(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-524577
(P2024-524577A)
(43)公表日　令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C08G 18/09 (2006.01)		C08G	18/09	020	4J011
C08G 18/24 (2006.01)		C08G	18/24		4J026
C08G 18/08 (2006.01)		C08G	18/08	038	4J034
C08G 18/10 (2006.01)		C08G	18/10		4J038
C08F 2/44 (2006.01)		C08F	2/44	C	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全20頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-500412(P2024-500412)
(86)(22)出願日　令和4年6月30日(2022.6.30)
(85)翻訳文提出日　令和6年3月1日(2024.3.1)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/068143
(87)国際公開番号　WO2023/280683
(87)国際公開日　令和5年1月12日(2023.1.12)
(31)優先権主張番号　21184735.5
(32)優先日　令和3年7月9日(2021.7.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　509113977
ストラタシス，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ５５３４４ ミネソタ州 エデン プレーリー コマース ウェイ ７６６５
(74)代理人　110000796
弁理士法人三枝国際特許事務所
(72)発明者　フィッシャー アンネ
ドイツ国 ５０６７７ ケルン エルザス シュトラーセ ３８
(72)発明者　ビュスゲン トーマス
ドイツ国 ５１３７７ レーバークーゼン アム ミューレンバッハ ６６
(72)発明者　アクテン ディルク
ドイツ国 ５１３７５ レーバークーゼン
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　付加製造プロセスに有用な光硬化性及び熱硬化性樹脂

(57)【要約】
樹脂が、A）多官能性（メタ）アクリレートと、B）ＮＣＯ官能性ポリウレタンと、C）ラジカル開始剤と、D）触媒とを含む。多官能性（メタ）アクリレートA）は、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ２８８４－１に従って求められる、１００００mＰａ・ｓ以下の２３℃における粘度を有し、ＮＣＯ官能性ポリウレタンB）は、２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌより大きい等価分子量を有し、触媒D）はイソシアネート三量化触媒であり、樹脂は、ＮＣＯ反応性化合物を含まないか、又はＮＣＯ反応性化合物が樹脂中に存在する場合、ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比は５以上：１である。

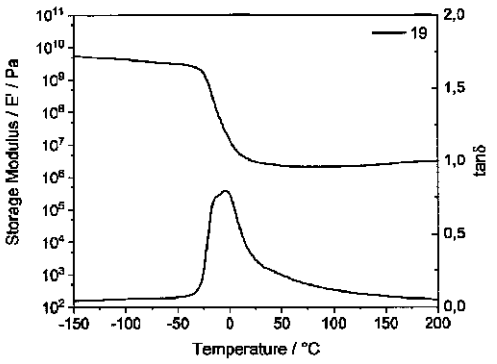


FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）多官能性（メタ）アクリレートと、
Ｂ）ＮＣＯ官能性ポリウレタンと、
Ｃ）ラジカル開始剤と、
Ｄ）触媒と、
を含む樹脂であって、
前記多官能性（メタ）アクリレートＡ）が、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１に従って求められる、１００００ｍＰａ・ｓ以下の２３℃における粘度を有し、
前記ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）が、２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌより大きい等価分子量を有し、
前記触媒Ｄ）がイソシアネート三量化触媒であり、
前記樹脂が、ＮＣＯ反応性化合物を含まないか、又はＮＣＯ反応性化合物が該樹脂中に存在する場合、ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比が５以上：１であることを特徴とする、樹脂。
【請求項２】
モノマーモノ（メタ）アクリレートを更に含む、請求項１に記載の樹脂。
【請求項３】
２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌ未満の等価分子量を有する第２のポリイソシアネートを更に含む、請求項１に記載の樹脂。
【請求項４】
前記多官能性（メタ）アクリレートＡ）が、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１に従って求められる、１ｍＰａ・ｓ以上～１０００ｍＰａ・ｓ以下の２３℃における粘度を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の樹脂。
【請求項５】
前記ラジカル開始剤Ｃ）が、アクリル相の総重量ベースで３重量％以下の量で存在し、前記触媒Ｄ）が、ポリイソシアネートＢ）の重量ベースで１重量％以下の量で存在する、請求項１～４のいずれか一項に記載の樹脂。
【請求項６】
前記多官能性（メタ）アクリレートＡ）及び前記ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）が、Ａ）とＢ）との総重量ベースで２：１～１：３の重量比で存在する、請求項１～５のいずれか一項に記載の樹脂。
【請求項７】
前記イソシアネート三量化触媒が、エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の樹脂。
【請求項８】
Ｉ）樹脂を準備することと、
ＩＩ）前記樹脂中に存在するラジカル開始剤からラジカルを発生させ、それによってラジカル硬化樹脂を得ることと、
ＩＩＩ）工程ＩＩ）の前記ラジカル硬化樹脂を加熱し、それによって熱硬化樹脂を得ることと、
を含む、樹脂を硬化する方法であって、
工程Ｉ）において、前記樹脂は、請求項１～７のいずれか一項に記載の樹脂であり、
工程ＩＩ）において、前記ラジカルは、前記樹脂中の（メタ）アクリレート基間の反応を開始させ、
工程ＩＩＩ）において、前記ラジカル硬化樹脂を５０℃以上の温度に加熱し、それによって前記樹脂中のイソシアネート基の三量化反応を開始させ、
工程ＩＩ）及び工程ＩＩＩ）は、同時に又は順次行うことができることを特徴とする、方法。
【請求項９】

