

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2022-0162759  
**(43) 공개일자** 2022년12월08일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08F 290/06 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)<br/>C08F 220/28 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)<br/>C08G 18/48 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08F 290/067 (2013.01)<br/>C08F 220/18 (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7037938</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년04월01일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년10월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/058550</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/198398<br/>국제공개일자 2021년10월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>FR2003255 2020년04월01일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>아르끄마 프랑스<br/>프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 튀 테스띠엔느<br/>도르브 420</p> <p>(72) 발명자<br/>와이너트, 자카리아<br/>미국 19406 펜실베이니아 킹 오브 프리시아 퍼스<br/>트 에비뉴 900 빌딩 4-2 아르끄마 인코포레이티드</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 남앤남</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 34 항

**(54) 발명의 명칭** 에너지-경화 가능한 액체 조성물로부터 제조된 탄성 물질**(57) 요약**

ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 150% 초과인 연신율, ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 12% 초과인 탄력성, 및 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 10의 쇼어 A 경도를 갖는 탄성 물질이 제공된다. 탄성 물질은 25°C에서 액체인 경화 가능한 조성물의 에너지-경화된 반응 생성물이다. 경화 가능한 조성물은 적어도 a) 평균적으로 분자 당 2개 이하의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 비교적 높은 분자량 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머; b) 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머 및/또는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머; 및 c) 1000 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 220/281* (2022.08)

*C08F 220/286* (2020.02)

*C08F 220/343* (2022.08)

*C08G 18/4825* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄성 물질로서,

상기 탄성 물질은 ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 150% 초과인 연신율(elongation), ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 12% 초과인 탄력성(resiliency), 및 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 10의 쇼어 A 경도를 가지며,

상기 탄성 물질은 25°C에서 액체이고 하기 성분 a), b) 및 c)

a) 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 43 내지 89.9 중량%의, 평균적으로 분자 당 2개 이하의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머로서, 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 표준물을 사용하여 측정된 경우 전체적으로 성분 a)의 수평균 분자량은 적어도 10,000 달톤인 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머;

b) 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 10 내지 55 중량%의, 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머 및/또는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머; 및

c) 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의, 1000 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머

를 포함하는 경화 가능한 조성물의 에너지-경화된 반응 생성물인, 탄성 물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 탄성 물질이 장력-피크 모드에서 ChemInstruments® PT-500 Inverted Probe Machine를 이용하여 ASTM D2979-95에 따라 측정된 경우 4.4 N 이하, 2.2 N 이하, 또는 0.44 N 이하의 프로브 택(probe tack)을 갖는, 탄성 물질.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 물질이 ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 200% 초과, 250% 초과, 또는 300% 초과인 연신율을 갖는, 탄성 물질.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄성 물질이 ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 20% 초과, 25% 초과, 또는 30% 초과인 탄력성을 갖는, 탄성 물질.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 탄성 물질이 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 15 또는 적어도 20의 쇼어 A 경도를 가지며, 특히, 상기 탄성 물질이 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 20 내지 60의 쇼어 A 경도를 갖는, 탄성 물질.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 가능한 조성물이 회전식 브룩필드 점도계를 사용하여 측정된 경우 50,000 센티푸아즈 이하, 40,000 센티푸아즈 이하, 30,000 센티푸아즈 이하, 또는 20,000 센티푸아즈 이하의 25°C에서의 점도를 갖는, 탄성 물질.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 가능한 조성물이 성분 d)를 추가적으로 포함하며, 성분 d)는

개시제 시스템이며, 특히, 성분 d)는 적어도 하나의 광개시제를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a)가 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머, 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 아미노 (메트)아크릴레이트 올리고머로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a)가 시차 주사 열량법에 의해 측정된 경우  $-20^{\circ}\text{C}$  미만의 유리전이 온도를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 a)가 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 한 (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리우레탄 올리고머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 폴리프로필렌 글리콜이 적어도 2,000 달톤, 적어도 2,500 달톤, 적어도 3,000 달톤, 적어도 3,500 달톤 또는 적어도 4,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는, 탄성 물질.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머가 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 기 둘 모두로 작용성화된 올리고머 및/또는 단독으로 아크릴레이트 기로 작용성화된 올리고머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 표준물을 사용하여 측정된 경우 전체적으로 성분 a)의 수평균 분자량이 12,000 내지 50,000 달톤, 12,500 내지 50,000 달톤, 12,500 내지 40,000 달톤, 12,500 내지 30,000 달톤 또는 15,000 내지 30,000 달톤인, 탄성 물질.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머가 평균적으로 분자 당 1 내지 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기, 특히, 평균적으로 분자 당 1 내지 2개의 아크릴레이트 작용기를 갖는, 탄성 물질.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 c)가 하나 이상의 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머, 특히, 하나 이상의 디아크릴레이트-작용성화된 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 c)가 성분 c)의 총 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%의 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 c)가 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데

칸디올 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔 디(메트)아크릴레이트, 메틸 펜탄디올 디(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산 디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 디메탄올 디(메트)아크릴레이트, NPG-하이드록시피브알데하이드 아디프산, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 금속성 디(메트)아크릴레이트, 개질된 금속성 디(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트화된 폴리부타디엔, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리스 (2-하이드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 알콕실화된 삼작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르, 프로폭실화된 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 인산의 삼작용성 (메트)아크릴산, 황산의 삼작용성 (메트)아크릴산 에스테르, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디-트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 폴리옥시에틸렌 테트라(메트)아크릴레이트, 및 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 c)가 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)에서 (메트)아크릴레이트 작용기의 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%가 아크릴레이트 작용기이며, 특히, 성분 b)에서 모든 작용기가 아크릴레이트 작용기인, 탄성 물질.

**청구항 20**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머가 적어도 3 MPa<sup>1/2</sup>의 성분 a)의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머와의 한센 용해도 파라미터 거리 상대 에너지 차이 (Hansen Solubility Parameter Distance Relative Energy Difference)를 나타내는, 탄성 물질.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 적어도 하나의 높은 Tg 일작용성 모노머 및 적어도 하나의 낮은 Tg 일작용성 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 적어도 하나의 높은 Tg 일작용성 모노머 및 적어도 하나의 낮은 Tg 일작용성 모노머가 경화 가능한 조성물에 1:5 내지 5:1의 질량비로 존재하는, 탄성 물질.

**청구항 23**

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 4-3차-부틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2(2-하이드록시)에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 에톡실화된 페놀 (메트)아크릴레이트, 에톡실화된 노닐페놀 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 환형 트리메틸올프로판 포르밀 (메트)아크릴레이트, 에톡시트리글리콜 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 라우릴 (메트)아크릴레이트, 에톡실화된 세틸/스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 페놀 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 알릴 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 p-쿠밀페닐 에테르 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아

크릴레이트, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 베헤닐 (메트)아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 24**

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 이소보르닐 아크릴레이트, 2(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 및 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 25**

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일작용성 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 26**

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 특히, 환형 모이어티 및/또는 3차-부틸 기를 포함하는 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 27**

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 3차-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 트리아이클로데칸 메탄올 모노(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 환형 트리메틸올프로판 포르밀 (메트)아크릴레이트(5-에틸-1,3-디옥산-5-일)메틸 (메트)아크릴레이트로도 지칭됨), (2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, (2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 포르말 메타크릴레이트, 이의 알콕실화된 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 28**

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 성분 b)의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%, 10 내지 100 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%의 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 29**

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머, 특히, 아크릴로일, 메타크릴로일 및 알케닐로부터 선택된 기 및 환형 구조 또는 비환형 구조를 갖는 질소-함유 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 30**

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 성분 b)의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%, 10 내지 100 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%의 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함하는, 탄성 물질.

**청구항 31**

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, a), b) 및 c)가 함께 경화 가능한 조성물에 존재하는 에너지-경화 가능한 성분의 총량의 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 적어도 99 중량% 또는 100 중량%를 구성하는, 탄성 물질.

**청구항 32**

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 가능한 조성물이 성분 e)를 추가적으로 포함하며, 여기서, 성분 e)는 (메트)아크릴레이트 작용성을 함유하지 않는 적어도 하나의 접착-향상 화합물인, 탄성 물질.

**청구항 33**

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 탄성 물질을 제조하는 방법으로서, 경화 가능한 조성물을 에너지-경화시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 방법이 3D-프린팅된 물품의 제조를 위한 것이며, 방법이 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에서 규정된 바와 같은 경화 가능한 조성물로 3D 물품을 특히, 층별로(layer by layer) 또는 연속적으로 프린팅하는 단계를 포함하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 실온에서 액체이고, 특히, 탄성 물질(엘라스토머)을 제공하기 위해 에너지 경화 시킴으로써 경화될 수 있는 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 에너지-경화(EC)는 경화 가능한 조성물(이는 "수지"로도 지칭될 수 있음)을 전자빔(EB), 광원(예를 들어, 가시광선, 근-UV 광원, 자외선 램프(UV), 발광 다이오드(LED), 또는 적외선 광원) 및/또는 열과 같은 에너지를 사용하여 폴리머로 변환하는 것을 지칭한다. 이러한 에너지원에 대한 노출을 통해 중합될 수 있는 조성물은 에너지-경화 가능한 조성물로 지칭될 수 있다. 경화 가능한 조성물을 EB, 또는 광원(예를 들어, 가시광선, 근-UV, UV LED 또는 적외선) 및/또는 열을 사용하여 중합시킴으로써 제조된 물질은 에너지-경화된 물질로 간주될 수 있다.

[0003] 광범위한 물질 특성은 에너지 경화 기술로 잠재적으로 접근 가능하다. 이 범위는 에너지-경화 가능한 조성물을 사용하는 많은 적용에 의해 명백하다: 목재 코팅, 플라스틱 코팅, 유리 코팅, 금속 코팅, 마감 필름, 기계적 성능 코팅, 내구성 하드코트(durable hardcoat), 잉크젯 잉크(inkjet ink), 플렉소그래픽 잉크(flexographic ink), 스크린 잉크(screen ink), 오버-프린트 바니시(over-print varnish), 네일 겔 수지(nail gel resin), 치과용 재료, 감압 접착제, 라미네이팅 접착제, 전자 디스플레이 부품, 포토레지스트(photoresist), 3D-프린팅 수지 등. 그러나, 업계는 이전에 에너지-경화 가능한 조성물 및 이로부터 제조된 물질에 대해 도달할 수 없었던 새로운 "물질 특성 공간"에 접근하기 위해 계속 노력하고 있다. 특정 제약 조건이 주어진 상이한 재료 특성의 조합을 지칭한다. 특정 최종 용도의 경우, 엘라스토머 특성을 갖는 에너지-경화된 물질이 큰 관심을 끌 것이다. 그러나, 실온에서 액체이지만 에너지-경화되어 탄성 물질을 생성할 수 있는 에너지-경화 가능한 조성물은 현재까지 널리 연구되거나 개발되지 않았다.

[0004] 엘라스토머에서 요망되는 탄력성을 달성하기 위해, 물질은 1) 응력 하에서 변형되고, 2) 응력이 제거된 후 원래의 형상으로 빠르게 복귀해야 한다. 폴리머 물질에서, 폴리머 사슬 간의 가교는 이의 변형 능력을 감소시킨다. 따라서, 너무 많은 가교는 임의의 탄력성을 배제할 것이다. 한편, 응력이 제거된 후 물질이 그것의 원래 모양으로 돌아가기 위해 가교가 필요하다. 주어진 조성물의 경우, 최적의 력성을 제공하는 가교 밀도가 존재한다. 물질의 연신율은 또한 가교 밀도에 크게 의존하며; 가교는 연신율을 감소시킨다. 리바운드에 필요한 가교 밀도는 연신율을 심각하게 제한하기에 충분하다. 이러한 이유로, 경화되면 탄성 물질을 제공할 수 있는 에너지-경화 가능한 조성물을 제형화하는 데 있어서의 주요 과제는 높은 연신율 및 높은 탄력성을 동시에 얻는 것이다.

**발명의 내용**

[0005] 본 발명의 일 양태는 ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 150% 초과 연신율, ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 12% 초과 탄력성, 및 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 10의 쇼어 A 경도를 갖는 탄성 물질이다(ASTM 방법에서 달리 기술하지 않는 한, 상기 특성들은 각각 25°C에서 측정됨). 탄성 물질은 25°C에서 액체이고 하기 성분 a), b) 및 c)를 포함하거나, 이를 필수적 요소로 하여 구성되거나, 이로 구성되는 경화 가능한 조성물의 에너지-경화된 반응 생성물이다:

- [0006] 성분 a): 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 43 내지 89.9 중량%의, 평균적으로 분자 당 2개 이하의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머로서, 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 표준물을 사용하여 측정된 경우 전체적으로 성분 a)의 수평균 분자량은 적어도 10,000 달톤인 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머;
- [0007] 성분 b): 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 10 내지 55 중량%의, 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머 및/또는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머;
- [0008] 성분 c): 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의, 1000 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 적어도 하나의 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머.
- [0009] 이후에 보다 상세히 설명되는 바와 같이, 경화 가능한 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가 성분, 특히 개시제 시스템, 예컨대, 하나 이상의 광개시제를 함유할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**[0010] 정의**

- [0011] 본 출원에서, 용어 "포함한다"는 "하나 이상을 포함한다"를 의미한다.
- [0012] 달리 언급되지 않는 한, 화합물 또는 조성물의 중량%는 각각 조성물 중 화합물의 중량을 기준으로 하여 표현된다.
- [0013] 용어 "X는 Y를 실질적으로 함유하지 않는다"는 X가 10% 미만, 5% 미만, 2% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만, 0.1% 미만, 0.01% 미만, 또는 심지어 0 중량%의 Y를 포함하는 것을 의미한다.
- [0014]  $\alpha$  및  $\beta$ 가 정수인 용어 " $C_{\alpha}-C_{\beta}$  기/링커"는  $\alpha$  내지  $\beta$ 의 탄소 원자의 수를 갖는 기/링커를 의미한다.
- [0015] 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트 작용기"는 아크릴레이트 작용기 ( $-O-C(=O)-CH=CH_2$ ) 또는 메타크릴레이트 작용기 ( $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ )를 지칭한다. 어구 "작용기"가 뒤따르지 않는 경우, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 분자 당 적어도 하나의 아크릴레이트 작용기 또는 분자당 적어도 하나의 메타크릴레이트 작용기를 함유하는 화합물을 지칭한다. "(메트)아크릴레이트"는 또한 적어도 하나의 아크릴레이트 작용기 및 적어도 하나의 메타크릴레이트 작용기 둘 모두를 갖는 화합물을 지칭할 수 있다. "작용성"은 분자 당 (메트)아크릴레이트 작용기의 수를 지칭한다. 이는 명시적으로 언급되지 않는 한 (메트)아크릴레이트 작용기 이외의 임의의 다른 작용기를 지칭하지 않는다. 예를 들어, 이작용성 모노머는 분자 당 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 모노머를 의미하는 것으로 이해된다. 한편, 삼작용성 알코올은 (메트)아크릴레이트 기가 없는 분자 당 3개의 하이드록시기를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0016] 용어 "올리고머"는 복수의 반복 단위(예를 들어, 옥시알킬렌 반복 단위) 및 1 초과인 다분산도( $M_w/M_n$ )를 함유하는 유기 물질을 지칭하는 것으로 이해된다. 모노머는 복수의 반복 단위를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있지만, 별개의 단일 분자이다. 예를 들어, 2(2-에톡시 에톡시) 에틸 아크릴레이트는 2개의 옥시에틸렌 반복 단위를 함유하지만, 분자량의 분포(및 이에 따라, 다분산도  $> 1$ )를 갖는 구조적으로 관련된 화합물들의 혼합물보다는 규정된 구조를 갖는 화합물이기 때문에 올리고머보다는 모노머로 간주된다.
- [0017] 본원에서 사용되는 용어 "탄성 물질"은 정성적으로 높은 연신율, 높은 탄력성, 높은 인성, 높은 탄성 및/또는 높은 탄성 회복력과 같은 하나 이상의 엘라스토머 특성을 갖는 물질을 지칭한다. 정량적으로, 이러한 특성은 탄성 물질에 대한 최종 용도 적용의 세부사항에 따라 달라질 것이다. 연신율은 파단 전 샘플의 총 변형을 지칭한다. 높은 연신율은 ASTM D638-02a에 시험한 경우  $>75, 150, 225$  또는  $300\%$ 일 수 있다. 탄력성은 물체의 원래 높이의 백분율로 표현되는, 물질의 표면에서 튀어나오는 물체의 리마운드 높이를 지칭한다. 높은 탄력성은 ASTM D2632-01(2008년 재승인됨)에 따라 시험한 경우  $>10, 20, 30$  또는  $40\%$ 일 수 있다. 인성은 인장 응력-변형률 곡선의 적분을 지칭하고, 탄성은 재료가 스트레칭될 수 있고 여전히 원래 형태로 돌아갈 수 있는 최대 변형을 지칭한다. 높은 탄성은 ASTM D638-02a에 따라 시험한 경우  $100, 200, 300\%$ 일 수 있다. 또한, 빠른 회복 속도가 또한 요망된다. 이러한 물질적 특성은 관련이 없다. 예를 들어, 다른 모든 것이 동일할 때, 더 높은 연신율은 일반적으로 더 높은 인성을 의미하는 반면, 우수한 탄성 회복은 우수한 탄력성과 관련이 있다.
- [0018] 용어 "디이소시아네이트"는 2개의 이소시아네이트 기를 함유한 화합물을 의미한다.

