧은 메틸 에스테르 라디칼을 포함하는, 다소 휘발성인 **Ref2**, 메틸 살리실레이트 메타크릴레이트는 허용 가능한 값이기는 해도, 단지 87℃의 T_g를 갖는 중합체를 일으켰다. 또한, 더 긴 지방족 사슬이 휘발성을 낮추기 위해 유익할 수 있지만, 동시에 유리 전이 및 열 편향 온도를 낮출 수 있다. 이는, 예를 들어, 치열교정 적용 성분으로서 이러한 중합체를 사용하기에는 너무 많이 낮은, 59℃만큼 낮은 T_g 및 22℃의 특히나 가장 낮은 T_{1000} 값을 일으킨, **Ref3**, 2-에틸헥실 살리실레이트 메타크릴레이트의 결과에 의해 확인되었다. **Ref1**은 높은 T_g 및 우수한 열기계적 특성을 나타낼 것으로 예상되었다. 그러나, 주형화 표본의 반복 시도는 성공적이지 않았다. 그 이유는 일관되게 파괴된 샘플을 생성한, **Ref1**을 사용하여 수득되는 광중합체의 높은 취성이었다. 대부분의 휘발성 단량체 실시예 **Ref5**는 78℃의 우수한 T_g를 갖는 광중합체를 산출하였다.

[0648] 벤질계 및 펜에틸계 (메트)아크릴옥시 벤조에이트 (**13**) 내지 (**17**)을 분석하여, T_g가 보통 100℃를 초과하지 않는 지환족 (메트)아크릴옥시 벤조에이트에서보다 낮음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, (**13**), (**14**), 및 (**17**)은 예컨대 **Ref3** 및 **Ref5**보다 여전히 더 높은, 80℃ 초과의 T_g를 나타낸다. 메타크릴레이트기가 메타-위치에 있는 실시예 (**15**)는 69℃의 다소 낮은 T_g를 나타내며, 이는 방향족 고리 상의 이소프로필 모이어티에 기인할 수 있다. (**16**)의 중합체는 가장 낮은 T_g(67℃)를 갖는 물질을 생성하며, 폴리(아크릴레이트)가 전형적으로 폴리(메타크릴레이트)보다 불량한 열기계적 성능을 갖는 물질을 산출하므로, 이는 놀라운 일이 아니다. 실시예 (**15**) 및 (**16**)은 T_g, 및 특히 T_{1000} 값에 있어서 비-고리형 분지형 지방족 메타크릴옥시 벤조에이트(**Ref3**)를 명확하게 능가한다.

[0649] 결론적으로, 본 개시의 모든 평가된 단독중합 실시예가 우수한 열-기계적 특성, 특히 상당히 높은 유리 전이 온도 및 T_{1000} 값을 나타내었음을 언급할 수 있다.

[0650] ***실시예 28**: 반응성 희석제로서의 용도.*

[0651] 반응성 희석제로서 본 개시의 중합가능한 단량의 유용성을 나타내기 위해, (**3**) 및 (**13**)을 대표 실시예로 사용하였고, 반응성 희석제로서, 고점성, 상업적으로 이용 가능한 수지와 혼합하였다. 예시적인 수지로서, Dymax에서 이용 가능한 저분자량, 2작용성 지방족 폴리에스테르 우레탄 메타크릴레이트인 BOMAR XR-741MS("Bomar"), 및 Miwon에서 이용 가능한 30.000 Da의 수 평균 분자량을 갖는 지방족 2작용성 아크릴레이트인 Miramer UA5216(이소보르닐 아크릴레이트 비함유)("Miwon")을 사용하였다. 이들 수지를 그대로(비교예 1 및 2) 및 각각 반응성 희

석제(실시예 (29) 내지 (32))로서 30 wt%의 (3) 또는 (13)과의 혼합물로서(90℃에서) 평가한 후, 중합하여 반응성 희석제로서 중합가능한 단량체 (3) 또는 (13)의 부재(비교예 3 및 4) 또는 존재(실시예 (33) 내지 (36)) 하에 가교 중합체를 얻었다.

[0652] ***실시예 37**: 광수지의 점도.*

[0653] 점성 수지에서 반응성 희석제로서 사용되는 중합가능한 단량체의 희석 효과를 연구하기 위해, 25℃ 내지 100℃의 온도 범위를 커버하여 상기 수지의 유동성 측정을 수행하였다. 측정을 다시 CTD 450 오븐 및 CP-25-1 측정 시스템을 갖는 Anton Paar MCR 301을 사용하여 수행하였다. 측정은 스탬프(콘) 및 바닥 플레이트 간 갭 거리 48 ㎛ 및 일정한 전단 속도 50 s^{-1}를 사용하여 수행하였다.

표 10

[0654] **가변 온도에서의 점도**

실시예	수지	25℃에서의 η [Pa·s]	50℃에서의 η [Pa·s]	70℃에서의 η [Pa·s]	90℃에서의 η [Pa·s]
비교예 1	Bomar	29,070	167.7	12.2	1.8
29	Bomar + (3)	1,250	16.2	1.6	0.3
30	Bomar + (13)	124.6	3.9	0.6	0.2
비교예 2	Miwon	5,300	99.6	28.0	12.0
31	Miwon + (3)	734	78.7	20.0	6.7
32	Miwon + (13)	343.3	58.5	15.8	5.5

[0655] 표 10에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 미희석 Bomar 수지는 실질적으로 실온(25℃)에서 고체 같이 거동하는, 29,000 Pa·s 초과의 매우 높은 점도로 시작한다. 50℃에서, 대략 170 Pa·s의 점도가 측정된 반면, 70℃에서는 점도가 약 10 Pa·s의 요망되는 값에 접근하였다. 90℃에서, 미희석 Bomar의 점도는 1.8 Pa·s였다. 실시예 (29)에서 Bomar 수지에 30 wt%의 (3)을 첨가함으로써, 실온에서의 최초 점도는 1,250 Pa·s로 급격히 떨어진다. 50℃, 희석 효과는 이미 대략 16 Pa·s의 점도를 일으켰으며, 70℃ 및 90℃에서 각각 1.6 및 0.3 Pa·s의 뛰어난 값으로 추가 감소하였다. 실시예 (30)에서 Bomar에 대한 30 wt%의 (13) 첨가는 25℃에서의 점도를 124.6 Pa·s로 낮추며, 이는 50℃에서 3.9 Pa·s로 추가 감소하고, 70℃ 온도 초과에서 심지어 1 Pa·s 미만으로 떨어진다.