工程Ｉ）において、前記樹脂が基材上のコーティングとして準備される、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
工程ＩＩ）において、前記樹脂に、製造される目的の物品の所定断面に従って選択的に照射し、選択的照射を、前記光硬化樹脂を含む所定の中間物品が得られるまで繰り返し、
工程ＩＩＩ）において、前記中間物品を５０℃以上の温度に加熱し、それにより目的の物品を得る、請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
工程ＩＩ）の前に、前記樹脂を、製造される目的の物品の所定断面に従った表面上に選択的に塗布し、工程ＩＩ）による選択的な塗布及び照射を、前記光硬化樹脂を含む所定の中間物品が得られるまで繰り返し、
工程ＩＩＩ）において、前記中間物品を５０℃以上の温度に加熱し、それにより目的の物品を得る、請求項８に記載の方法。
【請求項１２】
工程ＩＩＩ）が、８０℃以上～１２０℃以下の温度で、４時間以上～２４時間以下の時間実施される、請求項８～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
請求項８～１２のいずれか一項に記載の方法の工程ＩＩ）の後に得ることができる、又は得られる、光硬化樹脂。
【請求項１４】
請求項８～１２のいずれか一項に記載の方法の工程ＩＩＩ）の後に得ることができる、又は得られる、熱硬化樹脂。
【請求項１５】
請求項１３に記載の光硬化樹脂及び／又は請求項１４に記載の熱硬化樹脂を含む、製造品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、（メタ）アクリレート官能性化合物、ＮＣＯ官能性ポリイソシアネート、ラジカル開始剤及び触媒を含む樹脂に関する。本発明はまた、かかる樹脂を硬化する方法、硬化樹脂及び製造品に関する。
【背景技術】
【０００２】
アクリレートのみをベースとする付加製造用構造材料の使用は、通常、脆い材料特性をもたらし、機能性材料の製造に関しては望ましくない。そのため、硬化した構造材料の樹脂の可撓性を増大させることが強く望まれている。
【０００３】
特許文献１は、三次元物体を形成する方法であって、（ａ）担体及び充填レベル、並びに任意に該充填レベルを画定する構造面を有する光透過性部材を提供することと、なお、上記担体及び上記充填レベルがそれらの間に構造領域を有する；（ｂ）第１の前駆体液と第２の前駆体液とを混合して、（ｉ）光重合可能な液体の第１の成分と（ｉｉ）該第１の成分と異なる第２の固化可能な成分との混合物を含む重合性液体を生成することと、なお、（ｉ’）上記第２の固化可能な成分の少なくとも１つの反応物が上記第１の前駆体液に含まれ、（ｉｉ’）上記第２の固化可能な成分の少なくとも１つの反応物又は触媒が上記第２の前駆体液に含まれる；その後、（ｃ）上記構造領域を上記重合性液体で充填することと、（ｄ）上記構造領域に（存在する場合、上記光透過性部材を通じて）光を照射して、上記第１の成分から固体ポリマースキャフォールドを形成するとともに、また上記担体を上記構造面から離れる方向に移動させて、上記三次元物体と同じ形状、又は上記三次元物体に付与される形状を有し、かつ上記スキャフォールド内に担持される上記第２の固化可能な成分を未固化及び／又は未硬化の形態で含有する三次元中間体を形成することと、

（ｅ）任意に、上記三次元中間体を洗浄することと、（ｆ）上記照射工程と同時に又はそれに続いて、上記三次元中間体中の上記第２の固化可能な成分を固化及び／又は硬化して、上記三次元物体を形成することとを含み、上記第２の固化可能な成分が、上記第１の成分において可溶化するか又は懸濁する重合性液体を含む、方法に関する。

【０００４】

特許文献２は、前駆体から目的物を製造するプロセスであって、担体上にフリーラジカル架橋樹脂を堆積させて前駆体の第１の選択断面に対応する担体に接合された構築材料の層を得る工程と、先に塗布された構築材料の層の上にフリーラジカル架橋樹脂を堆積させて、前駆体の更なる選択断面に対応し、先に塗布された層に接合される構築材料の更なる層を得る工程と、前駆体が形成されるまで、工程ＩＩ）を繰り返す工程とを含み、少なくとも工程ＩＩ）におけるフリーラジカル架橋樹脂の堆積は、目的物のそれぞれの選択断面に対応するフリーラジカル架橋性樹脂の選択領域の曝露及び／又は照射によって行われ、フリーラジカル架橋性樹脂は、５ｍＰａ・ｓ以上～１０００００ｍＰａ・ｓ以下の粘度（２３℃、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１）を有する、プロセスを開示する。このプロセスにおいて、フリーラジカル架橋性樹脂は、ＮＣＯ基及びオレフィン性Ｃ＝Ｃ二重結合が存在する硬化性成分を含み、硬化性成分において、ＮＣＯ基とオレフィン性Ｃ＝Ｃ二重結合とのモル比は、１以上：５～５以下：１の範囲である。

【０００５】

特許文献３は、構造材料からなる物品を製造するプロセスであって、構造材料が、フリーラジカル架橋性基、ＮＣＯ基及びツェレビチノフ活性Ｈ原子を有する基を含み、物品が三次元物品及び／又は層である、プロセスに関する。物品の製造中及び／又は製造後、構造材料は５０℃以上の温度に加熱され、該構造材料は１つ以上の熱潜在性スズ化合物を含むものとする。

【０００６】

特許文献４は、前駆体から目的物を製造するプロセスであって、Ｉ）担体上にフリーラジカル架橋樹脂を堆積させて、前駆体の第１の選択断面に対応する担体に接合された構築材料の層を得る工程と、ＩＩ）先に塗布された構築材料の層の上にフリーラジカル架橋樹脂を堆積させて、前駆体の更なる選択断面に対応し、先に塗布された層に接合される構築材料の更なる層を得る工程と、ＩＩＩ）前駆体が形成されるまで、工程ＩＩ）を繰り返す工程とを含む、プロセスを開示する。少なくとも工程ＩＩ）におけるフリーラジカル架橋樹脂の堆積は、目的物のそれぞれの選択断面に対応するフリーラジカル架橋性樹脂の選択領域にエネルギーを導入することによって行われる。フリーラジカル架橋性樹脂は、５ｍＰａ・ｓ以上１０００００ｍＰａ・ｓ以下の粘度（２３℃、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１）を有する。フリーラジカル架橋性樹脂は、ブロッキング剤でブロックされたＮＣＯ基、少なくとも２個のツェレビチノフ活性Ｈ原子を有する化合物、及びオレフィン性Ｃ＝Ｃ二重結合を含む硬化性成分を含み、ブロッキング剤はイソシアネートであるか、又はＮＣＯ基のデブロッキングの後に遊離分子として、又は他の分子若しくは部位の一部としてのブロッキング剤の遊離が続かないようにブロッキング剤を選択する。工程ＩＩＩ）の後に得られた前駆体を、得られた前駆体のフリーラジカル架橋樹脂中に存在するＮＣＯ基を少なくとも部分的にデブロッキングするのに十分な条件下で処理し、このようにして得られた官能基を、少なくとも２個のツェレビチノフ活性Ｈ原子を有する化合物と反応させて目的物を得る更なる工程ＩＶ）が工程ＩＩＩ）の後に続く。

【０００７】

特許文献５は、付加製造プロセスにおいて前駆体から目的物を製造する方法であって、Ｉ）前駆体の第１の選択断面に対応するラジカル架橋性構築材料の層を担体上に堆積させる工程と、ＩＩ）ラジカル架橋構築材料の先に塗布された層の上に、前駆体の更なる選択断面に対応するラジカル架橋性構築材料の層を堆積させる工程と、ＩＩＩ）前駆体が形成されるまで工程ＩＩ）を繰り返す工程とを含む、方法に関する。ラジカル架橋性構築材料は、５重量％以上のウレタン基含量を有する熱可塑性ラジカル架橋性ポリウレタンと光開始剤とを含む。ラジカル架橋性構築材料はまた、ラジカル架橋性ポリウレタンの融点より

も高い処理温度に加熱される。工程ＩＩＩ）の後、２０℃の温度を有する前駆体が目的物として定義されるか、又は工程ＩＩＩ）の後に得られた前駆体において化学反応を行い、その結果目的物を得る工程ＩＶ）が行われる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許出願公開第２０１８／２６４７１９号

