



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년02월09일  
 (11) 등록번호 10-1110506  
 (24) 등록일자 2012년01월19일

(51) Int. Cl.  
*C09D 11/10* (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2004-7018956  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년05월23일  
 심사청구일자 2008년05월22일  
 (85) 번역문제출일자 2004년11월23일  
 (65) 공개번호 10-2005-0006269  
 (43) 공개일자 2005년01월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2003/002273  
 (87) 국제공개번호 WO 2003/099947  
 국제공개일자 2003년12월04일  
 (30) 우선권주장  
 0212062.4 2002년05월24일 영국(GB)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2000302964 A  
 JP2001218041 A  
 JP2001511425 A  
 전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자  
 훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠  
 베하  
 스위스 체하-4057 바젤 클리백슈트라세 200  
 (72) 발명자  
 패틀, 란자나, 차간비  
 영국 씨비2 4큐에이 캠프릿지 덕스포드  
 자오, 용  
 영국 씨비2 9에스비 캠프릿지 루세른 클로즈 218  
 피스, 리차드, 존  
 영국 엠케이41 9에이에스 베드포드 푸트노 페닌  
 로드 32  
 (74) 대리인  
 장수길, 김영

심사관 : 이정희

**(54) 분출가능한 조성물**

**(57) 요약**

(A) 분자량이 300 달톤 이하이며, 예를 들어 250 달톤 이하이고, 하기 범위의 온도에서 점도가 30 cps 미만, 예를 들어 5 내지 15 cps인, 옥세탄 고리를 함유하는 화합물, 시클로지방족 에폭시 수지, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 일관능성 (메트)아크릴레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 저점도 반응성 수지;

(B) 하기 기술한 범위의 온도에서 점도가 저점도 수지의 점도보다 2배 이상이고 2 이상의 관능성을 갖는, 저점도 수지를 증점시키고, 조성물의 분출된 침착물을 강화시키는 작용을 하는, 에폭시 수지, 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 및 아크릴레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 보다 고점도의 수지;

(C) 히드록시, 에폭시, 아크릴성 또는 기타 반응성 관능화된 중합체/올리고머 (예를 들어, 폴리(테트라히드로푸란), 폴리카프로락톤, 폴리카르보네이트 디올, 또는 다지형 폴리올을 관능화시킴으로써 유도됨)와 같은 하나 이상의 경화성 강성제;

(D) 수지의 중합을 위한 하나 이상의 개시제; 및

(E) 조성물의 수지의 경화를 지연시키기 위한 하나 이상의 안정화제를 포함하며,

저점도 수지는 보다 고점도의 수지보다 반응이 느리며, 경화되기 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 고점도의 수지를 용해시키는 작용을 하며, 구성성분 A 및 B의 30% 이상이 양이온적 경화성 수지인,

15 내지 180°C의 범위의 온도에서, 보다 바람직하게는 15 내지 100°C의 온도에서, 예를 들어 60 내지 80°C에서 30 cps 미만의 점도를 갖는 완전 경화성 분출가능한 조성물. 상기 조성물을 인접 액적이 병합되고 함께 균질하게 경화되는 다층 물품, 예를 들어 3차원 물품을 형성하기 위한 컴퓨터 프로그램의 제어하에 압전 분출 인쇄기 헤드로부터 분출할 수 있다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 비스((1-에틸(3-옥세타닐)메틸)에테르, 3-에틸-3-((2-에틸헥실옥시)메틸)옥세탄, 3-에틸-((트리에톡시실릴프로폭시메틸)옥세탄, 3-(메트)-알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]-벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐 에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌 글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜텐일옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜텐일(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 및 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 분자량이 300 달톤 이하이며 하기 범위의 온도에서 점도가 30 cps 미만인 하나 이상의 저점도 반응성 수지;

(B) 하기 기술한 범위의 온도에서 점도가 상기 저점도 수지의 점도보다 2배 이상이고 2 이상의 관능성을 갖는, 저점도 수지를 증점시키고, 조성물의 분출된 침착물을 강화시키는 작용을 하는, 보다 고점도의 에폭시 수지인 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 35 중량% 이상;

(C) 하나 이상의 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤트리올 또는 폴리에테르트리올;

(D) 수지의 중합을 위한 하나 이상의 개시제; 및

(E) 조성물의 수지의 경화를 지연시키기 위한 하나 이상의 안정화제를 포함하며,

저점도 수지는 보다 고점도의 수지보다 반응이 느리며, 경화되기 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 고점도의 수지를 용해시키는 작용을 하며, 구성성분 A 및 B의 30% 이상이 양이온적 경화성 수지인,

15 내지 180℃ 범위 내의 특정 온도에서 30 cps 미만의 점도를 갖는 완전 경화성 분출가능한 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 저점도 수지 및 보다 고점도의 수지는 보다 고점도의 수지의 50%가 중합될 때까지 저점도 수지의 10% 미만이 중합되는 것인 분출가능한 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 저점도 수지 및 보다 고점도의 수지는 보다 고점도의 수지의 90%가 중합되는 경우 저점도 수지의 75% 미만이 중합되는 것인 분출가능한 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 저점도 수지의 점도가 20 내지 100℃의 분출 온도에서 보다 고점도 수지의 점도의 75% 미만인 분출가능한 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 저점도 수지의 점도가 분출 온도에서 보다 고점도의 수지의 점도의 50% 이하인 분출가능한 조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 비스((1-에틸(3-옥세타닐))메틸)에테르, 3-에틸-3-((2-에틸헥실옥시)메틸)옥세탄, 3-에틸-((트리에톡시실릴프로폭시메틸)옥세탄, 3-(메트)-알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]-벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐 에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌 글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 및 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 분자량이 300 달톤 이하이며 하기 범위의 온도에서 점도가 30 cps 미만인 하나 이상의 저점도 반응성 수지 25 내지 60 중량%;

하기 기술한 범위의 온도에서 점도가 상기 저점도 수지의 점도보다 2배 이상이고 2 이상의 관능성을 갖는, 저점도 수지를 증점시키고, 조성물의 분출된 침착물을 강화시키는 작용을 하는, 보다 고점도의 에폭시 수지인 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 35 중량% 이상;

하나 이상의 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤트리올 또는 폴리에테르트리올 2 내지 25 중량%;

수지의 중합을 위한 하나 이상의 개시제 0.5 내지 10 중량%;

조성물의 수지의 경화를 지연시키기 위한 하나 이상의 안정화제 0.02 내지 0.5중량%; 및

경화성 공-희석제 0 내지 10 중량%를 포함하며,

저점도 수지는 보다 고점도의 수지보다 반응이 느리며, 경화되기 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 고점도의 수지를 용해시키는 작용을 하며, 상기 저점도 반응성 수지 및 고점도 수지의 30% 이상이 양이온적 경화성 수지인,

15 내지 180℃ 범위 내의 특정 온도에서 30 cps 미만의 점도를 갖는 완전 경화성 분출가능한 조성물.

**청구항 10**

3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 비스((1-에틸(3-옥세타닐))메틸)에테르, 3-에틸-3-((2-에틸헥실옥시)메틸)옥세탄, 3-에틸-((트리에톡시실릴프로폭시메틸)옥세탄, 3-(메트)-알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]-벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐 에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌 글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 및 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 분자량이 300 달톤 이하이며 하기 범위의 온도에서 점도가 30 cps 미만인 하나 이상의 저점도 반응성 수지;

하기 기술한 범위의 온도에서 점도가 상기 저점도 수지의 점도보다 2배 이상이고 2 이상의 관능성을 갖는, 저점도 수지를 증점시키고, 조성물의 분출된 침착물을 강화시키는 작용을 하는, 보다 고점도의 에폭시 수지인 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 35 중량% 이상;

수지의 중합을 위한 하나 이상의 개시제;

하나 이상의 안정화제 및

수지의 중합체 쇄로 도입될 수 있는 관능화된 폴리카프로락톤을 포함하며,

저점도 수지는 경화되기 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 고점도의 수지를 용해시키는 작용을 하는,

점도가 15 내지 180℃ 범위 내의 특정 온도에서 30 cps 미만인 분출가능한 조성물.

**청구항 11**

조성물의 연속적인 액적을 분출 침착시켜 인접한 액적을 함께 병합시키는 단계 및 액적을 방사하여 조성물을 경화시키는 단계를 포함하며, 액적을 원하는 형상에 따라 침착시키는, 제1항 내지 제3항, 제9항 및 제10 중 어느 한 항의 조성물을 분출 침착하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 병합된 액적을 침착 즉시 방사시키는 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 병합된 액적을 비산 중에 부분 경화시키는 방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 병합된 액적의 연속적인 층이 침착되어 3차원 물품을 형성하는 방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서, 각각의 조성물이 동일한 저점도 수지를 갖지만, 보다 고점도의 수지의 특성을 변화시킨 2 이상의 상이한 조성물을 사용하여 형상화된 침착물을 형성하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 분출 인쇄 또는 분출 침착 기술에 의해 침착될 수 있는 경화성 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 분출 침착(jet deposition)은 단기 인쇄 가동 또는 개별 작업 인쇄에 사용하기 위한 잘 공지된 기술이다 (인쇄 헤드(head)가 일반적으로 컴퓨터의 조작하에 기재에 액체 잉크의 액적을 내보냄). 본원에서 사용되는 용어 조성물의 "분출 침착"은 컴퓨터 파일, 예를 들어 CAD 디자인에 저장된 데이터에 따라 기재 상의 예상된 위치에 조성물을 적하 침착하여 2차원 화상 또는 3차원 물체를 구성함(build up)을 의미하는 것으로 의도된다.

[0003] 초기 분출 침착 헤드는 버블젯(bubblejet) 기술에 기초하였으며, 수성 잉크를 사용하는 것으로 제한되었다. 수성 잉크는 건조하는 시간을 필요로 하며, 이러한 요소는 이들의 적용을 제한하고; 또한 건조시킬 장소를 제공할 필요가 있어 인쇄를 할 수 있는 최대 속도를 제한한다.

[0004] 보다 최근에는 압전 분출 인쇄기 헤드가 시판되게 되었으며, 광 또는 열 경화성 유기 잉크의 사용을 가능하게 하였다. 따라서, 침착물이 형성된 직 후에, 예를 들어 광경화를 일으키는 UV 램프를 사용하여 이를 경화할 수 있다. 이것은 잉크를 건조할 필요를 제거하고, 따라서 통상적인 2차원 인쇄에 있어서 생산 속도를 증가시킨다. 또한 경화에 의해 연속적인 층내 액적을 컴퓨터 프로그램의 조작하에 목적하는 형상의 물체로 구성하도록 침착시킬 수 있기 때문에 3차원 물품을 제조하는 분출 침착의 사용이 가능해 진다. 분출 침착은 컴퓨터 파일의 제어 변경함으로써 폭넓게 다양하며 상이하게 형상화되는 침착물을 생산할 수 있다는 실질적인 이점을 가지며, 따라서 하나의 화상 또는 물체를 다른 것으로 설정 및 변경하는 것이 비교적 신속하고 저렴하다. 따라서, 이것은 단기 인쇄 가동 또는 단일 물품의 주문형(on-demand) 인쇄에 상당히 적합하다.

[0005] 3차원 물체를 구성하기 위한 연속적인 층의 분출은 공지된 기술, 예를 들어 주형의 제조가 매우 시간 소모적인 사출 성형과 비교하여 이러한 기술을 사용하여 보다 빠르게 3차원 물체를 생산하는 것이 가능하기 때문에 생산 품 개발 동안 또는 단기 가동 생산 동안 원형의 생산에 유용하다.

