



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131397
(43) 공개일자 2024년08월30일

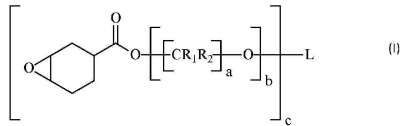
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 303/06 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C08F 122/10 (2006.01) C08G 59/02 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) C08G 65/18 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 303/06 (2013.01)
B33Y 70/00 (2023.05)
- (21) 출원번호 10-2024-7025452
(22) 출원일자(국제) 2022년12월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/087808
(87) 국제공개번호 WO 2023/126369
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
2114670 2021년12월30일 프랑스(FR)
- (71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 테스띠엔느
도르브 420
(72) 발명자
스콰이어스, 켈리
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 클리포드 하우스
아르끄마 유케이 리미티드
세날, 페트르
영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 클리포드 하우스
아르끄마 유케이 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 폴리머 지환족 에폭사이드

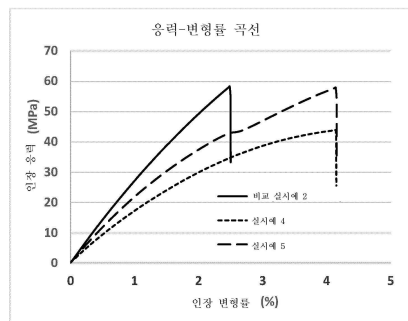
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (I)에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드에 관한 것이다:



[상기 식에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 H 및 Me로부터 독립적으로 선택되고; L은 폴리올의 잔기이고; 각각의 a는 독립적으로 2 내지 4이고; 각각의 b는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 적어도 하나의 b는 0이 아니며; c는 적어도 3임]. 본 발명은 또한 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물 및 경화된 생성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 경화된 생성물은 특히 3D-프린팅된 물품이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08F 122/1006 (2020.02)

C08G 59/027 (2013.01)

C08G 59/3218 (2013.01)

C08G 65/18 (2013.01)

C08G 65/332 (2013.01)

(72) 발명자

리우, 셴

영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 클리포드 하우스 아
르끄마 유케이 리미티드

플렌더리스, 리처드

영국 엘에스22 7엔에스 웨더비 클리포드 하우스 아
르끄마 유케이 리미티드

렌, 강타이

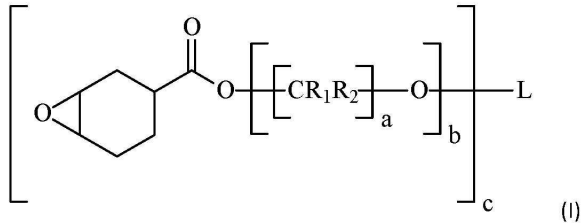
미국 19341 펜실베이니아 엑스턴 토마스 존스 웨이
502 아르끄마 인코포레이티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드:



[상기 식에서,

각각의 R_1 및 R_2 는 H 및 Me로부터 독립적으로 선택되고;

L은 폴리올의 잔기이고;

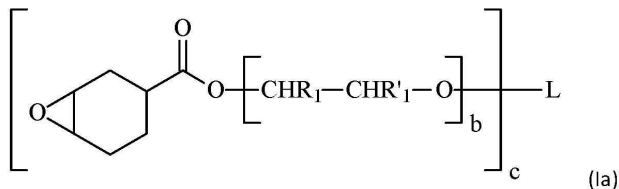
각각의 a는 독립적으로 2 내지 4이고;

각각의 b는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 적어도 하나의 b는 0이 아니며;

c는 적어도 3임].

청구항 2

제1항에 있어서, a가 2이고, 알콕실화된 지환족 에폭사이드가 하기 화학식 (Ia)에 따른 것인, 알콕실화된 지환족 에폭사이드:



[상기 식에서,

L, b 및 c는 제1항에서 정의된 바와 같고;

각각의 R_1 및 R'_1 은 H 및 Me로부터 독립적으로 선택됨].

청구항 3

제1항에 있어서, a가 4이고, R_1 및 R_2 둘 모두가 H인, 알콕실화된 지환족 에폭사이드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 b가 독립적으로 1 내지 20, 특히 1 내지 10, 보다 특히 2 내지 6인, 알콕실화된 지환족 에폭사이드.

청구항 5

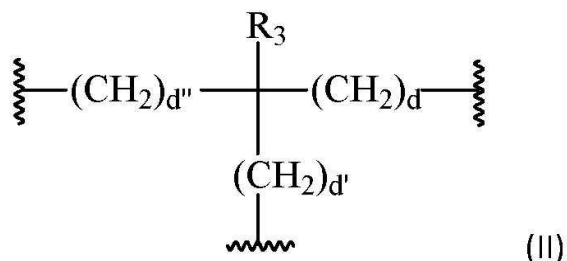
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕실화된 지환족 에폭사이드가 적어도 6, 특히 적어도 8, 보다 특히 적어도 10, 보다 더 특히 적어도 12의 알콕실화도를 갖는, 알콕실화된 지환족 에폭사이드.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, c가 3 내지 10, 특히 3 내지 8, 보다 특히 4 내지 6인, 알콕실화된 지화족 에폭사이드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, c가 3이고, L이 하기 화학식 (II)에 따른 3가 링커인, 알콕실화된 지화촉 에폭사이드:



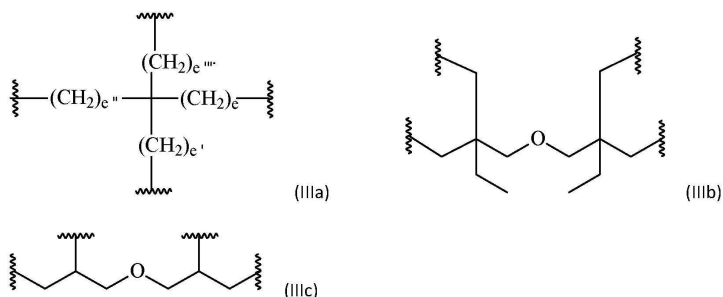
[상기 식에서,

R₃은 H, 알킬 및 알콕시로부터 선택되고, 특히 R₃은 알킬이고, 보다 특히 R₃은 에틸이고;

d, d' 및 d'' 는 독립적으로 0 내지 2이고, 단 d, d' 및 d'' 중 적어도 2개는 0이 아니며, 특히 d, d' 및 d'' 는 모두 1이거나 또는 d 는 0이고, d' 및 d'' 는 1임].

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, c가 4이고, L이 하기 화학식 (IIIa), (IIIb) 또는 (IIIc) 중 하나에 따른 4가 링커인 알코실화된 지화족 에폭사이드:

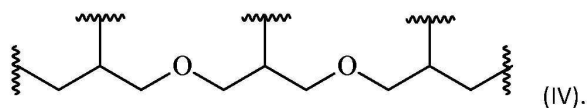


[상기 식에서,

e, e', e'' 및 e''' 는 독립적으로 0 내지 2이고, 단 e, e', e'' 및 e''' 중 적어도 3개는 0이 아니며, 특히 e, e', e'' 및 e''' 는 모두 1임].

청구항 9

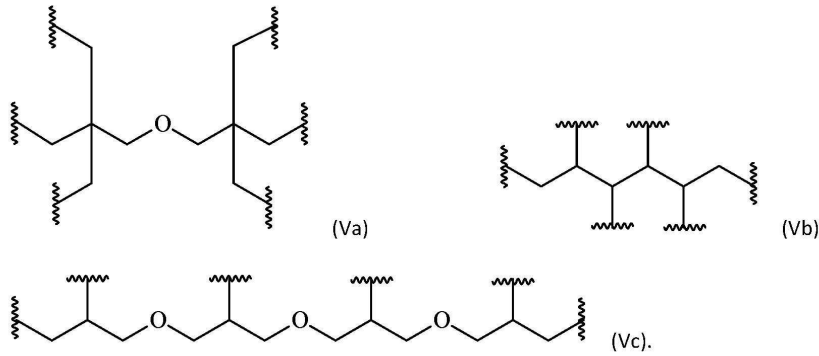
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, c가 5이고, L이 하기 화학식 (IV)에 따른 5가 링커인, 알콕실화된 지화촉 에폭사이드:



청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, c가 6이고, L이 하기 화학식 (Va), (Vb) 또는 (Vc)에 따른 6가 링커

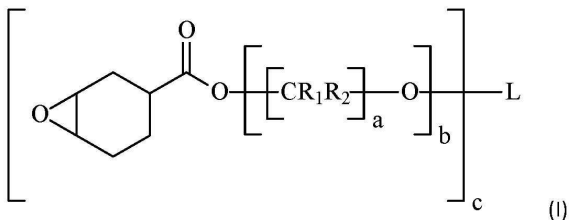
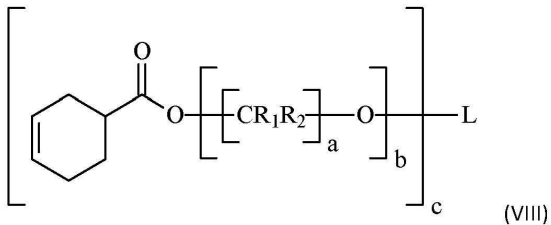
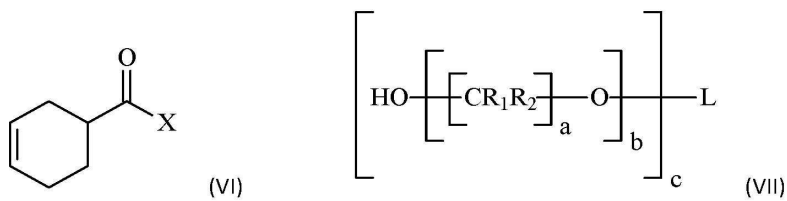
인, 알콕실화된 지환족 에폭사이드:



청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 제조 방법으로서, 상기 방법이

- 하기 화학식 (VI)의 사이클로헥센을 하기 화학식 (VII)의 알콕실화된 폴리올과 반응시켜 하기 화학식 (VII I)의 알콕실화된 사이클로헥센을 수득하는 단계;
- 하기 화학식 (VIII)의 알콕실화된 사이클로헥센을 에폭시화시켜 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드를 수득하는 단계를 포함하는 방법;



[상기 식에서,

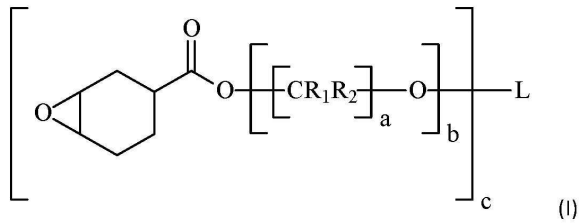
L, R₁, R₂, a, b 및 c는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고;

X는 OH, O-Alk 또는 Cl이고;

Alk는 C1-C6 알킬임].

청구항 12

하기 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 혼합물을 포함하는 조성물:



[상기 식에서,

L, R₁, R₂, a 및 b는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고;

c는 적어도 2, 특히 2 내지 10이고;

혼합물에서 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 중 적어도 하나는 c가 적어도 3, 적어도 4 또는 적어도 5 또는 적어도 6임].

청구항 13

a) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 또는 제12항에 따른 조성물; 및

b) 성분 a) 이외의 적어도 하나의 양이온 중합성 화합물

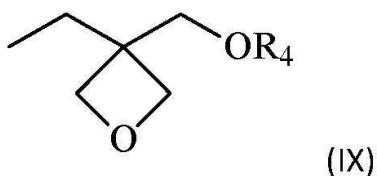
을 포함하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 성분 b)가 성분 a) 이외의 에폭시-작용성화된 화합물, 옥세탄, 옥솔란, 사이클릭 아세탈, 사이클릭 락톤, 티이란, 티에탄, 스피로 오르토에스테르, 스피로 오르토카보네이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 양이온 중합성 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 성분 b)가 적어도 하나의 옥세탄, 특히 하기 화학식 (IX)에 따른 적어도 하나의 옥세탄을 포함하는, 조성물:



[상기 식에서,

R₄는 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴, (메트)아크릴로일, -CH₂-옥세타닐-CH₂-CH₃, -L₁-O-CH₂-옥세타닐-CH₂-CH₃로부터 선택되고;

L₁은 2가 링커, 특히 -CH₂-Ph-Ph-CH₂ 또는 -CH₂-Ph-CH₂-[O-CH₂-Ph-CH₂]_f-이고, Ph는 페닐렌이고; f는 0 내지 10임].

청구항 16

제15항에 있어서, 성분 b)가 R₄가 H, 벤질 또는 -CH₂-옥세타닐-CH₂-CH₃이고; 바람직하게는 R₄는 H 또는 -CH₂-옥세타닐-CH₂-CH₃인, 화학식 (IX)에 따른 적어도 하나의 옥세탄을 포함하는, 조성물.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a)와 성분 b) 사이의 중량비가 20:80 내지 80:20, 특히 30:70 내지 70:30, 보다 특히 40:60 내지 60:40인, 조성물.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 적어도 하나의 양이온성 광개시제, 특히 오늄 염 또는 메탈로센 염, 보다 특히 할로늄 염, 실포늄 염(예를 들어, 트리아릴실포늄 염, 예컨대, 트리아릴실포늄 헥사플루오로안티모네이트 염), 설포소늄 염, 디아조늄 염, 페로센 염, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 조성물.

청구항 19

a) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 또는 제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 조성물; 및

c) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물, 특히 적어도 2개 또는 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물

을 포함하는 조성물.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 적어도 하나의 자유-라디칼 광개시제, 특히 노리쉬(Norrish) 타입 I 자유-라디칼 광개시제, 보다 특히 포스핀 옥사이드 또는 아세토펜을 포함하는, 조성물.

청구항 21

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩, 또는 3D 프린팅 조성물, 특히 잉크 또는 3D-프린팅 조성물인, 조성물.

청구항 22

경화된 생성물의 제조 방법으로서, 제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 특히, UV, 근-UV, 가시선, 적외선 및/또는 근적외선과 같은 방사선에 또는 전자빔에 노출시킴으로써 상기 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 방법이 3D-프린팅된 물품의 제조를 위한 것이고, 상기 방법은 제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 의해, 특히 층별로 또는 연속적으로 3D 물품을 프린팅하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 24

제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 경화시킴으로써 또는 제22항 또는 제23항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수득된, 경화된 생성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 경화된 생성물이 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물품 또는 3D-프린팅된 물품, 특히 3D-프린팅된 물품인, 경화된 생성물.

청구항 26

잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 성형품 또는 3D-프린팅된 물품, 특히 잉크 또는 3D-프린팅된 물품을 수득하기 위한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 용도.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알콕실화된 지환족 에폭사이드 및 이의 제조 방법, 이러한 알콕실화된 지환족 에폭사이드를 함유하는 조성물, 이러한 조성물의 경화 방법, 이에 따라 수득된 경화 생성물 및 이러한 생성물, 특히 3D-프린팅된 물품

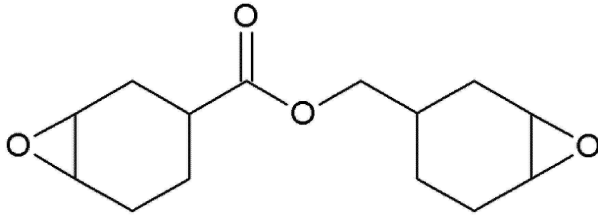
[0001]

으로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광경화 3D 프린팅 분야에서, 중합성 생성물은 돌연변이 위험과 같은 독성이 낮고, 경화 속도, 경화 수지의 마찰 접촉(마찰)에 의한 표면 열화에 대한 저항성 등의 특징 면에서 높은 성능을 나타내어야 한다.

[0003] UviCure® S105로서 판매되는 하기 이작용성 지환족 에폭사이드는 투명하고, 경질이며, 광택 있는 코팅을 제공한다:



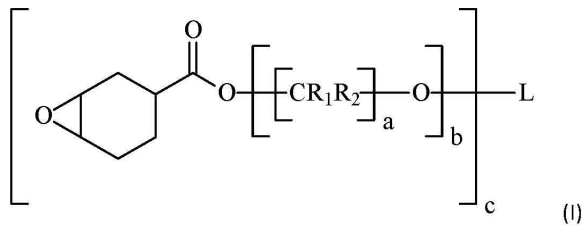
[0004]

[0005] 이러한 에폭사이드는 일반적으로 우수한 경화 속도를 제공하지만, 취성적인 기계적 특성이 관찰될 수 있다.

