	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0068009 (43) 공개일자 2012년06월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 79/04 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01) C07D 233/58 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(21) 출원번호 10-2012-7007829	(22) 출원일자(국제) 2010년08월26일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 왕 이중 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 옥스만 조엘 디 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년03월27일	(86) 국제출원번호 PCT/US2010/046720	(74) 대리인 김영, 양영준
(87) 국제공개번호 WO 2011/025847 국제공개일자 2011년03월03일	(30) 우선권주장 61/237,992 2009년08월28일 미국(US) (뒷면에 계속)	

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 **중합성 이온성 액체 혼합물을 포함하는 조성물 및 물품, 및 경화 방법**

(57) 요약

본 발명에는 적어도 하나의 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 이온성 액체 및 적어도 하나의 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 혼합물을 포함하는 경화성 조성물이 기재되어 있다. 중합성 이온성 액체는 공기 대 질소 경화 발열 비가 적어도 0.70인 것을 특징으로 한다. 또한 물품 및 상기 경화성 조성물로부터 물품을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 비-중합성 치환된 이미다졸류 양이온 기 및 중합성 설포네이트 음이온을 포함하는 1작용성 중합성 이온성 액체가 또한 기재되어 있다.

(72) 발명자

크렙스키 래리 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

주 페이왕

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

레완도우스키 케빈 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

홈스 브라이언 엔

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

세버런스 리차드 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

룰 조셉 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

클룬 토마스 피

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(30) 우선권주장

61/289,169 2009년12월22일 미국(US)

61/360,185 2010년06월30일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

공기 대 질소 경화 발열 비(air to nitrogen curing exotherm ratio)가 적어도 0.70인 적어도 하나의 중합성 이온성 액체, 및 적어도 하나의 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 적어도 2개의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 다작용성 중합성 이온성 액체인 경화성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 1작용성 중합성 이온성 액체를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 공기 대 질소 경화 발열 비가 적어도 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 또는 0.95인 경화성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 다른 에틸렌계 불포화 단량체(들), 올리고머(들), 또는 중합체(들)는 공기 대 질소 경화 발열 비가 0.50 이하인 경화성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 공기 대 질소 경화 발열 비가 0.50 이하인 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체는 총 유기 수지 조성물의 적어도 25 중량%의 양으로 존재하는 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 공기 대 질소 경화 발열 비가 0.50 이하인 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체는 총 유기 수지 조성물의 약 65 중량% 이하의 양으로 존재하는 경화성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 경화성 조성물의 약 35 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는 경화성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제가 존재하지 않는 경화성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 무기 나노입자를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 광개시제를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 치환된 암모늄 양이온성 기를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 설포네이트 음이온을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 음이온, 양이온성 기, 및 양이온에 결합된 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 중합성 기가 각각 2개의 비-알킬렌 연결 기를 통해 결합되어 있는 양이온성 기, 및 음이온을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, 연결 기는 헤테로원자를 독립적으로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 연결 기는 산소 또는 질소를 독립적으로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 연결 기는 우레탄 연결, 에스테르 연결, 또는 이들의 조합을 독립적으로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 중합성 음이온을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 중합성 음이온 및 중합성 양이온을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제14항 및 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 이온성 액체는 방향족 카르복실레이트 음이온을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 양이온은 자유-라디칼 중합성 기를 포함하고, 음이온은 자유-라디칼 중합성 기를 포함하지 않는 경화성 조성물.

청구항 25

제23항에 있어서, 음이온은 자유-라디칼 중합성 기를 포함하고, 양이온은 자유-라디칼 중합성 기를 포함하지 않는 경화성 조성물.

청구항 26

제23항에 있어서, 음이온 및 양이온 각각은 적어도 하나의 자유-라디칼 중합성 기를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 27

제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 양이온은 치환된 암모늄, 포스포늄, 이미다졸륨 양이온인 경화

성 조성물.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화된 조성물을 포함하는 물품.

청구항 29

기관, 및 기관의 표면 상에 배치된 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화된 코팅 조성물을 포함하는 물품.

청구항 30

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화성 조성물을 제공하는 단계;

주형과 접촉된 경화성 조성물을 캐스팅하는 단계; 및

조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 31

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화성 조성물을 제공하는 단계;

조성물을 기관에 적용하는 단계; 및

조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 경화성 조성물의 코팅 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 프라이머를 기관에 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 프라이머는 중합성 이온성 액체를 포함하는 방법.

청구항 34

제30항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 공기 중에서 경화되는 방법.

청구항 35

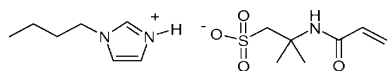
비-중합성 치환된 이미다졸륨 양이온성 기 및 중합성 설포네이트 음이온을 포함하는 1작용성 중합성 이온성 액체.

청구항 36

제35항에 있어서, 중합성 설포네이트 음이온은 비-플루오르화된 것인 1작용성 중합성 이온성 액체.

청구항 37

제36항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 1작용성 중합성 이온성 액체:



명세서

배경 기술

이온성 액체 (IL)는 약하게 배위되어 있는 양이온 및 음이온의 염이다. 이온성 성분 중 적어도 하나는 유기 물이고, 이온 중 하나는 비편재화된 전하를 갖는다. 이것은 안정한 결정 격자의 형성을 방지하여, 이러한 물질이 종종 실온에서 적어도 정의상으로는 100℃ 미만에서 액체로 존재하도록 한다. 예를 들어, 전형적인 이온성 염인 염화나트륨은 융점이 약 800℃이지만, 이온성 액체인 N-메틸이미다졸륨 클로라이드는 융점이 약 75℃이다.

[0002] 이온성 액체는 전형적으로 무기 음이온과 짝지워진 유기 양이온, 예컨대 치환된 암모늄 또는 질소-함유 헤테로사이클, 예컨대 치환된 이미다졸륨을 포함한다. 그러나, 양이온 및 음이온이 유기물인 화학종이 또한 기재되어 있다. 이온성 액체가 적어도 하나의 중합성 기를 포함하는 경우, 이러한 이온성 액체는 중합성 이온성 액체 ("PIL")이다.

발명의 내용

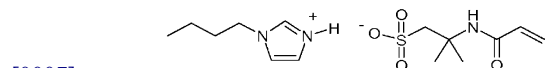
과제의 해결 수단

[0003] 본 발명에는 적어도 하나의 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 이온성 액체 및 적어도 하나의 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 혼합물을 포함하는 경화성 조성물이 기재되어 있다. 중합성 이온성 액체는 공기 대 질소 경화 발열 비(air to nitrogen curing exotherm ratio)가 적어도 0.70인 것을 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 중합성 이온성 액체의 공기 대 질소 경화 발열 비는 적어도 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 또는 0.95이다. 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체는 전형적으로 실질적으로 보다 작은, 예를 들어, 약 0.50 이하의 공기 대 질소 경화 발열 비를 갖는다. 경화성 조성물은 전형적으로 개시제, 예컨대 광개시제를 포함한다.

[0004] 중합성 이온성 액체의 존재는 기체, 예컨대 질소에 불활성이지 않은, 특히 산소 (예를 들어, 공기)의 존재 하에서 조성물의 경화 또는 산소 불투과성 필름 사이에서 경화를 향상시킨다. 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 존재는 예컨대 저장 동안 의도하지 않은 중합을 저해함으로써 중합성 이온성 액체의 안정성을 향상시킬 수 있다. 중합성 이온성 액체의 존재는 또한 중합성 조성물의 경화 속도를 향상시킬 수 있고/있거나, 감소된 양의 개시제를 필요로 할 수 있고/있거나 산소의 존재하에서 효과적으로 경화되는 동안 감소된 광 강도를 필요로 할 수 있다. 이는 보다 빠르고, 가격이 싼 조성물 및 공정으로 경화된 (예를 들어, 코팅) 물질을 제공할 수 있다.

[0005] 일부 바람직한 실시양태에서, 경화성 조성물은 선택적으로 1작용성 중합성 이온성 액체와 조합으로, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 다작용성 중합성 이온성 액체를 포함한다. 일 바람직한 다작용성 중합성 이온성 액체는 각각 2가의 비-알킬렌 연결 기를 통해 양이온성 기에 결합되어 있는 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 다른 바람직한 다작용성 중합성 이온성 액체는 중합성 음이온 및 중합성 양이온을 포함한다. 일 실시양태에서, 중합성 양이온은 방향족 잔기를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 중합성 음이온은 방향족 잔기, 예컨대 방향족 카르복실레이트 음이온을 포함한다.

[0006] 또다른 실시양태에서, 비-중합성 이미다졸륨 양이온 및 (예를 들어, 비-플루오르화) 설포네이트 음이온을 포함하는 1작용성 중합성 이온성 액체, 예컨대



[0008] 가 기재되어 있다.

[0009] 다른 실시양태에서, 물품, 예컨대 기관 및 기관의 표면 상에 본 발명에 기재된 조성물의 경화된 코팅을 포함하는 코팅된 기관이 기재되어 있다.

[0010] 다른 실시양태에서, 본 발명에 기재된 경화성 조성물로부터 물품을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, "고화성(hardenable)"은 가열하여 중합 및/또는 가교결합을 유도하고/하거나; 화학 방사선으로 조사하여 중합 및/또는 가교결합을 유도하고/하거나; 하나 이상의 성분을 혼합하여 중합 및/또는 가교결합을 유도함으로써 경화 (예를 들어, 중합 또는 가교결합)될 수 있는 물질 또는 조성물을 서술하는 것이다. "혼합"은 예를 들어, 2개 이상의 부분을 배합하고 혼합함으로써 수행되어 균일한 조성물을 형성할 수 있다. 대안으로, 2개 이상의 부분은 (예를 들어, 자발적으로 또는 전단 응력의 적용 시에) 계면에서 서로 혼합되어 중합을 개시하는 분리 층으로서 제공될 수 있다.

[0012] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, "고화된"은 경화된 (예를 들어, 중합되거나 또는 가교결합된) 물질 또는 조성물을 나타낸다.

[0013] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이들의

조합물의 약칭이고; "(메트)아크릴릭"은 아크릴릭, 메타크릴릭, 또는 이들의 조합물의 약칭이고; "(메트)아크릴"은 아크릴, 메타크릴, 또는 이들의 조합물의 약칭이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형 용어, "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.

[0014] 달리 언급되지 않는 한, "알킬"은 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로헵틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

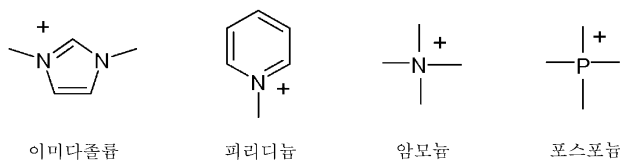
[0015] 달리 언급되지 않는 한, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함하며, 이때 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 나타내지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유하는 하이드로카르빌"의 부분집합이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0016] 달리 언급되지 않는 한, "방향족 기" 또는 "방향족 잔기"는 6 내지 18개의 고리 원자를 포함하며, 포화되거나 불포화될 수 있는 선택적인 융합 고리를 포함할 수 있다. 방향족 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 방향족 기는 선택적으로 1 내지 3개의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 또는 황을 포함할 수 있고, 융합 고리를 포함할 수 있다. 헤테로원자를 갖는 방향족 기의 예에는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티엔일, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 벤즈티아졸릴이 포함된다. 달리 언급되지 않는 한, 방향족 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0017] 또한, 본 명세서에서 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 설명은 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).

[0018] 본 발명에는 약하게 배위된 양이온 및 음이온을 포함하는 중합성 이온성 액체를 포함하는 다양한 경화성 조성물이 기재되어 있다. 이러한 중합성 이온성 액체는 융점 (T_m)이 약 100°C 미만이다. 조성물 중 용매 담체의 도움으로 또는 도움 없이, 본 발명에 기재된 다양한 중합성 조성물을 사용하기 쉽게 하기 위해서, 이러한 화합물의 융점은 보다 바람직하게는 약 60°C, 50°C, 40°C, 또는 30°C 미만이고, 가장 바람직하게는 약 25°C 미만이다. 융점이 25°C 미만인 중합성 이온성 액체는 주위 온도에서 액체이다. 중합성 이온성 액체의 분자량이 증가할수록, 점도는 증가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합성 이온성 액체의 분자량은 1000 g/몰 미만이다.

[0019] 오늘날 염으로도 공지된 적합한 양이온성 기에는 치환된 암모늄 염, 치환된 포스포늄 염, 치환된 피리디늄 염, 및 치환된 이미다졸륨 염이 포함된다. 이러한 오늘날 염의 양이온의 구조는 하기에 도시되어 있다:



[0020] 다른 양이온성 기에는 피라졸륨, 피롤리디늄, 및 콜리늄이 포함된다.

[0021]

[0022] 음이온은 유기물 또는 무기물일 수 있으며, 전형적으로는 1가의 음이온, 즉 -1의 전하를 갖는다. 본 발명에서 유용한 음이온의 예시적인 예에는 다양한 유기 음이온, 예컨대 카르복실레이트 (CH_3CO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$, ArCO_2^-), 설페이트 (HSO_4^- , CH_3SO_4^-), 설포네이트 (CH_3SO_3^-), 토실레이트, 및 플루오로유기물 (CF_3SO_4^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3^-$, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트)가 포함된다.

[0023] 일부 실시양태에서, 방향족 카르복실레이트 음이온 ArCO_2^- 을 포함하는 중합성 이온성 액체를 포함하는 경화성

(예를 들어, 치과용(dental)) 조성물이 기재되어 있다. 이러한 중합성 이온성 액체는 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 음이온, (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 양이온, 또는 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 음이온과 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 양이온을 모두 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 양이온은 치환된 암모늄, 포스포늄, 또는 이미다졸륨 양이온이다.

[0024] 음이온은 대안적으로 무기 음이온, 예컨대 ClO_4^- , 플루오로무기물 (PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^-) 및 할라이드 (Br^- , I^- , Cl^-)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 음이온은 바람직하게는 유기 음이온, 예컨대 설포네이트일 수 있다. 유기 음이온은 비-할로겐화될 수 있으며, 이는 할로젠이 존재하지 않는 (예를 들어, 치과용) 조성물을 제공하기가 용이하다. 일부 실시양태에서, (예를 들어, 설포네이트) 음이온은 비-플루오르화되고, 방향족 치환체가 부족하다. 또한, 일부 실시양태에서, 음이온은 에틸렌계 불포화 기가 부족하기 때문에, 비-중합성 음이온이다. 다른 실시양태에서, 유기 음이온은 중합성이다.