[0006] 최근 기술, 예를 들어 미세-분사는 또한 경화성 유기 액체를 2차원 화상 및 3차원 물품을 형성하는데 사용 가능하게 하는데; 미세-분사는 비산 중에(in flight) 액적을 더욱 미세한 아액적(sub-droplet)으로 부수는 음향파로 처리되어 지향 액적으로부터 형성된 지향 아액적을 생성한다 (예를 들어 제US 6,182,907호 (미쯔비시 코퍼레이션(Mitsubishi Corporation)) 및 제US 6,309,047호 (제록스 코퍼레이션(Xerox Corporation))를 참조).

[0007] 그러나, 분출 침착에 사용할 수 있는 상기 유형의 조성물에 대하여 몇몇 제약이 있다. 하나의 요건은 표면 장

력이 약 40 dynes/cm 미만이어야 한다는 점이다. 보다 중요한 요건은 침착 온도에서 조성물의 점도가 대략 2 내지 30 cps이어야 한다는 점이다. 불행히도, 목적하는 최종 특성을 제공할 수 있는 다수의 경화성 조성물은 또한 높은 점도를 가져서 분출되기 어렵다. 경화성 조성물의 점도를 감소시켜 이들을 분출시키기 위한 몇몇 제안이 있었다.

- [0008] 일부의 경우에서, 조성물의 점도는 실온 초과 온도, 예를 들어 최대 100 °C 및 그 이상의 온도에서의 분출 침착에 의해 상기 범위로 감소될 수 있으며, 예를 들어 65 내지 75 °C가 사용하기에 수월하다. 사실상, 최대 180 °C의 온도가 특정 기술, 예를 들어 마이크로파브 테크놀로지스 인크. (MicroFab Technologies Inc., 미국 텍사스주 플라노 소재)에 의해 시판되는 폴리머젯™ (PolymerJet)에서 가능하다.
- [0009] 분출하는 온도 (예를 들어 65 내지 75 °C)에서 액체이나 실온에서 고형화되는 상 변화 조성물, 예를 들어 왁스를 침착시킬 것을 또한 제안하였다. 이러한 방식으로, 3차원 침착물을 구성하였다. 그러나, 왁스는 강성 물질이 아니며, 상 변화 잉크는 매우 제한된 적용을 갖는다. 왁스에 경화성 물질을 도입하는 제안이 있었으나 (예를 들어, 제US-5,855,836호 참조), 이는 단지 제한적으로 이로울 뿐이다.
- [0010] 분출가능한 경화성 조성물의 점도를 감소시키기 위한 다른 제안은 휘발성 희석액을 조성물에 첨가하는 것이다. 그러나, 침착 후 증발하는 휘발성 용매의 사용은 용매가 화기 위험을 일으키고, 실질적인 양의 용매를 흡입하는 사람의 건강을 손상시킬 수 있기 때문에 건강 및 안전의 이유로 바람직하지 않다. 또한, 용매를 포함하는 제제는 필요한 최종 특성을 생성하지 않는다.
- [0011] 낮은 점도를 갖으며, 방사 경화될 수 있는 아크릴성 조성물을 제조할 수 있으며, 이들은 폭넓게 연구되어 왔으며, 이들의 신속한 건조 및 용매가 없는 특성으로 인해 그래픽 기술 산업에서 점차적으로 상용화되고 있다. 아크릴레이트-기재 잉크의 저점도 및 빠른 경화 속도에도 불구하고, 이러한 잉크의 벌크(bulk) 특성은 아크릴레이트 중합체가 경화할 때 부서기 쉽고 수축되기 때문에 3차원 물체의 구성을 비롯한 많은 적용에 일반적으로 적합하지 않다. 또한, 저점도 아크릴레이트는 자극성일 수 있으며, 따라서 다루는데 주의가 필요하다.
- [0012] 제W000/23521호는 고점도 및 저점도 폴리에스테르 모두를 포함하는 배합된 폴리에스테르 수지를 개시하고 있다. 제EP0848949호는 옥세탄, 에폭시 및 히드록시-함유 화합물, 예를 들어 테트라히드로푸란을 함유하는 입체석판술 (Stereolithography) 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 두 명세서는 모두 분출을 위한 조성물의 용도를 개시하고 있지 않다.
- [0013] 제US4195148호는 점도 개질제로서 락톤을 사용하는 폴리우레탄의 제조 방법을 개시하고 있다. 제GB-2011931호는 폴리실록산 및 카르복시기를 함유하는 막-형성 수지로 개질된 폴리에스테르 수지를 포함하는 수용성 페인트 결합제를 개시하고 있다.
- [0014] 제EP0375332호는 접착성 조성물 중 결합제 또는 증점제로서 유용한 고점도 메틸 셀룰로스와 저점도 메틸 셀룰로스의 혼합물을 개시하고 있다.
- [0015] 제DE19534327호는 종이를 코팅하기 위한 수성 조성물을 개시하고 있다. 제US4986850호, 제W000/34400호, 제EP0071345호 및 제US5889084호는 물 또는 휘발성 용매를 함유하는 분출가능한 인쇄 잉크를 개시하고 있다.
- [0016] 제JP-A-2002 317139호는 습기 있는 조건하에 잉크 분출 인쇄를 위한 옥세탄-기재 방사-경화성 잉크를 기재하고 있다. 제JP-A-2001 220526호는 옥세탄 고리를 갖는 화합물을 함유하는 분출가능한 잉크를 기술하고 있다.
- [0017] 제W099/29788호 (자르 테크놀로지 엘티디.(Xaar Technology Ltd.))는 종이 및 플라스틱 상의 인쇄를 위한 일, 이 및 삼관능성 아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 방사 경화성 분출가능한 인쇄 잉크를 개시하고 있다.
- [0018] 신속하게 경화되고, 아크릴레이트 수지의 취성 및 수축성 문제를 막아 분출 침착으로 다층 침착물을 제조하는데, 예를 들어 연속적인 층을 구성하여 3차원 물체를 제조하는데 또는 예를 들어 주문형 단일 복사 또는 단기 인쇄 가동, 책, 카페트, 벽지, 큰 형태 화상 (예를 들어, 포스터 및 광고 게시판) 및 바닥 타일 및 내금형성, 강성, 영구성, 내화학성 인쇄 화상이 바람직한 기타 적용물을 인쇄하는데 사용될 수 있는 조성물의 제공에 대한 필요가 계속되며, 증가하고 있다. 인쇄된 화상은 바람직하게는 균일한 두께이며, 따라서 화상의 일부가 화상의 나머지보다 솟아 오른 부분이 없다. 이러한 분출 적용물은 본 발명의 범주에 속한다.
- [0019] 경화성 조성물은 또한 신속한 경화로 거의 직후에 다음 층이 침착되어 3차원 물품을 구성할 수 있기 때문에 3차원 물체의 신속한 제조에 사용할 수 있다 (예를 들어 제W001/68375호, 제US6259962호, 제W000/52624호 및 제W000/76772호 참조). 3차원 물체의 생산에서, 물체를 형성하는 물질이 고응집성이 아니라면 물체가 조각나므로, 인장 강도가 거의 없거나 없을 것이므로, 고응집성인 것이 중요하다. 따라서, 물체를 형성하는데

사용하는 개별 액적은 서로에 응집해야 하며, 사실상 임의로 이는 액적이 틈이 없이(seamlessly) 연결되는 것, 즉 최종 3차원 물체에서 개별 액적이 식별가능하지 않는 것이 바람직하다.

- [0020] UV 경화성 수지는 3차원 물체를 제조하기 위한 입체석판술 분야에 잘 공지되어 있으나, 입체석판술 조성물에 대한 요건은 분출에 의한 적용을 위한 요건과 매우 상이하고, 또한 경화하는 환경이 분출과 비교하여 입체석판술에서 상이하다.
- [0021] 본 발명은 조성물이 인접한 침착되는 액적 사이에 응집을 제공하기 때문에, 사용되는 중합체 및 수지의 넓은 범위를 허용하면서, 특성들의 향상된 조합, 특히 인장 강도 및 연성, 예를 들어 파단 신장 및 인장 계수의 양호한 조합을 갖는 분출가능한 조성물을 제공한다.

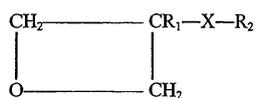
**발명의 상세한 설명**

- [0022] 발명의 개시
- [0023] 본 발명에 따라, (A) 분자량이 300 달톤 이하이며, 예를 들어 250 달톤 이하이고, 하기 범위의 온도에서 점도가 30 cps 미만, 예를 들어 5 내지 15 cps인, 옥세탄 고리를 함유하는 화합물, 시클로지방족 에폭시 수지, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 일관능성 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 저점도 반응성 수지;
- [0024] (B) 하기 기술한 범위의 온도에서 점도가 저점도 수지의 점도보다 2배 이상이고 2 이상의 관능성을 갖는, 저점도 수지를 증점시키고, 조성물의 분출된 침착물을 강화시키는 작용을 하는, 에폭시 수지, 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 및 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보다 고점도의 수지;
- [0025] (C) 히드록시, 에폭시, 아크릴성 또는 기타 반응성 관능화된 중합체/올리고머 (예를 들어, 폴리(테트라히드로푸란), 폴리카프로락톤, 폴리카르보네이트 디올, 또는 다지형 폴리올을 관능화시킴으로써 유도됨)와 같은 하나 이상의 경화성 강성제;
- [0026] (D) 수지의 중합을 위한 하나 이상의 개시제; 및
- [0027] (E) 조성물의 수지의 경화를 지연시키기 위한 하나 이상의 안정화제를 포함하며,
- [0028] 저점도 수지는 보다 고점도의 수지보다 반응이 느리며, 경화되기 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 고점도의 수지를 용해시키는 작용을 하며, 구성성분 A 및 B의 30% 이상이 양이온적 경화성 수지인,
- [0029] 15 내지 180℃의 범위의 온도에서, 보다 바람직하게는 15 내지 100℃의 온도에서, 예를 들어 60 내지 80℃에서 30 cps 미만의 점도를 갖는 완전 경화성 분출가능한 조성물을 제공한다.
- [0030] 바람직하게는 보다 고점도의 수지의 분자량은 저점도 수지 분자량의 1.5 배 이상 (보다 바람직하게는 2배 이상)이다.
- [0031] 저점도 수지가 보다 고점도의 수지보다 느리게 반응하는 것은 매우 유리하여, 즉, 전자의 중합이 후자의 중합 이후에 시작되거나 또는 더 느린 속도로 진행하여 중합되지 않은/경화되지 않은 저점도 수지는 보다 고점도의 수지가 경화되고/중합되는 동안 여전히 존재하고, 이것은 보다 고점도의 수지 (및 임의의 미반응된 보다 고점도의 수지 단량체 또는 올리고머)의 쇄를 성장시켜 가능한한 오래 이동성을 유지시키기 때문에, 이에 따라 겔화가 일어나지 전에 수지 쇄의 길이를 가능한한 길게 증가시킨다. 이는 중합체 쇄가 진행할 때, 구성으로부터의 응력을 방지한다. 예를 들어, 보다 고점도의 점도 수지 상의 경화성 기의 50%가 중합될 때까지, 저점도 수지의 10% 미만이 중합되고(거나) 보다 고점도의 수지의 90%가 중합되는 경우, 저점도 수지의 75% 미만이 중합되는 것이 바람직하다.
- [0032] 또한, 용매화된 저점도 수지를 사용하여 인접하여 침착되는 액적 중에 수지를 혼합되게 하고, 이에 따라 두 액적의 수지를 서로 중합되도록 한다. 이것은 인접한 액적을 "함께 스티치(stitch)"하여 또한 침착되는 물체에 더욱 응집되는 구조를 만든다.
- [0033] 저점도 수지는 또한 분출되도록 하는 수준에서 조성물의 점도를 유지한다. 분명하게, 조성물 중 다양한 수지의 양이 조절되어, 수지는 분출 침착이 발생할 수 있는 온도, 일반적으로 180℃ 이하, 통상적으로는 60 내지 90℃에서 분출될 수 있어야 한다.
- [0034] 2개 이상의 보다 고점도의 수지를 사용할 때, 바람직하게는 각각은 보다 저점도의 수지보다 더 빠르게 반응하며, 이는 본 발명의 범주에 속하고, 보다 고점도의 수지의 대부분 (즉, 50 중량% 이상)이 보다 저점도의

