



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월06일

(11) 등록번호 10-1896027

(24) 등록일자 2018년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 2/38 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7007235

(22) 출원일자(국제) 2012년08월14일

심사청구일자 2017년05월29일

(85) 번역문제출일자 2014년03월19일

(65) 공개번호 10-2014-0068076

(43) 공개일자 2014년06월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/050725

(87) 국제공개번호 WO 2013/028401

국제공개일자 2013년02월28일

(30) 우선권주장

61/526,470 2011년08월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20080269460 A1

US20060009574 A1

JP2004269569 A

US6184339 B1

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

줄리 가이 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

아부엘리맨 아흐메드 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

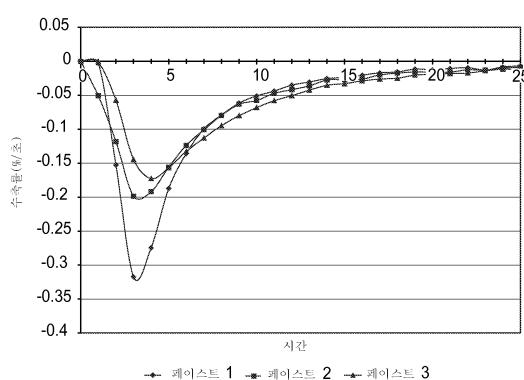
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 부가-단편화제

**(57) 요 약**

하기의 작용기를 갖는 화학식의 부가 단편화제가 개시된다: 1) 절단되고 재형성되어, 스트레인을 완화시킬 수 있는 불안정성 부가-단편화제, 2) 자유-라디칼 중합성 기, 및 3) 기재의 표면과 결합되는 표면-개질 작용기.

**대 표 도** - 도1

(72) 발명자

**크레이그 브래들리 디.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**팔사피 아프신**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**옥스만 조엘 디.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**크렙스키 캐리 알.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

---

**모저 윌리엄 에이치.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**여트 세르칸**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**포노프 앤 알.**

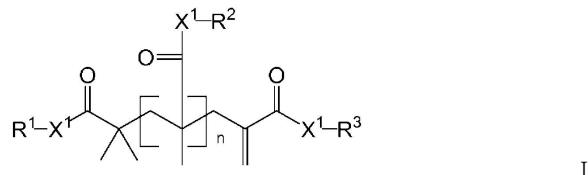
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1) 불안정성 부가-단편화 기(fragmentation group), 2) 자유-라디칼 중합성 기, 및 3) 기재(substrate)의 표면과 결합되는 표면-개질 작용기를 포함하는 부가-단편화제로서, 상기 부가-단편화제가 하기 화학식 I로 표시되는 것인, 부가-단편화제(addition-fragmentation agent):



식 중,

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (헵테로)알킬기 또는 (헵테로)아릴기이며, 단,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상은  $Z_m-Q-$ 이며,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상은  $Y_p-Q'-$ 이고;

$Q$ 는 공유 결합 또는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이며;

$Q'$ 는 공유 결합 또는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이고;

$Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이며;

$Y$ 는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 작용기이고;

$m$ 은 1 내지 6이며;

$p$ 는 1 또는 2이고;

각각의  $X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이며,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이고;

$n$ 은 0 또는 1임.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상이  $Z_m-Q-$  및  $Y_p-Q'-$  둘 모두를 포함하고;

$Q$ 가 공유 결합 또는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 (헵테로)하이드로카르빌 연결기이며;

$Q'$ 가 공유 결합 또는 연결기  $p+1$ 의 원자가를 갖는 (헵테로)하이드로카르빌 연결기이고;

$Z$ 가 에틸렌계 불포화 중합성 기이며;

$Y$ 가 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 작용기인, 부가-단편화제.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  $Q$ 가 알킬렌, 하이드록실-치환된 알킬렌, 아릴옥시-치환된 알킬렌, 또는 알콕시-치환된 알킬렌인, 부가-단편화제.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  $R^1-X^1-$  기, 및 선택적으로  $R^2-X^1-$  및  $R^3-X^1-$  기가  $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-O-C(CH_3)=CH_2)-CH_2-O-$ ,  $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OAr)-CH_2-O-$ ,  $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAr})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  
 및  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 로부터 선택되며, Ar이 아릴기인, 부가-단편화제.

### 청구항 5

제1항에 있어서, Y가 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 하이드록삼산, 카르복실산 및 아세토아세테이트, 무수물, 아이소니트릴기, 실릴, 다이설피드, 티올, 아미노, 셀핀산, 셀폰산, 포스핀, 폐놀 또는 복소환 방향족 기인, 부가-단편화제.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 부가-단편화제, 적어도 하나의 자유-라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 단량체 a) 내지 e) 총 100 중량부를 기준으로,

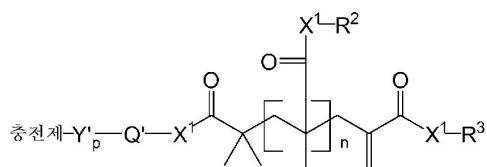
- a) (메트)아크릴산 에스테르 85 내지 100 중량부;
  - b) 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 15 중량부;
  - c) 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량부;
  - d) 비닐 단량체 0 내지 5 중량부; 및
  - e) 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량부; 및
- a) 내지 e) 100 중량부를 기준으로,
- f) 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부를 포함하는, 중합성 조성물.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 다작용성 (메트)아크릴레이트 0.01 내지 5 중량부를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

### 청구항 9

제6항에 있어서, 하기 화학식의 표면-개질 무기 산화물을 추가로 포함하는, 중합성 조성물:



식 중,

충전체는 무기 산화물 입자이고;

$R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이며;

$Q$ 는 공유 결합 또는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이고;

$Q'$ 는 공유 결합 또는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이며;

$Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

$Y'$ 는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 유기 작용기의 잔기이며;

$m$ 은 1 내지 6이고;

$p$ 는 1 또는 2이며;

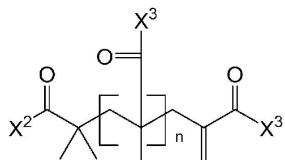
$X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이고,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이며;

$n$ 은 0 또는 1임.

### 청구항 10

제1항에 따른 부가-단편화제의 제조 방법으로서,

하기 화학식의 화합물:



식 중,  $X^2$ 는 친전자성(electrophilic) 또는 친핵성(nucleophilic) 작용기를 포함하고,

$X^3$ 은  $X^2$ ,  $X^1-R^2$  또는  $X^1-R^3$ 이며,

$X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이며,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이고,

$n$ 은 0 또는 1임;을 하기 화학식 IIIa 및 IIIb의 화합물들과 반응시키는 단계를 포함하는, 방법:

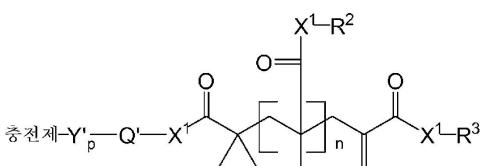


식 중,  $A^1$  및  $A^2$ 는 각각 작용기  $X^2$ 와 공반응성(co-reactive)인 작용기이고,  $R^4$ 는 수소,  $C_1$  내지  $C_4$  알킬기이고,

$R^5$  및  $R^{5*}$ 는 각각 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 반응성 작용기  $A^1$  및  $A^2$ 에 연결하는 2가 또는 3가 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고,  $x$ 는 1 또는 2임.

### 청구항 11

하기 화학식의 표면-개질 무기 산화물:



식 중,

총전제는 무기 산화물 입자이고;

$R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이며;

$Q$ 는 공유 결합 또는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이고;

$Q'$ 는 공유 결합 또는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 연결기이며;

$Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

Y'는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 유기 작용기의 잔기이며;

m은 1 내지 6이고;

p는 1 또는 2이며;

X<sup>1</sup>은 독립적으로 -O- 또는 -NR<sup>4</sup>-이고, R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이며;

n은 0 또는 1임.

### 청구항 12

하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 제1항의 부가-단편화제를 포함하는, 하드코트(hardcoat) 조성물.

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

삭제

### 청구항 16

삭제

### 청구항 17

삭제

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

삭제

### 청구항 20

삭제

### 청구항 21

삭제

### 청구항 22

삭제

### 청구항 23

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

## 배경 기술

[0001]

관련 출원과의 상호 참조

[0002]

본 출원은, 그 개시 내용이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2012년 8월 23일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/526470호의 이익을 주장한다.

[0003]

본 발명은 저-응력(low-stress) 중합성 조성물에서 사용하기 위한 신규 부가-단편화제(addition-fragmentation agent)를 제공한다. 자유-라디칼 중합은 전형적으로 단량체가 중합체로 전환될 때 부피 감소를 동반한다. 부피 수축은 경화된(cured) 조성물에서 응력을 생성하고, 미세균열(microcrack) 및 변형(deformation)을 유발한다. 경화된 조성물과 기재 사이의 경계면에 전달된 응력은 접착 파괴를 유발할 수 있고, 경화된 조성물의 내구성에 영향을 미칠 수 있다.

[0004]

본 발명의 부가-단편화제는 중합 공정 동안 절단되고 재형성될 수 있는 불안정한(labile) 가교결합을 포함함으로써 응력 완화를 제공한다. 가교결합 절단은 네트워크 재구성(reorganization)을 허용하고, 중합 응력을 완화하고, 고응력 영역의 전개를 방지하기 위한 메커니즘을 제공할 수 있다. 본 발명의 부가-단편화제는 젤화점(gel point) - 젤화점에서 중합성 조성물이 점성 물질로부터 탄성(elastic) 고체로 전이됨 - 을 지연시킴으로써 응력 완화를 추가로 제공할 수 있다. 중합성 혼합물의 점성이 더 길게 유지될수록, 물질이 유동하는 동안 사용 가능한 시간이 더 길어져서 중합 공정 동안 응력을 완화시키는 작용을 할 수 있다.

[0005]

부가-단편화제는 치과용 조성물, 박막, 하드코트, 복합재, 접착제, 및 응력 감소에 적용되는 다른 용도에서 응용을 갖는 신규한 응력-감소 가교결합제를 제공한다. 또한, 부가-단편화 공정은 추가로 작용화될 수 있는 신규한 중합체를 제공하는 연쇄-전달 사건(chain-transfer event)을 유발한다.

## 발명의 내용

[0006]

본 발명은 하기의 작용기를 갖는 부가-단편화제를 제공한다: 1) 절단되고 재형성되어, 스트레인(strain)을 완화 시킬 수 있는 불안정성 부가-단편화 기(fragmentation group), 2) 자유-라디칼 중합성 기 및 3) 기재의 표면과 결합되는 표면-개질 작용기. 또한, 부가-단편화제는 중합체를 가교결합시킬 수 있다.

[0007]

부가-단편화제를 중합성 단량체 혼합물에 첨가하여 중합-유도 응력을 감소시킬 수 있다. Z가 2개 이상인 실시 형태에서, 이러한 부가-단편화제는 부가-단편화 가교결합제로서 추가로 작용하며, 여기서, 가교결합은 불안정하다. 본 발명은 본 명세서에 추가로 개시된 바와 같이, 화학식 I의 부가-단편화제의 제조 방법을 추가로 제공한다.

[0008]

본 발명은 부가-단편화제 및 1종 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물을 추가로 제공하며, 부가-단편화제는 생성된 중합체의 응력의 감소를 제공한다. 부가-단편화제는 부가-단편화 공정을 통해서 연쇄-전달제로서 작용하는데, 이에 의해서 가교결합은 중합 동안 불안정하며, 연속적으로 절단되고 재형성되어, 중합-기반의 응력의 감소를 제공한다.

[0009]

본 발명은 기재 표면에 결합되거나 이와 회합될 표면-개질 작용기를 갖는 경화성 조성물을 추가로 제공한다. 결과적으로, 본 발명의 경화성 조성물은 자가-결합성이거나 자가-프라이밍(self-priming)이다.

[0010]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이:

[0011]

"아크릴로일"은 일반적인 의미로 사용되고, 제각기 아크릴산의 유도체뿐만 아니라 아민 및 알코올 유도체를 의미하며;

[0012]

"(메트)아크릴로일"은 아크릴로일기 및 메타크릴로일기 둘 모두를 포함하는데; 즉, 에스테르 및 아미드 둘 모두를 포함한다.

[0013]

"경화성"은 코팅가능한 물질이 자유-라디칼 중합, 화학적 가교결합, 방사선 가교결합 등에 의해서 고체, 실질적으로 비-유동성 물질로 변환될 수 있는 것을 의미한다.

[0014]

"알킬"은 직쇄형, 분지형 및 사이클로알킬기를 포함하며, 비치환 알킬기 및 치환된 알킬기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이들에 한정

되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬기는 1가 또는 다가, 즉 1가 알킬 또는 다가 알킬렌일 수 있다.

[0015] "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄형, 분지형 및 환형 알킬기 모두를 포함하며 이때 비치환 및 치환된 알킬기 모두를 갖는다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 후술되는 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유한 하이드로카르빌"의 서브세트이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로포시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬기는 1가 또는 다가, 즉, 1가 헤테로알킬 또는 다가 헤테로알킬렌일 수 있다.

[0016] "아릴"은 5 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 임의의 융합된 고리를 함유할 수 있다. 아릴기의 예에는 폐닐, 나프틸, 바이페닐, 폐난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴기의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴기는 1가 또는 다가, 즉 1가 아릴 또는 다가 아릴렌일 수 있다.

[0017] "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴기를 포함하며, 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴기는 에테르 또는 아미노기와 같은 하나 이상의 카테나형 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬내) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 그러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로포시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0018] [도면의 간단한 설명]

[0019] <도 1>

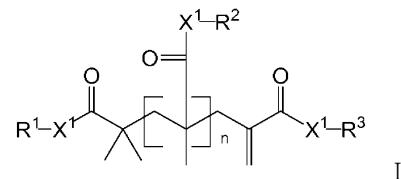
[0020] 도 1은 실시예의 경화성 조성물의 왓츠 수축성(Watts Shrinkage)의 그래프이다.

[0021] 상세한 설명

[0022] 본 발명은 하기의 작용기를 갖는 부가-단편화제를 제공한다: 1) 절단되고 재형성되어 스트레인을 완화시킬 수 있는 불안정성 부가-단편화 기, 2) 자유-라디칼 중합성 기 및 3) 기재의 표면과 결합되는 표면-개질 유기 작용기. 일부 실시형태에서, 부가-단편화제는 중합체를 가교결합시킬 수 있다.

[0023] 부가-단편화기는 중합체 시스템의 가교결합을 가능하게 하며, 여기서, 불안정한 기는 단편에 부가되고, 성장하는 중합체 사슬에 의해 다시 부가되어, 성장하는 중합체 또는 중합체 네트워크에 대한 응력을 감소시킬 수 있다. 이러한 기는 문헌[G. Moad et al., Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polymer*, Vol. 49, No. 5. (03 March 2008), pp. 1079-1131]에 기술된 것들로부터 선택될 수 있다.

[0024] 바람직한 일 실시형태에서, 본 발명은 하기의 화학식의 부가-단편화제를 제공한다:



[0025] [0026] 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 Z<sub>m</sub>-Q-, Y<sub>p</sub>-Q'-, (헤테로)알킬기 또는 (헤테로)아릴기이되, 단, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 하나 이상이 Z<sub>m</sub>-Q-이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 하나 이상이 Y<sub>p</sub>-Q'-이며;

[0027] Q는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 m+1의 원자가를 갖는 유기 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0028] Q'는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 p+1의 원자가를 갖는 유기 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0029] Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

[0030] Y는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 작용기이며;

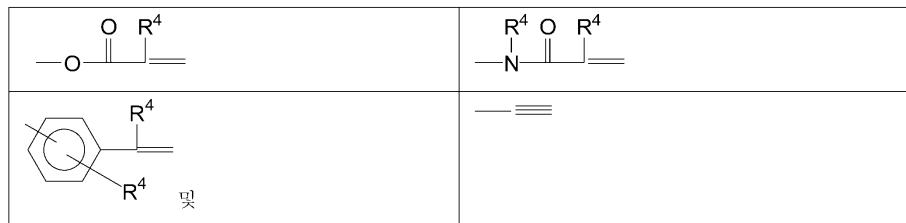
[0031] m은 1 내지 6이고;

[0032] p는 1 또는 2이며;

[0033] 각각의 X<sup>1</sup>은 독립적으로 -O- 또는 -NR<sup>4</sup>-이고, 여기서, R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이며;

[0034] n은 0 또는 1임. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>이 각각 Z<sub>m</sub>-Q- 및 Y<sub>p</sub>-Q'-기 둘 모두를 포함할 수 있으며, 다시 말하면, 중합성 기 및 표면-개질 기가 동일한 "R" 기의 부분임이 추가로 이해될 것이다.

[0035] 본 발명은 상기 화학식 I의 부가-단편화제를 제공한다. 단량체의 에틸렌계 불포화 모이어티(moiety) Z에는 하기 화합물의 제조와 관련하여 보다 완전히 기재된 (메트)아크릴로일, 비닐, 스티렌 및 에티닐을 포함하는, 하기 구조가 포함될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.



[0036]

[0037] 식 중, R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임.

