(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03F 7/027

(45) 공고일자 1998년12월15일
(11) 등록번호 특0163588
(24) 등록일자 1998년09월08일

(21) 출원번호 특1990-017201
(22) 출원일자 1990년10월26일
(65) 공개번호 특1991-008491
(43) 공개일자 1991년05월31일

(30) 우선권주장 3902/89-2 1989년10월27일 스위스(CH)
966/90-7 1990년03월23일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드 월터 클리레인, 한스-피터 위트린
스위스 4057 바젤 클라이벡스트라세 141

(72) 발명자 막스 훈찌커
스위스연방 3186 뒤딩겐 하세랄스트라세 8
만프레트 호프만
스위스연방 1723 마를리 루뜨 벨-에르 38
아드리안 슐테스
스위스연방 1734 텐트링겐 우프 엠 배르크
파울 베른하르트
스위스연방 1700 프리부르그 뤼 마르셀로 5
베른트 클링게르트
독일연방공화국 7854 인쯔링껜 쉴로스-스트라쎄 17체
롤프 비젠당거
스위스연방 4056 바젤 빌헬름 히스-스트라세 11

(74) 대리인 이태희

심사관 : 이처영

(54) 감광성 혼합물 및 그의 용도

요약

본 발명은 하기 성분 a) 내지 g)를 함유하는 액체 감광성 혼합물에 관한 것으로서, 이 혼합물은 화학선에 의해 중합될 수 있으며, 입체 평판인쇄법에 의하여 3차원 물품을 제조하는데 적합한 감광성 혼합물이다:

a) 800 이하의 분자량을 갖는 단량체 지방족 또는 지환족 디(메타)아크릴레이트 5 내지 25중량%; b) 3이상의 관능가 및 600이하의 분자량을 갖는 단량체 폴리(메타)아크릴레이트 0 내지 15중량%; c) 500이하의 분자량을 갖는 모노(메타)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 20중량%; d) 2 내지 4의 관능가 및 500 내지 10,000의 분자량을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트 20 내지 60중량%; e) 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 단량체 또는 소중합체 디(메타) 아크릴레이트 10 내지 50중량%; f) 광개시제 0.1 내지 10중량%; g) 통상적인 첨가제 0 내지 5중량%

(상기 성분 a) 내지 g)의 비율은 함께 100중량%를 이룬다).

명세서

[발명의 명칭]

감광성 혼합물 및 그의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 액체 감광성 혼합물, 이러한 혼합물을 화학선에 의하여 중합시키는 방법, 상기 액체 혼합물로부터 3차원의 물품을 제조하는 방법, 그리고 본 발명에 따른 혼합물을 광중합된 층을 제조하기 위하여, 특히 몇개의 광중합 층으로 만들어진 3차원 물품을 제조하기 위하여 사용하는 용도에 관한 것이다.

공지된 바와 같이 복사선(radiation)에 민감한 액체 수지 또는 수지 혼합물을 예컨대 코팅제, 접착제 또는 감광성내식막등의 여러가지 방식으로 사용될 수 있다. 원칙상 액체 수지 또는 수지 시스템은 미합중국 특허 제 4,575,330호에 기재된 입체 평판인쇄법(stereolethographic process)에 의한 3차원 물품의 제조용으로도 적합해야만 하나, 어떤 수지들은 너무 점성이 있다고 밝혀진 한편 어떤 것들은 불충분한 감광성을 지니거나 경화시 과도한 수축 공정을 거치게 된다. 광경화 수지로 만들어진 성형품 또는 물품의 강도 성질에 있어서도 종종 개선이 요구된다.

공지된 바와 같이 복잡한 3차원의 물품은 입체 평판인쇄법에 의하여 액체 감광성 수지로부터 제조될 수

있다. 이러한 유형의 물품은 층층이 쌓여서 조립되며, 이때 각각의 새로운 경화성 수지층은 자외선/가시광선에 의한 예비 경화에 의해 이전의 예비경화층에 단단히 부착된다. 3차원 물품의 전체 조립은 공지된 바와 같이 콤퓨터-제어 공정에 의하여 이루어질 수 있다.

최근 몇해 동안에는 입체 평판인쇄법에 사용될 수 있는 수지 시스템을 개발하고자 하는 시도가 많이 있었다. 문헌[Rev. Sci. Instrum. 52(11) 1170-1173(1981), H. Kodama]에는 Tevista라는 상품명을 갖는, 불포화 폴리에스테르, 아크릴산 에스테르, 스티렌, 중합개시제 및 증감제로 구성된 액상의 광경화성 수지 혼합물이 기재되어 있다. 이 수지 시스템은 입체 평판인쇄 공정에 있어서 감광성이 불충분하고 레이저 비임에 의해 예비 경화된 물품의 소위 미처리(green)강도가 비교적 낮다는 단점을 갖는다.