수지보다 더 빠르게 반응한다면, 이들은 경화 전에 및 적어도 부분적으로 경화하는 동안 보다 저점도의 수지(들)에 의해 용해된다. 유사하게, 2개 이상의 보다 저점도의 수지를 사용할 때, 바람직하게는 각각은 보다 고점도의 수지(들)보다 더 느리게 반응하여 보다 고점도의 수지(들)을 용해시키는 기능을 제공하며; 이는 또한 본 발명의 범주에 속하고, 2개 이상의 보다 저점도의 수지가 존재하고, 하나 이상이 충분한 양 (예를 들어 50% 이상)으로 존재한다면, 상기 용해 특성을 제공한다.

- [0035] 조성물은 완전히 경화가능하며, 다시 말하면 이는 실질적으로 조성물의 모든 구성성분 또는 이들의 반응 생성물이 경화된 조성물 중에 남아 있으며; 따라서, 조성물은 실질적으로 경화하는 동안 또는 후에 증발하는 휘발성 물질이 없으며, 실질적으로 수성이 아니다.
- [0036] 저점도 수지의 점도는 바람직하게는 분출 온도, 예를 들어 20 내지 100°C에서 보다 고점도의 수지의 점도의 75% 미만, 보다 바람직하게는 보다 고점도의 수지의 점도의 50% 이하, 예를 들어 40% 이하이다.
- [0037] 본 발명의 완전 경화성 조성물을 용매화하는 것은 인접한 방울 및 인쇄된 영역이 상이한 분출된 조성물로부터 만들어지는 다변수 복합체를 달성하는데 특히 적합한데: 예를 들어 간단하게는 용매화된 저점도 수지를 본질적으로 동일하게 유지하지만, 보다 고점도의 제2 수지를 변화시킴으로써 최종 물품에 미세 및 거대 특성을 변화시키는 경로를 제공하는, 최종 경화된 물품에 상이한 기계적, 직물성, 내수/내화학성 및 그 밖의 바람직한 특성을 제공하는 것이 가능하다. 이는 벌크 혼합 및 경화의 통상적인 기술을 사용하여서는 불가능하다. 놀랍게도, 이러한 경로에 의해 보다 다양한 특성을 더욱 용이하게 생성시킨다.
- [0038] 이는 저점도 수지로서 옥세탄을 유지시키고, 보다 고점도의 수지/강성제 조합을 변화함으로써 구체화된다.
- [0039] 저점도 수지 (구성성분 A)
- [0040] 구성성분 A의 가능한 성분은 하나 이상의
- [0041] A1) 옥세탄,
- [0042] A2) 임의로 분자량이 200 미만인 보다 적은 양의 지방족 글리시딜 에폭시드, 예를 들어 1,4-디글리시딜 부탄 디올 및 에폭시hex산과 함께, 시클로지방족 에폭시류 (예를 들어 4-비닐-1-시클로hex센 디에폭시드, 4-비닐-1,2-시클로hex센 1,2-에폭시드 및 시라큐어(Cyracure) UVR6100),
- [0043] A3) 테트라히드로푸란 (예를 들어 2-히드록시에틸-테트라히드로푸란) 또는 헥사히드로피란 및
- [0044] A4) 임의로 이관능성 아크릴레이트 (예를 들어 부탄-디올-디아크릴레이트, hex산-디올-디아크릴레이트, 네오펜틸-디올-디아크릴레이트)와 함께 일관능성 아크릴레이트이다.
- [0045] 이러한 성분들은 본 발명에서 보다 상세하게 기재될 것이다:
- [0046] 옥세탄 (구성성분 A1)
- [0047] 본 발명의 옥세탄 화합물은 양이온성 광-개시제의 존재하에 빛으로부터의 방사에 의해 중합되거나 가교될 수 있는 하나 이상의 옥세탄 고리를 갖는 화합물이다.
- [0048] 옥세탄 화합물은 하나 이상의 옥세탄 고리를 함유할 수 있으나, 바람직하게는 단지 하나의 옥세탄 고리를 함유한다.
- [0049] 바람직하게는, 옥세탄 화합물은 하기 화학식 (I)의 구조를 갖는다.

**화학식 I**



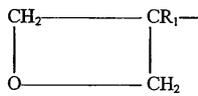
- [0050] 상기 식 중,
- [0051] X는 산소이고,
- [0052] R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 기, 예를 들어 C<sub>1-10</sub> 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 2-에틸-hex실; 할로젠-치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬; 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 예를 들어 페닐

기, 나프틸 기; 또는 헤테로시클릭 기, 예를 들어 푸릴 기 또는 티에닐 기를 나타내고,

[0054] R<sub>2</sub>는 수소 원자, 또는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 기, 예를 들어 하나 이상의 할라이드, C<sub>1-10</sub> 알콕시 또는 C<sub>1-10</sub> 알콕시실릴알콕시로 임의 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬 기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 트리에톡시실릴프로폭시에틸; C<sub>2-10</sub> 알케닐 기, 예를 들어 1-프로페닐, 2-프로페닐 등; 하나 이상의 할라이드, 알킬 또는 알콕시로 임의 치환된 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 예를 들어 페닐, 플루오로페닐 또는 나프틸; 하나 이상의 할라이드, 알킬 또는 알콕시로 임의 치환된 7 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬, 예를 들어 벤질, 플루오로벤질, 메톡시벤질, 페닐에틸 등; 기타 방향족 기, 예를 들어 아릴옥시알킬 기; C<sub>2-6</sub> 알킬카르보닐; C<sub>2-6</sub> 알콕시카르보닐 기를 나타내거나;

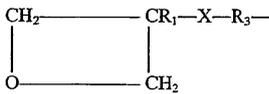
[0055] 또는 R<sub>2</sub>는 하기 화학식 (II) 또는 (III)의 기를 나타낼 수 있다.

**화학식 II**



[0056]

**화학식 III**



[0057]

[0058] 상기 식 중,

[0059] X 및 R<sub>1</sub>은 상기 정의한 바와 같고,

[0060] R<sub>3</sub>은 하나 이상의 할라이드, 알킬 또는 알콕시 기로 임의 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬렌, 또는 페닐, 알킬페닐 또는 알킬페닐알킬 기를 나타낸다.

[0061] 옥세탄의 구체적인 예는 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-페녹시메틸옥세탄, 비스((1-에틸(3-옥세타닐))메틸)에테르, 3-에틸-3-((2-에틸헥실옥시)메틸)옥세탄 및 3-에틸-((트리에톡시실릴프로폭시)메틸)옥세탄, 3-(메트)-알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시-[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]-벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸]페닐 에테르, 이소부톡시메틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-에틸헥실(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸디에틸렌 글리콜(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타디엔(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라히드로푸르푸릴(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시에틸(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 2-히드록시프로필(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르이다.

[0062] 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄이 매우 낮은 점도를 갖기 때문에 특히 바람직하고, 다양한 보다 고점도의 반응성 수지와 상용성이며, 예를 들어 아크릴계 및 시클로지방족 에폭시 수지보다 더 느리게 반응한다.

[0063] 시클로지방족 에폭시드 (구성성분 A2)

[0064] 시클로지방족 에폭시드는 에폭시드 기가, 예를 들어, 2,3-에폭시시클로펜틸 또는 3,4-에폭시시클로헥실 고리를 함유하는 알리시클릭 또는 헤테로시클릭 고리계의 부분을 형성하는 화합물이다. 상기 시클로지방족 에폭시드 화합물의 예로는, 4-비닐-1-시클로헥센 디에폭시드, 4-비닐-1,2-시클로헥센 1,2-에폭시드, 시라큐어 UVR6100 (시판되는 시클로지방족 에폭시드 혼합물), 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄 디글리시딜 에테르, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥실메틸 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)헥산디옥사이드, 디(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)헥산디옥사이드, 에틸렌-비스(3,4-에폭시시클로헥산)-카르복실레이트, 에탄다이올 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 비닐시클로헥센 디옥시드, 디시클로펜타

디엔 디에폭시드 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-1,3-디옥산이 포함된다.

