(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03F 7/04

(45) 공고일자 1999년08월02일
(11) 등록번호 10-0214295
(24) 등록일자 1999년05월19일

(21) 출원번호 10-1992-0009301
(22) 출원일자 1992년05월29일
(65) 공개번호 특1993-0001007
(43) 공개일자 1993년01월16일

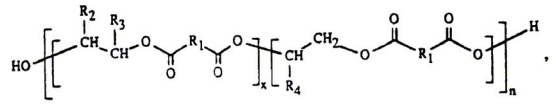
(30) 우선권주장 1667/91-9 1991년06월04일 스위스(CH)
(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자 베티나스타인만
스위스연방1724프라로만레스루실레스
아드리안슐테스
스위스연방1734텐트링겐우프엠베르크22
막스훈치커
스위스연방3186뒤딩겐카세랄스트라세8
(74) 대리인 이태희

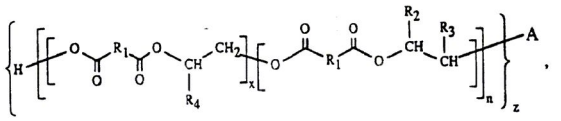
심사관 : 김현숙

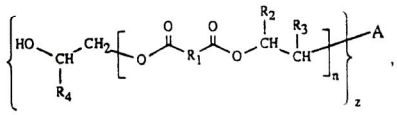
(54) 감광성 조성물

요약

a) 하기 일반식(I), (II) 또는 (III)의 폴리에스테르 5 내지 95중량%, b) 다관능성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 (메트)아크릴레이트 액체 10 내지 90중량%, c) 500 이하의 분자량을 갖는 모노(메트)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 70중량%, d) 광개시제 0.1 내지 10중량% 및 e) 경우에 따라 통상적인 첨가제 0 내지 10중량%를 포함하는 감광성 조성물:


(I)


(II)


(III)

상기식에서, R_1은 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_3-C_6알켄일, C_6-C_{10}아릴, 할로겐 또는 중간에 -O- 또는 -CO-O-를 포함하는 C_1-C_{22}알킬에 의해 치환될 수 있는, -O-CO-O-기를 제어한 후의 디카르복시산의 고리상 무수물 라디칼이고, R_2는 수소, 비치환되거나 또는 할로겐 치환된 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_7-C_{12}아르알킬, C_6-C_{10}아릴 또는 라디칼 $-CH_2-O-R_5$ 또는 $-CH_2-O-CO-R_5$이며, R_5는 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_6시클로알킬 또는 C_6-C_{10}아릴이고, R_3는 수소이거나, 또는 R_2 및 R_3는 탄소원자와 서로 결합되어 시클로펜틸렌 또는 시클로헥실렌 라디칼이고, R_4는 비치환된 말단기 또는 카르복시기 또는 에테르기를 갖는 4 내지 12개 탄소원자의 라디칼이며,

A는 일관능성 또는 다관능성의 저 분자량 또는 고 분자량 카르복시레이트 또는 알코올레이트이고, x는 0 내지 100의 정수이며, n은 2 내지 150의 정수이고, 또 z은 1 내지 4의 정수임.

명세서

[발명의 명칭]

감광성 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 감광성 조성물, 신규 폴리에스테르, 상기 조성물을 화학선을 이용하여 중합시키는 방법, 상술한 감광성 조성물로부터 3차원의 물품을 제조하는 방법, 및 광중합층, 특히 복수의 광중합층으로 구성된 3차원 물품을 제조하기 위한 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

복사선 민감성 액체 수지 또는 수지 조성물은 용도가 다양하며, 전형적으로 코팅 조성물, 접착제 또는 광내식막으로 사용된다. 원칙상, 액체 수지 또는 수지계는 미합중국 특허 제4,575,330호에 기재된 입체석판 수법에 의해 3차원 물품을 형성하는데 적합해야 한다. 그러나 대부분의 수지는 점성이 너무 큰 반면, 다른 수지들은 불충분할 정도로 너무 감광성이 크거나, 또는 경화하는 동안 심하게 수축되게 된다. 광경화된 수지로부터 제조된 성형 물품의 강도 특성도 또한 불충분하였다.

복잡한 3차원 물품이 입체석판 수법에 의해 감광성 액체 수지로부터 형성될 수 있다는 것은 공지되어 있다. 이러한 물품은 신규 경화성 수지 층을, UV/VIS광과의 경화에 의해 이미 예비경화된 층에 접착결합시켜 수득한 층으로 형성된다. 3차원 물품의 전체적 조립은 컴퓨터 제어 공정에 의해 실행된다는 것은 통상의 지식이다.

최근, 입체석판 수법에 적합한 수지계를 개발하기 위한 연구가 꾸준히 실행되어 왔다. Rev.Sci.Instrum.52(11) 1170-1173(1981)에서 에이치.고다마(H.Kodama)는 불포화 폴리에스테르, 아크릴레이트, 스티렌, 종합 개시제 및 감광제를 포함하는 광경화성 액체 수지 조성물을 Tevista라는 등록상표명으로 기술하고 있다. 입체석판에에 사용하기 위한 상기 수지계의 결점은 감광성이 불충분하고 또 레이저 비임으로 경화된 물품의 소위 그린 강도가 비교적 낮다는 점이다.

입체석판법은 미합중국 특허 제4,575,330호에 기재되어 있는데, 여기서 사용된 액체 수지는 상세한 설명에서 Potting Compound 363으로 칭한 개질 아크릴레이트이다. 이러한 수지 조성물은 미합중국 특허 제4,100,141호에 기재되어 있다. 이들 역시 불충분한 정도로 감광성이고 또 입체석판 수법에 의한 3차원 물품제조시 소요시간이 긴 결점을 갖고 있다.

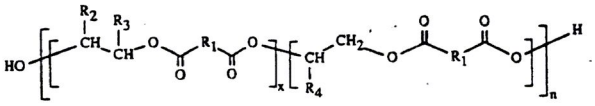
더구나, 당해업자들은 공지된 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리우레탄(메트) 아크릴레이트가 보통 약 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는다는 것을 알고 있다.