[0006] 일반적으로 말해서, 수지의 점도 프로파일은 효과적인 관리를 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 3D 프린팅 적용은 초기에는 얇은 에폭시 수지가 너무 많이 흘러 퍼지도록 더 긴 "sit 타임(sit time)"을 필요로 할 수 있다. 내용 매성은 또한 기존 수지에 비해 최적화해야 하는 특징이며, 예를 들어 UV 경화 조성물의 경우 경화 속도를 기존 에폭시 수지에 비해 낮은 램프 전력으로 유지하는, 경화 효율성도 최적화해야 한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 제1 양태는 하기 화학식 (I)에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드이다:



[0008]

[0009] [상기 식에서,

[0010] 각각의 R_1 및 R_2 는 H 및 Me로부터 독립적으로 선택되고;

[0011] L은 폴리올의 잔기이고;

[0012] 각각의 a는 독립적으로 2 내지 4이고;

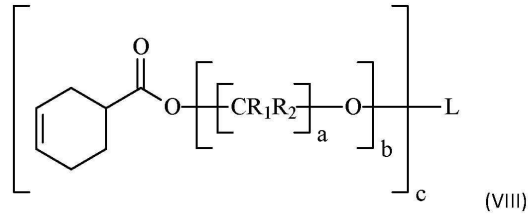
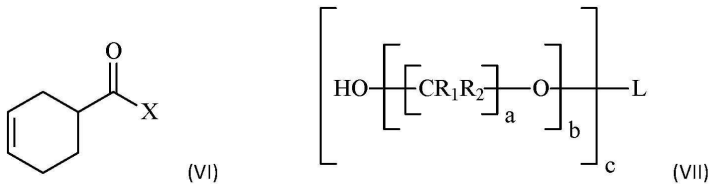
[0013] 각각의 b는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 적어도 하나의 b는 0이 아니며;

[0014] c는 적어도 3임].

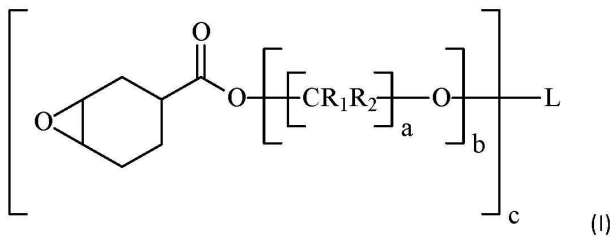
[0015] 본 발명의 다른 양태는 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 제조 공정이며, 상기 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0016] a) 하기 화학식 (VI)의 사이클로헥센을 하기 화학식 (VII)의 알콕실화된 폴리올과 반응시켜 하기 화학식 (VII I)의 알콕실화된 사이클로헥센을 수득하는 단계; 및

[0017] b) 하기 화학식 (VIII)의 알콕실화된 사이클로헥센을 에폭시화시켜 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드를 수득하는 단계:



[0018]



[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[상기 식에서,

L, R₁, R₂, b 및 c는 상기 정의된 바와 같고;

X는 OH, O-Alk 또는 Cl이고;

Alk는 C1-C6 알킬임].

본 발명의 추가 양태는 상기 제시된 화학식 (I)에 따른 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 경화 생성물의 제조 공정으로서, 특히 이러한 조성물을 자외선, 근자외선, 가시광선, 적외선 및/또는 근적외선 복사선 또는 전자빔과 같은 복사선에 노출시켜 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 공정에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 조성물을 경화시켜 수득된 경화된 생성물에 관한 것이다. 경화된 생성물은 잉크, 코팅, 실런트, 접착제, 몰딩된 물품 또는 3D-프린팅된 물품, 특히 3D-프린팅된 물품으로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 본 발명에 따른 경화된 수지 물질, 및 본 발명에 따르지 않은 경화된 수지 물질에 대한 인장 응력 측정의 결과를 보여준다.

도 2는 본 발명에 따른 경화된 수지 물질, 및 본 발명에 따르지 않은 경화된 수지 물질에 대한 저장 모듈러스 측정의 결과를 보여준다.

도 3은 본 발명에 따른 경화된 수지 물질, 및 본 발명에 따르지 않은 경화된 수지 물질에 대한 열 흐름 측정의 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

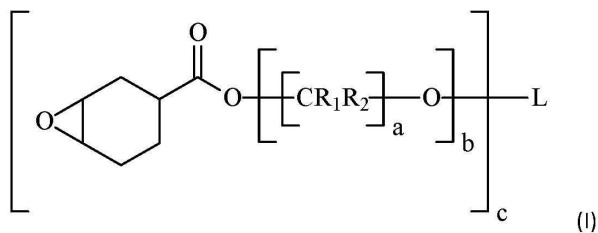
정의

[0029]

본 출원에서, 용어 "포함한다"은 "하나 이상을 포함한다"를 의미한다.

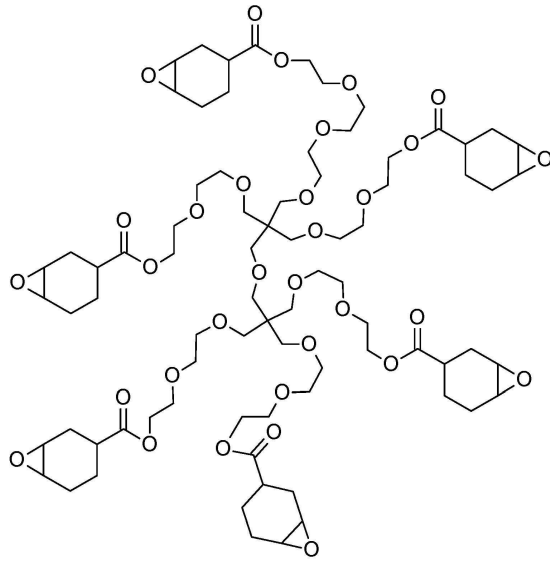
- [0030] 달리 언급되지 않는 한, 화합물 또는 조성물의 중량%는 각각 조성물 중 화합물의 중량을 기준으로 표현된다.
- [0031] 용어 «알킬»은 하기 화학식 $-C_nH_{2n+1}$ 의 1가 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알킬은 선형 또는 분지형일 수 있다. «C1-C20 알킬»은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 의미한다. 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3차-부틸, 펜틸 및 헥실을 포함한다.
- [0032] 용어 «알킬아릴»은 아릴 기로 치환된 알킬을 의미한다. «C7-C20 알킬아릴»은 7 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴을 의미한다. 알킬아릴 기의 예는 벤질($-\text{CH}_2$ -페닐)이다.
- [0033] 용어 «할로젠»은 Cl, Br 및 I로부터 선택된 원자를 의미한다.
- [0034] 용어 «알킬렌»은 화학식 $-C_nH_{2n}-$ 의 2가 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알킬렌은 선형 또는 분지형일 수 있다. «C1-C20 알킬렌»은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌을 의미한다. 알킬렌 기의 예는 에틸렌($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 및 1,2-프로필렌($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)을 포함한다.
- [0035] 용어 «알케닐»은 1가 불포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알케닐은 선형 또는 분지형일 수 있다. «C2-C20 알케닐»은 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐을 의미한다. 알케닐 기의 예는 비닐($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 및 알릴($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)을 포함한다.
- [0036] 용어 «사이클로알킬»은 사이클을 포함하는 1가 포화 지환족 탄화수소 라디칼을 의미한다. «C3-C8 사이클로알킬»은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬을 의미한다. 사이클로알킬 기의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 이소보르닐을 포함한다.
- [0037] 용어 «알콕시»는 화학식 $-O$ -알킬의 기를 의미한다.
- [0038] 용어 «아릴»은 방향족 탄화수소 기를 의미한다. «C6-C12 아릴»은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴을 의미한다.
- [0039] 용어 «헤테로아릴»은 O, N, S 및 이들의 혼합물과 같은 헤테로원자를 포함하는 방향족 기를 의미한다. «C5-C9 헤테로아릴»은 5 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴을 의미한다.
- [0040] 용어 «폴리올»은 적어도 2개의 하이드록실 기를 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0041] 용어 «폴리에스테르»는 적어도 2개의 에스테르 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0042] 용어 «폴리에테르»는 적어도 2개의 에테르 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0043] 용어 «폴리카보네이트»는 적어도 2개의 카보네이트 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0044] 용어 «폴리에스테르 폴리올»은 적어도 2개의 하이드록실 기를 포함하는 폴리에스테르를 의미한다.
- [0045] 용어 «폴리에스테르 폴리올»은 적어도 2개의 하이드록실 기를 포함하는 폴리에스테르를 의미한다.
- [0046] 용어 «폴리카보네이트 폴리올»은 적어도 2개의 하이드록실 기를 포함하는 폴리카보네이트를 의미한다.
- [0047] 용어 «탄화수소 라디칼»은 탄소 및 수소 원자로 구성된 라디칼을 의미한다. 달리 언급되지 않는 한, 탄화수소 라디칼은 임의의 헤테로원자(O, N 또는 S)에 의해 치환되거나 개재되지 않는다. 탄화수소 라디칼은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있다.
- [0048] 용어 «하이드록실 기»는 $-\text{OH}$ 기를 의미한다.
- [0049] 용어 «아민»은 $-\text{NR}_a\text{R}_b$ 기를 의미하며, 여기서 R_a 및 R_b 는 독립적으로 H 또는 C1-C6 알킬이다. 용어 «1차 아민»은 $-\text{NH}_2$ 기를 의미한다. 용어 «2차 아민»은 $-\text{NHR}_a$ 기를 의미하며, 여기서 R_a 는 C1-C6 알킬이다. 용어 «3차 아민»은 $-\text{NR}_a\text{R}_b$ 기를 의미하며, 여기서 R_a 및 R_b 는 독립적으로 C1-C6 알킬이다.
- [0050] 용어 «카복실산»은 $-\text{COOH}$ 기를 의미한다.
- [0051] 용어 «이소시아네이트 기»는 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 기를 의미한다.
- [0052] 용어 «에스테르 결합»은 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 결합을 의미한다.

- [0053] 용어 «에테르 결합»은 -O- 결합을 의미한다.
- [0054] 용어 «카보네이트 결합»은 -O-C(=O)-O- 결합을 의미한다.
- [0055] 용어 «우레탄 또는 카바메이트»는 -NH-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-NH- 결합을 의미한다.
- [0056] 용어 «아미드 결합»은 -C(=O)-NH- 또는 -NH-C(=O)- 결합을 의미한다.
- [0057] 용어 «우레아 결합»은 -NH-C(=O)-NH- 결합을 의미한다.
- [0058] 용어 «폴리이소시아네이트»는 적어도 2개의 이소시아네이트 기를 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0059] 용어 «지방족»은 비-방향족 비환식 화합물을 의미한다. 이는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화일 수 있다. 이는, 예를 들어, 알킬, 하이드록실, 할로젠(Br, Cl, I), 이소시아네이트, 카보닐, 아민, 카복실산, -C(=O)-OR', -C(=O)-O-C(=O)-R'로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있으며, 각각의 R'는 독립적으로 C1-C6 알킬이다. 이는 에테르, 에스테르, 아미드, 우레탄, 우레아 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다.
- [0060] 용어 «비환식»은 임의의 고리를 포함하지 않는 화합물을 의미한다.
- [0061] 용어 «지환족»은 비방향족 사이클릭 화합물을 의미한다. 이는 용어 «지방족»에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 이는 용어 «지방족»에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다.
- [0062] 용어 «방향족»은 Hückel의 방향족성 규칙을 따르는 것을 의미하는 방향족 고리를 포함하는 화합물, 특히 페닐 기를 포함하는 화합물을 의미한다. 이는 용어 «지방족»에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 이는 용어 «지방족»에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다.
- [0063] 용어 «포화»는 임의의 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합을 포함하지 않는 화합물을 의미한다.
- [0064] 용어 «불포화»는 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합, 특히 이중 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0065] 용어 «임의로 치환된»은 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 알킬아릴, 할로알킬, 하이드록실, 할로젠, 이소시아네이트, 니트릴, 아민, 아미드, 카복실산, -C(=O)-R'-C(=O)-OR', -C(=O)NH-R', -NH-C(=O)R', -O-C(=O)-NH-R', -NH-C(=O)-O-R', -C(=O)-O-C(=O)-R' 및 -SO₂-NH-R'로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 화합물을 의미하며, 각각의 R'는 독립적으로 알킬, 아릴 및 알킬아릴로부터 선택된 임의로 치환된 기이다.
- [0066] 용어 «3D 물품»은 3D 프린팅에 의해 수득된 3차원 물체를 의미한다.
- [0067] 본 발명의 화합물 및 이의 합성 방법
- [0068] 에폭시 수지는, 예를 들어, 양이온 중합에 의해 중합될 수 있고, 상기 언급된 바와 같이, 사이클로헥산 고리를 기반으로 하는 것과 같은 지환족 에폭사이드가 공지되어 있다. 본 발명에서, 폴리올 코어는 에틸렌옥시(-CH₂-CH₂-O-), 1,2-프로필렌옥시(-CH₂-CH(CH₃)-O-) 또는 유사한 스페이서를 통해 다중 에폭사이드-함유 C6 지환족 기에 부착된다.
- [0069] 따라서, 본 발명은 한 가지 양태에서 하기 화학식 (I)에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드에 관한 것이다:

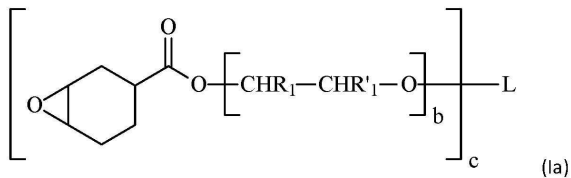


- [0070] [상기 식에서,
- [0071] 각각의 R₁ 및 R₂는 H 및 Me로부터 독립적으로 선택되고;

- [0073] L은 폴리올의 잔기이고;
- [0074] 각각의 a는 독립적으로 2 내지 4이고;
- [0075] 각각의 b는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 적어도 하나의 b는 0이 아니며;
- [0076] c는 적어도 3임].
- [0077] 특히, c에 대한 값은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10일 수 있다. 한 구현예에서, c는 3일 수 있다. 다른 구현예에서, c는 3 초과일 수 있고, 예를 들어, c는 4 내지 10일 수 있다.
- [0078] 따라서, 경화 전에, 본 발명의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 화합물은 서로 분리되고 경화에 이용 가능한 다수의 에폭사이드 기를 함유한다.
- [0079] 바람직한 예이지만, 본 발명이 제한되지 않는 본 발명의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 예시적인 예에서, 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 하기 구조를 가질 수 있다:



- [0080]
- [0081] 상기 바람직한 6작용성 분자는 $(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$ 로부터 유도된다. 후자의 폴리올은 Perstorp AB로부터 Polyol R6405로서 상업적으로 이용 가능하며, 이의 체계적인 명칭은 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -하이드로- ω -하이드록시-, 2,2'-[옥시비스(메틸렌)비스[2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올](6:1)]를 갖는 에테르이다. 이의 CAS#은 50977-32-7이다.
- [0082] 일반적으로 말하면, 상기 일반 화학식 (I)에 속하는 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 a가 2인 것들이며, 상기 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 하기 화학식 (Ia)에 따른 것이다:



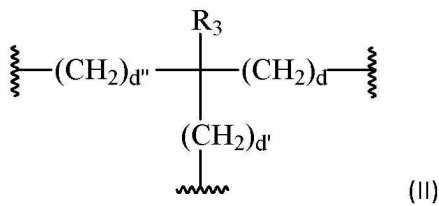
- [0083]
- [0084] [상기 식에서,
- [0085] L, b 및 c는 제1항에서 정의된 바와 같고;
- [0086] 각각의 R_1 및 R'_1 은 H 및 Me로부터 독립적으로 선택됨].
- [0087] 상기 화학식 (I)에 속하는 본 발명의 또 다른 유형의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 a가 4이고, R_1 및 R_2 가 둘 모두 H임을 나타낸다.

[0088] 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, a, 및 R₁ 및 R'₁, 또는 R₁ 및 R₂에 대해 상기 기재된 상이한 선호도에 따라, 각각의 b는 독립적으로 1 내지 20, 특히 1 내지 10, 보다 특히 2 내지 6이다. 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 적어도 6, 특히 적어도 8, 보다 특히 적어도 10, 보다 더 특히 적어도 12의 알콕실화도를 갖는다.

[0089] 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 3 내지 10, 특히 3 내지 8, 보다 특히 4 내지 6이다.

[0090] 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 4 내지 10, 특히 4 내지 8, 보다 특히 4 내지 6, 보다 더 특히 c는 6일 수 있다. 대안적으로, c는 3일 수 있다.

[0091] 본 발명의 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 3이고, L은 하기 화학식 (II)에 따른 3가 링커이다:



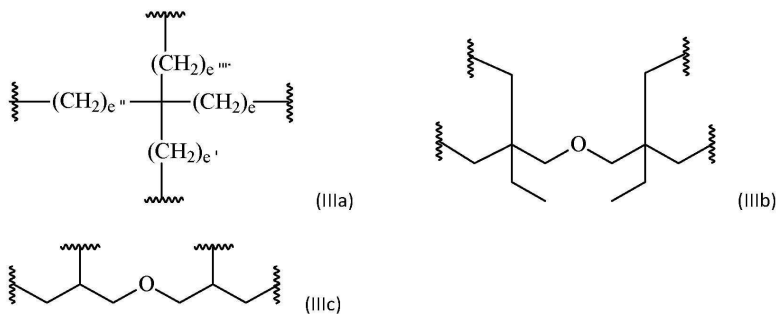
[0092]

[0093] [상기 식에서,

[0094] R₃은 H, 알킬 및 알콕시로부터 선택되고, 특히 R₃은 알킬이고, 보다 특히 R₃은 에틸이고;

[0095] d, d' 및 d''는 독립적으로 0 내지 2이고, 단 d, d' 및 d'' 중 적어도 2개는 0이 아니며, 특히 d, d' 및 d''는 모두 1이거나 또는 d는 0이고, d' 및 d''는 1임].

