

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7701780号  
(P7701780)

(45)発行日 令和7年7月2日(2025.7.2)

(24)登録日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 290/14 (2006.01)

C 0 8 F 290/14

B 2 9 C 64/106(2017.01)

B 2 9 C 64/106

B 2 9 C 64/314(2017.01)

B 2 9 C 64/314

C 0 8 G 75/045(2016.01)

C 0 8 G 75/045

請求項の数 12 (全56頁)

(21)出願番号	特願2019-519373(P2019-519373)	(73)特許権者	509113977
(86)(22)出願日	平成29年10月30日(2017.10.30)		ストラタシス，インコーポレイテッド
(65)公表番号	特表2019-535845(P2019-535845 A)		アメリカ合衆国 5 5 3 4 4 ミネソタ州
(43)公表日	令和1年12月12日(2019.12.12)		エデン プレーリー コマース ウェイ 7
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/077779	(74)代理人	6 6 5
(87)国際公開番号	WO2018/078159		100107456
(87)国際公開日	平成30年5月3日(2018.5.3)		弁理士 池田 成人
審査請求日	令和2年8月27日(2020.8.27)	(74)代理人	100162352
審判番号	不服2023-5149(P2023-5149/J1)		弁理士 酒巻 順一郎
審判請求日	令和5年3月30日(2023.3.30)	(74)代理人	100123995
(31)優先権主張番号	16196338.4		弁理士 野田 雅一
(32)優先日	平成28年10月28日(2016.10.28)	(72)発明者	スティーマン， パウルス アントニウス
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		マリア
	最終頁に続く		オランダ， 6 1 0 0 エーエー エヒト，
			ビー．オー． ボックス 4
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性組成物及びそれからの三次元物体の形成

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層造形プロセスを介して三次元物体を形成するための組成物であって：

- a . 第 1 網目形成性成分であって：
- i . ビスフェノール A、F、若しくは S 型ポリエポキシド、又は水素化ビスフェノール A、F、若しくは S 型ポリエポキシドを含む主鎖を含み、数平均で少なくとも 2 個の重合性基を有する第 1 オリゴマーであって、前記重合性基は、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含み、前記第 1 オリゴマーの数平均分子量は 1 2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / m o l であり、T g は、2 5 以上である、第 1 オリゴマーを、前記第 1 網目形成性成分の総重量を基準として 1 9 . 9 5 ~ 8 0 重量%と；
- i i . 前記第 1 オリゴマーの前記重合性基と（共）重合可能な重合性基を数平均で 0 . 9 5 ~ 1 . 1 個有する 1 種又は複数種の第 1 網目モノマーであって、前記 1 種又は複数種の第 1 網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、T g が 2 5 以上である、1 種又は複数種の第 1 網目モノマーを、前記網目形成性成分の総重量を基準として 1 9 . 9 5 ~ 8 0 重量%と；
- i i i . 前記第 1 オリゴマー及び前記第 1 網目モノマーの重合を開始させることができる 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤を、前記第 1 網目形成性成分の総重量を基準として 0 . 0 5 ~ 5 重量%と；
- i v . 任意選択的に、前記第 1 オリゴマー又は前記 1 種若しくは複数種の第 1 網目

モノマーの前記重合性基と（共）重合可能な重合性基を数平均で２個以上有する、１種又は複数種の更なる第１網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを、１５重量％までと；  
 からなる、第１網目形成性成分を、前記組成物の総重量を基準として３０～１００重量％と；

ｂ．任意選択的に、前記第１オリゴマーの前記重合性基と（共）重合しない重合性基を含む１種又は複数種の第２網目化合物と、前記１種又は複数種の第２網目化合物の重合を開始させるための第２網目開始剤と、を含む第２網目形成性成分と；

ｃ．任意選択的に、前記第１オリゴマーの前記重合性基と（共）重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーと；

を含み、

前記重合性基は末端基を含み、

前記１種又は複数種の第１網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、Ｔｇが６０以上である、組成物。

#### 【請求項２】

前記第１網目開始剤は、光開始剤を含む、請求項１に記載の組成物。

#### 【請求項３】

前記組成物の前記重合性基全体の９０％以上を重合させることにより形成されるフィルムは、１５０で測定される引張弾性率が３～５０ＭＰａであり、Ｔｇが４０以上である、請求項１又は２に記載の組成物。

#### 【請求項４】

前記重合性基は末端基からなる、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項５】

前記第１オリゴマーは、数平均で２～３個の末端基を有し、前記組成物中の前記第１オリゴマーの量、数平均分子量、及び末端基の数平均は、次式：

#### 【数１】

$$X \text{ MPa} \leq 3 * R * T * \left[ (3 - f) * \left( \frac{\rho * W_{\text{oligomer}}}{M_{\text{oligomer}}} \right) + (f - 2) * 3 * \left( \frac{\rho * W_{\text{oligomer}}}{M_{\text{oligomer}}} \right) \right] \leq Y \text{ MPa}$$

（式中、Ｒは、気体定数８．３１４ｃｍ<sup>３</sup>ＭＰａＫ<sup>-１</sup>ｍｏｌ<sup>-１</sup>であり、Ｔは、４２３．１５Ｋであり、ｆは、前記第１オリゴマーの末端基の数平均であり、 $\rho$ は、前記第１オリゴマーの密度（ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>）であり、 $M_{\text{oligomer}}$ は、前記第１オリゴマーの数平均分子量（ｇ／ｍｏｌ）であり、 $w_{\text{oligomer}}$ は、前記第１網目形成性成分中の前記第１オリゴマーの重量分率であり、Ｘは３であり、Ｙは５０である）を満たす、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項６】

前記第１オリゴマーの前記主鎖の少なくとも５０ｍｏｌ％は、ビスフェノールＡ、Ｆ、若しくはＳ型ポリエポキシド、又は水素化ビスフェノールＡ、Ｆ、若しくはＳ型ポリエポキシドを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項７】

前記第１オリゴマーは、数平均で２～３個の末端基を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項８】

前記第１オリゴマーは、数平均分子量が１２００～８０００ｇ／ｍｏｌである、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項９】

前記１種又は複数種の第１網目モノマーは、分子量が３００ｇ／ｍｏｌ以下である、請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物。

#### 【請求項１０】

前記１種又は複数種の第１網目モノマーは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アク

10

20

30

40

50

リル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、又は(メタ)アクリル酸イソブチルを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物を重合することにより形成される物品であって、前記組成物中の前記重合性基全体の 9 0 % 以上を重合することにより形成されるフィルム、ASTM D 5 0 2 6 に準拠し、DMTA により求められる、1 5 0 で測定された引張弾性率は、3 M P a ~ 5 0 M P a である、物品。

【請求項 1 2】

三次元物体を形成する方法であって：

a . 請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物の層を形成するステップと、  
b . 所望の形状を形成するために、前記層を電磁放射により硬化させるステップと、  
c . 三次元物体を得るために、前記形成ステップ及び前記硬化ステップを複数回繰り返すステップと、  
を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

[ 分野 ]

本発明は、熱硬化性組成物及び積層造形技法により三次元物体を製造するための方法及びそれから製造される物品に関する。

【0 0 0 2】

[ 背景 ]

三次元印刷としても知られる積層造形は、コンピュータデータをもとに三次元物体を構築するための技法であり、最終的な三次元物体が製造されるまで 1 回につき一部分ずつ物体を堆積させていくものである。付加技法は、最終的な三次元物体よりも多量の材料から材料の一部を取り除くことにより三次元物体を製造する切削等の除去技法と対比することができる。

【0 0 0 3】

積層造形プロセスには様々な種類の材料が使用される。一般に、例えば、熱溶解積層 ( F F F ) プロセス及び粉末焼結積層造形 ( S L S ) プロセスには熱可塑性材料が使用され、一方、例えば、槽を用いるプロセス ( v a t   b a s e d   p r o c e s s ) 及び液体材料の噴射を含むプロセスには熱硬化性材料が使用される。

【0 0 0 4】

一般に、熱硬化性材料の高速硬化を促進するために電磁放射が利用される。電磁放射は、U V 光、可視光、又は赤外光とすることができ、例えば、レーザー、ランプ、又は L E D により印加することができる。電磁放射は、選択的に、例えば、デジタル・マイクロミラー・デバイス ( D M D ) 若しくはマスクを利用して特定のパターンをレーザーで描画するか、又は非選択的に、例えば、ランプを表面全体の上方を通過させることにより印加することができる。熱硬化性組成物から形成された三次元物体に所望の性質を付与するためには、新しく形成された三次元物体に更に温度又は光を印加することによる後処理が必要となる場合がある。

【0 0 0 5】

積層造形用熱硬化性材料は、最終物品の機械的性質を改善するために様々な進化を遂げてきた。例えば、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 3 0 4 0 8 8 号明細書には、カチオン重合性成分及び耐衝撃性改良剤 ( これにより、完全硬化後に、高い衝撃強さ及び / 又は高い耐亀裂伝播性を示す高い引張弾性率及び高い靱性を有する材料が得られる ) を含む放射硬化型樹脂組成物が記載されている。

【0 0 0 6】

米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 0 4 5 0 0 号明細書には、硬化物が、弾性率、衝撃強さ、荷重たわみ温度、及び吸水性の望ましい組合せを有する放射硬化型樹脂が記載され

10

20

30

40

50

ている。この放射硬化型樹脂は、エポキシ官能性成分、オキセタン成分、(メタ)アクリレート成分、耐衝撃性改良剤、光ラジカル開始剤、及び光カチオン開始剤の組合せを含む。

【0007】

近年、積層造形用熱硬化性材料は様々な進化を遂げているが、当該産業においては機械的性質を一層優れたものにすることが要求され続けている。未だ実現していない材料には、例えば、高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)及び高い靱性を兼ね備えた光硬化型材料がある。

【0008】

[概要]

本発明は、i)ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む主鎖と、ii)1分子当たり数平均で少なくとも2個の重合性基と、を含むオリゴマーであって、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含み、オリゴマー(以後、「第1オリゴマー」)を利用するものである。第1オリゴマーは、数平均分子量が800~10,000g/molであり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は40以上である。第1オリゴマーは、積層造形プロセスを介して三次元物体を形成するための組成物等の組成物に利用するか、又は、材料のキットの構成要素を合一することにより組成物が生成する、材料のキットとして利用することができる。

【0009】

一実施形態において、第1オリゴマーは、組成物中に、第1オリゴマーを19.95~80重量%と、数平均で0.95~1.1個の重合性基を有する1種又は複数種の第1網目モノマー(network monomer)を19.95~80重量%と、1種又は複数種の第1網目形成性開始剤を0.05~5重量%と、任意選択的に、数平均で2個以上の重合性基を有する1種又は複数種の他の第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを15重量%以下と、からなる第1網目形成性成分の一部として存在する。第1網目形成性成分の置換基は、第1オリゴマー及び/又は1種若しくは複数種の第1網目モノマーの重合性基と(共)重合可能である。重合可能な組成物の成分が第1網目形成性成分のいずれとも(共)重合することができない場合、この成分は第1網目形成性成分となることはできない。第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーは、第1網目形成性成分の一部ではない。

【0010】

任意選択的な第2網目形成性成分を組成物中に存在させることができる。第2網目形成性成分は、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合しない重合性基を含む1種又は複数種の第2網目化合物と、1種又は複数種の第2網目化合物の重合を開始させるための第2網目開始剤(network initiator)と、を含む。

【0011】

組成物の成分は、別々にして、材料のキットとして提供することもできる。本発明の更なる実施形態を以下に述べる。

【0012】

[詳細な説明]

積層造形プロセスを介して三次元物体を形成するための組成物は、少なくとも第1網目形成性成分を含む。一実施形態において、積層造形プロセスを介して三次元物体を形成するため組成物は、第1網目形成性成分からなる。

【0013】

第1網目形成性成分は、少なくとも第1オリゴマーと、1種又は複数種の第1網目モノマーと、第1網目開始剤と、を含む。一実施形態において、第1網目形成性成分は、少なくとも第1オリゴマーと、1種又は複数種の第1網目モノマーと、第1網目開始剤と、からなる。第1オリゴマーは、1種又は複数種の第1網目モノマーに可溶であることが必要であり、それによって、それらを一緒に混合すると、第1網目形成性成分の部分が透明な液体として存在することが必要である。

## 【0014】

一実施形態において、第1網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、95重量%以上、又は100重量%の量で存在する。一実施形態において、第1網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、100重量%以下、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、又は60重量%以下の量で存在する。

## 【0015】

一実施形態において、第1網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、95重量%以上、又は100重量%の量で存在する。溶媒は、組成物の成分が溶解している非反応性の液体である。通常、溶媒は、組成物の反応性官能基に応じて、低分子量アルコール又は水である。一実施形態において、第1網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、100重量%以下、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、又は60重量%以下の量で存在する。

## 【0016】

一実施形態において、第1網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量及び重合性基を含まない成分（例えば、非反応性粒子状フィラー）（存在する場合）の重量を除く組成物の重量を基準として、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、95重量%以上、又は100重量%の量で存在する。一実施形態において、第1網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）及び重合性基を含まない成分（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、100重量%以下、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、又は60重量%以下の量で存在する。

