	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0014901 (43) 공개일자 2010년02월11일
<hr/>		
(51) Int. Cl. G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)	(71) 출원인 훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠베하 스위스 체하-4057 바젤 클리벡슈트라쎄 200	
(21) 출원번호 10-2009-7018440	(72) 발명자 메세 로렌스	
(22) 출원일자 2008년03월07일 심사청구일자 없음	프랑스 에프-68730 블로츠하임 임파세 데스 보통스 도르 6	
(85) 번역문제출일자 2009년09월03일	메세 로익	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/052757	프랑스 에프-68730 블로츠하임 임파세 데스 보통스 도르 6	
(87) 국제공개번호 WO 2008/110512 국제공개일자 2008년09월18일	(뒷면에 계속)	
(30) 우선권주장 07005267.5 2007년03월14일 유럽특허청(EPO)(EP)	(74) 대리인 백덕열	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) A B S-유사 물품을 제조하기 위한 광경화성 조성물

(57) 요약

본 발명은 (a) 에폭시-함유 성분 30-80중량%; (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%; (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 1-25중량%; (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물에 관련된다. 상기 광경화성 조성물은 그 자체로 광경화성 코팅에 사용될 수 있으며, 특히 스테리오토포그래피 및 3D 물품이 형성되는 3차원 프린팅 용품에 사용될 수 있다.

(72) 발명자

샤페라트 캐롤

프랑스 에프-68300 세인트-루이스 뒤 테오 바흐만
6

파텔 란자나 씨.

영국 리틀 할링베리 에섹스 씨앰22 7피피 조지 그
린 코티지

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 에폭시-함유 성분 30-80중량%;
- (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양이온 광개시제가 트리아릴술포늄 헥사플루오로포스페이트 염을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분(b)가 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-(메타)알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 이소보밀옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐-메틸)에테르, 이소보밀(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라브로모페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)-에테르, 2-테트라브로모페녹시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리브로모페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-트리브로모페녹시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐 메틸)에테르, 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 부톡시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타클로로페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타브로모페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 보닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 등으로부터 선택되고, 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 옥세탄 화합물의 예가 트리메틸렌 옥시드, 3,3-디메틸옥세탄, 3,3-디클로로메틸옥세탄, 3,3-[1,4-페닐렌-비스(메틸렌옥시메틸렌)]-비스(3-에틸-옥세탄), 3-에틸-3-히드록시메틸-옥세탄, 및 비스-[(1-에틸(3-옥세타닐)메틸)]-에테르, 3,7-비스(3-옥세타닐)-5-옥사노란, 3,3'-(1,3-(2-메틸렌)프로판디일비스(옥시메틸렌))비스-(3-에틸옥세탄), 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,2-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에탄, 1,3-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]프로판, 에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐-메틸)에테르, 테트라에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리시클로데칸디일디메틸렌(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리메틸올프로판트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 1,4-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)부탄, 1,6-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)헥산, 펜타에리트리톨트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 폴리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤-개질된 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤-개질된 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디트리메틸올프로판 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO-개질된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 수소화된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO-개질된 수소화된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 비스페놀 F (3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 및 그의 혼합물을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(b)가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 40중량%, 및 가장 바람직하게는 5 내지 25중량% 존재하는 광경화성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(c)의 폴리올이 폴리에테르폴리올인 광경화성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 성분(g)로서 알코올 관능성을 갖고, 1500 이하, 바람직하게는 750 이하, 보다 바람직하게는 500 이하의 분자량을 갖는 화합물을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 성분(g)의 화합물이 폴리(옥시테트라메틸렌) 폴리올, 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 폴리(옥시에틸렌) 폴리올, 히드록시-말단 폴리부타디엔 또는 히드록시-말단 폴리실록산으로부터 선택되는 광경화성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분(f)로서 조성물의 총 중량을 기준으로 5-40중량%의 (메타)아크릴레이트를 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 40 초과의 L^* 값을 나타내는 광경화성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 성분(c)로서 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 및 500 이하의 분자량을 갖는 히드록시-함유 화합물(g)의 조합을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제 0.2-10중량%;
- (e) 자유 라디칼 광개시제 0.01-10중량%; 및 선택적으로
- (h) 하나 이상의 안정화제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 시클로지방족 또는 과수소화된 방향족 잔기를 갖는 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제;
- (f) 시클로지방족, 수소화된 또는 과수소화된 방향족 잔기를 갖는 (메타)아크릴 성분 5 내지 60중량%를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제 0.2-10중량%;
- (e) 자유 라디칼 광개시제 0.01-10중량%; 및 선택적으로
- (g) OH 기 및 1000 미만의 분자량을 갖는 화합물 0.5-10중량%
- (h) 하나 이상의 안정화제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물.

청구항 14

- A) 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 광경화성 조성물의 제1층을 표면에 도포하는 단계;
- B) 상기 층을 이미지 방식으로 화학 방사선에 노출시켜 이미지화 단면(imaged cross-section)을 형성하는 단계;
- C) 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 광경화성 조성물의 제2층을 이미 노출된 이미지화 단면 상에 도포하는 단계;
- D) 단계 (C)에서 수득한 박막을 이미지 방식으로 화학 방사선에 노출시켜 부가적으로 이미지화 단면을 형성하는 단계로서, 상기 방사선은 노출된 면적 내의 제2층을 경화시키고, 이미 노출된 단면적에 접착시키는 단계; 및
- E) 3차원 물품을 제조하기 위해 단계 (C) 및 (D)를 반복하는 단계를 포함하는 3차원 물품의 제조방법.

청구항 15

제14항의 방법에 의해 제조되는 3차원 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에폭시 화합물, 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물, 폴리올 함유 혼합물 및 양이온 광개시제를 포함하는 투명한 저 점도의 광경화성 조성물, 및 급속 조형 기술의 존재하에서 상기 조성물을 이용하여 불투명한 3차원 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액체계 고체 이미징(Liquid-based Solid Imaging)은 광성형성 액체를 표면 상의 박층에 코팅하고 화학 방사선, 예컨대 액체가 이미지 방식으로(imagewise) 고화되도록 스테레오리소그래피용 레이저에 의한 UV에 이미지 방식으로 노출시키는 공정이다. 이어서, 광성형성 액체의 신규 박층을 액체의 이전 층 또는 미리 고화된 부분에 코팅한다. 상기 신규 층은 이미지 방식으로 부분들을 고화하기 위하여 또 신규 경화된 영역 부분과 이전에 경화된 영역의 부분 사이를 접착하기 위하여 이미지 방식으로 노출된다. 각 이미지 방식 노출은 모든 층이 코팅되고 또 모든 노출이 완료되었을 때, 전체적인 광경화된 물품이 주위 액체 조성물로부터 제거될 수 있도록 광경화된 물품의 관련 단면에 관련된 형상이다. 일부 적용예에서, 후속 층 또는 장래 형성에 대한 제조를 중단하거나 제조 변수를 변형하는지에 대한 결정을 허용하도록 물품을 제조하는 동안 액체 수지 표면 아래의 부분적으로 완성된 물품을 보는 것이 유리할 수 있다.

[0003] 고체 이미징 방법의 가장 중요한 이점 중의 하나는 컴퓨터 보조된 디자인에 의해 고안된 실제 물품을 신속하게 제조할 수 있는 능력이다. 제조 물품의 정확도를 개선시키기 위해 조절된 조성물과 방법에 의해 유의한 진보를 달성할 수 있었다. 또한, 조성물 개발자는 광경화된 물품의 탄성을 또는 열 왜곡 온도(Heat Deflection Temperature: HDT라고도 불림, 샘플 물질이 특정 하중하에서 변형되는 온도임)와 같은 개별 특성을 개선시키기 위하여 유의한 발전을 하여 왔다. 전형적으로, 더 높은 HDT를 갖는 물질이 더 우수하며, 즉 높은 열 상황에서 더 우수한 왜곡 내성을 나타낸다.

[0004] 스테레오리소그래피 공정으로 경화시, 제조 물질 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌("ABS")의 외관과 느낌을 갖는

불투명 물품을 생성한다면, 투명한 저점도의 광경화성 조성물을 생성하는 것이 바람직할 것이다.

[0005] 불투명 물품을 수득하기 위하여 예컨대 상 분리에 의해 UV 경화성 수지에 다양한 물질을 이용하는 것이 알려져 있다. 레이저계 스테레오리소그래피 공정에 특히 중요한 것은 에폭시-아크릴 수지 혼합물을 기본으로 하는 제제이다. 이들 제제는 또한 균형잡힌 기계적 특성을 생성하도록 히드록시 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리우레탄으로부터 히드록시 함유 '강인화제'와 같은 추가의 강인화제를 필요로 한다.

[0006] WO 00/63272호는 옥세탄 화합물, 에폭시 화합물, 광산 발생제, 10-700nm의 평균 입경을 갖는 엘라스토머 입자, 폴리올 화합물, 에틸렌성 불포화 단량체 및 라디칼 광중합 개시제를 포함하는 3-차원 물품의 제조를 위한 광경화성 수지 조성물을 개시하고 있다.

[0007] 종래 기술에서, 강인화 미세상(microphase) 도메인의 차등적 및 우선적 분리를 허용하는 에폭시-아크릴 하이브리드 중의 혼합된 폴리올의 예에 대한 특정 언급이 없었다. 불투명으로 되는 이러한 유형의 투명 조성물은 저점도로 중요하고, 예컨대 SL 기기와 같은 장치의 조작에 필요할 수 있지만, 소망하는 고 인성을 얻는다. 예비-성형된 강인화제는 통상 점도 증가로 인하여 유효량으로 로딩될 수 없다.

발명의 상세한 설명

[0008] 발명의 요약

[0009] 사용자들은 부분(part) 형성 동안 수지 표면 아래의 부분적으로 완성된 부분을 보고자 한다. 그렇게 함으로써, 이들은 후속 층 또는 장래 제조에 대한 제조 변수를 변형하거나 제조를 피하는 결정을 내릴 수 있다. 투명 경화 또는 불투명 액체 수지는 이러한 아주 바람직한 특성을 방지한다.

[0010] 또한 불투명 액체를 유발하는 물질은 SL 수지에 대한 문제를 유발할 수 있다. 일부 첨가제는 기포를 발생하는 것으로 밝혀졌다. 즉, 이들은 최적 점도보다 더 높은 점도를 필요로 할 수 있다.

