

(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
16. Mai 2019 (16.05.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/092140 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/78 (2006.01) *B29C 64/00* (2017.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) *C08G 18/18* (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/080674

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. November 2018 (08.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17200718.9 09. November 2017 (09.11.2017) EP

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

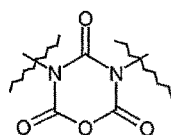
(72) Erfinder: **ACHTEN, Dirk**; Salamanderweg 43, 51375 Leverkusen (DE). **BÜSGEN, Thomas**; Am Mühlenbach 66, 51377 Leverkusen (DE). **WAGNER, Roland**; Weißdornweg 18, 51375 Leverkusen (DE). **STEMPFLE, Florian, Johannes**; Grüner Weg 26, 50825 Köln (DE). **LUDEWIG, Michael**; Am Geus Garten 17, 51519 Odenthal (DE). **TOMCZYK, Christoph**; Gerhart-Hauptmannstr. 45 a, 51379 Leverkusen (DE).

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

(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,

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING AN OBJECT, AND USE OF A RADICALLY CROSS-LINKABLE RESIN IN AN ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS

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



(Formel 1)

(57) Abstract: A process for manufacturing an object involves the steps of: I) depositing a radically cross-linked resin on a carrier so that a layer of a structuring material joined to the carrier is obtained, said layer corresponding to a first selected cross-section of the object; II) depositing a radically cross-linked resin on a previously applied layer of the structuring material so that an additional layer of the structuring material is obtained which corresponds to a further selected cross-section of the object and which is joined to the previously applied layer; III) repeating step II) until the object is formed, wherein the deposition of a radically cross-linked resin in steps I) and II) includes the application of a radically cross-linkable resin to the carrier or the previously applied layer and is performed at least in step II) by applying energy to a selected region of a radically cross-linkable resin, corresponding to the selected cross-section of the object, the radically cross-linkable resin having a viscosity (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) of ≥ 5 mPas to $\leq 100,000$ mPas. The invention further relates to the use of such a resin in an additive manufacturing process. The radically cross-linkable resin comprises a curable component which is obtained by reacting a polyisocyanate or a polyisocyanate descendant containing at least one oxadiazine trione group (formula 1) with a compound that contains acrylate, methacrylate or vinyl ether double bonds and 25 Zerewitinoff active H atoms.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes 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 Gegenstandes 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 Gegenstandes entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist; III) Wiederholen des Schritts II), bis der Gegenstand gebildet ist; wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes in Schritt I) und Schritt II) ein Aufbringen eines radikalisch vernetzbaren Harzes auf den Träger bzw. die vorherige Lage beinhaltet, und wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich des 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. Die Erfindung betrifft

WO 2019/092140 A1

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)

weiterhin die Verwendung eines solchen Harzes in einem additiven Herstellungsverfahren. Das radikalisch vernetzbare Harz umfasst eine härtbare Komponente, welche durch die Reaktion eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine Oxadiazintriongruppe (Formel 1) mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindungen enthaltenden Verbindung mit 25 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erhalten wird.

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

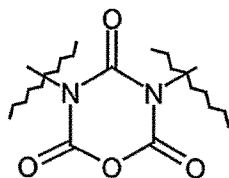
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes, umfassend die Schritte:

- 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 Gegenstandes 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
10 weiteren ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;
- III) Wiederholen des Schritts II), bis der Gegenstand gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes in Schritt I) und Schritt II) ein Aufbringen eines radikalisch vernetzbaren Harzes auf den Träger bzw. die vorherige Lage
15 beinhaltet, und wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich des 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. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines solchen
20 Harzes in einem additiven Herstellungsverfahren.

WO 2004/033522 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine Allophanatgruppe, die an dem über zwei Einfachbindungen gebundenen Sauerstoffatom der Allophanatgruppe mindestens eine Acrylat-, Methacrylat-oder Vinylether-Doppelbindung trägt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyisocyanat
25 oder ein Polyisocyanatfolgeprodukt enthaltend mindestens ein Oxadiazintrongruppe (Formel 1)



(Formel 1)

mit einem Acrylat-, Methacrylat-oder Vinylether-Doppelbindung haltigen Alkohol bei Temperaturen zwischen -20 bis 100 °C reagiert. Die Patentanmeldung betrifft ebenfalls

Beschichtungs-, Klebstoff-, Härtmassensysteme und Dichtungsmassen enthaltend Verbindungen hergestellt nach diesem Verfahren.

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. 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. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Erfindungsgemäß vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes, umfassend 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 Gegenstandes 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 Gegenstandes entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;

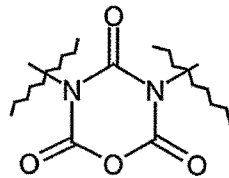
III) Wiederholen des Schritts II), bis der Gegenstand gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes in Schritt I) und Schritt II) ein Aufbringen eines radikalisch vernetzbaren Harzes auf den Träger bzw. die vorherige Lage beinhaltet, und wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich des 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 und wobei

das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, welche durch die Reaktion eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine

Oxadiazintriongruppe (Formel 1)



(Formel 1)

mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindungen enthaltenden Verbindung mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erhalten wird.

- 5 Das Material, aus dem der Vorläufer im additiven Fertigungsverfahren erhalten wird, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein als „Aufbaumaterial“ bezeichnet.

Der Aufbau des Gegenstands lässt sich mittels strahlenoptischer additiver Fertigungsverfahren wie dem Inkjet-Verfahren, der Stereolithographie oder dem DLP (digital light processing)-Verfahren realisieren und ist Gegenstand der Schritte I), II) und III). In Schritt I) des Verfahrens erfolgt das

- 10 Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes auf einem Träger. Dieses ist gewöhnlich der erste Schritt in Inkjet-, Stereolithographie- und DLP-Verfahren. Auf diese Weise wird eine Lage eines mit dem Träger verbundenen Aufbaumaterials erhalten, welche einem ersten ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht. Das Aufbaumaterial ist bevorzugt so mit dem Träger verbunden, dass es jederzeit, insbesondere nach Herstellung des Gegenstandes, vom Träger
15 abgelöst werden kann bevorzugt ohne, dass der Gegenstand dabei verformt wird.

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 erhalten wird, welche einem weiteren ausgewählten Querschnitt des Vorläufers entspricht und
20 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 wenigstens in Schritt II) (vorzugsweise auch in Schritt I) durch Belichten und/oder Bestrahlen eines
25 ausgewählten Bereichs eines radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, erfolgt. Dieses kann sowohl durch selektives Belichten (Stereolithographie, DLP) des Harzes als auch durch selektives Auftragen des Harzes, gefolgt von einem Belichtungsschritt, der aufgrund des vorigen selektiven Auftragens des Harzes nicht mehr selektiv sein muss (Inkjet-Verfahren). Das Abscheiden beinhaltet dabei sowohl das
30 Aufbringen des radikalisch vernetzbaren Harzes als auch dessen mindestens teilweises Belichten

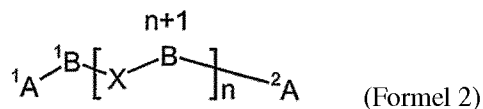
und/oder Bestrahlen. Das Aufbringen bzw. Auftragen des radikalisch vernetzbaren Harzes kann mittels jeder dem Fachmann bekannten Methode für radikalisch vernetzbare Harze erfolgen. Bevorzugt ist das Aufbringen des radikalisch vernetzbaren Harzes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ablegen, einem Drucken, einem Rakeln, einem Siebdrucken oder einer
 5 Kombination aus mindestens zwei hiervon.

