

(19) **DANMARK**

(10) **DK/EP 3636207 T3**



Patent- og
Varemærkestyrelsen

(12) Oversættelse af
europæisk patentskrift

-
- (51) Int.Cl.: **A 61 C 7/36 (2006.01)** **A 61 F 5/56 (2006.01)** **A 61 L 27/18 (2006.01)**
A 63 B 71/08 (2006.01) **B 29 C 64/106 (2017.01)** **B 33 Y 70/10 (2020.01)**
H 04 R 1/10 (2006.01)
- (45) Oversættelsen bekendtgjort den: **2022-04-04**
- (80) Dato for Den Europæiske Patentmyndigheds
bekendtgørelse om meddelelse af patentet: **2021-12-29**
- (86) Europæisk ansøgning nr.: **19191752.5**
- (86) Europæisk indleveringsdag: **2019-08-14**
- (87) Den europæiske ansøgnings publiceringsdag: **2020-04-15**
- (30) Prioritet: **2018-10-11 DE 102018125177**
- (84) Designerede stater: **AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV
MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
- (73) Patenthaver: **Dreve ProDiMed GmbH, Max-Planck-Strasse 31, 59423 Unna, Tyskland**
- (72) Opfinder: **Veit, Thomas, Gut Insel 37c, 48151 Münster, Tyskland**
Civelek, Emre, Lünener Straße 25a, 59192 Bergkamen, Tyskland
- (74) Fuldmægtig i Danmark: **Budde Schou A/S, Dronningens Tværgade 30, 1302 København K, Danmark**
- (54) Benævnelse: **Materiale til fremstilling af tredimensionale objekter og fremgangsmåde til fremstilling og
anvendelse deraf**
- (56) Fremdragne publikationer:
EP-A1- 2 676 633
EP-A1- 3 222 689
WO-A1-2018/003381
DE-A1-102005 050 185
**DATABASE WPI Week 201618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-70928H XP002797707, & CN 104 914
675 A (LEDAO STRATEGIC MATERIALS CO LTD) 16. September 2015 (2015-09-16)**
**DATABASE WPI Week 201641 Thomson Scientific, London, GB; AN 2016-086728 XP002797710, & CN 105 278
239 A (UNIV QINGDAO SCI & TECHNOLOGY) 27. Januar 2016 (2016-01-27)**

Beskrivelse

Nærværende opfindelsen angår et elastomert materiale til den additive fremstilling af tredimensionale objekter samt fremgangsmåder til fremstilling og anvendelse deraf.

5

Med "additiv fremstilling" skal forstås den såkaldte "stereolithografiske fremstilling", nemlig fremstilling med digital lysbearbejdningsfremgangsmåde.

Ved sædvanlige elastiske materialer til den additive fremstilling af tredimensionale objekter ved hvilken lag for lag opbygges, beskrives silikonelignende elastiske materialer, som indeholder en ringe eller ingen andel af siloxangrupper, ikke har nogen biokompatibilitet, ikke er transparente og/eller ikke kan trykkes med den kendte DLP-fremgangsmåde (DLP = Digital Light Processing). Lagdannelsen under DLP-fremgangsmåden sker ved størkning af den flydende komponent på grund af

10 bestrålingen med en lyskilde, især med en bølgelængde imellem 355 nm og 410 nm.

15

Der kendes to teknikker for 3D-trykningen. Den som første beskrevne teknik er af Hull i året 1984 med US-patent nr. 5.236.637. Yderligere kendte eksempler er beskrevet i US-patent nr. 7.438.846, US-patent nr. 7.982.474 af M. Joyce, US-patentansøgning 2013/0292862 af Y. Pan et al., US-patentansøgning 2013/0295212 af Y. Pan et al. og talrige yderligere referencer. Materialer til bearbejdningen med DLP-fremgangsmåden er som regel begrænsede og der foreligger et behov for nye harpikser, som tilbyder forskellige materialeegenskaber for forskellige produktgrupper, med henblik på fuldstændigt at kunne udnytte potentialet for den tredimensionelle fremstilling.

25

Fra CN 104914675 A kendes en lavviskøs, lyshærdbar silikoneformulering til 3-D-Laser-Rapid-Prototyping, stereolithografi hhv. UV-3-D-trykning.

Formuleringerne indeholder 0,1-30 vægt-% af en lav-viskøs methacrylat-silikone. bl.a. 2-30 vægt-% af en fotohærdbar forbindelse med umættet funktionel gruppe, 1-20 vægt-% af en fyldmateriale, 2-20 vægt-% fotoinitatorer og 0,1-5 vægt-% hjælpestoffer. Det drejer sig i forbindelse med den lavviskøse methacrylat-silikone om to gange methacrylat-funktionaliserede siloxaner, hvor de foretrukne fotohærdbare forbindelser med umættet funktionel gruppe er acrylater, inkl. methyl-isobornylacrylat og som

30 fyldstof nævnes bl.a. fint udfældet kiselsyre.

35

Formuleringerne i WO2018/003381 A1 indeholder 100 dele af en to gange (meth)-acrylat-funktionaliseret siloxan, 1 til 500 dele (pr. 100 dele af siloxanen) af en siloxanfrie (meth)acrylatforbindelse, 0,1 til 20 dele af en fotoinitiator samt øvrige hjælpestoffer. De foretrukne siloxanfrie (meth)acrylatforbindelser er isobornylacrylat og viskositeten af

5 formuleringerne ligger under 2 Pa·s, fortrinsvis under 1 Pa·s. Viskositeterne for eksemplerne på to gange (meth)acrylat- funktionaliserede siloxaner ligger på 0,0800-0,110 Pa·s.