[0656] 비교예 2에서 변형 Miwon 수지(이소보르닐 아크릴레이트 비함유)에 있어서 유사한 효과를 관찰할 수 있었다. 25℃에서 5,300 Pa·s의 점도에서 시작하여, 50℃로의 온도 증가는 이미 점도를 대략 100 Pa·s로 감소시켰다. 각각 70℃ 및 90℃로의 추가 증가는 28 Pa·s 및 12 Pa·s의 점도를 일으켰다. 실시예 (31)에서 변형 Miwon 수지와 30 wt%의 (3)의 혼합은 다시 실온에서 점도의 상당한 감소를 일으켰다. 온도가 각각 50℃, 70℃, 및 90℃로 증가되면, 혼합물의 점도도 또한 명확하게 미희석 수지에서보다 낮았다. 전체 온도 범위를 커버하여 실시예 (31)에 비해 심지어 더 낮은 점도로 이어지는, 실시예 (32)에서의 30 wt%의 (13)의 첨가에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0657] 결론적으로, 본 개시의 실시예 (3) 및 (13)은 이의 가공성을 개선하기 위해 고점성 상업적 수지를 희석하기 위한 강력한 도구를 나타낸다.

[0658] ***실시예 38**: 광중합체의 DMA.*

[0659] 경화된 수지로부터 생성되는 가교 광중합체의 열기계적 특성을 결정하기 위해, 실시예 (33) 내지 (36) 및 비교예 1 및 2의 4개 혼합물을 1 wt%의 광개시제(TPO-L)와 혼합하였다. 표본을 실시예 27에 기재된 바와 동일한 방식으로 중합하였다. Miwon 수지의 경화로 생성되는 낮은 유리 전이 온도로 인해, 측정 온도 프로그램을 -70℃에서 100℃로 및 가열 속도를 3 K/분으로 설정하였다. 표 11은 다시 20℃에서의 저장 계수, $G'_{(20°)}$, tan δ 그래프의 최대에서 측정된 유리 전이 온도, T_g, 및 G'이 1000 MPa에 도달하는 온도, T_{1000}에 대해 수득된 값을 기재한다.

표 11

[0660] **가교 광중합체의 역학적 기계적 분석**

실시예	중합체	$G'_{(20)}$ [MPa]	T_g [℃]	T_{1000} [℃]
비교예 3	Bomar	2750	128	79
33	Bomar + (3)	2340	119	68
34	Bomar + (13)	3424	110	81
비교예 4	Miwon	5	-18	-42
35	Miwon + (3)	63	-16/52	-22
36	Miwon + (13)	22	21	-22

[0661] 표 11에 나타낸 바와 같이, 비교예 3의 미희석 Bomar 수지는 높은 Tg(128℃)뿐만 아니라 $G'_{(20)}$(2750 MPa) 및 T_{1000}(79℃)에 대해 높은 값을 일으켰다. 실시예 (33)에서 반응성 희석제로서 30 wt%의 (3)의 첨가는 생성된 광중합체의 T_g를 119℃로 약간 낮췄다. T_{1000} 값에 대해 약 10%의 유사한 소소한 감소가 관찰되었다. 그러나, 예상되는 바와 같이, (3)의 첨가는 또한 $G'_{(20)}$에 있어서 더 낮은 값을 일으켰다. 실시예 (34)에서 30 wt%의 (13)의 Bomar에 대한 혼합은 T_g를 110℃로 낮추며, 이는 미희석 Bomar 광중합체보다 18℃ 낮고 이에 따라 여전히 허용 가능한 값이다. 요약하면, 높은 열 편향 온도를 일으키는 수지에 대한 예시적인 반응성 희석제로서의 (3) 및 (13)의 첨가는 물질의 열기계적 특성에 대해 소소한 영향만을 가졌으나, 그 가공성을 상당히 개선하였다.

[0662] 반면, 비교예 4에서 미희석 변형 Miwon 수지로 생성된 광중합체는 표본을 손가락으로 구부렸을 때, 이미 실온에서 다소 불량한 열기계적 특성, 즉 매우 연성 성질을 나타내었다. 상기 관찰은 상기 표 11에 기재되는 바와 같은 DMA에 의해 결정되는 값에 의해 확인되었다. 이 경우에서, 반응성 희석제로서 중합가능한 단량체 (3) 및 (13)의 첨가는 연구되는 모든 특성의 상당한 증가를 일으켰다. 실시예 (35)의 T_g에 관해, 2개의 tan δ 최대값: Miwon의 유연한 사슬로부터 생성된 -16℃에서 하나 및 52℃에서 또 다른 하나가 검출되었음을 주지해야 한다. 반면, 실시예 (36)은 T_g의 상당한 증가(21℃) 및 다른 열기계적 특성을 나타낸다. 그러나, 반응성 희석제 (3) 또는 (13)으로부터 유래되는 반복 단위를 함유하는 광중합체는 미희석 Miwon으로부터 생성된 중합체에서보다 실온에서 훨씬 더 강직하다.

[0663] 상기 표 2 내지 11에 기재되는 바와 같은 본 발명에 따른 신규한 중합가능한 단량체 (1) 내지 (21)의 특성 및 이로부터 유도될 수 있는 경향으로부터, 이들 단량체가 모두 다양한 범위의 고점도 수지에 대한 반응성 희석제로 적합하며 이의 (광)중합으로 수득되는 중합체의 유리한 열기계적 특성을 일으킬 것임을 쉽게 유추할 수 있다.

[0664] 종합하면, 상기 논의된 실시예, 참조예 및 비교예는 명확하게 일반 화학식 I, II 및 III에 의해 나타내는, 본 개시에 따른 사이클로알킬뿐만 아니라 벤질계 및 펜에틸계 (메트)아크릴옥시벤조에이트의, 치열교정 용품으로서 가능한 용도를 위해 바람직한 열기계적 특성을 갖는 임의로 가교된 (광)중합체를 산출하기 위해, 바람직하게는 고온 석판인쇄-기반 광중합 공정을 사용하여 중합될 고점도 수지에 대한 중합가능한 단량체 및 반응성 희석제로서의 적합성을 보고한다.