[0011] 상기와 더불어, 급속 조형품의 개선된 성능에 대한 요청이 계속되고 있다. 본 발명은 경화되는 동안 변색되는 수지를 제공할 뿐만 아니라 최종 물품은 더 우수한 기계적 특성과 내열성을 제공한다. 이들은 백색 열가소성 수지의 외양을 가질 수 있는데, 이는 다수의 사용자에게 소망하는 특성이다.

[0012] 투명에서 불투명으로 되는 UV 경화성 스테레오리소그래피 수지에 대한 요건은 소비자로부터 새로운 요구이다.

[0013] 스테레오리소그래피에 사용하기 위한 향상된 광경화성 수지 조성물에 대한 요구는 여전히 존재하고 있다. 비경화된 수지 조성물은 저점도를 가지며 양호한 기계적 특성 및 높은 정확성을 갖는 물품을 생성할 것이다. 비경화된 수지는 투명하고 경화후 불투명하게 되는 기술도 요구되고 있다.

[0014] 발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명은 (a) 에폭시-함유 성분 30-80중량%;

[0016] (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;

[0017] (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;

[0018] (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물에 관련된다.

[0019] 놀랍게도 성분 (a) 내지 (d)의 조합이 투명할 뿐만 아니라 공지된 것 보다 더 낮은 점도를 갖는 광경화성 조성물을 생성하는 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따른 조성물은 급속 레이저 경화를 허용하고 ABS와 유사한 인성, 유연성 및 고온 변형 온도의 우수한 균형을 갖는 3차원 물품을 생성한다.

[0020] 특히, 분자 내에 하나 이상의 옥세탄 고리를 함유하는 화합물을 사용하면 UV-경화가 진행되는 동안 폴리올의 상분리를 지지하여 투명하고 균질한 액체 수지가 백색 고체로 되게 한다. 놀랍게도, 물품의 외관이 향상되는 것 뿐만 아니라, 본 발명의 성분 (a) 내지 (d)의 조합은 매우 향상된 기계적 특성을 발생시킨다.

[0021] 본 발명의 조성물에 개시된 성분에 대한 분자량은 중량 평균 분자량 Mw를 의미한다. Mw는 당업계에 공지된 분석 기술인 HPLC, GPC 또는 SEC에 의해 측정할 수 있다.

[0022] 에폭시 함유 성분(a)

[0023] 제1성분 (a)로서, 본 발명의 광경화성 조성물은 하나 이상의 에폭시-함유 화합물을 광경화성 조성물의 총 중량

을 기준으로 30 내지 80중량%, 바람직하게는 40-80중량% 포함한다. 전형적으로, 상기 에폭시-함유 화합물은 적어도 1개의, 바람직하게는 2개 이상의 에폭시기를 갖는다. 이는 개환(ring opening) 메카니즘을 통하여 반응할 수 있거나 또는 그 결과로서 중합성 네트워크를 형성하는 하나 이상의 부가적인 관능기를 가질 수 있다. 그러한 관능기의 예는 분자 내에 옥시란-(에폭시드), 테트라히드로푸란- 및 락톤-고리를 포함한다. 그러한 화합물은 지방족, 방향족, 시클로지방족, 아탈리파틱 또는 헤테로시클릭 구조를 가질 수 있으며, 이들은 측쇄기로서 고리기 또는 지환족 또는 헤테로시클릭 고리계의 부분을 형성할 수 있는 에폭시드기를 함유할 수 있다. 또한 에폭시 함유 화합물(a)의 경우 부가적인 관능기를 가질 수 있으며, 그럼에도 불구하고 에폭시 함유-성분(a)로 카운트된다.

[0024] 하나의 구체예에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 바람직한 에폭시-함유 화합물은 비-글리시딜 에폭시드이다. 이러한 에폭시드는 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 구조일 수 있다. 예컨대, 에폭시드기가 지환족 또는 헤테로시클릭 고리계의 부분을 형성하는 하나 이상의 에폭시드 화합물이 포함될 수 있다. 다른 예는 적어도 하나의 실리콘 원자를 함유하는 기에 직접적 또는 간접적으로 결합되어 있는 적어도 하나의 에폭시시클로헥실기를 갖는 에폭시-함유 화합물을 포함한다. 다른 예는 하나 이상의 시클로헥센 옥시드기를 함유하는 에폭시드 및 하나 이상의 시클로펜텐 옥시드기를 함유하는 에폭시드를 포함한다.

[0025] 특히 적합한 비-글리시딜 에폭시드는 하기 이관능성 비-글리시딜 에폭시드 화합물을 포함하고, 이때 에폭시드기는 지환족 또는 헤테로시클릭 고리계의 부분을 형성한다: 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄, 3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥실-메틸3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)헥산-디옥사이드, 디(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)헥산디옥사이드, 에틸렌비스(3,4-에폭시시클로-헥산카르복실레이트, 에탄디올디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 비닐시클로헥센 디옥시드, 디시클로펜타디엔 디에폭시드 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로-헥산-1,3-디옥산, 및 2,2'-비스-(3,4-에폭시-시클로헥실)-프로판.

[0026] 매우 바람직한 이관능성 비-글리시딜 에폭시드는 시클로지방족 이관능성 비-글리시딜 에폭시드, 예컨대 3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트 및 2,2'-비스-(3,4-에폭시-시클로헥실)-프로판을 포함하며, 전자가 가장 바람직하다.

[0027] 다른 구체예에서, 에폭시-함유 화합물은 폴리글리시딜 에테르, 폴리(β -메틸글리시딜) 에테르, 폴리글리시딜 에스테르 또는 폴리(β -메틸글리시딜) 에스테르이다.

[0028] 폴리글리시딜 에테르 또는 폴리(β -메틸글리시딜) 에테르의 특히 중요한 대표예는 모노시클릭 페놀, 예컨대 레조르시놀 또는 히드로퀴논을 기본으로 하거나, 또는 폴리시클릭 페놀, 예컨대 비스(4-히드록시페닐)메탄(비스페놀 F), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 또는 산성 조건하에서 페놀 또는 크레졸과 포름알데히드, 예컨대 페놀 노볼락 및 크레졸 노볼락의 축합 생성물을 기본으로 한다. 적합한 폴리글리시딜 에테르의 예는 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리프로폭시화 글리세롤의 트리글리시딜 에테르, 및 1,4-시클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 특히 바람직한 폴리글리시딜 에테르의 예는 비스페놀 A 및 비스페놀 F 및 그의 혼합물을 기본으로 하는 디글리시딜 에테르를 포함한다. 바람직한 구체예로서 상술한 모노시클릭 페놀 또는 폴리시클릭 페놀의 수소화된 형태의 폴리글리시딜 에테르 또는 폴리(β -메틸글리시딜)에테르가 사용된다.

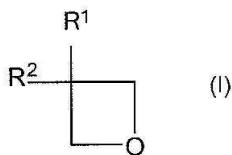
[0029] 또한 에폭시-함유 성분(a)는 폴리카르복시산의 폴리글리시딜 및 폴리(β -메틸글리시딜) 에스테르로부터 유도될 수 있다. 폴리카르복시산은 예컨대 글루타르산, 아디프산 등과 같은 지방족; 예컨대 테트라히드로프탈산과 같은 시클로지방족; 또는 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산 또는 피로멜리트산과 같은 방향족일 수 있다.

[0030] 다른 구체예로서, 에폭시 화합물은 폴리(N-글리시딜)화합물 또는 폴리(S-글리시딜)화합물이다. 폴리(N-글리시딜) 화합물은 예컨대 에피클로로히드린과 2 이상의 아민 수소원자를 함유하는 아민과의 반응 생성물의 탈수소염소화반응(dehydrochlorination)에 의해 얻을 수 있다. 이러한 아민은 예컨대 n-부틸아민, 아닐린, 톨루이딘, m-크실렌디아민, 비스(4-아미노페닐)메탄 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄일 수 있다. 그러나, 폴리(N-글리시딜)화합물의 다른 예는 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아와 같은 시클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 5,5-디메틸히단토인과 같은 히단토인의 N,N'-디글리시딜 유도체이다. 폴리(S-글리시딜)화합물의 예는 디티올로부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체, 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르이다.