[0025] 중합성 기는 에틸렌계 불포화 말단 중합성 기이다. 에틸렌계 불포화 기는 바람직하게는 (메트)아크릴, 예컨대 (메트)아크릴아미드 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCON}-$ 및 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CON}-$) 및 (메트)아크릴레이트 ($\text{CH}_2\text{CHCOO}-$ 및 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)를 비롯한 자유-라디칼 중합성 기이다. 다른 에틸렌계 불포화 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기는 비닐 에테르 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}-$)를 비롯한 비닐 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$)을 포함한다. 전형적으로, 메타크릴레이트 작용성 오늄 염이 조성물 중에서 아크릴레이트 오늄 염보다 바람직하며, 이는 이들이 보다 느린 경화 속도를 나타내기 때문이다.

[0026] 중합성 이온성 액체가 반응성 단량체로 작용하기 때문에, 경화성 조성물이 기관에 적용되거나 또는 (예를 들어, 치과용) 물품, 예컨대 치과용 크라운(dental crown)으로 형성될 때 경화성 조성물 중에서 실질적으로 중합되지 않는다. 따라서, (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체의 에틸렌계 불포화 기의 중합을 통해 경화되자마자 경화성 조성물은 고화된다. 이러한 경화는 일반적으로 영구적인 결합을 생성한다. 예를 들어, 경화성 조성물이 접착제인 경우, 결합된 기관은 전형적으로 기관 손상이 없는 분리될 수 없다.

[0027] 일부 바람직한 실시양태에서, 중합성 이온성 액체는 반응성 회석제로 작용하기에 충분히 낮은 점도이다. 상기 실시양태에서, 조성물은 유리하게는 용매, 특히 유기 용매가 실질적으로 존재하지 않을 수 있다. 이는 경화 전에 조성물을 건조하는 단계를 없애거나 줄임으로써 제조 시간뿐만 아니라 에너지 소비의 관점에서 효율의 증대를 유발할 수 있다. 이는 또한 조성물의 휘발성 유기 성분 (VOC) 방출을 줄일 수 있다.

[0028] 일부 실시양태에서, 중합성 이온성 액체는 하나의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 갖는 1작용성이다. 1작용성 중합성 이온성 액체는 통상의 다작용성 에틸렌계 불포화 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체와 배합되어 경화를 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 경화성 조성물의 산소 경화 억제제로 인해 유발될 수 있다고 추정되는 표면 잔류물의 형성을 최소화할 수 있다.

[0029] 다른 실시양태에서, 중합성 이온성 액체는 다작용성이며, 전형적으로 2개 또는 3개의 중합성 기를 포함한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 중합성 이온성 액체는 중합성 양이온 및 중합성 음이온을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 발명에 기재된 다작용성 중합성 이온성 액체는 동일한 양이온성 기에 결합된 2개, 3개, 또는 그 이상의 중합성 기를 갖는 다작용성 양이온을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0030] 일부 실시양태에서, 중합성 이온성 액체는 적어도 하나의 다작용성 중합성 이온성 액체 및 적어도 하나의 1작용성 중합성 이온성 액체를 포함하는 혼합물이다.

[0031] 중합성 이온성 액체(들)는 전형적으로 다른 통상의 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 에틸렌계 불포화 단량체(들), 올리고머(들), 또는 중합체(들)와 조합되어 사용된다. "다른"은 중합성 이온성 액체가 아닌 에틸렌계 불포화 단량체를 의미한다. 통상의 단량체는 중합성이고, 대다수는 25°C에서 액체지만, 통상의 단량체는 전형적으로 양이온 및 음이온이 부족한 비-이온성이다.

[0032] 통상의 고화성 (메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA), 트라이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트 (TEGDMA), 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (비스GMA), 예컨대 경화성 (예를 들어, 치과용) 조성물 중에 일반적으로 사용되는 것 대신에 중합성 이온성 액체가 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 상기 실시양태는 비스페놀 A로부터 유래되는 단량체 (예컨대 비스GMA)가 존재하지 않는 치과용 조성물을 제공하기가 용이하다.

[0033] 바람직한 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체는 실시예에 기재된 시험 방법에 따라서 광 DSC에 의해서 측정될 수 있는 바와 같이 높은 공기 대 질소 경화 발열 비를 나타낸다. 질소 경화에 대한 공기의 비율은 전

형적으로 적어도 0.70 또는 0.75이다. 바람직한 실시양태에서, 공기 대 질소 경화 발열 비는 전형적으로 적어도 0.80, 0.85, 0.90, 또는 0.95이다. 중합성 이온성 액체의 질소 경화에 대한 공기의 비율이 충분히 큰 실시양태의 경우, 중합성 이온성 액체는 유리하게는 산소의 부재하에서 경화를 요구하는 것보다는 공기 (즉, 산소 풍부 환경) 중에서 실질적으로 완전히 경화될 수 있다.

[0034] 완전히 경화된 (즉, 고화된) 중합성 이온성 액체는 25℃에서 고형물이고, 비경화된 중합성 이온성 액체가 실질적으로 존재하지 않는다. 유의하게 비경화된 중합성 이온성 액체가 존재할 경우, 이는 전형적으로 "습윤" 외향을 나타내는 표면 잔류물을 유발한다. 표면 억제제를 최소화하는 것은 보다 완전한 경화를 제공할 뿐만 아니라 보다 적게 경화된 산소 억제 표면 층의 형성을 최소화한다. 이는 추출성이 감소되는 이점을 제공하며, 또한 용매, 예컨대 에탄올을 사용하거나 또는 사용하지 않으면서 흡수성 와이핑(wiping) 물질을 사용하여 비경화된 "습윤" 단량체 층을 제거하는 것을 덜 필요하게 한다. 경화의 정도는 본 기술 분야에서 공지된 다양한 방법에 의해서 측정될 수 있다. 한 일반적인 방법은 용매 추출에 의해서 비경화된 물질의 양을 측정하는 것이다. 바람직한 실시양태에서, 비경화된 추출성 중합성 이온성 액체의 양은 경화된 조성물의 10% 미만, 더 바람직하게는 5% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만이다.

[0035] 통상의 (메트)아크릴레이트 단량체는 전형적으로 공기 대 질소 경화 발열 비가 0.50, 0.40, 0.35, 0.20, 또는 0.25 이하이거나 또는 그보다 낮다. 예를 들어, TEGMA는 공기 대 질소 경화 발열 비가 약 0.36인 것을 발견하였으며; 반면에 HEMA는 공기 대 질소 경화 발열 비가 0.25 미만인 것을 발견하였다. 통상의 (메트)아크릴레이트 단량체 및 특히 메타크릴레이트 단량체의 광경화는 전형적으로 공기 중에 존재하는 산소에 의해서 억제되지만, (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체의 포함은, 혼합물이 유리하게는 공기 중에서 실질적으로 완전히 경화될 수 있도록 혼합물의 공기 대 질소 경화 발열 비를 충분히 높일 수 있다. 조성물이 공기 중에서 경화되고 다작용성 중합성 이온성 액체가 공기 대 질소 경화 발열 비가 작은 또다른 중합성 (메트)아크릴레이트 성분과 배합되는 실시양태의 경우, 본 발명에 기재된 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체의 산소 경화 발열에 대한 공기의 비율은 바람직하게는 적어도 0.85, 0.90, 또는 0.95이다.

[0036] 공기 대 질소 경화 발열 비가 큰 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체(들)의 총 농도는 전형적으로 비충전 조성물 (무기 충전제를 배제한 총 중합성 유기 조성물)의 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 40 중량%이다. 이러한 실시양태에서, 다른 에틸렌계 불포화 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체(들), 올리고머(들), 및 중합체(들)의 총 농도는 전형적으로 적어도 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 또는 65 중량%이다.

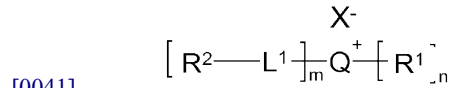
[0037] 산소 경화에 대한 공기의 비율이 큰 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체의 존재가 경화에 유리하지만, 바로 앞에 기재된 바와 같이, 다른 통상의 (메트)아크릴레이트 단량체가 또한 (예를 들어, 광) 경화 전, 예컨대 저장 동안 의도하지 않은 중합을 저해하여 안정성을 개선시킴으로서 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체에 유리할 수 있다. 이는 1-부분(one-part) 경화성 코팅 조성물을 제공하기가 용이하다. 따라서, 적어도 일부의 바람직한 실시양태에서, 다른 에틸렌계 불포화 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체(들), 올리고머(들)의 양은 전형적으로 비충전 조성물의 적어도 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%, 또는 25 중량%이다. 따라서, 산소 경화에 대한 공기의 비율이 큰 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체(들)의 농도는 80 중량% 미만이다. 전형적으로, 다른 에틸렌계 불포화 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체(들), 올리고머(들)의 농도를 최대화하지만, 단, 혼합물의 산소 경화에 대한 공기의 비율은 적어도 0.75, 바람직하게는 적어도 0.80, 0.85, 0.90 또는 그보다 큰 것이 바람직하다. 다른 에틸렌계 불포화 (예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체(들), 올리고머(들)의 선택에 따라서, 이것은 산소 경화에 대한 공기의 비율이 큰 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체(들)의 농도가 적어도 약 35 중량%, 40 중량%, 또는 45 중량%일 경우 동시에 달성될 수 있다. 다른 에틸렌계 불포화 단량체(들), 올리고머(들), 및 중합체(들)의 산소 경화 발열에 대한 공기의 비율이 약 0.25 이하인 실시양태의 경우, 중합성 이온성 액체의 농도는 바람직하게는 적어도 50 중량%, 55 중량%, 또는 60 중량%이다.

[0038] 일부 바람직한 실시양태에서, 경화성 조성물은 신규 종류 또는 신규 종의 중합성 이온성 액체를 포함한다.

[0039] 일부 바람직한 실시양태에서, 경화성 조성물은 2개 이상의 중합성 기를 갖는 다작용성 양이온을 포함하며, 각각은 2가의 비-알킬렌 연결 기를 통해 동일한 양이온성 기에 결합되어 있다. 이러한 다작용성 중합성 이온성 액체는 본 발명에 참고로 도입되어 있는 미국 가출원 일련번호 제61/237,992호 (발명의 명칭 "정전기 방지 코팅을 갖는 광학 장치(OPTICAL DEVICE WITH ANTISTATIC COATING)") 및 미국 가출원 일련번호 제61/289,072호 (발명의 명칭 "다작용성 양이온 및 정전기 방지 코팅을 포함하는 중합성 이온성 액체(POLYMERIZABLE IONIC LIQUID COMPRISING MULTIFUNCTIONAL CATION AND ANTISTATIC COATINGS)")에 추가로 기재되어 있다. 본 발명에

서 사용되는 바와 같이, 연결 기는 (예를 들어, 단일) 양이온과 에틸렌계 불포화 말단 기 사이의 원자 사슬 전체를 지칭한다. 연결 기는 종종 예를 들어 탄소 원자가 1 내지 4개인 저급 알킬렌 분절을 포함할 수 있고 종종 포함하지만, 연결 기는 탄소 골격 및/또는 (예를 들어, 탄소) 골격의 다른 펜던트 기 내에 다른 원자를 추가로 포함한다. 가장 일반적으로, 연결 기는 헤테로원자 예컨대 황, 산소, 또는 질소를 포함하며, 더 일반적으로는 산소 또는 질소를 포함한다. 연결 기는 연결, 예컨대 아미드 (-CONR-) 또는 에테르 (-COC-) 연결 및 더 일반적으로는 우레탄 (-ROCONR-), 우레아 (-RNCONR-), 또는 에스테르 연결 (-COOR-)을 포함할 수 있으며; 여기서, R은 탄소 원자수가 1 내지 4인 저급 알킬이다.

[0040] 양이온이 암모늄 또는 포스포늄인 실시양태의 경우, 중합성 이온성 액체는 하기 일반식을 가질 수 있다:



[0042] 여기서,

[0043] Q는 질소 또는 인이고;

[0044] R¹은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 이들의 조합물이고;

[0045] R²는 독립적으로 에틸렌계 불포화 기이고;

[0046] L¹은 독립적으로 연결 기이고, 단 연결 기 중 적어도 2개는 알킬렌 연결 기가 아니고;

[0047] m은 2 내지 4의 정수이고;

[0048] n은 0 내지 2의 정수이고;

[0049] m + n = 4이고;

[0050] X는 음이온이다.

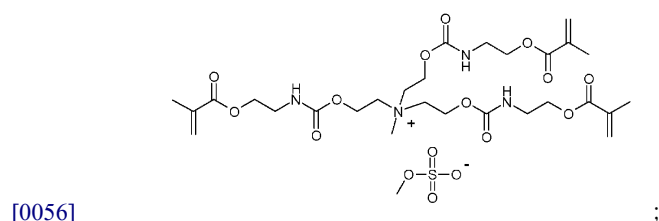
[0051] 연결 기 L¹ 중 적어도 2개는 바람직하게는 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 또는 황을 포함하는 연결 기이다. 바람직한 실시양태에서, 연결 기 L¹ 중 적어도 2개는 질소 또는 산소 헤테로원자, 예컨대 아미드, 우레아, 에테르, 우레탄 또는 에스테르 연결을 포함하는 연결 기를 포함한다. 연결 기는 상기 연결 중 하나 초과를 포함할 수 있다.

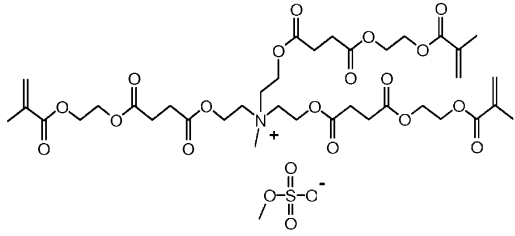
[0052] 각각의 연결 기에 결합된 각각의 말단 에틸렌계 불포화 기 R²는 상이한 에틸렌계 불포화 기를 포함할 수 있지만, 말단 에틸렌계 불포화 기 R²는 전형적으로 동일한 에틸렌계 불포화 중합성 기, 예컨대 동일한 비닐, (메트)아크릴아미드, 또는 (메트)아크릴레이트 기이다.