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 radikalische Vernetzungsreaktionen auslöst, in das radikalisch vernetzte Harz überführt. Unter „Belichten“ wird hierbei die Einwirkung von Licht im
 10 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.

Das Auswählen des jeweiligen Querschnitts erfolgt zweckmäßigerweise durch ein CAD-Programm, mit dem ein Modell des herzustellenden Gegenstandes erzeugt wurde. Diese Operation
 15 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 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
 20 ≥ 500 mPas bis ≤ 5000 mPas.

Polyisocyanate oder Polyisocyanat-Folgeprodukte, die durch die Umsetzung eines Oxadiazintronfunktionellen Polyisocyanats oder Polyisocyanatfolgeprodukts mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindung haltigen Alkohol (vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -20 °C bis 100 °C sowie unter Zusatz eines basischen Katalysators sowie eines oder mehrerer
 25 Stabilisatoren) lassen sich durch Formel 2 detaillierter beschreiben:

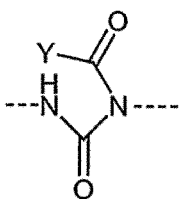


Die Platzhalter in Formel 2 seien im Folgenden erläutert. ${}^1\text{A}$, ${}^2\text{A}$ stehen für Isocyanat oder für gleiche oder verschiedene Strukturen von Isocyanat-Folgeprodukten, welche Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-Harnstoff, Harnstoff oder Oxadiazintron-
 30 Strukturen enthalten und N-ständig die unten genannten Reste ${}^1\text{B}$ bis ${}^{n+1}\text{B}$ tragen.

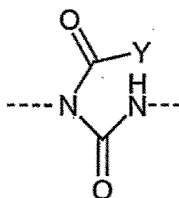
${}^1\text{B}$ bis ${}^{n+1}\text{B}$ sind gleiche oder verschiedene Reste, die durch gedankliche Abstraktion der beiden

Isocyanatgruppen eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanats entstehen.

X steht für eine der Strukturen X-1 und/oder X-2, sowie gegebenenfalls anteilig gleiche oder verschiedene Reste von Isocyanat-Folgeprodukten, welche Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-,
 5 Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-Harnstoff, Harnstoff- oder Oxadiazintrion-Strukturen enthalten:



(Struktur X-1)



(Struktur X-2)

Y steht für einen organischen Rest, der mindestens eine aktivierte Doppelbindung enthält; n ist eine
 10 Zahl größer als eins und kleiner als 20, und stellt dabei das Mittel aller in der Verbindung vorliegenden Moleküle der Formel 2 dar.

Bei den Teilstrukturen ^1A , ^2A handelt es sich um Isocyanat oder um gleiche oder verschiedene
 Strukturen von Isocyanat-Folgeprodukten, welche vom Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-,
 Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-Harnstoff, Harnstoff- oder Oxadiazintrion-Strukturtyp
 15 sind und N-ständig die unten genannten Reste B tragen. Bevorzugt stehen ^1A , ^2A für
 Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen oder Urethangruppen. Als Urethangruppen sind
 bevorzugt Urethane, die einen ungesättigten Rest Y aufweisen und durch Reaktion jeweils eines
 Moleküls H-Y mit einer Isocyanatgruppe entstehen, bevorzugt sind Urethane, die die gleichen
 Reste tragen, so dass ^1A gleich ^2A ist. Bevorzugt stehen ^1A , ^2A für Isocyanatgruppen, wobei
 20 bevorzugt $^1A = ^2A$.

Bei den Teilstrukturen ^1B bis ^{n+1}B handelt es sich um diejenigen Reste, die durch gedankliche
 Abstraktion der beiden Isocyanatgruppen eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder
 araliphatischen Diisocyanats entstehen und durch die Umsetzung eines auf Basis eines oder
 mehrerer dieser Diisocyanate basierenden Oxadiazintrions in das Bindemittel eingebaut werden
 25 kann.

Die Gehalte der funktionellen Gruppen in den Produkten für das erfindungsgemäße Verfahren, bestimmt durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wobei nur die funktionellen Gruppen anhand der C-Atome, die mit O und N Atomen verbunden sind quantitativ ausgewertet werden, sind bevorzugt:

5-50 % Allophanat (wie in den Strukturen X-1 und X-2 enthalten),

5 0-5 % Uretidion

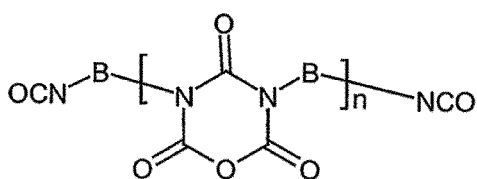
0,1-30 % Oxadiazintrion, bevorzugt 0,2-20 %, bevorzugt 0,5-10%.

1-60 % Urethan

0-35% Isocyanurat

0-30% Isocyanat

- 10 Bevorzugte Ausgangsstoffe enthaltend mindestens eine Oxadiazintriongruppe für die Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate oder Polyisocyanatfolgeprodukte können durch Umsetzung von aliphatischen, cycloaliphatischen und oder araliphatischen Di-oder Polyisocyanaten mit Kohlendioxid hergestellt werden. Beispiele bevorzugter aliphatischer, cycloaliphatischer und oder araliphatischer Diisocyanate umfassen Ethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5 Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,3- und 1,4-bis-isocyanatomethylcyclohexan, Isophorondiisocyanat, 4, 4-Diisocyanatodicyclohexylmethan und die araliphatischen Diisocyanate 1,3- und 1,4-Xylylendiisocyanate (XDI) oder Mischungen hiervon. Bevorzugt sind 1, 6-Diisocyanatohexan und 1,5 Diisocyanatopentan.
- 15
- 20 Bevorzugte Polyisocyanate enthaltend mindestens ein Oxadiazintriongruppe entsprechend der Formel 3:



(Formel 3)

wobei n , in den hier bevorzugten Oxadiazintrionen als Edukte zur Synthese für die erfindungsgemäßen Bindemittel, in Formel 3 einer Zahl größer oder gleich 1 und kleiner als 20 entspricht, bevorzugt aber in ein und demselben Polyisocyanat Moleküle mit unterschiedlichem n_i gleichzeitig vorliegen. Bevorzugt sind diejenigen Oxadiazintrione mit einem Mittelwert

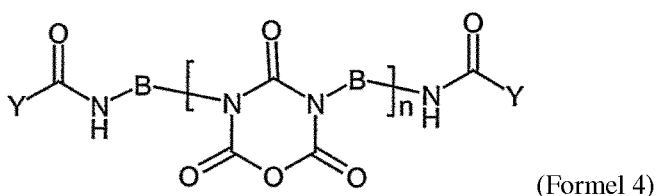
25

$$n = \frac{\sum_i n_i}{i}, \text{ der kleiner 10, bevorzugt kleiner 5 oder bevorzugt kleiner 3 ist.}$$

Derartige Polyisocyanate sind kommerziell erhältlich (Baymicron Oxa WM06). Die Herstellung wird in der deutschen Patentanmeldung DE 167066 beschrieben. Bei der Herstellung des Oxadiazintrions gemäß dieser Anmeldung entstehen je nach Reaktionsbedingungen

5 Uretidiongruppen zu 0.1-5 Gew.-%.

Bevorzugte Polyisocyanatfolgeprodukte enthaltend mindestens ein Oxadiazintriongruppe entsprechen der Formel 4:



Sie werden bevorzugt durch Umsetzung von Polyisocyanaten enthaltend mindestens ein

10 Oxadiazintriongruppe entsprechen der Formel 3 mit Verbindungen H-Y hergestellt.

Bei der Teilstruktur Y handelt es sich um einen Rest der mindestens eine durch elektromagnetische Strahlung polymerisierbare Doppelbindung enthält und durch gedankliche Abstraktion des Protons aus der mit Isocyanaten reaktiven funktionelle Gruppe dieses Restes gebildet wird. Mit Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe sind Alkohol (-OH), Amin (NH) oder Thiol (SH) Gruppen gemeint,

15 bevorzugt sind Amin- und Alkoholgruppen, besonders bevorzugt sind Alkoholgruppen. Mit durch elektromagnetische Strahlung polymerisierbare Doppelbindungen sind Vinyl-, Vinylether-, Propenyl-, Allyl-, Maleinyl-, Fumaryl-, Maleinimid-, Dicyclopentadienyl-, Acrylamid-, Acryl- und Methacryl-Gruppen gemeint, bevorzugt sind Vinylether-, Acryl- und Methacryl-Gruppen, besonders bevorzugt sind Acrylgruppen.