## 【0017】

任意選択的に、組成物は、第1オリゴマー又は1種若しくは複数種の第1網目モノマーの重合性基と（共）重合可能な、数平均で2個以上の重合性基を有する1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを更に含む。

## 【0018】

任意選択的に、組成物は、第1網目形成性成分と（共）重合しない1種又は複数種の第2網目化合物と、1種又は複数種の第2網目化合物の重合を開始させるための第2網目開始剤と、を含む第2網目形成性成分を更に含む。例えば、第1網目形成性成分はラジカル重合により重合可能なものとすることができ、第2網目形成性成分はカチオン重合により重合可能なものとすることができる。

## 【0019】

本願出願の目的における（共）重合する基又は（共）重合しない基の非限定的な一覧を以下に定義する。アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基は、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基と（共）重合し、例えば、ヒドロキシル基、エポキシ基、及びオキセタン基とは（共）重合しない。ヒドロキシル基、エポキシ基、及びオキセタン基は、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、及びビニルエーテル基と（共）重合し、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基とは（共）重合しない。ビニルエーテル基は、アクリレート基、メタクリレート基、エポキシ基、オキセタン基、ヒドロキシル基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基と（共）重合する。

## 【0020】

したがって、第1オリゴマーが、1分子当たり数平均で少なくとも2個のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレ

10

20

30

40

50

ート基を含む場合、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む。第1オリゴマーが1分子当たり数平均で少なくとも2個のビニルエーテル基を含む場合、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む。

10

#### 【0021】

一実施形態において、第1オリゴマーは、複数の異なる種類の重合性基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、メタクリレート基及びアクリレート基の組合せを含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、ラジカル重合性基及びカチオン性重合性基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、i) アクリレート、メタクリレート、イタコネート、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートから選択される少なくとも1種の重合性基と、ii) ヒドロキシル、エポキシ、又はオキシタンから選択される少なくとも1種の重合性基と、を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、カチオン重合性基を含まない。第1オリゴマーが、i) アクリレート、メタクリレート、イタコネート、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートから選択される少なくとも1種の重合性基と、ii) ヒドロキシル、エポキシ、又はオキシタンから選択される少なくとも1種の重合性基と、を含む場合、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、i) 少なくとも1個のアクリレート基又はメタクリレート基と、ii) 少なくとも1個のエポキシ基と、を含む。

20

30

#### 【0022】

本願出願全体を通して、重合性基を「エポキシ」又は「エポキシ基」と称する場合、これは、これらに限定されるものではないが、エポキシ基、オキシラン基、オキシラニル基、グリシジル基、又は脂環式エポキシ基を包含することを意図している。

#### 【0023】

更なる任意選択的な成分は、第1網目形成性成分と(共)重合可能であってもなくてもよい粒子状フィラーである。

#### 【0024】

##### [第1オリゴマー成分]

三次元物体を形成するための組成物は、第1オリゴマーを含む。第1オリゴマーは、主鎖と、1分子当たり数平均で少なくとも2個の重合性基と、を含む。主鎖は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む。一実施形態において、主鎖は、ビスフェノールA型又は水素化ビスフェノールA型ポリエポキシドを含む。一実施形態において、主鎖は、ビスフェノールA型ポリカーボネートを含む。一実施形態において、主鎖は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドのうちの2種以上の混合物を含む。一実施形態において、主鎖は芳香族ポリカーボネートを含む。一実施形態において、主鎖は芳香族ポリイミドを含む。

40

50

## 【 0 0 2 5 】

一実施形態において、第 1 オリゴマーの  $T_g$  は、少なくとも 40 、少なくとも 45 、少なくとも 50 、少なくとも 55 、少なくとも 60 、少なくとも 65 、又は少なくとも 70 である。一実施形態において、第 1 オリゴマーの  $T_g$  は、150 以下、125 以下、又は 120 以下である。

## 【 0 0 2 6 】

一実施形態において、主鎖は、ポリオールから形成された単位を更に含む。ポリオールは 2 個以上のヒドロキシル基を有するアルコールである。一実施形態において、ポリオールは、ポリアルキレンポリオール又はポリアルキレンオキシドポリオールを含む。一実施形態において、ポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキシド (PTMO) ポリオール、ランダム若しくはブロックポリプロピレンオキシド - ポリエチレンオキシドコポリマーポリオール、ランダム若しくはブロックポリテトラメチレンオキシド - ポリエチレンオキシドコポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール、ヒドロキシル末端を有するシリコン、ヒドロキシアルキル末端を有するシリコン、ランダム若しくはブロックシリコン - ポリエチレンオキシドコポリマーポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブチレンポリオール、ポリブチレンオキシドポリオール、又はこれらの混合物を含む。

## 【 0 0 2 7 】

一実施形態において、ポリオールは、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレン (octamethylene) グリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、水素化ビスフェノール A、エトキシ化ビスフェノール A、プロポキシ化ビスフェノール A、グリセロール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパン、ペンタン - 1, 2, 3 - トリオール、プロパン - 1, 1, 1 - トリオール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 1 - シクロヘキサジメチロール、シクロヘキサン - 1, 2, 4 - トリオール、シクロプロパン - 1, 2, 3 - トリオール、ベンゼントリオール、ペンタン - 1, 1, 5, 5 - テトラオール、ヘキサン - 1, 2, 5, 6 - テトラオール、1, 2, 4, 5 - テトラヒドロキシベンゼン、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラオール、[1, 1' - ビフェニル] - 3, 3', 5, 5' - テトラオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、フェニルジエタノールアミン、又はこれらの混合物を含む。

## 【 0 0 2 8 】

一実施形態において、第 1 オリゴマーは、多価酸及びポリオールの反応生成物を更に含む。一実施形態において、多価酸は、脂肪族多価酸又は芳香族多価酸である。一実施形態において、多価酸は、一般式  $\text{HOOC} - \text{Z} - \text{COOH}$  (式中、Z は少なくとも 2 個の炭素原子を含む脂肪族化合物である) で表されるジカルボン酸を含む。この種のジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オクタデカン二酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ブラシル酸、ドデカン二酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、6 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - オキシビス安息香酸、3, 6 - ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレントラヒドロフタル酸、エンドメチレントラヒドロフタル酸、デカンジカルボン酸、コハク酸、及びトリメリット酸が挙げられる。一実施形態において、更なる多価酸は、フタル酸、イソフタル酸、又はテレフタル酸を含む。

## 【 0 0 2 9 】

一実施形態において、第 1 オリゴマーの主鎖の少なくとも 20 mol %、少なくとも 30 mol %、少なくとも 40 mol %、少なくとも 50 mol %、少なくとも 60 mol

10

20

30

40

50

%、少なくとも70mol%、少なくとも75mol%、少なくとも80mol%、少なくとも85mol%、少なくとも90mol%、少なくとも95mol%、少なくとも98mol%、又は100mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む。一実施形態において、第1オリゴマーの主鎖の最大100mol%、最大98mol%、最大95mol%、最大90mol%、最大80mol%、最大70mol%、又は最大60mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む。

#### 【0030】

第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含有する重合性基を含む。一実施形態において、重合性基は、アクリレート又はメタクリレートを含有する。一実施形態において、重合性基はメタクリレートを含有する。重合性基は、例えば、ポリマー上のOH基をジイソシアネート又はより高級なイソシアネートと反応させ、次いで所望の重合性基を含むヒドロキシル官能性モノマーをポリマー上のイソシアネート基と反応させることにより形成することができる。例えば、ヒドロキシル官能性モノマーは、メタクリル酸ヒドロキシエチルとすることができる。

#### 【0031】

一実施形態において、重合性基は末端基を含む。末端基はポリマーの末端に存在する基である。一実施形態において、重合性基は末端基であり、第1オリゴマー中に末端基ではない重合性基は存在しない。

#### 【0032】

一実施形態において、第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で2.0個、少なくとも2.1個、少なくとも2.2個、少なくとも2.3個、少なくとも2.4個、少なくとも2.5個、少なくとも2.6個、又は少なくとも2.7個の重合性基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で最大10個、最大9個、最大8個、最大7個、最大6個、最大5個、最大4.5個、最大4個、最大3.5個、又は最大3個の重合性基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、2.3～3個の重合性基を含む。一般に、第1オリゴマーの官能基数が増加すると、組成物中の第1オリゴマーの量は低下する可能性がある。

#### 【0033】

一実施形態において、第1オリゴマーの数平均分子量は、少なくとも800g/mol、少なくとも900g/mol、少なくとも1000g/mol、少なくとも1100g/mol、少なくとも1200g/mol、少なくとも1300g/mol、少なくとも1400g/mol、又は少なくとも1500g/molである。一実施形態において、第1オリゴマーの数平均分子量は、最大10,000g/mol、最大9,000g/mol、最大8,000g/mol、最大7000g/mol、最大6,000g/mol、最大5,000g/mol、最大4,000g/mol、又は最大3,000g/molである。

#### 【0034】

一実施形態において、第1オリゴマーは、数平均で2～3個の重合性基を有し、組成物中の第1オリゴマーの量、数平均分子量、及び重合性基の数平均は、硬化後の網目の網目密度を調整するように、次式：

#### 【数1】

$$X \text{ MPa} \leq 3 * R * T * \left[ (3 - f) * \left( \frac{\rho * W_{\text{oligomer}}}{M_{\text{oligomer}}} \right) + (f - 2) * 3 * \left( \frac{\rho * W_{\text{oligomer}}}{M_{\text{oligomer}}} \right) \right] \leq Y \text{ MPa}$$

(式中、Rは、気体定数8.314cm<sup>3</sup>MPaK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>であり、Tは、423.

10

20

30

40

50



15 Kであり、 $f$  は、第1オリゴマーの重合性基の数平均であり、 $\rho$  は、第1オリゴマーの密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) であり、 $M_{\text{oligomer}}$  は、第1オリゴマーの数平均分子量 ( $\text{g}/\text{mol}$ ) であり、 $w_{\text{oligomer}}$  は、第1網目形成性成分中の第1オリゴマーの重量分率である) を満たす。一実施形態において、 $X$  は、3、5、7、10、15、又は20である。一実施形態において、 $Y$  は、50、45、又は40である。一実施形態において、第1オリゴマーは数平均で2～3個の末端基を有し、組成物中の第1オリゴマーの量、数平均分子量、及び末端基の数平均は上式を満たし、 $f$  は、第1オリゴマーの末端基の数平均である。

#### 【0035】

異なる官能基数を有する第1オリゴマーをブレンドすることにより、第1オリゴマーに1分子当たり数平均で2～3個の重合性基を付与することも可能である。例えば、1分子当たり数平均で2.3個の重合性基を有する第1オリゴマーを70mol%及び1分子当たり数平均で4.0個の重合性基を有する第1オリゴマーを30mol%を用いることにより、1分子当たり数平均で2.8個の重合性基を有する第1オリゴマーとなることが考えられる。この例において、上式の $f$  は2.8となり、 $M_{\text{oligomer}}$  は、各第1オリゴマーのmol%に基づき求められる。

10

#### 【0036】

一実施形態において、第1オリゴマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、第1オリゴマーは、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

20

#### 【0037】

一実施形態において、第1オリゴマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、第1オリゴマー、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

30

#### 【0038】

一実施形態において、第1オリゴマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、第1オリゴマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

40

#### 【0039】

一実施形態において、第1オリゴマーは非晶質である。一実施形態において、第1オリゴマーは、非晶質第1オリゴマー及び半結晶性第1オリゴマーのブレンド物を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、非晶質第1オリゴマー、半結晶性第1オリゴマー、及び結晶性第1オリゴマーのブレンド物を含む。

#### 【0040】

[第1網目モノマー及び第1網目開始剤]

積層造形プロセスを介して三次元物体を形成するための組成物は、第1オリゴマーに加

50

えて、1種又は複数種の第1網目モノマー及び第1網目開始剤を含む。第1オリゴマーの重合性基に応じて、第1網目モノマー及び任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、ラジカル重合可能な化合物であってもよいし、或いは、カチオン重合可能な化合物であってもよく、第1網目開始剤は、ラジカル開始剤であってもよいし、或いは、カチオン開始剤であってもよい。一実施形態において、第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマー及び任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、ラジカル重合可能な化合物であり、第1網目開始剤は、ラジカル開始剤である。

**【0041】**

一実施形態において、第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で少なくとも2個のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、アリルエーテル基、又はフマレート基を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で少なくとも2個のビニルエーテル基を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む。

**【0042】**

第1網目モノマーの重合性基は、第1オリゴマーの重合性基と（共）重合することができる。第1網目モノマーは、数平均で0.95～1.1個の重合性基を有する。一実施形態において、第1網目モノマーは、数平均で0.95個以上の重合性基、0.97個以上の重合性基、又は0.99個以上の重合性基を有する。一実施形態において、第1網目モノマーは、数平均で1.1個以下の重合性基、1.08個以下の重合性基、1.06個以下の重合性基、1.04個以下の重合性基、又は1.02個以下の重合性基を有する。一実施形態において、第1網目モノマーは、数平均で1.0個の重合性基を有する。

