

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2018 (14.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/104223 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/48 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
C08F 220/34 (2006.01) *B33Y 30/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2015.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/081365

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Dezember 2017 (04.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16202219.8 05. Dezember 2016 (05.12.2016) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: ACHTEN, Dirk; Salamanderweg 43, 51375 Le-
verkusen (DE). BÜSGEN, Thomas; Düsseldorfer Str. 165,
51063 Köln (DE). GOLLING, Florian; Marc-Chagall-Str.
182, 40477 Düsseldorf (DE). WAGNER, Roland; Weiß-
dornweg 18, 51375 Leverkusen (DE). TOMCZYK, Chris-
toph; Gerhart-Hauptmannstr. 45 a, 51379 Leverkusen (DE).
TILLACK, Jörg; Auf dem Kämpchen 25, 42699 Solingen
(DE). EGGERT, Christoph; Auerstraße 25, 50733 Köln
(DE). LAAS, Hans-Josef; Amselweg 14, 51519 Odenthal
(DE). STEMPFLE, Florian, Johannes; Grüner Weg 26,
50825 Köln (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN OBJECT FROM A PRECURSOR, AND USE OF A RADICALLY CROSS-LINK-
ABLE RESIN IN AN ADDITIVE PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GEGENSTANDES AUS EINEM VORLÄUFER UND
VERWENDUNG EINES RADIKALISCH VERNETZBAREN HARZES IN EINEM ADDITIVEN FERTIGUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an object from a precursor, comprising the steps: I) depositing a radically cross-linked resin on a carrier so that a layer of a construction material connected to the carrier is obtained, said layer corresponding to a first selected cross-section of the precursor; II) depositing a radically cross-linked resin on a previously applied layer of the construction material so that an additional layer of the construction material is obtained, which corresponds to a further selected cross-section of the precursor and which is connected to the previously applied layer; III) repeating step II) until the precursor is formed, wherein, at least in step II), the deposition of a radically cross-linked resin is carried out by allowing energy to act on a selected region of a radically cross-linkable resin, corresponding to the respectively selected cross-section of the object, wherein the radically cross-linkable resin has a viscosity (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) of ≥ 5 mPas to ≤ 100000 mPas. The radically cross-linkable resin comprises a curable component, in which NCO groups which are blocked with a blocking agent, compounds having at least two Zerewitinoff-active H atoms and olefinic C=C double bonds are present, wherein the blocking agent is an isocyanate or the blocking agent is selected in such a manner that, after deblocking of the NCO group, no release of the blocking agent as a free molecule or as a part of other molecules or molecule parts occurs. Following step III), step IV) is carried out: IV) treating the precursor obtained according to step III) under conditions which are sufficient to at least partially deblock NCO groups which are present in the radically cross-linked resin of the obtained precursor, and to react the resulting functional groups with compounds having at least two Zerewitinoff-active H atoms, with the result that the object is obtained.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Vorläufer umfasst die Schritte: I) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger, so dass eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht; II) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist; III) Wiederholen des Schritts II), bis der Vorläufer gebildet ist; wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich eines radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt und wobei das radikalisch vernetzbare Harz eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist. Das radikalisch vernetzbare Harz umfasst eine härtbare Komponente, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen, wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet. Nach Schritt III) wird weiterhin Schritt IV) durchgeführt: IV) Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens

WO 2018/104223 A1

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Vorläufer und Verwendung eines radikalisch vernetzbaren Harzes in einem additiven Fertigungsverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Vorläufer, umfassend die Schritte:

- 5 I) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger, so dass eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht;
- II) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche
10 einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;
- III) Wiederholen des Schritts II), bis der Vorläufer gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich eines radikalisch vernetzbaren Harzes,
15 entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt und wobei das radikalisch vernetzbare Harz eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines radikalisch vernetzbaren Harzes, welches eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist, in einem
20 additiven Fertigungsverfahren und ein Polymer, das aus der Vernetzung eines solchen Harzes erhältlich ist.

Die Blockierung von Polyisocyanaten zum zeitweisen Schutz der Isocyanat-Gruppen ist eine seit langem bekannte Arbeitsmethode und wird um Beispiel in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, S. 61-70 beschrieben. Hierunter fallen auch Uretdiongruppen-haltigen
25 Polyisocyanate, in denen zwei der Isocyanatgruppen in latenter Form vorliegen.

US 2015/072293 A1 offenbart ein additives Fertigungsverfahren unter Verwendung eines Photopolymers, in dem photohärtbare Polyurethan-Zusammensetzungen als besonders geeignete Materialien angesehen werden. Solche Zusammensetzungen enthalten ein Polyurethan auf der Basis eines aliphatischen Diisocyanats, Poly(hexamethylenisophthalatglycol) und optional 1,4-
30 Butandiol sowie einen polyfunktionellen Acrylatester, einen Photoinitiator und ein Antioxidans (US 4,337,130). Photohärtbare thermoplastische Polyurethanelastomere können photoreaktive Diacetylendiole als Kettenverlängerer enthalten.

- 2 -

US 2016/136889 A1 und US 2016/137838 A1 betreffen ebenfalls additive Fertigungsverfahren unter Verwendung eines Photopolymers. Es können über einen zweistufigen Mechanismus härtende polymerisierbare Flüssigkeiten eingesetzt werden, welche blockierte funktionelle Gruppen und thermisch spaltbare Blockierungsgruppen enthalten. In einigen Ausführungsformen liegt ein reaktives geblocktes Prepolymer vor, welches durch Reaktion eines Diisocyanats mit einem Amino(meth)acrylatmonomer-Blockierungsreagenz wie tert.-Butylaminoethylmethacrylat (TBAEMA), tert.-Pentylaminoethylmethacrylat (TPAEMA), tert.-Hexylaminoethylmethacrylat (THAEMA), tert.-Butylaminopropylmethacrylat (TBAPMA), Acrylat-Analoga hiervon oder deren Mischungen erhältlich ist (US 2013/0202392 A1). Es wird ausgeführt, dass während einer thermischen Härtung das Blockierungsmittel gespalten wird und das Diisocyanat-Prepolymer wieder erhalten wird. Dieses reagiert schnell mit Kettenverlängerern oder weiteren Weichsegmenten unter Ausbildung eines thermoplastischen oder duroplastischen Polyurethans, Polyureas oder Copolymers hiervon. Das UV-härtbare (meth)acrylat-geblockte Polyurethan wird in diesen Publikationen als „ABPU“ bezeichnet.

Der Nachteil von solchen abspaltbaren Blockierungsmitteln ist, dass sie entweder als flüchtige organische Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) freigesetzt werden können oder, wie im Fall des ABPU, zwar in ein Polymernetzwerk einpolymerisiert werden können, jedoch aufgrund dieser Randbedingung den Gestaltungsfreiraum bei der Materialwahl für das additive Herstellungsverfahren einschränken.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mindestens einen Nachteil des Standes der Technik wenigstens zu einem Teil zu überwinden. Weiterhin stellt sich die Aufgabe, ein additives Fertigungsverfahren bereitzustellen, bei dem die hergestellten Gegenstände gleichzeitig eine hohe Auflösung und eine hohe Festigkeit aufweisen können, ohne dass flüchtige organische Verbindungen freigesetzt werden. Schließlich ist eine Aufgabe der Erfindung, solche Gegenstände möglichst kosteneffizient und/oder individualisiert und/oder ressourcenschonend herstellen zu können.

Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 und eine Verwendung gemäß Anspruch 13. Ein so erhältliches Polymer ist Gegenstand des Anspruchs 15. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Vorläufer umfasst die Schritte:

- I) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger, so dass eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten

- 3 -

ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht;

- II) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und welche mit der
5 zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;
- III) Wiederholen des Schritts II), bis der Vorläufer gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich eines radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt und wobei das
10 radikalisch vernetzbare Harz eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist.

Das radikalisch vernetzbare Harz umfasst eine härtbare Komponente, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen, wobei das
15 Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird nach Schritt III) weiterhin Schritt IV) durchgeführt:

- IV) Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um
20 im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen zur Reaktion zu bringen, so dass der Gegenstand erhalten wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird somit der Gegenstand in zwei Herstellungsabschnitten
25 erhalten. Der erste Herstellungsabschnitt kann als Aufbauabschnitt angesehen werden. Dieser Aufbauabschnitt lässt sich mittels strahlenoptischer additiver Fertigungsverfahren wie der Stereolithographie oder dem DLP (digital light processing)-Verfahren oder auch mittels Inkjet-Druckverfahren kombiniert mit Strahlenvernetzung realisieren und ist Gegenstand der Schritte I), II) und III). Der zweite Herstellungsabschnitt kann als Härtingsabschnitt angesehen werden und ist
30 Gegenstand des Schritts IV). Hier wird der nach dem Aufbauabschnitt erhaltene Vorläufer oder intermediäre Gegenstand ohne seine Form weiter zu verändern in einen mechanisch dauerhafteren Gegenstand überführt. Das Material, aus dem der Vorläufer im additiven Fertigungsverfahren

erhalten wird, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein als „Aufbaumaterial“ bezeichnet.

In Schritt I) des Verfahrens erfolgt das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger. Dieses ist gewöhnlich der erste Schritt in Stereolithographie- und DLP-Verfahren. Auf diese
5 Weise wird eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht.

Gemäß der Anweisung von Schritt III) wird Schritt II) so lange wiederholt, bis der gewünschte Vorläufer gebildet ist. In Schritt II) erfolgt das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials
10 erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist. Bei der zuvor aufgetragenen Lage des Aufbaumaterials kann es sich um die erste Lage aus Schritt I) oder um eine Lage aus einer vorigen Durchlauf des Schritts II) handeln.