- [0031] 1,2-에폭시드기가 상이한 헤테로원자 또는 관능기에 부착되어 있는 에폭시 함유 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 예는 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산의 글리시딜 에테르/글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 또는 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판올을 포함한다.
- [0032] 다른 에폭시드 유도체는 비닐 시클로헥센 디옥시드, 비닐 시클로헥센 모노옥시드, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실 메틸 9,10-에폭시스테아레이트, 1,2-비스(2,3-에폭시-2-메틸프로폭시)에탄 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 상술한 바와 같은 에폭시 함유 화합물과 에폭시 수지용 경화제와의 액체 예비반응된 부가물(adduct)의 사용도 고려할 수 있다. 물론 본 발명에 따른 조성물에 액체 또는 고체 에폭시 수지의 액체 혼합물의 사용도 가능하다.
- [0034] 바람직한 에폭시 성분은 수소화된 또는 과수소화된 방향족 화합물 예컨대 과수소화된 비스페놀 A 또는 시클로지방족 글리시딜 에폭시 화합물을 기초로 한다. 수소화된 또는 과수소화된 방향족은 방향족 이중 결합이 부분적으로 또는 전체적으로 수소화된 것을 의미한다. 하기는 본 발명에 사용하기에 적합한 상업적인 에폭시 생성물의 예이다: Uvacure® 1500(3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',-4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트, UCB Chemicals Corp. 공급); Heloxy™ 48(트리메틸올 프로판 트리글리시딜 에테르, Resolution Performance Products LLC 공급); Heloxy™ 107 (시클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르, Resolution Performance Products LLC 공급); Uvacure® 1501 및 1502 UCB Surface Specialties of Smyrna, Ga.에 의해 공급되는 독점적인 시클로지방족 에폭시드; Uvacure® 1530-1534는 독점적인 폴리올과 배합된 시클로지방족 에폭시드임; Uvacure® 1561 및 Uvacure® 1562는 이들 안에 (메타)아크릴 불포화를 갖는 독점적인 시클로지방족 에폭시드이다; Cyacure™ UVR- 6100,-6105 및 -6110(는 모두 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산-카르복실레이트이고); Cyacure™ UVR-6128(비스(3,4-에폭시시클로헥실) Adipate), Cyacure™ UVR- 6200, Cyacure™ UVR-6216 (1,2-에폭시헥사데칸, Union Carbide Corp. of Danbury, Conn. 공급); Araldite® CY 179 (3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산-카르복실레이트); PY 284 (디글리시딜 헥사히드로프탈레이트 폴리머); Celoxide™ 2021 (3,4-에폭시-시클로헥실 메틸-3',4'-에폭시시클로헥실 카르복실레이트), Celoxide™ 2021 P (3'-4'-에폭시시클로-헥산메틸3'-4'-에폭시시클로헥실-카르복실레이트); Celoxide™ 2081(3'-4'-에폭시시클로-헥산메틸 3'-4'-에폭시시클로헥실-카르복실레이트 개질된 카프로락톤); Celoxide™ 2083, Celoxide™ 2085, Celoxide™ 2000, Celoxide™ 3000, 시클로머 A200(3,4-에폭시-시클로헥실메틸-아크릴레이트); 시클로머 M-100(3,4-에폭시-시클로헥실메틸-메타크릴레이트); Epolead® GT-300, Epolead® GT-302, Epolead® GT-400, Epolead® 401, 및 Epolead® 403(Daicel Chemical Industries Co., Ltd. 공급). Epalloy® 5000 (에폭시화 수소화된 비스페놀 A, CVC Specialties Chemicals, Inc. 공급). 다른 수소화된 방향족 글리시딜 에폭시드가 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 광경화성 조성물은 상기에 기술된 양이온 경화성 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0036] 옥세탄 고리를 함유하는 화합물(b)
- [0037] 또한 본 발명의 조성물은 성분(b)로서 분자 내에 적어도 하나의 옥세탄 고리를 함유하는 화합물을 포함한다. 에폭시드와 같이, 그러한 화합물은 양이온 광개시제의 존재 하에 빛으로 방사시켜 중합되거나 또는 가교될 수 있다.
- [0038] 본 발명자들은 옥세탄 함유 화합물이 중합계에 영향력을 갖는다는 것을 밝혀내었다. 옥세탄, 특히 하나 이상의 히드록시기를 포함하는 옥세탄 화합물은 폴리올-함유 성분의 상 분리를 향상시켜 폴리올-함유 성분의 양이 감소될 수 있다. 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 옥세탄 화합물이 사용되는 경우 그러한 성분은 옥세탄 성분(b)으로 카운트된다.
- [0039] 옥세탄 화합물(b)는 광경화성 조성물을 기준으로 5 내지 65중량%, 바람직하게는 5 내지 40중량%, 및 가장 바람직하게는 5 내지 25중량% 존재한다.
- [0040] 옥세탄 화합물은 1개 이상의 옥세탄기를 함유할 수 있다. 바람직하게는 상기 화합물은 20 미만, 및 특히 10 미만의 옥세탄기를 포함할 수 있다. 특히 바람직한 구체예에서, 상기 옥세탄 화합물은 2개의 옥세탄기를 갖는다. 또한, 특히 1, 2, 3, 4 또는 5 옥세탄기를 갖는 옥세탄 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 유용하다. 옥세탄 화합물은 바람직하게는 약 100 이상, 바람직하게는 약 200 이상의 분자량을 갖는다. 일반적으로, 이러한 화합물은 약 10,000 이하, 바람직하게는 약 5,000 이하의 분자량을 가질 것이다.
- [0041] 상기 화합물(b)의 옥세탄기는 바람직하게는 페닐, (올리고)-비스-페닐, 폴리실록산 또는 폴리에테르, 주쇄를 갖는 방사 경화성 올리고머의 말단을 구성한다.

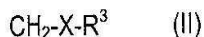
[0042] 폴리에테르의 예는 예컨대 폴리-THF, 폴리프로필렌 글리콜, 알콕시화 트리메틸올프로판, 알콕시화 펜타에리트리톨 등이다.

[0043] 바람직하게는, 성분(b)는 식(I)에 따른 하나 이상의 기를 갖는다.



[0044]

[0045] 상기식에서, R¹은 식(II)의 기이고,



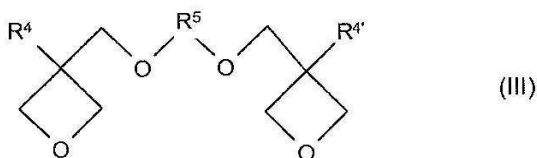
[0046]

[0047] 상기식에서, X는 O 또는 S이고, 및

[0048] R² 및 R³은 분자의 나머지 잔기이다.

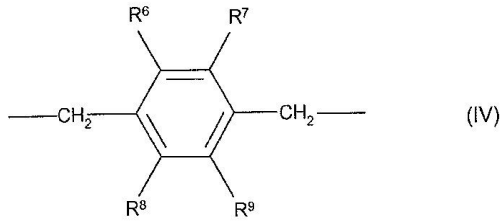
[0049] 성분(b)로서 사용되는 하나의 옥세탄 고리를 갖는 화합물의 예는 식(I)에 따른 화합물이며, 이때 X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, R²는 수소 원자; 불소 원자; 1 내지 6 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등; 1 내지 6 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기 예컨대 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기 등; 6 내지 18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등; 푸릴기, 또는 티에닐기를 나타내고, 및 R³은 수소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등; 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기, 예컨대 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기 등; 6 내지 18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기, 나프틸기, 안토닐기, 펜난트릴기 등; 비치환 또는 치환될 수 있는 7 내지 18 탄소 원자를 갖는 아랄킬기, 예컨대 벤질기, 플루오로벤질기, 메톡시벤질기, 페네틸기, 스티릴기, 신나밀기, 에톡시벤질기 등; 다른 방향족기를 갖는 기, 예컨대 페녹시메틸기, 페녹시에틸기 등을 포함하는 아릴옥시알킬기; 2 내지 6 탄소 원자를 갖는 알킬카르보닐기 예컨대 에틸카르보닐기, 프로필카르보닐기, 부틸카르보닐기 등; 2 내지 6 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐기 예컨대 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기 등; 또는 2 내지 6 탄소 원자를 갖는 N-알킬카바모일기 예컨대 에틸카바모일기, 프로필카바모일기, 부틸카바모일기, 펜틸카바모일기 등.

[0050] 2개의 옥세탄 고리를 갖는 옥세탄 화합물은 예컨대 하기 식(III)으로 표시되는 화합물을 포함한다.



[0051]

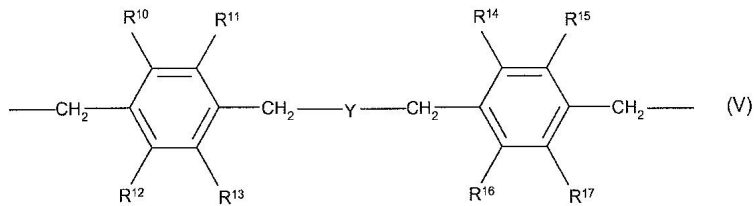
[0052] 상기식에서 R⁴ 및 R^{4'}는 독립적으로 상기 식(II)의 기를 나타내고, R⁵는 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기, 예컨대 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등; 1 내지 120 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 폴리(알킬렌옥시)기 예컨대 폴리(에틸렌옥시)기, 폴리(프로필렌옥시)기 등; 직쇄 또는 측쇄 불포화된 탄화수소기, 예컨대 프로필렌기, 메틸프로필렌기, 부틸렌기 등; 카르보닐기, 카르보닐기를 함유하는 알킬렌기, 분자의 중앙에 카르복시기를 함유하는 알킬렌기, 및 분자쇄의 중앙에 카바모일기를 함유하는 알킬렌기를 나타낸다. 또한 식(III)의 화합물에서, R⁵는 하기 식(IV) 내지 (VI) 중 어느 하나에 의해 표시되는 다가 기 일 수 있다:



[0053]

[0054]

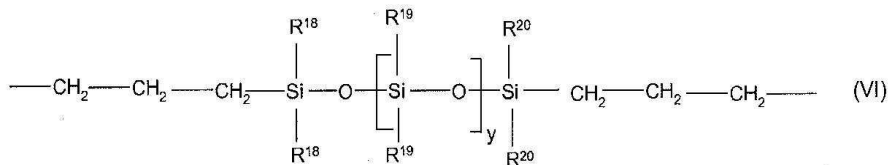
상기식에서, R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 수소 원자; 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등; 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알콕시기, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등; 할로겐 원자, 예컨대 염소 원자, 브롬 원자 등; 니트로기, 시아노기, 머캅토기, 저급 알킬카르복시기, 카르복시기 또는 카바모일기를 나타내고,



[0055]

[0056]

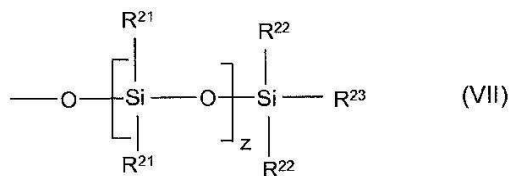
상기식에서, Y는 산소 원자, 황 원자, 메틸렌기 및 식 $-NH-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$ 로 표시되는 기를 나타내고, 및 R^{10} 내지 R^{17} 은 독립적으로 상기에서 정의된 바와 같이 R^6 내지 R^9 와 동일한 의미를 가질 수 있으며,



[0057]

[0058]

상기식에서, R^{18} 및 R^{20} 은 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등, 또는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등을 나타내고, y는 0 내지 200의 정수를 나타내고, 및 R^{19} 는 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등 또는 6 내지 18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등을 나타낸다. 대안으로, R^{19} 는 하기 식(VII)으로 표시되는 기일 수 있다.



[0059]

[0060]

상기식에서, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 는 독립적으로 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등, 6 내지 18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등을 나타내고, z는 0 내지 100의 정수이다.

[0061]

분자 내에 1개의 옥세탄 고리를 함유하는 바람직한 화합물의 예는 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-(메타)알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)-메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 이소보밀옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 이소보밀(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌 글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메

틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐-메틸)에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라브로모-페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-테트라브로모페녹시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)-에테르, 트리브로모페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-트리브로모페녹시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 부톡시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타클로로페닐-(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타브로모페닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 보닐(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 등이다. 사용하기에 적합한 옥세탄 화합물의 다른 예는 트리메틸렌 옥시드, 3,3-디메틸옥세탄, 3,3-디클로로메틸옥세탄, 3,3-[1,4-페닐렌-비스(메틸렌옥시메틸렌)]-비스(3-에틸옥세탄), 3-에틸-3-히드록시메틸-옥세탄, 및 비스-[(1-에틸(3-옥세타닐)메틸)]에테르를 포함한다.