Fra EP 2 676 633 A1 kendes en formulering, som omfatter en silikone, urethan,

10 methacrylat eller en blanding af i det mindste to af disse polymerer. I den forbindelse drejer det sig om strålehærdbare silikoner, for hvilke en katalysator til UV-tværbinding anvendes. I den forbindelse kan også silikoneolier anvendes som fortynder og forstærkende fyldstoffer.

15 Ud fra den kendte teknik er det hensigten med opfindelsen at tilvejebringe med hensyn til lavere viskositet og elasticitet forbedrede lyshærdbare 1K-silikoneformuleringer, som i hærdet tilstand er transparente og biokompatible.

Dette opnås ved de i patentkravene angivne foranstaltninger.

20

I forbindelse med opfindelsen drejer det sig om en strålingshærdende, lavviskøs, transparent og biokompatibel 1K silikoneharpiks, som tjener til fremstilling af elastiske tredimensionale medicinprodukter og medicinske tekniske formelementer ved hjælp af stereolithografiske fremgangsmåder, nemlig Digital Light Processing-fremgangsmåder.

25 I den forbindelse står især i otologiske område øretilpasningsstykker (Otoplastik) og dentale anvendelser som eksempelvis tandkødsmasker og mundbeskyttere samt kæbeorthopædiske anvendelser, såsom positioneringselementer og skinner (eksempelvis snorkeskinner, opretningskinner) i fokus. De nævnte anvendelser skal betragtes som eksempler og ikke som begrænsende. Den består fortrinsvis af i det

30 mindste 50% siloxangrupper, en siloxancopolymer eller i det mindste en bestanddel, som omfatter gruppen af siloxaner. Indeholdt er: a) 25-75 vægt-% af en monomer eller oligomer dimethacrylat på basis af siloxanurethaner med en viskositet på < 100 Pa·s; b) 20-50 vægt-% af én eller flere monomere/oligomere cycliske (meth)acrylater med en viskositet på < 0,5 Pa·s; i overensstemmelse med krav 3 op til 20 vægt-% af en ali-

35 phatisk eller cycloaliphatisk dimethacrylat med en viskositet på < 10 Pa·s; c) 1-25 vægt-% silikoneolie med en viskositet på < 1 Pa·s; d) 0,5-20 vægt-% fyldstoffer med

en partikelstørrelse $< 100 \mu\text{m}$; e) 0,1-5 vægt-% af en eller en kombination af flere fotoinitiatorer, hvis absorption ligger i bølgelængdeområdet for den anvendte laserstråle hhv. den anvendte bestrålingskilde; i overensstemmelse med krav 6 op til 0,5 vægt-% af én eller flere anaerobe inhibitorer; i overensstemmelse med krav 7 op til 5 vægt-% af farvestoffer, i overensstemmelse med krav 8 op til 5 vægt-% af øvrige additiver såsom UV-stabilisatorer, hæfteformidlere og procesadditiver, hvor andelen af alle komponenter tilsammen giver 100 vægt-%.

De i vægt-% opregnede angivelser for de individuelle komponenter og de forskellige varianter af fotoinitiatorer og additiver beskrives detaljeret i kravene. Nyt og opfinderisk ved denne sammensætning er især, at denne i det mindste indeholder 50% siloxan-grupper, som er endesidigt (meth)acrylatfunktionaliserede og samtidigt sammenfatter egenskaberne transparens, elasticitet, biokompatibilitet, som additivt kan fremstilles, i et 1K-materiale. Som angivet i forbindelse med den kendte teknik, fås der tilsvarende materialer, men ingen af disse materialer omfatter de opregnede egenskaber samlet i et materiale. Fordelen ved det endefunktionaliserede siloxan (meth)acrylat i forhold til andre endesidigt (meth)acrylatfunktionaliserede grupper er, at de gælder som fysiologisk kompatible, hvorfor de hyppigt kommer til anvendelse indenfor medicinproduktbranchen. Endesidige (meth)acrylater kan være: alifatisk eller cycloalifatisk urethan(meth)acrylat, alifatisk eller cycloalifatisk (meth)acrylat og n-gange ethoxileret bisphenol-A-di(meth)acrylat.

I forbindelse med opfindelsen drejer det sig om en ved hjælp af additivfremgangsmåde, nemlig Digital Light Processing, trykbar, transparent, elastisk og biokompatibel 1K silikone til den additive fremstilling.

Opfindelsen angår materialer, som ved hjælp af den stereolithografiske fremgangsmåde "Digital Light Processing" (DLP) til fremstilling af faste-, transparente-, elastiske-, biokompatible tredimensionale ørepassstykker (otoplastik, tandkødemasker og mundbeskyttelse samt kæbeorthopædiske anvendelser såsom positioneringselementer og skinner (eksempelvis snorkeskinner, opretningsskinner) af lavviskøst 1K materiale med en siloxanandel på i det mindste 50% opnås.

Det er vigtigt at nævne, at materialet til fremstillingen af elastiske, transparente, biokompatible og tredimensionale ørepassstykker (otoplastik), tandkødemasker og mundbeskyttelser samt kæbeorthopædiske anvendelser, såsom positionerings-

enheder og skinner (eksempelvis snorkeskiner, opretningskiner) med en mindste andel af 50% siloxangrupper er opfinderisk og nyt.