[0096] 본 발명의 다른 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 4이고, L은 하기 화학식 (IIIa), (IIIb) 또는 (IIIc) 중 하나에 따른 4가 링커이다:

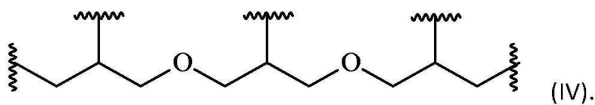


[0097]

[0098] [상기 식에서,

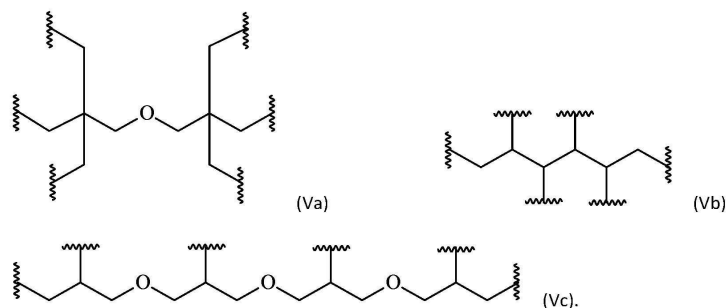
[0099] e, e', e'' 및 e'''는 독립적으로 0 내지 2이고, 단 e, e', e'' 및 e''' 중 적어도 3개는 0이 아니며, 특히 e, e', e'' 및 e'''는 모두 1임].

[0100] 본 발명의 다른 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 5이고, L은 하기 화학식 (IV)에 따른 5가 링커이다:



[0101]

[0102] 본 발명의 다른 바람직한 알콕실화된 지환족 에폭사이드에서, c는 6이고, L은 하기 화학식 (Va), (Vb) 또는 (Vc)에 따른 6가 링커이다:



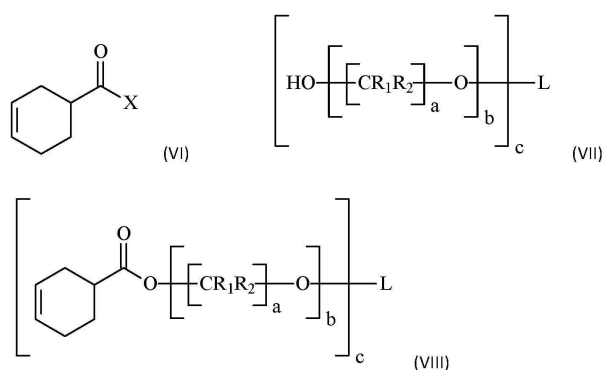
[0103]

[0104] 본 발명에 따른 공정에서, 에스테르화가 수행되어 알콕실화된 폴리올과 카복실산을 갖는 사이클로헥센의 에스테르를 형성한 후, 에폭시화 단계에서 에폭시화제와 후속 반응을 일으켜 다중 사이클로헥센 C=C 기를 에폭사이드 기로 전환시킨다.

[0105] 따라서, 상기 정의된 바와 같은 본 발명의 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 제조 공정에서, 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0106] a) 하기 화학식 (VI)의 사이클로헥센을 하기 화학식 (VII)의 알콕실화된 폴리올과 반응시켜 하기 화학식 (VII I)의 알콕실화된 사이클로헥센을 수득하는 단계; 및

[0107] b) 화학식 (VIII)의 알콕실화된 사이클로헥센을 에폭시화시켜 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 알콕실화된 지화족 에폭사이드를 수득하는 단계:



[0108]

[0109] [상기] 식에서,

[0110] L, R₁, R₂, a, b 및 c는 본 발명의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 화합물과 관련하여 상기 정의된 바와 같고;

[0111] X는 OH, O-Alk 또는 Cl이고;

[0112] Alk는 C1-C6 알킬임].

[0113] 상기 기재된 바와 같이, 화합식 (VII)의 알콕실화된 폴리올은 3-사이클로헥센-1-카복실산과의 직접 에스테르화에 의해, 또는 중간체, 예컨대, 산 클로라이드 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드를 통해 연결되어 에스테르(VIII)를 형성할 수 있다. 후자의 산 클로라이드는 3-사이클로헥센-1-카복실산과 티오닐 클로라이드, 포스포러스 트리클로라이드, 포스포러스(V) 옥시클로라이드 및 옥살릴 클로라이드와 같은 제제의 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0114] 에폭시화 단계 (b)는 과산, 예컨대, 3-클로로퍼벤조산, 피아세트산 또는 다른 에폭시화제, 예컨대, 과산화수소, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 소듐 하이포클로라이트로 수행될 수 있다.

[0115] 본 발명의 조성물

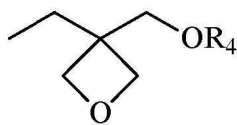
[0116] 본 발명의 조성물은 하기를 포함하는 조성물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다:

[0117] a) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드; 및

[0118] b) 성분 a) 이외의 적어도 하나의 양이온 중합성 화합물.

- [0119] 성분 b)는 특히 옥세탄, 옥솔란, 사이클릭 아세탈, 사이클릭 락톤, 티이란, 티에탄, 스피로 오르토에스테르, 스피로 오르토카보네이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 옥세탄은 성분 (b)의 특히 바람직한 예이다. 옥세탄과 같은 성분 (b)는 반응성 희석제로서 작용할 수 있고, (a) 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드를 갖는 조성물에서 높은 경화 속도 및 또한 높은 내용매성을 제공할 수 있다.
- [0120] 성분 a)와 성분 b) 사이의 중량비는 20:80 내지 80:20, 특히 30:70 내지 70:30, 보다 특히 40:60 내지 60:40일 수 있다.
- [0121] a) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드; 및 b) 적어도 하나의 양이온 중합성 화합물, 예컨대, 옥세탄을 포함하는, 본 발명의 이러한 제1 유형의 바람직한 조성물에서, 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 양이온성 광개시제, 특히 오늄 염 또는 메탈로센 염, 보다 특히 할로늄 염, 설포늄 염(예를 들어, 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트 염), 설펡소늄 염, 디아조늄 염, 페로센 염, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0122] 양이온 중합성 화합물
- [0123] 상기 언급된 바와 같이, 제1 바람직한 옵션에서, 본 발명의 조성물은 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 이외에, 양이온 중합성 화합물 b), 예컨대, 옥세탄, 및/또는 c) 폴리올을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 양이온 중합성 화합물 b) 및 c)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0124] 조성물이 양이온성 중합성 화합물을 포함하는 경우, 조성물은 하이브리드 자유-라디칼/양이온성 조성물, 즉, 자유 라디칼 중합 및 양이온성 중합에 의해 경화되는 조성물일 수 있다.
- [0125] 용어 "양이온 중합성 화합물"은 양이온성 메커니즘을 통해 중합하는 중합 작용기, 예를 들어, 헤테로사이클릭 기 또는 전기공여 기로 치환된 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 의미한다. 양이온성 중합 메커니즘에서, 양이온성 개시제는 양이온 중합성 화합물에 결합한 후 반응성이 되고 또 다른 양이온 중합성 화합물과의 반응에 의해 사슬 성장을 초래하는 브린스테드 또는 루이스 산 종을 형성한다.
- [0126] 양이온 중합성 화합물은 에폭시-작용성화된 화합물, 옥세탄, 옥솔란, 사이클릭 아세탈, 사이클릭 락톤, 티이란, 티에탄, 스피로 오르토에스테르, (메트)아크릴레이트 이외의 에틸렌계 불포화 화합물, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0127] 바람직한 구현예에서, 양이온 중합성 화합물은 에폭시-작용성화된 화합물, 옥세탄 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특히, 옥세탄은 본 발명의 조성물에서 바람직한 양이온 중합성 화합물이다.
- [0128] 양이온 중합될 수 있는 적합한 에폭시-작용성화된 화합물은 글리시딜 에테르, 특히 모노-, 디-, 트리- 및 폴리글리시딜 에테르 화합물, 및 예를 들어, 알킬카복실산 잔기, 알킬사이클로알킬카복실산 잔기 및 알킬렌 디카복실산 잔기와 같은 카복실산 잔기를 포함하는 것들을 포함하는 지방족고리 에폭시 화합물이다. 예를 들어, 에폭시-작용성화된 화합물은 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락 수지, 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카복실레이트, 2-(7-옥사바이사이클로[4.1.0]헵탄-3-일)스피로[1,3-디옥산-5,3'-7-옥사비시클로[4.1.0]헵탄], 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 비닐사이클로헥센 옥사이드, 4-비닐에폭시사이클로헥산, 4-비닐사이클로헥산 디옥사이드, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸사이클로헥산카복실레이트, 메틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산), 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드, 에틸렌 글리콜의 디(3,4-에폭시사이클로헥실메틸) 에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트), 에폭시헥사하이드로디옥틸프탈레이트, 에폭시헥사하이드로-디-2-에틸헥실 프탈레이트, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 하나 이상의 지방족 알킬렌 옥사이드의 첨가에 의해 수득된 폴리에테르 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 다가 알코올, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 및 글리세롤, 지방족 장쇄 이염기산의 디글리시딜 에스테르, 지방족 고급 알코올의 모노글리시딜 에테르, 페놀의 모노글리시딜 에테르, 크레졸, 부틸 페놀, 또는 이들 화합물에 알킬렌 옥사이드의 첨가에 의해 수득된 폴리에테르 알코올, 고급 지방산의 글리시딜 에스테르, 에폭시화된 대두유, 에폭시부틸스테아르산, 에폭시옥틸스테아르산, 에폭시화된 아마인유, 에폭시화된 폴리부타디엔 등일 수 있다.

- [0129] 양이온 중합될 수 있는 적합한 옥세탄은 트리메틸렌 옥사이드, 3,3-디메틸옥세탄, 3,3-디클로로메틸옥세탄, 3-에틸-3-페녹시메틸옥세탄, 및 비스(3-에틸-3-메틸옥시)부탄, 3-에틸-3-옥세탄메탄올을 포함한다.
- [0130] 양이온 중합될 수 있는 적합한 옥솔란은 테트라하이드로푸란 및 2,3-디메틸테트라하이드로푸란을 포함한다.
- [0131] 양이온 중합될 수 있는 적합한 사이클릭 아세탈은 트리옥산, 1,3-디옥솔란, 및 1,3,6-트리옥사사이클로옥탄을 포함한다.
- [0132] 양이온 중합될 수 있는 적합한 사이클릭 락톤은 β -프로피옉락톤 및 ϵ -카프로락톤을 포함한다.
- [0133] 양이온 중합될 수 있는 적합한 티이란은 에틸렌 설파이드, 1,2-프로필렌 설파이드, 및 티오에피클로로히드린을 포함한다.
- [0134] 양이온 중합될 수 있는 적합한 티에탄은 3,3-디메틸티에탄을 포함한다.
- [0135] 양이온 중합될 수 있는 적합한 스피로 오르토에스테르는 에폭시 화합물과 락톤의 반응에 의해 수득되는 화합물이다.
- [0136] 양이온 중합될 수 있는 (메트)아크릴레이트 이외의 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 비닐 에테르, 예컨대, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 및 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르를 포함한다.
- [0137] 바람직한 구현예에서, 성분 b)는 적어도 하나의 옥세탄, 특히 하기 화학식 (IX)에 따른 적어도 하나의 옥세탄을 포함한다:



(IX)

- [0138]
- [0139] [상기 식에서,
- [0140] R_4 는 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴, (메트)아크릴로일, $-\text{CH}_2\text{-옥세타닐-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{L}_1\text{-O-CH}_2\text{-옥세타닐-CH}_2\text{-CH}_3$ 로부터 선택되고;
- [0141] L_1 은 2가 링커, 특히 $-\text{CH}_2\text{-Ph-Ph-CH}_2$ 또는 $-\text{CH}_2\text{-Ph-CH}_2\text{-[O-CH}_2\text{-Ph-CH}_2\text{]}_f\text{-}$ 이고,
- [0142] Ph는 페닐렌이고;
- [0143] f는 0 내지 10임].
- [0144] 특히, 성분 b)는 R_4 가 H, 벤질 또는 $-\text{CH}_2\text{-옥세타닐-CH}_2\text{-CH}_3$ 이고, 바람직하게는 R_4 가 H 또는 $-\text{CH}_2\text{-옥세타닐-CH}_2\text{-CH}_3$ 인, 화학식 (IX)에 따른 적어도 하나의 옥세탄을 포함할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량%, 특히 15 내지 75 중량%, 보다 특히 20 내지 70 중량%의 양이온 중합성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0146] 하이브리드 자유-라디칼/양이온성 조성물
- [0147] 본 발명의 추가의 바람직한 조성물 옵션에서, 조성물은 자유 라디칼 중합 및 양이온 중합 둘 모두에 의해 경화되는 것일 수 있다. (a) 상기 인용된 화학식 (I)에 따른 알콕실화된 지환족 에폭사이드, 및 임의로, 추가로 한편으로는 옥세탄 (b), 및 다른 한편으로는 C=C 부가 중합에 참여할 수 있는 모노머, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 기-함유 화합물을 갖는 바람직한 구현예에서, 일반적으로 별도의 폴리에폭사이드 및 폴리(메트)아크릴레이트의 상호침투(얹힌) 네트워크가 이들 사이에 공유 결합 없이 수득된다. 그러나, 에폭사이드/옥세탄 및 (메트)아크릴레이트 기 둘 모두를 함유하는 모노머 성분을 함유하는 조성물을 갖는 것이 유리할 수 있다. 이 경우, 물리적 특성의 추가 개선을 제공할 수 있는 2개의 네트워크 사이에 공유 결합이 형성된다. 예 또는 이러한 상업적으로 입수 가능한 화합물은 UViCure S170(3-에틸-3-(메트)아크릴로일옥시)메틸옥세탄 및 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0148] 따라서, 본 발명의 바람직한 조성물의 제2 유형에서, 조성물은

- [0149] a) 상기 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 또는 화학식 (I)의 적어도 하나의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 및 b) 성분 a) 이외의 적어도 하나의 양이온 중합성 화합물, 특히 옥세탄을 포함하는 조성물, 옥솔란, 사이클릭 아세탈, 사이클릭 락톤, 티이탄, 티에탄, 스피로 오르토에스테르, 스피로 오르토카보네이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물; 및
- [0150] c) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물, 특히 적어도 2개 또는 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함한다.
- [0151] 본 발명의 이러한 제2 유형의 바람직한 조성물에서, 양이온 경화성 옥세탄은 선택적 성분이지만, 바람직한 구현 예에서 사용될 수 있다. 다른 선택적 성분은 사슬 이동제로서 작용할 수 있는 양이온 경화성 비닐에테르, 폴리에올 또는 다작용성 알코올이다.
- [0152] 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물"은 (메트)아크릴레이트 기, 특히 아크릴레이트 기를 포함하는 모노머를 의미한다. 본원에서 용어 "(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물"은 일반적으로 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 "올리고머"로 지칭되는, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 (메트)아크릴레이트 기와 같은 하나 초과 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 것을 포함한다. 용어 "(메트)아크릴레이트 기"는 아크릴레이트 기($-O-CO-CH=CH_2$) 및 메타크릴레이트 기($-O-CO-C(CH_3)=CH_2$)를 포함한다.
- [0153] 바람직하게는, (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 임의의 아미노 기를 포함하지 않는다.
- [0154] 본원에서 사용되는 용어 "아미노 기"는 1차, 2차 또는 3차 아민 기를 지칭하지만, 임의의 다른 유형의 질소-함유 기, 예컨대, 아마이드, 카바메이트(우레탄), 우레아, 또는 설포아미드 기)를 포함하지 않는다.
- [0155] (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 600 g/mol 미만, 특히 100 내지 550 g/mol, 보다 특히 200 내지 500 g/mol의 분자량을 가질 수 있다.
- [0156] (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 1 내지 6개의 (메트)아크릴레이트 기, 특히 1 내지 5개의 (메트)아크릴레이트 기, 보다 특히 1 내지 3개의 (메트)아크릴레이트 기를 가질 수 있다.
- [0157] (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 상이한 작용성을 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 분자 당 단일 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물(본원에서 "모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물"로 지칭됨)와 분자 당 2개 이상, 바람직하게는 2개 또는 3개의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물 및 분자 당 3개 이상, 바람직하게는 4개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0158] (메트)아크릴레이트 작용성화된 화합물은 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함할 수 있다. 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 유리하게는 반응성 희석제로서 작용하여 본 발명의 조성물의 점도를 감소시킬 수 있다.
- [0159] 적합한 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물의 예는 지방족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서, 지방족 알코올은 직쇄, 분지형 또는 지환족일 수 있고, 모노-알코올, 디-알코올 또는 다가알코올일 수 있고, 단지 하나의 하이드록실 기가 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 방향족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(예컨대, 알킬화된 페놀을 포함하는 페놀); 알킬아릴 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(예컨대, 벤질 알코올); 올리고머 및 폴리머 글리콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르, 예컨대, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 및 폴리프로필렌 글리콜); 글리콜 및 올리고글리콜의 모노알킬 에테르의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 지방족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서, 지방족 알코올은 직쇄, 분지형 또는 지환족일 수 있고, 모노-알코올, 디-알코올 또는 다가알코올일 수 있고, 단, 알콕실화된 지방족 알코올의 단지 하나의 하이드록실 기가 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 방향족 알코올(예컨대, 알콕실화된 페놀)의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트; 등을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0160] 하기 화합물은 본 발명의 경화성 조성물에 사용하기에 적합한 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물의 특정 예이다: 메틸 (메트)아크릴레이트; 에틸 (메트)아크릴레이트; n-프로필 (메트)아크릴레이트; n-부틸 (메트)

아크릴레이트; 이소부틸 (메트)아크릴레이트; n-헥실 (메트)아크릴레이트; 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트; n-옥틸 (메트)아크릴레이트; 이소옥틸 (메트)아크릴레이트; n-데실 (메트)아크릴레이트; n-도데실 (메트)아크릴레이트; 트리데실 (메트)아크릴레이트; 테트라데실 (메트)아크릴레이트; 헥사데실 (메트)아크릴레이트; 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; 2- 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 2-메톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 2- 및 3-에톡시프로필 (메트)아크릴레이트; 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트; 알콕실화된 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 이소데실 (메트)아크릴레이트; 라우릴 (메트)아크릴레이트; 2-페녹시 에틸(메트)아크릴레이트; 알콕실화된 페놀 (메트)아크릴레이트; 알콕실화된 노닐페놀 (메트)아크릴레이트; 사이클릭 트리메틸올프로판 포르말 (메트)아크릴레이트; 이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 트리사이클로데칸메탄올 (메트)아크릴레이트; 3차-부틸사이클로헥산올 (메트)아크릴레이트; 트리메틸사이클로헥산올 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메트)아크릴레이트; 에톡실화된 라우릴 (메트)아크릴레이트; 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트; 3-(2-하이드록시알킬)옥사졸리딘 (메트)아크릴레이트; 및 이들의 조합.