**【0043】**

1種又は複数種の第1網目モノマーから形成された直鎖状ポリマーのT<sub>g</sub>は40以上である。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーから形成された直鎖状ポリマーのT<sub>g</sub>は、50以上、60以上、65以上、70以上、75以上、80以上、85以上、90以上、95以上、又は100以上である。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーから形成された直鎖状ポリマーのT<sub>g</sub>は、150以下、130以下、125以下、又は120以下である。異なる分子式を有する複数種の第1網目モノマーを1種又は複数種の第1網目モノマー中に存在させることも可能であり、その一部のT<sub>g</sub>は主張する量よりも高く、一部のT<sub>g</sub>は主張する量よりも低い。直鎖状ポリマーは、第1網目モノマーを全て合わせたものから形成され、T<sub>g</sub>が主張した範囲内にあるか否かを決定するために、直鎖状ポリマーのT<sub>g</sub>が測定される。

**【0044】**

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーの分子量は、800g/mol以下、700g/mol以下、600g/mol以下、500g/mol以下、400g/mol以下、350g/mol以下、300g/mol以下、250g/mol以下、又は200g/mol以下である。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、分子量が100g/mol以上又は150g/mol以上である。

**【0045】**

一実施形態において、第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマーは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸イソブチル、アクリロイルモルホリン、イタコン酸ジメチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、又はN-メチル-N-アセトアミドを含む。一実施形態において、第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマーは、シクロヘキシルビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルフェニルエーテル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、又はフマル酸ジエチルを含む。

#### 【0046】

一実施形態において、第1オリゴマーは、ヒドロキシ、エポキシ、オキセタン、又はビニルエーテルを含む重合性基を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、シクロヘキセンオキシド、tert-ブチルグリシジルエーテル、4-クロロフェニルグリシジルエーテル、シクロペンテンオキシド、exo-2,3-エポキシノルボルナン、1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、N-(2,3-エポキシプロピル)フタルイミド、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド、フルフリルグリシジルエーテル、4-メトキシフェニルグリシジルエーテル、2-メチルフェニルグリシジルエーテル、イソホロンオキシド、-ピネンオキシド、cis-スチルベンオキシド、スチレンオキシド、メチル、メチル7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボキシレート、2-エチルヘキシル7-オキサビシクロ(4.1.0)ヘプタン-3-カルボキシレートカルボキシレート、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(3-ヒドロキシプロピル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(4-ヒドロキシブチル)オキシメチルオキセタン、シクロヘキシルビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、又はフェニルビニルエーテルを含む。

#### 【0047】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

#### 【0048】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で

10

20

30

40

50

存在する。

【 0 0 4 9 】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

10

【 0 0 5 0 】

第1網目開始剤は、第1オリゴマーと、1種又は複数種の第1網目モノマーと、任意選択的に、1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーと、任意選択的に、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーと、の重合を開始させる役割を果たす。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、光開始剤又は熱開始剤を含む。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、UV光、可視光、又はUV光及び可視光の両方に反応して重合を開始させる光開始剤を含む。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、300~470nmの波長で重合を開始させる光開始剤を含む。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、300~395nmの波長で重合を開始させる光開始剤を含む。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、光開始剤及び熱開始剤を含む。

20

【 0 0 5 1 】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、熱開始剤を含む。熱開始剤は、組成物から形成された物品を熱的に後処理する際に、組成物を更に硬化させるために使用することができる。

【 0 0 5 2 】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、組成物の総重量を基準として、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.3重量%、少なくとも0.4重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1.0重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも2.5重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在する。

30

【 0 0 5 3 】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.3重量%、少なくとも0.4重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1.0重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも2.5重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在する。

40

【 0 0 5 4 】

一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、第1網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.3重量%、少なくとも0.4重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1.0重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも2.5重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第1網目開始剤は、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%

50

の量で存在する。

【 0 0 5 5 】

[ 更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマー ]

任意選択的に、本発明の組成物は、第 1 オリゴマー又は 1 種若しくは複数種の第 1 網目モノマーの重合性基と（共）重合可能な重合性基を数平均で 2 個以上有する、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを含む。

【 0 0 5 6 】

一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、組成物の総重量を基準として、最大 1 5 重量%、最大 1 2 重量%、最大 1 0 重量%、最大 8 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、最大 4 重量%、最大 3 重量%、又は最大 2 重量%の量で存在する。一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも 0 . 5 重量%、少なくとも 1 重量%、少なくとも 1 . 5 重量%、少なくとも 2 重量%、少なくとも 2 . 5 重量%、少なくとも 4 重量%、又は少なくとも 5 重量%の量で存在する。

10

【 0 0 5 7 】

一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、最大 1 5 重量%、最大 1 2 重量%、最大 1 0 重量%、最大 8 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、最大 4 重量%、最大 3 重量%、又は最大 2 重量%の量で存在する。一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも 0 . 5 重量%、少なくとも 1 重量%、少なくとも 1 . 5 重量%、少なくとも 2 重量%、少なくとも 2 . 5 重量%、少なくとも 4 重量%、又は少なくとも 5 重量%の量で存在する。

20

【 0 0 5 8 】

一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、第 1 網目形成性成分の総重量を基準として、最大 1 5 重量%、最大 1 2 重量%、最大 1 0 重量%、最大 8 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、最大 4 重量%、最大 3 重量%、又は最大 2 重量%の量で存在する。一実施形態において、1 種又は複数種の更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、第 1 網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも 0 . 5 重量%、少なくとも 1 重量%、少なくとも 1 . 5 重量%、少なくとも 2 重量%、少なくとも 2 . 5 重量%、少なくとも 4 重量%、又は少なくとも 5 重量%の量で存在する。

30

【 0 0 5 9 】

[ 任意選択的な第 2 網目形成性成分 ]

任意選択的に、本発明の組成物は、第 2 網目形成性成分を含む。第 2 網目形成性成分は、第 1 オリゴマーの重合性基と（共）重合しない重合性基を含む 1 種又は複数種の第 2 網目化合物と、1 種又は複数種の第 2 網目化合物の重合を開始させるための第 2 網目開始剤と、を含む。一実施形態において、第 1 オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、又はイタコネートを含む重合性基を含み、1 種又は複数種の第 2 網目化合物は、エポキシ、オキセタン、又はヒドロキシルを含む重合性基を含む。

40

【 0 0 6 0 】

一実施形態において、第 2 網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、5 重量%以上、1 0 重量%以上、1 5 重量%以上、2 0 重量%以上、2 5 重量%以上、3 0 重量%以上、3 5 重量%以上、4 0 重量%以上、5 0 重量%以上、6 0 重量%以上、又は 7 0 重量%以上の量で存在する。一実施形態において、第 2 網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、9 0 重量%以下、8 0 重量%以下、7 0 重量%以下、6 0 重量%以下、5 0 重量%以下、4 0 重量%以下、3 0 重量%以下、又は 2 0 重量%以下の量で存在する。一実施形態において、本発明の組成物は、第 2 網目形成性成分を含まない。一実施形態において、本発明の組成物は、第 2 網目形成性成分を実質的に含まない。

【 0 0 6 1 】

50

一実施形態において、第2網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、又は70重量%以上の量で存在する。一実施形態において、第2網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、又は20重量%以下の量で存在する。

【0062】

一実施形態において、第2網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）及び重合性基を含まない成分（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、又は70重量%以上の量で存在する。一実施形態において、第2網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）及び重合性基を含まない成分（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、又は20重量%以下の量で存在する。

10

【0063】

一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

20

【0064】

一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する。

30

【0065】

一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、第2網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、又は少なくとも90重量%の量で存在する。一実施形態において、1種又は複数種の第2網目化合物は、第2網目形成性成分の総重量を基準として、最大99.9重量%、最大99.5重量%、最大99重量%、最大98重量%、最大97重量%、最大96重量%、最大95重量%、最大90重量%、又は最大80重量%の量で存在する。

40

【0066】

一実施形態において、第2網目開始剤は、光開始剤又は熱開始剤を含む。一実施形態において、第2網目開始剤は、UV光、可視光、又はUV光及び可視光の両方に反応して重合を開始させる光開始剤を含む。一実施形態において、第2網目開始剤は、光開始剤及び熱開始剤を含む。

【0067】

一実施形態において、第2網目開始剤は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量

50

を基準として、少なくとも 0.01 重量%、少なくとも 0.05 重量%、少なくとも 0.1 重量%、少なくとも 0.2 重量%、少なくとも 0.3 重量%、少なくとも 0.4 重量%、少なくとも 0.5 重量%、少なくとも 1.0 重量%、少なくとも 1.5 重量%、少なくとも 2 重量%、又は少なくとも 2.5 重量%の量で存在する。一実施形態において、第 2 網目開始剤は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、最大 10 重量%、最大 8 重量%、最大 7 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、又は最大 4 重量%の量で存在する。

#### 【0068】

一実施形態において、第 2 網目開始剤は、第 2 網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも 0.01 重量%、少なくとも 0.05 重量%、少なくとも 0.1 重量%、少なくとも 0.2 重量%、少なくとも 0.3 重量%、少なくとも 0.4 重量%、少なくとも 0.5 重量%、少なくとも 1.0 重量%、少なくとも 1.5 重量%、少なくとも 2 重量%、又は少なくとも 2.5 重量%の量で存在する。一実施形態において、第 2 網目開始剤は、第 2 網目形成性成分の総重量を基準として、最大 10 重量%、最大 8 重量%、最大 7 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、又は最大 4 重量%の量で存在する。

#### 【0069】

重合性基を含む様々な成分を組成物中に存在させることができる。様々なラジカル重合可能な化合物及びカチオン重合可能な化合物を以下に記載する。第 1 オリゴマーの重合性基及び化合物の重合性基の数平均に応じて、これらの化合物を、第 1 網目モノマー、更なる第 1 網目モノマー、オリゴマー、若しくはポリマー、又は重合性基を含む第 2 網目化合物とすることができる。

#### 【0070】

##### [ラジカル重合可能な化合物]

一実施形態において、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分は、少なくとも 1 種のラジカル重合可能な化合物、即ち、フリーラジカルによって重合を開始する成分を含む。ラジカル重合可能な化合物は、モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーであり；これらは、単官能性又は多官能性材料である、即ち、重合をフリーラジカルにより開始することができる 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、100 個、又はそれを超える官能基を有し、それぞれ 1 又は 2 以上のヘテロ原子を含むことができる、脂肪族、芳香族、脂環式、アリール脂肪族、又はこれらの任意の組合せを含むことができる。

#### 【0071】

一実施形態によれば、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分は、少なくとも 1 個の重合可能な（メタ）アクリレート基を含む成分を含む。少なくとも 1 個の重合可能な（メタ）アクリレート基を含む成分の例としては、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸 4 - ブチルシクロヘキシル、アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 t - ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、アクリル酸カプロラクトン付加物（caprolactone acrylate）、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）ア

クリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸 2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル、アセトアセトキシ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ベータ - カルボキシエチル、フタル酸アクリレート(phthalic acid acrylate)、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ブチルカルバミルエチル、n - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、フッ素化(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸 7 - アミノ - 3 , 7 - ジメチルオクチル、アクリル酸 2 - (フェニルチオ)エチル、及びノニルフェノールアクリレート等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが挙げられる。

#### 【0072】

1 個を超える(メタ)アクリレート基を含む成分の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジ(メタ)アクリレート、[ 2 - [ 1 , 1 - ジメチル - 2 - [ ( 1 - オキソアリル)オキシ]エチル] - 5 - エチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - イル]メチルアクリレート; 3 , 9 - ビス( 1 , 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ[ 5 . 5 ]ウンデカンジ(メタ)アクリレート; ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1 , 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1 , 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、リン酸モノ - 及びジ(メタ)アクリレート、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキルジ(メタ)アクリレート、トリス( 2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス( 2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(hexa(meth)acrylate)、トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレート、並びに上述のモノマーのいずれかのアルコキシ化形態(例えば、エトキシ化及び/又はプロポキシ化)に加えて、ビスフェノール A のエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物であるジオールのジ(メタ)アクリル酸エステル、水素化ビスフェノール A のエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物であるジオールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート付加物であるエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアリル化ビスフェノール A のジアクリル酸エステル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテル、及びアクリル酸ヒドロキシエチルの付加物等の(メタ)アクリロイル基を有するものが挙げられる。

#### 【0073】

一実施形態によれば、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分に含まれるものは、全てメタクリレート基、全てアクリレート基、又はメタクリレート及びアクリレート基の任意の組合せである。

#### 【0074】

一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、ビスフェノール A ジグリシジルエ

10

20

30

40

50



ーテルジ(メタ)アクリレート、エトキシ化若しくはプロポキシ化ビスフェノールA若しくはビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジ(メタ)アクリレート、[2-[1,1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル]メチルアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)クリレート(hexa(meth)acrylate)、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、若しくはプロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、又はそれらの任意の組合せを含む。

#### 【0075】

一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、イタコン酸、シトラコン酸、又はメサコン酸から生成したエステルを含む。一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物はイタコン酸ジメチルである。