- Ved den foreliggende opfindelse bliver et transparent, elastisk og biokompatibelt 1K
- 5 materiale i overensstemmelse med kravene angivet til fremstilling af et tredimensionalt ørepasstykke (otoplastik), en tandkødsmaske eller en mundbeskyttelse samt kæbe-orthopædiske anvendelser, såsom positioneringsenheder og skinner (eksempelvis snorkeskiner, opretningskiner) med en mindste andel på 50% siloxangrupper, som skal beskrives ved følgende egenskaber:
- 10 Opfindelsen stiller en under (UV-)lys på få sekunder hærdenende siloxansammensætning til rådighed, som kan anvendes til fremstilling af transparent elastiske biokompatible og tredimensionale ørepasstykker (otoplastik) eller tandkødsmasker eller en mundbeskyttelse samt kæbeorthopædiske anvendelser, såsom positioneringsenheder og skinner (eksempelvis snorkeskiner, opretningskiner). Især bliver
- 15 de til rådighed stillede sammensætninger i overensstemmelse med kravene fremstillet, hvorved ud over cykliske (meth)acrylater også aliphatiske eller cycloaliphatiske di(meth)acrylater, silikoneolie og fyldstoffer anvendes. Ved anvendelsen af én eller kombination af flere fotoinitiatorer muliggøres, ved hjælp af den foreliggende (meth)-acrylat, hurtig og præcis afhærdning af sammensætningen.

20

Kort beskrivelse af de anvendte materialer:

- Hurtigt hærdenende sammensætninger, som har såvel en høj siloxanandel, har elastiske egenskaber, er transparente og biokompatible samt også kan fremstilles ved additive
- 25 fremgangsmåder, er hidtil ikke til rådighed. For enkelte kan disse egenskaber findes i nogle produkter, men ikke fuldstændigt i denne kombination. Følgelig bliver disse produkter i det følgende stillet overfor opfindelsen. Fremstillingen af silikone-elastomerer ved en additiv fremgangsmåde til fremstilling af formdele blev beskrevet af Wacker Chemie AG i patentansøgning WO2016071241. I denne ansøgning blev
- 30 der ikke beskrevet nogen nye materialer, men en ny fremgangsmåde til fremstilling af silikoner. Eftersom det i forbindelse med denne fremgangsmåde drejer sig om et 2K-materiale og indenfor processen lægges dråber, som efterfølgende strålehærdes, kan denne silikone ikke sammenlignes med nærværende opfindelse. For det første kan der med Digital Light Processing fremgangsmåden opnås nøjagtigheder på 20 µm til
- 35 100 µm (standard: 100 µm) pr. lagtykkelse, hvilket er essentielt for biomedicin-produkter såsom ørepasstykker eller tandkødsmasker eller mundbeskyttelse samt

- kæbeorthopædiske anvendelser såsom positioneringsenheder og skinner (eksempelvis snorkeskinner, opretningsskinner). For det andet hærder 2K-silikonen fra Wacker AG efter blandingen også uden bestråling, hvilket ikke er tilfældet ved et énkomponent materiale. Grunden hertil ligger i den kemiske mekanisme ved reaktionen. Medens
- 5 polymerisationen af 2K-silikonen fra Wacker AG aktiveres med en katalysator, efter blandingen af de to komponenter, og accelereres ved (UV-)lys, kræver den ved denne opfindelse anvendte hhv. kombinationen af de benyttede fotoinitiatorer (UV-)lys til aktivering af polymerisationen. Derved sikres en længere dråbetid. Den af Carbon Inc. beskrevne "blokerede dobbelthærdende silikoneharpiks for den additive fremstilling"
- 10 med WO2017112751, som ikke har nogen høj vægt-% af siloxangrupper, kan ikke trykkes ved hjælp af standardiseret stereolithografi, såsom DLP-fremgangsmåden og er ikke transparent. Desuden beskriver Carbon Inc. en tokomponent harpiks, som først hærdes ved hjælp af (UV-)lys, og efterfølgende skal bearbejdes med varme, med henblik på at kunne have de endelige egenskaber, som blev beskrevet i den oven-
- 15 nævnte patentansøgning. Det i denne opfindelse beskrevne materiale kræver ikke nogen efterfølgende bearbejdning med varme, med henblik på at kunne have mekanisk belastbare egenskaber. (UV-)lys hærdbare siloxaner bliver bl.a. også beskrevet af Shin Etsu Chemical Co. i EP3222689. Mekaniske egenskaber og belastbarhederne for den fremstillede silikone er i den forbindelse langt under
- 20 stardarden til dermed at fremstille stabile formlegemer ved hjælp af stereolithografi, især DLP-fremgangsmåden. Også i patentansøgning WO2017155919 beskrives lyshærdende silikoner fra Dow Corning Corporation. Også denne silikone er ikke egnet til fremstillingen af stereolithografiske fremgangsmåder, især DLP-fremgangsmåden.
- 25 Den samlede proces, begyndende fra tredimensional trykning, ved hvilken lag for lag opbygges, frem til efter rengøring og efter hærkning af det opbyggede objekt, sker tilsvarende til den for den kendte harpiks til 3D-trykning, som forklaret i artiklen "Digitale Fertigung in der Dentaltechnologie mittels additiver Fertigungsverfahren" af C. Glodecki, A. Neumeister, Jahrbuch Digitale Dental Technologien 2017, s. 97-105.
- 30 Denne overførbare og kompatibilitet kunne indstilles og optimeres explicit til DLP-fremgangsmåden af opfinderen ved udvælgelse af de rigtige komponenter og ændring af mængdeforholdene indenfor sammensætningen. Især flydedygtigheden er udslagsgivende for byggeprocessen, efterrengøringen og de opnåede egenskaber samt den mekaniske belastbarhed. Dertil kommer transparensen, biokompatibiliteten og den
- 35 enkle håndtering, hvilket ikke er uden betydning.

