

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0123441**(43) 공개일자** 2022년09월06일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 220/18</i> (2006.01) <i>B33Y 70/00</i> (2020.01)
 <i>C08F 2/48</i> (2006.01) <i>C08F 220/28</i> (2006.01)
 <i>C08F 222/10</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 220/1811</i> (2022.08)
 <i>B33Y 70/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7026502</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년12월22일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년07월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/087606</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/136721
 국제공개일자 2021년07월08일</p> <p>(30) 우선권주장
 FR1915759 2019년12월31일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인
 아르끄마 프랑스
 프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 테스띠엔느
 도르브 420</p> <p>(72) 발명자
 뒤켄, 크리스토프
 프랑스 60550 베르누이 영 알라뜨 뤼 자끄 타파넬
 파크 테크놀로지크 알라타 아르끄마 프랑스</p> <p>드몰린, 케빈
 프랑스 60550 베르누이 영 알라뜨 뤼 자끄 타파넬
 파크 테크놀로지크 알라타 아르끄마 프랑스</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 남앤남</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 1,3-디옥솔란 고리를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함하는 가교성 조성물**(57) 요약**

본 발명은 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트, 또 다른 모노(메트)아크릴레이트 및 또한 (메트)아크릴레이트화된 올리고머를 포함하는 가교성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물을 사용하여 가교된 생성물, 특히 3D 물체를 생성하기 위한 방법, 및 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체를 수득하기 위한 이 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 3D 인쇄용 조성물에서 1,3-디옥솔란 고리를 갖는 모노(메트)아크릴레이트의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/48 (2013.01)

C08F 220/281 (2022.08)

C08F 220/282 (2022.08)

C08F 220/283 (2022.08)

C08F 222/1065 (2020.02)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 5 내지 50% 미만, 특히 10 내지 40%, 더욱 특히 15 내지 30%의, 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트인 성분 A);
- b) 10 내지 75%, 특히 15 내지 70%, 더욱 특히 20 내지 60%의, A)와 상이한 모노(메트)아크릴레이트인 성분 B);
- c) 0 내지 45% 미만, 특히 1 내지 40%, 더욱 특히 2 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 650 g/mol 이하인 디(메트)아크릴레이트인 성분 C);
- d) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 600 g/mol 이하인 트리(메트)아크릴레이트인 성분 D);
- e) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 600 g/mol 이하인 테트라(메트)아크릴레이트인 성분 E);
- f) 5 내지 80%, 특히 8 내지 55%, 더욱 특히 15 내지 40%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 700 g/mol 초과이며, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머인 성분 F);
- g) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 성분 A) 내지 F)와 상이한 에틸렌계 불포화 화합물인 성분 G);
- h) 0.5 내지 10%의, 개시제인 성분 H);
- i) 0 내지 30%의, 첨가제인 성분 I)를 포함하는 조성물로서,
- %는 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대한 중량%이며,
- 단, 성분 A) 및 C)의 총 중량이 성분 A) 내지 I) 모두의 중량의 50% 미만을 나타내는, 조성물.

청구항 2

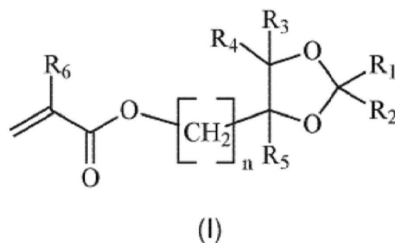
제1항에 있어서, 성분 A) 및 B)의 총 중량이 성분 A) 내지 H) 모두의 중량의 30 내지 90%, 특히 35 내지 85%, 더욱 특히 40 내지 80%, 더욱더 특히 40 내지 75%를 나타내는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A)와 B) 사이의 중량비가 0.1 내지 5, 특히 0.2 내지 2, 더욱 특히 0.3 내지 1.5, 더욱더 특히 0.4 내지 1, 더욱더 특히 0.5 내지 0.8인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A)가 하기 화학식 (I)에 상응하며;



상기 식에서,

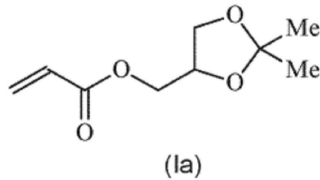
R_1 및 R_2 는 독립적으로 H, C_1 - C_6 알킬, C_5 - C_{12} 사이클로알킬 및 알킬아릴로부터 선택되고;

R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 H 또는 메틸이고;

n은 1, 2, 3, 4 또는 5이고;

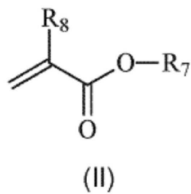
특히, 성분 A)는 R_1 및 R_2 가 독립적으로 H, 메틸 및 에틸로부터 선택되고, 바람직하게는 R_1 및 R_2 는 메틸이고; R_3 , R_4 및 R_5 는 H이고; R_6 은 H 또는 메틸이고, 바람직하게는 R_6 은 H이고; n은 1인 화학식 (I)에 상응하며;

더욱 특히, 성분 A)는 하기 화학식 (Ia)로 표시되는, 조성물:



청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)가 하기 화학식 (II)에 상응하는, 조성물:



상기 식에서,

R_7 은 폴리에테르 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 폴리에스테르 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 폴리카르보네이트 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 지방족 모노알콜 또는 폴리올, 지환족 모노알콜 또는 폴리올, 방향족 모노알콜 또는 폴리올, 및 상기 모노알콜 또는 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택되는 모노알콜 또는 폴리올의 잔기이고;

R_8 은 H 또는 메틸이고, 특히 R_8 은 H이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)가 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트, 연질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트, 경질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트, 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되며, 특히 성분 B)는 임의적으로 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트와의 혼합물로서 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함하고;

더욱 특히, 성분 B)는 임의적으로 경질 및 소수성 모노아크릴레이트와의 혼합물로서 연질 및 친수성 모노아크릴레이트를 포함하는, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)가 하이드록실 기를 포함하는 연질 및 친수성 모노아크릴레이트, 특히 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트를 임의적으로 40°C 초과 Tg를 갖는 모노아크릴레이트, 특히 이소보르닐 아크릴레이트와의 혼합물로서 포함하는, 조성물.

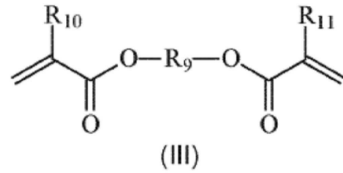
청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)가 20 내지 35 mN/m의 표면 장력을 갖는 모노(메트)아크릴레이트; 특히 tert-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 옥틸데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 에톡실화된 라우릴 아크릴레이트(4개의 에톡시 단위체), 이소데실 메타크릴레이트, tert-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노메타크릴레이트, 라우릴

메타크릴레이트와 같은 C_{12} - C_{15} 알킬 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 모노(메트)아크릴레이트를 포함하며; 더욱 특히, 성분 B)는 이소보르닐 아크릴레이트인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C)가 하기 화학식 (III)에 상응하는, 조성물:



상기 식에서,

R_9 는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 지방족 폴리올, 지환족 폴리올, 방향족 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리디알킬실록산 폴리올 및 상기 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택되는 폴리올의 잔기이고;

R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R_{10} 및 R_{11} 은 H이고;

특히, R_9 는 임의적으로 알콕실화되는, 특히 에톡실화되는 및/또는 프로폭실화되는 폴리에테르 폴리올 또는 지방족 폴리올의 잔기이고;

더욱 특히, R_9 는 폴리에틸렌 글리콜의 잔기이다.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 F)가 우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 올리고머이며, 특히 성분 F)는 지방족 우레탄 디아크릴레이트인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 0 내지 30℃, 특히 5 내지 25℃의 T_g 를 가짐을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 50℃에서 1 내지 20 mPa.s, 특히 5 내지 15 mPa.s의 점도를 가짐을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩 또는 잉크 판 조성물 또는 3D 인쇄용 조성물이며, 특히 3D 인쇄용 조성물임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 14

가교된 생성물을 생성하기 위한 방법으로서, 특히 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 조성물을 방사선, 더욱 특히 UV, 근자외선, 가시광선, 적외선, 근적외선 또는 전자빔에 노출시킴으로써 조성물을 가교시키는 것을 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 가교된 생성물이 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체, 특히 3D 물체임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 조성물을 사용한 3D 물체의 인쇄; 특히 3D 물체의 연속 또는 층별 인쇄를 포함하는, 3D 물체를 생성하기 위한 방법.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 조성물을 가교시켜 수득되거나 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 수득된 가교 생성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 가교된 생성물이 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체, 특히 3D 물체임을 특징으로 하는, 가교 생성물.

청구항 19

잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체, 특히 3D 물체를 얻기 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 조성물의 용도.

청구항 20

3D 인쇄용 조성물에서 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트의 용도.

발명의 설명**기술 분야****기술 분야**

본 발명은 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트, 또 다른 모노(메트)아크릴레이트 및 또한 (메트)아크릴레이트화된 올리고머를 포함하는 가교성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 조성물로부터 가교된 생성물, 특히 3D 물체를 생성하기 위한 방법, 및 또한 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체를 수득하기 위한 이 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 3D 인쇄용 조성물에서 1,3-디옥솔란 고리를 갖는 모노(메트)아크릴레이트의 용도에 관한 것이다.

배경 기술**종래 기술**

가교성 조성물, 특히 방사선-가교성 조성물은 일반적으로 잉크, 코팅 및 3D 물체를 얻는 데 사용된다. 의도된 적용에 따라, 조성물은 점도, 경도, 파괴 강도 및/또는 탄성 면에서 유리한 특성을 가져야 한다.

모노(메트)아크릴레이트를 가교성 조성물에 도입함으로써 용매를 첨가하지 않고도 조성물의 점도를 감소시킬 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 가교 동안 이러한 희석제는 다른 중합성 화합물과 반응하나 시스템에서 가교 지점을 설정하는 데 관여하지 않는다. 따라서, 이들의 혼입은 수득된 생성물의 기계적 특성에 해로울 수 있다.

따라서, 가교성 조성물에 첨가될 모노(메트)아크릴레이트 모노머는 신중하게 선택되어야 한다.

많은 연구 후에 본 출원인은 균형 잡힌 특성을 위해 특정 모노(메트)아크릴레이트 모노머, 즉 1,3-디옥솔란 고리를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 선택하였다. 이 모노머는 또 다른 모노(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴레이트화된 올리고머와 특정 비율로 조합될 경우, 점도, 경도, 파괴 강도 및/또는 탄성 면에서 유리한 특성을 갖는 가교성 조성물을 얻을 수 있게 한다. 이들 조성물은 특히 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 잉크 판 또는 몰딩된 물질을 얻는 데 사용된다. 유리하게는, 가교성 조성물은 3D 인쇄에 사용될 수 있다.

