

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-518528
(P2024-518528A)

(43)公表日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
B 2 9 C	64/314 (2017.01)	B 2 9 C	64/314	4 F 2 1 3
B 2 9 C	64/106 (2017.01)	B 2 9 C	64/106	4 J 1 2 7
B 3 3 Y	10/00 (2015.01)	B 3 3 Y	10/00	
B 3 3 Y	70/00 (2020.01)	B 3 3 Y	70/00	
C 0 8 F	299/08 (2006.01)	C 0 8 F	299/08	
		審査請求	有	予備審査請求 未請求 (全29頁)
(21)出願番号	特願2023-570056(P2023-570056)	(71)出願人	519289224	
(86)(22)出願日	令和4年5月11日(2022.5.11)		エルケム・シリコンズ・ユーエスエイ	
(85)翻訳文提出日	令和5年11月10日(2023.11.10)		・コーポレーション	
(86)国際出願番号	PCT/US2022/028728		ELKEM SILICONES USA	
(87)国際公開番号	WO2022/240961		CORP.	
(87)国際公開日	令和4年11月17日(2022.11.17)		アメリカ合衆国08816ニュージャー	
(31)優先権主張番号	63/187,628		ジー州イースト・ブランズウィック、ス	
(32)優先日	令和3年5月12日(2021.5.12)		イート1601、タワー・センター・ブ	
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		ールバール2	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(71)出願人	507421304	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		エルケム・シリコンズ・フランス・エ	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		最終頁に続く	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			
	最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 3次元印刷物の製造方法

(57)【要約】
本発明は、末端基として特定の（メタ）アクリレート基を含むシリコンを含む光硬化性シリコン組成物を用いて3次元（3D）印刷物を製造する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む、3次元印刷物の製造方法：

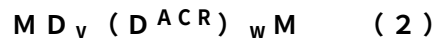
(a) 以下の式(1)を有する少なくとも1種のオルガノポリシロキサンポリマーCE100重量部：



式中、

- ・ M^* は、 $R^1(R)_2SiO_{1/2}$ である；
- ・ D は、 $(R)_2SiO_{2/2}$ である；
- ・ $x \geq 60$ 、好ましくは $60 \leq x \leq 500$ 、最も好ましくは $90 \leq x \leq 400$ 。
- ・ R は、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、 R はメチル基である、
- ・ R^1 は一般式 $-C_nH_{2n}O-CH_2CHR^2(CH_2)_m-OCOCH=CHR^3$ の部分であり、式中、 n は3又は4であり、 m は0又は1であり、好ましくは m は1であり、 R^2 はH、OH又は $-C_zH_{2z}-CH_2OH$ である (z は1、2、又は3であり、 R^3 はH又は $-CH_3$ である)；

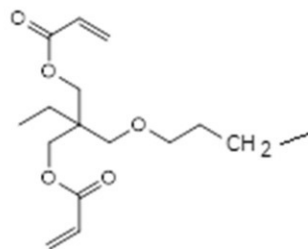
(b) 0～20重量部、好ましくは1～20重量部、さらにより好ましくは1～10重量部の、以下の式(2)を有する少なくとも1種のオルガノポリシロキサンポリマーXL：



式中、

- ・ M は、 $R^2(R)_2SiO_{1/2}$ ； $(R)_3SiO_{1/2}$ 又は $R^4(R)_2SiO_{1/2}$ である
- ・ D は $(R)_2SiO_{2/2}$ である；
- ・ D^ACR は $(R^2)(R)SiO_{2/2}$ である；
- ・ y は0～500、好ましくは10～500、最も好ましくは50～400である、
- ・ w は0～50、好ましくは1～25、最も好ましくは3～20であり、 $w=0$ の場合、 y は1～500であり、 M は $R^2(R)_2SiO_{1/2}$ 又は $R^4(R)_2SiO_{1/2}$ を表す；
- ・ R は、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、 R はメチル基である、
- ・ R^2 は、次の一般式の部分である：
 $-C_nH_{2n}O-CH_2CHR^2(CH_2)_m-OCOCH=CHR^3$ 、式中、 n は3又は4、 m は0又は1、 m は0又は1、 R^2 はH、OH又は $-C_zH_{2z}-CH_2OH$ である (z は1、2又は3であり、 R^3 はH又は $-CH_3$ である)；又は
 $-C_nH_{2n}O-COCH=CHR^3$ 、式中、 n は3又は4であり、 R^3 はH又は $-CH_3$ である；
- ・ R^4 は式(3)の部分である：

【化1】



(3)

(c) 0.01～10重量部、好ましくは0.01～3重量部の少なくとも1種の光開始剤PI、

(d) 少なくとも15重量部、好ましくは20重量部～100重量部、さらにより好ましくは20重量部～50重量部の少なくとも1種の無機充填剤F、

(e) 0～10重量部の少なくとも1種の増感剤PS、

(f) 0～10000重量部の少なくとも1種の光硬化性有機(メタ)アクリレートモノマー／オリゴマーM、及び

(g) 0～10重量部の少なくとも1種の添加剤I、

2) 光硬化性組成物Xを化学線に露光して、プレート又は支持体上に硬化断面を形成すること、及び

3) 新しい層を有する前の硬化断面上でステップ1) 及び2) を繰り返して、3次元印刷物を構築すること。

【請求項2】

本発明によるオルガノポリシロキサンポリマーCEは、4000g／モル～40000g／モル、好ましくは5700g／モル～30000g／モル、さらにより好ましくは5700g／モル～24000g／モルの平均分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

オルガノポリシロキサンポリマーCEは、末端基として、ヒドロキシル基を含む、一般化された平均式 $M^*D_xM^*$ を有するメタ(アクリレート)部分を含む、請求項1に記載の方法。

式中、

・ M^* は、 $R^1(R)_2SiO_{1/2}$ である；

・Dは、 $(R)_2SiO_{2/2}$ である；

・ $x \geq 60$ 、好ましくは $60 \leq x \leq 500$ 、最も好ましくは $90 \leq x \leq 400$ 、

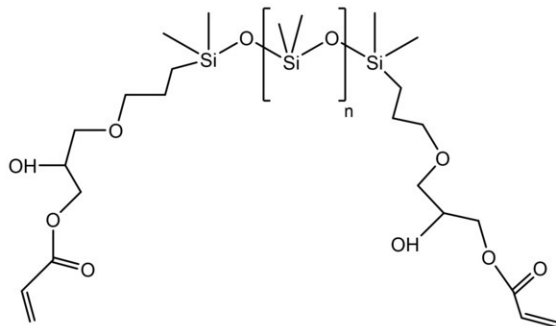
・Rは、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、Rはメチル基である、

・ R^1 は一般式 $-C_nH_{2n}O-CH_2CHR^2(CH_2)_m-O-CO-CH=CHR^3$ の部分であり、式中、nは3又は4であり、mは0又は1であり、mは0又は1であり、 R^2 はOH又は $-C_zH_{2z}-CH_2OH$ である(zは1、2、又は3であり、 R^3 はH又は $-CH_3$ である)。

【請求項4】

オルガノポリシロキサンポリマーCE(3-アクリルオキシ2-ヒドロキシプロポキシプロピル末端基を有するポリジメチルシロキサン)が、以下の式(4)を有する、請求項1に記載の方法。

【化2】



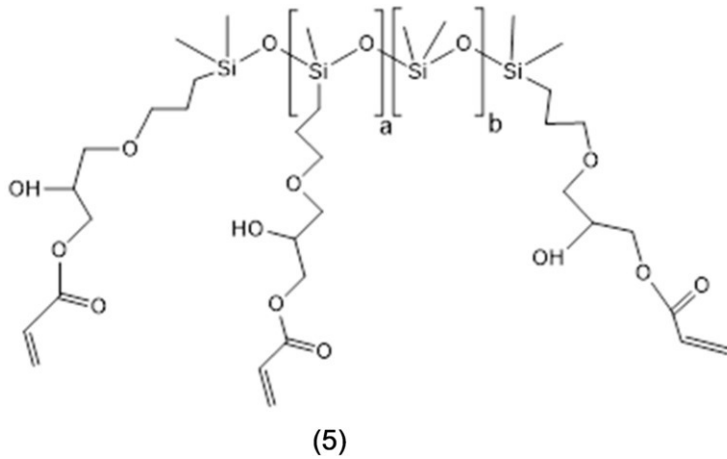
(4)

式中、 $n \geq 60$ 、好ましくは $60 \leq n \leq 500$ 、最も好ましくは $80 \leq n \leq 400$ である。

【請求項5】

オルガノポリシロキサンポリマーXLが、ポリマー(5)～(8)からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