따라서 입체석판에 사용하기 위한 수지에 대한 요구가 높은 것이 사실이다. 예컨대 이들은 목적하는 장치에서 가공하기에 적합한 점도를 가져야 한다. 수지계의 감광성은 인과된 복사 에너지와 액체 감광성 수지 조성물로의 침투 깊이의 비율이 물품의 고화를 실행하도록 적정한 한도내에 들게 해야 한다. 이는, 입체석판에 사용하기 적합한 수지를 사용할 때, 적은 복사 에너지를 들여 최대의 경화 깊이와 동시에 고도의 중합도 및 양호한 그린 강도를 달성할 수 있다는 것을 의미한다.

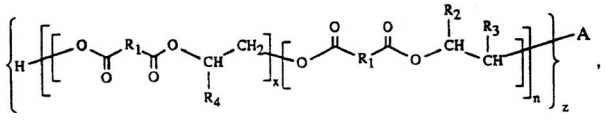
박층을 연속해서 중합하는 입체석판에 이용되는 수법에서, 어떠한 층도 충분히 경화되지 않는다. 불완전하게 경화된 물질은 그린 물품이라 하며, 또 이 그린 물품의 탄성률 및 인장강도는 그린 강도라 부른다. 보통 그린 물품은 UV/VIS광, 유리하게는 수은 또는 크세논 방전 램프에 의해 경화된다. 그린 강도가 낮은 물품은 자신의 중량으로 인해 변형되거나, 또는 경화하는 동안 휘거나 또는 파괴될 수 있기 때문에 물품의 그린 강도는 중요한 변수이다.

복수의 상이한 (메트)아크릴레이트를 포함하고 또 부가적으로 분자량 및 (메트)아크릴레이트 관능이 광범위로 다양할 수 있는 폴리에스테르를 포함하는 조성물이 입체석판에 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 조사를 하면 상이한 강도의 가교 밀도를 생성할 수 있어 레이저 비임으로 예비경화시켜 수득한 그린 물품뿐만 아니라 그린 물품을 경화시켜 수득한 물품도 광범위로 다양한 특성을 갖는다.

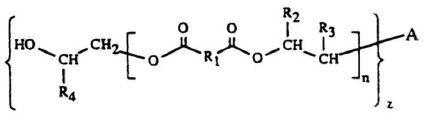
특히, 본 발명은,a)하기 일반식(I), (II) 또는 (III)의 폴리에스테르 5 내지 95 중량%, b)다관능성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 (메트)아크릴레이트 액체 10 내지 90중량%, c)500 이하의 분자량을 갖는 모노(메트)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 70중량%, d)광개시제 0.1 내지 10중량% 및 e) 경우에 따라 통상적인 첨가제 0 내지 10중량%를 포함하는 감광성 조성물에 관한 것이다:



(I)



(II)



(III)

상기식에서, R_1은 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_3-C_6알켄일, C_6-C_{10}아릴, 할로겐 또는 중간에 -O-또는 -CO-O-를 포함하는 C_1-C_{22}알킬에 의해 치환될 수는, -O-CO-O-기를 제거한 후의 디카르복시산의 고리상 무수물 라디칼이고, R_2는 수소, 비치환되거나 또는 할로겐 치환된 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_7-C_{12}아르알킬, C_6-C_{10}아릴 또는 라디칼 $-CH_2-O-R_5$ 또는 $-CH_2-O-CO-R_5$이며, R_5는 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_6시클로알킬 또는

C_6-C_{10}아릴이고, R_3는 수소이거나, 또는 R_2 및 R_3는 탄소원자와 서로 결합되어 시클로펜틸렌 또는 시클로헥실렌 라디칼이고, R_4는 비치환된 말단기 또는 카르복시기 또는 에테르기를 갖는 4 내지 12개 탄소원자의 라디칼이며, A는 일관능성 또는 다관능성의 저분자량 또는 고분자량 카르복시레이트 또는 알코올 레이트이고, x는 0 내지 100의 정수이며, n은 2 내지 150의 정수이고, 또 z은 1 내지 4의 정수임.

C_1-C_{22}알킬로서 정의된 치환기는 전형적으로 직쇄이거나 또는 측쇄일 수 있다.

예컨대 상기 치환기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 이코실 또는 도코실이다.

C_5-C_{10} 시클로알킬로 정의된 치환기는 전형적으로 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실일 수 있다.

C_3-C_6알켄일로 정의된 치환기는 1-메틸에텐일, 1-프로펜일, 2-프로펜일(알릴)뿐만 아니라 상이한 부텐일, 펜텐일 또는 헥센일 이성질체일 수 있다.

C_6-C_{10}아릴로 정의된 치환기는 전형적으로 페닐 또는 나프틸일 수 있다.

할로겐 치환기는 전형적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오드일 수 있다.

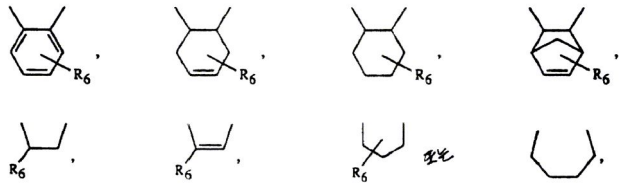
C_7-C_{12}아르알킬로서 정의된 치환기는 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필 또는 4-페닐부틸일 수 있다.

감광성 조성물은 바람직하게는, a)일반식(I), (II) 또는 (III)의 폴리에스테르 30 내지 80중량%, b)다관능성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 (메트)아크릴레이트 액체 20 내지 70중량%, c)500 이하의 분자량을 갖는 모노(메트)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 0 내지 50중량%, d)광개시제 0.5 내지 7중량%, 및 e)경우에 따라 통상적인 첨가제 0 내지 5중량%를 포함한다.

