

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7456950号  
(P7456950)

(45)発行日 令和6年3月27日(2024.3.27)

(24)登録日 令和6年3月18日(2024.3.18)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 61/08 (2006.01) C 0 8 G 61/08  
B 3 3 Y 70/00 (2020.01) B 3 3 Y 70/00  
B 3 3 Y 80/00 (2015.01) B 3 3 Y 80/00

請求項の数 20 (全87頁)

(21)出願番号 特願2020-572774(P2020-572774)  
(86)(22)出願日 令和1年6月28日(2019.6.28)  
(65)公表番号 特表2021-529855(P2021-529855  
A)  
(43)公表日 令和3年11月4日(2021.11.4)  
(86)国際出願番号 PCT/US2019/039712  
(87)国際公開番号 WO2020/006345  
(87)国際公開日 令和2年1月2日(2020.1.2)  
審査請求日 令和4年6月24日(2022.6.24)  
(31)優先権主張番号 62/691,833  
(32)優先日 平成30年6月29日(2018.6.29)  
(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)  
(31)優先権主張番号 62/798,047  
(32)優先日 平成31年1月29日(2019.1.29)  
最終頁に続く

(73)特許権者 303043461  
プロメラス, エルエルシー  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 3 0 7  
, アクロン, ウェスト パートゲス ス  
トリート 2 2 5  
(74)代理人 100117606  
弁理士 安部 誠  
(74)代理人 100136423  
弁理士 大井 道子  
(74)代理人 100154449  
弁理士 谷 征史  
(72)発明者 ブルトヴィ, オレクサンドル  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1  
, ブレックスビル, ブレックスビル  
ロード 9 9 2 1  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3Dプリント材料としてのポリシクロオレフィン単量体および光酸発生化合物により活性化する触媒

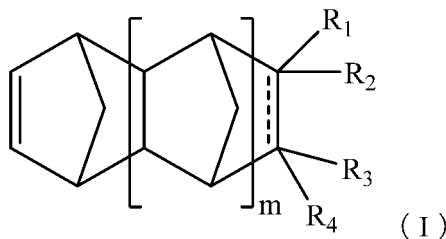
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物であって、

a) 式(I)の1種以上の単量体:

【化1】



(ここで、

mは0、1、または2の整数であり、

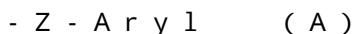
【化2】



は単結合または二重結合であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、

水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>16</sub>)アルケニル、パーフルオロ(C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>)ビシクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>)ビシクロアルケニル(C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシルオキシ、ヒドロキシ(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシルオキシ(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、パーフルオロ(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリール、パーフルオロ(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリールオキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルコキシ、トリ(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルコキシシリル、および下記の式(A)の基からなる群より選択され、



ここで、

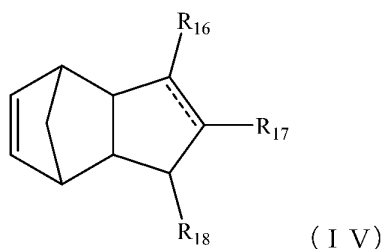
Zは、結合であるか、または(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、O(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>O、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>からなる群より選択される基であり、aおよびbは同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1~12の整数であり、

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

Arylは、フェニルであるか、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される1つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>のうちの一つが、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のうちの一つおよびそれらが結合している炭素原子とともに、1つ以上の二重結合を任意に含有する(C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>)シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>)ビシクロアルキル環を形成する)；

b) 任意に含まれる式(IV)の1種以上の単量体：

【化3】



(ここで、

【化4】



は単結合または二重結合であり、

R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、アセトキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、あるいは、

R<sub>16</sub>はR<sub>17</sub>およびそれらが結合している炭素原子とともに1つ以上の二重結合を任意

10

20

30

40

50

に含有する (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) シクロアルキルまたは (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル環を形成し、

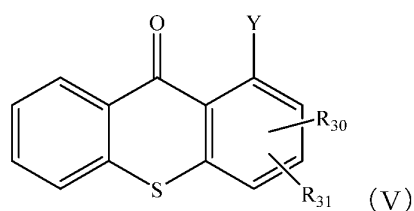
R<sub>18</sub>は、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールオキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルコキシ、-O(CO)R<sub>19</sub>および-O(CO)OR<sub>19</sub>であり、ここで、R<sub>19</sub>はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールおよび (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルである)；

c) ルテニウムおよびオスmiumからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；および、

d) 光分解条件下でブレンステッド酸を放出可能な化合物であって、

式(V)の化合物：

【化18】



(ここで、

Yはハロゲンであり、

R<sub>30</sub>およびR<sub>31</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル、(C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub>) トリシクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) シクロアルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルコキシ、(C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub>) トリシクロアルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールオキシ (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) - アリールオキシからなる群より選択される)；

を含み、

前記組成物は2.5において透明な液体である、組成物。

【請求項2】

前記組成物は、互いに異なる式(I)の第1単量体および第2単量体を含み、前記第1単量体および第2単量体のうちの1つは2.5において50センチポアズ未満の粘度を有し、前記第1単量体は、前記第2単量体と完全に混和されて透明な溶液を形成する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記組成物は、mが1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記組成物は、R<sub>18</sub>が水素である式(IV)の単量体を含む、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記組成物は、互いに異なる式(I)の第1単量体および第2単量体を含み、前記第1単量体は、mが1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体であり、前記第2単量体は、mが0であり、R<sub>1</sub>がデシル、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体である、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

10

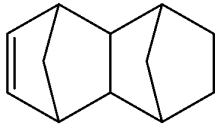
20

30

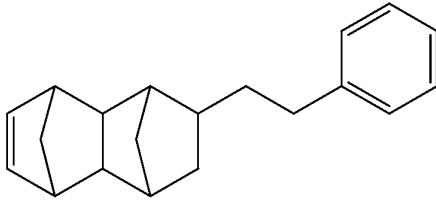
40

50

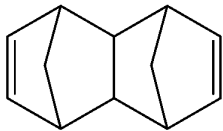
前記式 ( I ) の単量体が、  
【化 5 - 1】



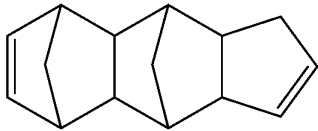
テトラシクロドデセン；



2-フェネチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (PETD) ；



テトラシクロドデカジエン；



3 a, 4, 4 a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-4, 9 : 5, 8-ジメタノシクロペンタ [b] ナフタレン (CPD3) ；

10

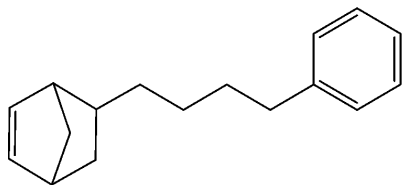
20

30

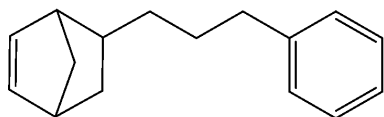
40

50

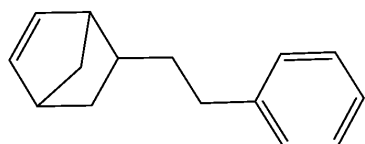
## 【化5 - 2】



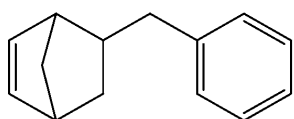
5-(4-フェニルブチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



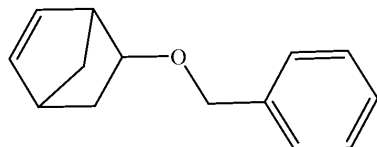
5-(3-フェニルプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



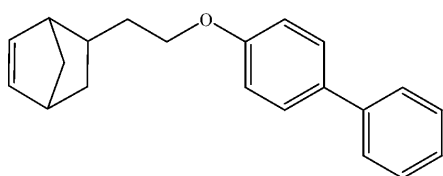
5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



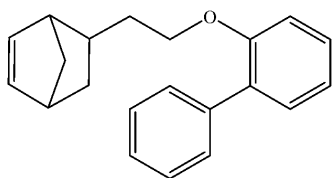
5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(ベンジルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-4-イルオキシ) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;

10

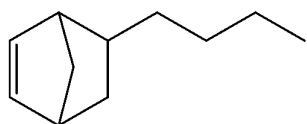
20

30

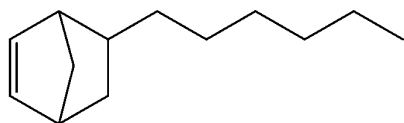
40

50

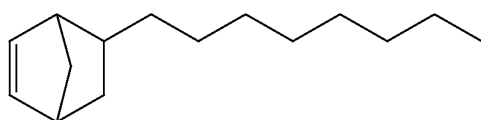
## 【化 5 - 3】



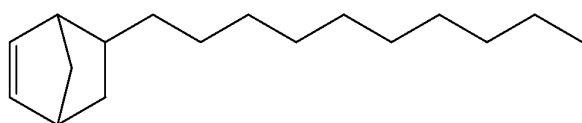
5-プロチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



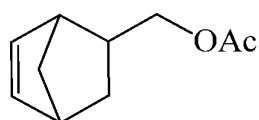
5-ヘキシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



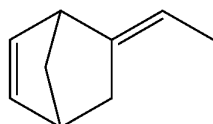
5-オクチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



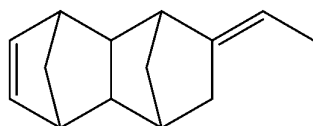
5-デシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB) ;



5-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



2-エチリデン-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン ;

10

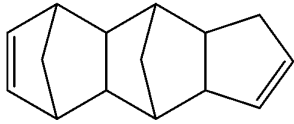
20

30

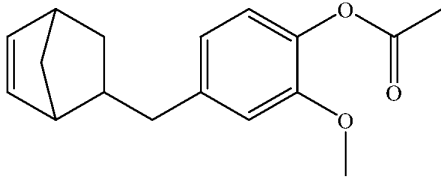
40

50

## 【化5 - 4】

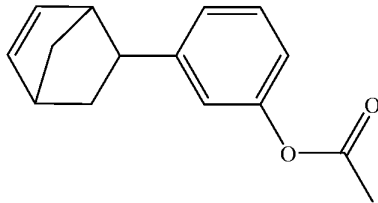


3 a, 4, 4 a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-4, 9 : 5, 8-ジメ  
タノシクロペンタ [b] ナフタレン;



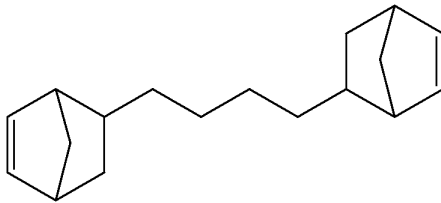
10

5-ノルボルネニルメチルオイゲニルアセテート;

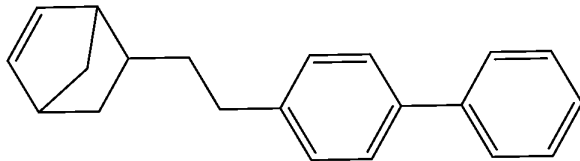


3-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニルアセテート;

20



1, 4-ジ (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) ブタン (NBB u N  
B) ; および



30

5-(2-([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
プト-2-エン

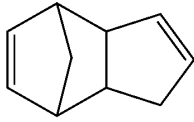
からなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項7】

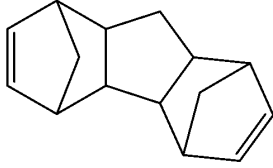
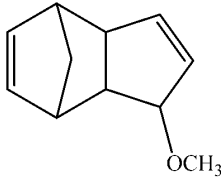
40

50

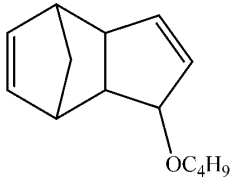
## 【化 6 - 1】



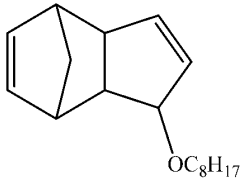
ジシクロペンタジエン；

4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-1, 4 : 5, 8-ジメ  
タノフルオレン；

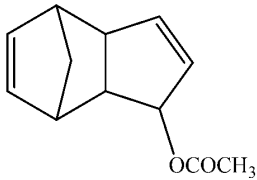
1-メトキシ-ジシクロペンタジエン；



1-(n-ブトキシ)-ジシクロペンタジエン；



1-(n-オクチルオキシ)-ジシクロペンタジエン；

3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イルアセテ  
ート；

10

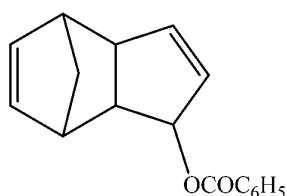
20

30

40

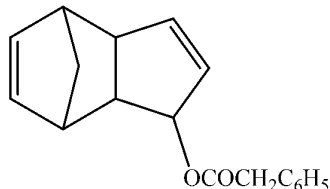
50

## 【化6 - 2】



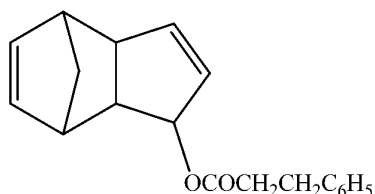
3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イルベンゾエート;

10



3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イル2-フェニルアセテート; および

20



3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イル3-フェニルプロパノエート

からなる群より選択される式(IV)の1種以上の単量体を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項8】

30

前記式(I)の1種以上の単量体は、

テトラシクロドデセン(TD);

2-ヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン(HexylTD);

2-デシル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン(DecylTD);

5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(BuNB);

5-ヘキシルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(HexylNB);

5-デシルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(DecylNB);

5-フェネチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB);

40

5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)エチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)エチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NBEtO-2-PhPh)およびこれらの混合物からなる群より選択され、

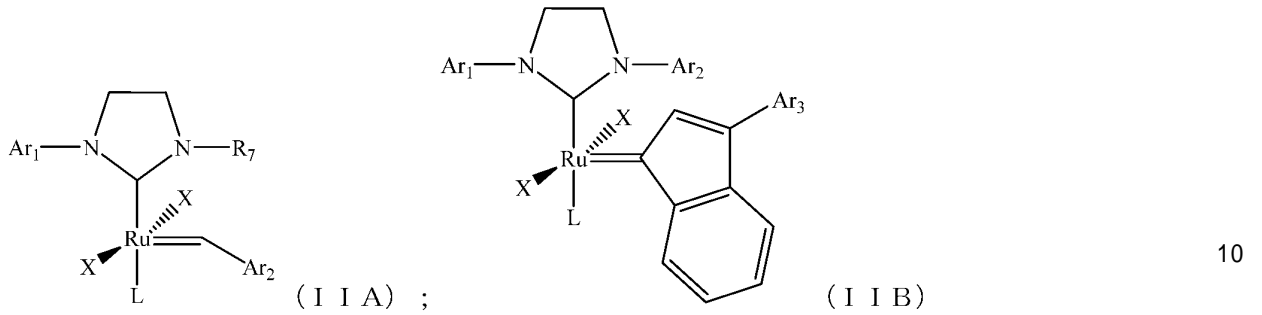
前記式(IV)の単量体はジシクロペンタジエン(DCPD)である、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項9】

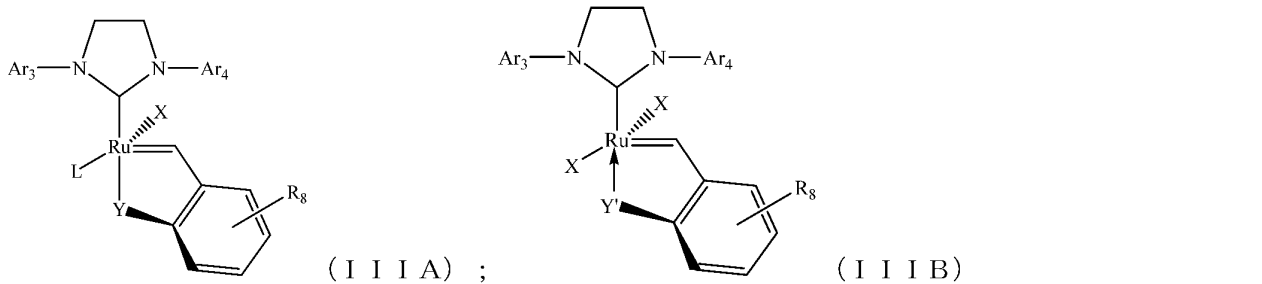
前記潜在触媒は、式(IIA)の化合物、式(II B)の化合物、式(IIIA)の化合物、式(IIIB)の化合物および式(IIIC)の化合物からなる群より選択される

50

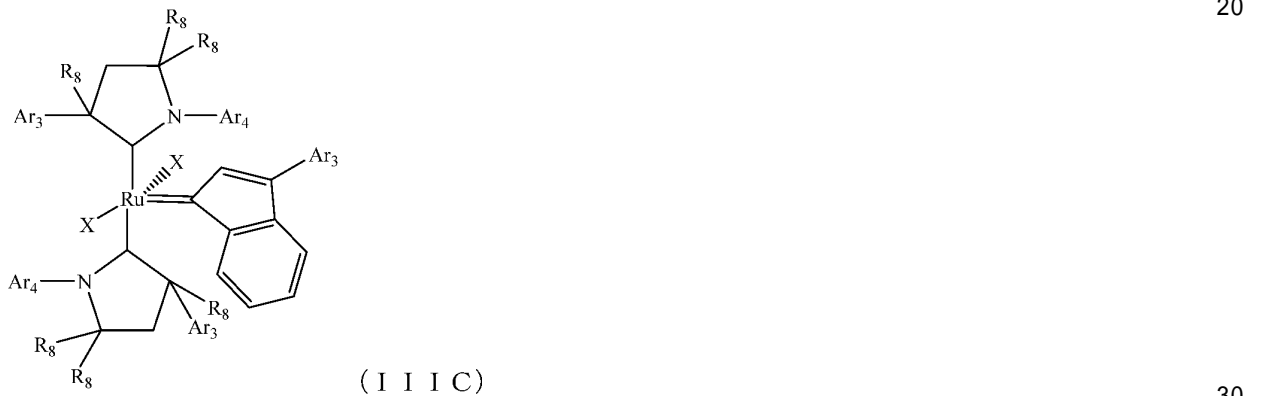
オルガノ - ルテニウム化合物であり、  
【化 7】



10



20



30

ここで、

X はハロゲンまたはアニオン配位子であり、

Y は O および S からなる群より選択され、

Y' は O R<sub>9</sub>、S R<sub>9</sub> または - N = C H C ( O ) O ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルキルであり、ここで、R<sub>9</sub> はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルキル、( C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> ) アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルコキシ、( C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> ) アリールオキシおよび - O C H ( C H<sub>3</sub> ) C ( O ) N ( C H<sub>3</sub> ) ( O C H<sub>3</sub> ) からなる群より選択され、

40

L は P R<sub>3</sub> または O = P R<sub>3</sub> であり、ここで、R は、独立して、イソプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル、シクロヘキシル、ビスクロ ( C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> ) アルキル、フェニル、ベンジル、イソプロポキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシからなる群より選択され、あるいは、

X および L は、式 X - L で表される二座アニオン配位子を形成し、

R<sub>7</sub> は、イソプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル、置換もしくは未置換のシクロヘキシル、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のビフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され、ここで前記置換シクロヘキシル、前記置換フェニル、前記置換ビフェニルおよび前記置換ナフチルの各々における置換基は、それぞれ独立に、メチル、エチル、イソプロピル、tert - ブチル、フェニルからなる

50

群より選択され；

R<sub>8</sub>はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールオキシ、-NHCO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、-NHCO-パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、-SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル)<sub>2</sub>、および-NO<sub>2</sub>からなる群より選択され、

A<sub>r1</sub>、A<sub>r2</sub>、A<sub>r3</sub>、およびA<sub>r4</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のビフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され、ここで前記置換フェニル、前記置換ビフェニルおよび前記置換ナフチルの各々における置換基は、それぞれ独立に、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、フェニルからなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項10】

前記潜在オルガノ遷移金属触媒としてオルガノ-ルテニウム化合物を含み、前記オルガノ-ルテニウム化合物は、

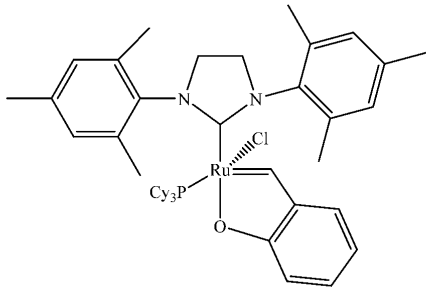
20

30

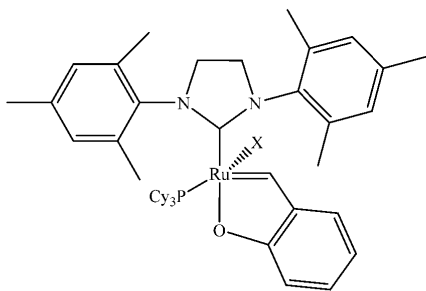
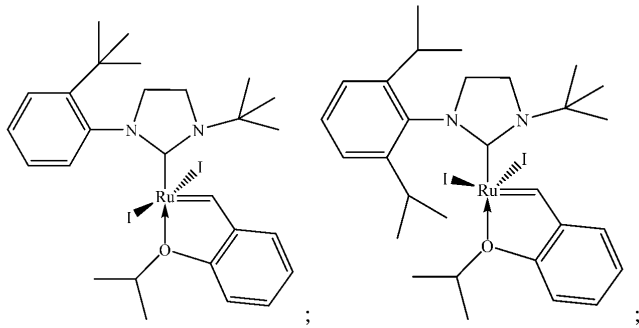
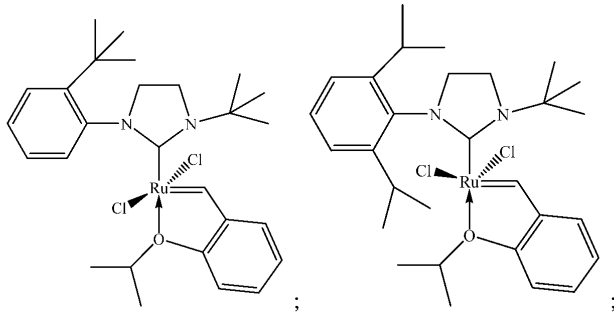
40