[0161] (메트)아크릴레이트 작용성화된 화합물은 분자 당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함할 수 있다.

[0162] 분자 당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 적합한 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물의 예는 다가 알코올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르(분자당 2개 이상, 예를 들어, 2 내지 6개의 하이드록실 기를 함유하는 유기 화합물)를 포함한다. 적합한 다가 알코올의 특정 예는 C_{2-20} 알킬렌 글리콜(C_{2-10} 알킬렌 기를 갖는 글리콜이 바람직할 수 있고, 여기서 탄소 사슬은 분지형일 수 있음; 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 테트라메틸렌 글리콜(1,4-부탄디올), 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,12-도데칸디올, 사이클로헥산-1,4-디메탄올, 비스페놀, 및 수소화된 비스페놀, 뿐만 아니라 이의 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 유도체), 디에틸렌 글리콜, 글리세린, 알콕실화된 글리세린, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 알콕실화된 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 알콕실화된 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 알콕실화된 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 알콕실화된 디펜타에리트리톨, 사이클로헥산디올, 알콕실화된 사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 알콕실화된 사이클로헥산디메탄올, 노르보르넨 디메탄올, 알콕실화된 노르보르넨 디메탄올, 노르보르넨 디메탄올, 알콕실화된 노르보르넨 디메탄올, 방향족 고리를 함유하는 폴리올, 사이클로헥산-1,4-디메탄올 에틸렌 옥사이드 부가물, 비스-페놀 에틸렌 옥사이드 부가물, 수소화된 비스페놀 에틸렌 옥사이드 부가물, 비스페놀 프로필렌 옥사이드 부가물, 수소화된 비스페놀 프로필렌 옥사이드 부가물, 사이클로헥산-1,4-디메탄올 프로필렌 옥사이드 부가물, 당 알코올 및 알콕실화된 당 알코올을 포함한다. 이러한 다가 알코올은, 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유한다면, ((메트)아크릴산, (메트)아크릴산 무수물, (메트)아크릴로일 클로라이드 등으로) 완전히 또는 부분적으로 에스테르화될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "알콕실화된"은 하나 이상의 옥시알킬렌 모이어티(예를 들어, 옥시 에틸렌 및/또는 옥시프로필렌 모이어티)를 함유하는 화합물을 지칭한다. 옥시알킬렌 모이어티는 일반 구조 $-R-O-$ 에 상응하며, 여기서 R은 $-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH(CH_3)-$ 와 같은 2가 지방족 모이어티이다. 예를 들어, 알콕실화된 화합물은 분자당 1 내지 30개의 옥시알킬렌 모이어티를 함유할 수 있다.

[0163] 분자 당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 예시적인 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트; 수소화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 테트라프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 폴리테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 1,2-부탄디올 디(메트)아크릴레이트; 2,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트; 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트; 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트; 1,5-펜탄디올 디(메트)아크릴레이트; 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트; 1,8-옥탄디올 디(메트)아크릴레이트; 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트; 1,10-노난디올 디(메트)아크릴레이트; 1,12-도데칸디올 디(메트)아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트; 2-메틸-2,4-펜탄디올 디(메트)아크릴레이트; 폴리부타디엔 디(메트)아크릴레이트; 사이클로헥산-1,4-디메탄올 디(메트)아크릴레이트; 트리사이클로데칸 디메탄올 디(메트)아크릴레이트; 금속성 디(메트)아크릴레이트; 개질

된 금속성 디(메트)아크릴레이트; 글리세릴 디(메트)아크릴레이트; 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트; 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트; 트리메틸올에탄 디(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 디아크릴레이트; 디(트리메틸올프로판) 트리아크릴레이트; 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트; 디(펜타에리트리톨) 테트라아크릴레이트; 디(펜타에리트리톨) 펜타아크릴레이트; 디(펜타에리트리톨) 헥사(메트)아크릴레이트; 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트; 뿐만 아니라 이의 알콕실화된(예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 유도체; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0164] 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량%, 특히 15 내지 75 중량%, 보다 특히 20 내지 70 중량%의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함할 수 있다.

[0165] 올리고머 형태의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은, 특히, 본 발명의 경화성 조성물을 사용하여 제조된 경화된 폴리머의 가요성, 강도 및/또는 모듈러스를 향상시키기 위해 선택될 수 있다. 여기서, (메트)아크릴레이트 작용성화된 올리고머는 최대 18개의 (메트)아크릴레이트 기, 특히 2 내지 6개의 (메트)아크릴레이트 기, 보다 특히 2 내지 6개의 아크릴레이트 기를 가질 수 있다. 올리고머 형태의 (메트)아크릴레이트 작용성화된 화합물은 600 g/mol 초과, 특히 800 내지 15,000 g/mol, 보다 특히 1,000 내지 5,000 g/mol의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0166] 특히, 올리고머 형태의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 (메트)아크릴레이트-작용성화된 에폭시 올리고머(때때로 "에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리에테르 올리고머(때때로 "폴리에테르 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리디엔 올리고머(때때로 "폴리디엔 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리카보네이트 올리고머(때때로 "폴리카보네이트 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨), 및 (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리에스테르 올리고머(때때로 "폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머"로도 지칭됨) 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0167] 예시적인 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물 또는 합성 등가물과 하이드록실 기-종결된 폴리에스테르 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 반응 공정은, 특히 폴리에스테르 폴리올이 이작용성인 경우에, 폴리에스테르 폴리올의 하이드록실 기 전부 또는 본질적으로 전부가 (메트)아크릴레이트화되도록 수행될 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 폴리하이드록실 작용성 성분(특히, 디올)과 폴리카복실산 작용성 화합물(특히, 디카복실산 및 무수물)의 중축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리하이드록실 작용성 및 폴리카복실산 작용성 성분은 각각 선형, 분지형, 지환족 또는 방향족 구조를 가질 수 있고, 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0168] 적합한 에폭시 (메트)아크릴레이트의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 에폭시 수지(폴리글리시딜 에테르 또는 에스테르)의 반응 생성물을 포함한다. 에폭시 수지는 특히, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 브롬화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락 수지, 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수소화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카복실레이트, 2-(7-옥사비사이클로[4.1.0]헵탄-3-일)스피로[1,3-디옥산-5,3'-7-옥사비사이클로[4.1.0]헵탄], 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 비닐사이클로헥센 옥사이드, 4-비닐에폭시사이클로헥산, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸사이클로헥산카복실레이트, 메틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산), 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드, 에틸렌 글리콜의 디(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트), 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 하나 이상의 알킬렌 옥사이드를 지방족 다가 알코올, 에컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 및 글리세롤과 같은 지방족 고급 알코올에 첨가하여 수득된 폴리에테르 폴리올이 폴리글리시딜 에테르, 지방족 장쇄 이염기산의 디글리시딜 에스테르, 지방족 고급 알코올의 모노글리시딜 에테르, 페놀의 모노글리시딜 에테르, 크레졸, 부틸 페놀, 또는 이들 화합물에 알킬렌 옥사이드를 첨가하여 수득된 폴리에테르 알코올, 고급 지방산의 글리시딜 에스테르, 에폭시화된 대두유, 에폭시부틸스테아르산, 에폭시옥틸스테아르산, 에폭시화된 아마인유, 에폭시화된 폴리부타디엔 등으로부터 선택될 수 있

다.

- [0169] 적합한 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 올리고머는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 합성 등가물 또는 이들의 혼합물과 폴리에테르 폴리올(예컨대, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)인 폴리에테르의 축합 반응 생성물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 적합한 폴리에테르는 에테르 결합 및 말단 하이드록실 기를 함유하는 선형 또는 분지형 물질일 수 있다. 폴리에테르는 테트라하이드로푸란 또는 알킬렌 옥사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)와 같은 사이클릭 에테르와 출발 분자의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 출발 분자는 물, 폴리하이드록실 작용성 물질, 및 폴리에스테르 폴리올을 포함한다.
- [0170] 적합한 아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머(때때로 당 분야에서 "아크릴 올리고머"로도 지칭됨)는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 기(이는 올리고머의 말단에 있거나 아크릴 백본에 펜던트되어 있을 수 있음)로 작용성화된 올리고머 아크릴 백본을 갖는 물질로서 기술될 수 있는 올리고머를 포함한다. 아크릴 백본은 아크릴 모노머의 반복 단위를 포함하는 호모폴리머, 랜덤 코폴리머 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 아크릴 모노머는 C1-C6 알킬 (메트)아크릴레이트와 같은 임의의 모노머 (메트)아크릴레이트 뿐만 아니라 하이드록실, 카복실산 및/또는 에폭시 기를 지닌 (메트)아크릴레이트와 같은 작용기화된 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머는 당 분야에 공지된 임의의 절차를 사용하여, 예컨대, 모노머를 올리고머화함으로써(모노머의 적어도 일부는 하이드록실, 카복실산 및/또는 에폭시 기(예를 들어, 하이드록시아크릴(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트)로 작용성화되어 작용성된 올리고머 중간체를 수득한 후 이를 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-함유 반응물과 반응시켜 요망되는 (메트)아크릴레이트 작용기를 도입함) 제조될 수 있다.
- [0171] 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량%, 특히 15 내지 75 중량%, 보다 특히 20 내지 70 중량%의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0172] 본 발명의 경화성 조성물에 사용하기에 적합한 비제한적인 유형의 라디칼 광개시제는, 예를 들어, 벤조인, 벤조인 에테르, 아세토페논, α -하이드록시 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, α -하이드록시케톤, 페닐글리옥살레이트, α -아미노케톤, 벤조페논, 티오잔톤, 잔톤, 아크리딘 유도체, 페나젠 유도체, 퀴놀살린 유도체, 트리아진 화합물, 벤조일 포르메이트, 방향족 옥심, 메탈로센, 아실실릴 또는 아실게르마닐 화합물, 캄포퀸, 이들의 폴리머 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0173] 적합한 라디칼 광개시제의 예는 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-벤즈안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,2-벤조-9,10-안트라퀴논, 벤질, 벤조인, 벤조인 에테르, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 알파-메틸벤조인, 알파-페닐벤조인, 미켈러 케톤(Michler's ketone), 아세토페논, 예컨대, 2,2-디알콕시벤조페논 및 1-하이드록시페닐 케톤, 벤조페놀, 4,4'-비스-(디에틸아미노)벤조페논, 아세토페논, 2,2-디에틸옥시아세토페논, 디에틸옥시아세토페논, 2-이소프로필티오잔톤, 티오잔톤, 디에틸 티오잔톤, 1,5-아세토나프틸렌, 벤질 케톤, α -하이드록시 케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀 옥사이드, 벤질 디메틸 케탈, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1,2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 올리고머 α -하이드록시 케톤, 벤조일 포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스피네이트, 아니소인, 안트라퀴논, 안트라퀴논-2-설폰산, 소듐 염 일수화물, (벤젠) 트리카보닐크롬, 벤질, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 50/50 블렌드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복시산 이무수물, 4-벤조일비페닐, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 캄포르퀸, 2-클로로티오잔텐-9-온, 디벤조수메레논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸벤질, 2,5-디메틸벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드/2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 50/50 블렌드, 4'-에톡시아세토페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포핀 옥사이드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)포스핀 옥사이드, 페로센, 3'-하이드록시아세토페논, 4'-하이드록시아세토페논, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 메틸벤조일포르메이트, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로피오페논, 페난트렌퀸, 4'-페녹시아세토페논, (쿠벤)사이클로펜타디에닐 철(ii) 헥사플루오로포스페이트, 9,10-디에톡시 및 9,10-디부톡시아트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시아트라센, 티오잔텐-9-온 및 이들의 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0174] 본 발명의 바람직한 조성물에서, 포스핀 옥사이드와 같은 노리쉬(Norrish) 타입 I 활성을 갖는 라디칼 광개시제

가 사용될 수 있다. 아세토페논 패밀리 광개시제는 또한 화학식 (I)의 알콕실화된 지환족 에폭사이드 및 라디칼 중합성 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함하는 양이온 중합성 화합물 둘 모두를 함유하는 하이브리드 시스템에서 바람직한 선택이다.

[0175] 광개시제(들)의 양은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.02 중량% 내지 3 중량%, 0.05 중량% 내지 2 중량%, 0.1 중량% 내지 1.5 중량% 또는 0.2 중량% 내지 1 중량%일 수 있다. 광개시제(들)의 총량은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.1 중량% 내지 9 중량%, 0.2 중량% 내지 8 중량%, 0.5 중량% 내지 7 중량% 또는 1 중량% 내지 6 중량%일 수 있다.

[0176] 첨가제

[0177] 본 발명의 경화성 조성물은 첨가제를 포함할 수 있다. 경화성 조성물은 첨가제의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0178] 특히, 첨가제는 증감제, 아민 상승제, 산화방지제/광안정화제, 광 차단제/흡수제, 중합 억제제, 포음 억제제, 유동 또는 레벨링제, 착색제, 안료, 분산제(습윤제, 계면활성제), 슬립 첨가제, 충전제, 사슬 이동제, 틱소트로픽제(thixotropic agent), 소광제, 충격 개질제, 왁스, 이들의 혼합물, 및 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩, 3D 프린팅 또는 잉크 분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 다른 첨가제로부터 선택될 수 있다.

[0179] 경화성 조성물은 증감제(sensitizer)를 포함할 수 있다.

[0180] 증감제는 광개시제의 감도를 더 긴 파장으로 확장시키기 위해 본 발명의 경화성 조성물에 도입될 수 있다. 예를 들어, 증감제는 광개시제보다 더 길거나 더 짧은 파장에서 광을 흡수할 수 있고, 에너지를 광개시제에 전달할 수 있고 이의 기저 상태로 되돌아갈 수 있다.

[0181] 적합한 증감제의 예는 안트라센 및 카바졸을 포함한다.

[0182] 경화성 조성물에서 증감제의 농도는 사용되는 광개시제에 따라 달라질 것이다. 그러나, 전형적으로, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.1 중량% 내지 3 중량%, 보다 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%의 증감제를 포함하도록 포물레이션된다.

[0183] 경화성 조성물은 사슬-이동제를 포함할 수 있다.

[0184] 사슬-이동제는 경화 속도를 증가시키기 위해 본 발명의 경화성 조성물에 도입될 수 있다. 특히, 사슬-이동제는 폴리올일 수 있다. 폴리티올 또는 폴리아민은 양이온성 경화를 늦출 수 있으며, 본 발명에서 바람직한 선택은 아니다.

[0185] 경화성 조성물은 안정화제를 포함할 수 있다.