본 발명의 조성물의 성분 a)로서 사용되는 폴리에스테르는 공지방법으로 제조될 수 있다. 일반식(I)의 폴리에스테르는 상응하는 고리상 무수물을 모노에폭사이드와 공중합시켜 제조될 수 있다. 이때 에폭사이드중의 적어도 한 개는 복사 경화성 불포화기를 함유해야 한다. 본 중합반응에 적합하게 사용될 수 있는 개시제는 삼차아민, 금속 알콕사이드 또는 브랜스태드산의 염이다. 일반식(II)의 폴리에스테르는 상응하는 고리상 무수물 및 모노에폭사이드를 일관능성 또는 다관능성 산 또는 알코올의 염과 함께 공중합시켜 유리하게 제조할 수 있으며, 이때 에폭사이드의 적어도 한 개는 복사 경화성 불포화기를 함유해야 한다. 일반식(III)의 폴리에스테르는 상응하는 고리상 무수물 및 모노에폭사이드를 일관능성 또는 다관능성의 산 또는 알코올과 공중합시킨 다음 부가적으로 동일단계에서 불포화 에폭사이드와 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 용해성 폴리에스테르는 겔화를 방지하기 위한 억제제로서 니트로벤젠 또는 니트로메탄을 부가하는 것에 의해(이중결합의 중합반응에 의해) 수득될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

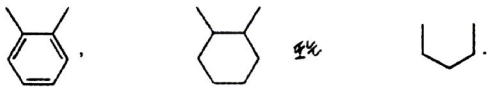
폴리에스테르 성분a)의 많은 것은 공지된 화합물로 JP공개 49-086490호 및 동 제62-005853호에 기재되어 있다. 그러나 이들 화합물의 몇몇은 신규하다. 따라서 본 발명은 치환기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 A뿐만 아니라 x,n 및 z이 앞서 주어진 의미를 갖는 상기 지시된 일반식(II) 및 (III)의 폴리에스테르에 관한 것이다.

바람직한 감광성 조성물은 R_1이 하기 구조식의 라디칼인 조성물이다:

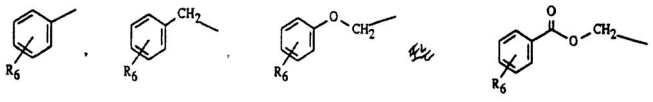


상기식에서, R_6은 수소, C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_3-C_6알켄일, C_6-C_{10}아릴, 할로겐 또는 중간에 -O- 또는 -CO-O-를 포함하는 C_1-C_{22}알킬임.

R_1이 하기 구조식의 라디칼인 감광성 조성물이 특히 바람직하다:

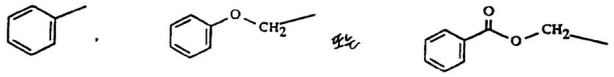


R_2가 수소, 메틸, n-부틸, H_3C-$(CH_2)_3$-O-CH_2-이거나 또는 구조식



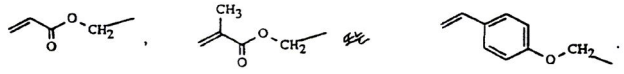
의 라디칼인 감광성 조성물 또는 R_2 및 R_3가 서로 합쳐져서 비치환되거나 또는 R_6-치환된 테트라메틸렌 라디칼을 형성하고 R_6이 상기 정의한 바와 같은 감광성 조성물이 특히 바람직하다.

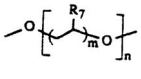
R_2가 n-부틸, $H_3C-(CH_2)_3-O-CH_2-$이거나 또는 구조식



의 라디칼인 감광성 조성물이 특히 바람직하다.

R_4는 한 개 이상의 카르복시기 또는 에테르기를 함유한다. 바람직한 감광성 조성물은 R_4가 하기 구조식의 라디칼인 조성물이다:



A가 $H_3C-(CH_2)_y-CO-O-$, $H_3C-(CH_2)_y-O-$, $-O-CO-(CH_2)_y-CO-O-$, $-O-(CH_2)_y-O-$ 또는  라디칼이고, R_7는 m=1이면, 메틸 또는 수소이고, 또는 m=2 내지 4이면, 수소이며, n=2 내지 150이고 또 y는 2 내지 20의 정수인 감광성 조성물, 또는 A가 직쇄 또는 측쇄의 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 또는 이들 2개 글리콜의 공중합체 또는 카르복시 말단 폴리에스테르로부터 유도된 라디칼인 감광성 조성물이 바람직하다.

A가 $-O-CO-(CH_2)_y-CO-O-$ 또는 $-O-(CH_2)_y-O-$라디칼이고 y가 상기된 바와 같은 감광성 조성물, 또는 A가 직쇄 또는 측쇄 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 또는 이들 2개 글리콜의 공중합체 또는 카르복시-말단 폴리에스테르로부터 유도된 라디칼인 감광성 조성물이 특히 바람직하다.

신규 조성물에서 성분b)로 사용되는 다관능성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족(메트)아크릴레이트의 액체는 전형적으로 이관능성, 삼관능성, 사관능성 또는 오관능성의 단량체 또는 올리고머 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르일 수 있다.

성분 b)가 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트인 감광성 조성물이 바람직하다.

적합한 지방족 또는 시클로지방족 디(메트)아크릴레이트는 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 400, 폴리에틸렌 글리콜 600, 트리프로필렌글리콜, 에톡시화 또는 프로폭시화 네오펜틸글리콜, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 또는 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄을 포함하는 지방족 또는 시클로지방족 디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 에스테르이다.

적합한 지방족 다관능성 (메트)아크릴레이트는 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤 또는 1,1,1-트리메틸올프로판, 에톡시화되거나 또는 프로폭시화된 글리세롤 또는 1,1,1-트리메틸올프로판의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트 에스테르 및 트리에폭사이드 화합물, 유리하게는 트리글리시딜 에테르를 (메트)아크릴산과 반응시켜 수득한 히드록시기 함유 트리(메트)아크릴레이트이다. 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비스(트리메틸올)프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노히드록시트리(메트)아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨 모노히드록시 펜타(메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다.

적합한 방향족 디- 및 트리(메트)아크릴레이트는 이가 또는 다가 페놀, 전형적으로 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 에톡시화되거나 또는 프로폭시화된 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 및 페놀 또는 3개의 히드록시기를 함유하는 크레졸 노볼락을 (메트)아크릴산과 반응시켜 수득한 반응생성물이다.

우레탄 아크릴레이트 또는 우레탄 메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.이들 우레탄 (메트)아크릴레이트는 당해 업자에게 공지된 것이고 히드록시 말단 폴리우레탄을 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시켜 상응하는 우레탄(메트)아크릴레이트와 반응시키거나, 또는 이소시아네이트 말단 전중합체를 히드록시알킬(메트)아크릴레이트와 반응시켜 우레탄(메트)아크릴레이트를 생성하는 공지 방식으로 제조할 수 있다. 적합한 방법은 EP-A 114,982호 및 동 제133908호에 기재되어 있다. 이러한 (메트)아크릴레이트의 분자량은 400 내지 10,000, 바람직하게는 500 내지 7000 범위이다.

성분 b)로서 사용된 (메트)아크릴레이트는 공지된 화합물이고 이들 중 몇몇은 SARTOMER 캄파니로부터 시판되고 있다.