【特許文献２】米国特許出願公開第２０１８／１３３９５３号

【特許文献３】国際公開第２０１８／１７８０２５号

【特許文献４】国際公開第２０１８／１０４２２３号

【特許文献５】米国特許出願公開第２０２０／０１４０７０７号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、硬化後に純粋なアクリレートベースの樹脂よりも高い可撓性を有する、付加製造プロセスに使用することができる樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

したがって、請求項１に記載の樹脂が提供される。樹脂を硬化する方法は請求項８に記載されており、方法の工程ＩＩ）後に得ることができる又は得られる光硬化樹脂は請求項１３の主題である。方法の工程ＩＩＩ）後に得ることができる又は得られる熱硬化樹脂は請求項１４の主題であり、光硬化樹脂及び／又は熱硬化樹脂を含む製造品は請求項１５の主題である。

【００１１】

樹脂は、Ａ）多官能性（メタ）アクリレートと、Ｂ）ＮＣＯ官能性ポリウレタンと、Ｃ）ラジカル開始剤と、Ｄ）触媒とを含む。多官能性（メタ）アクリレートＡ）は、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ２８８４－１に従って求められる、１００００ｍＰａ・ｓ以下の２３℃における粘度を有し、ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）は、２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌより大きい等価分子量を有し、触媒Ｄ）はイソシアネート三量化触媒であり、樹脂は、ＮＣＯ反応性化合物を含まないか、又はＮＣＯ反応性化合物が樹脂中に存在する場合、ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比は５以上：１である。

【００１２】

かかる樹脂は、（メタ）アクリレート基の放射線硬化、及びＮＣＯ基の熱誘起三量化（特にイソシアヌレート形成をもたらす）の２つの硬化経路を有する。理論に束縛されることを望むものではないが、両方の硬化経路が取られた後、組み合わせたネットワークが形成され、一方のネットワークは放射線硬化化合物Ａ）に由来し、他方のネットワークは三量化ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）に由来すると考えられる。かかる組み合わせたネットワークの汎用性は、機械的特性に関する２つの異なるネットワークの相乗的な挙動にある。

【００１３】

本発明による放射線硬化樹脂及び熱硬化樹脂では、２つのガラス転移温度の重なりが観察され得る。これにより、見かけ上、ガラス転移温度がＤＭＡ曲線に１つだけ表示され得る。しかしながら、二重ポリマーネットワーク中の（メタ）アクリルネットワークは、例えば０℃程度のガラス転移温度を有し得る。第２のガラス転移温度は、ＮＣＯ官能性ポリウレタンに由来するＮＣＯ基の三量体ネットワークに起因するものであり、これも例えば０℃程度をとり得る。この転移温度は、化合物Ｂ）の分子量だけでなく、Ｂ）中の任意のポリオールの選択によっても調整され得る。

【００１４】

本発明による樹脂をベースとする硬化材料は、純粋に（メタ）アクリレートをベースと

する同等の系よりも高い破断伸びを示す。これらの破断伸び値は、材料の可撓性に代わるものと理解される。さらに、引張強度は、純粋な（メタ）アクリレート系に対するものよりも本発明による樹脂から得られる硬化材料に対してより高くなる。引張強度の増大と伸びの増大とが組み合わさることにより、靭性が増大する。改善された特性の組み合わせにより、エネルギー吸収体又は制振材として述べられる材料を使用することができる。さらに、理論に束縛されることを望むものではないが、組み合わせたネットワークの少なくとも幾つかの実施の形態において、１つのネットワークが、他の材料において固体フィラーがする機能を引き継ぐことが想定される。それゆえ、固体フィラーの必要性がなくなり、組み合わされたネットワーク材料の再利用がより実現可能なものとなる。

【００１５】

多官能性（メタ）アクリレートＡ）は、モノマー（メタ）アクリレートの場合、１分子あたり２、３又はそれ以上の（メタ）アクリレート基、又はポリマー（メタ）アクリレートの場合、１分子あたり平均１．５以上、好ましくは２以上の（メタ）アクリレート基を有するような（メタ）アクリレートである。好ましい多官能性（メタ）アクリレートＡ）は、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ－トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレントリオールトリ（メタ）アクリレート、ポリプロピレントリオールトリ（メタ）アクリレート、ポリエポキシドジアクリレート、及び前述の物質の少なくとも２つの混合物である。

【００１６】

ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）は、２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌより大きい等価分子量を有することを条件とする。好ましくは、平均ＮＣＯ基官能価が２以上～４以下、より好ましくは２以上～３以下である。ＮＣＯ基に関する等価分子量は、好ましくは４００ｇ／ｍｏｌ以上～２０００ｇ／ｍｏｌ以下、より好ましくは６００ｇ／ｍｏｌ以上～１０００ｇ／ｍｏｌ以下である。

【００１７】

ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）については、ポリイソシアネートの総重量ベースの重量パーセンテージで表されるＮＣＯ含量（「％ＮＣＯ」）を求めるために、例えばＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ １４８９６に従って試料をはじめに滴定することによって等価分子量を求めることができる。ＮＣＯ基に関するポリイソシアネートの等価分子量は、ＮＣＯ基の分子量（４２ｇ／ｍｏｌ）と１００の係数との積を％ＮＣＯ値で割ることによって算出される。

【００１８】

ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）は二官能性ポリオールと大過剰なジイソシアネートとの反応から得ることができる。ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比は、５以上：１、又は更には１０以上：１をとり得る。

【００１９】

好適なジイソシアネートは、例えば、１４０ｇ／ｍｏｌ～４００ｇ／ｍｏｌの範囲の分子量を有し、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族（araliphatically）及び／又は芳香族によって結合したイソシアネート基を有するものであり、例えば、１，４－ジイソシアナトブタン（ＢＤＩ）、１，５－ジイソシアナトペンタン（ＰＤＩ）、１，６－ジイソシアナトヘキサン（ＨＤＩ）、２－メチル－１，５－ジイソシアナトペンタン、１，５－ジイソシ

アナト－２，２－ジメチルペンタン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，１０－ジイソシアナトデカン、１，３－及び１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，４－ジイソシアナト－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナト－２－メチルシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナト－４－メチルシクロヘキサン、１－イソシアナト－３，３，５－トリメチル－５－イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート；ＩＰＤＩ）、１－イソシアナト－１－メチル－４（３）－イソシアナトメチルシクロヘキサン、２，４’－及び４，４’－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン（Ｈ１２ＭＤＩ）、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン（ＮＢＤＩ）、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジイソシアナト－３，３’，５，５’－テトラメチルジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジイソシアナト－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチル－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、４，４’－ジイソシアナト－２，２’，５，５’－テトラメチル－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、１，８－ジイソシアナト－ｐ－メンタン、１，３－ジイソシアナトアダマンタン、１，３－ジメチル－５，７－ジイソシアナトアダマンタン、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（キシリレンジイソシアネート；ＸＤＩ）、１，３－及び１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン（ＴＭＸＤＩ）、並びにビス（４－（１－イソシアナト－１－メチルエチル）フェニル）カーボネート、２，４－及び２，６－ジイソシアナトトルエン（ＴＤＩ）、２，４’－及び４，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン（ＭＤＩ）、１，５－ジイソシアナトナフタレン、並びにかかるジイソシアネートの任意の所望の混合物である。非芳香族ジイソシアネート、特にＰＤＩ、ＩＰＤＩ、Ｈ１２ＭＤＩ及びＨＤＩが好ましい。