[0665] 본원에서 채택된 용어 및 표현은 제한으로서가 아니라 설명의 관점으로서 사용되며, 이러한 용어 및 표현의 사용에서 나타내고 기재된 특성의 임의의 균등부 또는 이의 일부를 제외하는 것으로 의도되지 않으며, 다양한 변형이 청구되는 발명의 범위 내에서 가능함이 인식된다. 따라서, 본 발명이 일부 구현예, 예시적인 구현예 및 임의적인 특징에 의해 구체적으로 개시되었으나, 본원에서 개시되는 개념의 변형 및 변이가 당업자에게 의존할 수 있고, 이러한 변형 및 변이는 첨부되는 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 범위 내인 것으로 간주됨이 이해되어야 한다. 본원에서 제공되는 구체적 구현예는 본 발명의 유용한 구현예의 예이며, 당업자에게는 본 발명이 본 발명의 기재에 나타낸 장치, 장치 성분, 방법 단계의 다수의 변이를 사용하여 수행될 수 있음이 자명할 것이다. 당업자에게 명백할 바와 같이, 본 발명의 방법에 유용한 방법 및 장치에는 다수의 임의적인 조성물 및 가공 요소 및 단계가 포함될 수 있다.

[0666] 치환기 그룹이 본원에 개시되는 경우, 그룹 구성원의 임의의 이성질체, 거울상이성질체, 및 부분입체이성질체를 포함하는 그 그룹의 모든 개별 구성원 및 모든 하위그룹이 별도로 개시되는 것임이 이해된다. 마쿠시(Markush) 그룹 또는 다른 그룹설정이 본원에서 사용되는 경우, 그룹의 모든 개별 구성원 및 그룹의 가능한 모든 조합 및

하위조합이 본 개시에 개별적으로 포함되는 것으로 의도된다. 화합물이, 예를 들어 화학식 또는 화학명에서 화합물의 특정 이성질체, 거울상이성질체, 또는 부분입체이성질체가 특정되지 않도록 기재되는 경우, 그 기재에는 개별 또는 임의의 조합으로 기재된 화합물의 각각의 이성질체 및 거울상이성질체가 포함되는 것으로 의도된다. 추가적으로, 달리 특정되지 않는 한, 본원에서 개시되는 화합물의 모든 동위원소 변이체가 본 개시에 의해 포괄되는 것으로 의도된다. 당업자가 동일한 화합물을 상이하게 명명할 수 있음이 알려져 있으므로, 화합물의 구체명은 예시적인 것으로 의도된다.

[0667] 본원에서 그리고 첨부되는 청구범위에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")에는 문맥 상 명확히 달리 나타내지 않는 한, 복수의 언급이 포함됨이 주지되어야 한다. 따라서, 예를 들어, "세포"에 대한 언급에는 복수의 이러한 세포 및 당업자에게 알려진 이의 균등물 등이 포함된다. 마찬가지로, 용어 하나의("a" 또는 "an"), "하나 이상의" 및 "적어도 하나의"는 본원에서 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "포함하는", "포함되는" 및 "갖는"이 상호 교환적으로 사용될 수 있음도 주지되어야 한다.

[0668] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자에게 일반적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 기재되는 것들과 유사하거나 동등한 임의의 방법 및 물질이 본 발명의 실시 또는 평가에서 사용될 수 있지만, 이제 일부 방법 및 물질이 기재된다. 본원에서의 어떠한 내용도 본 발명이 선행 발명에 의해 이러한 개시를 앞서는 것으로 자격을 부여한다는 인정으로 간주되어서는 안 된다.

[0669] 본원에서 기재되거나 예시되는 성분의 모든 제형물 또는 조합은 달리 나타내지 않는 한, 본 발명을 실시하기 위해 사용될 수 있다.

[0670] 명세서에서 범위, 예를 들어 온도 범위, 시간 범위, 또는 조성 또는 농도 범위가 주어지는 경우, 모든 중간 범위 및 하위범위뿐만 아니라 주어진 범위에 포함되는 모든 개별 값이 본 개시에 포함되는 것으로 의도된다. 본원에서 사용되는 범위에는 범위의 종결점 값으로서 제공되는 값이 구체적으로 포함된다. 예를 들어, 1 내지 100의 범위에는 구체적으로 종결점 값인 1 및 100이 구체적으로 포함된다. 본원에서 기재에 포함되는 임의의 하위범위 또는 범위 또는 하위범위에서의 개별 값이 본원에서의 청구범위로부터 제외될 수 있음이 이해될 것이다.

[0671] 본원에서 사용되는 "포함하는"은 "포함되는", "함유하는" 또는 "~를 특징으로 하는"과 동의어이며, 포괄적이거나 개방형 말단을 갖는 것이고, 추가적인, 인용되지 않은 요소 또는 방법 단계를 제외하지 않는다. 본원에서 사용되는, "~로 구성되는"은 청구 요소에 특정되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 구성분을 제외한다. 본원에서 사용되는 "~로 본질적으로 구성되는"은 청구범위의 기본 및 신규한 특징에 실질적으로 영향을 주지 않는 물질 또는 단계를 제외하지 않는다. 본원에서 각각의 경우, 임의의 용어 "포함하는", "~로 본질적으로 구성되는" 및 "~로 구성되는"은 다른 두 용어 중 어느 하나로 대체될 수 있다. 본원에서 적합하게 예시적으로 기재되는 본 발명은 본원에서 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소 또는 요소들, 제한 또는 제한들의 부재 하에 실시될 수 있다.

[0672] 당업자는 구체적으로 예시된 것 이외의 시작 물질, 생물학적 물질, 시약, 합성 방법, 정제 방법, 분석 방법, 검정 방법, 및 생물학적 방법이 과도한 실험에 의존하지 않고 본 발명의 실시에서 채택될 수 있음을 이해할 것이다. 임의의 이러한 물질 및 방법의 모든 당분야에 알려진 기능적 균등부가 본 발명에 포함되는 것으로 의도된다. 채택된 용어 및 표현은 제한으로서가 아니라 설명의 관점에서 사용되며, 이러한 용어 및 표현의 사용에서 나타내고 기재된 특성의 임의의 균등부 또는 이의 부분을 제외하려는 것이 아니라, 다양한 변형이 청구되는 발명의 범위 내에서 가능함이 인식된다. 따라서, 본 발명이 일부 구현예 및 임의적인 특성에 의해 구체적으로 개시되었으나, 본원에서 개시되는 개념의 변형 및 변이가 당업자에게 의존할 수 있고, 이러한 변형 및 변이는 첨부되는 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 범위 내인 것으로 간주됨이 이해되어야 한다.

[0673] **화학적 화합물 및 명명에 관한 진술**

[0674] 본원에서 사용되는 용어 "기"는 화학적 화합물의 작용기를 나타낼 수 있다. 본 발명의 화합물의 기는 화합물의 일부인 원자 또는 원자들의 집합을 나타낸다. 본 발명의 기는 하나 이상의 공유 결합을 통해 화합물의 다른 원자에 부착될 수 있다. 기는 또한 이의 원자가 상태에 대해 특성규명될 수 있다. 본 발명에는 1가, 2가, 3가 등 원자가 상태로 특성규명된 기가 포함된다.