신규 조성물의 성분 c)는 하기 화합물로부터 선택될 수 있다: 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트 및 n-도데실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2- 및 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트 및 2- 또는 3-에톡시프로필(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이

트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 이소데실 아크릴레이트: 및 모노-N-비닐 화합물은 N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카프로락탐이다. 이러한 생성물은 공지된 것이고 몇몇은 SARTOMER 캄파니로부터 시판되고 있다.

성분(c)로 사용하기 적합한 화합물은 바람직하게는 50 내지 300의 Mw을 갖는다.

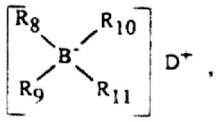
신규 조성물의 성분(c)는 바람직하게는 모노-N-비닐 화합물, 보다 특히 N-비닐피롤리돈이다.

적당하게 조사되면 유리 라디칼을 형성하는 광개시제의 유형은 신규 조성물에서 성분(d)로서 사용될 수 있다. 전형적인 공지 광개시제는 벤조인을 포함한 벤조인, 예컨대 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸 에테르 및 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 페닐 에테르 및 벤조인 아세테이트와 같은 벤조인 에테르, 아세토페논, 2,2-디메톡시 아세토페논 및 1,1-디클로로아세토페논을 포함하는 아세토페논, 벤질, 벤질 디메틸케탈 및 벤질 디에틸 케탈과 같은 벤질 케탈, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-삼차부틸-안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논과 같은 안트라퀴논, 트리페닐포스핀, 벤조일포스핀 옥사이드 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드(루지린 TPO), 벤조페논 및 4,4'-비스(N,N'-디메틸아미노(벤조페논과 같은 벤조페논, 티오크산톤 및 크산톤, 아크리딘 유도체, 페라진 유도체, 퀴노옥살린 유도체 또는 1-페닐-1,2-프로판디온, 2-O-벤조일 옥심, 1-아미노페닐 케톤 또는 1-히드록시페닐 케톤 예컨대 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 페닐 1-히드록시이소프로필 케톤 및 4-이소프로필페닐 1-히드록시이소프로필 케톤이며, 이들 모두는 공지 화합물이다.

복사 광원인 HeCd 레이저와 함께 조합되어 사용되는 특히 적합한 광개시제는 아세토페논, 유리하게는 2,2-디알콕시벤조페논 및 1-히드록시페닐 케톤 예컨대 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 또는 2-히드록시이소프로필 페닐 케톤(=2-히드록시-2,2-디메틸아세토페논)이다. 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤이 특히 바람직하다.

아르곤 이온 레이저로 조사될 때 보통 사용되는 광개시제(d)의 종류는 벤질 케탈, 전형적으로 벤질 디메틸 케탈이다. 바람직하게는 광개시제는 α-히드록시페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 또는 이들 개시제의 혼합물이다.

적합한 광개시제(d)의 종류는 화학선을 흡수할 수 있고 또 아크릴레이트의 중합반응을 개시할 수 있는 유리 라디칼을 생성하는 이온성 염료 대이온 화합물을 포함한다. 이온성 염료 대이온 화합물을 함유하는 신규 조성물은 적용 가능한 파장 범위 400 내지 700nm내의 가시 광으로 상기 방식으로 다양하게 경화될 수 있다. 이온성 염료 대이온 화합물 및 이들의 작용 방식은 EP-A-0 223 587호 및 미합중국 특허 제4,751,102호, 동 제4,772,530호 및 동 제4,772,541호로부터 공지되어 있다. 적합한 이온성 염료 대이온 화합물의 전형적인 예는 음이온성 염료-요오도늄 이온 착물, 음이온성 염료-페릴륨 이온 착물 및 특히 하기식의 양이온성 염료-붕산염 음이온 화합물이다:



상기식에서, D^+는 양이온성 염료이고, 또 R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}는 서로 독립해서 알킬, 아릴, 알크아릴, 알릴, 아르알킬, 알켄일, 알킨일, 비고리형 또는 포화되거나 또는 불포화 헤테로고리 기이다. 치환기 R_8 내지 R_{11}의 바람직한 정의는 EP-A-223 587호에 기재되어 있다.

전체 조성물의 양을 기준하여 약 0.1 내지 10중량%의 유효량으로 광개시제를 부가하는 것이 일반적이다. 신규 조성물이 레이저 비임이 보통 사용되는 입체석판 방법에 사용되는 경우, 보통의 레이저 속도에서 경화 깊이가 약 0.1 내지 2.5㎜가 되도록 광개시제의 유형과 농도에 의해 혼합물의 흡수능을 조절하는 것이 필수적이다.

신규 조성물은 상이한 파장의 방출라인의 복사에 상이한 감도를 갖는 다른 광개시제를 더 함유할 수 있다. 이러한 광개시제의 혼합은 상이한 파장의 복사 방출라인의 UV/VIS광원을 더 잘 이용할 수 있게 한다. 이들 기타 광개시제를 선택하고 사용된 방출 라인에 대하여 균일한 광학 흡수가 생성되는 농도로 사용하는 것이 유리하다.

신규 조성물에서 광개시제(d)는 바람직하게는 1-히드록시페닐 케톤, 보다 특히 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤이다.

바람직하게는, 통상의 첨가제(e), 전형적으로 UV 안정화제, 중합억제제, 이활제, 습윤제, 유동조절제, 감광제, 침전방지제, 계면활성제, 염료, 안료 또는 충전재가 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다.

본 조성물은 바람직하게는 광을 배제하고 또 주위 온도 또는 약간 승온에서, 각개 성분을 미리 혼합한 다음 이들 예비혼합물을 블렌딩하거나, 또는 모든 성분을 통상의 장치, 예컨대 교반 용기에서 블렌딩하는 공지 방식으로 제조될 수 있다.