- [0019] 용어 "디올"은 2개의 하이드록실 기를 함유한 화합물을 의미한다.
- [0020] 용어 "하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트"는 하나의 하이드록실 기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 작용기를 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0021] 용어 "이소시아네이트 기"는 화학식  $-N=C=O$ 의 기를 의미한다.
- [0022] 용어 "하이드록실 기"는 화학식  $-OH$ 의 기를 의미한다.
- [0023] 용어 "아미노 기"는  $-NR_{a1}R_{b1}$ 기를 의미하며, 여기서,  $R_{a1}$  및  $R_{b1}$ 은 독립적으로 H 또는 선택적으로 치환된 알킬이다.
- [0024] 용어 "알킬"은 화학식  $-C_xH_{2x+1}$ (여기서, x는 1 내지 100임)의 일가 포화된 비환형 탄화수소 기를 의미한다. 알킬은 선형 또는 분지형일 수 있다. 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3차-부틸, 펜틸, 헥실, 2-메틸부틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, 2-메틸펜틸, 2,2-디메틸부틸, n-헵틸, 2-에틸헥실, 등을 포함한다.
- [0025] 용어 "알케닐"은 적어도 하나의  $C=C$  이중 결합을 포함하는 1가 비환형 탄화수소 기를 의미한다. 알케닐은 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0026] 용어 "하이드록시알킬"은 적어도 하나의 하이드록시 기로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0027] 용어 "아미노알킬"은 적어도 1개의 아미노 기로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0028] 용어 "알콕시알킬"은 적어도 1개의 알콕시 기로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0029] 용어 "사이클로알킬"은 비방향족 사이클릭 탄화수소 기를 의미한다. 사이클로알킬은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함할 수 있다. 사이클로알킬 기의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 이소보르닐을 포함한다.
- [0030] 용어 "헤테로사이클로알킬"은 O, N, 또는 S로부터 선택된 헤테로원자인 적어도 하나의 고리 원자를 갖는 사이클로알킬을 의미한다.
- [0031] 용어 "아릴"은 방향족 탄화수소 기를 의미한다.
- [0032] 용어 "헤테로아릴"은 O, N, S 및 이들의 혼합물과 같은 헤테로원자인 적어도 하나의 고리 원자를 갖는 아릴을 의미한다.
- [0033] 용어 "알콕시"는 화학식  $-O$ -알킬의 기를 의미한다.
- [0034] 용어 "알킬아릴"은 아릴 기에 의해 치환된 알킬을 의미한다. 알킬아릴 기의 예는 벤질 ( $-CH_2$ -페닐)이다.
- [0035] 용어 "아릴알킬"은 알킬 기에 의해 치환된 아릴을 의미한다.
- [0036] 용어 "알킬렌"은 링커의 각 부착점에서 1개의 수소 원자를 제거함으로써 화학식  $C_mH_{2m+2}$ (여기서, m은 1 내지 200 임)의 알칸으로부터 유도된 링커를 지칭한다.
- [0037] 용어 "옥시알킬렌"은 화학식  $-R-O-$  또는  $-O-R-$ (여기서, R은 알킬렌임)의 링커를 의미한다. 옥시알킬렌의 예는 옥시에틸렌( $-O-CH_2-CH_2-$ ), 옥시프로필렌( $-O-CH_2-CH(CH_3)-$  또는  $-O-CH(CH_3)-CH_2-$ ) 및 옥시부틸렌( $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ )을 포함한다.
- [0038] 용어 "링커"는 다가 기를 의미한다. 링커는 화합물의 적어도 2개의 모이어티를 함께 연결할 수 있다. 예를 들어, 화합물의 2개의 모이어티를 함께 연결하는 링커는 2가 링커로서 지칭될 수 있다.
- [0039] 용어 "탄화수소 링커"는 N, O, S, Si 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자에 의해 선택적으로 개재될 수 있는 탄소 골격 사슬을 갖는 링커를 의미한다. 탄화수소 링커는 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있다. 탄화수소 링커는 포화되거나 불포화될 수 있다. 탄화수소 링커는 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0040] 용어 "비환형 화합물/기/링커"는 임의의 고리를 포함하지 않는 화합물/기/링커 화합물을 의미한다.
- [0041] 용어 "환형 화합물/기/링커"는 하나 이상의 고리를 포함하는 화합물/기/링커를 의미한다.
- [0042] 용어 "지방족 화합물/기/링커"는 비환형 화합물/기/링커를 의미한다. 이는 선형 또는 분지형이고, 포화되거나

불포화될 수 있다. 이는 예를 들어, 알킬, 하이드록실, 할로젠(Br, Cl, I), 이소시아네이트, 카보닐, 아민, 카복실산,  $-C(=O)-OR'$ ,  $-C(=O)-O-C(=O)-R'$ 로부터 선택된, 하나 이상의 기에 의해 치환될 수 있으며, 각 R'는 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이다. 이는 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레탄, 우레아, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다.

- [0043] 용어 "지환족 화합물/기/링커"는 비-방향족 고리를 포함하는 화합물/기/링커를 포함한다. 비-방향족 고리는 고리 원자로서 단지 탄소 원자를 가질 수 있거나(즉, 사이클로알킬), 이는 고리 원자로서 탄소 원자 및 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다(즉, 헤테로사이클로알킬). 이는 지방족 화합물 및 링커에 대해 규정된 바와 같은 하나 이상의 기에 의해 치환될 수 있다. 이는 지방족 화합물 및 링커에 대해 규정된 바와 같은 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다.
- [0044] 용어 "방향족 화합물/기/링커"는 방향족 고리(즉, 휘켈의 방향성 법칙을 따르는 고리)를 포함하는 화합물/기/링커를 의미한다. 방향족 고리는 고리 원자로서 탄소 원자만을 가질 수 있거나(즉, 아릴, 예를 들어, 페닐), 이는 고리 원자로서 탄소 원자, 및 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다(즉, 헤테로아릴). 이는 지방족 화합물 및 링커에 대해 규정된 바와 같은 하나 이상의 기에 의해 치환될 수 있다. 이는 지방족 화합물 및 링커에 대해 규정된 바와 같은 하나 이상의 결합을 포함할 수 있다. 방향지방족 화합물/기/링커(즉, 방향족 모이어티 및 지방족 모이어티 둘 모두를 포함하는 화합물/기/링커)는 방향족 화합물/기/링커에 의해 포함된다.
- [0045] 용어 "포화된 화합물/기/링커"는 임의의 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합을 포함하지 않는 화합물/기/링커를 의미한다.
- [0046] 용어 "비치환된 화합물/기/링커"는 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합, 특히, 이중 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물/기/링커를 포함한다.
- [0047] 용어 "폴리올"은 적어도 2개의 하이드록실 기를 포함하는 화합물을 의미한다.
- [0048] 용어 "폴리에테르 폴리올"은 적어도 2개의 에테르 결합을 포함하는 폴리올을 의미한다.
- [0049] 용어 "폴리에스테르 폴리올"은 적어도 2개의 에스테르 결합을 포함하는 폴리올을 의미한다.
- [0050] 용어 "폴리카보네이트 폴리올"은 적어도 2개의 카보네이트 결합을 포함하는 폴리올을 의미한다.
- [0051] 용어 "폴리디엔 폴리올"은 디엔(예를 들어, 부타디엔)의 중합으로부터 유도된 적어도 2개의 단위를 포함하는 폴리올을 의미한다.
- [0052] 용어 "폴리카프로락톤 폴리올"은 ε-카프로락톤의 개환 중합으로부터 유도된 적어도 2개의 단위, 특히, 적어도 2개의  $-[(CH_2)_5-C(=O)O]-$  단위를 포함하는 폴리올을 의미한다.
- [0053] 용어 "폴리오가노실록산 폴리올"은 적어도 2개의 오가노실록산 결합을 포함하는 폴리올을 의미한다. 오가노실록산 결합은 예를 들어, 디메틸실록산 결합일 수 있다.
- [0054] 용어 "우레탄 결합"은  $-NH-C(=O)-O-$  또는  $-O-C(=O)-NH-$  결합을 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 "카보네이트 결합"은  $-O-C(=O)-O-$  결합을 의미한다.
- [0058] 용어 "선택적으로 치환된 화합물/기/링커"는 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아르알킬, 알크아릴, 할로알킬, 하이드록실, 티올, 하이드록시알킬, 티오알킬, 티오아릴, 알킬티올, 아미노, 알킬아미노, 이소시아네이트, 니트릴, 아마이드, 카복실산,  $-C(=O)-R'$ ,  $-C(=O)-OR'$ ,  $-C(=O)NH-R'$ ,  $-NH-C(=O)R'$ ,  $-O-C(=O)-NH-R'$ ,  $-NH-C(=O)-O-R'$ ,  $-C(=O)-O-C(=O)-R'$  및  $-SO_2-NH-R'$ 로부터 선택된 하나 이상의 기에 의해 선택적으로 치환된 화합물/기/링커를 의미하며, 각 R'는 독립적으로, 알킬, 아릴 및 알킬아릴로부터 선택된 선택적으로 치환된 기이다.
- [0059] 본원에서 사용되는 용어 "알콕실화된"은 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 같은 하나 이상의 에폭사이드가 폴리올과 같은 염기 화합물의 활성 수소-함유 기(예를 들어, 하이드록시 기)와 반응하여 하나 이상의 옥시알킬렌 모이어티를 형성하는 화합물을 지칭한다. 예를 들어, 염기 화합물의 몰 당 1 내지 25 몰의 에폭사이드

드가 반응될 수 있다.

**[0060] 탄성 물질**

**[0061]** 본 발명에 따른 탄성 물질은 ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 150% 초과 연신율, ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 12% 초과 탄력성, 및 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 10의 쇼어 A 경도를 갖는다. 이러한 특성은 하기에 보다 상세히 기술되는 바와 같이, 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물의 다양한 성분들을 선택하고 조합함으로써 요망될 수 있는 바와 같이 조정되고 변화될 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 조성물의 성분 a), b) 및 c)로서 사용되는 물질의 타입 및 상대적인 양을 변화시키면 이로부터 수득된 탄성 물질의 연신율, 탄력성 및/또는 쇼어 A 경도가 달라질 수 있다. 연신율, 탄력성 및 쇼어 A 경도는 실시예에 기술된 바와 같이 측정될 수 있다.

**[0062]** 특정 구현예에 따르면, 탄성 물질은 ASTM D638-02a에 따라 측정된 경우 200% 초과, 250% 초과, 또는 300% 초과 연신율을 가질 수 있다.

**[0063]** 다른 구현예에서, 탄성 물질은 ASTM D2632-01(2008 재승인됨)에 따라 측정된 경우 20% 초과, 25% 초과, 또는 30% 초과 탄력성을 가질 수 있다.

**[0064]** 탄성 물질은 본 발명의 다른 구현예에서, ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 적어도 15 또는 적어도 20의 쇼어 A 경도를 가질 수 있다. 쇼어 A 경도는 예를 들어, ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 100% 이하, 90 이하, 80 이하, 70 이하, 또는 60 이하일 수 있다. 예를 들어, 탄성 물질은 ASTM D2240-15e1에 의해 측정된 경우 20 내지 60의 쇼어 A 경도를 가질 수 있다.

**[0065]** 특정 구현예에서, 본 발명의 탄성 물질은 거의 점착성을 가지지 않거나 점착성을 갖지 않을 수 있다. 예를 들어, 탄성 물질은 장력-피크 모드에서 ChemInstruments® PT-500 Inverted Probe Machine을 사용하여 ASTM D2979-95에 따라 측정된 경우 4.4 N 이하, 2.2 N 이하, 또는 0.44 N 이하의 프로브 택(probe tack)을 가질 수 있다. 샘플과 접촉하는 PT-500의 역전 프로브(inverted probe)의 직경은 ASTM D2979-95에 의해 특정된 바와 같이, 0.197 in.이다. 4.4 N은 1.000 lb의 기기 판독에 해당한다.

**[0066]** 본 발명에 따른 탄성 물질을 제조하기 위해 사용되는 경화 가능한 조성물은 실온(예를 들어, 25°C)에서 액체인 것을 특징으로 한다. 예를 들어, 경화 가능한 조성물은 회전식 브룩필드 점도계를 사용하여 측정된 경우 50,000 센티푸아즈 이하, 40,000 센티푸아즈 이하, 30,000 센티푸아즈 이하, 또는 20,000 센티푸아즈 이하의 25°C에서의 점도를 가질 수 있다. 당 분야에 알려져 있는 바와 같이, 모두 매우 유사한 다양한 ASTM 방법(예를 들어, ASTM D1084 및 ASTM D2556)을 사용하여 회전식 브룩필드 점도계를 사용하여 점도를 측정할 수 있으며, 스핀들 크기는 50 내지 70%의 토크(torque)를 만들도록 선택된다. 특정 ASTM 방법은 가능한 다른 요인들 중에서 액체 샘플이 얼마나 점성인지, 그리고 액체가 특성이 뉴턴인지 비뉴턴인지의 여부에 기반하여 선택될 것이다.

**[0067] 성분 a)**

**[0068]** 본 발명에 따른 탄성 물질을 제조하기 위해 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 a)로서, 평균적으로 분자 당 2개 이하의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머를 함유한다. 당 분야에 공지된 이러한 올리고머 중 임의의 올리고머가 사용될 수 있다. 그러나, 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 보정 표준물을 사용하여 측정된 경우 전체적으로 성분 a)의 수평균 분자량( $M_n$ )은 적어도 10,000 달톤이다. 이에 따라, 경화 가능한 조성물이 단일의 이러한 올리고머를 함유하는 경우, 이의  $M_n$ 은 적어도 10,000 달톤이어야 한다. 경화 가능한 조성물이 2개 이상의 이러한 올리고머를 함유하는 본 발명의 구현예에서, 이러한 올리고머 중 하나 이상이 10,000 달톤 미만의  $M_n$ 을 갖는 것이 가능하며, 단, 경화 가능한 조성물에 존재하는 적어도 하나의 다른 이러한 올리고머는 적어도 10,000 달톤의  $M_n$ 을 가지며, 경화 가능한 조성물에서 사용되는 비율로 조합될 때 다수의 올리고머의  $M_n$ 은 적어도 10,000 달톤이다.

**[0069]** 본 발명의 다양한 구현예에 따르면, 성분 a)의  $M_n$ 은 적어도 10,000 달톤, 적어도 12,500 달톤, 적어도 15,000 달톤, 적어도 17,500 달톤, 적어도 20,000 달톤, 적어도 21,000 달톤, 적어도 22,000 달톤 또는 적어도 25,000 달톤이다. 특히, 성분 a)의  $M_n$ 은 100,000 달톤 이하, 75,000 달톤 이하, 또는 50,000 달톤 이하이다. 예를 들어, 성분 a)의  $M_n$ 은 10,000 내지 100,000 달톤 또는 12,500 내지 75,000 달톤일 수 있다. 특히, 성분 a)의  $M_n$ 은 12,000 내지 50,000 달톤, 12,500 내지 50,000 달톤, 12,500 내지 40,000 달톤, 12,500 내지 30,000 달톤

또는 15,000 내지 30,000 달톤일 수 있다.