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes
15 wenigstens in Schritt II) (vorzugsweise auch in Schritt I) durch Belichten und/oder Bestrahlen eines ausgewählten Bereichs eines radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt. Im Kontext der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe „radikalisch vernetzbares Harz“ und „radikalisch vernetztes Harz“ benutzt. Hierbei wird das radikalisch vernetzbare Harz durch das Belichten und/oder Bestrahlen, welches
20 radikalische Vernetzungsreaktionen auslöst, in das radikalisch vernetzte Harz überführt. Unter „Belichten“ wird hierbei die Einwirkung von Licht im Bereich zwischen nahem IR- und nahem UV-Licht (1400 nm bis 315 nm Wellenlänge) verstanden. Die übrigen kürzeren Wellenlängenbereiche werden durch den Begriff „Bestrahlen“ abgedeckt, zum Beispiel fernes UV-Licht, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung und auch Elektronenstrahlung.

25 Das Auswählen des jeweiligen Querschnitts erfolgt zweckmäßigerweise durch ein CAD-Programm, mit dem ein Modell des herzustellenden Gegenstandes erzeugt wurde. Diese Operation wird auch „Slicing“ genannt, und dient als Grundlage für die Steuerung der Belichtung und/oder Bestrahlung des radikalisch vernetzbaren Harzes.

Das radikalisch vernetzbare Harz weist eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas
30 bis ≤ 100000 mPas auf. Somit ist es zumindest für die Zwecke der additiven Fertigung als flüssiges Harz anzusehen. Vorzugsweise beträgt die Viskosität ≥ 50 mPas bis ≤ 20000 mPas, mehr bevorzugt ≥ 200 mPas bis ≤ 5000 mPas.

Weiterhin umfasst in dem Verfahren das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente, in

der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen, wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet.

Neben der härtbaren Komponente kann das radikalisch vernetzbare Harz auch eine nicht härtbare Komponente umfassen, in der beispielsweise Stabilisatoren, Füllstoffe und dergleichen zusammengefasst sind. In der härtbaren Komponente können die blockierten NCO-Gruppen und die olefinischen C=C-Doppelbindungen in getrennten Molekülen und/oder in einem gemeinsamen Molekül vorliegen. Wenn blockierte NCO-Gruppen und olefinische C=C-Doppelbindungen in getrennten Molekülen vorliegen, kann der nach Schritt IV) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Körper ein interpenetrierendes Polymer-Netzwerk aufweisen.

In dem Verfahren wird weiterhin nach Schritt III) der Schritt IV) durchgeführt. In diesem Schritt erfolgt das Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen zur Reaktion zu bringen, so dass der Gegenstand erhalten wird. Insofern muss eine Deblockierung der NCO-Gruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht zwangsläufig bedeuten, dass wieder eine NCO-Gruppe erhalten wird. Vielmehr kann dieses auch bedeuten, dass eine funktionelle Gruppe wie eine Acylkation-Gruppe nach Deblockierung erhalten werden kann, welche mit anderen funktionellen Gruppen, die Zerewitinoff-aktive H-Atomen aufweisen, unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert.

Vorzugsweise wird die Reaktion durchgeführt, bis $\leq 50\%$, bevorzugt $\leq 30\%$ und mehr bevorzugt $\leq 20\%$ der ursprünglich in der härtbaren Komponente vorhandenen blockierten Isocyanat-Gruppen noch vorhanden sind. Dieses lässt sich mittels Oberflächen-IR-Spektroskopie bestimmen. Es ist weiter bevorzugt, dass in Schritt IV) $\geq 50\%$, $\geq 60\%$, $\geq 70\%$ oder $\geq 80\%$, der in der härtbaren Komponente deblockierten NCO-Gruppen mit der Verbindung mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen reagieren.

Es ist bevorzugt, dass Schritt IV) erst dann durchgeführt wird, wenn das gesamte Aufbaumaterial des Vorläufers seinen Gelpunkt erreicht hat. Der Gelpunkt wird als erreicht angesehen, wenn in einer dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) mit einem Platte/Platte-Oszillationsviskosimeter gemäß ISO 6721-10 bei 20 °C sich die Graphen des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' kreuzen. Gegebenenfalls wird der Vorläufer weiterer Belichtung und/oder Bestrahlung zur Vervollständigung der radikalischen Vernetzung ausgesetzt. Das radikalisch vernetzte Harz kann

ein Speichermodul G' (DMA, Platte/Platte-Oszillationsviskosimeter gemäß ISO 6721-10 bei 20 °C und einer Scherrate von 1/s) von $\geq 10^6$ Pa aufweisen.

Das radikalisch vernetzbare Harz kann weiterhin Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Radikalinhibitoren, Antioxidantien, Formtrennmittel, Wasserfänger, Slipadditive, Entschäumer, 5 Verlaufsmittel, Rheologieadditive, Flammschutzmittel und/oder Pigmente enthalten. Diese Hilfs- und Zusatzmittel, ausgenommen Füllstoffe und Flammschutzmittel, liegen üblicherweise in einer Menge von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das radikalisch vernetzbare Harz vor. Flammschutzmittel liegen üblicherweise in Mengen von höchstens 70 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-%, 10 besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Flammschutzmitteln bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harzes vor.

Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Silica, $Al(OH)_3$, $CaCO_3$, Metallpigmente wie TiO_2 und weitere bekannte übliche Füllstoffe. Diese Füllstoffe werden vorzugsweise in Mengen von höchstens 70 Gew.-%, bevorzugt höchstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.- 15 %, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Füllstoffen bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, eingesetzt.

Geeignete UV-Stabilisatoren können vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Piperidinderivaten, wie z.B. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Benzoyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-1-4-piperidiny)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-suberat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-dodecandioat; Benzophenonderivaten, wie z.B. 2,4-Dihydroxy-, 2-Hydroxy-4-methoxy-, 2-Hydroxy-4-octoxy-, 2-Hydroxy-4-dodecyloxy- oder 2,2'-Dihydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon; Benzotriazolderivaten, wie z.B. 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, Isooctyl-3-(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenylpropionat), 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol; Oxalaniliden, wie z.B. 2-Ethyl-2'-ethoxy- oder 4-Methyl-4'-methoxyoxalanilid; Salicylsäureestern, wie z.B. Salicylsäurephenylester, Salicylsäure-4-tert-butylphenylester, Salicylsäure-4-tert-octylphenylester; Zimtsäureesterderivaten, wie z.B. α -Cyano- β -methyl-4-methoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-4-methoxyzimtsäurebutyl-ester, α -Cyano- β -phenylzimtsäureethylester, α -Cyano- β -phenylzimtsäureisooctylester; und Malonesterderivaten, wie z.B. 4-Methoxy- 35

- 7 -

benzylidenmalonsäuredimethylester, 4-Methoxybenzylidenmalonsäurediethylester, 4-Butoxybenzylidenmalonsäuredimethylester. Diese bevorzugten Lichtstabilisatoren können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander zum Einsatz kommen.

Besonders bevorzugte UV-Stabilisatoren sind solche, die Strahlung einer Wellenlänge < 400 nm zu einem großen Anteil absorbieren. Hierzu zählen beispielsweise die genannten Benzotriazol-derivate. Ganz besonders bevorzugte UV-Stabilisatoren sind 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol und/oder 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol.

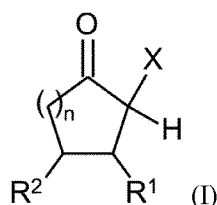
Gegebenenfalls werden ein oder mehrere der beispielhaft genannten UV-Stabilisatoren dem radikalisch vernetzbaren Harz vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,005 bis 2 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten UV-Stabilisatoren bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, zugesetzt.

Geeignete Antioxidantien sind vorzugsweise sterisch gehinderten Phenole, welche vorzugsweise ausgewählt werden können aus der Gruppe, bestehend aus 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Itonol), Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat), Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Triethylen-glykol-bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, 2,2'-Thio-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) und 2,2'-Thiodiethyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]. Diese können bei Bedarf sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

Diese Antioxidantien werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 2,0 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Antioxidantien bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harze, eingesetzt.

Ausführungsformen und weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden erläutert. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Blockierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Isocyanaten, Lactamen, Glycerincarbonat, einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I):



- 8 -

in welcher X eine elektronenziehende Gruppe, R¹ und R² unabhängig voneinander die Reste H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid, gemischt aliphatisch/aromatische Reste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines 4 bis 8-gliedrigen Ringes sein können, darstellen und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,