- [0065] 구성성분 A2는 분자량이 200 미만인 지방족 글리시딜 에폭시드를 보다 적은 양 (즉, 50 중량% 미만)으로 임의로 함유할 수 있다.
- [0066] 테트라히드로푸란 또는 헥사히드로피란 (구성성분 A3)
- [0067] 이들은 용매로서 양호하고, 예를 들어, 에폭시 또는 옥세탄보다 고리 개방이 느린 5 또는 6원 포화 고리 함유 화합물이다. 그 예로는 2-히드록시에틸-테트라히드로푸란 또는 헥사히드로피란이 있다. 고리가 개방되면, 이들 화합물은 완전 경화 물질에 가요성 및 인성을 제공한다.
- [0068] 임의로 이관능성 (메트)아크릴레이트와 함께인 일관능성 (메트)아크릴레이트 (구성성분 A4)
- [0069] 광중합가능한 아크릴계 단량체의 대표적인 예로는 히드록시알킬 아크릴레이트, 예를 들어 2-히드록시에틸 아크릴레이트 및 2-히드록시부틸 아크릴레이트; 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 메톡시테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜의 모노- 또는 디아크릴레이트; 아크릴아미드, 예를 들어 N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸롤아크릴아미드 등; 아미노알킬 아크릴레이트, 예를 들어 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 등; 페녹시 아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀의 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 부가물의 아크릴레이트 등; 글리시딜에테르, 예를 들어 글리세린 디글리시딜에테르의 아크릴레이트; 및 멜라민 아크릴레이트, 및(또는) 상기 아크릴레이트들에 상응하는 메타크릴레이트 등이 있다.
- [0070] 디아크릴레이트는 저점도 수지 (A4)와 같은 모노-아크릴계 화합물과 함께 사용될 수 있다. 이들이 존재하는 경우, 디(메트)아크릴레이트가 모노- 및 디-(메트)아크릴레이트의 50 중량% 미만을 구성하는 것이 바람직하다.
- [0071] 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 ("디(메트)아크릴레이트"로도 나타냄)의 적합한 예로는 시클로지방족 또는 방향족 디올, 예를 들어 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-시클로헥실)프로판, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비-페닐, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 에폭실화 또는 프로폭실화 비스페놀 A, 에폭실화 또는 프로폭실화 비스페놀 F, 또는 에폭실화 또는 프로폭실화 비스페놀 S의 디(메트)아크릴레이트가 있다. 상기 종류의 디(메트)아크릴레이트는 공지되어 있고, 일부는 시판된다.
- [0072] 바람직한 디(메트)아크릴레이트로는 지방족 디올, 예를 들어 알킬 디올의 디(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 부탄-디올-디아크릴레이트, 헥산-디올-디아크릴레이트, 네오펜틸-디올-디아크릴레이트)가 있다.
- [0073] 저점도 수지는 조성물이 경화될 때 중합체 쇄 내로 혼입되어, 경화가 완결된 후에, 유의한 양의 수지가 잔류하지 않도록 한다. 저점도 수지는 보다 고점도의 수지의 쇄 내로 혼입될 수 있거나, 그 자체와 또는 다른 수지와 중합될 수 있다.
- [0074] 보다 고점도의 수지 (구성성분 B)
- [0075] 보다 고점도의 수지는 일반적으로 침착된 조성물 성질의 본질을 결정할 것이고, 하기로부터 선택된다.
- [0076] B1) 에폭시 수지 및 바람직하게는 빠르게 반응하는 에폭시 수지, 예를 들어 시클로지방족 에폭시 수지, 예를 들어 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트 또는 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트. 기타 에폭시 (예를 들어 비스페놀-A 에폭시, 에폭시 노볼락 또는 에폭시 관능화 폴리테트라히드로푸란 및 에폭시화 폴리부타디엔)도 또한 사용될 수 있다. 시클로지방족 에폭시 수지가 에폭시 수지 구성성분 B1의 50 중량% 초과를 형성하는 것이 바람직하다.
- [0077] B2) 반응성 옥세탄 고리를 함유한 화합물 (예를 들어, 3,3'-[1,4-페닐렌-비스(메틸렌옥시메틸렌)]-비스(3-에틸 옥세탄), 및 보다 고급 올리고머성 옥세탄).
- [0078] B3) 다관능성 아크릴레이트 (예를 들어, 다관능성 우레탄 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 디올, 폴리카르보네이트-디 또는 다중 아크릴레이트).
- [0079] 일부의 보다 고점도의 수지, 예를 들어 에폭시화 부타디엔은 또한 강성체로서도 작용할 것이고, 이러한 경우, 동일한 물질이 보다 고점도의 수지 (구성성분 B) 및 강성체 (구성성분 C)로서의 두가지 역할로 작용할 수 있으므로, 상기 수지 및 강성체로서 상이한 구성성분을 제공할 필요가 없다.
- [0080] 이러한 성분들은 본 발명에서 보다 상세하게 기재될 것이다.
- [0081] 라디칼-중합가능한 유기 물질의 구체적인 예로는 열적으로 중합한 화합물을 포함하나 이에 제한되지는 않으며, 열-민감성 중합 개시제에는 일본 특허 공개 제49613/1982호 및 제37004/1983호에 개시된 지방족 오늄 염이 포함

된다.

- [0082] 에폭시 수지 (구성성분 B1)
- [0083] 에폭시 수지 (구성성분 B1)는 신속하게는 폴리글리시딜 화합물 또는 시클로지방족 폴리에폭시드 또는 에폭시 크레졸 노볼락 또는 에폭시 페놀 노볼락 화합물 및 분자 내에 평균 하나 이상의 에폭시드 기 (옥시란 고리)를 보유하는 것일 수 있다. 상기 수지는 지방족, 방향족, 시클로지방족, 아르지방족 또는 헤테로시클릭 구조를 가질 수 있기 때문에; 이들이 측 기로서 에폭시드 기를 함유하거나, 이들 기들이 알리시클릭 또는 헤테로시클릭 고리계의 일부를 형성한다. 이러한 유형의 에폭시 수지는 일반적인 명칭으로 공지되고 시판된다.
- [0084] 폴리글리시딜 에스테르 및 폴리( $\beta$ -메틸글리시딜)에스테르는 적합한 에폭시 수지의 한 예이다. 상기 폴리글리시딜 에스테르는 분자 내에 카르복실기가 2개 이상인 화합물을 에피클로로히드린 또는 글리세롤 디클로로히드린 또는  $\beta$ -메틸에피클로로히드린과 반응시킴으로 얻어질 수 있다. 상기 반응은 염기 존재하에 신속하게 수행된다. 이러한 경우, 분자 내에 카르복실기가 2개 이상인 화합물은, 예를 들어, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 또는 이량체화 또는 삼량체화 리놀산과 같은 지방족 폴리카르복실산일 수 있다. 그러나, 마찬가지로, 시클로지방족 폴리카르복실산, 예를 들어 테트라히드로프탈산, 4-메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산을 사용하는 것도 또한 가능하다. 또한, 방향족 폴리카르복실산, 예를 들어, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산 또는 피로멜리트산을 사용하는 것이 가능하고, 또는 그밖에도, 예를 들어 트리멜리트산 및 폴리올, 예를 들어 글리세롤 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판의 카르복실-말단 부가물을 사용할 수 있다.
- [0085] 폴리글리시딜에테르 또는 폴리( $\beta$ -메틸글리시딜)에테르가 마찬가지로 사용될 수 있다. 상기 폴리글리시딜 에테르는 알칼리 조건 하에 또는 산성 촉매 존재하에 유리 알콜성 히드록실기 및(또는) 페놀성 히드록실기가 2개 이상인 화합물을 적합하게는 치환 에피클로로히드린과 반응시킨 다음 알칼리로 처리하여 얻을 수 있다. 상기 유형의 에테르는, 예를 들어, 아크릴성 알콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 프로판-1,2-디올, 또는 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 비스트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨로부터 및 폴리에피클로로히드린으로부터 유래된다. 그러나, 적합한 글리시딜 에테르는 또한 시클로지방족 알콜, 예를 들어 1,3- 또는 1,4-디히드록시시클로헥산, 비스(4-히드록시시클로-헥실)메탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 또는 1,1-비스(히드록시메틸)시클로헥스-3-엔으로부터 얻을 수 있거나, 이들은 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같이 방향족 고리를 보유한다.
- [0086] 특히 중요한 대표적인 폴리글리시딜 에테르 또는 폴리( $\beta$ -메틸글리시딜)에테르는 페놀; 모노시클릭 페놀, 예를 들어 레소르시놀 또는 히드로퀴논, 또는 폴리시클릭 페놀, 예를 들어 비스(4-히드록시페닐)메탄 (비스페놀 F), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 또는 산성 조건하에 얻어지는, 페놀 또는 크레졸과 페놀 노볼락 및 크레졸 노볼락과 같은 포름알데히드의 축합 생성물을 기재로 한다. 이러한 화합물이 본 발명을 위한 에폭시 수지로서 특히 바람직하며, 특히 비스페놀 A 및 비스페놀 F를 기재로 하는 디글리시딜에테르, 및 그의 혼합물이 바람직하다.
- [0087] 폴리(N-글리시딜) 화합물은 마찬가지로 본 발명의 목적에 적합하고, 예를 들어, 2개 이상의 아민 수소 원자를 함유하는 아민과 에피클로로히드린과의 반응 생성물을 탈염산화시켜 얻어질 수 있다. 이러한 아민은, 예를 들어, n-부틸아민, 아닐린, 톨루이딘, m-크실렌디아민, 비스(4-아미노페닐)메탄 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄일 수 있다. 그러나, 폴리(N-글리시딜) 화합물의 다른 예로는 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아와 같은 시클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 5,5-디메틸히단토인과 같은 히단토인의 N,N'-디글리시딜 유도체가 포함된다.
- [0088] 폴리(S-글리시딜) 화합물은 또한 본 발명에서 양이온성 경화 수지로서 적합하고, 그 예로는 디티올, 예를 들어 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르로부터 유래된 디-S-글리시딜 유도체가 있다.
- [0089] 에폭시드 기가 알리시클릭 또는 헤테로시클릭 고리계의 일부를 형성하는 에폭시드 화합물의 예로는 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄 디글리시딜 에테르, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥실메틸 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복실레이트, 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)헥산디오에이트, 디(3,4-에폭시-6-메틸시클

로헥실메틸)헥산디오에이트, 에틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산-카르복실레이트, 에탄디올 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 비닐시클로헥센 디옥시드, 디시클로펜타디엔 디에폭시드 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-1,3-디옥산이 포함된다.

[0090] 그러나, 1,2-에폭시드 기가 상이한 헤테로원자 또는 관능성 기에 부착된 에폭시 수지를 사용하는 것도 또한 가능하다. 이러한 화합물의 예로는 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산의 글리시딜에테르/글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 또는 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판이 포함된다.

[0091] 에폭시 수지의 바람직한 예로는 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트, 또는 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트, 에폭시화 폴리부타디엔이 있다. 기타 에폭시로는, 예를 들어 비스페놀-A 에폭시, 에폭시 노블락 또는 에폭시 관능화 폴리테트라히드로푸란이 사용될 수 있다.

[0092] 반응성 옥세탄 고리를 함유하는 화합물 (구성성분 B2)

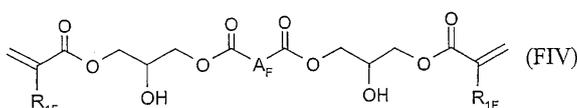
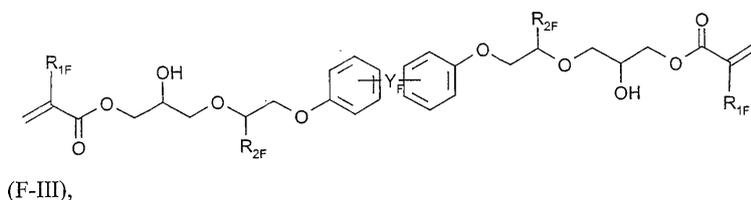
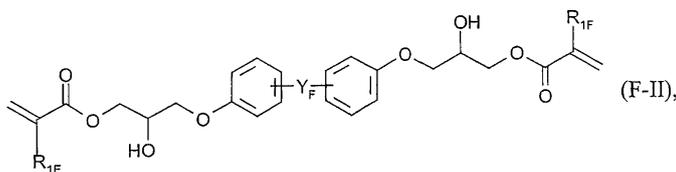
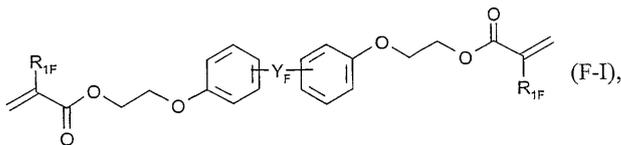
[0093] 이러한 화합물은 본질적으로 이들이 구성성분 A1)보다 더 높은 분자량의 것인 경우를 제외하고는 구성성분 A1) 및 화학식 (I)에 대하여 상기 정의된 바와 같다. 적합한 예로는 3,3'-[1,4-페닐렌-비스(메틸렌옥시메틸렌)]-비스(3-에틸옥세탄), 및 고급 올리고머성 옥세탄 및 트리메틸렌 옥시드가 있다.

[0094] 다관능성 (메트)아크릴레이트 (구성성분 B3)

[0095] 임의의 유리 라디칼적 경화성 구성성분은 바람직하게는 하나 이상의 고체 또는 액체 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 2-, 3-, 4- 또는 5관능성 단량체성 또는 올리고머성 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트인 것을 포함한다. 상기 화합물은 분자량이 200 내지 500인 것이 바람직하다.