[0053] 일부 실시양태에서, m은 3이고, 따라서 중합성 이온성 액체는 3작용성 (예를 들어, 트라이(메트)아크릴레이트) 중합성 이온성 액체이다. 다른 실시양태에서, m은 2이고, 따라서 중합성 이온성 액체는 2작용성 (예를 들어, 다이(메트)아크릴레이트) 중합성 이온성 액체이다.

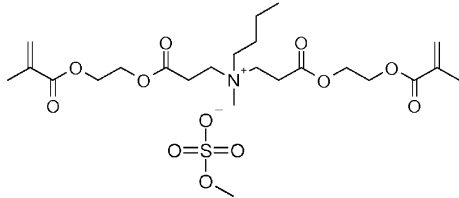
[0054] 일부 실시양태에서, n은 적어도 1이다. R¹은 전형적으로 수소 또는 탄소 원자수가 1 내지 4인 직쇄 저급 알킬이다. 그러나, R¹은 선택적으로 분지형이거나 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. R¹은 선택적으로 인, 할로젠, 또는 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 또는 황을 포함할 수 있다.

[0055] 양이온이 암모늄인 바람직한 중합성 이온 중은 하기 화학식을 포함한다:





[0057] ; 및



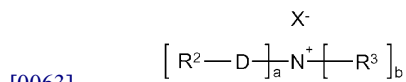
[0058] .

[0059] 바로 앞에 기재된 이들 화학종은 상기에 기재된 바와 같은 다양한 다른 음이온을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 중합성 이온성 액체가 정전기 방지 코팅 중에 사용되는 경우, 중합성 이온성 액체 (즉, 오늄 염)는 1 내지 99.5 %, 바람직하게는 10 내지 60%, 더 바람직하게는 30 내지 50%의 중량 백분율로 정전기 방지 층에 존재할 수 있다. 이 실시양태의 경우, 아크릴 작용성 중합성 이온성 액체가 메타크릴 중합성 이온성 액체보다 바람직한다, 이는 이들이 더 빠르고 큰 경화도를 나타내기 때문이다.

[0061] 다른 실시양태에서, 중합성 조성물은 중합성 양이온 및 중합성 음이온을 포함하는 이온성 액체를 포함한다. 일 실시양태에서, 중합성 양이온은 방향족 잔기를 포함한다. 중합성 음이온은 바람직하게는 카르복실레이트 음이온, 예컨대 방향족 카르복실레이트 음이온이다.

[0062] 상기 중합성 이온성 액체는 치환된 암모늄 양이온을 포함할 수 있다. 중합성 이온성 액체는 하기 일반식을 가질 수 있다:



[0063] 여기서,

[0065] R^3 은 독립적으로 수소 또는 C2 내지 C8알킬 기이고;

[0066] R^2 는 에틸렌계 불포화 기이고;

[0067] D는 방향족 잔기를 포함하는 2가 연결 기이고;

[0068] a는 1 내지 4이고;

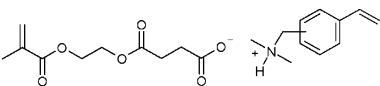
[0069] b는 0 내지 3이고;

[0070] a+b = 4이고;

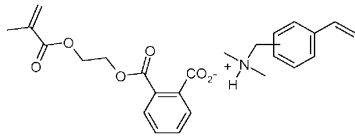
[0071] X^- 는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 유기 양이온이다.

[0072] 에틸렌계 불포화 기는 비닐 기일 수 있다.

[0073] 일부 예시적인 화학종은 하기를 포함한다:



[0074] 및



[0076]

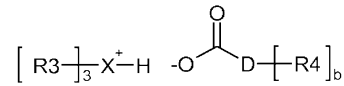
[0077]

또다른 바람직한 실시양태에서, 중합성 조성물은 방향족 카르복실레이트 음이온을 포함하는 중합성 이온성 액체를 포함한다.

[0078]

상기 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 이온성 액체는 하기 일반식을 가질 수 있다:

[0079]



[0080]

여기서,

[0081]

X는 질소 또는 인이고;

[0082]

R3 및 R4는 독립적으로 알킬 또는 헤테로알킬이고, 적어도 하나의 R3 또는 R4는 자유-라디칼 중합성 기를 포함하고;

[0083]

D는 방향족 잔기를 포함하고, 선택적으로는 카르복실레이트 말단 기와 방향족 잔기 사이에 연결 기를 포함하고/하거나 선택적으로는 방향족 잔기와 R4 사이에 연결 기를 포함하고;

[0084]

b는 0 내지 2이다.

[0085]

자유-라디칼 중합성 기는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 기이다. 전형적으로는, D의 방향족 잔기는 바이페닐 또는 트라이페닐 화합물로부터 유래된 방향족 고리 또는 프탈레이트의 경우에서와 같이 선택적으로 융합된 1개, 2개, 또는 3개의 방향족 고리를 포함한다.

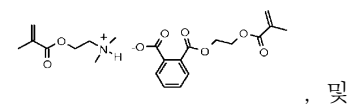
[0086]

일부 실시양태에서, 치환된 (예를 들어, 암모늄) 양이온 및 방향족 카르복실레이트 음이온 모두는 각각 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 기, 예컨대 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 일부 실시양태에서, 2개의 R3은 알킬 기이고, 하나의 R3 기는 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 2개의 R3은 알킬 기이고, 하나의 R3 기는 방향족 (예를 들어, 페닐) (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. R3의 알킬 기는 전형적으로 적어도 하나의 탄소 원자 (예를 들어, 메틸) 및 8개 이하, 또는 6개 이하, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 연결 기는 전형적으로 상기에 기재된 바와 같이, 말단 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 (메트)아크릴레이트 기와 (예를 들어, 암모늄) 양이온 (X^+) 사이에 존재한다. D는 (예를 들어, 페닐) 방향족 기와 말단 (메트)아크릴레이트 기 사이에 2가 (예를 들어, 에스테르) 연결 기를 포함할 수 있다.

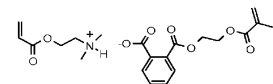
[0087]

상기 자유-라디칼 중합성 이온성 액체의 예에는 하기 화합물이 포함된다:

[0088]



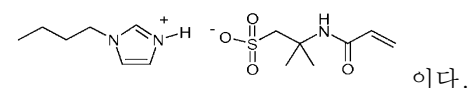
[0089]



[0090]

또다른 바람직한 실시양태에서, 조성물은 비-중합성 양이온, 예컨대 치환된 이미다졸륨 양이온 및 중합성 음이온을 포함하는 1작용성 중합성 이온성 액체를 포함한다. 이미다졸륨 양이온은 전형적으로는 탄소 원자수 1 내지 4인 하나 또는 2개의 저급 알킬기로 치환된다. 음이온은 바람직하게는 (예를 들어, 비플루오르화) 설프네이트 음이온이다. 일 바람직한 화학종은

[0091]



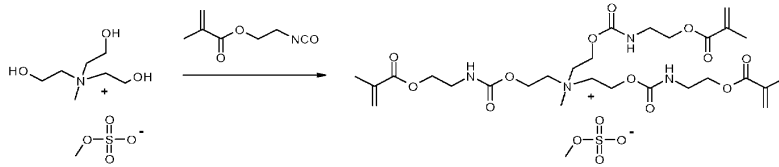
[0092]

본 발명에 기재된 화학종은 상기에 기재된 바와 같이 다양한 다른 음이온을 포함할 수 있다.

[0093]

본 발명에 기재된 중합성 이온성 액체는 몇가지 방법에 의해서 제조될 수 있다. 한 방법은 예컨대 하기 반응

식으로 도시된 하이드록실 작용성 이온 전구체와 중합성 아이소시아네이트의 반응을 포함한다:



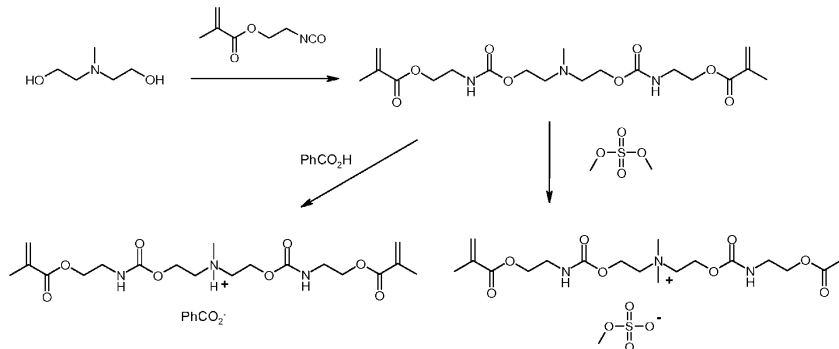
[0094]

[0095]

상업적으로 입수가 가능한 출발 물질에는 바스프(BASF)로부터 입수가 가능한 트리스-(2-하이드록시에틸)-메틸 암모늄 메틸 설페이트 (바시오닉(BASIONIC) FS01), 다이에탄올아민 하이드로클로라이드, 2-아미노-1,3-프로판다이를 하이드로클로라이드, 및 트리스(하이드록시메틸) 아미노메탄 하이드로클로라이드가 포함된다. 문헌 ["Ionic Liquids", Meindersma, G. W., Maase, M., 및 De Haan, A. B., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007]에 기재된 바와 같이 이온성 생성물을 추가로 반응시켜 음이온 복분해 (metathesis)를 사용하여 음이온을 교환할 수 있다.

[0096]

또다른 방법은 예컨대 하기 반응식으로 도시된 하이드록실 작용성 아민 전구체와 중합성 아이소시아네이트의 반응, 이어서 알킬화 또는 산성화를 포함한다:



[0097]

[0098]

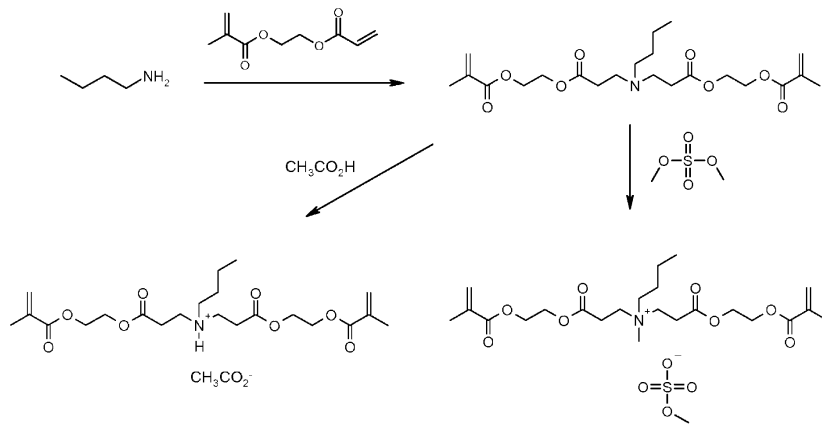
상업적으로 입수가 가능한 출발 물질에는 다이에탄올 아민, 다이아이소프로판올 아민, N-메틸다이에탄올 아민, N-에틸다이에탄올 아민, N-부틸다이에탄올 아민, 트라이에탄올 아민, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노]-2-프로판올, 트라이아이소프로판올 아민, 3-아미노-1,2-프로판다이를, 3-(다이메틸아미노)-1,2-프로판다이를, 3-(다이에틸아미노)-1,2-프로판다이를, 3-(다이프로필아미노)-1,2-프로판다이를, 3-(다이아이소프로필아미노)-1,2-프로판다이를, 2-아미노-1,3-프로판다이를, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판다이를, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판다이를, 트리스(하이드록시메틸)아미노 메탄, 비스(2-하이드록시에틸)아미노-트리스(하이드록시메틸)메탄, 2,2-비스(하이드록시메틸)-2,2',2''-니트릴로트라이에탄올, N,N'비스(2-하이드록시에틸)-에틸렌다이아민, N,N'-N'-N'-테트라키스(2-하이드록시프로필)-에틸렌다이아민, 1,3-비스[트리스(하이드록시메틸)-메틸아미노]프로판, 3-피롤리디노-1,2-프로판다이를, 3-피페리디노-1,2-프로판다이를, 및 1,4-비스(2-하이드록시에틸)-피페라진이 포함된다.

[0099]

유용한 알킬화제에는 알킬 할라이드, 설페이트, 및 포스포네이트 에스테르, 예컨대 메틸 요오다이드, 에틸 요오다이드, 메틸 브로마이드, 에틸 브로마이드, 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 및 다이메틸 메틸포스포네이트가 포함된다. 유용한 산성화제에는 카르복실산, 유기설폰산, 및 유기포스폰산 및 무기산, 예컨대 염산, 불산, 브롬산, 인산, 질산 등이 포함된다.

[0100]

또다른 방법에는 예컨대 하기 반응식으로 도시된 바와 같이 아민과 아크릴레이트 화합물을 반응시켜 중합성 아민 전구체를 생성하고, 이어서 알킬화 또는 산성화시키는 것이 포함된다:



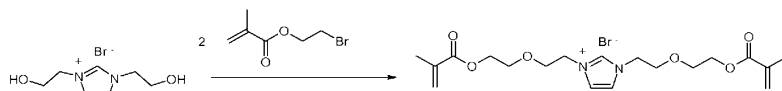
[0101]

[0102]

상업적으로 입수가 가능한 출발 물질에는 아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 아이소프로필아민, 아이소부틸아민, 1-메틸부틸아민, 1-에틸 프로필아민, 2-메틸부틸아민, 아이소아밀아민, 1,2-다이메틸프로필아민, 1,3-다이메틸부틸아민, 3,3-다이메틸부틸아민, 2-아미노헵탄, 3-아미노헵탄, 1-메틸헵타아민, 2-에틸헥실아민, 1,5-다이메틸헥실아민, 사이클로프로필아민, 사이클로헥실아민, 사이클로부틸아민, 사이클로펜틸아민, 사이클로헵틸아민, 사이클로옥틸아민, 2-아미노노르보르난, 1-아다만탄아민, 알릴아민, 테트라하이드로퍼피리딘아민, 에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 벤질아민, 페넬아민, 3-페닐-1-프로필아민, 1-아미노인단, 에틸렌다이아민, 다이아미노프로판, 및 헥사메틸렌다이아민이 포함된다.