[0186] 안정화제는 적절한 저장 안정성 및 저장 수명을 제공하기 위해 본 발명의 경화성 조성물에 도입될 수 있다. 유리하게는, 하나 이상의 이러한 안정화제는 경화성 조성물의 에틸렌계 불포화 성분의 가공 동안 원치 않는 반응으로부터 보호하기 위해 경화성 조성물을 제조하는데 사용되는 방법의 각 단계에 존재한다. 본원에서 사용되는 용어 "안정화제"는 화학선의 부재 하에 조성물에 존재하는 화학선-경화성 작용기의 반응 또는 경화를 지연시키거나 방지하는 화합물 또는 물질을 의미한다. 그러나, 조성물이 화학 방사선에 노출될 때 경화될 수 있도록(즉, 안정화제가 조성물의 방사선 경화를 방지하지 않음) 안정화제의 양 및 유형을 선택하는 것이 유리할 것이다. 전형적으로, 본 발명의 목적을 위한 효과적인 안정화제는 자유 라디칼 안정화제(즉, 자유 라디칼 반응을 억제함으로써 기능하는 안정화제)로 분류될 것이다.

[0187] (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물과 관련하여 당 분야에 공지된 임의의 안정화제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 퀴논은 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있는 특히 바람직한 유형의 안정화제를 나타낸다. 본원에서 사용되는 용어 "퀴논"은 퀴논 및 하이드로퀴논 둘 모두 뿐만 아니라 이들의 에테르, 예컨대, 하이드로퀴논의 모노알킬, 모노아릴, 모노아르알킬 및 비스(하이드록시알킬) 에테르를 포함한다. 하이드로퀴논 모노메틸 에테르는 이용될 수 있는 적합한 안정화제의 예이다. BHT 및 유도체, 포스포이트 화합물, 페노티아진(PTZ), 트리페닐 안티몬 및 주석(II) 염과 같은 당 분야에 공지된 다른 안정화제가 또한 사용될 수 있다.

[0188] 경화성 조성물 중 안정화제의 농도는 사용을 위해 선택된 특정 안정화제 또는 안정화제의 조합 및 또한 요망되는 안정화의 정도 및 안정화제의 부재하에서 분해에 대한 경화성 조성물의 성분의 감수성에 따라 달라질 것이다. 그러나, 전형적으로, 경화성 조성물은 5 내지 5000 ppm의 안정화제를 포함하도록 포물레이션된다. 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 경화성 조성물을 제조하기 위해 사용되는 방법의 각 단계 동안 반응 혼합물은 적어도 일부의 안정화제, 예를 들어, 적어도 10 ppm의 안정화제를 함유한다.

- [0189] 경화성 조성물은 광 차단제(때때로 광 흡수제로 지칭됨)를 포함할 수 있다.
- [0190] 광 차단제의 도입은 경화성 조성물이 경화성 조성물의 광경화를 포함하는 3차원 프린팅 공정에서 수지로서 사용될 때 특히 유리하다. 광 차단제는, 예를 들어, 비반응성 안료 및 염료를 포함하는, 3차원 프린팅 분야에 공지된 임의의 이러한 물질일 수 있다. 광 차단제는, 예를 들어, 가시광 차단제 또는 UV 광 차단제일 수 있다. 적합한 광 차단제의 예는 티탄 디옥사이드, 카본 블랙 및 유기 자외선 흡수제, 예컨대, 하이드록시벤조페논, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 옥사닐리드, 하이드록시페닐트리아진, 수단(Sudan) I, 브로모티몰 블루, 2,2'-(2,5-티오펜디일)비스(5-3차-부틸벤조사졸)(상품명 "Benetex OB Plus"로 판매됨) 및 벤조트리아졸 자외선 흡수제를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0191] 광 차단제의 양은 특정 적용에 요망되거나 적절할 수 있는 바에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 말해서, 경화성 조성물이 광 차단제를 함유하는 경우, 이는 경화성 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 10 중량%의 농도로 존재한다.
- [0192] 유리하게는, 본 발명의 경화성 조성물은 용매-비함유, 즉, 임의의 비반응성 휘발성 물질(대기압에서 150℃ 이하의 비점을 갖는 물질)을 함유하지 않도록 포물레이션될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 경화성 조성물은 비반응성 용매를 거의 또는 전혀 함유하지 않을 수 있으며, 예를 들어, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10% 미만 또는 5% 미만 또는 1% 미만 또는 심지어 0%의 비반응성 용매를 함유할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 비반응성 용매는 본원에 기재된 경화성 조성물을 경화시키기 위해 사용되는 화학 방사선에 노출될 때 반응하지 않는 용매를 의미한다.
- [0193] 본 발명의 다른 유리한 구현예에 따르면, 경화성 조성물은 일 성분 또는 일 부분 시스템으로 사용 가능하도록 포물레이션된다. 즉, 경화성 조성물은 직접 경화되고 경화되기 전에 또 다른 성분 또는 제2 부분(예컨대, 미국 특허 출원 공개 번호 2017/0260418 A1에 정의된 바와 같은 아민 모노머)과 조합되지 않는다.
- [0194] 경화성 조성물
- [0195] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 경화성 조성물은 25℃에서 액체이다. 본 발명의 다양한 구현예에서, 본원에 기재된 경화성 조성물은 27 스피들을 사용하는 Brookfield 점도계, 모델 DV-II(점도에 따라, 스피들 속도는 전형적으로 20 내지 200 rpm으로 다양함)를 사용하여 25℃에서 측정된, 10,000 mPa.s(cP) 미만, 또는 5,000 mPa.s(cP) 미만, 또는 4,000 mPa.s(cP) 미만, 또는 3,000 mPa.s(cP) 미만, 또는 2,500 mPa.s(cP) 미만, 또는 2,000 mPa.s(cP) 미만, 또는 1,500 mPa.s(cP) 미만, 또는 1,000 mPa.s(cP) 미만 또는 심지어 500 mPa.s(cP) 미만의 점도를 갖도록 포물레이션된다. 본 발명의 유리한 구현예에서, 경화성 조성물의 점도는 25℃에서 200 내지 5,000 mPa.s(cP), 또는 200 내지 2,000 mPa.s(cP), 또는 200 내지 1,500 mPa.s(cP), 또는 200 내지 1,000 mPa.s(cP)이다. 비교적 높은 점도는 경화성 조성물이 25℃ 초과로 가열되는 적용에서, 예컨대, 가열된 수지 통(vat)을 갖는 기계를 사용하는 3차원 프린팅 작업 등에서 만족스러운 성능을 제공할 수 있다.
- [0196] 본원에 기재된 경화성 조성물은 자유 라디칼 중합, 양이온 중합 또는 다른 유형의 중합에 의해 경화되는 조성물일 수 있다. 특정 구현예에서, 경화성 조성물은 광경화된다(즉, 화학 방사선, 예컨대, 광, 특히 가시광선 또는 UV 광에 대한 노출에 의해 경화된다).
- [0197] 본 발명의 경화성 조성물은 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩, 또는 3D 프린팅 조성물, 특히 3D-프린팅 조성물일 수 있다.
- [0198] 경화성 조성물의 최종 용도 적용은 잉크, 코팅, 접착제, 적층 제조 수지(예컨대, 3D 프린팅 수지), 몰딩 수지, 밀봉제, 복합재, 대전방지 층, 전자 적용, 재활용 가능한 물질, 자극을 검출하고 이에 반응할 수 있는 스마트 물질, 포장 재료, 개인 위생 용품, 농업, 물 또는 식품 가공, 또는 축산업에 사용하기 위한 물품, 및 생물의학 재료를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 따라서, 본 발명의 경화성 조성물은 생체적합성 물품의 생산에서 유용성을 발견한다.
- [0199] 이러한 물품은, 예를 들어, 높은 생체적합성, 낮은 세포독성 및/또는 낮은 추출물을 나타낼 수 있다.
- [0200] 본 발명에 따른 조성물은 특히 하기 공정에 따라 경화된 생성물, 3D 프린팅된 물품을 수득하는데 사용될 수 있다.
- [0201] 경화된 생성물, 3D-프린팅된 물품의 제조 공정
- [0202] 본 발명에 따른 경화된 생성물의 제조 공정은 본 발명의 조성물을 경화시키는 것을 포함한다. 특히, 조성물은

조성물을 방사선에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 보다 특히, 조성물은 UV, 근-UV, 가시광선, 적외선 및/또는 근적외선 방사선 또는 전자 빔에 조성물을 노출시킴으로써 경화될 수 있다.

- [0203] 경화는, 경화성 조성물을 가열함으로써와 같이 경화성 조성물에 에너지를 공급함으로써 가속화되거나 촉진될 수 있다. 따라서, 경화된 생성물은 경화에 의해 형성된 경화성 조성물의 반응 생성물로 간주될 수 있다. 경화성 조성물은 화학 방사선에 노출시킴으로써 부분적으로 경화될 수 있고, 추가 경화는 부분적으로 경화된 물품을 가열함으로써 달성된다. 예를 들어, 경화성 조성물로부터 형성된 물품(예를 들어, 3D 프린팅된 물품)은 40℃ 내지 120℃의 온도에서 5분 내지 12시간의 시간 기간 동안 가열될 수 있다.
- [0204] 경화 전에, 경화성 조성물은 임의의 공지된 통상적인 방식, 예를 들어, 분무, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 캐스팅, 드럼 코팅, 침지 등 및 이들의 조합에 의해 기재 표면에 적용될 수 있다. 트랜스퍼 공정을 이용한 간접 적용이 또한 사용될 수 있다. 기재는 각각 금속 기재 또는 플라스틱 기재와 같은 고 표면 에너지 기재 또는 저 표면 에너지 기재와 같은 임의의 상업적으로 관련된 기재일 수 있다. 기재는 금속, 종이, 판지, 유리, 열가소성 물질, 예컨대, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 및 이들의 블렌드, 복합물, 목재, 가죽 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 접착제로서 사용될 때, 경화성 조성물은 2개의 기재 사이에 배치된 후 경화될 수 있고, 이에 따라 경화된 조성물은 기재를 함께 결합시켜 접착된 물품을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 경화성 조성물은 또한 벌크 방식으로 형성되거나 경화될 수 있다(예를 들어, 경화성 조성물은 적합한 몰드로 캐스팅된 후 경화될 수 있다).
- [0205] 본 발명의 방법으로 수득된 경화된 생성물은 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물품 또는 3D-프린팅된 물품일 수 있다.
- [0206] 특히, 경화된 생성물은 3D-프린팅된 물품일 수 있다. 3D-프린팅된 물품은 컴퓨터-지원 설계(CAD) 모델 또는 디지털 3D 모델을 사용하여 3D-프린터로 수득된 물품으로 정의될 수 있다.
- [0207] 3D-프린팅된 물품은 특히, 본 발명의 조성물로 3D 물품을 프린팅하는 것을 포함하는 3D-프린팅된 물품의 제조 공정으로 수득될 수 있다. 특히, 공정은 3D 물품을 층별로 또는 연속적으로 프린팅하는 것을 포함할 수 있다.
- [0208] 본 발명에 따른 경화성 조성물의 복수의 층은 기재 표면에 적용될 수 있고; 복수의 층은 (예를 들어, 단일 선량의 방사선에 노출에 의해) 동시에 경화될 수 있거나, 각각의 층은 경화성 조성물의 추가 층의 적용 전에 연속적으로 경화될 수 있다.
- [0209] 본원에 기재된 경화성 조성물은 3차원 프린팅 적용에서 수지로서 사용될 수 있다. 3차원(3D) 프린팅(적층 제조로도 지칭됨)은 건축 자재의 부착에 의해 3D 디지털 모델이 제조되는 공정이다. 3D 프린팅된 물체는 3D 물체의 단면에 상응하는 2차원(2D) 층 또는 슬라이스의 순차적 구성을 통해 물체의 컴퓨터 지원 설계(Computer-Aided Design)(CAD) 데이터를 이용함으로써 생성된다. 스테레오리소그래피(SL)는 방사선으로의 선택적 노출에 의해 액체 수지가 경화되어 각각의 2D 층을 형성하는 적층 제조의 한 유형이다. 방사선은 전자기파 또는 전자 빔의 형태일 수 있다. 가장 일반적으로 적용되는 에너지원은 UV, 근-UV, 가시광선, 적외선 및/또는 근적외선이다.
- [0210] 적합한 3D 프린팅 공정의 비제한적인 예는 스테레오리소그래피(SLA); 디지털 광 프로세스(DLP); 액정 디바이스(LCD); 잉크젯 헤드(또는 멀티젯) 프린팅; 연속 액체 계면 생산(CLIP); 연속 섬유 3D 프린팅 및 캐스트-인-모션 3D 프린팅과 같은 압출 유형 공정; 및 체적 3D 프린팅(volumetric 3D printing)을 포함한다. 구축 방법은 "층별" 또는 연속적일 수 있다. 액체는 통에 있거나, 예를 들어, 잉크젯 또는 젤 침착으로 침착될 수 있다.
- [0211] 스테레오리소그래피 및 다른 광경화성 3D 프린팅 방법은 전형적으로 저강도 광원을 적용하여 광경화성 수지의 각 층을 조사하여 요망되는 물품을 형성한다. 결과적으로, 특정 광경화성 수지가, 조사될 때 충분히 중합(경화)되고, 3D 프린팅 공정 및 후-가공을 통해 이의 무결성을 유지하기에 충분한 그린 강도를 갖는 경우, 인쇄된 물품의 그린 강도 및 광경화성 수지 중합 동역학은 중요한 기준이다.
- [0212] 본 발명의 경화성 조성물은 3D 프린팅 수지 포물레이션, 즉, 3D 프린팅 기술을 사용하여 3차원 물품을 제조하는데 사용하기 위한 조성물로서 특히 유용하다. 이러한 3차원 물품은 독립형/자립형일 수 있고, 경화된 본 발명에 따른 조성물을 필수적 요소로 하여 구성(consist essentially of)되거나 이로 구성될 수 있다. 3차원 물품은 또한 전술한 바와 같은 경화된 조성물을 필수적 요소로 하여 구성되거나 이로 구성된 적어도 하나의 성분 뿐만 아니라 이러한 경화된 조성물 이외의 하나 이상의 물질을 포함하는 적어도 하나의 추가 성분(예를 들어, 금속 성분 또는 열가소성 성분 또는 무기 충전제 또는 섬유 보강제)을 포함하는 복합체일 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물은 디지털 광 프린팅(DLP)에 특히 유용하지만, 다른 유형의 3차원(3D) 프린팅 방법(예를 들어, SLA, 잉크젯, 멀티-젯 프린팅, 압전 프린팅, 화학선-경화 압출, 및 젤 침착 프린팅)이 또한 본 발명의 경화성 조성물을

사용하여 실시될 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물은 본 발명의 경화성 조성물로부터 형성된 물품에 대한 스케폴드 또는 지지체로서 기능하는 또 다른 물질과 함께 3차원 프린팅 작업에 사용될 수 있다.

[0213] 따라서, 본 발명의 경화성 조성물은 3차원 물체의 구성이 단계별 또는 층별 방식으로 수행되는 방법을 포함하는 다양한 유형의 3차원 제작 또는 프린팅 기술의 실시에 유용하다. 이러한 방법에서, 층 형성은 가시광선, UV 또는 다른 화학선 조사와 같은 방사선에 대한 노출의 작용 하에 경화성 조성물의 고화(경화)에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 성장하는 물체의 상부 표면 또는 성장하는 물체의 하부 표면에 새로운 층이 형성될 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물은 또한 유리하게는 적층 제조에 의한 3차원 물체의 제조 방법(이 방법은 연속적으로 수행됨)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 물체는 액체 계면으로부터 생산될 수 있다. 이러한 유형의 적합한 방법은 때때로 당 분야에서 "연속 액체 계면(또는 간기) 생성(또는 프린팅)"("CLIP") 방법으로 지칭된다. 이러한 방법은, 예를 들어, WO 2014/126830호; WO 2014/126834호; WO 2014/126837호; 및 문헌(Tumbleston et al., "Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects," Science Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (March 20, 2015))에 기재되어 있으며, 이의 전체 개시는 모든 목적을 위해 그 전체가 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0214] 스테레오리소그래피가 산소-투과성 빌드 윈도우(oxygen-permeable build window) 위에서 수행될 때, 본 발명에 따른 경화성 조성물을 사용한 물품의 생산은 윈도우와 경화된 물품의 표면 사이의 제조될 때의 경화성 조성물의 얇은 비경화 층인 산소-함유 "데드 존(dead zone)"을 생성함으로써 CLIP 절차에서 가능해질 수 있다. 이러한 공정에서, 분자 산소의 존재에 의해 경화(중합)가 억제되는 경화성 조성물이 사용되며; 이러한 억제는 전형적으로, 예를 들어, 자유 라디칼 메커니즘에 의해 경화될 수 있는 경화성 조성물에서 관찰된다. 요망되는 데드 존 두께는 광자 플럭스(photon flux) 및 경화성 조성물의 광학 및 경화 특성과 같은 다양한 제어 파라미터를 선택함으로써 유지될 수 있다. CLIP 공정은 액체 형태로 유지된 경화성 조성물 베스 아래 산소 투과성의 화학 방사선(예를 들어, UV) 투과 윈도우를 통해 화학 방사선(예를 들어, UV) 이미지(이는, 예를 들어, 디지털 광-처리 이미징 유닛에 의해 생성될 수 있음)의 연속적인 시퀀스를 투사함으로써 진행된다. 전진(성장하는) 물품 아래의 액체 계면은 윈도우 위에 생성된 데드 존에 의해 유지된다. 경화 물품은 데드 존 위의 경화성 조성물 베스로부터 연속적으로 인출되며, 이는 경화되고 성장 물품에 혼합되는 경화성 조성물의 양을 보충하기 위해 추가적인 양의 경화성 조성물을 베스에 공급함으로써 보충될 수 있다.