[0096] 적합한 지방족 폴리(메트)아크릴레이트의 예로는 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤 또는 1,1,1-트리메틸올프로판의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 에폭시화 또는 프로폭시화 글리세롤 또는 1,1,1-트리메틸올프로판, 및 트리에폭시드 화합물, 예를 들어 상기 트리올의 트리글리시딜 에테르를 (메트)아크릴산과 반응시킴으로써 얻어지는 히드록실-함유 트리(메트)아크릴레이트가 있다. 또한, 예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비스트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노히드록시트리아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트, 또는 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트를 사용하는 것이 가능하다.

[0097] 사용할 수 있는 기타 디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 (F-I), (F-II), (F-III) 또는 (F-IV)의 화합물이다.



[0098]

[0099] 상기 식 중,

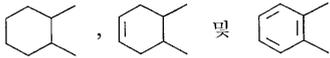
[0100] R<sub>1F</sub>는 수소 원자 또는 메틸이고,

[0101] Y<sub>F</sub>는 직접 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬렌, -S-, -O-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-이고,

[0102] R<sub>2F</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬 기, 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬 기, 히드록실기 또는 할로겐 원자로 치환 또는 비치환되는 페닐이거나, 화학식 -CH<sub>2</sub>-OR<sub>3F</sub>의 라디칼이며, 여기서,

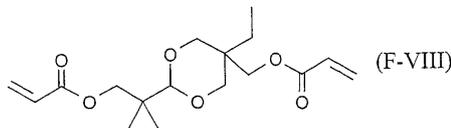
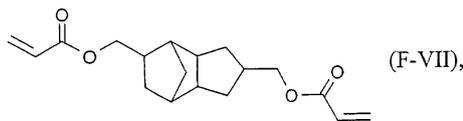
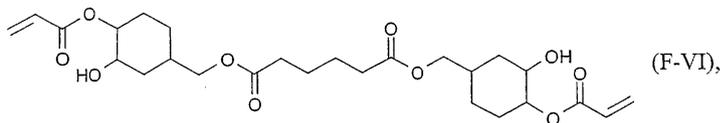
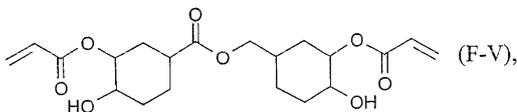
[0103] R<sub>3F</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 기 또는 페닐 기이고,

[0104] A<sub>F</sub>는 하기 화학식으로부터 선택되는 라디칼이다.



[0105]

[0106] 가능한 디(메트)아크릴레이트의 추가 예로는 화학식 (F-V), (F-VI), (F-VII) 및 (F-VIII)의 화합물이 있다.



[0107]

[0108] 화학식 (F-I) 내지 (F-VIII)의 이러한 화합물은 공지되어 있고, 일부는 시판된다. 이들의 제법은 또한 제EP-A-0 646 580호에 기재되어 있다.

[0109] 추가로, 예를 들어, 다관능성 우레탄 아크릴레이트 또는 우레탄 메타크릴레이트를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 우레탄 (메트)아크릴레이트는 당업자에게 공지되어 있고, 공지된 방식으로, 예를 들어, 히드록실-말단 폴리우레탄을 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시킴으로써, 또는 이소시아네이트-말단 예비중합체를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응시킴으로써 우레탄(메트)아크릴레이트를 얻음으로 제조될 수 있다. 이러한 물질은 또한 강성제로서도 작용한다.

[0110] 적합한 방향족 트리(메트)아크릴레이트의 예로는 3가 페놀의 트리글리시딜에테르 및 3개의 히드록실기를 함유하는 페놀 또는 크레졸 노볼락과 (메트)아크릴산과의 반응 생성물이 있다.

[0111] 본원에서 사용되는 (메트)아크릴레이트는 공지된 화합물이고, 일부는 SR<sup>(R)</sup> 295, SR<sup>(R)</sup> 350, SR<sup>(R)</sup> 351, SR<sup>(R)</sup> 367, SR<sup>(R)</sup> 399, SR<sup>(R)</sup> 444, SR<sup>(R)</sup> 454 또는 SR<sup>(R)</sup> 9041과 같은 생성물 명칭으로, 예를 들어 사르토머(SARTOMER)사로부터 시판된다. 이러한 다관능성 단량체의 시판되는 생성물의 다른 예로는 카야라드(KAYARAD) R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-21, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, R-011, R-300, R-205 (니폰 카야쿠 코., 엘티디.(Nippon Kayaku Co., Ltd.)), 아로닉스(Aronix) M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (토아고세이 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Toagosei Chemical Industry Co, Ltd.)), 라이트(Light) 아크릴레이트 BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (쿄에이사 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Kyoieisha Chemical

Industry Co., Ltd.)), 뉴 프론티어(New Frontier) BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (다이치 고교 세이야꾸 코., 엘티디.(Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)), ASF-400 (니폰 스틸 케미칼 코.(Nippon Steel Chemical Co.)), 리폭시(Ripoxy) SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (쇼와 하이폴리머 코., 엘티디.(Showa Highpolymer Co., Ltd.)), NK 에스테르 A-BPE-4 (신-나카무라 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.)), SA-1002 (미쯔비시 케미칼 코., 엘티디.(Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)), 비스코트(Viscoat)-195, 보스코트(Voscoat)-230, 비스코트-260, 비스코트-310, 비스코트-214HP, 비스코트-295, 비스코트-300, 비스코트-360, 비스코트-GPT, 비스코트-400, 비스코트-700, 비스코트-540, 비스코트-3000, 비스코트-3700 (오쓰까 오르가닉 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.))가 있다.

[0112] 강성제 (구성성분 C)

[0113] 본 발명에 따른 조성물은 또한 바람직하게는 관능화 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리카프로락톤), 폴리에테르 (예를 들어, 폴리에테트라히드로푸란), 폴리우레탄 및 폴리부타디엔과 같이 2개 이상의 관능기를 갖는 관능화 중합체 또는 올리고머인 강성제를 함유한다. 관능기는 조성물의 구성성분 A 및(또는) B와 반응할 기, 예를 들어 히드록시, 에폭시 또는 아크릴 기에 의해 제공된다. 강성제의 관능성이 2 이상인 경우, 반응성 기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0114] 상기 언급한 바와 같이, 일부 강성제는 또한 보다 고점도의 수지 (구성성분 B)로서 작용할 것이고, 이러한 경우에는 별도의 강성제를 제공할 필요가 없다.

[0115] 상기 강성제는 히드록시 말단 폴리에테르, 예를 들어 폴리에테트라히드로푸란 디올, 및 분자량이 약 250 내지 약 4000인 폴리올 (이들은 제US 5476748호, 제6413697호, 제US 6379866호, 제US 5629133호 및 제US 5972563에 기재되어 있음) 또는 실록산/폴리에틸렌 옥시드 공중합체 (예를 들어, 제US 5629133호 참조)일 수 있다.

[0116] 폴리올 혼합물은 양이온적으로 중합된 조성물로부터 부서지기 쉽지 않고 유연한 완전 경화된 물질을 달성하는데 바람직하다. 이러한 폴리올 혼합물의 예는 제US 5340900호에 기재되어 있으며, 히드록시 기가 3 내지 8개인 폴리올을 포함하고, 히드록시 기가 2 내지 3개인 폴리에테르 폴리올과 혼합된다.

[0117] 특히 유용한 폴리올은 폴리카프로락톤을 기재로 하는 것 (즉, 이것의 관능화 형태), 예를 들어 CAPA 2054, 3031, 301, 3050, 3091이다.

[0118] 에폭시 또는 아크릴성 관능화 올리고머 또는 저분자량 중합체는 또한 유리하게는 반응성 개질제로서 유용하다. 예를 들어, 에폭시화 부타디엔, 폴리(이소프로폭실화)글리세롤의 트리글리시딜에테르 (제US 6413697호 참조) 및 아크릴화 폴리카르보네이트가 있다.

[0119] 우레탄 강성제의 예로는 히드록시 또는 (메트)아크릴 관능화 우레탄이 포함된다. 이러한 우레탄 (메트)아크릴레이트는 당업자에게 공지되어 있고, 공지된 방식으로, 예를 들어, 히드록실-말단 폴리우레탄을 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시킴으로써, 또는 이소시아네이트-말단 예비중합체를 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응시킴으로써 우레탄 (메트)아크릴레이트를 얻음으로 제조될 수 있다.

[0120] 이러한 관능화 강성제는 저점도 및 보다 고점도의 수지를 포함하는 적절한 수지 혼합물과 함께 사용될 수 있다. 예를 들어:

[0121] (1) 양이온계에 대하여, 폴리올 또는 시클로지방족 관능화 강성제 (예를 들어 폴리카프로락톤 또는 폴리(테트라히드로푸란))를 옥세탄과 시클로지방족 수지 혼합물에 첨가한다.

[0122] (2) 양이온성 및 라디칼 경화 메커니즘을 비롯한 혼성계에 대해서는, 적합한 강성제, 예를 들어 히드록시, 에폭시 또는 아크릴레이트 관능화 폴리카프로락톤, 폴리에테트라히드로푸란 및 폴리카르보네이트를 첨가할 수 있다.

[0123] 개시제 (구성성분 D)

[0124] 방사에 노출시켜 수지의 중합을 개시하는 적합한 양이온성 광 개시제가 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 광 개시제는 당업계에 잘 공지되어 있고, 일반적으로 광 노출시 루이스산(Lewis acid)을 방출하는 오늄 염이다. 방사에 노출되었을 때, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 및 헥사클로로안티모네이트를 방출하는 개시제가 특히 바람직하다.

[0125] 양이온성 광-개시제의 시판되는 생성물의 바람직한 예로는 UVI-6950, UVI-6970 (비스[4-(디(2-히드록시에틸)페닐)술포니오]-페닐술포드), UVI-6974 (비스[4-(디페닐술포니오)-페닐]술포드)비스헥사플루오로-안티모네이트, UVI-

6990 (UVI-6974의 헥사플루오로포스페이트 염) (유니온 카르비드 코프(Union Carbide Corp)에서 제조), 아데카옵토머(Adekaoptomer) SP-151, SP-170 (비스[4-(디(4-(2-히드록시에틸)페닐)술포니오)-페닐술포드], SP-171 (아사히 덴카 코고 코., 엘티디.(Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.)에서 제조), 이르가큐어(Irgacure) 261 (에타<sup>5</sup>-2,4-(시클로펜타디엔-1-일)-[(1,2,3,4,5,6-에타)-(1-메틸에틸)벤젠]-철 (1+)-헥사플루오로포스페이트(1-)) (시바 가이거(Ciba Geigy)에서 제조), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (니폰 소다 코., 엘티디(Nippon Soda Co., Ltd.)에서 제조), CD-1010, CD-1011, CD-1012 (4-(2-히드록시테트라-데카닐옥시)-디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 (사르토머 코., 엘티디.에서 제작), DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103 ((4-히드록시나프틸)-디메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트), TPS-102 (트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트), TPS-103 (트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트), MDS-103 (4-메톡시페닐-디페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트), MPI-103 (4-메톡시페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트), BBI-101 (비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트), BBI-102 (비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄헥사플루오로-포스페이트), BBI-103 (비스(4-tert-페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트) (미도리 케미칼 코., 엘티디.(Midori Chemical Co., Ltd.)에서 제조), 및 데가큐어(Degacure) K126 (비스[4-(디페닐술포니오)-페닐]술포드 비스헥사플루오로포스페이트) (테구사 엘티디.(Degussa Ltd.)에서 제조)이 있다. 이들 중, UVI-6970, UVI-6974, 아데카옵토머 SP-170, SP-171, CD-1012, MPI-103이 특히 바람직하다. 그러나, 본 발명은 상기 예에만 제한되지는 않는다.