10

#### 【0076】

一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、チオール含有化合物を含む。一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、脂肪族チオール、より好ましくは、1級脂肪族チオールを含む。一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、芳香族チオールを含む。一実施形態において、チオール含有化合物は、脂肪族チオールを含み、-メルカプト酢酸エステル又は-メルカプトプロピオン酸エステル又はそれらの誘導体若しくは混合物を含む。一実施形態において、チオール含有化合物は、ドデシルメルカプタン又はオクチルメルカプタンを含む。一実施形態において、ラジカル重合可能な化合物は、ジチオエステル、チオエーテル、チオン、トリチオ炭酸ジベンジル等のトリチオ炭酸エステル、ジチオカルバミン酸エステル、ジチオ炭酸O-エチル-S-(1-メトキシカルボニル)エチル[ $RS C(=S)-OC_2H_5$  (Rは- $CH(CH_3)-C(=O)-OCH_3$ )]等のキサントゲン酸エステル、又はそれらの混合物を含む。

20

#### 【0077】

##### [カチオン重合可能な化合物]

一実施形態において、第1網目形成性成分又は第2網目形成性成分は、少なくとも1種のカチオン重合可能な化合物、即ち、カチオン重合する化合物を含む。カチオン重合可能な化合物は、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルトエステル化合物、環状ラクトン化合物、及びビニルエーテル化合物、並びにそれらの任意の組合せからなる群から選択することができる。組成物中に存在することができるカチオン重合性基の中でも、指環式エポキシ基及びオキセタン基は、一般に反応が最も速く、そのような理由で好ましい。

30

#### 【0078】

カチオン重合可能な化合物の例としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルトエステル化合物、及びビニルエーテル化合物等の環状エーテル化合物が挙げられる。カチオン重合可能な化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)-シクロヘキサン-1,4-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンオキシド、リモネンジオキシド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘ

40

50

キシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 - メチル - - バレロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (epoxycyclohexylmethyl) - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ビスシクロヘキシル - 3, 3' - エポキシド、 - O -、 - S -、 - SO -、 - SQ -、 - C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、 - CBr<sub>2</sub> -、 - C (CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、 - C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、 - C (CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、又は - CH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) - 結合を有するビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールのジ (3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、エチレンビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロジオクチルフタレート、エポキシヘキサヒドロ - ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びグリセロール等の脂肪族多価アルコールに 1 種又は複数種のアルキレンオキシドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジエステルの、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、又はこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジエステル、エポキシド化大豆油、エポキシブチルステアリン酸、エポキシオクチルステアリン酸、エポキシド化亜麻仁油、エポキシド化ポリブタジエン、1, 4 - ビス [ (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル ] ベンゼン、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - (3 - ヒドロキシプロピル) オキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - (4 - ヒドロキシブチル) オキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - (5 - ヒドロキシペンチル) オキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン、ビス ( (1 - エチル (3 - オキセタニル) ) メチル ) エーテル、3 - エチル - 3 - ( (2 - エチルヘキシルオキシ) メチル ) オキセタン、3 - エチル - ( (トリエトキシシリルプロポキシメチル) オキセタン、3 - (メタ) - アリルオキシメチル - 3 - エチルオキセタン、(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチルベンゼン、4 - フルオロ - [ 1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル ] ベンゼン、4 - メトキシ - [ 1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル ] - ベンゼン、[ 1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) エチル ] フェニルエーテル、イソブトキシメチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、2 - エチルヘキシル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、エチルジエチレングリコール (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンタジエン (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、テトラヒドロフルフリル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、2 - ヒドロキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、2 - ヒドロキシプロピル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

#### 【0079】

カチオン重合可能な多官能性材料の例としては、エポキシ、オキセタン、又はヒドロキシ官能基を有する、デンドリマー、リニアデンドリティックポリマー、デンドリグラフトポリマー、ハイパーブランチポリマー、スターブランチポリマー、及びハイパーグラフトポリマー等の樹枝状ポリマーが挙げられる。樹枝状ポリマーは、1 種類の重合可能な官能基又は異なる種類の重合可能な官能基、例えば、エポキシ官能基及びオキセタン官能基を含むことができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 0 】

一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、少なくとも 1 種の 1 級 OH 基を含むヒドロキシル官能性成分を含む。一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、2 個の 1 級 OH 基を含むヒドロキシル官能性成分を含む。

## 【 0 0 8 1 】

一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、数平均分子量が約 5 0 0 g / m o l 未満のジオールを含む。一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、数平均分子量が約 4 0 0 g / m o l 未満のジオールを含む。一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、エチレングリコール、1, 2 - プロパングリコール、1, 3 - プロパングリコール、1, 3 - ブタングリコール、1, 4 - ブタングリコール、1, 5 - ペタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 7 - ヘプタングリコール、1, 8 - オクタングリコール、1, 9 - ノナングリコール、1, 10 - デカングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、又はトリプロピレングリコールを含む。一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、トリメチロールプロパン、グリセロール、又はペンタエリスリトール等の、3 個以上の OH 基を有するポリオールを含む。

10

## 【 0 0 8 2 】

一実施形態において、カチオン重合可能な成分は、前段落のポリオールのエトキシ化又はプロポキシ化形態等のアルコキシ化ポリオールを含む。しかしながら、アルコキシ化ポリオールは、組成物を重合させることにより製造された物品の T g を低下させる作用を有する場合があります、したがって、慎重に使用するべきである。一実施形態において、カチオン重合可能な成分は、アルコキシ化芳香族ジオールを含む。一実施形態において、カチオン重合可能な化合物は、エトキシ化及び / 又はプロポキシ化されたビスフェノール A を含む。このビスフェノール A は、例えば、全体で、ヒドロキシル基当たり約 1 個 ~ 約 3 0 個のエトキシ化部分及び / 又はプロポキシ化部分を含むことができる。

20

## 【 0 0 8 3 】

一実施形態において、カチオン重合可能な成分は、ポリ(プロピレングリコール)又はそのコポリマー、ポリ(エチレングリコール)又はそのコポリマー、ポリ(テラメチレンオキシド)(poly(teramethyleneoxide))又はそのコポリマー、ポリ(ブチレンオキシド)又はそのコポリマー、ヒドロキシル末端を有するポリ(ブタジエン)、ポリ(カプロラクトン)ジオール、ポリ(カプロラクタム)ジオール、ヒドロキシル末端を有するポリ(アクリレート)、ヒドロキシル末端を有するポリ(エステル)、ポリ(カーボネート)テレケリックジオール、ポリ(エーテル)テレケリックジオール、ポリ(ウレタン)テレケリックジオール、ヒドロキシル末端を有するポリ(ジメチルシロキサン)及びそのコポリマーを含む。

30

## 【 0 0 8 4 】

様々な種類の開始剤を組成物中に存在させることができる。以下に様々なフリーラジカル開始剤及びカチオン開始剤を記載する。第 1 オリゴマーの重合性基に応じて、これらの開始剤は第 1 網目開始剤とすることも第 2 網目開始剤とすることもできる。

## 【 0 0 8 5 】

重合は、開始剤に必要な開始機構に応じて任意の好適な方法により開始させることができる。一実施形態において、重合は、組成物に光又は熱を照射することにより開始される。好ましくは、重合可能な組成物は、UV 光又は可視光を印加することにより重合される。放射は、ランプ、レーザー、LED、又は他の光源により提供することができる。

40

## 【 0 0 8 6 】

## [ ラジカル重合開始剤 ]

第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分がラジカル重合可能な化合物を含む場合、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分はそれぞれ、ラジカル重合開始剤も含む。ラジカル重合開始剤の好ましい例は、熱開始剤及び光開始剤である。好ましくは、ラジカル重合開始剤は、光ラジカル開始剤を含む。

50

## 【 0 0 8 7 】

一実施形態によれば、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分は、少なくとも 1 種の光ラジカル開始剤を含む。一実施形態において、光ラジカル開始剤は、ベンゾイルホスフィンオキシド、アリールケトン、ベンゾフェノン、ヒドロキシ化ケトン、I - ヒドロキシフェニルケトン、ケタール、メタロセン、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される。

## 【 0 0 8 8 】

一実施形態において、第 1 網目形成性成分又は第 2 網目形成性成分は、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド及び 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニル、エトキシホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパノン - 1, 2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチル - ベンジル) - 1 - (4 - モルホリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィド、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、及び 4, 4' - ビス(N, N' - ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラースケトン)、ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、I - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル(1 - ヒドロキシイソプロピル)ケトン、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパノン、4 - イソプロピルフェニル(1 - ヒドロキシイソプロピル)ケトン、オリゴ - [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル)フェニル]プロパノン]、カンファークノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンジル(benzil)ジメチルケタール、ビス(5 - 2 - 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス[2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル)フェニル]チタン、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される少なくとも 1 種の光ラジカル開始剤を含む。

## 【 0 0 8 9 】

更なる光ラジカル開始剤としては：例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASFからのLucirin TPO)及び 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニル、エトキシホスフィンオキシド(BASFからのLucirin TPO-L)、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド(CibaからのIrgacure 819又はBAPO)、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパノン - 1(CibaからのIrgacure 907)、2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン(CibaからのIrgacure 369)、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチル - ベンジル) - 1 - (4 - モルホリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン(CibaからのIrgacure 379)、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィド(ChitecからのChivacure BMS)、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(ChitecからのChivacure EMK)、4, 4' - ビス(N, N' - ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラースケトン)、カンファークノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(ChitecからのChivacure EMK)、4, 4' - ビス(N, N' - ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラースケトン)、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド(CibaからのIrgacure 819又はBAPO)等のベンゾイルホスフィンオキシド、及びビス(5 - 2 - 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス[2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル)フェニル]チタン(CibaからのIrgacure 784)等のメタロセン、又はそれらの混合物が挙げられる。

## 【 0 0 9 0 】

熱ラジカル重合開始剤の例としては、これらに限定されるものではないが、例えば、ア

10

20

30

40

50

ゾイソブチロニトリル (AIBN)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンニトリル)、1, 1'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、ベンゾピナコール、過氧化物等のC-C結合が不安定な化合物、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0091】

一実施形態において、ラジカル重合は過酸化物を含む。好適な可能性のある過酸化物としては、有機及び無機過酸化物が挙げられる。一実施形態において、熱開始剤は組成物に可溶である。

【0092】

過酸化物の例としては、例えば、過炭酸塩(式-OC(O)O-で表されるもの)、過酸化エステル(peroxy ester)(式-C(O)OO-で表されるもの)、過酸化無水物(peranhydride)としても知られる過酸化ジアシル(式-C(O)OOC(O)-で表されるもの)、過酸化ジアルキル又は過酸化エーテル(perether)(式-OO-で表されるもの)、ヒドロペルオキシド(式-OOHで表されるもの)等が挙げられる。過酸化物はまた、低重合体又は重合体の性質を有するものともできる。

【0093】

熱ラジカル重合開始剤は、例えば、過炭酸塩、過酸化エステル、又は過酸化無水物を含むことができる。過酸化無水物は、例えば、過酸化ベンゾイル(BPO)及び過酸化ラウロイル(Laurox(商標)として市販)である。過酸化エステルは、例えば、過安息香酸t-ブチル及び過ラウリン酸2-エチルヘキシルである。過炭酸エステルは、例えば、過炭酸ジ-t-ブチル及び過炭酸ジ-2-エチルヘキシル又はモノ過炭酸エステルである。

【0094】

一実施形態において、熱ラジカル重合開始剤は有機過酸化物である。有機過酸化物の例は：3級アルキルヒドロペルオキシド(例えば、t-ブチルヒドロペルオキシド等)、他のヒドロペルオキシド(例えば、クメンヒドロペルオキシド等)、過酸化ケトン(過酸化水素及びケトンの付加物である過酸化ケトン、例えば、過酸化メチルエチルケトン、過酸化メチルイソブチルケトン、及び過酸化アセチルアセトン等)、過酸化エステル又は過酸(例えば、過酸化t-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酢酸エステル及び過安息香酸エステル、過酸化ラウロイル((ジ)過酸化エステルを含む)、過酸化エーテル(例えば、過酸化ジエチルエーテル等)である。

【0095】

一実施形態において、熱ラジカル重合開始剤は、過酸化無水物、例えば、過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウロイル、過炭酸エステル、例えば、ペルオキシ二炭酸ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)、ペルオキシ二炭酸ジセチル、又はペルオキシ二炭酸ジミリスチルを含む。

【0096】

[カチオン重合開始剤]

第1網目形成性成分又は第2網目形成性成分がラジカル重合可能な化合物を含む場合、第1網目形成性成分又は第2網目形成性成分はそれぞれ、カチオン重合開始剤も含むことができる。カチオン重合開始剤の好ましい例は、熱開始剤及び光開始剤である。好ましくは、カチオン重合開始剤は、光カトニック(cationic)開始剤である。光カチオン開始剤は、光を照射するとカチオン開環重合を開始する。