[0215] 또 다른 구현예에서, 경화성 조성물은 이를 통으로부터 공급하기보다는 이를 프린트헤드로부터 토출함으로써 공급될 것이다. 이러한 유형의 공정은 일반적으로 잉크젯 또는 멀티젯 3D 프린팅으로 지칭된다. 잉크젯 프린트헤드 바로 뒤에 장착된 하나 이상의 UV 경화원은 경화성 조성물이 빌드 표면 기재 또는 이전에 적용된 층에 적용된 직후에 경화성 조성물을 경화시킨다. 각 층의 상이한 영역에 상이한 조성물의 적용을 가능하게 하는 공정에서는 2개 이상의 프린트헤드가 사용될 수 있다. 다양한 조성의 3D 프린팅된 부품을 생성하기 위해 예를 들어, 상이한 색상 또는 상이한 물리적 특성의 조성물이 동시에 적용될 수 있다. 일반적인 사용에서, 후처리 동안 나중에 제거되는 지지체 물질은 요망되는 3D 프린팅된 부품을 생성하는데 사용되는 조성물과 동시에 침착된다. 프린트헤드는 약 25°C 내지 약 100°C의 온도에서 작동할 수 있다. 경화성 조성물의 점도는 프린트헤드의 작동 온도에서 30 mPa.s 미만이다.

[0216] 3D-프린팅된 물품의 제조 공정은,

[0217] a) 표면 상에 본 발명에 따른 경화성 조성물의 제1 층을 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;

[0218] b) 제1 층을 적어도 부분적으로 경화시켜 경화된 제1 층을 제공하는 단계;

[0219] c) 경화성 조성물의 제2 층을 경화된 제1 층 상에 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;

[0220] d) 제2 층을 적어도 부분적으로 경화시켜, 경화된 제1 층에 부착된 경화된 제2 층을 제공하는 단계; 및

[0221] e) 단계 c) 및 d)를 요망되는 횟수만큼 반복하여 3차원 물품을 구축하는 단계를 포함한다.

[0222] 경화 단계는 임의의 적합한 수단에 의해 수행될 수 있고, 이는 일부 경우에 경화성 조성물에 존재하는 성분에 의존적일 것이지만, 본 발명의 특정 구현예에서, 경화는 경화될 층을 유효량의 방사선, 특히 화학 방사선(예를 들어, 전자 빔 방사선, UV 방사선, 가시광선 등)에 노출시킴으로써 달성된다. 형성된 3차원 물품은 열 경화를 수행하기 위해 가열될 수 있다.

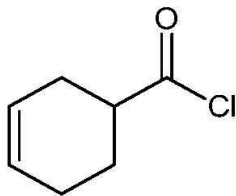
[0223] 따라서, 다양한 구현예에서, 본 발명은

- [0224] a) 액체 형태의 본 발명에 따른 경화성 조성물의 제1 층을 표면 상에 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;
- [0225] b) 제1 층을 화학 방사선에 이미지 방식으로 노출시켜 제1 노출된 이미징된 단면을 형성하는 단계로서, 방사선은 노출된 영역에서 층의 적어도 부분적인 경화를 야기하기에 충분한 강도 및 지속기간을 갖는 단계;
- [0226] c) 사전에 노출된 이미징화된 단면 상에 경화성 조성물의 추가 층을 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;
- [0227] d) 추가의 층을 화학 방사선에 이미지 방식으로 노출시켜 추가의 이미징화된 단면을 형성하는 단계로서, 방사선은 노출된 영역에서 추가의 층의 적어도 부분적인 경화를 야기하고 이전에 노출된 이미징화된 단면으로의 추가의 층의 부착을 야기하기에 충분한 강도 및 지속기간을 갖는 단계;
- [0228] e) 단계 c) 및 d)를 요망되는 횟수만큼 반복하여 3차원 물품을 구축하는 단계를 포함하는 공정을 제공한다.
- [0229] 대안적으로, 3D-프린팅된 물품의 제조 공정은
- [0230] a) 캐리어 및 빌드 표면을 갖는 광학적으로 투명한 부재를 제공하는 단계로서, 상기 캐리어와 빌드 표면은 이들 사이에 빌드 구역을 정의하는 단계;
- [0231] b) 상기 정의된 바와 같은 조성물로 빌드 구역을 채우는 단계;
- [0232] c) 상기 정의된 바와 같은 방법에 따라 빌드 구역에서 조성물의 일부를 연속적으로 또는 간헐적으로 경화시켜 경화된 조성물을 형성하는 단계; 및
- [0233] d) 캐리어를 빌드 표면으로부터 멀어지게 연속적으로 또는 간헐적으로 전진시켜 경화된 조성물로부터 3D-프린팅된 물품을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0234] 3D 물품이 프린팅된 후, 이는 하나 이상의 후-가공 단계를 거칠 수 있다. 후-가공 단계는 임의의 프린팅된 지지체 구조를 제거하는 단계, 물 및/또는 유기 용매로 세척하여 잔류 수지를 제거하는 단계, 및 동시에 또는 순차적으로 열 처리 및/또는 화학 방사선을 이용한 후-경화시키는 단계 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 후-가공 단계는 새로 프린팅된 물품을 이의 의도된 적용에 사용될 준비가 된 완성된 기능성 물품으로 변형시키는 데 사용될 수 있다.
- [0235] 본 발명의 공정으로 수득된 경화된 생성물 및 3D-프린팅된 물품이 이후 본원에 기재된다.
- [0236] 경화된 생성물, 3D-프린팅된 물품
- [0237] 본 발명의 경화된 생성물은 본 발명의 조성물을 경화시킴으로써 또는 본 발명의 공정에 따라 수득된다.
- [0238] 경화된 생성물은 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물품 또는 3D-프린팅된 물품일 수 있다. 특히, 경화된 생성물은 3D-프린팅된 물품일 수 있다.
- [0239] 용도
- [0240] 본 발명의 알콕실화된 지환족 에폭사이드는 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물품 또는 3D-프린팅된 물품, 특히 3D-프린팅된 물품을 수득하는데 사용될 수 있다.
- [0241] 본 명세서 내에서, 구현에는 명확하고 간결한 명세서가 작성될 수 있는 방식으로 설명되었지만, 구현에는 본 발명을 벗어나지 않고 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것으로 의도되고 이해될 것이다. 예를 들어, 본원에 기재된 모든 바람직한 특징은 본원에 기재된 본 발명의 모든 양태에 적용 가능하다는 것이 이해될 것이다.
- [0242] 일부 구현예에서, 본원의 본 발명은 본 발명의 기본적인 신규한 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 해석될 수 있다. 또한, 일부 구현예에서, 본 발명은 본원에 명시되지 않은 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0243] 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 본원에 예시되고 설명되지만, 본 발명은 기재된 세부사항으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 오히려, 청구범위의 등가물의 범주 및 범위 내에서 그리고 본 발명에서 벗어나지 않고 세부사항에서 다양한 변형이 이루어질 수 있다.
- [0244] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예로 예시된다.
- [0245] 실시예
- [0246] 물질

[0247] 실시예에 사용된 모든 물질은 달리 명시되지 않는 한 Sigma-Aldrich Company Ltd. 및 Tokyo Chemical Industry Ltd.와 같은 표준 상업적 공급원으로부터 용이하게 입수 가능하다. 폴리올 R3215, 폴리올 4360 및 폴리올 R6405는 Perstorp AB로부터 입수 가능하다.

[0248] 실시예 1: 폴리올 R3215로부터 유래된 트리에폭사이드(E1)의 합성

[0249] 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드의 합성



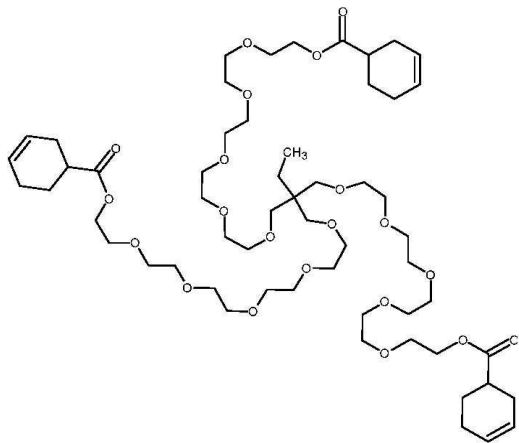
[0250]

[0251] 3-사이클로헥센-1-카복실산(400.0 g, 3.1708 mol)을 질소 하에 클로로포름(1870 mL)에 용해시키고, N,N-디메틸포름아미드(10 mL)를 첨가하였다.

[0252] 교반된 반응 혼합물에 티오닐 클로라이드(456.0g; 3.8329 mol)를 7시간에 걸쳐 첨가하였다. HCl 및 SO₂ 가스가 발생되었으며, 내부 온도를 첨가 동안 15 내지 22℃로 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 반응 혼합물을 질소 하에 20℃에서 18시간 동안 교반하였다. 이어서, 클로로포름, DMF 및 미반응 티오닐 클로라이드를 진공에서 제거하였다. 이후 얻은 황색 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다(30 mbar, 30℃). 임의의 침전된 백색 고체를 여과에 의해 제거하였다. 이는 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드(451.5 g; 이론치의 98.5%)를 제공하였다.

[0253] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.70 (m, 2H), 3.04-2.97 (m, 1H), 2.46-2.29 (m, 2H), 2.22-2.07 (m, 3H), 1.87-1.76 (m, 1H).

[0254] 폴리올 R3215로부터 유래된 트리알켄의 합성



[0255]

[0256] 반응 용기에 폴리올 R3215(100.0 g; 125.8 mmol)을 충전하고, 물질을 진공 하에 교반하면서 건조시켰다(20 mbar, 75℃, 3시간). 이어서, 반응 용기를 20℃로 냉각시키고, 질소로 플러싱하고, 디클로로메탄(500 mL) 및 트리에틸아민(50.91 g, 503.1 mmol)을 충전하였다.

[0257] 이후, 투명한 용액을 빙수로 5℃로 냉각시키고, 내부 온도를 5℃로 유지하면서 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드(78.4 g, 542 mmol)를 40분에 걸쳐 첨가하였다(반응은 발열성임). 이어서, 탁한 반응 혼합물을 2 시간에 걸쳐 20℃로 가온시키고, 이 온도에서 추가로 18 시간 동안 교반하였다.

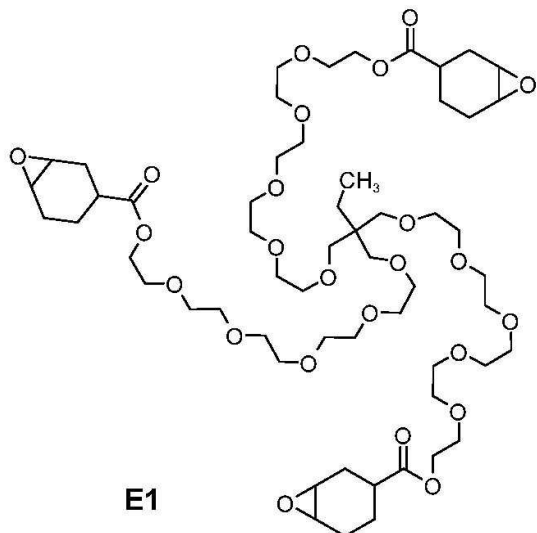
[0258] 이어서, 반응 혼합물을 물(1000 mL) 중의 탄산수소나트륨(100 g)의 용액에 충전하고, 20℃에서 6시간 동안 빠르게 교반하였다. 유기 상을 분리하고 물(2 x 350 mL)로 추출하였다. 유기상을 수집하고 모든 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다.

[0259] 이후, 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다(30 mbar, 50℃). 이는 요망되는 트리알켄 생성물

(147.6 g)을 제공하였다.

[0260] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 5.68 (m, 6H), 4.25 (m, 6H), 3.71-3.53 (m, 54H), 3.32 (m, 6H), 2.63-2.54 (m, 3H), 2.39-1.95 (m, 15H), 1.75-1.63 (m, 3H), 1.45-1.36 (m, 2H), 0.87-0.81 (m, 3H).

[0261] 폴리올 R3215로부터 유래된 트리에폭사이드(E1)의 합성



[0262]

[0263] 반응 용기에 폴리올 R3215 트리알켄(147.6 g, 131.9 mmol)을 충전하고, 디클로로메탄(1100 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 3℃의 내부 온도로 냉각시켰다. 3-클로로페벤조산(73.5% 활성, 99.1 g, 422.1 mmol)을 내부 온도를 3 내지 4℃로 유지하면서, 격렬한 교반과 함께 5시간에 걸쳐 첨가하였다. 탁한 혼합물을 18 시간 동안 격렬하게 교반하고, 20℃로 가온되게 하였다.

[0264] 이어서, 반응 덩어리를 여과하고 백색 고체를 디클로로메탄(2 x 50 mL)으로 세척하였다. 수득된 여액에 물(500 mL) 중 소듐 설페이트(50 g)의 용액을 첨가하고, 2상 혼합물을 60분 동안 교반하였다. 혼합물을 상 분리하고, 유기 상을 물(750 mL) 중 탄산수소나트륨(83.6 g)의 용액으로 세척한 다음, 물(2 x 500 mL)로 세척하였다.

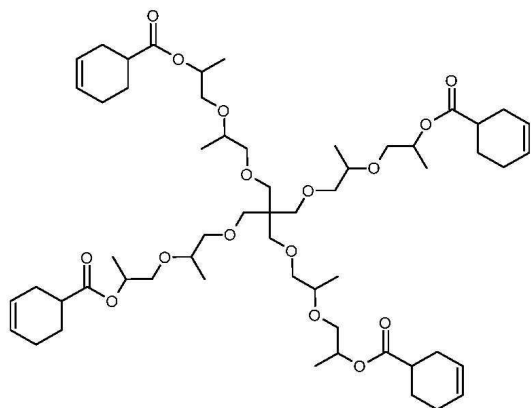
[0265] 혼합물을 18 시간 동안 상 분리되도록 하고, 유기 상을 수집하고, 소듐 설페이트(100 g)로 건조시키고, 여과하였다. 여액을 진공에서 농축시키고, 이어서 액체 생성물을 일정한 중량(30 mbar, 35℃)으로 건조시켰다.

[0266] 이는 요망되는 트리에폭사이드 생성물 E1(141.5 g, 이론치의 91.9%)을 제공하였다.

[0267] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 4.22 (m, 6H), 3.80-3.54 (m, 54H), 3.31 (m, 6H), 3.25-3.14 (m, 6H), 2.58-2.50 (m, 3H), 2.32-1.88 (m, 12H), 1.82-1.74 (m, 3H), 1.68-1.56 (m, 2H), 1.48-1.35 (m, 3H), 0.86-0.81 (m, 3H).

[0268] FT-IR (ATR, 순수): 2866 (m), 1729 (s), 1303 (m), 1254 (m), 1232 (m), 1173 (m), 1099 (vs), 1061 (m), 991 (m), 973 (m), 938 (m), 873 (m), 796 (m).

[0269] 실시예 2: 폴리올 4360으로부터 유래된 테트라에폭사이드(E2)의 합성

[0270] 폴리올 4360으로부터 유래된 테트라알켄의 합성

[0271]

[0272] 반응 용기에 폴리올 4360(99.0 g, 157.1 mmol)을 충전하고, 물질을 진공 하에 교반하면서 건조시켰다(20 mbar, 75℃, 3 시간). 이어서, 반응 용기를 20℃로 냉각시키고, 질소로 플러싱하고, 디클로로메탄(500 mL) 및 트리에틸아민(82 g, 810 mmol)을 충전하였다.

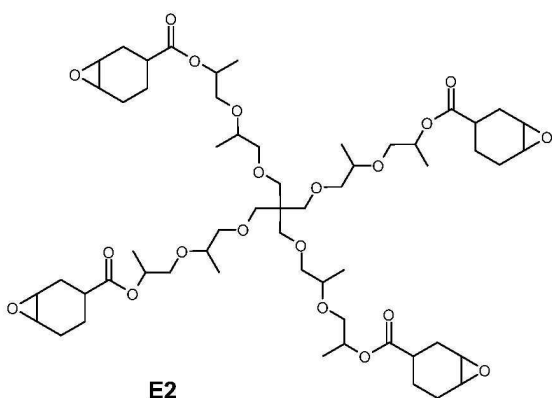
[0273] 이후, 투명한 용액을 빙수로 5℃로 냉각시키고, 내부 온도를 5 내지 10℃로 유지하면서 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드(100.0 g, 691.5 mmol)를 50분에 걸쳐 첨가하였다(반응은 발열성임). 이어서, 탁한 반응 혼합물을 2 시간에 걸쳐 20℃로 가온시키고, 이 온도에서 추가로 18 시간 동안 교반하였다.