【００２０】

好適なポリオールは、好ましくは線状ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエポキシドポリオール又はポリカーボネートポリオールである。ポリオールの分子量は、５００ｇ／ｍｏｌ～４０００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは９００ｇ／ｍｏｌ～２５００ｇ／ｍｏｌであり得る。

【００２１】

ラジカル開始剤Ｃ）は、熱開始剤及び／又は光開始剤であり得る。熱開始剤Ｃ）の例としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、過酸化ジベンゾイル（ＢＰＯ）、ｔｅｒｔ．－ブチルヒドロペルオキシド（ＴＢＨＰ）、ジ－ｔｅｒｔ．－ブチルペルオキシド（ＤＴＢＰ）、クミルペルオキシネオデカノエート、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）（Ｖ－７０）及びこれらの混合物が挙げられる。

【００２２】

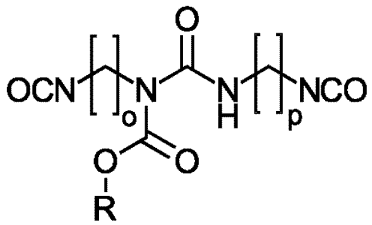
光開始剤Ｃ）は、ノリッシュＩ型（開裂）、ノリッシュＩＩ型（引き抜き）又はカチオン性の光開始剤であり得る。具体例は、Ｉｒｇａｃｕｒ（商標）５００（ベンゾフェノンと（１－ヒドロキシシクロヘキシル）フェニルケトンとの混合物）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（商標）８１９　ＤＷ（フェニルビス－（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド）、Ｅｓａｃｕｒｅ（商標）ＫＩＰ　ＥＭ（オリゴ－［２－ヒドロキシ－２－メチル－１－［４－（１－メチルビニル）－フェニル］－プロパノン］）及びＩｖｏｃｅｒｉｎ（商標）（ビス（４－メトキシベンゾイル）ジエチルゲルマニウム）である。好ましい光開始剤は、Ｏｍｎｉｒａｄ（商標）１１７３として市販されている２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノンである。別の好ましい光開始剤系は、Ｏｍｎｉｒａｄ（商標）ＢＬ　７５０として市販されている混合物である。前述の光開始剤化合物又は系の混合物を採用してもよい。

【００２３】

本発明による樹脂において、ラジカル開始剤は、概して、採用される硬化性成分の量ベースで、０．０１重量％～６．０重量％、好ましくは０．５重量％～４．０重量％、特に好ましくは２．０重量％～３．０重量％の濃度で採用される。

【００２４】
イソシアネート三量化触媒Ｄ）は、原則として、イソシアネート基の付加を促進してイソシアヌレート基を生成し、その結果、存在するイソシアネート含有分子を架橋する全ての化合物である。具体例は、酢酸カリウム、クラウンエーテルと組み合わせた酢酸カリウム、ポリエチレングリコールと組み合わせた酢酸カリウム、ポリプロピレングリコールと組み合わせた酢酸カリウム、エチルヘキサン酸スズ、ナトリウムフェノキシド、水酸化カリウム、トリオクチルホスフィン及び／又はトリブチルスズオキシドである。
【００２５】
本発明による樹脂において、イソシアネート三量化触媒は、概して、ＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）ベースで、０．０００５重量％～５．０重量％、好ましくは０．１重量％～２．０重量％、特に好ましくは０．５重量％～１重量％の量で採用することができる。
【００２６】
好ましくは、光開始剤Ｃ）は、α－ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニル－ホスフィンオキシド及び／又はビス（４－メトキシ－ベンゾイル）ジエチルゲルマニウムから選択され、触媒Ｄ）は、酢酸カリウム、クラウンエーテルと組み合わせた酢酸カリウム、ポリエチレングリコールと組み合わせた酢酸カリウム、ポリプロピレングリコールと組み合わせた酢酸カリウム、エチルヘキサン酸スズ、ナトリウムフェノキシド、水酸化カリウム、トリオクチルホスフィン及び／又はトリブチルスズオキシドから選択される。
【００２７】
さらに、樹脂がＮＣＯ反応性化合物を含まないか、又はＮＣＯ反応性化合物が樹脂中に存在する場合、ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比が５以上：１であることを条件とする。避けるべきかかるＮＣＯ反応性化合物としては、モノアルコール、ポリオール、モノアミン、及びポリアミンが挙げられる。ここでの目標は、ポリウレタン又はポリウレアのネットワーク形成をできるだけ避けることである。「～を含まない（Free from）」とは、技術的に避けられない極微量は含まれるが、かかるＮＣＯ反応性化合物の意図的な添加は行われていないことを意味すると理解される。何らかの理由でＮＣＯ反応性化合物を樹脂中に存在させなければならない場合、ＮＣＯ基とＮＣＯ反応性基とのモル比は、１０以上：１が好ましく、２０以上：１がより好ましく、１００以上：１が最も好ましい。
【００２８】
一実施の形態においては、樹脂はモノマーモノ（メタ）アクリレートを更に含む。これは反応性希釈剤（thinner）の役割を果たす。イソボルニルメタクリレート（ＩＢＯＭＡ）、テトラヒドロフリルアクリレート（ＴＨＦＡ）、イソブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、２－エチル－ヘキシルメタクリレート、又は前述の物質の少なくとも２つの混合物が好ましい。
【００２９】
別の実施の形態においては、樹脂は、２以上の平均ＮＣＯ基官能価、及びＮＣＯ基に関する３００ｇ／ｍｏｌ未満の等価分子量を有する第２のポリイソシアネートを更に含む。例は、アロファネート、ビウレット、ウレトジオン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、又は前述のポリイソシアネートの少なくとも２つの混合物である。特に好ましい第２のポリイソシアネートは、以下の構造を有するアロファネートであり、ｏ及びｐは、互いに独立して、４、５又は６であり、Ｒは１個～６個の炭素原子を有するアルキル残基（alkyl rest）である：