【0097】

一実施形態において、光カチオン開始剤は、オニウム塩、ハロニウム塩、ヨードシル塩、セレンニウム塩、スルホニウム塩、スルホキシニウム塩、ジアゾニウム塩、メタロセン塩、イソキノリニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、トロピリウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、チオピリリウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、フェロセン、ジ(シクロペンタジエニル鉄)アレーン塩化合物、及びピリジニウム塩、又はそれらの任意の組合せの陽イオンを含む。

## 【 0 0 9 8 】

他の実施形態において、光カチオン開始剤の陽イオンは、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン系化合物、芳香族ホスホニウム塩、高分子スルホニウム塩、ナフチルスルホニウム塩、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される。一実施形態において、光カチオン開始剤は、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、及びメタロセン系化合物、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される。

## 【 0 0 9 9 】

一実施形態において、光カチオン開始剤は、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3-3,5(\text{CF}_3)_2]_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_4-4(\text{CF}_3)]_4^-$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、テトラキス(3,5-ジフルオロ-4-アルキルオキシフェニル)ホウ酸イオン、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アルキルオキシフェニル)ホウ酸イオン、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン、トリス[(パーフルオロアルキル)スルホニル]メチドイオン、ビス[(パーフルオロアルキル)スルホニル]イミドイオン、パーフルオロアルキルリン酸イオン、トリス(パーフルオロアルキル)トリフルオロリン酸イオン、ビス(パーフルオロアルキル)テトラフルオロリン酸イオン、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸イオン、及び $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6)^-$ 、 $\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6^-$ 、並びに他のハロゲン化炭酸陰イオンからなる群から選択される陰イオンを有する。

## 【 0 1 0 0 】

一実施形態において、光カチオン開始剤は、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 、テトラキス(3,5-ジフルオロ-4-メトキシフェニル)ホウ酸イオン、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン、パーフルオロアルキルリン酸イオン、トリス[(パーフルオロアルキル)スルホニル]メチドイオン、及び $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ からなる群から選択される陰イオンを少なくとも有する、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、及びメタロセン系化合物からなる群から選択される陽イオンを有する。

## 【 0 1 0 1 】

増感剤を使用せずに300～475 nmで硬化させるのに有用な光カチオン開始剤の例として、ヘキサフルオロアンチモン酸4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、テトラキス(3,5-ジフルオロ-4-メチルオキシフェニル)ホウ酸4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルオキシフェニル)ホウ酸4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)PAG290)、トリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メチドトリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)GSID26-1)、ヘキサフルオロリン酸トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)270)、及びサンアプロ株式会社(San-Apro Ltd.)より入手可能なHS-1が挙げられる。

## 【 0 1 0 2 】

好ましい光カチオン開始剤としては、単独又は混合物のいずれかとしての：ビスヘキサフルオロアンチモン酸ビス[4-ジフェニルスルホニウムフェニル]スルフィド；ヘキサフルオロアンチモン酸チオフェノキシフェニルスルホニウム(Chivacure117

6としてChittecより入手可能)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)PAG290)、トリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メチドトリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)GSID26-1)、及びヘキサフルオロリン酸トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム(BASFからのIrgacure(登録商標)270)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸[4-(1-メチルエチル)フェニル](4-メチルフェニル)ヨードニウム(Rhodorsil2074としてRhodiaより入手可能)、ヘキサフルオロアンチモン酸4-[4-(2-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム(AdekaよりSP-172として)、株式会社ADEKA(Adeka)からのSP-300、及び陰イオン( $\text{PF}_6 - m(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_m$ )<sup>-</sup>を有する芳香族スルホニウム塩(ここで、mは1~5の整数であり、nは1~4の整数である)(CPI-200K又はCPI-200Sとしてサンアプロ株式会社(San-Apro Ltd.)より入手可能な1価のスルホニウム塩、サンアプロ株式会社(San-Apro Ltd.)より入手可能なTK-1、又はサンアプロ株式会社(San-Apro Ltd.)より入手可能なHS-1)が挙げられる。

#### 【0103】

##### [任意選択的な粒子状フィラー]

特定の実施形態において、組成物は粒子状フィラーを含む。粒子状フィラーの例としては、有機及び無機粒子状フィラーの両方が挙げられる。粒子状フィラーは表面官能基を有していても有していなくてもよく、表面官能基は、第1網目形成性成分又は第2網目形成性成分と(共)重合可能な重合性基を含む。粒子状フィラーはコア-シェル型粒子等の有機粒子、無機粒子、顔料、又は可塑剤を含む、ミクロ粒子又はナノ粒子とすることができる。一実施形態において、粒子状フィラーは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Am-SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Sb-SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、又はカーボンブラック等の無機フィラーを含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、ポリウレタン粒子、ポリスチレン粒子、ポリ(メタクリル酸メチル)粒子、ポリカーボネート粒子、又はコア-シェル型粒子等の有機フィラーを含む。

#### 【0104】

一実施形態において、粒子状フィラーは、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、1種又は複数種の第2網目化合物の重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、オキセタン、ヒドロキシル、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、オキセタン、ヒドロキシル、又はイタコネートを含む重合性基を含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、アクリレート又はメタクリレートを含む重合性基を含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、エポキシ、オキセタン、又はヒドロキシルを含む重合性基を含む。

#### 【0105】

一実施形態において、粒子状フィラーは耐衝撃性改良剤を含む。耐衝撃性改良剤の例は、エラストマー粒子である。一実施形態において、組成物中に分散させることができる耐衝撃性改良成分は、エチレン又はプロピレンと1種又は複数種の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ -オレフィンモノマーとのコポリマーをベースとするエラストマーである。

#### 【0106】

この種のものは、例えば、エチレン/プロピレンコポリマー、又は、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、及びテトラヒドロインデン等の第3の共重合可能なジエンモノマーを任意選択的に含むエチレン/プロピレンコポリマー(EPM);エチレン-オクテンコポ

10

20

30

40

50

リマー及びエチレン / - オレフィン / ポリエンコポリマー等のエチレン / - オレフィンコポリマーである。

【 0 1 0 7 】

一実施形態において、粒子状フィラーは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン / ブタジエンランダムコポリマー、スチレン / イソプレンランダムコポリマー、アクリルゴム（例えば、ポリアクリル酸ブチル）、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）を含む。

【 0 1 0 8 】

エラストマー粒子は、乳化重合により製造したラテックスから単離するなどの様々な手段で調製することができる。これらのエラストマー粒子の平均サイズは、好ましくは約 1 0 n m ~ 約 1 0 μ m の間にある。一実施形態において、エラストマー粒子の平均サイズは 1 0 n m ~ 1 μ m である。

10

【 0 1 0 9 】

任意選択的に、エラストマーは、第 1 又は第 2 網目形成性成分と（共）重合可能な反応性基を含むように変性することができる。この変性は、反応によるグラフト化（ r e a c t i v e g r a f t i n g ）又は共重合により導入することができる。後者の市販品は、例えば、Arkema 製 Lotader エチレン / アクリル酸エステルランダムコポリマー AX 8 8 4 0（グリシジルメタクリレート / GMA 変性）、AX 8 9 0 0、及び AX 8 9 3 0（GMA 及び無水マレイン酸変性 / MA）である。

【 0 1 1 0 】

任意選択的に、例えば、グラフト化によるか又は乳化重合の第 2 段階を行う最中に導入することができるシェルを粒子上に存在させることもできる。この種の粒子の例は、ゴムのコア及びガラス状シェルを含むコア - シェル型耐衝撃性改良剤粒子である。コア材料の例は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリルゴム（例えば、ポリアクリル酸ブチルゴム）、スチレン / ブタジエンランダムコポリマー、スチレン / イソプレンランダムコポリマー、又はポリシロキサンである。シェル材料又はグラフトコポリマーの例は、ビニル芳香族化合物（例えば、スチレン）とシアン化ビニル（例えば、アクリロニトリル）又は（メタ）アクリル酸エステル（例えば、MMA）との（コ）ポリマーである。

20

【 0 1 1 1 】

任意選択的に、メタクリル酸グリシジルとの共重合等の共重合によるか、又は反応性官能基を形成するようにシェルを処理することによって、重合性基をシェルに組み込むことができる。

30

【 0 1 1 2 】

これらのコア - シェル型エラストマー粒子の市販品は、Resinous Bond RKB（エポキシ中にコア - シェル型粒子が分散した分散体、Resinous Chemical Industries Co., Ltd. 製）、Durastrength D 4 0 0、Durastrength 4 0 0 R（Arkema Group 製）、Paraloid EXL - 2 3 0 0（非官能性シェル）、Paraloid EXL - 2 3 1 4（エポキシ官能性シェル）、Paraloid EXL - 2 6 0 0、Paraloid EXL - 3 3 8 7、及び Paraloid KM - 3 6 5（Dow 製）、Genioperl P 5 3、Genioperl P 2 3、Genioperl P 2 2（Wacker Chemical 製）、カネエース（Kane Ace）MX 製品（株式会社カネカ（Kaneka）製）等である。

40

【 0 1 1 3 】

この種のエラストマー粒子の他の例は、ジアルキルシロキサン繰り返し単位（ここで、「アルキル」は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである）を含むことができる架橋ポリオルガノシロキサンゴムである。粒子は、反応性基を、好ましくは粒子表面に含むように変性することができる。

【 0 1 1 4 】

市販のポリオルガノシロキサンエラストマー粒子の例は、Albidur EP 2 2 4 0（A）、Albidur EP 2 6 4 0、Albidur VE 3 3 2 0、Albi

50



dur EP 5340、Albidur EP 5640、及びAlbiflex 296 (エポキシ又はビニルエーテル樹脂中に粒子を分散させた分散体、Hanse Chemie、Germany)、Genioperl M41 C (エポキシ中分散体、Wacker Chemical)、ケミスノー (Chemisnow) MXシリーズ及びMPシリーズ (綜研化学株式会社 (Soken Chemical and Engineering Co.)) である。

#### 【0115】

一実施形態においては、2種の異なる直径を有する耐衝撃性改良剤が特定の比率で使用される。一実施形態において、耐衝撃性改良剤の組成は、直径の比が約7~1 (例えば、140nm粒子対20nm粒子) であり、重量%の比は約4~1である。他の実施形態において、耐衝撃性改良剤の組成は、直径の比が約5~1であり、重量%の比が約4~1である。他の実施形態において、耐衝撃性改良剤の組成は、直径の比が約5~1であり、重量%の比が約6~1である。

10

#### 【0116】

一実施形態において、粒子状フィラーは、組成物中に、組成物の総重量を基準として、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、又は50重量%以上の量で存在する。一実施形態において、粒子状フィラーは、組成物中に、組成物の総重量を基準として、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、又は20重量%以下の量で存在する。

20

#### 【0117】

[ 更なる任意選択的な成分 ]

組成物中に存在することができる追加成分としては、粘度安定剤又は光安定剤等の安定剤、UV吸収剤、染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、湿潤剤、光増感剤、消泡剤、難燃剤、シランカップリング剤、酸捕捉剤、熱開始剤の促進剤、及び/又は破泡剤 (bubble breaker) が挙げられる。

#### 【0118】

一実施形態において、重合可能な組成物は、非粒子状耐衝撃性改良剤を含む。一実施形態において、非粒子状耐衝撃性改良剤は、組成物中に可溶であるか、又はミセルとして分散するブロックコポリマーを含む。一実施形態において、このブロックコポリマーは、エチレン/アクリル酸エステルランダムコポリマー及びアクリル系ブロックコポリマー、スチレン/ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル (SBM) ブロックコポリマー、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー (スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー (SBS)、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー (SIS)、並びにそれらの水素化形態、SEBS、SEPS)、及び (SIS)、並びにアイオノマーを含む。

30

#### 【0119】

市販のブロックコポリマーの例は、Shell製Kraton (SBS、SEBS、SIS、SEBS、及びSEPS) ブロックコポリマー、Arkema製NanostrengthブロックコポリマーE20、E40 (SBM型) 及びM22 (完全アクリル系 (full-acrylic))、Lotrylエチル/アクリル酸エステルランダムコポリマー (Arkema)、Olin Chemicals製エチレンオキシド-ブチレンオキシドブロックコポリマー、及びSurllynアイオノマー (DuPont) である。

40

#### 【0120】

非粒子状耐衝撃性改良剤は重合性基を含むことができる。非粒子状耐衝撃性改良剤が重合性基を含む場合、非粒子状耐衝撃性改良剤は、第1オリゴマーの重合性基に応じて、更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーとするも、或いは第2網目化合物とすることもできる。

#### 【0121】

本発明の組成物は、任意選択的に溶媒を含むことができる。溶媒は重合性基を含まない

50

。溶媒は１種を超える溶媒の混合物とすることができる。溶媒の例として、アルコール、ケトン、エステル、又はエーテル；好ましくは、メタノール、エタノール、又はイソプロパノール等のアルコールが挙げられる。一実施形態において、組成物は、組成物の総重量を基準として、溶媒を５０重量％以下、例えば、４０重量％以下、３０重量％以下、２０重量％以下、１０重量％以下、５重量％以下、又は０重量％含む。

【０１２２】

[用途]