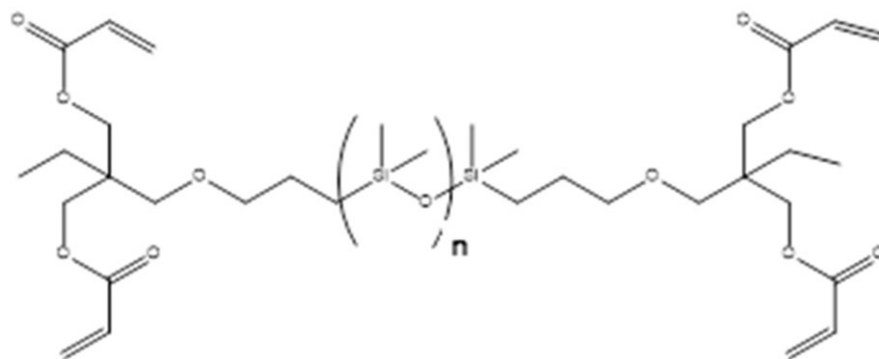
【化 3】



10

式中、 a は 1 ～ 20 であり、好ましくは a は 1 ～ 10 であり、 b は 1 ～ 500 であり、好ましくは b は 10 ～ 500 である。

【化 4】



20

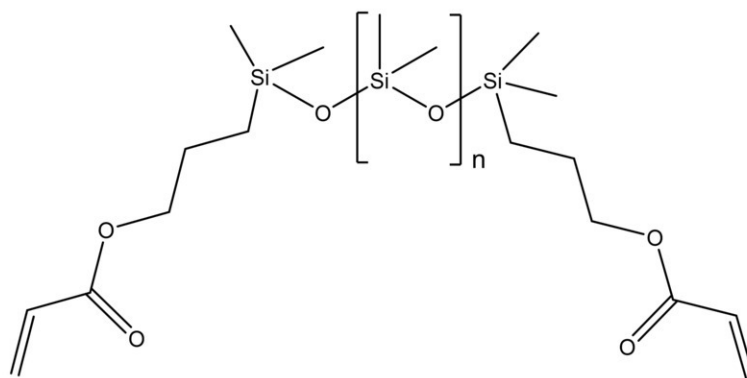
30

式中、 n は 10 ～ 400 であり、好ましくは n は 50 ～ 200 であり、さらにより好ましくは n は 50 ～ 150 である。

40

50

【化 5】

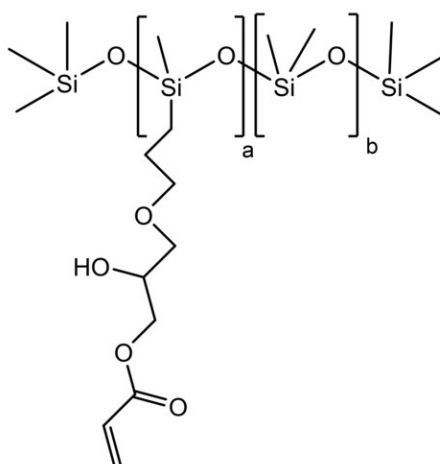


10

(7)

式中、 n は 1 ～ 500 であり、好ましくは n は 1 ～ 200 である。

【化 6】



20

(8)

30

式中、 a は 2 ～ 50 であり、好ましくは a は 2 ～ 20 であり、 b は 0 ～ 500 であり、好ましくは b は 10 ～ 400 である。

【請求項 6】

無機充填剤 F は、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

成分及び成分の量が、組成物 X が 25℃で 50 Pa・s 未満、好ましくは 25℃で 20 Pa・s 未満の動粘度を有するように選択される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 8】

光硬化性組成物 X は、UV 光造形 (SLA)、UV デジタル光処理 (DLP)、連続液体界面製造 (CLIP)、インクジェット堆積及び UV 押出からなる群から選択される技術を使用する 3D プリンターによって提供される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ) アクリレートシリコンポリマーを含む光硬化性組成物を用いた 3 次元 (3D) 印刷物の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

3D印刷技術（付加造形（AM）、ラピッドプロトタイピング、積層造形とも呼ばれる）にはさまざまな技術が含まれており、金型や機械加工を必要とせずに、ほぼあらゆる形状や幾何学の3次元物体を作成するために使用される。現在、付加造形は非常に大きな変化を経験しており、多数の商業用途の可能性により重要な成長の可能性を秘めている。その使用を推進するためには、付加造形装置で使用できる材料の範囲を広げることが不可欠である。

【0003】

重要な種類の硬化性シリコン組成物は熱硬化性架橋によって硬化するが、3Dプリンターでの使用は複雑で、付加造形プロセスとはほとんど互換性がない。実際、層ごとの3Dプリントプロセスでは、各層がその形状を保持する必要がある。製品の高さが増加すると、下層はその形状と流れを保持できなくなり、構築された構造の歪みや崩壊が発生する。その結果、シリコン部品の形状が不適切になる。

【0004】

この印刷適性の問題を回避するために、いくつかの解決策が講じられている。例えば、国際公開第2018/206689号では、シリコン3D印刷物は、完全に硬化する前に室温で印刷物の崩壊や変形を回避できる適切なレオロジー特性を備えた硬化性シリコン組成物を使用した3D液相堆積モデリングプロセスによって実現された。このような方法の主な欠点は、プロセスの精度が低く（層あたり100ミクロン以上）、硬化プロセス

【0005】

光重合ベースの3D印刷技術への関心が高まっている。それらは液体材料から開始して、それを局所的に堆積させて硬化させるか、液体バットから選択的に硬化させるかのいずれかである。このような技術の例としては、UVステレオリソグラフィー（SLA）、UVデジタル光処理（DLP）、連続液体界面製造（CLIP）、UV押出及びインクジェット堆積などがある。

【0006】

UVステレオリソグラフィー（SLA）は、例えば国際公開第2015/197495号に開示されている。例えば、UVステレオリソグラフィー（SLA）では、通常、スキャナーシステムによってX-Y（水平）平面内で移動されるレーザービームが使用される。生成されたデータソースからの情報に基づいてモーターがミラーを駆動し、レーザービームを表面に送信する。

【0007】

UVデジタル光処理（DLP）は、例えば、国際公開第2016/181149号及び米国特許出願公開第2014/0131908号明細書に開示されている。UVデジタルライト処理（DLP）では、3Dモデルがプリンターに送信され、液体ポリマーのバットがセーフライト条件下でDLPプロジェクターからの光にさらされる。DLPプロジェクターは、3Dモデルの画像を液体ポリマー上に表示する。DLPプロジェクターは、DLPプロジェクターからのUV光が透過する透明なエラストマー膜でできている窓の下に設置できる。

【0008】

連続液体界面製造（CLIP、本来は連続液体界面印刷）は、例えば、国際公開第2014/126837号及び国際公開第2016/140891号に開示されており、例えば、光重合を使用して、多種多様な形状の滑らかな側面の固体物体を作成する。

【0009】

押出3D印刷プロセスは、例えば、国際公開第2015/107333号、国際公開第2016/109819号、及び国際公開第2016/134972号に開示されている。例えば、このプロセスでは、材料がノズルから押し出され、オブジェクトの1つの断面

10

20

30

40

50

が印刷され、これを層ごとに繰り返すことができる。エネルギー源は、即時硬化するために押出直後にノズルに直接取り付けられることも、硬化を遅らせるためにノズルから分離することもできる。ノズル又はビルドプラットフォームは通常、各層が完了するとZ軸（垂直）平面内で移動する前に、X-Y（水平）平面内で移動する。UV硬化は堆積直後に行うことも、プレートがUV光の下で移動して堆積とUV硬化の間に遅延を与えることもできる。フィラメント材料が空気中に押し出されるのを避けるために、支持材料を使用することもできる。印刷面の品質を向上させるために、いくつかの後工程処理が使用される場合がある。

【0010】

インクジェット堆積は、例えば、国際公開第2017/40874号、国際公開第2016/071241号、国際公開第2016/134972号、国際公開第2016/188930号、国際公開第2016/044547号及び国際公開第2014/108364号に開示されており、例えば、UV重合によって特定の液体硬化性組成物を噴射する印刷領域の周りを移動するプリントヘッドを有する材料噴射プリンターを使用する。インクジェットノズルが液滴を形成する能力、液滴の体積、速度は、材料の表面張力の影響を受ける。