[0062]

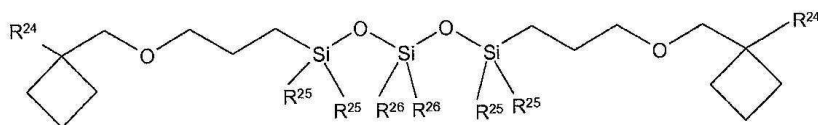
본 발명에 사용될 수 있는 화합물 내에 2개 이상의 옥세탄 고리를 갖는 화합물의 예는 하기를 포함한다: 3,7-비스(3-옥세타닐)-5-옥사-노난, 3,3'-(1,3-(2-메틸레닐)프로판디일비스(옥시메틸렌))비스-(3-에틸옥세탄), 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐-메톡시)메틸]벤젠, 1,2-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에탄, 1,3-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]프로판, 에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리시클로칸디일디메틸렌(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리메틸올프로판 트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 1,4-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)부탄, 1,6-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)헥산, 펜타에리트리톨 트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 폴리에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐-메틸)에테르, 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐-메틸)에테르, 카프로락톤-개질된 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤-개질된 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디트리메틸올프로판 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO-개질된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 수소화된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO-개질된 수소화된 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO-개질된 비스페놀 F(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 등.

[0063]

상기 화합물에서, 옥세탄 화합물이 화합물 내에 1-10, 바람직하게는 1-4, 보다 바람직하게는 1개의 옥세탄 고리를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 3-에틸-3-히드록시메틸 옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,2-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에탄 및 트리메틸올-프로판 트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르가 바람직하게 사용된다. 상업적으로 구입가능한 옥세탄 화합물은 Cyacure® UVR 6000(Dow Chemical Co. 제조) 및 Aron 옥세탄 OXT-101, OXT-121, OXT-211, OXT-212, OXT-221, OXT-610 및 OX-SQ (Toagosei Co. Ltd. 제조)를 포함한다.

[0064]

추가로 바람직한 구체예에서, 하기 옥세탄 화합물이 본 발명에 사용될 수 있다:



(VIII)

[0065]

[0066]

상기식에서,

[0067]

R²⁴는 수소 원자, 불소 원자, 1-6 탄소 원자를 갖는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기, 1-6 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬알킬기, 예컨대 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 및 퍼플루오로프로필기, 6-18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기 및 나프틸기, 푸릴기, 또는 티에닐기를 나타내고;

[0068]

R²⁵는 1-4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 6-18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고;

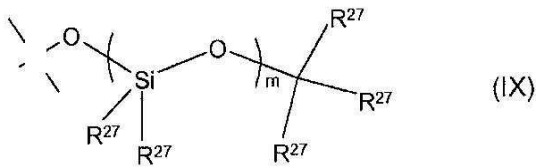
[0069]

n은 0-200의 정수를 나타내고;

[0070]

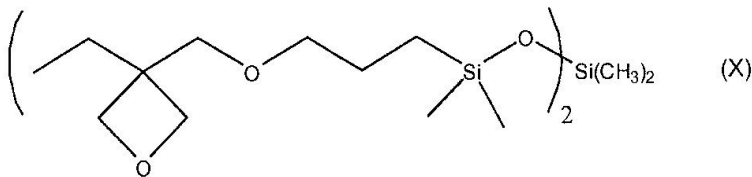
R²⁶은 1-4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 6-18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기 또는 나프틸기, 또는 하기

식(IX)로 표시되는 기를 나타내고:

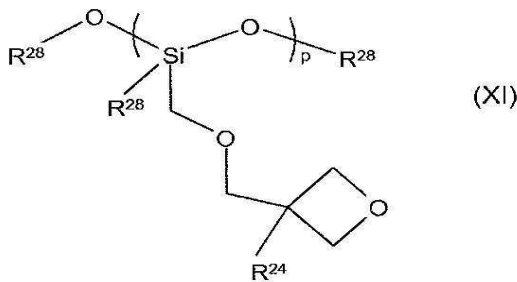


상기식에서 R^{27} 은 1-4 탄소 원자를 갖는 알킬기, 6-18 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예컨대 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고, m 은 0-100의 정수를 나타낸다.

상기 식(VIII)의 특정 예는 하기와 같다:



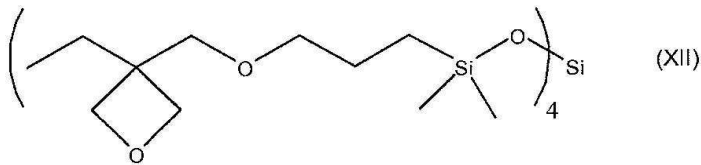
하기 다관능성 고리 분자도 본 발명에 사용될 수 있다:



상기식에서 R^{28} 은 1-4 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 트리알킬실릴기(이때 각각의 알킬기는 독립적으로 1-12 탄소 원자를 갖는 알킬기임), 예컨대 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 또는 트리부틸실릴기이고, R^{24} 는 상기 식(VIII)에서 정의된 것과 동일하다.

또한 p 는 1-10의 정수이다.

상기 식(XI)의 특정 예는 식(XII)으로 표시된다:



폴리올 함유 혼합물(c)

광경화성 조성물에서, 폴리올은 보통 비경화된 조성물 내에서 가용성이며, UV-경화가 진행되는 동안 상 분리가 진행된다. 적당한 상 분리를 확보하기 위해서 폴리올(c)의 분자량은 2000 이상이다.

성분(c)는 단일 폴리올이거나 또는 다른 폴리올의 혼합물일 수 있다. 폴리올은 적어도 2 OH기를 함유한다. 이는 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있다. 상기 히드록시기는 1급, 2급 또는 3급일 수 있다.

이러한 폴리올은 폴리옥시알킬렌 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 히드록시-말단 폴리실록산 등일 수 있다. 그것은 직쇄(이관능성 폴리올) 또는 측쇄(삼관능성 또는 고급 관능성) 또는 별-형(삼관능성 또는 고급 관능성)일 수 있다. 그러한 폴리옥시알킬렌 폴리올의 예는 폴리옥시에틸렌, 즉, 폴리에틸렌 트리올, 폴리

옥시프로필렌, 즉, 폴리프로필렌 트리올 및 폴리옥시부틸렌, 즉, 폴리부틸렌 트리올을 포함한다. 그러한 폴리에스테르 폴리올의 예는 폴리카프로락톤 디올을 포함한다.

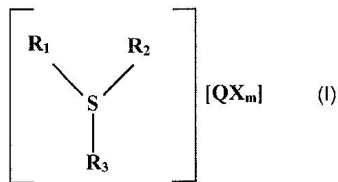
- [0085] 바람직한 폴리올은 5000 이상, 보다 바람직하게는 7500 이상, 특히 10000 이상의 분자량을 갖는다.
- [0086] 고분자량의 폴리올은, 상호작용시 생기는 변화로 인하여 제제의 UV 중합시 상분리를 거치게 되어 장쇄가 매트릭스와 더욱 더 비상용성으로 되게 하는 것은 당업자에게 공지되어 있다. 폴리올을 유연화제 및 강인화제로 사용하는 것은 매트릭스의 연화를 초래하여 인장탄성을 및 굴곡 탄성율을 저하시킬 것이고 또 내열성 저하도 초래한다. 이들 폴리올은 고 점도를 가지고, 또 최종 조성물의 점도를 현저하게 증가시킨다.
- [0087] 놀랍게도 옥세탄 성분(b)를 부가하면 기계적 특성의 열화 없이 성분(c)의 상 분리를 추가로 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 또한 성분(b)의 존재는 종래기술에 비해 성분(c)의 양을 감소시킨다.
- [0088] 또한 고분자량 폴리올(성분(c))의 상분리는 옥세탄 성분(b)의 존재에 의해 향상되며 또 이렇게 하여 형성된 도메인은 에폭시의 부재하에 비하여 더 우수한 강인화 효과를 제공함을 밝혀내었다. 본 발명자들은 또한 이렇게 하여, 제조된 부분은, 출발 액체 수지가 투명하였더라도, 백색 열가소성 수지 외관을 가지게 되며, 이는 소비자에게 가치를 더하며 또 제조된 최종 물품은 강인하지만 강성율은 보유하며 또 양호한 내열성을 가짐을 밝혀내었다. 또한, 본 발명은 폴리올을 사용한 에폭시 수지의 강인화의 잘 공지된 결점인 점도 증가없이 상술한 모든 이점을 제공할 수 있다.
- [0089] 상기 광경화성 조성물은 투명한 액체이다.
- [0090] 본 발명에서 용어 "23℃에서 액체"는 Brookfield로부터의 기술적 데이터 시트에 따라 스펜들 SC4-18 또는 SC4-21을 갖는 Brookfield model RVT 또는 Brookfield model LVT DV II을 이용하여 측정할 때, 점도가 30℃에서 1 내지 3000 mPa·s 범위인 것을 의미한다. 스펜들은 RVT 또는 LVT 점도계에 사용될 수 있다. 스피드 범위는 RVT 점도계상에서 0.5 내지 100rpm이고, LVT DV II 점도계 상에서 0.6 내지 30rpm 이다.
- [0091] 투명: me는 30 내지 40(또는 미만)의 밝기(lightness) L^* 을 의미한다. L^* 의 정의는 실험 분야에 기재되어 있다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 40 초과와 L^* 을 갖는다.
- [0092] 전형적으로 30℃에서 측정된 점도는 1000 mPa·s (센티포아즈 cP) 미만이다. 이것은 경화시 불투명 고체를 형성한다. 바람직하게는 이 불투명 경화된 고체의 밝기(Lightness) L^* (이후에 정의된 바와 같이 측정)는 적어도 65, 보다 바람직하게는 적어도 69이다. 65 미만의 L^* 를 갖는 고체 부분은 눈에 흐리거나(hazy) 또는 불투명하여 바람직하지 않다.
- [0093] 상업적으로 구입가능한 폴리(옥시테트라메틸렌)디올은 Polymeg®line(Penn Specialty Chemicals) 및 2000g/mol 이상의 분자량을 갖는 바스프 제조의 polyTHF(polyTHF 2000 및 polyTHF 2900)로부터 입수 가능한 것이다.
- [0094] 상업적으로 구입가능한 폴리에테르 폴리올은 Elastogran GMBH (Lupranol® balance 50, Lupranol® 1000, Lupranol® 2032, Lupranol® 2043, Lupranol® 2046, Lupranol® 2048, Lupranol® 2070, Lupranol® 2084, Lupranol® 2090, Lupranol® 2092, Lupranol® 2095, Lupranol® VP9289, Lupranol® VP9343 and Lupranol® VP9350)로부터의 루프라놀(Lupranol) 범위를 포함한다.
- [0095] 상업적으로 구입가능한 폴리(옥시프로필렌) 폴리올은 Arcol® 폴리올 LG-56, Arcol® 폴리올 E-351, Arcol® LHT-42, Acclaim® 4200, Acclaim® 6300, Acclaim® 8200 및 Acclaim® 12200 (모두 Bayer Materials Science 공급)을 포함한다.
- [0096] 상업적으로 구입가능한 히드록시-말단 폴리부타디엔은 PolyBD® R-45HTLO(Sartomer 공급)이다.
- [0097] 상업적으로 구입가능한 포화된 지방족 수소화된 폴리올은 Krasol® 범위(Sartomer 공급)(Krasol®HLBH-P 2000, Krasol®LBH-2040, KrasoKBLBH 3000, Krasol®LBH-P 5000)을 포함한다.
- [0098] 상업적으로 구입가능한 폴리에스테르 폴리올은 폴리올의 Tone™ 범위(Dow 공급)(Tone 0240, Tone 0249, Tone 0260, Tone 1241, Tone 1278, Tone 2241, Tone 5249, Tone 7241), Desmophen® 범위(Bayer Materials Science 공급)(Desmophen® 2001-K, Desmophen® 2000, Desmophen® 2001-KS, Desmophen® 5035BT, Desmophen® 2502), Simulsol™ TOMB(Seppic 공급)을 포함한다.
- [0099] 양이온 광개시제 (d)