[0675] 본원에서 사용되는 용어 "치환된"은 수소가 또 다른 작용기에 의해 대체된 화합물을 나타낸다.

[0676] 본원에서 사용되는 화학 구조에서의 점선은 분자의 나머지에 대한 결합을 나타내기 위해 사용된다. 예를 들어,

에서 은 분자의 나머지에 대한 1-메틸 사이클로펜테이트의 부착점으로서 1-위치를 지명하기 위해 사용된다.

[0677] 알킬 기에는 선형, 분지형 및 고리형 알킬 기가 포함된다. 알킬 기에는 1 내지 30개 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 알킬 기에는 1 내지 3개 탄소 원자를 갖는 작은 알킬 기가 포함된다. 알킬 기에는 4~10개 탄소 원자를 갖는 중간 길이 알킬 기가 포함된다. 알킬 기에는 10개 초과 탄소 원자를 갖는 긴 알킬 기, 특히 10~30개 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 용어 사이클로알킬은 하나 이상의 고리를 갖는 알킬 기를 포함하는, 고리 구조, 예컨대 3~30개 탄소 원자, 임의로 3~20개 탄소 원자 및 임의로 3~10개 탄소 원자를 포함하는 고리 구조를 갖는 알킬 기를 구체적으로 나타낸다. 사이클로알킬 기에는 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 탄소 고리(들)를 갖는 것들 및 특히 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 고리(들)를 갖는 것들이 포함된다. 사이클로알킬 기에서의 탄소 고리는 또한 알킬 기를 보유할 수 있다. 사이클로알킬 기에는 2고리형 및 3고리형 알킬 기가 포함될 수 있다. 알킬 기는 임의로 치환된다. 치환 알킬 기에는 특히 아릴 기로 치환된 것들이 포함되며, 이는 다시 임의로 치환될 수 있다. 구체적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, 사이클로프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, 사이클로부틸, n-펜틸, 분지형-펜틸, 사이클로펜틸, n-헥실, 분지형 헥실, 및 사이클로헥실 기가 포함되며, 모두 임의로 치환된다. 치환 알킬 기에는 완전 할로겐화 또는 반할로겐화 알킬 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및/또는 요오드 원자로 대체된 알킬 기가 포함된다. 치환 알킬 기에는 완전 불화 또는 반불화 알킬 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자로 대체된 알킬 기가 포함된다. 알콕시 기는 산소에 대한 결합에 의해 변형되었고 화학식 R-O로 나타낼 수 있으며 또한 알킬 에테르 기로 나타낼 수 있는 알킬 기이다. 알콕시 기의 예에는 비제한적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 헵톡시가 포함된다. 알콕시 기에는 기의 알킬 부분이 알킬 기의 설명에 관해 본원에서 제공되는 바와 같이 치환되는 치환 알콕시 기가 포함된다. 본원에서 사용되는 MeO-는 CH_3O-를 나타낸다.

[0678] 알케닐 기에는 선형, 분지형 및 고리형 알케닐 기가 포함된다. 알케닐 기에는 1개 또는 2개 이상의 이중 결합을 갖는 것들 및 2개 이상의 이중 결합이 콘주게이션된 이중 결합인 것들이 포함된다. 알케닐 기에는 2 내지 20개 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 알케닐 기에는 2 내지 3개 탄소 원자를 갖는 작은 알케닐 기가 포함된다. 알케닐 기에는 4~10개 탄소 원자를 갖는 중간 길이 알케닐 기가 포함된다. 알케닐 기에는 10개 초과의 탄소 원자를 갖는 긴 알케닐 기, 특히 10~20개 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 사이클로알케닐 기에는 이중 결합이 고리에 있거나 고리에 부착된 알케닐 기에 있는 것들이 포함된다. 용어 사이클로알케닐은 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 탄소 고리(들)를 갖는 알케닐 기 및 특히 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 고리(들)를 갖는 것들을 포함하는, 고리 구조를 갖는 알케닐 기를 구체적으로 나타낸다. 사이클로알케닐 기에서의 탄소 고리도 알킬 기를 보유할 수 있다. 사이클로알케닐 기에는 2고리형 및 3고리형 알케닐 기가 포함될 수 있다. 알케닐 기는 임의로 치환된다. 치환 알케닐 기에는 특히 알킬 기 또는 아릴 기로 치환되는 것들이 포함되며, 이 기는 다시 임의로 치환될 수 있다. 구체적인 알케닐 기에는 에테닐, 프로프-1-에닐, 프로프-2-에닐, 사이클로프로프-1-에닐, 부트-1-에닐, 부트-2-에닐, 사이클로부트-1-에닐, 사이클로부트-2-에닐, 펜트-1-에닐, 펜트-2-에닐, 분지형 펜테닐, 사이클로펜트-1-에닐, 헥스-1-에닐, 분지형 헥세닐, 사이클로헥세닐이 포함되며, 모두 임의로 치환된다. 치환 알케닐 기에는 완전 할로겐화 또는 반할로겐화 알케닐 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및/또는 요오드 원자로 대체된 알케닐 기가 포함된다. 치환 알케닐 기에는 완전 불화 또는 반불화 알케닐 기, 예컨대 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 불소 원자로 대체된 알케닐 기가 포함된다.

[0679] 아릴 기에는 헤테로사이클릭 방향족 고리를 포함하는 하나 이상의 5-, 6-, 7- 또는 8-원 방향족 고리를 갖는 기가 포함된다. 용어 헤테로아릴은 적어도 하나의 5-, 6-, 7- 또는 8-원 헤테로사이클릭 방향족 고리를 갖는 아릴 기를 구체적으로 나타낸다. 아릴 기는 하나 이상의 융합 헤테로방향족 고리, 및/또는 하나 이상의 방향족 고리 및 공유 결합을 통해 융합되거나 연결될 수 있는 하나 이상의 비방향족 고리의 조합을 포함하는, 하나 이상의 융합 방향족 고리를 함유할 수 있다. 헤테로사이클릭 방향족 고리에는 고리에 하나 이상의 N, O, 또는 S 원자가 포함될 수 있다. 헤테로사이클릭 방향족 고리에는 1, 2 또는 3개 N 원자를 갖는 것들, 1 또는 2개 O 원자를 갖는 것들, 및 1 또는 2개 S 원자, 또는 1 또는 2 또는 3개 N, O 또는 S 원자의 조합을 갖는 것들이 포함될 수 있다. 아릴 기는 임의로 치환된다. 치환 아릴 기에는 특히 알킬 또는 알케닐 기로 치환되는 것들이 포함되며, 이 기는 다시 임의로 치환될 수 있다. 구체적인 아릴 기에는 페닐, 바이페닐 기, 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 테트라하이드로푸릴, 테트라하이드로티에닐, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 피리다지닐, 피라지닐,