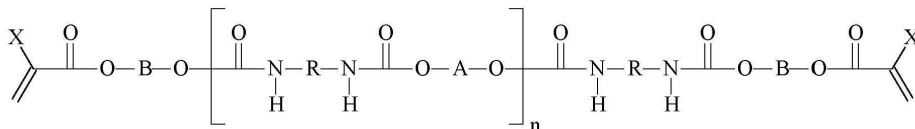
- [0070] 본 발명의 경화 가능한 조성물에서 성분 a)로서 사용하기에 적합한 올리고머는 단독으로 아크릴레이트 작용기로, 단독으로 메타크릴레이트 작용기로, 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용기 둘 모두로 작용성 화될 수 있다(예를 들어, 동일한 분자에 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용기 둘 모두를 함유하는 올리고머를 사용하는 것이 가능하다). 예를 들어, 특정 상황에서, 1:3 내지 3:1, 1:2 내지 2:1, 또는 1:1.5 내지 1.5:1의 아크릴레이트 작용기:메타크릴레이트 작용기의 몰비를 갖는 올리고머를 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0071] 특히, 성분 a)의 올리고머는 적어도 하나의 아크릴레이트 기를 포함한다.
- [0072] 통상적으로, 올리고머는 올리고머 분자의 하나 이상의 말단에 (메트)아크릴레이트 작용기를 가질 수 있지만, (메트)아크릴레이트 작용기가 올리고머의 백본을 따라 위치하는 것도 가능하다. 성분 a)의 올리고머의 평균 (메트)아크릴레이트 작용성은 일반적으로 최대 2(즉, 분자 당 평균 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기)일 수 있지만, 다른 구현예에서 평균 (메트)아크릴레이트 작용성은 2 미만, 1.9 이하, 1.8 이하, 1.7 이하, 1.6 이하, 또는 1.5 이하일 수 있다. 특히, 올리고머 또는 성분 a)의 평균 아크릴레이트 작용성은 일반적으로 최대 2일 수 있지만(즉, 분자 당 평균 2개의 아크릴레이트 작용기), 다른 구현예에서, 평균 아크릴레이트 작용성은 2 미만, 1.9 이하, 1.8 이하, 1.7 이하, 1.6 이하, 또는 1.5 이하일 수 있다. 일반적으로 말하면, 성분 a)로서 사용되는 올리고머 또는 올리고머의 조합은 바람직하게는, 적어도 1의 평균 (메트)아크릴레이트 작용성, 특히, 적어도 1의 평균 아크릴레이트 작용성을 갖는다.
- [0073] 적합한 올리고머는 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머, 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 아미노 (메트)아크릴레이트 올리고머를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 올리고머 구조는 상기 열거된 올리고머 부류 중 하나 초과와 특징적인 세그먼트를 함유할 수 있다. 올리고머는 "경질" 및 "연질" 세그먼트 둘 모두를 함유할 수 있고, 추가로 블록 코폴리머일 수 있다. 올리고머는 구조가 통상적인 엘라스토머 물질(예를 들어, 폴리우레탄, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌)의 구조와 유사한 영역을 함유할 수 있거나, 통상적인 엘라스토머와 구조적 유사성을 함유하지 않을 수 있다.
- [0074] 본 발명의 특정 구현예에서, 올리고머는 시차 주사 열량측정법에 의해 측정된 경우 비교적 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 가질 수 있다. 예를 들어, 올리고머는 0°C 미만, -10°C 미만, -20°C 미만, -30°C 미만, -40°C 미만, -50°C, -60°C 미만, 또는 -70°C 미만의 Tg를 가질 수 있다.
- [0075] 적합한 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 글리시딜 에테르 또는 에스테르와 같은 에폭시-기 함유 화합물의 반응 생성물을 포함한다. 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머는 하이드록실-작용성일 수 있다(즉, 분자 당 하나 이상의 하이드록실 작용기뿐만 아니라 1 내지 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유함). 적합한 하이드록실-작용성 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머는 에폭시 화합물(예컨대, 에폭시 수지 올리고머 또는 다른 에폭시-작용성화된 올리고머)과 (메트)아크릴산의 반응에 의해 수득 가능한 올리고머 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않으며, 여기서, (메트)아크릴산에 의한 에폭시 기의 개환은 하이드록실 및 (메트)아크릴레이트 작용성 둘 모두를 도입한다. 출발 에폭시 화합물은 예를 들어, 10,000 달톤 이상의 수평균 분자량을 가질 수 있으며, 이에 따라, 이로부터 수득된 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머는 또한, 적어도 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는다. 예를 들어, 비스페놀 에폭시 수지의 더 높은 분자량의 올리고머가 사용될 수 있다. 또한, 올리고머, 에컨대, 폴리옥시알킬렌 글리콜 또는 폴리부타디엔을 1 내지 2개의 에폭시 기로 작용화하고 이후에 에폭시 기(들)를 (메트)아크릴산과 반응시킴으로써 적합하게 높은 분자량 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머를 수득하는 것이 가능하다. 적합한 하이드록실-작용성 에폭시 (메트)아크릴레이트의 예는 에폭시 기의 개환으로 인해 (메트)아크릴레이트 작용성 및 2차 하이드록실 작용성 둘 모두를 갖는 지방족 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머를 포함한다.
- [0076] 본 발명의 경화 가능한 조성물에서 사용될 수 있는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머((메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리우레탄 올리고머로도 지칭됨)는 지방족 및/또는 방향족 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올, 및 1 내지 2개의 (메트)아크릴레이트 말단기로 캡핑된, 지방족 및/또는 방향족 폴리에스테르 디이소시아네이트 및 폴리에테르 디이소시아네이트를 기반으로 하는 우레탄을 포함한다. 적합한 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는, 예를 들어, 지방족 폴리에스테르-기반 우레탄 모노- 및 디-아크릴레이트 올리고머, 지방족 폴리에테르-기반 우레탄 모노- 및 디-아크릴레이트 올리고머뿐만 아니라 지방족 폴리에스테르/폴리에테르-기반 우레탄 모노- 및 디-아크릴레이트 올리고머를 포함한다.

[0077] 다양한 구현예에서, 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 지방족 및/또는 방향족 디이소시아네이트를 OH 기 말단화된 폴리에스테르 폴리올(방향족, 지방족 및 혼합된 지방족/방향족 폴리에스테르 폴리올을 포함함), 폴리에테르 폴리올(특히, 폴리프로필렌 글리콜 및/또는 폴리테트라메틸렌 글리콜), 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리오가노실록산 폴리올(특히, 폴리디메틸실록산 폴리올), 또는 폴리디엔 폴리올(특히, 폴리부타디엔 폴리올), 또는 이들의 조합과 반응시켜 이소시아네이트-작용성화된 올리고머를 형성하고, 이후에 이를 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트, 예컨대, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 하이드록시메틸 아크릴레이트 또는 하이드록시메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리카프로락톤 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 1 내지 2개의 말단 (메트)아크릴레이트 기를 제공함으로써 제조될 수 있다. 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 제조를 위한 다른 합성 방법은 당 분야에 널리 공지되어 있으며, 이러한 방법들 중 임의의 방법은 본 발명에 따라, 경화 가능한 조성물의 성분 a)에서 사용하기에 적합한 올리고머를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0078] 본 발명에서 사용하기에 적합한 특히 바람직한 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 폴리올(들), 디이소시아네이트(들), 및 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트(들) (예컨대, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트(들) 또는 폴리카프로락톤 (메트)아크릴레이트(들))의 반응에 의해 형성된 올리고머를 포함한다.

[0079] 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 하기 화학식 (I)에 따른 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머를 포함할 수 있다:

[0080] [화학식 I]



[0081]

[0082] [상기 식에서,

[0083] 각 A는 독립적으로 폴리올의 잔기이며;

[0084] 각 R은 독립적으로 디이소시아네이트의 잔기이며;

[0085] 각 B는 독립적으로 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트의 잔기이며;

[0086] 각 X는 독립적으로 H 또는 메틸이며;

[0087] n은 1 내지 20, 바람직하게는, 1 내지 15, 더욱 바람직하게는, 1 내지 10임].

[0088] 본원에서 사용되는 용어 "디올의 잔기"는 디올의 2개의 하이드록실 기들 사이의 모이어티를 의미한다. 이에 따라, A는 화학식 OH-A-OH의 폴리올의 잔기일 수 있다.

[0089] 본원에서 사용되는 용어 "디이소시아네이트의 잔기"는 디이소시아네이트의 2개의 이소시아네이트 기 사이의 모이어티를 의미한다. 따라서, R은 화학식 O-CN-R-NCO의 디이소시아네이트의 잔기일 수 있다.

[0090] 본원에서 사용되는 용어 "하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트의 잔기"는 (메트)아크릴레이트 작용기와 하이드록실화된 모노(메트)아크릴레이트의 하이드록시 기 사이의 모이어티를 의미한다. 따라서, B는 화학식 CH<sub>2</sub>=C(X)-(C=O)-O-B-OH의 하이드록실화된 모노(메트)아크릴레이트의 잔기일 수 있고, 여기서 X는 H 또는 메틸이다.

[0091] 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 할 수 있다. 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 한 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머는 옥시프로필렌 단위를 포함하는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머를 지칭한다. 옥시프로필렌 단위는 바람직하게는, 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 폴리올 모이어티에 함유된다. 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 폴리올 모이어티는 화학식 (I)에서 모이어티 A에 해당할 수 있다. 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트 모이어티에는 바람직하게는, 옥시프로필렌 단위가 실질적으로 존재하지 않는다. 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트 모이어티는 화학식 (I)에서 모이어티 B에 해당할 수 있다.

[0092] 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머에서 옥시프로필렌 단위의 중량 함량은 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총 중량을 기준으로 적어도 45%일 수 있다. 특히, 옥시프로필렌 단위의 중량 함량은 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머의 총 중량을 기준으로 45 내지 95%, 50% 내지 95%, 55% 내지 95%, 60% 내지 95%, 65% 내지



- [0109] 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트는 600 g/mol 미만, 500 g/mol 미만, 400 g/mol 미만, 350 g/mol 미만, 300 g/mol 미만, 250 g/mol 미만, 200 g/mol 미만 또는 150 g/mol 미만의 분자량을 갖는 하이드록실화된 모노(메트)아크릴레이트의 잔기일 수 있다.
- [0110] 일 구현예에서, B는 2 내지 50개의 탄소 원자, 특히, 2 내지 10개의 탄소 원자, 보다 특히, 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유한 탄화수소 링커에 해당할 수 있다. 탄화수소 링커는 하나 이상의 하이드록시 기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다. 탄화수소 링커는 하나 이상의 산소 원자에 의해 선택적으로 개재될 수 있다. B는 선택적으로 하나 이상의 옥시알킬렌 단위, 특히 3개 이하의 옥시알킬렌 단위를 포함할 수 있다. 옥시알킬렌 단위는 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시부틸렌 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 옥시에틸렌, 옥시부틸렌 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, B는 옥시프로필렌 단위를 실질적으로 함유하지 않을 수 있고, 특히 B는 옥시알킬렌 단위를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다.
- [0111] 더욱 특히, B는 하기 화학식에 반응할 수 있다:
- [0112]  $-(Alk-O)_p-(L)_q-(O-Alk)_r-$
- [0113] [상기 식에서,
- [0114] 각 Alk는 독립적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌, 바람직하게는, 에틸렌 또는 부틸렌이며;
- [0115] L은 하나 이상의 하이드록시 기에 의해 선택적으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬렌, 바람직하게는, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌이며;
- [0116] p 및 r은 독립적으로 0 내지 3이며, 바람직하게는, p 및 r 둘 모두는 0이며;
- [0117] q는 0 또는 1, 바람직하게는, 1이며;
- [0118] 합 p + r은 0 내지 6; 바람직하게는, 0 내지 3이며;
- [0119] 단, p, q 및 r은 모두 0이 아님].
- [0120] 이러한 하이드록실-작용성화된 모노(메트)아크릴레이트의 예는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 5-하이드록시펜틸 아크릴레이트, 5-하이드록시펜틸 메타크릴레이트, 6-하이드록시헥실 아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 트리에틸올프로판 모노아크릴레이트, 트리에틸올프로판 모노메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노메타크릴레이트, 글리세롤 모노아크릴레이트, 글리세롤 모노메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 디부틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디부틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리부틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리부틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 폴리부틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리부틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 상기 언급된 화합물의 알콕실화된(즉, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0121] 하기 화합물이 특히 바람직하다: 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 5-하이드록시펜틸 아크릴레이트, 5-하이드록시펜틸 메타크릴레이트, 6-하이드록시헥실 아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 모노메타크릴레이트.
- [0122] 또 다른 구현예에서, B는 에스테르 결합, 특히 적어도 2개의 에스테르 결합을 포함하는 잔기일 수 있다. 특히, B는 락톤, 특히 카프로락톤으로부터 유래된 중합 단위를 포함하는 잔기일 수 있다.
- [0123] 더욱 특히, B는 하기 화학식에 반응할 수 있다:

- [0124]  $-(\text{CH}_2)_5\text{-CO}_2)_s\text{-R}'-$
- [0125] [상기 식에서,
- [0126] R'는 C2-C8, 바람직하게는 C2-C6, 더욱 바람직하게는 C2-C4 디알킬렌이며;
- [0127] s는 1 내지 10, 바람직하게는, 2 내지 8, 더욱 바람직하게는, 3 내지 5임].
- [0128] 락톤으로부터 유도된 중합된 단위를 포함하는 하이드록실-작용성화된 (메트)아크릴레이트는 락톤(바람직하게는,  $\epsilon$ -카프로락톤)과 하이드록시알킬 모노(메트)아크릴레이트(바람직하게는, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트)의 반응 이후, 상기 락톤의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다.
- [0129] 예시적인 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 혼합물과 하이드록실 기-말단화된 폴리에스테르 폴리올의 반응 생성물을 포함한다. 반응 공정은 폴리에스테르 폴리올의 하이드록실 기 모두 또는 단지 일부가 (메트)아크릴화되도록 수행될 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 폴리하이드록실 작용성 성분(특히, 디올, 에컨대, 글리콜 및 올리고글리콜) 및 폴리카복실산 작용성 화합물(특히, 디카복실산 및 무수물)의 중축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리하이드록실 작용성 및 폴리카복실산 작용성 성분은 각각 선형, 분지형, 지환족 또는 방향족 구조일 수 있고, 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에 따르면, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머를 제조하기 위해 사용되는 폴리에스테르 폴리올은 적어도 10,000 달톤, 적어도 12,500 달톤, 또는 적어도 15,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는다.
- [0130] 적합한 (메트)아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머(때때로 당 분야에서 "아크릴 올리고머" 또는 "(메트) 아크릴 올리고머"로도 지칭됨)는 하나 또는 2개의 (메트)아크릴레이트 기(이는 올리고머의 말단에 있거나 아크릴 백본에 펜던트되어 있을 수 있음)로 작용성화된 올리고머 아크릴 백본을 갖는 물질로서 기술될 수 있는 올리고머를 포함한다. (메트)아크릴 백본은 (메트)아크릴 모노머의 반복 단위를 포함하는 호모폴리머, 랜덤 코폴리머 또는 블록 코폴리머일 수 있다. (메트)아크릴 모노머는 C1-C6 알킬 (메트)아크릴레이트와 같은 임의의 모노머 (메트)아크릴레이트 뿐만 아니라 하이드록실, 카르복실산 및/또는 에폭시 기를 지닌 (메트)아크릴레이트와 같은 작용성화된 (메트)아크릴레이트일 수 있다. (메트)아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머는 당 분야에 공지된 임의의 절차를 사용하여, 예컨대, 모노머를 올리고머화함으로써(모노머의 적어도 일부는 하이드록실, 카르복실산 및/또는 에폭시 기(예를 들어, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 글리시딜(메트)아크릴레이트)로 작용성화되어 작용성된 올리고머 중간체를 수득한 후 이를 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-함유 반응물과 반응시켜 요망되는 (메트)아크릴레이트 작용기를 도입함) 제조될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 다양한 양태에 따르면, 본 발명의 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 a), b) 및 c)의 합한 중량을 기준으로, 총 43 내지 89.9중량%의, 평균적으로 분자 당 2개 이하의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머를 함유한다(즉, 성분 a)는 성분 a), b), 및 c)의 총 중량의 43% 내지 89.9%를 차지함). 특정 구현예에서, 성분 a)는 합한 성분 a), b), 및 c)의 적어도 50 중량%, 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량% 또는 적어도 65 중량%를 차지한다. 다른 구현예에서, 성분 a)는 합한 성분 a), b), 및 c)의 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 또는 75 중량% 이하를 차지한다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 경화 가능한 조성물은 성분 a), b), 및 c)의 합한 중량을 기준으로 총 65 내지 75 중량% 또는 70 내지 75 중량%의 이러한 올리고머를 포함할 수 있다.
- [0132] **성분 b)**
- [0133] 본 발명에 따른 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 b)로서, 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 하나 이상의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머 및/또는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 함유한다.
- [0134] 본 발명에 따른 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 b)로서, 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 하나 이상의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머를 함유할 수 있다. 이러한 화합물은 본원에서 "일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제"로도 지칭될 수 있다. 당 분야에 공지된 이러한 화합물들 중 임의의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0135] 적합한 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제의 예는 지방족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서, 지방족 알코올은 직쇄, 분지형, 또는 지환족일 수 있고 모노-알코올, 디-알코올 또는 폴리알코올일 수 있으며, 단, 하나의 하이드록실 기만이 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 방향족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(예컨대, 알킬화된 페놀을 포함하는 페놀); 알킬아릴 알코올(예컨대, 벤질 알코올)의 모노-(메