Som forklaring på den lette overførbare af det nye materiale til DLP-fremgangsmåden skal nævnte (meth)acrylat-funktionaliteterne, som radikalt polymeriseres og i de kommercielt for DLP-fremgangsmåden opnåelige harpikser ligeledes er indeholdt. Det af Wacker Chemie AG nævnte patent beretter om rene tokomponentsilikoner, som

5 benytter et af UV-lys accelereret katalysatorsystem, med henblik på efterfølgende at gennemføre den additionstværbindende reaktion efter den kendte mekanisme for hydrosilylering. Disse materialer er på grund af deres høje reaktivitetsoverføring til hele systemet (også ikke-bestrålede flader) følsomt i forhold til DLP-fremgangsmåden, eftersom der efter indføring af energien kan hele beholderen (beholderen for den

10 flydende harpiks) homogent hærdes, uden at hele beholderen skal bestråles. Dette vigtige aspekt blev taget i betragtning ved den her angivne opfindelse og ændret således, at dette problem kan lades ude af betragtning.

Selvom der med produktet fra Carbon blev udviklet elastiske sammensætninger med

15 en ringe andel af siloxangrupper, skal det nævnes, at det i den forbindelse drejer sig om et 2K-materiale, som efter trykkeprocessen skal behandles med varme, med henblik på at opnå de beskrevne egenskaber og et færdigt produkt.

Desuden består der et behov for transparente, biokompatible 1K-materialer ved DLP-trykning, som har tilsvarende egenskaber som klassisk silikone, altså har elastiske, fysiologiske uproblematisk og mekaniske belastbare egenskaber. Kendte transparente elastiske 3D-trykmaterialer kan enten ikke trykkes ved den klassiske DLP-fremgangsmåde, er ikke biokompatible, har ikke nogen transparens og/eller kan ikke inddeles i området for den klassiske silikone, på grund af deres sammensætning.

25 Følgelig består der indenfor fagområdet et behov for transparente, elastiske og biokompatible 3D-trykbare materialer, som har en høj andel af siloxangrupper og som kan trykkes ved hjælp af den klassiske DLP-fremgangsmåde.

30 Indenfor den kendte teknik foreligger der forskellige materialer, som nok har de individuelle egenskaber, men der fås ikke noget materiale, som samtidigt sammenfatter alle egenskaberne.

Det er opnået med nærværende opfindelse. Opfindelsen har dermed tilvejebragt et

35 materiale, som forener alle egenskaberne.

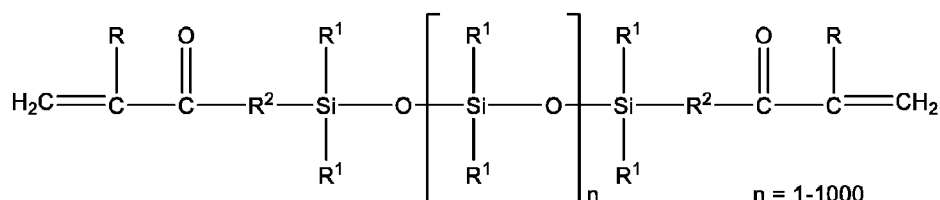
Formuleringen i overensstemmelse med opfindelsen indeholder såvel acrylat- som også methacrylat-funktionaliserede grupper og kan udelukkende ved hjælp af en tilsvarende fotoinitiator eller en kombination af flere fotoinitiatorer indenfor UV-lysområdet polymeriseres og således hærdes. Især egner bølgelængdeområdet fra

- 5 350 til 410 nm sig hertil. De siloxanholdige (meth)acrylater skal i den forbindelse også have andre funktionaliteter, nemlig en urethangruppe. Denne gruppe sørger bl.a. ved intramolekylære vekselvirkninger til mekanisk belastbare egenskaber.

Især stiller opfindelsen en sammensætning i overensstemmelse med krav 1 til

- 10 rådighed, som omfatter følgende strukturer:

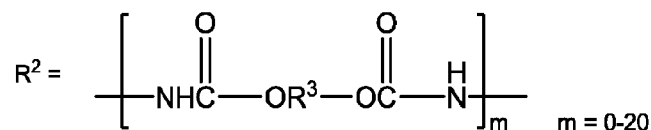
a) en monomer eller oligomer med strukturformlen:



15

hvor R er brint eller en C₁₋₂₀-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret eller en umættet radikalt hærdende gruppe. R¹ er ligeledes en C₁₋₂₀-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret. R² beskriver en urethangruppe, som skal angives i det følgende:

20

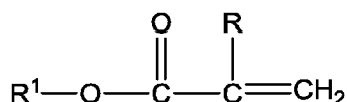


og hvor m er mindst 1,

R³ udgør en C₁₋₆-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret eller kan være cyclisk mættet eller umættet.