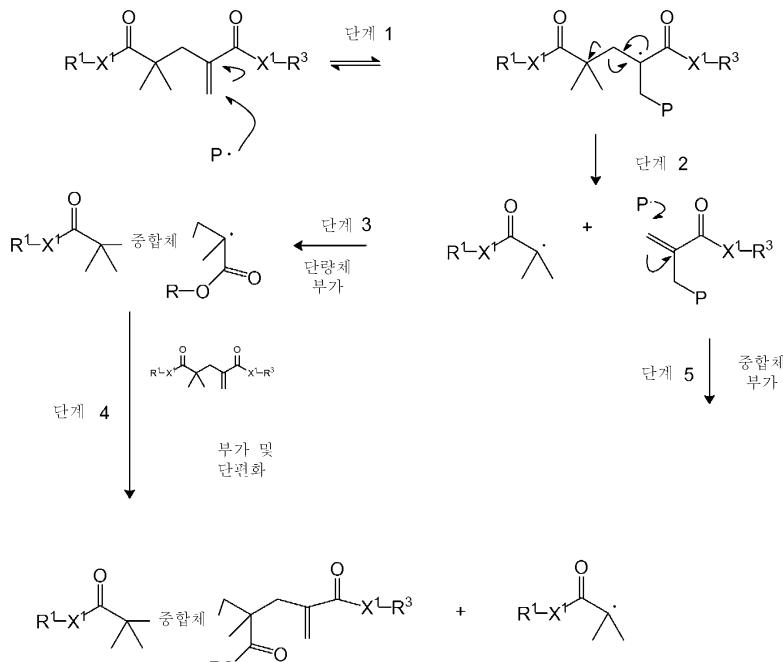
[0038] 추가로 화학식 I과 관련하여, 특히 유용한 Y 기(R<sup>1</sup>-X<sup>1</sup>-기 및 임의로 R<sup>2</sup>-X<sup>1</sup>- 및 R<sup>3</sup>-X<sup>1</sup> 기)는 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 하이드록삼산, 카르복실산 및 아세토아세테이트, 무수물, 아이소니트릴기, 실릴, 다이설피드, 티올, 아미노, 설핀산, 설폰산, 포스핀, 폐놀(카테콜 및 1,2,3-트라이하이드록시 벤젠 유도체 포함) 또는 복소환 방향족 기를 포함한다. 각각의 R<sup>7</sup>기가 알콕시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 -SiR<sub>3</sub><sup>7</sup>의 실릴기로 선택되는 Y가 특히 흥미롭다.

[0039] 부가-단편화제는 하기 반응식 1에 나타내어진 바와 같은 부가 단편화 경로를 따르는 것으로 여겨진다. 이 반응식에서, n이 0인 화학식 I의 가교결합제가 나타나 있다. 단계 1에서, 자유 라디칼 종 P·가 가교결합제에 부가된다. 이어서, 가교결합제는 단계 2에 나타내어진 바와 같이 단편화되어 안정한 α-카르보닐 3차 라디칼 및 자유 라디칼 종 P·의 잔기를 지니는 α, β-불포화 에스테르를 형성한다. 이러한 α, β-불포화 에스테르는 단계 5에 나타내어진 바와 같이 라디칼 부가를 겪을 수 있다. 라디칼 부가는 개시제 또는 중합체 라디칼에 의해서 개시될 수 있다.

[0040] 동시에 α-카르보닐 3차 라디칼은 단계 3에 나타내어진 바와 같이 단량체의 중합을 개시할 수 있다. 설명을 위해서, 메타크릴레이트 단량체가 예시되어 있다. 단량체 부가 시, 메타크릴레이트-말단 라디칼 중간체가 생성된다. 화학식 1의 가교결합제의 존재 하에서 (단계 4에 나타내어진 바와 같이) 3차 라디칼을 산출하는 부가 및 단편화 모두가 발생한다.

[0041]

## 반응식 1.



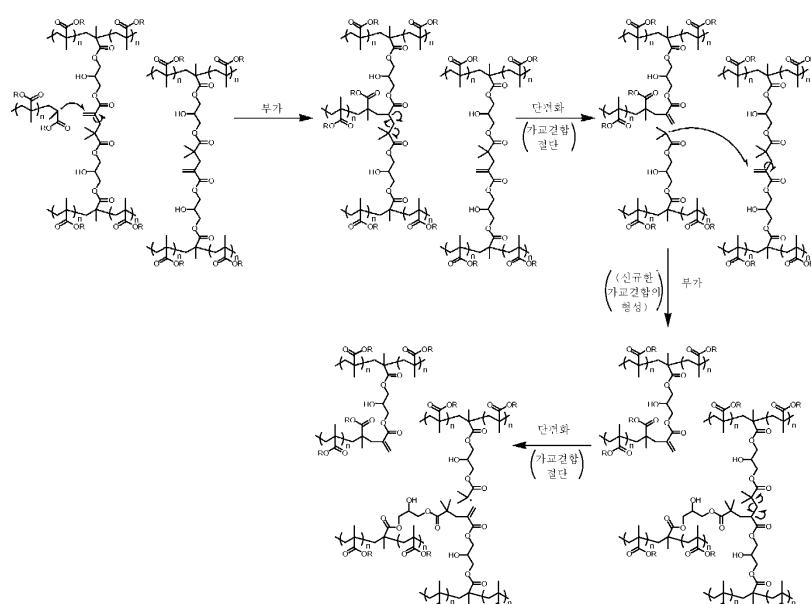
[0042]

[0043]

하기 반응식 2에 나타내어진 바와 같이, 부가-단편화 가교결합체는 응력 완화를 위한 잠재적인 다수의 메커니즘을 제공한다. 단순화된 메타크릴레이트 중합체는 부가 단편화 가교결합체의 2개의 "Z" 기에 의해서 가교결합되어 있는 것으로 나타나 있다. 에틸렌계 불포화 Z 기들 간의 결합은 불안정한 가교결합을 형성할 것이다. 부가-단편화 가교결합체의 단편화는 가교결합 절단을 위한 메커니즘을 제공한다. 불안정한 가교결합의 절단은 특히 높은 응력 영역에서 중합체 네트워크가 이완 또는 재구성하는 것을 허용하여, 응력 완화를 위한 잠재적인 메커니즘을 제공할 수 있다.

[0044]

반응실 2



[0045]

[0046]

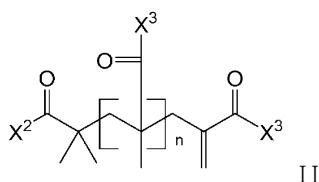
응력 완화는 또한 부가-단편화 물질의 존재 하에서 약화된 반응 속도(더 느린 경화 속도)의 결과일 수 있다. 부가-단편화 가교결합체에 대한 라디칼의 부가는 잠재적으로 긴 수명의 3차 라디칼(단계 1의 생성물, 반응식 1)을 생성한다. 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 출발 물질로 다시 되돌아가거나, 단량체에 부가되거나 또는 단편화될 수 있다. 단편화, 레트로(retro)-부가 및 단량체 부가가 부가에 비해서 느리면, 중간체 3차 라디칼은 비교적 긴 수명일 것이다. 이어서, 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 라디칼 저장소로서 작용할 것이고, 이것

은 전체 중합 공정을 느리게 할 것이다. 약화된 경화 속도는 점성 물질로부터 탄성 고체로의 물질의 전이를 지연시켜서, 겔화점을 지연시킬 수 있다. 겔화 후 수축(post-gel shrinkage)은 응력 전개에 매우 중요한 인자이기 때문에; 약간이라도 겔화점을 지연시키는 것은 경화 공정 동안 추가의 시간에 물질이 유동하게 함으로써 응력 완화를 유발할 수 있다. 따라서, 심지어는 단일 Z기를 갖는 화학식 I의 화합물을 사용하여 중합 응력을 감소시킬 수 있다.

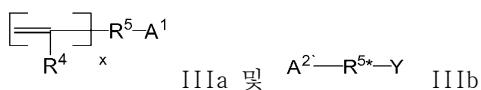
[0047] 화학식 I의 화합물은 치환(substitution), 대체(displacement) 또는 축합 반응에 의해서 (메트)아크릴레이트 이량체 및 삼량체로부터 제조될 수 있다. 출발 (메트)아크릴레이트 이량체 및 삼량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,547,323호(Carlson)의 방법을 사용하여, 자유 라디칼 개시제 및 코발트(II) 착물 촉매의 존재 하에서 (메트)아크릴로일 단량체의 자유 라디칼 부가에 의해서 제조될 수 있다. 대안적으로, (메트)아크릴로일 이량체 및 삼량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,886,861호(Janowicz) 또는 미국 특허 제5,324,879호(Hawthorne)의 방법을 사용하여 코발트 킬레이트 착물을 사용하여 제조될 수 있다. 어느 한 공정에서, 반응 혼합물은 이량체, 삼량체, 고급 올리고머 및 중합체의 착물 혼합물을 함유할 수 있고, 목적하는 이량체 또는 삼량체는 증류에 의해서 혼합물로부터 분리될 수 있다.

[0048] 화학식 I과 관련하여, 필수적인 에틸렌계 불포화 "Z"기는 부가, 축합, 치환 및 대체 반응을 비롯한 수단에 의해서 (메트)아크릴로일 이량체 또는 삼량체에 혼입될 수 있다. 일반적으로, (메트)아크릴로일 이량체 또는 삼량체의 아실기 중 하나 이상에는 화학식 I의  $Z-Q-X^1-$ 기가 제공된다.

[0049] 보다 구체적으로, 하기 화학식 II의 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 IIIa 및 화학식 IIIb의 공반응성 화합물들과 반응한다:



[0050]



[0051]

식 중,  $X^2$ 는 친전자성(electrophilic) 또는 친핵성(nucleophilic) 작용기를 포함하고,

[0052]

$X^3$ 은  $X^2$ ,  $X^1-R^2$  또는  $X^1-R^3$ 이며,

[0053]

$n$ 은 0 또는 1이고,

[0054]

$A^1$  및  $A^2$ 는 각각 작용기  $X^2$ 와 공반응성인 작용기이며,  $R^4$ 는 수소,  $C_1$  내지  $C_4$  알킬기이고,  $R^5$  및  $R^{5*}$ 는 각각 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 반응성 작용기  $A^1$  및  $A^2$ 에 연결하는 2가 또는 3가 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이며,  $x$ 는 1 또는 2임. 반응의 결과로서, 부가-단편화제에는 자유-라디칼 중합성 기 Z 및 표면-개질 작용기 Y 둘 모두가 제공된다. 화학식 IIIa 및 IIIb의 화합물과의 반응이 동시에 또는 순차적으로 이루어질 수 있으며, 반응물질의 입체화학은 생성되는 부가-단편화제가 평균하여 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 기 Z 및 적어도 하나의 표면-개질 작용기 Y를 갖도록 선택되는 것이 이해될 것이다.

[0055]

바람직하게는, 화학식 II의 화합물은 화학식 IIIa의 화합물과 반응성이며, 여기서,  $A^1$ 은 에폭시 또는 아지리딘 작용기를 포함한다. 반응 산물은 필수 자유-라디칼 중합성 기 Z에 더하여, 추가로 작용화되어 필수 표면-개질 작용기 Y를 제공할 수 있는 하이드록실기 또는 아민기를 갖는다.

[0056]

보다 구체적으로,  $R^5$  및  $R^{5*}$ 는 각각 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 공반응성 작용기 A에 연결하는 2가 또는 3가 연결기이고, 바람직하게는 34개 이하, 바람직하게는 18개 이하, 보다 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자, 및 선택적으로 산소 및 질소 원자, 선택적인 카테나형 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄 및 카르보네이트 기를 함유한다.  $R^5$  또는  $R^{5*}$ 가 단일 결합이 아닌 경우,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^4-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-PO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-NR^4-CO-$

,  $\text{NR}^4\text{-CO-O-}$ ,  $\text{NR}^4\text{-CO-NR}^4\text{-}$ ,  $\text{-R}^6\text{-}$  및 이들의 조합, 예컨대  $\text{-CO-O-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-CO-NR}^4\text{-R}^6\text{-}$ , 및  $\text{-R}^6\text{-CO-O-R}^6\text{-}$ 으로부터 선택될 수 있다.

[0058] 여기서, 각각의  $\text{R}^4$ 는 수소,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬기, 또는 아릴기이고, 각각의  $\text{R}^6$ 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원의 사이클로알킬렌기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족기이며;  $\text{A}^1$ 은 자유 라디칼 중합성 작용기 "Z"의 혼입을 위해 공반응성 작용기와 반응할 수 있는 반응성 작용기이며,  $\text{A}^2$ 는 표면-개질 작용기 "Y"의 혼입을 위해 공반응성 작용기와 반응할 수 있는 반응성 작용기이다.

[0059] 화학식 II의  $\text{X}^2$  기와 화학식 III의  $\text{A}^1$ 기 간의 반응은 화학식 I의  $\text{Z}_m\text{-Q-X}^1\text{-}$  모이어티를 형성할 것이며, 이에 따라, Q는

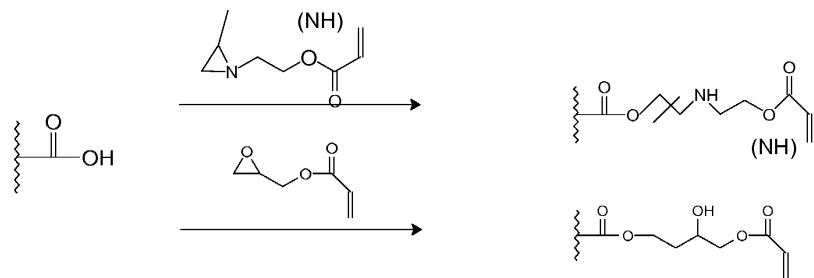
[0060]  $\text{-R}^5\text{-A-X}^2\text{*}$ -로 정의될 수 있으며, 여기서,  $\text{A}^1\text{*-X}^2\text{*}$ -는 상기 기재된 바와 같이,  $\text{A}^1$ 과  $\text{X}^2$  사이에 형성된 결합임이 이해될 것이다. 따라서, Q는 단일 결합 또는 2가 연결 (헤테로)하이드로카르빌기로서 정의될 수 있다. 보다 구체적으로, Q는 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 공반응성 작용기 A에 연결하는 2가 연결기이며, 바람직하게는 34개 이하, 바람직하게는 18개 이하, 보다 바람직하게는 10개 이하의 탄소, 및 선택적으로 산소 및 질소 원자, 선택적인 카테나형 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄 및 카르보네이트기를 함유한다. Q가 단일 결합이 아닌 경우, 이는  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{-NR}^4\text{-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-}$ ,  $\text{-PO}_2\text{-}$ ,  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-OCO-}$ ,  $\text{-R}^6\text{-}$  및 이들의 조합, 예를 들어,  $\text{NR}^4\text{-CO-NR}^4\text{-}$ ,  $\text{NR}^4\text{-CO-O-}$ ,  $\text{NR}^4\text{-CO-NR}^4\text{-CO-O-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-CO-NR}^4\text{-R}^6\text{-}$  및  $\text{-R}^6\text{-CO-O-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-O-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-S-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-NR}^4\text{-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-PO}_2\text{-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-CO-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-OCO-R}^6\text{-}$ ,  $\text{-NR}^4\text{-CO-R}^6\text{-}$ ,  $\text{NR}^4\text{-R}^6\text{-CO-O-}$ ,  $\text{NR}^4\text{-CO-NR}^4\text{-}$ ,  $\text{-R}^6\text{-}$ 으로부터 선택될 수 있으되, 단, Q-Z는 퍼옥시드 결합, 즉,  $\text{O-O}$ ,  $\text{N-O}$ ,  $\text{S-O}$ ,  $\text{N-N}$ ,  $\text{N-S}$  결합을 함유하지 않으며, 여기서, 각각의  $\text{R}^4$ 는 수소,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬기 또는 아릴기이며, 각각의  $\text{R}^6$ 은 1 내지 6개 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원 사이클로알킬렌기 또는 6 내지 16개 탄소 원자를 갖는 2가 아릴렌기이다.

[0061] 유사하게, 화학식 II의  $\text{X}^2$  기와 화학식 IIIb의  $\text{A}^2$  기 간의 반응은 화학식 I의  $\text{Y}_p\text{-Q}'\text{-}$  모이어티를 형성할 것이다.

[0062] 화학식 I에 관하여, 특히 유용한 Z 기( $\text{R}^1\text{-X}^1\text{-}$  기 및 임의로  $\text{R}^2\text{-X}^1\text{-}$  기)는  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C(O)-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C(O)-O-CH}_2\text{-CH(O-OC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C(O)-O-CH(CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C(O)-O-CH}_2\text{-CH(O-(O)C-N(H)-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-(O)C(CH}_3\text{)C=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(H)C(O)-O-(CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)C(O)-O-CH}_2\text{-CH(O-(O)C-N(H)-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-(O)C(CH}_3\text{)C=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH(O-(O)C-N(H)-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-(O)C(CH}_3\text{)C=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C(H)C(O)-O-(CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-CH(O-O-C(H)=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ , 및  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH(O-(O)C-N(H)-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-(O)C(CH}_3\text{)C=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-}$ 를 포함한다.

[0063] 바람직하게는, 화학식 II의 화합물은 반응식 III에 예시된 바와 같이, 아지리딘- 또는 에폭시-작용성 (메트)아크릴로일과 반응한다. 도시된 것과 상이한 이성체가 개화 반응으로부터 생성될 수 있음을 이해할 것이다. 반응식 III에서, 횡(transverse) 메틸기는 인접한 탄소 원자 중 하나에 부착된 것을 나타낸다. 이어서, 각각 아민 또는 하이드록실기를 갖는 예시된 산물에는 화학식 IIb:  $\text{A}^2\text{-R}^5\text{-Y}$ 의 화합물과의 반응에 의해 표면-개질 작용기가 제공될 수 있다. 예를 들어, 예시된 산물에는 실릴알킬아이소시아네이트와의 반응에 의해 실릴 표면-개질기가 제공될 수 있다. 메틸아지리딘과의 반응은 아크릴레이트 및 아크릴아미드 생성물의 혼합물을 생성할 수 있음을 또한 주목해야 한다.