인돌릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 벤족사디아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 및 나프틸기가 포함되며, 모두 임의로 치환된다. 치환 아릴 기에는 완전 할로겐화 또는 반할로겐화 아릴 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및/또는 요오드 원자로 대체된 아릴 기가 포함된다. 치환 아릴 기에는 완전 불화 또는 반불화 아릴 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자로 대체된 아릴 기가 포함된다. 아릴 기에는 비제한적으로 하기 중 임의의 하나에 대응하는 방향족 기-함유 또는 헤테로사이클릭 방향족 기-함유 기가 포함된다: 벤젠, 나프탈렌, 나프토퀴논, 디페닐메탄, 플루오렌, 안트라센, 안트라퀴논, 펜안트렌, 테트라센, 테트라센디온, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 인돌, 이소인돌, 피롤, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 퓨린, 벤즈이미다졸, 푸란, 벤조푸란, 디벤조푸란, 카바졸, 아크리딘, 아크리돈, 펜안트리딘, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 잔텐, 잔톤, 플라본, 쿠마린, 아줄렌 또는 안트라사이클린. 본원에서 사용되는 명시적으로 상기 기재된 기에 대응하는 기에는 임의의 적합한 부착점에서 본 발명의 화합물에 공유 결합된 구성으로 제공되는 본원에서 기재되는 방향족 및 헤테로사이클릭 방향족 기의 1가, 2가 및 다가 기를 포함하는 방향족 또는 헤테로사이클릭 방향족 기가 포함된다. 구현예에서, 아릴 기는 5 내지 30개 탄소 원자를 함유한다. 구현예에서, 아릴 기는 하나의 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리 및 하나 이상의 추가적인 5- 또는 6-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 함유한다. 구현예에서, 아릴 기는 고리에 5 내지 8개 탄소 원자를 함유한다. 아릴 기는 임의로 치환기로서 하나 이상의 전자 공여기, 전자 인출기 및/또는 표적화 리간드를 갖는 하나 이상의 방향족 고리 또는 헤테로사이클릭 방향족 고리를 갖는다.

[0680] 아릴알킬 기는 하나 이상의 아릴 기로 치환된 알킬 기이며, 알킬 기는 임의로 추가적인 치환기를 보유하고 아릴 기는 임의로 치환된다. 구체적인 알킬아릴 기는 페닐-치환 알킬 기, 예컨대, 페닐메틸 기이다. 알킬아릴 기는 대안적으로 하나 이상의 알킬 기로 치환된 아릴 기로 기재되며, 알킬 기는 임의로 추가적인 치환기를 보유하고 아릴 기는 임의로 치환된다. 구체적인 알킬아릴 기는 알킬-치환 페닐 기, 예컨대 메틸페닐이다. 치환 아릴알킬 기에는 완전 할로겐화 또는 반할로겐화 아릴알킬 기, 예컨대 하나 이상의 수소가 하나 이상의 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및/또는 요오드 원자로 대체된 하나 이상의 알킬 및/또는 아릴 기를 갖는 아릴알킬 기가 포함된다.

[0681] 본원에서 사용되는 용어 "알킬렌" 및 "알킬렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 알킬 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 알킬렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 화합물에서의 알킬렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로서 작용한다. 본 발명의 화합물은 치환 및/또는 비치환 C_1-C_{20} 알킬렌, C_1-C_{10} 알킬렌 및 C_1-C_5 알킬렌 기를 가질 수 있다.

[0682] 본원에서 사용되는 용어 "사이클로알킬렌" 및 "사이클로알킬렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 사이클로알킬 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 사이클로알킬렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 화합물에서 사이클로알킬 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 본 발명의 화합물은 치환 및/또는 비치환 C_3-C_{20} 사이클로알킬렌, C_3-C_{10} 사이클로알킬렌 및 C_3-C_5 사이클로알킬렌 기를 가질 수 있다.

[0683] 본원에서 사용되는 용어 "아릴렌" 및 "아릴렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 아릴 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 아릴렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 구현예에서, 아릴렌은 아릴 기의 방향족 고리의 2개의 고리-내 탄소 원자로부터 수소 원자의 제거에 의해 아릴 기로부터 유래되는 2가 기이다. 일부 화합물에서 아릴렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 일부 화합물에서 아릴렌 기는 발색단, 형광단, 방향족 안테나, 염료 및/또는 조영 기로 작용한다. 본 발명의 화합물에는 치환 및/또는 비치환 C_3-C_{30} 아릴렌, C_3-C_{20} 아릴렌, C_3-C_{10} 아릴렌 및 C_1-C_5 아릴렌 기가 포함된다.

[0684] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴렌" 및 "헤테로아릴렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 헤테로아릴 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 헤테로아릴렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 구현예에서, 헤테로아릴렌은 헤테로아릴 기의 헤테로방향족 또는 방향족 고리의 2개의 고리-내 탄소 원자 또는 고리-내 질소 원자로부터 수소 원자의 제거에 의해 헤테로아릴 기로부터 유래되는 2가 기이다. 일부 화합물에서 헤테로아릴렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 일부 화합물에서 헤테로아릴렌 기는 발색단, 방향족 안테나, 형광단, 염료 및/또는 조영 기로 작용한다. 본 발명의 화합물에는 치환 및/또는 비치환 C_3-C_{30} 헤테로아릴렌, C_3-C_{20} 헤테로아릴렌, C_1-C_{10} 헤테로아릴렌 및 C_3-C_5 헤테로아릴렌 기가 포함된다.

[0685] 본원에서 사용되는 용어 "알케닐렌" 및 "알케닐렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 알케닐 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 알케닐렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일

부 화합물에서 알케닐렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 본 발명의 화합물에는 치환 및/또는 비치환 C_2-C_{20} 알케닐렌, C_2-C_{10} 알케닐렌 및 C_2-C_5 알케닐렌 기가 포함된다.

[0686] 본원에서 사용되는 용어 "사이클로알케닐렌" 및 "사이클로알케닐렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 사이클로알케닐 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 사이클로알케닐렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 화합물에서 사이클로알케닐렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 본 발명의 화합물에는 치환 및/또는 비치환 C_3-C_{20} 사이클로알케닐렌, C_3-C_{10} 사이클로알케닐렌 및 C_3-C_5 사이클로알케닐렌 기가 포함된다.