입체 평판인쇄 공정은 Potting Compound 363으로 기재된 개질 아크릴레이트를 액체 수지로 사용한 미합중국 특허 제 4,575,330호에 보다 더 상세히 기재되어 있다. 이러한 유형의 수지 혼합물은 미합중국 특허 제 4,100,141호에 공개되어 있다. 이들은 감광성이 불충분하고 입체 평판인쇄 공정에 의한 3차원 물품 제조를 위하여 긴 시간을 요한다는 단점을 갖는다.

그러므로 입체 평판인쇄 공정에 사용될 수지에 대해 엄격한 요건이 설정된다는 것을 이해할 수가 있다. 예컨대 이들은 가공 장치에 적합한 점도를 가져야만 한다. 수지 시스템의 감광성은 사용된 복사선 에너지와 액체 감광성 수지 혼합물에 투과된 깊이 사이의 비율이, 관련 성분들 이 고체화하는 중에 알맞은 한계선을 갖도록 선정되어야 한다. 이는, 입체 평판인쇄 공정에 적합한 수지 또는 수지 혼합물의 경우 가능한 최고의 경화 깊이가 적은 복사선 에너지에 의하여, 동시에 고도의 중합도 및 우수한 생강도로 얻어져야함을 의미한다.

입체 평판인쇄 공정에 사용되는 바와 같은 박층의 연속 중합공정에 있어서 보통은 이들 층중에 그 어느 것도 완전 경화되지 않는다. 불완정하게 경화된 물품을 미처리 생성물이라 기재하며 이러한 미처리 생성물의 탄성률 및 인장강도를 미처리 강도라 기재한다. 보통, 미처리 생성물을 자외선/가시광선에 의해, 예컨대 수은 증기 또는 크세논 아아크 램프에 의하여 경화시킨다. 그러므로 어떤 성분의 미처리 강도는 중요한 변수인데, 그 이유는 낮은 미처리 강도를 갖는 물품이 그 자체의 무게하에서 변형될 수 있거나 혹은 경화도중 휘어지거나 움푹들어갈 수 있기 때문이다. 입체 평판인쇄 공정에 사용될 수지 시스템에 대한 또 다른 요건은 액체 상태에서 레이저-경화된 상태로 전이될 때의 부피 수축률이 가능한 적어야한다는 것이다. 입체 평판인쇄 기술에 있어서 수축으로 인해 유도된 변형에 대한 공정-특이적 척도로서 소위 컬(curl)계수가 인용된다. 컬 계수 1은 수축으로 인해 야기된 변형이 없음을 표시한다. 실제로 약 4의 값에 이르는 컬 계수가 측정되지만 1 내지 1.5의 컬 계수를 갖는 수지만이 입체 평판인쇄 공정에 적합하다.

이제, 서로 다른 몇가지 모노(메타) 아크릴레이트 및 디(메타)아크릴레이트로 구성되며 추가로 우레탄(메타)아크릴레이트 및 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 단량체 또는 소중합체 디(메타)아크릴레이트를 함유하는 액체 수지 혼합물이 입체 평판 인쇄 공정에 사용될 수 있으며, 레이저 비임에 의한 예비 경화시에 높은 미처리 강도 및 낮은 컬 계수를 그 특징으로 하는 미처리 생성물을 제공해준다는 것이 발견되었다. 완전 경화에 의해 얻어진 물품은 우수한 기계적 성질을 가지며, 강성-탄성이 있으며, 그로 인해 표면의 연마, 특수 성분의 혼입, 예컨대 플러그 접속, 또한 기계가공에 의한 후속 가공처리와 같은 물품의 후처리를 가능하게 해준다.

그러므로 본 발명은 하기의 성분 a) 내지 g)를 함유하는 액상의 감광성 혼합물에 관한 것이다:

a) 800이하의 분자량(MW)을 갖는 단량체 지방족 또는 지환족 디(메타)아크릴레이트 5 내지 25중량%,

b) 3이상의 관능가 및 600이하의 분자량을 갖는 단량체 폴리(메타)아크릴레이트 0 내지 15중량%,

c) 500이하의 분자량을 갖는 모노(메타)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 20중량%,

d) 2 내지 4의 관능가 및 500 내지 10,000의 분자량을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트 20 내지 60중량%,

e) 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 단량체 또는 소중합체 디(메타)아크릴레이트 10 내지 50중량%,

f) 광개시제 0.1 내지 10중량%,

g) 통상적인 첨가제 0 내지 5중량%,

(상기 성분 a) 내지 g)의 비율은 함께 100중량% 를 이룬다).