신규 감광성 조성물은 화학선, 전형적으로 전자 비임, X-선, UV 또는 VIS광, 즉 280 내지 650nm 파장 범위의 전자자기 또는 입자 복사선을 조사함으로써 중합될 수 있다. 특히 적합한 광원은 HeCd, 아르곤 또는 질소 레이저 광뿐만 아니라 금속증기 및 고주파의 NdYAG 레이저이다. 당해업자들은 각 선정된 광원에 적합한 광개시제가 선정되어야 하는 것과 필요에 따라 감광될 수 있다는 것을 잘 알고 있을 것이다. 중합된 조성물로 복사선이 침투하는 깊이 및 가공 속도는 광개시제의 흡수 계수 및 농도에 직접적으로 관

련된다는 것이 밝혀졌다. 입체석판에서, 최고의 유리 라디칼을 생성하고 또 중합될 조성물로의 침투 깊이가 최대로 되는 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명은 상술한 조성물을 화학선으로 조사하는 것에 의해 신규 조성물을 중합하는 방법에 관한 것이다. 생성한 중합체는 코팅 화합물, 광내식막 또는 접착제로서 유리하게 사용될 수 있다.

신규 조성물의 폴리에스테르 성분a)은 복사선-경화성 조성물을 배합하는데 사용되는 통상의 (메트)아크릴레이트와 상용성이라는 것은 예상치 못했다. 또한 더욱 고형으로 수득된 폴리에스테르는 상응하는 (메트)아크릴레이트 조성물에 용이하게 용해될 수 있다. 놀랍게도, 신규 조성물은 또한 높은 감광성을 갖고 있다.

본 발명은 또한 신규 액체 조성물의 층을 전체 표면에 걸쳐 또는 소정의 패턴으로 UV/VIS광원을 이용하여, 조사된 영역내에서 층이 바람직한 층 두께로 고화되도록 조사한 다음 신규 조성물의 층을 상기 고화된 층상에 형성하며, 이것을 전체 표면에 걸쳐 또는 소정 패턴으로 조사한 다음 반복 코팅 또는 조사하는 것에 의해 서로 접착하는 복수개의 고화 층으로부터 3차원 물품을 형성하는 석판방법, 특히 입체석판법에 의해 신규 액체 조성물로부터 3차원 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기 방법에서, 컴퓨터-제어 레이저 광을 이용하는 것이 바람직하다.

신규 조성물이 코팅 화합물로 사용되면, 나무, 종이, 금속, 세라믹 또는 다른 표면상에서 투명한 결질의 코팅을 얻을 수 있다. 코팅의 두께는 광범위로 다양할 수 있으며 약 1㎛ 내지 1㎜이다. 적합한 파장의 컴퓨터-제어 레이저 광 또는 포토마스크 및 적합한 광원을 이용하여 신규 조성물로부터 인쇄 회로판 또는 인쇄판용 릴리이프이메지를 제조할 수 있다.

신규 조성물은 광경화성 접착제로도 사용될 수 있다.

서로 접착하는 고화된 복수개의 층으로부터 형성된 3차원 물품 형태로 광중합성층을 제조하기 위해 신규 조성물을 사용할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 자세하게 설명한다.

[폴리에스테르(성분 a)의 제조]

폴리에스테르 I :

2.5g(0.0176몰)의 글리시딜 메타크릴레이트를 N_2하의 건조 원형 플라스크에 둔다. 이어 N_2하에서 프탈산 무수물 2.64g(0.0178몰) 및 28.8㎎(0.35밀리몰)의 1-메틸이미다졸을 부가한다. 0.1g의 니트로벤젠 및 10㎖의 무수 증류 톨루엔을 부가한 후, 혼합물을 80℃에서 에폭시드기가 완전히 반응될 때까지 교반한다. 30시간의 반응 시간 후, 생성물을 에테르로 침전시킨 다음 아세톤/에테르(1:1)로부터 재침전시키고 건조시켜 백색 분말을 수득한다.

수율 : 2.7g(이론치의 54%);

Mn=4 000, Mw=8 400.

폴리에스테르 II :

실시예I에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다:

20.0g의 페닐 글리시딜 에테르(0.133몰)

1.89g의 글리시딜 메타크릴레이트(0.0133몰)

21.65g의 프탈산 무수물(0.146몰)

0.24g의 1-메틸이미다졸(0.0029몰)

40㎖의 톨루엔

0.84g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 매우 점성인 용액을 100㎖의 염화메틸렌으로 희석시키고 또 생성물을 500㎖의 에테르로 침전시킨다. 황색의 오일 생성물을 염화메틸렌/에테르(1:1)로부터 재침전시키고 건조시켜 백색의 분말을 수득한다.

수율 : 21.0g(이론치의 48%);

Mn=11 800, Mw=14 400;

Tg=48-56℃;

이중결합가 : 0.3당량/kg.

폴리에스테르 III :

실시예I에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다:

20.0g의 페닐 글리시딜 에테르(0.133몰)

1.70g의 글리시딜 아크릴레이트(0.0133몰)

21.65g의 프탈산 무수물(0.146몰)

0.24g의 1-메틸이미다졸(0.0029몰)

40ml의 톨루엔

0.84g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 생성물을 에테르로 침전시키고 또 아세톤/에테르(1:1)로부터 재침전시키고 건조시켜 백색의 분말을 수득한다.

수율 : 32.2g(이론치의 77.4%);

Mn=6500, Mw=11 400;

이중결합가 : 0.4당량/kg.

폴리에스테르 IV :

실시예1에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다:

13.3g의 부틸 옥시란(0.133몰)

8.45g의 글리시딜 아크릴레이트(0.066몰)

23.96g의 글루타르산 무수물(0.21몰)

0.32g의 1-메틸이미다졸(0.004몰)

50ml의 톨루엔

0.5g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 용매를 회전 증발기상에서 제거하고, 잔류물을 에테르로 세척한 다음 건조시켜 황색의 액체 수지를 수득한다.

수율 : 35g(이론치의 75%);

Mn=1 600, Mw=2 100;

폴리에스테르 V :

실시예1에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다:

30.0g의 페닐 글리시딜 에테르(0.2몰)

12.8g의 글리시딜 아크릴레이트(0.1몰)

48.6g의 헥사히드로프탈산 무수물(0.31몰)

0.48g의 1-메틸이미다졸(0.006몰)

60ml의 톨루엔

0.92g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 생성물을 에테르로 침전시키고 염화메틸렌/에테르(1:1)로부터 재침전시키고 건조시켜 베이지색의 분말을 수득한다.

수율 : 52.3g(이론치의 57.4%);

Mn=1 800, Mw=2 800.

폴리에스테르 VI :

실시예1에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다:

39.7g의 부틸 글리시딜 에테르(0.305몰)

19.53g의 글리시딜 아크릴레이트(0.15몰)

55.0g의 글루타르산 무수물(0.48몰)

0.73g의 1-메틸이미다졸(0.009몰)

110ml의 톨루엔

1.15g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 20시간 동안 교반한다. 생성물을 5% $NaHCO_3$ 수용액으로 추출하고 유기상을 진공하에서 농축시켜 점성의 황색 액체를 수득한다.