[0126] 적절하다면, 개시제 시스템은 라디칼과 양이온성 개시제의 조합이다. 종래 라디칼 광개시제로는, 예를 들어, 아세토페논, 아세토페논 벤질 케탈, 안트라퀴논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 카르바졸, 크산톤, 4-클로로벤조-페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,1-디메톡시데옥시벤조인, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 티옥사네톤 화합물, 2-메틸-1-4-(메틸티오)페닐-2-포르폴리노-프로판-2-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-포르폴리노페닐)-부탄-1-온, 트리페닐아민, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리-메틸헨틸-포스핀 옥시드, 벤질 디메틸 케탈, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 플루오레논, 플루오렌, 벤조알데히드, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 프로필 에테르, 벤조페논, 미클러(Michler) 케톤, 3-메틸아세토페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸 퍼옥시카르보닐)벤조페논 (BTTB), 및 BTTB과 크산텐의 배합 조성물, 티오크산텐, 쿠마린, 케토쿠마린 또는 다른 착색 물질 감광제를 사용할 수 있다. 이들 중, 벤질 디메틸 케탈, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥시드 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-포르폴리노페닐)-부탄-1-온이 바람직하다.

[0127] 억제제/안정화제 (구성성분 E)

[0128] 억제제/안정화제는 분출 기구의 저장기에서 실온 또는 승온하에 유지되는 경우의 수지 조성물이 경화되는 것을 방지한다. 억제제/안정화제의 양은 목적을 달성하기에 충분하지만 분출 후 광경화를 유의하게 지연하거나 억제하지 않는 양이어야 한다. 일반적으로, 억제제/안정화제의 양은 조성물의 0.02 내지 0.5 중량%이다.

[0129] 양이온성 광 개시제에 대해 적합한 억제제/안정화제는 조성물에 포함되어, 특히 분출 전에 조성물을 유지하는 저장기에서, 저장기에서의 점도를 증가시키는 경화의 조기 개시를 방지할 수 있다. 양이온성 중합을 위한 이러한 억제제는, 예를 들어, 벤질-N,N'-디메틸아민 (BDMA) 및 제US 6350403호에 기재된 바와 같은 기타 안정화제와 같이 당업계에서 공지되어 있다.

[0130] 분출가능한 조성물의 부분이 라디칼적으로 경화되는 경우, 라디칼 경화성 수지용 안정화제는 잘 공지되어 있고, 아크릴레이트용으로, 예를 들어 히드로퀴논이 포함될 수 있다.

[0131] 중요하게는, 전체 조성물용 안정화제가 존재하여 압전(piezo) 프린트 헤드의 장기간 부식을 방지할 수 있다.

[0132] 부가 성분

[0133] 필요하다면, 본 발명에 따른 수지 조성물은, 본 발명의 효과에 악영향을 미치지 않는 한, 다른 물질을 적합한 양으로 함유할 수 있다. 상기 물질의 예로는 상기 양이온 중합가능한 유기 물질 이외의 라디칼-중합가능한 유기 물질; 열-민감성 중합 개시제; 수지를 위한 다양한 첨가제, 예를 들어 안료 및 염료와 같은 착색제, 소포제, 균염제, 증점제, 난연제 및 향산화제; 충전제, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 유리 분말, 세라믹 분말, 금속 분말 및 개질제 수지가 포함된다.

[0134] 본 발명에 따른 수지 조성물에 사용되는 충전제는 양이온성 및 라디칼 중합을 방해하지 않는 요건을 만족시켜야만 하고, 상기 충전 조성물은 분출 방법에 적합하도록 상대적으로 저점도를 갖는다. 이러한 충전제는 목적하는 성능에 따라 단독으로 또는 이들의 2개 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 충전제는

중성, 산성 또는 염기성일 수 있다.

- [0135] 충전제 물질은 임의로는 다양한 화합물-커플링제로 표면 처리될 수 있다. 커플링제의 예로는 메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란, 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시 실란, 감마-글리시독시 프로필 트리메톡시 실란 및 메틸 트리에톡시 실란이 포함된다. 가장 바람직한 커플링제는 오시 케미칼스 코프(Osi Chemicals Corp.) 및 다른 화학물질 공급체로부터 시판된다.
- [0136] 상기 조성물은 또한 소량의 저분자량 경화성 화합물 ( $mw < 200$ 이고 일반적으로  $< 100$ )을 함유하여 저점도 수지와 공동희석제로 작용할 수 있고, 조성물의 점도를 감소시킬 수 있으며; 적합한 화합물은 비닐에테르 (예를 들어, 1,4-시클로헥산 디메탄올 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 또는 헥산-1,6-디올 디비닐에테르)이다. 비닐에테르 희석제가 보다 고점도의 수지보다 더 빠르게 반응하기 때문에, 이들을 저점도 수지로서 사용하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 이들은 비산 중 경화를 제공하는데 유용한 기능을 수행할 수 있고, 반면 액적은 비산 중에 부분적으로 경화되므로, 표적에 충돌될 때 이들이 과도하게 유포되지 않도록 한다. 과도한 유포는 선명도의 상실 및 불량한 내성을 유도한다. 원래, 임의의 비산 경화에서는, 분출 노즐(들)을 경화 광으로부터 차폐함으로써 노즐 내에서의 임의의 경화로 인해 차단물이 발생할 수 있는 것을 방지할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 제2 측면에 따라,
- [0138] 25 내지 80%      하나 이상의 저점도 반응성 수지 (구성성분 A);
- [0139] 2 내지 60%      하나 이상의 보다 고점도의 수지 (구성성분 B);
- [0140] 2 내지 25%      강성제 (구성성분 C);
- [0141] 0 내지 10%      경화성 공동희석제, 예를 들어 비닐 에테르 수지;
- [0142] 0.1 내지 10%    개시제 (구성성분 D);
- [0143] 0.02 내지 0.5%    안정화제 (구성성분 E);
- [0144] 0 내지 25%      첨가제, 예를 들어 염료, 안료, 충전제 및 기타 표준 첨가제
- [0145] 를 (중량%로) 포함하는 분출가능한 조성물이 제공된다.
- [0146] 하기의 양이 바람직하다:
- [0147] (a) 하나 이상의 저점도 반응성 수지 (구성성분 A)는 25 내지 60%, 예를 들어 30 내지 40%이고;
- [0148] (b) 하나 이상의 보다 고점도의 수지 (구성성분 B)는 25 내지 55%, 예를 들어 40 내지 50%이고;
- [0149] (c) 강성제 (구성성분 C)는 5 내지 25%, 예를 들어 10 내지 20%이다.
- [0150] 보다 고점도의 수지의 분자량은 저점도 수지의 분자량의 1.5배 이상 (더욱 바람직하게는 2배 이상)인 것이 바람직하다.
- [0151] 바람직한 시스템은 저점도 수지로서 옥세탄 및 보다 고점도의 수지로서 이관능성 시클로방향족 에폭시 수지이다. 이 경우에, 히드록시 또는 에폭시 관능화된 강성제, 특히 히드록시 관능화된 폴리카프로락톤이 유용하다.
- [0152] 본 발명의 추가의 측면에 따라, 상기 기재된 조성물의 연속적인 액적을 침착시키는 단계 및 액적을 방사하여 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 (이 때, 액적을 예를 들어 CAD 파일과 같은 컴퓨터 파일에 저장되어 있는 바와 같은 원하는 형상에 따라 침착시킴), 상기 기재된 바와 같은 조성물의 분출 침착 방법이 제공된다.
- [0153] 모든 조성물에게 공통적인 저점도 수지를 유지하고 조성물 사이에서 보다 고점도의 수지의 조성을 변화시키는 것이 가능하므로, 시스템은 2종 이상의 상이한 조성물을 분출함으로써 경화된 침착물의 미세성질을 변화시키기에 적합하다. 저점도 수지가 공통적이므로, 서로 인접하여 위치하는 (상이한 침착층에서 나란히 또는 위아래로 위치함) 상이한 조성물의 액적은 상기 기재한 바와 같이 함께 "스티치"될 것이다.
- [0154] 조성물을 임의의 기재, 예를 들어 종이, 직물, 금속 분말, 페이스트 또는 그 자체의 이전 층에 침착시킬 수 있는데, 이렇게 이전 층에 침착시키는 것은 3차원 물체를 구성하는 유용한 방법이다.
- [0155] 별법으로, 경화성 분말로 제조된 베드에 본 발명의 조성물을 침착시키는 것이 가능하다. 경화성 조성물을 분말

베드에 분출 침착시키는 방법의 세부사항은 제W002/064354호에 기재되어 있다. 본질적으로, 상기 방법은 기재에 얇은 분말 층을 유포하고, 분말 베드의 원하는 영역에 조성물을 분출 침착시키는 것을 포함한다. 분출된 조성물이 분말을 적신 영역이 경화되는 동안, 분말 베드의 다른 영역은 경화되지 않고 남아있다. 추가의 분말 층을 제1 층의 최상부에 위치시키고 방법을 반복하여 3차원 물체를 구성할 수 있다. 분출 침착 후에 각각의 층을 경화시킬 수 있다. 물체를 구성한 후에 경화되지 않은 임의의 분말을 제거한다.

[0156] 침착물은 침착 즉시 방사시키는 것이 바람직하다. 경화되지 않은 분말을 제거한 후 전체 물체에 대해 최종 열 및(또는) 방사 경화를 제공할 수 있다. 전형적인 경화 조건은 80°C에서 30분 및(또는) 홍수(flood) 경화 시스템, 예를 들어 입체석판술에 통상적으로 사용되는 경화 후 기구(Post Curing Apparatus)에서의 방사 노출일 수 있다.

**실시예**

[0160] 이제 본 발명의 다양한 조성물을 단지 예시로써 기재할 것이다.

[0161] 실시예에서 사용한 원료의 세부사항을 표 1에 기재한다.