20 Die in der Struktur X-1 und X-2 beschriebene Allophanatgruppe und die in den Strukturen ¹A, ²A gegebenenfalls enthaltenen Urethangruppen basieren auf der Teilstruktur Y und diese auf dem besonders bevorzugt eingesetzten von Y gedanklich ableitbaren Alkohol, wobei auch Mischungen verschiedener Alkohole Verwendung finden können.

Erfindungsgemäss werden die Polyisocyanate oder die Polyisocyanatfolgeprodukte enthaltend

25 mindestens eine Oxadiazintriongruppe mit beispielsweise diesen Alkoholen umgesetzt.

Bevorzugte Alkohole sind dabei 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenoxidmono(meth)acrylat (PEA6/PEM6 ; Laporte Performance Chemicals Ltd.), Polypropylenoxidmono(meth)acrylat (PPA6,

PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd.), Polyalkylenoxidmono(meth)acrylat (PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd.), Poly (ϵ -caprolacton)mono(meth)acrylate wie z. B. Tone M100 (Union Carbide), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)-acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, die Mono-, Di- oder Tetraacrylate mehrwertiger

5 Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische; bevorzugterweise die acylierten Monoalkohole wie Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat. Erfindungsgemäß sind auch Alkohole, die sich aus der

10 Umsetzung von doppelbindungshaltigen Säuren mit gegebenenfalls doppelbindungshaltigen Epoxidverbindungen erhalten lassen, so z. B. die Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäure mit Glycidyl(meth)acrylat oder Bisphenol-A-diglycidylether.

Die Teilstrukturen X können neben Allophanatstrukturen X-1 und X-2 gegebenenfalls anteilig weitere gleiche oder verschiedene Reste von Isocyanat-Folgeprodukten, welche

15 Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- Harnstoff- oder Oxadiazintrion-Strukturen enthalten, enthalten. Bevorzugt sind Strukturen vom Urethantyp, die durch Reaktion eines Dialkohols mit Isocyanatgruppen entstehen. Dabei finden bevorzugt Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, kurzkettige Polyether auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemische

20 daraus, 1, 2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Neopentylglycol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Cyclohexandimethanol, Dodecandiol, Mono(meth) acrylate des Trimethylolpropans und- ethans, des Glycerins, und deren epoxilierten und propoxylierten Derivate bzw. die durch Veresterung selbiger Alkohole mit Acrylsäure erhältlichen technischen Gemische, 2-Aminoethanol und die isomeren Aminopropanole Verwendung. Auch kurzkettige Polyesterdiole

25 wie z. B. ϵ -Caprolacton verlängerte Diole wie Ethandiol, 1, 2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Neopentylglycol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Cyclohexandimethanol werden verwendet. Bevorzugt sind Diole wie Ethandiol, Hexandiol, Mono (meth)acrylate des Trimethylolpropans und des Glycerins, besonders bevorzugt sind Propandiol, Butandiol, Hexandiol und Neopentylglycol.

30 Zur Synthese kann das Oxadiazintrion haltige Polyisocyanat oder Polyisocyanatfolgeprodukte vorgelegt, auf -20 bis 100 °C, bevorzugt auf 0 bis 100 °C oder 20 bis 80° C oder bevorzugt auf 40 bis 60 °C temperiert und die erforderliche Menge an Stabilisator darin gelöst werden. Nach der Zugabe des eine aktivierte Doppelbindung enthaltenden Alkohols und eines geeigneten Katalysators bildet sich spontan Kohlendioxid, das als Gas entweicht. Das Entfernen des

35 Kohlendioxids aus der Reaktionsmischung kann durch Anlegen von Vakuum bevorzugt in einem

Bereich 800 und 0 mbar, oder bevorzugt von 200 und 10 mbar oder durch Einleiten eines inerten Gases wie Luft oder Stickstoff beschleunigt werden. Bevorzugt wird gegen Ende der Umsetzung ein Vakuum von 200 bis 10 mbar angelegt und aufrecht erhalten, bis keine Kohlendioxid-Entwicklung mehr nachweisbar ist.

- 5 Bei der Umsetzung kann ein inertes Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, Xylol, Isooctan, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid verwendet werden, bevorzugt wird aber kein Lösungsmittel zugesetzt. Alternativ kann die Umsetzung auch in Verdünnungsmitteln, die bei der UV-Härtung ebenfalls (co) polymerisieren, durchgeführt werden. Geeignete Reaktivverdünner sind beschrieben
- 10 in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, S. 237-285. Als Beispiele seien genannt die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt der Acrylsäure der folgenden Alkohole. Einwertige Alkohole sind die isomeren Butanole, Pentanole, Hexanole, Heptanole, Octanole, Nonanole und Decanole, weiterhin cycloaliphatische Alkohole wie Isobornol, Cyclohexanol und alkylierte
- 15 Cyclohexanole, Dicyclopentanol, arylaliphatische Alkohole wie Phenoxyethanol und Nonylphenylethanol, sowie Tetrahydrofurfurylalkohole. Weiterhin können alkoxylierte Derivate dieser Alkohole verwendet werden. Zweiwertige Alkohole sind beispielsweise Alkohole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, die isomeren Butandiole, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, 2-Ethylhexandiol und Tripropylenglykol oder auch
- 20 alkoxylierte Derivate dieser Alkohole. Bevorzugte zweiwertige Alkohole sind Hexandiol-1,6, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol. Dreiwertige Alkohole sind Glycerin oder Trimethylolpropan oder deren alkoxylierte Derivate. Vierwertige Alkohole sind Pentaerythrit oder dessen alkoxylierte Derivate. Bevorzugte Alkohole weisen einen geringen Hydroxylgehalt, bevorzugt unter 20 mg/g KOH, auf.
- 25 Allgemein geeignete Katalysatoren zur Umsetzung der Oxadiazintrione sind Verbindungen mit einem pK_a von > 7.5 . Dabei sind für jeden eingesetzten doppelbindungshaltigen Alkohol unterschiedliche Katalysatoren besser geeignet. Insbesondere was den Reaktionsumsatz am Oxadiazintrionring angeht und die Neigung zur Polymerisation einer, den Katalysator enthaltenden Reaktionsmischung, werden durch die Wahl des Katalysators und der Katalysatormenge stark
- 30 beeinflusst. Vor allem spielt hier die Neigung gängiger Stabilisatoren selbst mit dem Oxadiazintrionring bzw. den Isocyanatgruppen abzureagieren eine entscheidende Rolle. Bevorzugt werden die Katalysatoren in einem Bereich von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der den Katalysator enthaltenden Reaktionsmischung, eingesetzt.
- 35 Geeignete Katalysatoren sind tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Bis-

isopropylethylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Tetramethylbutandiamin, Tetramethylpropandiamin, Dimethylaminoarylverbindungen wie Dimethylaminobenzol, Dimethylaminopyridin; Alkali- und Erdalkalisalze der Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure sowie

