



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0005879
(43) 공개일자 2024년01월12일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 283/01</i> (2006.01) <i>C08F 220/14</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/18</i> (2006.01) <i>C08F 220/28</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/40</i> (2006.01) <i>C08F 222/10</i> (2006.01)
 <i>C08L 51/08</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 283/01</i> (2013.01)
 <i>C08F 220/14</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7042107
 (22) 출원일자(국제) 2022년04월28일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년12월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/061293
 (87) 국제공개번호 WO 2022/238128
 국제공개일자 2022년11월17일</p> <p>(30) 우선권주장
 21172951.2 2021년05월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11</p> <p>(72) 발명자
 괴멜트, 자비네
 독일 64285 다름슈타트 카를스트라쎬 76
 베스트겐, 제마스티안
 독일 97080 뷔르츠부르크 비스마르크스트라쎬 15
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 이윤기</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **불포화 폴리에스테르 수지를 위한 (메트)아크릴레이트 기재 반응성 희석제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 불포화 폴리에스테르 수지의 스티렌-무함유 경화를 가능하게 하는 (메트)아크릴레이트-기재 반응성 희석제 조성물에 관한 것이다. 반응성 희석제 조성물은 (메트)아크릴산 에스테르 단량체, 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하는 상용화제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/1807 (2022.08)

C08F 220/282 (2022.08)

C08F 220/40 (2013.01)

C08F 222/102 (2022.08)

C08L 51/08 (2013.01)

(72) 발명자

슈타인, 마르가리타

독일 63834 줄츠바흐 레르헨베크 4

잘, 도리스

독일 64625 벤스하임 리크니처 베크 2 아

클라머, 엘리자베트

독일 64289 다름슈타트 헤르타-만스바허-스트라쎬
150

스하, 히랄

독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 베스테르바흐스
트라쎬 45 프

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제를 포함하는 반응성 희석제 조성물로서;

여기서 상용화제는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하며, 비닐에테르 (메트)아크릴레이트, 알릴에테르 (메트)아크릴레이트 및 알케닐 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

여기서 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제는 서로 상이한 화학적 화합물인 반응성 희석제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 비닐에테르 (메트)아크릴레이트가 모노비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 디(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 트리(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 테트라(메트)아크릴레이트, 디비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트, 디비닐에테르 디(메트)아크릴레이트, 디비닐에테르 트리(메트)아크릴레이트, 트리비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트 및 트리비닐에테르 디(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알릴에테르 (메트)아크릴레이트가 모노알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 디(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 트리(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 테트라(메트)아크릴레이트, 디알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트, 디알릴에테르 디(메트)아크릴레이트, 디알릴에테르 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트 및 트리알릴에테르 디(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알케닐 (메트)아크릴레이트가 (메트)아크릴레이트와는 상이한 하나 이상의 에틸렌계 불포화 알케닐 (C=C) 모이어티를 함유하는 모노, 디, 트리 및 테트라(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상용화제가 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트, 이소프레놀 메타크릴레이트, 2,2-비스((알릴옥시)메틸)부틸 메타크릴레이트, 2-((알릴옥시)메틸)-2-에틸프로판-1,3-디일 비스(2-메틸아크릴레이트), 및 유계놀 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상용화제가 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트, 및 이소프레놀 메타크릴레이트인 반응성 희석제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체가 선형 또는 분지형 알킬 C₁₋₂₀을 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, (알킬)아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시 알킬 (메트)아크릴레이트, (폴리)에테르 메타크릴레이트, 및 디, 트리, 테트라-메타크릴레이트로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 글리세롤

포르말 메타크릴레이트, 이소프로필리덴 글리세롤 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부틸 디글리콜 메타크릴레이트 및 에틸트리글리콜 메타크릴레이트로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체가 벤질 메타크릴레이트이고, 상용화제가 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트 또는 이소프레놀 메타크릴레이트인 반응성 희석제 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체의 양 대 상용화제의 양의 비가 1:1 내지 70:1인 반응성 희석제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체의 양 대 상용화제의 양의 비가 10:1 내지 25:1인 반응성 희석제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 억제제를 추가로 포함하는 반응성 희석제 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서, 중합 억제제가 히드로퀴논, 히드로퀴논 에테르, 페노티아진, N,N'-(디페닐)-p-페닐렌디아민, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, p-페닐렌-디아민, 메틸렌 블루 또는 입체 장애 페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 반응성 희석제 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 포함하는 반응성 희석제 조성물:

- (a) 50 wt.% 내지 99 wt.%의 (메트)아크릴산 에스테르 단량체;
- (b) 1 wt.% 내지 50 wt.%의 반응성 희석제 조성물; 및
- (c) 0 wt.% 내지 0.5 wt.%의 억제제.

청구항 15

불포화 폴리에스테르 수지 및 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 반응성 희석제 조성물을 적어도 포함하는 경화성 수지 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 적어도 1종의 유기 또는 무기 첨가제를 추가로 포함하는 경화성 수지 조성물.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 따른 경화성 수지 조성물, 및 적어도 1종의 가속화제를 포함하는 예비-가속화된 제제.