바람직하게는 본 발명에 따른 혼합물이 하기 성분 a) 내지 g)를 함유한다:

a) 단량체 지방족 또는 지환족 디(메타)아크릴레이트 5 내지 15중량%,

b) 단량체 폴리(메타)아크릴레이트 5 내지 10중량%,

c) 모노(메타)아크릴레이트 1 내지 15중량%,

d) 우레탄(메타)아크릴레이트 30 내지 50중량%,

e) 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 디(메타)아크릴레이트 30 내지 50중량%,

f) 광개시제 0.5 내지 7중량%,

g) 첨가제 0.01 내지 3중량%,

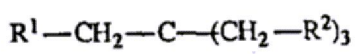
성분(a)로 적합한 화합물에 관한 예로는 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸글리콜 400, 폴리에틸글리콜 600, 트리프로필렌글리콜, 에톡시화 또는 프로폭시화 네오펜텔글리콜, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비

스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판 또는 비스-(4-히드록시시클로헥실)-메탄과 같은 지방족 또는 지환족 디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 에스테르가 있다.

지방족 디(메타)아크릴레이트, 특히 분자량이 200 내지 500인 것들을 성분(a)의 화합물로 사용함이 바람직하다.

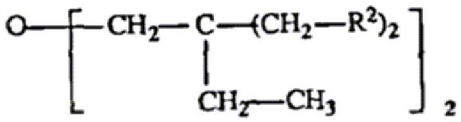
성분(b)로 적합한 화합물의 예로는 하기 일반식(I),(II) 및 (III)의 트리-, 테트라-및 펜타-아크릴레이트 또는 트리-, 테트라- 및 펜타-메타크릴레이트가 있다:

화학식 1



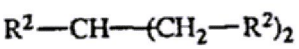
(I)

화학식 2



(II) 및

화학식 3

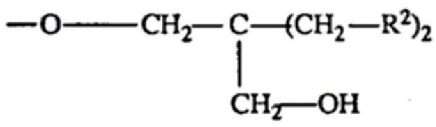


(III)

상기식에서,

R^1은 수소원자, 메틸, 히드록시 또는 하기 일반식(IV)의 라디칼이고:

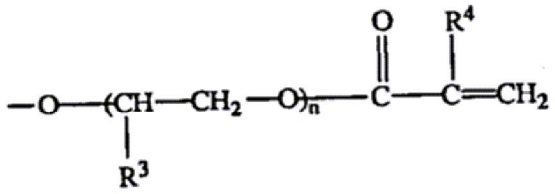
화학식 4



(IV)

R^2는 하기 일반식(V)의 라디칼이며:

화학식 5



(V)

n은 0 또는 1 내지 3의 수이고,

R^3과 R^4는 서로 독립적으로 수소원자 또는 메틸이다.

특히 바람직한 일반식(I) 내지 (III)의 화합물은 R^1이 메틸기이거나 또는 일반식(IV)의 라디칼이고, R^2가 n이 0인 일반식(V)의 라디칼인 일반식(I)의 화합물이다.

사용될 수 있는 성분(b)의 화합물에 관한 예로는, 1,1,1-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에톡시화 1,1,1-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 트리메타크릴레이트, 펜타에리트로톨 테트라아크릴레이트, 모노히드록시펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 모노히드록시 펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 있다. 이러한 유형의 화합물들은 공지된 것이며, 이중 어떤 것들은 예컨대 SARTOMER 캄파니로부터 SR-295, SR-350, SR-351, SR-367, SR-399, SR-444 및 SR-454라는 제품명으로 구입할 수 있다.

특히 성분(b)의 화합물은 250 내지 500의 분자량을 갖는다.

하기 화합물들은 본 발명에 따른 혼합물내에서 성분(c)로 존재할 수 있는 것의 예이다: 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-옥틸, n-데실 및 n-도데실아크릴레이트, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-옥틸, n-데실 및 n-도데실아크릴레이트, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 및 3-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 및 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-에톡시프로필 및 3-에톡시프로필아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 및 이소데실아크릴레이트, 그리고 또한 모노-N-비닐 화합물로서 N-비닐피롤디돈 또는 N-비닐카프로락탐. 이러한 유형의 제품도 공지되어 있으며, 이중 어떤 것들은 예컨대 SARTOMER 캄파니로부터 구입할 수 있다.

성분(c)의 화합물은 50 내지 300의 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물내에서 성분(d)로 사용되는 우레탄 아크릴레이트는 당업계에서 통상의 지식을 가진자들에게 공지된 것이며, 예컨대 히드록시-말단 폴리우레탄을 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시켜 해당 우레탄아크릴레이트를 생성시키거나 이소시아네이트-말단 프리폴리머를 히드록시알킬아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 반응시켜 우레탄아크릴레이트를 생성시키는 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 예컨대 공개된 유럽 특허 출원 제 114,982호 및 제 133,908호에 적절한 방법이 기재되어 있다. 그러한 아크릴레이트의 분자량은 일반적으로 400 내지 10,000, 바람직하게는 500 내지 7000이다.