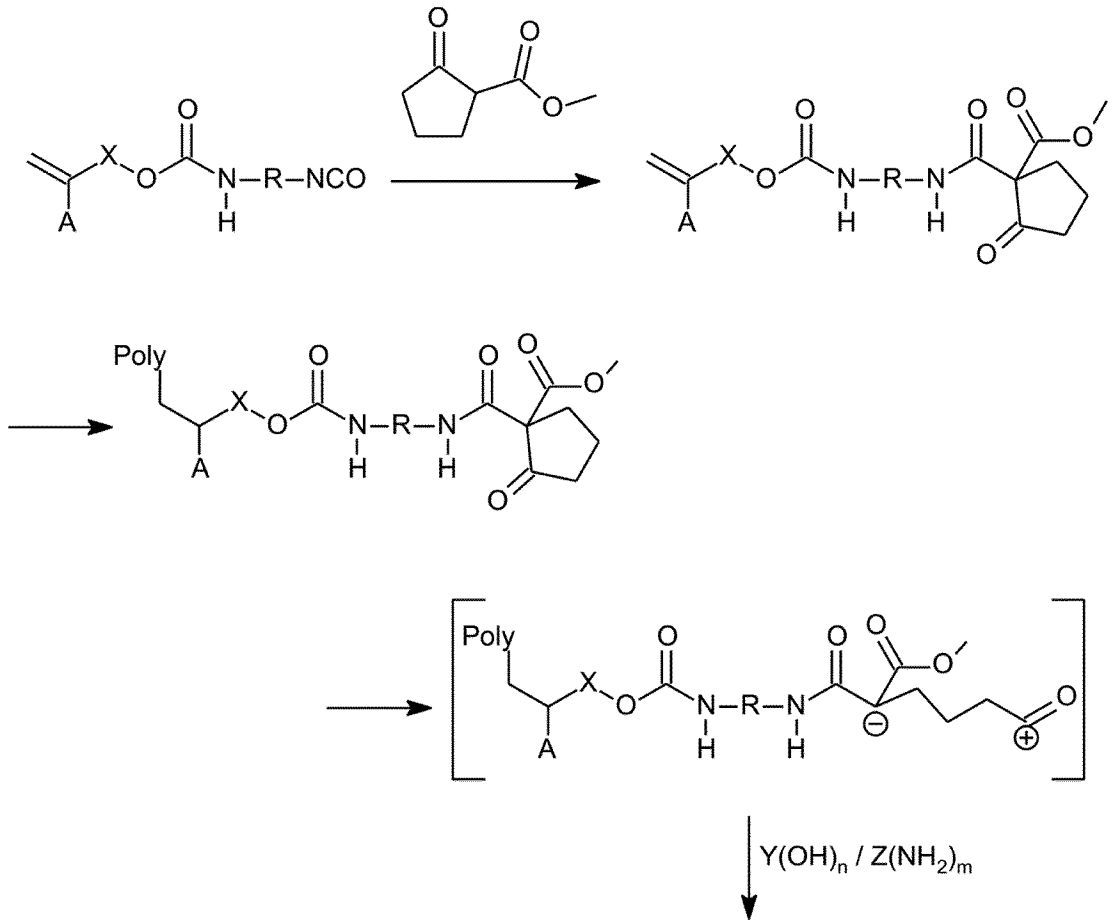
5 oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon.

Bei der elektronenziehenden Gruppe X kann es sich um alle Substituenten handeln, die zu einer CH-Azidität des α -ständigen Wasserstoffes führen. Dies können beispielsweise Estergruppen, Amidgruppen, Sulfoxidgruppen, Sulfongruppen, Nitrogruppen, Phosphonatgruppen, Nitrilgruppen, Isonitrilgruppen, Polyhalogenalkylgruppen, Halogene wie Fluor, Chlor oder Carbonylgruppen sein.

10 Bevorzugt sind Nitril- und Estergruppen, besonders bevorzugt sind Carbonsäuremethylester- und Carbonsäureethylestergruppen. Geeignet sind auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), deren Ring gegebenenfalls Heteroatome, wie Sauerstoff-, Schwefel-, oder Stickstoffatome enthalten. Bevorzugt weist das aktivierte cyclische Keton der Formel (I) eine Ringgröße von 5 (n = 1) und 6 (n = 2) auf.

15 Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind Cyclopentanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester, Cyclopentanon-2-carbonsäurenitril, Cyclohexanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester oder Cyclopentanon-2-carbonylmethyl. Besonders bevorzugt sind Cyclopentanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester sowie Cyclohexanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester. Die Cyclopentanonsysteme sind technisch leicht durch
20 eine Dieckmann-Kondensation von Adipinsäuredimethylester oder Adipinsäurediethylester erhältlich. Cyclohexanon-2-carboxymethylester kann durch Hydrierung von Salicylsäuremethylester hergestellt werden.

Bei Verbindungen des Typs (I) verlaufen die Blockierung der NCO-Gruppen, die Deblockierung und die Umsetzung mit Polyolen oder Polyaminen nach dem folgenden beispielhaften Schema:



Hierbei steht A für einen beliebigen Rest, vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl. Die Gruppe X verbindet den Alkenylteil des Moleküls mit dem restlichen Molekül und ist insbesondere eine Carbonylgruppe. Die Gruppe R steht für einen weiteren beliebigen Rest. Beispielsweise kann das

5 Ausgangsmolekül für das obige Schema als das Additionsprodukt von einem Molekül Hydroxyalkyl(meth)acrylat wie 2-Hydroxyalkylmethacrylat (HEMA) an ein Diisocyanat oder ein difunktionelles NCO-terminiertes Prepolymer unter Ausbildung einer Urethangruppe verstanden werden. Das β-Diketon der allgemeinen Formel (I), in dem R¹ und R² für H und X für C(O)OCH₃ steht, addiert mit seinem C–H-aciden C-Atom an die freie NCO-Gruppe unter Ausbildung einer

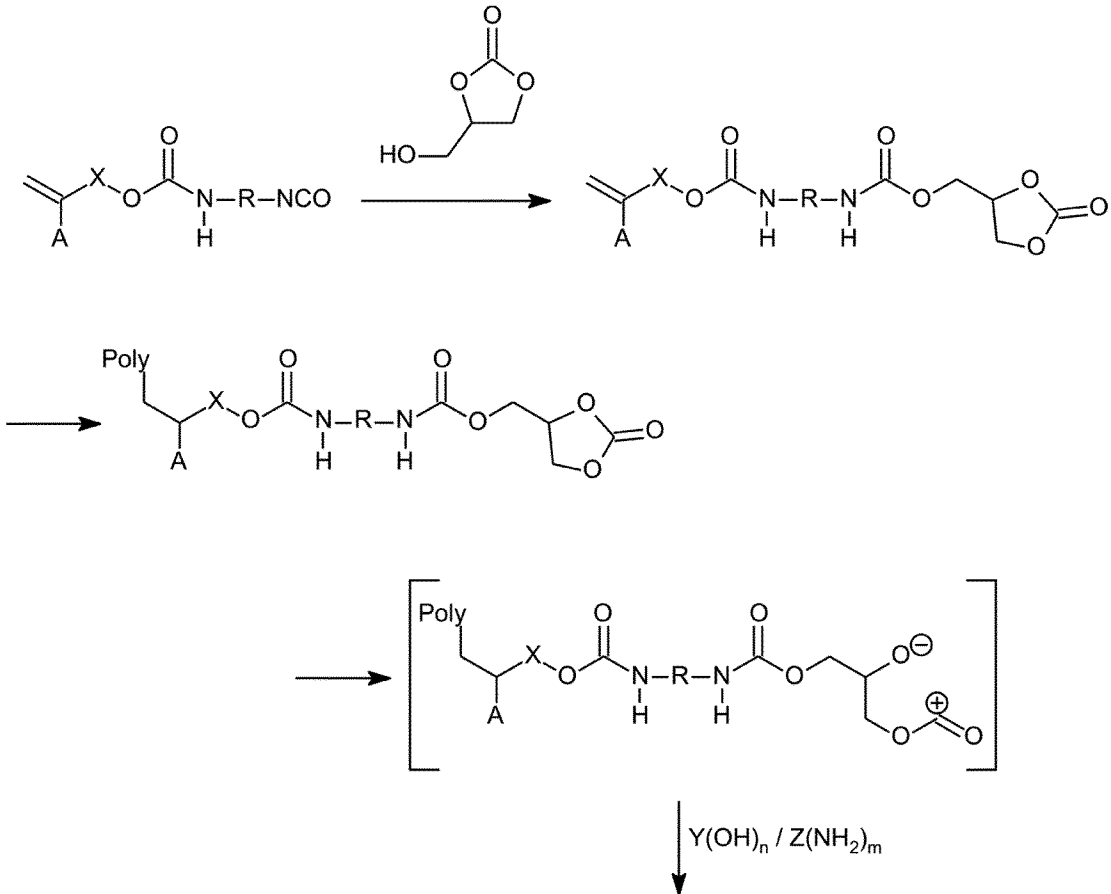
10 weiteren Urethangruppe. Auf diese Weise wird ein radikalisch polymerisierbares Molekül mit einer blockierten NCO-Gruppe erhalten. Die radikalische Polymerisation der C=C-Doppelbindungen führt zur Ausbildung eines Polymers, dessen Kette schematisch mit „Poly“ in dem obigen Schema bezeichnet wurde. Anschließend kann die NCO-Gruppe wieder deblockiert werden. Hierzu wird der Cyclopentanon-Ring geöffnet, wobei sich formal ein Carbanion und ein Acylkation bilden.

15 Dieses ist durch die in eckigen Klammern abgebildete Zwischenstufe symbolisiert. Ein Polyol Y(OH)_n oder ein Polyamin Z(NH₂)_m (sekundäre Amine sind selbstverständlich auch möglich) mit n ≥ 2 und m ≥ 2 addieren formal an das Acylkation mit ihrer OH-Gruppe oder Aminogruppe, wobei

weiterhin ein H-Atom zum Carbanion-C-Atom wandert. Wie leicht zu erkennen ist, bleibt das Blockierungsmittel in dem Polymermolekül kovalent gebunden.