[0103]

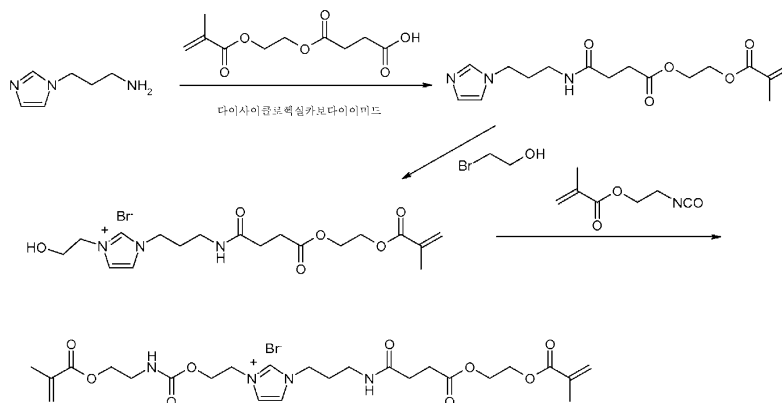
에테르 연결 기를 포함하는 중합성 이온성 액체를 제공하는 또다른 방법에는 예컨대 하기 반응식으로 도시된 바와 같이 하이드록실 작용성 전구체와 작용성화된 (메트)아크릴레이트 분자의 반응이 포함된다:



[0104]

[0105]

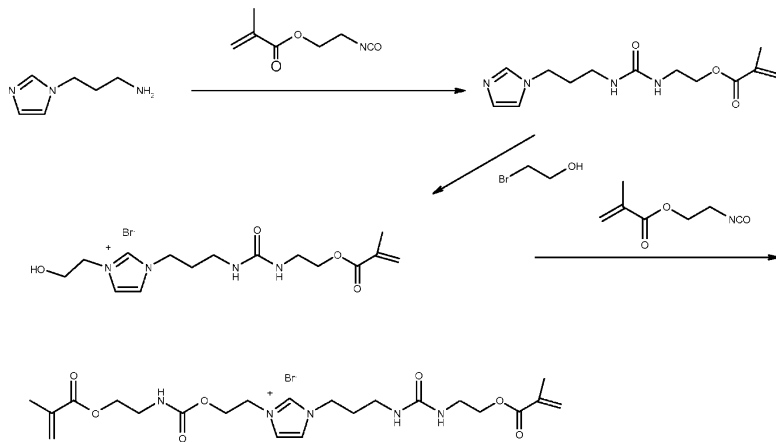
아미드 연결 기를 포함하는 중합성 이온성 액체를 제공하는 또다른 방법에는 예컨대 하기 반응식으로 도시된 바와 같은 아민 작용성 전구체와 작용성화된 (메트)아크릴레이트 분자의 반응이 포함된다:



[0106]

[0107]

우레아 연결 기를 포함하는 중합성 이온성 액체를 제공하는 또다른 예시적인 방법이 하기 반응식으로 도시되어 있다:



[0108]

[0109]

본 발명에 기재된 (예를 들어, 다작용성) 중합성 이온성 액체 이외에, 조성물의 경화성 성분은 매우 다양한 다른 에틸렌계 불포화 화합물 (산 작용성이 있거나 또는 없음), 에폭시-작용성 (메트)아크릴레이트 수지, 비닐 에테르 등을 포함할 수 있다.

[0110]

(예를 들어, 광중합성) 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함할 수 있는 자유 라디칼 반응성 작용기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하며 부가 중합을 겪을 수 있다. 유용한 에틸렌계 불포화 화합물의 예는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 아크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 메타크릴산 에스테르, 및 그 조합을 포함한다. 상기 자유 라디칼 중합성 화합물에는 모노-, 다이- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트)가 포함된다.

[0111]

본 발명에 유용한 다른 중합성 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 일부 예시적인 예에는 예를 들어, 폴리 (메트)아크릴 단량체 및 모노(메트)아크릴 단량체, 예컨대 (a) 모노(메트)아크릴 함유 화합물, 예컨대 페녹시에틸 아크릴레이트, 에톡실화 페녹시에틸 아크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡실화 테트라하이드로프러퍼랄 아크릴레이트, 및 카프로락톤 아크릴레이트, (b) 다이(메트)아크릴 함유 화합물, 예컨대 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕실화 지방족 다이아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데히드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로테칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트; (c) 트라이(메트)아크릴 함유 화합물, 예컨대 글리세롤 트라이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 에톡실화 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화 (9) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화 (20) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 프로폭실화 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭실화 (3) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭실화 (5.5) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트; (d) 더 높은 작용성의 (메트)아크릴 함유 화합물, 예컨대 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트; (e) 올리고머성 (메트)아크릴 화합물, 예컨대, 예를 들어 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트; 상기 것들의 폴리(아크릴아미드) 유사체; 및 이들의 조합이 포함된다. 상기 화합물은 예를 들어 미

국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company); 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼즈 코퍼레이션(UCB Chemicals Corporation); 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Company), 시텍 코퍼레이션(Cytec Corporation), 및 코그니스(Cognis)와 같은 판매업자로부터 널리 입수가능하다. 추가적인 유용한 (메트)아크릴레이트 물질에는, 예를 들어 미국 특허 제4,262,072호(웬들링(Wendling) 등)에 기술된 바와 같은 하이단토인 잔기-함유 폴리(메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0112] 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 포함하는 다른 화합물에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥스(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퍼릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐다이메틸메탄, 및 트리스하이드록시에틸-아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드 (즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 예컨대 (메트)아크릴아미드, 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드, 및 다이아세톤 (메트)아크릴아미드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; 및 비닐 화합물, 예컨대 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트가 포함된다. 다른 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물에는 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 원한다면 둘 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0113] 경화성 (예를 들어, 치과용) 조성물은 또한 하이드록실 기 및 에틸렌계 불포화 기를 단일 분자로 포함할 수 있다. 이러한 물질의 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 트라이메틸올프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-에타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (비스GMA)이 포함된다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 또한 미국 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)와 같은 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수가능하다.

[0114] 특정 실시양태에서, 경화성 성분은 PEGDMA (분자량이 대략 400인 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트), 비스GMA, UDMA (우레탄 다이메타크릴레이트), GDMA (글리세롤 다이메타크릴레이트), TEGDMA (트라이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트), 미국 특허 제6,030,606호 (홀름스(Holmes))에 개시된 바와 같은 비스EMA6 및 NPGDMA (네오펜틸글리콜 다이메타크릴레이트)를 포함할 수 있다.

[0115] 전형적으로, 본 발명에 기재된 바와 같이, 다작용성 중합성 이온성 액체 또는 적어도 하나의 다작용성 중합성 이온성 액체를 포함하는 중합성 성분의 혼합물에 개시제를 첨가한다. 개시제는 중합성 조성물 중에서 쉽게 용해되기에 (그리고 분리되는 것을 방지하기에) 충분히 수지계와 혼화성이다. 전형적으로, 개시제는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%와 같은 유효량으로 조성물에 존재한다.

[0116] 일부 실시양태에서, 다작용성 중합성 이온성 액체 또는 이를 포함하는 조성물은 광중합성이며, 조성물은 화학 방사선으로 조사될 시에 조성물의 중합 (또는 고화)을 개시하는 광개시제 (즉, 광개시제계)를 포함한다. 그러한 광중합성 조성물은 자유 라디칼 중합성일 수 있다. 광개시제는 전형적으로 작용성 파장이 약 250 nm 내지 약 800 nm이다.

[0117] 자유 라디칼 광중합성 조성물의 중합에 적합한 광개시제 (즉, 하나 이상의 화합물을 포함하는 광개시제계)는 2성분계 및 3성분계를 포함한다. 미국 특허 제5,545,676호 (팔라조토(Palazzotto) 등)에 기재된 바와 같이 전형적인 3성분 광개시제는 요오도늄 염, 감광제, 및 전자 공여 화합물을 포함한다. 요오도늄 염에는 다이아릴 요오도늄 염, 예를 들어, 다이페닐요오도늄 클로라이드, 다이페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 및 다이페닐요오도늄 테트라플루오로보아레이트가 포함된다. 일부 바람직한 감광제에는 약 300 nm 내지 약 800 nm (바람직하게는, 약 400 nm 내지 약 500 nm)의 범위의 일부 광을 흡수하는 모노케톤 및 다이케톤 (예를 들어, 알파 다이케톤), 예컨대 캄포르퀴논, 벤질, 퍼릴, 3,3,6,6-테트라메틸사이클로헥산다이온, 페난트라퀴논 및 다른 환형 알파 다이케톤이 포함될 수 있다. 이들 중 캄포르퀴논이 전형적으로 바람직하다. 바람직한 전자 공여 화합물에는 치환된 아민, 예를 들어, 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트가 포함된다. 자유 라디칼 광중합성 조성물을 중합시키는 데 적합한 다른 광개시제는 전형적으로 약 380 nm 내지 약 1200 nm 범위의 작용성 파장 범위를 갖는 포스핀 옥사이드 부류를 포함한다. 약 380 nm 내지 약 450 nm 범위의 작용성 파장을

갖는 바람직한 포스핀 옥사이드 자유 라디칼 개시제는 아실 및 비스아실 포스핀 옥사이드이다.

- [0118] 약 380 nm 초과에서 약 450 nm까지의 파장 범위에서 조사될 때 자유 라디칼 개시가 가능한 구매가능한 포스핀 옥사이드 광개시제는 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드 (이르가큐어(IRGACURE) 819, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-(2,4,4-트라이메틸펜틸) 포스핀 옥사이드 (CGI 403, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(이르가큐어 1700, 시바 스페셜티 케미칼스)의 25:75 혼합물 - 중량 기준 -, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(다로큐어(DAROCURE) 4265, 시바 스페셜티 케미칼스)의 1:1 혼합물 - 중량 기준 -, 및 에틸 2,4,6-트라이메틸벤질페닐 포스피네이트(루시린(LUCIRIN) LR8893X, 미국 노스캐롤라이나 주 샬롯 소재의 바스프 코퍼레이션(BASF Corp.))를 포함한다.
- [0119] 3차 아민 환원제는 아실포스핀 옥사이드와 조합하여 사용될 수 있다. 예시적인 3차 아민에는 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 포함된다. 존재할 때, 아민 환원제는 조성물의 총 중량을 기준으로 광중합성 조성물 중에 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%의 양으로 존재한다.
- [0120] 일부 바람직한 실시양태에서, 경화성 조성물은 자외선 (UV) 광으로 조사될 수 있다. 이 실시양태의 경우, 적합한 광개시제에는 상표명 이르가큐어 및 다로큐어로 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션으로부터 입수가능한 것이며, 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤 (이르가큐어 184), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온 (이르가큐어 651), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 (이르가큐어 819), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (이르가큐어 2959), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄 (이르가큐어 369), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (이르가큐어 907), 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온 (다로큐어 1173)이 포함된다.
- [0121] 광중합성 조성물은 전형적으로 다양한 성분의 조성물을 혼합함으로써 제조된다. 광중합성 조성물이 공기의 존재 하에서 경화되지 않는 실시양태의 경우, 광개시제는 "안전한 광" 조건 (즉, 조성물의 조기 고화가 일어나지 않는 조건) 하에서 배합된다. 혼합물을 제조할 때 바람직한 경우 적합한 불활성 용매를 이용할 수 있다. 적합한 용매의 예에는 아세톤 및 다이클로로메탄이 포함된다.
- [0122] 고화는 방사선 공급원, 바람직하게는 자외선 또는 가시광선 광원에 조성물을 노출시킴으로써 유발된다. 20 nm 내지 800 nm의 화학 방사선 광을 방출하는 광원, 예컨대 석영 할로겐 램프, 텅스텐-할로겐 램프, 수은 아크, 탄소 아크, 저압, 중압, 고압 수은 램프, 플라즈마 아크, 발광 다이오드, 및 레이저를 사용하는 것이 편리하다. 일반적으로, 유용한 광원은 강도가 0.200 내지 1000 W/cm² 범위이다. 상기 조성물을 고화시키기 위해서 다양한 통상적인 광을 사용할 수 있다.
- [0123] 노출은 몇가지 방식으로 성취될 수 있다. 예를 들어, 중합성 조성물을 전체 고화 공정에 걸쳐 (예를 들어, 약 2초 내지 약 60초) 방사선에 연속적으로 노출시킬 수 있다. 또한, 조성물을 단회의 방사선에 노출시키고, 이어서 방사선 공급원을 제거하여 중합이 일어나게 하는 것이 가능하다. 일부 경우에, 물질을 저 강도 내지 고 강도 램프인 광원에 적용시킬 수 있다. 이중 노출이 사용될 경우, 각각의 조사량의 강도는 동일하거나 상이할 수 있다. 유사하게, 각 노출의 총 에너지는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0124] 다작용성 중합성 이온성 액체 또는 이를 포함하는 조성물은 화학적으로 고화성일 수 있으며, 즉 조성물은 화학 방사선의 조사에 의존하지 않고 조성물을 중합, 경화 또는 다르게는 고화시킬 수 있는 화학적 개시제 (즉, 개시제계)를 함유한다. 상기 화학적 고화성 (예를 들어, 중합성 또는 경화성) 조성물은 때때로 "셀프-경화 (self-cure)" 조성물로 지칭되며, 산화환원 경화계, 열적 경화계 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가로, 중합성 조성물은 상이한 개시제의 조합을 포함할 수 있으며, 이들 중 적어도 하나는 자유 라디칼 중합을 개시하기에 적합하다.
- [0125] 화학적 고화성 조성물은 중합성 성분 (예를 들어, 에틸렌계 불포화 중합성 성분) 및 산화제와 환원제를 포함하는 산화환원제를 포함하는 산화환원 경화계를 함유할 수도 있다.
- [0126] 환원제 및 산화제는 서로 반응하거나 이와 달리 함께 작용하여 수지계 (예를 들어, 에틸렌계 불포화 성분)의 중합을 개시할 수 있는 자유 라디칼을 생성한다. 이러한 유형의 경화는 암반응이며, 즉 광의 존재에 의존적이지 않으며 광의 부재 하에 진행될 수 있다. 환원제와 산화제는 전형적인 조건 하에서 보관 및 사용을 가능하게 하기 위하여 충분한 저장-안정성이 있으며 바람직하지 않은 착색이 없는 것이 바람직하다.
- [0127] 유용한 환원제에는 미국 특허 제5,501,727호 (왕(Wang) 등)에 기재된 바와 같이 아스코르브산, 아스코르브산

유도체, 및 금속과 착물을 형성한 아스코르브산 화합물; 아민, 특히 3차 아민, 예컨대 4-tert-부틸 다이메틸 아닐린; 방향족 설파닉 염, 예컨대 p-톨루엔설파닉 염 및 벤젠설파닉 염; 티오우레아, 예컨대 1-에틸-2-티오우레아, 테트라에틸 티오우레아, 테트라메틸 티오우레아, 1,1-다이부틸 티오우레아, 및 1,3-다이부틸 티오우레아; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 2차 환원제는 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철, 하이드라진, 하이드록실아민 (선택된 산화제에 따라서), 다이티오나이트 또는 설파이트 음이온의 염, 및 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 환원제는 아민이다.