50

## 【化 8 - 1】



1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) クロリド;



(Xはハロゲン、 $-OR_a$ 、 $-O(CO)R_a$ 、 $-OSO_2R_a$ であり、ここで、 $R_a$ は( $C_1-C_{12}$ )アルキル、( $C_3-C_{12}$ )シクロアルキル、( $C_6-C_{14}$ )アリールである) ;

10

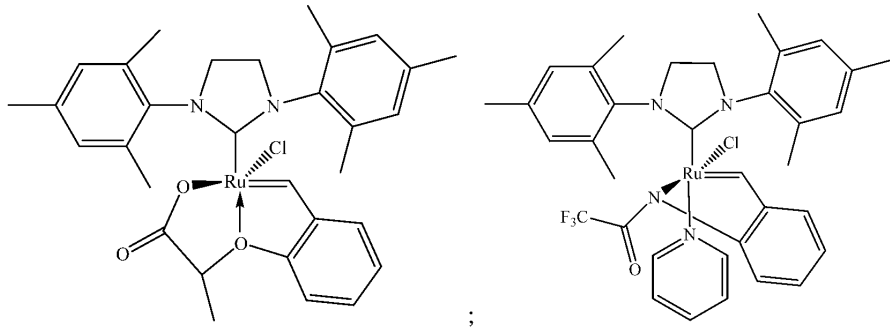
20

30

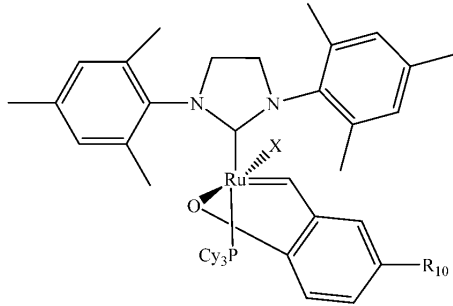
40

50

## 【化 8 - 2】

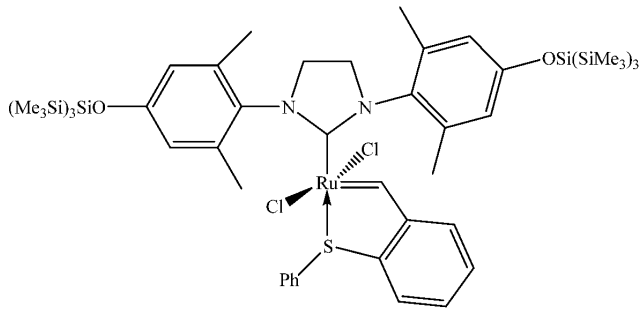


10



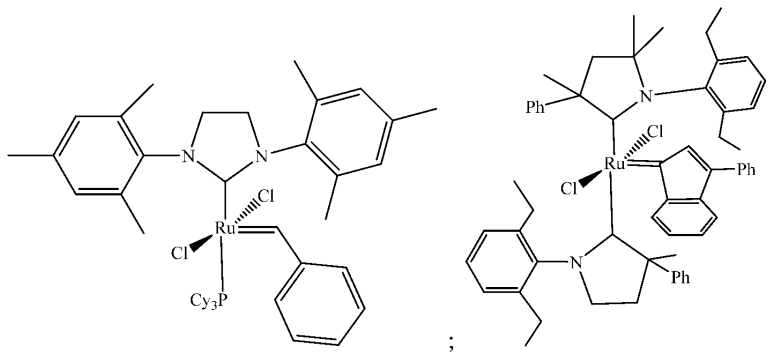
(XはClまたはIであり、R<sub>10</sub>は水素、NO<sub>2</sub>またはClである) ;

20



;

30



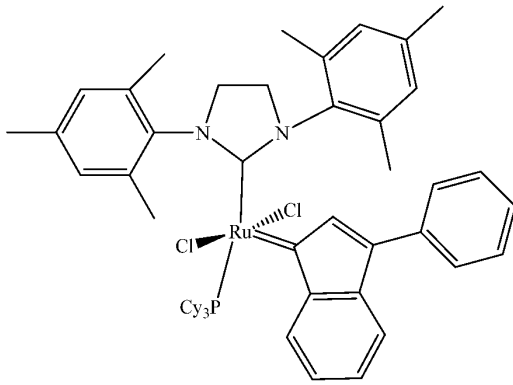
;

;

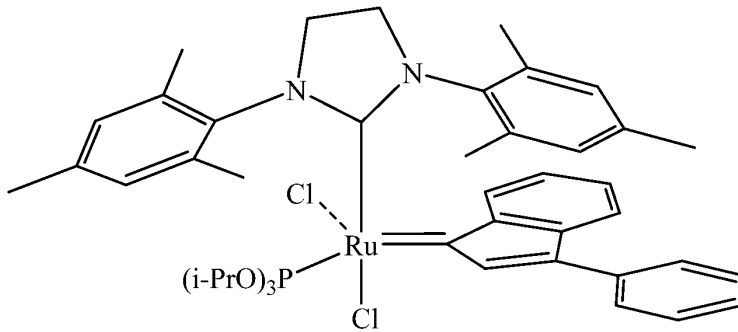
40

50

## 【化 8 - 3】

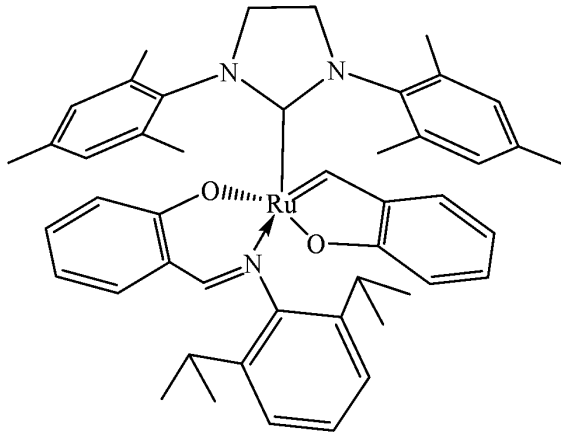


10



20

シスー [1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -2-イミダゾリジニリデン] ジクロロ (3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン) (トリイソプロピルホスファイト) ルテニウム (II) ; および



30

1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2- ( (2, 6-ジイソプロピルフェニル-イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム

40

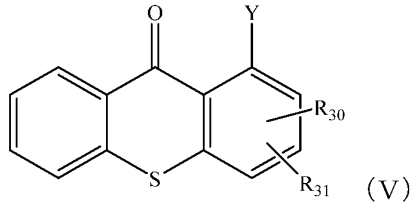
からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記光分解条件下でブレンステッド酸を発生可能な前記化合物は、下記式 (V) の化合物：

50

## 【化 9】



(ここで、

Y は塩素であり、

R<sub>30</sub> は水素であり、R<sub>31</sub> は水素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシおよびブトキシからなる群より選択される) ;  
である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

前記光分解条件下でブレンステッド酸を発生可能な前記化合物は

10

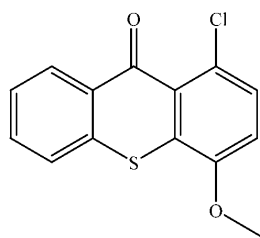
20

30

40

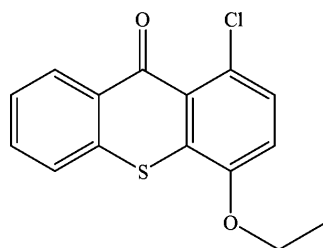
50

## 【化 1 1 - 1】

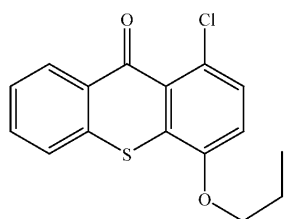


1-クロロ-4-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

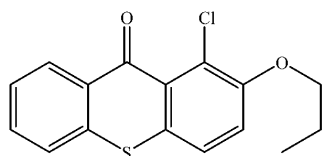


1-クロロ-4-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



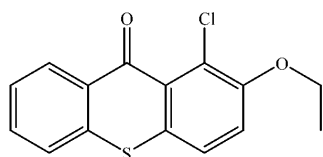
1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

20

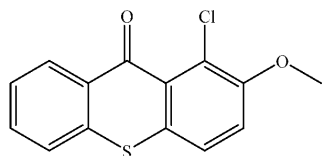


1-クロロ-2-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30



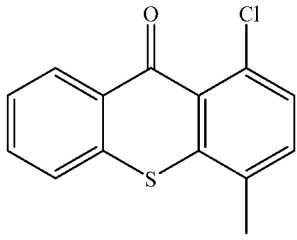
1-クロロ-2-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-2-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

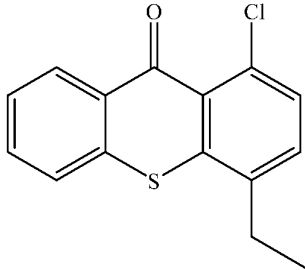
40

## 【化 1 1 - 2】



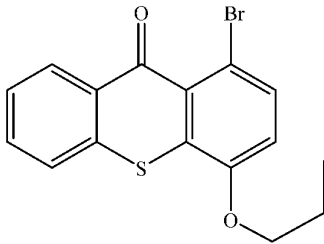
1-クロロ-4-メチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

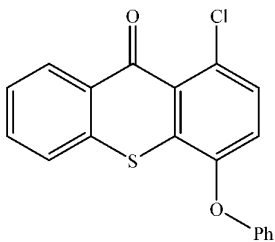


1-クロロ-4-エチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

20



1-ブロモ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-4-フェノキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30

からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 1 3】

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (BuNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) ヨウ化物、および 1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物；

40

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-ヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (HexylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) ヨウ化物、1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物；

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-デシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (DecylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジ

50

ン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

ジシクロペンタジエン ( D C P D )、5 - フェネチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P E N B )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

5 - フェネチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P E N B )、5 - ( 2 - ( [ 1 , 1 ' - ビフェニル] - 2 - イルオキシ)エチル)ビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( N B E t O - 2 - P h P h )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

10

ジシクロペンタジエン ( D C P D )、テトラシクロドデセン ( T D )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

ジシクロペンタジエン ( D C P D )、テトラシクロドデカジエン ( T D D )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

20

テトラシクロドデセン ( T D )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - ( 2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物 ;

からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

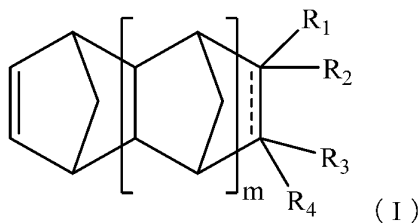
【請求項 1 4】

30

3 D オブジェクトを形成するキットであって、

a ) 式 ( I ) の 1 種以上の単量体 :

【化 1 2】



40

(ここで、

m は 0、1、または 2 の整数であり、

【化 1 3】

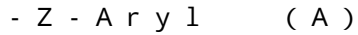
-----

は単結合または二重結合であり、

R 1、R 2、R 3 および R 4 は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の ( C 3 - C 1 6 ) アルキル、( C 2 - C 1 6 ) アルケニル、パーフルオロ ( C 1 - C 1 2 ) アルキル、( C 3 - C 1 2 ) シクロ

50

アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルケニル (C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>) アルキル、(C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub>) トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルコキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシルオキシ、ヒドロキシ (C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシルオキシ (C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、パーフルオロ (C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリール、パーフルオロ (C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリールオキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルコキシ、トリ (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルコキシシリル、および下記の式 (A) の基からなる群より選択され、



10

ここで、

Z は、結合であるか、または (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、O (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> O、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> - O - (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> - O - (S i R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> - (C O) O - (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> - O (C O) - (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>a</sub> - (C O) - (C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub>)<sub>b</sub> からなる群より選択される基であり、a および b は、同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1 ~ 12 の整数であり、

R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルオキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

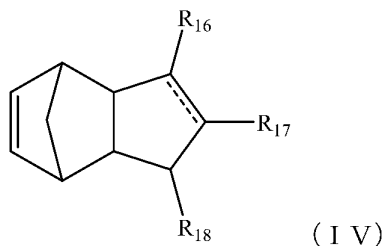
20

A r y l は、フェニルであるか、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルオキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される 1 つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいは R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のうちの 1 つが、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> のうちの 1 つおよびそれらが結合している炭素原子とともに、1 つ以上の二重結合を任意に含有する (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) シクロアルキルまたは (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル環を形成する)；

b) 任意に含まれる式 (I V) の 1 種以上の単量体：

【化 1 4】

30



(ここで、

【化 1 5】

40



は単結合または二重結合であり、

R<sub>16</sub> および R<sub>17</sub> は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルオキシ、アセトキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、あるいは、

R<sub>16</sub> は R<sub>17</sub> およびそれらが結合している炭素原子とともに 1 つ以上の二重結合を任意に含有する (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) シクロアルキルまたは (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル環を形成し、

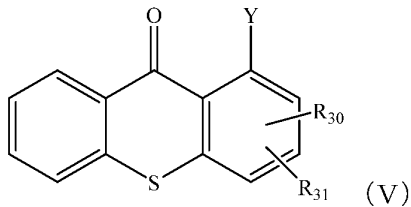
50

R<sub>18</sub>は水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールオキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、-O(CO)R<sub>19</sub>および-O(CO)OR<sub>19</sub>であり、ここで、R<sub>19</sub>はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールおよび(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルである)；

c) ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；および、

d) 式(V)の化合物：

【化16】



(ここで、

Yはハロゲンであり、

R<sub>30</sub>およびR<sub>31</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルコキシ、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、および(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリールオキシからなる群より選択される)を含む、キット。

【請求項15】

10

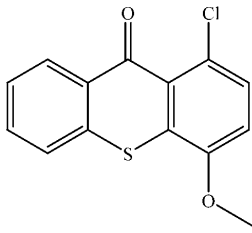
20

30

40

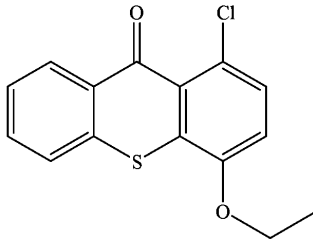
50

## 【化 17 - 1】

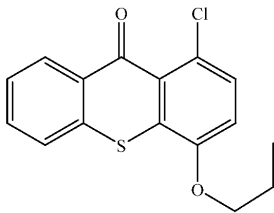


1-クロロ-4-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

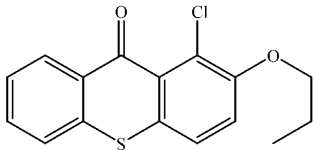


1-クロロ-4-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



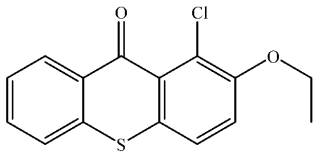
1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (Lambson社、製品名CPTXで市販されている)；

20

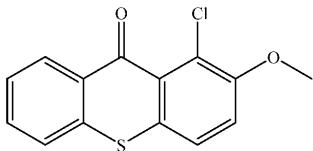


1-クロロ-2-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30



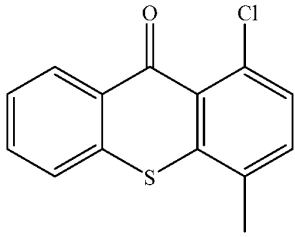
1-クロロ-2-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-2-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

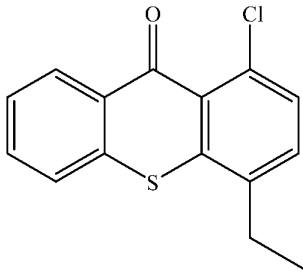
40

## 【化 17 - 2】



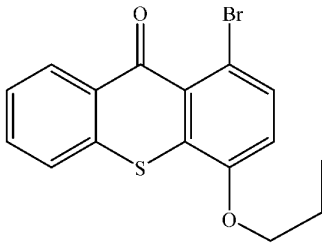
1-クロロ-4-メチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

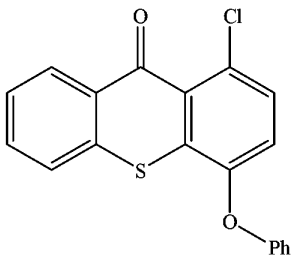


1-クロロ-4-エチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

20



1-ブロモ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；および



1-クロロ-4-フェノキシ-9H-チオキサンテン-9-オン

30

からなる群より選択される式 (V) の化合物を含む、請求項 14 に記載のキット。

## 【請求項 16】

互いに異なる式 (I) の単量体を少なくとも 2 種含有し、1 種の単量体が別の単量体に完全に溶解可能であり、395 nm の放射線で十分な時間露光されたときに、3D オブジェクトを形成する、請求項 14 に記載のキット。

40

## 【請求項 17】

テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(((2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む、請求項 14 に記載のキット。

## 【請求項 18】

ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジ

50

リデン) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ ) メチル ) フェノキシ ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物を含む、請求項 1 4 に記載のキット。

【請求項 1 9】

ジシクロペンタジエン ( D C P D )、5 - デシルピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( D e c y l N B )、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン ) - ( 2 - オキサベンジリデン ) - 2 - ( ( ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ ) メチル ) フェノキシ ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサテン - 9 - オン ( C P T X ) の混合物を含む、請求項 1 4 に記載のキット。

10

【請求項 2 0】

請求項 1 の組成物を含む 3 D オブジェクト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

関連出願に対する相互参照

本願は、2018年6月29日付で出願された米国仮出願第62/691,833号、2019年1月29日付で出願された米国仮出願第62/798,047号、2019年4月9日付で出願された米国仮出願第62/831,250号の権利を主張しており、前記仮出願はすべて本願に援用される。

20

【 0 0 0 2】

本発明の実施形態は、概して、塊重合性ポリシクロオレフィン単量体、および潜在触媒を調整および活性化する対イオン ( c o u n t e r i o n ) を有し、ブレンステッド酸を発生させる化合物によって光分解的に活性化する触媒を含有する、3Dプリント材料に有用な単一成分組成物に関する。そのように形成された組成物は優れた機械的性質を有し、特に衝撃強度が高く、3Dインク組成物を含む多様な用途に応用することができる。具体的には、本発明は、室温で安定的な単一成分の組成物であり、ノルボルネン ( N B ) 系オレフィン単量体およびジシクロペンタジエン ( D C P D ) 系オレフィン単量体と、光分解条件下で活性化する酸素感受性の触媒系を含み、塊重合を起こしてフィルム、ピア ( v i a )、パターンラインなどを含む固体物質を形成する組成物に関する。

30

【背景技術】

【 0 0 0 3】

近年、ミクロンレベルの微細構造を有する3Dオブジェクトを製作可能な3Dインク組成物の開発が注目を集めている。最近導入された3Dインク系では、人間組織工学から電子部品に至るまで多種多様な分野で有用に用いられる3Dオブジェクトを連続して製作することができる。一例として、J. M. De Simone et al., Science, Vol. 347, pp. 1349 - 1352 (2015) は、「デッドゾーン ( d e a d z o n e )」を制御して3Dインク物質の酸素感受性を回避することで、より速く、かつより高解像度で一連のオブジェクトを製作できる連続液体界面製造 ( C L I P ) を開示している。CLIPで形成されるオブジェクトは、50 ~ 100ミクロンの範囲のパターンを有することができる。

40

【 0 0 0 4】

WO2017/068590A1は、開環メタセシス重合法で重合可能なジシクロペンタジエン化合物を使用した一連の3Dインクジェットプリント材料を開示している。

【 0 0 0 5】

米国登録特許第9,909,022号は、プリントおよび硬化を通じて基板上に有機薄膜を形成する各種のインク組成物を開示している。該インク組成物は、有機発光ダイオード ( O L E D ) ディスプレイに使用されるように考案されたものである。開示された組成物は、一般に、硬化性ポリエチレングリコールアクリレートとポリオールアクリレートであるが、これらの物質は200 を超える温度下では安定性を失うことが知られている。

50

## 【 0 0 0 6 】

したがって、より速い速度で硬化でき、産業的に有用な3Dオブジェクト、フィルム、パターンの安価な製作に好適な熱的・機械的性質を有する3Dプリント材料を開発する必要がある。前記組成物は、その他の用途にも用いることができ、例えば、スピコーティングまたはスロットダイコーティングなどの伝統的な手法で各種の表面に塗布される光コーティング組成物として使用することも可能である。さらに、該コーティングは、前記組成物を含有する単一層または複数層のいずれであってもよい。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、該技術分野において直面した問題を解決することができる3Dプリント組成物を提供することである。具体的には、本発明の目的は、非活性雰囲気下で急速に塊重合を起こして、3Dプリントシステムの条件で3Dオブジェクトを形成する単一成分組成物を提供することである。本発明のまた別の目的は、安定性に優れた単一成分の塊重合性組成物であり、通常の保管条件下で粘度に変化を起こさず、3D工程条件下でのみ塊重合を起こす組成物を提供することである。

## 【 0 0 0 8 】

本発明のその他の目的および用途の範囲については、以下の説明で詳細に示される。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