특정 3D 인쇄 기술은 인쇄된 물체에 상당한 변형을 가한다. 이는 특히 모바일 플랫폼이 점차 상승하는 탱크 내 공정("상향식" 공정)의 경우이다. 이는 물체의 연속적인 층들이 다음 층으로 이동하기 위해 건설 중인 물체를 들어올릴 때 끊어져야 하는 접착력, 특히 인쇄된 층과 탱크의 바닥 사이의 흡입 효과를 받기 때문이다. 특히,

변형력에 분명히 더 민감한 가요성 및/또는 탄성 물체를 생산하도록 의도된 수지의 경우, 인쇄된 층과 탱크 바닥 사이의 이러한 흡입 효과는 취약하게 남아 있는 새로 형성된 층을 파괴할 수 있다. 중심이 비어 있는 물체가 관찰된다. 층의 응집력을 강화하거나 탱크 바닥의 물질과 중합 수지의 친화력을 줄임으로써 이러한 측면을 개선할 필요가 있다.

[0009] 1,3-디옥솔란 고리를 갖는 모노(메트)아크릴레이트와 조합된 모노(메트)아크릴레이트의 연질/경질 및/또는 친수성/소수성을 변화시킴으로써, 유리한 기계적 특성을 갖는 3D 물체를 얻기 위해 대부분의 3D 인쇄 기술, 특히 탱크 인쇄 또는 잉크젯 인쇄에서 가교성 조성물을 사용할 수 있다. 특히 가요성 및/또는 탄성 3D 물체를 얻는 것이 가능하다.

발명의 내용

[0010] 발명의 개요

[0011] 따라서 본 발명의 주제는

[0012] a) 5 내지 50% 미만, 특히 10 내지 40%, 더욱 특히 15 내지 30%의, 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트인 성분 A);

[0013] B) 10 내지 75%, 특히 15 내지 70%, 더욱 특히 20 내지 60%의, A)와 상이한 모노(메트)아크릴레이트인 성분 B);

[0014] c) 0 내지 45% 미만, 특히 1 내지 40%, 더욱 특히 2 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 650 g/mol 이하인 디(메트)아크릴레이트인 성분 C);

[0015] d) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 600 g/mol 이하인 트리(메트)아크릴레이트인 성분 D);

[0016] e) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 600 g/mol 이하인 테트라(메트)아크릴레이트인 성분 E);

[0017] f) 5 내지 80%, 특히 8 내지 55%, 더욱 특히 15 내지 40%의, 중량 평균 분자량 M_w 가 700 g/mol 초과이며, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머인 성분 F);

[0018] g) 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의, 추가 모노머인 성분 G);

[0019] h) 0.5 내지 10%의, 개시제인 성분 H);

[0020] i) 0 내지 30%의, 첨가제인 성분 I)를 포함하는 조성물이며;

[0021] %는 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대한 중량%이며;

[0022] 단, 성분 A) 및 C)의 총 중량은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량의 50% 미만을 나타낸다.

[0023] 본 발명의 또 다른 주제는 가교된 생성물을 생성하는 방법으로서, 특히 본 발명에 따른 조성물을 방사선, 더욱 특히 UV, 근자외선, 가시광선, 적외선, 근적외선 또는 전자빔에 노출시킴으로써 조성물을 가교시키는 것을 포함하는, 방법이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 주제는 3D 물체를 생성하기 위한 방법으로서, 본 발명에 따른 조성물을 사용한 3D 물체의 인쇄; 특히 3D 물체의 연속 또는 층별(layer-by-layer) 인쇄를 포함하는, 방법이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 주제는 본 발명에 따른 조성물을 가교시킴으로써 수득되거나 본 발명에 따른 방법을 이용하여 수득되는 가교된 생성물이다.

[0026] 본 발명은 또한 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체, 특히 3D 물체를 얻기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 또 다른 주제는 3D 인쇄용 조성물에서 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트의 용도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 구체예의 설명

- [0029] 정의
- [0030] 본 출원에서 용어 "포함한다"는 "하나 이상을 포함한다"를 의미한다.
- [0031] 달리 언급되지 않는 한, 화합물 또는 조성물의 중량 백분율은 각각 조성물의 화합물의 중량에 대해 표현된다.
- [0032] 용어 "1,3-디옥솔란"은 2개의 산소 원자를 포함하는 5개 원자의 고리를 의미하며, 2개의 산소 원자는 탄소 원자에 의해 분리된다.
- [0033] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트이다. 용어 "아크릴레이트"는 아크릴로일옥시 기($-O-C(=O)-CH=CH_2$)를 의미한다. 용어 "메타크릴레이트"는 메타크릴로일옥시 기($-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$)를 의미한다.
- [0034] 용어 "모노(메트)아크릴레이트"는 단일 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 화합물을 의미한다. 특히, 모노(메트)아크릴레이트는 단일 아크릴레이트 기를 갖는 모노아크릴레이트이다.
- [0035] 용어 "디(메트)아크릴레이트"는 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 화합물을 의미한다. 특히, 디(메트)아크릴레이트는 2개의 아크릴레이트 기를 갖는 디아크릴레이트이다.
- [0036] 용어 "트리(메트)아크릴레이트"는 3개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 화합물을 의미한다. 특히, 트리(메트)아크릴레이트는 3개의 아크릴레이트 기를 갖는 트리아크릴레이트이다.
- [0037] 용어 "테트라(메트)아크릴레이트"는 4개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 화합물을 의미한다. 특히, 테트라(메트)아크릴레이트는 4개의 아크릴레이트 기를 갖는 테트라아크릴레이트이다.
- [0038] 용어 "알킬"은 화학식 $-C_nH_{2n+1}$ 의 일가의 포화된 비환식 탄화수소계 라디칼을 의미한다. 알킬은 선형 또는 분지형일 수 있다. " C_1 - C_6 알킬"은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬을 의미한다. 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸 및 헥실이다.
- [0039] 용어 "사이클로알킬"은 고리를 포함하는 일가의 포화된 탄화수소계 라디칼을 의미한다. " C_5 - C_{12} 사이클로알킬"은 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 사이클로알킬을 의미한다. 사이클로알킬 기의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 이소보르닐이다.
- [0040] 용어 "알킬아릴"은 페닐 기와 같은 방향족 기로 치환된 알킬을 의미한다. 알킬아릴의 예는 벤질 기($-CH_2$ -페닐)이다.
- [0041] 용어 "알킬렌"은 화학식 $-C_nH_{2n}-$ 의 이가의 포화된 비환식 탄화수소계 라디칼을 의미한다. 알킬렌은 선형 또는 분지형일 수 있다. " C_1 - C_{12} 알킬렌"은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌을 의미한다.
- [0042] 용어 "옥시알킬렌"은 n 이 2 내지 4 범위인 하나 이상의 $-O-C_nH_{2n}-$ 단위체를 갖는 이가 기를 의미한다.
- [0043] 용어 "모노알콜"은 단일 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0044] 용어 "폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 의미한다. 폴리올의 작용성은 폴리올이 함유하는 하이드록실 작용기의 수에 해당한다.
- [0045] 용어 "폴리에스테르"는 적어도 2개의 에스테르 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0046] 용어 "폴리에테르"는 적어도 2개의 에테르 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0047] 용어 "폴리카르보네이트"는 적어도 2개의 카르보네이트 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0048] 용어 "폴리에스테르 폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실 작용기를 포함하는 폴리에스테르를 의미한다.
- [0049] 용어 "폴리에테르 폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실 작용기를 포함하는 폴리에테르를 의미한다.
- [0050] 용어 "폴리카르보네이트 폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실 작용기를 포함하는 폴리카르보네이트를 의미한다.
- [0051] 용어 "탄화수소계 사슬"은 탄소 및 수소 원자만을 포함하는 사슬을 의미한다. 달리 언급되지 않는 한, 탄화수소계 사슬은 헤테로원자로 치환되거나 중단되지 않는다. 탄화수소계 사슬은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있다. " C_4 - C_{24} 탄화수소계 사슬"은 4 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화

수소계 사슬이다.

- [0052] 용어 "하이드록실 작용기"는 -OH 작용기를 의미한다.
- [0053] 용어 "카르복실산 작용기"는 -COOH 작용기를 의미한다.
- [0054] 용어 "이소시아네이트 작용기"는 -N=C=O 작용기를 의미한다.
- [0055] 용어 "에스테르 결합"은 -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)- 결합을 의미한다.
- [0056] 용어 "에테르 결합"은 -O- 결합을 의미한다.
- [0057] 용어 "카르보네이트 결합"은 -O-C(=O)-O- 결합을 의미한다.
- [0058] 용어 "우레탄 결합"은 -NH-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-NH- 결합을 의미한다.
- [0059] 용어 "아미드 결합"은 -C(=O)-NH- 또는 -NH-C(=O)- 결합을 의미한다.
- [0060] 용어 "우레아 결합"은 -NH-C(=O)-NH- 결합을 의미한다.
- [0061] "연질" 화합물은 -100 내지 24℃의 Tg를 갖는 화합물을 의미한다. "경질" 화합물은 25 내지 200℃의 Tg를 갖는 화합물을 의미한다. 모노머의 Tg는 특히 하기 기재된 방법에 따라 상응하는 호모폴리머 상에서 측정될 수 있다.
- [0062] 친수성 모노(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴레이트 기에 함유된 산소 원자 외에 하나 이상의 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트를 의미한다. 친수성 모노(메트)아크릴레이트는 특히 하기 식에 상응하는 한센 용해도 파라미터 δp 및 δh 를 가질 수 있다: $\delta h \geq 30.5 - 2.2x \delta p$. 파라미터 δh 및 δp 는 문헌 ["Hansen Solubility Parameters: a user's handbook" by Charles M. Hansen (Chapter I, Table 1.1) (ISBN 068494-1525-5)]에 기술된 방법에 따라 계산될 수 있다. 특히, 친수성 모노(메트)아크릴레이트는 하이드록실 기(-OH), 1차 또는 2차 아미노 기(-NH₂ 또는 -NH(C₁-C₆ 알킬)), 알콕실화된 사슬(적어도 하나의 -[O-(C₁-C₆ 알킬렌)]- 단위체 포함), 산소-포함 또는 질소-포함 헤테로사이클, 우레탄 작용기, 우레아 작용기, 에스테르 작용기, 아미드 작용기, 카르복실산 작용기, 에테르 작용기, 카르보네이트 작용기, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 요소를 포함할 수 있다.
- [0063] 용어 "소수성 모노(메트)아크릴레이트"는 (메트)아크릴레이트 기에 함유된 산소 원자 이외의 질소 원자 또는 산소 원자를 포함하지 않는 모노(메트)아크릴레이트를 의미한다. 소수성 모노(메트)아크릴레이트는 특히 하기 식에 상응하는 한센 용해도 파라미터 δp 및 δh 를 가질 수 있다: $\delta h < 30.5 - 2.2x \delta p$. 특히, 소수성 모노(메트)아크릴레이트는 C₄-C₂₄ 탄화수소계 사슬로부터 선택되는 요소를 포함할 수 있다.
- [0064] 용어 "에틸렌계 불포화"는 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 의미한다. 중합성 탄소-탄소 이중 결합은 중합 반응에서 또 다른 탄소-탄소 이중 결합과 반응할 수 있는 탄소-탄소 이중 결합이다. 중합성 탄소-탄소 이중 결합은 일반적으로 아크릴로일옥시(-O-C(=O)-CH=CH₂), 메타크릴로일옥시(-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂), 비닐(-CH=CH₂) 또는 알릴(-CH₂-CH=CH₂) 기에 포함된다. 페닐 고리의 탄소-탄소 이중 결합은 중합성 탄소-탄소 이중 결합으로 간주되지 않는다.
- [0065] 용어 "폴리이소시아네이트"는 적어도 2개의 이소시아네이트 작용기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0066] 용어 "지방족"은 비방향족 비환형 화합물을 의미한다. 이는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 포화 또는 불포화될 수 있다. 이는 예를 들어, 알킬, 하이드록실, 할로젠(Br, Cl, I), 이소시아네이트, 카르보닐, 아민, 카르복실산, 설폰화 기(-S(=O)₂OR), 포스포닐화 기(-P(=O)(OR)₂), 설페이트화 기(-O-S(=O)₂OR), 포스페이트화 기(-O-P(=O)(OR)₂), -C(=O)-OR', -C(=O)-O-C(=O)-R'로부터 선택되는 하나 이상의 기/작용기로 치환될 수 있으며, 각각의 R은 독립적으로 헤테로원자로 임의적으로 치환되거나 중단된 탄화수소계 사슬, 수소 원자 또는 금속 염이고, R'는 C₁-C₆ 알킬, 및 이들의 혼합물이다. 이는 예를 들어, 에테르, 에스테르, 아미드, 우레탄, 우레아 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 결합/작용기를 포함할 수 있다.
- [0067] 용어 "지환족"은 비방향족 사이클릭 화합물을 의미한다. 이는 용어 "지방족"에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 기/작용기로 치환될 수 있다. 이는 용어 "지방족"에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 결합/작용기를 포함할 수 있다.