【化１】



【００３０】
別の実施の形態においては、多官能性（メタ）アクリレートＡ）は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１に従って求められる、１ｍＰａ・ｓ以上～１０００ｍＰａ・ｓ以下の２３℃における粘度を有する。好ましい粘度は５ｍＰａ・ｓ以上～５００ｍＰａ・ｓ以下である。
【００３１】
別の実施の形態においては、ラジカル開始剤Ｃ）は、アクリル相の総重量ベースで３重量％以下の量で存在し、触媒Ｄ）は、ポリイソシアネートＢ）の重量ベースで１重量％以下の量で存在する。
【００３２】
別の実施の形態においては、多官能性（メタ）アクリレートＡ）及びＮＣＯ官能性ポリウレタンＢ）は、Ａ）とＢ）との総重量ベースで２：１～１：３の重量比で存在する。
【００３３】
別の実施の形態においては、イソシアネート三量化触媒は、エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）を含む。
【００３４】
本発明の別の態様は、Ｉ）樹脂を準備することと、ＩＩ）樹脂中に存在するラジカル開始剤からラジカルを発生させ、それによってラジカル硬化樹脂を得ることと、ＩＩＩ）工程ＩＩ）のラジカル硬化樹脂を加熱し、それによって熱硬化樹脂を得ることとを含む、樹脂を硬化する方法である。工程Ｉ）において、樹脂は、本発明による樹脂であり、工程ＩＩ）において、ラジカルは、樹脂中の（メタ）アクリレート基間の反応を開始させ、工程ＩＩＩ）において、ラジカル硬化樹脂を５０℃以上の温度に加熱し、それによって樹脂中のイソシアネート基の三量化反応を開始させ、工程ＩＩ）及び工程ＩＩＩ）は、同時に又は順次行うことができる。
【００３５】
本発明による樹脂に関する詳細は、本明細書の先のセクションで既に述べた通りであり、簡潔にするためにここでは繰り返さない。
【００３６】
本発明による方法は、熱的又は放射線（例えば赤外線、可視光線又は紫外線）による樹脂の照射が、（メタ）アクリレートポリマーネットワークの形成下で液体又は可塑性の出発材料を固化させ、熱硬化が、組み合わせたネットワークを生じるイソシアヌレートネットワークを構築する、二重硬化プローチを反映する。工程ＩＩＩ）の温度は、好ましくは５０℃以上～１５０℃以下であり、９０℃以上～１１０℃以下がより好ましい。工程ＩＩ）において樹脂の熱誘起ラジカル硬化が望まれる場合、工程ＩＩ）における温度は好ましくは５０℃以上～１５０℃以下であり、９０℃以上～１１０℃以下がより好ましい。熱誘起ラジカル硬化工程としての工程ＩＩ）のその後の実施に工程ＩＩＩ）が続くことが望ましい場合、工程ＩＩ）の温度は工程ＩＩＩ）の温度よりも低い。
【００３７】
工程ＩＩ）において光化学的硬化を伴う方法の一実施の形態は、Ｉ）樹脂を準備することと、ＩＩ）樹脂に照射し、それにより光硬化樹脂を得ることと、ＩＩＩ）工程ＩＩ）の光硬化樹脂を加熱し、それにより熱硬化樹脂を得ることとを含む。工程Ｉ）において、樹

脂は、ラジカル開始剤Ｃ）が光開始剤である本発明による樹脂である。工程ＩＩ）において、樹脂に照射することにより、樹脂中の（メタ）アクリレート基間の反応を開始させ、工程ＩＩＩ）において、光硬化樹脂を５０℃以上の温度に加熱し、それにより、樹脂中のイソシアネート基の三量化反応を開始させる。

【００３８】

一実施の形態においては、工程Ｉ）において、樹脂を基材上のコーティングとして準備する。熱硬化工程は、光が十分に照射されなかったシャドウ部分を硬化させる役割を果たし得る。

【００３９】

別の実施の形態においては、工程ＩＩ）において、樹脂に、製造される目的の物品の所定断面に従って選択的に照射し、選択的照射を、光硬化樹脂を含む所定の中間物品が得られるまで繰り返し、工程ＩＩＩ）において、中間物品を５０℃以上の温度に加熱し、それにより目的の物品を得る。この実施の形態は、ステレオリソグラフィ（ＳＬＡ）及びＤＬＰ等の付加製造プロセスを包含する。熱硬化工程ＩＩＩ）はＳＬＡ又はＤＬＰシステムの外部で行うことができるため、ＳＬＡ又はＤＬＰマシンの利用可能台数に対する完成品の空時収率を向上させることができる。

【００４０】

別の実施の形態においては、工程ＩＩ）の前に、樹脂を、製造される目的の物品の所定断面に従った表面上に選択的に塗布し、工程ＩＩ）による選択的な塗布及び照射を、光硬化樹脂を含む所定の中間物品が得られるまで繰り返し、工程ＩＩＩ）において、中間物品を５０℃以上の温度に加熱し、それにより目的の物品を得る。表面はパウダー表面とすることができる。そして、この実施の形態による方法は、バインダー噴射プロセスに似ている。代替的には、該プロセスは、いわゆるフォトポリマー噴射プロセスであってもよい。樹脂の塗布は選択的であるため、工程ＩＩ）の照射は選択的である必要はない。そうであれば、構築プラットフォーム全体への照射で十分であると考えられる。

【００４１】

別の実施の形態においては、工程ＩＩＩ）は、８０℃以上～１２０℃以下の温度で、４時間以上～２４時間以下の時間実施される。

【００４２】

さらに、本発明は、本発明による方法の工程ＩＩ）後に得ることができる又は得られる光硬化樹脂、及び本発明による方法の工程ＩＩＩ）後に得ることができる又は得られる熱硬化樹脂に関する。

【００４３】

本発明の更なる態様は、本発明による光硬化樹脂及び／又は本発明による熱硬化樹脂を含む製造品である。かかる製造品の例としては、医療機器、パーソナライズされた（personalized）医療用物品、複製された医療用インプラント、歯科用物品、滅菌容器、及び履物構成品が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】実施例１９において得られる材料に関するＥ’及びｔａｎδ曲線を示す図面である。

【図２】２３℃において測定した対応する引張曲線を示す図面である。

【図３】可撓性を示す図面である。

【図４】ＩＳＯ－３を伴って調製した試料（実施例１４～実施例１７）のＤＭＡ曲線を示す図面である。

【図５】引張曲線を示す図面である。

【図６】架橋密度が増大することにより、安定なプラトー弾性率がもたらされる、実施例１５と実施例１５ａとを比べた追加のポリイソシアネートの効果を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【００４５】
以下の実施例及び図面を参照して、本発明を更に説明するが、これらに限定されることを望むものではない。比較例は「（Ｃｏｍｐ．）」と称する。
【００４６】
材料
ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ、ＮＣＯ含量：５０％）及びイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ、ＮＣＯ含量：３７．６２％）、並びにポリエーテルカーボネートポリオール（Ｐｏｌｙｏｌ－１）は、Covestro Deutschland AGから供給された。
【００４７】
イソシアネートＡｌｌｏ－１は、ＩＳＯ　１１９０９に従うイソシアネート含量およそ２０．０％、ＩＳＯ　３２１９／Ａ．３に従う２３℃における粘度およそ５００ｍＰａ・ｓ、及びイソシアネート基官能価およそ２．５を有するＨＤＩをベースとする低粘度アロファネートであった。ＮＣＯ基に関する等価重量は２１０ｇ／ｍｏｌであった。
【００４８】
Ａｌｌｏ－１はCovestro Deutschland AGから供給され、そのまま使用した。ポリテトラヒドロフラン（Ｐｏｌｙｏｌ－２）はBASFから購入した。光開始剤Ｏｍｎｉｒａｄ　ＢＬ７５０及びＯｍｎｉｒａｄ　１１７３はIGM Resinsから供給された。阻害剤２，５－ビス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾオキサゾリル）チオフェンはsigma Aldrichから購入し、そのまま使用した。以下に述べる（メタ）アクリレート（ＩＢＯＭＡ、ＤＰＧＤＡ、ＴＨＦＡ、ＰＥＧＤＡ７００ｇ／ｍｏｌ）はsigma Aldrichから購入し、そのまま使用した。
【００４９】
使用したポリオールは以下の通りであった：
【００５０】