청구항 18

불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 제15항 또는 제16항에 따른 경화성 수지 조성물, 또는 대안적으로 제17항에 따른 예비-가속화된 제제를 제공하는 단계,
- (b) 임의적으로, 적어도 1종의 유기 또는 무기 첨가제를 첨가하는 단계, 및

(c) 개시제를 첨가함으로써 경화 공정을 개시하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 불포화 폴리에스테르 (UP) 수지는 이염기성 유기 산과 다가 알코올의 반응에 의해 형성되는 불포화 합성 수지이다. 불포화 폴리에스테르 수지는 다양한 적용분야, 예를 들어 코팅, 접착제, 리라이닝, 겔 코트 또는 복합재에서 광범위하게 사용된다. 시트 성형 컴파운드 (SMC) 및 벌크 성형 컴파운드 (BMC)를 포함한 복합재에서, UP 수지는 섬유유리와 같은 고체 재료로 강화되어, 섬유-강화 플라스틱 (FRP)을 생성한다. 높은 충전제 함량을 갖는 UP 수지는 퍼티, 중합체 콘크리트, 화학적 앵커링, 착색 페이스트 또는 인공 대리석에 사용된다.
- [0002] UP 수지는 스티렌과 같은 반응성 희석제, 즉, 가교/경화 반응성을 갖는 용매를 사용하여 경화될 수 있다. 전형적으로, UP 수지는 높은 스티렌 함량 - 통상적으로 최대 50 wt%를 사용하여 경화된다. 따라서, 대부분의 UP 수지는 스티렌 중 불포화 폴리에스테르의 용액으로 이루어진다. 규제, 건강 및 안전상의 이유로, 많은 회사들이 장기를 손상시키며 생식독성일 수도 있는 스티렌의 수지에서의 양을 감소시켜, 그에 따라 스티렌 감소된 또는 심지어 스티렌-무함유인 시스템을 개발하는 것을 목표로 한다. 스티렌을 대체하기 위해, 스티렌의 구조적 유사체가 종종 사용되지만, 이는 단지 스티렌의 직접적인 사용을 피하기 위한 임시변통의 해결책일 뿐이다. 이러한 임시 해결책의 예는 4-메틸스티렌, 4-tert-부틸 스티렌 또는 2,4,6-트리메틸스티렌이다.
- [0003] 스티렌은, 그의 부정적인 생리학적 특성에도 불구하고, 매우 저렴하며, 큰 희석력을 갖고, 폴리에스테르 수지의 불포화 부분과 용이하게 공중합되기 때문에 UP 수지에 계속해서 사용되고 있다.
- [0004] (메트)아크릴산 및 그의 에스테르 (즉, (메트)아크릴레이트)는 스티렌과 비교하여 덜 유해하고 취급이 보다 안전하므로, 반응성 희석제로서 또는 반응성 희석제 조성물에 (메트)아크릴레이트를 각각 사용하는 것이 특히 바람직할 것이다. 메타크릴레이트는 비닐 에스테르 수지를 위한 반응성 희석제로서 기술된다. 비닐 에스테르 수지는 (메트)아크릴산 또는 히드록시 (메트) 아크릴레이트와의 반응에 의해 (메트)아크릴레이트 말단 기로 관능화된 에폭시 수지이다. 이들 말단 기는 최종 경화 단계에서 반응성 희석제인 메타크릴레이트와 용이하게 가교된다. 그러나, (메트)아크릴레이트는 UP 수지와 단순히 공중합/가교되지 않으며, 따라서 이러한 수지에는 반응성 희석제로서 사용될 수 없다.
- [0005] 상기에 따라, 본 발명의 목적은 UP 수지를 위한 신규 (메트)아크릴레이트 기재 및 스티렌-무함유 반응성 희석제 조성물을 제공하는 것이었다. 이상적으로, 이러한 (메트)아크릴레이트-기재 반응성 희석제 조성물은 낮은 증기압을 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함하여, 심지어 VOC-무함유인 또는 VOC-감소된 반응성 희석제 조성물을 생성한다 (VOC = 휘발성 유기 화합물).

배경 기술

- [0006] CN 111978477 A는 복합재 재료 분야, 특히 시트 성형 컴파운드 원료, 시트 성형 컴파운드 생성물, 및 그의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다. 시트 성형 컴파운드는 불포화 폴리에스테르 수지, 저수축제, 개시제, 희석제 단량체, 슬프히드릴 함유 화합물, 유리 미소구체, 난연제, 및 강화제를 포함한다.
- [0007] 상기 문헌에는 본 발명에 따른 반응성 희석제 조성물이 기재되어 있지 않다. 또한, 이러한 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물 또는 경화성 수지 조성물을 포함하는 예비-가속화된 제제도 기재되어 있지 않으며, 본 특허 출원의 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물을 제공함으로써 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 방법도 개시되어 있지 않다.
- [0008] WO 2013/124273은 (리)라이닝에 적합한, 메타크릴레이트 함유 수지를 함유하는 열경화성, 라디칼 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0009] 이 수지 조성물은 하기를 포함한다:
- [0010] (a) 30-70 wt.%의 메타크릴레이트 함유 수지,
- [0011] (b) 2.5-20 wt.%의, 불포화 디카르복실산 빌딩 블록으로서 푸마르산 빌딩 블록을 포함하고 디올 빌딩 블록으로서 알콕실화된 비스페놀 A 및/또는 알콕실화된 비스페놀 F 빌딩 블록을 포함하는 불포화 폴리에스테르 수지,
- [0012] (c) 1-40 wt.%의, (a), (b) 및 (d)와 공중합될 수 있는 에틸렌계 불포화 화합물로서, 벤질 메타크릴레이트가 아

닌 것; 및

- [0013] (d) 5-60 wt.%의 벤질 메타크릴레이트 - (청구항 제1항 및 페이지 1, 라인 26 내지 페이지 2, 라인 3 참조).
- [0014] 상기 문헌에는 본 발명에 따른 반응성 희석제 조성물이 기재되어 있지 않다. 또한, 이러한 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물 또는 경화성 수지 조성물을 포함하는 예비-가속화된 제제도 기재되어 있지 않으며, 본 특허 출원의 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물을 제공함으로써 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 방법도 개시되어 있지 않다.
- [0015] JP 2003-206306은 메틸 메타크릴레이트-함유 성형 재료에 관한 것이다. 이 성형 재료는 비닐 단량체 (a), 비닐 단량체 (b) 및 중합체 (c)를 포함하는 수지 (A), 충전제 (B) 및 경화제 (C)를 포함한다.
- [0016] 상기 문헌에는 본 발명에 따른 반응성 희석제 조성물이 기재되어 있지 않다. 또한, 이러한 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물 또는 경화성 수지 조성물을 포함하는 예비-가속화된 제제도 기재되어 있지 않으며, 본 특허 출원의 반응성 희석제 조성물을 포함하는 경화성 수지 조성물을 제공함으로써 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 방법도 개시되어 있지 않다.