[0068] 용어 "방향족"은 방향족 고리를 포함하는 화합물, 즉 Hückel의 방향족성 규칙을 따르는 화합물, 특히 페닐 기를 포함하는 화합물을 의미한다. 이는 용어 "지방족"에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 기/작용기로 치환될 수 있다. 이는 용어 "지방족"에 대해 정의된 바와 같은 하나 이상의 결합/작용기를 포함할 수 있다.

[0069] 용어 "포화"는 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 포함하지 않는 화합물을 의미한다.

[0070] 용어 "불포화"는 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합, 특히 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.

[0071] 용어 "폴리카르복실산"은 적어도 2개의 카르복실산 작용기를 포함하는 화합물을 의미한다.

[0072] 용어 "3D 물체"는 3D 인쇄로 얻은 3차원 물체를 의미한다.

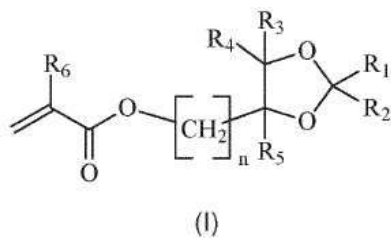
[0073] 용어 "잉크 판"은 특히 플렉소그래피에서 인쇄용 릴리프 판을 의미한다.

[0074] 성분 A)

[0075] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A)를 포함한다. 조성물은 성분 A)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0076] 성분 A)는 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트이다. 바람직하게는, 성분 A)는 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노아크릴레이트이다.

[0077] 성분 A)는 특히 하기 화학식 (I)에 상응할 수 있다:



[0078]

[0079] 상기 식에서,

[0080] R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, C₁-C₆ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬 및 알킬아릴로부터 선택되고;

[0081] R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H 또는 메틸이고;

[0082] n은 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

[0083] R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 사이클로헥실, 이소보르닐 및 벤질로부터 선택될 수 있다. 특히, R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, 메틸 및 에틸로부터 선택된다. 더욱 특히, R₁ 및 R₂는 메틸이다.

[0084] 바람직하게는, R₃, R₄ 및 R₅는 H이다.

[0085] R₆은 H 또는 메틸일 수 있다. 특히, R₆은 H이다.

[0086] 바람직하게는, n은 1이다.

[0087] 한 바람직한 구현예에 따르면, 성분 A)는 상기 화학식 (I)에 상응하는데, 여기서

[0088] R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, 메틸 및 에틸로부터 선택되고, 바람직하게는 R₁ 및 R₂는 메틸이고;

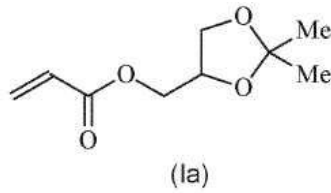
[0089] R₃, R₄ 및 R₅는 H이고;

[0090] R₆은 H 또는 메틸이고, 바람직하게는 R₆은 H이고;

[0091] n은 1이다.

[0092] 성분 A)의 적합한 예는 (2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 아크릴레이트, (2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 아크릴레이트 및 글리세롤 포르말 메타크릴레이트이다.

[0093] 유리하게는, 성분 A)는 하기 화학식 (Ia)로 표시되는 (2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 아크릴레이트이다:



[0094]

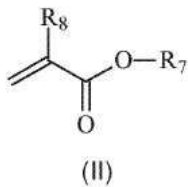
[0095] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 5 내지 50 중량% 미만, 특히 10 내지 40 중량%, 더욱 특히 15 내지 30 중량%의 성분 A)를 포함한다.

[0096] 성분 B)

[0097] 본 발명에 따른 조성물은 성분 B)를 포함한다. 조성물은 성분 B)의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 특정 구현예에 따르면, 조성물은 1, 2 또는 3개의 별개의 성분 B)를 포함한다.

[0098] 성분 B)는 성분 A)와 상이한 모노(메트)아크릴레이트이다. 바람직하게는, 성분 B)는 성분 A)와 상이한 모노아크릴레이트이다. 더욱 바람직하게는, 성분 B)는 성분 A)와 상이한 모노아크릴레이트의 혼합물이다.

[0099] 성분 B)는 특히 하기 화학식 (II)에 상응할 수 있다:



[0100]

[0101] 상기 식에서,

[0102] R₇은 폴리에테르 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 폴리에스테르 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 폴리카르보네이트 유형의 모노알콜 또는 폴리올, 지방족 모노알콜 또는 폴리올, 지환족 모노알콜 또는 폴리올, 방향족 모노알콜 또는 폴리올, 및 상기 모노알콜 또는 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택되는 모노알콜 또는 폴리올의 잔기이고;

[0103] R₈은 H 또는 메틸이고, 특히 R₈은 H이다.

[0104] 성분 B)는 특히 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트, 연질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트, 경질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트, 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0105] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 B)는 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 성분 B)는 특히 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 더욱 특히, 성분 B)는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR550 및 SR552로 입수가능), 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR604로 입수가능), 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR256으로 입수가능), 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR495B로 입수가능), 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR285로 입수가능), 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR203H로 입수가능), 2-페녹시에틸 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR339C로 입수가능), 에톡실화된 페닐 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR410로 입수가능), (5-에틸-1,3-디옥산-5-일)메틸 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR531로 입수가능한 CTFA), 2-[[[부틸아미노]카르보닐]옥시]에틸 아크릴레이트(특히 Rahn으로부터 참조 Genomer® 1122로 입수가능함), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

- [0106] 한 바람직한 구현예에 따르면, 성분 B)는 하이드록실 기를 포함하는 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트, 바람직하게는 하이드록실 기를 포함하는 연질 및 친수성 모노아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트를 포함한다. 폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트는 특히 하기 화학식에 상응할 수 있다:
- [0107] $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_x-\text{L}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}'=\text{CH}_2$
- [0108] 상기 식에서,
- [0109] L은 알킬렌 또는 옥시알킬렌이고, 바람직하게는 L은 $-(\text{CH}_2)_2-$ 이고,
- [0110] R'은 H 또는 메틸이고, 바람직하게는 R'은 H이고;
- [0111] x는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6이다.
- [0112] 유리한 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트는 1, 2 또는 3개, 특히 2개의 $-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 단위체를 포함하는 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트이다. 2- $[(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-]$ 단위체를 포함하는 폴리카프로락톤 아크릴레이트는 Arkema에 의해 참조 SR495B로 판매된다.
- [0113] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 B)는 연질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 더욱 특히, 성분 B)는 옥틸/데실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR484로 입수가능), 이소-데실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR395로 입수가능), 도데실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR335로 입수가능), 트리데실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR489로 입수가능), 스테아릴 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR586으로 입수가능), 베헤닐 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR587로 입수가능), 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소-부틸 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 프로필헥틸 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR313A로 입수가능함), 벤질 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 연질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0114] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 B)는 경질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 더욱 특히, 성분 B)는 아크릴산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴로일 모르폴린, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR340으로 입수가능함), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 경질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0115] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 B)는 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 더욱 특히, 성분 B)는 tert-부틸사이클로헥실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR217로 입수가능), tert-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR218로 입수가능), 트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR420로 입수가능), 트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR421A로 입수가능), 이소보르닐 아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR506D로 입수가능), 이소보르닐 메타크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR423D로 입수가능), tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노아크릴레이트(특히 Arkema로부터 참조 SR789로 입수가능), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0116] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 B)는 임의적으로 경질 및 소수성 모노(메트)아크릴레이트와의 혼합물로서 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다. 더욱 특히, 성분 B)는 임의적으로 경질 및 소수성 모노아크릴레이트와의 혼합물로서 연질 및 친수성 모노아크릴레이트를 포함한다.
- [0117] 유리하게는, 성분 B)는 성분 B)의 중량에 대해 적어도 15 중량%, 특히 20 내지 100 중량%, 더욱 특히 25 내지 60 중량%의 연질 및 친수성 모노(메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0118] 성분 B)는 특히 하이드록실 기를 포함하는 연질 및 친수성 모노아크릴레이트, 특히 폴리카프로락톤 아크릴레이트를 임의적으로 40°C 초과 Tg를 갖는 모노아크릴레이트, 특히 이소보르닐 아크릴레이트와의 혼합물로서 포함할 수 있다. 이 구현예는 가요성 및/또는 탄성 3D 물체를 얻기 위한 가교성 조성물에 특히 적합하다.
- [0119] 대안적으로, 성분 B)는 낮은 표면 장력을 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 표면 장력은 하기 설명된 방법에 따라 측정할 경우 20 내지 35 mN/m, 특히 25 내지 32 mN/m일 수 있다. 낮은 표면 장력을 갖는 모노(메트)아크릴레이트의 예로는 tert-부틸 사이클로헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 3,5,5-트리메

틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 옥틸데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 에톡실화된 라우릴 아크릴레이트(4 에톡시 단위체), 이소데실 메타크릴레이트, tert-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노메타크릴레이트 및 C₁₂-C₁₅ 알킬 메타크릴레이트, 예컨대 라우릴 메타크릴레이트가 있다. 더욱 특히, 성분 B)는 이소보르닐 아크릴레이트일 수 있다. 이 구현예는 잉크 인쇄에 의해 3D 물체를 얻기 위한 가교성 조성물에 특히 적합하다.

[0120] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 10 내지 75 중량%, 특히 15 내지 70 중량%, 더욱 특히 20 내지 60 중량%의 성분 B)를 포함한다.

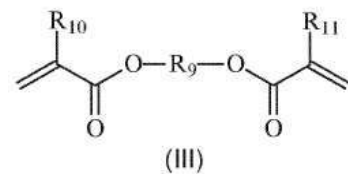
[0121] 성분 C)

[0122] 본 발명에 따른 조성물은 성분 C)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 C)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0123] 성분 C)는 디(메트)아크릴레이트이다. 특히, 성분 C)는 디아크릴레이트이다.