5 substituierte Benzoessäuren sowie Alkoholate von aliphatischen und aromatischen Hydroxylverbindungen wie Natriumphenolat und Natriummethylat. Auch cyclische aliphatische und cyclisch aromatische Stickstoffverbindungen werden angewendet wie C₁-C₄-N-Alkylpyrrole,-pyrroline,-pyrrolidine, -pyrazole, -imidazole, -imidazoline, -imidazolidine, die isomere Triazole, die ggf. alkylierten Pyrimidine, Pyridazine, die isomeren Triazine, Chinoline, Isochinoline, Chinoxaline und

10 Acridine. Bevorzugte Katalysatoren sind tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Bis-isopropylethylamin, N, N-Dimethylbenzylamin, 1,5-Diazabicyclo [4.3.0] non-5-en (DBN), 1-8-Diazabicyclo[5.4.0] undec-7-en (DBU), besonders bevorzugte Katalysatoren sind Triethylamin, Bis-isopropylethylamin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

Synthesebeispiele können der Patentanmeldung WO 2004/033522 A1 entnommen werden.

- 15 Neben der härtbaren Komponente kann das radikalisch vernetzbare Harz auch eine nicht härtbare Komponente umfassen, in der Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Radikalinhibitoren, Antioxidantien, Formtrennmittel, Wasserfänger, Slipadditive, Entschäumer, Verlaufsmittel, Rheologieadditive, Flammschutzmittel und/oder Pigmente zusammengefasst sind. Diese Hilfs- und Zusatzmittel, ausgenommen Füllstoffe und Flammschutzmittel, liegen üblicherweise in einer
- 20 Menge von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, oder 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.-%, oder bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Flammschutzmitteln bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harzes vor.
- 25 Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise AlOH₃, CaCO₃, Metallpigmente wie TiO₂ und weitere bekannte übliche Füllstoffe. Diese Füllstoffe werden vorzugsweise in Mengen von höchstens 70 Gew.-%, bevorzugt höchstens 50 Gew.-%, oder bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Füllstoffen bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, eingesetzt.
- 30 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-Methoxybenzylidenmalonsäuredimethylester, 4-Methoxybenzylidenmalonsäurediethylester, 4-Butoxybenzylidenmalonsäuredimethylester. Diese bevorzugten Lichtstabilisatoren können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander zum Einsatz kommen.

evorzugte UV-Stabilisatoren sind solche, die Strahlung einer Wellenlänge < 400 nm vollständig absorbieren. Hierzu zählen beispielsweise die genannten Benzotriazolderivate. Weitere 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.-%, oder 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 (Ionol), 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.-%, oder bevorzugt 0,02 bis 2,0 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Antioxidantien bezogen auf das Gesamtgewicht des radikalisch

vernetzbaaren Harze, eingesetzt.

Geeignete Radikalinhibitoren bzw. Verzögerer sind bevorzugt solche, die eine unkontrollierte radikalische Polymerisation der Harzformulierung außerhalb des gewünschten (bestrahlten) Bereiches gezielt inhibieren. Diese sind für eine gute Randschärfe und Abbildungsgenauigkeit im

5 Vorläufer entscheidend. Geeignete Radikalinhibitoren müssen entsprechend der gewünschten Radikalausbeute aus dem Bestrahlungs-/Belichtungsschritt und der Polymerisationsgeschwindigkeit und Reaktivität/Selektivität der Doppelbindungsträger ausgesucht werden. Geeignete Radikalinhibitoren sind z. B. 2,2-(2,5-thiophendiyl)bis(5-tertbutylbenzoxazol), Phenothiazin, Hydrochinone, Hydrochinonether, Quinonalkyde und Nitroxylverbindungen sowie

10 Mischungen davon, Benzoquinone, Kupfer Salze, Brenzcatechine, Cresole, Nitrobenzol und Sauerstoff. Diese Antioxidantien werden vorzugsweise in Mengen von 0,001 Gew.% bis 3 Gew.% eingesetzt.

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

15 eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Folgeprodukt enthaltend mindestens eine Oxadiazintrongruppe (Formel 1) unter Verwendung von 1,6-Hexamethyldiisocyanat und/oder 1,5-Pentamethyldiisocyanat als Reaktionskomponente hergestellt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Folgeprodukt enthaltend mindestens eine Oxadiazintrongruppe (Formel 1) unter Verwendung eines Polyesteralkohols enthaltend (Meth)Acrylatgruppen hergestellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt in dem Harz die härtbare Komponente in einem Anteil von $> 0,1$ Gewichts-% bis ≤ 90 Gewichts-%, oder bevorzugt ≥ 1 Gewichts-% bis ≤ 70

25 Gewichts-%, oder bevorzugt ≥ 5 Gewichts-% bis ≤ 50 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vor.

Die Gehalte können durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden, wobei nur die funktionellen Gruppen anhand der C Atome, die mit O und N Atomen verbunden sind, quantitativ ausgewertet werden. Wie bereits ausgeführt sind 0,2-20 Gewichts-% bevorzugt und 0,5-10 Gewichts-% mehr

30 bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen in dem Harz freie Isocyanat-Gruppen in einem Anteil von > 0 Gewichts-% bis ≤ 30 Gewichts-%, oder bevorzugt $\geq 0,5$ Gewichts-% bis ≤ 20

Gewichts-%, oder bevorzugt ≥ 1 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen in dem Harz funktionelle Gruppen mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen in einem Anteil von > 0 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, oder
5 bevorzugt $\geq 0,5$ bis ≤ 8 Gewichts-%, oder bevorzugt ≥ 2 bis ≤ 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen in dem Harz freie polymerisationsaktive C=C Doppelbindungen in einem Anteil von > 1 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vor. Bevorzugt liegen in dem Harz freie polymerisationsaktive C=C
10 Doppelbindungen in einem Anteil von 1,5 bis 8 Gewichts-%, oder bevorzugt 2 bis 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird nach Schritt III) weiterhin Schritt IV) durchgeführt:

IV) Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Gegenstands bei Bedingungen, die ausreichen,
15 um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Gegenstands vorliegende Isocyanat-Gruppen zumindest teilweise mit weiteren NCO-Gruppen oder Verbindungen mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen mit Reaktion zu bringen.

Das Behandeln in Schritt IV) kann im einfachsten Fall ein Lagern bei Raumtemperatur (20 °C) sein. Es ist auch möglich, bei einer Temperatur oberhalb der Raumtemperatur zu lagern. Während
20 des Schritts IV) reagieren die NCO-Gruppen miteinander unter weiterer Vernetzung des zuvor schon radikalisch vernetzten Materials. Diese Reaktion führt zumindest teilweise zur Trimerisierung zu Isocyanurat-Gruppen. Es ist erfindungsgemäß mit eingeschlossen, dass auch Uretidion-, Allophanat-, Urea-, Urethan-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintriongruppen aus den NCO-Gruppen gebildet werden können. Solche Nebenreaktionen
25 können gezielt eingesetzt werden, um beispielsweise die Glasübergangstemperatur T_g des erhaltenen Materials zu beeinflussen.