[0128] 적합한 산화제가 또한 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 이는 과황산 및 그 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염을 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다. 추가의 산화제는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 및 아밀 하이드로퍼옥사이드와, 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트(III) 및 염화제2철, 황산세륨(IV), 과붕산 및 그 염, 과망간산 및 그 염, 과인산 및 그 염과 이들의 혼합물을 포함한다.

[0129] 하나 초과와 산화제 또는 하나 초과와 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 소량의 전이 금속 화합물을 첨가하여 산화환원 경화의 속도를 빠르게 할 수도 있다. 환원제 또는 산화제는 미국 특허 제 5,154,762호 (미트라(Mitra) 등)에 기재된 바와 같이 마이크로캡슐화될 수 있다. 이것에 의해 중합성 조성물의 저장 안정성이 일반적으로 향상될 것이며, 필요할 경우 환원제 및 산화제를 함께 포장하는 것이 가능해질 것이다. 예를 들어, 캡슐화제(encapsulant)를 적절하게 선택함으로써, 산화제 및 환원제를 산-작용성 성분 및 선택적인 충전제와 조합할 수 있고 보관-안정 상태에서 유지할 수 있다.

[0130] 조성물은 또한 열적 또는 열 활성화 자유 라디칼 개시제를 사용하여 경화될 수 있다. 전형적인 열적 개시제에는 과산화물, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예컨대 아조비스아이소부티로니트릴이 포함된다.

[0131] 일부 실시양태에서, 조성물은 감지할 수 있는 양의 (예를 들어, 나노입자) 충전제를 포함한다. 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 적어도 40 중량%, 더 바람직하게는 적어도 45 중량%, 및 가장 바람직하게는 적어도 50 중량%의 충전제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 충전제의 총 양은 최대 90 중량%, 바람직하게는 최대 80 중량%, 및 더 바람직하게는 최대 75 중량%의 충전제이다.

[0132] 감지할 수 있는 양의 충전제를 포함하는 상기 조성물에서, 하나 이상의 다작용성 중합성 이온성 액체는 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 적어도 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 9 중량%, 또는 10 중량%의 총 양으로 존재한다. 다작용성 중합성 이온성 액체의 농도는 일반적으로 약 60 중량% 이하이다. 일부 실시양태에서, 다작용성 중합성 이온성 액체의 총 양은 최대 40 중량%, 바람직하게는 최대 30 중량%, 더 바람직하게는 최대 25 중량%이다.

[0133] 접착제로 사용하기에 적합한 조성물은 또한 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 또는 5 중량%의 양의 충전제를 포함할 수 있다. 상기 실시양태의 경우, 충전제의 총 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 40 중량%, 바람직하게는 최대 20 중량%, 더 바람직하게는 최대 15 중량% 충전제이다.

[0134] 충전제는 본 기술 분야에 공지된 바와 같이 하나 이상의 매우 다양한 물질로부터 선택될 수 있다.

[0135] 충전제는 무기 물질일 수 있다. 이것은 또한 중합성 수지에 불용성이며 선택적으로 무기 충전제로 충전되는 가교결합된 유기 물질일 수 있다. 충전제는 방사선 불투과성(radiopaque), 방사선 투과성(radiolucent)이거나 또는 비방사선 불투과성(nonradiopaque)일 수 있다. 충전제는 본래 세라믹일 수 있다.

[0136] 무기 충전제 입자는 석영 (즉, 실리카), 서브미크론의 실리카, 지르코니아, 서브미크론의 지르코니아 및 미국 특허 제4,503,169호 (란드클레브(Randklev))에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자이다.

[0137] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 그 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호 (크래그(Craig) 등), 제7,090,722호 (버드(Budd) 등), 제7,156,911호 (칸가스(Kangas) 등), 및 제7,649,029호 (콜브(Kolb) 등)에 기재되어 있다.

[0138] 적합한 유기 충전제 입자의 예에는 충전된 또는 미충전된 분쇄된 폴리카보네이트, 폴리에폭사이드, 폴리(메트)아크릴레이트 등이 포함된다. 일반적으로 사용되는 충전제 입자는 석영, 서브미크론의 실리카, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 개시된 유형의 비-유리질 미세입자를 포함한다.

[0139] 이들 충전제의 혼합물과, 유기 및 무기 물질로부터 제조된 조합형 충전제가 또한 사용될 수 있다.

[0140] 충전제는 본래 미립자 또는 섬유질일 수 있다. 미립자 충전제는 일반적으로 길이 대 폭의 비, 또는 종횡비가

20:1 이하, 더 일반적으로는 10:1 이하인 것으로 정의될 수 있다. 섬유는 중형비가 20:1 초과, 또는 더 일반적으로는 100:1을 초과하는 것으로 정의될 수 있다. 입자의 형상은 원형에서 타원형 범위, 또는 박편 또는 디스크와 같이 보다 평면으로 다양할 수 있다. 거시적인 특성은 충전제 입자의 형상, 특히 형상의 균일성에 매우 의존적일 수 있다.

- [0141] 마이크론-크기 입자는 후-경화 마모 특성을 개선시키기에 매우 효과적이다. 반대로, 나노크기의 충전제는 일반적으로 점도 및 텍소트로피 개질제로서 사용된다. 이들의 작은 크기, 큰 표면적 및 회합된 수소 결합으로 인해서, 이러한 물질은 응집된 네트워크로 집합되어 있다고 공지되어 있다.
- [0142] 일부 실시양태에서, 조성물은 바람직하게는 평균 1차 입자 크기가 약 0.100 마이크로미터 (즉, 마이크론) 미만, 더 바람직하게는 0.075 마이크론 미만인 나노 크기의 미립자 충전제 (즉, 나노입자를 포함하는 충전제)를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "1차 입자 크기"는 회합되지 않은 단일 입자의 크기를 지칭한다. 평균 1차 입자 크기는 고화된 조성물의 얇은 샘플을 절단하고, 300,000 배율의 투과 전자 현미경을 사용하여 약 50 내지 100개의 입자의 입자 직경을 측정하고, 평균을 계산함으로써 측정될 수 있다. 충전제는 단일 모드 또는 다중모드 (예를 들어, 이중모드) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 나노크기의 미립자 물질은 전형적으로 평균 1차 입자 크기가 적어도 약 2 나노미터 (nm), 바람직하게는 적어도 약 7 nm이다. 바람직하게는, 나노크기의 미립자 물질은 평균 1차 입자 크기가 약 50 nm 크기 이하, 더 바람직하게는 약 20 nm 크기 이하이다. 상기 충전제의 평균 표면적은 바람직하게는 적어도 약 20 제곱미터/그램 (m^2/g), 더 바람직하게는, 적어도 약 50 m^2/g , 가장 바람직하게는, 적어도 약 100 m^2/g 이다.
- [0143] 일부 바람직한 실시양태에서, 조성물은 실리카 나노입자를 포함한다. 적합한 나노-크기의 실리카는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.) (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코 콜로이달 실리카스(NALCO COLLOIDAL SILICAS)로 상업적으로 입수가능하다. 예를 들어, 바람직한 실리카 입자는 날코 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329로부터 얻을 수 있다.
- [0144] 실리카 입자는 바람직하게는 실리카의 수성 콜로이드 분산액 (즉, 졸 또는 아쿠아졸)으로부터 제조된다. 콜로이드 실리카는 전형적으로 실리카 졸 중에서 약 1 내지 50 중량%의 농도로 존재한다. 상이한 콜로이드 크기를 갖는 사용될 수 있는 콜로이드 실리카 졸은 상업적으로 입수가능하다 (문헌 [Surface & Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973] 참고). 바람직한 실리카 졸은 수성 매질 중의 비결정성 실리카의 분산액 (예컨대 날코 케미칼 컴퍼니에서 제조된 날코 콜로이드 실리카) 및 나트륨 농도가 낮고 적합한 산과의 혼합물에 의해서 산성화될 수 있는 것 (예를 들어, 이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours & Co.)에서 제조된 루독스(Ludox) 콜로이드 실리카 또는 날코 케미칼 컴퍼니로부터의 날코 2326)으로서 공급된다.
- [0145] 바람직하게는, 졸 중 실리카 입자는 평균 입자 직경이 약 5 내지 100 nm, 더 바람직하게는 10 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 12 내지 40 nm이다. 특별히 바람직한 실리카 졸은 날코 1041이다.
- [0146] 일부 실시양태에서, 조성물은 지르코니아 나노입자를 포함한다.
- [0147] 적합한 나노-크기의 지르코니아 나노입자는 미국 특허 제7,241,437호 (데이비슨(Davidson) 등)에 기재된 열수(hydrothermal) 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0148] 일부 실시양태에서, 충전제 대 중합성 수지의 굴절률의 인덱스 매치 (0.02 이내의 굴절률)를 위해서 보다 낮은 굴절률의 (예를 들어, 실리카) 나노입자를 고 굴절률의 (예를 들어, 지르코니아) 나노입자와 조합하여 사용한다.
- [0149] 일부 실시양태에서, 나노입자는 나노클러스터의 형태, 즉 심지어는 수지 중에 분산될 경우에도 입자가 서로 덩어리지게 하는 상대적으로 약한 분자간 힘에 의해서 회합된 2개 이상의 입자의 군의 형태이다.
- [0150] 바람직한 나노클러스터는 비-중질 (예를 들어, 실리카) 입자의 실질적인 비결정성 클러스터, 및 비결정성 중질 금속 산화물 (즉, 원자 번호가 28을 초과함) 입자, 예컨대 지르코니아를 포함할 수 있다. 나노클러스터의 입자는 바람직하게는 평균 직경이 약 100 nm 미만이다. 적합한 나노클러스터 충전제는 본 발명에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 6,730,156호 (빈디쉬(Windisch) 등)에 기재되어 있다.
- [0151] 일부 바람직한 실시양태에서, 조성물은 나노입자 및/또는 유기금속 커플링제로 처리된 나노클러스터 표면을 포함하여 충전제와 수지간의 결합을 증가시킨다. 유기금속 커플링제는 반응성 경화 기, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 기 등으로 작용성화될 수 있다.