**표 1**

원료	공급원	기재
구성성분 A		
적점도 수지		
시라큐어(Cyracure) UVR 6000	유니온 카바이드 (Union Carbide)	3-에틸-3-(히드록시메틸)옥세탄
이소보르닐 아크릴레이트	크레이 밸리(Cray Valley)	
게노머(Genomer) 1234	란(Rahn)	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트*
SR306	크레이 밸리	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트*
SR238	크레이 밸리	1,6-헥산디올 디아크릴레이트*
CD 581	사르토머(Sartomer)	알콕시화 시클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트*
구성성분 B		
반응성 고점도 수지		
유바큐어(Uvacure) 1500	UCB	3,4-에폭시 시클로헥실 메틸-3,4-에폭시 시클로헥실 카르복실레이트
SR399	크레이 밸리	오관능성 히드록시아크릴레이트
악틸란(Actilane) 251	아크로스(Akros)	삼관능성 우레탄 아크릴레이트
게노머 1234	란	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트
UVR6105	유니온 카바이드	3,4-에폭시 시클로헥실 메틸-3,4-에폭시 시클로헥실 카르복실레이트
SR454	크레이 밸리	에폭시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트
SR306	크레이 밸리	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트*
SR238	크레이 밸리	1,6-헥산디올 디아크릴레이트*
CD 581	사르토머	알콕시화 시클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트*
게노머 1343	란	트리메틸올프로판 에폭시레이트 트리아크릴레이트
공동-희석제		
DVE-3	바스프(BASF)	트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르
구성성분 C		
강성제/폴리올		
카파(CAPA)2054	솔베이(Solvay)	폴리카프로락톤 트리올
카파3031	솔베이	폴리카프로락톤 트리올
카파301	솔베이	폴리카프로락톤 트리올
카파3050	솔베이	폴리카프로락톤 트리올

[0162]

카과3091	솔베이	폴리카프로락톤 트리올
PTHF250	알드리치(Aldrich)	폴리테트라히드로푸란
PTHF1000	알드리치	폴리테트라히드로푸란
시부솔(Simulsol) TOMB	세픽(SEPPIC)	폴리에테르 트리올
PPG-PEG-PPG	알드리치	폴리프로필 글리콜/폴리에틸렌 글리콜의 공중합체
구성성분 D 광개시제		
LVI6976 (양이온성)	유니온 카바이드	양이온성 광개시제, 프로필렌 카르보네이트 중 50% 용액으로서
스피드큐어(Speedcure) IVX	램손 파인 케미칼 엘티디.(Lambson Fine Chemical Ltd.), U.K.	
퀀타큐어(Quantacure) ITX	그레이트 레이크스(Great Lakes)	이소프로필티오크산톤
IRG 907	사르토머	벤조페논
이르가큐어(Irgacure) 184		1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤
기타		
모위탈(Mowital) B60T 파우더	클라리엔트(Clarient)	폴리비닐부티랄
BDMA 안정화제	알드리치	벤질 N,N-디메틸아민
DY9577 안정화제	반티코(Vantico) AG	삼염화붕소/디메틸옥틸아민 복합체

[0163]

[0164] \* 디아크릴레이트는 조성물의 다른 구성성분의 성질에 따라 구성성분 A 또는 구성성분 B로서 포함될 수 있다.

[0165] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3. 분출 특성**

[0166] 표 2에 나타난 바와 같이 다양한 제제를 제조하였다. 이들은 강성제 및 안정화제를 첨가하는 경우 본 발명에 따른다. 그러나, 제제 C 내지 F 및 H 내지 J는 본 발명의 기초 이론을 이용하여 분출가능한 조성물을 제조할 수 있음을 보여주는 것으로 의도된다. 안정화제를 함유하는 조성물의 경우 유사한 결과가 예상된다.

**표 2**

제제	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
기본 수지 A										
UVR6000		95	45	40	35	25		35	30	30
이소보르닐 아크릴레이트							40			
케노머 1234							25			
반응성 구성 성분 B										
우바큐어 1500	95		50	50	40	40		50	35	40
케노머 1343							10			
SR399						20				
악틸란 251							15			
SR154					20				10	8
CD581									15	12
공동-회석제										
DVE3				5		10		10	14	5
개시제										
스피드큐어 ITX							2			
퀀타큐어 EHA							3			
Irg907							5			
LVI6976	5	5	5	5	3	3		5	4	3
Ir184					2	2			2	2

[0167]

[0168] 유체의 점도는 25°C 및 70°C 모두에서 브룩필드(Brookfield) HBTD 점도측정기 (0.8° 원뿔 방추형)를 이용하여

측정하였다.

[0169] 유체는 70℃에서 제트랩(Jetlab) (마이크로파브 인크, 미국 텍사스주 플라노 소재)에 장착된 50 μm 단일 노즐 분출 디바이스를 이용하여 분출시켰다. 안정한 분출이 얻어질 때까지 피크 전압 및 상승, 유지 및 하강 시간을 조정하였다. 기지 시간 내에 분배된 유체의 양을 칭량하여 각 액적의 질량을 측정함으로써 액적 크기를 측정하였다. 유리 슬라이드에 침착된 단일 액적의 크기는 현미경에서 교정된 계수선을 이용하여 측정하였다.

표 3

[0170]

유체의 분출 특성										
실시예	유체	점도		잉크 분출 파라미터					액적 질량/ng	액적 크기(중격시)/μm
		25℃	70℃	상승 & 하강/μs	유지/μs	유지/V	온도/℃	진동수/Hz		
1	C	45	9	5	50	50	70	3000	139	130
2	D	33	6	5	50	45	70	3000	157	140
3	E	42	7	5	50	55	70	3000	142	140
4	F	62	8	5	50	55	70	3000	196	130
비교 1	A	193	12	5	50	75	90	3000	184	120
비교 2	B	25	5	5	50	40	70	3000	69	200
비교 3	G	15	3	5	50	35	70	3000	186	150

[0171] 신뢰성있는 분출을 위해 90℃의 온도에서는 보다 높은 점도가 요구되므로 비교예 1은 제외하고, 모든 유체가 신뢰성있게 분출되어 위성이 없는 단일 액적을 생산하였다. 비교예 2 (유체 B, 저점도 수지 단독)는 신뢰성있게 분출되었으나, 액적은 기재상에서 잘 경화되지 않았다. 비교예 3 (유체 G)은 WO 99/29788 (자르 테크놀로지 엘티디)에 개시된 조성물을 기본으로 하였다. 유체 C 내지 F는 70℃에서 상기 유체와 유사한 방식으로 수행하였으나, 유사한 액적 크기에도 불구하고 비교예 2보다 더 작은 스팟 크기를 수득하였다 (액적 크기는 비산시의 액적의 직경이고, 스팟 크기는 기재상에 잔재된 액적의 직경임).

[0172] 실시예 5 내지 8 및 비교예 4 내지 6. 경화된 유체 성질

[0173] 유체를 실리콘 주형에 붓고, UV (퓨전 시스템즈(Fusion Systems) F450 램프, 120W/cm<sup>2</sup>, 7.5초)하에서 경화시켰다. 상기 부분을 주형에서 꺼내고, 회전시키고, UV (퓨전 시스템즈 F450 램프, 120W<sup>2</sup>, 7.5초)하에서 다시 경화시켰다. 시험 속도 0.08 mm/초, 그립 거리 55 mm로 스테이블 마이크로 시스템즈(Stable Micro Systems) TA-HDi 질감 분석기를 이용하여 인장성을 측정하고, 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

[0174]

경화된 유체의 기계적 성질			
실시예	유체	인장 강도/MPa	인장 모듈러스/MPa
5	C	55.5	2347
6	D	70.7	2247
7	E	67	2079
8	F	51	2251
비교 4	A	NA	NA
비교 5	B	NA	NA
비교 6	G	10.3	684

[0175] 비교예 4의 인장 강도는 전반적으로 경화되지 않았기 때문에 측정할 수 없었다. 비교예 5는 매우 천천히 경화되었고, 수지 발생시에 발연 및 버블링이 있었다. 심지어 주형에서의 연장된 시간 이후에도 샘플은 매우 약해서 파괴시키지 않고 꺼낼 수 없었고, 이는 저점도 수지 단독으로는 양호한 기계적 성질을 제공하지 않음을 증명한다. 비교예 6은 매우 약한 시편을 제공하였다. 실시예 5 내지 8은 제어한 열가소성 물질의 인장 강도와 유사한 인장 강도를 갖는 강건한 시편을 제공하였다. 따라서, 유체 C 내지 F는 통상적인 아크릴레이트 잉크 또는 저점도 수지 단독 (유체 B) 또는 고점도 유체 단독 (유체 A)보다 훨씬 우수한 벌크성을 가졌다.

[0176] **실시예 9 내지 12. 수용 기재로서 분말을 이용하는 3D 인쇄 적용**

[0177] 하기 절차를 이용하여 기계적 시험 시편을 구성하였다.

[0178] 1. 적절한 분말 층 (500 μm)을 금속 기재상에 유포하였다.

[0179] 2. 적절한 수지를 70℃로 가열된 마이크로파브 단일 분출 헤드를 이용하여 하기 제시된 밀도로 250 μm로 측면이 격된 선으로 이루어진 패턴으로 분말 위에 분출시켰다. 이어서, 패턴을 UV 광 (4W, UVA, 120 mJ/cm<sup>2</sup>)에 노출시켜 경화시켰다.

[0180] 3. 추가의 분말 층 (300 μm)을 이전 층에 유포하고, 단계 2를 반복하였다.

[0181] 4. 단계 4를 3회 반복하였다. 물품을 유리 분말로부터 꺼내고, 시험 속도 0.08 mm/초, 그립 거리 55 mm로 스테이블 마이크로 시스템즈 TA-HDi 질감 분석기를 이용하여 인장성을 측정하였다.

[0182] 4가지 시험을 수행하고 (실시예 9 내지 12), 시험의 파라미터 및 생성된 샘플의 성질을 표 5에 나타내었다.

**표 5**

[0183]

실시예	분말	유체	인장 응력 MPa	파단신율 %	모듈러스 MPa	mm 당 액적
9	B60T	C	38.8	7.7	861	300
10	B60T	H	24.4	3.3	950	300
11	B60T	I	11.9	34.1	230	300
12	B60T	J	65.1	5.3	2061	350

[0184] 따라서, 이러한 제제는 분말 기재를 포함하는 3D 인쇄에 적합하였고, 양호한 물질 성질을 제공하였다.

[0185] 표 6에 기재한 바와 같은 추가의 제제를 제조하였다. 하기 절차에 따라 조성물에 대한 인장 시험 막대를 제조하였다. 유체를 실리콘 주형 (2 mm 두께)에 붓고, UV (퓨전 시스템즈 F450 램프, 120W/cm<sup>2</sup>)하에서 10 m/분의 속도로 3회 경화시켰다. 상기 부분을 주형으로부터 꺼내고, 회전시키고, UV하에서 10 m/분의 속도로 3회 경화시켰다. 시험 속도 0.08 mm/초, 그립 거리 55 mm로 스테이블 마이크로 시스템즈 TA-HDi 질감 분석기를 이용하여 인장성을 측정하였다. 상기 유체의 점도는 25℃에서 60 내지 70 cps의 범위였다. 인장 시험 결과를 표 6에 제시하였다.

표 6

	K	L	M	N	O	P	R	S	T	U	V	W
UVR6105	50	50	50	50	50	40	50	45	50	45	45	40
UVR6000	35	35	35	35	35	35	35	35	35	40	35	35
UVI6976	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PTHF250	10											
PTHF1000		10										
PPG-PEG-PPG			10									
CAP2054				10								
CAP3031					10	20						
CAP3050							10	15				
CAP3091									10			
시무솔										10	15	20
TOMB												
인장 응력 /MPa	56	60	58	59	75	35	71	65	69	56	57	28
파단신율 %	4.9	4.3	4	4.9	4.5	20	4.5	6.2	4.4	6	6	14
인장 모듈러스 /MPa	1827	1835	1976	1915	2490	141	2389	2147	2338	1578	1670	884

[0186]

[0187] 조성물은 실시예 15에서 논의한 바와 같이 안정화제를 포함할 수 있다.

[0188] 표 6으로부터 최상의 결과를 나타내는 조성물의 분출 특성을 시험하고, 결과를 표 7에 기재하였다.