[0687] 본원에서 사용되는 용어 "알키닐렌" 및 "알키닐렌 기"는 동의어로 사용되며 본원에서 정의되는 바와 같은 알키닐 기로부터 유래되는 2가 기를 나타낸다. 본 발명에는 하나 이상의 알키닐렌 기를 갖는 화합물이 포함된다. 일부 화합물에서 알키닐렌 기는 부착 및/또는 스페이서 기로 작용한다. 본 발명의 화합물에는 치환 및/또는 비치환 C_2-C_{20} 알키닐렌, C_2-C_{10} 알키닐렌 및 C_2-C_5 알키닐렌 기가 포함된다.

[0688] 본원에서 사용되는 용어 "할로"는 할로겐 기, 예컨대 플루오로(-F), 클로로(-Cl), 브로모(-Br) 또는 요오도(-I)를 나타낸다.

[0689] 용어 "헤테로사이클릭"은 고리에서, 탄소에 부가하여 적어도 하나의 다른 종류의 원자를 함유하는 고리 구조를 나타낸다. 이러한 헤테로원자의 예에는 질소, 산소 및 황이 포함된다. 헤테로사이클릭 고리에는 헤테로사이클릭 알리사이클릭 고리 및 헤테로사이클릭 방향족 고리가 포함된다. 헤테로사이클릭 고리의 예에는 비제한적으로 피롤리디닐, 피페리딜, 이미다졸리디닐, 테트라하이드로푸릴, 테트라하이드로티에닐, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 피리다지닐, 피라지닐, 인돌릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 벤족사디아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 트리아졸릴 및 테트라졸릴 기가 포함된다. 헤테로사이클릭 고리의 원자는 넓은 범위의 다른 원자 및 작용기에 결합될 수 있다, 예를 들어 치환기로 제공될 수 있다.

[0690] 용어 "카보사이클릭"은 고리에 탄소 원자만을 함유하는 고리 구조를 나타낸다. 카보사이클릭 고리의 탄소 원자는 넓은 범위의 다른 원자 및 작용기에 결합될 수 있다, 예를 들어 치환기로 제공될 수 있다.

[0691] 용어 "알리사이클릭 고리"는 방향족 고리가 아닌 고리, 또는 복수의 융합 고리를 나타낸다. 알리사이클릭 고리에는 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭 고리가 모두 포함된다.

[0692] 용어 "방향족 고리"는 적어도 하나의 방향족 고리 기가 포함되는 고리, 또는 복수의 융합 고리를 나타낸다. 용어 방향족 고리에는 탄소, 수소 및 헤테로원자를 포함하는 방향족 고리가 포함된다. 방향족 고리에는 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭 고리가 포함된다. 방향족 고리는 아릴 기의 성분이다.

[0693] 용어 "융합 고리" 또는 "융합 고리 구조"는 융합 고리 구성, 예컨대 적어도 2개의 고리 내 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 공유하는 융합 고리에서 제공되는 복수의 알리사이클릭 및/또는 방향족 고리를 나타낸다.

[0694] 본원에서 사용되는 용어 "알콕시알킬"은 화학식 알킬-O-알킬의 치환기를 나타낸다.

[0695] 본원에서 사용되는 용어 "폴리하이드록시알킬"은 2 내지 12개 탄소 원자 및 2 내지 5개 하이드록실 기를 갖는 치환기, 예컨대 2,3-디하이드록시프로필, 2,3,4-트리하이드록시부틸 또는 2,3,4,5-테트라하이드록시펜틸 잔기를 나타낸다.

[0696] 본원에서 사용되는 용어 "폴리알콕시알킬"은 n이 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 일부 구현예에 있어서 1 내지 3의 정수인 화학식 알킬-(알콕시)n-알콕시의 치환기를 나타낸다.

[0697] 하나 이상의 치환기를 함유하는 본원에서 기재되는 임의의 기에 있어서, 이러한 기가 입체적으로 비실제적이고/이거나 합성적으로 타당하지 않은 임의의 치환 또는 치환 패턴을 함유하지 않음이 이해된다. 또한, 본 발명의 화합물에는 이들 화합물의 치환으로 생기는 모든 입체화학적 이성질체가 포함된다. 알킬 기의 임의의 치환에는 하나 이상의 알케닐 기, 아릴 기 또는 둘 다로의 치환이 포함되며, 알케닐 기 또는 아릴 기는 임의로 치환된다. 알케닐 기의 임의적인 치환에는 하나 이상의 알킬 기, 아릴 기, 또는 둘 다로의 치환이 포함되며, 알킬 기 또는 아릴 기는 임의로 치환된다. 아릴 기의 임의의 치환에는 하나 이상의 알킬 기, 알케닐 기, 또는 둘 다로의 아릴 고리의 치환이 포함되며, 알킬 기 또는 알케닐 기는 임의로 치환된다.

[0698] 임의의 알킬, 알케닐 및 아릴 기에 대한 임의적인 치환기에는 특히 하기 치환기 중 하나 이상으로의 치환이 포함된다:

[0699] 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함하는 할로겐;

[0700] -CN, -OCN(시아네이트), -NCO(이소시아네이트), -SCN(티오시아네이트) 및 -NCS(이소티오시아네이트)를 포함하는 슈도할라이드;

[0701] -COOR(식 중, R은 수소 또는 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며 모든 기는 임의로 치환됨);

[0702] -COR(식 중, R은 수소 또는 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며 모든 기는 임의로 치환됨);

[0703] $-CON(R)_2$(식 중, 각각의 R은 다른 각각의 R과 독립적으로, 수소 또는 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며 모든 기는 임의로 치환되고; R 및 R은 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있고 하나 이상의 추가적인 탄소 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있음);

[0704] $-OCON(R)_2$(식 중, 각각의 R은 다른 각각의 R과 독립적으로, 수소 또는 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며 모든 기는 임의로 치환되고; R 및 R은 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있고 하나 이상의 추가적인 탄소 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있음);

[0705] $-N(R)_2$(식 중, 각각의 R은 다른 각각의 R과 독립적으로, 수소 또는 알킬 기, 또는 아실 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 페닐 또는 아세틸 기이며 모든 기는 임의로 치환되고; R 및 R은 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있고 하나 이상의 추가적인 탄소 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있음);

[0706] -SR(식 중, R은 수소 또는 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며, 이는 임의로 치환됨);

[0707] $-SO_2R$, 또는 -SOR(식 중, R은 알킬 기 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며, 모두 임의로 치환됨);