10

【0011】

3D光重合は、特定の波長の光源に露光すると硬化／光重合できる液体状態のモノマー／オリゴマーの使用に基づいているため、光硬化性シリコン組成物は、硬化した材料に柔軟性、生体適合性、電気及び電子部品の絶縁特性、優れた耐薬品性、温度耐性、耐候性などの多くの利点により、非常に興味深いものとなっている。

20

【0012】

現在3D印刷に使用されている光硬化性液体シリコン組成物は、主に光活性化可能な触媒と結合した重付加硬化性シリコン組成物である。この技術の問題は、反応の触媒作用が即時的ではなく、例えば3Dインクジェット印刷を使用する場合、硬化した製品に後硬化が必要になることが多いことである。

【0013】

別の新しいアプローチが米国特許出願公開第2020/071525号明細書に記載されており、そこではステレオリソグラフィーによる3Dプリントされたシリコン構造を製造するための光硬化性ポリ（シロキサン）組成物が記載されており、以下を含む：

30

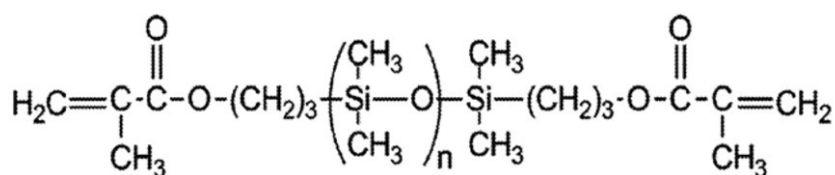
- (a) 第1の末端基有機官能基と第2の末端基有機官能基を有し、各末端基がアクリレート基又はメタクリロキシプロピル基を含む第1の重合性ポリ（シロキサン）、
- (b) 繰り返し単位を含む第2の重合性ポリ（シロキサン）（繰り返し単位の少なくとも一部は側鎖重合性基を有する）、
- (c) 好ましくはエチル（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸（TPO-L）である光開始剤、及び
- (d) 増感剤、好ましくはイソプロピルチオキサントン（ITX）。

【0014】

特に、末端メタクリロキシプロピル基を含む好ましい成分（a）は、以下の式を有する：

40

【化1】



これは、約10kDaから約60kDaの好ましい分子量を有する。これはマイクロデバイスの構築に適していると記載されており、3D印刷された構造は、0.5～1MPa

50

程度の低いヤング率と約 140% の破断伸びを有することが好ましい。光開始剤濃度の含有量を約 0.8% (組成物の総重量の重量%) まで高めることによって、最大約 160% の破断伸びが得られた。しかし、この含有量では、光開始剤は硬化後に黄色の物質を引き起こし、これは多くの用途において望ましくない。さらに、すべての例には増感剤としてイソプロピルチオキサントン (ITX) の使用が含まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、硬化製品のより高い破断伸び特性、特に上記参考文献に記載されている 140% をはるかに超える破断伸び特性を与え、UV ステレオリソグラフィー (SLA)、UV デジタル光処理 (DLP)、連続液体界面製造 (CLIP)、UV 押出、インクジェット堆積などの 3D-UV 印刷テクノロジーに対応するように適応されたシリコンフォトポリマー組成物から 3D 物体を得る必要性が依然として存在する。さらに、医療、エレクトロニクス、航空宇宙、輸送、建設、工業用スペアパーツ、シールやガスケットとの接着などのさまざまな分野に用途を広げるために、引張強度やその他の物理的特性を改善する必要もある。

【0016】

本発明の目的は、硬化物の破断伸びがより高く、特に、従来技術で記載されている 140% を大きく上回り、引張強度及び他の物理的特性が改善された光硬化性シリコン組成物を用いた 3 次元印刷物の製造方法を提供することであり、これにより、ヘルスケア、エレクトロニクス、航空宇宙、輸送、建設、工業用スペアパーツ、ガスケットとのシール及び接着などのさまざまな分野での 3D 印刷における光硬化性シリコン組成物の用途を開拓することである。

【0017】

本発明の他の目的は、イソプロピルチオキサントン (ITX) 等の増感剤を必ずしも使用する必要のない、光硬化性シリコン組成物を用いた 3 次元印刷物の製造方法を提供することにある。

【0018】

本発明のさらに別の目的は、本発明の方法に従って形成された 3 次元 (3D) 印刷物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

これらの目的は、とりわけ、以下を含む 3 次元印刷物の製造方法に関する本発明によって達成される：

1) 以下を含む光硬化性組成物 X を提供すること：

(a) 以下の式 (1) を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサンポリマー CE 100 重量部：



式中、

- ・ M^* は、 $R^1(R)_2SiO_{1/2}$ である；
- ・ D は、 $(R)_2SiO_{2/2}$ である；
- ・ $x \geq 60$ 、好ましくは $60 \leq x \leq 500$ 、最も好ましくは $90 \leq x \leq 400$ 。
- ・ R は、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、 R はメチル基である、
- ・ R^1 は一般式 $-C_nH_{2n}O-CH_2CH(R^2)(CH_2)_m-O-CO-CH=CH(R^3)$ の部分であり、式中、 n は 3 又は 4 であり、 m は 0 又は 1 であり、好ましくは m は 1 であり、 R^2 は H 、 OH 又は $C_zH_{2z}-CH_2OH$ である (z は 0、1、2、又は 3 であり、 R^3 は H 又は CH_3 である)；

(b) 0~20 重量部、好ましくは 1~20 重量部、さらにより好ましくは 1~10 重量部の、以下の式 (2) を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサンポリマー XL

:

$$M D_v (D^{ACR})_w M \quad (2)$$

式中、

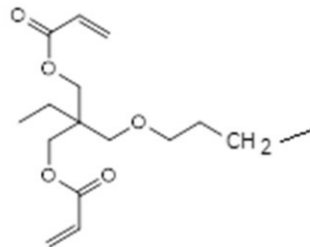
- ・ M は、 $R^2 (R)_2 Si O_{1/2}$ 、 $(R)_3 Si O_{1/2}$ 又は $R^4 (R)_2 Si O_{1/2}$ である
- ・ D は $(R)_2 Si O_{2/2}$ である；
- ・ D^{ACR} は $(R^2) (R) Si O_{2/2}$ である；
- ・ y は 0 ～ 500、好ましくは 10 ～ 500、最も好ましくは 50 ～ 400 である、
- ・ w は 0 ～ 50、好ましくは 1 ～ 25、最も好ましくは 3 ～ 20 であり、w = 0 の場合、y は 1 ～ 500 であり、M は $R^2 (R)_2 Si O_{1/2}$ 又は $R^4 (R)_2 Si O_{1/2}$ を表す；
- ・ R は、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、R はメチル基である、
- ・ R^2 は、次の一般式の部分である：

— $C_n H_{2n} O - CH_2 CH R^2 (CH_2)_m - OCOCH = CH R^3$ 、式中、n は 3 又は 4、m は 0 又は 1、 R^2 は H、OH 又は $-C_z H_{2z} - CH_2 OH$ である (z は 0、1、2 又は 3 であり、 R^3 は H 又は $-CH_3$ である)；又は

— $C_n H_{2n} O - COCH = CH R^3$ 、式中、n は 3 又は 4 であり、 R^3 は H 又は $-CH_3$ である；

- ・ R^4 は式 (3) の部分である：

【化 2】



(3)

(c) 0.01 ～ 10 重量部、好ましくは 0.01 ～ 3 重量部の少なくとも 1 種の光開始剤 P I、

(d) 少なくとも 15 重量部、好ましくは 20 重量部 ～ 100 重量部、さらにより好ましくは 20 重量部 ～ 50 重量部の少なくとも 1 種の無機充填剤 F、

(e) 0 ～ 10 重量部の少なくとも 1 種の増感剤 P S、

(f) 0 ～ 10000 重量部の少なくとも 1 種の光硬化性有機 (メタ) アクリレートモノマー／オリゴマー M、及び

(g) 0 ～ 10 重量部の少なくとも 1 種の添加剤 I、

2) 光硬化性組成物 X を化学線に露光して、プレート又は支持体上に硬化断面を形成すること、及び

3) 新しい層を有する前の硬化断面上でステップ 1) 及び 2) を繰り返して、3 次元印刷物を構築すること。

【発明の効果】

【0020】

これらの目的を達成するために、出願人は自らの功績として、全く驚くべきかつ予想外のことに、従来技術による標準的なアクリル化末端キャップシリコーン ((メタ) アクリロキシプロピル末端基) と比較して、本発明による特定のアクリル化末端キャップシリコーン (3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシプロピル末端基) と、前記光硬化性組成物 X 中に少なくとも 15 重量部 (アクリル化末端キャップシリコーン 100 重量部に対して) の無機充填剤と組み合わせて使用することにより、3D-U V 印刷では、従来技