[0064]

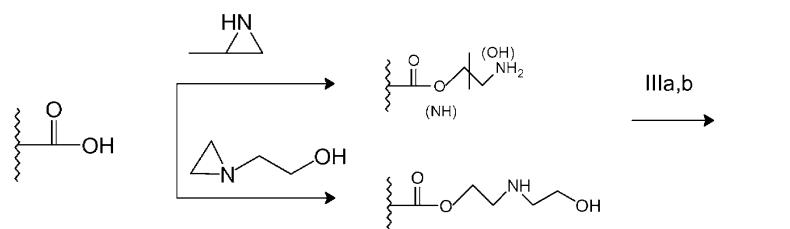
반응식 III

[0065]

[0066]

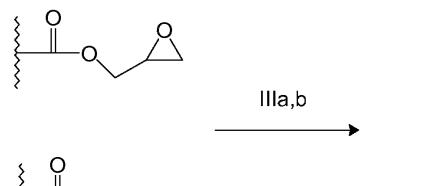
덜 바람직하게는, 화학식 II의 화합물이 아지리딘- 또는 에폭시-작용성 화합물과 반응하여, 반응식 IV에 예시된 바와 같이 중간체 작용기를 형성한다. 반응식에서, 산물은 추가로 작용화되어, 필수 자유 라디칼 중합성 기 Z 및 표면 개질 기 Y를 제공한다. 즉, 이용가능한 하이드록실 및/또는 아미노기의 일부는 화학식 IIIa의 화합물로 작용화되고, 일부는 화학식 IIIb의 화합물로 작용화된다. 대안적으로, 에폭시- 또는 아지리딘-작용성 중합체는 화학식 IIIa 또는 IIIb의 친핵성 화합물로 추가로 작용화되어 화학식 I의 화합물을 생성할 수 있다.

[0067]

반응식 IV

[0068]

또는



[0069]

유용한 반응성 (및 공반응성) 작용기( $X^2$  및 화학식 IIIa 및 IIIb의 것들)에는 하이드록실, 2차 아미노, 옥사졸리닐, 옥사졸로닐, 아세틸아세토네이트, 카르복실, 아이소시아네이트, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드 및 사이클릭 무수물 기가 포함된다. (메트)아크릴레이트 이량체/삼량체의 반응성 작용기가 아이소시아네이트 작용기인 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 1차 또는 2차 아미노 또는 하이드록실기를 포함한다. 반응성 작용기가 하이드록실기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 카르복실, 에스테르, 아실 할라이드, 아이소시아네이트, 에폭시, 무수물, 아즈락토닐 또는 옥사졸리닐기를 포함한다. 반응성 펜던트 작용기가 카르복실기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 하이드록실, 아미노, 에폭시, 아이소시아네이트, 또는 옥사졸리닐기를 포함한다. 가장 일반적으로, 반응은 친핵성 작용기와 친전자성 작용기 간의 반응이다.

[0072]

공반응성 작용기를 갖는 화학식 IIIa의 유용한 화합물의 대표적인 예는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2,3-다이하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스티렌; 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어, 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-아이소프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환된 화합물, 예를 들어, (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아네이트-치환된 화합물, 예를 들어, 아이소시아네이토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아네이토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트;

에폭시-치환된 화합물, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아지리디닐-치환된 화합물, 예를 들어, N-아크릴로일아지리딘 및 1-(2-프로페닐)-아지리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어, (메트)아크릴로일 클로라이드를 포함한다.

[0073] 화학식 IIIa의 대표적인 하이드록시-치환된 작용성 화합물에는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 하이드록시알킬 아크릴아미드, 예컨대 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필메틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 4-하이드록시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3-아크릴로일옥시페놀, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판 (또한 비스페놀 A 모노아크릴레이트라 지칭됨), 2-프로핀-1-올, 및 3-부틴-1-올이 포함된다.

[0074] 화학식 IIIa의 대표적인 아미노기-치환된 작용성 화합물에는 2-메틸 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 4-아미노사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, N-(3-아미노페닐) (메트)아크릴아미드, N-(메트)아크릴로일에틸렌다이아민, 및 4-아미노페닐-4-아크릴아미도페닐술폰이 포함된다.

[0075] 화학식 IIIa의 대표적인 아즈락툰기-치환된 작용성 화합물에는 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4-메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-아이소프로페닐-1,3-옥사졸린-5-온; 2-아이소프로페닐-4-메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4-4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-아이소프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4-메틸-4-에틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-아이소프로페닐-3-옥사-1-아자[4.5]스피로데크-1-엔-4-온; 2-에테닐-5,6-다이하이드로-4H-1,3-옥사진-6-온; 2-에테닐-4,5,6,7-테트라하이드로-1,3-옥사제핀-7-온; 2-아이소프로페닐-5,6-다이하이드로-5,5-다이(2-메틸페닐)-4H-1,3-옥사진-6-온; 2-아크릴로일옥시-1,3-옥사졸린-5-온; 2-(2-아크릴로일옥시)에틸-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4,5-다이하이드로-6H-1,3-옥사진-6-온; 및 2-에테닐-4,5-다이하이드로-4,4-다이메틸-6H-1,3-옥사진-6-온이 포함된다.

[0076] 화학식 IIIa의 대표적인 옥사졸리닐기-치환된 작용성 화합물에는 2-비닐-2-옥사졸린, 2-아이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-(5-헥세닐)-2-옥사졸린, 2-아크릴옥시-2-옥사졸린, 2-(4-아크릴옥시페닐)-2-옥사졸린, 및 2-메타크릴옥시-2-옥사졸린이 포함된다.

[0077] 화학식 III의 대표적인 아세토아세틸기-치환된 작용성 화합물에는 2-(아세토아세톡시)에틸 아크릴레이트가 포함된다.

[0078] 화학식 IIIa의 대표적인 카르복실기-치환된 작용성 화합물에는 (메트)아크릴산, 3-(메트)아크릴로일옥시-프로피온산, 4-(메트)아크릴로일옥시-부티르산, 2-(메트)아크릴로일옥시-벤조산, 3-(메트)아크릴로일옥시-5-메틸 벤조산, 4-(메트)아크릴로일옥시메틸-벤조산, 프탈산 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시-에틸]에스테르, 2-부틴산, 및 4-펜틴산이 포함된다.

[0079] 화학식 IIIa의 대표적인 아이소시아네이트기-치환된 작용성 화합물에는 2-아이소시아네이토에틸 (메트)아크릴레이트, 3-아이소시아네이토프로필 (메트)아크릴레이트, 4-아이소시아네이토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-아이소시아네이토스티렌, 2-메틸-2-프로페노일 아이소시아네이트, 4-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시카르보닐아미노) 페닐아이소시아네이트, 알릴 2-아이소시아네이토에틸에테르, 및 3-아이소시아네이토-1-프로펜이 포함된다.

[0080] 화학식 IIIa의 대표적인 에폭시기-치환된 작용성 화합물에는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 티오글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3-(2,3-에폭시프로포시)페닐 (메트)아크릴레이트, 2-[4-(2,3-에폭시프로포시)페닐]-2-(4-(메트)아크릴로일옥시-페닐)프로판, 4-(2,3-에폭시프로포시)사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2,3-에폭시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 3,4-에폭시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0081] 화학식 IIIa의 대표적인 아지리디닐기-치환된 작용성 화합물에는 N-(메트)아크릴로일아지리딘, 2-(1-아지리디닐)에틸 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리디닐)부틸 아크릴레이트, 2-[2-(1-아지리디닐)에톡시]에틸 (메트)아크릴레이트, 2-[2-(1-아지리디닐)에톡시카르보닐아미노]에틸 (메트)아크릴레이트, 12-[2-(2,2,3,3-테트라메틸-1-아지리디닐)에톡시카르보닐아미노] 도데실 (메트)아크릴레이트, 및 1-(2-프로페닐)아지리딘이 포함된다.

[0082] 화학식 IIIa의 대표적인 아실 할라이드기-치환된 작용성 화합물에는 (메트)아크릴로일 클로라이드, α-클로로 (메트)아크릴로일 클로라이드, (메트)아크릴로일옥시아세틸 클로라이드, 5-헥세노일 클로라이드, 2-(아크릴로일옥시) 프로피오닐 클로라이드, 3-(아크릴로일티옥시) 프로피오닐 클로라이드, 및

3-(N-아크릴로일-N-메틸아미노) 프로피오닐 클로라이드가 포함된다.

[0083] 대표적인 무수물 기-치환된 작용성 단량체에는 말레산 무수물, (메트)아크릴산 무수물, 이타콘산 무수물, 3-(메트)아크릴로일옥시프탈산 무수물, 및 2-(메트)아크릴옥시사이클로헥산다이카르복실산 무수물이 포함된다.

[0084] 반응성 작용기를 갖는 바람직한 에틸렌계 불포화 화합물("작용성 아크릴 화합물")은 하이드록시알킬 아크릴레이트, 예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스티렌; 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어, 2-에테닐-1,3-옥사졸린-1,3-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환된 화합물, 예를 들어, (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아네이토-치환된 화합물, 예를 들어, 아이소시아네이토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아네이토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환된 화합물, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아자리디닐-치환된 화합물, 예를 들어, N-아크릴로일아자리딘 및 1-(2-프로페닐)-아자리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어, (메트)아크릴로일 클로라이드를 포함한다.

[0085] 화학식 IIIb에 관하여, 반응성 기 A<sup>2</sup>는 상기 기재된 것들로부터 선택될 수 있다. Y는 경화성 조성물이 배치되는 기재(예를 들어, 테이프의 배킹, 금속 표면, 유리, 글래스 클로스(glass cloth), 또는 Y 기가 친화성을 나타내는 임의의 표면)와 상호작용하는(즉, 물리적으로 또는 화학적으로 상호작용하는(예를 들어, 공유적 또는 이온성 상호작용일 수 있음)) 표면-개질기이다. 일부 실시형태에서, Y는 티올기(-SH), 모노포스페이트기, 포스포네이트 또는 포스폰산기(-P(O)(OH)<sub>2</sub>), 하이드록삼산기(-C(O)NHOH), 카르복실산기(-C(O)OH), 세핀산 또는 세핀산기, 포스핀기, 폐놀기(카테콜 및 1,2,3-트라이하이드록시 벤젠 유도체 포함), 아민, 아이소니트릴기, 실릴기, 다이설피드기(-S-S-) 또는 복소환 방향족 기(예를 들어, 벤조트라이아졸릴 티아조일, 벤즈이미다졸릴 또는 피리디닐)이다.

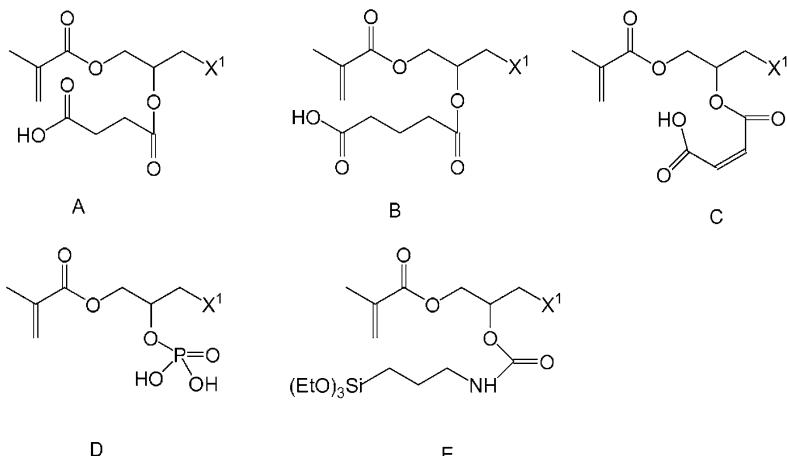
[0086] 더욱 바람직하게는, Y는 티올기, 모노포스페이트기, 포스포네이트기, 카르복실산기, 실릴기 또는 벤조트라이아졸기이다. 산화알루미늄 표면에 대하여, 바람직하게는 Y는 포스폰산기(-P(O)(OH)<sub>2</sub>), 하이드록삼산기(-C(O)NHOH) 또는 카르복실산기(-C(O)OH)를 포함한다. 산화철 또는 강철 기재에 대하여, 바람직하게는 Y는 하이드록삼산기(-C(O)NHOH)를 포함한다. 산화구리에 대하여, 바람직하게는 Y는 하이드록삼산기(-C(O)NHOH), 티올기(-SH), 모노포스페이트기, 포스포네이트 또는 포스폰산기, 트라이아졸릴기, 티아졸릴기, 벤즈이미다졸릴기 또는 피리디닐기를 포함한다. 산화규소 또는 유리에 대하여, 바람직하게는 Y는 화학식 -SiR<sup>7</sup><sub>3</sub>의 실릴기이며, 여기서, 각 R<sup>7</sup>기는 알콕시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 독립적으로 선택된다. 금, 구리 및 은에 대하여, 바람직하게는 Y는 티올기(-SH) 또는 다이설피드기(-S-S-)이다. 백금에 대하여, 바람직하게는 Y는 피리디닐 또는 포스핀기를 포함한다.

[0087] 화학식 II의 화합물에는 단순 에스테르 또는 아미드 이외에, 다른 친핵성 또는 친전자성 작용기가 제공될 수 있음을 또한 이해할 것이다. 친전자성 또는 친핵성 작용기를 포함하는 화학식 II의 X<sup>2</sup> 기와 관련하여, X<sup>2</sup>는 -OH, -Cl, -Br, -NR<sup>4</sup>H, -R<sup>6</sup>-NCO, -R<sup>6</sup>-SH, -R<sup>6</sup>-OH, -R<sup>6</sup>-NR<sup>4</sup>H, -R<sup>6</sup>-Si(OR<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, -R<sup>6</sup>-할라이드, -R<sup>6</sup>-아자리딘, -R<sup>6</sup>-에폭시, -R<sup>6</sup>-N<sub>3</sub>, -R<sup>6</sup>-무수물, -R<sup>6</sup>-석시네이트, -R<sup>6</sup>-NR<sup>4</sup>H, 및 다른 친전자성 또는 친핵성 작용기로부터 선택될 수 있으며,

[0088] 여기서, 각각의 R<sup>6</sup>은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원의 사이클로알킬렌기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 기이다. R<sup>6</sup>은 에테르, 아민, 티오에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 및 우레탄 작용기, 예를 들어 R<sup>6</sup>-NH-CO-O-R<sup>6</sup>-NCO를 비롯한 하나 이상의 사슬내 작용기로 치환될 수 있고, 여기서, R<sup>6</sup>'는 R<sup>6</sup>과 같이 정의된다. R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이다.

[0089] 이전에 기재된 바와 같이, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 기 중 하나 이상은 중합성 기 "Z" 및 표면-개질기 "Y" 둘 모두를 포함할 수 있다. 이들 실시형태의 예시적인 예에는 하기의 구조 A 내지 E가 포함된다. 이러한 구조가 화학식 II의 (메트)아크릴로일 화합물과 화학식 IIIa의 에폭시-작용성 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트의 반응에 이어서, 생성된 하이드록실(에폭시기의 개환으로부터의 것)이, 화합물 A 내지 C에 대해서는 다이아실 화합물 또는 사이클릭 무수물로 작용화되거나, 화합물 D에 대해서는 POCl<sub>3</sub>로 작용화되고 가수분해로 이어지

거나, 화합물 E에 대해서는 실릴-작용성 아이소시아네이트로 작용화됨으로써 제조될 수 있는 것이 명백할 것이다.



[0090]

[0091]

본 발명은 (메트)아크릴레이트 단독중합체 및 공중합체를 제조하기 위한, 화학식 I의 부가-단편화제, 및 1종 이상의 중합성 단량체, 예컨대 아크릴레이트 에스테르, 아미드, 및 산을 비롯한 (메트)아크릴로일 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 추가로 제공한다. 일반적으로, 화학식 I의 부가-단편화제는 단량체 총 100 중량부를 기준으로, 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용된다.

[0092]

(메트)아크릴레이트 중합체를 제조하는데 유용한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 알코올이 1 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 비-3차(non-tertiary) 알코올의 단량체 (메트)아크릴 에스테르이다.

[0093]

(메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 하나와 비-3차 알코올, 예를 들어, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜тан올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤 등의 에스테르를 포함한다. 일부 실시형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올의 에스테르, 또는 이들의 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 조합이 적합하다. 일부 실시형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 자원으로부터 유도된 알코올, 예를 들어, 2-옥탄올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤의 에스테르이다.

[0094]

일부 실시형태에서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 25°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상의 T<sub>g</sub>를 갖는 고 T<sub>g</sub> 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 적합한 단량체의 예에는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0095]

(메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 중합제를 제조하는데 사용되는 단량체 함량 총 100 부를 기준으로 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 양으로 존재한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 단량체 함량 총 100 중량부를 기준으로, 90 내지 95 중량부의 양으로 존재한다. 고 T<sub>g</sub> 단량체가 포함될 경우, 공중합체는 30 중량부 이하, 바람직하게는 20 중량부 이하의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 성분을 포함할 수 있다.

[0096]

중합체는 산 작용성 단량체를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서, 산 작용기는 산 그 자체, 예컨대 카르복실산일 수 있거나, 또는 일부는 그의 염, 예컨대 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 셀론산, 에틸렌계 불포화 포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선

택되는 것을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 이러한 화합물의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산,  $\beta$ -카르복시에틸(메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 살폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판살폰산, 비닐포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들을 포함한다.

[0097] 산 작용성 공중합체의 산 작용성 단량체는, 이들의 입수가능성 때문에, 일반적으로 에틸렌계 불포화 카르복실산, 즉, (메트)아크릴산으로부터 선택된다. 더욱 더 강한 산이 요구될 때는, 산성 단량체는 에틸렌계 불포화 살폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산을 포함한다. 산 작용성 단량체는, 단량체 총 100 중량부를 기준으로 일반적으로 0.5 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.

[0098] 중합체는 극성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 공중합체를 제조하는데 유용한 극성 단량체는 얼마간 유용성(oil soluble)임과 동시에 수용성이며, 그 결과 극성 단량체가 애멸전 중합에서 수상(aqueous phase)과 유상(oil phase) 사이에 분포된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 단량체"는 산 작용성 단량체를 제외한다.

[0099] 적절한 극성 단량체의 대표적인 예로는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트; N-비닐피롤리돈; N-비닐카프로락탐; 아크릴아미드; 모노- 또는 다이-N-알킬 치환된 아크릴아미드; t-부틸 아크릴아미드; 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드; N-옥틸 아크릴아미드; 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트를 포함하는 폴리(알콕시알킬)(메트)아크릴레이트; 비닐 메틸 에테르를 포함하는 알킬 비닐 에테르; 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 한정되지 않는다. 바람직한 극성 단량체는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리디논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 극성 단량체는 단량체 총 100 중량부를 기준으로, 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

[0100] 중합체는 비닐 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 사용될 때, (메트)아크릴레이트 중합체에 유용한 비닐 단량체는 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어,  $\alpha$ -메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 비닐 단량체는 산 작용성 단량체, 아크릴레이트 에스테르 단량체 및 극성 단량체를 제외한다. 이러한 비닐 단량체는 일반적으로 단량체 총 100 중량부를 기준으로, 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용된다.