[0708] -OCOOR(식 중, R은 알킬 기 또는 아릴 기임);

[0709] $-SO_2N(R)_2$(식 중, 각각의 R은 다른 각각의 R과 독립적으로, 수소, 또는 알킬 기, 또는 아릴 기이고 모두 임의로 치환되고; R 및 R은 하나 이상의 이중 결합을 함유할 수 있고 하나 이상의 추가적인 탄소 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있음);

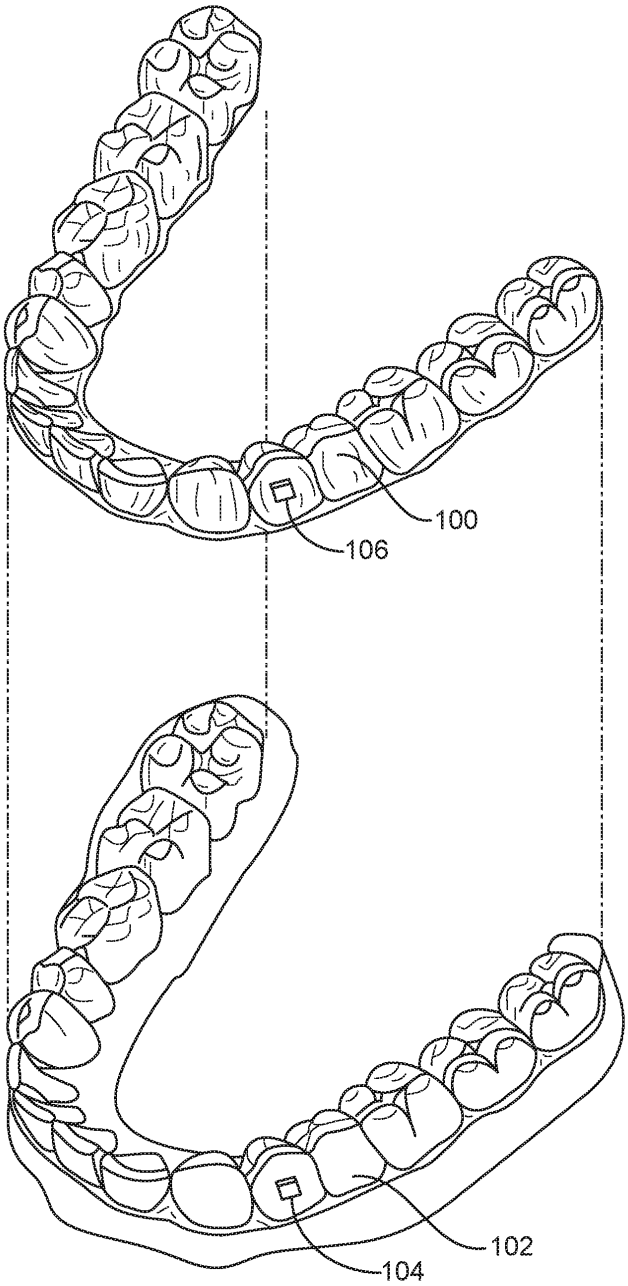
[0710] -OR(식 중, R은 H, 알킬 기, 아릴 기, 또는 아실 기이고 모두 임의로 치환됨). 특정예에서, R은 -OCOR"을 산출하는 아실일 수 있다(식 중, R"은 수소 또는 알킬 기, 또는 아릴 기이고 보다 구체적으로 R"은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 페닐 기이며 모든 기는 임의로 치환됨).

[0711] 구체적인 치환 알킬 기에는 할로알킬 기, 특히 트리할로메틸 기 및 구체적으로 트리플루오로메틸 기가 포함된다. 구체적인 치환 아릴 기에는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 및 펜타할로-치환 페닐 기; 모노-, 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 및 헵타-할로-치환 나프탈렌 기; 3- 또는 4-할로-치환 페닐 기, 3- 또는 4-알킬-치환 페닐 기, 3- 또는 4-알콕시-치환 페닐 기, 3- 또는 4-RCO-치환 페닐, 5- 또는 6-할로-치환 나프탈렌 기가 포함된다. 보다 구체적으로, 치환 아릴 기에는 아세틸페닐 기, 특히 4-아세틸페닐 기; 플루오로페닐 기, 특히 3-플루오로페닐 및 4-플루오로페닐 기; 클로로페닐 기, 특히 3-클로로페닐 및 4-클로로페닐 기; 메틸페닐 기, 특히 4-메틸페닐 기; 및 메톡시페닐 기, 특히 4-메톡시페닐 기가 포함된다.

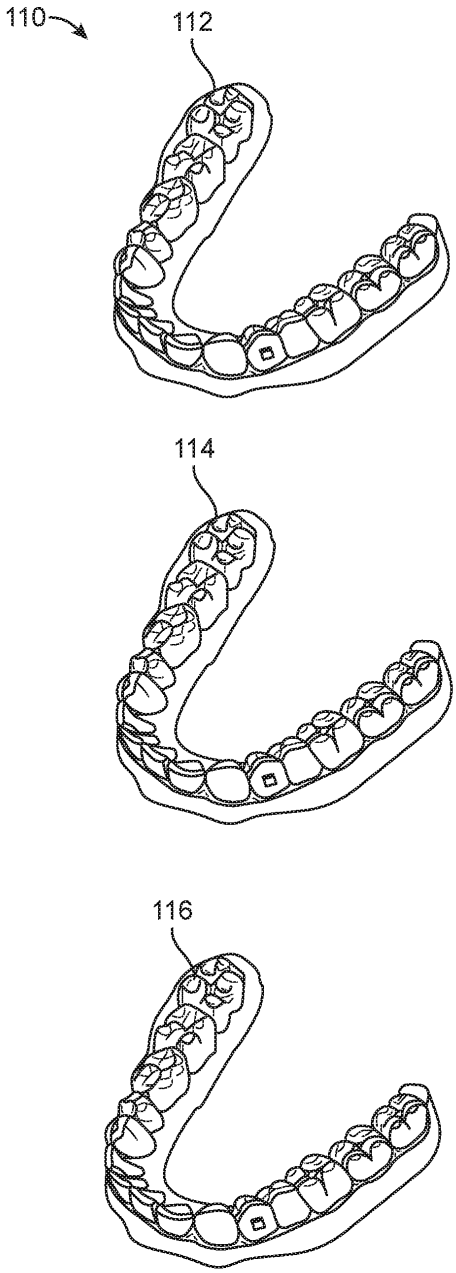
[0712] 하나 이상의 치환기를 함유하는 임의의 상기 기에 있어서, 이러한 기가 입체적으로 비실제적이고/이거나 합성적으로 타당하지 않은 임의의 치환 또는 치환 패턴을 함유하지 않음이 이해된다. 또한, 본 발명의 화합물에는 이들 화합물의 치환으로 생기는 모든 입체화학적 이성질체가 포함된다.