本発明の実施形態によれば、組成物を重合することにより物品を形成することができる。一実施形態において、組成物中の重合性基を全体の９０％以上を重合することにより形成されるフィルムの１５０で測定された引張弾性率は、３ＭＰａから、５ＭＰａから、７ＭＰａから、１０ＭＰａから、１５ＭＰａから、又は２０ＭＰａから５０ＭＰａまで、４５ＭＰａまで、又は４０ＭＰａまでである。一実施形態において、組成物中の重合性基の９０％以上を重合することにより形成されるフィルム２３における降伏応力は５０～９０ＭＰａであり、２３における破断伸びは３％を超え、任意選択的に、１５０で測定された上述の引張弾性率を兼ね備える。一実施形態において、組成物中の重合性基全体の９０％以上を重合させることにより形成されるフィルム２３における引張弾性率は２０００～３５００ＭＰａである。１５０における引張弾性率は、ＡＳＴＭ Ｄ５０２６に準拠してＤＭＴＡにより測定される。２３における引張弾性率、２３における降伏強度、及び２３における破断伸びは、ＩＳＯ ３７：２０１１ Rubber、vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties（加硫ゴム又は熱可塑性ゴム - 引張応力とひずみ特性の求め方）に準拠して測定される。

【０１２３】

重合した組成物の量は、次に示す方法によりＩＲを用いて測定される。Universal ATR Sampling accessoryを取り付けたPerkin Elmer Spectrum Oneにて試料を測定に付す。ピークの高さを $1727\text{ cm}^{-1}$ のカルボニルピーク又は変化しない他のピークに対し正規化する。反応率は次式を用いて求められる：反応率（％）＝ $\left(\left(A_0 - A_t\right) / A_0\right) \times 100\%$ （式中、 $A_0$ は正規化した硬化前の吸光度であり、 $A_t$ は正規化した硬化後の吸光度である）。例えば、アクリレート結合の反応率は、 $810\text{ cm}^{-1}$ のＩＲ吸光度のピークの低下を追跡することにより測定することができる。

【０１２４】

組成物の好ましい用途としては、積層造形プロセスが挙げられる。積層造形プロセスは三次元印刷としても知られ、物体のコンピュータ支援設計（ＣＡＤ）データを利用して三次元物体を構築するものである。これらの三次元物体は、液状樹脂、粉末、又は他の材料から形成することができる。ＣＡＤデータを読み込ませたコンピュータが、材料の層を形成及び結合して所望の形状を形成する装置を制御する。この所望の形状は、三次元物体の個々の断面等の、三次元物体の一部分に相当する。この所望の形状は、インクジェット印刷機構等で組成物を所望の形状に選択的に吐出し、次いで必要であれば組成物を硬化又は融解することによって形成することができる。所望の形状を形成する他の方法は、光造形又は粉末焼結積層造形等において、大きな材料床又は材料浴から所望の形状を選択的に硬化又は融解することによるものである。

【０１２５】

一実施形態において、物品は、第１オリゴマーを含む第１組成物から層を形成し、１種又は複数種の第１網目モノマーを含む第２組成物を、三次元物体の一部分の形状に従い第１組成物上に選択的に吐出することにより形成される。１種又は複数種の第１網目開始剤は、第１オリゴマーの層内に存在するか、１種若しくは複数種の第１網目モノマーを含む組成物中に存在するか、又は両方に存在するかのいずれかとすることができる。１種又は複数種の第１網目モノマーを含む組成物は、噴射により、例えばインクジェットにより選択的に吐出することができる。

## 【 0 1 2 6 】

一実施形態において、三次元物体を形成する方法は、組成物の層を形成するステップと、所望の形状を形成するために放射により層を硬化させるステップと、三次元物体を得るために形成ステップ及び硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む。一実施形態において、三次元物体を形成する方法は、組成物を選択的に吐出するステップと、所望の形状を形成するために組成物を放射により硬化させるステップと、三次元物体を得るために選択的吐出ステップ及び硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む。一実施形態において、三次元物体を形成する方法は、組成物の層を形成するステップと、所望の形状を形成するために放射により層を選択的に硬化させるステップと、三次元物体を得るために組成物の層を形成するステップ及び選択的に硬化させるステップを複数回繰り返すステップと、を含む。

10

## 【 0 1 2 7 】

一実施形態において、組成物の 30 における粘度は、4000 c p s 以下、3000 c p s 以下、2000 c p s 以下、1500 c p s 以下、又は1200 c p s 以下である。組成物の 30 における粘度は、通常、300 c p s 以上である。

## 【 0 1 2 8 】

一実施形態において、組成物は、光又は熱の印加により重合反応を開始する時点において液体として存在する。一実施形態において、重合を開始する時点における液体組成物の温度は25、30 以上、35 以上、40 以上、又は45 以上である。この温度は、通常、180 以下等の200 以下である。一実施形態において、この温度は150 以下、100 以下、80 以下、又は50 以下である。

20

## 【 0 1 2 9 】

一実施形態において、物品は、まず最初に重合性組成物を金型に導入するか又は重合性組成物で表面をコーティングすることにより形成することができる。

## 【 0 1 3 0 】

一実施形態において、組成物は、材料のキットにおいて別々の部分として存在する。このキットは、第1オリゴマーを含む粒子状の組成物構成成分 ( s u b - c o m p o s i t i o n ) と、1種又は複数種の第1網目モノマーを含む液状の組成物構成成分と、を含む。第1網目開始剤は、第1オリゴマー又は1種若しくは複数種の第1網目モノマーのいずれかと一緒に存在させることもできるし、或いはキットの別の部分として存在させることもできる。

30

## 【 0 1 3 1 】

一実施形態において、粒子状の組成物構成成分又は液状の組成物構成成分は、吸収剤を更に含む。吸収剤は電磁放射を吸収する。一実施形態において、吸収剤は、赤外光、近赤外光、及び可視光の1種又は複数種を吸収する。吸収剤によりにより吸収される波長は、電磁放射の波長と重なりがあることが必要である。一実施形態において、吸収剤は、顔料、染料、金属粒子、又はカーボンブラックである。

## 【 0 1 3 2 】

粒子状の組成物構成成分は、染料、着色用顔料、又は吸収剤等の添加剤を更に含むことができる。一実施形態において、粒子状の組成物構成成分は、粒子状フィラーを更に含む。一実施形態において、粒子状フィラーは、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む。一実施形態において、粒子状の組成物構成成分の、I S O 13320 ( 2009 ) に準拠してレーザー回折により測定された平均粒子径は、10 ~ 100  $\mu$  m である。一実施形態において、粒子状の組成物構成成分の、I S O 13320 ( 2009 ) に準拠してレーザー回折により測定された平均粒子径は、30 ~ 80  $\mu$  m である。

40

## 【 0 1 3 3 】

液状の組成物構成成分は、吸収剤、反射剤、染料、又は着色用顔料等の添加剤を更に含むことができる。

## 【 0 1 3 4 】

一実施形態において、組成物又は液状の組成物構成成分は、分散媒を、組成物の特定の

50

成分が分散媒に分散するように、更に含む。一実施形態において、少なくとも１種又は複数種の第１網目モノマーは、分散媒中に分散している。一実施形態において、少なくとも１種又は複数種の第１網目モノマー及び１種又は複数種の第１網目開始剤は、分散媒中に分散している。分散媒が存在する場合、これは、通常、組成物の総重量を基準として２０～７０重量％の量で存在するか、又は液状の組成物構成成分を基準として２０～８０重量％の量で存在する。分散媒は、非溶媒、好ましくは水である。分散媒が水である場合、組成物中にカチオン硬化性成分が存在しないことが好ましい。一実施形態において、組成物は、組成物の総重量を基準として、水を５０重量％以上含む。物品又はコーティングは、組成物の層を形成し、必要であれば分散媒を蒸発させ、組成物を重合させることにより形成することができる。

10

#### 【０１３５】

本明細書に開示する物品の潜在的な幾つかの用途としては、成形品、靴底、眼鏡、積層造形プロセスにより形成される三次元物体、光ファイバ用コーティング、医療器具及び医療器具用コーティング、並びに塗料が挙げられる。

#### 〔実施例〕

#### 【０１３６】

以下に示す実施例は本発明を更に説明することを目的として含まれるものであり、いかなる形でもその範囲を制限するものと見なすべきではない。

#### 【０１３７】

#### 〔ビスフェノールＡ型ポリエポキシドを含む主鎖を含む第１オリゴマーの合成〕

20

攪拌機、冷却器、及び投入点（*dosing point*）、及び通気用ニードル（*aeration needle*）を備える１リットル容のジャケット付き反応槽に、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂及びトルエンを投入した。混合物が１００℃に到達するまで槽を加熱した後、メチルヒドロキノン（*methyldihydroquinone*）を、混合物を酸性化するための１回目のメタクリル酸（５ｍｌ）と一緒に添加した。次いでトリフェニルホスフィン（*triphenylphosphine*）を加え、１３０℃まで昇温し、トルエンを還流させた。トルエンを還流させながら、残りのメタクリル酸を１５分以内に加えた。反応混合物を１３０℃で一晩攪拌したままにした。１０時間反応させた後、試料を採取し、酸価及びエポキシ価を確認した。追加のメタクリル酸（３ｍｌ）を加え、反応を更に２時間還流温度で継続した後、温度を１１０℃に低下させた。冷却器を、回収フラスコを取り付けた蒸留用冷却器に交換した。メタクリル酸ヒドロキシエチル（*HEMA*）を加え、通気用ニードルからの気流を利用してトルエンを１１０℃で２時間かけて除去した。冷却器の内部温度は６０～７０℃に達した。２時間後、温度を短時間（２０分間）で１３５℃まで昇温した後、反応を停止した。最後にトリメチルヒドロキノン（０．２ｇ）を加え、生成物をアルミニウム缶に移し替えた。

30

#### 【０１３８】

上の手順に使用した各成分の量を下の表０．１に示す。

#### 【０１３９】

40

50

## 【表 1】

表0.1:第1オリゴマー反应用組成物(NBK-015217-018)

材料	量(g)	量(mmol)
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (Mn:1792 g/mol)	500.5	279.3
メタクリル酸	48.1	558.6
トリフェニルホスフィン	0.855	2.5
メチルヒドロキノン	0.314	3.3
トリメチルヒドロキノン	0.2	1.3
トルエン	348	3777
HEMA	400	3074

10

## 【0140】

20

NMRにより測定した反応率及び固形分含有量を下の表0.2に示す。

## 【0141】

## 【表 2】

表0.2:最終生成物の詳細

反応率	95%
固形分含有量	54%

30

## 【0142】

## [酸価(AV)及びエポキシ価測定]

ビニルエステル樹脂(VR)の酸価(AV)及びエポキシ価を、ISO 2114-2 000及びISO 4629-1978に準拠し、H-NMR及び滴定により測定した。反応率は全てNMRから導出した。最終生成物のAVは検出できず(<1)、エポキシの反応率は>95%であった。

## 【0143】

## [DMTA]

硬化したフィルムから幅約2mmの試験片を打ち抜く。厚さは、校正済みのハイデンハイン(Heidenhain)厚み測定装置で測定する。動的機械分析は、ASTM D 5026に準拠し、RSA-G2試験装置を使用し、周波数を1Hzとし、昇温速度を5/分として-100~200の範囲の温度で実施する。この測定では、貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )、及び損失正接( $\tan \delta$ )が温度の関数として求められる。

40

## 【0144】

## [引張試験]

引張特性は、国際標準規格ISO 37(第3版1994-05-15)「Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties (加硫ゴム又は熱可塑性ゴム - 引張応力とひずみ特性の求め方)」に準拠し、Zwick製Z010型デジタル式引張試験機で測定する。引張試験のパラメータを表0.3に示す。

50

【 0 1 4 5 】

【 表 3 】

表0.3:引張試験機のパラメータ

装置	Zwick Z010 table 2
制御及び解析	Zwick software, TestXpert II
ロードセル	2.5kNロードセル
変位	MultiXtense
把持具固定方式	1kN空気圧式把持具
弾性率の試験速度 (E-modulus speed)	1 mm/min
弾性率の算出に用いるひずみ区間	0.05～0.25%の区間
引張試験速度	5 mm/min
把持具間距離	54 mm
L0	25 mm
予備荷重	0.5 N
引張試験規格	ISO 527
引張試験片のタイプ	1BA

10

20

【 0 1 4 6 】

30

[ 実施例 1 ～ 7 ]

上で生成したH E M A中の第 1 オリゴマーを、P T F Eで内張りされたスクリーキャップを有するU V保護されたバイアルに装入する。次いで連鎖移動剤（C T A）及び光開始剤を加える。混合物を均質化するために、一晚ローラーミキサー（r o l l e r b e n c h）上に放置する。

【 0 1 4 7 】

第 1 オリゴマーは、上に述べたように生成したものとし、C T Aはトリメチロールプロパンメルカプトプロピオネート（T M P M P：三官能性チオール）又はN - ブチルメルカプトプロピオネート（N - B u M P：単官能性チオール）とする。光開始剤はD a r o c u r（登録商標）1 1 7 3とした。生成した組成物を下の表 1 . 1 に示す。