- [0152] 적합한 공중합성 유기금속 화합물은 하기 일반식을 가질 수 있다: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{Si}(\text{OR})_n$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{C}=\text{OOSi}(\text{OR})_n$; 여기서, m 은 0 또는 1이고, R 은 탄소 원자수가 1 내지 4인 알킬기이고, A 는 2가 유기 연결 기이고, n 은 1 내지 3이다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이메톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.
- [0153] 일부 실시양태에서, 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있으며, 여기서 상기 제제들 중 적어도 하나는 고화성 수지와 공중합가능한 작용기를 갖는다. 일반적으로 고화성 수지와 반응하지 않는 다른 표면 개질제는 분산성 또는 유동학적 특성을 증진시키기 위해서 포함될 수 있다. 이러한 유형의 실란의 예에는 예를 들어, 아릴 폴리에테르, 알킬, 하이드록시 알킬, 하이드록시 아릴, 또는 아미노 알킬 작용성 실란이 포함된다.
- [0154] 표면 개질제는 단량체들과의 혼합에 대하여 후속적으로 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 수지로 혼입하기 전에 유기실란 표면 처리제 화합물과 나노입자를 조합하는 것이 전형적으로 바람직하다. 표면 개질제의 필요량은 몇몇 인자, 예를 들어 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자의 분자량, 및 개질제 유형에 따라 달라진다. 일반적으로, 대략 단층의 개질제를 입자의 표면에 부착시키는 것이 바람직하다.
- [0155] 표면 개질된 나노입자는 실질적으로 완전히 응집될 수 있다. 완전히 응집된 나노입자 (실리카는 제외)들은 전형적으로 결정도 (단리된 금속 산화물 입자로서 측정됨)가 55% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 그리고 더 바람직하게는 70% 초과이다. 예를 들어, 결정도는 최대 약 86% 또는 이보다 높은 범위일 수 있다. 결정도는 X-선 회절 기술에 의해 결정될 수 있다. 응집된 결정성 (예를 들어, 지르코니아) 나노입자는 고 굴절률을 갖는 반면, 비결정성 나노입자는 전형적으로 더 낮은 굴절률을 갖는다.
- [0156] 선택적으로, 조성물은, 용매 (예를 들어, 알코올 (예를 들어, 프로판올, 에탄올), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 에스테르 (예를 들어, 에틸 아세테이트), 다른 비수성 용매 (예를 들어, 다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸설폭사이드, 1-메틸-2-피롤리돈)), 및 물을 함유할 수도 있다.
- [0157] 바람직한 경우, 조성물은 첨가제, 예를 들어 지시약, 염료, 안료, 억제제, 촉진제, 점도 조절제, 습윤제, 완충제, 라디칼 및 양이온 안정제 (예를 들어, BHT), 및 당업자에게 자명한 다른 유사한 성분들을 함유할 수 있다. 경화성 조성물은 본 기술 분야에 공지된 바와 같은, 예컨대 발명의 명칭이 "중합성 이온성 액체를 포함하는 경화성 치과용 조성물 및 물품(CURABLE DENTAL COMPOSITIONS AND ARTICLES COMPRISING POLYMERIZABLE IONIC LIQUIDS)"인 미국 가출원 일련번호 제61/289,098호 (본 발명에 참고로 인용되어 있음)에 기재된 다양한 다른 에틸렌계 불포화 단량체(들), 올리고머(들), 및 중합체(들) 및 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0158] 본 발명은 예시적인 접착제로서 치과용 접착제를 비롯한 다양한 치과용 조성물; 예시적인 코팅으로서 치과용 실란트; 및 높은 기계적 강도를 갖는 예시적인 물품으로서 치과용 조성물을 참고로 추가로 예시할 것이다. 물품, 예컨대 치과용 조성물은 주형과 접촉된 경화성 조성물을 캐스팅하고, 조성물을 경화시킴으로써 본 발명에 기재된 경화성 조성물로부터 제조될 수 있다. 물품, 예컨대 치과용 조성물은 대안적으로 먼저 조성물을 경화시키고, 이어서 조성물을 목적하는 물품으로 기계적으로 밀링(milling)함으로써 제조될 수 있다.
- [0159] 통상의 (예를 들어, (메트)아크릴레이트)에틸렌계 불포화 단량체와 조합된 중합성 이온성 액체의 경화성 블렌드는 다양한 다른 용도, 특별하게는 (예를 들어, 광) 경화성 코팅에 사용될 수 있다. 코팅된 물품은 본 발명에 기재된 조성물을 기판에 적용하고 조성물을 경화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0160] 경화성 블렌드는 다양한 기판에 적용될 수 있다. 적합한 기판 물질에는 무기 기판, 예컨대 유리 또는 세라믹, 천연 및 합성 유기 기판, 예컨대 종이, 목재뿐만 아니라 열경화성 또는 열가소성 중합체, 예컨대 폴리카보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 "PMMA"), 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌 또는 "PP"), 폴리우레탄, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 "PET"), 폴리아미드, 폴리아미드, 페놀 수지, 셀룰로오스 다이아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에폭시 등이 포함된다. 기판 두께는 전형적으로 또한 의도되는 용도에 따라 다를 것이다. 대부분의 분야의 경우, 약 0.5 mm 미만의 기판 두께가 바람직하며, 약 0.02 내지 약 0.2 mm의 두께가 더 바람직하다. 기판은 기판과 경화성 코팅 조성물 간의 밀착성을 개선시키기 위해서, 예를 들어, 화학적 처리, 코로나 처리, 예컨대 공기 또는 질소 코로나, 플라즈마, 화염 또는 화학 방사선으로 처리될 수 있다. 바람직한 경우, 층간 밀착성을 증가시키기 위해서 선택적인 타이층 또는 (예를 들어, 중합성 이온성 액체 기재) 프라이머를 기판에 적용할 수 있다.
- [0161] 경화성 코팅 조성물은 다양한 통상의 코팅 방법을 사용하여 적용될 수 있다. 적합한 코팅 방법에는 예를 들

어, 스핀 코팅, 나이프 코팅, 다이 코팅, 와이어 코팅, 플러드 코팅, 패딩, 스프레이, 롤 코팅, 디핑, 브러싱, 폼(foam) 적용 등이 포함된다. 코팅은 전형적으로 강제 공기 오븐을 사용하여 건조된다. 건조된 코팅은 에너지 공급원을 사용하여 적어도 부분적으로, 전형적으로는 완전히 경화된다.

[0162]

목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 언급되지 않으면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.

[0163]

실시예

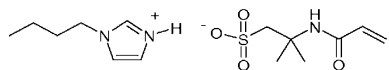
약어	화학적 기재 (공급자, 소재지)
중합성 단량체	
비스 GMA	2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐]프로판
비스 EMA6	사토머로부터 "CD541"로 입수가 가능한 미국 특허 제 6,030,606 호에 추가로 기재되어 있는 바와 같은 에폭실화 비스페놀 A 메타크릴레이트
TEGDMA	트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트
HEMA	2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (시그마-알드리치, 미국 미주리주 세인트 루이스)
UDMA	로하미어(Rohamere) 6661-0 (롬 테크, 인크.(Rohm Tech, Inc.), 미국 매사추세츠주 몰든 소재)으로서 구매가능한 다이우레탄 다이메타크릴레이트 (CAS 번호 41137-60-4)
무기 충전제	
S/T TiO ₂ 충전제	TiO ₂ 충전제 처리된 실란: 실온에서 탈이온수 1.47 부에 아세트산 1.47 부를 첨가하여 아세트산 수용액의 pH 를 2.0 보다 약간 낮게 조정하였다. 교반하면서 이 용액을 메타크릴옥시 프로필트라이메톡시 실란 (지이 실리콘스(GE Silicones)로부터 상표명 "실퀘스트(Silquest) A-174"로 입수가가능) 4.37 부 및 메탄올 용액 4.37 부에 완전히 첨가하고 1 시간 동안 용액을 교반하였다. 이 용액에 듀폰(Dupont)으로부터의 Ti 순수한 R-960 이산화티타늄 96 부 및 데구사(Degussa)로부터의 에어로실(Aerosil) R-972 1.71 부를 첨가하고, 약 10 분 동안 격렬하게 혼합하였다. 혼합물을 115℃에서 4 시간 동안 건조하고, 분쇄하고, 및 74 마이크론 나일론 스크린으로 스크리닝하였다.
R812S 충전제	데구사 에보닉 인더스트리즈(Degussa Evonik Industries, 미국 뉴저지주 파시파니 소재)로부터 상표명 "에어로실 퓨메드 실리카(Aerosil Fumed Silica) R812S"로 입수가가능한 친유성 폼드 실리카.
Zr/Si 충전제	평균 입자 크기가 0.6 내지 0.9 마이크로미터인 지르코니아 실리카 충전제 100 부를 20 내지 30℃의 용액 온도에서 탈이온수와 혼합하고, 트라이플루오로아세트산 (0.278 부)으로 pH 를 3 내지 3.3 으로 조정하였다. A-174 실란을 7 부의 양으로 상기 슬러리에 첨가하고, 블렌드를 2 시간에 걸쳐 혼합하였다. 2 시간 이후에, 수산화칼슘으로 pH 를 중성화시켰다. 충전제를 건조하고, 분쇄하고, 74 또는 100 마이크론 스크린으로 스크리닝하였다.
Zr/Si 나노-클러스터 충전제	미국 특허 제 6,730,156 호 (제조 실시예 A (제 51 줄 내지 제 64 줄) 및 실시예 B (제 25 컬럼 제 65 줄 내지 제 26 컬럼 제 40 줄)에 기재된 바와 같이 본질적으로 제조된 실란-처리된 지르코니아/실리카 나노클러스터 충전제 참고.
20 nm Si 나노 충전제	미국 특허 제 6,572,693 B1 호,(제 21 컬럼, 제 63 줄 내지 제 67 줄, 나노크기 입자 충전제, 타입 #2)에 기재된 바와 같이 본질적으로 제조된, 광칭 입자 크기가 대략 20 나노미터인 실란-처리된 나노-크기의 실리카 참고..
광개시제 패키지의 성분	
BHT	2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 (시그마-알드리치 파인 케미컬스(Sigma-Aldrich Fine Chemicals), 미국 미주리주 세인트 루이스)
CPQ	캄포르퀴논 (시그마-알드리치)
DPIHFP	"DPIHFP"는 다이페닐 요오도늄 헥사플루오로포스페이트를 지칭한다;
EDMAB	에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트 (시그마-알드리치)

[0164]

[0165]

중합성 이온성 액체의 합성

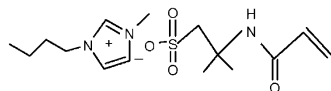
[0166] "PIL A"의 제조 - 제조 1



[0167]

[0168] 부틸 이미다졸 (4.82 g, 0.04 mol), BHT (0.015 g), 및 메탄올 (50 ml)을 자석 교반자가 장치된 플라스크 내에서 혼합하였다. 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 (8.05 g, 0.04 mol) 및 메탄올 (50 ml)을 실온에서 첨가하였다. 산을 30분 동안 완전히 용해시켰다. 반응을 실온에서 하룻밤 교반시켰다. 이어서, 진공 하에서 용매를 제거하여 점성 액체를 얻었다.

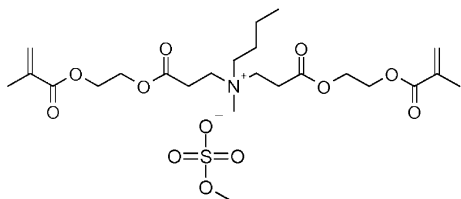
[0169] "PIL A-1"의 제조 - 제조 2



[0170]

[0171] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 수소 카보네이트 (알드리치, 메탄올:물 (2:3) 중 50% 용액, 16 g, 0.04 mol), BHT (0.010 g), 및 메탄올 (20 ml)을 자석 교반자가 장치된 플라스크 내에서 혼합하였다. 실온의 수조로 플라스크를 냉각시키면서 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산 (8.28 g, 0.04 mol) 및 메탄올 (60 ml)을 첨가하였다. 이산화탄소가 발생하였고, 혼합물은 투명해 졌다. 이 반응을 실온에서 4시간 동안 교반시켰다. 용매 메탄올 및 물을 진공 하에서 제거하여 점성 액체를 얻었다.

[0172] PIL B의 제조



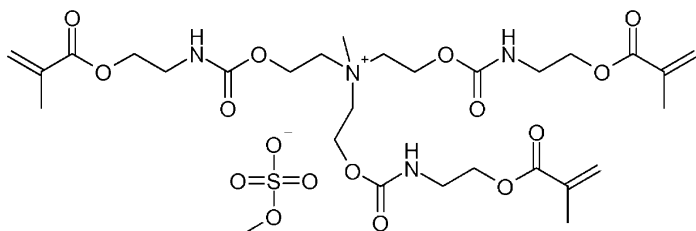
[0173]

[0174] n-부틸아민 (0.993 g, 14 mmol, 알드리치) 및 메타크릴옥시에틸 아크릴레이트 (5.00 g, 27 mmol, 문헌 [Klee, J.E., et.al., Macromol. Chem. Phys., 200, 1999, 517]에 기재된 바와 같이 제조)의 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 중간체 생성물은 무색 액체였다.

[0175] 다이메틸 설페이트 (0.57 g, 4.5 mmol)를 상기로부터의 중간체 생성물 (2.00 g, 4.5 mmol)에 10분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 17시간 동안 교반하여 진한 액체로서 최종 PIL 생성물을 얻었다.

[0176] PIL-C ("POS-2")의 제조

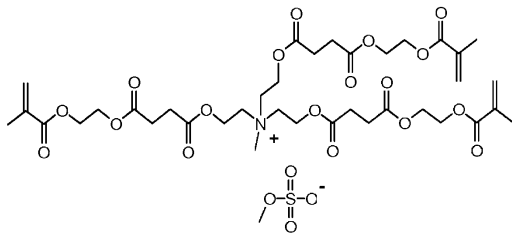
[0177] 하기 화학식으로 대표되는 중합성 오늄 염 2 (POS-2):



[0178]

[0179] 건조 튜브 및 자석 교반자가 장치된 플라스크 내의 메틸렌 클로라이드 (50 ml) 중의 트리스-(2-하이드록시에틸)메틸암모늄 메틸설페이트 (11.58 g, 0.04 mol, 바스프로부터 입수가가능), 아이소시아네이트에틸 메타크릴레이트 (19.58 g, 0.12 mol), 및 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 (BHT, 0.020 g, 알드리치로부터 입수가가능)의 용액에 다이부틸주석 디라우레이트를 한 방울 첨가하였다. 용액을 얼음조에서 냉각시키고, 3시간 동안 교반한 후, 실온으로 승온되게 하고 또다른 36시간 동안 교반하였다. 적외선 스펙트로스코피로 반응의 진행을 모니터링하고, 아이소시아네이트 흡수가 사라지는 것을 관찰하였다. 반응이 완결될 때, 감압 하에서 용매를 제거하여 점성이 큰 액체를 수득하였다.

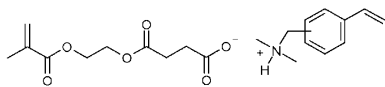
[0180] PIL D의 제조



[0181]

[0182] 에틸 아세테이트 (150 ml) 중의 교반되는 얼음 냉각된 트리스-(2-하이드록시에틸)메틸암모늄 메틸설페이트 (17.38 g, 0.06 mol), 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 석시네이트 (41.42 g, 0.18 mol, 알드리치로부터 입수가 가능함), 및 4-다이메틸아미노피리딘 (1.098 g, 0.009 mol, 알드리치로부터 입수가 가능함)의 용액에, 에틸 아세테이트 (150 ml) 중의 1,3-다이사이클로헥실카보다이이미드 (DCC, 37.1 g, 0.18 mol, 알드리치로부터 입수가 가능함)의 용액을 2시간에 걸쳐서 적가하였다. DCC 용액을 첨가한 후, 반응 혼합물의 온도가 천천히 실온으로 상승되게 하고, 이어서 반응을 14시간 동안 교반하였다. 이어서, 탈이온수 0.5 g 및 실리카 겔 2.0 g 을 플라스크에 첨가하고, 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 여과하고, 감압 하에서 여과물로부터 용매를 제거하여 점성이 큰 연황색의 액체 생성물을 수득하였다.

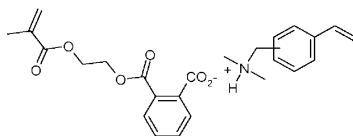
[0183] PIL E의 제조



[0184]

[0185] 바이알에 N,N-다이메틸 비닐 벤질아민 (아이소머의 혼합물, 알드리치) 1.000 g (6.2 mmol) 및 모노-(메타크릴 옥시)에틸 석시네이트 (알드리치) 1.428 g (6.2 mmol)를 넣었다. 5분 동안 혼합한 후, 액체 생성물을 얻었다.