ポリオール	説明
Ｐｏｌｙｏｌ－１	線状ポリエーテルカーボネートジオール、Ｍｎ＝１０００ｇ／ｍｏｌ
Ｐｏｌｙｏｌ－２	線状二官能性ポリテトラヒドロフラン、Ｍｎ＝１０００ｇ／ｍｏｌ

【００５１】
使用したアクリレートは以下の通りであった：
【００５２】

アクリレート	官能価	粘度［ｍＰａ・ｓ］
ジプロピレングリコールジアクリレート（ＤＰＧＤＡ）	2	15
イソボルニルメタクリレート（ＩＢＯＭＡ）	1	8
テトラヒドロフリルアクリレート（ＴＨＦＡ）	1	8
ポリエチレングリコールジアクリレート７００ｇ／ｍｏｌ（ＰＥＧＤＡ７００）	2	110
第５表及び第６表に記述されるポリウレタンジアクリレート	2	8000

【００５３】
方法
ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を、ＤＩＮ　５５６７２－１：２０１６－０３

に従い、Agilentの１１００シリーズポンプ及びAgilentの１２００シリーズＵＶ検出器（２３０ｎｍ）を使用し、４０℃及び１ｍＬ／分で溶離溶媒としてテトラヒドロフランを用い、４本のPSSのＳＤＶ　Ａｎａｌｙｔｉｃａｌカラムで実施した。

【００５４】

総エネルギー入力が１３００ｍＪ／ｃｍ^{2}であるガリウム及び水銀の放射線源が装備されたSuperficiのＭｏｄｕｌｏ　ＵＶＭ　Ｐｌｕｓ機で薄膜を調製した。

【００５５】

ＦＴＩＲスペクトルを、ＡＴＲクリスタルを装備したBrukerのＦＴＩＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ　Ｔｅｎｓｏｒ　ＩＩで測定した。

【００５６】

硬化した薄膜の動的機械分析を、ＩＳＯ　６７２１に従い、セイコーインスツル株式会社のＥｘｓｔａｒ　６１００　ＤＭＳにて振動周波数１Ｈｚで行った。実験を、－１５０℃から２５０℃まで、加熱速度２Ｋ／分で行った。ガラス転移温度を、損失係数曲線ｔａｎδの最大ピークの評価により決定した。

【００５７】

引張試験を、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　５２７に従い、２ｋＮのロードセルを備えたＺｗｉｃｋ　Ｒｅｔｒｏにて、試験速度２００ｍｍ／分、予荷重０．５Ｎで測定した。弾性率（E-modulus）を、１ｍｍ／分の試験速度で、０．０５％から０．０２５％の伸びの間で求めた。

【００５８】

印刷は、４０５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤ光源を備えるＡＮＹＣＵＢＩＣ　ＰｈｏｔｏｎＳで行った。ＡＮＹＣＵＢＩ　Ｐｈｏｔｏｎスライサーを用いてＳＴＬファイルを作成した。層厚は１００μｍであり、印刷パラメーターは各製剤に応じて選択した（第５表を参照）。

【００５９】

ＮＣＯ含量を、滴定によって求めた。イソシアネート基を含まない試料（ブランク試料）約２．０ｇを、キシレン中の０．１Ｍジブチルアミン溶液５．０ｍＬに加え、続いてアセトン５０．０ｍＬ及びフェノールレッド溶液（水中２０％エタノールの混合物８０ｇに０．１ｇ）３滴を加えた。次いで、この溶液を０．１Ｍ塩酸溶液で滴定して色変化をもたらし、消費量を記録した。ＮＣＯ基含有試料を、適宜処理した。ＮＣＯ含量「％ＮＣＯ」を、以下の方法で算出した：

$$\%NCO = 4.2 \times M \times (V_{ブランク} - V_{試料}) / m$$

（式中、Ｍは塩酸のモル濃度（例えば０．１ｍｏｌ／Ｌ）であり、ｍは試料重量（ｇ）であり、$V_{ブランク}$はブランク試料中の塩酸のｍＬ単位の消費量であり、$V_{試料}$は試料中の塩酸のｍＬ単位の消費量である）。

【００６０】

ＮＣＯ末端ポリウレタンを、若干の修正を加えて、文献に従って調製した（Driest, P. J.; Dijkstra, D. J.; Stamatialis, D.; Grijpma, D. W., The Trimerization of Isocyanate-Functionalized Prepolymers: An Effective Method for Synthesizing Well-Defined Polymer Networks. Macromolecular Rapid Communications 2019, 40 (9), 1800867）。

【００６１】

概して、ＨＤＩ又はＩＰＤＩを、撹拌機、冷却器、及び温度計を備えた３つ口フラスコ内において、窒素雰囲気下で１００℃に加熱した。０．１ｇのリン酸ジブチルで緩衝した１００ｇのポリマージオールを、１０：１／１０：１（ＮＣＯ：ＯＨ）のモル比でＨＤＩ／ＩＰＤＩに滴下して加えた。これを、３時間、又は所望のイソシアネート含量が得られる（滴定により求められる）まで反応させた。その後、生成物を薄膜エバポレータに移し、それぞれ１４０℃又は１５０℃、減圧下（典型的には、10^{-2}ｍｂａｒ）で過剰なＨＤＩ又はＩＰＤＩを除去した。ＨＤＩ／ＩＰＤＩモノマー含量をＧＣで求めた。

【００６２】

ＮＣＯ官能性ポリウレタンは透明で粘性のある樹脂として得られた。ポリウレタンは全てＧＰＣによって分析した。以下の第１表は、合成したＮＣＯ末端ポリウレタン（「ＩＳＯ」）のデータ、及びＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２８８４－１に従って測定したそれらの対応する粘度を示す。

【００６３】

番号	ISO-1	ISO-2	ISO-3
イソシアネート	HDI	HDI	IPDI
ポリオール	Ｐｏｌｙｏｌ－１	Ｐｏｌｙｏｌ－２	Ｐｏｌｙｏｌ－２
粘度（２３℃）［ｍＰａ･ｓ］	5080	固体	14600
ＮＣＯ含量［％］	6.13	5.7	5.4
EW*［g/mol］	685	737	778
平均ＮＣＯ基官能価	2	2	2