수율 : 50.3g(이론치의 44%);

Mn=530, Mw=700.

폴리에스테르 VII :

13.2g(0.1몰)의 부틸 글리시딜 에테르를 N_2하에서, 13.7g(0.12몰)의 글루타르산 무수물 및 0.16g(0.001몰)의 숙신산 이나트륨염과 혼합한다. 이 혼합물을 N_2하에서 120℃로 가열하고 또 이 온도에서 20시간 동안 교반한다. 반응 생성물(갈색의 점성 액체)을 염화메틸렌에 용해시키고 또 그 용액을 5% $NaHCO_3$ 수용액으로 추출한다. 유기상을 진공하에서 농축시켜 황색의 오일을 수득한다.

수율 : 25.3g(이론치의 94.7%);

Mn=760, Mw=1000;

COOH 말단기 함량 : 1.46당량/kg

9.0g의 카르복시 말단 폴리에스테르(0.013당량의 COOH), 3.66g(0.0286몰)의 글리시딜 아크릴레이트, 0.09g의 테트라에틸암모늄 브로마이드, 0.032g의 p-메톡시페놀 및 25ml의 톨루엔을 80℃로 가열한다. 이 용액을 에폭시가가 일정하게 지속될 때까지 교반한다. 생성물을 헥산으로부터 침전시킨다.

수율 : 5.3g(이론치의 49%)

Mn=923, Mw=2300;

이중결합가 : 1.68당량/kg.

폴리에스테르 VIII :

13.02g(0.1몰)의 부틸 글리시딜 에테르를 N_2하에서, 18.48g(0.12몰)의 헥사히드로프탈산 무수물 및 0.16g(0.001몰)의 숙신산 이나트륨염과 혼합한다. 이 혼합물을 N_2하에서 140℃로 가열하고 또 이 온도에서 34시간 동안 교반한다. 반응 생성물을 염화메틸렌에 용해시키고 또 300ml의 에테르로 침전시킨다. 침전물을 건조시켜 백색의 분말을 수득한다.

수율 : 11.6g(이론치의 34.6%);

Mn=4 500, Mw=7 200;

COOH 말단기 함량 : 0.35당량/kg

9.0g의 카르복시 말단 폴리에스테르(0.031당량의 COOH), 0.9g(0.007몰)의 글리시딜 아크릴레이트, 0.09g의 테트라에틸암모늄 브로마이드, 0.032g의 p-메톡시페놀 및 25ml의 톨루엔을 90℃로 가열한다. 이 용액을 에폭시가가 일정하게 지속될 때까지 교반한다. 생성물을 헥산으로부터 침전시킨다.

수율 : 6.3g(이론치의 67%)

Mn=3 000, Mw=9 000;

이중결합가 : 0.23당량/kg.

폴리에스테르 IX :

건조 원형 플라스크에서, 13.02g(0.1몰)의 부틸 글리시딜 에테르를 N_2하에서 15.41g(0.1몰)의 헥사히드로프탈산무수물, 0.16g(0.001몰)의 숙신산의 이나트륨염 및 0.3g의 니트로벤젠과 혼합한다. 이 혼합물을 N_2하에서 80℃로 가열시키고 또 이 온도에서 24시간 동안 교반한다. 6.4g(0.05몰)의 글리시딜 아크릴레이트를 부가하고 또 교반을 24시간 동안 계속한다. 생성물을 헥산으로부터 침전시킨 다음 메틸렌/헥산(1:1)으로부터 재침전시켜 담갈색의 점성 수지를 수득한다.

Mn=6 500, Mw=29 500;

이중결합가 : 0.87당량/kg.

폴리에스테르 X :

25g의 폴리에틸렌 글리콜 2000(0.025당량의 OH)를 30ml의 디옥산에 용해시킨다.

이어 나트륨 4.5g의 30%의 톨루엔 현탁액을 부가하고 그 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한다. 이 혼합물을 N_2하에서 여과한다. 이 여액에 18.5g의 프탈산 무수물(0.125몰), 9.38g의 페닐 글리시딜 에테르(0.0625몰), 8.0g의 글리시딜 아크릴레이트(0.0625몰) 및 0.4g의 니트로벤젠을 부가하고 그 혼합물을 N_2하에서 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 생성물을 에테르로 침전시키고 염화메틸렌/헥산(1:1)으로부터 재침전시킨다.

Mn=2 960, Mw=5 070;

폴리에스테르 XI :

25g의 Desmophen® 1600 U[바이에르 아게가 제조한 직쇄 폴리올, 0.05당량의 OH]를 25ml의 무수 디옥산에 용해시킨다. 이어 나트륨 4.5g의 30% 톨루엔 현탁액을 부가하고 그 혼합물을 실온에서 투명한 용액이 형성될 때까지 교반한다. 이어 29.62g의 프탈산 무수물(0.2몰), 15.02g의 페닐 글리시딜 에테르(0.1몰), 12.81g의 글리시딜 아크릴레이트(0.1몰) 및 0.8g의 니트로벤젠을 부가하고, 그 혼합물을 N_2하에서 80℃에서 48시간 동안 교반한다. 생성물을 염화메틸렌에 용해시키고 에테르로 침전시킨다.

수율 : 44.5g(이론치의 48%)

Mn=3 200, Mw=12 100;

이중결합가 : 0.88당량/kg.

폴리에스테르 XII :

페닐 글리시딜 에테르를 13.02g의 부틸 글리시딜 에테르(0.1몰)로 대체한 이외에는 실시예XI의 과정을 반복한다. 생성물을 염화메틸렌/헥산(1:1)으로부터 재침전시킨다.

수율 : 54.35g(이론치의 67.6%)

Mn=1 800, Mw=2 500;

이중결합가 : 0.89당량/kg.

폴리에스테르 XIII :

25g의 폴리테트라히드로푸란 1000(0.05당량의 OH)를 200ml의 무수 톨루엔에 용해시킨다. 이어 나트륨 3.83g의 30% 톨루엔 현탁액을 부가하고 그 혼합물을 투명 용액이 형성될 때까지 실온에서 1시간 동안 교반한다. 37.02g의 프탈산 무수물(0.25몰), 18.8g의 페닐 글리시딜 에테르(0.125몰), 15.98g의 글리시딜 아크릴레이트(0.125몰) 및 1g의 니트로벤젠을 부가하고 그 혼합물을 N_2하의 80℃에서 48시간 동안 교반한다. 생성물을 헥산으로부터 침전시킨다.