Vorzugsweise wird die Reaktion durchgeführt, bis $\leq 20\%$, bevorzugt $\leq 10\%$ und mehr bevorzugt $\leq 5\%$ der ursprünglich in der härtbaren Komponente vorhandenen NCO-Gruppen noch vorhanden sind. Dieses lässt sich mittels quantitativer IR-Spektroskopie bestimmen. Es ist weiter bevorzugt,
30 dass in Schritt IV) $\geq 50\%$, $\geq 60\%$, $\geq 70\%$ oder $\geq 80\%$, der in der härtbaren Komponente vorliegenden Isocyanatgruppen in Isocyanurat-Gruppen überführt werden.

Es ist bevorzugt, dass Schritt IV) erst dann durchgeführt wird, wenn das gesamte Aufbaumaterial

des Gegenstands 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 Kreisfrequenz von 1/s) von $\geq 10^6$ Pa aufweisen.

Bevorzugte Bedingungen sind ein Erwärmen des Gegenstands 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 umfasst das radikalisch vernetzbare Harz weiterhin einen Radikalstarter und/oder einen Isocyanat-Trimerisierungskatalysator. Um eine unerwünschte Erhöhung der Viskosität des radikalisch vernetzbaren Harzes zu verhindern, können Radikalstarter und/oder Isocyanat-Trimerisierungskatalysator erst unmittelbar vor Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Harz hinzugefügt werden.

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.

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, 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)

und Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgerman. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Bei den Photoinitiatoren sollte darauf geachtet werden, dass sie eine ausreichende Reaktivität gegenüber der verwendeten Strahlenquelle haben. Es ist eine Vielzahl von Photoinitiatoren auf dem Markt bekannt. Durch kommerziell verfügbare Photoinitiatoren wird der Wellenlängenbereich im gesamten UV-VIS Spektrum abgedeckt. Photoinitiatoren finden Einsatz bei der Herstellung von Lacken, Druckfarben und Klebstoffen sowie im Dentalbereich.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kommt der Photoinitiator bevorzugt in einer auf die Menge der eingesetzten härtbaren olefinisch ungesättigte Doppelbindungen tragenden Komponente bezogenen Konzentration von 0,01 bis 6,0 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,05 bis 4,0 Gew.-% oder bevorzugt von 0,1 bis 3,0 Gew.-% zum Einsatz.

Geeignete Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren sind prinzipiell alle Verbindungen, die die Addition von Isocyanatgruppen zu Isocyanuratgruppen beschleunigen und dadurch die vorliegenden isocyanatgruppenhaltigen Moleküle vernetzen.

Geeignete Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren sind beispielsweise einfache tertiäre Amine, wie z. B. Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N-Ethylpiperidin oder N, N'-Dimethylpiperazin. Geeignete Katalysatoren sind auch die in der GB 2 221 465 beschriebenen tertiären Hydroxyalkylamine, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Dimethylethanolamin, N-Isopropyldiethanolamin und 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin, oder die aus der GB 2 222 161 bekannten, aus Gemischen tertiärer bicyclischer Amine, wie z. B. DBU, mit einfachen niedermolekularen aliphatischen Alkoholen bestehenden Katalysatorsysteme.

Als Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren ebenfalls geeignet ist eine Vielzahl unterschiedlicher Metallverbindungen. Geeignet sind beispielsweise die in der DE-A 3 240 613 als Katalysatoren beschriebenen Oktoate und Naphthenate von Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zirkonium, Cer oder Blei oder deren Gemische mit Acetaten von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium oder Barium, die aus DE-A 3 219 608 bekannten Natrium- und Kalium-Salze von linearen oder verzweigten Alkancarbonsäuren mit bis zu 10 C-Atomen, wie z. B. von Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Heptansäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure und Undecylsäure, die aus der EP-A 0 100 129 bekannten Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Mono- und Polycarbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Natrium- oder Kaliumbenzoat, die aus der GB-PS 1 391 066 und GB-PS 1 386 399 bekannten Alkaliphenolate, wie z. B. Natrium- oder Kaliumphenolat, die aus der GB 809 809 bekannten Alkali- und Erdalkalioxide, -hydroxide, -carbonate, -alkoholate und -phenolate, Alkalimetallsalze von enolisierbaren Verbindungen sowie Metallsalze schwacher aliphatischer bzw.

cycloaliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Natriummethoxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumacetoessigester, Blei-2-ethylhexanoat und Bleinaphthenat, die aus der EP-A 0 056 158 und EP-A 0 056 159 bekannten, mit Kronenethern oder Polyetheralkoholen komplexierten basischen Alkalimetallverbindungen, wie z. B. komplexierte Natrium- oder Kaliumcarboxylate, das aus der
5 EP-A 0 033 581 bekannte Pyrrolidinon-Kaliumsalz, die aus der Anmeldung EP 13196508.9 bekannten ein- oder mehrkernigen Komplexverbindung von Titan, Zirkonium und/oder Hafnium, wie z. B. Zirkoniumtetra-n-butylat, Zirkoniumtetra-2-ethylhexanoat und Zirkoniumtetra-2-ethylhexylat, sowie Zinnverbindungen der in European Polymer Journal, Vol. 16, 147 – 148 (1979) beschriebenen Art, wie z. B. Dibutylzinndichlorid, Diphenylzinndichlorid, Triphenylstannanol,
10 Tributylzinnacetat, Tributylzinnoxid, Zinnoctoat, Dibutyl(dimethoxy)stannan und Tributylzinnimidazolat.

Die Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren können sowohl einzeln als auch in Form beliebiger Gemische untereinander im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Als Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren hervorgehoben seien Natrium- und Kaliumsalze
15 aliphatischer Carbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen in Kombination mit Komplexbildnern wie Kronenethern oder Polyethylen- oder Polypropylenglykolen sowie aliphatisch substituierte Zinnverbindungen oder Phosphine.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kommt der Isocyanat-Trimerisierungskatalysator bevorzugt in einer auf die Menge der eingesetzten härtbaren Komponente bezogenen Konzentration von 0,0005
20 bis 5,0 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,0010 bis 2,0 Gew.-%, oder bevorzugt von 0,0015 bis 1,0 Gew.-% zum Einsatz.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gelangenden Isocyanat-Trimerisierungskatalysatoren sind in den Mengen, die zur Initiierung der Trimerisierungsreaktion benötigt werden, in der Regel ausreichend in dem radikalisch vernetzbaren Harz löslich. Die
25 Zugabe des Isocyanat-Trimerisierungskatalysators erfolgt daher vorzugsweise in Substanz.

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

und/oder

30 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, Natriumphenolat,

Kaliumhydroxid, Trioctylphosphin und/oder Tributylzinnoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des nach Schritt III) oder 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 ausgenommen ist. Bei einer Reaktion von noch
5 freien 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
10 mittels Ammoniak 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, langkettige aliphatische Alkohole,
15 fluorierte oder chlorierte Alkohole. Weitere Beispiele sind Polyacrylsäure, 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
20 Fettsäure, ein epoxidierter Fettsäureester, ein (per)fluorierter langkettiger Alkohol oder deren 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
25 180 °C.

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

- der Träger ist innerhalb eines Behälters angeordnet und vertikal in Schwerkrafttrichtung absenkbar,
- 30 - der Behälter enthält das radikalisch vernetzbare Harz in einer Menge, welche ausreicht, um wenigstens den Träger und auf dem Träger abgeschiedenes vernetztes Harz zu bedecken,
- vor jedem Schritt II) wird der Träger um eine vorbestimmte Strecke abgesenkt, so dass über

der in vertikaler Richtung gesehen obersten Lage des Aufbaumaterials sich eine Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes bildet und

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

Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der Stereolithographie (SLA) abgedeckt. Der Träger kann beispielsweise jeweils um eine vorbestimmte Strecke von $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2000 \mu\text{m}$ abgesenkt werden.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Verfahren mindestens eines, bevorzugt mindestens zwei, oder bevorzugt alle der zusätzlichen Merkmale auf:

- der Träger ist innerhalb eines Behälters angeordnet und vertikal entgegen der Schwerkraftichtung 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 Vorläufers, gleichzeitig.