＊：ＮＣＯ基に関する等価分子量

【００６４】

本発明の製剤の硬化結果：アクリル前駆体及びイソシアネート末端前駆体をベースとする硬化物は、異なる量のＮＣＯ末端ポリウレタンと低粘度（メタ）アクリレート、光開始剤（Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３）、及び三量化触媒としてエチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）を混合することにより調製した。全ての試料を、２分間、物質を混合することにより調製した。その後、大豆レシチン溶液で前処理して除去しやすくしたガラス基材上に、４００μｍドクターブレードを用いて薄膜を塗布した。その後、総エネルギー入力が１３００ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$であるガリウム及び水銀の放射線源の下、薄膜を硬化させた。熱的後硬化のために、薄膜を、１００℃で１２時間、ＦＴＩＲ分光法によって求める場合に全てのイソシアネート基が変換されるまでオーブンに入れた。イソシアネートの存在は、ＩＲ分光法（２２６５ｃｍ$^{-1}$）によって求めた。印刷のために、光開始剤はＯｍｎｉｒａｄ　ＢＬ７５０とし、暗硬化を避けるとともに、構造解像度を増大させるために、追加的に阻害剤（０．１重量％未満）を添加した。

【００６５】

３Ｄプリントは、４０５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤ光源を備えるＡＮＹＣＵＢＩＣ　ＰｈｏｔｏｎＳで行った。ＡＮＹＣＵＢＩ　Ｐｈｏｔｏｎスライサーを用いてＳＴＬファイルを作成した。層厚は１００μｍであり、印刷パラメーターは各製剤に応じて選択した（第５表を参照）。

【００６６】

第１ａ表及び第１ｂ表は本発明の硬化製剤１～４の結果を示す。

【００６７】

第２表及び第３表は本発明及び比較例の製剤の結果を示す。

【００６８】

第４表は従来のＤＬＰプリンターで印刷した３つの実施例を示す。

【００６９】

第５表は比較のために高分子量アクリレートを含む実施例を示す。

【００７０】

第６表は、純粋なアクリルポリマーネットワークの効果を強調するより多くの比較例を示す。

【００７１】

全ての表において、「伸び［％］」値は、破断までの伸び値と理解される。「ｎ．ｄ．

」は未決定を表し、「ｎ．ａ．」は、例えば試料が或る特定のパラメーターを測定するのに適さなかった場合に該当なしを表す。

【００７２】

表１ａ：

番号	1	2
ISO-1 [g]	48.36	66.67
DESMORAPID SO [g]	0.37	0.51
Omnirad 1173 [g]	1.45	1.00
DPGDA [g]	24.18	
IBOMA [g]	24.18	
THFA [g]		16.67
PEGDA 700 [g]		16.67
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	13	5.1
弾性率［Ｎ／ｍｍ²］	275	69
伸び［％］	65	187

【００７３】

表１ｂ：

番号	3	4
ISO-2 [g]	49.08	
ISO-3 [g]		49.08
DESMORAPID SO [g]	0.37	0.37
Omnirad 1173 [g]	1.47	1.47
THFA [g]	24.54	24.54
PEGDA 700 [g]	24.54	24.54
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	14	2.9
弾性率［Ｎ／ｍｍ²］	46	n.d.
伸び［％］	124	180

【００７４】

表２：

番号	5 (Comp.)	6	7	8	9	10	11
ISO-3 [g]	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79
THFA [g]	32.89	26.32	19.74	16.45	13.16	6.58	
PEGDA 700 [g]		6.58	13.16	16.45	19.74	26.32	32.89
Omnirad 1173 [g]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Desmorapid SO [g]	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	n.a.	n.d.	1.8	2.7	6.4	9.4	10
破断伸び［％］	n.a.	n.d.	941	427	486	279	261

【００７５】

表３：

番号	12 (Comp.)	13	14	15	15a	16	17	18
ISO-3 [g]	59.11	59.11	59.11	59.11	39.35	59.11	59.11	59.11
Allo-1 [g]					19.67			
THFA [g]	39.41	31.53	23.65	19.70	19.67	15.76	7.88	
PEGDA 700 [g]	-	7.88	15.76	19.70	19.67	23.65	31.53	39.41
Omnirad 1173 [g]	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
Desmorapid SO [g]	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3	0.30	0.30	0.30
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	n.a.	1.1	2.6	2.1	3.6	4.2	5.5	4.5
破断伸び	n.a.	364	597	324	137	248	179	150

【００７６】

図１は実施例１９において得られる材料に関するＥ’及びｔａｎδ曲線を示す。

【００７７】

表４：

番号	19	20	21
ISO-3 [g]		59.7	49.7
ISO-1 [g]	49.7		
THFA [g]	24.9	23.9	24.9
PEGDA 700 [g]	24.9	15.9	24.9
Omnirad BL 750 [g]	0.25	0.2	0.25
Desmorapid SO [g]	0.25	0.3	0.25
２，５－ビス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾオキサゾリル）チオフェン［ｇ］	0.025	0.02	0.025
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	2.7	2.5	4.5
破断伸び	76	287	148
印刷パラメーター			
下層／時間［秒］	20	21	20
下層の数	3	3	3
モデル層／時間［秒］	16	17.5	15

【００７８】

表５：

番号	22
ISO-3 [g]	5
DESMORAPID SO [g]	0.038
Omnirad 1173 [g]	0.15
ＰＵ－ジアクリレート* ［ｇ］	24.54
引張強度［Ｎ／ｍｍ²］	1.3
伸び［％］	118

*：ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）でエンドキャップされたポリエーテルポリオール及びＨＤＩをベースとする；２３℃における粘度８０００ｍＰａ・ｓ

【００７９】

表６：

番号	23 (Comp.)	24 (Comp.)	25 (Comp.)	26 (Comp.)	27 (Comp.)	28 (Comp.)
PEGDA 700	19.42	38.82	48.54	58.25	77.67	
THFA	77.67	58.25	48.54	38.83	19.42	
ＰＵ－ジアクリレート						97.1
Omnirad 1173	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.9
引張強度［Ｎ／ｍｍ^2］	0.59	0.63	1.3	n.a.	n.a.	0.82
伸び［％］	21	9	15.4	n.a.	n.a.	22.9

【００８０】

実施例２６及び実施例２７では、測定時に試料が破断した。

【００８１】

図１は実施例１９のＤＭＡ曲線を示す。材料は、約０℃におけるガラス転移温度を有し、貯蔵弾性率７×１０^{6}ＭＰａのより高い温度における安定なプラトー弾性率を有する。図２は２３℃において測定した対応する引張曲線を示す。試料は、伸びが７０％を超える高い可撓性を示す。可撓性は図３に更に示される。ヒステリシスにより永久変形はわずか５％であることが明らかとなり、試料の弾性挙動が例示される。