수율 : 75.3g(이론치의 78%)

Mn=2 800, Mw=3 900;

폴리에스테르 XIV :

실시예I에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다.

20.0g의 페닐 글리시딜 에테르(0.133몰)

9.38g의 글리시딜 메타크릴레이트(0.066몰)

29.45g의 프탈산 무수물(0.199몰)

0.32g의 1-메틸이미다졸(0.004몰)

50ml의 톨루엔

1.14g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 매우 점성인 용액을 100ml의 염화메틸렌으로 희석시키고 또 생성물을 500ml의 에테르로 침전시킨다. 황색의 오일 생성물을 염화메틸렌/에테르(1:1)로부터 재침전시키고 건조시켜 백색의 분말을 수득한다.

수율 : 40.5g(이론치의 67.5%);

Mn=10 700, Mw=14 200;

이중결합가 : 0.8당량/kg.

폴리에스테르 XV :

실시예I에서 기술한 과정을 따라서, N_2하의 건조 원형 플라스크내에서 하기 성분을 혼합한다.

13.3g의 부틸 옥시란(0.133몰)

8.51g의 글리시딜 아크릴레이트(0.066몰)

29.45g의 헥사히드로프탈산 무수물(0.21몰)

0.32g의 1-메틸이미다졸(0.004몰)

50ml의 톨루엔

0.60g의 니트로벤젠.

이 용액을 N_2하, 80℃에서 24시간 동안 교반한다. 생성물을 5% $NaHCO_3$ 수용액으로 추출하고 유기상을 진공에서 농축시켜 황색의 점성 수지를 수득한다.

수율 : 50.2g(이론치의 90.7%);

Mn=1 330, Mw=1 840.

[3D 물품의 제조]

[실시예 1]

이중결합가가 0.8당량/kg인 실시예 XIV에 따른 폴리에스테르 5g을 5g의 N-비닐 피롤리돈 및 0.4g의 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤(Irgacure® 184, 예. 시바-가이기아게)과 함께 40℃에서 균일한 투명 용액이 형성될 때까지 교반한다. 3차원 물품을 He/Cd 레이저를 사용하여 제조한다. 레이저로 경화(그린 물

품)시킨 후, 이들 물품을 하기 특성을 갖는다:

탄성률

(DIN 53 371에 따라 측정한 탄성률; 그린 강도); 2-3N/㎟

극한 강도 σ_{max}:

(DIN 53 455) 1N/㎟

파단 연신율 ∈:

(DIN 35 455) 41%

충분한 경화를 실행하기 위해, 그린 물품을 UV/VIS광에 30분간 조사시킨다. 이 물품을 하기 특성을 갖는다:

탄성률 : 231N/㎟

극한 강도 σ_{max} : 14N/㎟

파단 연신율 ∈: 28%.

[실시예 2]

이중결합가가 0.8당량/kg인 실시예 II에 따른 폴리에스테르 35g을 35g의 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트(SR 344®, 예. Sartomer), 25g의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 5g의 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤(Irgacure® 184, 예. 시바가이기 아게)과 함께 40℃에서 균일한 투명 용액이 형성될 때까지 교반한다. 3차원 물품을 He/Cd 레이저를 사용하여 제조한다. 레이저로 경화(그린 물품)시킨 후, 이들 물품은 하기 특성을 갖는다:

탄성률

(DIN 53 371에 따라 측정한 탄성률; 그린 강도); 17N/㎟

극한 강도 σ_{max}:

(DIN 53 455) 3N/㎟

파단 연신율 ∈:

(DIN 35 455) 16%

충분한 경화를 실행하기 위해, 그린 물품을 UV/VIS 광에 30분간 조사시킨다. 이 물품은 하기 특성을 갖는다:

탄성률 : 665N/㎟

극한 강도 σ_{max} : 21N/㎟

파단 연신율 ∈ : 3%.

쇼어 디-강도 : 70.

[실시예 3 내지 13]

실시예 1에 기재된 일반적인 방법에 따라서, 표 1에 지시된 성분으로부터 배합물을 제조하여 성형물품으로 가공하고 또 실시예1 및 2에 기재된 조건하에서 둔다. 표 1에 나타낸 양은 적합한 배합물의 전체 중량을 기준한 중량%이다. 성형 물품의 특성은 하기 표 2에 나타낸다.

[표 1]

실 시 예	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
실시예 IV의 폴리에스테르	35	35									
실시예 VI의 폴리에스테르			35								
실시예 IV의 폴리에스테르				35							
실시예 V의 폴리에스테르					20						
실시예 X의 폴리에스테르						35					
실시예 XI의 폴리에스테르							35				
실시예 XII의 폴리에스테르								35			
실시예 XV의 폴리에스테르									20		
실시예 IV의 폴리에스테르										20	40
SR 344 [1]	35								14.85	20	20
SR 351 [1]		25	25	25	50	25	25	25			
SR 350 [1]	25										
SR 230 [1]		35	35	35	25	35	35	35			
SR 339 [1]										10	10
SR 348 [1]									20	24.85	24.85
SR 9640 [1]									40	20	
4-메톡시페놀									0.15	0.15	0.15
Irgacure 184 [1]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

1) SR 344 : 폴리에틸렌 글콜 400 디아크릴레이트 (Sartomer)
SR 351 : 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (Sartomer)
SR 339 : 페녹시에틸 아크릴레이트 (Sartomer)
SR 9640 : 지환족 우레탄 아크릴레이트 (Sartomer)
Irgacure 184 : 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 (시바-가이기)
SR 350 : 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (Sartomer)
SR 230 : 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (Sartomer)
SR 348 : 비스페놀A의 에톡시화 디메틸 아크릴레이트

[표 2]