트)아크릴레이트 에스테르; 글리콜, 에컨대, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 및 폴리프로필렌 글리콜의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 글리콜의 모노알킬 에테르의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 알콕실화된 (예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 지방족 알코올의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르(여기서, 지방족 알코올은 직쇄, 분지형 또는 지환족일 수 있고 모노-알코올, 디-알코올 또는 폴리알코올일 수 있으며, 단 알콕실화된 지방족 알코올의 하나의 하이드록실 기만이 (메트)아크릴산으로 에스테르화됨); 알콕실화된 (예를 들어, 에톡실화된 및/또는 프로폭실화된) 방향족 알코올(에컨대, 알콕실화된 페놀)의 모노-(메트)아크릴레이트 에스테르; 카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트; 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0136] 예시적인 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제는 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 4-3차-부틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2(2-하이드록시)에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 에톡실화된 페놀 (메트)아크릴레이트, 에톡실화된 노닐페놀 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 환형 트리메틸올프로판 포르밀 (메트)아크릴레이트, 에톡시트리글리콜 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 라우릴 아크릴레이트, 에톡실화된 세틸/스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알콕실화된 페놀 아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 알릴 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 p-쿠밀페닐 에테르 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 베헤닐 (메트)아크릴레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0137] 성분 b)의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머는 적어도 3 MPa<sup>1/2</sup>의 성분 a)의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머와의 한센 용해도 파라미터 거리 상대 에너지 차이를 나타내도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머와 (메트)아크릴레이트-작용성화된 올리고머 간의 한센 용해도 파라미터 거리 상대 에너지 차이는 3 내지 10 MPa<sup>1/2</sup>, 3 내지 9 MPa<sup>1/2</sup> 또는 3 내지 8 MPa<sup>1/2</sup>일 수 있다.

[0138] 한센 용해도 파라미터는 물질의 분자들 사이에 작용하는 힘(분산력, 극성 중간력, 및 수소 결합력, 및 이는 문헌[표제 "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook," Second Edition (2007) Boca Raton, Fla.: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3]에서 찰스 한센(Charles Hansen)에 의해 제안된 방법에 따라 계산될 수 있다. 이러한 방법에 따르면, "한센 파라미터":  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ , 및  $\delta_h$ 로 불리워지는 3가지 파라미터는 제공된 분자에 대해 용매의 거동을 예측하기에 충분하다. MPa<sup>1/2</sup> 단위의 파라미터  $\delta_d$ 는 분자들 간의 분산력의 에너지, 즉, 반 데르 발스력을 정량화한다. MPa<sup>1/2</sup> 단위의 파라미터  $\delta_p$ 는 분자간 쌍극자 상호작용의 에너지를 나타낸다. 마지막으로, MPa<sup>1/2</sup> 단위의 파라미터  $\delta_h$ 는 분자간 수소 결합으로부터 유도된 에너지, 즉, 수소 결합을 통해 상호작용하는 능력을 정량화한다. 3가지 파라미터의 조합의 합은 힐데브란트 용해도 파라미터( $\delta_{tot}$ )의 제공에 해당한다.

[0139] 3가지 한센 용해도 파라미터는 3차원 한센 공간을 정의한다. 물질의 3가지 한센 용해도 파라미터는 한센 공간의 좌표이다. 이에 따라, 물질의 한센 용해도 파라미터는 한센 공간에서 물질의 상대적 위치를 결정한다. 복수의 성분들의 혼합물의 한센 용해도 파라미터는 혼합물을 구성하는 개개 성분의 한센 용해도 파라미터의 부피-가중 조합이다. 이에 따라, 복수의 성분들의 혼합물은 또한, 한센 공간에서 상대적 위치를 갖는다. 한센 용해도 파라미터 거리(Ra)는 임의의 2개의 물질들 간의 한센 공간의 거리이다. Ra는 하기 방정식 1로부터 결정될 수 있다:

[0140] [방정식 1]

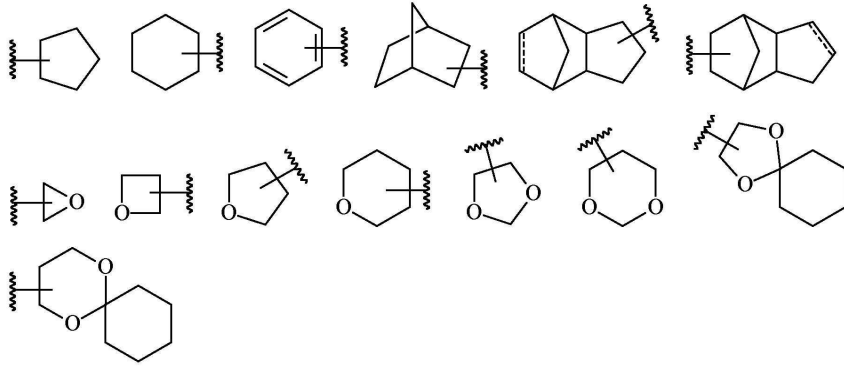
$$Ra = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2}$$

[0141] [0142] [상기 식에서,  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p1}$ , 및  $\delta_{h1}$ 은 각각 2가지 성분 중 하나의 분산, 극성, 및 수소 결합 한센 용해도 파라미터이며,  $\delta_{d2}$ ,  $\delta_{p2}$ , 및  $\delta_{h2}$ 는 각각 2가지 성분 중 다른 하나의 분산, 극성, 및 수소 결합 한센 용해도 파라미터 임]. 특정 성분에 대한 한센 용해도 파라미터의 값은 경험적으로 결정될 수 있거나, 공개된 표에서 확인될 수

있다.

- [0143] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 성분 b)에서 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%의 (메트)아크릴레이트 작용기는 아크릴레이트 작용기이다(존재하는 경우, 나머지는 메타크릴레이트 작용기임). 일 구현예에 따르면, 성분 b)의 모든 작용기는 아크릴레이트 작용기이다.
- [0144] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 성분 b)는 적어도 하나의 높은 Tg 일작용성 모노머 및 적어도 하나의 낮은 Tg 일작용성 모노머를 함유한다. 본원에서 사용되는 "높은 Tg 일작용성 모노머"는 단독중합될 때 25°C 초과인 유리 전이 온도(시차 주사 열량법에 의해 측정된 경우)를 갖는 폴리머를 제조하는 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제를 지칭하며, "낮은 Tg 일작용성 모노머"는 단독중합될 때 25°C 미만의 유리 전이 온도(시차 주사 열량법에 의해 측정된 경우)를 갖는 폴리머를 제조하는 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제를 지칭한다.
- [0145] 높은 Tg 일작용성 모노머는 단독중합될 때 적어도 30°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 또는 적어도 75°C의 Tg를 갖는 폴리머를 제조할 수 있다. 이소보르닐 아크릴레이트는 높은 Tg 일작용성 모노머의 일 예이다. 낮은 Tg 일작용성 모노머는 예를 들어, 단독중합될 때 10°C 이하, 0°C 이하, -10°C 이하, -20°C 이하 또는 -25°C 이하의 Tg를 갖는 폴리머를 제조할 수 있다. 2(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트는 낮은 Tg 일작용성 모노머의 일 예이다. 특정 구현예에서, 이러한 유리 전이 온도의 차이(즉, 단독 중합될 때 높은 Tg 일작용성 모노머의 Tg와 낮은 Tg 일작용성 모노머의 Tg 간의 차이)는 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 적어도 80°C, 적어도 90°C 또는 적어도 100°C이다.
- [0146] 경화 가능한 조성물에서 높은 및 낮은 Tg 일작용성 모노머의 상대적인 양은 예를 들어, 경화 가능한 조성물에도 존재하는 올리고머(들)의 특성 및 경화 가능한 조성물로부터 수득된 탄성 물질에서 요망되는 특성(예를 들어, 경도)에 따라 요망될 수 있는 바와 같이 변경될 수 있다. 그러나, 일반적으로 말하면, 경화 가능한 조성물에서 높은 Tg 일작용성 모노머(들) 대 낮은 Tg 일작용성 모노머(들)의 질량비는 적합하게는, 1 : 10 내지 10 : 1, 1 : 5 내지 5 : 1, 1 : 4 내지 4 : 1, 1 : 3 내지 3 : 1, 또는 1 : 2 내지 2 : 1일 수 있다. 일반적으로 말하면, 탄성 물질의 쇼어 A 경도는, 경화 가능한 조성물의 모든 다른 속성들이 일정하게 유지되는 경우, 낮은 Tg 일작용성 모노머의 양에 대해 높은 Tg 일작용성 모노머의 양을 증가시킴으로써 증가될 수 있다.
- [0147] 바람직한 구현예에서, 성분 b)는 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일작용성 모노머를 포함한다.
- [0148] 성분 b)는 적어도 하나의 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다. 성분 b)는 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0149] 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머는 환형 모이어티 및/또는 3차-부틸기를 포함할 수 있다. 환형 모이어티는 가교, 융합 및/또는 스피로사이클릭 고리 시스템을 포함하는 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭일 수 있다. 환형 모이어티는 카르보사이클릭(모든 고리 원자는 탄소임), 또는 헤테로사이클릭(고리 원자는 적어도 2개의 원자로 구성됨)일 수 있다. 환형 모이어티는 지방족, 방향족 또는 지방족과 방향족의 조합일 수 있다. 특히, 환형 모이어티는 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합으로부터 선택된 고리 또는 고리 시스템을 포함할 수 있다. 더욱 특히, 환형 모이어티는 페닐, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보르닐, 트리사이클로데카닐, 디사이클로펜타디에닐, 옥시라닐, 옥세타닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로피라닐, 디옥솔라닐, 디옥사닐, 디옥사스피로데라닐 및 디옥사스피라닐로부터 선택된 고리 또는 고리 시스템을 포함할 수 있다. 고리 또는 고리 시스템은 하이드록실, 알콕시, 알킬, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬로부터 선택된 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0150] 특히, 환형 모이어티는 하기 화학식 중 하나에 상응할 수 있다:



[0151]

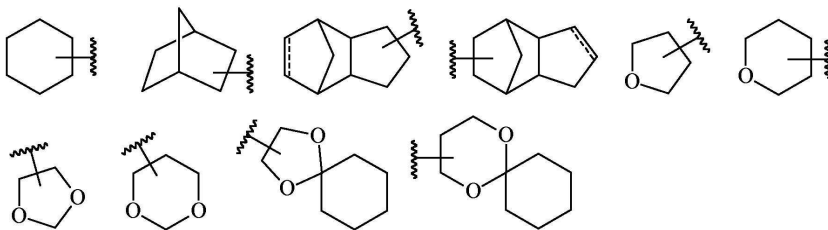
[0152] [상기 식에서,

[0153] 기호 는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 모이어티에 대한 부착점을 나타내고,

[0154] 헤시드 결합(hashed bond) 은 단일 결합 또는 이중 결합을 나타내고;

[0155] 각각의 고리 원자는 하이드록실, 알콕시, 알킬, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬로 부터 선택된 하나 이상의 기에 의해 선택적으로 치환될 수 있음].

[0156] 특히 바람직한 환형 모이어티는 하기 화학식들 중 하나에 해당한다:



[0157]

[0158] 적합한 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머의 예는 3차-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 환형 트리메틸올프로판 포르말 (메트)아크릴레이트(5-에틸-1,3-디옥산-5-일)메틸 (메트)아크릴레이트로도 지칭됨), (2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, (2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 포르말 메타크릴레이트, 이의 알콕실화된 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0159] 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머의 바람직한 예는 3차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸 메탄올 모노(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 환형 트리메틸올프로판 포르말 (메트)아크릴레이트(5-에틸-1,3-디옥산-5-일)메틸 (메트)아크릴레이트로도 지칭됨), (2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, (2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 포르말 메타크릴레이트, 이의 알콕실화된 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0160] 특히, 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머는 성분 b)의 총 중량의 적어도 10%, 10 내지 100%, 20 내지 100%, 30 내지 100%, 40 내지 100%, 50 내지 100%, 60 내지 100%, 70 내지 100%, 80 내지 100%, 90 내지 100%, 또는 심지어 100 중량%를 나타낼 수 있다.

[0161] 성분 b)는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함할 수 있다. 성분 b)는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0162] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머의 존재는 유리하게는 경화되는 물질에 대한 경화된 물질의 접착력을 향상시킬 수 있다.

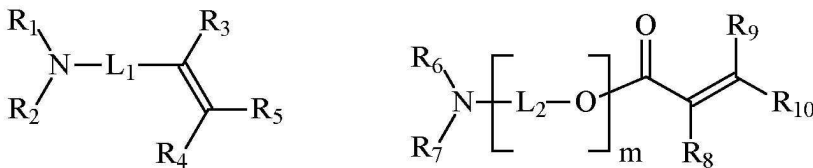
[0163] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 에틸렌계 불포화 작용성 및 질소-함유 기를 포함한다. 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 500 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 단일의 에틸렌계 불포화 작용성을 가질 수 있다.

[0164] 에틸렌계 불포화 작용성은 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기일 수 있다. 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합은 중합 반응에서 다른 탄소-탄소 이중 결합과 반응할 수 있는 탄소-탄소 이중 결합이다. 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합은 일반적으로 아크릴로일, 메타크릴로일 및 알케닐(예컨대, 비닐, 알릴, 프로펜-1-일, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐)로부터 선택된, 바람직하게는, 아크릴로일, 메타크릴로일 및 비닐로부터 선택된 군에 포함된다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 탄소-탄소 이중 결합은 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합으로서 간주되지 않는다.

[0165] 모노머의 질소-함유 기는 임의의 적합한 화학적 구성을 가질 수 있다. 질소-함유 기는 환형 구조 또는 비환형 구조를 가질 수 있다. 많은 적합한 환형 질소-함유 기에서, 질소는 환형 구조의 고리 원자들 중 하나이다. 질소 고리 원자를 함유한 예시적인 환형 기는 피롤리도닐 기, 피롤릴 기, 피라졸릴 기, 이미다졸릴 기, 피리디닐 기, 피리다지닐 기, 피리미디닐 기, 피페리디닐 기, 피라지닐 기, 피페라지닐 기, 피페리도닐 기, 트리아지닐 기, 카프로락타미닐 기, 카바졸릴 기, 모르폴리닐 기, 및 숙신이미딜 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0166] 에틸렌계 불포화 작용성은 질소-함유 기의 질소 원자에 직접적으로 또는 간접적으로, 바람직하게는, 직접적으로 부착될 수 있다.