발명의 내용

- [0017] 제1 측면에서, 본 발명은 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제를 포함하거나 또는 그로 이루어진 반응성 희석제 조성물로서; 여기서 상용화제는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하는 것인 반응성 희석제 조성물을 제공한다.
- [0018] 제2 측면에서, 본 발명은 불포화 폴리에스테르 수지 (UPR) 및 상기 기재된 반응성 희석제 조성물을 적어도 포함하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0019] 제3 측면에서, 본 발명은 상기 기재된 경화성 수지 조성물, 및 적어도 1종의 가속화제를 포함하는 예비-가속화된 제제에 관한 것이다.
- [0020] 제4 측면에서, 본 발명은 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 스티렌-무함유 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법을 제공한다:
- [0021] (a) 상기 기재된 바와 같은 경화성 수지 조성물, 또는 대안적으로 예비-가속화된 제제를 제공하는 단계,
- [0022] (b) 임의적으로, 상기 기재된 바와 같은 적어도 1종의 유기 또는 무기 첨가제를 첨가하는 단계, 및
- [0023] (c) 개시제를 첨가함으로써 경화 공정을 개시하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명자들은 UP 수지의 스티렌-무함유 경화를 가능하게 하는 (메트)아크릴레이트-기재 반응성 희석제 조성물을 개발하였다.
- [0025] 보다 구체적으로, 본 발명자들은 UP 수지가 상용화제, 즉, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하는 다관능성, 바람직하게는 이관능성 분자의 첨가 시 (메트)아크릴레이트와 공중합된다는 것을 밝혀내었다. 상기 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티는, 예를 들어 비닐, 알릴 또는 알케닐일 수 있다.
- [0026] 따라서, 본 발명은 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제를 포함하거나 또는 그로 이루어진 반응성 희석제 조성물로서; 여기서 상용화제는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하는 것인 반응성 희석제 조성물을 제공한다. (메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제는 서로 상이한 화학적 화합물이다.
- [0027] 본 발명과 관련하여, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르를 지칭한다.
- [0028] 상용화제에서, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티는 C₁ 내지 C₂₀의 쇠 길이를 갖는 선형, 환형 또는 분지형 알킬 또는 (알킬)아릴 기를 포함하는 링커 모이어티에 의해 연결될 수 있으며, 상기 링커 모이어티는 임의적으로 하나 이상의 헤테로원자(들), 예컨대 O, N 또는 S를 포함한다.
- [0029] 상용화제는 비닐에테르 (메트)아크릴레이트, 알릴에테르 (메트)아크릴레이트 및 알케닐 (메트)아크릴레이트로

이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비닐에테르 (메트)아크릴레이트는 예를 들어 모노비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 디(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 트리(메트)아크릴레이트, 모노비닐에테르 테트라(메트)아크릴레이트; 디비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트, 디비닐에테르 디(메트)아크릴레이트, 디비닐에테르 트리(메트)아크릴레이트; 및 트리비닐에테르 모노(메트)아크릴레이트, 트리비닐에테르 디(메트)아크릴레이트를 포함한다. 알릴에테르 (메트)아크릴레이트는 예를 들어 모노알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 디(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 트리(메트)아크릴레이트, 모노알릴에테르 테트라(메트)아크릴레이트; 디알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트, 디알릴에테르 디(메트)아크릴레이트, 디알릴에테르 트리(메트)아크릴레이트; 및 트리알릴에테르 모노(메트)아크릴레이트, 트리알릴에테르 디(메트)아크릴레이트를 포함한다. 알케닐 (메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴레이트와는 상이한 하나 이상의 에틸렌계 불포화 알케닐 (C=C) 모이어티를 함유하는 모노, 디, 트리 및 테트라(메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0030] 유리하게는, 상용화제는 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트, 이소프레놀 메타크릴레이트, 2,2-비스((알릴옥시)메틸)부틸 메타크릴레이트, 2-((알릴옥시)메틸)-2-에틸프로판-1,3-디일 비스(2-메틸아크릴레이트), 및 유계놀 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되며; 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트 및 이소프레놀 메타크릴레이트가 특히 바람직하며, 이들이 우수한 수지 상용성 및 경화 특성을 제시하기 때문이다.

[0031] (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 선형 또는 분지형 알킬 C1-20을 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, (알킬) 아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시 알킬 (메트)아크릴레이트, (폴리) 에테르 메타크릴레이트, 디, 트리, 테트라-메타크릴레이트, 및 그의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0032] 적합한 (메트)아크릴산 에스테르 단량체의 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, i-프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소-헥실 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헥실 (메트)아크릴레이트, 이소-데실 (메트)아크릴레이트, 이소-트리데실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 시클로헥실 메타크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, 디히드로디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸포스페이트 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 에틸트리글리콜 (메트)아크릴레이트, 부틸디글리콜 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 포르말 (메트)아크릴레이트, 이소프로필렌글리세린 (메트)아크릴레이트, 이소소르비드 모노-(메트)아크릴레이트, 이소소르비드 디(메트)아크릴레이트, 3(4),8(9)-디메타크릴로일옥시메틸-트리시클로[5.2.1.0^(2,6)]데칸 (3,8-디히드록시메틸-트리시클로[5.2.1.0^(2,6)]데칸의 디메타크릴레이트), 알릴 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 2,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 그의 이성질체, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, PPG250 디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸 디메틸올 디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 그의 혼합물이다.