術で記載されている140%をはるかに上回る破断伸び特性、良好な引張強度、及び他の物理的特性のいくつかの改善を有する硬化材料を得ることが可能であることを実証した。これにより、ヘルスケア、エレクトロニクス、航空宇宙、輸送、建設、工業用スペアパーツ、ガasketとのシール及び接着などのさまざまな分野での3Dプリンティングにおける光硬化性シリコン組成物の用途が開かれる。この結果は、イソプロピルチオキサントン（ITX）などの増感剤を使用せずに得られたもので、より幅広い3D-UVプリンターを使用できるため、3D印刷プロセスの柔軟性が向上する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

好ましい実施形態では、本発明によるオルガノポリシロキサンポリマーCEは、4000g／モル～40000g／モル、好ましくは5700g／モル～30000g／モル、さらにより好ましくは5700g／モル～24000g／モルの平均分子量を有する。

【0022】

別の好ましい実施形態では、成分及び成分の量は、組成物Xが25℃で50Pa・s未満、好ましくは25℃で20Pa・s未満の動粘度を有するように選択される。このような場合、組成物Xは、一般的なSLAプリンターやASIGA MAXなどのDLPプリンターで処理可能である。

【0023】

「動粘度」という用語は、材料内の流量勾配の存在に伴うせん断応力を意味することを意図している。本報告で参照されるすべての粘度は、それ自体既知の方法で、25℃で、又は規格ASTM D445に従って測定される動粘度の大きさに対応する。粘度は、一般にブルックフィールド粘度計を使用して測定される。

【0024】

好ましい実施形態では、オルガノポリシロキサンポリマーCEは、末端基として、ヒドロキシル基を含む、一般化された平均式 $M^*D_xM^*$ を有するメタ（アクリレート）部分を含む。

式中、

- ・ M^* は、 $R_1(R)_2SiO_1/2$ である；
- ・ D は、 $(R)_2SiO_2/2$ である；
- ・ $x \geq 60$ 、好ましくは $60 \leq x \leq 500$ 、最も好ましくは $90 \leq x \leq 400$ 、
- ・ R は、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロプロピル、及びフェニルからなる群から選択されるアルキル基であり、最も好ましくは、 R はメチル基である、
- ・ R^1 は一般式 $-C_nH_{2n}O-CH_2CHR^2(CH_2)_m-O-CO-CH=CHR^3$ の部分であり、式中、 n は3又は4であり、 m は0又は1であり、 m は0又は1であり、 R^2 はOH又は $-C_zH_{2z}-CH_2OH$ である（ z は1、2、又は3であり、 R^3 はH又は $-CH_3$ である）。

【0025】

別の好ましい実施形態では、オルガノポリシロキサンポリマーCE（3-アクリルオキシ2-ヒドロキシプロポキシプロピル末端基を有するポリジメチルシロキサン）は、以下の式（4）を有する：

10

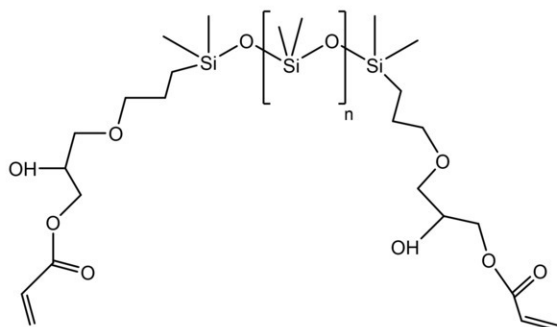
20

30

40

50

10



20

30

40

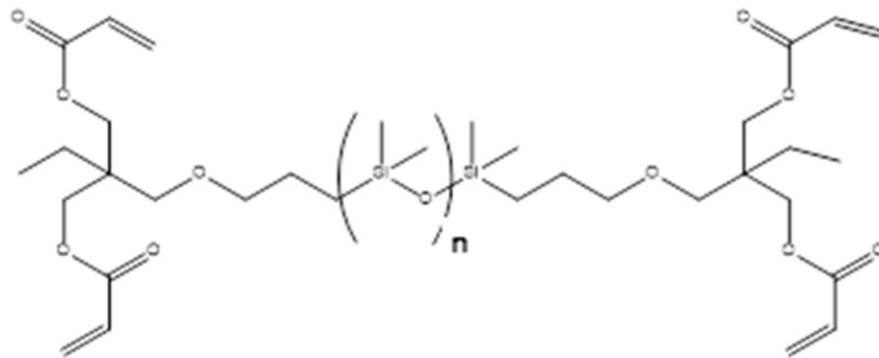
50

The chemical structure shows a linear PDMS chain with four dimethylsiloxane units. The central units are enclosed in brackets with a subscript 'a', and the terminal units are enclosed in brackets with a subscript 'b'. Each terminal unit is terminated with a hydroxyl group (-OH). The chain is functionalized with pendant vinyl groups via ester linkages. Specifically, the terminal hydroxyl groups are converted into vinyl ester groups (-O-C(=O)-CH=CH₂). The structure is symmetrical, with the vinyl ester groups attached to the terminal units.

(5)

式中、 a は $1 \sim 20$ であり、好ましくは a は $1 \sim 10$ であり、 b は $1 \sim 500$ であり、好ましくは b は $10 \sim 500$ である。

【化 5】



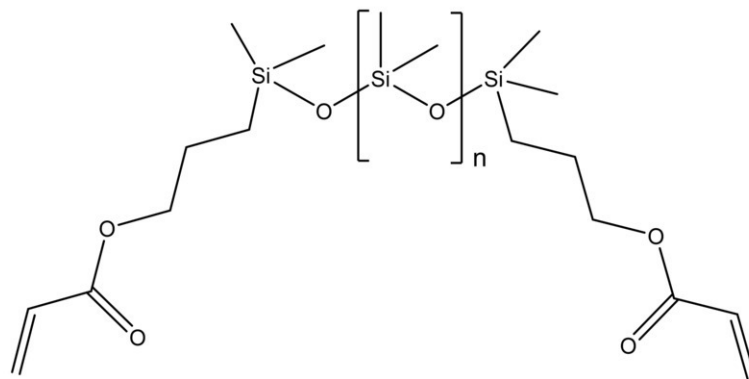
10

(6)

式中、 n は 10 ～ 400 であり、好ましくは n は 50 ～ 200 であり、さらにより好ましくは n は 50 ～ 150 である。

20

【化 6】



30

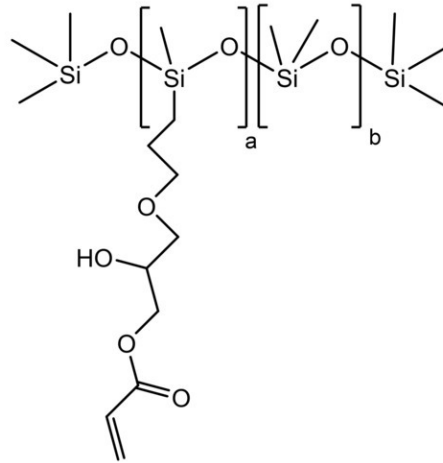
(7)

式中、 n は 1 ～ 500 であり、好ましくは n は 1 ～ 200 である。

40

50

【化 7】



(8)

式中、 a は 2 ～ 50 であり、好ましくは a は 2 ～ 20 であり、 b は 0 ～ 500 であり、好ましくは b は 10 ～ 400 である。

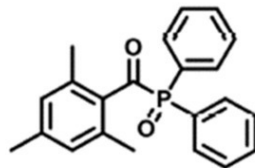
【0027】

光開始剤の適切な例としては、アシルリンオキシド又はアシルホスフィンオキシドが挙げられる。溶剤を、イソプロピルアルコール（IPA）などの光開始剤と組み合わせて使用して、それをシリコン組成物中に可溶化してもよい。

【0028】

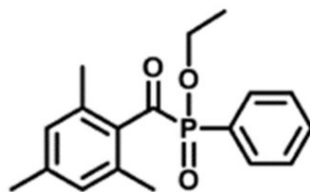
本発明による適切な光開始剤は、UV 光エネルギーを照射すると開裂してラジカルを生成するノリッシュⅠ型の光開始剤である。好ましい光開始剤は、次のようなホスフィンオキシドの誘導体である：