[0100] 성분(d)로서, 본 발명의 광경화성 조성물은 적어도 하나의 안티몬-프리 양이온 광개시제를 바람직하게는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.2-10중량% 포함한다. 상기 양이온 광개시제는 양이온 광중합을 개시하는데 보통 사용되는 것으로부터 선택될 수 있다. 그 예는 약한 친핵성의 음이온을 갖는 오늄 염, 예컨대 할로늄염, 아이오도실 염, 술포늄 염, 술폭소늄 염 또는 디아조늄 염을 포함한다. 메탈로센 염도 광개시제로서 적합하다.

[0101] 안티몬-프리 양이온 광개시제는 양이온 광중합을 개시하는데 보통 사용되는 것 중에서 선택될 수 있다. 그 예는 약한 친핵성의 음이온을 갖는 오늄 염, 예컨대 할로늄염, 아이오도실 염, 술포늄 염, 술폭소늄 염 또는 디아조늄 염, 피릴륨 염 또는 피리디늄 염을 포함한다. 메탈로센 염도 광개시제로서 적합하다.

[0102] 또한 안티몬-프리 양이온 광개시제는 디알킬페닐아실술포늄 염일 수 있다. 이러한 안티몬-프리 양이온 광개시제는 일반식 $A_1(CA_2A_3OH)_n$ 을 가지며, 이때 A_1 은 페닐, 폴리시클릭 아릴 및 폴리시클릭 헤테로아릴로부터 선택되고, 각각은 선택적으로 하나 이상의 전자 공여기로 치환되고, A_2 및 A_3 은 독립적으로, 수소, 알킬, 아릴, 알킬아릴, 치환된 알킬, 치환된 아릴 및 치환된 알킬아릴로부터 선택되고, 및 n 은 1 내지 10의 정수이다.

[0103] 바람직한 안티몬-프리 양이온 광개시제는 식(I)의 화합물이다:



[0104]

[0105] 상기식에서

[0106] R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 비치환되거나 적당한 라디칼로 치환된 C_{6-18} 아릴이고,

[0107] Q는 붕소 또는 인이고,

[0108] X는 할로젠 원자이고, 및

[0109] m 은 Q 플러스 1의 밸런스에 대응되는 정수이다.

[0110] C_{6-18} 아릴의 예는 페닐, 나프틸, 안트릴, 및 페난트릴이다. 적합한 라디칼은 알킬, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, iso-부틸, tert-부틸, 또는 다양한 페닐 또는 핵실 이성체, 알콕시, 바람직하게는 C_{1-6} 알콕시 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 핵실옥시, 알킬티오, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬티오, 예컨대 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 또는 핵실티오, 할로젠 예컨대 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 아미노기, 시아노기, 니트로기 또는 아릴티오, 예컨대 페닐티오를 포함한다. 바람직한 QX_m 기는 BF_4 및 PF_6 를 포함한다. 사용하기에 적합한 QX_m 기의 추가 예는 퍼플루오로페닐보레이트, 예컨대 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트이다.

[0111] 상업적으로 구입가능한 안티몬-프리 양이온 광개시제의 예는 하기를 포함한다: (1) 하기 성분을 포함하는 헥사플루오로포스페이트(PF_6) 염 (i) 트리아릴술포늄 헥사플루오로포스페이트 염(티오 및 비스 염의 혼합물)인 Cyracure® UVI-6992 (Dow Chemical Co.), CPI 6992(Aceto Corp.), Esacure® 1064(Lamberti s.p.a.) 및 Omnicat 432(IGM Resins B.V.); (ii) 트리아릴술포늄 헥사플루오로포스페이트 염(비스 염)인 SP-55(Asahi Denka Co. Ltd.), Degacure KI 85(Degussa Corp.) 및 SarCat KI-85(Sartomer Co. Inc. 공급); (iii) SP-150(Asahi Denka Co. Ltd.) 비스[4-(디(4-(2-히드록시에틸)페닐) 술포니오)-페닐] 술폰아이드 비스-헥사플루오로포스페이트; (iv) Esacure® 1187(Lamberti s.p.a.) 개질된 술포늄 헥사플루오로포스페이트 염; (v) 큐메닐 시클로펜타디에닐 철(II) 헥사플루오로포스페이트, Irgacure® 261 (Ciba Specialty Chemicals), 나프탈렌시클로펜타디에닐 철(II) 헥사플루오로포스페이트, 벤질 시클로펜타디에닐 철(II) 헥사플루오로포스페이트, 시클로펜타디에닐 카르바졸 철(II) 헥사플루오로포스페이트를 포함하는 메탈로센 염; (vi) UV1242 비스(도데실페닐) 아이오도늄 헥사플루오로포스페이트(Deuteron), UV2257 비스 (4-메틸페닐) 아이오도늄 헥사플루오로포스페이트(Deuteron), 및 Omnicat 440 (IGM Resins B.V.), Irgacure® 250 (Ciba Specialty Chemicals) (4-메틸페닐)(4-(2-메틸프로필)페닐) 아이오도늄 헥사플루오로포스페이트를 포함하는 아이오도늄 염; (vii) Omnicat

550(IGM Resins B.V.) 10-비페닐-4-일-2-이소프로필-9-옥소-9H-티옥산텐-10ium 헥사플루오로포스페이트, Omniscat 650(IGM Resins B.V.), 10-비페닐-4-일-2-이소프로필-9-옥소-9H-티옥산텐-10ium 헥사플루오로포스페이트와 폴리올의 부가 생성물을 포함하는 티옥산텐 염; 및 (2) Rhodorsil 2074 (Rhodia) (토틸큐밀) 아이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 포함하는 펜타플루오로페닐 보레이트 염. 안티몬-프리 양이온 광개시제는 하나의 안티몬-프리 양이온 광개시제 또는 2 이상의 안티몬-프리 양이온 광개시제가 혼합물을 포함할 수 있다.

[0112] 광경화성 조성물에서 안티몬-프리 양이온 광개시제의 함량은 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 약 0.1중량%, 바람직하게는 적어도 약 1중량%, 및 보다 바람직하게는 적어도 약 4중량%일 수 있다. 다른 구체예에서, 안티몬-프리 양이온 광개시제는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10중량% 이하, 바람직하게는 약 8중량% 이하, 및 보다 바람직하게는 약 7중량% 이하로 존재한다. 다른 구체예에서, 안티몬-프리 양이온 광개시제는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1-10중량%, 바람직하게는 약 0.5-8중량% 및 보다 바람직하게는 약 2-7중량% 범위로 존재한다.

[0113] 다른 구체예에서, 안티몬-프리 양이온 광개시제는 트리알킬술포늄 헥사플루오로포스페이트 염을 포함한다.

[0114] 기타 성분

[0115] 자유 라디칼 광개시제(e)

[0116] 양이온 중합 개시제 이외에, 본 발명의 광경화성 조성물은 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 자유 라디칼 광개시제를 바람직하게는 약 0.01-10중량% 포함할 수 있다. 자유 라디칼 광개시제는 라디칼 광중합을 개시하는데 보통 사용되는 것 중에서 선택될 수 있다. 자유 라디칼 광개시제의 예는 벤조인, 예컨대, 벤조인 벤조인 에테르 예컨대 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 페닐에테르, 및 벤조인 아세테이트; 아세토페논, 예컨대 아세토페논, 2,2-디메톡시아세토페논, 및 1,1-디클로로아세토페논; 벤질 케탈, 예컨대, 벤질 디메틸케탈 및 벤질 디에틸 케탈; 안트라퀴논, 예컨대, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-터부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논; 트리페닐포스핀; 벤조일포스핀 옥시드, 예컨대, 2,4,6-트리메틸벤조이-디페닐포스핀 옥시드(Luzirin TPO); 비스아실포스핀 옥시드; 벤조페논, 예컨대 벤조페논 및 4,4'-비스(N,N'-디메틸아미노)벤조페논; 티옥산톤 및 크산톤; 아크리딘 유도체; 페나진 유도체; 퀴녹살린 유도체; 1-페닐-1,2-프로판디온 2-O-벤조일 옥시드; 4-(2-히드록시에톡시)페닐-(2-프로필)케톤(Irgacure® 2959); 1-아미노페닐 케톤 또는 1-히드록시 페닐 케톤, 예컨대, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시이소프로필 페닐 케톤, 페닐 1-히드록시이소프로필 케톤, 및 4-이소프로필페닐 1-히드록시이소프로필 케톤을 포함한다.