우레탄아크릴레이트는 또한 시중에서 구입할 수 있으며, 예컨대 UCB에서 ERCRYL® 이라는 이름으로, Morton Thiokol 에서 Uvithane® 이라는 이름으로, 또는 SARTOMER 캄파니에서 SR 9504, SR 9600, SR 9610, SR 9620, SR9630, SR 9640 및 SR 9650 이라는 제품명으로 시판중이다.

우레탄아크릴레이트로서 분자량이 500 내지 7000이고 지방족 출발 물질로부터 제조된 것을 사용함이 바람직하다.

성분(e)로 사용될 수 있는 비스페놀 A와 비스페놀 F를 기제로 하는 디아크릴레이트는 비스페놀 A 디아크릴레이트와 디메타크릴레이트 및 비스페놀 F 디아크릴레이트와 디메타아크릴레이트, 그리고 알콕시화, 바람직하게는 에톡시화 또는 프로폭시화 비스페놀 A 또는 F의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트이다. 비스페놀 A 또는 비스페놀 F 디글리시딜에테르를 (메타)아크릴산과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는 아크릴레이트로 적합하다. 이러한 유형의 단량체 또는 소중합체 디(메타)아크릴레이트도 역시 공지되어 있으며, 그중 어떤 것들은 예컨대 SARTOMER 캄파니에서 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트의 경우에는 SR-348 이라는 제품명으로, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트의 경우에는 SR-349라는 제품명으로 시중에 구입할 수 있다. 성분(e)로서 비스페놀 A 또는 F의 디(메타)아크릴레이트 및 에톡시화 비스페놀 A 또는 에톡시화 비스페놀 F의 디(메타) 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

특히 성분(e)의 화합물은 300 내지 1000의 분자량을 갖는다.

적절하게 조사되었을때 자유 라디칼을 형성하는 어떠한 유형의 광개시제라도 본 발명에 따른 혼합물내의 성분 F로 사용될 수 있다. 공지된 광개시제의 전형적인 화합물은 벤조인류, 벤조인 에테르, 예컨대 벤조

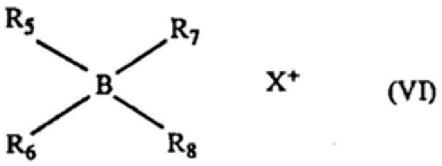
인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르 및 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 페닐에테르 및 벤조인 아세테이트, 아세토페논류, 예컨대 아세토페논, 2,2-디메톡시아세토페논 및 1,1-디클로로아세토페논, 벤질, 벤질케탈, 예컨대 벤질 디메틸케탈 및 벤질 디에틸케탈, 안트라퀴논, 예컨대 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-3차부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논, 트리페닐포스핀, 벤조일포스핀옥사이드, 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드(Luzirin TPO), 벤조페논, 예컨대 벤조페논 및 4,4'-비스-(N,N'-디메틸아미노)-벤조페논, 티오크산톤 및 크산톤, 아크리딘 유도체, 페나진 유도체, 퀴녹살린 유도체 또는 1-페닐-1,2-프로판디온 2-O-벤조일옥심, 1-아미노페닐 케톤 또는 1-히드록시페닐케톤, 예컨대 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 페닐 1-히드록시이소프로필케톤 및 4-이소프로필페닐 1-히드록시이소프로필 케톤이며, 이들은 공지 화합물이다.

복사선 공급원으로서 HeCd 레이저와 조합하여 일반적으로 사용되는 특히 적합한 광개시제는 2,2-디알콕시벤조페논과 같은 아세토페논 및 α-히드록시페닐케톤, 예컨대 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 또는 2-히드록시이소프로필페닐케톤(=2-히드록시-2,2-디메틸아세토페논)이다.

아르곤 이온 레이저가 사용될 때 통상 사용되는 또 다른 유형의 광개시제(f)는 벤질케탈, 예컨대 벤질디메틸케탈이다. 특히 α-히드록시페닐케톤, 벤질디메틸케탈 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드가 광개시제로 사용된다.

적합한 유형의 또다른 광개시제(f)는 화학선을 흡수할 수 있으며 아크릴레이트(a) 내지 (e) 또는 모노-N-비닐 화합물(c)의 중합을 개시하는 자유 라디칼을 생산할 수 있는 이온성 염료-대(對)이온 화합물이다. 이온성 염료-대이온 화합물을 함유하는 본 발명에 따른 혼합물은 400 내지 700nm에 이르는 조절가능한 파장 범위내의 가시광선을 가지고서 매우 다양한 방법으로 경화시킬 수 있다. 이온성 염료-대이온 화합물 및 그들의 작용양식을 예컨대 EP-A-0,223,587호 및 미합중국 특허 제 4,751,102호, 제 4,772,530호 및 제 4,772,541호에 공지되어 있다. 적합한 이온성 염료-대이온 화합물의 예로 들 수 있는 것은 음이온성 염료-요오도늄 이온 착물, 음이온성 염료-피릴륨 이온 착물 및 특히 하기 일반식(VI)의 양이온성 염료-보레이트 음이온 화합물이다:

화학식 6



상기식에서, X는 양이온성 염료이고, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로 알킬, 아릴, 알크아릴, 알릴, 아르알킬, 알케닐 또는 알키닐기, 알리시클릭기 또는 포화 또는 불포화 헤테로시클릭기이다.