Die Blockierung von NCO-Gruppen, deren Deblockierung und Reaktion der nach der Deblockierung erhaltenen funktionellen Gruppen mit Polyolen oder Polyaminen ausgehend von

5 Glycerincarbonat ist beispielhaft in dem nachfolgenden Schema gezeigt:



Auch hier steht A für einen beliebigen Rest, vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl. Die Gruppe X verbindet den Alkenylteil des Moleküls mit dem restlichen Molekül und ist insbesondere eine Carbonylgruppe. Die Gruppe R steht für einen weiteren beliebigen Rest. Beispielsweise kann das

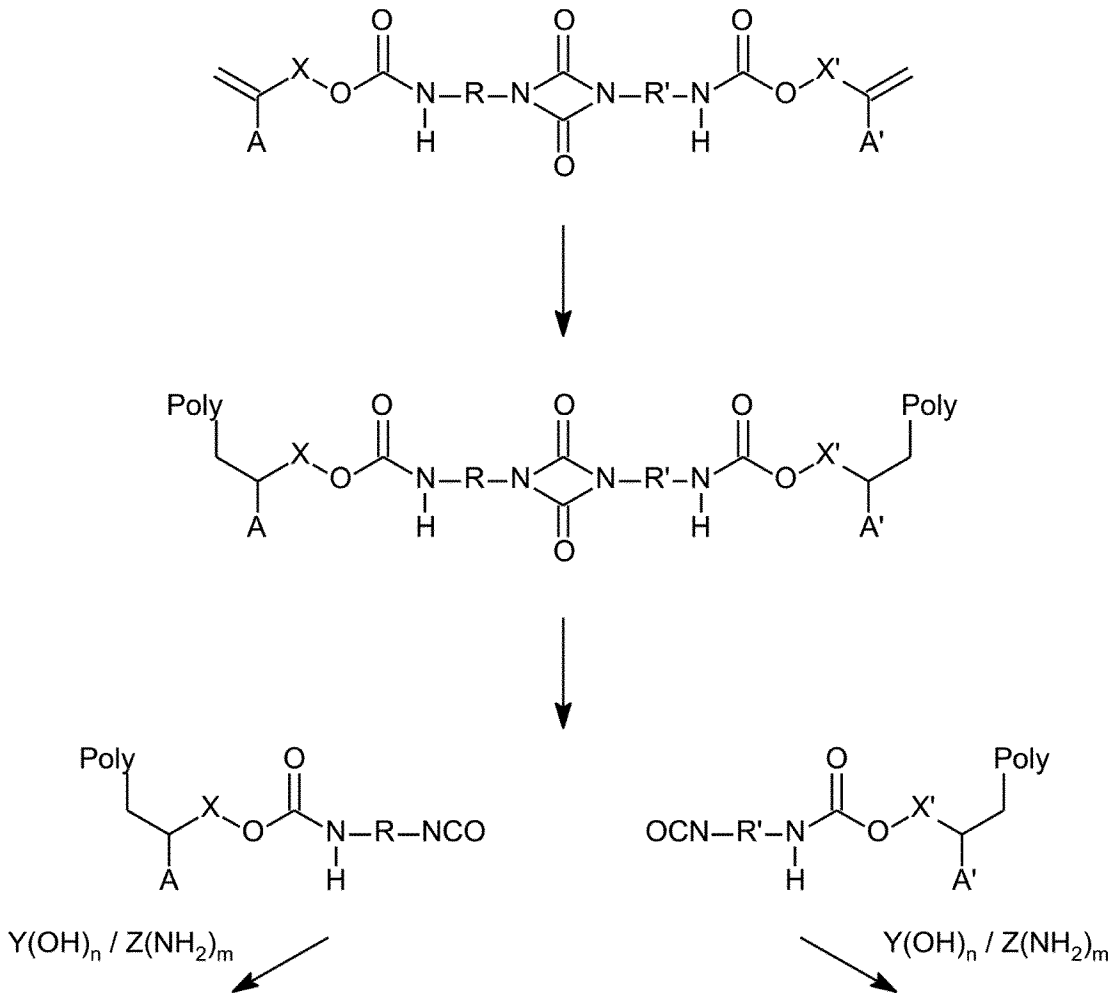
10 Ausgangsmolekül für das obige Schema als das Additionsprodukt von einem Molekül Hydroxyalkyl(meth)acrylat wie 2-Hydroxyalkylmethacrylat (HEMA) an ein Diisocyanat oder ein difunktionelles NCO-terminiertes Prepolymer unter Ausbildung einer Urethangruppe verstanden werden. Das Glycerincarbonat addiert mit seiner freien OH-Gruppe an die freie NCO-Gruppe unter Ausbildung einer weiteren Urethangruppe. Auf diese Weise wird ein radikalisch polymerisierbares

15 Molekül mit einer blockierten NCO-Gruppe erhalten. Die radikalische Polymerisation der C=C-Doppelbindungen führt zur Ausbildung eines Polymers, dessen Kette schematisch mit „Poly“ in dem obigen Schema bezeichnet wurde. Anschließend kann die NCO-Gruppe wieder deblockiert

werden. Hierzu wird der cyclische Carbonatring geöffnet, wobei sich formal ein Alkoxidion und ein Acylkation bilden. Dieses ist durch die in eckigen Klammern abgebildete Zwischenstufe symbolisiert. Ein Alkohol $Y(OH)_n$ oder ein Amin $Z(NH_2)_m$ (sekundäre Amine sind selbstverständlich auch möglich) mit $n \geq 2$ und $m \geq 2$ addieren formal an das Acylkation mit ihrer
5 OH-Gruppe oder Aminogruppe, wobei weiterhin ein Proton zum Carbanion-C-Atom wandert. Wie leicht zu erkennen ist, bleibt das Blockierungsmittel in dem Polymermolekül kovalent gebunden.

Im Fall der Lactame ist ϵ -Caprolactam bevorzugt. Das Blockieren und Deblockieren verläuft analog zu den beiden zuvor gezeigten Schemata. Unter Ausbildung einer Harnstoffgruppe addiert die N-H-Gruppe des Lactams an die freie NCO-Gruppe. Nach Polymerisation der C=C-
10 Doppelbindungen kann der Lactamring geöffnet werden. Hierbei entstehen wieder formal ein Acylkation und ein negativ geladenes N-Atom. Alkohole oder Amine können an das Acylkation addieren und das überzählige Proton an das negativ geladene N-Atom übergeben. Auch hier verbleibt das Blockierungsmittel kovalent in dem Polymermolekül gebunden.

Bevorzugt ist der Fall, dass das Blockierungsmittel ein organisches Isocyanat ist. Dann kann die zu
15 blockierende NCO-Gruppe unter Uretidionbildung mit der NCO-Gruppe des Blockierungsmittels reagieren. Die Rückreaktion während Schritt IV) des Verfahrens führt wieder zur Bildung der NCO-Gruppen, welche mit den zur Verfügung stehenden Kettenverlängerern reagieren. Es ist besonders bevorzugt, wenn das Blockierungsmittel und die Verbindung mit der zu blockierenden NCO-Gruppe identisch sind. Dann beinhaltet die Blockierung eine Dimerisierung der betreffenden
20 Verbindung. Dieses und die Reaktion mit Polyol und Polyamin ist in dem nachfolgenden Schema beispielhaft gezeigt.



Hier stehen A und A' für einen beliebigen Rest, vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl. Die Gruppen X und X' verbinden die Alkenylteil der Moleküle mit dem restlichen Molekül und sind insbesondere Carbonylgruppen. Die Gruppen R und R' steht für weitere beliebige Reste.

- 5 Beispielsweise können die monomeren Ausgangsmoleküle für das obige Schema als Additionsprodukte von einem Molekül Hydroxyalkyl(meth)acrylat wie 2-Hydroxyalkylmethacrylat (HEMA) an ein Diisocyanat oder ein difunktionelles NCO-terminiertes Prepolymer unter Ausbildung einer Urethangruppe verstanden werden. Im Gegensatz zu den vorigen näher erläuterten Blockierungsmitteln erfolgt die Blockierung der NCO-Gruppen durch andere NCO-
- 10 Gruppen unter Dimerisierung, das heißt unter Ausbildung eines viergliedrigen Uretidion-Rings. Nach radikalischer Polymerisation der C=C-Doppelbindungen ist das Dimer mit den wechselseitig blockierten NCO-Gruppen in die gleiche oder zwei verschiedene Polymerketten „Poly“ eingebunden. Die Deblockierung führt zur Öffnung des Uretidion-Ringes unter Rückbildung von zwei NCO-Gruppen. Diese können dann mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Alkohole
- 15 $Y(OH)_n$ oder Amine $Z(NH_2)_m$ (sekundäre Amine sind selbstverständlich auch möglich) mit $n \geq 2$ und $m \geq 2$ addieren an die NCO-Gruppen unter Ausbildung von Urethan- oder Harnstoffgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind in der härtbaren Komponente die Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyaminen, Polyolen oder einer Kombination hiervon. Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z. B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol), Triole (z.B. 5 Glycerin, Trimethylolpropan) und Tetraole (z. B. Pentaerythrit) sein, kurzkettige Polyamine aber auch höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen wie Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polysiloxanpolyole, Polyamine und Polyetherpolyamine sowie Polybutadienpolyole.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die härtbare Komponente eine härtbare 10 Verbindung, welche mit dem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen und olefinische C=C-Doppelbindungen aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen in der härtbaren Verbindung die olefinischen Doppelbindungen zumindest teilweise in Form von (Meth)Acrylatgruppen vor.

Die härtbare Verbindung ist vorzugsweise eine Verbindung, die erhältlich ist aus der Dimerisierung 15 eines Diisocyanats zu einem NCO-terminierten Uretidion, gefolgt von der Umsetzung der NCO-Gruppen mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der NCO-terminierten Uretidione sind beispielsweise solche, die ein Molekulargewicht im Bereich von 140 bis 400 g/mol aufweisen, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z. B. 1,4- 20 Diisocyanatobutan (BDI), 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan 25 (Isophorondiisocyanat; IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H₁₂MDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan (NBDI), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetra-methyl-1,1'- 30 bi(cyclohexyl), 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 1,3-Diisocyanato-adamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (Xylylendiisocyanat; XDI), 1,3- und 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI) und Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat, 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin sowie beliebige Gemische

solcher Diisocyanate.