40

【 0 1 4 8 】

50

## 【表 4】

表1.1:実施例1～6の組成

実施例	第1 オリゴマー (重量%)	HEMA (重量%)	CTA	CTA (重量%)	メタクリル酸エステル: チオールモル比	光開始剤 (重量%)
実施例1	51.3	43.7	N-BuMP	4.7%	13.3	0.2
実施例2	53.9	45.9	なし	0%	該当せず	0.2
実施例3	49.8	42.5	TMPMP	7.5%	6.7	0.2
実施例4	51.8	44.1	TMPMP	3.9%	13.3	0.2
実施例5	52.8	45.0	TMPMP	2.0%	26.6	0.2
実施例5 RT	52.8	45.0	TMPMP	2.0%	26.6	0.2
実施例6	53.6	45.7	TMPMP	0.5%	106.3	0.2

10

20

## 【0149】

2 mmのU字型EPDMガスケットを間に挟むことにより隙間を空けた2枚の10×15 cmのガラス板を使用して金型を作製した。ガラス板はFrekote NC-55で2回処理し、80℃で4分間焼付ける。粘度を低下させるために配合物を加熱し、粘性のある樹脂を注ぎ込むためにテープ(tape)を利用して注型する。

## 【0150】

実施例5 RTを除く全ての試料をUV露光する前に90℃に加熱する。実施例5 RTは室温で硬化させた。

30

## 【0151】

7 cmの距離で強度が3～4 mW/cm<sup>2</sup> (Silverline Intensometerにて測定)となるVilber Lourmat製VL-215-Lランプ下で試料を硬化させる。全ての場合において硬化収縮が5分以内に認められた。1時間硬化させた後、UVランプのスイッチを切り、全ての試料を80℃に設定したオーブンで1時間後硬化させた。試料を脱型し、規格1 BAの引張試験片に加工し(milled)、引張試験に付す。残りの材料をDMTAに使用する。DMTAの結果を下の表1.2に示す。

## 【0152】

40

50

【表 5】

表1.2:実施例1～6のDMTA結果

試料	E'	E'	E'	E'	E'	Tg
	(-40 °C)	(23 °C)	(100 °C)	(150 °C)	(200 °C)	
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(°C)
実施例1	3342	2336	4	2	2	52
実施例2	3211	1287	71	3	3	60
実施例3	3803	2734	7	3	3	57
実施例4	4377	3289	12	3	4	70
実施例5	4621	3537	78	4	5	82
実施例5 RT	3775	2794	26	3	3	73
実施例6	3379	2379	69	3	4	64

【 0 1 5 3 】

[ 実施例 7 ～ 1 2 ]

最終反応混合物において異なる反応性希釈剤部分を使用した場合の効果を確認するために、6種類の追加の試料を調製し、そのために、それぞれトルエンを除いた。適量の反応性希釈剤を用いて溶媒を交換し、ロータリーエバポレータで残留トルエンを除去した（40 m b a r、8 0 ）。実施例 7 ～ 1 2 の各組成を下の表 1 . 3 に示す。

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

50



## 【表 6】

表1.3:実施例7～12の組成

試料	第1 オリゴマー (重量%)	モノマー (重量%)	モノマー の種類	CTA	CTA (重量%)	メタクリル酸 エステル: チオール の モル比	光 開始剤 (重量%)
実施例7	44,0%	55,5%	HEMA	なし	0%	該当せず	0,5%
実施例8	43,2%	54,6%	HEMA	TMPM P	1,7%	34,3	0,5%
実施例9	42,2%	55,4%	メタクリル酸 ベンジル	TMPM P	2.1%	23,8	0,3%
実施例10	43,1%	56,6%	メタクリル酸 ベンジル	なし	該当せず	該当せず	0,3%
実施例11	40,4%	57,3%	THFMA	TMPM P	2.1%	25,1	0,3%
実施例12	41,2%	58,5%	THFMA	なし	0%	該当せず	0,3%

## 【0155】

次いで、実施例7～12の室温硬化条件を各材料のフィルムを作製することにより評価した。フィルムは前処理したガラス上にドクターブレード（500 μm）を使用して作製し、次いで、窒素気流及びDバルブ型のUV光源（ドープ処理水銀ランプ）を備えたFusion製UV照射装置（UV-rig）で硬化させた。総UV照射量は6.4 W/cm<sup>2</sup>で約16 J/cm<sup>2</sup>とした（UVA、UVBの合計）。

## 【0156】

更に、UV露光後の試料を80℃で1時間熱的に後硬化させた。これでは十分硬化しない試料もあった（実施例7及び8）。材料を確実に完全に変換するために、機械的性質を測定する前に残りの試料を100℃で2時間後硬化させたところ、完全に変換された。得られた材料のDMTA結果を下の表1.4に示す。

## 【0157】

10

20

30

40

50

## 【表 7】

表1.4:実施例7～12のDMTA結果

試料	E' (-40 °C)	E' (23 °C)	E' (100 °C)	E' (150 °C)	E' (200 °C)	Tg
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(°C)
実施例7	4355	3216	53	4	4	75
実施例8	4102	2969	24	3	3	74
実施例9	3069	1383	2	2	2	26
実施例10	3589	2795	6	5	5	71
実施例11	3608	1289	2	2	3	22
実施例12	3618	2759	7	5	6	67

10

20

## 【 0 1 5 8 】

## [ 第 2 オリゴマーの合成 ]

次いで、合成の際に使用するメタクリル酸の過剰量をより多くしたことを唯一の相違点として、第 1 の樹脂（NBK - 0 1 5 2 1 7 - 0 1 8 反応用組成物）と同様の合成を行うことにより第 2 の樹脂を調製した。この樹脂は、より短鎖のビスフェノール A 型エポキシ樹脂をベースとするものである。

## 【 0 1 5 9 】

上述の手順に使用した各成分の量を次の表 0 . 4 に示す。

## 【 0 1 6 0 】

## 【表 8】

30

表0.4:第2オリゴマー反応用組成物(NBK-001322-174)

材料	量(g)	量(mmol)
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (Mn: 1477)	509.31	344.9
メタクリル酸	100.83	1171.2
トリフェニルホスフィン	1.00	3.8
メチルヒドロキノン	0.828	6.7
トリメチルヒドロキノン	0.156	1.0
トルエン	379.11	4114.5
HEMA	144.3	1108.8

40

## 【 0 1 6 1 】

NMR により測定した反応率及び固形分含有量を下の表 0 . 5 に示す。

## 【 0 1 6 2 】

50

## 【表 9】

表0.5:最終生成物の詳細

反応率	95%
固形分含有量	72%

## 【0163】

[ 実施例 13 ~ 20 ]

[ 配合 ]

次に示す実施例においては、第2オリゴマーをHEMAモノマーと併用し、PTFEで内張りされたスクリーキャップを有するUV保護されたバイアルに装入した。次いで連鎖移動剤（CTA）及び光開始剤（Darocure 173）を加える。混合物を均質化するために、一晩ローラーミキサー上に放置する。組成の内容を下の表1.5に示す。

## 【0164】

## 【表 10】

表1.5:実施例13~20の組成

試料	第2オリゴマー (重量%)	モノマー (重量%)	CTA	CTA (重量%)	メタクリル酸 エステル: チオールの モル比	光 開始剤 (重量%)
実施例13	71,8%	27,9%	なし	該当せず	該当せず	0,3%
実施例14	70,4%	27,4%	TMPMP	2,0%	19,9	0,3%
実施例15	56,1%	43,6%	なし	0,0%	該当せず	0,3%
実施例16	55,0%	42,7%	TMPMP	2,0%	25,9	0,3%
実施例17	71,8%	27,9%	なし	0,0%	該当せず	0,3%
実施例18	52,7%	45,0%	TMPMP	2,0%	26,6	0,3%
実施例19	53,2%	46,5%	なし	0,0%	該当せず	0,3%
実施例20	70,4%	27,4%	TMPMP	2,0%	19,9	0,3%

## 【0165】

実施例13~16を注型物として作製（後述）し、実施例17~20を成膜方法（後述）により作製した。

## 【0166】

[ 注型方法 ]

2mmのU字型EPDMガasketを間に挟むことにより隙間を空けた2枚の10×15cmのガラス板を使用して注型物を作製した。ガラス板をFrekote NC-55で2回処理し、80℃で4分間「焼付け」た。粘度を低下させるために配合物を加熱し、粘性のある樹脂を注ぎ込むためにテープを利用して型に注いだ。

## 【0167】

7 cmの距離で強度が $3 \sim 4 \text{ mW/cm}^2$ であるVilber Lourmat VL-215. Lランプ (Silverline Intensometerにて測定) 下でUV光を硬化させた。全ての場合において5分以内に硬化収縮が認められた。1時間硬化させた後、UVランプのスイッチを切り、全ての試料を100のオープンで2時間後硬化させた。試料を脱型し、DMTA測定に回した。

【0168】

[成膜方法]

室温硬化条件：前処理したガラス上にドクターブレード ( $500 \mu\text{m}$ ) でフィルムを作製し、次いで、窒素気流及びDバルブ型UV光源 (ドープ処理水銀ランプ) を備えたFusion UV照射装置で硬化させた。総UV照射量は $6.4 \text{ W/cm}^2$ で約 $16 \text{ J/cm}^2$ とした (UVA、UVBの合計)。

【0169】

得られた材料のDMTA結果の概要を下の表1.6に示す。

【0170】

【表11】

表1.6:実施例13~20のDMTA結果

説明	$E'_{T=-40^\circ\text{C}}$	$E'_{T=23^\circ\text{C}}$	$E'_{T=100^\circ\text{C}}$	$E'_{T=150^\circ\text{C}}$	$E'_{T=200^\circ\text{C}}$	Tg
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	( $^\circ\text{C}$ )
実施例13	3927	2897	8	3	4	49
実施例14	3773	2977	23	5	6	76
実施例15	4024	2994	79	5	6	75
実施例16	4023	3013	50	5	5	81
実施例17	材料が脆いため、試料のDMTA測定不可					
実施例18	3651	2570	40	4	4	78
実施例19	3869	2808	177	5	5	84
実施例20	2785	2117	20	3	4	78

【0171】

より短鎖のオリゴマーを使用した効果を下の表1.7に例示する。これは、実施例18及び実施例5 RTのDMTAデータを直接比較したものである。

【0172】

【表12】

表1.7:実施例18及び実施例5 RTのDMTA結果の比較

説明	$E'_{T=-40^\circ\text{C}}$	$E'_{T=23^\circ\text{C}}$	$E'_{T=100^\circ\text{C}}$	$E'_{T=150^\circ\text{C}}$	$E'_{T=200^\circ\text{C}}$	Tg
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	( $^\circ\text{C}$ )
実施例18	3651	2570	40	4	4	78
実施例5 RT	3775	2794	26	3	3	73

【0173】

[特定の例示的な実施形態の補足説明]

1) 積層造形を介して三次元物体を形成するための組成物であって：

a. 第1網目形成性成分であって：

i. ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノール

A、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む主鎖を含み、数平均で少なくとも2個の重合性基を有する第1オリゴマーであって、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含み、第1オリゴマーは、数平均分子量が800～10000 g/molであり、Tgは40以上である、第1オリゴマーを、第1網目形成性成分の総重量を基準として19.95～80重量%と；

ii. 第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を数平均で0.95～1.1個有する1種又は複数種の第1網目モノマーであって、1種又は複数種の第1網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、Tgが40以上である、第1網目モノマーを、網目形成性成分の総重量を基準として19.95～80重量%と；

iii. 第1オリゴマー及び第1網目モノマーの重合を開始させることができる1種又は複数種の第1網目開始剤を、第1網目形成性成分の総重量を基準として0.05～5重量%と；

iv. 任意選択的に、第1オリゴマー又は1種若しくは複数種の第1網目モノマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を数平均で2個以上有する1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを15重量%までと；  
からなる第1網目形成性成分を、組成物の総重量を基準として30～100重量%と；

b. 任意選択的に、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合しない重合性基を含む1種又は複数種の第2網目化合物と、1種又は複数種の第2網目化合物の重合を開始させるための第2網目開始剤と、を含む第2網目形成性成分と；

c. 任意選択的に、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーと；  
を含む、組成物。

#### 【0174】

2) 粒子状の組成物構成成分及び液状の組成物構成成分を含み、これらを合一すると、重合性基を含む第1網目形成性成分と、任意選択的な、第1網目形成性成分の重合性基とは(共)重合しない第2網目形成性成分と、を含む、積層造形プロセスにより物体を形成するための組成物を生成する、材料のキットであって、キットは：

a. 粒子状の組成物構成成分であって：

i. ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む主鎖を含み、数平均で少なくとも2個の重合性基を有する第1オリゴマーであって、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含み、第1オリゴマーは、数平均分子量が800～10000 g/molであり、Tgは40以上である、第1オリゴマーを、第1網目形成性成分の総重量を基準として19.95～80重量%と；

ii. 任意選択的に、第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーと；  
を含む、粒子状の組成物構成成分と；

b. 液状の組成物構成成分であって：

i. 第1オリゴマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を数平均で0.95～1.1個有する1種又は複数種の第1網目モノマーであって、1種又は複数種の第1網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、Tgが40以上である、1種又は複数種の第1網目モノマーを、網目形成性成分の総重量を基準として19.95～80重量%と；

ii. 任意選択的に、第1オリゴマー又は1種若しくは複数種の第1網目モノマーの重合性基と(共)重合可能な重合性基を数平均で2個以上有する1種又は複数種の更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを15重量%までと；  
を含む、液状の組成物構成成分と；

c. 第1オリゴマー及び第1網目モノマーの重合を開始させることができる1種又は複数種の第1網目開始剤であって、粒子状の組成物構成成分、液状の組成物構成成分、又は

10

20

30

40

50

両方に存在することができる、１種又は複数種の第１網目開始剤を、第１網目形成性成分の総重量を基準として０．０５～５重量％と；

d．任意選択的に、第１オリゴマーの重合性基と（共）重合しない重合性基を含む１種又は複数種の第２網目化合物と、１種又は複数種の第２網目化合物の重合を開始させるための第２網目開始剤と、を含む、第２網目形成性成分であって、第２網目形成性成分の置換基は、粒子状の組成物構成成分中に存在しても、液状の組成物構成成分中に存在しても、或いは一部が粒子状組成物構成成分中に存在し、一部が液状組成物構成成分中に存在してもよい、第２網目形成性成分と；  
を含む、キット。