공지된 바와 같이 공개시제는 유효량만큼, 즉 혼합물의 전체량에 대하여 약 0.1 내지 약 10중량%의 양으로 첨가한다. 본 발명에 따른 혼합물이 통상 레이저 복사를 이용하는 입체 평판인쇄 공정에 사용된다면 혼합물의 흡수 용량은 광개시제의 유형과 농도에 의해 경화 깊이가 통상의 레이저 속력하에 0.1 내지 2.5mm가 되도록 조절하는 것이 필수적이다.

또한 본 발명에 따른 혼합물은 각기 다른 파장의 방출선의 복사에 관해 각기 다른 방사 감도를 갖는 각기 다른 광개시제를 함유할 수도 있다. 이렇게 함으로써 예를 들어 각기 다른 파장의 방출선을 복사하는 자외선/가시광선 공급원을 더 잘 이용할 수 있게 된다. 방출선이 사용되는 경우 균일한 광학 흡수가 일어나도록 하는 농도로 여러가지 광개시제를 선택하여 사용하는 것이 유리하다.

필요에 따라서는 통상적인 첨가제, 예컨대 자외선 안정화제와 같은 안정화제, 중합 억제제, 이형제, 습윤제, 유동 조절제, 증감제, 침강 방지제, 계면활성제, 염료, 안료 또는 충전제를 본 발명에 따른 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물은 예컨대 광 부재하에 그리고 적절하다면 약간 상승된 온도하에 모든 성분들을 교반 용기와 같은 통상의 장치에 의해 혼합하거나 개개의 성분들을 예비혼합한후 이러한 예비혼합물을 뒤이어 혼합해주는 공지의 방법으로 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 감광성 혼합물은 화학선 조사에 의하여, 예컨대 전자 또는 X-선 비임 또는 자외선이나 가시광선에 의하여, 즉 280 내지 650nm의 파장을 갖는 복사선에 의하여 중합될 수 있다. 증폭된 주파수의 금속 증기 및 NdYAG레이저뿐 아니라, HeCd, 아르곤 이온 또는 질소 이온으로부터의 레이저 복사가 특히 적합하다. 적합한 광개시제가 선택되어야 하고 필요하다면 선택된 각 광원에 대해 증감(增感)되어야 한다는 것이 당업자들에게 공지되어 있다. 중합시킬 조성물속으로의 복사선 투과 깊이와 작업 속도는 광개시제의 농도 및 흡수 계수와 직접적인 상호관계가 있다는 것이 발견되었다. 입체 평판인쇄에 있어서는 형성된 가장 많은 수의 자유 라디칼을 유도하고 또한 중합시킬 조성물속으로의 복사선 투과 깊이를 가장 크게 만들 수 있는 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

그러므로 본 발명은 본 발명에 따른 혼합물을 화학선으로 조사함으로써 이들을 중합시키는 방법에 관한 것이기도 하다.

본 발명에 따른 혼합물은 30℃에서 약 300 내지 약 10,000Pa.s, 바람직하게는 500 내지 5000mPa.s, 특히 500 내지 2500mPs.s의 점도를 갖는 액체이다. 놀랍게도 본 발명에 따른 혼합물은 높은 감광도를 위하여, 레이저 복사에 의한 예비경화후 높은 미처리 강도 및 낮은 컬계수를 가지며, 이는 입체 평판인쇄 공정의 경우 특히 중요한 것이다. 완전 경화후 본 발명에 따른 혼합물로부터 제조된 성형품은 적합한 탄성률하에서 높은 강도를 가지며, 따라서 강성-탄성을 갖는다.

또한 본 발명은 입체 평판인쇄 공정에 의하여 본 발명에 따른 액체 혼합물로부터 3차원의 물품을 제조하는 방법에 관한 것기이도 하다. 이 방법에서는 본 발명에 따른 액체 혼합물로 된 층의 전체 표면 또는 예정된 패턴의 표면을 자외선/가시광선 공급원에 의해 조사하여, 조사된 부위에서 층이 원하는 층 두께로 고체화되도록한 후, 본 발명에 따른 혼합물의 새로운 층을 상기 고체화된 층위에 형성시키고, 여기에 또 전체 표면 또는 예정된 패턴만큼 조사하고, 코팅 및 조사를 반복함으로써 서로 붙어 있는 몇개의 고체화된 층들로 구성된 3차원의 물품이 수득된다.