25

b) én eller flere monomerer med strukturformlen:

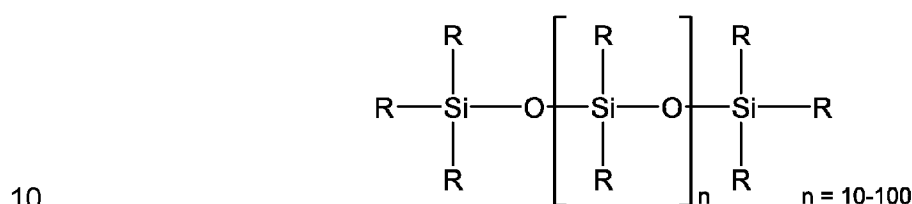


30

hvor R er hydrogen eller en C₁₋₂₀-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret eller en umættet radikalt hærdende gruppe. R¹ er en cyclisk C₁₋₂₀-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret, kan være cyclisk mættet eller umættede eller kan bestå af to til hinanden koblede cykler eller af hinanden uafhængige cykler. I overensstemmelse med krav 3 en alifatisk eller cyclo-

5 alifatisk dimetacrylat med en viskositet på < 10 Pa·s.

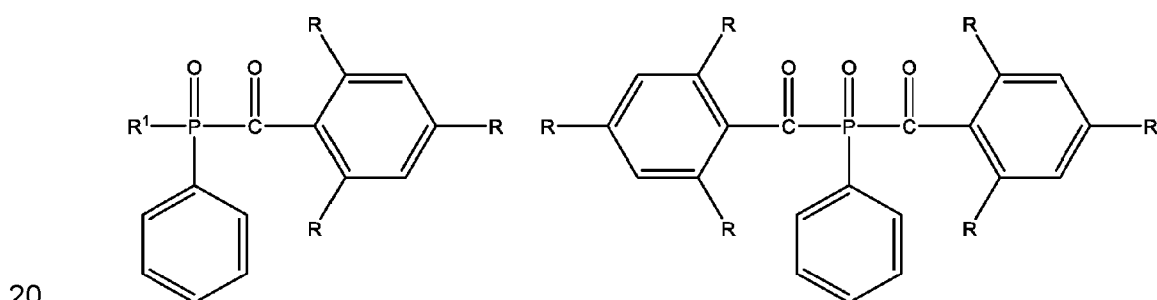
c) en silikoneolie med strukturformlen:



hvor R er en C₁₋₂₀-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret og kan være cyclisk mættet eller umættet.

15 d) en pyrogen eller fældet kiselsyre, som kan være hydrofilt eller hydrofobt modificeret.

e) én eller en kombination af fotoinitiatorer med strukturformlen:



hvor R er hydrogen eller en C₁₋₆-alkyl, som kan være substitueret eller ikke-substitueret eller kan være cyclisk mættet og umættet. R¹ er en alkoxygruppe eller C₁₋₆-alkylgruppe, som kan være substitueret eller ikke-substitueret.

25

Løsningene ved nærværende opfindelse er at stille en lavviskøs, transparent og biokompatibel silikone-harpiksformulering til fremstillingen af medicinprodukter ved hjælp af konventionel stereolitografi til rådighed, som såvel opfylder de mekaniske,

- især en trækforlængelse på $> 100\%$, toksikologisk som også de ved den ovenfor nævnte fremgangsmåde stillede krav. I dette tilfælde blev det fundet, at en lavviskøs, af én eller flere oligomere di(meth)acrylater på basis af silikoneurethaner, samt desuden en cylisk (meth)acrylat med en viskositet på $< 0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, yderligere en
- 5 silikoneolie med en viskositet $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, kan anvendes for teknikken med stereolithografi og ved hærningen ved hjælp af laser eller under (UV-)lys med egnet bølgelængde, fås præhærdede formlegemer, som udmærker sig ved en grøn-styrke, som i høj grad er blødere og mere fleksibel end slutprodukterne. På overraskende måde blev det fundet, at ved omstilling af formuleringen kunne ikke blot elastiske, men
- 10 først bløde, fleksible, plastlignende legemer med en silikoneandel på 50% og en fremragende mekanik, som efter efterbearbejdningen storkner, fremstilles. Desuden kunne sammensætninger fremstilles, som allerede som grønlegemer har udformet stive strukturer, som efterfølgende ligeledes ikke har nogen bløde egenskaber. Genstanden for nærværende opfindelse er følgelig en lavviskøs, strålingshærdbar,
- 15 biokompatibel harpiksformulering, som først kan være gul, men også kan være transparent, og efter anvendelsen i stereolithografien, nærmere DLP-fremgangsmåden og efterfølgende efterbearbejdning giver transparente elastiske formlegemer, som indeholder følgende sammensætning:
- 20 a) 25-75 vægt-% af en monomer eller oligomer dimethacrylat på basis af siloxanurethaner med en viskositet på mindre end $< 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
 b) 20-50 vægt-% af én eller flere monomere/oligomere cycliske (meth)acrylater med en viskositet på $< 0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
 i overensstemmelse med krav 3 op til 20 vægt-% af en aliphatisk eller
- 25 cycloaliphatisk dimethacrylat med en viskositet på $< 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
 c) 1-25 vægt-% silikoneolie med en viskositet på $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
 d) 0,5-20 vægt-% fyldstoffer med en partikelstørrelse mindre end $< 100 \mu\text{m}$;
 e) 0,1-5 vægt-% af én eller en kombination af flere fotoinitiatorer, hvis absorption ligger i bølgelængdeområdet for den anvendte laserstråle henholdsvis
- 30 bestrålingskilden;
- i overensstemmelse med krav 6 op til 0,5 vægt-% af én eller flere anærobe inhibitorer;
- i overensstemmelse med krav 7 op til 5 vægt-% farvestoffer;
- 35 i overensstemmelse med krav 8 op til 5 vægt-% af øvrige additiver, såsom UV-stabilisatorer, hæfteformidlere og procesadditiver,

hvor andelen af alle komponenter tilsammen udgør 100 vægt-%.