- 20 Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der DLP-Technologie abgedeckt, wenn die Mehrzahl von Energiestrahlen über ein Array von einzeln ansteuerbaren Mikrospiegeln das per Belichtung und/oder Bestrahlung bereitzustellende Bild erzeugen. Der Träger kann beispielsweise jeweils um eine vorbestimmte Strecke von $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2000 \mu\text{m}$ angehoben werden.

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

- in Schritt II) wird das radikalisch vernetzbare Harz aus einem Druckkopf, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Vorläufers, aufgetragen und anschließend belichtet und/oder bestrahlt.

- 30 Somit wird gemäß dieser Ausführungsform das additive Fertigungsverfahren der Inkjet-Methode

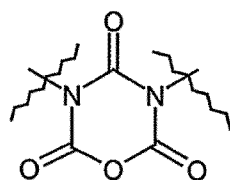
abgedeckt: es wird das vernetzbare Harz gegebenenfalls separat von den erfindungsgemäßen Katalysatoren selektiv durch einen oder mehrere Druckköpfe aufgetragen und die anschließende Härtung durch Bestrahlen und/oder Belichtung kann unselektiv sein, beispielsweise durch eine UV-Lampe. Bei dem oder den Druckköpfen zum Auftragen des Harzes kann es sich um einen
 5 (modifizierten) Druckkopf für Tintenstrahl Druckverfahren handeln. Der Träger kann vom Druckkopf weg bewegbar ausgestaltet sein oder der Druckkopf kann vom Träger weg bewegbar 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.

Insbesondere bei dieser Ausführungsform kann durch eine geringe Anzahl von Wiederholungen des
 10 Schritts II) ein sehr dünner Vorläufer aufgebaut werden. Dieser Vorläufer kann auch auf einem Substrat als Träger aufgebaut werden, welches eine Funktion in der späteren Verwendung des hergestellten Gegenstandes einnimmt. Dann ist es gerechtfertigt, von dem Auftragen einer Oberfläche auf den Träger oder das Substrat zu sprechen. Das Substrat kann beispielsweise ein Innen- oder Außenteil eines Fahrzeugs sein. Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß dieser
 15 Ausführungsform lässt sich dann auch als Lackierverfahren ansehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform reagiert das nach Schritt III) noch vorliegende Oxadiazintron in Schritt IV) unter CO_2 -Abspaltung durch Reaktion mit einem Alkohol und/oder Amin, bevorzugt mit einem mindestens bifunktionellen Alkohol und/oder Amin zu einem 3D-
 20 gedruckten Schaum mit bevorzugten mittleren Porendurchmessern von $\leq 2 \text{ mm}$ und vorzugsweise $\leq 1 \text{ mm}$.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform reagiert das nach Schritt III) noch vorliegende Oxadiazintron in Schritt IV) unter CO_2 -Abspaltung durch thermische Aktivierung zu einem 3D-
 gedruckten Schaum mit bevorzugten mittleren Porendurchmessern von $\leq 2 \text{ mm}$ und vorzugsweise $\leq 1 \text{ mm}$.

25 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist 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 umfasst, welche durch die Reaktion eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine Oxadiazintrongruppe (Formel 1)



(Formel 1)

mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindungen enthaltenden Verbindung mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erhalten wird.

Hinsichtlich der härtbaren Verbindung gelten bei der erfindungsgemäßen Verwendung die gleichen Überlegungen und bevorzugten Ausführungsformen wie zuvor in Hinblick auf das
5 erfindungsgemäße Verfahren. Zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen werden sie nicht erneut wiedergegeben. Es sei lediglich angemerkt, dass in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verwendung in der härtbaren Komponente das Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Folgeprodukt enthaltend die mindestens eine Oxadiazinriongruppe unter Einsatz von 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/ oder 1,5-Pentamethylen-diisocyanat und eines Polyesteralkohols
10 enthaltend (Meth)Acrylatgruppen hergestellt wird.

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.
15 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.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Produkten, die gemäß einem Verfahren nach
20 der vorliegenden Erfindung erhältlich sind, als Teil(e) von körperstützenden Elementen, orthopädische Hilfsmittel wie Einlagen, Kissen, Sitzen, Matratzen, Prothesen, Exo-Skeleten, als orthodontisches Hilfsmittel wie eine Zahnsperre, Beißschutz, Zahnschutz, als Bestandteil von Kompositwerkstoffen, als Bauteile und/oder Ersatzteile im Bereich Transport und Industrie.

25 Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich sofern nicht abweichend angegeben auf Gewichtsprozent (Gew.-%).

Die Bestimmung der NCO-Gehalte in % wurde über Rücktitration mit 0,1 mol/l Salzsäure nach Reaktion mit Butylamin vorgenommen, gemäß DIN EN ISO 11909.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Platte-Platte Rotationsviskosimeter, RotoVisko 1 der Firma *Haake*, DE, mit einer Schergeschwindigkeit von 40 Hz nach ISO/DIN 3219:1990 durchgeführt.

Die zur Zeit der Versuchsdurchführung herrschende Umgebungstemperatur von 23 °C wird als RT
5 bezeichnet.

Alle Chemikalien und Einsatzstoffe für die keine Angabe der Bezugsquelle eindeutig angegeben wurde, wurden von Sigma-Aldrich bezogen.

Beispiel 1: Erfindungsgemäßes Bindemittel

In einem 2000 ml-Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, beheizbarem Ölbad, mechanischem
10 Rührer, Stickstoffeinleitung (Tauchrohr), Innenthermometer und Tropftrichter wurden 532,6 g Baymicron® Oxa WM06 (Covestro Deutschland AG, Leverkusen) und 5,33g Triethylamin vorgelegt. Es wurden dann bei RT über einen Zeitraum von ca. 40 min 700 g leicht erwärmtes (ca. 40 °C) Terathane® PTMEG 1000 (Invista™, Wichita, USA) zugetropft. Dabei war eine deutliche Gasentwicklung erkennbar. Anschließend wurde auf 55 °C aufgeheizt und unter Durchleitung von
15 Stickstoff weitere 100 min gerührt bis keine weitere Gasentwicklung mehr sichtbar war. Es wurde anschließend dreimal mit jeweils ca. 300 g Toluol am Rotationsverdampfer codestilliert (30 °C, Druck abfallend, bis auf ca. 5 mbar), um überschüssiges Triethylamin zu entfernen. Zur Stabilisierung wurden 0,12 g Dibutylphosphat zugegeben und ca. 30 min bei 50 °C verrührt.

400 g des so erhaltenen Produktes wurden in einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit
20 Rückflußkühler, beheizbarem Ölbad, mechanischem Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter vorgelegt und mit 0,22 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol sowie 0,04 g Dibutylzinndilaurat versetzt und unter Rühren auf 40 °C aufgeheizt. Es wurden dann über ca. 30 min 41,55 g Hydroxyethylmethacrylat zugetropft und noch weitere 30 min bei 50°C nachgerührt.

Es wurde eine fast farblose viskose Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 2,8 % und einer
25 Viskosität von 39.270 mPas (23°C) erhalten.