[0101] 조성물의 응집 강도를 증가시키기 위하여, 다작용성(메트)아크릴레이트를 중합성 단량체의 블렌드 내로 혼입시킬 수 있다. 다작용성 아크릴레이트는 애멸전 중합 또는 시립 중합에 특히 유용하다. 유용한 다작용성(메트)아크릴레이트의 예에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예컨대 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부탄다이엔다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레тан 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 다작용성(메트)아크릴레이트의 양 및 아이덴티티(identity)는 접착제 조성물의 용도에 따라 조정된다. 전형적으로, 다작용성(메트)아크릴레이트는 접착제 조성물의 총 건조 중량을 기준으로, 5 부 미만의 양으로 존재한다. 더욱 구체적으로는, 가교결합제가, 접착제 조성물의 단량체 총 100부를 기준으로, 0.01 내지 5부, 바람직하게는 0.05 내지 1부의 양으로 존재할 수 있다.

[0102] 이러한 실시형태에서, 공중합체는 단량체 총 100 중량부를 기준으로

[0103] i. 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0104] ii. 0 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

[0105] iii. 0 내지 15 중량부의 비-산 작용성(non-acid functional) 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

[0106] iv. 0 내지 5 부의 비닐 단량체;

[0107] v. 0 내지 5 부의 다작용성(메트)아크릴레이트;

[0108] vi. 0 내지 5 부의 중합성 광개시제를 포함할 수 있다.

[0109] 조성물은 열 개시제 또는 광개시제로 중합될 수 있다. 임의의 기존의 자유 라디칼 개시제가 초기 라디칼 생성에 사용될 수 있다. 적합한 열 개시제의 예에는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 다이벤조일 퍼옥사

이드, 다이라우릴 페옥사이드, 사이클로헥산 페옥사이드, 메틸 에틸 케톤 페옥사이드, 하이드로페옥사이드, 예를 들어 tert-부틸 하이드로페옥사이드 및 쿠멘 하이드로페옥사이드, 다이사이클로헥실 페옥시다이카르보네이트, 2,2,-아조-비스(아이소부티로니트릴), 및 t-부틸 페벤조에이트가 포함된다. 상업적으로 입수가능한 열 개시제의 예에는 바조(VAZO)<sup>TM</sup> 67(2,2'-아조-비스(2-메틸부티로니트릴)), 바조<sup>TM</sup> 64(2,2'-아조-비스(아이소부티로니트릴)) 및 바조<sup>TM</sup> 52(2,2'-아조-비스(2,2-다이메틸발레로니트릴))을 비롯하여 바조 상표명 하에 듀폰 스페셜티 케미컬(DuPont Specialty Chemical)(미국 델라웨어주 월밍تون 소재)로부터 입수가능한 개시제, 및 엘프 아토켐 노쓰 아메리카(Elf Atochem North America)(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 루시돌(Lucidol)<sup>TM</sup> 70 하에 입수가능한 개시제가 포함된다.

[0110] 유용한 광개시제는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르; 치환된 아세토페논, 예를 들어, 이르가큐어(Irgacure)<sup>TM</sup> 651 광개시제(시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))로 입수가능한 2,2-다이메톡시아세토페논, 에사큐어(Esacure)<sup>TM</sup> KB-1 광개시제(미국 펜실베이니아주 웨스트체스터 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.))로 입수가능한 2,2 디아메톡시-2-페닐-1-페닐에탄온, 및 디아메톡시하이드록시아세토페논; 치환된 α-케톨, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시 프로페오페논; 방향족 설포닐 클로라이드, 예컨대 2-나프탈렌-설포닐 클로라이드; 및 광활성 옥심, 예컨대 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시-카르보닐)옥심을 포함한다. 이들 중 치환된 아세토페논이 특히 바람직하다.

[0111] 개시제는 부가-단편화 가교결합제에 대한 자유 라디칼 부가를 촉진시키기에 유효한 양으로 사용되며 그 양은 예를 들어, 개시제의 유형 및 중합체 분자량 및 목적하는 작용화도에 따라서 달라질 것이다. 개시제는 단량체 총 100 중량부를 기준으로, 약 0.001 중량부 내지 약 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0112] 경화성 조성물은 또한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예에는 점착부여제(tackifier)(예를 들어, 로진 에스테르, 테르펜, 페놀, 및 지방족, 방향족 또는 지방족 및 방향족 합성 탄화수소 수지의 혼합물), 계면활성제, 가소제(물리적 밸포제(blowing agent) 제외), 조핵제(예를 들어, 탈크, 실리카, 또는 TiO<sub>2</sub>), 안료, 염료, 보강제(reinforcing agent), 고체 충전제, 안정화제(예를 들어, UV 안정화제), 및 이들의 조합이 포함된다. 첨가제는 생성되는 경화된 조성물의 목적하는 특성을 얻기에 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 목적하는 특성은 대체로 생성된 중합체 물품의 의도된 응용에 의해 영향을 받는다.

[0113] 일부 실시형태에서, 가교결합성 조성물은 충전제를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 충전제의 총량은 50 wt% 이하, 바람직하게는 30 wt% 이하, 및 더욱 바람직하게는 10 wt% 이하의 충전제이다. 충전제는 당업계에 알려진 바와 같이 매우 다양한 물질 중 하나 이상의 물질로부터 선택될 수 있고, 이에는 유기 및 무기 충전제가 포함된다. 무기 충전제 입자는 실리카, 서브미크론의 실리카, 지르코니아, 서브미크론의 지르코니아 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브(Randklev))에 기술된 유형의 비-유리질 마이크로입자를 포함한다.

[0114] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 산화금속 입자 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(Craig 등), 제7,090,722호(Budd 등), 제7,156,911호(Kangas 등), 및 제7,649,029호(Kolb 등)에서 기술된다.

[0115] 일부 바람직한 실시형태에서, 경화성 조성물은 충전제와 단량체 및/또는 중합체 간의 결합을 강화시키기 위해 유기금속 커플링제로 처리된 나노입자 및/또는 나노클러스터 표면을 포함한다. 유기금속 커플링제는 반응성 경화성 기, 예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐기 등으로 작용화될 수 있으며, 실란, 지르코네이트 또는 티타네이트 커플링제를 포함할 수 있다.

[0116] 적합한 공중합성 유기금속 화합물은 하기 일반식을 가질 수 있다:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$  또는  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{C}=\text{O}\text{OR}'^{\text{21}}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$ ; 식 중, m은 0 또는 1이고, R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이며, R'은 2가 유기 연결기이고, n은 1 내지 3임. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-머캅토프로필트라이메톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

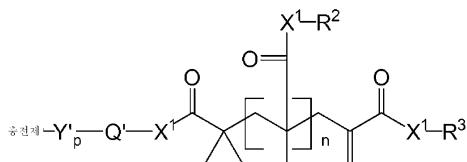
[0117] 예를 들어, (예컨대, 분말 또는 콜로이드성 분산액 형태의) 나노입자에 표면-개질제를 첨가하고 표면-개질제가 나노입자와 반응하도록 하는 것을 비롯한 나노입자의 표면을 개질시키기 위한 다양한 통상적인 방법이 이용가능하다. 다른 유용한 표면-개질 과정은 예를 들어, 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제2,801,185호(Iller), 미국 특허 제4,522,958호(Das 등), 미국 특허 제6,586,483호(Kolb 등)에 기재되어 있다.

[0118] 표면-개질 기는 표면-개질제로부터 유래될 수 있다. 개략적으로, 표면-개질제는 화학식 A-B로 표시될 수 있으

며, 여기서 A 기는 입자의 표면(즉, 실리카 입자의 실란올기)에 부착될 수 있고, B 기는 반응성 또는 비-반응성 작용기이다. 비-반응성 작용기는 시스템 내의 다른 성분(예를 들어, 기재)과 반응하지 않는 것이다 비-반응성 작용기는 입자가 상대적으로 더 극성이 되게 하거나, 상대적으로 덜 극성이 되게 하거나 또는 상대적으로 비극성이 되게 하도록 선택될 수 있다. 일부 실시형태에서, 비-반응성 작용기 "B"는 친수성 기, 예를 들어, 산 기(카르복실레이트, 설포네이트 및 포스포네이트기 포함), 암모늄기 또는 폴리(옥시에틸렌)기 또는 하이드록실기이다. 다른 실시형태에서, "B"는 중합성 수지 도는 단량체와 자유 라디칼 중합할 수 있는 반응성 작용기, 예를 들어, 비닐, 알릴, 비닐옥시, 알릴옥시 및 (메트)아크릴로일을 포함하는 에틸렌계 불포화 중합성 기일 수 있다.

[0119] 이러한 임의의 표면-개질제는, 실리카 나노입자의 표면 작용기(Si-OH 기)의 0 내지 100%, 일반적으로 1 내지 90%(존재할 경우)가 작용화되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 작용기의 수는 실험적으로 결정되며, 여기서, 모든 이용가능한 반응성 부위가 표면 개질제로 작용화되도록 소정량의 나노입자를 과잉의 표면 개질제와 반응시킨다. 그러면 더 작은 백분율의 작용화가 그 결과로부터 계산될 수 있다. 일반적으로 표면 개질제의 양은, 무기 나노입자의 중량에 비해 동일한 중량의 표면 개질제의 최대 2배를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 사용되는 경우, 표면 개질제 대 무기 나노입자의 중량비는 바람직하게는 2:1 내지 1:10이다. 표면-개질 실리카 나노입자가 요망되는 경우, 코팅 조성물로의 혼입 전에 나노입자를 개질시키는 것이 바람직하다.

[0120] 바람직한 일부 실시형태에서, 충전제, 특히 실리카 충전제는 화학식 I의 부가-단편화제로 표면 개질될 수 있다. 따라서, 본 발명은 부가 단편화 단량체-개질 충전제 입자를 제공한다. 이를 표면 개질 충전제 입자는 중합성 혼합물과 배합될 수 있으며, 본 명세서에 기재된 바와 같이 경화될 수 있고, 그 결과 충전제 입자는 경화된 조성물에 혼입된다. 화학식 I과 관련하여, 표면-개질 입자 충전제는 하기와 같이 예시될 수 있다:



[0121]

식 중,

[0122]

충전제는 무기 충전제 입자이고,

[0123]

$R^2$  및  $R^3$ 는 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'$ - (헤테로)알킬기 또는 (헤테로)아릴기이며;

[0124]

$Q$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0125]

$Q'$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0126]

$Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고,

[0127]

$Y'$ 는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 유기 작용기의 잔기이고;

[0128]

$m$ 은 1 내지 6이며;

[0129]

$p$ 는 1 또는 2이고;

[0130]

$X^I$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이며, 여기서,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이고;

[0131]

$n$ 은 0 또는 1이다.

[0132]

상기 화학식에서, 화학식 I의  $R^1$  기가 " $Y-Q'$ " 표면 개질기와 함께 선택되었으며,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$  중 임의의 것이 예시될 수 있음이 이해될 것이다.  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  각각이  $Z_m-Q-$  및  $Y_p-Q'$ - 기 둘 모두를 포함할 수 있으며, 즉, 둘 모두의 중합성 기 및 표면-개질기가 동일한 "R" 기의 일부인 것이 추가로 이해될 것이다.

[0133]

본 명세서에 사용되는 용어 "잔기"는 작용기와 무기 미립자의 표면의 반응으로부터 남겨지는 작용기의 부분을 정의하기 위해 사용된다. 예를 들어, 화학식  $-SiR_3^7$ 의 실란 작용기의 "잔기"는  $-O-Si(R^7)_2-$ 일 것이다.

[0134]

추가의 예시를 위하여, 특정 충전제는 실리카(또는 실리카 복합재)로부터 선택될 수 있으며, 표면-개질 유기 작

용기 "Y"는 화학식  $-SiR_3^7$ 의 실릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 각각의  $R^7$ 기는 알콕시, 아세톡시 및 할라이드로부터 독립적으로 선택된다. 이는 실리카-O-Si( $R^7$ )<sub>2</sub>-연결에 의해 예시되는 실리카 입자와 부가-단편화제 간의 공유 결합을 야기할 것이다. 실릴 모이어티가, 실리카 입자와 하나(예시된 바와 같음) 또는 그 이상의 실록산 결합을 형성하거나 또는 다른 실릴기와 실록산 결합을 형성할 수 있음이 이해될 것이다. 화학식 I과 관련하여, 고 굴절 코팅/필름 및 치과용 복합재에 사용되는 충전제인, 지르코니아에 결합될 수 있는 Y= 하이드록삼산 또는 N-하이드록시우레아를 선택할 수 있으며, 알루미나 충전제에 대해서는 Y= 포스페이트 및 포스포네이트 및 금에 대해서는 Y= 티올도 또한 유용할 것이다.

[0136]

일반적으로, 무기 충전제 입자의 표면 작용기 전부 또는 일부는 화학식 I의 부가-단편화제에 의해 개질될 수 있다. 충전제는 비개질되거나, 통상적인 표면-개질제, 화학식 I의 표면-개질제 또는 통상의 표면-개질제와 화학식 I의 표면-개질제의 혼합물에 의해 표면 개질될 수 있다. 바람직하게는, 부가-단편화제는 충전제 입자의 중량에 비하여 0.5 내지 10 wt%의 양으로 사용된다.

[0137]

표면 개질은 중합성 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 수지로 혼입하기 전에 유기실란 표면 처리 화합물과 나노입자를 조합하는 것이 전형적으로 바람직하다. 표면 개질제의 필요한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 요인에 좌우된다. 일반적으로, 대체로 개질제의 단층(monolayer)이 입자의 표면에 부착되는 것이 바람직하다.

[0138]

본 발명의 부가-단편화제는 또한 하드코트의 제조에 유용하다. 용어 "하드코트" 또는 "하드코트층"은 물체의 외부 표면에 위치되는 층 또는 코팅을 의미하며, 여기서 층 또는 코팅은 물체를 적어도 마모로부터 보호하도록 설계되었다. 본 발명은 화학식 I의 부가-단편화제 및 3개 이상의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제를 포함하는 하드코트 조성물을 제공한다.

[0139]

유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 3개 이상의 (메트)아크릴레이트기를 포함한다. 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 본 발명을 실시하는데 유용한 데, 이는 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 하드코트층에 내부식성을 부여하기 때문이다. 3개 이상의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 트라이메틸올 프로판 트라이(메트)아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트(사토머(Sartomer) 355), 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트(사토머 399), 다이펜타에리트리톨 하이드록시 펜타(메트)아크릴레이트(DPHPA), 글리세릴 프로록시 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 유용한 방사선-경화성 성분은 2개 이상의 (메트)아크릴레이트기를 가지며, 평균분자량(Mw)이 약 400 내지 2000의 범위인 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머의 분류이다.

[0140]

유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴화 에폭시 (메트) 아크릴레이트를 포함한다. (메트)아크릴화 에폭시 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트가 가장 바람직한데, 이들은 상대적으로 낮은 점도를 지니는 경향이 있으며, 이에 따라 스판 코팅 방법에 의해 보다 균일한 층이 적용되게 한다. 구체적으로, 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머는 미국 조지아주 스마나 소재의 유씨비 라드큐어, 인코포레이티드(UCB Radcure, Inc.)로부터 상업적으로 입수할 수 있고, 상표명 에베크릴(Ebecryl)(Eb)로 시판되는 것들, Eb40(4작용성 아크릴화 폴리에스테르 올리고머), ENO(폴리에스테르 4작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머), Eb81(다작용성 (메트)아크릴화 폴리에스테르 올리고머), Eb600(비스페놀 A 에폭시 다이(메트)아크릴레이트), Eb605(25% 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트로 희석된 비스페놀 A 에폭시 다이(메트)아크릴레이트), Eb639(노볼락 폴리에스테르 올리고머), Eb2047(3작용성 아크릴화 폴리에스테르 올리고머), Eb3500(2작용성 비스페놀-A 올리고머 아크릴레이트), Eb3604(다작용성 폴리에스테르 올리고머 아크릴레이트), Eb6602(3작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머), Eb8301(6작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트), EbW2(2작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 중, Eb600, Eb605, Eb80 및 Eb81이 가장 바람직하다.

[0141]

본 명세서에서 "반응성 희석제"로도 지칭되는 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제는 상대적으로 저 분자량의 단일작용성 또는 2작용성, 비-방향족, (메트)아크릴레이트 단량체이다. 이들 상대적으로 저 분자량의 반응성 희석제는 상대적으로 낮은 점도, 예를 들어, 25°C에서 약 30 센티포아즈(cp) 미만인 것이 유리하다. 이작용성, 비-방향족 (메트)아크릴레이트는 일반적으로 단일작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트에 비해 바람직한데, 이

는 이작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트가 경화 시간을 더욱 신속하게 하기 때문이다. 바람직한 반응성 희석제는 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트(미국 조지아주 스머나 소재의 유씨비 라드큐어, 인코포레이티드의 HDODA), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트(1130A, 라드큐어), 2(2-에톡시에톡시) 에틸 (메트)아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니, 인코포레이티드(SARTOMER Company, Inc.)로부터 사토머 256으로 시판), n-비닐 포름아미드(사토머 497), 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트(사토머 285), 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(사토머 344), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(라드큐어), 네오펜틸 글리콜 다이알콕시 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

#### [0142] 하드코트 조성물은

0.1 내지 10 wt%의 AFM 및/또는 AFM-개질 실리카(상기 중량 백분율은 작용화 충전제이든 그렇지 않든, AFM 그 자체를 나타냄(0.1 내지 10 wt% AFM))

20 내지 75 wt%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머,

0 내지 25 wt% 범위의 (메트)아크릴레이트 희석제(0 내지 25 wt%)

20 내지 75 wt%의 실리카(20 내지 75 wt%)(상기 중량 범위는 작용화되든 그렇지 않든, 실리카 그 자체를 나타냄)를 포함할 수 있다.