이 방법에서는 바람직하게 콤퓨터-제어된 레이저 비임을 복사선 공급원으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물을 코팅제로 사용하면 목재, 종이, 금속, 세라믹 또는 기타 표면상에 투명하고 단단한 코팅이 만들어진다. 코팅의 두께는 매우 다양할 수 있으며 약 1㎛ 내지 약 1mm일 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물을 예컨대 적절한 파장의 컴퓨터-제어 레이저 비임에 의해 조사하거나 광마스크와 해당 광원을 사용함으로써 인쇄 플레이트 또는 인쇄회로용 부조상(relief image)이 직접 생산될 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물은, 특히 서로 붙어있는 몇개의 고체화된 층으로 만들어진 3차원의 물품 형태로 광중합층을 생산하기 위하여 사용되는 것이 바람직하다.

입체 평판인쇄 공정에 의하여 생산된 시험 표본을 대상으로 컬계수를 측정한다. 이 시험 표본의 자력(自力)-지지 부분의 변형은 수축에 의하여 측정된다. 컬 계수는 시험 표본의 변형된 고정 단편의 높이와 변형되지 않은 단편의 높이와의 비율이다. 따라서 비율이 1이라는 것은 수축이 전혀 일어나지 않았음을 의미하며, 1.5이하의 값은 수축 및 변형이라는 관점에서 허용가능한 성질을 나타낸다.

레이저 복사에 의하여 경화된 물품의 기계적 성질(미처리 강도) 및 경화후에 얻어진 물품의 기계적 성질은, 길이가 45.7nm이고 횡단면이 0.38x0.51mm인 리본을 시험 표본으로 사용하여 인스트론 1112 장력 시험 기계상에서 측정한다.

[실시예 1]

39.75g의 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트(분자량=424, SARTOMER 캄파니의 제품 SR-349)를 40℃하에 40.02g의 우레탄 아크릴레이트(분자량=1700, SARTOMER 캄파니의 제품 SR 9504), 3.25g의 1,1,1-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(분자량=408), 12.99g의 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(분자량=198) 및 4g의 1-히드록시시클로헥실페닐케톤과 혼합한다. 생성된 균질 액체 혼합물은 30℃하에 1510mPa.s의 점도를 갖는다. 개개의 층(층 두께=0.305mm)을 쌓아 올리고 HeCd 레이저를 사용하여 제조된 3차원 성형품의 컬 계수는 1.05이다. 레이저 복사에 의하여 경화된 소위 미처리 성형품은 20N/mm^2의 탄성률, 2.4N/mm^2의 인장강도 및 13%의 파괴시 신장률을 갖는다. 미처리 성형품을 Hg램프에 의하여 자외선/가시광선하에 30분간 경화시킨 후의 미처리 강도는 1500N/mm^2, 인장강도는 40N/mm^2, 파괴시 신장률은 7 내지 19%이다.

[실시예 2-7]

하기 표1에 지시된 성분들을 혼합함으로써 실시예 1과 같이 혼합물을 제조하고 실시예 1에 지시된 조건하에 가공처리하여 3차원의 성형품을 수득한다. 수득된 성형품의 성질로 표1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	2	3	4	5	6	7
펜타에리트리톨 테트라아크릴 레이트 (MW = 352; SR-295) [g]	3.60	2.88	3.61	2.89	-	-
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (MW = 296; SR-351) [g]	-	-	-	-	4.06	3.25
1,4-부탄디올 디아크릴레이트 (MW = 198; SR-213) [g]	12.15	12.97	-	-	12.17	12.99
디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (MW = 214; SR-230) [g]	-	-	13,18	14,07	-	-
우레탄 아크릴레이트 (MW = 1700; SR-9504) [g]	40.50	40.40	39.45	39.28	40.02	40.02
에톡시화 비스페놀A 디아크릴레이트 (MW = 424; SR-349) [g]	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75
1-히드록시 사이클로헥실 페닐 케톤 [g]	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
30°C에서의 점도 [mPa·s]	1720	1650	1870	1750	1650	1510
레이저 경화후의 기계적 성질						
탄성률 [N/mm²]	30	25	50	50	15	18
인장강도 [N/mm²]	3.5	3.3	7.3	7.3	2.8	2.4
파괴시 신장률 [%]	14	12	15	15	12	13
겔 계수	~1.0	x)	1.01	x)	~1.0	x)
자외선/가시광선 경화후의 기계적 성질						
탄성률 [N/mm²]	1500	1500	1700	1400	1400	1400
인장강도 [N/mm²]	55	50	50	35	40	40
파괴시 신장률 [%]	10-15	10-15	14-20	10-22	5-15	5-10

x) 측정하지 않음

[실시예 8-13]