[0117] 바람직하게는, 자유 라디칼 광개시제는 시클로헥실 페닐 케톤이다. 보다 바람직하게는 시클로헥실 페닐 케톤은 1-히드록시 페닐 케톤이다. 가장 바람직하게는 1-히드록시 페닐 케톤은 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 예컨대 Irgacure® 184이다.

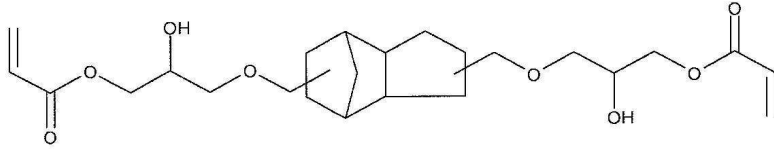
[0118] 아크릴레이트-함유 화합물(f)

[0119] 선택적으로 본 발명의 조성물은 하나 이상의 (메타)아크릴레이트-함유 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5-40중량% 존재할 수 있다. "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물을 지칭한다. (메타)아크릴레이트-함유 화합물은 바람직하게는 적어도 2개의 (메타)아크릴레이트기를 포함하고, 예컨대, 그 예는 디-, 트리-, 테트라- 또는 펜타관능성 모노머릭 또는 올리고머릭 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 (메타)아크릴레이트이다.

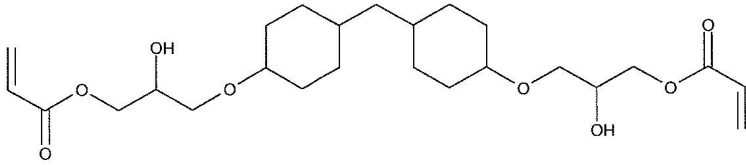
[0120] 하나의 구체예에서, 아크릴레이트-함유 화합물은 이관능성 (메타)아크릴레이트, 예컨대 지방족 또는 방향족 이관능성 (메타)아크릴레이트이다. 디(메타)아크릴레이트의 예는 시클로지방족 또는 방향족 디올의 디(메타)아크릴레이트 예컨대 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 에톡시화 또는 프로폭시화 비스페놀 A, 에톡시화 또는 프로폭시화 비스페놀 F, 및 에톡시화 또는 프로폭시화 비스페놀 S를 포함한다. 이러한 종류의 디(메타)아크릴레이트는 공지되어 있으며, 일부는 상업적으로 구입가능하고 예컨대 Ebecryl® 3700(비스페놀-A 에폭시 디아크릴레이트) (UCB Surface Specialties 공급)이다. 특히 바람직한 디(메타)아크릴레이트는 비스페놀 A-계 에폭시 디아크릴레이트이다.

[0121] 대안으로, 바람직한 디(메타)아크릴레이트는 비환형 지방족, 수소화된 방향족 또는 과수소화된 방향족 (메타)아크릴레이트이다. 수소화된 또는 과수소화된 방향족의 의미는 상기에 정의되어 있다. 이러한 종류의 디(메타)아

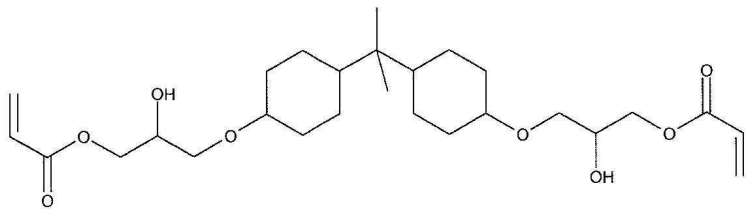
크릴레이트는 일반적으로 공지되어 있으며 하기 식의 화합물을 포함한다.



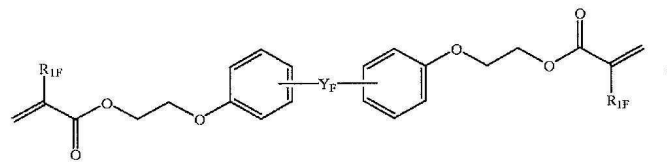
[0122]



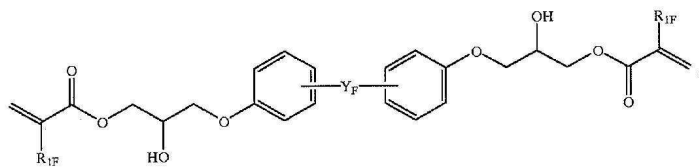
[0123]



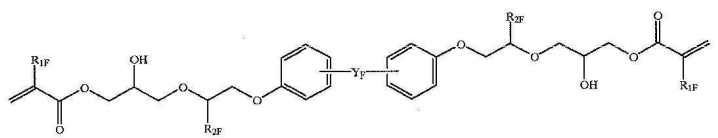
[0124]



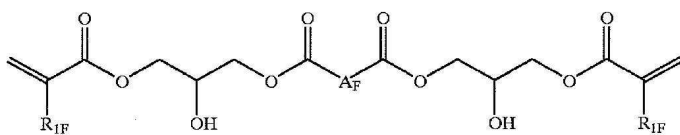
[0125]



[0126]



[0127]



[0128]

[0129] 상기식에서

[0130] R_{1F}는 수소 원자 또는 메틸이고,

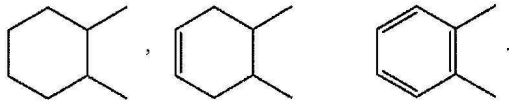
[0131] Y_F는 직접 결합, C₁-C₆ 알킬렌, -S-, -O-, -SO-, -SO₂- 또는 -CO-이고,

[0132] R_{2F}는 C₁-C₈알킬기, 비치환되거나 또는 하나 이상의 C₁-C₄알킬기, 히드록시기 또는 할로겐 원자로 치환된 페닐기

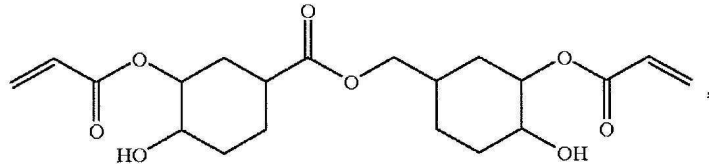
또는 식 $-\text{CH}_2-\text{OR}_{3\text{F}}$ 의 라디칼이고, 이때

[0133] $\text{R}_{3\text{F}}$ 는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬기 또는 페닐기이고, 및

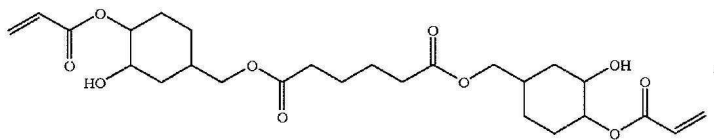
[0134] A_{F} 는 하기 식의 라디칼로부터 선택된다.



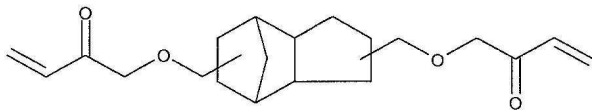
[0135] 및



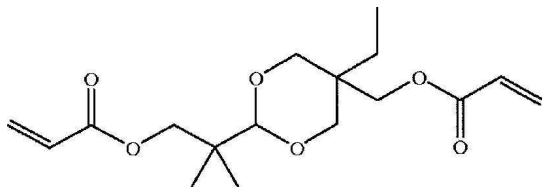
[0136]



[0137]



[0138]



[0139]

[0140] 상기에 개시된 화합물의 일부는 상업적으로 구입가능하며, 예컨대 Sartomer의 SR833S이다.

[0141] 본 발명에 적합한 폴리(메타)아크릴레이트는 트리(메타)아크릴레이트 또는 고급 관능화된 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 그 예는 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 에톡시화 또는 프로폭시화 글리세롤, 및 에톡시화 또는 프로폭시화 1,1,1-트리메틸올프로판의 트리(메타)아크릴레이트이다. 다른 예는 트리 에폭시드 화합물(예컨대, 상기에 기술된 트리올의 트리글리시딜 에테르)와 (메타)아크릴산의 반응에 의해 수득되는 히드록시-함유 트리(메타)아크릴레이트이다. 다른 예는 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노히드록시-트리(메타)아크릴레이트, 또는 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타(메타)아크릴레이트이다. 적합한 방향족 트리(메타)아크릴레이트의 예는 트리히드릭 페놀의 트리글리시딜 에테르 및 3개의 히드록시기를 함유하는 페놀 또는 크레졸 노볼락과 (메타)아크릴산의 반응 생성물이다.

[0142] 바람직하게는, 아크릴레이트-함유 화합물은 적어도 하나의 말단 및/또는 적어도 하나의 펜던트(즉, 인터널) 불포화기 및 적어도 하나의 말단 및/또는 적어도 하나의 펜던트 히드록시기를 갖는 화합물을 포함한다. 본 발명의 광경화성 조성물은 그러한 화합물을 하나 이상 함유할 수 있다. 하나 이상의 히드록시기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 화합물이 사용되는 경우, 그러한 성분은 아크릴레이트 성분(f)로 카운트된다. 그러한 화합물의 예는 히드록시 모노(메타)아크릴레이트, 히드록시 폴리(메타)아크릴레이트, 히드록시 모노비닐에테르를 포함한다. 상업적으로 구입가능한 예는 하기를 포함한다: 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(SR 399, SARTOMER Company 공

급); 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(SR 444, SARTOMER Company 공급), SR508(디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트), SR 833s (트리시클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트), SR9003(디프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트), 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR499, SARTOMER company 공급) 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 디아크릴레이트(Ebecryl®3700, UCB Surface Specialties 공급), SR 295(펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트); SR 349(트리에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트) SR 350(트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트); SR 351(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트); SR 367(테트라메틸올메탄 테트라메타크릴레이트); SR 368(트리스(2-아크릴옥시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트); SR 454(에톡시화 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트); SR 9041(디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 에스테르); 및 CN 120(비스페놀 A-에피클로로히드린 디아크릴레이트)(SARTOMER Company 공급) 및 CN2301; CN2302; CN2303; CN 2304(고분지된 폴리에스테르 아크릴레이트).