일부 실시형태에서, AFM 표면 개질 실리카, 통상의 표면 개질제로 개질된 실리카 및 개질되지 않은 실리카를 포함하는 실리카의 양은 20 내지 75 wt%, 바람직하게는 50 내지 70 wt%이다.

부가 단편화제는 또한 발명의 명칭 "Dental Compositions Comprising Addition-Fragmentation Agent" 하에 함께 계류중인 본 출원인의 출원인, 전문이 참고로 포함된 미국 특허 출원 제61/443218호(출원일: 2011년 8월 23일)에 기재된 바와 같이 치과용 조성물을 제조하는데 유용하다.

#### [0149] 실시예

모든 백분율 및 비는 다르게 특정되지 않는다면 중량 기준이다.

#### [0151] 시험 방법

#### [0152] 웨츠 수축성 시험 방법

웨츠 수축성(Watts) 시험 방법은 경화 후의 부피 변화에 의한 시료 시험 조성물의 수축을 측정한다. 시료 준비(90-mg의 경화되지 않은 시험 시료 조성물) 및 시험 절차를 하기의 참조문헌에 기재된 바와 같이 수행하였다: 문헌[Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials: Methods Development, Dental Materials, October 1991, pages 281-286]. 결과를 음의 수축%로 기록한다.

#### [0154] 간접 인장 강도(diametral tensile strength, DTS) 시험 방법

경화된 조성물의 간접 인장 강도를 이러한 시험에서 측정하였다. 경화되지 않은 시험 시료 조성물을 4-mm(내경) 유리튜브에 주입하였고 튜브를 실리콘 고무 플리그로 캡핑하였다. 튜브를 대략 2.88 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 5분 동안 축방향으로 눌렀다. 이어서, 시료를 XL 1500 치과용 큐어링 라이트(curing light)(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 3M ESPE)로의 노출에 의해 80초 동안 광 경화시키고, 쿰저 유니엑스(Kulzer UniXS) 큐어링 박스(curing box)(독일 소재의 헤라에우스 쿰저 게엠베하(Heraeus Kulzer GmbH)) 내에서의 90초 동안의 조사로 이어졌다. 시험 시료를 다이아몬드 톱으로 절단하여 약 2 mm 두께의 디스크를 형성하였고, 시험 전에 이것을 37°C에서 약 24시간 동안 증류수 중에 저장하였다. ISO 규격 7489(또는 미국 치과 협회(American Dental Association)(ADA) 규격 번호 27)에 따라서, 10 킬로뉴톤(kN) 로드셀(load cell)이 있는 인스트론 시험기(Instron tester)(인스트론 4505, 미국 메사추세츠주 캠顿 소재의 인스트론 코포레이션(Instron Corp.)) 상에서 1 mm/분의 크로스헤드 속도에서 측정을 수행하였다. 시험 결과를 다중의 측정의 평균으로서 MPa(메가파스칼)로 기록하였다.

#### [0156] 응력 시험 방법

응력 시험 방법은 시험 시료 조성물의 경화 과정 동안의 응력 발생을 측정한다. 직사각형 15 × 8 × 8 mm 알루미늄 블록에서 8 × 2.5 × 2 mm 슬롯을 기계 가공하여, 각 시험 시료를 위한 시험 픽스쳐(test fixture)를 형성하였다. 슬롯을 가장자리를 따라 2 mm에 위치시켜, 2 mm 폭의 알루미늄 교두(cusp)를, 시험될 조성물을 함

유하는 2 mm 폭의 캐비티(cavity)에 인접하고 이에 평행하게 형성하였다. 선형 가변성 변위계(linear variable displacement transducer)(모델 GT 1000, E309 아날로그 증폭기와 함께 사용, 모두 영국 소재의 RDP 일렉트로닉스(RDP Electronics) 제품)를 위치시켜서 조성물이 실온에서 광경화됨에 따라 교두 텁의 변위를 측정하였다. 시험 전에, 알루미늄 블록 내의 슬롯을 로케이텍 플러스 스페셜 서페이스 코팅 블라스팅 머티어리얼(Rocatec Plus Special Surface Coating Blasting Material)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M ESPE)을 사용하여 샌드블라스팅(sandblasting)시키고, 릴라이엑스 세라믹 프라이머(RelyX Ceramic Primer)(3M ESPE)로 처리하고, 최종으로는 치과용 접착제, 애드퍼 이지 본드(Adper Easy Bond)(3M ESPE)로 처리하였다. 슬롯을 대략 100 mg의 시료 조성물로 완전히 패킹시켰다. 이 물질을 슬롯 내의 물질과 거의 접촉하게(1 mm 미만) 위치된 치과용 큐어링 램프(curing lamp)(엘리파르(Elipar) S-10, 3M ESPE)로 1분 동안 조사하고, 이어서, 램프를 끄고 9분 후에 교두 변위(마이크로미터 단위)를 기록하였다.

#### [0158] 경화 깊이 시험 방법

경화 깊이(DOC)를 경화 후에 시료 조성물에 대하여 측정하였다. 개방된 8 밀리미터 스테인리스 강철 몰드 캐비티가 있는 시험 팩스처를 폴리에스테르 필름 상에 배치하고, 시료 조성물로 채웠다. 수지 및 팩스처 위에 배치된 제2 폴리에스테르 필름을 눌러, 조성물 상에 편평한 표면을 제공하였다. 채워진 시험 팩스처를 백색 백그라운드 표면 위에 두고, 조성물을 치과용 큐어링 라이트(쓰리엠 덴탈 프로덕츠 큐어링 라이트 2500(3M Dental Products Curing Light 2500) 또는 3M ESPE 엘리파르 프리라이트2(3M ESPE Elipar FreeLight2), 모두 3M ESPE 덴탈 프로덕츠에 의해 제조)를 사용하여 20초 동안 조사하였다. 경화 후에, 시료를 몰드로부터 제거하고, 예를 들어, 경화 라이트로 조사되지 않았던 층인, 시료의 저부로부터 물질을 부드럽게 긁어내어, 경화되지 않은 수지를 부드럽게 제거하였다. 남아있는 경화된 물질의 두께를 측정하였다. 보고된 두께는 실제 경화 두께(밀리미터)를 2로 나눈 값이다.

#### [0160] 중첩 전단 시험

2.54 × 10.2 × 0.159 cm(1 × 4 × 1/16 인치)로 측정된 알루미늄 시험 쿠툐을 사용하여, 중첩 전단 강도를 시험하였다. 쿠툐의 대략 2.54 cm의 결합 표면을 연마 패드(스코치-브라이트 헤비 뷰티 소코어 패드(Scotch-Brite Heavy Duty Scour Pad), 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)를 사용하여 연마시켰다. 이어서, 페이퍼 타월 위에서 쿠툐 상에 메틸 에틸 케톤(MEK)을 뿌리고, MEK를 페이퍼 타월로 닦아내어, 쿠툐을 세척하였다. 각각의 시험 접착제 시료를 위하여 3개의 쿠툐을 만들었다.

접착제 조성물을 혼합하고, 접착제가 2.54 × 1.27 cm 면적을 덮도록 4개 라인의 접착제를 연마된 영역에 분배함으로써 접착 시험 시료를 제조하였다. 스페이서 비드(0.0762 내지 0.127 mm(3 내지 5 mil) 직경의 비드(클래스 VI 소다 라임 글래스 스퍼어 비즈(Soda Lime Glass Sphere beads)), 미국 미주리주 롤라 소재의 MO-SCI 스페셜티 프로덕츠(MO-SCI Specialty Products))를 접착제 표면에 뿌렸다. 접착제 중첩이 2.54 cm × 1.27 cm × 0.127 mm이고, 쿠툐의 자유 단부가 반대 방향으로 연장되도록 제2 쿠툐을 접착제 위에 배치하였다. 바인더 클립을 쿠툐의 중첩 부분에 배치하고, 제2 바인더 클립을 쿠툐의 다른 단부에 배치하였다. 접착제 시험 시료를 실온에서 5 내지 7일간 경화되게 하였다.

분당 0.25 cm(분당 0.1 인치)의 속도로, 2551.5 kg(5625 lb) 로드 셀이 있는 인장 시험 디바이스 상에서 시험을 수행하였다. 과피시 힘을 제곱인치당 파운드 단위로 기록하고, 메가파스칼(MPa)로 보고하였다. 인장 시험 디바이스는 미국 미네소타주 에덴 프레리 소재의 MTS 시스템즈 코포레이션(MTS Systems Corporation)으로부터 상표명 인사이트(Insight) 30 MTS 또는 신테크(Sintech) 5/GL 하에 입수 가능하다.

#### [0164] 접착제 취급성 시험

기재 상의 접착제의 습윤화(wet out) 및 작업 수명, 즉, 접착제가 결화 및 경화 전에 얼마나 오래 작업할 수 있는지에 의해 습윤 접착제 조성물의 취급성을 평가한다. 12개의 접착제 뜻트(dot)(대략 1.8 cm 직경)를 일렬로 20.3 × 5.08 cm(8 × 2 인치) 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 시험 쿠툐에 분배함으로써 접착제 시험 시료를 제조하였다. 스페이서 비드(중첩 전단 시험 참조)를 각각의 뜻트의 전체 접착제 표면에 뿌리고, 현미경 슬라이드 유리 커버슬립을 처음 2개의 뜻트에서 아래로 누르면서, 스톱워치를 시작하였다. 5분 후에, 커버슬립을 다음의 뜻트 상에서 누른다. 모든 뜻트가 덮일 때까지 이러한 과정을 계속하였다. 습윤화 시간은 접착제가 결합을 생성하기에 충분하게 커버슬립을 습윤화시키는 마지막 시간으로서 분 단위로 기록하고, 예를 들어, 접착제가 10분에 커버슬립의 가장자리를 습윤화시키고 15분에는 그렇지 않았다면, 습윤화 시간을 10분으로 보고한다.

처음 2개 뜻트로 시작하여, 1분 간격으로, 나무로 된 어플리케이터 스틱(wooden applicator stick)을 사용하여

커버슬립을 약하게 비틀어서, 각각의 접착제의 작업 수명을 평가하였다. 커버슬립이 스틱에 의해 더 이상 움직일 수 없을 때의 시간으로 작업 수명을 기록한다.

[0167] 접착제 경화 응력 시험

경화 후에 알루미늄 심(aluminum shim) 상의 접착제의 변형을 측정함으로써 구조용 접착제가 중합 동안 겪는 경화 응력을 평가하였다. 더 큰 컬(curl)의 측정치는 경화된 접착제에서의 더 큰 응력을 나타낸다. 시험 절차 및 장치는 미국 특허 출원 제13/169306호(출원일: 2012년 2월 11일)에 기재되어 있다.

[0169] 재료 - 판매회사로부터 받은 대로 상업용 시약을 사용하였다.

- 1,2-에폭시-3-페녹시프로판 - 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)
- 1,2-에폭시데칸 - 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카
- 2-아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트 - 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카
- 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)
- 2-[(메틸설포닐)옥시에틸] 2-메틸아크릴레이트 - 문헌[M.J. Benes and J. Peska in Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, 3065-3070]에 보고된 절차에 의해 제조
- 3-아이소시아네이토프로필트라이에톡시실란 - 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)
- (3-머캅토프로필)트라이에톡시실란 - 알파 아에사르
- (3-머캅토프로필)트라이메톡시실란 - 알파 아에사르
- 4-(다이메틸아미노)파리딘 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 글리시딜에테르 - 일본 도쿄 소재의 니폰 카세이 케미컬(Nippon Kasei Chemical)
- 4-비닐벤질 클로라이드 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치(Aldrich)
- 아크릴로일 클로라이드 - 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
- 아에로실(Aerosil) 200 실리카 - 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 데구사 코포레이션(Degussa Corporation)
- 수산화암모늄 용액 - 30% 용액 - 시그마 알드리치
- 벤조트라이아졸 - 시그마-알드리치
- BHT - 부틸화 하이드록시톨루엔, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치
- Bis-EMA-6 - 사토며 CD541(에톡실화 (6 몰 에틸렌 옥사이드) 비스페놀 A 다이메타크릴레이트), 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 유니온 카바이드(Union Carbide)
- BisGMA - (2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시-프로포시)페닐]프로판, 시그마 알드리치
- 카프로락톤 - 알파 아에사르, 영국 랭크 헤이샵 소재의 알파 아에사르
- 이황화탄소 - 미국 뉴저지주 짐스타운 소재의 이엠디 케미컬즈(EMD Chemicals)
- CPQ - 캄포르퀴논, 시그마-알드리치
- 다이부틸틴 디아라우레이트 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- 다이클로로메탄 - 미국 뉴저지주 짐스타운 소재의 이엠디 케미컬즈 인코포레이티드
- DPIHFP - 다이페닐아이오도늄 헥사플루오로포스페이트( $\geq 98\%$ ), 시그마-알드리치
- DMAEMA - 2-N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 시그마-알드리치
- DMAP - 4-N,N-다이메틸아미노파리딘, 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르

- [0196] ● DP807 접착제 - 2액형 경화성 아크릴 수지; 3M 스카치-웰드(Scotch-Weld)<sup>TM</sup> 아크릴 접착제 수지 DP807 듀오-팩(Duo-pak), 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
- [0197] ● EDMAB - 에틸 4-N,N-다이메틸아미노 벤조에이트, 시그마-알드리치
- [0198] ● ENMP - 에틸 N-메틸-N-페닐-3-아미노프로파오네이트 광개시제, CAS 번호 2003-76-1; 이는 미국 특허 출원 제2010-0311858호(Holmes)의 화학식 1-a의 화합물이다. 화합물은 본 명세서에 참조로 포함되는 문헌 [Adamson, et al., JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1949; spl.144, 152]에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.
- [0199] ● 에탄올 - 미국 코네티컷주 브룩필드 소재의 파마코(Pharmaco)-AAPER
- [0200] ● 에틸 아세테이트 - 미국 뉴저지주 집스타운 소재의 이엔디 케미컬즈 인코포레이티드
- [0201] ● GF-31 실란(3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 독일 뮌헨 소재의 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG))
- [0202] ● 글루타르산 무수물 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0203] ● 글리시딜 아크릴레이트 - 미국 펜실베이니아주 워링تون 소재의 폴리사이언스스 인코포레이티드 (Polysciences Inc.)
- [0204] ● 글리시딜 메타크릴레이트 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0205] ● HEMA - 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 시그마-알드리치
- [0206] ● 시바 스페셜티 케미컬즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 얻은 이르가큐어(Irgacure)<sup>TM</sup> 651 광개시제
- [0207] ● 이르가큐어<sup>TM</sup> 819 광개시제 - 독일 루드비히하펜 소재의巴斯프 코포레이션(BASF Corporation)
- [0208] ● 루시린(Lucirin) TPO(2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드, 미국 펜실베이니아주 워링تون 소재의 폴리사이언스스, 인코포레이티드)
- [0209] ● 말레산 무수물 - 영국 랭커셔 소재의 아보카도 리서치 케미컬즈, 리미티드(Avocado Research Chemicals, Ltd.)
- [0210] ● 메타크릴로일 클로라이드 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0211] ● 메톡시 프로판올 - 미국 말린크로드트 소재의 제이.티. 베이커(J.T. Baker)
- [0212] ● 염화메틸렌 - 시그마 알드리치
- [0213] ● MHP - 6-메타크릴로일옥시헥실 포스페이트 - 미국 특허 출원 공개 제2009-0011388호(Craig, et al.)에 기재된 화합물 제제
- [0214] ● 날코(Nalco) 2329k - 41.33 wt% 20 나노미터 나노실리카 메톡시 프로판올; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니(Nalco Company);
- [0215] ● 나노지르코니아 충전제 - 실란-처리된 나노지르코니아 분말을 실퀘스트(SILQUEST) A-174 실란을 실퀘스트 A-1230 대신에 사용하였던 것을 제외하고, 미국 특허 제7,156,911호, 제조예 1A에 기재된 바와 같이 제조하였다. 실퀘스트 A-174를 1.2 mmole(실란)/g(산화물)으로 충전하였다.
- [0216] ● 나노실리카 충전제(20 nm 실리카로도 지칭) - 공칭 입자 크기가 20 nm인 실란-처리 나노실리카 분말; 미국 특허 제6,572,693호(나노크기의 입자 충전제에 대해 21단, 63 내지 67줄, 타입 #2)에 기재된 바와 같이 제조
- [0217] ● 입자 A(85 m<sup>3</sup>/g(실리카)/지르코니아 나노클러스터) - 미국 특허 제6,730,156호, 제조예 A에 일반적으로 기재된 바와 같이 제조된 응집된 입자 클러스터 물질. 이 물질은 표면적이 85 m<sup>3</sup>/g이고, 실리카/지르코니아의 중량비가 73/27임. 물질의 제조는 미국 특허 출원 제20110196062호(발명의 명칭: Fillers and Composite Materials with Zirconia and Silica Nanoparticles (Bradley), 단락 [0067] 내지 [0073], 출원일: 2009년 10월 9일) 및 그 안의 참조문헌(즉, 미국 특허 제6,376,590호(Kolb 등, 출원일: 1999년 10월 28일) 또는 미국 특허 제7,429,422호(Davidson 등, 출원일: 2007년 6월 7일)에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이를 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