Fortrinsvis indeholder en blanding ifølge opfindelsen:

- 5 a) 30-65 vægt-% af en monomer eller oligomer dimethacrylat på basis af siloxanurethaner med en viskositet på $< 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
b) 10-25 vægt-% af én eller flere monomere/oligomere cycliske (meth)acrylater med en viskositet på $< 0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
i overensstemmelse med krav 3 op til 20 vægt-% af en aliphatisk eller cyclo-
- 10 aliphatisk dimethacrylat med en viskositet på $< 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
c) 5-25 vægt-% silikoneolie med en viskositet på $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;
d) 3-10 vægt-% fyldstoffer med en partikelstørrelse $< 100 \mu\text{m}$;
e) 0,2-2 vægt-% af én eller en kombination af flere fotoinitatorer, hvis absorption ligger i bølglængdeområdet for den anvendte laserstråle hhv. bestrålingskilde;
- 15 i overensstemmelse med krav 5 op til 0,5 vægt-% af én eller flere anærobe inhibitorer;
i overensstemmelse med krav 7 op til 5 vægt-% farvestoffer;
i overensstemmelse med krav 8 op til 5 vægt-% af øvrige additiver, såsom UV-
- 20 stabilisatorer, hæfteformidlere og procesadditiver,
hvor andelen af alle komponenter tilsammen udgør 100 vægt-%.

Som forbindelser i komponenten egner sig eksempelvis funktionelle oligomerer af en kombination af silikoneurethan-acrylatoligomerer eller silikoneurethan-

- 25 methacrylatoligomerer. Der anvendes monomere eller oligomere di(meth)acrylater på basis af siloxanurethaner, især en kombination af silikoneurethan-acrylatoligomerer. Særligt foretrukket er i den forbindelse kombination med en forhøjet vægtandel af silikone indenfor kombinationen af silikoneurethan-acrylatoligomerer.
- 30 De i formuleringen ifølge opfindelsen som komponent (b) anvendte monomere eller oligomere cycliske (meth)acrylater med en viskositet på mindre end $< 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ er kommercielt tilgængelige ved firmaet Arkema. Kendte eksempler på dette molekyle er isobornylacrylat og dennes derivater, trimethylcyclohexyl(meth)acrylat og dennes derivater, tert.butylcyclohexyl(meth)acrylat og de tilhørende derivater, cyclotri-
- 35 methylpropanformal(meth)-acrylat og dennes derivater, isobornylcyclohexyl(meth)-acrylat og dennes derivater. Fortrinsvis anvendes sidstnævnte med en viskositet

< 0,02 Pa·s.

Som forbindelse i komponenten i overensstemmelse med krav 3, kan eksempelvis anvendes:

- 5 Urethan(meth)acrylat med en funktionalitet < 4, som er kendt for fagmanden og som kan fremstilles på kendt måde, idet man eksempelvis omsætter en hydroxyl termineret polyurethan med methacrylsyre til tilsvarende urethanmethacrylat, eller idet man omsætter en isocyanattermineret præpolymer med hydroxymethacrylater. Tilsvarende fremgangsmåder er eksempelvis kendt fra EP 0579503. Urethan(meth)acrylat kan
- 10 også fås i handelen og forhandles eksempelvis under betegnelsen PC-Cure® fra firmaet Piccadilly Chemicals, under produktbetegnelsen CN 1963 fra firmaet Sartomer, under betegnelsen fotomer fra firmaet Cognis, under betegnelsen Ebecryl fra firmaet UCB og under betegnelsen Genomer® fra firmaet Rahn. Foretrukket anvendes som urethan(meth)acrylater sådanne, som er $n < 4$ funktionaliserede, har viskositeter mindre
- 15 end < 15 Pa·s, har en molekylvægt < 2000 og som blev fremstillet af aliphatiske edukter. Især finder den fra HEMA og TMDI opnåede isomerblanding 7,7,9- (hvv. 7,9,9-)trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat anvendelse.
- 20 Den i opfindelsen nævnte komponent (c) kan eksempelvis være lineær, ikke-reaktiv silikoneolie med en siloxanenhed på 10 til 100 og viskositet på < 0,01 til 0,1 Pa·s. Sådanne produkter kan opnås fra firmaet Momentive (Leverkusen) eller Wacker Chemie AG.

25 **Eksempel 1:**

50,6*(1-x/100) vægt-%	Silikoneurethanacrylat (viskositet < 20 Pa s)
36,1*(1-x/100) vægt-% acrylat	Trimethylcyclohexyl
9,2*(1-x/100) vægt-%	(Viskositet < 0,01 Pa s) silikoneolie (viskositet < 0,015 Pa s)
3,1*(1-x/100) vægt-% 1,0 *(1-x/100) vægt-%	Pyrogen kiselsyre-phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid

Farve: klar transparent

Brududvidelse (%): 250 ± 8

Trækstyrke (MPa): $4,5 \pm 0,1$

Durometer: 70 Shore A

Eksempel 2:

5

56,3*(1-x/100) vægt-%	Silikoneurethanacrylat (viskositet < 20 Pa s)
28,2*(1-x/100) vægt-% (Viskosität)	Isobornylacrylat < 0,015 Pa s)
11,2*(1-x/100) vægt-%	Silikoneolie (viskositet < 0,015 Pa s)
3,3*(1-x/100) vægt-% 1,0 *(1-x/100) vægt-%	Pyrogenkiselsyre-phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid

Farve: klar transparent

Brududvidelse (%): 201 ± 6

Trækstyrke (MPa): $3,8 \pm 0,1$

10 Durometer: 60 Shore A

Eksempel 3:

52,1*(1-x/100) vægt-%	Silikoneurethanacrylat (viskositet < 20 Pa s)
32,8*(1-x/100) vægt-% (Viskosität)	Isobornylacrylat < 0,015 Pa s)
11,0*(1-x/100) vægt-%	Silikoneolie (viskositet < 0,015 Pa s)
1,1*(1-x/100) vægt-% 1,0 *(1-x/100) vægt-%	Pyrogen kiselsyre-phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid

15 Farve: klar transparent

Brududvidelse (%): 100 ± 5

Trækstyrke (MPa): $3,4 \pm 0,2$

Durometer: 50 Shore A

20

Eksempel 4:

54,9*(1-x/100) vægt-%	Silikoneurethanacrylat (viskositet < 20 Pa s)
30,0*(1-x/100) vægt-%	Modificeret isobornylacrylat (viskositet < 0,015 Pa s)
8,8*(1-x/100) vægt-% trimethylpropan-formal(meth)acrylat	cyclisk (viskositet < 0,015 Pa s)
4,0*(1-x/100) vægt-%	Silikoneolie (viskositet < 0,015 Pa s)
1,1*(1-x/100) vægt-% 1,2 *(1-x/100) vægt-%	Pyrogen kiselsyre-phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid

Farve: klar transparent

5 Brududvidelse (%): 90 ± 5 Trækstyrke (MPa): $3,9 \pm 0,2$

Durometer: 60 Shore A

Eksempel 5:

10

53,4*(1-x/100) vægt-%	Silikoneurethan-acrylat (viskositet < 20 Pa s)
32,5*(1-x/100) vægt-%	Modificeret isobornylacrylat (viskositet < 0,015 Pa s)
3,3*(1-x/100) vægt-% trimethylpropan-formal(meth)acrylat	cyclisk (viskositet < 0,015 Pa s)
3,5*(1-x/100) vægt-%	2-Ethyl-hexylacrylat (viskositet < 0,015 Pa s)
4,1*(1-x/100) vægt-%	Silikoneolie (viskositet < 0,015 Pa s)
2,0*(1-x/100) Vægt-% 1,2 *(1-x/100) Vægt-%	Pyrogen kiselsyre phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid

Farve: klar transparent

Brududvidelse (%): 105 ± 5 Trækstyrke (MPa): $3,1 \pm 0,2$

15 Durometer: 45 Shore A

3D trykbar silikone til sammenligning:

Egenskaber	<i>Carbonsilikone</i>	<i>Wacker AG</i>	<i>Keyence</i>	<i>Opfindelsen</i>
Farve	Grå opak	Farveløs transparent	Hvid opak	Farveløs transparent
Brududlængelse (%)	330	200-800	160	100
Trækstyrke (MPa)	3,2	20-60	0,5-0,8	3,5
Durometer (Shore A)	35	20-60	35 & 65	45
Fremgangsmåde	CLIP	Drop-on-Demand	Polyjet	DLP
Andel af silikone (%)	30*	100	70*	65
*skønnet				

5 Kilder:

Carbon: <https://www.carbon3d.com/materials/silicone/>

Wacker AG: <https://www.aceo3d.com/silicones/>

Keyence: [https://eb-tec.de/wp-content/uploads/2017/09/Elastisches-Silikon-](https://eb-tec.de/wp-content/uploads/2017/09/Elastisches-Silikon-Druckmaterial.pdf)

10 [Druckmaterial.pdf](https://eb-tec.de/wp-content/uploads/2017/09/Elastisches-Silikon-Druckmaterial.pdf)

En vigtig forskel ved opfindelsen i forhold til de øvrige 3D trykbare silikoner er, at den har tilsvarende eller bedre egenskaber og samtidigt kan trykkes med den sædvanlige DLP fremgangsmåde.

15

Ved komponenten a) er der i en foretrukken formulering indeholdt 50 til 60 vægt-%, eftersom der herved kan opnås tilsvarende ønskede elastiske materialer. Grænseområder, ved hvilke netop yderligere en tilstrækkelig elastisk materialekvalitet opnås, ligger ved 25 til 75%, fortrinsvis ved 35 til 65%.

20

Ved komponenten b) dækker det angivne område fra 20 til 50 vægt-% alle elastiske og muligvis interessante områder. 20 vægt-% skal være indeholdt, med henblik på at

holde viskositeten for den samlede sammensætning lav. Mere end 50% giver plastiske objekter og ikke længere elastiske objekter.

- 5 Med hensyn til komponenten ifølge krav 3, skal det bemærkes, at tilførslen af denne bestanddel ikke er tvangsmæssig. Der kan imidlertid ved tilførsel ske en forbedring af de mekaniske egenskaber. Ulemper kan imidlertid fås, eftersom objekterne muligvis ikke længere er transparente eller viskositeterne ikke er tilstrækkelig lave.

- 10 Med hensyn til komponenten c) skal det bemærkes, at anvendelsen af silikoneolie er essentiel. Den sænker viskositeten og forstærker desuden de elastiske egenskaber i systemet. Tilførslen i området fra 1 til 25 vægt-% er variabel og dette uden farvning af systemet.