[0143] 상업적으로 구입가능한 아크릴레이트의 추가 예는 Kayarad® R-526 (헥산디오익산, 비스[2,2-디메틸-3-[(1-옥소-2-프로페닐)옥시]프로필]에스테르); SR 238 (헥사메틸렌디올 디아크릴레이트); SR 247(네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트); SR 306(트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트); CN 120(비스페놀 A-에피클로로히드린 디아크릴레이트) SARTOMER Company 공급); Kayarad® R-551 (비스페놀 A 폴리에틸렌 글리콜 디에테르 디아크릴레이트); Kayarad® R-712 (2,2'-메틸렌비스[p-페닐렌폴리(옥시-에틸렌)옥시]디에틸 디아크릴레이트); Kayarad® R-604(2-프로페논산, [2-[1,1-디메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸]-5-에틸-1,3-디옥산-5-일]-메틸 에스테르); Kayarad® R-684(디메틸올트리시클로데칸 디아크릴레이트); Kayarad® PET-30(펜타에리트리톨 트리아크릴레이트); GPO-303 (폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트); Kayarad® THE-330(에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트); DPHA-2H, DPHA-2C 및 DPHA-21(디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트); Kayarad® D-310(DPHA); Kayarad® D-330(DPHA); DPCA-20; DPCA-30; DPCA-60; DPCA-120; DN-0075; DN-2475; Kayarad® T-1420(디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트); Kayarad® T-2020(디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트); T-2040; TPA-320; TPA-330; Kayarad® RP-1040(펜타에리트리톨 에톡실레이트 테트라아크릴레이트); R-011; R-300; R-205 (메타크릴산, 아연염, 예컨대 SR 634)(Nippon Kayaku Co., Ltd.); Aronix M-210; M-220; M-233; M-240; M-215; M-305; M-309; M-310; M-315; M-325; M-400; M-6200; M-6400 (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.); 라이트 아크릴레이트 BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (Kyoeisha Chemical Industry Co., Ltd.); New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.); ASF-400 (Nippon Steel Chemical Co.); Ripoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (Showa Highpolymer Co., Ltd.); NK 에스테르 A-BPE-4 (Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.); SA-1002 (Mitsubishi Chemical Co., Ltd.); Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat-3700 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.)을 포함한다.

[0144] 본 발명의 광경화성 조성물은 상기에 기술된 아크릴레이트-함유 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0145] 부가적으로, 본 발명의 광경화성 조성물은 다른 성분, 예컨대 안정화제, 개질제, 강인화제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 난연제, 향산화제, 안료, 염료, 충전제 및 그의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 조성물은 코어-셸 중합체와 같은 엘라스토머 강인화제를 함유하지 않는다.

[0146] 알코올 관능성 및 저분자량을 갖는 화합물(g)

[0147] 부가적으로, 본 발명의 조성물은 알코올 관능성 및 1500 이하, 바람직하게는 750 이하, 보다 바람직하게는 500 이하의 분자량을 갖는 성분(g)를 포함할 수 있다. 성분(g)는 1, 2 또는 그 이상의 OH기를 갖는 모노관능성 또는 폴리관능성일 수 있다. 히드록시기는 1급, 2급, 또는 3급일 수 있다. 이러한 알코올은 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있다. 본 발명자들은 성분(g)의 존재가 고분자량 폴리올의 상 분리를 강화시킨다는 것을 밝혀내었다.

[0148] 바람직한 구체예에서, 성분(g)는 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 폴리올이며, 바람직하게는 폴리(옥시테트라메틸렌), 폴리(옥시프로필렌), 폴리(옥시에틸렌), 히드록시-말단 폴리부타디엔으로부터 선택된다.

[0149] 추가의 구체예에서, 성분(c)로서 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 및 500 이하의 분자량을 갖는 히드록시-함유 화합물(g)의 조합이 사용될 수 있다. 그러한 조합은 경화된 조성물의 불투명도를 강화시킨다.

[0150] 사용하는 동안 점도가 증가하는 것을 방지하기 위해 광경화성 조성물에 부가될 수 있는 안정화제는 부틸화 히드록시톨루엔("BHT"), 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔, 장애 아민, 예컨대, 벤질 디메틸 아민("BDMA"), N,N-디메틸벤질아민, 및 붕소 착체를 포함한다.

- [0151] 바람직한 구체예
- [0152] 바람직하게는, 광경화성 조성물은 하기 성분을 포함한다:
- [0153] (a) 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- [0154] (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- [0155] (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- [0156] (d) 양이온 광개시제 0.2-10중량%;
- [0157] (e) 자유 라디칼 광개시제 0.01-10중량%; 및 선택적으로
- [0158] (h) 하나 이상의 안정화제, 이때 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 함.
- [0159] 추가의 구체예에서, 광경화성 조성물은 하기 성분을 포함한다:
- [0160] (a) 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- [0161] (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- [0162] (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- [0163] (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제 0.2-10중량%;
- [0164] (e) 자유 라디칼 광개시제 0.01-10중량%; 및 선택적으로
- [0165] (g) OH 기 및 1000 미만의 분자량을 갖는 화합물 0.5-10중량%
- [0166] (h) 하나 이상의 안정화제, 이때 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 함.
- [0167] 추가의 구체예에서 광경화성 조성물은 하기 성분을 포함한다:
- [0168] (a) 시클로지방족 또는 과수소화된 방향족 잔기를 갖는 에폭시-함유 화합물 30-80중량%;
- [0169] (b) 분자 내에 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 5-65중량%;
- [0170] (c) 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리올 1-25중량%;
- [0171] (d) 안티몬-프리 양이온 광개시제;
- [0172] (f) 시클로지방족, 과수소화된 방향족 잔기를 갖는 (메타)아크릴 성분 5 내지 60중량%, 이때 상기 중량%는 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 함.
- [0173] 통상의 레이저 지시된 스테레오리소그래피에 의해 3차원 물품을 형성하는 이외에, 본 발명에 따른 조성물은 다른 UV 또는 가시광 비-기체 3차원 모델링(예컨대 잉크 젯 기체 계 및 광 밸브 노출 배지)을 위해 사용될 수 있다. 이것은 광경화성 코팅과 잉크, 솔더 마스크, 광학 섬유에 대한 클래딩(cladding)을 위해 사용될 수 있다.
- [0174] 바람직하게는, 광경화성 조성물 투명하며 화학 방사선에 노출시켜 경화된 이후에 불투명-백색이되고 ABS 형 특성을 시뮬레이션한다.
- [0175] 또한 본 발명을 하기 단계를 포함하는 3차원 물품의 제조방법에 관련된다:
- [0176] A) 본 발명의 광경화성 조성물의 제1층을 표면에 도포하는 단계;
- [0177] B) 상기 층을 이미지 방식으로 화학 방사선에 노출시켜 이미지화 단면(imaged cross-section)을 형성하는 단계;
- [0178] C) 본 발명의 광경화성 조성물의 제2층을 이미 노출된 이미지화 단면 상에 도포하는 단계;
- [0179] D) 단계 (C)에서 수득한 박막을 이미지 방식으로 화학 방사선에 노출시켜 부가적으로 이미지화 단면을 형성하는 단계로서, 상기 방사선은 노출된 면적 내의 제2층을 경화시키고, 이미 노출된 단면적에 접착시키는 단계; 및
- [0180] E) 3차원 물품을 제조하기 위해 단계 (C) 및 (D)를 반복하는 단계.
- [0181] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 3-차원 물품에 관련된다.
- [0182] 광경화성 조성물은 조성물의 층을 표면 상에 코팅하고 그 층을 이미지 방식으로 충분한 세기의 화학 방사선에 노출시켜 노출 영역에서 상기 층의 실제적인 경화를 유발하여 이미지 방식으로 단면이 형성되게 함으로써 경화

될 수 있다. 광경화성 조성물의 박층은 앞서 이미지 방식으로 단면 상에 코팅되어 상기 박층의 실제적인 경화를 유발하여 앞서 이미지 방식으로 단면에 대한 접착을 유발하기에 충분한 세기의 화학 방사선에 노출될 수 있다. 이것은 ABS와 유사한 외관 및 기계적 특성을 갖는 3차원 물품을 형성하기 위하여 충분한 회수로 반복될 수 있다. 상술한 바와 같이, 스테레오리소그래피를 통하여 본 발명의 광경화성 조성물로부터 제조될 수 있는 물품은 ABS 유사 특성을 갖는 물품이다. 즉, 이들 물품은 ABS와 유사한 색 및 광 산란 특징을 갖고 또 ABS와 유사한 느낌을 갖는다. 예컨대, 상기 물품은 약 30-65 MPa 범위의 인장 강도, 약 2-110% 범위의 파단 인장연신율, 약 45-107 MPa 범위의 굴곡 강도, 약 1600-5900 MPa 범위의 굴곡 탄성율, 12 ft Ib/in의 노치 아이조드 충격 강도 및 (0.46 MPa)에서 약 68-140℃ 범위의 열 왜곡 온도를 갖는다.

[0183] 본 발명의 광경화성 조성물은 스테레오리소그래피 공정 중에 중합되면 불투명-백색 ABS 유사 물품을 생성하는 투명한 저점도의 액체를 생성하도록 제제화된다. 상기 광경화성 조성물은, 불투명 액체 수지와 대조적으로, 투명하기 때문에, 부분적으로 완성된 물품은 상기 공정 동안 광경화성 조성물의 표면 아래에 보여질(viewed) 수 있다. 이것은 필요한 경우 물품의 제작 동안 또는 제작을 피하기 위해 물품을 최적화하는 층 위에서 공정 변수를 변화시키게 한다.

[0184] 스테레오리소그래피

[0185] 본 발명의 다른 요지는 광경화성 조성물의 제1층을 형성하고; 이미지 방식 영역 중의 제1층을 경화시키기에 충분한 모델의 각 단면 층에 상응하는 패턴으로 상기 제1층을 화학 방사선에 노출시키며; 경화된 제1층 위로 광경화성 조성물의 제2층을 형성하며; 이미지 방식 영역 중의 제2 층을 경화시키기에 충분한 모델의 각 단면 층에 상응하는 패턴으로 상기 제2층을 화학 방사선에 노출시키며; 또 앞의 2개 단계를 반복하여 3차원 물품을 형성하기 위한 연속적인 층을 형성하는 것을 포함하는 물품의 모델에 따라서 순차적인 단면층으로 3차원 물품을 제조하는 방법을 포함한다.