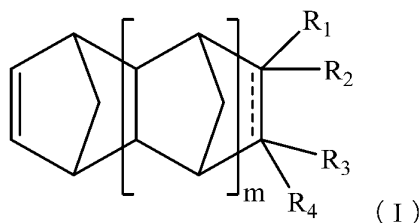
単一成分のフィラー組成物を採択することで、熱的・機械的性質を改善した3Dオブジェクトを形成することが可能であることが見出された。最も注目すべき点は、本発明の組成物を適切に制御して所望の水準の熱機械的性質を得ることができることである。例えば、本発明の組成物を制御して150 を超えるガラス転移温度(Tg)、高い熱変形温度(HDT、1.82MPa/264psiで50°Cを超える)、高い延伸破断点(100パーセントを超える)、高い衝撃強度(アイゾッド衝撃強度が約50J/m以上)、高い引張強度(50MPaを超える)を表すようにできる。また、本発明の組成物は、光分解条件下でより速く塊重合を起こすので、3D技術分野であればいずれにも採用が可能であり、例えば、3Dオブジェクトの連続液体界面製造を含み、積層方式、インクジェット配合、光造形用途にも用いられる。本発明の組成物の光重合速度は非常に速いことが期待され、したがって全体大きさが10インチ以上であり、微細構造が50μm未満であるオブジェクトを含む、様々な大きさの各種のオブジェクトを形成することができる。さらに、本発明の組成物は、ポリシクロオレフィンの剛性構造のために収縮率が低いことが予想される。また、本発明の成分は、応用時に極めて速い速度で塊重合を起こすので、小分子を残さず追加処理を必要としない。一般的には、他の小分子添加剤を採用する必要がないため、一定の特性が付与される。最も重要な点は、本発明の組成物は、最大35の気温度条件下で数時間安定的(すなわち粘度に変化が起こらない)であり、光分解条件下でのみ塊重合を起こすことである。

## 【 0 0 1 0 】

したがって、本発明は、

a) 式(I)の1種以上の単量体：

## 【化1】



10

20

30

40

50

(ここで、

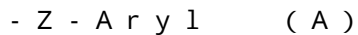
$m$ は0、1、または2の整数であり、

【化2】

-----

は単一結合または二重結合であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_{16}$ )アルキル、( $C_2 - C_{16}$ )アルケニル、パーフルオロ( $C_1 - C_{12}$ )アルキル、( $C_3 - C_{12}$ )シクロアルキル、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルキル、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルケニル( $C_1 - C_{12}$ )アルキル、( $C_7 - C_{14}$ )トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_{16}$ )アルコキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、ヒドロキシ( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{14}$ )アリール、( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_6$ )アルキル、パーフルオロ( $C_6 - C_{14}$ )アリール、パーフルオロ( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_3$ )アルキル、( $C_6 - C_{14}$ )アリールオキシ、( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_6$ )アルコキシ、トリ( $C_1 - C_6$ )アルコキシシリル、下記の式(A)の基からなる群より選択され、



ここで、

$Z$ は、( $CR_5R_6$ ) $_a$ 、 $O(CR_5R_6)_a$ 、( $CR_5R_6$ ) $_aO$ 、( $CR_5R_6$ ) $_a - O - (CR_5R_6)_b$ 、( $CR_5R_6$ ) $_a - O - (SiR_5R_6)_b$ 、( $CR_5R_6$ ) $_a - (CO)O - (CR_5R_6)_b$ 、( $CR_5R_6$ ) $_a - O(CO) - (CR_5R_6)_b$ 、( $CR_5R_6$ ) $_a - (CO) - (CR_5R_6)_b$ からなる群より選択される結合または基であり、 $a$ および $b$ は同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1~12の整数であり、

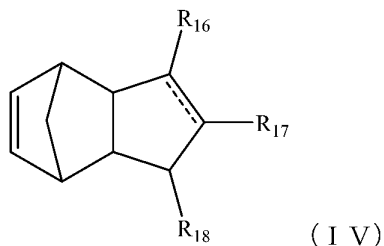
$R_5$ および $R_6$ は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキルオキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

$Aryl$ は、フェニル、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキルオキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される1つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいは、

$R_1$ または $R_2$ のうちの1つが、 $R_3$ または $R_4$ のうちの1つとともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する( $C_5 - C_9$ )シクロアルキルまたは( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルキル環を形成する)；

b)任意に含まれる式(IV)の1種以上の単量体：

【化3】



(ここで、

【化4】

-----

10

20

30

40

50

は単一結合または二重結合であり、

R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、アセトキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

R<sub>16</sub>はR<sub>17</sub>とともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>)シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ピシクロアルキル環を形成し、

R<sub>18</sub>は、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールオキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、-O(CO)R<sub>19</sub>および-O(CO)OR<sub>19</sub>であり、ここで、R<sub>19</sub>は、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールおよび(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルである)；

c) ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；

d) 光分解条件下でブレンステッド酸を放出可能な化合物を含み、

前記組成物は室温で透明な液体である、組成物を提供する。

#### 【0011】

本発明のまた別の態様において、本発明はさらに、本発明の組成物を含んで3Dオブジェクトを形成するキットを提供する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

添付の図面および/または画像を参照して、本発明による実施例を以下に説明する。図面は、本発明の各種の実施例を単純化したものであり、説明のみを目的とする。

【図1A】図1Aは、抗酸化剤および相乗剤を含む本発明の組成物で製造された重合体で製作されたドッグボーン形状の引張バーであり、本願に記載のエージング試験前の状態を表したものである。

【図1B】図1Bは、抗酸化剤および相乗剤を含む本発明の組成物で製造された重合体で製作された同一のドッグボーン形状の引張バーであり、本願に記載のエージング試験後の状態を表したものである。

【図1C】図1Cは、抗酸化剤および相乗剤を含まない本発明の組成物で製造した重合体で作ったものであり、本願に記載のエージング試験以後の状態を表したものである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本明細書で用いられる用語は下記のような意味を有する。

#### 【0014】

冠詞「a」、「an」、「the」を用いる場合、明示的に1つの対象に限定されない限り、複数の対象まで含むものとみなす。

#### 【0015】

本明細書および明細書に添付された特許請求の範囲に使用される成分、反応条件などの量を表す数字、数値および/または式は、該数字、数値および/または式を得るために実施された測定上の多様な不確定要素が反映されるため、別途記載がない限り、すべて「約(about)」という表現を含むものとみなす。

#### 【0016】

本明細書に数字の範囲が開示されている場合、前記範囲は連続的であり、該範囲の最大値と最小値、さらに前記最大値と最小値の間のすべての値を含むものとみなす。前記範囲が整数に関連する場合、範囲の最大値と最小値の間のすべての整数を含む。さらに特徴または特性を説明するために複数の範囲が開示されている場合、前記複数の範囲を組み合わせることも可能である。言い換えると、別途指示がない限り、本明細書に開示されるすべ

10

20

30

40

50

での範囲は、該範囲が含むすべての下位範囲を網羅する。例えば「1～10」という範囲が提示されている場合、該範囲は最小値1と最大値10の間のすべての下位範囲を含むものとみなされなければならない。1と10の間の下位範囲の例としては、1～6、1、3、5～7、8、5、5～10などを挙げることができるが、これに限定されない。

**【0017】**

本明細書において、「アルキル」とは、特定の数の炭素原子を有する飽和、直鎖もしくは分岐の炭化水素置換基を示す。特定のアルキル基は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、tert-ブチルなどをいう。「アルコキシ」、「チオアルキル」、「アルコシアルキル」、「ヒドロシアルキル」、「アルキルカルボニル」、「アルコシカルボニルアルキル」、「アルコシカルボニル」、「ジフェニルアルキル」、「フェニルアルキル」、「フェニルカルボキシアルキル」、および「フェノキシアルキル」などの派生表現も同様に解釈することができる。

10

**【0018】**

本明細書において「シクロアルキル」は、公知の環状基をすべて含む。「シクロアルキル」の代表例としてはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどを挙げることができるが、これに限定されない。「シクロアルコキシ」、「シクロアルキルアルキル」、「シクロアルキルアリール」、「シクロアルキルカルボニル」などの派生表現も同様に解釈することができる。

**【0019】**

本明細書において「パーハロアルキル」は、上記で定義したアルキルにおいて、該アルキル基の水素原子がすべてフッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子で置換されたアルキルを示す。代表例としては、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリプロモメチル、トリヨードメチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタプロモエチル、ペンタヨードエチル、直鎖もしくは分岐のヘプタフルオロプロピル、ヘプタクロロプロピル、ヘプタプロモプロピル、ノナフルオロブチル、ノナクロロブチル、ウンデカフルオロペンチル、ウンデカクロロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、トリデカクロロヘキシルなどを挙げることができる。派生表現である「パーハロアルコキシ」も同様に解釈することができる。本明細書に記載の特定アルキル基、例えば「アルキル」は、部分的にフルオロ化されてもよい。言い換えると、該アルキル基内の水素原子の一部だけがフッ素原子で置換されてもよく、派生表現もまた同様に解釈する。

20

30

**【0020】**

本明細書において「アシル」は、「アルカノイル」と同義であり、構造式「R-CO-」と表すことができ、ここで、Rは、特定の数の炭素原子を有する上記で定義された「アルキル」に該当する。さらに「アルキルカルボニル」は、本明細書で定義される「アシル」と同義とみなす。特に「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アシル」はホルミル、アセチル、またはエタノイル、プロパノイル、n-ブタノイルなどを意味する。「アシルオキシ」および「アシルオキシアルキル」などの派生表現も同様に解釈する。

**【0021】**

本明細書において「アリール」は、置換もしくは未置換のフェニルまたはナフチルを示す。置換フェニルまたは置換ナフチルの具体例としてはo-、p-、m-トリル、1,2-、1,3-、1,4-キシリル、1-メチルナフチル、2-メチルナフチルなどを挙げることができる。また、「置換フェニル」または「置換ナフチル」は、本明細書で定義されるものまたは当該分野で公知のものの中で可能な置換基をすべて含むものとする。

40

**【0022】**

本明細書において「アリールアルキル」は、本明細書で定義されるアリールが本明細書で定義されるアルキルに結合されていることを示す。代表例としてはベンジル、フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチルなどを挙げることができる。

**【0023】**

本明細書において「アルケニル」は、特定の数の炭素原子を有し、少なくとも1つの炭

50

素 - 炭素二重結合を含有する非環状の直鎖もしくは分岐の炭化水素鎖を意味し、エテニル基、直鎖もしくは分岐のプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基を含む。派生表現である「アリーラルケニル」、および5員または6員「ヘテロアリーラルケニル」も同様に解釈する。上記の派生表現の代表例としては、フラン - 2 - エテニル、フェニルエテニル、4 - メトキシフェニルエテニルなどを挙げるができる。

【0024】

本明細書において「ヘテロアリール」は、芳香族ラジカルを含有する公知のすべてのヘテロ原子を含む。5員ヘテロアリールラジカルの代表例としては、フラニル、チエニルまたはチオフェニル、ピロリル、イソピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリルなどを挙げるができる。6員ヘテロアリールラジカルの代表例としては、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニルなどを挙げるができる。二環式ヘテロアリールラジカルの代表例としては、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリル、ベンゾイミダゾリル、インダゾリル、ピリドフラニル、ピリドチエニルなどを挙げることができる。

10

【0025】

「ハロゲン」または「ハロ」は、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨードを意味する。

【0026】

広義で「置換 (substituted)」は、有機化合物の許容可能な置換基をすべて含むものと解釈することができる。本明細書に開示された一部の特定の実施形態において、「置換」は、独立して、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アルケニル、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)パーフルオロアルキル、フェニル、ヒドロキシ、-CO<sub>2</sub>H、エステル、アミド、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルコキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)チオアルキル、および(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)パーフルオロアルコキシからなる群より選択された1つ以上の置換基で置換されたものをいう。しかし、該実施形態においては、当業者に知られている適切なその他の置換基を使用することもできる。

20

【0027】

本文、図解 (scheme)、実施例、および表において原子が原子価 (valence) を満たすことができない場合、該原子価を満たす適切な数の水素原子を有するものとみなすこととする。

30

【0028】

本明細書において「潜在オルガノ遷移金属触媒」は、特定温度 (一般的に周辺大気条件下の温度) で触媒活性を殆ど示さないか、適切な光に露出されたときに触媒反応が活性化されるオルガノ遷移金属化合物を意味する。

【0029】

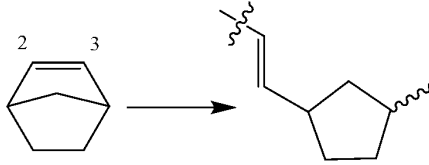
「3次元オブジェクト」または「3Dオブジェクト」は、電子、光電子またはその他の分野を含む広範囲な応用が可能な公知の技術のうちの任意の技術により本発明の組成物から形成することができる任意の巨視的または微視的オブジェクトを示す。

【0030】

本明細書において「由来 (derived)」は、重合体繰り返し単位が、例えば式 (I) または (IV) による多環ノルボルネン型単量体から重合 (形成) されることを意味する。この場合、結果的に得られた重合体は開環メタセシス重合 (ROMP: ring opened metathesis polymerized) されたものであり、例えば、下記のようにノルボルネン型単量体の2, 3二重結合が開環重合されて形成される。

40

## 【化5】



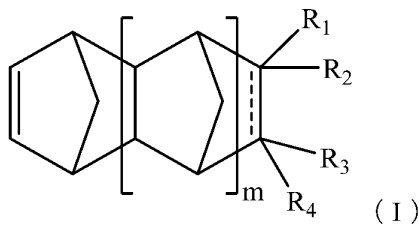
## 【0031】

したがって、本発明の実施によると、単一成分の組成物であって、

10

a) 式(I)の1種以上の単量体：

## 【化6】



20

(ここで、

mは0、1、または2の整数であり、

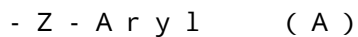
## 【化7】

-----

は単一結合または二重結合であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>は同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>)アルケニル、パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルケニル(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーール、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、パーフルオロ(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーール、パーフルオロ(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーールオキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリーール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、トリ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシシリル、および下記の式(A)の基からなる群より選択され、

30



ここで、

40

Zは、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、O(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>O、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>からなる群より選択される結合または基であり、aおよびbは同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1~12の整数であり、

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

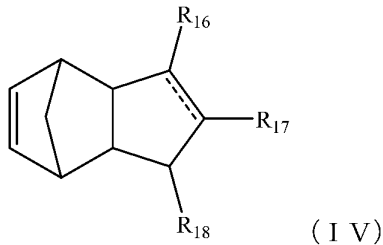
50

Ar y l は、フェニル、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルオキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される 1 つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいは

R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> のうちの 1 つが、R<sub>3</sub> または R<sub>4</sub> のうちの 1 つとともに炭素原子に付着して、1 つ以上の二重結合を任意に含有する (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) シクロアルキルまたは (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル環を形成する)；

b) 任意に含まれる式 (I V) の 1 種以上の単量体：

【化 8】



10

(ここで、

【化 9】

-----

20

は単一結合または二重結合であり、

R<sub>16</sub> および R<sub>17</sub> は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチルエチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルオキシ、アセトキシ、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>) アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

R<sub>16</sub> は R<sub>17</sub> とともに炭素原子に付着して、1 つ以上の二重結合を任意に含有する (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) シクロアルキルまたは (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル環を形成し、

R<sub>18</sub> は、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールオキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルコキシ、-O(CO)R<sub>19</sub> および -O(CO)OR<sub>19</sub> であり、ここで、R<sub>19</sub> は、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールおよび (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) アルキルである)；

30

c) ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；

d) 光分解条件下でブレンステッド酸を放出可能な化合物を含み、前記組成物は、室温で透明な液体である、組成物を提供する。

40

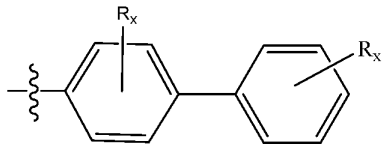
【0032】

本明細書で用いられる Ar y l は、さらに以下の成分を含んでもよい。

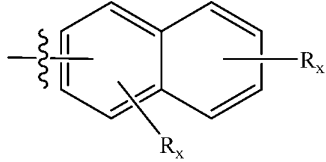
50

## 【化 1 0】

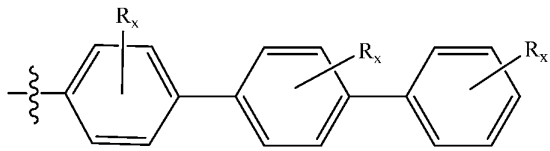
下記の式で表される置換もしくは未置換のビフェニル：



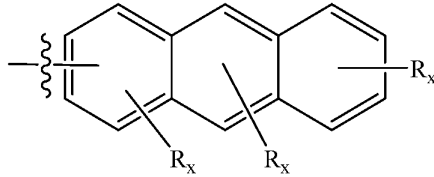
下記の式で表される置換もしくは未置換のナフチル：



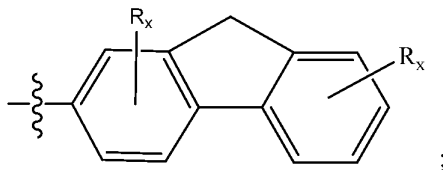
下記の式で表される置換もしくは未置換のターフェニル：



下記の式で表される置換もしくは未置換のアントラセニル：



下記の式で表される置換もしくは未置換のフルオレニル：



ここで、各式の  $R_x$  は、独立して、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の ( $C_3 - C_{12}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールからなる群より選択される。

## 【0033】

本発明の組成物において採択される単量体は、参考文献に記載の公知の物質を採択してもよく、本分野において該当する単量体または類似の単量体を生成する公知の方法のうちの任意の方法で生成することも可能である。

## 【0034】

さらに、本明細書に記載の単量体は、容易に塊重合できる。言い換えると、溶媒をまったく使用しない純粋な (neat) 形態であるときに、特定の遷移金属触媒、例えば、オルガノ-ルテニウムおよびオルガノ-オスミウム化合物を使用して開環メタセシス重合 (ROMP) 条件下で塊重合を実施すると塊重合を起こす。一例として、R. H. Grubbs et al., Handbook of Metathesis, Ed.: Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, R. H. Grubbs et al., Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18-29, R. H. Grubbs et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 3760-3765 を参照されたい。本明細書に援用されている米国登録特許第 6,838,489

10

20

30

40

50

号を参照してもよい。本明細書において「塊重合」とは、該分野で一般的に通用する概念を意味する。言い換えると、実質的に溶媒なしに進行される重合反応を示す。しかし、一部の場合には、反応媒体内に溶媒が少量存在することもある。例えば、少量の溶媒を潜在触媒および/または活性化剤の溶解、または反応媒体に潜在触媒および/または活性化剤を運搬するのに使用してもよい。一部の溶媒は、単量体の粘度を低減するのに用いられることもある。反応媒体内に存在する溶媒の量は、単量体の総重量に対して0～5重量%の範囲であってもよい。触媒、活性化剤および/または単量体を溶解することができれば、溶媒の種類は限定されない。該溶媒の例としては、アルカン、シクロアルカン、トルエン、THF、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げるができる。

#### 【0035】

現在、1種以上の単量体自体を潜在触媒および活性化剤の溶解に使用することで、溶媒の使用を回避できることが見出された。さらに、単量体のうちの1種が他の単量体の溶媒として機能することで、追加的な溶媒使用の必要性を排除することもできる。例えば、式(I)の第1単量体が室温で固体である場合、室温で液体である式(I)の第2単量体を固体である式(I)の第1単量体の溶媒として使用することができ、その逆も同様である。したがって、上記のような状況においては、1種以上の単量体を本発明の組成物として採択することができる。

#### 【0036】

一部の実施形態においては、触媒の溶媒とブレンステッド酸発生剤として使用され、大気条件下で安定性を維持する式(I)の単量体のうちの1種のみが採択される。しかし、光分解条件下で急速な塊重合が起きるので、本発明で考慮する多様な応用分野において有用に用いることができる。

#### 【0037】

これにより、式(I)の1種以上の単量体が公知の3次元(3D)技術のうちの任意の技術を用いて、3Dオブジェクトを製作する新規材質として用いることができることが見出された。一般的に、本発明の組成物は、粘度が低く、25で100センチポアズ未満であってもよく、一部の実施形態においては、25で50センチポアズ(cP)未満でもよい。一部の実施形態において、本発明の組成物は、25で40センチポアズ未満の粘度を有する。別の実施形態において、本発明の組成物は、25で約10～40センチポアズの範囲の粘度を有する。また別の実施形態において、本発明の組成物は、25で30cP未満、20cP未満、15cP未満、12cP未満の粘度を有する。また別の実施形態においては、40で10cP未満であってもよい。また別の実施形態において、本発明の組成物は、40で約8～12cPの範囲の粘度を有する。

#### 【0038】

本発明の組成物が2種以上の単量体を含む場合、例えば、粘度変更、熱機械的性質の向上、またはその両方を含む、所望の利点が見られる望ましい量で単量体を含むことができる。よって、式(I)の第1単量体と式(I)の第2単量体(第1単量体と異なる)とのモル比は1:99～99:1の範囲になる。一部の実施形態において、式(I)の第1単量体と式(I)の第2単量体とのモル比は5:95～95:5の範囲であり、また別の実施形態においては、10:90～90:10、20:80～80:20、30:70～70:30、60:40～40:60、50:50などである。同様に、式(I)の異なる2種以上の単量体を採択する場合であっても、所望の結果が見られるのであれば、単量体のモル比は制限されない。

#### 【0039】

一般的に、本発明による組成物は、前記式(I)で表される単量体を1種以上含有し、後述のように式(I)で表されるが互いに異なる単量体がさらに必要である場合、多様な実施形態の組成物を選択して所望の用途に望ましくかつ適切な性質を該実施形態に付与することで、各種の特定の用途に合わせて該実施形態を調整することができる。