[0124] 성분 C)는 650 g/mol 이하의 중량 평균 분자량 Mw를 갖는다. 특히, 성분 C)는 100 내지 600 g/mol, 더욱 특히 200 내지 500 g/mol의 Mw를 갖는다.

[0125] 성분 C)는 특히 하기 화학식 (III)에 상응할 수 있다:



[0126]

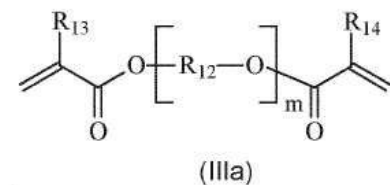
[0127] 상기 식에서,

[0128] R₉는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 지방족 폴리올, 지환족 폴리올, 방향족 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리디알킬실록산 폴리올 및 상기 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택된 폴리올의 잔기이며;

[0129] R₁₀ 및 R₁₁은 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R₁₀ 및 R₁₁은 H이다.

[0130] 한 특정 구현예에 따르면, R₉는 임의적으로 알콕실화되는, 특히 에톡실화되는 및/또는 프로폭실화되는 폴리에테르 폴리올 또는 지방족 폴리올의 잔기이다. 더욱 특히, R₉는 폴리에틸렌 글리콜의 잔기이다.

[0131] 폴리에테르 폴리올 잔기를 갖는 성분 C)는 특히 하기 화학식 (IIIa)에 상응할 수 있다:



[0132]

[0133] 상기 식에서, 각각의 R₁₂는 독립적으로 C₂-C₄ 알킬렌이고, 특히 각각의 R₁₂는 독립적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌이고;

[0134] R₁₃ 및 R₁₄는 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R₁₃ 및 R₁₄는 H이고;

[0135] m은 2 내지 15의 범위이다.

[0136] 성분 C)는 특히 화학식 (IIIa)에 상응하는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트일 수 있으며, 여기서

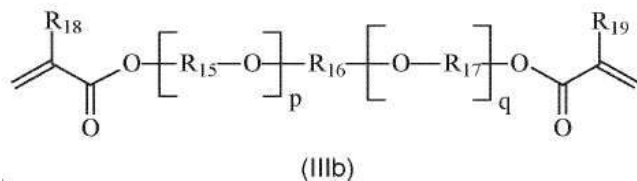
[0137] R₁₂는 에틸렌이고;

[0138] R₁₃ 및 R₁₄는 H이고;

[0139] m은 7 내지 12의 범위이고, 특히 m은 9이다.

[0140] m = 9인 화학식 (IIIa)의 적합한 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트의 예는 Arkema로부터 참조 SR344로 입수가 가능하다.

[0141] 임의적으로 알콕실화된 지방족 폴리올 잔기를 갖는 성분 C)는 특히 하기 화학식 (IIIb)에 상응할 수 있다:



[0142]

[0143] 상기 식에서, 각각의 R₁₅ 및 R₁₇은 독립적으로 C₂-C₄ 알킬렌이고, 특히 각각의 R₁₅ 및 R₁₇은 독립적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌이고;

[0144] R₁₆은 C₁-C₁₂ 알킬렌이고;

[0145] R₁₈ 및 R₁₉는 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R₁₈ 및 R₁₉는 H이고;

[0146] 동일하거나 상이할 수 있는 p 및 q는 0 내지 10의 범위이고, p+q는 0 내지 10의 범위이다.

[0147] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 C)는 화학식 (III)에 상응하며, 여기서

[0148] R₉는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,6-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디올, 비스페놀 A, 수소화된 비스페놀 A, 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 트리사이클로데칸 디메탄올, 트리메틸올프로판, 디(트리메틸올프로판), 트리메틸올에탄, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디(펜타에리트리톨), 네오펜틸 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 소르비톨, 만니톨, 자일리톨, 이소소르비드, 이소이디드, 이소만니드, 메틸 글루코시드, 하이드록실 말단 기를 갖는 폴리부타디엔, 알킬하이드록시 말단 기를 갖는 폴리디알킬실록산, 및 또한 상기 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택되는 폴리올의 잔기이고;

[0149] R₁₀ 및 R₁₁은 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R₁₀ 및 R₁₁은 H이다.

[0150] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0 내지 45 중량% 미만, 특히 1 내지 40 중량%, 더욱 특히 2 내지 20 중량%의 성분 C)를 포함한다.

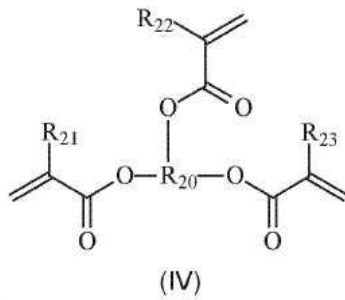
[0151] 성분 D)

[0152] 본 발명에 따른 조성물은 성분 D)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 D)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0153] 성분 D)는 트리(메트)아크릴레이트이다. 특히, 성분 D)는 트리아크릴레이트이다.

[0154] 성분 D)는 600 g/mol 이하의 중량 평균 분자량 Mw를 갖는다. 특히, 성분 D)는 100 내지 550 g/mol, 더욱 특히 200 내지 500 g/mol의 Mw를 갖는다.

[0155] 성분 D)는 특히 하기 화학식 (IV)에 상응할 수 있다:



[0156]

[0157] 상기 식에서,

[0158] R_{20} 은 임의적으로 알콕실화되는, 특히 에톡실화되는 및/또는 프로폭실화되는 폴리에테르 폴리올 또는 지방족 폴리올의 잔기이고, 특히 R_{20} 은 트리메틸올프로판, 디(트리메틸올프로판), 트리메틸올에탄, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디(펜타에리트리톨), 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 소르비톨, 만니톨, 자일리톨, 메틸 글루코시드, 이소시아누레이드, 및 상기 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택되는 폴리올의 잔기이며;

[0159] R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 H이다.

[0160] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%의 성분 D)를 포함한다.

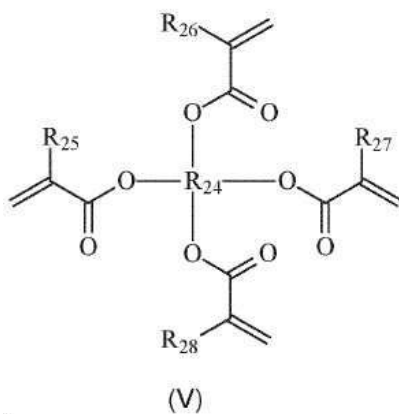
[0161] 성분 E)

[0162] 본 발명에 따른 조성물은 성분 E)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 E)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0163] 성분 E)는 테트라(메트)아크릴레이트이다. 특히, 성분 E)는 테트라아크릴레이트이다.

[0164] 성분 E)는 600 g/mol 이하의 중량 평균 분자량 Mw를 갖는다. 특히, 성분 E)는 200 내지 550 g/mol, 더욱 특히 300 내지 500 g/mol의 Mw를 갖는다.

[0165] 성분 E)는 특히 하기 화학식 (V)에 상응할 수 있다:



[0166]

[0167] 상기 식에서,

[0168] R_{24} 는 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 지방족 폴리올의 잔기이고, 특히 R_{24} 는 디(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 디(펜타에리트리톨), 및 상기 폴리올의 알콕실화된, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된 유도체로부터 선택된 폴리올의 잔기이고;

[0169] R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 은 독립적으로 H 또는 메틸이고, 특히 R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 은 H이다.

[0170] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%의 성분 E)를 포함한다.

- [0171] 성분 F)
- [0172] 본 발명에 따른 조성물은 성분 F)를 포함한다. 조성물은 성분 F)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0173] 성분 F)는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머이다. 특히, 성분 F)는 적어도 2개의 아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머이다. 성분 F)는 특히 2 내지 10개, 특히 2 내지 6개, 더욱 특히 2 내지 4개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머일 수 있다. 성분 F)는 특히 2 내지 10개, 특히 2 내지 6개, 더욱 특히 2 내지 4개의 아크릴레이트 기를 포함하는 올리고머일 수 있다.
- [0174] 성분 F)는 700 g/mol 초과와 중량 평균 분자량 Mw를 갖는다. 특히, 성분 F)는 750 내지 10,000 g/mol, 더욱 특히 1000 내지 3000 g/mol의 Mw를 갖는다.
- [0175] 성분 F)는 특히 우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 올리고머일 수 있다. 유리하게는, 성분 F)는 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 올리고머이다.
- [0176] 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; 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르; 수소화 비스페놀 F 디글리시딜 에테르; 수소화된 비스페놀 S 디글리시딜 에테르; 노볼락 에폭시 수지; 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카르복실레이트; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)사이클로헥산-1,4-디옥산; 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트; 비닐사이클로헥센 디에폭사이드; 4-비닐에폭시사이클로헥산; 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트; 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸사이클로헥산카르복실레이트; 메틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산); 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드; 에틸렌 글리콜의 디(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)에테르; 에틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트); 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르; 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르; 글리세롤 트리글리시딜 에테르; 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르; 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르; 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르; 특히, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세롤과 같은 지방족 다가 알콜에 하나 이상의 알킬렌 옥사이드를 첨가하여 얻어지는 폴리에테르 폴리올의 폴리글리시딜 에테르; 장쇄 지방족 이염기산의 디글리시딜 에스테르; 지방족 알콜의 모노글리시딜 에테르; 페놀, 크레졸, 부틸 페놀, 또는 이의 알콕실화된 유도체의 모노글리시딜 에테르; 지방산의 글리시딜 에스테르; 에폭사이드화된 대두유; 에폭시부틸스테아르산; 에폭시옥틸스테아르산; 에폭사이드화된 아마인유; 및 에폭사이드화된 폴리부타디엔으로부터 선택될 수 있다.
- [0177] 적합한 우레탄 (메트)아크릴레이트("폴리우레탄 (메트)아크릴레이트"라고도 함)의 예는 지방족, 지환족 및/또는 방향족인 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 또는 폴리카르보네이트 폴리올, 및 지방족, 지환족 및/또는 방향족 디이소시아네이트계 우레탄을 포함한다. 우레탄 (메트)아크릴레이트는 특히 이소시아네이트 기로 작용기화된 올리고머를 형성하기 위해 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리이소시아네이트(예를 들어, 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트)를 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리디메틸실록산 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올 또는 이들의 혼합물과 반응시키고, 그 후 이를 (메트)아크릴레이트 기를 도입하기 위해 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트와 같은 하이드록실 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 문헌에 설명된 바와 같이 시약의 첨가 순서를 변경하는 것도 가능하다. 예를 들어, 하이드록실 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트는 폴리이소시아네이트로 작용기화된 (메트)아크릴레이트를 수득하기 위해 먼저 폴리이소시아네이트와 반응하고, 이는 이어서 폴리올과 반응할 수 있다. 대안적으로, 모든 시약은 동시에 반응할 수 있다.
- [0178] 적합한 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 예는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 폴리에스테르 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 반응은 잔여 하이드록실 기가 잔류하는 방식으로 또는 모든 하이드록실 기가 (메트)아크릴레이트화되는 방식으로 수행될 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 특히 폴리올(예를 들어, 디올)과 폴리카르복실산(예를 들어, 디카르복실산 또는 무수물) 사이의 중축합에 의해 수득될 수 있다. 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트를 얻기 위해서는 폴리에스테르 폴리올의 하이드록실 기는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴로일 클로라이드 또는 (메트)아크릴산 무수물과의 반응에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 에스테르화된다. 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 또한 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 하이드록시프로필 (메트)아크릴

레이트와 같은 하이드록실 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트를 폴리카르복실산과 반응시켜 얻을 수 있다. 폴리올 및 폴리카르복실산은 선형 또는 분지형, 지방족 또는 방향족, 비환형 또는 환형 구조를 가질 수 있다.