【化 8】



(9) ジフェニル（2，4，6－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド（TPO）

【化 9】



(10) （2，4，6－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸エチル（TPO-L）

10

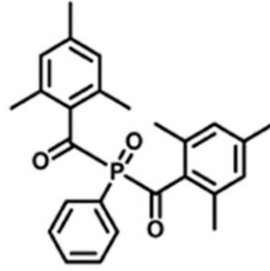
20

30

40

50

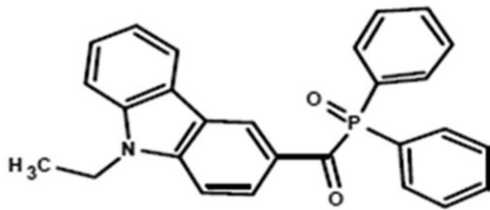
【化 1 0】



(1 1) : フェニルビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド (BAPO)

10

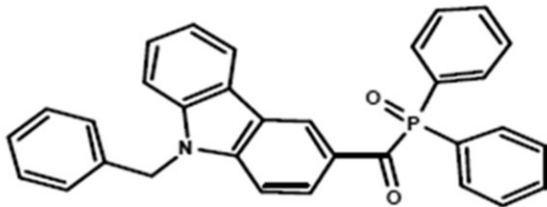
【化 1 1】



(1 2) CPO-1

20

【化 1 2】



(1 3) CPO-2

30

【0 0 2 9】

CPO-1 及び CPO-2 は、「Molecules 2020, 25(7), 1671, New Phosphine Oxides as High Performance Near UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization」に記載されているプロトコールに従って調製できる。

【0 0 3 0】

他の適切な光開始剤は、米国特許出願公開第 2016 / 0168177 A1 号明細書に記載されているような液体ビスアシルホスフィンオキシド、又は米国特許出願公開第 2008 / 0004464 号明細書に記載されているようなアシルホスファンである。

【0 0 3 1】

最も好ましい光開始剤は、エチル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィネート (10) (TPO-L) である。

40

【0 0 3 2】

適切な無機充填剤 F は、強化用無機充填剤 F1、熱伝導性無機充填剤 F2、導電性無機充填剤 F3、及びそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0 0 3 3】

いくつかの実施形態では、強化用無機充填剤 F1 は、シリカ及び／又はアルミナから選択され、好ましくはシリカから選択される。使用できるシリカとしては、多くの場合 0.1 μm 以下の微粒子サイズと重量に対する比表面積の高い比を特徴とする充填剤が想定され、一般に、1 グラム当たり約 50 平方メートルから 1 グラム当たり 300 平方メートル

50

を超える範囲内にある。このタイプのシリカは市販の製品であり、シリコーン組成物の製造分野ではよく知られている。これらのシリカは、コロイダルシリカ、熱分解法で製造されたシリカ（燃焼シリカ又はヒュームドシリカと呼ばれるシリカ）、又はこれらのシリカの混合物の湿式法（沈降シリカ）によって製造されたシリカであってもよい。無機充填剤を形成できるシリカの化学的性質及び製造方法は、シリカが印刷製品に対して補強作用を有する限り、本発明の目的にとって重要ではない。もちろん、各種シリカのカット物も使用できる。これらのシリカ粉末は、一般に $0.1 \mu\text{m}$ に近い又はそれに等しい平均粒径、及び $50 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える、好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $150 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有する。これらのシリカは、必要に応じて、少なくとも 2 つの基準を満たす分子の群から選択される少なくとも 1 つの相溶化剤を使用して前処理される：

10

a) シリカ自体と周囲のシリコーンオイルとの水素結合の領域でシリカと高い相互作用を持っていること；及び
b) それ自体、又はそれらの分解生成物は、ガス流中で真空下で加熱することによって最終混合物から容易に除去されること。低分子量の化合物が好ましい。

【0034】

これらのシリカは、未処理のシリカと、前処理で使用する上で定義したものと同様の性質の少なくとも 1 つの相溶化剤とを添加することによって、現場で処理することもできる。

【0035】

相溶化剤は、処理方法（前処理又は現場）に従って選択され、例えば、以下を含む群から選択され得る：クロロシラン、オクタメチルシクロシロキサン（D4）などのポリオルガノシクロシロキサン、シラザン、好ましくはジシラザン、又はそれらの混合物（ヘキサメチルジシラザン（HMDZ）が好ましいシラザンであり、ジビニルテトラメチルジシラザンと結合し得る）、1 分子中にケイ素に結合した 1 個以上の水酸基を有するポリオルガノシロキサン、アンモニアなどのアミン、又はジエチルアミンなどの低分子量のアルキルアミン、メタシルオキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン、ギ酸又は酢酸などの低分子量の有機酸、又はアクリル酸、及びそれらの混合物。現場処理の場合、相溶化剤は水の存在下で使用する事が好ましい。この点に関するさらなる詳細については、例えば仏国特許第 2 7 6 4 8 9 4 号明細書を参照されたい。

20

30

【0036】

シラザンによる早期処理（例えば仏国特許出願公開第 2 3 2 0 3 2 4 号明細書）又は遅延処理（例えば欧州特許出願公開第 4 6 2 0 3 2 号明細書）を提供する先行技術の相溶化方法を使用することが可能であるが、使用されるシリカに応じて、それらの使用は一般に、本発明による 2 つの場合の処理によって得られる機械的特性、特に伸びの点で最良の結果を得ることができないことに留意されたい。

【0037】

好ましい実施形態では、無機充填剤 F は、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらの混合物からなる群から選択される。

【0038】

強化用無機充填剤 F 1 の例として、アルミナを使用することができ、特に高分散性アルミナが、公知の方法でドーブされているか否かに関わらず、有利に使用される。もちろん、各種アルミナのカット品を使用することも可能である。好ましくは、使用される強化充填剤は、単独で、又はアルミナと混合された燃焼シリカである。

40

【0039】

本発明によれば、熱伝導性無機充填剤 F 2 及び／又は導電性無機充填剤 F 3 などの相補的な充填剤の使用が想定され得る。両方とも、充填剤の形状の形態を制御する、及び／又は充填剤の内部空隙／細孔を充填するために使用される表面積調整剤によって表面処理されてもよい。表面積調整剤の導入により、充填剤の全体の表面積が減少する。

【0040】

50

適切な熱伝導性無機充填剤 F 2 には、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、銅、銀、アルミニウム、マグネシウム、真鍮、金、ニッケル、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銀、酸化銅、金属被覆有機粒子、銀メッキニッケル、銀メッキ銅、銀メッキアルミニウム、銀メッキガラス、銀フレーク、銀粉末、カーボンブラック、グラファイト、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、シリカ及びそれらの混合物が含まれる。好ましくは、熱伝導性無機充填剤 F 2 は窒化ホウ素である。

【0041】

適切な導電性無機充填剤 F 3 には、金属又は他の成分が含まれる。特に、これには、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム、銅、真鍮、青銅、ニッケル又は鉄などの金属成分、酸化スズ、酸化鉄、二酸化チタンなどの導電性無機顔料、無機塩、及びそれらの組み合わせなどの充填剤が含まれていてもよい。特に使用されるのはグラファイト、特に合成グラファイトである。これには、人造グラファイト、天然グラファイト、及びそれらの組み合わせも含まれ得る。特定の実施形態には、銀粒子、銀でコーティングされたコア粒子、及びカーボンナノチューブも含まれ得る。

【0042】

存在する場合、増感剤 P S は、1 ppm から 10 重量部までの範囲内である。最適な使用量は、組成物 X の全含有量の 10 ~ 100 ppm の範囲である。

【0043】

増感剤とは、光のエネルギーを吸収し、このエネルギーをアクセプター分子に伝達することによってドナーとして機能する分子を意味する。

【0044】

適切な増感剤 P S の例としては、ベンゾフェノン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、ベンジルギ酸エステル、カンファーキノン、ベンジル、フェナントレンキノン、クマリン及びセトクマリン、ならびにそれらの混合物からなる群が挙げられる。

【0045】

ベンゾフェノン誘導体とは、置換ベンゾフェノン及びベンゾフェノンのポリマーバージョンを意味する。「チオキサントン誘導体」という用語は、置換チオキサントン、及びアントラキノン誘導体、置換アントラキノン、特にアントラキノンスルホン酸及びアクリルアミド置換アントラキノンを指す。