하기 표2에 지시된 성분들을 혼합함으로써 실시예 1과 같이 혼합물을 제조하고 실시예 1에 지시된 조건하에 가공처리하여 3차원의 성형품에 수득한다. 수득된 성형품의 성질로 표2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	8	9	10	11	12	13
펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (MW = 352; SR-295) [g]	5.89	5.43	3.76	3.64	6.04	3.92
1,4-부탄디올 디아크릴레이트 (MW = 198; SR-213 [g]	9.94	9.16	12.68	12.27	10.19	6.61
에톡시화 비스페놀A 디아크릴레이트 (MW = 424; SR-349) [g]	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75
1-히드록시 시클로헥실 페닐케톤 [g]	4.00	4.00	4.00	4.00	4,00	4.00
SR-9503	40.42					
SR-9505		41.66				
U-782			39.81			
U-892				40.34		
PM-6162					40.03	
PM6184						45.72
30℃에서의 점도 [mPa·s]	4600	5400	6700	3400	3000	6450
레이저 경화후의 기계적 성질						
탄성률 [N/mm²]	20	43	9	14	9	58
인장강도 [N/mm²]	5	6	2	4	2	8
파괴시 신장률 [%]	50	33	33	38	28	43
자외선/가시광선 경화후의 기계적 성질						
탄성률 [N/mm²]	340	560	215	270	196	625
인장강도 [N/mm²]	41	55	32	32	22	57
파괴시 신장률 [%]	46	16	41	37	19	15

SR-9503: SARTOMER에서 제조된 직쇄 우레탄 아크릴레이트; 분자량=2000, 점도=21°C에서 2000Pa.s.

SR-9505: SARTOMER에서 제조된 우레탄 아크릴레이트; 분자량=1250, 점도: 38°C에서 145Pa.s.

U-782: Morton Thiokol Inc.에서 제조된 우레탄 아크릴레이트인 Uvithane 782; 이중결합 당량=2400, 점도=49°C에서 800 내지 1600Pa.s.

U-892: Morton Thiokol Inc.에서 제조된 우레탄 아크릴레이트인 Uvithane 892; 이중결합 당량=1800, 점도=49°C에서 410Pa.s.

PM-6162: Lankro에서 제조된 직쇄 우레탄 아크릴레이트인 Photomer 6162, 분자량=5000.

PM-6184: Lankro에서 제조된 3관능가의 우레탄 아크릴레이트인 Photomer 6184; 분자량=1800.

[표 3]

실시예	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SC-961											39.47	39
SC-964	39.47	39.47	39.47	39.47								
SC-965										39.47		
SC-9504					39.47	39.47	39.47	39.47	39.47			
N-비닐피롤리돈		5	5	5		5	5	5				2
LR-8765	10.71	10.71		10.71	10.71	10.71		10.71	10.71	10.71	10.71	11
CL-959	10.36	5.36	5.36	5.36	10.36	5.36	5.36	5.36	5.36	10.36	10.36	8
SR-209			10.71				10.71					
SR-348				34.26				34.26				33
SR-349	34.26	34.26	34.26		34.26	34.26	34.26		39.26	34.26	34.26	
1-히드록시시클로헥실 페닐케톤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
30℃에서의 점도 [mPa·s]	2870	2020	1040	1920	2500	1700	1040	1600	2960	2810	2810	3410
레이저 경화 후의 기계적 성질												
80 mJ/cm² 에서의 탄성률 [N/mm²]	75	136	3	112	57	73	1	110	187	66	189	55
인장 강도 [N/mm²]	6	9	3	8	6	6	1	8	6	5	6	5
파괴시 신장률 [%]	27	27	20	31	22	23	31	38	19	22	28	23

[표 3a]

실시예	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
자외선/가시광선 경화후의 기계적 성질												
탄 성 률 [N/mm²]	599	657	959	673	412	596	887	571	526	501	435	826
인 장 강 도 [N/mm²]	22	22	26	23	21	23	24	27	21	20	19	22
파괴시 신장률 [%]	27	25	22	28	28	26	16	48	24	25	26	14

SC-961: SARTOMER에서 제조된 지방족 우레탄 디아크릴레이트; 분자량=1850, 점도=60°C에서 81Pa.s.

SC-964: SARTOMER에서 제조된 지방족 우레탄 디아크릴레이트; 분자량=1300, 점도=60°C에서 21Pa.s.

SC-965: SARTOMER에서 제조된 지방족 우레탄 디아크릴레이트; 분자량=1500, 점도=60°C에서 12Pa.s.

SR-9504: SARTOMER에서 제조된 지방족 우레탄 디아크릴레이트; 분자량=1700, 점도=21°C에서 167Pa.s.

LR-8765: BASF에서 제조된 부탄디올 디글리시딜에테르의 디아크릴레이트; 분자량=346.

CL-959: SNPE에서 제조된 1관능가의 아크릴레이트; 분자량: 185.

SR-209: SARTOMER에서 제조된 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트; 분자량=330.

SR-348: SARTOMER에서 제조된 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 분자량=452.