실시예	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
η (35°C) (mPa·s)	1970	795	43	35	151	1420	3760	113	3810 [4]	1090 [4]	1740 [4]
탄성율 (N/mm²) [2]	1.2	66	12.4	8.5	51.9	35	23.7	17	2.44	1.94	1.76
σ_{max} (N/mm²) [2]	0.1	1.9	0.6	0.6	3.2	3.7	3.2	2.0	0.43	0.25	0.46
ε (%) [2]	9	4.1	4.9	6.2	7.7	12	13.1	11.7	15.8	13.4	23
탄성율 (N/mm²) [3]	610	1650	599	648	2510	2080	1980	1160	26.4	334	257
σ_{max} (N/mm²) [3]	21	54	17	15.7	26.7	42.9	46.7	24.4	7.5	18.3	11.6
ε (%) [3]	10	2.9	6	4.2	1.2	3.7	2.6	3.8	23.6	24.6	13.5

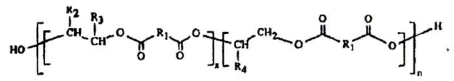
2) 레이저 경화후 값 (40 mJ/cm²)
3) 완전 경화후 값
4) 30°C에서 측정

(57) 청구의 범위

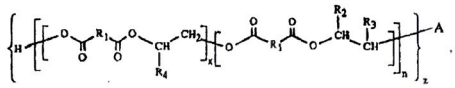
청구항 1

a) 하기 일반식(I), (II) 또는 (III)의 폴리에스테르 5중량% 이상, b) 다관능성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 (메트)아크릴레이트 액체 10 내지 90중량% 및 c) 광개시제 0.1 내지 10중량%를 포함하고,

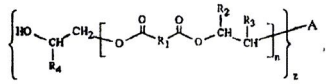
상기 성분 a), b) 및 c)의 합이 언제나 100중량%인 감광성 조성물:



(I)



(II)

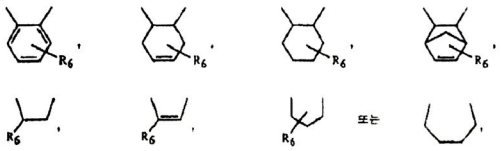


(III)

상기식에서, R_1은 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_3-C_6알켄일, C_6-C_{10}아릴, 할로겐 또는 중간에 -O- 또는 -CO-O-를 포함하는 C_1-C_{22}알킬에 의해 치환될 수 있는, -O-CO-O- 기를 제거한 후의 디카르복시산의 고리상 무수물 라디칼이고, R_2는 수소, 비치환되거나 또는 할로겐 치환된 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_7-C_{12}아르알킬, C_6-C_{10}아릴 또는 라디칼 $-CH_2-O-R_5$ 또는 $-CH_2-O-CO-R_5$이며, R_5는 C_1-C_{22}알킬, C_5-C_6시클로알킬 또는 C_6-C_{10}아릴이고, R_3는 수소이거나, 또는 R_2 및 R_3는 탄소원자와 서로 결합되어 시클로펜틸렌 또는 시클로헥실렌 라디칼이고, R_4는 비치환된 말단기 또는 카르복시기 또는 에테르기를 갖는 4 내지 12개 탄소원자의 라디칼이며, A는 일관능성 또는 다관능성의 저 분자량 또는 고 분자량 카르복시레이트 또는 알코올레이트이고, x는 0 내지 100의 정수이며, n은 2 내지 150의 정수이고, 또 z은 1 내지 4의 정수임.

청구항 2

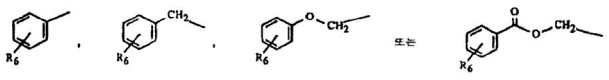
제1항에 있어서, 일반식(I), (II) 및 (III)중의 R_1이 하기 일반식의 라디칼인 감광성 조성물:



상기식에서, R_6은 수소, C_1-C_{22}알킬, C_5-C_{10}시클로알킬, C_3-C_6알켄일, C_6-C_{10}아릴, 할로겐 또는 중간에 -O- 또는 -CO-O-를 포함하는 C_1-C_{22}알킬임.

청구항 3

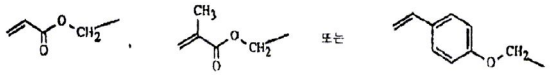
제1항에 있어서, 일반식(I), (II) 및 (III)중의 R_2가 수소, 메틸, n-부틸, $H_3C-(CH_2)_3-O-CH_2-$ 또는 일반식



의 라디칼이며, 또는 R_2 및 R_3가 서로 합쳐져서 비치환되거나 또는 R_6-치환된 테트라메틸렌 라디칼이고, R_6은 제3항에서 정의된 바와 같은 감광성 조성물.

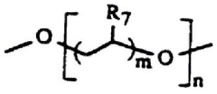
청구항 4

제1항에 있어서, 일반식(I), (II) 및 (III)중의 R_4가



의 라디칼인 감광성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 일반식(II) 및 (III)중의 A가 $H_3C-(CH_2)_y-CO-O-$, $H_3C-(CH_2)_y-O-$, $-O-CO-(CH_2)_y-CO-O-$, $-O-(CH_2)_y-O-$ 또는  라디칼이고, R_7는 m=1이면, 메틸 또는 수소이며, 또는 m=2 내지 4이면, 수소이고, n=2 내지 150이며 또 y는 2 내지 20의 정수인 감광성 조성물, 또는 A가 직쇄 또는 측쇄의 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 또는 이들 2개 글리콜 또는 카르복시 말단 폴리에스테르의 공중합체로부터 유도된 라디칼인 감광성 조성물.

청구항 6

제1항에 따른 조성물을 화학선에 조사시키는 것을 포함하는 제1항에 따른 조성물을 중합시키는 방법.

청구항 7

제1항에 따른 조성물의 층을, 조사된 영역내에서 층이 원하는 층 두께로 고화되도록 전체 표면에 걸쳐 또는 소정의 패턴으로 UV/VIS 광원으로 조사한 다음, 상기 고화된 층위에 상기와 유사하게 전체 표면에 걸쳐 또는 소정의 패턴으로 조사된 새로운 제1항에 따른 조성물의 층을 형성시켜 반복 코팅 및 조사에 의해 서로 접촉되는 복수개의 고화된 층으로부터 3차원 물품을 형성하는 것을 포함하는, 제1항에 따른 조성물로부터 석판법에 의해 3차원 물품을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 500 이하의 분자량을 갖는 모노(메트)아크릴레이트 또는 모노-N-비닐 화합물 70중량% 이하를 추가로 포함하고, 모든 성분의 합이 언제나 100중량%인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 통상적인 첨가제 10중량% 이하를 추가로 포함하고, 모든 성분의 합이 언제나 100중량%인 조성물.