[0167] 특히, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 하기 화학식들 중 하나에 해당할 수 있다:



[0168] [0169] [상기 식에서,

[0170] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로, H, 알킬, 아릴 및 -C(=O)-R<sub>11</sub>로부터 선택되거나; R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 이러한 것들이 부착된 질소 원자와 함께 4원 내지 10원 고리를 형성할 수 있으며;

[0171] R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로, H, 알킬, 아릴, -L<sub>3</sub>-C(=O)-R<sub>12</sub>, 사이클로알킬, 아미노알킬 및 알콕시알킬로부터 선택되거나; R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 이러한 것들이 부착된 질소 원자와 함께 4원 내지 10원 고리를 형성할 수 있으며;

[0172] R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>은 독립적으로, H, 알킬 및 Cl로부터 선택되며;

[0173] R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 독립적으로, H 또는 알킬이며;

[0174] L<sub>1</sub>은 결합 또는 알킬렌, 바람직하게는, 결합 또는 메틸렌이며;

[0175] L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub>은 독립적으로, 알킬렌이며;

[0176] m은 0 또는 1, 바람직하게는, 0임].

[0177] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 환형 질소-함유 기에 부착된, 바람직하게는, 환형 질소-함유 기의 고리 원자인 질소 원자에 직접적으로 부착된 알케닐 기(특히, 비닐 기 또는 알릴 기)를 포함할 수 있다. 이의 적합한 예는 N-비닐카바졸, N-알릴카바졸, N-부테닐카바졸, N-헥세닐카바졸, N-비닐숙신이미드, N-비닐이미다졸, N-알릴이미다졸, N-비닐-2-메틸이미다졸, N-비닐-2-에틸이미다졸, N-비닐-2-페닐이미다졸, N-비닐-2,4-디메틸이미다졸, N-비닐벤즈이미다졸, N-비닐이미다졸린, N-비닐-2-메틸이미다졸린, N-비닐-2-페닐이미다졸린, N-비닐피페리딘, N-알릴피페리딘, N-비닐-2-피롤리돈, N-알릴피롤리돈, N-비닐-3-메틸 피롤리돈; N-비닐-4-메틸 피롤리돈;

N-비닐-5-메틸 피롤리돈; N-비닐-3-에틸 피롤리돈; N-비닐-3-부틸 피롤리돈; N-비닐-3,3-디메틸 피롤리돈; N-비닐-4,5-디메틸 피롤리돈; N-비닐-5,5-디메틸 피롤리돈; N-비닐-3,3,5-트리메틸 피롤리돈; N-비닐-5-메틸-5-에틸 피롤리돈; N-비닐-3,4,5-트리메틸-3-에틸 피롤리돈; N-비닐-2-피페리돈; N-비닐-6-메틸-2-피페리돈; N-비닐-6-에틸-2-피페리돈; N-비닐-3,5-디메틸-2-피페리돈; N-비닐-4,4-디메틸-2-피페리돈; N-비닐-6-프로필-2-피페리돈; N-비닐-3-옥틸 피페리돈; N-비닐카프로락탐, N-알릴카프로락탐, N-비닐-7-메틸 카프로락탐; N-비닐-7-에틸 카프로락탐; N-비닐-4-이소프로필 카프로락탐; N-비닐-5- 이소프로필 카프로락탐; N-비닐-4-부틸 카프로락탐; N-비닐-5-부틸 카프로락탐; N-비닐-4-부틸 카프로락탐; N-비닐-5-3차-부틸 카프로락탐; N-비닐-4-옥틸 카프로락탐; N-비닐-5-3차-옥틸 카프로락탐; N-비닐-4-노닐 카프로락탐; N-비닐-5-3차-노닐 카프로락탐; N-비닐-3,7-디메틸 카프로락탐; N- 비닐-3,5-디메틸 카프로락탐; N-비닐-4,6-디메틸 카프로락탐; N-비닐-3,5,7-트리메틸 카프로락탐; N-비닐-2-메틸-4-이소프로필 카프로락탐; 및 N-비닐-5-이소프로필-7-메틸 카프로락탐, N-비닐카프릴락탐을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0178] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 비환형 질소-함유 기에 부착된, 바람직하게는, 비환형 질소-함유 기의 질소 원자에 직접적으로 부착된 알케닐 기(특히, 비닐 기 또는 알릴 기)를 포함할 수 있다. 이의 예는 N-비닐 아세트아미드; N-프로페닐아세트아미드; N-(2-메틸프로페닐)아세트아미드; N-비닐 포름아미드; N-(2,2-디클로로-비닐)-프로피온아미드; N-비닐-N-메틸 아세트아미드; 및 N-비닐-N-프로필 프로피온아미드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0179] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 환형 질소-함유 기에 부착된, 바람직하게는, 환형 질소-함유 기의 고리 원자인 질소 원자에 직접적으로 부착된 (메트)아크릴로일 기를 포함할 수 있다. 이의 적합한 예는 N-(메트)아크릴로일 피롤리돈; N-(메트)아크릴로일 카프로락탐; N-(메트)아크릴로일 피페리돈; 에틸 (메트)아크릴로일 피롤리돈; 메틸 (메트)아크릴로일 피롤리돈; 에틸 (메트)아크릴로일 카프로락탐; 메틸 (메트)아크릴로일 카프로락탐, 4-(메트)아크릴로일 모르폴린을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0180] 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 지환족 질소-함유 기에 부착된, 바람직하게는, 지환족 질소-함유 기의 질소 원자에 직접적으로 부착된 (메트)아크릴로일 기를 포함할 수 있다. 이의 예는 (메트)아크릴아미드; N-메틸 (메트)아크릴아미드; N-에틸 (메트)아크릴아미드; 이소프로필 (메트)아크릴아미드; N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드; N-사이클로헥실 (메트)아크릴아미드, N-사이클로헥틸 (메트)아크릴아미드; N-부톡시메틸 (메트)아크릴아미드; N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드; N-부틸 (메트)아크릴아미드; 디아세톤 (메트)아크릴아미드; N-(N,N-디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴아미드; N, -(N,N-디메틸아미노)프로필 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드; N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드; N-옥틸 (메트)아크릴아미드; N-데실 (메트)아크릴아미드; N-도데실 (메트)아크릴아미드; N-옥타데실 (메트)아크릴아미드; N-이소프로필 (메트)아크릴아미드; N-3차-부틸 (메트)아크릴아미드; N-이소부틸 (메트)아크릴아미드, N,N,3,3-테트라메틸아크릴아미드; N-메틸올 (메트)아크릴아미드; N-[2-하이드록시에틸] (메트)아크릴아미드; N-페닐 (메트)아크릴아미드; 트리클로로아크릴아미드; 2-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 3-디메틸아미노-2,2-디메틸프로필-1-(메트)아크릴레이트, 3-디에틸아미노-2,2-디메틸프로필-1-(메트)아크릴레이트, 2-모르폴리노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-3차-부틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 (메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에톡시에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0181] 특히, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머는 성분 b)의 총 중량의 적어도 10 중량%, 10 내지 100 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%를 나타낼 수 있다.

[0182] 특히 바람직한 구현예에서, 성분 b)는 적어도 10 중량%의, 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일작용성 모노머를 포함한다. 예를 들어, 성분 b)는 성분 b)의 총 중량을 기준으로, 10 내지 100 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%의 입체-장애 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일작용성 모노머를 포함할 수 있다.

[0183] 성분 b)는 접착 증진제로서 기능하는 하나 이상의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다. 접착 증진제는 기관(특히, 기관의 표면)에 대한 경화 가능한 조성물로부터 수득된 탄성 물질의 접착력을 개선시킬 수 있는 물질이다. 예시적인 (메트)아크릴레이트-작용성화된 접착 증진제는 (메트)아크릴레이트화된 (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴레이트화된 황산 에스테르, (메트)아크릴레이트화된 인산 에스테르, 및 임의의 다른

(메트)아크릴레이트화된 유기산, (메트)아크릴레이트화된 무기산 및 (메트)아크릴레이트화된 실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0184] 본 발명의 다양한 양태에 따르면, 본 발명의 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 a), b) 및 c)의 합한 중량을 기준으로 총 10 내지 55 중량%의 하나 이상의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제를 함유한다. 즉, 성분 b)는 합한 성분 a), b) 및 c)이 총 중량의 10 내지 55 중량%를 차지할 수 있다. 특정 구현예에 따르면, 경화 가능한 조성물은 총 적어도 12 중량%, 적어도 15 중량%, 또는 적어도 18 중량% 및/또는 35 중량% 이하 또는 30 중량% 이하의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제를 함유한다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 경화 가능한 조성물은 총 18 내지 30 중량% 또는 18 내지 25 중량%의 이러한 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 희석제를 포함할 수 있다.

[0185] 성분 c)

[0186] 본 발명에 따른 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 성분 c)로서, 1000 달톤 미만의 분자량 및 분자 당 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 하나 이상의 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머를 함유한다. 이러한 모노머는 본 발명의 양태에 따른 탄성 물질을 형성하기 위해 경화 가능한 조성물의 경화 동안 가교제로서 기능할 수 있다. 당 분야에 공지된 이러한 화합물들 중 임의의 화합물이 사용될 수 있다. 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머는 예를 들어, 분자 당 2, 3, 4, 5개 또는 그 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유할 수 있다. 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머는 바람직하게는, 분자 당 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유한다. 작용기가 단지 아크릴레이트 작용기, 단지 메타크릴레이트 작용기 또는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 작용기 둘 모두일 수 있지만, 본 발명의 특정 구현예에서, 성분 c)에서 (메트)아크릴레이트 작용기의 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%는 아크릴레이트 작용기이다(임의의 경우에, 나머지는 메타크릴레이트 작용기임). 일 구현예에 따르면, 성분 c)에서 작용기 모두는 아크릴레이트 작용기이다.

[0187] 적합한 멀티(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머는 폴리올 및 알콕실화된 폴리올의 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 단, 폴리올 또는 알콕실화된 폴리올 상의 알코올 기들 중 둘 이상은 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 다.

[0188] 성분 c)는 하나 이상의 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머, 특히, 하나 이상의 디아크릴레이트-작용성화된 모노머를 포함하거나, 이를 필수적 요소로 하여 구성되거나, 이로 구성될 수 있다.

[0189] 적합한 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 및 테트라에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트(예를 들어, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트); 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트(여기서, 폴리에틸렌 글리콜은 150 내지 250 달톤의 수 평균 분자량을 가짐)(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트); 1,4-부탄디올의 디(메트)아크릴레이트(예를 들어, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트); 1,6-헥산 디올의 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 1,6-헥산 디올 디(메트)아크릴레이트); 네오펜틸 글리콜의 디(메트)아크릴레이트(예를 들어, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트); 1,3-부틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트(예를 들어, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트); 분자 당 1 내지 25개의 옥시에틸렌 단위를 함유하는 에톡실화된 비스페놀 A의 디(메트)아크릴레이트(예를 들어, 1 내지 35 당량의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 후 (메트)아크릴레이트화된 비스페놀 A); 및 이들의 조합을 포함한다.

[0190] 특히, 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머는 에톡실화된 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리부타디엔 디아크릴레이트, 메틸 펜탄디올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>2</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된<sub>3</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된<sub>3</sub> 비스페놀 A 디아크릴레이트, 사이클로헥산 디메탄올 디메타크릴레이트, 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>10</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아크릴산 에스테르, 에톡실화된

4 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된<sub>6</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된<sub>8</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 알콕실화된 핵산디올 디아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 도데칸 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>4</sub> 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>10</sub> 비스페놀 A 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디메타크릴레이트, NPG-하이드록시피브알데하이드 아디프산, 폴리프로필렌 글리콜 (400) 디메타크릴레이트, 금속성 디아크릴레이트, 개질된 금속성 디아크릴레이트, 금속성 디메타크릴레이트, 메타크릴레이트화된 폴리부타디엔, 프로폭실화된<sub>2</sub> 네오헨틸 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>30</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된<sub>30</sub> 비스페놀 A 디아크릴레이트, 알콕실화된 네오헨틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-핵산디올 디아크릴레이트, 1,6-핵산디올 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>2</sub> 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화된<sub>4</sub> 비스페놀 A 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 프로폭실화된<sub>2</sub> 네오헨틸 글리콜 디아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 디아크릴레이트 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0191] 특히, 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머는 성분 c)의 총 중량의 적어도 20 중량%, 20 내지 100 중량%, 30 내지 100 중량%, 40 내지 100 중량%, 50 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 70 내지 100 중량%, 80 내지 100 중량%, 90 내지 100 중량%, 또는 심지어 100 중량%를 나타낼 수 있다.

[0192] 경화 가능한 조성물은 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로, 2 내지 10 중량%, 특히, 3 내지 8 중량%, 보다 특히, 4 내지 6 중량%의 디(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머를 포함할 수 있다.

[0193] 성분 c)는 분자 당 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 포함하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물을 포함할 수 있다.

[0194] 분자 당 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 포함하는 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 분자 당 3개 이상의 하이드록실 기를 함유한 폴리올(다가 알코올) 또는 알콕실화된 폴리올의 (메트)아크릴레이트 에스테르일 수 있으며, 단, 하이드록실 기들 중 적어도 3개는 (메트)아크릴레이트화된다.

[0195] 적합한 폴리올의 특정 예는 글리세린, 알콕실화된 글리세린, 트리메틸올프로판, 알콕실화된 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 알콕실화된 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 알콕실화된 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 알콕실화된 디펜타에리스리톨, 당 알코올 및 알콕실화된 당 알코올을 포함한다. 이러한 폴리올은 ((메트)아크릴산, (메트)아크릴 언하이드라이드, (메트)아크릴로일 클로라이드 등으로) 완전히 또는 일부 에스테르화될 수 있으며, 단, 이로부터 수득된 생성물은 분자 당 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유한다. 본원에서 사용되는 용어 "알콕실화된"은 하나 이상의 에폭사이드, 에컨대, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드가 하나 이상의 옥시알킬렌 모이어티를 형성하기 위해 폴리올과 같은 염기 화합물의 활성 수소-함유 기 (예를 들어, 하이드록실 기)와 반응된 화합물을 지칭한다. 예를 들어, 염기 화합물 mol 당 1 내지 25 mol의 에폭사이드가 반응될 수 있다.

[0196] 분자 당 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유하는 예시적인 (메트)아크릴레이트-작용성화된 화합물은 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 프로폭실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 트리스 (2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트; 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트; 에톡실화된 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트; 프로폭실화된 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 글리세릴 트리아크릴레이트, 에톡실화된 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리아크릴레이트; 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트; 에톡실화된 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트; 프로폭실화된 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트; 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트; 에톡실화된 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트; 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트; 에톡실화된 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트; 프로폭실화된 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0197] 바람직한 가교 모노머는 이-, 삼- 또는 더 큰 작용성, 바람직하게는, 이작용성일 수 있으며, 이에 따라, 로딩은 조정되어야 한다. 일반적으로 말하면, 성분 c)의 평균 작용성이 높을수록, 비교적 적은 양의 이러한 가교 모노머가 바람직하다. 예를 들어, 단지 이작용성 가교 모노머가 사용되는 경우, 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 2 내지 10%, 특히, 3 내지 8%, 보다 특히, 4 내지 6%의 로딩을 사용하는 것이 바람직하다. 다른 예로서, 단지 삼작용성 가교 모노머가 성분 c)에 존재하는 경우, 바람직한 로딩(loadings)은 성분 a), b) 및 c)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4 중량%의 범위를 포함하며, 더욱 고도로 작용성화된 가교 모노머에 대해 심지어 더 작

은 로딩 범위가 바람직하다.