[0274] 이어서, 반응 혼합물을 물(1000 mL) 중 탄산수소나트륨(50 g)의 용액에 충전하고, 20℃에서 1 시간 동안 빠르게 교반하였다.

[0275] 유기 상을 분리하고 물(350 mL)로 추출한 다음, 다시 물(500 mL) 중 탄산수소나트륨(25 g)의 용액 및 마지막으로 물(400 mL)로 추출하였다.

[0276] 유기상을 수집하고 모든 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다. 이후, 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다(30 mbar, 50℃). 이는 요망되는 테트라알켄 생성물(178.7 g)을 제공하였다.

[0277] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 5.68 (m, 8H), 5.08-5.00 (m, 4H), 3.59-3.23 (m, 28H), 2.58-2.49 (m, 4H), 2.25-1.96 (m, 20H), 1.72-1.62 (m, 4H), 1.23-1.10 (m, 24H).

[0278] 폴리올 4360으로부터 유래된 테트라에폭사이드(E2)의 합성

[0279]

[0280] 반응 용기에 폴리올 4360 테트라알켄(178.7 g, 168.2 mmol)을 충전하고, 디클로로메탄(1250 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2℃의 내부 온도로 냉각시켰다. 3-클로로퍼벤조산(72.0% 활성, 169.3g, 706.3 mmol)을 내부 온도를 3 내지 4℃로 유지하면서 격렬한 교반과 함께 5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 탁한 혼합물을 18 시간 동안 격렬하게 교반하고, 20℃로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 덩어리를 여과하고 백색 고체를 디클로로메탄(2 x 50 mL)으로 세척하였다. 수득된 여액에 물(500 mL) 중 소듐 설페이트(50 g)의 용액을 첨가하고, 2상 혼합물을 60분 동안 교반하였다. 혼합물을 상 분리하고, 유기 상을 물(500 mL) 중 탄산수소나트륨(50 g) 및 아소듐 설페이트(21 g)의 용액으로 세척한 다음, 물(2 x 500 mL)로 세척하였다.

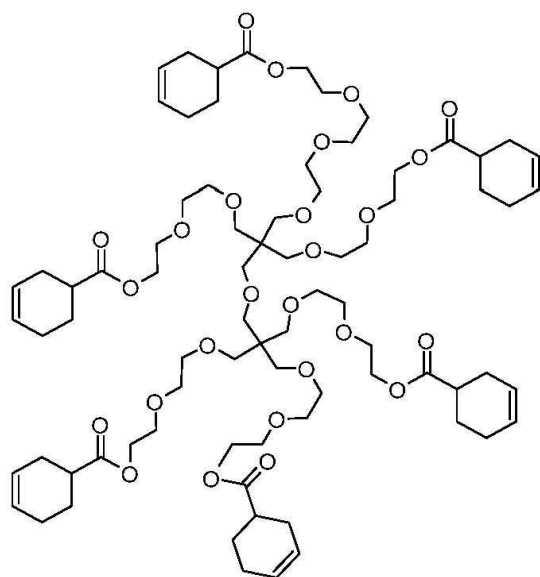
[0281] 혼합물을 18 시간 동안 상 분리되도록 하고, 유기 상을 수집하고, 소듐 설페이트(220 g)로 건조시키고, 여과하였다. 여액을 진공에서 농축시키고, 이어서 액체 생성물을 일정한 중량(30 mbar, 35℃)으로 건조시켰다. 이는 요망되는 테트라에폭사이드 생성물 E2(180.6 g, 이론치의 95.3%)을 제공하였다.

[0282] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 5.08-4.97 (m, 4H), 3.59-3.10 (m, 36H), 2.54-2.45 (m, 4H), 2.30-1.35 (m, 24H), 1.25-1.06 (m, 24H).

[0283] FT-IR (ATR, 순수): 2976 (w), 2933 (w), 2871 (w), 1726 (vs), 1376 (m), 1304 (m), 1255 (m), 1231 (m), 1174 (s), 1144 (m), 1100 (vs), 1006 (m), 989 (m), 974 (m), 935 (m), 905 (m), 859 (m), 796 (m), 785 (m).

[0284] 실시예 3: 폴리올 R6405로부터 유래된 헥사에폭사이드(E3)의 합성

[0285] 폴리올 R6405로부터 유래된 헥사알켄의 합성



[0286]

[0287] 반응 용기에 Polyol R6405(385.0 g, 465.5 mmol)를 충전하고, 물질을 교반하면서 진공 하에 건조시켰다(20 mbar, 80℃, 2.5 시간). 이어서, 반응 용기를 20℃로 냉각시키고, 질소로 플러싱하고, 디클로로메탄(2500 mL) 및 트리에틸아민(353.3 g, 3.4915 mol)을 충전하였다. 이후, 투명한 용액을 빙수로 12℃로 냉각시키고, 내부 온도를 12 내지 15℃로 유지하면서 사이클로헥스-3-엔-1-카보닐 클로라이드(445.0 g, 3.077 mol)을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다(반응은 발열성임). 이어서, 탁한 반응 혼합물을 2 시간에 걸쳐 20℃로 가온시키고, 이 온도에서 추가로 18 시간 동안 교반하였다.

[0288] 이어서, 반응 혼합물을 물(2300 mL) 중 탄산수소나트륨(205 g)의 용액에 충전하고, 20℃에서 4 시간 동안 빠르게 교반하였다. 유기 상을 분리하고 물(3 x 1500 mL)로 추출하였다.

[0289] 유기상을 수집하고 모든 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다. 이후, 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다(30 mbar, 50℃). 이는 요망되는 헥사알켄 생성물(701.6g)을 제공하였다.

[0290] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 5.68 (m, 12H), 4.29-4.06 (m, 12H), 3.71-3.35 (m, 56H), 2.63-2.52 (m, 6H), 2.27-2.22 (m, 12H), 2.14-1.96 (m, 18H), 1.74-1.62 (m, 6H).

[0291] FT-IR (ATR, 순수): 3025 (w), 2869 (m), 1729 (vs), 1303 (m), 1288 (m), 1247 (m), 1222 (s), 1166 (s), 1099 (vs), 1064 (s), 1039 (s), 952 (m), 919 (m), 878 (m), 650 (s).

[0292] 직접 에스테르화에 의한 폴리올 R6405로부터 유래된 헥사알켄의 합성

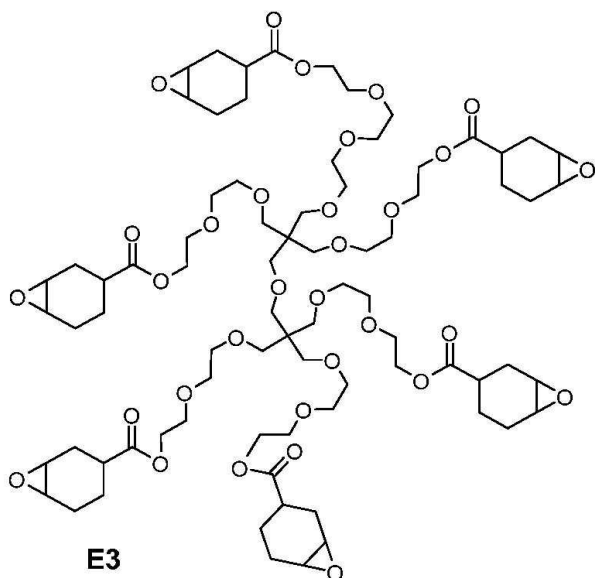
[0293] 페르스트로프 폴리올 R6405(515.2 g, 622.97 mmol), 3-사이클로헥센-1-카복실산(565.8 g, 4.485 mol) 및 톨루엔(2500 mL)을 응축기 및 Dean-Stark 트랩이 장착된 반응 용기에서 합하였다. 반응 용기를 질소로 플러싱하고, 메탄설폰산(4.2 g)을 교반하면서 첨가하고, 반응 혼합물을 가열 환류시켰다(내부 온도 114 내지 116℃).

[0294] 16.5 시간에 걸쳐 공비 증류에 의해 반응물로부터 물을 제거하였다(수집된 임의의 톨루엔이 대체됨). 반응 혼합물을 20℃로 냉각시키고, 물(1500 mL) 중 탄산수소나트륨(100 g)의 용액으로 추출하였다. 추가의 톨루엔(1000 mL) 및 물(400 mL)을 첨가하고 혼합물을 상 분리시켰다. 유기 상을 분리하고 1% 수성 탄산수소나트륨(2 x 1000 mL), 이어서 물(2 x 750 mL)로 세척하였다.

[0295] 유기상을 수집하고 모든 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다.

[0296] 이후, 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다(12 mbar, 55℃). 이는 요망되는 헥사알켄 생성물(933.5g)을 제공하였다.

[0297] 폴리올 R6405로부터 유래된 헥사에폭사이드(E3)의 합성



[0298]

[0299] 반응 용기에 폴리올 R6405 헥사알켄(500.0 g, 338.75 mmol)을 충전하고, 디클로로메탄(2500 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 6℃의 내부 온도로 냉각시키고, 내부 온도를 4 내지 6℃로 유지하면서 격렬한 교반과 함께 5시간에 걸쳐 3-클로로퍼벤조산(70.2% 활성, 532.96 g, 2.168 mol)을 첨가하였다. 탁한 혼합물을 18 시간 동안 격렬하게 교반하고, 20℃로 가온되게 하였다. 이어서, 반응 덩어리를 여과하고 백색 고체를 디클로로메탄(350 mL)으로 세척하였다. 수득된 여액에 물(1500 mL) 중 소듐 설파이트(100 g)의 용액을 첨가하고, 2상 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 상 분리하고 유기 상을 물(2 x 500 mL)로 세척하였다. 유기상을 수집하고 모든 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다.

[0300] 이후, 액체 생성물을 진공에서 일정한 중량으로 건조시킨다(30 mbar, 40℃). 이는 요망되는 헥사에폭사이드 생성물 E3(492.1 g, 이론치의 92.5%)을 제공하였다.

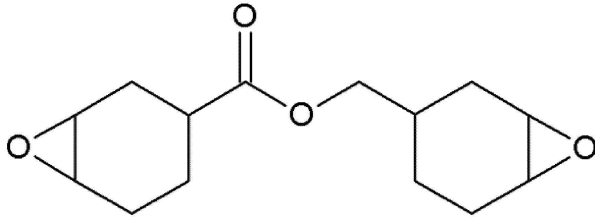
[0301] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 4.21-4.00 (m, 12H), 3.66-3.30 (m, 56H), 3.21-3.09 (m, 12H), 2.54-2.43 (m, 3H), 2.27-1.31 (m, 39H).

[0302] FT-IR (ATR, 순수): 2868 (m), 1727 (vs), 1305 (m), 1255 (m), 1231 (m), 1215 (m), 1173 (s), 1100 (vs), 1058 (s), 1015 (m), 991 (m), 974 (m), 936 (m), 904 (m), 874 (m), 859 (m), 837 (m), 796 (m), 786 (m).

[0303] 비교 실시예 1

[0304] 비교를 위해, 상업적으로 입수 가능한 에폭시 수지 UviCure S105E 및 옥세탄 UviCure S130(Sartomer로부터 입수 가능)을 사용하였다.

[0305] UviCure® S105로서 판매되는 이작용성 지환족 에폭사이드는 하기 구조를 갖는다:



[0306]

[0307] 실시예 4: 경화 실험

[0308] 하기 실시예는 본 발명의 에폭시 수지의 UV 경화 속도를 예시한다. 하기 모든 경화 시험에 대해, 광개시제 SpeedCure 938(Sartomer)을 사용하였다.

[0309] 벨트 속도 15 m/분 및 50% 램프 강도(1 패스에 대한 UV 선량: UVV: 58 mJ/cm², UVA: 108 mJ/cm², UVB: 108 mJ/cm², UVC: 20 mJ/cm²)로 벨트 경화 기기(Jenton International Ltd., 모델# JA2000VPXI-0000)를 사용하여 Hg 램프 하에 100 μm 필름 두께로 포물레이션을 경화시켰다. 사용된 기제는 표준 흑백 종이(Leneta 형태 3N-31)였다. Brookfield 점도계(스핀들 No. 31, 25℃)에서 점도 측정을 수행하였다.

[0310] 각각의 시험된 에폭시 수지 E1, E2 또는 E3을 0 내지 100 wt%의 상이한 중량비로 UviCure S130과 혼합하였다. UviCure S105E 및 UviCure S130의 혼합물에 대해 취득된 데이터를 대조군으로 사용하였다. 광개시제 SpeedCure 938(Sartomer)을 시험된 수지 혼합물에서 1 중량%의 로딩으로 사용하였다.

[0311] 경화 속도는 표면 경화된 '무점착(tack-free)'(TF) 코팅(가볍게 만졌을 때 코팅 표면이 더 이상 끈적끈적하게 느끼지 않는 경우 결정됨) 또는 '엄지손가락 비틀기' 테스트('thumb-twist' test)(TT)로 결정된 심도 경화(즉, 엄지손가락을 비틀면서 코팅 위에 단단히 눌렀을 때 눈에 보이는 표시가 생기지 않을 때까지)을 제공하는 데 필요한 램프 아래 통과 횟수로 평가하였다.

[0312] ASTM D4752에 따라 MEK 이중 마찰 시험을 사용하여 경화된 샘플에 대해 내용매성을 시험하였다.

[0313] 결과는 표 1, 2, 3 및 4에 제공된다.

[0314] 표 1

실시예 1: 트리에폭사이드 E1 (중량%)	UviCure S130(wt%)	점도(cP)	표면 경화 (# 통과)	심도 경화 (# 통과)	MEK 이중 문지름
100	0	950	-	-	-
90	10	550	15	13	2
80	20	375	12	9	5
70	30	238	9	7	8
60	40	170	7	6	10
50	50	115	15	5	8
40	60	82	경화 없음	7	-
30	70	60	경화 없음	경화 없음	-
20	80	43	-	-	-
0	100	25	-	-	-

[0315]

[0316] 표 2

실시예 2: 테트라에폭사이드 E2 (중량%)	UviCure S130(wt%)	점도(cP)	표면 경화 (# 통과)	심도 경화 (# 통과)	MEK 이중 문지름
100	0	4900	-	-	-
90	10	1700	3	5	8
80	20	800	2	3	40
70	30	412	1	3	100
60	40	230	1	3	50
50	50	140	2	3	45
40	60	90	2	3	10
30	70	60	3	6	10
20	80	43	경화 없음	경화 없음	-
0	100	25	-	-	-

[0317]

[0318] 표 3

실시예 3: 헥사폭사이드 E3 (중량%)	UviCure S130(wt%)	점도(cP)	표면 경화 (# 통과)	심도 경화 (# 통과)	MEK 이중 문지름
100	0	3600	-	-	-
90	10	1475	5	6	50
80	20	750	3	4	>100
70	30	400	2	3	>100
60	40	258	2	3	70
50	50	187	1	2	60
40	60	95	2	3	32
30	70	65	3	5	8
20	80	45	경화 없음	경화 없음	-
0	100	25	-	-	-

[0319]

[0320] 표 4

비교 실시예 1: UviCure S105E(wt%)	UviCure S130(wt%)	점도(cP)	표면 경화 (# 통과)	심도 경화 (# 통과)	MEK 이중 문지름
100	0	250	3	6	2
90	10	160	2	3	1
80	20	110	1	2	3
70	30	80	1	2	5
60	40	65	1	2	8
50	50	50	1	2	6
40	60	45	1	2	7
30	70	40	2	3	6
20	80	35	경화 없음	경화 없음	-
0	100	25	-	-	-

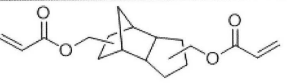
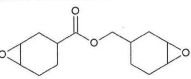
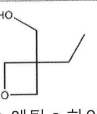
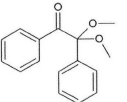
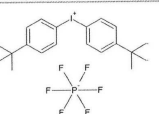
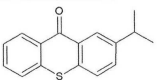
[0321]

[0322] 실시예 5: (메트)아크릴레이트의 존재 하의 알콕실화된 지환족 에폭사이드의 중합

[0323] 물질

[0324] 실시예에서 사용된 물질의 목록은 하기 표에 상세히 설명되어 있다.

[0325] 표 5

물질	조성물	공급업체
SR833	 트리사이클로[5.2.1.0 ² ,6]데칸디메탄올 디아크릴레이트	Sartomer
Uvicure S105(ECC)	 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트	Sartomer
Uvicure S130 (OXT)	 3-에틸-3-하이드록시메틸-옥세탄	Sartomer
Speedcure BKL	 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온	Sartomer
Speedcure 938	 비스(4-3 차-부틸페닐)아이오도늄 헥사플루오로포스페이트	Sartomer
Speedcure ITX	 2-이소프로필-9H-티오잔텐-9-온	Sartomer

[0326]

[0327] 포물레이션 및 결과

[0328] 하기 표에 열거된 성분으로 포물레이션을 제조하였다(양은 중량부로 표시됨).