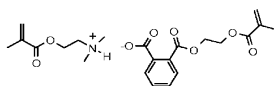
[0186] PIL F의 제조



[0187]

[0188] 바이알에 N,N-다이메틸 비닐 벤질아민 (아이소머의 혼합물, 알드리치) 1.000 g (6.2 mmol) 및 모노-(메타크릴 옥시)에틸 프탈레이트 (알드리치) 1.726 g (6.2 mmol)를 넣었다. 5분 동안 혼합한 후, 액체 생성물을 얻었다.

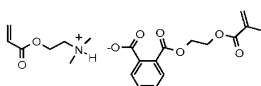
[0189] PIL G의 제조



[0190]

[0191] 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (56.62 g, 0.36 mol), 프로스탑(Prostab) 5198 (17 mg), 및 모노-2-(메타크릴옥시)에틸 프탈레이트 (알드리치, 100.00 g, 0.36 mol)의 혼합물을 용기(jar)에 넣었다. 용기를 캡핑하고, 실온에서 17시간 동안 롤링하였다. 무색 오일을 얻었다.

[0192] PIL H의 제조

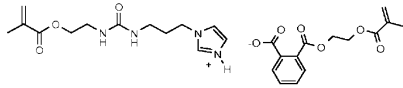


[0193]

[0194] 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 (51.47 g, 0.36 mol), 프로스탑 5198 (17 mg), 및 모노-2-(메타크릴옥시)에틸 프탈레이트 (100.00 g, 0.36 mol)의 혼합물을 용기에 넣었다. 용기를 캡핑하고, 실온에서 17시간 동안 롤링

하였다. 무색 오일을 얻었다.

[0195] PIL I의 제조



N-(3-아미노프로필)이미다졸 (알파 애사(Alfa Aesar), 2.55 g, 0.02 mol) 및 테트라하이드로푸란 (알파 애사, 30 ml)을 자석 교반자가 있는 플라스크에 넣었다. 얼음조에서 플라스크를 냉각시키면서 2-아이소시아네이트에틸 메타크릴레이트 (쇼와 덴코(Showa Denko), 일본, 3.26 g, 0.02 mol)를 30분에 걸쳐서 적가하였다. 3시간 후, 모노-2-(메타크릴옥시)에틸 프탈레이트 (5.67 g, 0.02 mol) 및 테트라하이드로푸란 (10 ml)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 용매를 진공 하에서 제거하여 진한 액체 생성물을 얻었다.

[0198] 공기 대 질소 경화 발열 비의 측정:

시차 주사 광열량계 (differential scanning photocalorimetry, 광 DSC)를 사용하여 N₂ 및 공기 하에서의 단량체의 광 중합 특성을 관찰하였다. 광 DSC는 DSC 모듈 2920이 장착된 TA 장치 (미국 델라웨어주 뉴 캐슬)였다. 광원은 오리엘(Oriel) PN 59480 425 nm 길이의 경로 광 필터가 장치된 수은/아르곤 램프였다. 모델 (Model) XRL, 340A 검출기가 장착된 인터내셔널 라이트(International Light) 조도계 모델 IL 1400을 사용하여 측정된 광 강도는 3mW/cm²였다. 광 경화성 샘플은 광개시제 패키지로서 캄포르퀴논 (시그마-알드리치) 0.5%, 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트(시그마-알드리치) 1.0% 및 다이페닐 요오딘 헥사플루오로포스페이트 1.0%를 함유하였다. 경화된 샘플 10 mg을 대조군으로서 사용하였다.

시험을 위해서 샘플 홀더로서 허메틱 팬(Hermetic Pan) (알루미늄 샘플 팬)을 사용하여 샘플 약 10 mg을 정확히 칭량하였다. 샘플을 37℃에서 5분 동안 평형화시키고, 이어서 광 개구를 열어서 샘플을 조사하였다. 조사 동안, 샘플 온도는 37℃로 유지되었다. 총 조사 시간은 30분이었다. 30분 후, 개구를 닫고, 샘플을 37℃에서 또다른 5분 동안 유지시켰다. 샘플을 질소 및 공기 분위기 하에서 각각 시험하였다.

열 출력/단위 중량 (mW/g)으로서 데이터를 수집하였다. TA 써멀 솔루션 유니버설 아날리시스(Thermal Solutions Universal Analysis) 소프트웨어를 사용하여 데이터를 분석하였다.

단량체를 질소 하에서 한번 수행하였고, 이어서 동일한 샘플을 공기 하에서 수행하였다. DSC는 노출 동안 경화 샘플로부터의 열 생성을 기록하였고, 커브 아래 면적을 적분하여 단량체의 총 줄/그램을 얻었다. 샘플을 공기 중에서 경화할 때 생성되는 열을, 샘플을 질소 중에서 경화할 때 생성되는 열로 나누어서 경화 비율을 얻었다. 비율이 클 수록 산소 억제가 더 낮은 것을 나타낸다.

광 DSC에 의한 1작용성 PIL 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA, 알드리치로부터 입수가가능함)의 광경화에 대한 시험 결과

	경화 비율 (공기/N ₂)
90 중량% PIL-A/10 중량% HEMA	0.90
80 중량% PIL-A/20 중량% HEMA	0.89
70 중량% PIL-A/30 중량% HEMA	0.87
60 중량% PIL-A/40 중량% HEMA	0.88
50 중량% PIL-A/50 중량% HEMA	0.84
40 중량% PIL-A/60 중량% HEMA	0.58
30 중량% PIL-A/70 중량% HEMA	0.46
20 중량% PIL-A/80 중량% HEMA	0.35
10 중량% PIL-A/90 중량% HEMA	0.25

광 DSC에 의한 다작용성 PIL 및 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 (TEGDMA, 알드리치로부터 입수가가능함)의 광경화에 대한 시험 결과

	경화 비율 (공기/N ₂)
100 중량% PIL-C	0.97
90 중량% PIL-C/10 중량% TEGDMA	0.95
80 중량% PIL-C/20 중량% TEGDMA	0.93
70 중량% PIL-C/30 중량% TEGDMA	0.94
60 중량% PIL-C/40 중량% TEGDMA	0.90
50 중량% PIL-C/50 중량% TEGDMA	0.84
40 중량% PIL-C/60 중량% TEGDMA	0.79
30 중량% PIL-C/70 중량% TEGDMA	0.78
20 중량% PIL-C/80 중량% TEGDMA	0.60
10 중량% PIL-C/90 중량% TEGDMA	0.40
100 중량% TEGDMA	0.36

광 DSC에 의한, 중합성 양이온 및 중합성 음이온을 포함하는 다작용성 PIL의 광경화에 대한 시험 결과

	경화 비율 (공기/N2)
100 중량% PIL-E	0.79
100 중량% PIL-F	0.94
100 중량% PIL-G	0.97
100 중량% PIL-H	1.00
100 중량% PIL-I	0.98

[0205]

[0206]

치과용 경질 조직을 위한 치과용 접착제 및 치과용 실란트의 결합 강도를 측정하기 위한 시험 방법

[0207]

심어져 있는 소 이빨을 120 그리트(grit)의 샌드 페이퍼를 사용하여 갈아서 에나멜 또는 상아질을 노출시키고, 이어서 320 그리트의 샌드 페이퍼를 사용하여 이빨을 추가로 연마하여 표면을 부드럽게 하였다. 압축 공기의 스트림을 3초 동안 적용하여 소 이빨 표면을 건조시키고, 이어서 한 방울의 프라이머를 적용하고, 20초 동안 문지르고, 압축 공기의 스트림으로 20초 동안 건조시키고, 이어서 박막 접착제 (접착제 조성물은 하기에 기재되어 있음)를 20초 동안 문질러서 적용하였다. 이어서, 프라이머 및 접착제 배합물을 치과용 블루 경화 (3M ESPE 엘리파르 프리라이트(Elipar Freelight) 2)로 20초 동안 경화시켰다. 시트에 4.7 mm 직경의 구멍을 가진 2.5-mm 두께의 "테플론" 시트로부터 만들어진 미리 제조된 주형을, 주형 내의 구멍의 중심축이 이빨 표면에 대해 수직이 되도록 각각 제조된 이빨에 고정시켰다. 각각의 주형 내의 구멍을 가시광-경화성 치과용 복원제(restorative) (3M ESPE로부터 "필테크(Filtek)™ Z250 복원제" A2 셰이드(shade)로 입수가능함)로 채우고, 치과용 경화등으로 20초 동안 조사하여 경화시켰다. 달리 언급되지 않는 한, 이빨 및 주형을 약 5분 동안 실온에서 방치하고, 이어서 37℃에서 24시간 동안 증류수 중에 저장하였다. 이어서, 각각의 이빨에 부착된 주형된 복원제의 버튼을 남기고, 주형을 이빨로부터 주의깊게 제거하였다.

[0208]

견인(pull) 방향에 수평으로 배향된 연마된 이빨 표면이 장착된, "인스트론 1123" 장치의 죠(jaw) 내에 고정된 홀더에 아크릴 디스크를 장착시킴으로써 와이어 루프 방법을 사용하여 접착 강도를 평가하였다. 치과 교정용 와이어 루프 (직경 0.44 mm)를 연마된 이빨 표면에 인접한 복원제 버튼 주위에 놓았다. 치과 교정용 와이어의 단부를 인스트론 장치의 견인 죠로 고정하여, 결합을 전단 응력 하에 놓았다. 결합 (또는 상아질 또는 버튼)이 파손될 때까지 2 mm/min의 크로스헤드 속도로 결합에 응력을 가했다. 각각의 프라이머 및 접착제 세트에 대해서 5개의 접착 샘플을 제조하였다.

대조군 프라이머 A

성분	중량%
말레산	10
HEMA	45
물	45
전체	100.0

[0209]

치과용 프라이머 B

성분	중량%
말레산	10
PIL A - 제조 1	45
물	45
전체	100.0

[0210]

실시예 1 - 치과용 접착제

성분	중량% 고체	중량, g
PIL-C	68.3	1.4
HEMA	0.0	0
TEGDMA	29.3	0.6
CPQ	0.5	0.01
EDMAB	1.0	0.02
DPIHFP	1.0	0.02
전체	100	2.05

[0211]

[0212]

중합성 이온성 액체를 포함하는 치과용 접착제 (실시예 1)와 조합하여 중합성 이온성 액체가 존재하지 않는 통상적인 치과용 프라이머 (대조군 프라이머 A)를 사용한 시험 결과는 하기와 같다:

	에나멜 결합 강도 (MPa)	표준 편차	상아질 결합 강도 (MPa)	표준 편차
대조군 치과용 접착제	11.6	4.3	10.9	2.3
실시예 1	14.3	3.9	13.9	3.1

[0213]

실시예 2 - 치과용 접착제

성분	중량% 고체	중량, g
PIL C	9.8	0.2
HEMA	0.00	0
TEGDMA	87.8	1.8
CPQ	0.5	0.01
EDMAB	1.0	0.02
DPIHFP	1.0	0.02
전체	100	2.05

프라이머로서 치과용 프라이머 B를 사용하여, 상기에 기재된 동일한 방식으로 실시예 2의 치과용 접착제 (즉 PIL C 함유)를 평가하고, 대조군 치과용 접착제와 비교하였다.

	에나멜 결합 강도 (MPa)	표준 편차	상아질 결합 강도 (MPa)	표준 편차
실시예 2	18.6	3	21.2	1.2
대조군 치과용 접착제	15.8	5.8	13.4	2.1

결과는, 중합성 이온성 액체 기재 접착제와 조합으로 중합성 이온성 액체 기재 프라이머를 사용하였을 경우 최대 결합 강도가 성취된다는 것을 나타내었다.

대조군 치과용 실란트

성분	중량% 고체	중량, g
비스 GMA	46.35	2.00
TEGDMA	46.35	2.00
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05
DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO2 충진제	0.70	0.03
R812S 충전제	4.63	0.20
전체	100	4.32

실시예 3 - 치과용 실란트

성분	중량% 고체	중량, g
PIL C	74.16	3.2
TEGDMA	18.54	0.8
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05
DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO2 충진제	0.70	0.03
R812S 충전제	4.63	0.20
전체	100	4.32

실시예 4 - 치과용 실란트

성분	중량% 고체	중량, g
PIL D	74.16	3.2
TEGDMA	18.54	0.8
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05
DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO2 충진제	0.70	0.03
R812S 충전제	4.63	0.20
전체	100	4.32

	에나멜 결합 강도 (MPa)	표준 편차	경화 비율 (공기/질소)
실시예 3	16.0	2.9	0.96
실시예 4	15.2	1.1	0.88
대조군 실란트	13.2	2.8	0.71

복합물을 평가하기 위한 시험 방법:

왓츠(Watts) 수축성 시험 방법

왓츠 수축성 시험 방법에서는 경화 후의 부피 변화의 관점에서 시험 샘플의 수축성을 측정한다. 샘플 제조 (90-mg의 경화되지 않은 복합물 시험 샘플) 및 시험 절차는 하기 참고 문헌에 기재된 바와 같이 수행하였다: 문헌[Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials: Methods Development, Dental Materials, October 1991, pages 281-286]. 결과를 수축%로 각각의 샘플에 대하여 3회 반복한 평균으로서 보고하였다.

[0225] 바콜(Barcol) 경도 시험 방법

[0226] 시험 샘플의 바콜 경도를 하기 절차에 따라 측정하였다. 경화되지 않은 복합물 샘플을 폴리에스테르(PET) 필름 시트와 유리 슬라이드 사이에 개재된 2.5-mm 두께의 테플론 주형에서 엘리파르 프리라이트 2 치과용 경화등 (3M 컴퍼니)을 사용하여 30초 동안 경화하였다. 조사 후에, PET 필름을 제거하고, 압입자(indenter)가 구비된 바버-콜맨 임프레서(Barber-Coleman Impressor) (핸드헬드(hand-held) 휴대용 경도 시험기; 모델 GYZJ 934-1; 바버-콜맨 컴퍼니, 인더스트리얼 인스트루먼트 디비전(Barber-Coleman Company, Industrial Instruments Division), 미국 인디애나주 로바스 파크 소재)를 사용하여 주형의 상부 및 기저부 둘 모두에서 샘플의 경도를 측정하였다. 상부 및 기저부에서의 바콜 경도 값을 광 노출 5분 후에 측정하였다. 결과를 3회의 측정치의 평균으로 보고하였다.