**성분 d)**

본 발명에 따라 탄성 물질을 제조하는 데 사용되는 경화 가능한 조성물은 또한 선택적으로 성분 d)로서 개시제 시스템을 포함할 수 있다. 개시제 시스템은 통상적으로 열 또는 빛과 같은 외부 자극에 반응하여 (독립적으로 또는 다른 물질과 협력하여) 성분 a), b) 및 c)의 경화(중합)를 개시할 수 있는 하나 이상의 물질을 포함한다. 예를 들어, 경화 가능한 조성물은 광에 노출시 경화 가능한 조성물의 (메트)아크릴레이트-작용성화된 성분의 중합을 개시하기 위한 목적으로 하나 이상의 광개시제(들)를 포함할 수 있다. 광개시제(들)는 유리하게는 경화 가능한 조성물이 자외선(UV) 또는 가시광선 화학 방사선에 의해 중합(즉, UV 전구 또는 LED에 의해 경화)되도록 의도될 때마다 포함될 것이다. 전자 빔(EB)에 의해 중합되도록 의도된 경화 가능한 조성물은 일반적으로 광개시제를 포함하지 않을 것이다. 예시적인 경화 가능한 조성물은, 예를 들어, 경화 가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%, 0 내지 15 중량%, 0 내지 10 중량% 또는 0 내지 5 중량%의 광개시제를 함유할 수 있다. 경화 가능한 조성물은, 예를 들어, 경화 가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.01 중량%, 적어도 0.05 중량%, 적어도 0.1 중량%, 또는 적어도 0.5 중량%의 광개시제를 포함할 수 있다. 바람직한 광개시제는 업계에서 통상적인 지식인 바와 같이, 요망되는 에너지원에 의해 방출되는 광의 주파수를 흡수할 수 있는 것들이다.

광개시제는 방사선(예를 들어, 화학 방사선)에 노출시, 경화 가능한 조성물에 존재하는 중합 가능한 유기 물질의 반응 및 경화를 개시하는 중을 형성하는 임의의 타입의 물질로 간주될 수 있다. 적합한 광개시제는 자유 라디칼 광개시제를 포함한다. 광개시제는 광경화 가능한 조성물을 경화시키기 위해 사용되는 화학 방사선(예를 들어, 자외선, 가시광선)과 관련된 과정의 광자에 의해 활성화되기 쉽도록 선택되어야 한다.

자유 라디칼 중합 개시제는 조사될 때 자유 라디칼을 형성하는 물질이다.

본 발명에 사용되는 경화 가능한 조성물에 사용하기에 적합한 비제한적인 타입의 자유 라디칼 광개시제는, 예를 들어, 벤조인, 벤조인 에테르, 아세토페논, α-하이드록시 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, α-하이드록시케톤, 페닐글리옥실레이트, α-아미노케톤, 벤조페논, 티오잔톤, 잔톤, 아크리딘 유도체, 페나젠 유도체, 퀴녹살린 유도체, 및 트리아진 화합물을 포함한다. 특히 적합한 자유 라디칼 광개시제의 예는 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-벤질안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,2-벤조-9,10-안트라퀴논, 벤질, 벤조인, 벤조인 에테르, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 알파-메틸벤조인, 알파-페닐벤조인, 미힐러 케톤(Michler's ketone), 아세토페논, 예컨대, 2,2-디알콕시벤조페논 및 1-하이드록시페닐 케톤, 벤조페놀, 4,4'-비스-(디에틸아미노)벤조페논, 아세토페논, 2,2-디에틸옥시아세토페논, 디에틸옥시아세토페논, 2-이소프로필티오잔톤, 티오잔톤, 디에틸 티오잔톤, 1,5-아세토나프틸렌, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 벤질 케톤, α-하이드록시 케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀 옥사이드, 벤질 디메틸 케탈, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄올, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1,2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 올리고머 α-하이드록시 케톤, 벤조일 포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스피네이트, 아니소인, 안트라퀴논, 안트라퀴논-2-설펜산, 소듐 염 일수화물, (벤젠) 트리카르보닐크롬, 벤질, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 50/50 블렌드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산 이무수물, 4-벤조일비페닐, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 캄포르 퀴논, 2-클로로티오잔텐-9-온, 디벤조수베레논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸벤질, 2,5-디메틸벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드/2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 50/50 블렌드, 4'-에톡시아세토페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포핀 옥사이드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸) 벤조일)포스핀 옥사이드, 페로센, 3'-하이드록시아세토페논, 4'-하이드록시아세토페논, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 메틸벤조일포르메이트, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로피오페논, 페난트렌퀴논, 4'-페녹시아세토페논, (쿠벤)사이클로펜타디에닐 철 (ii) 헥사플루오로포스페이트, 9,10-디에톡시 및 9,10-디부톡시아트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시아트라센, 티오잔텐-9-온 및 이들의 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

**성분 e)**

- [0204] 경화 가능한 조성물은 선택적으로, 성분 e)로서, 접착력을 개선시키지만 (메트)아크릴레이트 작용성화된(즉, (메트)아크릴레이트 작용성을 함유하지 않음) 하나 이상의 화합물 또는 물질을 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 경화 가능한 조성물이 위에 본래 적용된 기판에 대한 경화 가능한 조성물로부터 수득된 경화된 탄성 물질의 접착력을 개선시킬 수 있다. 기판 접착력을 향상시키지만 반응성 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유하는 첨가제는 점착부여 수지, 고유 접착 특성을 갖는 폴리머, 또는 고유 접착 특성을 가지지 않고 경화 가능한 조성물의 성분으로서 포함될 때 기판 접착력을 향상시키는 성분을 포함한다. (메트)아크릴레이트 작용성을 함유하지 않는 접착-향상 성분은 예를 들어, 0 내지 3%(w/w) 로딩으로 사용될 수 있다.
- [0205] 특히, 접착-향상 성분은 실란일 수 있다.
- [0206] **다른 선택적 성분**
- [0207] 경화 가능한 조성물은 선택적으로, 하나 이상의 호기성 억제제, 혐기성 억제제, 및/또는 산화방지제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 대개 조성물의 제조 동안, 상승된 온도에서 또는 연장된 기간에 걸쳐 조성물의 저장 동안, 코팅 동안, 조성물이 실온 초과 온도에서 노출되는 다른 시간 동안, 또는 경화 전에 생성물이 부수적인 방사선(예컨대, 태양광)에 노출되는 임의의 시간 동안, 원치 않는 조기 중합을 억제하기 위해 사용된다. 경화 가능한 조성물은 예를 들어, 경화 가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%의 각 부류의 억제제를 함유할 수 있다.
- [0208] 경화 가능한 조성물은 성능을 개선하고, 비용을 관리하고, 가공성을 개선하거나, 또는 경화 가능한 조성물 및 이로부터 제조된 탄성 물질의 특성 및 속성을 달리 개질시킬 목적(들)을 위해, 하나 이상의 비-(메트)아크릴레이트 성분(들)을 선택적으로 포함할 수 있다. 예시적인 첨가제 및 충전제는 선형 저밀도 폴리에틸렌, 초저 밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 임의의 다른 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티레이트, 열가소성 우레탄, EVA 그래프트된 터폴리머, 점토, 제올라이트, 광물 분말, 블록 코폴리머, 다른 충격 개질제, 가공된 폴리머, 예컨대, 코어-셸 입자, 유기 나노입자, 및 / 또는 무기 나노입자를 포함할 수 있으나, 이로 제한되지 않는다. 본 발명에 사용되는 경화 가능한 조성물은, 예를 들어, 경화 가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 중량% 내지 30 중량%의 이러한 첨가제 또는 충전제 중 하나 이상 함유할 수 있다.
- [0209] 안료는 경화 가능한 조성물의 일부로서 포함될 수 있다. 안료는 완성된 탄성 물질에 가시적인 색상을 제공하는 임의의 화학물질일 수 있다. 이러한 화학물질은 키뉴게이션된 유기 분자, 무기물, 또는 유기금속 화합물을 포함한다. 염료는 또한 광변색, 전기변색 또는 기계변색 특성을 가질 수 있고, 광전환 또는 다른 반응성 시각 효과를 나타낼 수 있다.
- [0210] 본 발명의 예시적인 구현에는 하기 경화 가능한 조성물들의 중합 반응 생성물인 탄성 물질을 포함한다:
- [0211] 하기 성분 a), b), c) 및 d)를 포함하는 경화 가능한 조성물:
- [0212] 성분 a): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 65 내지 75 중량%의, 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 하고 폴리스티렌 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 경우 1 내지 2의 평균 아크릴레이트 작용성 및 15,000 내지 25,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 아크릴레이트-작용성화된 폴리우레탄 올리고머;
- [0213] 성분 b): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 18 내지 30 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 2(2-에톡시 에톡시) 에틸 아크릴레이트, 및 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머;
- [0214] 성분 c): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트; 및
- [0215] 성분 d): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 5 중량%의 적어도 하나의 광개시제.
- [0216] 하기 성분 a), b), c) 및 d)를 포함하는 경화 가능한 조성물:
- [0217] 성분 a): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 70 내지 75 중량%의, i) 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 하고 폴리스티렌 표준물을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 경우 1 내지 2의 평균 아크릴레이트 작용성 및 15,000 내지 25,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 아크릴레이트-작용성화된 폴리우레탄 올리고머, 및 ii) 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용기 둘 모두를 포함하고 폴리스티렌 표준물을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 경우 1 내지 2의 평균 (메트)아크릴레이트 작용성 및 8,000 내지 15,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 한 (메트)아크릴레이트-작용성화된 폴리우레탄 올리고머의

혼합물, 여기서, i) 및 ii)는 1 : 0.8 내지 1 : 2.5의 중량비로 존재함;

- [0218] 성분 b): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 2(2-에톡시 에톡시) 에틸 아크릴레이트, 및 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트로 구성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 모노(메트)아크릴레이트-작용성화된 모노머;
- [0219] 성분 c): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 3 내지 7 중량%의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트; 및
- [0220] 성분 d): 성분 a), b), c), 및 d)의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 5 중량%의 적어도 하나의 광개시제.
- [0221] 본 발명의 다양한 구현예에 따르면, 경화 가능한 조성물은 경화 가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만 또는 심지어 0 중량%의, 하기 성분들 중 하나 이상을 포함하는 것으로 특징될 수 있다:
- [0222] 미국 특허 제6,265,476호 및 제7,198,576호에 기재된 바와 같이, 황-함유 화합물, 특히 1,000 달톤 미만의 분자량을 갖는 황-함유 화합물인 연신 촉진제;
- [0223] 미국 특허 제6,265,476호 및 제7,198,576호에 기재된 바와 같이, (메트)아크릴레이트 작용기를 제외한, 에틸렌계 불포화 작용기(즉, 비닐기와 같은 (메트)아크릴레이트 작용기 이외의 에틸렌성 불포화를 함유하는 작용기)를 갖는 올리고머 또는 모노머;
- [0224] 미국 특허 공개 번호 2012/0157564 A1에 기재된 바와 같이, 분자 당 2 내지 6개의 머캡토기를 갖는 폴리티올;
- [0225] 미국 특허 제5,268,396호에 기재된 바와 같이, 아크릴옥시알킬 및 메타크릴옥시알킬-중결된 폴리디알킬실록산으로부터 선택되는 폴리실록산, 즉, (메트)아크릴레이트화된 폴리실록산;
- [0226] (메트)아크릴레이트 작용기를 함유하지 않는 고무(엘라스토머);
- [0227] 경화되지 않은 상태에서 엘라스토머 특성을 갖는 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유하는 고무; 및/또는
- [0228] 실리카.
- [0229] 상기 기술된 특허 문헌들 각각은 모든 목적을 위해 전문이 본원에 참고로 포함된다.
- [0230] **경화 가능한 조성물의 제조**
- [0231] 통상적으로, 경화 가능한 조성물의 다양한 성분이 균질해질 때까지 조합되고 함께 혼합되는 것이 바람직할 것이다. 생산 공정은 경화 가능한 조성물에 사용되는 상이한 성분의 정제 및 양, 가공성 고려 사항, 또는 그 밖에 생산에 중요하다고 간주되는 임의의 것에 기초하여 맞춤화될 수 있다. 예를 들어, 성분은 임의의 순서로, 개별적으로 또는 경화 가능한 조성물에서 다른 성분(들)과의 사전혼합된 블렌드로서, 천천히 또는 빠르게, 임의의 온도에서 첨가될 수 있다. 경화 가능한 조성물의 성분을 조합하고 균질화하기 위해, 상승된 온도 및/또는 교반이 필요할 수 있다. 통상적으로, 가공 온도는 유리하게는 경화 가능한 조성물의 성분의 조기 중합을 야기할 온도 미만으로 유지된다.
- [0232] **경화 가능한 조성물의 적용/사용**
- [0233] 본 발명의 양태에 따르면, 경화 가능한 조성물은 기재, 특히 기재의 하나 이상의 표면에 적용될 수 있다. 당 분야에 알려져 있는 액체 경화 가능한 조성물을 코팅, 침착 또는 적용하는 임의의 수단이 본원에서 사용될 수 있다. 이러한 방법은 코팅, 롤링, 압출, 주입, 분무 등을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 일부 경우에, 경화 가능한 조성물은 기재에 적용되기 전에 실온 이상으로 가열된다. 다른 경우에, 경화 가능한 조성물은 주위 온도(예를 들어, 실온 또는 약 15°C 내지 약 30°C)에서 적용된다. 기재는 경화 가능한 조성물을 중합함으로써 수득된 탄성 물질에 대한 이의 접착성을 개선시키기 위해 임의로 전처리될 수 있다. 경화 가능한 조성물은 이로부터 수득된 탄성 물질을 기재와 영구적으로 결합시킬 의도로 적용될 수 있다. 대안적으로, 기재는 경화 후 탄성 물질로부터 용이하게 제거되거나 분리될 수 있도록 비점착성 재료(예를 들어, 이형 라이너 필름)일 수 있다. 경화 가능한 조성물은 본 발명에 따른 경화 가능한 조성물의 미리 경화된 층 상에 도포되거나 침착될 수 있다. 본 발명에 따른 탄성 물질을 포함하는 물품은 캐스팅 또는 3D 프린팅과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0234] **경화 가능한 조성물의 경화**
- [0235] 본 발명의 양태에 따르면, 상기 기재된 조성물은 엘라스토머 특성을 갖는 고체의 치수적으로 안정한 물질로 중

합될 수 있다. 경화 가능한 조성물의 성분은 경화 가능한 조성물이 임의의 광원으로부터의 UV 또는 가시광선 또는 EB에 노출시 중합될 수 있도록 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 경화 가능한 조성물의 층은 컨베이어 라인, 웹 등의 에너지원 하에 통과된다. 경화는 제조 환경에서 일어날 수 있거나, 원격 위치에서, 예를 들어, 현장, 가정에서, 또는 "직접 수행" 적용의 일부로서 발생할 수 있다. 경화 가능한 조성물의 층의 경화는 상기 층이 이전에 경화된 층과 접촉하는 동안 일어날 수 있다. 경화는 3D 프린팅 공정의 일부로 발생할 수 있다.