- [0218] ● 입자 B( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ (실리카)/지르코니아 나노클러스터) - 입자가  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 것을 제외하고 입자 A와 동일한 방식으로 제조된 응집체 분말 물질. 입자 비는 중량 기준으로 73/27의 실리카/지르코니아이다.
- [0219] ● PEG 600 DMA - 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(CAS 번호 25852-47-5), 시그마 알드리치
- [0220] ● 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트를 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 유에스에이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)로부터 수득
- [0221] ● 석유 에테르 - 미국 뉴저지주 집스타운 소재의 이엠디 케미컬즈 인코포레이티드
- [0222] ● 오산화인( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0223] ● 프로스타브(Prostab) - 하이드록시 템포(TEMPO), 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
- [0224] ● 피리딘 - 알파 아에사르, 영국 랭크 헤이샵 소재의 알파 아에사르
- [0225] ● 실퀘스트 A-174 실란 - 모멘티브(Momentive)™ 퍼포먼스 머티리얼즈(Performance Materials), 미국 뉴욕주 소재의 알바니(Albany)
- [0226] ● 수소화나트륨 - 오일 중 60% 분산액, 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0227] ● 석신산 무수물 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0228] ● TEGDMA - 트라이에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카
- [0229] ● 테트라하이드로푸란 - 미국 뉴저지주 집스타운 소재의 이엠디 케미컬즈 인코포레이티드
- [0230] ● 옥탄산주석(II) - 알파 아에사르, 영국 랭크 헤이샵 소재의 알파 아에사르
- [0231] ● 톨루엔 - 미국 뉴저지주 집스타운 소재의 이엠디 케미컬즈 인코포레이티드
- [0232] ● 트라이에틸 아민 - 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
- [0233] ● 트라이멜리트산 무수 염화물 - 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이
- [0234] ● 트라이페닐 안티온 - 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
- [0235] ● 트라이페닐 포스핀 - 미국 매사추세츠주 와드 힐 소재의 알파 아에사르
- [0236] ● UDMA - 로하미어(Rohamere)™ 6661-0(다이우레탄 디메타크릴레이트, CAS 번호 41 137-60-4), 미국 매사추세츠주 말렌 소재의 롬 테크, 인코포레이티드(Rohm Tech, Inc.)
- [0237] ● VBCP - 아크릴산과 이타콘산의 공중합체와, 미국 특허 제5,130, 347호에 기재된 바와 같이 제조된 2-아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트의 반응 산물
- [0238] ● Z250 - 필테크(Filtek)™ Z250 유니버설 리스토리티브(Universal Restorative) - 3M ESPE
- [0239] 기기 사용 - 핵 자기 공명 스펙트럼(양성자 -  $1\text{H}$  NMR; 탄소 -  $13\text{C}$ ; 인 -  $31\text{P}$  NMR)을 NMR 분광광도계를 사용하여 분석하고 기록하였다(울트라쉴드(UltraShield)™플러스 400 MHz NMR 분광광도계; 미국 매사추세츠주 빌리카 소재의 브루커 코포레이션(Bruker Corporation))
- [0240] 메틸 메타크릴레이트 올리고머 혼합물의 종류



- [0241]
- [0242] 메틸 메타크릴레이트 올리고머 혼합물을 미국 특허 제4,547,323호(Carlson, G. M.)의 실시예 1에 기재된 절차에 따라 제조하였다. 혼합물을 문헌[Moad, C. L.]; 문헌[Moad, G.]; 문헌[Rizzato, E.]; 및 문헌[Thang, S. H. *Macromolecules*, 1996, 29, 7717-7726]에 기재된 바와 같이 그리고 하기에 상술될 바와 같이 증류시켰다.
- [0243] 자석 교반 막대가 장착된 1 리터 등근-바닥 플라스크에 500 g의 메틸 메타크릴레이트 올리고머 혼합물을 충전하

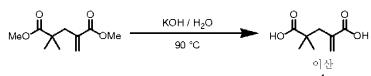
였다. 플라스크에 비그렉스(Vigreux) 컬럼, 응축기, 분배 어댑터(distribution adapter), 및 4개의 수집 플라스크를 장치하였다. 중류 장치를 실온에서 감압(33.3 Pa (0.25 mm Hg)) 하에 두고, 기체 발생(메틸 메타크릴레이트 단량체의 제거를 나타냄)이 대부분 진정될 때까지 지속적으로 교반하였다. 이어서, 플라스크를 오일조에서 환류 하에 가열하여 올리고머 혼합물을 증류시켰다. 이 절차에 의해서 단리된 분획을 표 1에 열거한다.

## 표 1

메틸 메타크릴레이트 올리고머 혼합물의 증류로부터의 분획				
분획	압력(Pa(mm Hg))	비점(°C)	질량(g)	대략적인 조성
A	33.3(0.25)	59	63.27	이량체
B	12.0(0.09)	47	115.97	이량체
C	13.3(0.10)	60~87	25.40	이량체(약 50 내지 75%), 올리고머(주로 삼량체)
D	13.3 (0.10)	87	15.20	이량체(약 5%), 올리고머(주로 삼량체)
E	17.3(0.13)	105	156.66	올리고머(삼량체 빛 보다 고급)

[0244]

### [0245] 메틸 메타크릴레이트 이량체의 가수분해



[0246]

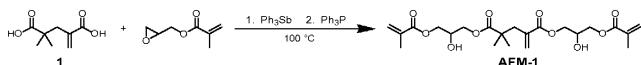
분획 B로부터의 이량체를 문헌[Hutson, L.]; 문헌[Krstina, J.]; 문헌[Moad, G.]; 문헌[Morrow, G. R.]; 문헌[Postma, A.]; 문헌[Rizzardo, E.]; 및 문헌[Thang, S. H. *Macromolecules*, 2004, 37, 4441-4452]에 기재된 바와 같이 그리고 하기에 상술될 바와 같이 이산 1으로 가수분해시켰다.

[0247]

자석 교반 막대가 장착된 1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 탈이온수(240 mL) 및 수산화칼륨(60.0 g, 1007 밀리몰)을 충전하였다. 혼합물을 균일해질 때까지 교반하였다. 분획 B로부터의 메틸 메타크릴레이트 이량체(75.0 g, 374.6 밀리몰)를 첨가하였다. 환류 응축기가 장착된 플라스크를 오일조 내에서 90°C로 가열하였다. 17시간 후에, 플라스크를 오일조로부터 제거하고, 실온으로 냉각되게 하였다. 반응 용액을 진한 HCl을 첨가함으로써 대략 1의 pH로 산성화시켰다. 산성화시에 백색 침전물이 형성되었다. 불균일한 혼합물을 진공 여과하고, 탈이온수 50 내지 100 mL로 신속하게 2회 세척하였다. 대략 4시간 동안 고체에서 공기를 흡입하여 백색 고체를 건조시켰다. 이어서, 백색 고체를 다이클로로메탄 대략 1750 mL 중에 용해시켰다. 1 그램 미만의 고체가 용해되지 않고 남아 있었다. 용액을 24시간 동안 놔둔 다음, 진공 여과하여, 용해되지 않은 백색 고체를 제거하였다. 여과된 다이클로로메탄 용액을 진공 하에 농축시켜, 백색 고체를 제공하였다. 고체를 고진공 하에서 추가로 건조시켜, 이산 1(55.95 g, 325.0 밀리몰, 87%)을 백색 고체로 제공하였다.

[0248]

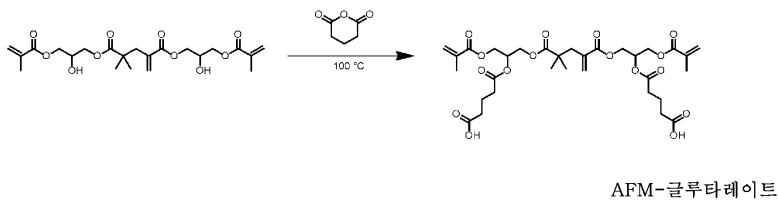
### AFM-1의 제조



[0249]

자석 교반 막대가 장착된 대략 250 mL의 갈색 병에 글리시딜 메타크릴레이트(23.0 mL, 24.8 g, 174 밀리몰) 및 트라이페닐 안티몬(0.369 g, 1.04 밀리몰)을 충전하였다. 병을 플라스틱 캡으로 덮었으며, 2개의 16 게이지 주사바늘이 상기 캡을 뚫고 나오고 캡 내에 남아 있게 하여, 공기가 반응물로 들어갈 수 있게 하였다. 혼합물을 교반하면서 오일조 내에서 100°C로 가열하였다. 이산 1(15.0 g, 87.1 밀리몰)을 1.5시간의 시간에 걸쳐 조금씩 반응에 첨가하였다. 21시간 후에, 트라이페닐 포스핀(0.091 g, 0.35 밀리몰)을 첨가하였다. 반응물을 추가 6.5시간 동안 100°C에서 교반하였다. 이 때, 반응 혼합물로부터의 시료를 분석하고, <sup>1</sup>H NMR 분석에 의해, 이성체의 혼합물로서의 AFM-1의 구조를 확인하였으며, 또한, 글리시딜 메타크릴레이트의 소모를 나타내었다. 반응물을 실온으로 냉각시켜 AFM-1을 투명한 매우 연황색의 점성 물질로 제공하였다.

[0252]

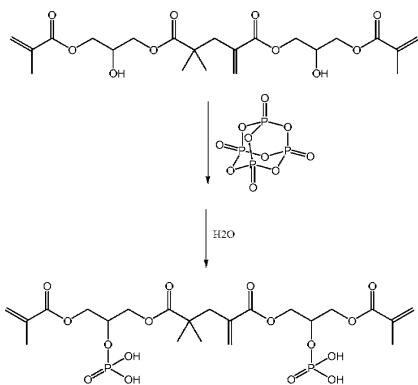
실시예 1 - AFM-글루타레이트의 제조

[0253]

[0254]

자석 교반 막대가 장착된 대략 25 ml 갈색병에 AFM-1(5.00 g, 10.95 밀리몰) 및 글루타르산 무수물(2.50 g, 21.91 밀리몰)을 충전하였다. 병을 반응물을 통기시키기 위한 3개의 작은 구멍이 있는 알루미늄 호일 조각으로 덮었다. 반응물을 교반하면서 100°C로 가열하였다. 25.25시간 후에, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 시료추출하였다.  $^1\text{H}$  NMR 분석에 따라 소량의 글루타르산이 남아 있었다. 반응물을 교반하면서 다시 100°C로 가열하였다. 추가 24시간 후에, 반응물을 실온으로 냉각시켰다.  $^1\text{H}$  NMR 분석에 의해, 구조 AFM-글루타레이트를 이성체의 혼합물로 확인하였다. AFM-글루타레이트(7.39 g, 10.8 밀리몰, 99%)를 매우 점성이 있는 아주 연한 황색의 오일로 얻었다.

[0255]

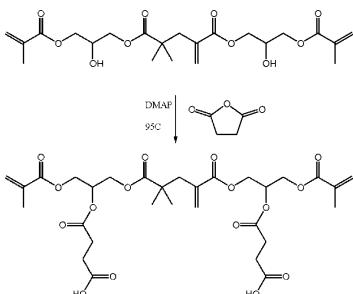
실시예 2 - AFM-포스페이트의 제조

[0256]

[0257]

오산화인(2.06 g, 0.00725 mole)을 자석 교반 막대가 장착된 유리 용기(jar) 내의 다이클로로메탄 중에 혼탁화시켰다. AFM-1(6.6 g, 0.0144 mol)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 이어서, 물(0.25 g, 0.014 mole)을 첨가하고, 혼합물은 용기의 바닥에 분리된 소량의 불용성 잔류물을 남기고 투명하게 되었다. 3시간 동안 교반을 계속한 다음, 혼합물을 건드리지 않고 하룻밤 실온에 두었다. 상측의 혼합물의 투명한 부분을 둘근 바닥 플라스크로 따로내고, 회전식 진공기에서의 용매 제거로 이어져, 투명한 연황색 점성 액체를 제공하였다. 반응의 수율은 85%였다. 생성물의 구조를  $^1\text{H}$  및  $^{31}\text{P}$  NMR에 의해 확인하였다.

[0258]

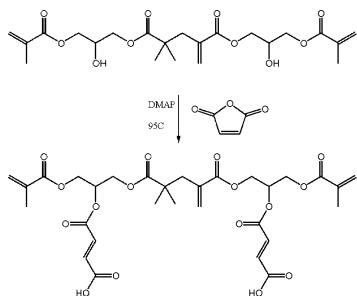
실시예 3 - AFM-석시네이트의 제조

[0259]

[0260]

AFM-1(5.95 g, 0.013 mol), 석신산 무수물(2.55 g, 0.255 mol), DMAP(80 mg), BHT(8 mg)를 자석 교반 막대 및 드라이 에어 블랭킷(dry air blanket)이 장착된 50 ml 둘근 바닥 플라스크에 충전하였다. 플라스크를 오일조내에서 5시간 동안 지속적으로 교반하면서 95 내지 100°C로 가열하였다. 가열을 끄고, 생성물을 투명한 연황색 액체로서 본질적으로 100% 수율로 수집하였다. AFM-석시네이트의 구조를  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR로 확인하였다.

[0261]

실시예 4 - AFM-말레이트의 제조

[0262]

[0263]

AFM-말레이트를 AFM-석시네이트의 제조에 사용되는 유사한 절차에서, AFM-1(6.6 g, 0.0145 mol) 및 말레산 무수물(영국 랭커셔 소재의 아보카도 리서치 케미컬즈, 리미티드)(2.8 g, 0.028 mol)로부터 제조하였다. 반응물의 수율은 본질적으로 100%였다. AFM-말레이에트를 투명한 적색의 액체로 단리하고, 구조를 1H 및 13C NMR에 의해 확인하였다.

[0264]

실시예 5 내지 7, 대조예 C1 - AFM 물질을 지닌 조성물

[0265]

조성물을 나타낸 바와 같은 실시예 2 내지 4의 산성 AFM을 사용하여, 표 2에 나타낸 물질을 혼합함으로써 제조하였다. 값은 중량 기준의 백분율이다.. 대조군 조성물 C1을 AFM 물질 대신에 MHP를 사용하여 제조하였다.

[0266]

각 수지를 종이 스트립 상에 페인팅하고, 에어 건(blow drying)을 사용하여 송풍 건조시킨 다음, 쓰리엠 큐어링 라이트 XL3000(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)을 사용하여 80초 동안 경화시킴으로써, 경화 및 응력 완화에 대하여 시험하였다.

[0267]

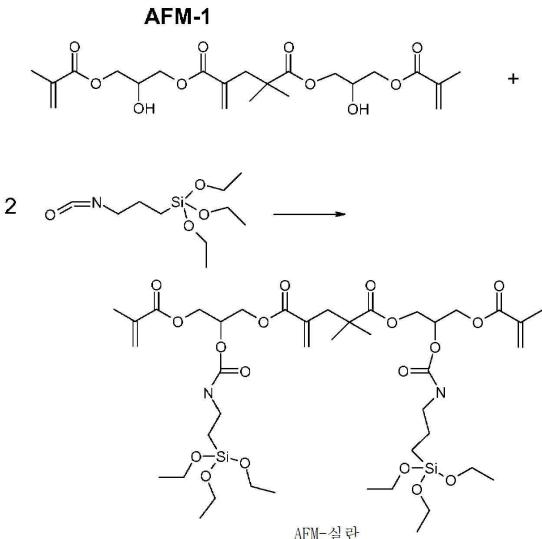
모든 조성물이 고체 필름으로 경화되었으며, 이는 충분한 경화를 나타낸다. 실시예 5 내지 7에서는 경화 후에 편평하게 남아 있는 한편, 대조군에서는 커링되었다. 편평도는 응력 완화제로서의 산성 AFM의 첨가 때문인 것으로 여겨졌다.

**표 2**

성분	중량 백분율의 조성물			
	대조예 C1	실시예 5	실시예 6	실시예 7
BHT	0.1	0.1	0.1	0.1
EDMAB	0.97	0.97	0.97	0.97
CPQ	1.55	1.55	1.55	1.55
루시린 TPO	2.31	2.31	2.31	2.31
VBCP	3.18	3.18	3.18	3.18
HEMA	22.26	22.26	22.26	22.26
BisGMA	18.6	18.6	18.6	18.6
DMAEMA	2.44	2.44	2.44	2.44
MHP	15.15			
AFM-포스페이트		15.15		
AFM-석시네이트			15.15	
AFM-말레이에이트				15.15
물	10.62	10.62	10.62	10.62
에탄올	12.55	12.55	12.55	12.55
아에로실 200	7.72	7.72	7.72	7.72
실란 GF31	2.55	2.55	2.55	2.55

[0268]

[0269]

실시예 8 - AFM-실란의 제조

[0270]

[0271]

AFM-1(3.00 g), 3-아이소시아네이토프로필트라이에톡시실란(3.24 g) 및 1 방울의 다이부틸틴 다이라우레이트를 컨테이너 내에서 혼합함으로써 AFM-실란을 제조하였다. 혼합물을 실온(대략 23°C)에서 하룻밤 반응되게 하였다. AFM-실란을 푸리에 변환 적외분광법(FTIR)을 통한 분석에 의해 확인하여, 실란으로부터의 아이소시아네이트 피크의 소실을 보여주었다.

[0272]

실시예 9 - 충전제 1

[0273]

50.03 g의 입자 B, 4.51 g의 GF-31 실란, 0.77 g의 AFM-실란, 58 g의 에틸 아세테이트를 혼합하고, 1.004 g의 30% 수산화암모늄 용액을 사용하여 반응을 촉매작용시킴으로써 충전제를 제조하였다. 혼합물을 실온에서 교반 플레이트 상에서 하룻밤 교반하였다. 용매를 다음날 아침에 흡후드(fume hood)에서 휘발 제거(flashed off)하고, 85°C에서 30분 동안 가열시켜 반응을 완료하였다. 입자에는 1.5% AFM-실란이 함유되어 있다.

[0274]

실시예 10 - 충전제 2

[0275]

충전제를 50.00 g의 입자 B, 1.27 g의 AFM-실란, 4.01 g의 GF-31 실란, 1.055 g의 30% 수산화암모늄 용액 및 50.7 g의 에틸 아세테이트를 사용하였던 것을 제외하고 실시예 9에서와 같이 제조하였다. 입자에는 2.5% AFM-실란이 함유되어 있다.

[0276]

실시예 11 - 충전제 3

[0277]

충전제를 50.07 g의 입자 B, 2.51 g의 AFM-실란, 2.753 g의 GF-31, 1.041 g의 30% 수산화암모늄 용액 및 50.6 g의 에틸 아세테이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 9에서와 같이 제조하였다. 입자에는 5% AFM-실란이 함유되어 있다.