- [0179] 한 특정 구현예에 따르면, 성분 F)는 지방족, 지환족 또는 방향족 우레탄 디아크릴레이트, 더욱 특히 지방족 우레탄 디아크릴레이트이다. 적합한 지방족 우레탄 디아크릴레이트의 예는 참조 CN966으로 Arkema로부터 입수가능하다.
- [0180] 적합한 폴리에테르 (메트)아크릴레이트의 예는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 폴리에테르 폴리올은 선형 또는 분지형일 수 있다. 폴리에테르 폴리올은 에폭사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드 또는 1-부텐 옥사이드) 또는 산소를 함유하는 기타 헤테로사이클릭 화합물(예를 들어, 옥세탄 또는 테트라하이드로푸란)의 개환 중합에 의해 얻을 수 있다. 폴리에테르 폴리올은 또한 글리콜과 같은 디올의 축합에 의해 수득될 수 있다.
- [0181] 상기 기재된 올리고머는 문헌에 기재된 절차에 따라 아민 또는 티올로 변형될 수 있다. 이러한 변형된 올리고머는 특히 올리고머의 낮은 비율의 (메트)아크릴레이트 기(예를 들어, 2-15%)를 아민(예를 들어, 2차 아민) 또는 티올과 반응시킴으로써 얻을 수 있으며, 상기 아민 또는 티올은 마이클 부가 반응에 의해 (메트)아크릴레이트 기 중 일부의 C=C 이중 결합에 부가된다.
- [0182] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 5 내지 80 중량%, 특히 8 내지 55 중량%, 더욱 특히 15 내지 40 중량%의 성분 F)를 포함한다.
- [0183] 성분 G)
- [0184] 본 발명에 따른 조성물은 성분 G)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 G)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0185] 성분 G)는 성분 A) 내지 F)와 상이한 에틸렌계 불포화 화합물이다.
- [0186] 특히, 성분 G)는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1 내지 10개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 화합물일 수 있다.
- [0187] 성분 G)는 특히 하기로부터 선택될 수 있다:
- [0188] - 650 g/mol 초과 및 700 g/mol 이하의 중량 평균 분자량 Mw를 갖는 디(메트)아크릴레이트;
- [0189] - 600 g/mol 초과 및 700 g/mol 이하의 중량 평균 분자량 Mw를 갖는 트리(메트)아크릴레이트 및 테트라(메트)아크릴레이트;
- [0190] - N-비닐 화합물, 예컨대 N-비닐피롤리돈(NVP), N-비닐카프로락탐(NVC), N-비닐이미다졸, N-비닐-N-메틸아세트아미드(VIMA);
- [0191] - O-비닐 화합물, 예컨대 에틸 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르(CHVE), 2-에틸헥실 비닐 에테르(EHVE), 도데실 비닐 에테르(DDVE), 옥타데실 비닐 에테르(ODVE), 1,4-부탄디올 디비닐 에테르(BDDVE), 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르(DVE-2), 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르(DVE-3), 1,4-사이클로헥산디메탄올 디비닐 에테르(CHDM-디);
- [0192] - 하이드록시비닐 화합물, 예컨대 하이드록시부틸 비닐 에테르(HBVE), 1,4-사이클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르(CHDM-모노);
- [0193] - 기타 비닐 화합물, 예컨대 1,2,4-트리비닐사이클로헥산(TVCH);
- [0194] - (메트)아크릴레이트/비닐 에테르 혼합된 화합물, 예컨대 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 아크릴레이트(VEEA), 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 메타크릴레이트(VEEM).
- [0195] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%의 성분 G)를 포함한다.
- [0196] 성분 H)
- [0197] 본 발명에 따른 조성물은 성분 H)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 H)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0198] 성분 H)는 개시제이다. 개시제는 가열되고/거나 방사선 처리되고/거나 산화-환원 반응으로 처리될 때 라디칼을 생성하는 화합물이다.

- [0199] 한 특정 구현예에 따르면, 개시제는 과산화물이다. 이 경우, 본 발명에 따른 조성물은 열 경로를 통해 또는 과산화물-환원 촉진제의 존재 하에 저온에서 가교될 수 있다. 촉진제는 특히 저온(특히 주변 온도: 20-25℃)에서 과산화물의 분해를 가속화하는 것을 가능하게 한다.
- [0200] 대안적으로, 본 발명에 따른 조성물은 광개시제를 포함할 수 있다. 광개시제는 방사선에 노출될 때 라디칼을 생성하는 개시제이다. 이 경우, 본 발명에 따른 조성물은 방사선, 특히 UV, 근자외선, 가시광선, 적외선 또는 근적외선, 레이저 또는 LED, 바람직하게는 근자외선/가시광선 램프에 의해 가교될 수 있다. 근자외선/가시광선에 해당하는 파장 범위는 355 내지 415 nm이고, 가시광선에 해당하는 파장 범위는 400 내지 800 nm이다.
- [0201] 다른 대안적인 옵션에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 어떠한 개시제도 포함하지 않으며, 이 경우 전자빔을 이용한 방사선에 의해 가교될 수 있다.
- [0202] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 광개시제를 포함한다.
- [0203] 또 다른 대안에 따르면, 본 발명의 조성물은 이중 경로에 의해 가교될 수 있으며, 이는 상기 정의된 바와 같은 적어도 2개의 가교 기술을 조합함을 의미한다. 이 대안적 정의에 따른 이중 경로의 예로서, 과산화물의 존재에 기초한 경로와 적어도 하나의 광개시제가 존재하는 경로의 조합이 언급될 수 있다. 이러한 경우에, 조성물은 열적 경로에 의해 또는 피옥사이드의 존재 하에 저온에서 또는 광개시제의 추가 존재와 함께 UV 방사선 하에서의 경로에 의해 동시에 또는 연속적인 단계에서 가교될 수 있다. 예를 들어, 광개시제의 존재 하에 UV 경로에 의한 신속한 가교는 상기 광개시제와 과산화물의 존재의 결과로서 열 경로에 의한 추가 가교가 뒤따를 수 있으며, 이에 따라 특히 UV 가교의 온도보다 더 높은 온도에서 가교를 마무리/완성하는 것을 가능하게 한다. 이는 완전히 가교된 조성물의 유리 전이 온도가 UV 가교 온도의 유리 전이 온도보다 높을 때 특히 유리할 수 있다.
- [0204] 적합한 피옥사이드의 예로서, 특히 다음이 언급될 수 있다: 하이드로피옥사이드(R-O-O-H); 디알킬 피옥사이드, 디아릴 피옥사이드 또는 아릴/알킬 피옥사이드(R-O-O-R'); 과산화소산(RC(O)-O-O-H); 피옥시에스테르(RC(O)-O-O-R'); 디아실 피옥사이드(RC(O)-O-O-C(O)-R'), 피옥시아세탈, 피옥시카르보네이트, 및 이들의 혼합물(R 및 R'는 독립적으로 지방족, 지환족 또는 방향족 기이다).
- [0205] 철, 코발트, 망간 또는 바나듐 카르복실레이트와 같은 전이 금속 염을 함유하는 3차 아민 및/또는 환원제의 과산화물 또는 하이드로과산화물의 분해(환원) 촉진제의 예로서 특히 언급될 수 있다.
- [0206] 적합한 광개시제의 예로서, 특히 벤조인, 벤조인 에테르, 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 아실포스핀 옥사이드, α-하이드록시 케톤, 페닐글리옥실레이트, α-아미노 케톤, 벤조페논, 티옥산톤, 잔톤, 퀴녹살린 유도체 및 트리아진 화합물이 특히 언급될 수 있다. 더욱 특히, 광개시제는 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-벤질안트라퀴논, 2-(t-부틸)안트라퀴논, 1,2-벤조-9,10-안트라퀴논, 벤질, 벤조인, 벤조인 에테르, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, α-메틸벤조인, α-페닐벤조인, 미힐러 케톤, 아세토페논, 벤조페논, 벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 4-에톡시아세토페논, 2-이소프로필티오키산톤, 티오키산톤, 디에틸티오키산톤, 1,5-아세토나프틸렌, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에타논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판, 올리고머 α-하이드록시 케톤, 벤조일포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 안트라퀴논, (벤젠)트리카르보닐크롬, 벤질, 벤조인 이소부틸 에테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4-벤조일바이페닐, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 캄포르퀴논, 2-클로로티오키산텐-9-온, 디벤조수베레논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸벤질, 2,5-디메틸벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 4'-에톡시아세토페논, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페로센, 3'-하이드록시아세토페논, 4'-하이드록시아세토페논, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 메틸벤조일 포르메이트, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로피오페논, 페난트렌퀴논, 4'-페녹시아세토페논, (쿠넨)사이클로펜타디에닐리론(II) 헥사플루오로포스페이트, 9,10-디에톡시- 및 9,10-디부톡시아트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시아트라센, 티오키산텐-9-온 또는 상기 언급된 개시제의 임의의 조합이 언급될 수 있다.
- [0207] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0.5 내지 10 중량%의 성분 H)를 포함한다.