Ferner können erfindungsgemäß auch aliphatische und / oder aromatische Isocyanat-Endgruppen tragende Prepolymere, wie beispielsweise aliphatische oder aromatische Isocyanat-Endgruppentragende Polyether-, Polyester-, Polyacrylat, Polyepoxyd oder Polycarbonat-

5 Prepolymere als Edukte der Urettdion-Bildung eingesetzt werden.

Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind unter anderem Alkoxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest. Bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, das bei der Anlagerung von Propylenoxid an Acrylsäure entstehende Isomerengemisch oder 4-Hydroxybutylacrylat.

10 Die Reaktion zwischen dem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und dem NCO-terminierten Urettdion kann durch die üblichen Urethanisierungskatalysatoren wie DBTL katalysiert werden. Die erhaltene härtbare Verbindung kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 200 g/mol bis ≤ 5000 g/mol aufweisen. Vorzugsweise beträgt dieses Molekulargewicht ≥ 300 g/mol bis ≤ 4000 g/mol, mehr bevorzugt ≥ 400 g/mol bis ≤ 3000 g/mol.

15 Besonders bevorzugt ist eine härtbare Verbindung, die aus der Reaktion eines NCO-terminierten Urettdions mit Hydroxyethyl(meth)acrylat erhalten wurde, wobei das NCO-terminierte Urettdion aus der Dimerisierung von 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,5-Pentamethyldiisocyanat oder IPDI erhalten wurde. Diese härtbare Verbindung hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 400 g/mol bis ≤ 3000 g/mol und

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das radikalisch vernetzbare Harz weiterhin einen Radikalstarter, gegebenenfalls auch einen Katalysator und/oder einen Inhibitor. Um eine unerwünschte Erhöhung der Viskosität des radikalisch vernetzbaren Harzes zu verhindern, kann der Radikalstarter erst unmittelbar vor Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Harz hinzugefügt werden.

25 Als Radikalstarter kommen thermische und/oder photochemische Radikalstarter (Photoinitiatoren) in Betracht. Es ist auch möglich, dass gleichzeitig thermische und photochemische Radikalstarter eingesetzt werden. Geeignete thermische Radikalstarter sind beispielsweise Azobisisobutyronitril (AIBN), Dibenzoylperoxid (DBPO), Di-tert-butylperoxid und/oder anorganische Peroxide wie Peroxodisulfate.

30 Bei den Photoinitiatoren wird prinzipiell zwischen zwei Typen unterschieden, dem unimolekularen Typ (I) und dem bimolekularen Typ (II). Geeignete Typ (I)-Systeme sind aromatische Ketonverbindungen, wie z. B. Benzophenone in Kombination mit tertiären Aminen,

Alkylbenzophenone, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron und halogenierte Benzophenone oder Mischungen der genannten Typen. Weiter geeignet sind Typ (II)-Initiatoren wie Benzoin und seine Derivate, Benzilketale, Acylphosphinoxide, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Phenylglyoxylsäureester, Campherchinon, 5 α -Aminoalkylphenone, α,α -Dialkoxyacetophenone und α -Hydroxyalkylphenone. Spezielle Beispiele sind Irgacur®500 (eine Mischung von Benzophenon und (1-Hydroxycyclohexyl)phenylketon, Fa. Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure®819 DW (Phenylbis-(2, 4, 6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, Fa. Ciba, Lampertheim, DE) oder Esacure® KIP EM (Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)-phenyl]-propanone], Fa. Lamberti, Aldizzate, Italien) 10 und Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgerman. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Radikalstarter ausgewählt aus der Gruppe: α -Hydroxyphenylketon, Benzyl dimethylketal, Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgerman und/oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt in dem Harz das molare Verhältnis von freien NCO-Gruppen zu Zerewitinoff-aktiven H-Atomen ≤ 0.05 (bevorzugt ≤ 0.01 , mehr bevorzugt ≤ 0.005). Das molare Verhältnis von NCO-Gruppen und Zerewitinoff-aktiven H-Atomen wird auch als NCO-Index oder Kennzahl bezeichnet. Als Träger von Zerewitinoff-aktiven H-Atomen kommen insbesondere Verbindungen mit O-H, N-H oder S-H-Bindungen in Frage. Alternativ oder 20 zusätzlich kann dieser Umstand dadurch ausgedrückt werden, dass das Harz Verbindungen mit freien NCO-Gruppen in einer Menge von ≤ 20 Gewichts-% (bevorzugt ≤ 10 Gewichts-%, mehr bevorzugt ≤ 5 Gewichts-%), bezogen auf die Masse des Harzes, enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die härtbare Komponente ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von ≥ 200 g/mol bis ≤ 5000 g/mol auf. Vorzugsweise beträgt dieses 25 Molekulargewicht ≥ 300 g/mol bis ≤ 4000 g/mol, mehr bevorzugt ≥ 400 g/mol bis ≤ 3000 g/mol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst in Schritt IV) das Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens zwei 30 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen zur Reaktion zu bringen, ein Erwärmen des Körpers auf eine Temperatur von $\geq 60^\circ\text{C}$. Vorzugsweise beträgt diese Temperatur $\geq 80^\circ\text{C}$ bis $\leq 250^\circ\text{C}$, mehr bevorzugt $\geq 90^\circ\text{C}$ bis $\leq 190^\circ\text{C}$. Die gewählte Temperatur oder der gewählte Temperaturbereich in Schritt IV) kann beispielsweise für ≥ 5 Minuten bis ≤ 48 Stunden, bevorzugt ≥ 15 Minuten bis ≤ 24 Stunden und mehr bevorzugt ≥ 1 Stunde bis ≤ 12 Stunden gehalten werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers und/oder des nach Schritt IV) erhaltenen Gegenstands mit einer Zerewitinoff-aktive H-Atome aufweisenden Verbindung kontaktiert, wobei als natürliche Luftfeuchtigkeit in der den Vorläufer und/oder den Gegenstand umgebenden Atmosphäre vorkommendes Wasser
5 ausgenommen ist. Bei einer Reaktion von noch verfügbaren blockierten oder deblockierten NCO-Gruppen mit diesen Verbindungen kann eine Funktionalisierung der Oberflächen erreicht werden. Die Zerewitinoff-aktive H-Atome aufweisende Verbindung kann beispielsweise durch Eintauchen, Aufsprühen oder Bestreichen mit der Oberfläche des Vorläufers in Kontakt gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Kontaktierung über die Gasphase, beispielsweise mittels Ammoniak
10 oder Wasserdampf. Optional kann ein Katalysator die Reaktion beschleunigen.

Beispiele für als Funktionalisierungsreagenz geeignete Verbindungen sind Alkohole, Amine, Säuren und ihre Derivate, Epoxide und insbesondere Polyole, wie zum Beispiel Zucker, Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polyvinylalkohole, Polycarbonatpolyole, Polyethercarbonatpolyole und Polyestercarbonatpolyole. Weitere Beispiele sind Polyacrylsäure,
15 Polyamide, Polysiloxane, Polyacrylamide, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylbutyrat, Polyketone, Polyetherketone, Polyacetale und Polyamine. Auch zur gezielten Ausbildung von Harnstoffen können Amine eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird ein langkettiger Alkylalkohol, ein langkettiges (sekundäres) Alkylamin, eine Fettsäure, ein epoxidierter Fettsäureester, ein (per)fluorierter langkettiger Alkohol oder deren
20 Mischungen eingesetzt. „Langkettig“ ist hier als ab 6 C-Atomen, vorzugsweise ab 8 C-Atomen, mehr bevorzugt ab 10 C-Atomen in der längsten Kette der Verbindung zu verstehen. Die Herstellung von modifizierten Polyisocyanaten ist prinzipiell bekannt und beispielsweise in EP-A 0 206 059 und EP-A 0 540 985 beschrieben. Sie erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 180 °C.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Verfahren die zusätzlichen Merkmale auf:

- der Träger ist innerhalb eines Behälters angeordnet und vertikal in Schwerkraftrichtung absenkbar,
- der Behälter enthält das radikalisch vernetzbare Harz bereitstellt,
- 30 - vor jedem Schritt II) wird der Träger um eine vorbestimmte Strecke abgesenkt, wobei über der in vertikaler Richtung gesehen obersten Lage des Aufbaumaterials sich eine Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes bildet und

- 17 -

- in Schritt II) belichtet und/oder bestrahlt ein Energiestrahle den ausgewählten Bereich der Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes.

Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der Stereolithographie (SLA) abgedeckt. Der Träger kann beispielsweise jeweils um eine vorbestimmte Strecke von ≥ 1 μm bis ≤ 500 μm abgesenkt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Verfahren die zusätzlichen Merkmale auf:

- der Träger ist innerhalb eines Behälters angeordnet und vertikal entgegen der Schwerkraftrichtung anhebbar,
- der Behälter stellt das radikalisch vernetzbare Harz bereit,
- vor jedem Schritt II) wird der Träger um eine vorbestimmte Strecke angehoben, so dass unter der in vertikaler Richtung gesehen untersten Lage des Aufbaumaterials sich eine Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes bildet und
- in Schritt II) belichtet und/oder bestrahlt eine Mehrzahl von Energiestrahlen den ausgewählten Bereich der Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, gleichzeitig.

Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der DLP-Technologie abgedeckt, wenn die Mehrzahl von Energiestrahlen über ein Array von einzeln ansteuerbaren Mikrosiegeln das per Belichtung und/oder Bestrahlung bereitzustellende Bild erzeugen. Der Träger kann beispielsweise jeweils um eine vorbestimmte Strecke von ≥ 1 μm bis ≤ 500 μm angehoben werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Verfahren wird in Schritt I) das radikalisch vernetzbare Harz entsprechend dem ersten ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes auf ein Substrat aufgetragen und in Schritt II) wird das radikalisch vernetzbare Harz entsprechend dem weiteren ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials aufgetragen. Anschließend wirkt wenigstens auf das radikalisch vernetzbare Harz Energie ein.

Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der Inkjet-Methode abgedeckt: es wird das vernetzbare Harz (gegebenenfalls separat von Katalysatoren) selektiv durch einen oder mehrere Druckköpfe aufgetragen und die anschließende Härtung durch Bestrahlen

und/oder Belichtung kann unselektiv sein, beispielsweise durch eine UV-Lampe. Bei dem oder den Druckköpfen zum Auftragen des vernetzbaren Aufbaumaterials kann es sich um einen (modifizierten) Druckkopf für Tintenstrahl Druckverfahren handeln. Der Träger kann vom Druckkopf weg bewegbar ausgestaltet sein oder der Druckkopf kann vom Träger weg bewegbar
5 ausgestaltet sein. Die Inkremente der Abstandsbewegungen zwischen Träger und Druckkopf können beispielsweise in einem Bereich von $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2000 \mu\text{m}$ liegen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines radikalisch vernetzbaren Harzes, welches eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von $\geq 5 \text{ mPas}$ bis $\leq 100000 \text{ mPas}$ aufweist, in einem additiven Fertigungsverfahren, wobei das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente
10 umfasst, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen und wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen
15 stattfindet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verwendung umfasst das Harz weiterhin einen Radikalstarter und/oder einen Isocyanat-Trimerisierungskatalysator. Vorzugsweise ist der Radikalstarter ausgewählt aus der Gruppe: α -Hydroxyphenylketon, Benzoldimethylketal und/oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

20 und/oder

der Isocyanurat-Trimerisierungskatalysator ist ausgewählt ist aus: Kaliumacetat, Kaliumacetat in Kombination mit einem Kronenether, Kaliumacetat in Kombination mit einem Polyethylenglykol, Kaliumacetat in Kombination mit einem Polypropylenglykol, Zinnoctoat, Trioctylphosphin und/oder Tributylzinnoxid.

25 Hinsichtlich der härtbaren Verbindung gelten bei der erfindungsgemäßen Verwendung die gleichen Überlegungen und bevorzugten Ausführungsformen wie zuvor in Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren. Zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen werden sie nicht erneut wiedergegeben. Es sei lediglich angemerkt, dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in der härtbaren Verbindung die olefinischen Doppelbindungen zumindest teilweise in Form von
30 (Meth)Acrylatgruppen vorliegen und dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die härtbare Verbindung aus der Reaktion eines NCO-terminierten Polyisocyanats, bevorzugt Polyisocyanurats, mit einem, bezogen auf die freien NCO-Gruppen, molaren Unterschuss eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats erhältlich ist.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verwendung umfasst das additive Fertigungsverfahren das Belichten und/oder Bestrahlen eines zuvor ausgewählten Bereichs oder aufgetragenen Bereichs des radikalisch vernetzbaren Harzes. Das additive Fertigungsverfahren kann beispielsweise ein Stereolithographie- oder ein DLP (digital light processing)-Verfahren sein.
- 5 Ebenfalls kann es ein Inkjet-Verfahren sein. Unter „Belichten“ wird hierbei die Einwirkung von Licht im Bereich zwischen nahem IR- und nahem UV-Licht (1400 nm bis 315 nm Wellenlänge) verstanden. Die übrigen kürzeren Wellenlängenbereiche werden durch den Begriff „Bestrahlen“ abgedeckt, zum Beispiel fernes UV-Licht, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung und auch Elektronenstrahlung.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymer, erhältlich durch die Vernetzung eines radikalisch vernetzbaren Harzes, welches eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist, wobei das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-
- 15 Doppelbindungen vorliegen und wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet. Zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen wird hinsichtlich der Details zum radikalisch vernetzbaren Harz, der härtbaren Komponente, der Blockierungsmittel, der
- 20 Polyisocyanate und der Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

Beispiele:**Beispiel 1: Herstellung eines Prepolymers mit blockierten Isocyanaten und Acylatfunktionen.**

- 25 In einem Glaskolben wurden 130,0 g des linearen Polypropylenetherpolyols Desmophen® 1111BD bezogen von der Covestro Deutschland AG, Deutschland bei Raumtemperatur vorgelegt. Zum Polyol wurden zunächst 0,043 g Dibutylzinnlaurat bezogen von Sigma-Aldrich, Deutschland hinzugegeben und anschließend wurden 101,9 g des Hexamethylendiisocyanat-basierten Uretdions Desmodur® XP 2730 bezogen von der Covestro Deutschland AG, Deutschland über einen
- 30 Zeitraum von ca. 30 Minuten hinzugegossen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 80 °C mittels temperiertem Ölbad solange erhitzt, bis der theoretische Rest-NCO-Gehalt von 4,71 % erreicht wurde. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Reaktionsgefäß gezogen und titrimetrisch nach DIN EN ISO 11909 bestimmt.

Nach Erreichen des theoretischen Rest-NCO-Gehalts, wurden 0,20 g des Inhibitors Butylhydroxytoluol bezogen von Sigma-Aldrich, Deutschland hinzugegeben und die Mischung für 15 Minuten homogenisiert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden dann 33,8 g Hydroxyethylmethacrylat bezogen von Sigma-Aldrich, Deutschland hinzugegeben und die
5 Mischung so lange weitergerührt, bis ein Rest-NCO-Gehalt von 0 % erreicht wurde. Anschließend wurden 143,2 g Isobornylacrylat (IBOA) bezogen von Sigma-Aldrich, Deutschland hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Bis zur weiteren Verwendung wurde das Prepolymer in Metall Dosen abgefüllt und bei Raumtemperatur gelagert.

Das Prepolymer nach Beispiel 1 wurde zum einen ohne Zusatz von Amin als Vernetzungsmittel als
10 Vergleichsbeispiel genutzt.

In Kombination mit Aminen wie in den folgenden Beispielen erläutert als Grundlage für erfindungsgemäße Harze.

Beispiel 2: Herstellung eines radikalisch vernetzbaren Harzes mit 20 % Vernetzer IPDA

In einem Kunststoffbecher mit Deckel wurden 100,0 g des Prepolymers aus Beispiel 1 und 3,00 g
15 des Photoinitiators Omnirad® 1173 von IGM Resins eingewogen. Diese Einsatzstoffe wurden in einem Planetenkreiselmischer Thinky ARE250 bei Raumtemperatur für ca. 2 Minuten bei einer Umdrehungszahl von 2000 Umdrehungen pro Minute vermischt. Anschließend wurden 2,17 g des difunktionellen Vernetzers Isophorondiamin (IPDA) bezogen von der Covestro Deutschland AG, Deutschland hinzugegeben und mit einem Spatel händisch vermischt. Stöchiometrisch waren mit
20 diesen Mengen in der Mischung Amingruppen und Urettdiongruppen im Verhältnis 1:5 enthalten.

Beispiel 3: Herstellung eines radikalisch vernetzbaren Harzes mit 20 % Vernetzer Jeffamine T403

In einem Kunststoffbecher mit Deckel wurden 100,0 g des Prepolymers aus Beispiel 1 und 3,00 g
des Photoinitiators Omnirad® 1173 wie in Beispiel 2 eingewogen und vermischt. Anschließend
25 wurden 3,72 g des trifunktionellen Vernetzers Jeffamine® T403 bezogen von Sigma-Aldrich, Deutschland hinzugegeben und mit einem Spatel händisch vermischt. Stöchiometrisch waren mit diesen Mengen in der Mischung Amingruppen und Urettdiongruppen im Verhältnis 1:5 enthalten.

Beispiel 4: Herstellung eines radikalisch vernetzbaren Harzes mit 30 % Vernetzer Jeffamine T403

30 In einem Kunststoffbecher mit Deckel wurden 100,0 g des Prepolymers aus Beispiel 1 und 3,00 g des Photoinitiators Omnirad® 1173 wie in Beispiel 2 eingewogen und vermischt. Anschließend wurden 5,59 g des trifunktionellen Vernetzers Jeffamine® T403 hinzugegeben und mit einem

Spatel händisch vermischt. Stöchiometrisch waren mit diesen Mengen in der Mischung Amingruppen und Uretdiongruppen im Verhältnis 3:10 enthalten.

Beispiel 5: Härtung eines radikalisch vernetzbaren Harzes

Die radikalisch härtbaren Harze aus den Beispielen 1 bis 4 wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 400 µm auf eine Glasplatte aufgezogen. Die Glasplatte wurde vorab mit einer 1%-igen Lösung von Sojalecithin in Ethylacetat behandelt und getrocknet. Das Sojalecithin wirkte als Trennmittel, um später die gehärteten Filme wieder von Substrat lösen zu können.

Die beschichteten Glassubstrate wurden anschließend in einer UV-Härtungsanlage der Firma Superfici mit Quecksilber- und Gallium-Strahlungsquellen mit einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min gehärtet. Aus Lampenleistung und Bandgeschwindigkeit resultiert eine Strahlungsintensität von 1.300 mJ/cm², die auf die beschichteten Substrate einwirkte.

Anschließend wurden die UV-gehärteten Filme auf den Glassubstraten für 60 Minuten in einen Trockenofen bei 120 °C unter Luftatmosphäre nachgehärtet. Für einige Filme erfolgte die Härtung statt bei 120 °C bei 150 °C, um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die gehärteten Filme vorsichtig von den Glassubstraten abgezogen, um Probekörper für die mechanische und thermische Charakterisierung vorzubereiten.

Beispiel 6: Charakterisierung eines vernetzten Harzes

Die freitragenden, gehärteten Filme aus Beispiel 5 wurden für die mechanische Charakterisierung mit einer Stanze in Zug-Test-Probekörper des Typs S2 gemäß DIN EN ISO 527 präpariert. Jeweils 5 Probekörper eines Films wurden gemäß DIN EN ISO 527 untersucht. Die gemittelten Ergebnisse für Bruchdehnung, Zugfestigkeit und E-Modul sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Für die thermische Charakterisierung wurde eine kleine Probe von ca. 10 mg der gehärteten Filme mittels Dynamisch Differenz-Thermoanalyse (DSC) nach DIN EN ISO 11357-1 untersucht. Die aus der DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen (T_G) sind auch in Tabelle 1 für alle Filme der Beispiele zusammengefasst. Anmerkung: Für die Filme wurden mittels DSC zwei Glasübergangstemperaturen ermittelt.