Beispiel 2: nicht erfindungsgemäßes Bindemittel

In einem 2000 ml-Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, beheizbarem Ölbad, mechanischem
Rührer, Stickstoffeinleitung, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 535,7
30 Hexamethylen-diisocyanat (Desmodur® H, Covestro Deutschland AG, Leverkusen) und 0,053 g Zinkoctoat (Borchi® Kat 22, Borchers GmbH, Langenfeld, DE) vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Es wurden dann über ca. 30 min 398,6 g leicht erwärmtes (40°C) Terathane®

PTMEG 1000 (InvistaTM, Wichita, USA) zugetropft. Die Temperatur wurde dann auf 90 °C erhöht und es wurde weitere 6 Stunden gerührt, bis ein NCO-Gehalt von 21,5 % erreicht war. Nach Abkühlung auf 60 °C wurden 0,47 g Dibutylphosphat zugegeben und verrührt. Anschließend wurde das verbleibende Hexamethyldiisocyanat durch eine Dünnschichtdestillation (150 °C; 0,5 mbar) entfernt.

560,6 g des so erhaltenen Produktes wurden in einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, beheizbarem Ölbad, mechanischem Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter vorgelegt und mit 0,31 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol sowie 0,06 g Dibutylzinndilaurat versetzt und unter Rühren auf 40 °C aufgeheizt. Es wurden dann über ca. 30 min 66,86 g Hydroxyethylmethacrylat zugetropft und noch weitere 6 Stunden bei 60 °C nachgerührt.

Es wurde eine leicht gelbliche viskose Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 3,0 % und einer Viskosität von 63.640 mPas (23 °C) erhalten.

Druckexperimente

15 Formulierungen für den Druckprozess wurden hergestellt aus den Bindemitteln gemäß Beispiel 1 und 2, dem Reaktivverdünner Dipropylene glycol diacrylat (DPGDA); (bezogen von der Firma *abcr GmbH*, Karlsruhe), dem Photoinitiator Omnirad BL 750 (bezogen von der Firma *iGM Resins*, Waalwijk, NL), dem UV-Blocker 2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-(1,1-dimethylethyl)-benzoxazol (bezogen von Sigma-Aldrich). Die Zusammensetzung der Formulierungen A und B ist in folgender

20 Tabelle angegeben:

Formulierung	A	B
Erfindungsgemäßes Bindemittel gemäß Beispiel 1	60 g	
Nicht erfindungsgemäßes Bindemittel gemäß Beispiel 2		60 g
Reaktivverdünner	90 g	90 g
Photoinitiator	1,5 g	1,5 g
UV-Blocker	0,195 g	0,195 g
Viskosität nach Mischen der Formulierung	600 mPas	3780 mPas

Die Formulierungen wurden in einem Kunststoffbecher mit Deckel mit einem Planetenkreismischer *Thinky ARE250* bei Raumtemperatur für ca. 2 Minuten bei einer Umdrehungszahl von 2000 Umdrehungen pro Minute vermischt.

- Formulierung A mit einer Viskosität von 600 mPas basierend auf dem erfindungsgemäßen
- 5 Bindemittel gemäß Beispiel 1 wurde in die DLP-basierten 3D-Druckanlage vom Typ *Ember* des Herstellers *Autodesk* gefüllt. Es wurden erfolgreich Probenstäbe mit den Abmessungen: 60 x 10 x 2 mm³ mit den folgenden Druckparametern hergestellt: Die Wellenlänge für die Belichtung betrug 405 nm. Die Schichtdicke betrug jeweils 50 µm. Die Belichtungszeit betrug für die erste Schicht zur Haftung auf der Aluminiumträgergrundplatte 3,8 s, für drei Zwischenhaftungsschichten 2,8 s
- 10 pro Schicht und für die darauf folgenden weiteren Schichten 1,7 s pro Schicht.

Formulierung B mit einer Viskosität von 3780 mPas basierend auf dem nicht erfindungsgemäßen Bindemittel gemäß Beispiel 2 konnte aufgrund der hohen Viskosität bei gleichem Mischungsverhältnis von Bindemittel zu Reaktivverdünner wie in Formulierung A nicht erfolgreich verdruckt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes, umfassend 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 Gegenstandes 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 Gegenstandes entspricht und welche mit der zuvor aufgetragenen Lage verbunden ist;

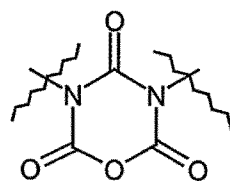
III) Wiederholen des Schritts II), bis der Gegenstand gebildet ist;

wobei das Abscheiden eines radikalisch vernetzten Harzes in Schritt I) und Schritt II) ein Aufbringen eines radikalisch vernetzbaren Harzes auf den Träger bzw. die vorherige Lage beinhaltet, und wenigstens in Schritt II) durch Einwirken von Energie auf einen ausgewählten Bereich des 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,

dadurch gekennzeichnet, dass

das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, welche durch die Reaktion eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine Oxadiazintriongruppe (Formel 1)



(Formel 1)

mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindungen enthaltenden Verbindung mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erhalten wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Folgeprodukt enthaltend mindestens eine Oxadiazintriongruppe (Formel 1) unter

Verwendung von 1,6-Hexamethyldiisocyanat und/oder 1,5-Pentamethyldiisocyanat als Reaktionskomponente hergestellt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Folgeprodukt enthaltend mindestens eine Oxadiazinriongruppe (Formel 1) unter

5 Verwendung eines Polyesteralkohols enthaltend (Meth)Acrylatgruppen hergestellt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Harz die härtbare Komponente in einem Anteil von $> 0,1$ Gewichts-% bis ≤ 90 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Harz freie
10 Isocyanat-Gruppen in einem Anteil von > 0 Gewichts-% bis ≤ 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegen.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Harz funktionelle Gruppen mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen in einem Anteil von > 0 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegen

15 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Harz freie polymerisationsaktive C=C Doppelbindungen in einem Anteil von > 1 Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes vorliegen.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt III) weiterhin Schritt IV) durchgeführt wird:

20 IV) Behandeln des nach Schritt III) erhaltenen Gegenstands bei Bedingungen, die ausreichen, um im radikalisch vernetzten Harz des erhaltenen Gegenstands vorliegende Isocyanat-Gruppen zumindest teilweise mit weiteren NCO-Gruppen oder Verbindungen mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen mit Reaktion zu bringen.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch
25 vernetzbare Harz weiterhin einen Radikalstarter und/oder einen Isocyanat-Trimerisierungskatalysator umfasst.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nach Schritt III) oder IV) erhaltenen Gegenstands mit einer Zerewitinoff-aktive H-Atome aufweisenden Verbindung kontaktiert wird, wobei als natürliche Luftfeuchtigkeit in der den
30 Vorläufer und/oder den Gegenstand umgebenden Atmosphäre vorkommendes Wasser ausgenommen ist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass:

- der Träger innerhalb eines Behälters angeordnet ist und vertikal in Schwerkrafttrichtung absenkbar ist,
- der Behälter das radikalisch vernetzbare Harz bereitstellt,
- 5 - 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 Energiestrahle den ausgewählten Bereich der Schicht des radikalisch vernetzbaren Harzes, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Gegenstandes, belichtet und/oder bestrahlt.

10

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass:

- der Träger innerhalb eines Behälters angeordnet ist und vertikal entgegen der Schwerkrafttrichtung anhebbar ist,
- der Behälter das radikalisch vernetzbare Harz bereitstellt,
- 15 - 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 Gegenstandes, gleichzeitig belichtet und/oder bestrahlt.