[0033] 유리하게는, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 글리세롤 포르말 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부틸 디글리콜 메타크릴레이트 및 에틸트리글리콜 메타크릴레이트로부터 선택된다.

[0034] 낮은 증기압을 갖는 메타크릴레이트 단량체가 반응성 희석제로서 VOC 저함유인 또는 심지어 무함유인 수지 조성물을 제제화하는데 유리하다는 것이 주지된다. 복합 수지에서 스티렌의 사용은 스티렌 증기의 작업 대기로의 방출을 초래한다. 이는 작업자 및 그의 주변환경을 유해한 증기에 노출시킨다. 메틸 메타크릴레이트는 스티렌과 비교하여 덜 유해한 화합물이지만, 이 또한 그의 높은 증기압으로 인해 VOC로서 분류된다. 따라서, VOC 함량을 감소시키기 위해서는 보다 큰 분자량 및 또한 그에 따른 보다 낮은 증기압을 갖는 벤질 메타크릴레이트,

글리세롤 포르말 메타크릴레이트 또는 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트 단량체의 사용이 바람직하다.

- [0035] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 벤질 메타크릴레이트이고, 상용화제는 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트, 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트 또는 이소프레놀 메타크릴레이트이다.
- [0036] 추가로 본 발명은 하기를 포함하는 반응성 희석제 조성물에 관한 것이다:
- [0037] (a) 50 wt.% 내지 99 wt.%의 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 또는 상이한 (메트)아크릴산 에스테르 단량체들의 혼합물;
- [0038] (b) 1 wt.% 내지 50 wt.%의 상용화제로서, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모이어티 및 적어도 하나의 추가적인 에틸렌계 불포화 모이어티를 포함하는 상용화제; 및
- [0039] (c) 0 wt.% 내지 0.5 wt.%의 중합 억제제.
- [0040] 각각의 성분 (a), (b) 및 (c)의 함량은 반응성 희석제 조성물의 총량을 기준으로 한다. 특정한 실시양태에서, (a), (b) 및 (c)의 비율은 합하여 100 wt.%가 된다.
- [0041] (메트)아크릴산 에스테르 단량체 및 상용화제는 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.
- [0042] (메트)아크릴산 에스테르 단량체의 양 대 상용화제의 양의 비는 1:1 내지 70:1 또는 3:1 내지 40:1 또는 10:1 내지 25:1이고, 바람직하게는 20:1이다.
- [0043] 바람직하지 않은 중합을 방지하기 위해, 중합 억제제 (안정화제)가 본 발명에 따른 반응성 희석제 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명과 관련하여, 용어 "(중합) 억제제" 및 "안정화제"는 같은 의미로 사용된다. 유리하게는, 중합 억제제는 히드로퀴논, 히드로퀴논 에테르 예컨대 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 디-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N,N'-(디페닐)-p-페닐렌디아민, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, p-페닐렌디아민, 메틸렌 블루 또는 입체 장애 페놀로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 중합 억제제는 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 페노티아진, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸-페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트 (예컨대 이르기녹스(IRGANOX) 1076) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0044] 추가로, 본 발명은 불포화 폴리에스테르 수지 및 상기 기재된 반응성 희석제 조성물을 적어도 포함하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0045] 바람직한 실시양태에서, 경화성 수지 조성물은 하기를 포함한다:
- [0046] (a) 30 wt.% 내지 65 wt.%의 불포화 폴리에스테르 수지;
- [0047] (b) 35 wt.% 내지 70 wt.%의 반응성 희석제 조성물; 및
- [0048] (c) 0 wt.% 내지 20 wt.%의 1종 이상의 추가의 유기 또는 무기 첨가제.
- [0049] 각각의 성분 (a), (b) 및 (c)의 함량은 경화성 수지 조성물의 총량을 기준으로 한다. 특정한 실시양태에서, (a), (b) 및 (c)의 비율은 합하여 100 wt.%가 된다.
- [0050] 본 발명의 방법에 의해 경화될 적합한 UP 수지는 소위 오르토-수지, 이소-수지, 이소-NPG 수지, 및 디시클로펜타디엔 (DCPD) 수지이다. 상기 정의된 바와 같은 UP 수지는 통상적으로 공지되어 있으며 상업적으로 입수가능하다.
- [0051] 예를 들어, 오르토-수지는 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 또는 푸마르산 및 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오헥틸 글리콜 또는 수소화된 비스-페놀 A를 기재로 한다. 통상적으로, 1,2-프로필렌 글리콜로부터 유래된 것들이 반응성 희석제와 조합되어 사용된다. 이소-수지는 통상적으로 이소프탈산, 말레산 무수물 또는 푸마르산, 및 글리콜로부터 제조된다. 이들 수지는 전형적으로 오르토-수지보다 더 높은 수준의 반응성 희석제를 함유할 수 있다. 비스페놀-A-푸마레이트는 에톡실화된 비스페놀-A 및 푸마르산을 기재로 한다. 클로렌드 수지는 UP-수지의 제조 시 염소/브로민 함유 무수물 또는 페놀로부터 제조된 수지이다.
- [0052] 경화성 수지 조성물은 유기 또는 무기 첨가제, 예컨대 충전제, 섬유, 안료, 분산제, 억제제, 공동-작용제, 및 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 섬유-강화 플라스틱의 제조를 위한 섬유의 예는 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라