Tabelle 1: Mechanische und	Verhältnis Amin:Uretdion	Nachhärtungs- temperatur [°C]	Bruch- dehnung [%]	Zugfestig- keit [MPa]	E-Modul [MPa]	T_G [°C]

thermische Eigenschaf ten der radikalisch gehärteten HarzeBeisp iel-Nummer						
1 (Vergleichs- beispiel)	0	Raum- temperatur	94	9,6	26	-20 / +8
2	1:5	120	80	17,0	143	-14 / +23
2	1:5	150	78	16,8	141	-6,5 / + 31,5
3	1:5	120	85	13,5	81,4	-8 / +26
3	1:5	150	72	11,0	98,4	-13 / +20
4	3:10	120	65	12,0	110	-6,5 / +30
4	3:10	150	72	12,6	95,6	-20 / +8

Die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 4 zeigen im Vergleich zum nicht erfindungsgemäßen Beispiel 1 eine deutlich erhöhte Zugfestigkeit und Modul wobei die Bruchdehnung auf einem vergleichbaren Niveau bleibt.

5 Beispiel 7: Untersuchung der Uretidion-Öffnung mittels IR-Spektroskopie

Um die Öffnung des Uretidion-Rings und Reaktion der deblockierten Isocyanat-Gruppen mit den Amin-Gruppen während der Ofenhärtung zu untersuchen, wurde ein Film nach Beispiel 2 vor und nach der Ofenhärtung mittels IR-Spektroskopie untersucht. Für die Messung wurde ein FT-IR-Spektrometer (Tensor II) der Fa. Bruker eingesetzt. Der Probenfilm wurde mit der Platinum-ATR-Einheit kontaktiert. Die kontaktierte Fläche der Probe war 2 x 2 mm. Bei der Messung drang die IR-Strahlung je nach Wellenzahl 3 bis 4 μm in die Probe ein. Von der Probe wurde dann ein Absorptionsspektrum erstellt. Um eine ungleichmäßige Kontaktierung der unterschiedlich harten Proben zu kompensieren, wurde an allen Spektren eine Grundlinienkorrektur durchgeführt und eine Normierung im Wellenzahlbereich 2600-3200 (CH_2 , CH_3). Die Interpolation der Uretidion-Gruppe

wurde im Wellenzahlbereich von 1786-1750 cm^{-1} durchgeführt (C=O-Schwingung). Die integrierten Flächen unter den Signalen von Uretdion-Gruppen sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2:

	Signalfläche Uretdion
Vor Ofenhärtung	26,797
Nach Ofenhärtung	15,105

5

Anhand der Abnahme der zu Uretdion zugehörigen Signalflächen kann auf eine Deblockierung der Isocyanat-Gruppen durch Ringöffnung mit Vernetzungsreaktion der deblockierten Isocyanat-Gruppen mit Amin geschlossen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Vorläufer, umfassend die Schritte:

- 5 I) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger, so dass eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht;
- 10 II) Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials, so dass eine weitere Lage des Aufbaumaterials erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;
- 10 III) Wiederholen des Schritts II), bis der Vorläufer gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich eines radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt und

- 15 wobei das radikalisch vernetzbare Harz eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen,

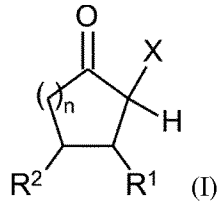
- 20 wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet

und dass nach Schritt III) weiterhin Schritt IV) durchgeführt wird:

- 25 IV) Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen zur Reaktion zu bringen, so dass der Gegenstand erhalten wird.

- 25 -

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Blockierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Isocyanaten, Lactamen, Glycerincarbonat, einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I):



- 5 in welcher X eine elektronenziehende Gruppe, R¹ und R² unabhängig voneinander die Reste H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid, gemischt aliphatisch/aromatische Reste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines 4 bis 8-gliedrigen Ringes sein können, darstellen und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,
- oder einer Kombination aus mindestens zwei hiervon.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der härtbaren Komponente die Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyaminen, Polyolen oder einer Kombination hiervon.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die härtbare Komponente eine härtbare Verbindung umfasst, welche mit dem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen und olefinische
- 15 C=C-Doppelbindungen aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das radikalisch vernetzbare Harz weiterhin einen Radikalstarter umfasst.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei der Radikalstarter ausgewählt ist aus der Gruppe: α -Hydroxyphenylketon, Benzyl dimethylketal, Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgerman und/oder 2,4,6-
- 20 Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in dem Harz das molare Verhältnis von freien NCO-Gruppen zu Zerewitinoff-aktiven H-Atomen ≤ 0.05 beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in Schritt IV) das Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten
- 25 Harz des erhaltenen Vorläufers vorliegende NCO-Gruppen zumindest teilweise zu deblockieren und die dadurch erhaltenen funktionellen Gruppen mit Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen zur Reaktion zu bringen, ein Erwärmen des Körpers auf eine Temperatur von $\geq 60^\circ\text{C}$ umfasst.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Oberfläche des nach Schritt III) erhaltenen Vorläufers und/oder des nach Schritt IV) erhaltenen Gegenstands mit einer Zerewitinoff-aktive H-Atome aufweisenden Verbindung kontaktiert wird, wobei als natürliche Luftfeuchtigkeit in der den Vorläufer und/oder den Gegenstand umgebenden Atmosphäre vorkommendes Wasser
5 ausgenommen ist.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei:
- der Träger innerhalb eines Behälters angeordnet ist und vertikal in Schwerkraftrichtung absenkbar ist,
 - der Behälter das radikalisch vernetzbare Harz bereitstellt,
- 10 - vor jedem Schritt II) der Träger um eine vorbestimmte Strecke abgesenkt wird, wobei über der in vertikaler Richtung gesehen obersten Lage des Aufbaumaterials sich eine Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes bildet und
- in Schritt II) ein Energiestrahlen den ausgewählten Bereich der Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des
15 Gegenstandes, belichtet und/oder bestrahlt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei:
- der Träger innerhalb eines Behälters angeordnet ist und vertikal entgegen der Schwerkraftrichtung anhebbar ist,
 - der Behälter das radikalisch vernetzbare Harz bereitstellt,
- 20 - vor jedem Schritt II) der Träger um eine vorbestimmte Strecke angehoben wird, so dass unter der in vertikaler Richtung gesehen untersten Lage des Aufbaumaterials sich eine Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes bildet und
- in Schritt II) eine Mehrzahl von Energiestrahlen den ausgewählten Bereich der Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des
25 Gegenstandes, gleichzeitig belichtet und/oder bestrahlt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt I) das radikalisch vernetzbare Harz entsprechend dem ersten ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes auf ein Substrat aufgetragen wird und in Schritt II) das radikalisch vernetzbare Harz entsprechend dem weiteren ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes auf eine zuvor aufgetragene Lage des Aufbaumaterials
30 aufgetragen wird und anschließend wenigstens auf das radikalisch vernetzbare Harz Energie

einwirkt.

13. Verwendung eines radikalisch vernetzbaren Harzes, welches eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist, in einem additiven Fertigungsverfahren,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen,

wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies

- 10 Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei das additive Fertigungsverfahren das Belichten und/oder Bestrahlen eines zuvor ausgewählten Bereichs oder aufgetragenen Bereichs des radikalisch vernetzbaren Harzes umfasst.

15. Polymer, erhältlich durch die Vernetzung eines radikalisch vernetzbaren Harzes, welches eine Viskosität (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) von ≥ 5 mPas bis ≤ 100000 mPas aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, in der mit einem Blockierungsmittel blockierte NCO-Gruppen, Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinoff-aktiven H-Atomen sowie olefinische C=C-Doppelbindungen vorliegen,

- 20 wobei das Blockierungsmittel ein Isocyanat ist oder das Blockierungsmittel derart ausgewählt ist, dass nach Deblockierung der NCO-Gruppe keine Freisetzung des Blockierungsmittels als freies Molekül oder als Teil von anderen Molekülen oder Molekülteilen stattfindet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/081365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F2/48 C08F220/34 B33Y70/00 B33Y10/00 B33Y30/00
 ADD.
 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)
 C08F B33Y

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.
X	US 2016/137838 A1 (ROLLAND JASON P [US] ET AL) 19 May 2016 (2016-05-19) cited in the application	1-15
Y	claims	1-15
X	US 2016/136889 A1 (ROLLAND JASON P [US] ET AL) 19 May 2016 (2016-05-19) cited in the application paragraph [0015]	1-15
Y	claims	1-15
Y	US 2009/304952 A1 (KRITCHMAN ELIAHU M [IL]) 10 December 2009 (2009-12-10) claims	1-15
Y	WO 2015/107066 A1 (ADMATEC EUROP B V [NL]) 23 July 2015 (2015-07-23) claims	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 9 January 2018	Date of mailing of the international search report 15/01/2018
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/081365

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/187933 A1 (3D SYSTEMS INC [US]) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraph [0035] claims	1-15
A	----- US 2015/072293 A1 (DESIMONE JOSEPH M [US] ET AL) 12 March 2015 (2015-03-12) cited in the application paragraph [0086] - paragraph [0096] claims	1-15
A	----- DE 10 2005 044920 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraph [0021] claims	1-15
A	----- WO 2007/002965 A1 (UNIV WIEN TECH [AT]; STAMPFL JUERGEN [AT]; GRUBER HEINRICH [AT]; LICHT) 11 January 2007 (2007-01-11) claims	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/081365