20

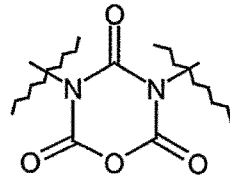
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass:

- in Schritt II) wird das radikalisch vernetzbare Harz aus einem Druckkopf, entsprechend dem jeweils ausgewählten Querschnitt des Vorläufers, aufgetragen wird und anschließend belichtet und/oder bestrahlt.
- 25 14. 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

das radikalisch vernetzbare Harz eine härtbare Komponente umfasst, welche durch die Reaktion

eines Polyisocyanats oder eines Polyisocyanat-Folgeprodukts enthaltend mindestens eine Oxadiazintriongruppe (Formel 1)



(Formel 1)

mit einem Acrylat-, Methacrylat- oder Vinylether-Doppelbindungen enthaltenden Verbindung mit
5 Zerewitinoff-aktiven H-Atomen erhalten wird.

15. Verwendung von Produkten, die gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13
erhältlich sind, als Teil(e) von körperstützenden Elementen, orthopädische Hilfsmittel wie
Einlagen, Kissen, Sitzen, Matratzen, Prothesen, Exo-Skeleten, als orthodontisches Hilfsmittel wie
eine Zahnsperre, Beißschutz, Zahnschutz, als Bestandteil von Kompositwerkstoffen, als Bauteile
10 und/oder Ersatzteile im Bereich Transport und Industrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/080674**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 18/78(2006.01)i; **C08G 18/67**(2006.01)i; **C08G 18/22**(2006.01)i; **C08G 18/02**(2006.01)i; **B29C 64/00**(2017.01)i;
C08G 18/48(2006.01)i; **C08G 18/18**(2006.01)i; **C08G 18/24**(2006.01)i

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)

C08G; C09D; B29C

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	WO 2004033522 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; FAECKE THOMAS [US]; WEIKARD JAN [DE]; F) 22 April 2004 (2004-04-22) cited in the application page 3, line 23 - page 11, line 24 page 18, line 30 - page 22, line 2 pages 27-28; claims 1,11,18,19; examples 1,10	1-15
A	DE 102004050868 A1 (DREVE OTOPLASTIK GMBH [DE]) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0009] - [0016] paragraph [0022]; examples 2-7; tables 1,2	1-15
A	EP 2636511 A1 (KEYENCE CO LTD [JP]) 11 September 2013 (2013-09-11) paragraphs [0001], [0009], [0011] - [0032], [0068] - [0092], [0116]; examples 1,1-1-1-3; table 1	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

05 February 2019

Date of mailing of the international search report

15 February 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Neugebauer, Ute

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/080674

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2004033522	A1	22 April 2004	AU	2003270236	A1	04 May 2004
				CA	2501283	A1	22 April 2004
				CN	1688627	A	26 October 2005
				DE	10246512	A1	15 April 2004
				EP	1551897	A1	13 July 2005
				HK	1084681	A1	07 December 2007
				JP	2006502261	A	19 January 2006
				US	2004068081	A1	08 April 2004
				WO	2004033522	A1	22 April 2004
DE	102004050868	A1	20 April 2006	AT	483756	T	15 October 2010
				DE	102004050868	A1	20 April 2006
				EP	1802700	A2	04 July 2007
				US	2008287564	A1	20 November 2008
				WO	2006042514	A2	27 April 2006
EP	2636511	A1	11 September 2013	CN	103189187	A	03 July 2013
				CN	105058791	A	18 November 2015
				CN	105111380	A	02 December 2015
				EP	2636511	A1	11 September 2013
				JP	5890990	B2	22 March 2016
				JP	2012111226	A	14 June 2012
				KR	20130141561	A	26 December 2013
				US	2013234370	A1	12 September 2013
				US	2016263826	A1	15 September 2016
				US	2016264796	A1	15 September 2016
WO	2012060204	A1	10 May 2012				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/080674

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/78 C08G18/67 C08G18/22 C08G18/02 B29C64/00 C08G18/48 C08G18/18 C08G18/24 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC														
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D B29C 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2004/033522 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; FAECKE THOMAS [US]; WEIKARD JAN [DE]; F) 22. April 2004 (2004-04-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Seite 11, Zeile 24 Seite 18, Zeile 30 - Seite 22, Zeile 2 Seiten 27-28; Ansprüche 1,11,18,19; Beispiele 1,10 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 10 2004 050868 A1 (DREVE OTOPLASTIK GMBH [DE]) 20. April 2006 (2006-04-20) Absätze [0009] - [0016] Absatz [0022]; Beispiele 2-7; Tabellen 1,2 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2 636 511 A1 (KEYENCE CO LTD [JP]) 11. September 2013 (2013-09-11) Absätze [0001], [0009], [0011] - [0032], [0068] - [0092], [0116]; Beispiele 1,1-1-1-3; Tabelle 1 -----</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	A	WO 2004/033522 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; FAECKE THOMAS [US]; WEIKARD JAN [DE]; F) 22. April 2004 (2004-04-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Seite 11, Zeile 24 Seite 18, Zeile 30 - Seite 22, Zeile 2 Seiten 27-28; Ansprüche 1,11,18,19; Beispiele 1,10 -----	1-15	A	DE 10 2004 050868 A1 (DREVE OTOPLASTIK GMBH [DE]) 20. April 2006 (2006-04-20) Absätze [0009] - [0016] Absatz [0022]; Beispiele 2-7; Tabellen 1,2 -----	1-15	A	EP 2 636 511 A1 (KEYENCE CO LTD [JP]) 11. September 2013 (2013-09-11) Absätze [0001], [0009], [0011] - [0032], [0068] - [0092], [0116]; Beispiele 1,1-1-1-3; Tabelle 1 -----	1-15
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
A	WO 2004/033522 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; FAECKE THOMAS [US]; WEIKARD JAN [DE]; F) 22. April 2004 (2004-04-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Seite 11, Zeile 24 Seite 18, Zeile 30 - Seite 22, Zeile 2 Seiten 27-28; Ansprüche 1,11,18,19; Beispiele 1,10 -----	1-15												
A	DE 10 2004 050868 A1 (DREVE OTOPLASTIK GMBH [DE]) 20. April 2006 (2006-04-20) Absätze [0009] - [0016] Absatz [0022]; Beispiele 2-7; Tabellen 1,2 -----	1-15												
A	EP 2 636 511 A1 (KEYENCE CO LTD [JP]) 11. September 2013 (2013-09-11) Absätze [0001], [0009], [0011] - [0032], [0068] - [0092], [0116]; Beispiele 1,1-1-1-3; Tabelle 1 -----	1-15												
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 5. Februar 2019		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15/02/2019												
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 Neugebauer, Ute												

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/080674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004033522	A1	22-04-2004	AU	2003270236 A1	04-05-2004
			CA	2501283 A1	22-04-2004
			CN	1688627 A	26-10-2005
			DE	10246512 A1	15-04-2004
			EP	1551897 A1	13-07-2005
			HK	1084681 A1	07-12-2007
			JP	2006502261 A	19-01-2006
			US	2004068081 A1	08-04-2004
			WO	2004033522 A1	22-04-2004

DE 102004050868	A1	20-04-2006	AT	483756 T	15-10-2010
			DE	102004050868 A1	20-04-2006
			EP	1802700 A2	04-07-2007
			US	2008287564 A1	20-11-2008
			WO	2006042514 A2	27-04-2006

EP 2636511	A1	11-09-2013	CN	103189187 A	03-07-2013
			CN	105058791 A	18-11-2015
			CN	105111380 A	02-12-2015
			EP	2636511 A1	11-09-2013
			JP	5890990 B2	22-03-2016
			JP	2012111226 A	14-06-2012
			KR	20130141561 A	26-12-2013
			US	2013234370 A1	12-09-2013
			US	2016263826 A1	15-09-2016
			US	2016264796 A1	15-09-2016
WO	2012060204 A1	10-05-2012			