- 15 Med hensyn til komponenten d) skal det bemærkes, at sådanne fyldstoffer ligeledes kan forstærke det elastiske forhold. I en for stor mængde kan denne imidlertid føre til en thixotropi, hvilket påvirker flydeevnen negativt. Foretrukket er et område af fyldstoffer fra 0,5 til 10 vægt-%.

- 20 Med hensyn til komponenten e) skal det bemærkes, at en fotoinitiator eller en kombination af fotoinitiatorer ikke kan undlades for det lyshærdende system. Koncentrationen kan imidlertid reduceres til 0,1 til 3 vægt-%, uden ulemper for resultatet.

- 25 Med hensyn til formuleringen ifølge krav 6 skal det bemærkes, at inhibitorerne ikke skal tilføres systemet separat, men de skal indeholdes i monomererne. Der skal i den forbindelse indstilles en vægtandel på maksimalt 0,5 vægt-%.

Med hensyn til komponenterne ifølge krav 7 skal det bemærkes, at farvestoffer ikke er ønskede for den primære anvendelse, men alligevel kan anvendes.

- 30 Med hensyn til komponenten ifølge krav 8 skal det bemærkes, at det ikke er tvingende nødvendigt, at tilføje UV-stabilisatorer eller procesadditiver i slutformuleringen. De kan imidlertid anvendes.

PATENTKRAV

1. Ved hjælp af stereolithografiske fremgangsmåder, nemlig Digital Light Processing fremgangsmåder, trykbart, transparent, elastisk og biokompatibelt 1K silikone til additiv
5 fremstilling, i det mindste indeholdende:
- a) 25-75 vægt-% af en monomer eller oligomer dimethacrylat på basis af siloxan-urethaner med en viskositet på $< 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,
 - b) 20-50 vægt-% af én eller flere monomere/oligomere cycliske (meth)acrylater
10 med en viskositet på $< 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,
 - c) 1-25 vægt-% silikoneolie med en viskositet på $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,
 - d) 0,5-20 vægt-% fyldstoffer med en partikelstørrelse $< 100 \mu\text{m}$,
 - e) 0,1-5 vægt-% af én eller en kombination af flere fotoinitiatorer, hvis absorption
15 ligger i bølglængdeområdet for den anvendte laserstråle henholdsvis bestrålingskilden.
2. Formulering ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at** 35 til 65 vægt-% af komponenten a) er inkluderet.
- 20 3. Formulering ifølge krav 1 eller 2, **kendetegnet ved, at** op til 20 vægt-% af en aliphatisk eller cycloaliphatisk dimethacrylat med en viskositet på $< 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ er inkluderet.
4. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 3, **kendetegnet ved, at** 0,5 – 10 vægt-% af komponenten d) er inkluderet.
- 25 5. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 4, **kendetegnet ved, at** 0,1 til 3 vægt-% af komponenten e) er inkluderet.
6. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 5, **kendetegnet ved, at** op til 0,5 vægt-%
30 af én eller flere anærobe inhibitorer er inkluderet.
7. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 6, **kendetegnet ved, at** op til 5 vægt-% farvestof er inkluderet.
- 35 8. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 7, **kendetegnet ved, at** op til 5 vægt-% additiver, UV-stabilisatorer, hæfteformidlere og/eller procesadditiver er inkluderet.

9. Formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 8, hvor blandingen indeholder:

- 5 a) 25-75 vægt-% af en monomer ellere oligomer dimethacrylat på basis af n-gange funktionaliserede siloxanurethaner med en siloxangrad på $n = 1-1000$ og en urethangrad $m = 0-20$,
- b) 20-50 vægt-% af én eller flere monomere/oligomere cycliske (meth)acrylater med en funktionalitet på $n < 2$ og en viskositet på $< 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ og en molekyelvægt < 250 ,
- 10 c) 2-20 vægt-% en alifatisk eller cycloalifatisk dimethacrylat med en viskositet på $< 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,
- d) 2-25 vægt-% silikoneolie med en viskositet på $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,
- e) 2-20 vægt-% fyldstoffer med en partikelstørrelse $< 100 \mu\text{m}$,
- f) 0,5-5 vægt-% af én eller en kombination af flere fotoinitatorer, hvis absorption ligger i bølglængdeområdet for den anvendte laserstråle henholdsvis bestrå-
- 15 lingskilden.

10. Formulering ifølge krav 9, **kendetegnet ved, at** op til 0,5 vægt-% af én eller flere anærobe inhibitorer, også i forbindelse med i stereolithografien kendte anærobe inhibitorer er inkluderet.

20

11. Fremgangsmåde til fremstilling af medicinske produkter og elastiske medicinske produkter, **kendetegnet ved, at** produkterne fremstilles af en formulering i overensstemmelse med ethvert af kravene 1 til 10 ved hjælp af en lyshærdende fremgangsmåde, nemlig Digital Light Processing-fremgangsmåden, en lyshærdende additiv-

25 fremgangsmåde.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, **kendetegnet ved, at** der i formuleringen eller sammensætningen, som skal hærdes, anbringes en støttestruktur for det formlegeme, som skal fremstilles.

30

13. Anvendelse af en formulering ifølge ethvert af kravene 1 til 10 til fremstilling af medicinske produkter, især af elastiske produkter, **kendetegnet ved, at** den lyshærdende additive fremgangsmåde nemlig Digital Light Processing fremgangsmåden, sker med en stråle af hærdbar sammensætning af monomerer og/eller præpolymerer, hvor der eventuelt i den sammensætning, som skal hærdes, er tilvejebragt en støtte-

35 struktur for det formlegeme, som skal fremstilles.