#### 【0040】

例えば、上述のように、式(I)で表される異なる単量体を適切に組み合わせて所望の

10

20

30

40

50

粘度、熱的性質および機械的性質を有するように組成物を調整することが可能である。さらに、後述のように、その他の重合体物質または単量体物質、例えば、最終用途により異なる所望の光学的性質を提供する無機ナノ粒子を含有することが望ましい場合もある。したがって、本発明の組成物は、所望の利点を創出できるその他の重合体物質および/またはナノ粒子をさらに含んでもよい。該重合体の例としては、ポリスチレン、ポリ( -メチルスチレン)、ポリ(ビニル-トルエン)、 -メチルスチレンおよびビニル-トルエンの共重合体などを挙げることができるが、これに限定されない。一部の実施形態において、これらの重合体および/またはナノ粒子の一部は、使用する単量体の種類により、粘度調節剤として機能する場合もある。よって、本発明の一部の実施形態において、ポリスチレンは粘度調節剤として用いられる。本発明の組成物に用いられる添加剤として好適であり得るその他の重合体としては、天然ゴムや合成ゴムを始めとする多様なゴムを含むエラストマー重合体を挙げることができる。合成ゴムとしては、ポリイソブチレン(PIB)、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンおよび/またはイソプレンとスチレンのランダムまたはブロック共重合体、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴムなどを挙げることができるがこれに限定されない。一部の実施形態において、これらの重合体および/またはナノ粒子の一部は、使用する単量体の種類により、粘度調節剤として機能する場合もある。よって、本発明の一部の実施形態において、ポリスチレンは粘度調節剤として用いられる。また別の実施形態では、各種の官能化ポリノルボルネンを本発明の組成物において追加成分として使用する。好適なポリノルボルネンとしては、ポリブチルノルボルネン、ポリヘキシルノルボルネン、ポリデシルノルボルネンなどが挙げられるが、これに限定されない。所望の効果が得られる量であれば、重合体添加剤の量は制限されない。したがって、一部の実施形態において、重合体添加剤の使用量は、約0.5重量%ないし約20重量%の範囲であり、また別の実施形態では、約1重量%ないし約10重量%の範囲である。

10

20

#### 【0041】

本発明による組成物は、該組成物と該組成物で製作されたオブジェクトの性質を改善するのに有用であり得る任意の添加剤をさらに含有してもよい。任意の添加剤は、例えば抗酸化剤または相乗剤を含んでもよい。所望の効果が得られる抗酸化剤であれば、本発明の組成物に制限なく用いることができる。該抗酸化剤の例としてはペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(BASF社、IRGANOX<sup>TM</sup>1010)、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-オクタデシルエステルベンゼンプロパン酸(BASF社、IRGANOX<sup>TM</sup>1076)、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート](BASF社、IRGANOX<sup>TM</sup>1035)が挙げられるが、これに限定されない。

30

#### 【0042】

相乗剤としては、例えば、酸化と酸化による本発明の組成物の劣化とを防止して1次抗酸化剤の効能を拡張するような効果を与える特定の2次抗酸化剤を使用することができるが、これに限定されない。相乗剤には、トリ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(BASF社、市販名:IRGAFOS168)が含まれる。

40

#### 【0043】

また、本発明の組成物は、単量体をさらに含有することができることを見出された。一部の実施形態において、本発明の組成物は、式(IV)で表される単量体より選択された1種以上の第2単量体をさらに含有してもよい。

#### 【0044】

本発明の上記態様において、現在、式(IV)の単量体が更なる利点を組成物に付与することが見出された。言い換えると、式(IV)の単量体は、該単量体の性質によって高度の熱機械的性質を付与し、それにより用途に応じて性質を調節することができる。さらに、式(IV)の単量体は、それ以外に得られる利点の中でも特に潜在触媒および/または活性化剤に対して低粘度かつ優れた溶解性を示す。

50

## 【0045】

本発明の組成物の形成に採択される式(I)と単量体と式(IV)の単量体の使用量には特に制限はない。よって、式(I)の単量体と式(IV)の単量体とのモル比は1:99~99:1の範囲となる。一部の実施形態において、式(I)の単量体と式(IV)の単量体とのモル比は5:95~95:5の範囲であり、また別の実施形態においては、10:90~90:10、20:80~80:20、30:70~70:30、60:40~40:60、50:50などである。同様に、式(I)の1種以上の単量体と式(IV)の1種以上の単量体を採択する場合においても、所望の結果が得られるのであれば、単量体のモル比は制限されない。

## 【0046】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、 $m$ が1であり、それぞれ $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ が水素である式(I)の単量体を含む。また別の実施形態において、本発明の組成物は、 $m$ が0であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ のうちの少なくとも1つが水素ではない上記で定義した基のうちの1つであり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ のうちの残りが水素である式(I)の単量体を含む。

## 【0047】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、 $R_{18}$ が水素である式(IV)の単量体を含む。一部の実施形態において、本発明の組成物は、 $R_{18}$ がメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、フェニル、ベンジル、フェネチル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、アセトキシ、ベンゾイルである式(IV)の単量体を含む。

## 【0048】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、互いに異なる式(I)の第1単量体と第2単量体とを含み、ここで、第1単量体は、 $m$ が1であり、それぞれ $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ が水素である式(I)の単量体であり、第2単量体は、 $m$ が0であり、 $R_1$ がデシルであり、それぞれ $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は水素である式(I)の単量体である。

## 【0049】

したがって、式(I)で表される単量体の範疇に属する単量体であれば、制限なく本発明の組成物として採択することができる。式(I)の単量体の代表例は以下のとおりであるが、これに限定されない。

10

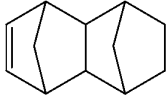
20

30

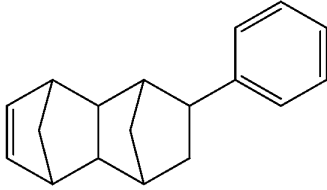
40

50

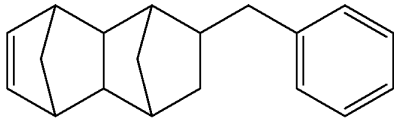
## 【化 1 1 - 1】



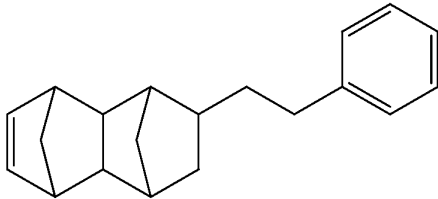
テトラシクロドデセン (TD) ;



2-フェニル-テトラシクロドデセン (PhTD) ;



2-ベンジル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン ;



2-フェネチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (PETD) ;

10

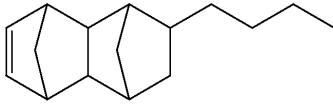
20

30

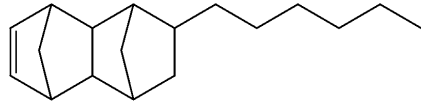
40

50

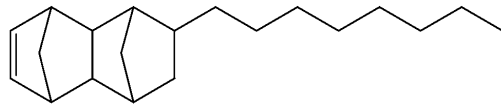
## 【化 1 1 - 2】



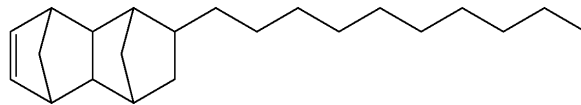
2-ブチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (Butyl TD) ;



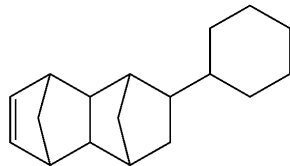
2-ヘキシル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (Hexyl TD) ;



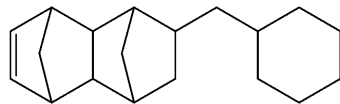
2-オクチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (Octyl TD) ;



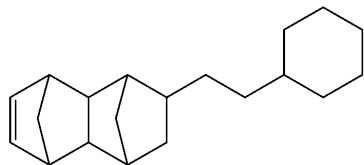
2-デシル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (Decyl TD) ;



2-シクロヘキシル-テトラシクロドデセン (Cyclohexyl TD) ;



2-シクロヘキシルメチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン ;



2-シクロヘキシルエチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン ;

10

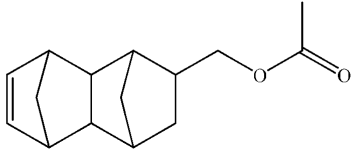
20

30

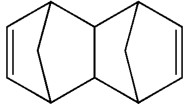
40

50

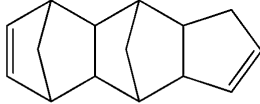
## 【化 1 1 - 3】



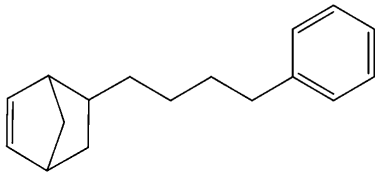
(1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2-イル) メチルアセテート (TDMeOAc) ;



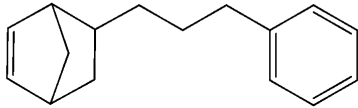
テトラシクロドデカジエン (TDD) ;



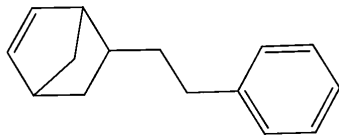
3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-4, 9:5, 8-ジメタノシクロペンタ [b] ナフタレン (シクロペンタジエンの三量体のうちの1種、CPD 3、TCPD 1ともいう) ;



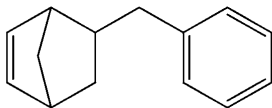
5-(4-フェニルブチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



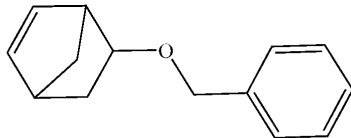
5-(3-フェニルプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (PENB) ;



5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



5-(ベンジルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;

10

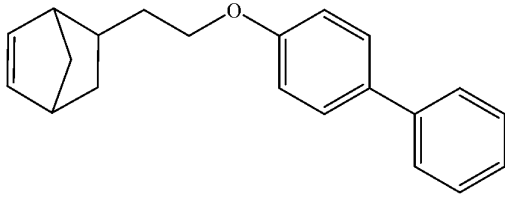
20

30

40

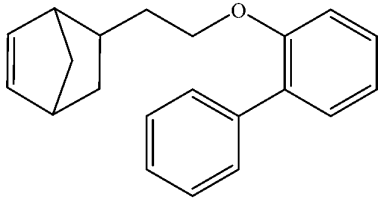
50

## 【化 1 1 - 4】

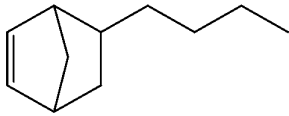


5-(2-([1,1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)エチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

10

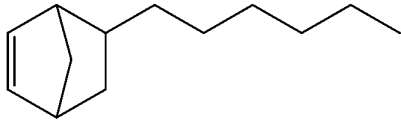


5-(2-([1,1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)エチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (NBEO-2-PhPh) ;

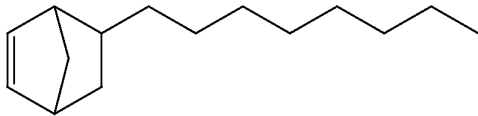


5-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (BuNB) ;

20

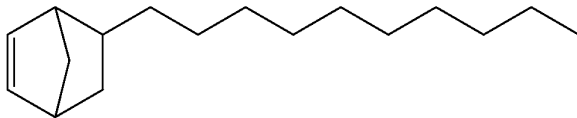


5-ヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (HexylNB) ;



5-オクチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (OctNB) ;

30

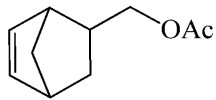


5-デシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (DecylNB) ;

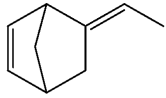
40

50

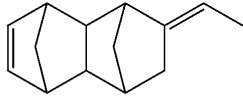
## 【化 1 1 - 5】



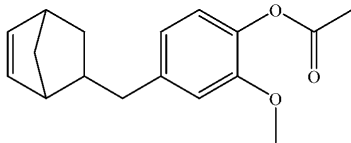
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB) ;



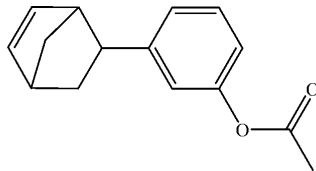
5-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



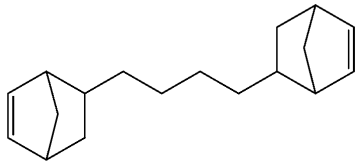
2-エチリデン-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン ;



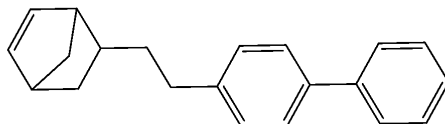
5-ノルボルネニルメチルオイゲニルアセテート (EuAcNB) ;



3-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニルアセテート (PhAcNB) ;



1, 4-ジ (ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) ブタン (NBbuNB) ;



5-(2-( [1, 1'-ビフェニル ] -4-イル) エチル) ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (NBtPhPh)

## 【0050】

式 (IV) の単量体の代表例としては以下の化合物を挙げるができるが、これに限定されない。

10

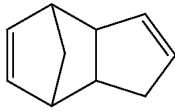
20

30

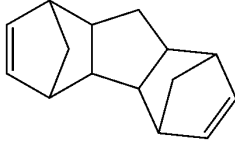
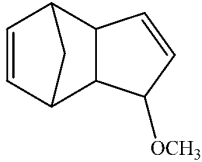
40

50

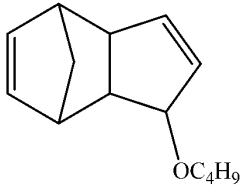
## 【化 1 2 - 1】



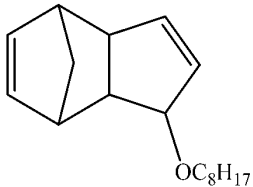
ジシクロペンタジエン (DCPD) ;

4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-1, 4 : 5, 8-ジメ  
タノフルオレン (シクロペンタジエンの三量体のうちの1種、TCPD2) ;

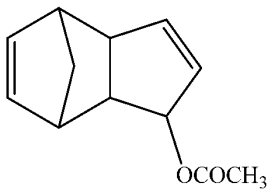
1-メトキシ-ジシクロペンタジエン ;



1-(n-ブトキシ)-ジシクロペンタジエン ;



1-(n-オクチルオキシ)-ジシクロペンタジエン ;

3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イルアセテ  
ト ;

10

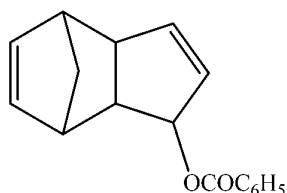
20

30

40

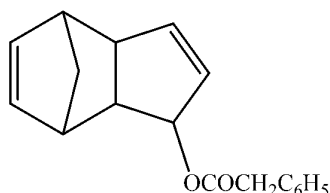
50

## 【化 1 2 - 2】



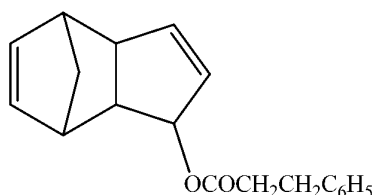
3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イルベンゾエート;

10



3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イル2-フェニルアセテート;

20



3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イル3-フェニルプロパノエート。

## 【0051】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、

テトラシクロドデセン (TD);

30

2-フェネチル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン (PETD);

2-ヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン (HexylTD);

2-デシル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン (DecylTD);

5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (BuNB);

5-ヘキシルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (HexylNB);

5-デシルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (DecylNB);

5-フェネチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (PENB);

40

5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-4-イルオキシ)エチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB);

1, 4-ジ(ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブタン (NB BuNB);

3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-4, 9:5, 8-ジメタノシクロペンタ[b]ナフタレン (シクロペンタジエンの三量体のうちの1種、CPD3、TCPD1ともいう); および

5-(2-([1, 1'-ビフェニル]-2-イルオキシ)エチル)ビスシクロ[2.2.1]

50

1]ヘプト-2-エン(NBEtO-2-PhPh)

からなる群より選択される式(I)の1種以上の単量体を含む。

【0052】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)である式(IV)の単量体を含む。所望の3Dオブジェクトを形成するために意図した効果を得ることができ、かつ該3Dオブジェクトの形成に必要な性質に応じて調節することが可能であれば、本発明の組成物として採択する前記式(I)の単量体と前記式(IV)の単量体との組み合わせは制限されない。

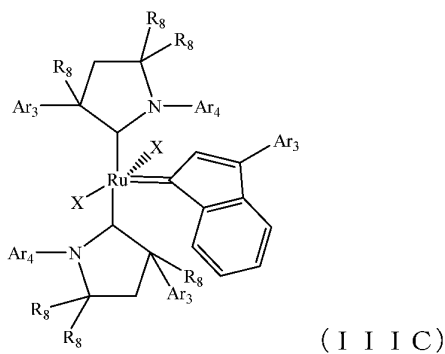
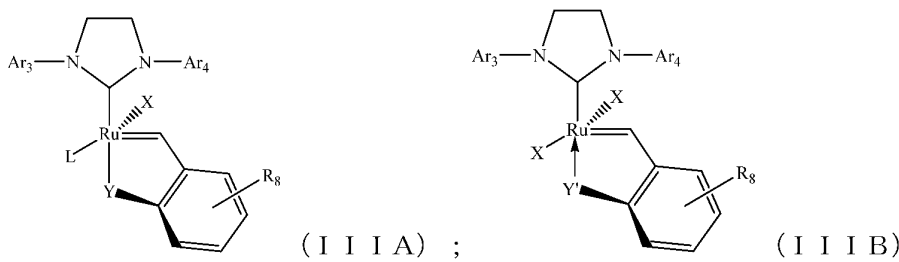
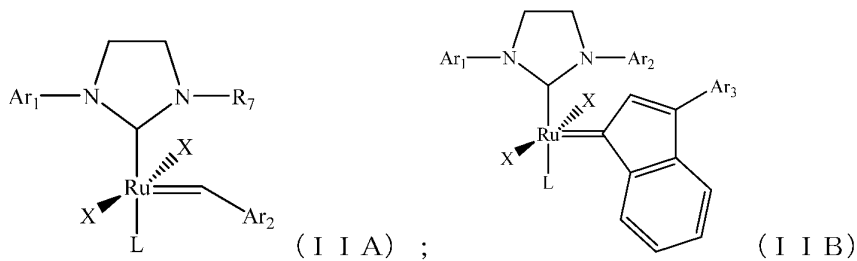
【0053】

本発明のまた別の実施形態において、該組成物は、本明細書に記載のようにROMP条件下で塊重合を誘発し得る潜在触媒を種類に制限なく含有する。一般的に、好適な潜在触媒の例としては、公知のオルガノ遷移金属錯体を多数挙げるができるが、中でもオルガノ-ルテニウムまたはオルガノ-オスミウム化合物が挙げられる。例えば、本願に一部が援用されている米国登録特許第9,328,132号は、オレフィンメタセシス反応に用いられる一連のオルガノ-ルテニウム化合物を開示しており、前記触媒は、すべて本発明の組成物において潜在触媒として好適に用いることができる。

【0054】

したがって、本発明の組成物は、式(IIA)の化合物、式(II B)の化合物、式(IIIA)の化合物、式(IIIB)の化合物、および式(IIIC)の化合物からなる群より選択されるオルガノ-ルテニウム化合物である潜在触媒を含有する。

【化13】



ここで、

Xは、ハロゲンまたはアニオン配位子であり、

Yは、OおよびSからなる群より選択され、

10

20

30

40

50

Y' は、 $OR_9SR_9$  および  $-N=CHC(O)O(C_1-C_6)$  アルキルであり、ここで、 $R_9$  は、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の  $(C_1-C_6)$  アルキル、 $(C_6-C_{10})$  アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の  $(C_1-C_6)$  アルコキシ、 $(C_6-C_{10})$  アリールオキシ、 $-OCH(CH_3)C(O)N(CH_3)(OCH_3)$  からなる群より選択され、

L は、 $PR_3$  または  $O=PR_3$  であり、ここで、R は、独立して、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ピシクロ  $(C_5-C_{10})$  アルキル、フェニル、ベンジル、イソプロポキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシからなる群より選択され、あるいは、

X および L は、式 X-L で表される二座アニオン配位子を形成し、

$R_7$  は、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、置換もしくは未置換のシクロヘキシル、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のピフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され；

$R_8$  は、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の  $(C_1-C_6)$  アルキル、 $(C_6-C_{10})$  アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の  $(C_1-C_6)$  アルコキシ、 $(C_6-C_{10})$  アリールオキシ、 $-NHCO(C_1-C_6)$  アルキル、 $-NHCO$ -パーフルオロ  $(C_1-C_6)$  アルキル、 $-SO_2N((C_1-C_6)アルキル)_2$ 、および  $-NO_2$  からなる群より選択され、

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、および  $Ar_4$  は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のピフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され、

ここで、前記置換基はメチル、エチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、およびフェニルからなる群より選択される。

#### 【0055】

前記式 (IIA)、式 (IIB)、式 (IIIA)、式 (IIIB)、および式 (IIC) において、X は任意のハロゲンを含むことができる。一部の実施形態において、X は塩素、臭素、ヨウ素である。

#### 【0056】

一般的に、式 (I) で表される単量体の開環メタセシス重合を誘発する潜在オルガノ遷移金属触媒であれば、種類に制限なく本発明の組成物として採択することができる。より具体的には、大気温度で殆ど活性化しないオルガノ-ルテニウムまたはオルガノ-オスミウム化合物を採択することができる。言い換えると、室温または室温に近い温度で安定的な潜在触媒が本発明の組成物により好適であると言える。潜在触媒は、各条件下で活性化させてもよく、これには熱活性化、酸活性化、光活性化、化学的活性化が含まれるが、これに限定されない。化学的活性化は、熱酸発生剤または光酸発生剤の使用を含んでもよい。

#### 【0057】

本発明の組成物に好適な潜在触媒は、参考文献に記載の公知の触媒であってもよく、本分野で公知の方法のうちの任意の方法で容易に生成することができる。一例として、Grubbs, et al., *Organometallics*, 2011, 30(24): 6713-6717; Sutar et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 764-767; Leitgeh, et al., *Monatsh Chem* (2014) 145: 1513-1517; van Hensbergen, et al., *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 693-702; Grubbs, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 20380-2039; Zak, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1131-1136; Gawin, et al., *ACS Catal.* 2017, 7, 5443-5449 を参照されたい。その他の例としては、米国登録特許第 9,328,132 号を参照してもよい。例示するいくつかの潜在触媒、すなわちオルガノ-ルテニウム化合物は、