도면

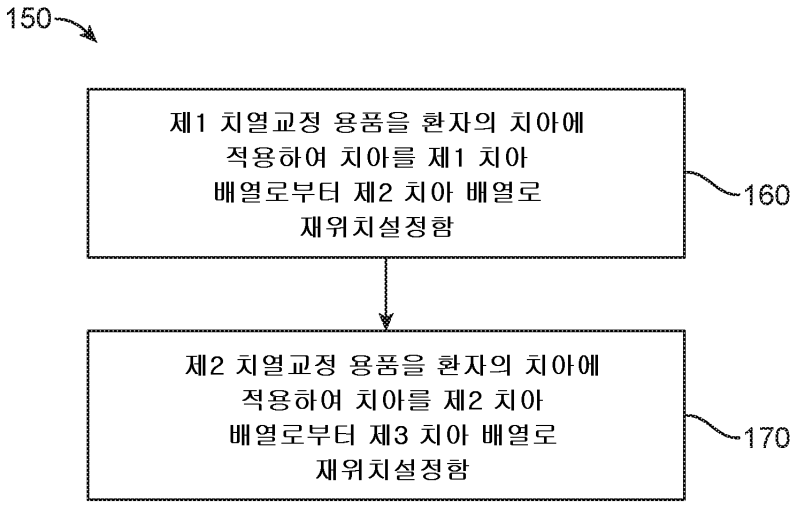
도면1a



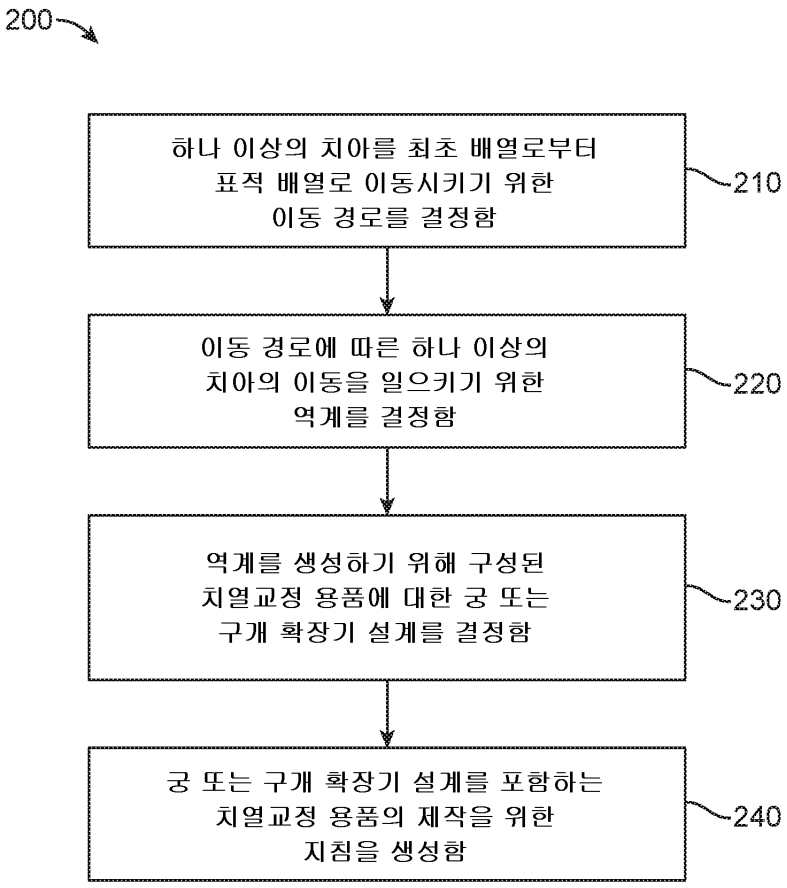
도면1b



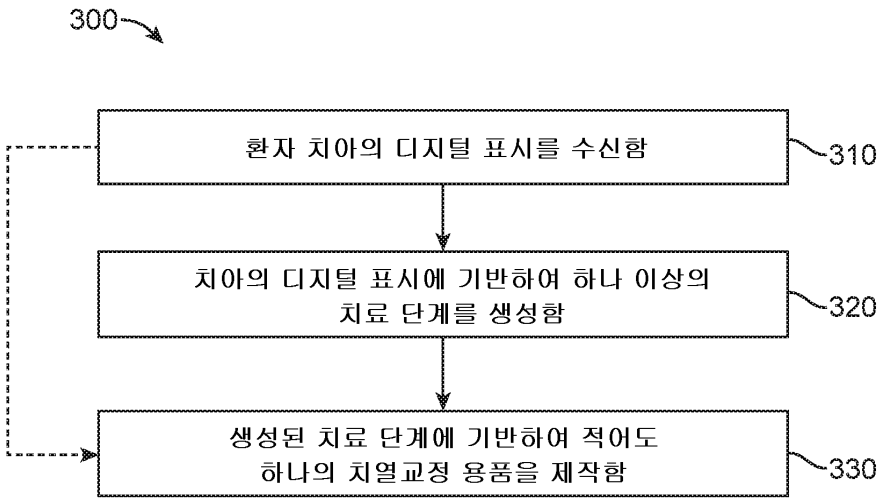
도면1c


150
제1 치열교정 용품을 환자의 치아에 적용하여 치아를 제1 치아 배열로부터 제2 치아 배열로 재위치설정함
160
제2 치열교정 용품을 환자의 치아에 적용하여 치아를 제2 치아 배열로부터 제3 치아 배열로 재위치설정함
170

도면2


200
하나 이상의 치아를 최초 배열로부터 표적 배열로 이동시키기 위한 이동 경로를 결정함
210
이동 경로에 따른 하나 이상의 치아의 이동을 일으키기 위한 역계를 결정함
220
역계를 생성하기 위해 구성된 치열교정 용품에 대한 궁 또는 구개 확장기 설계를 결정함
230
궁 또는 구개 확장기 설계를 포함하는 치열교정 용품의 제작을 위한 지침을 생성함
240

도면3


300
환자 치아의 디지털 표시를 수신함
310
치아의 디지털 표시에 기반하여 하나 이상의 치료 단계를 생성함
320
생성된 치료 단계에 기반하여 적어도 하나의 치열교정 용품을 제작함
330