- [0208] 성분 I)
- [0209] 본 발명에 따른 조성물은 성분 I)를 포함할 수 있다. 조성물은 성분 I)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0210] 성분 I)는 첨가제이다.
- [0211] 첨가제의 예로는 산화방지제, 광안정화제, 광흡수제, 중합 억제제, 소포제, 대전방지제, 레벨링제, 분산제(습윤제, 계면활성제), 활주제, 접착 촉진제, 윤활제, 안료, 염료, 충전제, 사슬 이동제, 레올로지제(요변제, 증점제), 매트화제, 불투명화제, 내충격성 제제, 왁스 및 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩, 잉크 판 및 3D 인쇄 조성물에 일반적으로 사용되는 임의의 기타 제제를 포함한다.
- [0212] 본 발명에 따른 조성물은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대해 0 내지 30 중량%의 성분 I)를 포함한다.
- [0213] 조성
- [0214] 본 발명에 따른 조성물은 다음을 포함한다:
- [0215] - 5 내지 50% 미만, 특히 10 내지 40%, 더욱 특히 15 내지 30%의 성분 A);
- [0216] - 10 내지 75%, 특히 15 내지 70%, 더욱 특히 20 내지 60%의 성분 B);
- [0217] - 0 내지 45% 미만, 특히 1 내지 40%, 더욱 특히 2 내지 20%의 성분 C);
- [0218] - 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의 성분 D);
- [0219] - 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의 성분 E);
- [0220] - 5 내지 80%, 특히 8 내지 55%, 더욱 특히 15 내지 40%의 성분 F);
- [0221] - 0 내지 30%, 특히 0 내지 20%의 성분 G);
- [0222] - 0.5 내지 10%의 성분 H);
- [0223] - 0 내지 30%의 성분 I);
- [0224] %는 성분 A) 내지 I) 모두의 중량에 대한 중량%이다.
- [0225] 일 구현예에 따르면, 조성물은 화합물 A) 내지 I) 이외의 화합물을 포함하지 않는다. 따라서, 성분 A) 내지 I) 모두의 중량은 조성물 중량의 100%를 나타낼 수 있다.
- [0226] 성분 A) 및 C)의 총 중량은 성분 A) 내지 I) 모두의 중량의 50% 미만을 나타낸다.
- [0227] 일 구현예에 따르면, 성분 A) 및 B)의 총 중량은 성분 A) 내지 H) 모두의 중량의 30 내지 90%, 특히 35 내지 85%, 더욱 특히 40 내지 80%, 더욱더 특히 40 내지 75%를 나타낸다.
- [0228] 특정 경우에, 성분 A) 및 B)의 총 중량은 성분 A) 내지 H) 모두의 중량의 40 내지 90%, 특히 50 내지 90%, 더욱 특히 60 내지 90%, 더욱더 특히 70 내지 90%, 더욱 특히 80 내지 90%를 나타낸다.
- [0229] 성분 A)와 B) 사이의 중량비는 특히 0.1 내지 5, 특히 0.2 내지 2, 더욱 특히 0.3 내지 1.5, 더욱더 특히 0.4 내지 1, 더욱더 특히 0.5 내지 0.8일 수 있다.
- [0230] 특정 경우에, 성분 A)와 B) 사이의 중량비는 0.1 내지 1, 특히 0.1 내지 0.8, 더욱 특히 0.1 내지 0.7, 더욱더 특히 0.1 내지 0.6, 더욱더 특히 0.2 내지 0.6의 범위이다.
- [0231] 성분 A) 대 F)의 중량비는 조성물의 Tg가 최종 제품이 우수한 기계적 특성 및 임의적으로 가요성 및/또는 탄성 특성을 갖게 하도록 특히 조정될 수 있다.
- [0232] 한 특정 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 0 내지 30℃, 특히 5 내지 25℃의 Tg를 갖는다. Tg는 후술하는 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0233] 성분 A) 대 F)의 중량비는 조성물이 의도된 적용의 함수로서 적절한 점도를 갖도록 조정될 수 있다.
- [0234] 한 특정 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 50℃에서 1 내지 20 mPa.s, 특히 5 내지 15 mPa.s의 점도를 갖는다.
- [0235] 본 발명에 따른 조성물은 특히 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩 또는 잉크 판 조성물 또는 3D 인쇄용 조성물

일 수 있다.

- [0236] 바람직한 한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 3D 인쇄를 위한 조성물이다.
- [0237] 본 발명에 따른 조성물은 특히 하기에 기재된 공정에 따라 가교된 물체 및 3D 물체를 수득하기 위해 사용될 수 있다.
- [0238] 가교된 생성물 및 3D 물체를 생성하기 위한 방법
- [0239] 가교된 생성물을 생성하기 위한 방법은 본 발명에 따른 조성물의 가교를 포함한다. 특히, 조성물은 조성물을 방사선에 노출시키고/시키거나 조성물을 가열하고/거나 조성물을 산화-환원 반응으로 처리함으로써 가교될 수 있다. 더욱 특히, 조성물은 이를 UV, 근자외선, 가시광선, 적외선 또는 근적외선 또는 전자빔에 노출시킴으로써 가교될 수 있다.
- [0240] 조성물은 기체에 적용되거나 가교되기 전에 몰드에 부어질 수 있다.
- [0241] 수득된 가교된 생성물은 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체일 수 있다. 특히, 가교된 생성물은 3D 물체일 수 있다.
- [0242] 3D 물체는 특히 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 3D 물체를 인쇄하는 것을 포함하는 방법으로 얻을 수 있다. 방법은 특히 3D 물체의 연속적 또는 층별 인쇄를 위한 방법일 수 있다.
- [0243] 본 발명에 따른 방법은 대부분의 3D 인쇄 기술에서 수행될 수 있다. 방법은 특히 탱크 또는 잉크젯 3D 인쇄 방법일 수 있다.
- [0244] 방법은 특히 본 발명에 따른 조성물이 탱크에 함유되고 광-활성화된 중합에 의해 (평면에서 또는 공간에서) 선택적으로 경화되는 3D 인쇄 방법일 수 있다. 이 방법은 특히 표준 ISO 52900(2015)에 기술되어 있다. 이 방법에는 광선으로의 스캐닝(스테레오리소그래피 - SLA), 빛 이미지 투영(디지털 라이트 프로세싱(Digital light processing) - DLP) 또는 LCD 화면에서 파생된 빛 패턴의 노출(액정 장치 - 또한 때때로 마스크된 스테레오리소그래피로서 불리는 LCD - MSLA) 또는 파장이 탱크의 매우 정확한 위치에서 중합의 촉발을 유도하고 이 위치에만 국한되는 빛에 수지를 노출시키는 기타 다른 공정에 의해 유도된 다양한 선택적 중합 기술이 포함된다.
- [0245] 대안적으로, 방법은 본 발명에 따른 조성물이 방사선의 영향 하에 가교되기 전에 드롭(drop) 형태로 방출되거나 리본 형태로 증착되는 3D 인쇄 공정일 수 있다. 조성물은 지지체 상, 이전 층 상 또는 분말 기재 층 상으로 방출될 수 있다.
- [0246] "층 별" 3D 인쇄 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0247] a) 본 발명에 따른 조성물의 제1 층을 표면 상에 증착시키는 단계,
- [0248] b) 제1 가교된 층을 수득하기 위해, 적어도 부분적으로 제1 층을 가교시키는 단계,
- [0249] c) 제1 가교된 층 상에 본 발명에 따른 조성물의 제2 층을 증착시키는 단계,
- [0250] d) 제1 가교된 층에 부착된 제2 가교된 층을 수득하기 위해 제2 층을 적어도 부분적으로 가교시키는 단계; 및
- [0251] e) 3D 물체를 얻기 위해 필요한 횟수만큼 단계 c) 및 d)를 반복하는 단계.
- [0252] 사용될 수 있는 가교 경로는 광개시제의 존재 하에 화학 방사선(UV, UV/가시선, 근자외선/가시선 또는 전자 빔 EB)에 의한 가교 기술에 대한 특정 선호와 함께 이미 위에서 설명한 것들이다.
- [0253] 본 발명에 따른 조성물은 또한 CLIP(연속 액체 계면(또는 간상) 제품(또는 인쇄)) 방법 또는 공정으로도 알려진 연속 공정에 따른 3D 물체의 생산 공정에서 사용될 수 있다. 이러한 유형의 방법은 WO 2014/126830, WO 2014/126834 및 WO 2014/126837 및 문헌 [Tumbleston et al., "Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects", Science, Vol. 347, 6228, pp. 1349-1352(2015년 3월 20일)]에 기술되어 있다.
- [0254] CLIP 공정은 화학 방사선, 예를 들어 UV 방사선에 의한 필름 또는 연속 이미지 시퀀스의 투영에 의해 진행되며, 이러한 이미지는 예를 들어, 화학 방사선에 투명하고 액체 형태로 유지되는 조성물의 배쓰 아래에 위치한 산소(억제제)에 대해 투과성인 윈도우를 통해 디지털 이미징 유닛에 의해 생성될 수 있다. (성장하는) 물품 아래의 액체 계면은 윈도우 위에 생성된 사각 지대에 의해 유지된다. 경화된 고체 물품은 경화되고 성장 물품에 혼입되는 조성물의 양을 보상하기 위해 추가량의 조성물을 배쓰에 도입함으로써 재생될 수 있는 사각 지대 위의 조성물의 배쓰로부터 연속적으로 추출된다.

- [0255] 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 3D 물체를 인쇄하는 방법은 다음 단계를 포함할 수 있다:
- [0256] a) 지지체(또는 인쇄 플레이트) 및 구성 표면을 갖는 광학적으로 투명한 요소를 제공하는 단계로서, 상기 지지체와 구성 표면이 이들 사이에 구성 영역을 규정하는 단계,
- [0257] b) 구성 영역을 본 발명에 따른 조성물로 충전시키는 단계,
- [0258] c) 조성물로부터 출발하여 가교된 조성물을 형성하기 위해 화학 방사선으로 구성 영역을 연속적으로 또는 간헐적으로 조사하는 단계, 및
- [0259] d) 가교된 조성물로 3D 물체를 형성하기 위해 상기 지지체를 구성 표면으로부터 연속적으로 또는 간헐적으로 멀리 이동시키는 단계.
- [0260] 더욱 특히, 연속 인쇄 방법(CLIP 유형)은 다음 단계를 포함할 수 있다:
- [0261] a) 지지체(또는 인쇄 플레이트) 및 고정 구성 윈도우를 제공하는 단계로서, 구성 윈도우는 반투과성 요소를 포함하고, 상기 반투과성 요소는 구성 표면 및 구성 표면으로부터 분리된 공급 표면을 포함하고, 구성 표면 및 지지체는 이들 사이에 구성 영역을 규정하고, 공급 표면은 중합 억제제와 액체 접촉하는, 단계,
- [0262] b) 그 후, 동시에 및/또는 순차적으로 구성 영역을 본 발명에 따른 조성물로 충전시키는 단계로서, 상기 조성물은 인쇄 플레이트와 접촉되는, 단계,
- [0263] c) 구성 영역에 고체 중합 영역을 생성하기 위해 구성 윈도우를 통하여 구성 영역을 조사하는 단계로서, 조성물로 구성된 액막의 나머지 층은 고체 중합 영역과 구성 윈도우 사이에 형성되며, 액막의 중합은 중합 억제제에 의해 억제되는, 단계; 및
- [0264] d) 중합 영역과 고정 구성 윈도우 사이의 구성 영역을 생성하기 위해 중합 영역이 부착된 인쇄 플레이트를 고정 윈도우의 구성 표면으로부터 멀리 이동시키는 단계.
- [0265] 일반적으로, 이 방법은 서로 접촉된 중합 영역의 연속 또는 반복 증착이 대상 3D 물체를 형성할 때까지 이전에 중합된 영역에 접촉된 중합 영역을 후속적으로 생성하기 위해 단계 b) 내지 d)를 반복하고/거나 계속하는 단계 e)를 포함한다.
- [0266] 본 발명에 따른 방법으로 수득된 가교된 생성물 및 3D 물체는 하기 기술되어 있다.
- [0267] 가교된 생성물 및 3D 물체
- [0268] 본 발명에 따른 가교된 생성물은 상기 기술된 방법에 따라 또는 상기 정의된 바와 같은 조성물을 가교함으로써 수득된다.
- [0269] 가교된 생성물은 특히 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체일 수 있고, 특히 가교된 생성물은 3D 물체이다.
- [0270] 본 발명에 따른 방법으로 수득된 3D 물체는 유리하게는 깨끗하고 플레이트로부터 쉽게 분리된다. 이들은 특히 우수한 인열 저항성 및 접합 저항성을 가질 수 있다.
- [0271] 한 바람직한 구현예에 따르면, 수득된 3D 물체는 가요성 및/또는 탄성이다. 이들은 특히 120 내지 250%의 파단 신율을 가질 수 있다.
- [0272] 용도
- [0273] 본 발명에 따른 조성물은 잉크, 코팅, 실란트, 접착제, 몰딩된 물질, 잉크 판 또는 3D 물체, 특히 3D 물체를 얻기 위해 사용될 수 있다.
- [0274] 본 발명은 또한 3D 인쇄용 조성물에서 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트의 용도에 관한 것이다. 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트는 특히 상기 기재된 성분 A)에 상응할 수 있다.
- [0275] 조성물 중 성분 A)의 양은 유리하게는 조성물의 중량에 대해 5 내지 50 중량% 미만, 특히 10 내지 40 중량%, 더욱 특히 15 내지 30 중량%이다.
- [0276] 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트는 유리하게는 1,3-디옥솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트와 상이한 하나 이상의 모노(메트)아크릴레이트와 및/또는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트기를 포함하고 700 g/mol 초과 중량 평균 분자량 Mw를 갖는 하나 이상의 올리고머와 조합될 수 있다. 1,3-디옥