표 7

유체	점도/cps		인크 분출 파라미터					액적 질량/ ng	액적 크기 (중격시)/ µm
	25℃	70℃	상승 하강/ µs	유지/ µs	유지/ V	온도/ ℃	진동수 /Hz		
0	69	8	5	30	45	70	4000	138	130
V	62	5	5	50	75	75	4000	180	150

[0189]

[0190] 두 조성물 모두 쉽게 분출가능하였고, 형성된 경화 물품에서 가요성 및 강도의 조화가 양호하였다; 또한, 제제 V는 0보다 더욱 내수성이었다.

[0191] **실시예 13**

[0192] 분출가능한 조성물:

[0193] 하기 구성성분을 황색 광 조건하에서 2시간 동안 유리 병에서 텀블링하여 혼합하였다:

[0194] UVR6105 50 g

[0195] UVR6000 35 g

[0196] CAP301 10 g

[0197] UVI 6976 5 g

[0198] 안정화제 BDMA 0.1 g

[0199] 액체 수지는 하기 특성을 가졌다:

[0200] 점도 (브룩필드 점도측정기/속도 100 rpm): 70 mPas/25℃; 8 mPas/70℃.

[0201] 표면 장력: 42 dynes/cm

[0202] 상기 UV 경화성 조성물을 마이크로파브 테크놀로지스 인크 (미국 텍사스주 플라노 소재)의 단일 압전성 분출 프린터 헤드를 이용하여 특정한 패턴으로 시험 기재상에 침착시켰다. 프린트헤드를 하기 파라미터하에서 70℃로 가열하였다:

[0203] 프린트헤드 스캔 속도는 20 mm/초였다.

[0204] 액적 밀도는 0.25 mm의 선 간격으로 150개 액적/mm였다.

[0205] **실시예 14**

[0206] 실시예 13의 강성화되고 안정화된 분출가능한 조성물을 이용하여, 2개의 겹쳐진 액적의 선을 실시예 13에 기재한 바와 같이 150개 액적/mm의 액적 밀도로 0.25 mm의 선 간격으로 폴리프로필렌 담체 시트에 침착시키고, 4W UVA 램프하에서 120 mJ/cm<sup>2</sup>의 경화 에너지로 UV 경화시켰다. 2층 침착물이 형성되면, 두번째 층을 첫번째 층 위에 침착시키고 동일한 조건하에서 경화시켰다.

[0207] 1-층 시편 및 2-층 시편을 SIEM 방법 (스펙클 간섭법(Speckle Interferometry)과 전자 현미경법(Electron Microscopy))을 이용하여 검사하였다. SIEM은 직경 수 마이크로 뿐이 구역 상에서 전영역 치환 맵핑을 수행할 수 있는 마이크로/나노-규모의 기술이다. 먼저, 치환 척도의 역할을 하는 나노규모 금 입자의 랜덤 스펙클 패턴을 시편 표면에 침착시켰다. 시편을 하중하에 위치시키고, 하중의 결과로 일어난 시편의 변형 전 및 후의 나노스펙클 패턴을 주사 전자 현미경을 이용하여 기록하였다. 주어진 하중 (그램으로 표현함)하에서 스펙클 입자의 상대적인 운동에 상응하는 치환 영역을 CASI (컴퓨터 보조 스펙클 간섭법)의 계산을 통해 측정할 수 있었다. 이어서, 치환 영역을 차별화시켜 변형 영역을 측정하였다. 단일축 인장 시험의 경우, 생성된 응력-변형 곡선은 선형 회귀에 의해 영(Young's) 모듈러스를 제공하였다.

[0208] 두 침착물 각각으로부터 약 20 mm 길이의 시편을 절단하고, 스펙클을 두 시편의 최하부 (편평한 표면)에 진공-침착시켰다. 이어서, 각 시편을 그의 끝에서 부하 단계로 결합시키고, 단일축 인장 시험을 위해 특정 하중 (2-층 및 1-층 시편에 대해 각각 0 내지 73 g 및 0 내지 34 g의 범위임)으로 신장시켰다. 각각의 하중은 응력-변형 곡선의 측정 시점에 상응하였다. 하중 및 횡단면 면적으로부터 응력을 계산한 반면, 하중 방향에서 치환 영역을 차별화함으로써 변형을 측정하였다. 두 실험 모두에서 하중 방향은 수직 방향이었다.

[0209] 시편의 미세구조를 SEM (주사 전자 현미경)으로 검사하고, 생성된 화상을 2-층 시편의 경우 도 1 및 2에 (각각 부하 전 및 후), 1-층 시편의 경우 도 3에 나타내었다. 또한, 날카로운 칼날로 시편을 절단한 후, SEM으로 시편의 횡단면의 미세구조를 검사하였다. 개별 액적 침착물 각각의 잔재는 대략 130 μm인 것으로 예상할 수 있었고, 따라서 액적들이 함께 병합되어 균일한 침착물을 형성하지 않는 한 SEM 사진으로 가시적일 것이다. 도 1 내지 3에서 볼 수 있는 것과 같이, 두 샘플 모두의 미세구조는 균질하였고, 날알도 패턴도 250 x 내지 800 x로 변화하는 확대율로는 가시적이지 않았다. 두 층 사이의 불완전한 접촉의 징조는 2-층 시편에서 발견되었다. 확인가능한 액적 잔재가 없다는 것은 각 액적이 인접한 액적과 함께 스티치되어 응집성 균일 침착물을 형성함을 암시한다. 이는 조성물에서 저점도 수지를 서서히 경화시켜, 경화되는 동안보다 고점도의 물질이 용해되어 이동성으로 유지되기 때문이라 여겨진다. 보다 저점도의 수지는 침착된 액적들 사이에서 확산될 수 있으므로 도 1 내지 3에 나타낸 균일한 외형을 제공한다.

[0210] 응력-변형 분석의 결과를 표 8에 기재하였다:

**표 8**

	영 모듈러스 E (GPa)	최종 인장 강도 (MPa)
1-층 시편	2.4	40
2-층 시편	2.73	70

[0212] 도 1 및 3은 부하가 없는 샘플을 나타내고, 도 2는 신장된 상태 (하중 = 50 g)에서의 샘플을 나타낸다. 미세구조는 심지어 부하시에서도 균질하였다. 2-층 시편이 단일 층 시편보다 실질적으로 더 높은 최종 인장 강도 성질을 가짐은 주목할 만하였고, 2개의 층이 서로 결합하고 있음을 암시하였다. 실로, 최종 인장 강도 성질은 유사한 구조된 샘플 (표 6, 샘플 0)을 이용하여 달성한 것과 거의 동일하였다.

[0213] **실시예 15 안정화**

[0214] 산 억제제, BDMA (N-벤질디메틸아민)을 2개의 전형적인 유체 0 및 J에 첨가하였다. 두 유체를 60°C에서 오븐에 두고, 그의 점도를 여러 시간에서 측정하였다. 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

[0215]

유체	광역제제		점도/ cps			
	유형	양/ppm	실온	70℃/48시간	60℃/1주	60℃/2주
0	없음	0	69	398		
0	BDMA	800	69	69	71	118
J	없음	0	40	76		
J	BDMA	170	40	41	50	46

[0216]

여기서 알 수 있는 바와 같이, 승온에서 저장시에 점도가 서서히 증가하는 것으로 나타난 것과 같이 조성물은 안정하였다.

**도면의 간단한 설명**

[0157]

도 1은 실시예 14에서 상술한 바와 같은 2층 침착물의 주사 전자 현미경 사진이고,

[0158]

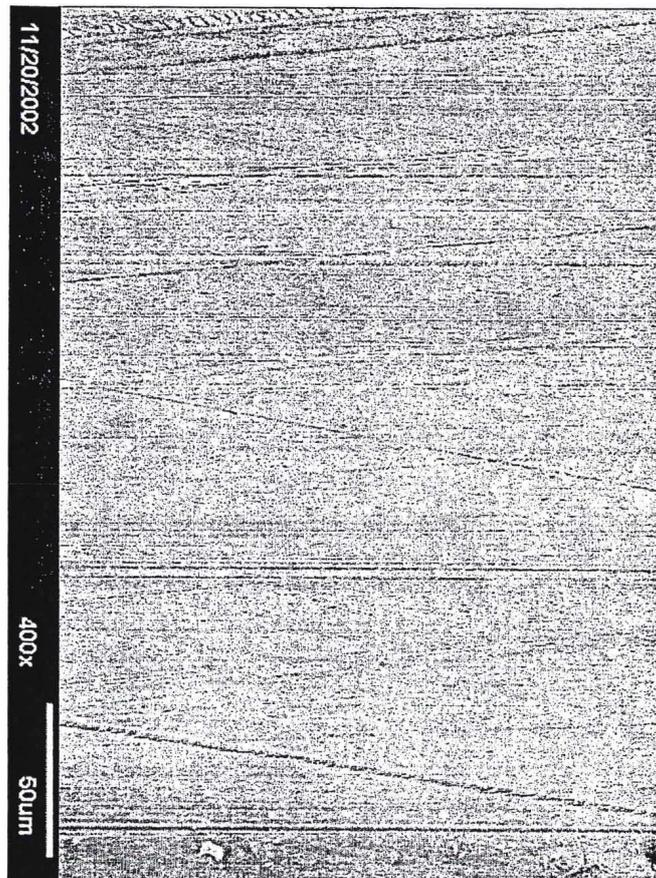
도 2는 도 1에 나타낸 것과 동일한 샘플의 주사 전자 현미경 사진이나, 50 g의 하중을 적용시킨 것이고,

[0159]

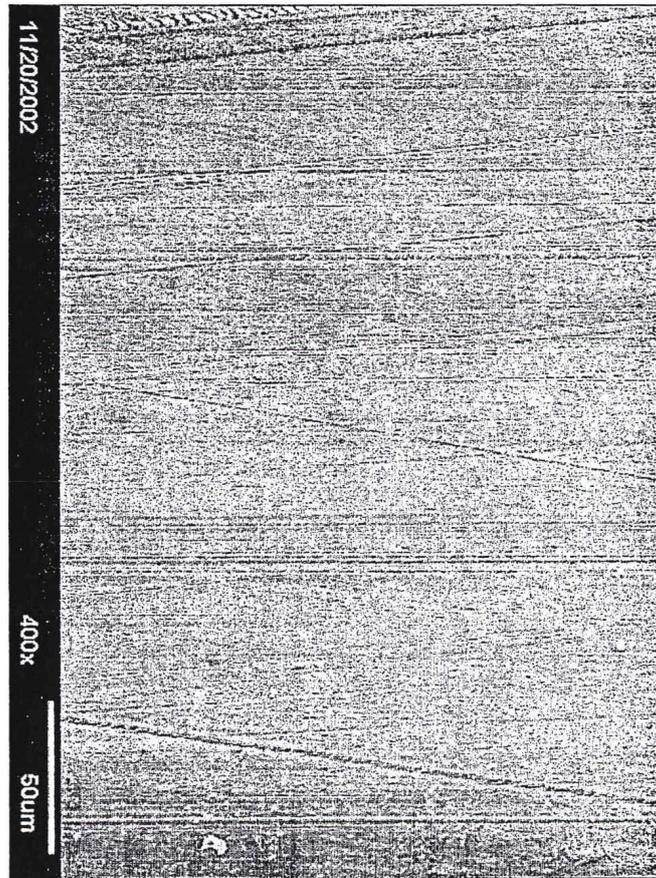
도 3은 실시예 14에서 상술한 바와 같은 단일층 침착물의 주사 전자 현미경 사진이다.

**도면**

도면1



도면2



도면3