미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 붕소 섬유, 세라믹 섬유, 금속 섬유, 및 천연 섬유 (예를 들어 황마, 양마, 공업용 대마, 아마 (리넨), 저마 등) 또는 그의 임의의 조합이다. 섬유 함량은 섬유 유형, 사용되는 제조 공정 및 최종 적용 분야에 따라 달라진다. 예를 들어, SMC 제제에서의 예를 들어 유리 섬유의 함량은, 최대 40 wt%의 높은 충전제 함량과 조합되어, 바람직하게는 최대 35 wt%이다. SMC 적용분야에서의 수지 함량은 바람직하게는 10 wt% 내지 20 wt%이다. BMC 제제는 바람직하게는 60 wt%의 보다 높은 충전제 함량 및 바람직하게는 15 wt%의 보다 낮은 섬유 함량을 함유한다. 핸드 레이-업에서는 최대 60 wt%의 섬유 함량이 바람직하다. 스프레이-업 적용분야에서는 30-35 wt%의 중간 정도의 유리 섬유 함량이 바람직하며, 주로 세단된 유리 섬유가 사용된다. 필라멘트 와인딩 및 인발성형에서는 30-80 wt%의 유리 로빙이 사용된다.

- [0053] 경화성 수지 조성물은 적어도 1종의 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 충전제는 탄산칼슘, 황산바륨, 석영, 활석, 황산칼슘, 규산칼슘 및/또는 카올린으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 난연성을 위해, ATH (삼수 산화알루미늄) 또는 산화안티모니가 충전제로서 첨가된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 섬유-강화 수지는 또한 억제제, 지연제, 요변성제 (예컨대 발연 실리카), 및/또는 UV 흡수제, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0054] 경화성 수지 조성물은 안료로서 산화철, 이산화티타늄, 황화아연, 산화아연 및/또는 유기 또는 무기 착색 안료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0055] 촉진제로는 암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 카르복실레이트 염 및 1,3-디케톤, 예를 들어 아세틸 아세톤 또는 디에틸 아세토아세트아미드가 적합하다.
- [0056] 상기에 추가적으로, 본 발명은 상기 기재된 반응성 경화성 수지 조성물, 및 적어도 1종의 가속화제를 포함하는 예비-가속화된 제제를 제공한다. 적합한 가속화제는 코발트(II) 염 또는 착물 예를 들어 코발트 할라이드, 니트레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 옥시드, 또는 카르복실레이트이다. 적합한 카르복실레이트는 예를 들어 락테이트, 2-에틸 헥사노에이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 옥살레이트, 라우레이트, 올레에이트, 리놀레에이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 아세틸 아세토네이트, 옥타노에이트, 노나노에이트, 헵타노에이트, 네오데카노에이트, 또는 나프테네이트이다. 코발트(II) 염 또는 착물은 바람직하게는 코발트 알킬 카르복실레이트, 예컨대 코발트(II) 에틸헥사노에이트, 코발트(II) 옥타노에이트, 또는 코발트 아세틸아세토네이트 또는 코발트의 시클로펜타디에닐-기재 착물이다. 코발트(2-에틸헥사노에이트), 코발트 (네오데카노에이트) 또는 코발트 (나프테네이트)가 특히 바람직하다. 추가적으로, 중합체-결합된 코발트 가속화제도 적합하다.
- [0057] 대안적으로, 구리(I) 또는 구리(II) 염 또는 착물을 기재로 하는 가속화제가 적합하다. 적합한 구리 염 또는 착물은 예를 들어 구리 할라이드 (예컨대 클로라이드), 니트레이트, 술페이트 또는 알킬 카르복실레이트이다. 적합한 카르복실레이트는 예를 들어 락테이트, 2-에틸 헥사노에이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 옥살레이트, 라우레이트, 올레에이트, 리놀레에이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 아세틸 아세토네이트, 옥타노에이트, 노나노에이트, 헵타노에이트, 네오데카노에이트, 또는 나프테네이트이다. 구리(I) 또는 구리(II) 염 또는 착물은 바람직하게는 알킬 카르복실레이트이다. 구리(II) 아세토네이트 및 구리(II)-(2-에틸헥사노에이트)가 특히 바람직하다.
- [0058] 대안적으로, 철 염 또는 착물을 기재로 하는 가속화제가 적합하다. 바람직하게는, 상기 철(II) 배위 화합물은 한자리 및 여러자리 N 및/또는 O-공여자 리간드가 배위자화된 철(II) 화학종으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 대안적으로, 가속화제 시스템 (b)에 존재하는 철 염 또는 착물은 또한 철 할라이드, 카르복실레이트, 1,3-디옥소 착물 및 시클로펜타디에닐-기재 철 착물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0059] 경화는 일반적으로 가속화제 및 개시제를 본 발명에 따른 경화성 수지 조성물에 첨가함으로써, 또는 개시제를 예비-가속화된 제제에 첨가함으로써 개시된다.
- [0060] 따라서, 본 발명은 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키는 스티렌-무함유 방법으로, 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:
- [0061] (a) 상기 기재된 바와 같은 경화성 수지 조성물, 또는 대안적으로 상기 기재된 바와 같은 예비-가속화된 제제를 제공하는 단계,
- [0062] (b) 임의적으로, 상기 기재된 바와 같은 적어도 1종의 유기 또는 무기 첨가제를 첨가하는 단계, 및
- [0063] (c) 개시제를 첨가함으로써 경화 공정을 개시하는 단계.