- [0236] 본 발명에 따른 탄성 물질의 제조 방법은 본 발명의 경화 가능한 조성물을 경화시키는 것을 포함한다. 특히, 경화 가능한 조성물은 조성물을 방사선에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 더욱 특히, 경화 가능한 조성물은 조성물을 전자 빔(EB), 광원(예를 들어, 가시광원, 근-UV 광원, 자외선 램프(UV), 발광 다이오드(LED) 또는 적외선 광원) 및/또는 열에 노출시킴으로써 경화될 수 있다.
- [0237] 경화는, 경화 가능한 조성물을 가열함으로써와 같이 경화 가능한 조성물에 에너지를 공급함으로써 가속화되거나 촉진될 수 있다. 따라서, 탄성 물질은 경화에 의해 형성된 경화 가능한 조성물의 반응 생성물로 간주될 수 있다. 경화 가능한 조성물은 화학 방사선에 노출시킴으로써 부분적으로 경화될 수 있고, 추가 경화는 부분적으로 경화된 탄성 물질을 가열함으로써 달성된다. 예를 들어, 경화 가능한 조성물로부터 형성된 생성물은 5분 내지 12시간의 시간 기간 동안 40°C 내지 120°C의 온도에서 가열될 수 있다.
- [0238] 경화 전에, 경화 가능한 조성물은 임의의 공지된 통상적인 방식, 예를 들어, 분무, 분사, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 캐스팅, 드럼 코팅, 침지 등 및 이들의 조합에 의해 기재 표면에 적용될 수 있다. 트랜스퍼 공정을 이용한 간접 적용이 또한 사용될 수 있다.
- [0239] 경화 가능한 조성물이 적용되고 경화되는 기재는 임의의 종류의 기재일 수 있다. 본 발명에 따른 경화 가능한 조성물은 또한 벌크 방식으로 형성되거나 경화될 수 있다(예를 들어, 경화 가능한 조성물은 적합한 몰드로 캐스팅된 후 경화될 수 있다).
- [0240] 본 발명의 공정으로 수득된 탄성 물질은 코팅, 접착제, 실런트, 성형 물품, 또는 3D-프린팅된 물품, 특히 코팅 또는 3D-프린팅된 물품일 수 있다.
- [0241] 3D-프린팅된 물품은 특히, 본 발명의 경화 가능한 조성물로 3D 물품을 프린팅하는 것을 포함하는 3D-프린팅된 물품의 제조를 위한 공정으로 수득될 수 있다. 특히, 공정은 3D 물품을 층별로 또는 연속적으로 프린팅하는 것을 포함할 수 있다.
- [0242] 본 발명에 따른 경화 가능한 조성물의 복수의 층은 기재 표면에 적용될 수 있고; 복수의 층은 (예를 들어, 단일 선량의 방사선에 노출에 의해) 동시에 경화될 수 있거나, 각각의 층은 경화 가능한 조성물의 추가 층의 적용 전에 연속적으로 경화될 수 있다.
- [0243] 본원에 기재된 경화 가능한 조성물은 3차원 프린팅 적용에서 수지로서 사용될 수 있다. 3차원(3D) 프린팅(적층 제조로도 지칭됨)은 건축 자재의 부착에 의해 3D 디지털 모델이 제조되는 공정이다. 3D 프린팅된 물체는 3D 물체의 단면에 상응하는 2차원(2D) 층 또는 슬라이스의 순차적 구성을 통해 물체의 컴퓨터 지원 설계(Computer-Aided Design)(CAD) 데이터를 이용함으로써 생성된다. 스테레오리소그래피(SL)는 방사선으로의 선택적 노출에 의해 액체 수지가 경화되어 각각의 2D 층을 형성하는 적층 제조의 한 타입이다. 방사선은 전자기파 또는 전자 빔의 형태일 수 있다. 가장 일반적으로 적용되는 에너지원은 자외선, 근자외선, 가시광선 또는 적외선이다.
- [0244] 스테레오리소그래피 및 다른 광경화성 3D 프린팅 방법은 전형적으로 저강도 광원을 적용하여 광경화성 수지의 각 층을 조사하여 요망되는 물품을 형성한다. 결과적으로, 특정 광경화성 수지가, 조사될 때 충분히 중합(경화)되고, 3D 프린팅 공정 및 후가공을 통해 이의 무결성을 유지하기에 충분한 그린 강도를 갖는 경우, 인쇄된 물품의 그린 강도 및 광경화성 수지 중합 동역학은 중요한 기준이다.
- [0245] 본 발명의 경화 가능한 조성물은 3D 프린팅 수지 제형, 즉, 3D 프린팅 기술을 사용하여 3차원 물품을 제조하는데 사용하기 위한 조성물로서 사용될 수 있다. 이러한 3차원 물품은 독립형/자립형일 수 있고, 경화된 본 발명에 따른 조성물을 필수적 요소로 하여 구성(consist essentially of)되거나 이로 구성될 수 있다. 3차원 물품은 또한 전술한 바와 같은 경화된 조성물을 필수적 요소로 하여 구성되거나 이로 구성된 적어도 하나의 성분 뿐만 아니라 이러한 경화된 조성물 이외의 하나 이상의 물질을 포함하는 적어도 하나의 추가 성분(예를 들어, 금속 성분 또는 열가소성 성분 또는 무기 충전제 또는 섬유 보강제)을 포함하는 복합체일 수 있다. 본 발명의 경화 가능한 조성물은 디지털 광 프린팅(DLP)에 특히 유용하지만, 다른 타입의 3차원(3D) 프린팅 방법(예를 들어, SLA, 잉크젯, 멀티-젯 프린팅, 압전 프린팅, 화학선-경화 압출, 및 젤 침착 프린팅)이 또한 본 발명의 경화 가능한 조성물을 사용하여 실시될 수 있다. 본 발명의 경화 가능한 조성물은 본 발명의 경화 가능한 조성물로부터

형성된 물품에 대한 스캐폴드 또는 지지체로서 기능하는 또 다른 물질과 함께 3차원 프린팅 작업에 사용될 수 있다.

[0246] 따라서, 본 발명의 경화 가능한 조성물은 3차원 물체의 구성이 단계별 또는 층별 방식으로 수행되는 방법을 포함하는 다양한 타입의 3차원 제작 또는 프린팅 기술의 실시에 유용하다. 이러한 방법에서, 층 형성은 가시광선, UV 또는 다른 화학선 조사와 같은 방사선에 대한 노출의 작용 하에 경화 가능한 조성물의 고화(경화)에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 성장하는 물체의 상부 표면 또는 성장하는 물체의 하부 표면에 새로운 층이 형성될 수 있다. 본 발명의 경화 가능한 조성물은 또한 유리하게는 적층 제조에 의한 3차원 물체의 제조 방법(이 방법은 연속적으로 수행됨)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 물체는 액체 계면으로부터 생산될 수 있다. 이러한 타입의 적합한 방법은 때때로 당 분야에서 "연속 액체 계면(또는 간기) 생성(또는 프린팅)"("CLIP") 방법으로 지칭된다. 이러한 방법은, 예를 들어, WO 2014/126830호; WO 2014/126834호; WO 2014/126837호; 및 문헌 [Tumbleston et al., "Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects," Science Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (2015년 3월 20일)]에 기재되어 있다.

[0247] 경화 가능한 조성물은 이를 통(vat)으로부터 공급하기보다는 프린트헤드로부터 이를 토출함으로써 공급될 수 있다. 이러한 타입의 공정은 일반적으로 잉크젯 또는 멀티젯 3D 프린팅으로 지칭된다. 잉크젯 프린트헤드 바로 뒤에 장착된 하나 이상의 UV 경화원은 경화 가능한 조성물이 빌드 표면 기재 또는 이전에 적용된 층에 적용된 직후에 경화 가능한 조성물을 경화시킨다. 각 층의 상이한 영역에 상이한 조성물의 적용을 가능하게 하는 공정에서는 2개 이상의 프린트헤드가 사용될 수 있다. 다양한 조성의 3D 프린팅된 부품을 생성하기 위해 예를 들어, 상이한 색상 또는 상이한 물리적 특성의 조성물이 동시에 적용될 수 있다. 일반적인 사용에서, 후처리 동안 나중에 제거되는 지지체 물질은 요망되는 3D 프린팅된 부품을 생성하는 데 사용되는 조성물과 동시에 침착된다. 프린트헤드는 약 25°C 내지 약 100°C의 온도에서 작동할 수 있다. 경화 가능한 조성물의 점도는 프린트헤드의 작동 온도에서 30 mPa.s 미만이다.

[0248] 3D-프린팅된 물품의 제조를 위한 공정은

[0249] a) 표면 상에 본 발명에 따른 경화 가능한 조성물의 제1 층을 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;

[0250] b) 제1 층을 적어도 부분적으로 경화시켜 경화된 제1 층을 제공하는 단계;

[0251] c) 경화 가능한 조성물의 제2 층을 경화된 제1 층 상에 제공(예를 들어, 코팅)하는 단계;

[0252] d) 제2 층을 적어도 부분적으로 경화시켜, 경화된 제1 층에 부착된 경화된 제2 층을 제공하는 단계; 및

[0253] e) 단계 c) 및 d)를 요망되는 횟수만큼 반복하여 3차원 물품을 구축하는 단계를 포함하는 공정을 제공한다.

[0254] 3D 물품이 프린팅된 후, 이는 하나 이상의 후-가공 단계를 거칠 수 있다. 후가공 단계는 임의의 프린팅된 지지체 구조를 제거하는 단계, 물 및/또는 유기 용매로 세척하여 잔류 수지를 제거하는 단계, 및 동시에 또는 순차적으로 열 처리 및/또는 화학 방사선을 이용한 후-경화시키는 단계 중 하나 이상의 단계로부터 선택될 수 있다. 후가공 단계는 새로 프린팅된 물품을 이의 의도된 적용에 사용될 준비가 된 완성된 기능성 물품으로 변형시키는 데 사용될 수 있다.

[0255] **탄성 물질을 포함하는 물품**

[0256] 본 발명의 탄성 물질은 기재에 영구적으로 부착될 수 있다. 대안적으로, 탄성 물질은 경화 후 기재로부터 제거되는 경우 독립형 물품을 제공할 수 있다. 탄성 물질은 매우 얇은 물품(예를 들어, <1 mil 두께), 두꺼운 물품(예를 들어, >1" 두께), 또는 중간 두께의 물품의 형태일 수 있다. 탄성 물질을 포함하는 물품은, 대안적으로 경화 가능한 조성물의 층을 경화시키고, 경화 가능한 조성물의 하나 이상의 추가 층을 재적용 및 경화시킴으로써 제조된, 층상 아이템(item)일 수 있다. 이러한 다층 물품은 적은 수의 층(예를 들어, 2 또는 3개의 층)을 갖는 물품 뿐만 아니라 많은 층(예를 들어, 특정 타입의 3D 프린팅에서와 같이 > 3개의 층)을 갖는 물품을 포함한다.

[0257] 본 명세서 내에서, 구현에는 명확하고 간결한 명세서가 작성될 수 있는 방식으로 설명되었지만, 구현에는 본 발명을 벗어나지 않고 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것으로 의도되고 이해될 것이다. 예를 들어, 본원에 기재된 모든 바람직한 특징은 본원에 기재된 본 발명의 모든 양태에 적용 가능하다는 것이 이해될 것이다.

[0258] 일부 구현예에서, 본원의 본 발명은 본원에 기재된 경화 가능한 조성물, 이로부터 제조된 물질, 생성물 및 물품, 및 본원에 기재된 이러한 경화 가능한 조성물의 제조 및 사용 방법의 기본적인 신규한 특성에 실질적으

로 영향을 미치지 않는 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 해석될 수 있다. 또한, 일부 구현예에서, 본 발명은 본원에 명시되지 않은 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 해석될 수 있다.

[0259] 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 본원에 예시되고 설명되지만, 본 발명은 기재된 세부사항으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 오히려, 청구범위의 등가물의 범주 및 범위 내에서 그리고 본 발명에서 벗어나지 않고 세부사항에서 다양한 변형이 이루어질 수 있다.

[0260] **실시예**

[0261] 실시예 1

[0262] 실시예 1은 경화 가능한(예를 들어, 에너지-경화 가능한) 조성물(조성물에서 성분의 확인 및 그러한 성분 로딩들의 상대 로딩)의 구성과 이로부터 수득된 경화된 물질의 특성 간의 관계를 조사하였다. 이에 따라, 상이한 경화 가능한 조성물을 정성적으로 비교하였다. 조성 측면에서, 변수는 가교 모노머의 상이한 올리고머 확인 및 상이한 로딩이었다. 이러한 연구들의 하나의 목적은 경화 가능한 조성물로부터 제조된 경화된 생성물의 탄력성 및 경도에 대한 이러한 변수의 효과를 이해하는 것이다.

[0263] 상이한 에너지-경화 가능한 조성물은 표 1에 기술되어 있다. 각 조성물은 75 중량% 올리고머, 20 중량% 이소보르닐 아크릴레이트, 및 5 중량% Irgacure® 2022 광개시제를 함유한 포물레이션을 기준으로 한 것이며, 다양한 양(0 내지 4 중량%)의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트("HDDA")는 베이스 포물레이션에 첨가된다. 다양한 수평균 분자량 및 작용성을 갖는 올리고머를 선택하였다. 표 1은 다른 화학적 성분이 모든 샘플에 대해 동일하기 때문에, 단지 사용한 상이한 올리고머의 화학적 특성을 나타낸다. 에너지-경화 가능한 조성물을 약 50 g 양으로 제조하고, FlackTek® 고속 믹서에서 실온에서 블렌딩하였다. 균질화되면, 각 에너지-경화 가능한 조성물을 개방-면을 갖는(open-faced) 알루미늄 몰드에 별도로 붓고, 10 ft/분에서 600 W Fusion D 전구 아래로 충전된 몰드를 2회 통과시킴으로써 경화시켰다. 이러한 에너지 선량은 샘플을 경화시키는 데 필요한 선량을 초과하였지만, 경화의 완전성에 대한 완전한 신뢰성을 갖기 위해 사용되었다. 반응되자 마자, 샘플을 시험 전에 주변 조건에서 1일 동안 에이징(즉, 후경화)하였다. 경도를 수작업으로 정성적으로 시험하였으며, 여기서, 용이하게 변형된 물질은 "매우 연질(too soft)"로 간주되며, 압축/벤딩되지 않은 샘플은 "매우 경질(too hard)"로 간주된다. 중간 경도를 갖는 샘플은 통상적으로 엘라스토머로서 분류된 물질과 정성적으로 일치하는 것으로 간주되었다. 탄력성을 Bayshore 탄력성 시험기로 정량적으로 시험하였지만, 결과는 정성적으로 기록되었다. <10% 리바운드(rebound)를 갖는 샘플은 "불량한(poor)" 탄력성을 갖는 것으로 간주되었으며, >10% 리바운드를 갖는 샘플은 "양호한(good)" 탄력성을 갖는 것으로 간주되었다. 연신율은 이러한 연구에서 측정되지 않았다.

[0264] 표 1

샘플 번호	올리고머	0% HDDA (w/w)	1% HDDA (w/w)	2% HDDA (w/w)	4% HDDA (w/w)
1-3	A	-	-	-	n/a
4-6	B	0	n/a	0	+
7-9	C	0	n/a	+	-
10, 11	D	n/a	n/a	+	-
12, 13	E	n/a	n/a	+	-
14	F	n/a	n/a	-	n/a

0 = 매우 연질 + 불량한 리바운드

+ = 중간 경도 + 양호한 리바운드

- = 매우 경질 + 불량한 리바운드

[0265]

[0266] 포물레이션 성분의 설명:

[0267] 올리고머 A: 수소화된 메틸렌 디이소시아네이트 및 카프로락톤 아크릴레이트의 이부가물(diadduct), 근사 평균 작용성 = 2, 근사 Mn = 1,000.

[0268] 올리고머 B: 폴리프로필렌 글리콜 골격을 갖는 우레탄 아크릴레이트, 근사 평균 작용성 = 1.8, 근사 Mn = 20,000 달톤.

[0269] 올리고머 C: 네오펜틸 글리콜/아디프산 골격을 갖는 우레탄 아크릴레이트, 근사 평균 작용성 = 1.5, 근사 Mn = 10,000 달톤.

[0270] 올리고머 D: 수소화된 폴리올레핀 골격을 갖는 우레탄 아크릴레이트, 근사 평균 작용성 = 2, 근사 Mn = 7,000

달톤.