10

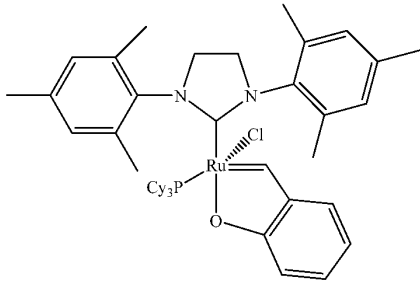
20

30

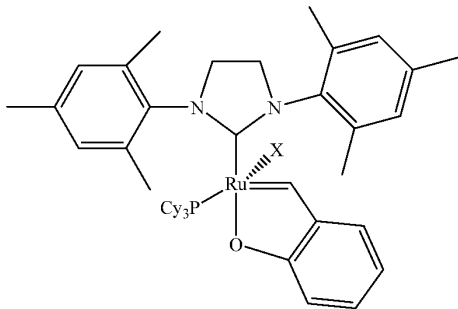
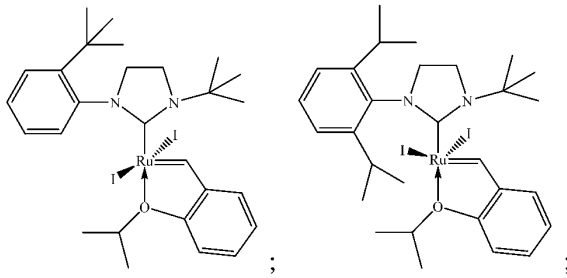
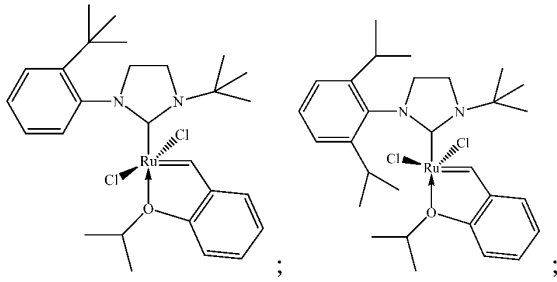
40

50

## 【化 1 4 - 1】



1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (V I) クロリド ;



(Xはハロゲン、 $-OR_a$ 、 $-O(CO)R_a$ 、 $-OSO_2R_a$ であり、ここで、 $R_a$ は( $C_1-C_{12}$ )アルキル、( $C_3-C_{12}$ )シクロアルキル、( $C_6-C_{14}$ )アリーールである) ;

10

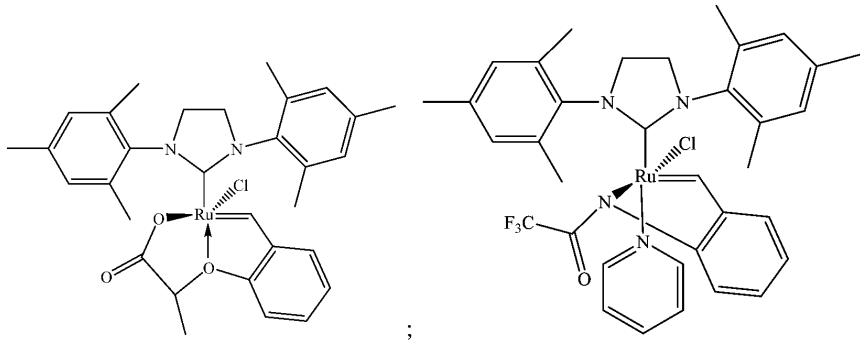
20

30

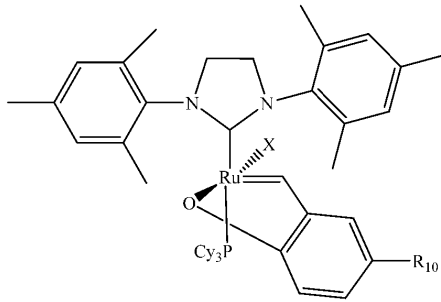
40

50

## 【化 1 4 - 2】

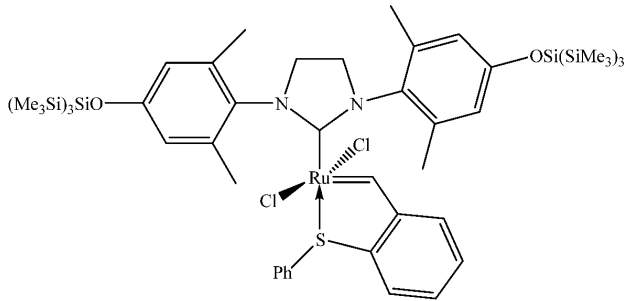


10



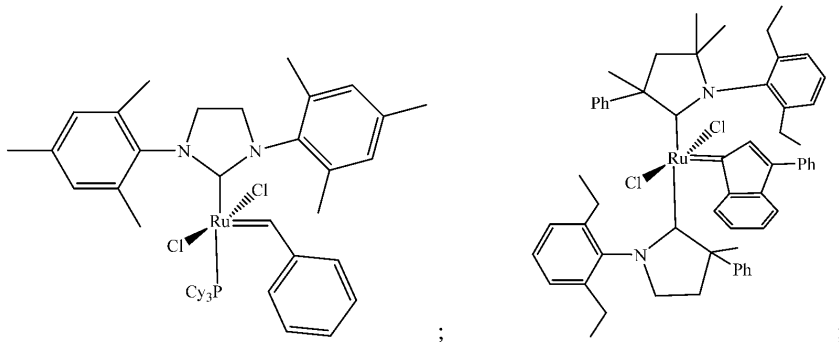
20

(XはC 1またはIであり、R<sub>10</sub>は水素、NO<sub>2</sub>またはC 1である) ;



;

30



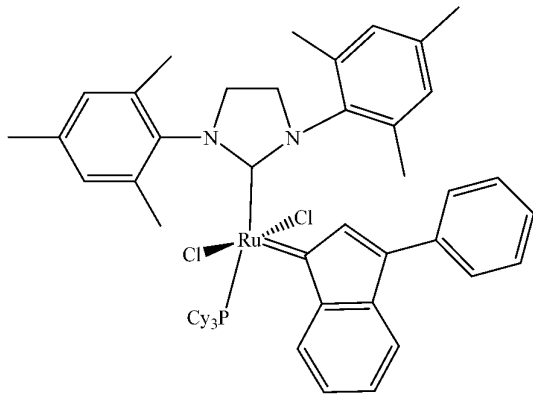
;

;

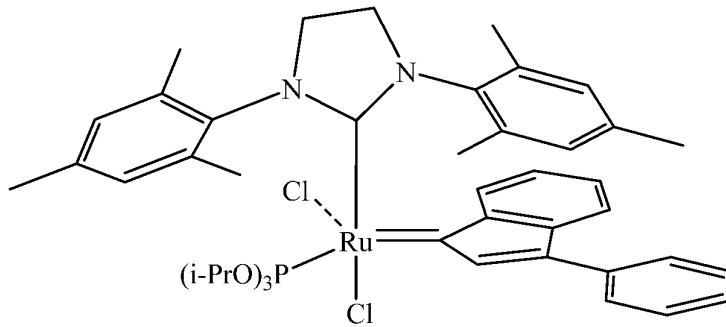
40

50

## 【化 1 4 - 3】

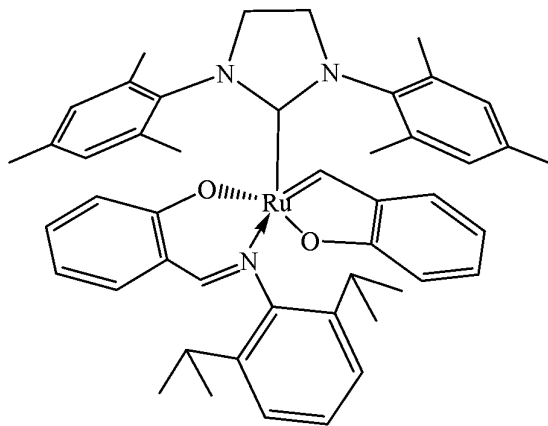


10



20

シス-[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン]ジクロロ(3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン)(トリイソプロピルホスファイト)ルテニウム(II); および



30

1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-((2, 6-ジイソプロピルフェニルイミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム

40

からなる群より選択されてもよいが、これに限定されない。

## 【0058】

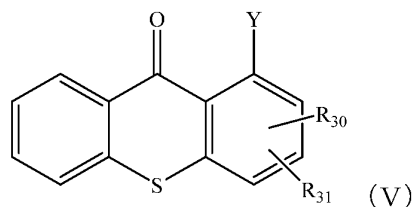
上述のように、本発明の組成物は、好適な光分解条件下でプレンステッド酸を放出することのできる化合物をさらに含んでもよい。放出されたプレンステッド酸のアニオン、例えば塩化物は潜在触媒を活性化する。公知の特定の光活性化化合物、例えば置換キサントン誘導体をこの目的に使用することができるが見出された。

## 【0059】

したがって、一部の実施形態において、該キサントン誘導体は下記の式(V)で表される。

50

## 【化 1 5】



ここで、Yはハロゲンであり、R<sub>30</sub>およびR<sub>31</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビスシクロアルコキシ、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーールオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、および(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリーールオキシからなる群より選択される。一部の実施形態において、Yはフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素からなる群より選択される。また別の実施形態において、Yは塩素である。また別の実施形態において、R<sub>30</sub>は水素であり、R<sub>31</sub>はメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどからなる群より選択される。

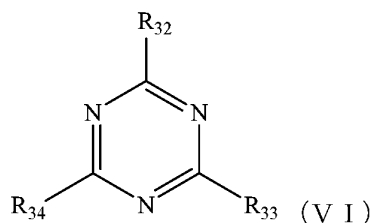
10

20

## 【0060】

また、式(VI)の各種の置換トリアジンも好適な光分解条件下でブレンステッド酸を放出することができる化合物であることが見出された。

## 【化 1 6】



30

ここで、

R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、トリハロメチル、ペンタハロエチル、直鎖もしくは分岐のパーハロ(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、パーハロ(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール、パーハロ(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーールパーハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、置換もしくは未置換の5員または6員ヘテロアリーール(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)アルケニル、および置換もしくは未置換の(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリーール(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)アルケニルからなる群より選択され、ただし、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>のうちの1つは、トリハロメチル、ペンタハロエチル、直鎖もしくは分岐のパーハロ(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキルである。

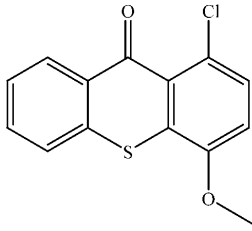
40

## 【0061】

式(V)の化合物の代表例は以下のとおりである。

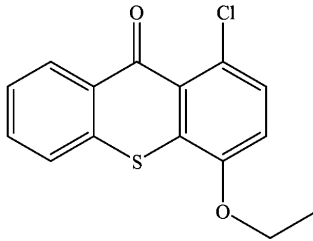
50

## 【化 17 - 1】

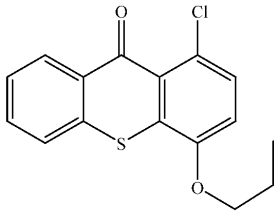


1-クロロ-4-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

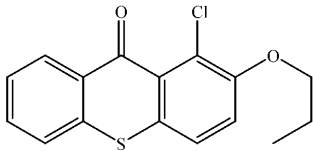


1-クロロ-4-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



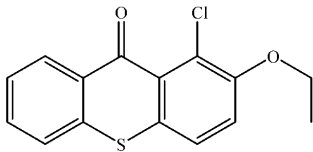
1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (Lambson社、製品名CPTXで市販されている)；

20

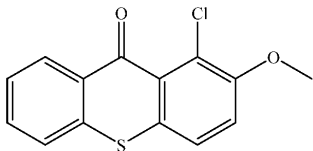


1-クロロ-2-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30



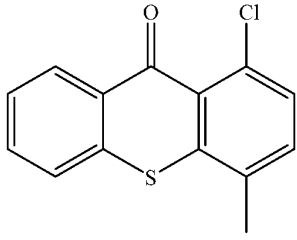
1-クロロ-2-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-2-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

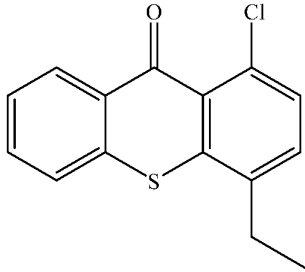
40

## 【化 17 - 2】



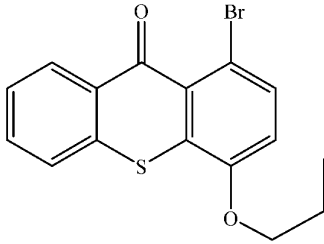
1-クロロ-4-メチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

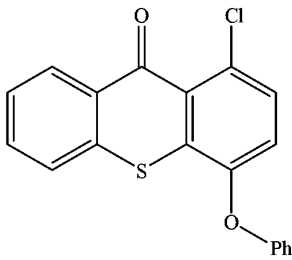


1-クロロ-4-エチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

20



1-ブロモ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；および



1-クロロ-4-フェノキシ-9H-チオキサンテン-9-オン。

30

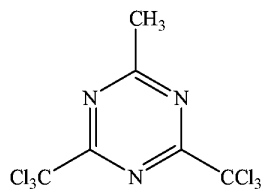
## 【0062】

式(IV)の化合物の代表例としては以下の化合物を挙げることができるが、これに限定されない。

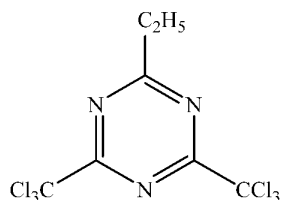
40

50

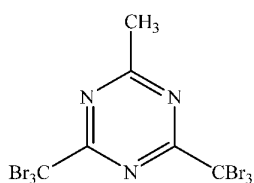
## 【化 18 - 1】



2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;



2-エチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;



2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-1,3,5-トリアジン;

10

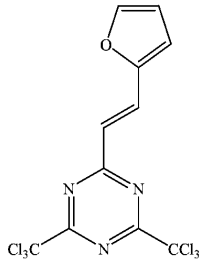
20

30

40

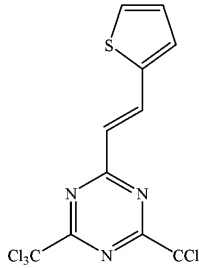
50

## 【化 1 8 - 2】



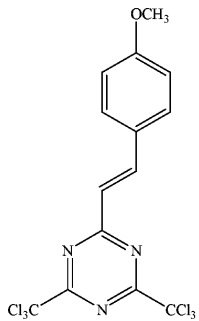
2-(2-(フラン-2-イル)ビニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;

10



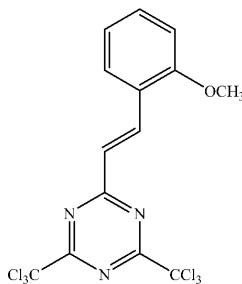
2-(2-(チオフェン-2-イル)ビニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;

20



2-(4-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;

30



2-(2-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン。

40

## 【0063】

プレnstテッド酸を発生させる式(V)の化合物であれば、特別な制限なく本発明の組成物に使用することができるが見出された。発生したプレnstテッド酸は、式(IIA)、(IIB)、(IIIA)、(IIIB)または(IIIC)の潜在触媒を活性化し、式(I)の単量体、さらに存在する場合、式(IV)の単量体のROMPを開始することで、本発明の組成物は、3Dオブジェクトを形成するようになる。一般的に、プレnstテッド酸は、種類に制限なく触媒の活性化を誘発することができる。プレnstテッド酸の例としては、フッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。一部の

50

実施形態において、発生したブレンステッド酸は塩化水素酸である。

【0064】

一部の実施形態において、式(V)の化合物は、一定の波長、一般的に約240nm~400nmの電子放射で活性化することができる。よって、前記電子放射で活性化する化合物は、特別な制限なく、3D製作方法において安定的な本発明の組成物に使用可能である。一部の実施形態において、式(V)の化合物は、波長260nmの放射線で活性化する。また別の実施形態において、式(V)の化合物は、波長310nmの放射線で活性化する。また別の実施形態において、式(V)の化合物は、波長395nmの放射線で活性化する。

【0065】

しかし、本発明で採択された潜在触媒を活性化するブレンステッド酸を発生させる公知の光活性化化合物であれば、特別な制限なく本発明の組成物に用いることができる。これらの化合物は、すべて本発明の範疇に属するものとみなす。

【0066】

本発明の一部の実施形態において、本発明の組成物は、式(I)の単量体、さらに存在する場合、式(IV)の単量体の塊重合を促進するために、オルガノ遷移化合物を活性化させる光増感剤化合物をさらに含むことができる。この目的を達成するために好適な増感剤化合物であれば、種類に制限なく本発明の組成物に用いることができる。好適な増感剤化合物としては、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ベンツピレン、フルオランテン、ルブレン、ピレン、キサントン、インダンスレン、およびこれらの混合物のような光増感剤が挙げられる。好適な増感剤成分は、これらの混合物を含む。一般的に、光増感剤は、光源で照射したエネルギーを吸収して該エネルギーを必要な基板/反応物に移送する。本発明では、本発明の組成物として採択された式(V)の化合物が、上記の基板/反応物に該当する。

【0067】

本発明の組成物において、所望の結果を得ることができるのであれば、潜在触媒と式(V)の化合物の含有量に特に制限はない。一般的に、単量体、潜在触媒、式(V)の化合物のモル比は、10,000:1:1~5,000:1:1、またはそれ以下の範囲である。また別の実施形態において、式(V)の化合物は、潜在触媒より高い水準で用いられる。例えば、単量体、潜在触媒、光活性開始剤の比率は、10,000:1:2、10,000:1:4またはそれ以上の範囲であり得る。また別の実施形態において、単量体、潜在触媒、光活性開始剤の比率は、15,000:1:4、20,000:1:4、またはそれ以上である。

【0068】

一般的に、260nm~400nmの波長を有する好適な放射線に露光して塊重合を実施すると、本発明による組成物が実質的に3Dオブジェクトを形成することが見出された。言い換えると、本発明の組成物を好適な放射線に露光すると、単量体が塊重合を起こして一般的な3Dプリント技術の固体オブジェクトを形成する。

【0069】

一部の実施形態において、本発明の組成物は、好適なUV放射線に露光したときに塊重合を起こし、単量体または揮発性オリゴマー生成物を実質的に殆ど生成しなかった。

【0070】

また、塊重合条件下に置く前に、該組成物の粘度を調節するために本発明の組成物と互換するその他の各種の粘度調節剤を用いることが可能であることも見出された。好適な粘度調節剤の例としては、ポリスチレン、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、PET)などの透明重合体を挙げることができる。

【0071】

したがって、本発明の一部の実施形態においては、上述したように、式(I)の1種以上の単量体、必要である場合、式(IV)の1種以上の単量体、潜在触媒、式(V)の化合物を含む組成物を提供する。本発明の該態様においては、上述した式(I)の単量体で

10

20

30

40

50

あれば、使用に特に制限はなく、必要に応じて、式(IV)の1種以上の単量体と組み合わせることもできる。一般的に、式(I)の単量体の中で粘度が50センチポアズ未満である単量体が採択される。式(I)の単量体が2種以上である場合、第1単量体は、第2単量体と完全に混和されて透明な溶液を形成する。前記組成物を好適な放射線に露光して好適な3Dプリント条件下で製作すると、3Dオブジェクトを形成することができる。

【0072】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-ブチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(BuNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)-(2-オキソベンジリデン)ルテニウム(VI)ヨウ化物、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

10

【0073】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-ヘキシルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(HexylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)-(2-オキソベンジリデン)ルテニウム(VI)ヨウ化物、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

20

【0074】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-デシルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(DecylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

20

【0075】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

30

【0076】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、5-フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)、5-(2-([1,1'-ピフェニル]-2-イルオキシ)エチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NBEO-2-PhPh)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

40

【0077】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、テトラシクロドデセン(TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む。

【0078】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン(DCPD)、テトラシクロドデカジエン(TDD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチル

50

フェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ((2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、1 - クロロ - 4 - プロボキシ - 9 H - チオキサテン - 9 - オン (CPTX) の混合物を含む。

【0079】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、テトラシクロドデセン (TD)、1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ((2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1 - クロロ - 4 - プロボキシ - 9 H - チオキサテン - 9 - オン (CPTX) の混合物を含む。

【0080】

本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5 - デシルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン (Decylnb)、1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) (トリシクロロヘキシルホスフィン) - (2 - オキソベンジリデン) - ルテニウム (VI) ヨウ化物、および2 - (4 - メトキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンの混合物を含む。

【0081】

本発明のまた別の態様において、本発明は、3Dオブジェクトを形成するキットを提供する。本発明の組成物は、該キット内に分散される。よって、一部の実施形態において、式(I)の1種以上の単量体、必要に応じて式(IV)の1種以上の単量体および式(V)の化合物を分散させて、所望の結果を得るかまたは所望の目的を達成することができるキットが提供される。さらに、該キットは本明細書に記載の潜在触媒を含む。式(I)または(IV)の単量体は上述のとおりである。