- [0064] UP 수지를 경화시키는데 적합한 퍼옥시드는 무기 퍼옥시드 및 유기 퍼옥시드, 예컨대 통상적으로 사용되는 케톤 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 디알킬 퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 및 퍼옥시디카르보네이트, 뿐만 아니라 퍼옥시 카르보네이트, 퍼옥시케탈, 히드로퍼옥시드, 디아실 퍼옥시드, 및 과산화수소를 포함한다. 바람직한 퍼옥시드는 유기 히드로퍼옥시드, 케톤 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 및 퍼옥시카르보네이트이다. 히드로퍼옥시드 및 케톤 퍼옥시드가 보다 더 바람직하다. 바람직한 히드로퍼옥시드는 쿠밀 히드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 이소프로필쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-아밀 히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸헥실-2,5-디히드로퍼옥시드, 피난 히드로퍼옥시드, 파라멘탄 히드로퍼옥시드, 테르펜 히드로퍼옥시드 및 피넨 히드로퍼옥시드를 포함한다. 바람직한 케톤 퍼옥시드는 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 메틸 이소프로필 케톤 퍼옥시드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥시드, 시클로헥산 퍼옥시드, 및 아세틸아세톤 퍼옥시드를 포함한다. 2종 이상의 퍼옥시드의 혼합물; 예를 들어, 히드로퍼옥시드 또는 케톤 퍼옥시드와 퍼옥시에스테르의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0065] 특히 바람직한 퍼옥시드는 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드이다. 통상의 기술자라면 이들 퍼옥시드가 통상적인 첨가제, 예를 들어 충전제, 안료, 및 지분화제와 조합될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 지분화제의 예는 친수성 에스테르 및 탄화수소 용매이다. 수지를 경화시키기 위해 사용되는 퍼옥시드의 양은 바람직하게는 수지 100 당 적어도 0.1 (phr), 보다 바람직하게는 적어도 0.5 phr, 가장 바람직하게는 적어도 1 phr이다. 퍼옥시드의 양은 바람직하게는 8 phr 이하, 보다 바람직하게는 5 phr 이하, 가장 바람직하게는 2 phr 이하이다.
- [0066] 유리하게는, 개시제는 유기 퍼옥시드이며, 바람직하게는 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드 (MEKP), 벤조일 퍼옥시드 (BPO), 쿠멘 히드로퍼옥시드 (CuHP), 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0067] 섬유-강화 플라스틱 제품을 위한 경화 공정은 개시제 시스템, 가속화제 시스템, 경화 속도를 적합화하기 위한 화합물, 및 경화될 수지 조성물에 따라 -15°C 내지 250°C의 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이는 핸드 레이-업, 스프레이-업, 필라멘트 와인딩, 수지 이송 성형, 코팅 (예를 들어 겔코트 및 표준 코팅), 버튼 제조, 원심 캐스팅, 파형 시트 또는 평면 패널, 라이닝 시스템, 주입 컴파운드를 통한 키친 싱크 등과 같은 적용분야에서 통상적으로 사용되는 주위 온도에서 수행된다. 그러나, 이는 또한 시트 성형 컴파운드 (SMC), 벌크 성형 컴파운드 (BMC), 인발성형 기술 등에서도 사용될 수 있으며, 이러한 경우에는 최대 180°C, 보다 바람직하게는 최대 150°C, 가장 바람직하게는 최대 100°C의 온도가 사용된다.
- [0068] 일반적으로, 섬유-강화 수지 (섬유-강화 플라스틱 - FRP)는 높은 상대적 강도, 생성물의 우수한 표면 상태, 높은 내부식성 및 높은 내화학성의 이점을 갖는다. 이러한 이점을 이용하여, 이들은 하우징 재료, 공업용 재료, 탱크, 컨테이너, 선박, 자동차, 기차 등의 부품으로서 필수적으로 사용되고 있다.
- [0069] 실시예
- [0070] **1 단량체를 위한 합성 절차**
- [0071] **1.1 단량체를 위한 일반적 합성 절차**
- [0072] 모든 반응 및 생성물 조작은 주위 조건 하에 통상의 실험실 유리제품에서 수행하였다. 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 마수물 (MAAH), (메트)아크릴로일 클로라이드, 2-알릴옥시에탄올, 4-히드록시부틸비닐에테르, 이소프레놀, 유계놀, 2-((알릴옥시)메틸)-2-에틸프로판-1,3-디올, 2,2-비스((알릴옥시)메틸)부탄-1-올은 상업적/산업적 공급업체로부터 입수하여, 추가의 정제 없이 제공받은 대로 사용하였다.
- [0073] 유계놀 메타크릴레이트는 문헌 절차에 따라, 예를 들어 하기 문헌에 기재된 바와 같이 합성하였다:
- [0074] Stanzione, J.F., III, Sadler, J.M., La Scala, J.J. and Wool, R.P. (2012), Lignin Model Compounds as Bio-Based Reactive Diluents for Liquid Molding Resins. ChemSusChem, 5: 1291-1297.
- [0075] 이소프레놀 메타크릴레이트는 문헌 절차에 따라, 예를 들어 하기 문헌에 기재된 바와 같이 합성하였다:
- [0076] Jacob M. Berlin, Katie Campbell, Tobias Ritter, Timothy W. Funk, Anatoly Chlenov, and Robert H. Grubbs, Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis to Form Tetrasubstituted Olefins
- [0077] Org. Lett. 2007 9 (7), 1339-1342
- [0078] 4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트는 문헌 절차에 따라, 예를 들어 하기 문헌에 기재된 바와 같이 합성하였다:
- [0079] Farzad Seidi, a Victor Druet, a Nguyen Huynh, a Treethip Phakkeereea and Daniel Crespy