- [0271] 올리고머 E: 수소화된 폴리올레핀 골격을 갖는 우레탄 아크릴레이트, 근사 평균 작용성 = 2, 근사 Mn = 4,000 달톤.
- [0272] 올리고머 F: 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 골격을 갖는 우레탄 아크릴레이트, 근사 평균 작용성 = 2, 근사 Mn = 2,000 달톤.
- [0273] 본 연구로부터의 주요 결론들 중 하나는 가교 밀도와 탄력성 간의 연관성이었다. 다른 모든 것이 동일하고 낮은 가교 밀도는 경화된 샘플을 연질로 만들고, 변형 후 이들의 본래 형상으로 돌아갈 수 없거나 느리게 돌아간다. 한편, 과도한 가교는 샘플을 구부러지지 않게 할 수 있다. 샘플 7, 8 및 9의 비교는 특히 이러한 트렌드(trend)를 입증한다. 추가적으로, 데이터는 중간 경도 및 양호한 탄력성을 달성하는 데 필요한 가교제의 양이 올리고머의 분자량 및 작용성에 따라 달라짐을 나타낸다. 세번째 발견은 "중간 경도 및 양호한 리바운드"로서 분류된 샘플 중에서, 최고 분자량, 최저 작용성 올리고머를 사용하여 제조된 샘플이 최고 리바운드를 제공하였다는 것이다.
- [0274] 실시예 2
- [0275] 본 연구는 15개의 샘플로 구성되었으며, 모두는 상이한 로딩의 동일한 수지 성분: 폴리프로필렌 글리콜을 기반으로 한 고분자량(M<sub>n</sub> 대략 20,000 달톤), 낮은 작용성 우레탄 아크릴레이트 올리고머(실시예 1의 올리고머 B와 동일한 올리고머), 이소보르닐 아크릴레이트("IBA"), 2(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트("EEEA"), 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트("HDDA"). 광개시제는 Irgacure<sup>®</sup> 2022이고, 에너지-경화 가능한 조성물 각각에서 1 중량%로 사용되었다. 각 샘플에 대한 포물레이션은 표 2a에 나타나 있다.
- [0276] 각 샘플에 대해, 성분들을 함께 실온에서 60 g의 스케일로 조합하고, 이후에, FlackTek 고속 믹서를 이용하여 혼합함으로써 에너지-경화 가능한 조성물을 제조하였다. 에너지-경화 가능한 조성물을 2개의 유리 패널 사이에서 600 W Fusion D 전구를 사용하여 10 ft/분의 라인 속도로 1.6 mm의 두께로 경화하였다. 이러한 에너지 선량은 샘플을 경화시키는 데 필요한 선량을 초과하였지만, 경화의 완전성의 완전한 신뢰성을 갖기 위해 사용되었다. 반응되자 마자, 샘플을 시험 전에 주변 조건에서 1일 동안 에이징(즉, 후-경화)하였다. 시험 결과는 표 2b에 나타나 있다.
- [0277] 각 경화된 샘플을 여러 방식으로 평가하였다. 각 샘플에 대해, 3개 도그본(dogbone)-형상 인장 막대를 스템핑하고, ASTM D638-02a(2002년에 발행됨)에 따라 막대를 시험함으로써 연신율을 측정하였으며, 여기서, 샘플의 기하학적 구조는 타입 IV 기하학적 구조와 일치하였다. 그립(AKA '크로스헤드')들 간의 거리는 6.35 cm이었다. 파단 시 연신율의 계산을 위해 사용되는 초기 샘플 길이는 시편의 좁은 부분의 길이(3.3 cm)이었다. 변형율은 2.54 cm/분이었다. 표 2b에 나타난 연신율은 3회 반복의 평균이다. 탄력성을 ASTM D2632-01(2008 재승인됨)의 변형을 이용하여 시험하였으며, 여기서, 5개의 1x1" 사각형의 1.6 mm 필름을 절단하고, 적층하고, Bayshore 탄력성 기기 상에서 3회 시험하였다. 샘플들 중 일부가 플런저의 리바운드 높이를 방해할 수 있는 약간의 표면 tack(surface tack)을 갖기 때문에, 샘플을 시험 동안 플라스틱 필름의 얇은 조각으로 덮었다. 표 2b에 나타난 탄력성은 3회 측정의 평균이다. 경도를 쇼어 A 듀로미터를 사용하여 측정하였다. 연신율 및 탄력성과는 달리, 샘플당 단지 1회의 경도 측정을 수행하였다. 이러한 정량적 시험에 추가하여, 탄성 연신율 및 탄성 회복력을 수작업으로 정성적으로 평가하였다.
- [0278] 이러한 실험들은 에너지-경화된 물질에서 높은 연신율 및 탄력성이 동시에 달성될 수 있음을 입증한다. 표 2b에 나타나 있지 않지만, 이러한 샘플들 대부분은 또한, 양호한 탄성 연신율 및 빠른 탄성 회복력을 가졌으며, 이는 엘라스토머의 특징이다. 상세하게는, 대부분의 경우에, 탄성 연신율은 파단시 연신율과 정성적으로 동일하였다.

[0279] 표 2a - 경화되지 않은 조성물의 포물레이션

샘플 번호	Olig. B (w/w%)	IBA (w/w%)	EEEA (w/w%)	HDDA (w/w%)	광개시제 (w/w%)
15	68.0	10.1	18.3	2.6	1.0
16	56.9	18.9	15.6	7.6	1.0
17 (비교)	37.0	28.0	29.2	4.8	1.0
18	52.4	22.9	19.7	4.0	1.0
19	51.0	10.6	29.7	7.8	1.0
20 (비교)	41.4	23.8	26.4	7.4	1.0
21	64.3	16.5	13.8	4.3	1.0
22	59.9	12.2	20.5	6.5	1.0
23	72.8	11.3	9.9	5.0	1.0
24	60.7	25.0	11.0	2.3	1.0
25	44.5	29.6	21.7	3.2	1.0
26	48.8	26.7	17.5	5.9	1.0
27	56.1	15.0	25.0	2.9	1.0
28	48.1	20.5	28.4	2.0	1.0
29	53.1	28.9	10.1	6.9	1.0

[0280]

[0281] 표 2b - 경화된 물질 특성

샘플 번호	연신율 (%)	탄력성 (%)	경도 (쇼어 A)
15	349	42	28
16	236	21	42
17 (비교)	103	23	38
18	219	22	35
19	164	46	45
20 (비교)	95	20	45
21	260	29	29
22	260	41	32
23	471	41	26
24	394	21	21
25	207	19	44
26	170	14	38
27	249	32	30
28	281	26	21
29	227	26	54

[0282]

[0283] 실시예 3

[0284] 하기 표 3a는 조성 정보를 포함하며, 표 3b는 10개의 추가적인 에너지-경화도니 엘라스토머(및 비교를 위해 실시예 2로부터의 2개의 샘플)에 대한 경화된 엘라스토머 특성을 포함한다. 여기에서 이전 실시예에서보다 매우 다양한 올리고머 및 모노머를 사용하였다. 특히, 실시예 3에서 올리고머들 중 하나는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용기 둘 모두를 함유한 PPG-기반 우레탄 (메트)아크릴레이트이다. 포물레이션들 각각은 광개시제로서 5% Irgacure<sup>®</sup> 1173을 함유한 샘플 39를 제외하고 1% (w/w) Irgacure<sup>®</sup> 2022 광개시제를 함유하였다. 조성물을 제조, 경화 및 시험하기 위한 절차는 이전 실시예의 것들과 동일하였다. 한 가지 예외는, 실시예 3에서, 경도가 3회 측정되었다는 것이며, 표 3b에는 평균 경도가 나타나 있다.

[0285] 표 3a - 경화되지 않은 조성물의 포플레이션 (양은 조성물의 중량을 기준으로 한 중량% 단위임)

샘플 번호	Olig. G	Olig. B	Olig. H	IBA	EEEE	모노머 Mix	THFA	HDDA	TCDDMDA
30	33.00	33.00	-	-	28.29	-	-	4.71	-
15	-	67.96	-	10.12	18.29	-	-	2.63	-
23	-	72.83	-	11.29	9.91	-	-	4.98	-
31	-	72.83	-	11.29	9.91	-	-	-	4.98
32	-	67.96	-	28.41	-	-	-	2.63	-
33	-	69.10	-	10.99	10.99	-	-	7.92	-
34	-	69.10	-	10.99	-	10.99	-	7.92	-
35	-	36.41	36.41	11.29	9.91	-	-	4.98	-
36	-	36.41	36.41	21.20	-	-	-	4.98	-
37	-	24.28	48.55	11.29	9.91	-	-	4.98	-
38	-	24.28	48.55	11.29	-	9.91	-	4.98	-
39	-	23.29	46.59	10.83	-	-	9.51	4.78	-

[0286]

[0287] 포플레이션 성분들의 성분:

[0288] "Olig. G" - 약 5,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 여기서, 올리고머의 골격은 네오헨틸 글리콜 및 아디프산을 기반으로 한 폴리에스테르를 함유함.

[0289] "Olig. B" - 실시예 1의 올리고머 B와 동일함.

[0290] "Olig. H" - 약 11,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 여기서, 올리고머의 골격은 폴리프로필렌 글리콜을 함유하며, 올리고머에서 평균적으로 아크릴레이트:메타크릴레이트 작용기의 몰비는 약 1:1이며, 올리고머 분자의 대략 절반은 아크릴레이트 작용기 및 메타크릴레이트 작용기 둘 모를 함유함; 평균 (메트)아크릴레이트 작용성 = 2.

[0291] "IBA" - 이소보르닐 아크릴레이트.

[0292] "EEEE" - 2(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트.

[0293] "모노머 Mix." - 이소옥틸 아크릴레이트 및 이소데실 아크릴레이트의 1:1(w/w) 혼합물.

[0294] "THFA" - 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트.

[0295] "HDDA" - 1,6-헥산디올 디아크릴레이트.

[0296] "TCDDMDA" - 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트.

[0297] 표 3b - 경화된 물질 특성

샘플 번호	연신율 (%)	탄력성 (%)	경도 (쇼어 A)
30	182	27	56
15	325	42	28
23	364	41	26
31	454	29	26
32	562	24	46
33	292	26	40
34	296	27	40
35	326	35	43
36	324	26	55
37	>318	37	50
38	229	37	44
39	292	35	45

[0298]

[0299] 본 연구로부터 이루어질 수 있는 한 가지 결론은 더 높은 분자량, 더 낮은 작용성 올리고머(들)를 포함하는 에너지-경화 가능한 조성물이 경화될 때 더 높은 연신율, 더 높은 탄력성, 및 더 연질의 물질을 제조하는 경향이 있다는 것이다. 별도의 결론으로서, 실시예 3은 또한, 탄성을 유지하면서 물질 경도를 제어하기 위한 가능한 전략을 나타낸다. 샘플 15 및 32는 2개의 일작용성 모노머의 비율의 변경이 물질 경도를 변화시켰지만, 두 경우 모두에서 물질은 명확하게 엘라스토머임을 나타내었다. 샘플 23, 35 및 37을 비교함으로써, 경도를 제어하기 위한 다른 전략은 동일할 수 있으며, 즉, 2개의 높은 분자량, 낮은 작용성 올리고머의 비율을 조정하는 것이다. 더 경질(더 높은 Tg)의 올리고머의 비율이 증가함에 따라, 경도는 증가한다. 그러나, 3개 물질 모두는 매우 탄성으로 유지된다.

[0300] 실시예 4

[0301] 하기 표 4a는 조성 정보를 포함하며, 표 4b는 추가적인 에너지-경화된 엘라스토머에 대한 경화된 엘라스토머 특성을 포함한다. 실시예 4의 주요 목적은 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함하는 경화 가능한 조성물, 및 이러한 조성물로부터 제조된 경화된 엘라스토머의 특성을 나타내는 것이다. 샘플들 중 일부는 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머 및 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 둘 모두를 포함한다. 다른 것들은 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함하지만, 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하지 않는다.

[0302] 표 4a - 경화되지 않은 조성물의 포물레이션 (양은 조성물의 중량을 기준으로 한 중량% 단위임)

샘플 번호	Olig. B	Olig. H	IBA	THFA	DMAA	VCAP	VMOX	HDDA	PI 1173	PI 819
39	23.29	46.59	10.83	9.51				4.78	5.00	
40	23.29	46.59	10.83		9.51			4.78	5.00	
41	23.29	46.59		9.51	10.83			4.78	5.00	
42	23.29	46.59			20.34			4.78	5.00	
43	23.29	46.59	10.83			9.51		4.78	5.00	
44	23.29	46.59		9.51		10.83		4.78	5.00	
45	23.29	46.59				20.34		4.78	5.00	
46	23.29	46.59	10.83				9.51	4.78	5.00	
47	23.29	46.59		9.51			10.83	4.78	5.00	
48	23.29	46.59					20.34	4.78	5.00	
49	23.29	46.59	10.83	9.51				4.78		5.00
50	23.29	46.59	10.83		9.51			4.78		5.00
51	23.29	46.59		9.51	10.83			4.78		5.00
52	23.29	46.59			20.34			4.78		5.00
53	23.29	46.59	10.83			9.51		4.78		5.00
54	23.29	46.59		9.51		10.83		4.78		5.00
55	23.29	46.59				20.34		4.78		5.00
56	23.29	46.59	10.83				9.51	4.78		5.00
57	23.29	46.59		9.51			10.83	4.78		5.00
58	23.29	46.59					20.34	4.78		5.00

[0303]

[0304] 포물레이션 성분의 설명:

[0305] "DMAA" - N,N-디메틸아크릴아미드

[0306] "VCAP" - N-비닐카프로락탐

[0307] "VMOX" - 비닐 메틸 옥사졸리디논

[0308] "PI 1173" - Irgacure® 1173

[0309] "PI 819" - Irgacure® 819

[0310] 연구의 제2 목적은 경화된 특성에 대한 광개시제 선택의 효과를 나타내는 것이다. 특히, 2개의 광개시제를 실시예 4에 포함하였다. 2개의 광개시제를 비교하기 위해, 샘플 49 내지 58은 광개시제를 제외하고, 샘플 39 내지 48과 조성에 있어서 동일하도록 설계되었다. 샘플 39(실시예 3 참조)를 샘플 40 내지 48과 비교로서 역할을 하기 위해 실시예 4에 대해서 다시 제조, 경화 및 시험하였다. 유사한 방식으로, 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머가 존재하지 않는 샘플 49는 샘플 50 내지 58에 대한 비교로서 역할을 하였다.

[0311] 이전 실시예와는 달리, 실시예 4는 경화 이전에 경화 가능한 조성물이 코팅된 기관과 경화된 조성물 간의 접착력을 평가하기 위해 T-박리 시험을 포함하였다. 상세하게는, 액체 조성물을 PET 필름의 2개의 층들 사이에 적용하고, 이후에, 에너지 경화하였다. 이후에, 경화된 필름을 시험 전에 1 인치 폭의 스트립으로 절단하였다. T-박

리 시험은 1 in/분의 속도로 PET의 2개의 층들 박리시키기 위해 Instron 인장 시험기를 사용하였다. 보고된 값은 lb/in이었으며, 여기서, 더 높은 값은 더 양호한 접착력에 해당한다. 실시예 5의 후반 절반(샘플 50 내지 58)을 기관 접착력을 최적화하는 데 초점을 맞추었다. 이러한 이유로, 샘플 50 내지 58은 정량적 탄력성 및 경도 시험으로 수행되지 않았지만, 대신에, 이러한 샘플을 정성적으로 평가하였다. 이러한 정성적 시험에 따라, 샘플 40 내지 58의 모든 경화된 시편은 엘라스토머의 탄력성 및 경도 특징을 갖는다.

[0312] 실시예 4로부터 유추할 수 있는 한 가지 결론은 에틸렌계 불포화 질소-함유 모노머를 포함하는 경화 가능한 조성물이 경화된 엘라스토머를 제조한다는 것이다. 이러한 결론은 조성물이 또한 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 지의 여부에 관계 없이 유효하다. 제2 결론은 N,N-디메틸 아크릴아미드가, 경화 가능한 조성물에 포함될 때, 더 높은 T-박리 강도가 가능해진다는 것이다.

[0313] 표 4b - 경화된 물질 특성

샘플 번호	연신율 (%)	탄력성 (%)	경도 (쇼어 A)	T-박리 (lb/in)
39	279%	33	46	0.790
40	252%	25	48	1.126
41	305%	29	52	0.822
42	275%	30	58	1.088
43	221%	31	58	0.708
44	269%	23	55	0.972
45	218%	28	60	0.366
46	287%	34	53	0.332
47	282%	32	62	0.422
48	302%	38	65	0.456
49	304%			0.243
50	295%			0.569
51	295%			0.869
52	335%			2.165
53	247%			0.333
54	246%			0.334
55	258%			0.493
56	289%			0.304
57	278%			0.339
58	235%			0.380

[0314]