[0278]

실시예 12 - 충전제 4

[0279]

29.98 g의 입자 A, 0.965 g의 AFM-실란, 1.61 g의 GF-31 실란, 41.7 g의 에틸 아세테이트 및 0.64 g의 30% 수산화암모늄 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에서와 같이 충전제를 제조하였다.

[0280]

실시예 13 및 14, 대조예 C2 - 폐이스트 조성물

[0281]

치과용 수지 조성물을 모든 성분이 용해될 때까지 대략 45°C에서 표 3에 나타낸 성분을 교반함으로써 제조하였다.

표 3

치과용 수지 조성물	
성분	중량%의 양
BisGMA	13.94
90/10 수지(BisGMA/TEGDMA)	11.82
UDMA 수지	34.40
BisEMA6 수지	34.40
PEG 600 DMA	3.74
CPQ	0.22
DP1HFP	0.35
이르가큐어 819	0.05
ENMP	0.81
BHT	0.15
벤조트라이아졸	0.12

[0282]

[0283] 대조예 C2(페이스트 1)는 4.40 g의 치과용 수지를 0.82 g의 나노지르코니아 충전제, 1.5216 g의 나노실리카 충전제 및 13.26 g의 입자 B와 혼합하여 균일한 혼합물을 형성함으로써 제조된 페이스트였다.

[0284]

[0284] 실시예 13(페이스트 2)은 13.26 g의 실시예 10으로부터의 충전제(충전제 2), 0.83 g의 나노지르코니아 충전제, 1.54 g의 나노실리카 충전제 및 4.4021 g의 치과용 수지를 혼합하여 균일한 혼합물을 형성함으로써 제조된 페이스트였다.

[0285]

[0285] 실시예 14(페이스트 3)는 4.40 g의 치과용 수지, 0.83 g의 나노지르코니아 충전제, 1.52 g의 나노실리카 충전제 및 13.26 g의 실시예 11의 충전제(충전제 3)를 혼합하여 균일한 혼합물을 형성함으로써 제조된 페이스트였다.

[0286]

[0286] 각 실시예를 위한 페이스트를 왓츠 수축성 시험 방법의 수축률 및 간접 인장 강도 시험 방법에서 기계적 특성에 대한 상술된 시험 방법에 따라 시험하였다.

[0287]

[0287] 수축률(수축 원시 데이터의 기울기로부터 결정)은 도 1에 나타나 있다. 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 수축률(이는 응력 측정치에 상응하는 것으로 관찰됨)의 상당한 감소가 AFM-실란 물질 수준의 증가와 함께 관찰되었다. 페이스트 1은 오직 GF-31(3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란)만을 함유하는 한편, 페이스트 2 및 3에서는 클러스터 충전제 상의 증가량의 AFM-실란이 제형으로 혼입되었다.

[0288]

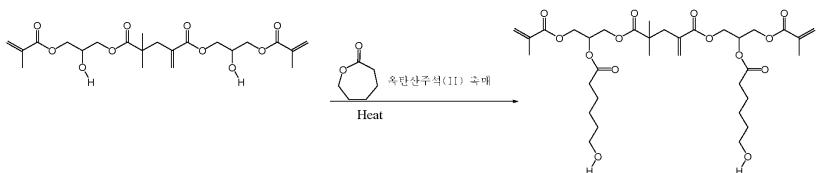
[0288] 표 4의 간접 인장 강도 시험 결과는 AFM-실란 처리 입자가 치과용 조성물을 위한 허용가능한 기계적 특성을 제공하는 것을 보여준다.

표 4

간접 인장 강도	
실시 예	간접 인장 강도(MPa)
13	80.7
14	76.3
C2	70.9

[0289]

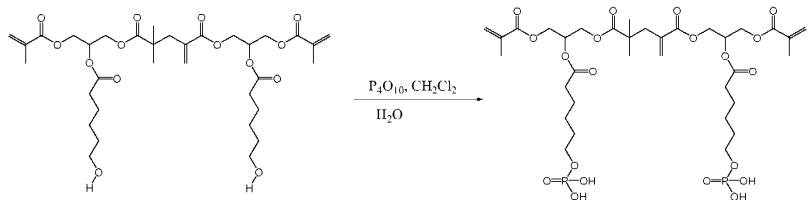
[0290] 실시예 15 - AFM-카프로락톤의 제조



[0291]

[0292] AFM-1(32 g, 0.07 mol), 카프로락톤(16 g, 0.14 mol), 옥탄산주석(II)(0.05 g) 및 BHT(0.08 g)를 기계식 교반기가 장착된 100 ml 동근 바닥 플라스크에 충전하고, 플라스크를 통해 베블러(bubbler) 및 응축기로 건조 공기를 유동시켰다. 지속적으로 교반하면서, 혼합물을 하룻밤 130 내지 140°C로 가열하여, 황색 점성 액체를 95% 수율로 제공하였다. NMR에 의해 구조를 확인하였다.

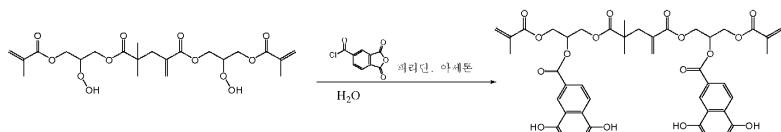
[0293] 실시예 16 - AFM-카프로락토닐 포스페이트



[0294]

[0295] 오산화인( $P_4O_{10}$ , 5.10 g, 0.0180 mol)을 500 ml 3-구 동근 바닥 플라스크에서 10 ml의  $CH_2Cl_2$  중에 혼탁화시켰다. 플라스크는, 질소를 배출시키면서 히트 건(heat gun)을 사용하여 사전-건조시킨 다음, 질소 하에 실온으로 냉각시켰다. 또한, 플라스크에 기계식 교반기 및 온도 조절기를 장착하고, 플라스크를 통해 근처의 베블러와 적하 깔때기로 질소를 스트리밍시켰다. 50 ml  $CH_2Cl_2$  중 AFM-카프로락톤(24.5 g, 0.0358 mol)의 용액을 약 30분 내에 혼탁액에 천천히 첨가하였다. 적하 깔때기를 응축기로 대체하였다. 혼합물을 45분 동안 환류시켰다. 가열을 멈추고, 실온으로 냉각시킨 후에, 물(0.68 g, 0.038 mol)을 첨가한 다음, 다시 45분 동안 환류를 재개하였다. 실온으로의 냉각 후에, 혼합물을 여과한 다음, 90% 수율로 황색 오일로 농축시켰다.  $^{31}P$  NMR에 의해, P 핵의 존재가 확인되었다.

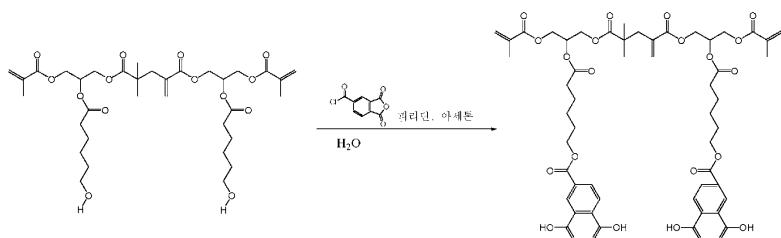
[0296] 실시예 17 - AFM-트라이멜리트산 부가물의 제조



[0297]

[0298] 트라이멜리트산 무수 염화물(32.40 g, 0.154 mol)을 질소 하에 3-구 플라스크 내의 100 ml 아세톤에 용해시켰다. 플라스크를 냉조에서 냉각시켰다. 용액을 지속적으로 교반하면서, 50 ml의 아세톤 중의 AFM-1(35.25 g, 0.0773 mol) 및 피리딘(12.32 g, 0.154 mol)의 용액을 적하 깔때기를 사용하여 차가운 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 플라스크 내용물을 실온에서 4시간 동안 지속적으로 교반하였다. 물(2.77 g, 0.154 mol)을 첨가하고, 실온에서의 교반을 하룻밤 계속하였다. 이어서, 형성된 고체를 진공 여과에 의해 제거하고, 아세톤으로 세척하였다. 여액을 농축시키고, 73% 수율로 백색 고체로 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

[0299] 실시예 18 - AFM-카프로락토닐 트라이멜리트산의 제조



[0300]

[0301] 트라이멜리트산 무수 염화물(50 g, 0.240 mol)을 질소 하에 3-구 플라스크 내의 150 ml 아세톤 중에 용해시킨다. 플라스크를 냉조에서 냉각시킨다. 80 ml의 아세톤 중 AFM-카프로락톤 중간체(82.05 g, 0.12 mol) 및 피리딘(19.0 g, 0.240 mol)의 용액을 적하 깔때기를 통해 천천히 첨가하면서 차가운 용액을 계속 교반한다. 첨가를 완료한 후에, 플라스크 내용물을 실온에서 4시간 동안 계속 교반한다. 물(4.32 g, 0.240 mol)을 첨가하고, 용액을 실온에서 하룻밤 계속 교반한다. 형성된 고체를 진공 여과에 의해 제거하고 아세톤으로 세척한다.

여액을 농축 및 건조시켜 생성물을 제공한다.

[0302] 실시예 19 내지 24, 대조예 C3 및 C4 - 수지 조성물

[0303] 실시예 2, 3, 4, 16 및 17로부터의 AFM을 표 5 및 6에 나타낸 성분과 혼합하여 균일한 혼합물을 형성함으로써 수지 조성물을 제조하였다. 성분은 중량 백분율 기준의 양이다. 실시예 19 내지 22를 제조하고 대조예 C3과 함께 시험하고, 실시예 23 및 24를 제조하고 대조예 C4와 함께 시험하였다.

[0304] 상기 기재된 시험 절차에 따라, 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 단위의 휨량(응력) 및 밀리미터(mm) 단위의 경화의 깊이(DO C)에 대하여 수지 조성물을 시험하였다. 표 5 및 6에서의 시험 결과는, 수지 조성물 중의 AFM의 양의 증가에 의해, 수지의 경화 동안 응력 시험에서 교두의 휨량이 감소되는 것을 보여준다. 경화의 깊이는 치과용 복합재로 사용하기 위하기에 허용 가능하였다.

표 5

성분	수지 조성물 - 중량%							
	대조예 C3	실시예 19		실시예 20		실시예 21		실시예 22
AFM	없음		실시예 3		실시예 2		실시예 16	실시예 17
AFM	0.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00
BisGMA	17.2	16.34	15.48	16.34	15.48	16.34	15.48	16.34
HEMA	8.0	7.60	7.20	7.60	7.20	7.60	7.20	7.60
UDMA	4.0	3.80	3.60	3.80	3.60	3.80	3.60	3.80
MHP	10.0	9.50	9.00	9.50	9.00	9.50	9.00	9.50
CPQ	0.16	0.152	0.144	0.152	0.144	0.152	0.144	0.152
EDMAB	0.44	0.418	0.396	0.418	0.396	0.418	0.396	0.418
DPIHFP	0.20	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18
Z250	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
시험 결과								
휨량 - $\mu\text{m}$	5.94	3.95	2.33	4.36	2.72	4.18	3.34	4.35
DOC - mm	3.89	3.56	3.28	3.66	3.40	3.74	3.47	3.81

표 6

성분	수지 조성물 - 중량%			
	대조예 C4	실시예 23		실시예 24
AFM	없음	실시예 3		실시예 4
AFM	0.00	2.00	4.00	2.00
BisGMA	17.40	16.53	15.66	16.53
HEMA	11.60	11.02	10.44	11.02
MHP	10.00	9.50	9.00	9.50
CPQ	0.32	0.30	0.29	0.30
EDMAB	0.48	0.46	0.43	0.46
DPIHFP	0.20	0.19	0.18	0.19
Z250	60.00	60.00	60.00	60.00
시험 결과				
휨량 - $\mu\text{m}$	3.62	2.57	1.74	2.86
DOC - mm	3.58	3.13	2.89	2.90

[0307] 실시예 25 내지 28, 대조예 C5 - AFM-실란이 있는 나노입자 충전제

[0308] 하기의 절차에 따라 표 7에 나타낸 성분을 갖는 조성물을 제조하였다. 실리카 콜(날코(Nalco) 2327k)을 텤플론으로 감겨진 실이 있는 8 온스(235 ml) 유리병에 첨가하고 자석 교반 막대로 교반하였다. 메톡시프로판올, 프로스타브(Prostab), 실란 (3-메티크릴옥시 프로필 트라이메톡시실란) 및 실시예 8에 기재된 바와 같이 제조된 AFM-실란을 115 ml 갈색 유리병에서 혼합한 다음, 실리카 콜에 첨가하고, 대략 5분에 걸쳐 교반함으로써 용액을 제조하였다.

[0309] 그 다음, 유리 용기(jar)를 텤플론-라이닝된 금속 캡, 텤플론 테이프 및 전기 테이프로 밀봉하였다. 반응물을 교반하면서 90°C로 가열하였다. 대략 18시간 후에, 반응 혼합물을 250 ml 등근 바닥 플라스크로 옮기고, 진공

하에 대략 45 wt% 고체로 농축시켰다(원래 부피의 대략 절반). 대략 55 g의 메톡시프로판올을 첨가하여, 고체를 다시 대략 20 wt%로 낮추었다. 그 다음, 용액을 진공 하에 다시 대략 45 wt% 작용화 나노입자 고체(약 50 ml)로 농축시켰다.

[0310] 대조예 C5를, 100 g의 실리카 콜(날코 2329k 콜; 41.33 wt%)을 테플론이 감긴 실이 있는 16 온스(470 ml) 유리 용기에 첨가한 것을 제외하고는 동일한 절차에 따라 제조하였다. 메톡시프로판올(112.5 g), 프로스타브(수 중의 0.05 wt% 용액 0.0250 g) 및 실란(3.182 g)을 실리카 콜에 첨가하고 교반하였다. AFM-실란을 첨가하지 않았다.

[0311] 약 0.250 g의 최종 용액을 알루미늄 팬에 첨가하고, 45분 동안 125°C로 설정된 오븐에서 건조시킴으로써 각 실시예의 고체 wt%를 결정하였다. 그 다음, 시료를 오븐에서 끓기고, 실온으로 냉각되게 하고, 건조된 시료의 질량을 측정하고, 이를 사용하여 나노입자 용액 중의 고체 백분율을 계산하였다. 작용화 나노입자 조성물은 수지 조성물 중의 충전제로서 적합하다.

### 표 7

성분	나노입자 조성물 - 그램				
	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	대조예 C5
실리카 콜 - g	50	50	50	50	100
메톡시 프로판올 - g	56.25	56.25	56.25	56.25	112.5
실란 - g	2.864	2.546	1.909	1.273	3.182
AFM-실란 - g	0.609	1.219	2.437	3.656	없음
프로스타브 - 수 중의 0.05 wt% 용액 - g	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125	0.250
최종 고체 wt%	38.0	40.6	37.8	41.7	45.0

[0312]

실시예 29 내지 32, 대조예 C6 - 하드 코트

[0314] 실시예 25 내지 28 및 대조예 C5로부터의 작용화 실리카 나노입자, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 이르가 큐어TM 651의 메톡시 프로판올 용액을 20 ml 유리 바이얼 내에서, 표 8에 나타낸 양으로 합함으로써, 하드 코트 용액을 제조하였다. 메톡시 프로판올을 첨가하여, 용액의 고체 중량 백분율이 50%가 되게 하였다. 용액을 잘 혼합하고, 2 내지 5분 동안 초음파분해하였다.

### 표 8

성분	하드 코트 조성물 - 그램				
	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	대조예 C6
실시예 25 의 나노입자 조성물	6.586				
실시예 26 의 나노입자 조성물		6.153			
실시예 27 의 나노입자 조성물			6.619		
실시예 28 의 나노입자 조성물				5.997	
대조예 C5 의 나노입자 조성물					5.559
펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
이르가큐어 TM 651	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
추가의 메톡시 프로판올	0.914	1.347	0.881	1.503	1.941

[0315]

[0316] 용액을 #10 와이어-권취봉(미국 뉴욕주 웨브스터 소재의 알디 스페셜티즈(RD Specialties)로부터 수득)을 사용하여, 0.127 mm(5 mil) 두께의 PET 필름(미국 특허 제6,893,731호(Kausch)의 실시예 29에 기재된 바와 같이 제조)의 15.2 × 35.6 cm(6 x 14 inch) 시트 상에 코팅하였다. 코팅된 시료를 30분 동안 75°C로 설정된 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 코팅된 필름을, H-밸브(bulb)가 장착되고 7.3 미터/분(24 피트/분)의 라인 속도로 질소 분위기 하에 작동되는 UV 프로세서(미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템, 인코포레이티드(Fusion UV System, Inc.))를 사용하여 UV 광(1000 mJ/cm<sup>2</sup>, UVB)을 사용한 조사에 의해 경화시켜(2회 통과), PET 필름 상에 하드 코트를 제공하였다.

[0317] 조사 후에, 코팅된 필름을 필름 컬, 하드 코트 두께 및 연필 경도에 대하여 측정하였다. 결과가 표 9에 나타나 있다. 코팅된 필름의 중심으로부터 절단한  $7.6 \times 7.6$  cm 정사각형 시료 상에서 필름 컬을 측정하였다. 시료를 편평한 표면 상에 두고, 자를 사용하여 각 모서리의 높이를 측정하였다. 4개의 모서리의 높이를 합산함으로써 전체 컬을 결정하였다.

[0318] 필름 두께를, 다이얼 게이지(dial gage)(미투토요 디지털 다이얼 게이지(Mitutoyo Digital Dial Gauge), 모델 ID-F125E, 미국 일리노이주 오로라 소재의 미투토요 코포레이션(Mitutoyo Corp.))를 사용하여,  $7.6 \times 7.6$  cm 정사각형의 각 모서리와, 각 측면의 중간에서 측정하였다(총 8회 측정). 평균 필름 두께를 이들 8개의 측정치를 사용하여 계산하였다.