【００８２】

図４はＩＳＯ－３を伴って調製した試料（実施例１４～実施例１７）のＤＭＡ曲線を示す。２３℃におけるガラス転移領域にあるとき、材料は図５に示される引張曲線において証明されるように高い可撓性を示す。最後に、図６は、架橋密度が増大することにより、安定なプラトー弾性率がもたらされる、実施例１５と実施例１５ａとを比べた追加のポリイソシアネートの効果を示す。

【図面】

【図１】

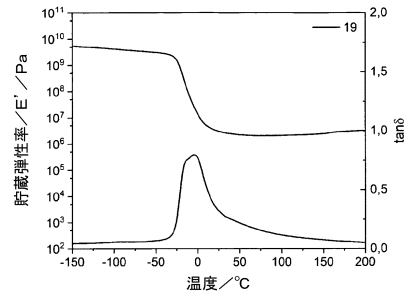
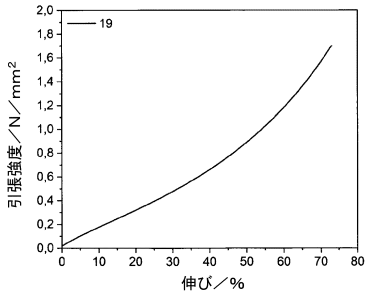


FIG. 1

【図２】



~~FIG. 1~~

FIG. 2

【図３】

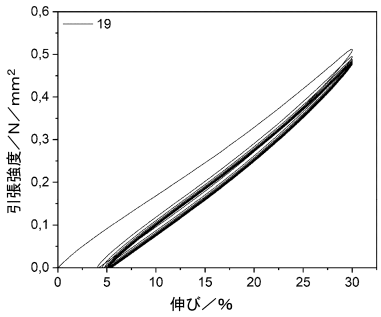


FIG. 3

【図４】

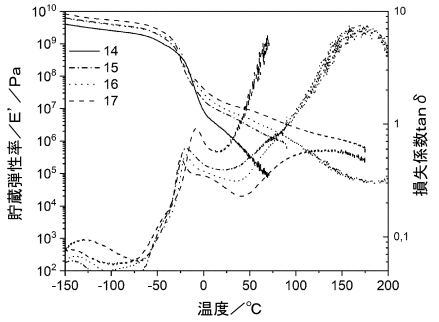


FIG.4

【図５】

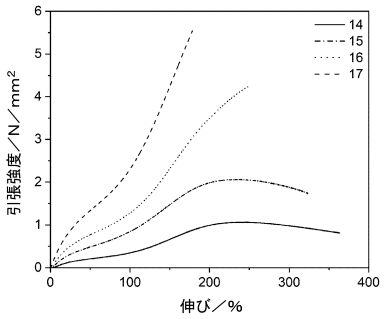


FIG.5

【図６】

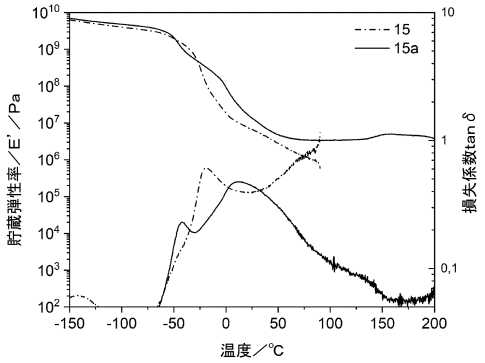


FIG.6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/068143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/10 C08F290/06 C08G18/02 C08G18/24 C08G18/44
C08G18/48 C08G18/67 C08G18/73 C08G18/75 C09D175/08
C09D175/16 B33Y70/00 C08G18/81
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B33Y C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2018/133953 A1 (ACHTEN DIRK [DE] ET AL) 17 May 2018 (2018-05-17) cited in the application paragraphs [0002] - [0006], [0015] - [0028], [0030], [0052], [0058], [0062] - [0070] Formulation 1; paragraphs [0104] - [0123]	1-15
A	WO 2018/178025 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 4 October 2018 (2018-10-04) cited in the application pages 3,20-26; examples 1-5	1-15
A	US 2019/047211 A1 (HERRING MARIE K [US] ET AL) 14 February 2019 (2019-02-14) paragraphs [0001], [0008] - [0017], [0020], [0022] - [0031] examples 1,2	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 October 2022	26/10/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, Ute

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/068143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2018133953 A1	17-05-2018	CN 109923142 A	21-06-2019
		CN 109923143 A	21-06-2019
		CN 109963890 A	02-07-2019
		CN 110023368 A	16-07-2019
		CN 114874411 A	09-08-2022
		EP 3538583 A1	18-09-2019
		EP 3538584 A1	18-09-2019
		EP 3538585 A1	18-09-2019
		EP 3538586 A1	18-09-2019
		JP 2019535554 A	12-12-2019
		KR 20190086447 A	22-07-2019
		US 2018133953 A1	17-05-2018
		US 2019337224 A1	07-11-2019
		US 2019367665 A1	05-12-2019
		US 2019367666 A1	05-12-2019
		US 2020190245 A1	18-06-2020
		WO 2018087382 A1	17-05-2018
		WO 2018087395 A1	17-05-2018
		WO 2018087396 A1	17-05-2018
		WO 2018087399 A1	17-05-2018
WO 2018178025 A1	04-10-2018	CN 110461898 A	15-11-2019
		EP 3381959 A1	03-10-2018
		EP 3601398 A1	05-02-2020
		US 2021087324 A1	25-03-2021
		WO 2018178025 A1	04-10-2018
US 2019047211 A1	14-02-2019	US 2019047211 A1	14-02-2019
		US 2021394435 A1	23-12-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FＩ		テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｆ 283/00	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ	283/00	
Ｃ０９Ｄ 4/02	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	4/02	
Ｃ０９Ｄ 175/04	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	175/04	
Ｃ０９Ｄ 7/63	*(2018.01)*	Ｃ０９Ｄ	7/63	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

サラマンダーヴェーク ４３

(72)発明者 シュッターリーン ヤン

ドイツ国 ５１０６１ ケルン ホーフシュトラーセ ６６

Ｆターム（参考） 4J011 AA05 AC04 PA95 PB40 PC02 PC08 QA03 QA12 QA13 QB24
SA04 SA16 UA01 VA05 WA10
4J026 AB03 BA27 BA28 DA05 DB36 GA07
4J034 AA04 AA06 BA03 DF01 DF02 DG01 DK02 DP18 HA01 HA07
HC03 HC12 HC13 HC22 HC45 HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC67
HC71 HC73 JA01 JA21 JA22 JA24 JA32 KA01 KB03 KC02 KC17
KD02 KD04 KD05 KD07 KD17 KE02 QA03 QB12 QB14 RA07
4J038 DG001 FA111 JA32 JC38 JC39 KA04 NA09 PA17 PA19 PB01