【0046】

適切な増感剤 P S の具体例としては、特に以下の製品が挙げられる：イソプロピルチオキサントン；ベンゾフェノン；カンファーキノン；9-キサンテノン；アントラキノン；1-4ジヒドロキシアントラキノン；2-メチルアントラキノン；2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン)；2, 6-ジヒドロキシアントラキノン；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1, 5-ジヒドロキシアントラキノン；1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン；5, 7-ジヒドロキシフラボン；ジベンゾイルペルオキシド；2-ベンゾイル安息香酸；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオノフェノン；2-フェニルアセトフェノン；アンスロン；4, 4'-ジメトキシベンゾイン；フェナントレンキノン；2-エチルアントラキノン；2-メチルアントラキノン；2-エチルアントラキノン；1, 8-ジヒドロキシアントラキノン；過酸化ジベンゾイル；2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン；ベンゾイン；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン；ベンズアルデヒド；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)ケトン；ベンゾイルアセトン；エチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィネート及びそれらの混合物。

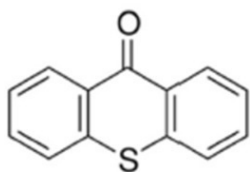
【0047】

増感剤 P S の市販製品の例としては、以下の製品を挙げることができる：Esacure (登録商標) T Z T、Speedcure (登録商標) M B P、Omni pol (登録商標) B P 及びチオキサントン誘導体、Irgacure (登録商標) 907、Omni pol (登録商標) T X 及び Genopol (登録商標) T X-1 製品。

【 0 0 4 8 】

他の例としては、国際公開第 2 0 1 8 / 2 3 4 6 4 3 号パンフレットに記載のキサントン類又は置換チオキサントン類の化合物、及び以下の化合物 (1 4) ~ (3 0) が挙げられる。

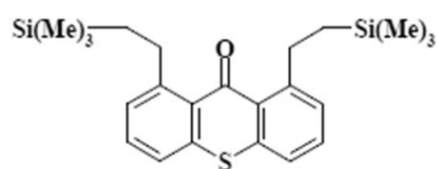
【化 1 3 】



(14)

10

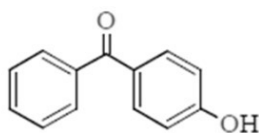
【化 1 4 】



(15)

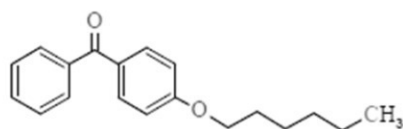
20

【化 1 5 】



(16)

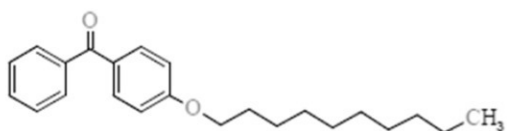
【化 1 6 】



(17)

30

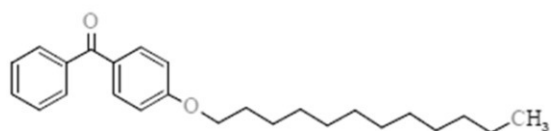
【化 1 7 】



(18)

40

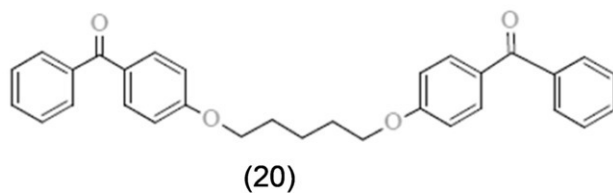
【化 1 8 】



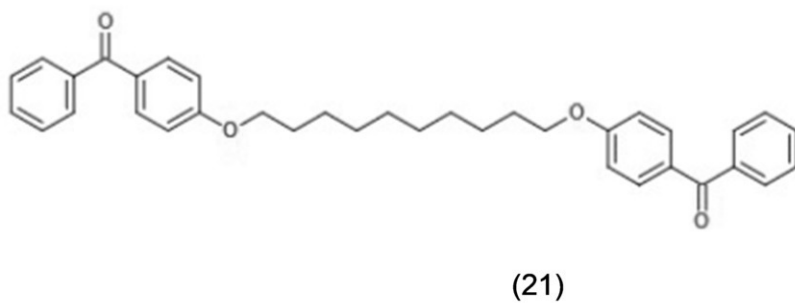
(19)

50

【化 1 9】

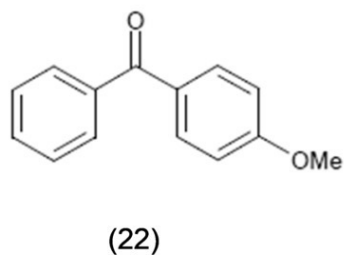


【化 2 0】



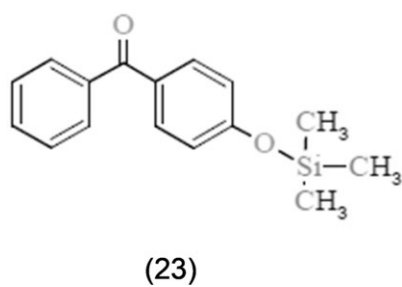
10

【化 2 1】



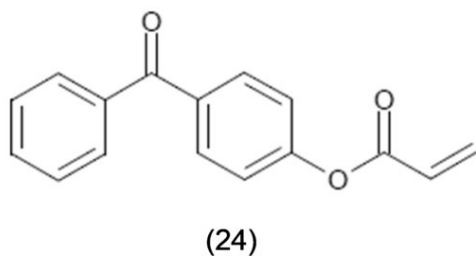
20

【化 2 2】



30

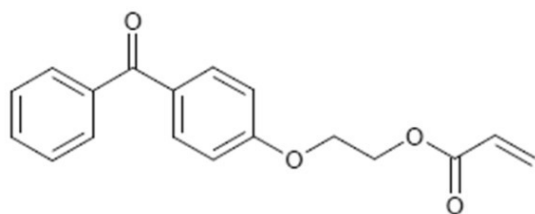
【化 2 3】



40

50

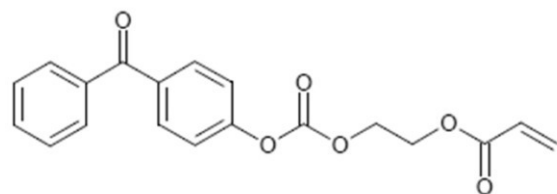
【化 2 4】



(25)

【化 2 5】

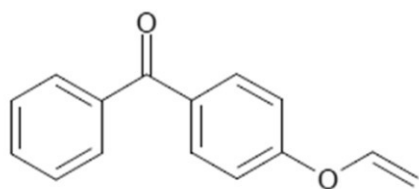
10



(26)

【化 2 6】

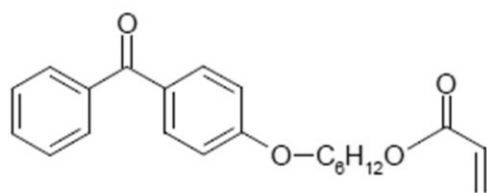
20



(27)

【化 2 7】

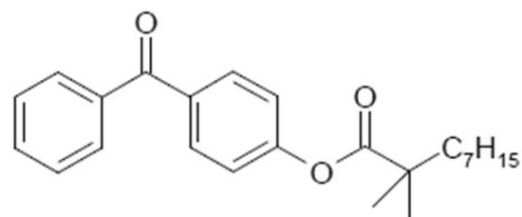
30



(28)

【化 2 8】

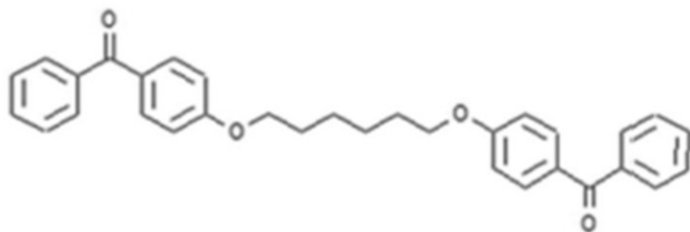
40



(29)

50

【化 2 9】



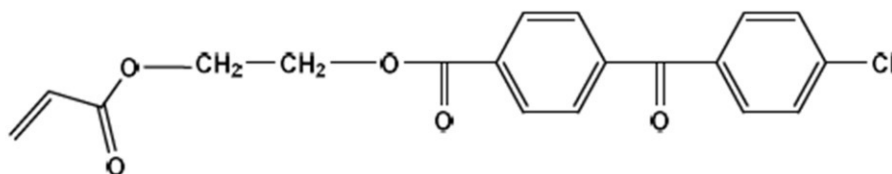
(30)

10

【0049】

本発明に従って有用なベンゾフェノンの別の例として、化合物（31）を挙げることができる：

【化 3 0】



(31)