[0319] 연필 경도를, ASTM D3363에 따라 7.5 N 하중으로, 엘코미터(Elcometer) 3086 전동 연필 경도 시험기(미국 미시건주 로체스터 힐즈 소재의 엘코미터 인코포레이티드(Elcometer Inc.)로부터 수득)를 사용하여, 각 하드코트 상에서 측정하였다.

표 9

실시예	하드 코트 특성				
	대조예 C6	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32
필름 컬 측정치					
모서리 높이 측정치(mm)	16.0	16.0	13.5	10.0	12.5
	17.0	2.0	3.0	11.0	12.0
	2.5	0.5	1.0	3.0	1.0
	3.0	14.0	18.0	3.0	1.0
총 모서리 높이(mm)	38.5	32.5	35.5	27.0	26.5
대조군에 비한 백분율(%)	100	84.4	92.2	70.1	68.8
하드 코트 두께					
모서리 빗 측면 측정치( $\mu\text{m}$ )	5	7	7	7	6
	5	6	7	6	6
	6	7	7	7	7
	7	6	7	7	7
	6	7	7	6	7
	7	5	6	7	7
	7	6	7	5	6
평균 하드 코트 두께( $\mu\text{m}$ )	6.3	6.0	6.8	5.8	6.8
표준 편차	0.9	0.8	0.5	1.0	0.5
대조군에 비한 백분율(%)	100.0	96.0	108.0	92.0	108.0
경도					
연필 경도	3H	3H	3H	4H	4H

[0320]

[0321] 실시예 33 내지 36, 대조예 C7 - AFM 개질 구조 접착제

[0322] 2액형 구조 접착제(DP807)를 표 9에 나타낸 양으로, 실시예 1로부터의 AFM-글루타레이트로 개질시켰다. DP807 접착제는 듀오-팩 카트리지로 공급되었다. 각 부분을 카트리지로부터 옮기고, 동일한 양, 예를 들어, 0.38%의 표 10에 나타낸 바와 같은 AFM-글루타레이트와 따로 혼합하였다. 혼합 후에, 각 부분을 카트리지 내의 그의 각각의 컨테이너 내로 다시 충전하였다. 접착제를 혼합하고 카트리지로부터 1:1 비로 분배하여, AFM의 총 백분율이 동일하게, 예를 들어, 0.38%로 유지되게 하였다.

[0323] 구조 접착제를 상술된 시험 절차에 따라, 중첩 전단 강도, 취급 특성(습윤화 및 작업 수명) 및 경화 응력에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 10에 제시되어 있다. 중첩 전단 강도에 대한 결과는 AFM-글루타레이트를 함유하는 실시예에 대한 습윤화와 작업 수명 시간이 증가된 모든 접착제에 대해 허용 가능한 강도를 보여준다. 또한, 접착제 제형으로의 AFM-글루타레이트의 부가는,  $5.398 \text{ cm}(2.125")$  폭에서 측정된 알루미늄 심 높이의 상당한 저하에 의해 나타나는 바와 같이, 경화 동안 응력의 상당한 감소를 나타내었으며, 심 컬의 상응하는 감소를 갖는다.

## 표 10

실시예	구조 접착제 조성물 - 중량%				
	대조예 C7	실시예 33	실시예 34	실시예 35	실시예 36
DP807	100	99.62	99.25	98.50	96.25
AFM-글루타레이트	0	0.38	0.75	1.50	3.75
분자량에 대해 조정된 AFM-1에 비한 wt%	0	0.25	0.5	1	2.5
	중첩 진단 강도* - MPa				
시료 1	25.9	31.0	27.8	28.6	25.7
시료 2	34.8	31.9	27.1	27.3	28.4
시료 3	30.9	30.0	30.0	27.3	26.6
평균	30.5	31.0	28.3	27.7	26.9
표준 편차	4.5	1.0	1.5	0.7	1.4
*모든 시료는 응집 파괴되었다. 모든 값은 허용 가능하였다(>20.7 메가파스칼(3000 psi)).					
	취급 특성 - 분				
습윤화(분)	5	10	10	15	20
작업 수명(분)	7	9.5	11.5	12.5	15
	컬링 응력 시험				
	5,398 cm(2.125 인치) 폭에서의 심 높이				
N	4	4	4	4	4
평균 - um	1677	1675	1213	1296	957
표준 편차(SD)	106	159	409	221	222
평균값의 %로서의 표준 편차	6.3	9.5	33.7	17.0	23.2
대조군 응력의 %	100	99.8	72.3	77.3	57.1
응력 감소(%)	0	0.2	27.7	22.7	42.9

[0324]

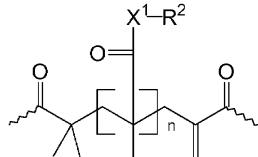
[0325] 본 개시내용은 하기의 예시적인 실시형태를 제공한다.

[0326]

1. 1) 불안정성 부가-단편화 기, 2) 자유-라디칼 중합성 기, 및 3) 기재의 표면과 결합되는 표면-개질 작용기를 포함하는, 부가-단편화제.

[0327]

2. 실시형태 1에 있어서, 부가 단편화 기 1)이 하기 화학식으로 표시되는 것인, 부가-단편화제:



[0328]

[0329] 식 중,

[0330]

$R^2$ 는  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이며;

[0331]

$X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이고,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이며;

[0332]

Q는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0333]

$Q'$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0334]

Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

[0335]

Y는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 작용기이며;

[0336]

$m$ 은 1 내지 6이고;

[0337]

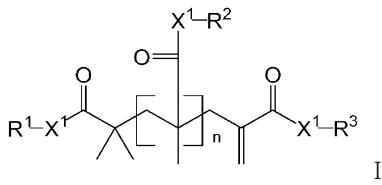
$p$ 는 1 또는 2이며;

[0338]

$n$ 은 0 또는 1임.

[0339]

3. 실시형태 1 또는 실시형태 2에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 것의 부가-단편화제:



I

식 중,

[0342]  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이되, 단,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상이  $Z_m-Q-$ 이며,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상이  $Y_p-Q'-$ 이고;

[0343] Q는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0344]  $Q'$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0345] Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기이며;

[0346] Y는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 작용기이고;

[0347]  $m$ 은 1 내지 6이며;

[0348] p는 1 또는 2이고;

[0349] 각각의  $X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이며,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이며;

[0350] n은 0 또는 1임.

[0351] 4. 실시형태 2 또는 실시형태 3 중 어느 한 실시형태에 있어서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나 이상이  $Z_m-Q-$  및  $Y_p-Q'-$  둘 모두를 포함하며;

[0352] Q가 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0353]  $Q'$ 가 공유 결합 또는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 연결기, 바람직하게는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0354] Z가 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

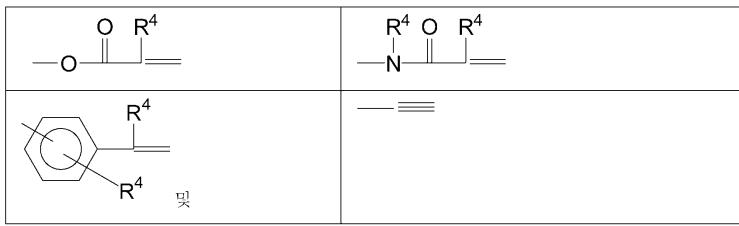
[0355]  $m$ 이 1 내지 6이며;

[0356] p가 1 또는 2이고;

[0357] Y가 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 작용기인, 부가-단편화제.

[0358] 5. 실시형태 2 내지 실시형태 4 중 어느 한 실시형태에 있어서, Z가 비닐, 비닐옥시, (메트)아크릴옥시, (메트)아크릴아미도, 스티렌 작용기 및 아세틸렌 작용기를 포함하는, 부가-단편화제.

[0359] 6. 실시형태 2 내지 실시형태 5 중 어느 한 실시형태에 있어서, Z가 하기로부터 선택되는, 가교제:



[0360] 식 중,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임.

[0361] 7. 실시형태 2 내지 실시형태 6 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가

[0362]  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^4-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-PO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-R^6-$ ,  $-NR^4-CO-NR^4-$ ,  $NR^4-CO-O-$ ,  $NR^4-CO-NR^4-CO-O-R^6-$ ,  $-CO-NR^4-R^6-$ ,  $-R^6-CO-O-R^6-$ ,  $-O-R^6-$ ,  $-S-R^6-$ ,  $-NR^4-R^6-$ ,  $-SO_2-R^6-$ ,  $-PO_2-R^6-$ ,  $-CO-R^6-$ ,  $-OCO-R^6-$ ,  $-NR^4-CO-R^6-$ ,  $NR^4-R^6-CO-O-$ ,

및  $\text{NR}^4-\text{CO}-\text{NR}^4$ -로부터 선택되며,

[0363] 각각의  $\text{R}^4$ 가 수소,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬기 또는 아릴기이고, 각각의  $\text{R}^6$ 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원의 사이클로알킬렌기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 아릴렌기이되, 단 Q-Z가 퍼옥시드 연결을 함유하지 않는, 부가-단편화제.

[0364] 8. 실시형태 2 내지 실시형태 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가 알킬렌인, 부가-단편화제.

[0365] 9. 실시형태 8에 있어서, Q가 화학식  $-\text{C}_r\text{H}_{2r}$ -의 알킬렌이고, r이 1 내지 10인, 부가-단편화제.

[0366] 10. 실시형태 2 내지 실시형태 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가 하이드록실-치환된 알킬렌인, 부가-단편화제.

[0367] 11. 실시형태 2 내지 실시형태 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 인, 부가-단편화제.

[0368] 12. 실시형태 2 내지 실시형태 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가 아릴옥시-치환된 알킬렌인, 부가-단편화제.

[0369] 13. 실시형태 2 내지 실시형태 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, Q가 알콕시-치환된 알킬렌인, 부가-단편화제.

[0370] 14. 실시형태 2 내지 실시형태 13 중 어느 한 실시형태에 있어서,  $\text{R}^1-\text{X}^1-$  기, 및 선택적으로  $\text{R}^2-\text{X}^1-$  및  $\text{R}^3-\text{X}^1-$  기가  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAr})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OAr})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{(O)}\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{(O)}\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{(O)}\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{(O)}\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$  및  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 및  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{O}-\text{(O)}\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{(O)}\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 로부터 선택되며, Ar이 아릴기인, 부가-단편화제.

[0371] 15. 실시형태 2 내지 실시형태 14 중 어느 한 실시형태에 있어서, Y가 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 하이드록삼산, 카르복실산 및 아세토아세테이트, 무수물, 아이소니트릴기, 실릴, 다이설피드, 티올, 아미노, 셀핀산, 셀폰산, 포스핀, 페놀 또는 복소환 방향족 기인, 부가-단편화제.

[0372] 16. 실시형태 15에 있어서, Y가 하기 화학식의 실릴기인, 접착제 조성물:  $-\text{SiR}_3^7$  식 중, 각각의  $\text{R}^7$ 기는 알콕시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 독립적으로 선택됨.

[0373] 17. 실시형태 2 내지 실시형태 16 중 어느 한 실시형태에 있어서,  $\text{R}^1-\text{X}^1-$  기 및 선택적으로  $\text{R}^2-\text{X}^2-$  기가  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$  및  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 로부터 선택되는, 치과용 조성물.

[0374] 18. 실시형태 1 내지 실시형태 17 중 어느 한 실시형태의 부가-단편화제, 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

[0375] 19. 실시형태 18에 있어서, 단량체 a) 내지 e) 총 100 중량부를 기준으로,

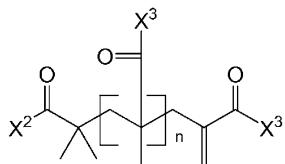
[0376] a) (메트)아크릴산 에스테르 85 중량부 내지 100 중량부;

[0377] b) 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 15 중량부;

[0378] c) 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량부;

[0379] d) 비닐 단량체 0 내지 5 중량부; 및

- [0380] e) 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량부; 및
- [0381] a) 내지 e) 100 중량부를 기준으로,
- [0382] f) 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부를 포함하는, 중합성 조성물.
- [0383] 20. 실시형태 19에 있어서, 다작용성 (메트)아크릴레이트 0.01 내지 5 중량부를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.
- [0384] 21. 실시형태 18 내지 실시형태 20 중 어느 한 실시형태에 있어서, 광개시제를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.
- [0385] 22. 실시형태 18 내지 실시형태 20 중 어느 한 실시형태에 있어서, 개시제가 열개시제인, 중합성 조성물.
- [0386] 23. 하기 화학식의 화합물:



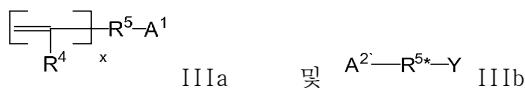
[0387]

[0388] 식 중,  $X^2$ 는 친전자성 또는 친핵성 작용기를 포함하고,

[0389]  $X^3$ 은  $X^2$ ,  $X^1-R^2$  또는  $X^1-R^3$ 이며,

[0390] n은 0 또는 1임; 을

[0391] 하기 화학식의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 부가-단편화제의 제조 방법:



[0392]

[0393] 식 중,

[0394]  $\text{A}^1$  및  $\text{A}^2$ 는 각각 작용기  $X^2$ 와 공반응성인 작용기이고,  $\text{R}^4$ 는 수소,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬기이고,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^{5*}$ 는 각각 단일 결합 또는 에틸렌계 불포화기를 반응성 작용기  $\text{A}^1$  및  $\text{A}^2$ 에 연결하는 2가 또는 3가 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이고, x는 1 또는 2임.

[0395] 24. 실시형태 23에 있어서,  $\text{R}^5$ 가 단일결합 또는 에틸렌계 불포화기를 공반응성 작용기 A에 연결하는 2가 연결기로부터 선택되는, 방법.

[0396] 25. 실시형태 23 또는 실시형태 24 중 어느 한 실시형태에 있어서,  $\text{R}^5$ 가  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-\text{NR}^4-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{PO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{NR}^4-\text{CO}-$ ,  $\text{NR}^4-\text{CO-O-}$ ,  $\text{NR}^4-\text{CO-NR}^4-$ ,  $-\text{R}^6-$  및 이들의 조합으로부터 선택되고,  $\text{R}^6$ 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원 사이클로알킬렌기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 아릴렌기인, 방법.

[0397] 26. 실시형태 18에 있어서, 공반응성 작용기  $\text{A}^1$  및  $\text{A}^2$ 가 각각 하이드록실, 아미노, 옥사졸리닐, 옥사졸로닐, 아세틸, 아세토닐, 카르복실, 아이소시아네이트, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드, 비닐옥시, 및 사이클릭 무수물 기로부터 선택되는, 방법.

[0398] 27. 실시형태 18 내지 실시형태 26 중 어느 한 실시형태에 있어서,

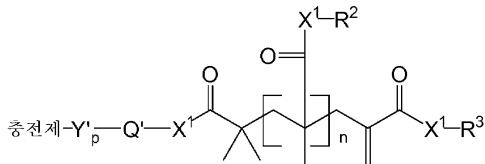
[0399] 반응성 작용기  $X^2$ 가 아이소시아네이트 작용기인 경우, 공반응성 작용기  $\text{A}^1$  및  $\text{A}^2$ 가 각각 1차 또는 2차 아미노 또는 하이드록실기를 포함하고;

[0400] 반응성 작용기  $X^2$ 가 하이드록실기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기  $\text{A}^1$  및  $\text{A}^2$ 가 카르복실, 에스테르, 아실 할라

이드, 아이소시아네이토, 에폭시, 무수물, 아즈락토닐 또는 옥사졸리닐기를 포함하며;

[0401] 반응성 작용기  $X^2$ 가 카르복실기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기  $A^1$  및  $A^2$ 가 하이드록실, 아미노, 에폭시, 아이소시아네이트, 또는 옥사졸리닐기를 포함하는, 방법.

[0402] 28. 하기 화학식의 표면-개질 무기 산화물:



식 중,

[0405] 충전체는 무기 산화물 입자이고;

[0406]  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이며;

[0407]  $Q$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0408]  $Q'$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0409]  $Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

[0410]  $Y'$ 는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 유기 작용기의 잔기이며;

[0411]  $m$ 은 1 내지 6이고;

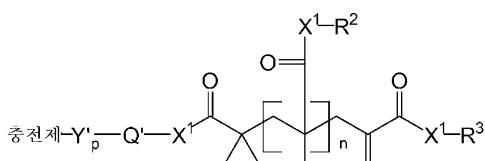
[0412]  $p$ 는 1 또는 2이며;

[0413]  $X^1$ 은 독립적으로  $-O-$  또는  $-NR^4-$ 이고,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이며;

[0414]  $n$ 은 0 또는 1임.

[0415] 29. 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체, 개시제 및 실시형태 28의 표면-개질 무기 산화물을 포함하는, 중합성 조성물.

[0416] 30. 실시형태 18에 있어서, 하기 화학식의 표면-개질 무기 산화물을 추가로 포함하는 중합성 조성물:



식 중,

[0419] 충전체는 무기 산화물 입자이고;

[0420]  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $Z_m-Q-$ ,  $Y_p-Q'-$ , (해테로)알킬기 또는 (해테로)아릴기이며;

[0421]  $Q$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $m+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

[0422]  $Q'$ 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는  $p+1$ 의 원자가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

[0423]  $Z$ 는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고;

[0424]  $Y'$ 는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결합되는 표면-개질 유기 작용기의 잔기이며;

[0425]  $m$ 은 1 내지 6이고;

[0426] p는 1 또는 2이며;

[0427] X<sup>1</sup>은 독립적으로 -O- 또는 -NR<sup>4</sup>-이고, R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이며;

[0428] n은 0 또는 1임.

[0429] 31. 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 실시형태 1 내지 실시형태 17 중 어느 한 실시형태의 부가-단편화제를 포함하는, 하드코트(hardcoat) 조성물.

[0430] 32. 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 실시형태 28 또는 실시형태 29의 부가-단편화제를 포함하는, 하드코트 조성물.

## 도면

### 도면1