【0082】

一部の実施形態において、前記キットは、本明細書に記載の式(I)で表される互いに異なる単量体2種以上を含む。また別の実施形態において、本発明のキットは少なくとも2種の単量体を含み、第1単量体は第2単量体および/または本明細書に記載の潜在触媒と添加剤の溶解を促進する。本明細書に記載の式(I)の単量体であれば、種類に制限なく、本実施形態に用いることができる。これらの成分に含有される式(I)の第1単量体と第2単量体とのモル比は変えることができ、1:99~99:1、10:90~90:10、20:80~80:20、30:70~70:30、60:40~40:60、50:50などの範囲でもよい。90:10、20:80~80:20、30:70~70:30、60:40~40:60、50:50などの範囲でもよい。また別の実施形態において、キットは、式(I)の互いに異なる2種以上の単量体が分散されている組成物を含む。さらに上述のように、式(I)の第1単量体は、式(I)の第2単量体に完全に溶解されて室温で透明な溶液を形成する。一部の実施形態において、単量体混合物は、塊重合を起こす前に、若干昇温した温度で、例えば30、40または50で透明な溶液になる。本発明のまた別の実施形態において、本発明の組成物は、好適な放射線に十分な時間露光されると、塊重合を起こして3Dオブジェクトを形成する。言い換えると、本発明の組成物を好適な放射線に露光できる好適な3Dプリントシステムで使用すると、所望の3Dオブジェクトを形成する。上述のように、重合は一般的に、約260nm~400nmあるいはそれ以上の波長を有する好適な放射線で露光して実施することができる。260nm~400nm、または本明細書に記載の好適な波長で段階的に露光することも可能である。本発明を実施することにより、公知の3Dプリント技術のうちの任意の技術を用いて3Dオブジェクトを形成することができる。

【0083】

一部の実施形態において、本発明のキットは、互いに異なる式(I)の単量体を少なくとも2種類含み、一方の単量体は他方の単量体に完全に溶解され、前記組成物は、395nmの放射線で十分な時間露光されたとき、3Dオブジェクトを形成する。

【0084】

10

20

30

40

50

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-ブチルピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (BuNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) ヨウ化物、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。  
【0085】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-ヘキシルピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (HexylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) ヨウ化物、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

10

【0086】

一部の実施形態において、前記キットは、テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

【0087】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

20

【0088】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-デシルピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (DecylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

30

【0089】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデカジエン (TDD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

【0090】

一部の実施形態において、前記キットは、5-フェネチルピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (PENB)、5-(2-([1,1'-ピフェニル]-2-イルオキシ)エチル)ピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (NBEO-2-PhPh)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む組成物を含む。

40

【0091】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-フェネチルピシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン (PENB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ) ルテニ

50

ウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物を含む組成物を含む。

【0092】

一部の実施形態において、前記キットは、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-デシルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(デシルNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)-(2-オキソベンジリデン)-ルテニウム(VI)ヨウ化物、および2-(4-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンの混合物を含む組成物を含む。

【0093】

上述のように、本発明の組成物は、公知の3次元(3D)プリント技術およびその他のプリント技術のうちの任意の技術で使用することができる。該分野において公知の3Dプリントの手順のうちの一部には、連続液体界面製造(continuous liquid interface production、CLIP)、積層方式(layer by layer approach、LBL)、インクジェット印刷、および前面重合法(frontal polymerization)(前面開環メタセシス[frontal ring open metathesis、FROMP];例として、Robertson et al., Nature, Vol. 557, 223-227(2018)を参照)が含まれる。

【0094】

CLIPの場合、本発明の組成物を含む透明レジンバス(bath)の酸素透過性/UV透過性窓を通じて連続UVイメージシーケンス(デジタル光処理[DLP]撮像装置またはレーザーで生成)を投射して3Dオブジェクトを連続して形成する。窓の上に生成されたデッドゾーン(dead zone)は、作業部(advancing part)の下で液体界面を維持する。デッドゾーンの上では硬化部を引き出してレジンの外に出し続ける。同時に、引き出すことで発生する吸入力がレジンの補う。このような方式で、最大数cmの大きさで100ミクロン未満の解像度を有する各種の部品を製作することができる。

【0095】

3Dインクジェットプリント技術の場合、本発明の組成物は、基板、一般的にシリコンウェハ上に線とビア(via)を形成する光重合性インク組成物として用いられ得る。したがって、本発明の組成物を使用して電子および光電子分野において有用な多様な部品を製造することが可能である。これには多様な基板にOLEDを製造することも含まれ(これに限定されない)、実質的に粒子がない大気において高収率で生産することができる。本発明の組成物は、OLEDデバイスの一部で有機密封層および/またはフィラーとして機能し得る。

【0096】

本発明のまた別の態様によると、本発明は、3Dオブジェクトを形成する方法であって、式(I)の1種以上の単量体と、潜在触媒と、式(V)の化合物または式(VI)の化合物を含み、必要に応じて式(IV)の1種以上の単量体を含む組成物として均一で透明な組成物を好適な容器に入れ、

好適なUV放射線に露光しながら該組成物を容器から出して、

3Dオブジェクトを形成する方法を提供する。

【0097】

本発明の方法で形成された3Dオブジェクトは、優れた熱的および機械的性質を有する。一般的に該オブジェクトの性質は、所望の最終用途に合わせて調節することができる。例えば、該3Dオブジェクトの形成に用いられる組成物において、式(IV)の単量体と組み合わせられた式(I)の単量体の種類によって、3Dオブジェクトの熱的性質を最大180以上の温度で安定性を維持するように調整することが可能である。同様に、上述した単量体のうちの好適な単量体を選択することで所望の機械的性質を有するようすこ

10

20

30

40

50

ともできる。一般的に、好適な単量体を選択すると、衝撃強度が非常に高い部品を製作することができる。

【0098】

したがって、本発明の一部の実施形態においては、本発明の組成物を含み、優れた熱的および機械的性質を有する3Dオブジェクトを提供する。本発明の一部の実施形態においては、本発明によって製造した3Dオブジェクトが少なくとも40 J/mの衝撃強度を有する。本発明のまた別の実施形態においては、本発明の組成物で形成された3Dオブジェクトの衝撃強度は、少なくとも60 J/mである。また別の実施形態においては、本発明の組成物で形成された3Dオブジェクトの衝撃強度は、少なくとも80 J/m、100 J/m以上、140 J/m以上であり、上述のように、採択した単量体の種類によって160 J/mを超え得る。例えば、170 J/m、180 J/m、200 J/m、220 J/m、240 J/m、300 J/m、400 J/m、さらには500 J/m、550 J/m、600 J/m、700 J/m、800 J/mより高いこともあり得る。

10

【0099】

本発明の組成物は、コーティング、特に光学的に透明なコーティングを必要とする各分野において、コーティング組成物として使用することも可能であることが見出された。本発明の組成物を公知の多様なコーティング技法のうちのスピンコーティングまたはスロットダイのような任意の技法を用いて様々な表面に塗布することができる。さらに、該コーティングは、前記組成物を含む単一層であってもよく、複数層でもよい。一部の実施形態においては、本発明の組成物を好適な基板にスピンコーティングで被覆し、好適なUV放射線で露光して硬化させることで表面に固定させる。また別の実施形態においては、組成物のコーティング段階と好適なUV放射線を用いた露光段階とを数回繰り返して、本発明の組成物からなる複数の層を対象基板に形成した。

20

【0100】

上述したように、1種以上の添加剤、例えば相乗剤と組み合わせた抗酸化剤を採択すれば、本発明の組成物で製造した重合体は、長期にわたり高温に露出された後も性質の安定性を卓越した水準で維持することが見出されている。一例として、本発明の組成物で製作された重合体の機械的性質は、約70 ~ 120 の範囲の高温に約1週から4週、あるいはそれ以上にわたり露出させた後も殆どそのまま維持されることが見出された。一部の実施形態において、本発明の組成物で製造した重合体は、1週間以内に破断延伸率(ETB)が約50%~約30%損失し、その後は約2~6週間にわたりETBをそのまま維持する。また別の実施形態においては、ETBの損失は1週目に約40%程度にとどまり、その後約2~6週間にわたりETBをそのまま維持する。

30

【0101】

以下の実施例は、本発明の特定の化合物/単量体、重合体、組成物の生成および利用方法を詳細に説明するものである。詳細な生成方法は、上述した一般的な生成方法の範疇に属し、またその例示に該当する。実施例は説明のみを目的とし、本発明を限定するためのものではない。実施例および本明細書において、単量体と触媒との比率はモル比である。

【0102】

[実施例]

40

次の略語は、本明細書において本発明の特定の実施形態を説明するために採択された一部の化合物、機構および/または方法を記述するために用いられる。

PENB: 5-フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

BuNB: 5-ブチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

HexylNB: 5-ヘキシルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

DecylNB: 5-デシルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

TD: テトラシクロドデセン;

DCPD: ジシクロペンタジエン;

NBEtO-2-PhPh: 5-(2-( [1,1'-ピフェニル ] -2-イルオキシ)エチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

50

MeOAcNB：ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート；

ButylTD：2-ブチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン；

HexylTD：2-ヘキシル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン；

PETD：2-フェネチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン；

NBBuNB：1,4-ジ(ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブタン；

CPD3：3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1H-4,9:5,8-ジメタノシクロペンタ[b]ナフタレン；

Ru-I：1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)-(2-オキソベンジリデン)ルテニウム(VI)ヨウ化物；

Ru-II：1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-((2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム；

CPTX：1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

IRGANOX™1076：3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-オクタデシルエステルベンゼンプロパン酸；

IRGAFOS168：トリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト；

DSC：示差走査熱量測定；

TGA：熱重量分析。

【0103】

本発明で用いられる各種の単量体は、市販のものか、または米国登録出願第9,944,818号に記載の方式で容易に生成することができる。

【0104】

以下の実施例は、本発明の組成物が35で数日間安定性を維持し、後述のように好適な放射線に露光すると、非常に容易に塊重合を起こすことができることを立証する。

【0105】

実施例1

DCPD/BuNBの塊重合

ガラス瓶内で、Ru-I(1モル部)およびCPTX(4モル部)を、溶媒を使用せずにDCPD/BuNBの混合物(モル比：91/9、10,000モル部)に溶解して透明な溶液を形成した。該溶液をUV光に3分間露光させた(LED：5W、395nm)。該溶液は、固形化して単量体が完全に重合されたことが分かった。これをDSCおよびTGAを通じて確認した。UV露光後に等温性TGA(100で1時間)で測定された残存率は>99%であった。未露光溶液は、室温で3日後も自由流動性を維持した。これは、UV露光中にCPTXがRu-I触媒を活性化させる塩化イオンを放出したことを示している。

【0106】

実施例2~27

各種の単量体の塊重合

実施例1の過程を実施例2~27でも同様に繰り返し、Ru-IIを潜在触媒として使用して、表1に示すように単量体の種類と充填量を多様に変化させた。さらに各実験で溶液をUV光に4秒間(LED：1J/cm<sup>2</sup>)露光して塊重合に影響を与えた。各実施例2~27で用いられた単量体、触媒充填量、CPTX充填量を表1に纏めた。

【0107】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

実施例 No.	単量体 (モル部)	Ru-II 充填量 (モル部)	CPTX 充填量 (モル部)
2	DCPD/DecylNB モル比80/20(10,000)	1	4
3	DCPD/DecylNB モル比50/50(10,000)	1	4
4	DCPD/DecylNB モル比20/80(10,000)	1	4
5	DCPD/PENB モル比80/20(10,000)	1	4
6	DCPD/PENB モル比50/50(10,000)	1	4
7	DCPD/PENB モル比20/80(10,000)	1	4
8	PENB/NBEtO-2-PhPh モル比90/10(10,000)	1	4
9	DCPD/TD モル比80/20(10,000)	1	4
10	DCPD/TD モル比50/50(10,000)	1	4
11	DCPD/TD モル比20/80(10,000)	1	4
12	TD (10,000)	1	4
13	DecylNB/DCPD/NBEtO-2-PhPh モル比70/20/10(10,000)	1	4
14	MeOAcNB (10,000)	1	4
15	PETD (10,000)	1	4
16	DecylNB/PETD モル比50/50(10,000)	1	4
17	DecylNB/NBEtO-2-PhPh モル比90/10(10,000)	1	4
18	PENB/NBEtO-2-PhPh モル比90/10(10,000)	1	4
19	DecylNB/PETD/NBBuNB モル比49.5/49.5/1	1	4
20	PENB/CPD3 モル比60/40(10,000)	1	8
21	PENB/PETD/CPD3 モル比40/10/50(10,000)	1	8
22	PENB/CPD3 モル比50/50(10,000)	1	8
23	PENB/CPD3 モル比75/25(10,000)	1	8
24	DecylNB/PETD/CPD3 モル比50/25/25(10,000)	1	8
25	DecylNB/PETD/CPD3 モル比50/40/10(10,000)	1	8
26	DecylNB/DCPD/NBEtO-2-PhPh モル比70/20/10(10,000) pDecylNB 1重量%	1	4
27	HexylTD/CPD3 モル比80/20	1	8

10

20

30

40

## 【0108】

以下の実施例 28 ~ 29 は、本発明の組成物が周囲大気条件において安定的であり、貯蔵寿命は使用された単量体混合物および触媒によって異なることを示している。

## 【0109】

## 実施例 28

## 貯蔵寿命試験

ガラス瓶内で、Ru-II (1モル部) および CPTX (4モル部) を、溶媒を使用せずに DCPD/DecylNB (モル比: 80/20、10,000モル部) に溶解して透明な溶液を形成した。未露光溶液は、室温で3週後も自由流動性を維持した。

50

## 【 0 1 1 0 】

## 実施例 2 9

## 貯蔵寿命試験

ガラス瓶内で、Ru-I (1モル部) および CPTX (4モル部) を、溶媒を使用せずに DCPD / DecylNB (モル比: 80 / 20、10,000モル部) に溶解して透明な溶液を形成した。未露光溶液は、室温で2日後にゲル化した。

## 【 0 1 1 1 】

以下の実施例 30 ~ 33 は、本発明の組成物が大気条件下で塊重合を起こさないため、上述した 3D オブジェクトの CLIP で必要な「デッドゾーン」を形成することを例示するためのものである。

## 【 0 1 1 2 】

## 実施例 30 ~ 33

## 各種の雰囲気下での塊重合

実施例 1 の過程を実施例 30 ~ 33 でも同様に繰り返し、HexylNB を単量体として、Ru-I を潜在触媒として使用して CPTX のモル部を表 2 に示すように設定した。該組成物を乾いた窒素、湿った窒素、乾燥空気、湿った空気の大気条件で UV で露光した。表 2 に纏めたデータから分かるように、Ru-I を触媒として使用した本発明の組成物は、空気の存在下で塊重合を起こさなかった。

## 【 0 1 1 3 】

## 【表 2】

表 2

実施例 No.	単量体 (モル部)	Ru-I 充填量 (モル部)	CPTX 充填量 (モル部)	大気	目視観察
30	HexylNB (10,000)	1	4	乾燥N <sub>2</sub>	固体
31	HexylNB (10,000)	1	4	湿ったN <sub>2</sub>	固体
32	HexylNB (10,000)	1	4	乾燥空気	液体
33	HexylNB (10,000)	1	4	湿った空気	液体

## 【 0 1 1 4 】

## 実施例 3 4

ガラス瓶内で、Ru-I (1モル部) および 2 - (4 - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン (4モル部) を DCPD / DecylNB (モル比: 80 / 20、10,000モル部) に溶解して透明な溶液を形成した。該溶液を UV 光に 4 秒間 (LED: 1 J / cm<sup>2</sup>) 露光した。該溶液は固形化して単量体が完全に重合されたことが分かった。これを DSC および TGA を通じて確認した。UV 露光後に等温性 TGA (100 °C で 1 時間) で測定された残存率は > 99 % であった。未露光溶液は、室温で 2 時間自由流動性を維持した。

## 【 0 1 1 5 】

## 実施例 3 5

## 3D オブジェクトの形成

実施例 35 では、実施例 1 の組成物を使用して 3D オブジェクトの形成に本発明の組成物が有用であることを立証している。組成物を電動シリンジに充填してノズルを UV 光 (LED: 1 J / cm<sup>2</sup>) に露光しながら一定の速度でゆっくりとノズルの外に押し出す。ノズルの外に押し出された液体はすぐに固形化して 3D オブジェクトを形成する。

## 【 0 1 1 6 】

## 実施例 3 6 ~ 4 5

## 衝撃強度測定

実施例 3 6 ~ 4 5 では、ガラス瓶内で、R u - I I ( 1 モル部 ) および C P T X ( 8 モル部 ) をそれぞれの単量体または単量体混合物に溶解して透明な溶液を形成した。実施例 3 6 ~ 4 5 でそれぞれ使用した単量体または単量体混合物を表 3 に纏めた。該溶液を 7 0 に加熱して U V 光 ( L E D : 2 7 0 m W / c m <sup>2</sup>、3 9 5 n m ) に 4 秒間露光した。該溶液は固形化して単量体が完全に重合されたことが分かった。これを D S C および T G A を通じて確認した。U V 露光後に等温性 T G A ( 1 0 0 で 1 時間 ) で測定された残存率は、実施例 3 6 ~ 4 5 の各実施例で > 9 9 % であった。実施例 3 6 ~ 4 5 の各未露光溶液は、室温で 2 1 日が経過した後も自由流動性を維持した。これは U V 露光中に C P T X が R u - I I 触媒を活性化して塩化イオンを放出したことを示唆する。衝撃強度測定用サンプルを A S T M D 2 5 6 によって製作して実施例 3 6 ~ 4 5 のそれぞれの衝撃強度を測定し、結果を表 3 に纏めた。

## 【 0 1 1 7 】

## 【表 3】

表 3

実施例 No.	単量体 (モル部)	衝撃強度 (J/m)
36	DecylNB / CPD3 / PETD モル比 50 / 25 / 25	240
37	DecylNB / CPD3 / PETD モル比 50 / 10 / 40	565
38	ButylTD	60
39	HexylTD	786
40	HexylTD / CPD3 モル比 99 / 1	771
41	HexylTD / CPD3 モル比 95 / 5	736
42	HexylTD / CPD3 モル比 90 / 10	603
43	HexylTD / CPD3 モル比 85 / 15	622
44	HexylTD / CPD3 モル比 80 / 20	473
45	DecylTD	578

## 【 0 1 1 8 】

## 実施例 4 6

## 重合体のエージング試験

ガラス瓶内で、R u - I I ( 1 モル部 )、C P T X ( 8 モル部 )、I R G A N O X 1 0 7 6 ( 形成された重合体 1 0 0 部当たり 1 重量部 )、I R G A F O S 1 6 8 ( 形成された重合体 1 0 0 部当たり 0 . 5 重量部 ) を、溶媒を使用せずに H e x y l T D ( 9 , 0 0 0 モル部 ) および C P D 3 ( 1 , 0 0 0 モル部 ) に溶解して透明な溶液を形成した。該溶液を 5 0 に加熱して U V 光 ( L E D : 2 7 0 m W / c m <sup>2</sup>、3 9 5 n m ) に 4 秒間露光した。該溶液は固形化して単量体が完全に重合されたことが分かった。これを D S C および T G A を通じて確認した。U V 露光後に等温性 T G A ( 1 0 0 で 1 時間 ) で測定された残存率は > 9 9 % であった。引張り測定のためドッグボーンの形状のサンプルを製作した

。サンプルを湿度 85%、温度 85 で 4 週間保管した。初めは、破断延伸率が 250% から 140% に低下した（1 週間以内）。しかしその後 2 週目と 4 週目に同一の条件下でサンプル試験を行った結果、サンプルはそれ以上変化が見られなかった。試験の 4 週後も色の変化は観察されなかった（図 1 B）。図 1 A は試験前のサンプルであり、図 1 B は 4 週間後のサンプルである。

【0119】

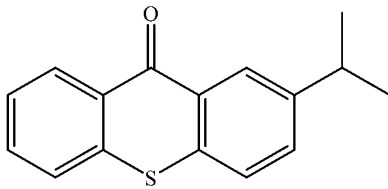
比較例 1

ガラス瓶内で、Ru-I（1 モル部）および ITX（2 モル部）を、溶媒を使用せずに PENB（10,000 モル部）に溶解して透明な溶液を形成した。該溶液を UV 光に 3 分間露光した（LED：5 W、395 nm）。該溶液は自由流動性を維持し、粘度の変化は観測されなかったため、該触媒が前記条件で非活性化状態であることが分かった。

10

ITX は、下記の式で表される 2 - イソプロピルチオキサントン を意味する。

【化 19】



20

【0120】

比較例 2

比較例 2 では、IRGANOX 1076 または IRGAFOS 168 を組成物に添加しなかったことを除いて、実施例 46 の過程を同様に繰り返した。該重合体で製造したドッグボーンの形状のサンプルは、最初の 1 週間で破断延伸率が急激に低下した（250% から 3%）。図 1 C に示すように、わずか 1 週間で急激な色の変化が起きたため、重合体が急速に酸化し、それによって性質が劣化したことが分かる。

【0121】

上述の実施例により本発明について説明したが、本発明はそれらに限定されると解釈されてはならず、本明細書で開示した一般的な領域を総体的に包括している。本発明の趣旨から逸脱しない限り、種々の改良および実施形態をなすことも可能である。

30

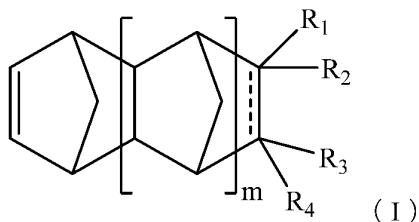
この明細書により開示される事項には、以下のものが含まれる。

〔1〕

組成物であって、

a) 式 (I) の 1 種以上の単量体；

【化 21】



40

（ここで、

m は 0、1、または 2 の整数であり、

【化 22】

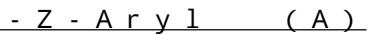
-----

は単一結合（単結合）または二重結合であり、

50

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>)アルケニル、パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ピシクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ピシクロアルケニル(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、パーフルオロ(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリール、パーフルオロ(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリールオキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、トリ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシシリル、および下記の式(A)の基からなる群より選択され、

10



ここで、

Zは、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、O(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>O、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O-(SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-O(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>、(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>-(CO)-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>b</sub>からなる群より選択される結合または基であり、aおよびbは同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1~12の整数であり、

20

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

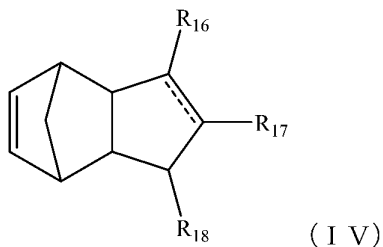
Arylは、フェニル、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される1つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいは

R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のうちの1つが、R<sub>3</sub>またはR<sub>4</sub>のうちの1つとともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>)シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ピシクロアルキル環を形成する)；

30

b)任意に含まれる式(IV)の1種以上の単量体：

**【化23】**



40

(ここで、

**【化24】**

-----

は単一結合(単結合)または二重結合であり、

R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルオキシ、アセトキシ、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

50

R<sub>16</sub>はR<sub>17</sub>とともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>)シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ビシクロアルキル環を形成し、

R<sub>18</sub>は、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールオキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ、-O(CO)R<sub>19</sub>および-O(CO)OR<sub>19</sub>であり、ここで、R<sub>19</sub>はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の(C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリールおよび(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルである)；

c) ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；

10

d) 光分解条件下でブレンステッド酸を放出可能な化合物を含み、前記組成物は室温で透明な液体である、組成物。

[ 2 ]

前記組成物は、互いに異なる式(I)の第1単量体および第2単量体を含み、前記第1単量体および第2単量体は、50センチポアズ未満の粘度を有し、前記第1単量体は、前記第2単量体と完全に混和されて透明な溶液を形成する、上記[ 1 ]に記載の組成物。

[ 3 ]

前記組成物は、mが1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体を含む、上記[ 1 ]に記載の組成物。

20

[ 4 ]

前記組成物は、R<sub>18</sub>が水素である式(IV)の化合物を含む、上記[ 3 ]に記載の組成物。

[ 5 ]

前記組成物は、互いに異なる式(I)の第1単量体および第2単量体を含み、前記第1単量体は、mが1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体であり、前記第2単量体は、mが0であり、R<sub>1</sub>がデシル、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>がそれぞれ水素である式(I)の単量体である、上記[ 1 ]に記載の組成物。

[ 6 ]

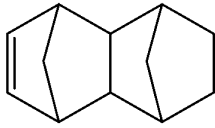
前記式(I)の単量体が、

30

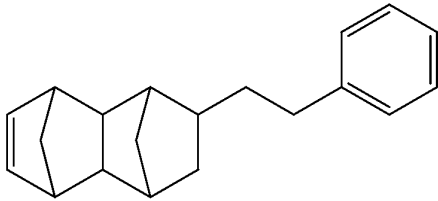
40

50

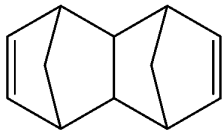
## 【化 2 5 - 1】



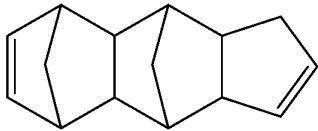
テトラシクロドデセン；



2-フェネチル-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン (PETD) ；



テトラシクロドデカジエン；



3 a, 4, 4 a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-4, 9 : 5, 8-ジメタノシクロペンタ [b] ナフタレン (CPD3) ；

10

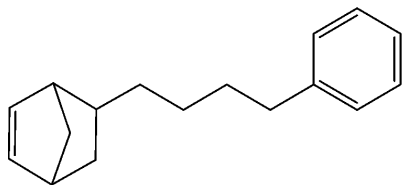
20

30

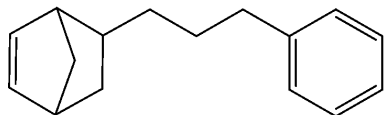
40

50

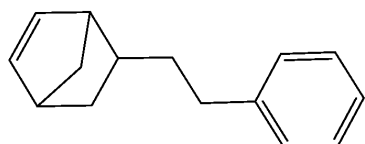
## 【化 2 5 - 2】



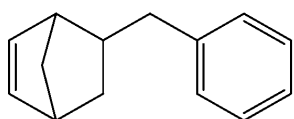
5-(4-フェニルブチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



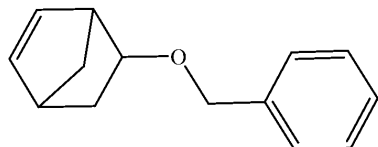
5-(3-フェニルプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



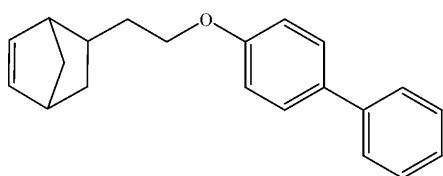
5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



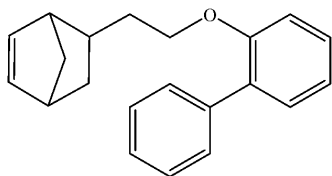
5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(ベンジルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(2-([1, 1'-ビフェニル] -4-イルオキシ) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;



5-(2-([1, 1'-ビフェニル] -2-イルオキシ) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン;

10

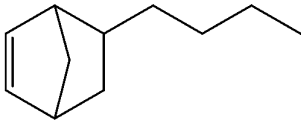
20

30

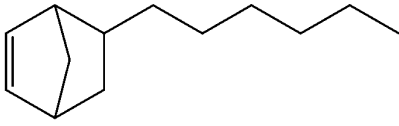
40

50

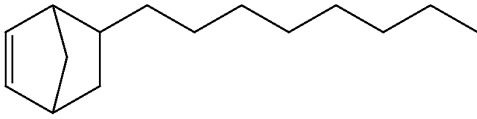
## 【化 2 5 - 3】



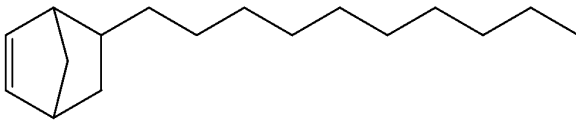
5-プロチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



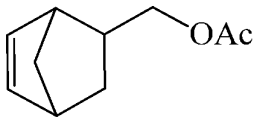
5-ヘキシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



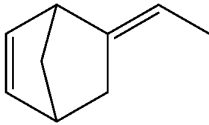
5-オクチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



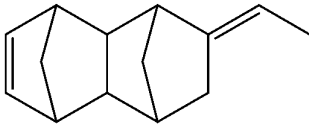
5-デシルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB) ;



5-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン ;



2-エチリデン-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-オクタヒドロ-1, 4 : 5, 8-ジメタノナフタレン ;

10

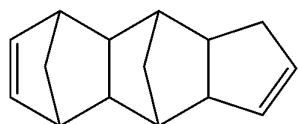
20

30

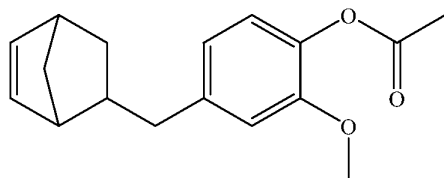
40

50

## 【化 2 5 - 4】

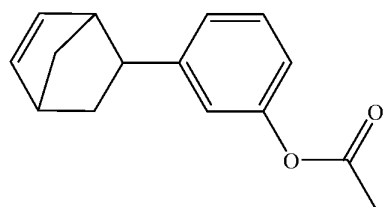


3 a, 4, 4 a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-4, 9 : 5, 8-ジメ  
タノシクロペンタ [b] ナフタレン;



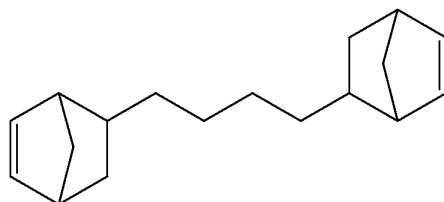
10

5-ノルボルネニルメチルオイゲニルアセテート;

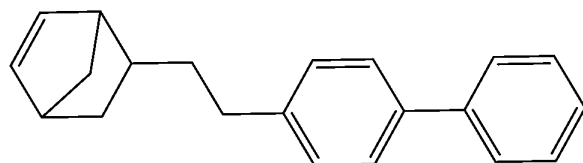


3-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニルアセテート;

20



1, 4-ジ (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) ブタン (NBB u N  
B) ; および



30

5-(2-([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
プト-2-エン

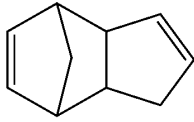
からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔7〕

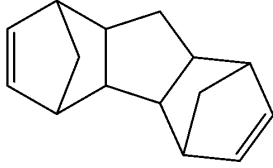
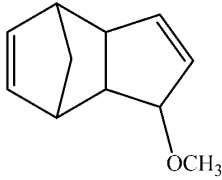
40

50

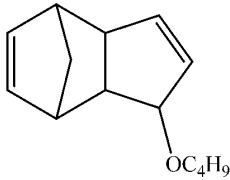
## 【化 2 6 - 1】



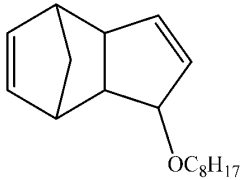
ジシクロペンタジエン；

4, 4 a, 4 b, 5, 8, 8 a, 9, 9 a-オクタヒドロ-1H-1, 4 : 5, 8-ジメ  
タノフルオレン；

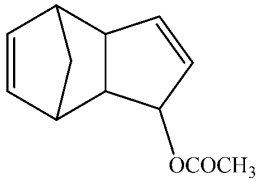
1-メトキシ-ジシクロペンタジエン；



1-(n-ブトキシ)-ジシクロペンタジエン；



1-(n-オクチルオキシ)-ジシクロペンタジエン；

3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-1-イルアセテ  
ート；

10

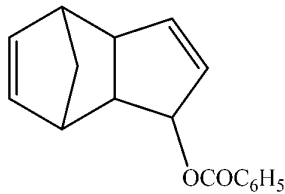
20

30

40

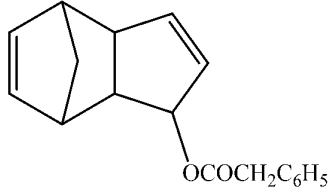
50

## 【化 2 6 - 2】



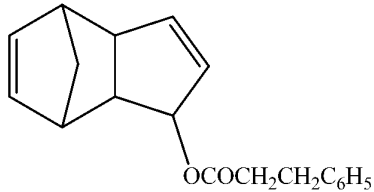
3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1 H-4, 7-メタノインデン-1-イルベンゾエート;

10



3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1 H-4, 7-メタノインデン-1-イル2-フェニルアセテート; および

20



3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロ-1 H-4, 7-メタノインデン-1-イル3-フェニルプロパノエート

からなる群より選択される式 ( I V ) の 1 種以上の単量体を含む、上記 [ 1 ] に記載の組成物。

## 〔 8 〕

30

前記式 ( I ) の 1 種以上の単量体は、

テトラシクロドデセン ( T D ) ;

2 - ヘキシル - 1 , 2 , 3 , 4 , 4 a , 5 , 8 , 8 a - オクタヒドロ - 1 , 4 : 5 , 8 -

- ジメタノナフタレン ( H e x y l T D ) ;

2 - デシル - 1 , 2 , 3 , 4 , 4 a , 5 , 8 , 8 a - オクタヒドロ - 1 , 4 : 5 , 8 -

ジメタノナフタレン ( D e c y l T D ) ;

5 - ブチルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( B u N B ) ;

5 - ヘキシルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( H e x y l N B ) ;

5 - デシルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( D e c y l N B ) ;

5 - フェネチルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P E N B ) ;

40

5 - ( 2 - ( [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 - イルオキシ ) エチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

5 - ( 2 - ( [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - イルオキシ ) エチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( N B E t O - 2 - P h P h ) およびこれらの混合物からなる群より選択され、

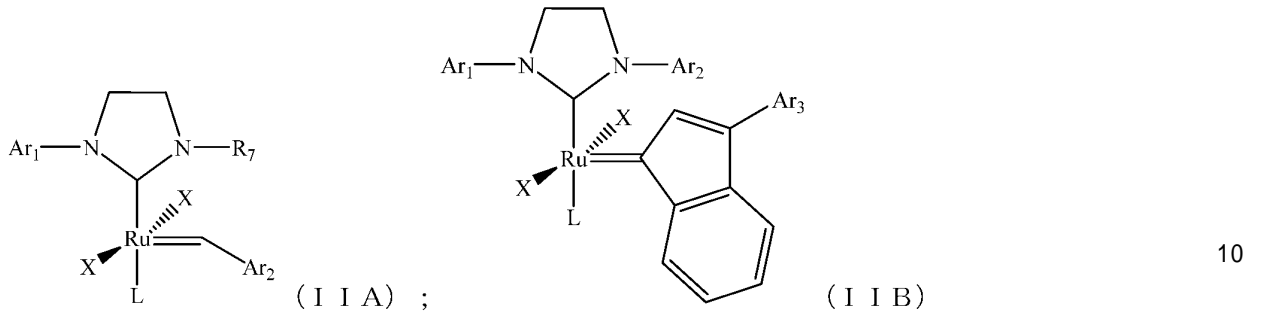
前記式 ( I V ) の単量体はジシクロペンタジエン ( D C P D ) である、上記 [ 1 ] に記載の組成物。

## 〔 9 〕

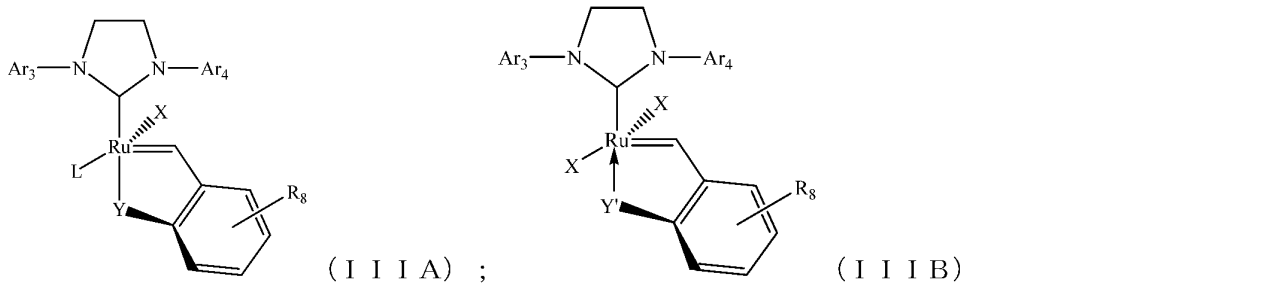
前記潜在触媒は、式 ( I I A ) の化合物、式 ( I I B ) の化合物、式 ( I I I A ) の化合物、式 ( I I I B ) の化合物、式 ( I I I C ) の化合物からなる群より選択されるオル

50

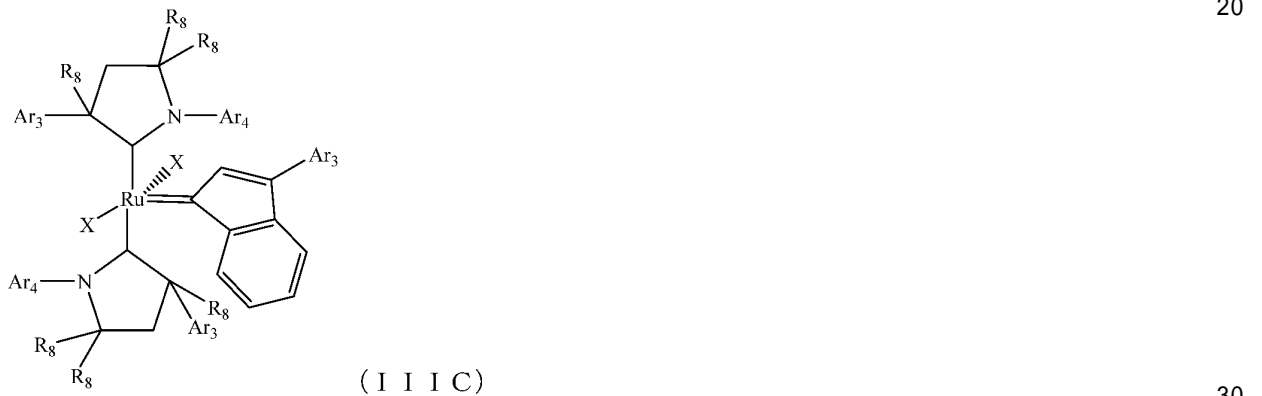
ガノ - ルテニウム化合物であり、  
【化 2 7】



10



20



30

ここで、  
X はハロゲンまたはアニオン配位子であり、  
Y は O および S からなる群より選択され、  
Y' は O, S, R<sub>9</sub> および - N = C H C ( O ) O ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルキルであり、ここで、  
R<sub>9</sub> はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルキル、( C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> ) アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルコキシ、( C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> ) アリールオキシ、- O C H ( C H<sub>3</sub> ) C ( O ) N ( C H<sub>3</sub> ) ( O C H<sub>3</sub> ) からなる群より選択され、  
L は P R<sub>3</sub> または O = P R<sub>3</sub> であり、ここで、R は、独立して、イソプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル、シクロヘキシル、ピシクロ ( C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> ) アルキル、フェニル、ベンジル、イソプロポキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシからなる群より選択され、あるいは、  
X および L は、式 X - L で表される二座アニオン配位子を形成し、  
R<sub>7</sub> はイソプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル、置換もしくは未置換のシクロヘキシル、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のビフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され；  
R<sub>8</sub> はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルキル、( C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> ) アリール、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ) アルコキシ、( C<sub>6</sub> -

40

50

C<sub>10</sub>) アリールオキシ、-NHCO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、-NHCO-パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、-SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル)<sub>2</sub>、および-NO<sub>2</sub>からなる群より選択され、

Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、およびAr<sub>4</sub>は同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、置換もしくは未置換のフェニル、置換もしくは未置換のビフェニル、置換もしくは未置換のナフチルからなる群より選択され、

前記置換基はメチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、フェニルからなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔10〕

前記オルガノ-ルテニウム化合物は、

10

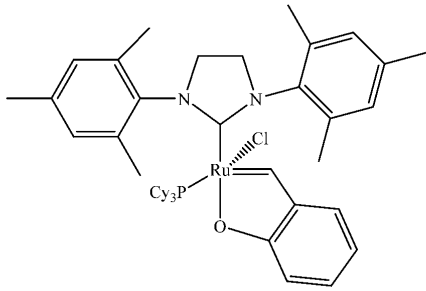
20

30

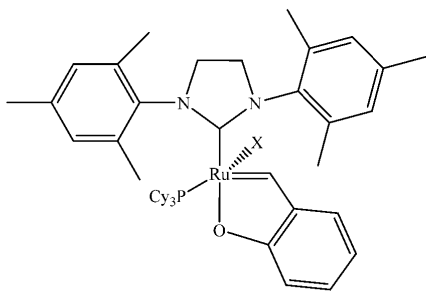
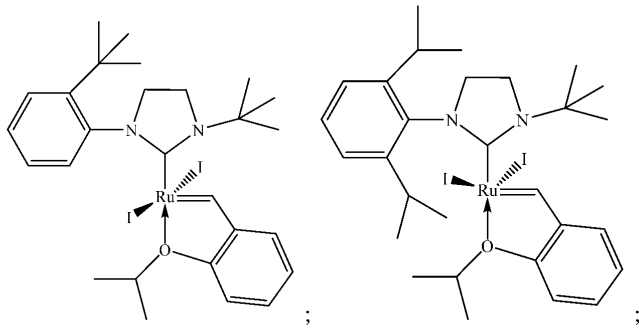
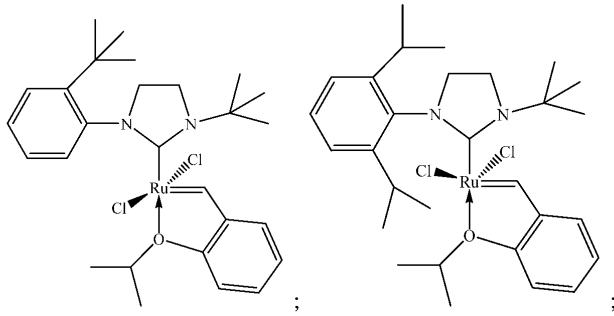
40

50

## 【化 2 8 - 1】



1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2-オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) クロリド;



(Xはハロゲン、 $-OR_a$ 、 $-O(CO)R_a$ 、 $-OSO_2R_a$ であり、ここで、 $R_a$ は(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)アリールである) ;

10

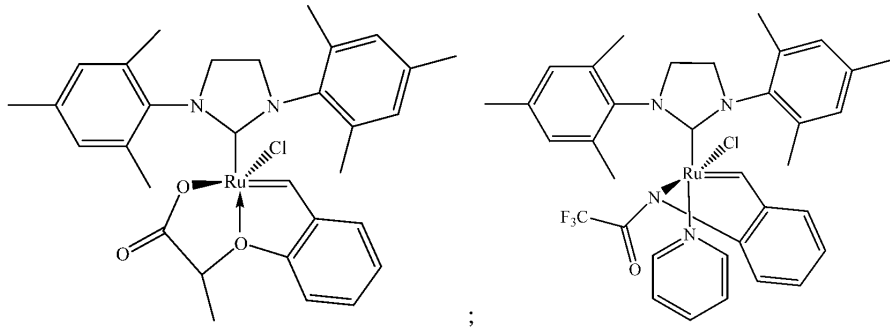
20

30

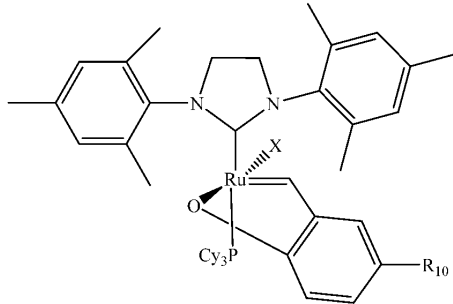
40

50

## 【化 2 8 - 2】

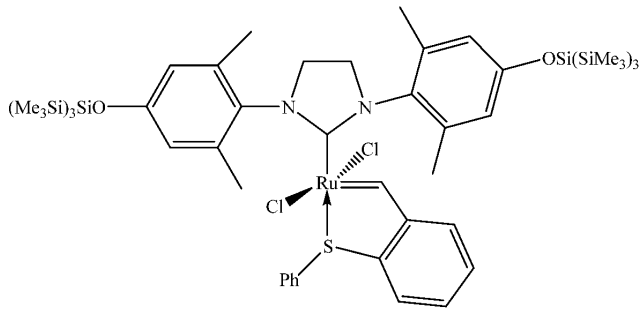


10



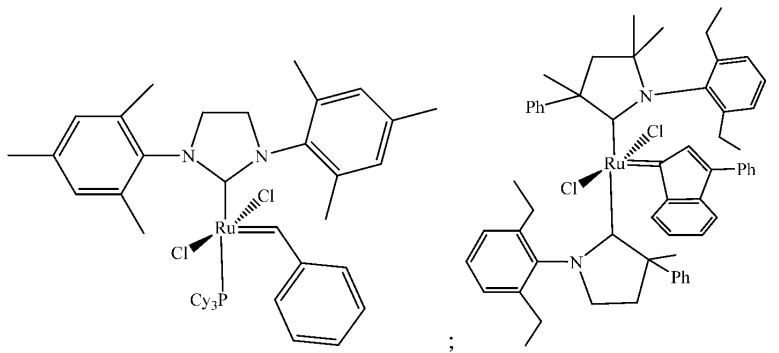
(XはClまたはIであり、R<sub>10</sub>は水素、NO<sub>2</sub>またはClである) ;