[0227] 직경 인장 강도 (DTS) 시험 방법

[0228] 하기 절차에 따라서 시험 샘플의 DTS를 제조하였다. 경화되지 않은 샘플을 실리콘 고무 플러그로 캡핑된 4-mm (내경) 유리 튜브에 주입하고; 이어서 대략 2.88 kg/cm²의 압력으로 5분 동안 축 방향으로 압착하였다. 이어서, 샘플을 XL 1500 치과용 경화등 (3M 컴퍼니, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에 노출시켜 80초 동안 광 경화하고, 이어서 쿨저 유니XS(Kulzer UniXS) 경화 상자 (헤라에우스 쿨저 게엠베하(Heraeus Kulzer GmbH), 독일 소재) 내에서 90초 동안 조사하였다. 경화된 샘플을 1시간 동안 약 37℃./90%+ 상대 습도에서 방치하고, 이어서 다이아몬드 톱으로 절단하여 압착 강도 측정을 위한 8-mm 길이의 원통형 플러그를 형성하였다. 시험 전에, 플러그를 37℃에서 약 24시간 동안 증류수에 저장하였다. ISO 표준 7489 (또는 미국 치과 협회(American Dental Association) (ADA) 표준 제27번)에 따라서 10 킬로뉴톤 (kN) 로드셀을 사용하여 크로스헤드 속도 1 mm/분에서 인스트론 시험기 (인스트론 4505, 인스트론 코프.(Instron Corp.), 미국 매사추세츠주 캔톤 소재) 상에서 측정을 수행하였다. 5개의 경화된 샘플의 실린더를 제조하고, 5회 측정치의 평균으로서 MPa로 보고된 결과를 측정하였다.

[0229] 하기 시험 각각의 경우, 대조군 치과용 복합물은 3M ESPE로부터 상표명 "필테크™ Z250 복원제"로 입수가 가능한 상업적으로 입수가 가능한 치과용 물질이었다.

실시예 5 - 치과용 복합물

부분 A - 수지 성분	중량% 총 조성물	수지의 중량%	중량 - 그램
PIL C	12.636	63.18	3.1590
UDMA	4	20	1.0000
TEGDMA	3	15	0.7500
CPQ	0.034	0.17	0.0085
EDMAB	0.2	1	0.0500
DPIHFP	0.1	0.5	0.0250
BHT	0.03	0.15	0.0075
부분 B	80	NA	20
Zr/Si 충전제			
전체	100	100	25

[0230]

[0231] 메타크릴레이트 단량체, 중합성 이온성 액체 C, 광개시제, 및 BHT를 매질 컵에서 혼합하였다. Zr/Si 충전제 (13 g)를 첨가하고, 3분 동안 3500 rpm의 혼합 속도로 혼합하였다. 혼합물을 식히고, 추가로 5.0 g의 Zr/Si 충전제를 첨가하고 3500 rpm으로 1.5분 동안 혼합하였다. 혼합물을 다시 식히고, 이어서 Zr/Si 충전제 1 g을 첨가하고, 3500 rpm으로 1.5분 동안 혼합하였다. 냉각 후, Zr/Si 충전제 1.0 g을 첨가하고, 3500 rpm의 속도로 1.5분 동안 가속 혼합하였다. 냉각 후, 추가로 1.5분 동안 가속 혼합하여 최종 페이스트를 얻었다.

	DTS (MPa)	표준 편차	수축 (%)	표준 편차	경도	표준 편차	경화 비율 (공기/질소)
실시예 5	90.2	8.8	2.3	0.03	82.7	0.6	0.99
대조군 치과용 복합물	90.9	10.4	2.1	0.05	83.5	1.4	0.85

[0232]

실시예 6 - 치과용 복합물

부분 A - 수지 성분	증량% 총 조성물	증량% 수지	증량 그램
PIL D	13.08	68.18	3.4
비스 EMA6	5.77	30.00	1.5
CPQ	0.03	0.17	0.009
EDMAB	0.10	1.00	0.025
DPIHFP	0.19	0.50	0.05
BHT	0.03	0.15	0.008
부분 B Zr/Si 충전제	80.77	NA	21
전체	100	100	26

실시예 7 - 치과용 복합물

부분 A - 수지 성분	증량% 총 조성물	증량% 수지	(g)
PIL D	20.45	98.18	4.909
CPQ	0.04	0.17	0.0085
EDMAB	0.10	0.50	0.025
DPIHFP	0.21	1.00	0.05
BHT	0.03	0.15	0.0075
부분 B Zr/Si 충전제	79.17	NA	19
전체	100	100	24

	DTS (Mpa)	표준 편차	수축, 부피%	표준 편차	경도	표준 편차
실시예 6	92.3	5.5	1.84	0.03	86.2	1.3
실시예 7	85.6	5.2	1.84	0.02	87.6	1.1
대조군 치과용 복합물	95.3	7.1	1.89	0.02	85.5	1.4

실시예 8 - 치과용 복합물

부분 A - 수지 성분	증량% 총 조성물	증량% 수지	(g)
PIL D	9.06	48.20	2.41
UDMA	8.46	45.00	2.25
TEGDMA	0.94	5.00	0.25
CPQ	0.03	0.17	0.0085
EDMAB	0.09	0.50	0.025
DPIHFP	0.19	1.00	0.05
BHT	0.03	0.15	0.0075
부분 B Zr/Si 충전제	81.20	NA	21.6
전체	100	100	26.6

	DTS (Mpa)	표준 편차	수축률 (%)	표준 편차	경도	표준 편차
실시예 8	104	4.5	2.0	0.04	85.3	1.6
대조군 치과용 복합물	88.6	6.3	1.9	0.02	86.5	1.0

실시예 9 - 치과용 복합물

부분 A - 수지 성분	중량% 총 조성물	중량% 수지	(g)
PIL D	11.47	48.18	2.409
UDMA	8.57	36.00	1.8
TEGDMA	3.33	14.00	0.7
CPQ	0.04	0.17	0.0085
EDMAB	0.12	0.50	0.025
DPIHFP	0.24	1.00	0.05
BHT	0.04	0.15	0.0075
부분 B 20 nm 실리카 나노머 충전제	7.62	NA	1.6
부분 B - Zr/Si 나노 클러스터 충전제	68.57	NA	14.4
전체	100	100	21.0

[0238]

[0239]

액체 성분을 3500 rpm에서 2.5분 동안 혼합하여, 투명한 용액을 형성하였다. 20 nm 실리카 나노머 충전제 1.0 g 및 Si/Zr 나노-클러스터 충전제 9.0 g을 먼저 혼합하고, 이어서 수지에 첨가하고, 2000 rpm으로 1분 동안 가속 혼합한 후, 3500 rpm에서 2분 동안 가속 혼합하였다. 20 nm Si 나노머 충전제 (0.3 g) 및 Si/Zr 나노-클러스터 충전제 (2.97 g)를 첨가하고, 이어서 3500 rpm에서 2분 동안 가속 혼합하였다. 20 nm Si 나노머 충전제 (0.3 g) 및 Si/Zr 나노-클러스터 충전제 (2.70 g)를 첨가하고, 이어서 3500 rpm에서 2분 동안 가속 혼합하여 최종 페이스트를 얻었다.

[0240]

대조군은 필테크 슈프림 유니버설 복원제(Filtek™ Supreme Universal Restorative) 복합물이다.

	DTS (MPa)	표준 편차	수축	표준 편차
실시예 9	73.0	7.9	1.9	0.02
대조군 치과용 복합물	81.1	3.3	1.9	0.02

[0241]

[0242]

UV 경화 투명한 코팅 실시예:

[0243]

지시된 중합성 이온성 액체, 다른 단량체 (HEMA 또는 TEGDMA, 알드리치) 및 UV 개시제 (TPO-L, 바스프로부터 입수가능함, 또는 시바로부터의 다로큐어 1173)를 가속 혼합 컵에서 혼합하여 투명한 용액을 형성하였다. 코팅 물질 한 방울을 면으로 덮힌 적용기로 유리 슬라이드 상에 떨어뜨리고, 적용기를 사용하여 용액을 퍼지게 하였다. 코팅된 유리 슬라이드를 공기 분위기 하에서 퓨전(Fusion) F 300 UV 경화 라인에 통과시켰다. UV H-전구를 사용하였고, 공기 중에서 274.3 센티미터/분 (9 fpm)에서 UV 강도는 하기와 같이 측정되었다. 총 에너지 치과용 (mJ/cm²), UVA는 1004이었고, UVB는 987이었고, UVC는 153이었고, UVV는 1232이었다.

[0244]

니트릴 장갑을 사용하여, 경화된 코팅을 손으로 만져서, 경화 정도를 체크하였다. 경화 정도를 경화되거나 또는 경화되지 않은 것으로 등급화하고, 표면 역제를 글러브로 코팅 액체 얼룩(smear) 층이 전달되지 않는 것 또는 얼룩 층이 전달되는 것으로서 등급화하였다. 상세한 조제, 경화 속도 및 경화 결과는 하기 표에 기재되어 있다.

PIL	중량 (g)	다른 단량체	중량 (g)	광 개시제	중량 (mg)	701 센티미터/분 (23 fpm)	274.3 센티미터/분 (9 fpm)
실시예 10 PIL-C	0.805	TEGDMA	0.207	루세린 TPO-L	29.2	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 11 PIL-C	0.886	TEGDMA	0.200	다로큐어 1173	28.6	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 12 PIL-D	0.772	TEGDMA	0.191	루세린 TPO-L	31.0	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 13 PIL-D	0.828	TEGDMA	0.194	다로큐어 1173	28.8	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 14 PIL-A	0.893	TEGDMA	0.106	루세린 TPO-L	29.1	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 15 PIL-A	0.902	TEGDMA	0.106	다로큐어 1173	31.2	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 16 PIL-C	0.803	HEMA	0.209	루세린 TPO-L	30.4	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 17 PIL-C	0.817	HEMA	0.198	다로큐어 1173	30.1	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 18 PIL-D	0.849	HEMA	0.202	루세린 TPO-L	28.8	경화됨 - 전달됨	경화됨 - 전달됨
실시예 19 PIL-D	0.799	HEMA	0.204	다로큐어 1173	28.8	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 20 PIL-C	0.735	TEGDMA	0.292	루세린 TPO-L	30.0	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 21 PIL-C	0.714	TEGDMA	0.299	다로큐어 1173	29.3	경화됨 - 전달되지 않음	경화됨 - 전달되지 않음
실시예 22 PIL-D	0.716	TEGDMA	0.293	루세린 TPO-L	30.0	경화됨 - 전달됨	경화됨 - 전달됨
비교예 A	0	TEGDMA	1.00	루세린 TPO-L	32	NA	부분 경화됨 - 전달됨
비교예 B	0	TEGDMA	1.01	다로큐어 1173	26	NA	부분 경화됨 - 전달됨
비교예 C	0	HEMA	1.01	루세린 TPO-L	30	NA	부분 경화됨 - 전달됨
비교예 D	0	HEMA	1.01	다로큐어 1173	30	NA	부분 경화됨 - 전달됨
비교예 E	0	비스 GMA/TEGDMA (50/50)	1.00	루세린 TPO-L	32	NA	부분 경화됨 - 전달됨
NA	0	비스 GMA/TEGDMA (50/50)	1.00	다로큐어 1173	30	NA	부분 경화됨 - 전달됨

[0245]

[0246]

결과는, 중합성 이온성 액체의 함입이 공기 중에서의 경화를 개선시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 실시예 13, 18, 19, 및 22는 다로큐어 1173 광개시제가 HEMA 또는 TEGDMA와 PIL-D의 블렌드에 바람직하다는 것을 예증한다.

[0247]

UV 경화된 백색 코팅 실시예:

[0248]

지시된 중합성 이온성 액체, TEGDMA, 이산화티타늄 (TiO₂) 및 UV 개시제 (시바로부터의 다로큐어 1173)를 가속 혼합 컵에서 혼합하여 백색 코팅 조성물을 형성하였다. 코팅 물질 한 방울을 면으로 덮힌 적용기로 유리 슬라이드 상에 적용하고, 적용기를 사용하여 용액을 퍼지게 하였다. 코팅된 유리 슬라이드를 공기 분위기 하에서 퓨전 F 300 UV 경화 라인에 통과시켰다. UV H-전구를 사용하였고, 공기 중에서 274.3 센티미터/분 (9 fpm)에서 UV 강도는 하기와 같이 측정되었다. 총 에너지 치과용 (mJ/cm²), UVA는 1004이었고, UVB는 987이었고, UVC는 153이었고, UVV는 1232이었다.

[0249]

면으로 덮힌 적용기를 사용하여 경화 후의 샘플을 만져서 경화 정도를 체크하였다. 경화 정도를 경화되거나 또는 경화되지 않은 것으로서 등급화하였다. 상세한 조제, 경화 속도 및 경화 결과는 하기 표에 기재되어 있다.

조성					경화 라인 속도 및 경화 결과		
PIL	PIL 중량 (g)	TiO ₂ 중량 (g)	TEGDM A 중량 (g)	UV 개시제 중량 (mg)	91.4 센티미터/분 (3 fpm)	274.3 센티미터/분 (9 fpm)	701 센티미터/분 (23 fpm)
PIL-D	2.0	0.30	NA	0.0690	표면 경화됨 - 백색	표면 경화됨 - 백색	표면 경화됨 - 백색
PIL-A	2.0	0.30	NA	0.0730	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 백색
PIL-D	1.8	0.30	0.20	0.0650	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 백색
PIL-A	1.8	0.30	0.20	0.0680	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 백색
PIL-D	1.6	0.30	0.40	0.0700	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 갈색	표면 경화됨 - 백색
PIL-A	1.1	0.20	0.28	0.0457	표면 경화됨 - 백색	표면 경화됨 - 백색	표면 경화됨 - 백색
비교예	0.0	0.30	2.00	0.0680	경화되지 않음	경화되지 않음	경화되지 않음

[0250]