솔란 고리를 포함하는 모노(메트)아크릴레이트와 상이한 모노(메트)아크릴레이트(들)는 특히 상기 기재된 성분 B)에 상응할 수 있다. 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하고 중량 평균 분자량 M_w 가 700 g/mol 초과인 올리고머(들)는 특히 상기 기술된 성분 F)에 상응할 수 있다.

- [0277] 조성물 중 성분 B)의 양은 유리하게는 조성물의 중량에 대해 10 내지 75 중량%, 특히 15 내지 70 중량%, 더욱 특히 20 내지 60 중량%이다.
- [0278] 일 구현예에 따르면, 성분 A) 및 B)의 총 중량은 조성물의 중량의 30 내지 90%, 특히 35 내지 85%, 더욱 특히 40 내지 80%, 더욱더 특히 40 내지 75%를 나타낸다.
- [0279] 특정 경우에, 성분 A) 및 B)의 총 중량은 조성물의 중량의 40 내지 90%, 특히 50 내지 90%, 더욱 특히 60 내지 90%, 더욱더 특히 70 내지 90%, 더욱 특히 80 내지 90%를 나타낸다.
- [0280] 성분 A)와 B) 사이의 중량비는 특히 0.1 내지 5, 특히 0.2 내지 2, 더욱 특히 0.3 내지 1.5, 더욱더 특히 0.4 내지 1, 더욱더 특히 0.5 내지 0.8일 수 있다.
- [0281] 특정 경우에, 성분 A)와 B) 사이의 중량비는 0.1 내지 1, 특히 0.1 내지 0.8, 더욱 특히 0.1 내지 0.7, 더욱더 특히 0.1 내지 0.6, 더욱더 특히 0.2 내지 0.6의 범위이다.
- [0282] 조성물 중 성분 F)의 양은 유리하게는 조성물의 중량에 대해 5 내지 80 중량%, 특히 8 내지 55 중량%, 더욱 특히 15 내지 40 중량%이다.
- [0283] 조성물은 또한 상기 기재된 바와 같이 성분 C), 성분 D), 성분 E), 성분 G), 성분 H), 성분 I), 및 이들의 혼합물로부터 선택된 성분을 포함할 수 있다.
- [0284] 조성물 중 성분 C)의 양은 조성물의 중량에 대해 0 내지 45 중량% 미만, 특히 1 내지 40 중량%, 더욱 특히 2 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0285] 성분 A) 및 C)의 총 중량은 조성물 중량의 50% 미만을 나타낼 수 있다.
- [0286] 조성물 중 성분 D)의 양은 조성물의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0287] 조성물 중 성분 E)의 양은 조성물의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0288] 조성물 중 성분 G)의 양은 조성물의 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 특히 0 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0289] 조성물 중 성분 H)의 양은 조성물의 중량에 대해 0.5 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0290] 조성물 중 성분 I)의 양은 조성물의 중량에 대해 0 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0291] 일 구현예에 따르면, 조성물은 화합물 A) 내지 I) 이외의 화합물을 포함하지 않는다. 따라서, 성분 A) 내지 I) 모두의 중량은 조성물 중량의 100%를 나타낼 수 있다.
- [0292] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다.

[0293] 실시예

[0294] 측정 방법

[0295] 본 출원에 사용된 측정 방법은 하기 기술된다:

[0296] 유리 전이 온도:

[0297] 유리 전이 온도는 DMA(동적 기계적 분석)에 의해 얻는다. 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')은, 3 °C/min의 속도로 -40°C에서 180°C로 온도를 증가시키면서, 직사각형 비틀림 응력을 80x10x4 mm 치수(1.5 내지 4 cm의 조정 가능한 조(jaw) 사이의 유용한 길이로서, 이 값은 소프트웨어에 의한 탄성률 계산시 고려됨)를 갖는 도 2의 인쇄 가능한 물체 파일에 따라 인쇄된 샘플에 0.05%의 일반적인 변형률(물질의 응답에 따라 조정 가능) 및 1 Hz의 응력 주파수와 함께 가함으로써 RSI Orchestrator 소프트웨어로 제어되는 Rheometric Scientific RDA III 기기에서 측정하였다. 바람직하게는, 샘플은 23°C +/- 2 및 50% +/- 10%의 상대 습도에서 적어도 24시간 동안 사전에 컨디셔닝하였다. 저장 탄성률 값은 다양한 온도, 특히 25°C 및 150°C에서 제공될 수 있다. G''/G' 비율은 손실 계수 또는 탄젠트 델타(tan 델타)라고 한다. T_g 는 이 탄젠트 값이 이의 최대값(T_α)에 있는 온도에 해당한다. 이 방법을 사용하면 특히 DSC(시차 주사 열량계)에 의한 직접 측정이 불가능하거나 결정하기 어려운 중합체 물질의 유리 전이 온도를 측정가능하게 할 수 있다.

- [0298] 표면 장력:
- [0299] 표면 장력은 Krüss의 DSA10(낙하 형상 분석) 장치를 사용하여 행잉 드롭 방법(hanging drop method)으로 측정된다. 측정은 50% 습도와 23℃에서 수행하였다. 공기 중 주사기 끝에 드롭이 형성된다. 평형 상태의 드롭의 경우, 라플라스 방정식(Laplace equation)은 드롭의 형상을 표면 장력 및 중력과 연결시킨다. 장치의 소프트웨어는 드롭의 프로파일과 해당 파라미터(특히 곡률 반경 및 중형비)를 끌어낼 수 있다. 화합물의 밀도는 피크노미터로 측정된다. 표면 장력은 다음 공식에 따라 계산된다:
- [0300] 표면장력 IFT= $(\rho_{\text{액체}} - \rho_{\text{매질}})gR_{\text{ox}}^2/\beta$
- [0301] $\rho_{\text{액체}}$ = 액체의 밀도
- [0302] $\rho_{\text{매질}}$ = 주변 매질의 밀도
- [0303] R_o = 드롭의 곡률 반경
- [0304] β = 드롭의 중형비
- [0305] 점도:
- [0306] 점도는 최대 100 rpm으로 회전하는 S27 원통형 스피들이 장착된 Brookfield 점도계(Fungilab 알파 시리즈)로 50℃에서 측정된다. 물-순환 온도 조절 시스템으로 온도를 일정하게 유지하였다.
- [0307] 중량 평균 분자량
- [0308] 중량 평균 분자량은 OECD(1996), *Test NO: 118 [Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography]*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, **Éditions OCDE** [OECD Publications], Paris에 따라 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 결정된다. 하기 조건이 사용된다:
- [0309] • 2개의 혼합 컬럼 D(ref. 1110-6504) + 1개의 100Å 컬럼(ref. 1110-6520) + 1개의 50Å 컬럼(ref. 1110-6515), (7.8 mm x 300 mm) (Agilent에 의해 공급됨), 고정상은 폴리스티렌-디비닐벤젠(PS-DVB) 가교된 겔입
- [0310] • 이동상(THF) 유속: 1 ml/min
- [0311] • 컬럼 온도: 35℃
- [0312] • 검출기: 굴절률
- [0313] • 보정: 폴리스티렌 표준(M_w : 483 400, 215 000, 113 300, 51 150, 19 540, 10 110, 4430, 2930, 1320, 575, 162 g/mol).
- [0314] 인쇄성:
- [0315] 3D 물체의 인쇄 품질은 도 4의 인쇄 가능한 물체 파일에 따라 인쇄된 물체에 대해 시각적으로 결정되며, 다음 척도에 따라 0 내지 5의 점수가 할당된다:
- [0316] 0: 물체가 인쇄되지 않음
- [0317] 1: 물체가 플랫폼에서 완전히 또는 부분적으로 분리됨
- [0318] 2: 물체가 박리됨(층의 일부가 누락됨)
- [0319] 3: 평평한 물체의 인쇄는 정확하지만, 복잡한 물체에서 일부 모양이 누락되거나 변형됨: 부서진 부조, 융합된 평행 벽
- [0320] 4: 단순한 기하학적 부분의 인쇄는 우수하지만, 가장 인쇄하기 어려운 디테일(오버행(overhang) 및 갠트리(gantry))이 누락됨
- [0321] 5: 모든 부품의 디테일 모두가 존재함
- [0322] 인장시험(연신율, 파단 응력)
- [0323] 500 mm/min의 인장 속도로 표준 ISO 527-5A: 1993에 따른 인장 테스트를 통해 도 1의 인쇄 가능한 물체 파일에

따라 인쇄된 물체에 대해 연신을 및 파단 응력을 얻었다.

[0324] 인열 저항

[0325] 인열 저항은 500 mm/min의 인장 속도로 2012년 표준 D624 유형 C에 따라 도 3의 인쇄 가능한 물체 파일에 따라 인쇄된 물체에 대해 얻었다.

[0326] 경도

[0327] 경도는 Shore A 유형의 경도계를 사용하여 표준 ISO 868: 2003에 따라 도 1의 인쇄 가능한 물체 파일에 따라 인쇄된 물체에 대해 측정되었다. 측정 팁과 샘플 사이의 접촉 5초 후에 측정이 이루어졌다.