20



;

30



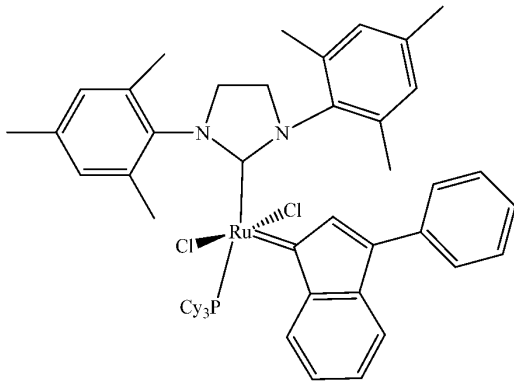
;

;

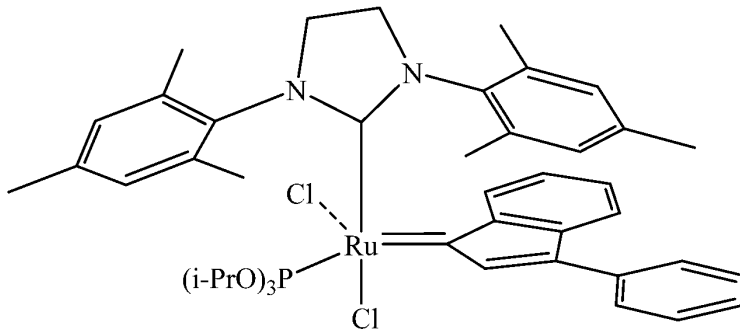
40

50

## 【化 2 8 - 3】

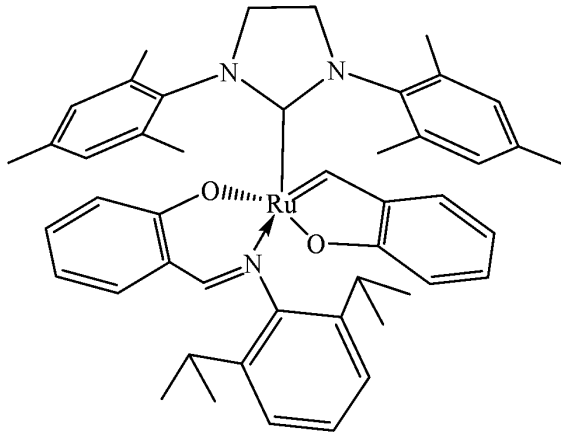


10



20

シス- [1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -2-イミダゾリジニリデン] ジクロ (3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン) (トリイソプロピルホスファイト) ルテニウム (II) ; および



30

1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) - (2-オキソベンジリデン) - 2- ( (2, 6-ジイソプロピルフェニル-イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム

40

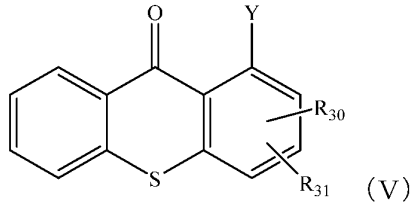
からなる群より選択される、上記〔9〕に記載の組成物。

〔11〕

前記光分解条件下でプレステッド酸を発生可能な前記化合物は、式(V)の化合物：

50

## 【化 2 9】

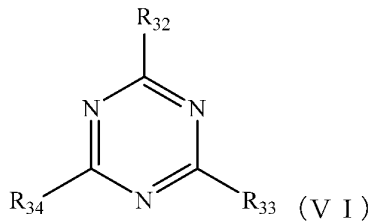


(ここで、

Y はハロゲンであり、

R<sub>30</sub> および R<sub>31</sub> は同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) ビシクロアルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>) トリシクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) シクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) ビシクロアルコキシ、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>) トリシクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリールオキシ (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) - アリールオキシからなる群より選択される) ; および  
式 (V I) の化合物 :

## 【化 3 0】



(ここで、

R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub> は同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) アルキル、トリハロメチル、ペンタハロエチル、直鎖もしくは分岐のパーハロ (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) アルキル、パーハロ (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール、パーハロ (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリールパーハロ (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) アルキル、置換もしくは未置換の 5 員または 6 員ヘテロアリール (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) アルケニル、置換もしくは未置換の (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) アルケニルからなる群より選択され、ただし、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub> のうちの 1 つはトリハロメチル、ペンタハロエチル、直鎖もしくは分岐のパーハロ (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) アルキルである)  
からなる群より選択される、上記 [ 1 ] に記載の組成物。

[ 1 2 ]

前記光分解条件下でブレンステッド酸を発生可能な前記化合物は

10

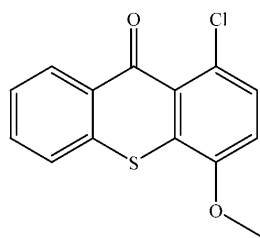
20

30

40

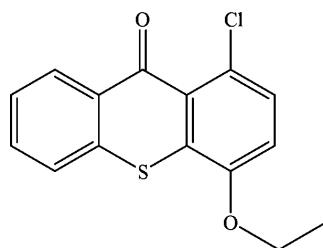
50

## 【化 3 1 - 1】

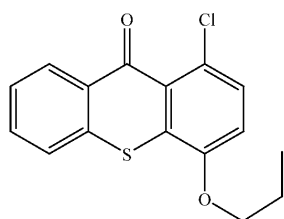


1-クロロ-4-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

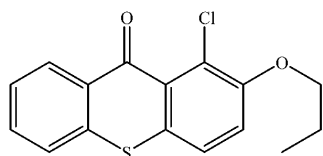


1-クロロ-4-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



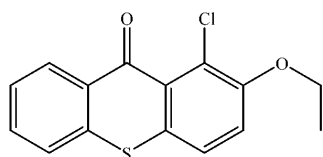
1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

20

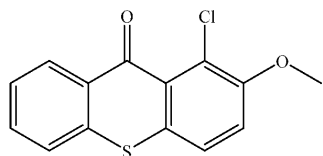


1-クロロ-2-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30



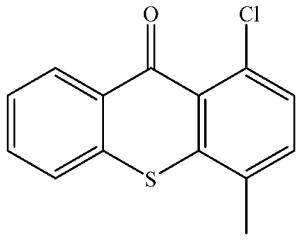
1-クロロ-2-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-2-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

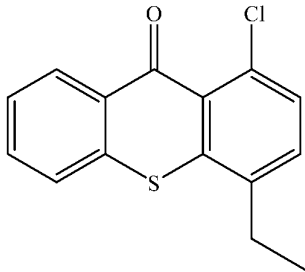
40

## 【化 3 1 - 2】



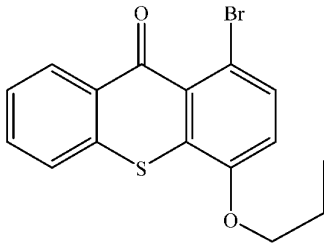
1-クロロ-4-メチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

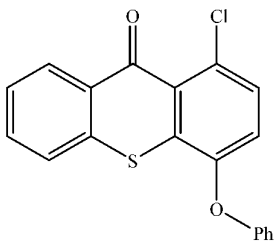


1-クロロ-4-エチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

20



1-ブロモ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



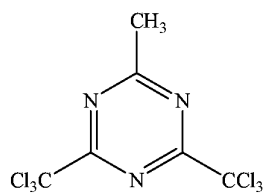
1-クロロ-4-フェノキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30

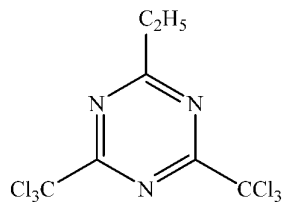
40

50

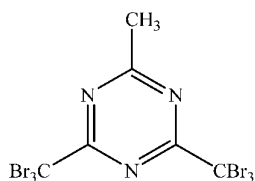
## 【化 3 1 - 3】



2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;



2-エチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;



2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-1,3,5-トリアジン;

10

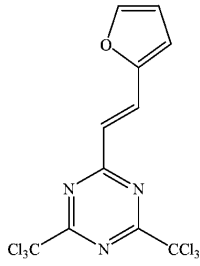
20

30

40

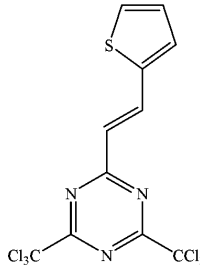
50

## 【化 3 1 - 4】



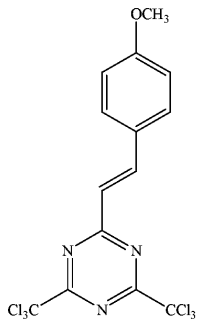
2-(2-(フラン-2-イル)ビニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;

10



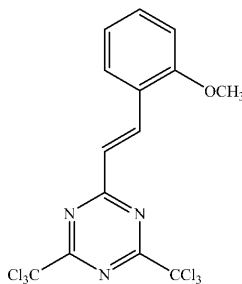
2-(2-(チオフェン-2-イル)ビニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン;

20



2-(4-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン; および

30



2-(2-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

40

からなる群より選択される、上記〔1.1〕に記載の組成物。

〔1.3〕

ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-ブチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(BuNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)-(2-オキソベンジリデン)ルテニウム(VI)ヨウ化物、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX)の混合物;

ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-ヘキシルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(HexylNB)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリ

50

ジン - 2 - イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2 - オキソベンジリデン) ルテニウム (VI) ヨウ化物、1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5 - デシルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン (DecylNB)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5 - フェネチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン (PENB)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

5 - フェネチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン (PENB)、5 - (2 - ( [1, 1' - ビフェニル] - 2 - イルオキシ) エチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン (NBEO - 2 - PhPh)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデセン (TD)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデカジエン (TDD)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

テトラシクロドデセン (TD)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ( ( (2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ) メチル) フェノキシ) ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物；

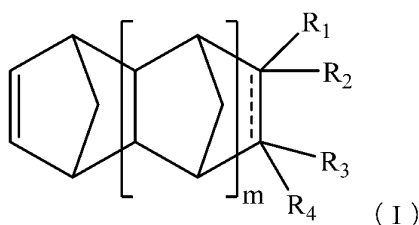
ジシクロペンタジエン (DCPD)、5 - デシルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン (DecylNB)、1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) - (2 - オキソベンジリデン) - ルテニウム (VI) ヨウ化物、および 2 - (4 - メトキシステリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンの混合物、  
からなる群より選択される、上記 [1] に記載の組成物。

[14]

3Dオブジェクトを形成するキットであって、

a) 式 (I) の 1 種以上の単量体；

【化 3 2】



10

20

30

40

50

(ここで、

$m$ は0、1、または2の整数であり、

【化33】

-----

は単一結合(単結合)または二重結合であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_{16}$ )アルキル、( $C_2 - C_{16}$ )アルケニル、パーフルオロ( $C_1 - C_{12}$ )アルキル、( $C_3 - C_{12}$ )シクロアルキル、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルキル、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルケニル( $C_1 - C_{12}$ )アルキル、( $C_7 - C_{14}$ )トリシクロアルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_{16}$ )アルコキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、ヒドロキシ( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{14}$ )アリール、( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_6$ )アルキル、パーフルオロ( $C_6 - C_{14}$ )アリール、パーフルオロ( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_3$ )アルキル、( $C_6 - C_{14}$ )アリールオキシ、( $C_6 - C_{14}$ )アリール( $C_1 - C_6$ )アルコキシ、トリ( $C_1 - C_6$ )アルコキシシリル、および下記の式(A)の基からなる群より選択され、

$-Z-Aryl$  (A)

ここで、

$Z$ は、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>、 $O(CR_5R_6)$ <sub>a</sub>、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub> $O$ 、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>- $O$ -( $CR_5R_6$ )<sub>b</sub>、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>- $O$ -( $SiR_5R_6$ )<sub>b</sub>、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>-( $CO$ ) $O$ -( $CR_5R_6$ )<sub>b</sub>、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>- $O$ -( $CO$ )-( $CR_5R_6$ )<sub>b</sub>、( $CR_5R_6$ )<sub>a</sub>-( $CO$ )-( $CR_5R_6$ )<sub>b</sub>からなる群より選択される結合または基であり、 $a$ および $b$ は、同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、1~12の整数であり、

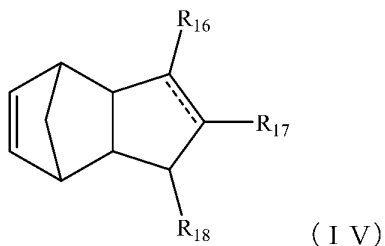
$R_5$ および $R_6$ は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキルオキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

$Aryl$ は、フェニル、またはメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の( $C_3 - C_6$ )アルキルオキシ、( $C_2 - C_6$ )アシル、( $C_2 - C_6$ )アシルオキシ、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択される1つ以上の基で置換されたフェニルであり；あるいは

$R_1$ または $R_2$ のうちの1つが、 $R_3$ または $R_4$ のうちの1つとともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する( $C_5 - C_9$ )シクロアルキルまたは( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルキル環を形成する)；

b)任意に含まれる式(IV)の1種以上の単量体；

【化34】



(ここで、

【化35】

-----

10

20

30

40

50

は単一結合（単結合）または二重結合であり、

$R_{16}$  および  $R_{17}$  は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_6$ ）アルキル、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_6$ ）アルキルオキシ、アセトキシ、（ $C_2 - C_6$ ）アシル、フェニル、およびフェノキシからなる群より選択され、

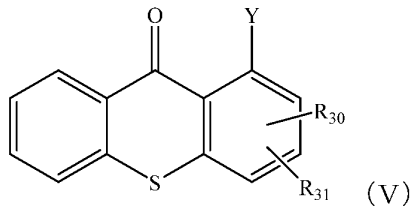
$R_{16}$  は  $R_{17}$  とともに炭素原子に付着して、1つ以上の二重結合を任意に含有する（ $C_5 - C_9$ ）シクロアルキルまたは（ $C_6 - C_{12}$ ）ビシクロアルキル環を形成し、

$R_{18}$  は水素、ハロゲン、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_{16}$ ）アルキル、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール（ $C_1 - C_6$ ）アルキル、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_{16}$ ）アルコキシ、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリールオキシ、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシ、 $-O(CO)R_{19}$  および  $-O(CO)OR_{19}$  であり、ここで、 $R_{19}$  はメチル、エチル、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_{16}$ ）アルキル、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリールおよび（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール（ $C_1 - C_6$ ）アルキルである）；

c) ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選択される金属を含む潜在オルガノ遷移金属触媒；

d) 式（V）の化合物；

【化36】



（ここで、

$Y$  はハロゲンであり、

$R_{30}$  および  $R_{31}$  は、同一であるかまたは異なっており、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、直鎖もしくは分岐の（ $C_3 - C_{12}$ ）アルキル、（ $C_3 - C_{12}$ ）シクロアルキル、（ $C_6 - C_{12}$ ）ビシクロアルキル、（ $C_7 - C_{14}$ ）トリシクロアルキル、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール（ $C_1 - C_3$ ）アルキル、（ $C_1 - C_{12}$ ）アルコキシ、（ $C_3 - C_{12}$ ）シクロアルコキシ、（ $C_6 - C_{12}$ ）ビシクロアルコキシ、（ $C_7 - C_{14}$ ）トリシクロアルコキシ、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリールオキシ（ $C_1 - C_3$ ）アルキル、および（ $C_6 - C_{10}$ ）-アリールオキシからなる群より選択される）を含む、キット。

〔15〕

10

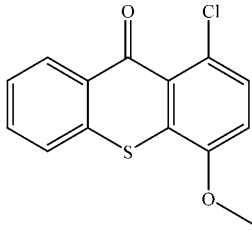
20

30

40

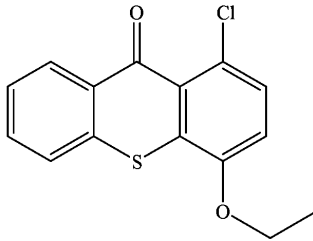
50

## 【化 3 7 - 1】

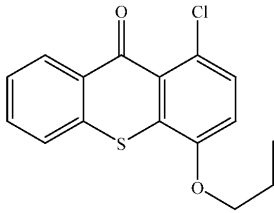


1-クロロ-4-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

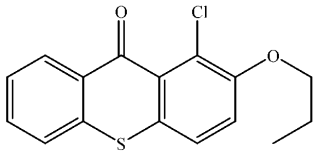


1-クロロ-4-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



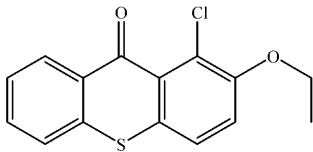
1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (Lambson社、製品名CPTXで市販されている)；

20

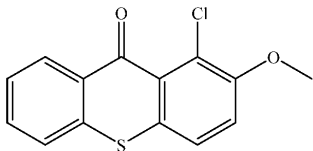


1-クロロ-2-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

30



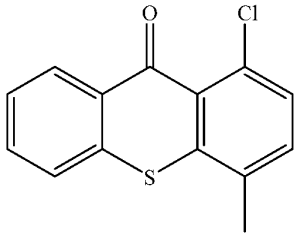
1-クロロ-2-エトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；



1-クロロ-2-メトキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；

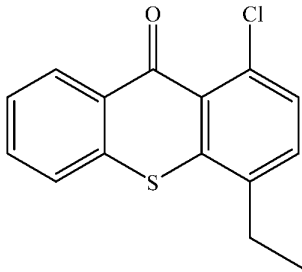
40

## 【化 3 7 - 2】



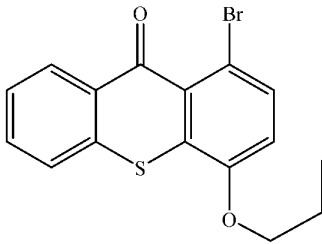
1-クロロ-4-メチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

10

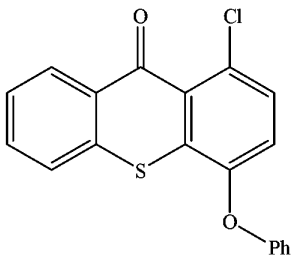


1-クロロ-4-エチル-9H-チオキサンテン-9-オン；

20



1-ブロモ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン；および



1-クロロ-4-フェノキシ-9H-チオキサンテン-9-オン

30

からなる群より選択される式 (V) の化合物を含む、上記〔14〕に記載のキット。

〔16〕

互いに異なる式 (I) の単量体を少なくとも2種含有し、1種の単量体が別の単量体に完全に溶解可能であり、前記組成物は、395 nmの放射線で十分な時間露光されたときに、3Dオブジェクトを形成する、上記〔14〕に記載のキット。

40

〔17〕

テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジリデン)-2-(((2,6-ジイソプロピルフェニル-イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサンテン-9-オン (CPTX) の混合物を含む、上記〔14〕に記載のキット。

〔18〕

ジシクロペンタジエン (DCPD)、テトラシクロドデセン (TD)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)-(2-オキソベンジ

50

リデン) - 2 - ((2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物を含む、上記〔14〕に記載のキット。

〔19〕

ジシクロペンタジエン (DCPD)、5 - デシルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト - 2 - エン (DecylNB)、1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミダゾリジン - 2 - イリデン) - (2 - オキソベンジリデン) - 2 - ((2, 6 - ジイソプロピルフェニル - イミノ)メチル)フェノキシ)ルテニウム、および 1 - クロロ - 4 - プロポキシ - 9 H - チオキサンテン - 9 - オン (CPTX) の混合物を含む、上記〔14〕に記載のキット。

10

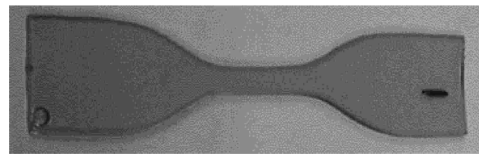
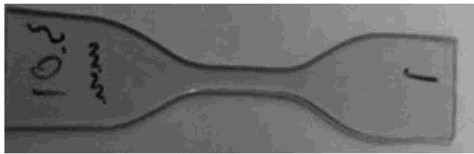
〔20〕

上記〔1〕に記載の組成物を含む 3 D オブジェクト。

【図面】

【図 1 A】

【図 1 B】



20

【図 1 C】



30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/831,250

(32)優先日 平成31年4月9日(2019.4.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 バーチョク, マシュー エル.

アメリカ合衆国 オハイオ州 44141, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9921

(72)発明者 チャン, ウェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44141, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9921

(72)発明者 ローズ, ラリー エフ.

アメリカ合衆国 オハイオ州 44141, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9921

審査官 藤原 研司

(56)参考文献 特表2017-537178(JP, A)

特表2013-541191(JP, A)

特開2010-260916(JP, A)

特許第5332883(JP, B2)

国際公開第2005/000579(WO, A1)

米国特許出願公開第2006/0154099(US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B33Y

C08G

CAplus/REGISTRY(STN)