[0186] 원리적으로, 스테레오리소그래피 기기는 본 발명의 방법을 실시하기 위해 이용될 수 있다. 스테레오리소그래피 장치는 다양한 제조자로부터 시판되고 있다. 표 1은 3D Systems Corp. (캘리포니아 발렌시아 소재)로부터 입수할 수 있는 시판중인 스테레오리소그래피 장치의 예를 수록한다.

기기	파장 (nm)
SLA® 250	325
SLA® 500	351
SLA® 3500	355
SLA® 5000	355
SLA® 7000	355
Viper si2™	355

[0187]

[0188] 가장 바람직하게는, 본 발명의 광경화성 조성물로부터 3차원 물품을 제조하는 스테레오리소그래피 방법은 제1층을 형성하기 위한 조성물의 표면을 제조한 다음 Zephyr™ 리코터(3D Systems Corp., 캘리포니아 발렌시아 소재)를 이용하여 3차원 물품의 제1 층 및 각 연속층, 또는 그 상당물을 재코팅하는 것을 포함한다.

실시예

[0189] 스테레오리소그래피 장치를 이용하여 3차원 물품을 제조하기 위해 사용되는 일반적 과정은 다음과 같다. 광경화성 조성물은 스테레오리소그래피 장치에 사용하기 위해 고안된 통(vat)에 위치한다. 광경화성 조성물을 약 30℃의 상기 기기 내의 통에 부었다. 전체적 또는 소정 패턴에 따른 조성물의 표면에는 UV/VIS 광원을 조사하여 조사된 영역에서 소망하는 두께의 층이 경화되고 또 고화된다. 광경화성 조성물의 새로운 층을 상기 고화된 층 위에 형성한다. 이 새로운 층도 그 전면에서 또는 소정 패턴으로 조사하였다. 새로이 고화된 층은 하부에 있는 고화된 층에 부착된다. 이러한 층 형성 단계 및 조사 단계를 반복하여 다수의 고화된 층의 미성형(green) 모델을 생성하였다.

[0190] "미성형(green) 모델"은 층형성 및 광경화의 스테레오리소그래피 과정에 의해 먼저 형성된 3차원 물품으로서, 전형적으로 상기 층들은 완전히 경화되지 않은 것이다. 이것은 연속적인 층이 더 경화될 때 함께 더 잘 결합해

의해 부착되게 하다. "미성형 강도"는 탄성율, 응력, 강도, 경도, 및 층 대 층 접착력을 비롯한 미성형 모델의 기계적 성능 특성에 대한 일반 명칭이다. 예컨대, 미성형 강도는 굴곡 탄성율(ASTM D 790)을 측정함으로써 보고될 수 있다. 낮은 미성형 강도를 갖는 물품은 그 자신의 하중으로도 변형될 수 있거나, 또는 경화되는 동안 처지거나 파손될 수 있다.

[0191] 미성형 모델은 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(TPM)으로 세척된 다음 물로 행구고 압축 공기로 건조시킨다. 건조된 미성형 모델은 후경화 장치(PCA)에서 약 60-90분간의 UV 조사에 의해 후경화된다. "후경화"는 부분적으로 경화된 층을 더욱 경화시키기 위하여 미성형 모델을 반응시키는 공정이다. 미성형 모델은 열, 화학 방사선, 또는 양자 모두에 노출시키는 것에 의해 후경화될 수 있다.

[0192] 제제의 혼합

[0193] 이하의 실시예에 지시된 제제는 균질 조성물이 얻어질 때까지 성분을 20℃에서 교반에 의해 혼합하여 제조하였다.

[0194] 시험 과정

[0195] 조성물의 감광성은 소위 윈도우 팬(window panes) 상에서 측정하였다. 이 측정에서는 상이한 레이저 에너지를 이용하여 단층 시편을 제조하였고, 층 두께를 측정하였다. 사용된 조사 에너지의 로그리즘에 대한 그래프 상에서 생성한 층 두께를 플롯팅하면 "작업 곡선"을 나타낸다. 이 곡선의 기울기를 D_p (침투 깊이, mils, 1mil=25.4mm)라 하였다. 곡선이 x-축을 거치는 에너지 값을 E_c (임계적 에너지, mJ/cm²)라 하였다. P. Jacobs, Rapid Rototyping and Manufacturing, Sco. Of Manufacturing Engineering, 1992, pp.270 ff. 참조. 각 예에서, 저자는 0.10 mm 층, E4를 충분히 중합시키는데 필요한 에너지, mJ/cm²를 보고하기 위해 선택하였다.

[0196] 경화된 샘플의 불투명도는 Minolta 분광광도계 CM-2500d 상에서 밝기 L^* 를 측정함으로써 결정하였다. L^* 는 0 (투명한 물질) 내지 100 (불투명한 물질)로 다양하다. L^* 는 SLA7000 스테레오리소그래피 장치 상에 지어진 5 x 10 x 15 mm 부분 상에서 윈도우 팬 과정을 이용하여 산출된 D_p 및 E_c 를 이용하여 측정하였다. 액체 수지의 L^* 는 약 30이다.

[0197] 경화된 부분의 영상 조사에 의해 본 발명자들은 불투명도/백색도에 따라 3개의 이하의 카테고리 중의 하나로 제제를 분류하게 되었다:

[0198] $L^* < 65$ 고체 부분은 눈에 흐리거나 불투명이지만 백색은 아니다

[0199] $65 < L^* < 69$ 고체 부분은 눈에 백색으로 보이지만, 불투명도는 완전하지 않다

[0200] $L^* > 69$ 고체 부분은 백색으로 보이고 눈에 완전히 불투명하다.

[0201] $L^* = 69$ 는 저자에 의해 부분이 불투명하고 눈에 백색으로 보이는 값으로 정의되었다.

[0202] 기계적 및 열적 특성은, 특별히 나타내지 않는 한, 실리콘 주형에서 90분간의 UV 경화에 의해 제작된 부분 상에서 측정하였다.

[0203] 충분히 경화된 부분의 기계적 시험은 ISO 표준에 따라 실시하였다. 부분은 시험 전에 23℃ 및 50% RH에서 3-5일간 조건처리하였다.

	ISO 표준
인장 특성 파단 연신율, 강도, 탄성율	527
굴곡 특성 최대 강도, 탄성율	178
균형 노치 충격 내성 파괴 내성(G1C), 응력 세기 지수(K1C)	13586
1.8 MPa (또는 0.45 MPa)에서 HDT 1.80 MPa 또는 0.45 MPa 하중 하에서 열 왜곡 온도	75

[0204]

[0205]

액체 혼합물의 점도(mPa.s 또는 cP)는 30℃에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정하였다:

[0206]

실시예에 사용된 (c1) 및 (c2) 이외의 성분:

	상품명	화학 명칭	Source
에폭시	Uvacure 1500	3,4-에폭시시클로헥실메탈 3', 4'에폭시시클로헥산카르복실레이트	Cytec
	Epalloy 5000	수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르	CVC Chemicals
	Erisys GE 30	트리메탈올 프로판 트리글리시딜 에테르	CVC Chemicals
옥세탄	OXT-101	3-에탈-3-히드록시메탈 옥세탄	Toagosei
	OXT-121	1,4-비스[(3-에탈-3- 옥세탈닐메톡시)메탈벤젠]	Toagosei

[0207]

아크릴레이트	CN120	비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트	Sartomer Co.
	SR833S	트리시클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트	Sartomer Co.
	SR349	에폭시화 비스페놀 A 디아크릴레이트	Sartomer Co.
	CN 2301	고분자된 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머	Sartomer Co.
자유 라디칼 광개시제	Irgacure 184	1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤	Ciba Specialty Chemicals
양이온 광개시제	Esacure1064	PhS-(C6H4)-S+-Ph2 PF6- 및 Ph2S+--(C6H4)-S-(C6H4)-S+Ph2 (PF6-) ₂ 의 혼합물	Lamberti

[0208]

성분 상품명	Source	MW (g/mol)	관능성	분류	OH equivalent weight (g/mol)
Terathane 250 (폴리테트라하이드로푸란)	Invista	250	2	1급	125
Terathane 1000 (폴리테트라하이드로푸란)	Invista	1000	2	1급	500
Acclaim 12200	BayerMaterial Science	11200	2	2급	10,0

[0209]

[0210]

실시예 1 및 2

중량%	실시예 1	실시예 2
Epolead PB3600	18	18
Terathane 250		4
Acclaim 12200	10	10
OXT 121	65	61
Irgacure 184	2	2
Esacure 1064	5	5
E4 (mJ/cm ²)	47,4	46.6
L*	81,7	84

[0211]

종류%	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11
Epalloy 5000	43	42	45	44.5	54	53	46	48	36
Uvacure 1500									
Erisys GE 30									10.8
SR 349	28	28	28	28	20	20	28	28	
SR 833 S									18.1
CN 2301									4.5
Terathane 1000									5.6
Terathane 250									
OXT 101	18	18	18	0.5	15	1	3	2	
Acclaim 12200	4	4	2	2	4	4	10	10	9
Irgacure 184	2	2	2	2	2	2	6	5	9
UVI 6976							2	2	2
Esacure 1064	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Viscosity at 30°C (mPa·s)	/	310	/	285	/	375	520	475	/
E4 (mJ/cm2)	/	27.4	/	33	34.2	30.0	28.7	26.3	76.9
L*	/	82.5	/	72.8	76.7	78.1	83.3	80.8	75

	실시에 4	실시에 8
인장 탄성률 (MPa)	1685	1292
파단 연신율 (%)	16.7	13.75
굴곡 탄성률 (MPa)	1663	1263
K1C (Mpa.√m)	1.52	1.73
G1C (J.m²)	1167	1984
1.8 MPa (°C) 에서 HDT	40	38.3

본 발명에 따른 조성물은 경화된 물품의 제조에 매우 일반적으로 사용될 수 있으며, 특정 분야의 용도에 적합한

제제, 예컨대 급속 조형 또는 급속 제조용 광경화성 수지, 예컨대 광학 섬유 용 코팅 조성물, 페인트, 프레스 조성물, 딥핑 수지, 캐스팅 수지, 함침 수지, 라미네이팅 수지, 1- 또는 2-성분 접착제 또는 매트릭스 수지에 사용될 수 있다. 항공, 자동차, 윈드 밀 및 스포츠 용품 분야에서 광경화성 라미네이팅 수지, 수지-트랜스퍼-몰딩 공정용 핫멜트 조성물, 1- 또는 2-성분 접착제 또는 매트릭스 수지로서 사용하는 것도 가능하다.