20

この化合物は、製品 E b e c r y l P 3 6 （C A S : 8 5 3 4 0 - 6 3 - 2）に対応する。

【0050】

30

光硬化性有機（メタ）アクリレートモノマー／オリゴマーMが存在する場合、上述のように増感剤を添加することが有用であり得る。

【0051】

適切な光硬化性有機（メタ）アクリレートモノマー／オリゴマーMの例としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：ポリエチレングリコールジアクリレート（P E G D A）、1，6-ビス-（メタロクリロキシ-2-エトキシカルボルアミノ）-2，4，4-トリメチルキサン（U D M A）、トリエチレングリコールジメタクリレート（T E G D M A）、ビスフェノールA-グリシジルメタクリレート又は2，2-ビス-4-2-（ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロプ-1-オキシ）プロパン（B i s - G M A）、トリメチロールプロパントリアクリレート（T T A）、及びビスフェノールAエトキシレートジアクリレート（B i s - E D A）。

40

【0052】

本硬化性シリコン組成物は、硬化機構を妨げたり、目標特性に悪影響を与えたりしない限り、少なくとも1種の添加剤Iを任意に含んでもよい。前記添加剤は、前記組成物が使用される用途及び所望の特性に応じて選択される。顔料、艶消し剤、マット剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、防カビ剤、チキソトロピー剤などの各種添加剤を単独又は混合して使用してもよい。

【0053】

好ましい実施形態では、成分（a）～（g）の成分及び量は、組成物Xが25℃で50 Pa・s未満、好ましくは25℃で20 Pa・s未満の動粘度を有し、標準のUV-3D

50

プリンターで簡単に使用できるように選択される。

【0054】

好ましい実施形態では、光硬化性組成物Xは、UV光造形（SLA）、UVデジタル光処理（DLP）、連続液体界面製造（CLIP）、インクジェット堆積、及びUV押出からなる群から選択される技術を使用する3Dプリンターによって提供される。これらの技術及び関連する3D印刷装置は、当業者にはよく知られている。

【0055】

物体を構築するには、例えばCADソフトウェア（SolidWorks、Sculpt、又はSelfCADなど）を介して3Dデジタルファイルが使用される。これらのファイル（通常はSTLファイル）は、モデルを印刷するために薄い層にカットするスライサーによって処理される。その後、指令が3Dプリンターに送信される。

10

【0056】

本発明の他の利点及び特徴は、例示として与えられ、決して限定的なものではない以下の実施例を読めば明らかになる。

【実施例】

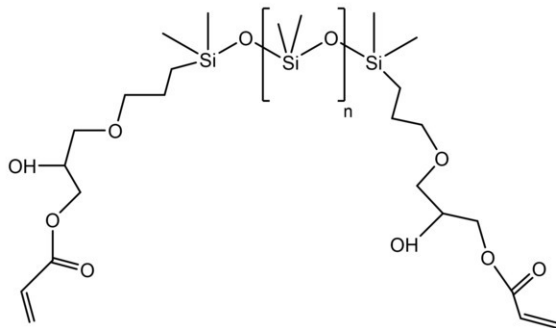
【0057】

I）例で使用した原材料：

1）ビス（3-アクリルオキシ2-ヒドロキシプロポキシプロピル）末端基を持つポリジメチルシロキサンCE：

【化31】

20



(4)

30

ポリジメチルシロキサンポリマーCE-1（比較）：n = 6；粘度170 mPa・s（25℃）。

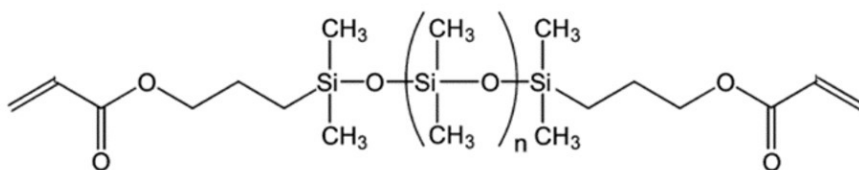
ポリジメチルシロキサンポリマーCE-2（比較）n = 45、粘度200 mPa・s（25℃）

ポリジメチルシロキサンポリマーCE-3（発明）nは250～280である；粘度1200 mPa・s（25℃）

2）ビス（アクリルオキシプロピル）末端基を持つポリジメチルシロキサンCE（比較）：

40

【化32】

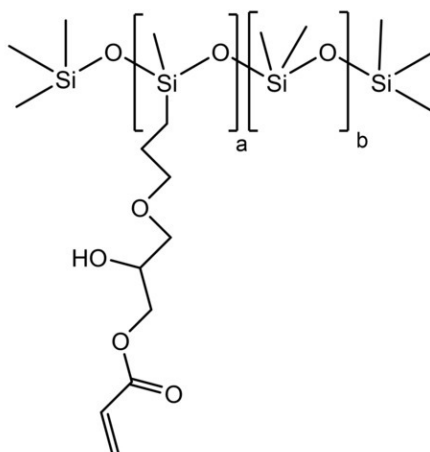


ポリジメチルシロキサンポリマーCE-4（比較）n = 130、粘度430 mPa・s

50

3) 鎖中に (アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシプロピル) 基を有するポリジメチルシロキサン X L :

【化 3 3】



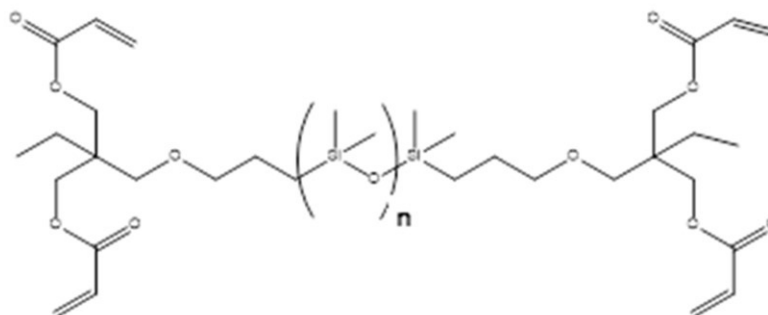
(8)

ポリジメチルシロキサンポリマー X L-1 ; a は 3 ~ 4 、 b は 約 220 。

ポリジメチルシロキサンポリマー X L-2 ; a は 7 ~ 8 、 b は 約 80 。

4) ポリマー X L-3 : n = 95 :

【化 3 4】



(6)

5) 鎖中に (3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシプロピル) 末端基をもつポリジメチルシロキサン X L-4 (a は 2 ~ 3 、 b は 140 ~ 170)

10

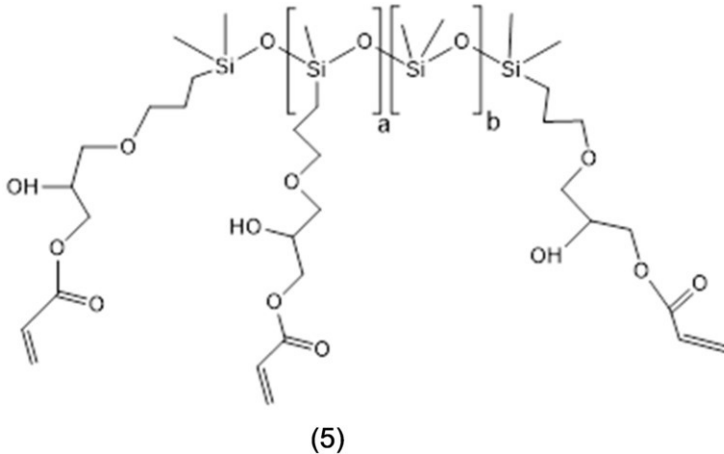
20

30

40

50

【化 3 5】



10

6) 無機充填剤 F1: Wacker により商品名 HDK (登録商標) H2000 で販売されている、表面処理された熱分解法シリカ (トリメチルシロキシ)。

7) 光開始剤 PI:

TPO-L: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン酸。

BAP0: フェニルビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド。

TPO: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド。

20

8) 溶媒: IPA = イソプロピルアルコール。

9) 添加剤: Kri-Color Trans Pigment (顔料)

【0058】

II) 物性

粘度: サンプルの粘度は、ASTM D445 又は ISO 3104 に従って 25℃ で測定される。

硬度: 硬化サンプルの硬度は、ASTM D2240 又は ISO 868 に従って 25℃ で測定される。

引張強度及び破断伸び: 硬化性シリコン組成物に基づく硬化サンプルの引張強度及び破断伸びは、ASTM D412 又は ISO 37 に従って 25℃ で測定される。

30

引裂き強度: 硬化サンプルの引裂き強度は、ASTM D624 又は ISO 34-1 に従って 25℃ で測定される。

【0059】

II) 配合 (硬化及び 3D プリンター Asiga による 3D 印刷)