SR-349: SARTOMER에서 제조된 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트; 분자량=424.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 성분 a) 내지 g)를 함유하는 액체 감광성 혼합물: a) 800이하의 분자량을 갖는 단량체 지방족 또는 지환족 디(메타)아크릴레이트 5 내지 25중량%, b) 3이상의 관능가 및 600이하의 분자량을 갖는 단량체 폴리(메타)아크릴레이트 0 내지 15중량%, c) 500이하의 분자량을 갖는 모노(메타)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 20중량%, d) 2 내지 4의 관능가 및 500 내지 10,000의 분자량을 갖는 우레탄(

메타)아크릴레이트 20 내지 60중량%, e) 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 단량체 또는 소중합체 디(메타)아크릴레이트 10 내지 50중량%, f) 광개시제 0.1 내지 10중량%, g) 통상적인 첨가제 0 내지 5중량%, (상기 성분 a) 내지 g)의 비율은 함께 100중량% 를 이룬다).

청구항 2

제1항에 있어서 하기 성분 a) 내지 g)를 함유하는 혼합물: a) 단량체 지방족 또는 지환족 디(메타)아크릴레이트 5 내지 15중량%, b) 단량체 폴리(메타)아크릴레이트 5 내지 10중량%, c) 모노(메타)아크릴레이트 1 내지 15중량%, d) 우레탄(메타)아크릴레이트 30 내지 50중량%, e) 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 기제로 하는 디(메타)아크릴레이트 30 내지 50중량%, f) 광개시제 0.5 내지 7중량%, g) 첨가제 0.01 내지 3중량%,

청구항 3

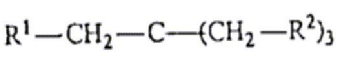
제1항에 있어서, 성분(a)의 분자량이 200 내지 500, 성분(b)의 분자량이 250 내지 500, 성분(c)의 분자량이 50 내지 300, 성분(d)의 분자량이 500 내지 7000, 그리고 성분(e)의 분자량이 300 내지 1000인 혼합물.

청구항 4

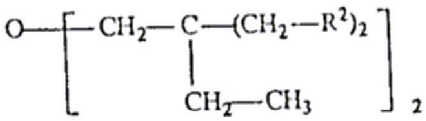
제1항에 있어서, 성분(a)로서 지방족 디(메타)아크릴레이트를 함유하는 혼합물.

청구항 5

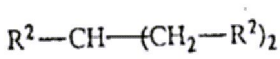
제1항에 있어서, 성분(b)로서 하기 일반식(I),(II) 또는 (III)의 트리-, 테트라- 또는 펜타-아크릴레이트 또는 트리-, 테트라- 또는 펜타-메타크릴레이트를 함유하는 혼합물:



(I)

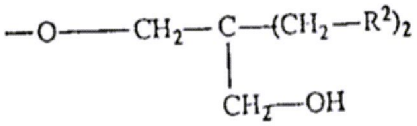


(II) 또는



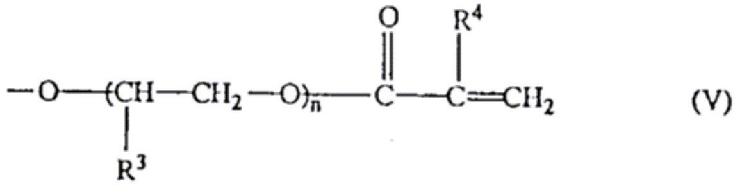
(III)

상기식에서, R^1은 수소원자, 메틸, 히드록시 또는 하기 일반식(V)의 라디칼이고:



(IV)

R^2는 하기 일반식(V)의 라디칼이며:



(V)

n은 0 또는 1 내지 3의 수이고, R^3과 R^4는 서로 독립적으로 각각 수소원자 또는 메틸이다.

청구항 6

제5항에 있어서 성분(b)로서 R^1이 메틸기 또는 일반식(IV)의 라디칼이며 R^2는 n이 0인 일반식(V)의 라디칼인 일반식(I)의 화합물을 함유하는 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분(e)로서 에톡시화 비스페놀 A 또는 에톡시화는 비스페놀 F의 디(메타)아크릴레이트를 함유하는 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 광개시제로서 α-히드록시페닐케톤, 벤질디메틸케탈 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드를 함유하는 혼합물.

청구항 9

제1항에 따른 액체 혼합물로 된 층의 전체 표면 또는 예정된 패던의 표면에 자외선/가시광선 공급원을 조사하여, 조사된 부위에서 층이 원하는 층 두께로 고체화되도록 한 후, 제1항에 따른 혼합물의 새로운 층을 상기 고체화된 층위에 형성시키고, 여기에 또 전체 표면 또는 예정된 패턴만큼 조사하고, 코팅 및 조사를 반복함으로써 서로 붙어 있는 몇개의 고체화된 층들로 구성된 3차원의 물품이 수득되도록 하는, 입체 평판인쇄 공정에 의해 제1항에 따른 액체 감광성 혼합물로부터 3차원의 물품을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 사용된 복사선 공급원이 레이저 비임, 바람직하게는 컴퓨터-제어 레이저 비임인 방법.