[0328] 재료

[0329] 실시예에 사용된 재료는 하기 기술된다:

[0330] CN966: 7000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 지방족 우레탄 디아크릴레이트, 참조 CN966H90으로 Arkema로부터 입수가능(혼합물의 중량에 대해 90 중량%의 CN966 및 10 중량%의 SR256을 함유하는 상업적 혼합물)

[0331] IPGA: 이소프로필리텐 글리세롤(Augeo SL 191, Solvay)과 메틸 아크릴레이트(Arkema) 간의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 아크릴레이트, 아크릴레이트/알콜 물 비율 2 내지 3, 지르코늄 아세틸아세토네이트($Zr(AcAc)_4$, Sachem)로 촉매됨. 에스테르 교환 반응은 기계적 교반과 함께 반응 매질에 촉매를 첨가하고 반응 온도를 100°C 미만으로 유지하기 위해 반응기 내의 압력을 약간 감소시킴으로써 (8시간) 수행하였다. 반응 부산물(메탄올)은 메탄올/메틸 아크릴레이트 공비혼합물의 환류를 통한 증류에 의해 추출하였다. 잔류 메틸 아크릴레이트는 감압(< 100 mbar, 1시간 30분) 하에 스트립핑하여 제거하였다. 원하는 반응 생성물 IPGA는 저압(< 15mbar, 3시간)에서 증류에 의해 정제하였다.

[0332] SR495B: 중량 평균 분자량이 344 g/mol인 폴리카프로락톤 모노아크릴레이트($2-[O-(CH_2)_5-C(=O)]-$ 단위체), Arkema에 의해 참조 SR495B로 판매됨

[0333] SR506D: 208 g/mol의 분자량을 갖는 이소보르닐 아크릴레이트, Arkema에 의해 참조 SR506D로 판매됨

[0334] SR256: 188 g/mol의 분자량을 갖는 2(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, Arkema에 의해 참조 SR256으로 판매됨

[0335] TPO-L: Lambson에 의해 참조 SpeedCure® TPO-L로 판매되는 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스피네이트

[0336] BPO: Lambson에 의해 참조 SpeedCure® BPO로 판매되는 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드

[0337] 실시예 1: 조성물

[0338] 조성물은 아래 표에 설명된 화합물을 사용하여 제조하였다(양은 조성물의 중량에 대한 중량%로 표시되고, CN966의 양은 올리고머의 실제 양에 해당하고, SR256의 양은 상용 혼합물 CN966H90에 의해 도입된 모노머의 양에 해당함).

표 1

성분	A)	B)			F)	G)	
	IPGA	SR495B	SR506D	SR256	CN966	TPO-L	BPO
M001(비교예)	35	0	0	6	54	5	0
K049	15	20	0	6	54	5	0
K023	45	0	20	3	27	5	0
K040	15	25	25	3	27	5	0
K022	45	0	30	2	18	5	0
K048	25	25	35	1	9	5	0
M002(비교예)	53	0	35	1	9	0	2
K054	28	20	40	1	9	0	2

[0340] 일작용기성 모노머(IPGA, SR495B 및/또는 SR506D) 및 올리고머(SR256과 혼합물로서의 CN966)를 65°C에서 별도로 예열하였다. 올리고머를 수동 교반하면서 일작용기성 모노머 중 하나(%로 가장 우세함)에 도입하고 균질화하였다. 그런 다음 나머지 모노머를 혼합물에 첨가하였다. 광개시제(TPO-L 또는 BPO)를 마지막으로 도입하였다. 혼

합물의 온도를 주변 온도(20-25℃)로 되돌아 가게 하였다.

[0341] 실시예 2: 3D 물체

[0342] 3D 물체는 도 1-4에 나타난 인쇄 가능한 물체 파일에 따라 실시예 1의 조성물을 사용하여 인쇄하였다. 인쇄 작업은 3D 프린터인 Photon 모델(Anycubic LCD 프린터)에서 수행하였다. 각 예에 사용된 인쇄 프로그램은 아래 표에 자세히 설명되어 있다(접착 층은 플랫폼과 접촉하는 층으로, "하부 층"이라고도 함). 인쇄 후 얻은 부품은 5 m/min의 속도로 10회 통과하는 컨베이어 벤치가 장착된 12 V LED 램프 아래에서 후 경화시켰다.

표 2

	층당 노출 시간 (s)	층 간 일시 중지 시간 (s)	접착 층 노출 시간 (s)	접착 층 의 수
M001(비교예)	인쇄 불가			
K049	30	6	120	3
K023	30	5	30	3
K040	30	6	120	3
K022	30	5	30	3
K048	30	6	120	3
M002(비교예)	인쇄 불가			
K054	60	10	120	3

[0344] 수득한 물체의 속성은 아래 표에 자세히 설명되어 있다:

표 3

	인쇄성:	파괴 응력 (MPa)	연신율 (%)	인열 저항 (N/mm)	경도 (ShoreA)
M001(비교예)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K049	5	1.2	76	11.5	43
K023	2	1.7	230	4	36
K040	5	2.7	101	2.5	39
K022	2	7.5	330	8	52
K048	5	1.1	143	5	34
M002(비교예)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K054	5	2.7	180	N.D	45

[0346] 본 발명에 따른 조성물 K049, K040, K048 및 K054로 인쇄된 물체는 우수한 품질을 가지며 모델 부품의 모든 디테일이 존재한다. 이러한 물체는 또한 우수한 연신율, 유연하고 좋은 느낌 및 적절한 기계적 특성을 나타낸다. 이들 물체는 조성물의 중량에 대해 40 내지 90 중량%의 성분 A) 및 성분 B)를 포함하고 성분 A)와 성분 B)의 중량비가 0.2 내지 0.6인 조성물로 수득된다.

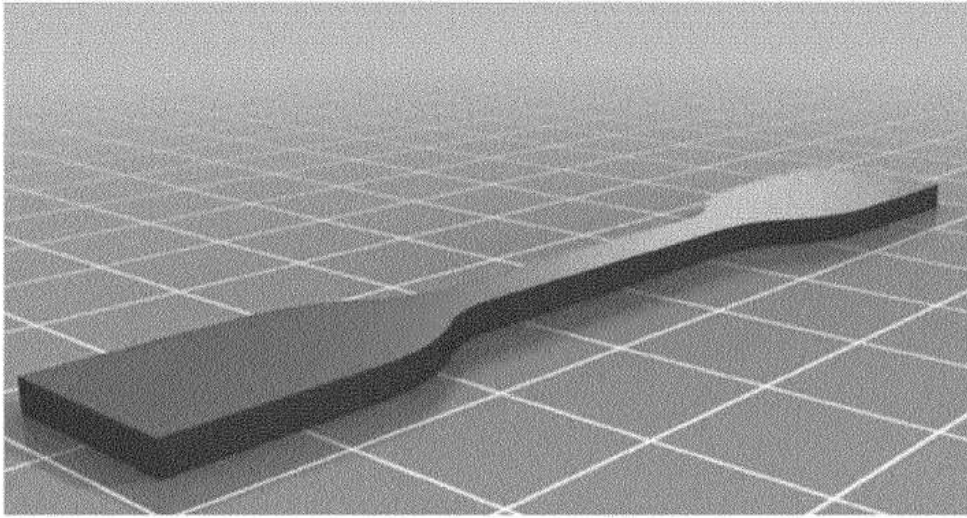
[0347] 본 발명에 따른 조성물 K022 및 K023으로 인쇄된 물체는 우수한 연신율을 나타내지만 박리되었다(층의 일부가 누락됨). 이들 물체는 조성물의 중량에 대해 40 내지 90 중량%의 성분 A) 및 성분 B)를 포함하고 성분 A)와 성분 B)의 중량비가 1.4 내지 2.0인 조성물로 수득된다. 이들 실시예는 성분 B)의 중량에 대해 적어도 15 중량%의 연질 및 친수성 모노머, 예컨대 폴리카프로락톤 아크릴레이트 및 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트를 포함하는 성분 B)의 사용이 유연하고 탄성이 있는 물체의 3D 인쇄 품질을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

[0348] 충분한 양의 성분 B)를 포함하지 않는 비교 조성물 M001로 어떤 물체도 인쇄될 수 없었다.

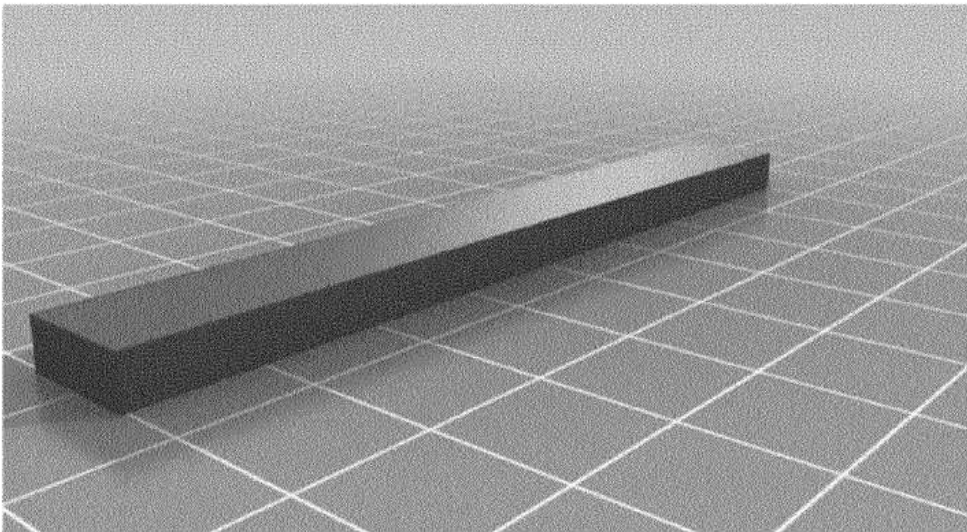
[0349] 너무 많은 양의 성분 A)를 포함하는 비교 조성물 M002로 어떤 물체도 인쇄될 수 없었다.

도면

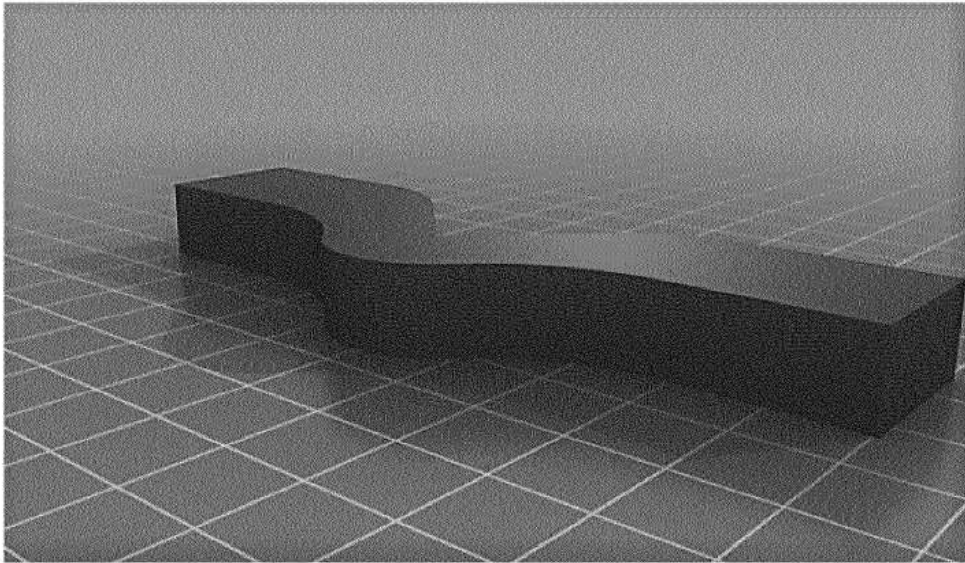
도면1



도면2



도면3



도면4