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2016137838	A1	19-05-2016	AU 2015280230 A1	08-12-2016
			AU 2015280283 A1	15-12-2016
			AU 2015280289 A1	08-12-2016
			CA 2950209 A1	30-12-2015
			CA 2950213 A1	30-12-2015
			CA 2950215 A1	30-12-2015
			CN 106687861 A	17-05-2017
			CN 106796392 A	31-05-2017
			CN 107077064 A	18-08-2017
			EP 3157722 A1	26-04-2017
			EP 3158398 A1	26-04-2017
			EP 3158399 A1	26-04-2017
			EP 3158400 A1	26-04-2017
			JP 2017524565 A	31-08-2017
			JP 2017524566 A	31-08-2017
			JP 2017527637 A	21-09-2017
			KR 20170018067 A	15-02-2017
			KR 20170018451 A	17-02-2017
			KR 20170023977 A	06-03-2017
			SG 11201610189U A	27-01-2017
			SG 11201610191P A	27-01-2017
			SG 11201610192Y A	27-01-2017
			US 2016136889 A1	19-05-2016
			US 2016137838 A1	19-05-2016
			US 2016137839 A1	19-05-2016
			US 2016160077 A1	09-06-2016
			US 2016369096 A1	22-12-2016
			US 2017151718 A1	01-06-2017
			US 2017239887 A1	24-08-2017
			WO 2015200173 A1	30-12-2015
			WO 2015200179 A1	30-12-2015
			WO 2015200189 A1	30-12-2015
WO 2015200201 A1	30-12-2015			

US 2016136889	A1	19-05-2016	AU 2015280230 A1	08-12-2016
			AU 2015280283 A1	15-12-2016
			AU 2015280289 A1	08-12-2016
			CA 2950209 A1	30-12-2015
			CA 2950213 A1	30-12-2015
			CA 2950215 A1	30-12-2015
			CN 106687861 A	17-05-2017
			CN 106796392 A	31-05-2017
			CN 107077064 A	18-08-2017
			EP 3157722 A1	26-04-2017
			EP 3158398 A1	26-04-2017
			EP 3158399 A1	26-04-2017
			EP 3158400 A1	26-04-2017
			JP 2017524565 A	31-08-2017
			JP 2017524566 A	31-08-2017
			JP 2017527637 A	21-09-2017
			KR 20170018067 A	15-02-2017
			KR 20170018451 A	17-02-2017
			KR 20170023977 A	06-03-2017
			SG 11201610189U A	27-01-2017
			SG 11201610191P A	27-01-2017
			SG 11201610192Y A	27-01-2017
			US 2016136889 A1	19-05-2016
			US 2016137838 A1	19-05-2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/081365

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
				US 2016137839 A1	19-05-2016
				US 2016160077 A1	09-06-2016
				US 2016369096 A1	22-12-2016
				US 2017151718 A1	01-06-2017
				US 2017239887 A1	24-08-2017
				WO 2015200173 A1	30-12-2015
				WO 2015200179 A1	30-12-2015
				WO 2015200189 A1	30-12-2015
				WO 2015200201 A1	30-12-2015
US 2009304952	A1	10-12-2009		NONE	
WO 2015107066	A1	23-07-2015	EP	3094478 A1	23-11-2016
			NL	2012087 C	16-07-2015
			US	2016332386 A1	17-11-2016
			WO	2015107066 A1	23-07-2015
WO 2015187933	A1	10-12-2015	CN	106661357 A	10-05-2017
			EP	3152266 A1	12-04-2017
			JP	2017527455 A	21-09-2017
			US	2015353750 A1	10-12-2015
			US	2017298244 A1	19-10-2017
			WO	2015187933 A1	10-12-2015
US 2015072293	A1	12-03-2015	US	2015072293 A1	12-03-2015
			US	2016311158 A1	27-10-2016
DE 102005044920	A1	06-04-2006		NONE	
WO 2007002965	A1	11-01-2007	AT	414602 T	15-12-2008
			AT	502110 A1	15-01-2007
			CN	101213070 A	02-07-2008
			EP	1907192 A1	09-04-2008
			ES	2317543 T3	16-04-2009
			JP	4861413 B2	25-01-2012
			JP	2008544879 A	11-12-2008
			US	2009224438 A1	10-09-2009
			WO	2007002965 A1	11-01-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F2/48 C08F220/34 B33Y70/00 B33Y10/00 B33Y30/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F B33Y		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2016/137838 A1 (ROLLAND JASON P [US] ET AL) 19. Mai 2016 (2016-05-19) in der Anmeldung erwähnt	1-15
Y	Ansprüche	1-15
X	US 2016/136889 A1 (ROLLAND JASON P [US] ET AL) 19. Mai 2016 (2016-05-19) in der Anmeldung erwähnt	1-15
Y	Absatz [0015] Ansprüche	
Y	US 2009/304952 A1 (KRITCHMAN ELIAHU M [IL]) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) Ansprüche	1-15
Y	WO 2015/107066 A1 (ADMATEC EUROP B V [NL]) 23. Juli 2015 (2015-07-23) Ansprüche	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Januar 2018		15/01/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, Edgar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/187933 A1 (3D SYSTEMS INC [US]) 10. Dezember 2015 (2015-12-10) Absatz [0035] Ansprüche	1-15

A	US 2015/072293 A1 (DESIMONE JOSEPH M [US] ET AL) 12. März 2015 (2015-03-12) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0086] - Absatz [0096] Ansprüche	1-15

A	DE 10 2005 044920 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 6. April 2006 (2006-04-06) Absatz [0021] Ansprüche	1-15

A	WO 2007/002965 A1 (UNIV WIEN TECH [AT]; STAMPFL JUERGEN [AT]; GRUBER HEINRICH [AT]; LICHT) 11. Januar 2007 (2007-01-11) Ansprüche	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/081365

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 2016137838	A1	19-05-2016	AU 2015280230 A1	08-12-2016
			AU 2015280283 A1	15-12-2016
			AU 2015280289 A1	08-12-2016
			CA 2950209 A1	30-12-2015
			CA 2950213 A1	30-12-2015
			CA 2950215 A1	30-12-2015
			CN 106687861 A	17-05-2017
			CN 106796392 A	31-05-2017
			CN 107077064 A	18-08-2017
			EP 3157722 A1	26-04-2017
			EP 3158398 A1	26-04-2017
			EP 3158399 A1	26-04-2017
			EP 3158400 A1	26-04-2017
			JP 2017524565 A	31-08-2017
			JP 2017524566 A	31-08-2017
			JP 2017527637 A	21-09-2017
			KR 20170018067 A	15-02-2017
			KR 20170018451 A	17-02-2017
			KR 20170023977 A	06-03-2017
			SG 11201610189U A	27-01-2017
			SG 11201610191P A	27-01-2017
			SG 11201610192Y A	27-01-2017
			US 2016136889 A1	19-05-2016
			US 2016137838 A1	19-05-2016
			US 2016137839 A1	19-05-2016
			US 2016160077 A1	09-06-2016
			US 2016369096 A1	22-12-2016
			US 2017151718 A1	01-06-2017
			US 2017239887 A1	24-08-2017
			WO 2015200173 A1	30-12-2015
			WO 2015200179 A1	30-12-2015
			WO 2015200189 A1	30-12-2015
			WO 2015200201 A1	30-12-2015

US 2016136889	A1	19-05-2016	AU 2015280230 A1	08-12-2016
			AU 2015280283 A1	15-12-2016
			AU 2015280289 A1	08-12-2016
			CA 2950209 A1	30-12-2015
			CA 2950213 A1	30-12-2015
			CA 2950215 A1	30-12-2015
			CN 106687861 A	17-05-2017
			CN 106796392 A	31-05-2017
			CN 107077064 A	18-08-2017
			EP 3157722 A1	26-04-2017
			EP 3158398 A1	26-04-2017
			EP 3158399 A1	26-04-2017
			EP 3158400 A1	26-04-2017
			JP 2017524565 A	31-08-2017
			JP 2017524566 A	31-08-2017
			JP 2017527637 A	21-09-2017
			KR 20170018067 A	15-02-2017
			KR 20170018451 A	17-02-2017
			KR 20170023977 A	06-03-2017
			SG 11201610189U A	27-01-2017
			SG 11201610191P A	27-01-2017
			SG 11201610192Y A	27-01-2017
			US 2016136889 A1	19-05-2016
			US 2016137838 A1	19-05-2016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/081365

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		US 2016137839 A1	19-05-2016
		US 2016160077 A1	09-06-2016
		US 2016369096 A1	22-12-2016
		US 2017151718 A1	01-06-2017
		US 2017239887 A1	24-08-2017
		WO 2015200173 A1	30-12-2015
		WO 2015200179 A1	30-12-2015
		WO 2015200189 A1	30-12-2015
		WO 2015200201 A1	30-12-2015

US 2009304952	A1	10-12-2009	KEINE

WO 2015107066	A1	23-07-2015	EP 3094478 A1
			NL 2012087 C
			US 2016332386 A1
			WO 2015107066 A1

WO 2015187933	A1	10-12-2015	CN 106661357 A
			EP 3152266 A1
			JP 2017527455 A
			US 2015353750 A1
			US 2017298244 A1
			WO 2015187933 A1

US 2015072293	A1	12-03-2015	US 2015072293 A1
			US 2016311158 A1

DE 102005044920	A1	06-04-2006	KEINE

WO 2007002965	A1	11-01-2007	AT 414602 T
			AT 502110 A1
			CN 101213070 A
			EP 1907192 A1
			ES 2317543 T3
			JP 4861413 B2
			JP 2008544879 A
			US 2009224438 A1
			WO 2007002965 A1