[0329] 표 6A - 포블레이션 및 이의 특성의 요약

성분	비교 실시예 2A	실시예 4	실시예 5
SR833	65.00	65.00	65.00
UviCure S130	5.76	5.76	5.76
UviCure S105	23.04		11.52
실시예 3에 따른 헥사에폭사이드 E3		23.04	11.52
Speedcure BKL	2.00	2.00	2.00
Speedcure 938	4.00	4.00	4.00
Speedcure ITX	0.20	0.20	0.20
합계	100.00	100.00	100.00
점도(@ 25°C), cPs	102.5	220	180
인장 강도(MPa)	41.81	34.82	44.85
파단 신도(%)	1.83	3.36	2.58
영률(MPa)	2721	1717	2306
최대 하중(N)	328.3	247	341.2
파단시 에너지(J)	0.177	0.272	0.268
7일의 에이징 후 아크릴레이트 전환율(%)	81.18	85.36	85.3
7일의 에이징 후 에폭사이드 전환율(%)	83.41	84.7	83.48
25°C 저장 모듈러스, MPa *	3134	2906	3119
손실 계수 피크, °C *	80.59	39.88	59.77
탄젠트 델타 피크, °C *	110.45	65.61	81.75
최대 열 흐름(W/g)(365nm)	52.68	44.72	47.44
피크 시간(분)(365nm)	0.02	0.02	0.02
부피 수축률(%)	2.95	1.66	-

[0330]

[0331] * EnvisionTEC PCA 2000 경화 유닛에서 100% 강도에 의한 30°C에서의 후-경화된 얇은 인장 및 DMA 스트립 2 x 15분.

[0332] 표 6B - 포블레이션 및 이의 특성의 요약

성분	비교 실시예 2B	실시예 6	실시예 7
SR833	65.00	65.00	65.00
UviCure S130	5.76	5.76	5.76
UviCure S105	23.04	11.52	
실시예 1에 따른 헥사에폭사이드 E1		11.52	23.04
Speedcure BKL	2.00	2.00	2.00
Speedcure 938	4.00	4.00	4.00
Speedcure ITX	0.20	0.20	0.20
합계	100.00	100.00	100.00
점도(@ 25°C), cPs	102.5	150.0	195.0
인장 강도(MPa)	32.28	35.22	37.14
파단 신도(%)	1.99	3.41	3.73
영률(MPa) **	1996.83	1382.46	1467.93
최대 하중(N) **	224.9	282.46	263.9
파단시 에너지(J) **	0.133	0.263	0.297
7일의 에이징 후 아크릴레이트 전환율(%)	65.96	63.70	65.56
7일의 에이징 후 에폭사이드 전환율(%)	84.93	83.13	87.73
탄젠트 델타 피크, °C a	98.8	88.8	79.3

[0333]

[0334] ** Sprintray ProCure 경화 유닛에서 100% 강도에 의한 60°C에서의 후-경화된 얇은 인장 및 DMA 스트립 2 x 30분

[0335] 포블레이션의 제조

[0336] 표 6A 및 6B의 포블레이션을 하기와 같이 제조하였다:

[0337] 125 mL 갈색 호박색 유리 병에, 에폭사이드 및 옥세탄을 먼저 로딩한 다음, 광개시제를 로딩하였다. 각 샘플의

100g 혼합물을 백색 테이프로 뚜껑을 고정시켜 병에 밀봉하였다. 이후, 용액이 투명해질 때까지 3개의 유리 병을 약 2 시간 동안 65℃ 오븐에서 롤러 상에 놓았다.

[0338] 점도 측정

[0339] Brookfield DV-II+ Pro 점도계를 사용하여 점도 측정을 수행하였다. 표준 S18 크기의 스펀들을 사용하여 점도를 측정하였다. 30 내지 80%의 토크 %로 25℃에서 점도 판독값을 취하였다.

[0340] 355nm SLA Viper를 통한 얇은 스트립 샘플 프린팅

[0341] a. PET 필름(7.5" X 6.5"의 대략적인 크기)을 유리의 형상에 맞는 정사각형으로 절단하고(8" X 8"), PET 필름을 양면 테이프를 사용하여 유리에 부착하였다.

[0342] b. 비-점착성 물질(Rust-o-leum Never Wet Coat 1 Spray)을 PET 필름 상에 고르게 분무하였다.

[0343] c. 엘리베이터 위치를 2.1740으로 설정하기 위해 SLA Viper의 '엘리베이터 모션(elevator motion)'을 선택하였다.

[0344] d. 유리에 약 2 mL의 액체를 끌어당기기 위해 피펫을 사용하였다.

[0345] e. 필름의 제1 층을 적용하기 위해 코팅 어플리케이션의 5 μ m 면을 사용하였다.

[0346] f. 중간 E_c 및 D_p를 설정하고(3개의 포물레이션 모두에 대해 E_c = 65, D_p = 5), 프린팅을 시작하였다.

[0347] g. 제1 프린팅 층이 완료되면, 어플리케이션의 10 μ m 면을 사용하여 필름의 두 번째 5 μ m 층을 적용하였다.

[0348] h. 30 μ m 면이 사용될 때까지 프린팅 및 박막 적용을 반복하였다.

[0349] i. 따라서, 6개 층, 각 층당 5 μ m, 4" X 0.5" 녹색 얇은 스트립 3개, 35 mm X 12 mm DMA 스트립 1개가 프린트당 프린팅되었다.

[0350] j. 경화되지 않은 액체 수지를 배출시키고, IPA로 세척하고 공기 중에서 건조시켰다.

[0351] k. PET 필름에서 각각의 얇은 스트립을 조심스럽게 벗겨냈다.

[0352] l. 표 6A 및 6B에 상술된 조건에 따라 얇은 스트립을 후-경화시켰다.

[0353] m. 시험 전 적어도 7일 동안 23 $\pm$ 2℃ 및 50 $\pm$ 10% 상대 습도 조건에서 저장하였다.

[0354] 인장 시험

[0355] 인장 시험 고정구를 갖는 10 kN의 부하 용량을 갖는 Instron 5966을 사용하여 인장 특성을 측정하였다. 인장 특성을 위해 얇은 스트립을 제조하였다. 각 샘플에 대해 6개의 시편을 제조하고, 인장 시험을 위한 시험 속도를 5 mm/분으로 설정하였다. 시험은 ASTM D882 프로토콜에 따라 수행되었다. 결과는 표 6A 및 6B 및 도 1에 제시되어 있다.

[0356] DMA 시험

[0357] TA Instruments DMA Q800을 사용하여, 온도 범위에 걸쳐 각각의 경화된 DMA 스트립의 기계적 특성에서의 변화를 관찰하였다. 이 범위의 물질을 연구하기 위해, 1 Hz의 주파수로 -150℃ 내지 250℃에서 3℃/분으로 작동하는 DMA 프로그램을 사용하였다. 폴리머 거동의 변화를 이해하기 위해 생성된 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G'') 및 tan(델타) 곡선을 분석하였다. 결과는 표 6A 및 6B 및 도 2에 제시되어 있다.

[0358] FTIR 테스트

[0359] 감쇠 전반사(Attenuated Total Reflection)(ATR) 설정을 갖는 푸리에 변환 적외선(FTIR)을 사용하였다. 모든 중합 레이트(rate) 측정은 표준 DLaTGS 검출기가 장착된 Thermo Scientific의 Nicolet iS50 FT-IR 분광기를 사용하여 수행되었다. 측정을 위해, 한 방울의 액체 샘플을 ATR 결정의 중심에 배치하여 IR 스펙트럼을 수집한 후, 프린팅되고, 경화된 얇은 스트립의 평평한 표면을 ATR 결정 위에 프레싱하여 아크릴레이트 및 에폭시 둘 모두의 전환율 계산을 위한 새로운 IR 스펙트럼을 수집하였다. 측정은 약 1720 cm⁻¹의 기준 피크 아래의 면적에서 이루어졌으며; 약 1407 cm⁻¹에서의 아크릴레이트 피크 및 약 790 cm⁻¹에서의 에폭시 피크가 또한 측정되었다. 피크 면적은 기준선이 피크의 어느 한 면에서 흡광도 최소값에 접하도록 선택되는 기준선 기술을 사용하여 결정되었다. 이후, 피크 아래 및 기준선 위의 면적을 결정하였다. 액체 및 경화된 샘플에 대한 적분 한계는 동일하지

않지만 유사하며, 특히 기준 피크에 대해 그러하였다.

[0360] 기준 피크에 대한 아크릴레이트 또는 에폭시 피크 면적의 비율을 액체 및 경화된 샘플 둘 모두에 대해 결정하였다. 반응된 아크릴레이트 또는 에폭시의 백분율로 표현되는 경화도 또는 전환율을 하기 식으로부터 계산하였다:

[0361]
$$\text{전환율(\%)} = [(R_{liq} - R_c) \times 100] / R_{liq}$$

[0362] 여기서, R_{liq} 는 액체 샘플의 면적 비율이고, R_c 는 경화된 인장 스트립의 면적 비율이다. 생성된 아크릴레이트 및 에폭시 전환율을 상기 기재된 FTIR 방법을 사용하여 시험하였다. 결과는 표 6A 및 6B에 제시되어 있다.

[0363] LED-DSC 시험

[0364] 맞춤형 365 nm LED 램프 설정을 갖는 광시차 주사 열량측정법(DSC)을 사용하였다. 모든 광중합 레이트 측정은 TA Instruments로부터의 Q2000 DSC 유닛을 사용하여 수행되었다. DSC 유닛용 램프 홀더는 Digital Light Labs로부터의 365 nm 램프 Accucure ULM-2-365의 정확한 적합을 보장하기 위해 Arkema N3xtDimention® 가공 수지 N3D-TOUGH784로부터 맞춤화되고 인쇄될 수 있다. LED 광은 DSC 유닛의 "이벤트(Event)" 출구를 Accure Photo Rheometer Ultraviolet Illumination & Measurement System에 연결함으로써 자동으로 켜졌다. LED 광 노출은 Photo DSC 소프트웨어에서 "이벤트" 온(on) 또는 오프(off)를 사용하여 프로그래밍될 수 있지만, 광의 강도는 Accure Photo Rheometer Ultraviolet Illumination & Measurement System에서 사전 설정될 수 있다. 측정을 위해, 대략 5 mg의 액체 샘플을 T130522 DSC Tzero 팬의 중심에 놓고, 이를 50 mL/분 N_2 유량 및 45°C 하에 5분 동안 50 mW/cm²의 365nm LED 광에 노출시킴으로써 경화시켰다. 생성된 열 흐름(W/g) 곡선을 수집하여 최대 열 흐름 피크 값 및 최대 피크 시간을 분석하였다. 결과는 표 6A 및 6B 및 도 3에 제시되어 있다.

[0365] 부피 수축 시험

[0366] A. 포물레이션된 수지에 대한 밀도의 결정:

[0367] a. 수지의 포물레이션 및 혼합 후, 미리 칭량된 5 mL 또는 10 mL 부피의 플라스크에 이러한 수지를 표시까지 채웠다.

[0368] b. 전체 부피 플라스크를 칭량하고 포물레이션된 수지의 순 중량을 부피로 나누어 밀도를 계산하였다.

[0369] c. 이 단계를 3회 반복하고 포물레이션된 수지의 밀도로서 평균값을 취하였다(D로서, 단위: kg/L).

[0370] B. 수축율 측정 방법은 체적 원리를 기반으로 한다:

[0371] a. 특정 중량의 포물레이션된 수지(W1로서)를 사전-중량의 알루미늄 호일 칭량 보트에 조심스럽게 분산시켜 보트를 약 3 내지 5 mm의 높이로 채웠다.

[0372] 수지 내부에 갇힌 기포가 있는지 확인한다.

[0373] 호일 칭량 보트의 부피는 각각 약 1 mL로 제한된다. 이는 경화된 수지 조각이 부피 플라스크의 목을 통과할 수 있을 만큼 좁은 지 확인하기 위한 것이다.

[0374] b. 표면이 경화될 때까지 충분한 횟수로 수은 램프 조건에서 경화를 진행하였다.

[0375] c. 이어서, 완전 경화될 때까지 추가의 심도 경화를 위해 호일 보트를 60°C 오븐에 넣었다.

[0376] d. 호일 보트를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각될 때까지 기다린다.

[0377] e. 50 mL 또는 100 mL 부피 플라스크를 DI-물로 표시까지 채운다.

[0378] 호일을 벗겨내고 경화된 수지를 부피 플라스크에 담았다.

[0379] 수지는 완전히 침지되고 가라앉아야 한다. 플라스크 내부에 기포가 남아 있지 않도록 셰이킹한다.

[0380] f. 분석용 저울에 부피 플라스크를 올려놓고, 제로로 설정한다. 피펫을 사용하여 과량의 물을 빨아내고, 물의 부피를 표시선까지 다시 맞춘다. 전체 부피 플라스크에 대한 중량 손실을 기록한다(W2로서).

[0381] g. 각각의 수지 포물레이션에 대해 적어도 3회 반복이 필요하다.

[0382] 이어서, 부피 플라스크의 중량 손실을 물 부피로 얻기 위해 계산을 수행하였다. 계산된 물 부피는 시험 설계에 따른 경화된 수지의 최종 부피와 같아야 한다. 적용된 물 밀도는 0.998 kg/L @20°C이다.

[0383] C. 부피 수축률은 하기 식에 의해 계산된다:

[0384] 수축률 % = $((W1/D) - (W2/0.998))/(W1/D) \times 100\%$

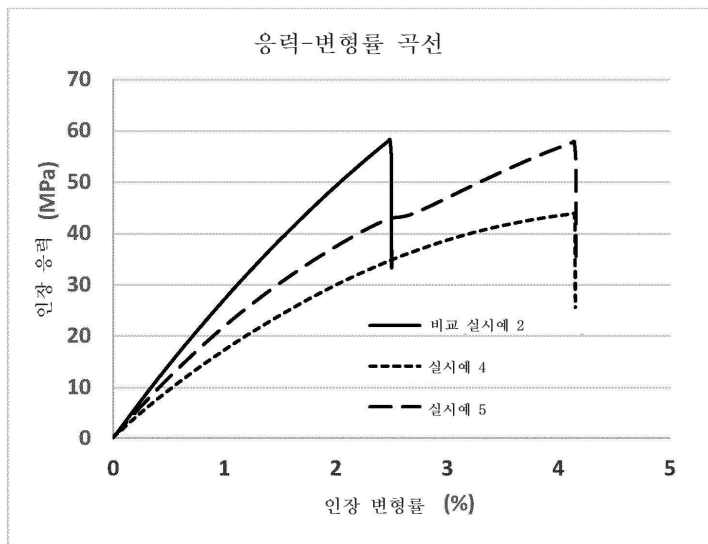
[0385] 시험 결과 및 논의

[0386] 하이브리드 시스템에서 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트(ECC)와 비교하면, 표 6A 결과는 본 발명에 따른 헥사-에폭사이드가 포물레이션의 점도를 약간 증가시키고, 도 1에 나타난 바와 같이 인장 인성을 개선하고, 도 2의 DMA 시험에서 유리 전이 온도를 낮추고, 도3의 LED-DSC 시험으로부터의 열 흐름에 의해 특징화되는 바와 같이 경화 속도를 늦춘다는 것을 보여주었다.

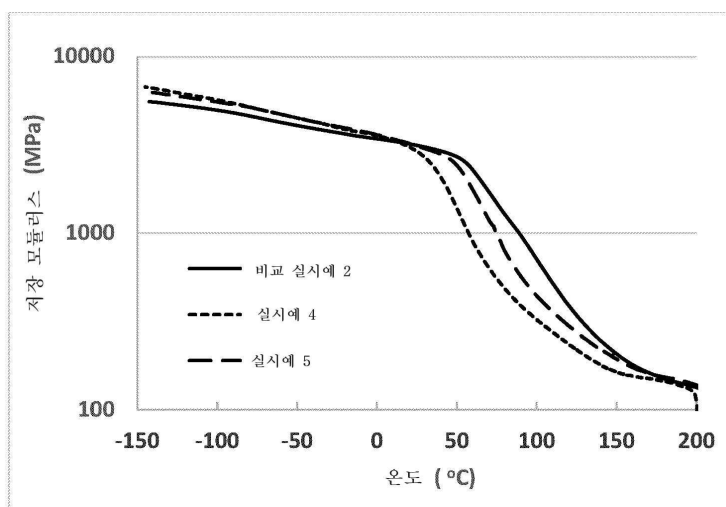
[0387] 하이브리드 시스템에서 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트(ECC)와 비교하면, 표 6B 결과는 또한 본 발명에 따른 트리-에폭사이드가 포물레이션의 점도를 약간 증가시키고, 인장 인성을 개선하고, DMA 시험에 의해 특징화되는 바와 같이 유리 전이 온도를 낮춘다는 것을 보여주었다.

도면

도면1



도면2



도면3