[0080] Hemiaminal ether linkages provide a selective release of payloads from polymer conjugates
 [0081] Chem. Commun., 2018,54, 13730-13733
 [0082] 2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트는 문헌 절차에 따라, 예를 들어 하기 문헌에 기재된 바와 같이 합성하였다:
 [0083] Xiao-Guang Sun, Craig L. Reeder, and John B. Kerr
 [0084] Synthesis and Characterization of Network Type Single Ion Conductors
 [0085] Macromolecules 2004, 37, 6, 2219-2227
 [0086] 2,2-비스((알릴옥시)메틸)부틸 메타크릴레이트 및 2-((알릴옥시)메틸)-2-에틸프로판-1,3-디일 디메틸아크릴레이트는 문헌 절차에 따라, 예를 들어 US 4640940 A에 기재된 바와 같이 합성하였다.

[0087] **2 단량체를 위한 일반적 분석 기술**

[0088] NMR 스펙트럼은, 달리 나타내지 않는 한, 300 K에서 브루커 아반스(Bruker Avance) 300 또는 400 분광계로 기록되며, 잔류 용매 공명을 내부 기준으로 하였다 (¹H NMR: THF-d8: 1.72 ppm, C₆D₆: 7.16 ppm, 톨루엔-d8 (tol-d8): 2.08 ppm; CDCl₃: 7.26 ppm. ¹³C{¹H} NMR: THF-d8: 25.31 ppm, C₆D₆: 128.06 ppm, CDCl₃: 77.16 ppm). 화학적 이동 δ는 외부 표준물 테트라메틸실란을 기준으로 하여 ppm 단위로 주어진다 (¹H, ¹³C{¹H}). ¹H 및 ¹³C NMR 신호는 부분적으로 2D NMR 스펙트럼에 기반하여 지정되었다 (¹H, ¹H-COSY; ¹H, ¹³C-HSQC; ¹H, ¹³C-HMQC).

[0089] **3 중합 및 복합 수치**

[0090] **3.1 사용된 성분**

[0091] **표 1: 사용된 성분**

성분	
표준 불포화 폴리에스테르 수치 (UPR 1) (이소프탈산 및 표준 글리콜을 기체로 함, 고체)	수지
비시오머®GLYFOMA	반응성 희석제
비시오머®BNMA	반응성 희석제
비시오머®BDGMA	반응성 희석제
비시오머®PEG200DMA	반응성 희석제
MMA (폼)	반응성 희석제
스티렌 (머크)	반응성 희석제
비시오머® 1,4-BDDMA	반응성 희석제
비시오머®EGDMA	반응성 희석제
4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트	상용화제
이소프렌 메타크릴레이트	상용화제
2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트	상용화제
유계놀 메타크릴레이트	상용화제
TMP 디알릴에테르 메타크릴레이트 = 2,2-비스((알릴옥시)메틸)부틸 메타크릴레이트	상용화제
TMP 모노알릴에테르 디메타크릴레이트 = 2-((알릴옥시)메틸)-2-에틸프로판-1,3-디일 디메틸아크릴레이트	상용화제
부타녹스 M-50 (MEKP, 뉴리온)	개시제
부타녹스 P-50 (MIPKP, 뉴리온)	개시제
Co(II)-2-에틸헥사노에이트, 65%-용액 (11% Co 금속 함량, 시그마-알드리치)	코발트-기체 가속화제
뉴리액트 CF12 (1.5-1.7% Cu 금속 함량), 뉴리온	구리-기체 가속화제

[0092]
 [0093] wt% = 중량%

[0094] phr = 수지 100당 부

[0095] 이러한 경우에, 수지는 반응성 희석제를 포함하는 완전히 제제화된 수지로서 정의된다.

[0096] MPa = 메가파스칼

[0097] HEMA = 히드록시에틸 메타크릴레이트

[0098] BDGMA = 부틸 디글리콜 메타크릴레이트

[0099] MMA = 메틸 메타크릴레이트

[0100] BNMA = 벤질 메타크릴레이트

[0101] GLYFOMA = 글리세롤 포르말 메타크릴레이트

[0102] 1,4-BDDMA = 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트

[0103] EGDMA = 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트

[0104] MEKP = 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드

[0105] MIPKP = 메틸 이소프로필 케톤 퍼옥시드

[0106] TMP = 1,1,1-트리메틸올 프로판

[0107] 3.2 방법

[0108] 3.2.1 벌크 중합 및 중합 시간의 결정

[0109] 벌크 중합을 위해 UPR 수지 및 다양한 반응성 희석제의 스톡 용액을 제조하였다. 고체 UPR 수지를 100°C에서 3h 동안 용융시켰다. 반응성 희석제를 가열된 수지에 첨가하고, 롤러 베드 상에서 12-24h 동안 균질화시켰다. 제조된 스톡 용액을 표 1-3에 따라 다양한 상용화제와 혼합하였다. 가속화제를 첨가하고, 혼합물을 2min 동안 교반함으로써 균질화시킨 다음, 개시제 용액을 첨가하였다. 혼합물을 1.5 min 동안 다시 교반하고, 이어서 표준 시험 튜브 (18x180mm)로 옮겨, 경화시켰다. 경화된 수지를 80°C의 건조 오븐에서 8h 동안 후-경화시켰다.

[0110] 3.2.2 기계적 시험

[0111] 인장 시험은 EN ISO 527-1에 따라 수행하였다. 대략 110-115g의 수지 체제를 사용하여 필름을 캐스팅하였다 (4mm의 습윤 필름 두께를 기준으로 계산됨). 필름을 24h에 걸쳐 RT에서 경화시켰다. 모든 샘플을 인장 시험 전에 80°C의 오븐에서 8h 동안 후-경화시켰다.