配合物は表 1、2、3 又は 4 に従って調製した。

【0060】

次いで、それらを手動又はスピードミキサーで混合した。次いで、得られた混合物を、1 リットルの容量を有し、XYZ: 119 × 67 × 75 mm の印刷版を備えた Asiga 3D プリンターのバットに注いだ。次に、H2 試験片 (長さ 40 mm + / - 0.5、厚さ 2 mm + / - 0.2) の「. stl」ファイルが設計された。厚さ 2 mm の試験片は、「. stl」ファイルと 27 層の構築手順を使用して準備される。各層の厚さは 75 μm である。最初の層はプラットフォームへの良好な接着を達成するために 30 秒間照射され、次の層は各層について 385 nm、5.8 mW / cm² で 20 秒間照射される。3D 印刷、試験片は UV ボックス / レクト / バーサ内で 405 nm で 180 秒間後硬化できる。

40

【0061】

物理的特性を以下の表に記載する。

【0062】

50

【表 1】

表1: 配合と物理的特性 (重量%)。

例	1-比較	2-比較	3-発明
ポリマーCE-1	75.00%	0.00%	0.00%
ポリマーCE-2	0.00%	75.00%	0.00%
ポリマーCE-3	0.00%	0.00%	75.00%
ポリジメチルシロキサンポリマーXL-1	4.00%	4.00%	4.00%
無機充填剤F1	30.00%	30.00%	30.00%
光開始剤TPO-L	1.00%	1.00%	1.00%
機械的特性			
引張(psi)	脆すぎて テストで できない	脆すぎて テストで できない	366
引張(MPa)			2.52
伸び (%)			182
引き裂き (ポンド/インチ)			26
引き裂き (N/mm)			4.55
硬度 (ショアA)	90	72	28.2

10

【0063】

【表 2】

表2: 配合と物理的特性 (重量%)。

例	4-比較	5-発明	6-発明	7-発明	8-発明
ポリマーCE-3	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
ポリジメチルシロキサンポリマーXL-1	5.09%	5.33%	5.04%	5.11%	5.11%
無機フィラーF1	11.83%	26.67%	45.80%	51.26%	57.66%
顔料	0.24%	0.00%	0.00%	1.58%	0.00%
光開始剤TPO-L	0.24%	0.27%	0.31%	0.32%	0.33%
引張(psi)	278	306	384	458	588
引張(MPa)	1.92	2.11	2.65	3.16	4.05
伸び (%)	108	214	196	200	252
引き裂き (ポンド/インチ)	11	15.1	59	67	90
引き裂き (N/mm)	1.93	2.64	10.33	11.73	15.76
硬度 (ショアA)	27	28.5	25.9	32.9	34.5

20

30

【0064】

例 4 (比較) と例 5 ~ 8 (本発明による) の比較は、特定のアクリル化末端キャップシリコーン (本発明によるアクリロキシプロポキシプロピル末端基) を少なくとも 15 重量部 (アクリル化末端キャップシリコーン 100 重量部に対して) の無機充填剤と組み合わせて使用することによって、3D-U V 写真印刷では、従来技術で記載されている 140 %をはるかに上回る破断伸び特性を有し、充填剤が上に存在する場合には非常に良好な引張強度及び引き裂き特性を有する硬化材料を得ることが可能であることを示している。

【0065】

【表 3】

表3: 5mW/cm²における配合と物性 (重量%)

例	9	10	11
ポリマーCE-3	100.00%	0	0
ポリジメチルシロキサンポリマーCE-4 (比較)	0	100.00%	0
(メタクリルオキシプロピル)末端基を持つポリジメチルシロキサンXL-3	0	0	100.00%
光開始剤TPO-L	0.40%	0.40%	0.40%
伸び (%)	108	70	50

40

【0066】

50

例 9 と 10 の比較によると、本発明で使用する（アクリルオキシプロポキシプロピル）末端基 CE を有するポリジメチルシロキサンは、従来技術で使用されているアクリルオキシプロピル末端基を有する標準的なポリジメチルシロキサン CE-400 と比較して、破断特性における伸び（+30%）の点で（無機充填剤なしでも）すでに優れた特性を示している。

【0067】

【表 4】

表4:配合と物理的特性（重量%）。

例	10-発明	11-発明	12-発明
ポリマーCE-3	75%	75%	75%
鎖中に（アクリルオキシヒドロキシプロポキシプロピル）基を有するポリジメチルシロキサンXL-1	4%	0	0
鎖中に（アクリルオキシヒドロキシプロポキシプロピル）基を有するポリジメチルシロキサンXL-2	0	4%	0
末端及び鎖中に（アクリルオキシヒドロキシプロポキシプロピル）基を有するポリジメチルシロキサンXL-4	0	0	4%
無機充填剤F1	20%	20%	20%
光開始剤TPO-L	1%	1%	1%
引張（psi）	306	340	305
引張（MPa）	2.11	2.34	2.10
伸び（%）	214	150	150
引き裂き（ポンド/インチ）	15.1	10.19	13.95
引き裂き（N/mm）	2.64	1.78	2.44
硬度（ショアA）	28.5	26.8	32

【0068】

表 4 では、アクリレート基（架橋剤）を備えたさまざまなポリジメチルシロキサンを使用して、優れた破断伸び特性を達成することができた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/028728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29C64/124 C08L83/06
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)
B29C C08G C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/241731 A1 (BASE SE [DE]; STESIKOVA ELVIRA [US]) 19 December 2019 (2019-12-19) abstract; claims 30-31; table 10 Formulae 10-8 and 10-9; paragraphs [0067], [0091] - [0092] paragraphs [0049] - [0050], [0059] -----	1-8
Y	WO 2018/234643 A1 (ELKEM SILICONES FRANCE SAS [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR]) 27 December 2018 (2018-12-27) abstract paragraphs [0010], [0042] paragraphs [0025] - [0026] ----- -/-	1-8

☒ 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

4 August 2022

Date of mailing of the international search report

16/08/2022

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

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/028728

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SIRRINE JUSTIN M ET AL: "Functional siloxanes with photo-activated, simultaneous chain extension and crosslinking for lithography-based 3D printing", POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 152, 24 February 2018 (2018-02-24), pages 25-34, XP085478518, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2018.02.056 abstract Page 25 right column - page 26 left column -----	1-8

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/US2022/028728	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2019241731	A1	19-12-2019	CN	112689618 A	20-04-2021
			EP	3807231 A1	21-04-2021
			JP	2021528274 A	21-10-2021
			KR	20210021987 A	02-03-2021
			US	2021261468 A1	26-08-2021
			WO	2019241731 A1	19-12-2019

WO 2018234643	A1	27-12-2018	BR	112019027471 A2	07-07-2020
			CA	3067711 A1	27-12-2018
			CN	111295379 A	16-06-2020
			EP	3642192 A1	29-04-2020
			JP	6944549 B2	06-10-2021
			JP	2020524735 A	20-08-2020
			KR	20200035004 A	01-04-2020
			US	2021332191 A1	28-10-2021
WO	2018234643 A1	27-12-2018			

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,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,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

スアエス

ELKEM SILICONES France SAS

フランス国、エフー 6 9 0 0 3 ・ リヨン、アブニユ・ジヨルジュ・ポンピドー・ 2 1

(74)代理人 110000523

アクシス国際弁理士法人

(72)発明者 ジャンーマルク・フランシス

フランス国 6 9 3 3 0 メイジュール、リュ・デ・フランドル、 1

(72)発明者 レミ・ティリア

アメリカ合衆国 2 9 7 0 8 サウスカロライナ州フォート・ミル、ナイツブリッジ・ロード 9 2 3

(72)発明者 マシュー・キハラ

アメリカ合衆国 9 3 0 1 0 カリフォルニア州カマリロ、アパートメント 2 4 3 6、スプリング・オ
ーク・ロード 2 5 2

(72)発明者 ブライアン・プライス

アメリカ合衆国 2 9 7 3 0 サウスカロライナ州ロック・ヒル、バージニア・デア・ドライブ 1 2 4
7

F ターム (参考) 4F213 AA33 AA43 AA44 AB04 AB17 WA25 WB01 WL02 WL03 WL23
WL24 WL25 WL32 WL43 WL74

4J127 AA03 AA04 BA041 BA071 BB041 BB042 BB052 BB082 BB111 BB112
BB132 BB221 BB222 BC021 BC032 BC151 BC152 BD291 BD292 BG101 BG102
BG10Y BG381 BG382 BG38Y DA12 EA13 FA06