표 2: 다양한 반응성 희석제와 조합된 UP 수지의 경화 거동

실시예	수지	[wt%]	반응성 희석제	[wt%]	상용화제	[wt%]	개시제	[phr]	가속화제	[phr]	외관
Ref 1	UPR 1	60	HEMA	40	없음	0	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	혼탁함
Ref 2	UPR 1	60	BDGMA	40	없음	0	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	혼탁함
Ref 3	UPR 1	60	MMA	40	없음	0	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	혼탁함
Ref 4	UPR 1	60	스티렌	40	없음	0	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
Ref 5	UPR 1	60	MMA	40	없음	0	MIPKP	2	뉴리엑트 CF12r	2	혼탁함
Ref 6	UPR 1	60	BNMA	40	없음	0	MEKP	2	코발트	0.22	혼탁함
1	UPR 1	60	MMA	38	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MIPKP	2	뉴리엑트 CF12r	1	투명함
2	UPR 1	60	MMA	35	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	5	MIPKP	2	뉴리엑트 CF12r	1	투명함
3	UPR 1	60	MMA	30	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	10	MIPKP	2	뉴리엑트 CF12r	1	투명함
4	UPR 1	60	GLYFOMA	38	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
5	UPR 1	60	GLYFOMA	35	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	5	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함

실시예	수지	[wt%]	반응성 희석제	[wt%]	상용화제	[wt%]	개시제	[phr]	가속화제	[phr]	외관
6	UPR 1	60	GLYFOMA	30	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	10	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
7	UPR 1	60	GLYFOMA + 1,4-BDDMA	28 + 10	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
8	UPR 1	60	GLYFOMA + 1,4-BDDMA	18 + 20	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
9	UPR 1	60	BNMA + 1,4-BDDMA	28 + 10	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
10	UPR 1	60	BNMA + 1,4-BDDMA	18 + 20	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	투명함
11	UPR 1	60	CHMA + 1,4-BDDMA	28 + 10	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	약간 혼탁함
12	UPR 1	60	CHMA + 1,4-BDDMA	18 + 20	4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	MEKP	2	Co(II)-2-에틸헥사노에이트	0.22	혼탁함

참조 실시예는 상용화제의 첨가 없이는 혼탁한 중합체 수지가 형성된다는 것을 제시한다. 혼탁함은 상분리를 시사하므로, 따라서 반응성 희석제와 UPR 수지의 비상용성을 시사한다. 실시예 4-6은 상용화제의 첨가가 상분리에 대한 어떠한 영향도 나타내지 않으면서 투명한 중합체의 형성으로 이어진다는 것을 제시한다. 실시예 7-12는 반응성 희석제의 혼합물이 또한 이용될 수 있다는 것을 제시한다. 실시예 11-12는 상용화제의 성능이 또한 반응성 희석제의 용매로 선택에 작용된다는 것을 제시한다. 상용화제의 성능은 2종의 상이한 피우시드 및 2종의 상이한 가속화제를 사용하여 제시된 바와 같이 사용된 경화 시스템과는 무관하다.

표 3: 다양한 메타크릴레이트-기계 반응성 희석제 및 다양한 상용화제와 조합되었으며, 2phr MEKP 및 0.22phr Co(II)-에틸헥사노에이트를 사용하여 경화된 UP 수지의 경화 거동

실시예	UPR 수지	[wt%]	반응성 희석제	[wt%]	상용화제	[wt%]	외관 경화된 수지
13					이소프로테놀 메타크릴레이트	2	투명함
14					4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	투명함
15					2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트	2	투명함
16	UPR 1	55	EGDMA	43	TMP-디알릴에테르 메타크릴레이트	2	투명함
17					TMP-모노알릴에테르 디메타크릴레이트	2	흐림
18					유계놀 메타크릴레이트	2	투명함
19					이소프로테놀 메타크릴레이트	2	투명함
20					4-(미닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	투명함
21					2-(알릴옥시)에틸 메타크릴레이트	2	투명함
22	UPR 1	55	1,4-BDMDMA	43	TMP-디알릴에테르 메타크릴레이트	2	투명함
23					TMP-모노알릴에테르 디메타크릴레이트	2	흐림
24					유계놀 메타크릴레이트	2	투명함
25					UPR1	60	EGDMA

시험된 상용화제 화합물의 첨가는, 상용화제 TMP-모노알릴에테르 디메타크릴레이트를 제외하고는, 투명함 증합제 형성을 제시한다.

표 4: 상용화제와의 조합 하에 및 조합 없이 반응성 회색제로서 벤질 메타크릴레이트를 사용하였으며, 2phr MEKP 및 0.22phr Co(II)-2-에틸헥사노에이트를 사용하여 경화된 UPR 수지의 인장 시험

실시예	수지	[wt%]	반응성 회색제	[wt%]	상용화제	[wt%]	E-모듈러스 [MPa]	전단 강도 [MPa]	취미 파단 신율 [%]
26	UPR 1	55	BNMA	45	---	---	3299	16.3	0.5
27	UPR 1	55	BNMA	43	4-(비닐옥시)부틸 메타크릴레이트	2	3404	59.3	2.2
28	UPR1	55	스티렌	45	---	---	3515	73.2	2.5

기계적 시험은 상용화제와의 조합 하에 반응성 회색제로서 벤질 메타크릴레이트를 사용한 스티렌 무함유 UPR 계제가 표준 스티렌-기반 UPR 수지와 비슷한 기계적 특성을 초래한다는 것을 제시한다.