【０１７５】

10

３）第１網目形成性成分は、第１オリゴマーと、１種又は複数種の第１網目モノマーと、１種又は複数種の第１網目開始剤と、任意選択的に、更なる第１網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーを１５重量％までと、からなる、先の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【０１７６】

４）第１網目形成性成分は、第１オリゴマーと、１種又は複数種の第１網目モノマーと、１種又は複数種の第１網目開始剤と、からなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【０１７７】

５）第１オリゴマーは、１種又は複数種の第１網目モノマーに可溶である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

20

【０１７８】

６）第１網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、２０重量％以上、２５重量％以上、３０重量％以上、３５重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、又は１００重量％の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【０１７９】

７）第１網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、１００重量％以下、９０重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、又は６０重量％以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【０１８０】

８）第１網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、２０重量％以上、２５重量％以上、３０重量％以上、３５重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、又は１００重量％の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【０１８１】

９）第１網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、１００重量％以下、９０重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、又は６０重量％以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

【０１８２】

１０）第１網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量及び重合性基を含まない成分（例えば、非反応性粒子状フィラー）（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、２０重量％以上、２５重量％以上、３０重量％以上、３５重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、又は１００重量％の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【０１８３】

50

11) 第1網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量及び重合性基を含まない成分（例えば、非反応性粒子状フィラー）（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、100重量%以下、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下、又は60重量%以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0184】

12) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーが存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0185】

13) 第1オリゴマーは直鎖状である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0186】

14) 第1オリゴマーは分岐状である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0187】

15) 主鎖は、ビスフェノールA又は水素化ビスフェノールA型ポリエポキシドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0188】

16) 主鎖は、ビスフェノールAポリカーボネートを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0189】

17) 主鎖は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドのうちの2種以上の混合物を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0190】

18) 主鎖は、芳香族ポリカーボネートを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0191】

19) 主鎖は、芳香族ポリイミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0192】

20) 主鎖は、ポリオールから形成された単位を含み、ポリオールは、脂肪族ポリオール又は芳香族ポリオールである、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0193】

21) 主鎖は、ポリオールから形成された単位を含み、ポリオールは、少なくとも2個、少なくとも3個、少なくとも4個、少なくとも5個、又は少なくとも6個のヒドロキシル基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0194】

22) 主鎖は、ポリオールから形成された単位を含み、ポリオールは、最大2個、最大3個、最大4個、最大5個、最大6個、最大8個、又は最大10個のヒドロキシル基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0195】

23) 第1オリゴマーのT<sub>g</sub>は、少なくとも45、少なくとも50、少なくとも55、少なくとも60、少なくとも65、又は少なくとも70である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0196】

24) 第1オリゴマーのT<sub>g</sub>は、150以下、125以下、又は120以下である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 7 】

25) 主鎖は、ポリオールから形成された単位を含み、ポリオールは、ポリアルキレンポリオールを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

## 【 0 1 9 8 】

26) 第1オリゴマーは、多価酸及びポリオールの反応生成物を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

## 【 0 1 9 9 】

27) 第1オリゴマーは、多価酸及びポリオールの反応生成物を含み、多価酸は、テレフタル酸、フタル酸、又はイソフタル酸を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

## 【 0 2 0 0 】

28) 第1オリゴマーは、多価酸及びポリオールの反応生成物を含み、多価酸は、アジピン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ブラシル酸、ドデカン二酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,6-ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、デカンジカルボン酸、コハク酸、又はトリメリット酸を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

## 【 0 2 0 1 】

20

29) 第1オリゴマーの主鎖の少なくとも20mol%、少なくとも30mol%、少なくとも40mol%、少なくとも50mol%、少なくとも60mol%、少なくとも70mol%、少なくとも75mol%、少なくとも80mol%、少なくとも85mol%、少なくとも90mol%、少なくとも95mol%、少なくとも98mol%、又は100mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

## 【 0 2 0 2 】

30) 第1オリゴマーの主鎖の最大100mol%、最大98mol%、最大95mol%、最大90mol%、最大80mol%、最大70mol%、又は最大60mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

## 【 0 2 0 3 】

31) 第1オリゴマーの主鎖の少なくとも20mol%、少なくとも30mol%、少なくとも40mol%、少なくとも50mol%、少なくとも60mol%、少なくとも70mol%、少なくとも75mol%、少なくとも80mol%、少なくとも85mol%、少なくとも90mol%、少なくとも95mol%、少なくとも98mol%、又は100mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

## 【 0 2 0 4 】

32) 第1オリゴマーの主鎖の最大100mol%、最大98mol%、最大95mol%、最大90mol%、最大80mol%、最大70mol%、又は最大60mol%は、ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、水素化ビスフェノールA、F、若しくはS型ポリエポキシド、ポリカーボネート、又はポリイミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

## 【 0 2 0 5 】

33) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、又はイタコネートを含む、上述の例示的な実施形態のい

50



れか一つによる組成物又はキット。

【0206】

34) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、又はイタコネートからなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0207】

35) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基は、アクリレート又はメタクリレートを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0208】

36) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基は、アクリレート又はメタクリレートからなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0209】

37) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基はメタクリレートを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0210】

38) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基はメタクリレートからなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0211】

39) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、重合性基は、末端基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0212】

40) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、この重合性基は、末端基からなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0213】

41) 第1オリゴマーは、数平均で少なくとも2個の重合性基を有し、この重合性基は、末端基からなり、第1オリゴマー中に末端基ではない重合性基は存在しない、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0214】

42) 第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で少なくとも2.0個、少なくとも2.1個、少なくとも2.2個、少なくとも2.3個、少なくとも2.4個、少なくとも2.5個、少なくとも2.6個、又は少なくとも2.7個の重合性基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0215】

43) 第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で最大10個、最大9個、最大8個、最大7個、最大6個、最大5個、最大4.5個、最大4個、最大3.5個、又は最大3個の重合性基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0216】

44) 第1オリゴマーは、数平均分子量が少なくとも800 g/mol、少なくとも900 g/mol、少なくとも1000 g/mol、少なくとも1100 g/mol、少なくとも1200 g/mol、少なくとも1300 g/mol、少なくとも1400 g/mol、又は少なくとも1500 g/molである、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0217】

45) 第1オリゴマーは、数平均分子量が最大10,000 g/mol、最大9,000 g/mol、最大8,000 g/mol、最大7000 g/mol、最大6,000 g/mol、最大5,000 g/mol、最大4,000 g/mol、又は最大3,000 g/molである、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0218】

10

20

30

40

50

46) 第1オリゴマーは、数平均で2～3個の重合性基を有し、組成物中の第1オリゴマーの量、数平均分子量、及び重合性基の数平均は、次式：

【数2】

$$X MPa \leq 3 * R * T * \left[ (3 - f) * \left( \frac{\rho * W_{oligomer}}{M_{oligomer}} \right) + (f - 2) * 3 * \left( \frac{\rho * W_{oligomer}}{M_{oligomer}} \right) \right] \leq Y MPa$$

(式中、Rは、気体定数  $8.314 \text{ cm}^3 \text{ MPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、Tは、 $423.15 \text{ K}$  であり、fは、第1オリゴマーの重合性基の数平均であり、 $\rho$  は、第1オリゴマーの密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) であり、 $M_{oligomer}$  は、第1オリゴマーの数平均分子量 ( $\text{g/mol}$ ) であり、 $W_{oligomer}$  は、第1網目形成性成分中の第1オリゴマーの重量分率であり、Xは3であり、Yは50である)を満たす、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0219】

47) 第1オリゴマーは、数平均で2～3個の重合性基を有し、組成物中の第1オリゴマーの量、数平均分子量、及び重合性基の数平均は、次式：

【数3】

$$X MPa \leq 3 * R * T * \left[ (3 - f) * \left( \frac{\rho * W_{oligomer}}{M_{oligomer}} \right) + (f - 2) * 3 * \left( \frac{\rho * W_{oligomer}}{M_{oligomer}} \right) \right] \leq Y MPa$$

(式中、Rは、気体定数  $8.314 \text{ cm}^3 \text{ MPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、Tは、 $423.15 \text{ K}$  であり、fは、第1オリゴマーの重合性基の数平均であり、 $\rho$  は、第1オリゴマーの密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) であり、 $M_{oligomer}$  は、第1オリゴマーの数平均分子量 ( $\text{g/mol}$ ) であり、 $W_{oligomer}$  は、第1網目形成性成分中の第1オリゴマーの重量分率であり、Xは、3、5、7、10、15、又は20であり、Yは、50、45、又は40である)を満たす、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0220】

48) 第1オリゴマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0221】

49) 第1オリゴマーは、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0222】

50) 第1オリゴマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0223】

51) 第1オリゴマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、

10

20

30

40

50

最大 50 重量%、最大 40 重量%、最大 30 重量%、又は最大 20 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0224】

52) 第1オリゴマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0225】

53) 第1オリゴマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【0226】

54) 第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマー及び任意選択的な更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、ラジカル重合可能な化合物であり、第1網目開始剤は、ラジカル開始剤である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0227】

20

55) 第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で少なくとも2個のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な更なる第1網目モノマー、オリゴマー又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、又はフマレート基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0228】

56) 第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で少なくとも2個のビニルエーテル基を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、又はフマレート基を含み、任意選択的な更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【0229】

57) 第1網目開始剤は、光ラジカル開始剤である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

【0230】

58) 第1網目開始剤は、光カチオン開始剤である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0231】

59) 第1オリゴマーは、非晶質である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0232】

60) 第1オリゴマーは、非晶質第1オリゴマー及び半結晶性第1オリゴマーのブレンド物を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0233】

50

61) 第1オリゴマーは、非晶質第1オリゴマー、半結晶性第1オリゴマー、及び結晶性第1オリゴマーのブレンド物を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0234】

62) 第1オリゴマーは、少なくとも2種の異なる第1オリゴマーのブレンド物を含み、第1の第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で3個を超える重合性基を有し、第2の第1オリゴマーは、1分子当たり数平均で3個未満の重合性基を有し、第1オリゴマーの1分子当たりの重合性基の数平均は、1分子当たり重合性基2個～3個である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0235】

63) 第1オリゴマーは、少なくとも1個のアクリレート基及び少なくとも1個のメタクリレート基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0236】

64) 第1オリゴマーは、i) 少なくとも1個のアクリレート基又はメタクリレート基と、ii) 少なくとも1個のエポキシ基と、を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0237】

65) 第1オリゴマーは、i) アクリレート、メタクリレート、イタコネート、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートから選択される少なくとも1種の重合性基と、ii) ヒドロキシル、エポキシ、又はオキセタンから選択される少なくとも1種の重合性基と、を含み、1種又は複数種の第1網目モノマーは、アクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含み、任意選択的な更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、数平均で2個以上のアクリレート基、メタクリレート基、イタコネート基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、マレエート基、又はフマレート基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0238】

66) 第1オリゴマーは、ヒドロキシル基、エポキシ基、又はオキセタン基を含まない、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0239】

67) 第1網目モノマーは、数平均で0.95個以上の重合性基、0.97個以上の重合性基、又は0.99個以上の重合性基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0240】

68) 第1網目モノマーは、数平均で1.1個以下の重合性基、1.08個以下の重合性基、1.06個以下の重合性基、1.04個以下の重合性基、又は1.02個以下の重合性基を有する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。一実施形態において、第1網目モノマーは、数平均で1.0個の重合性基を有する。

【0241】

69) 1種又は複数種の第1網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、Tgが50以上、60以上、65以上、70以上、75以上、80以上、85以上、90以上、95以上、又は100以上である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0242】

10

20

30

40

50

70) 1種又は複数種の第1網目モノマーから形成される直鎖状ポリマーは、Tgが150以下、130以下、125以下、又は120以下である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0243】

71) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、分子量が800g/mol以下、700g/mol以下、600g/mol以下、500g/mol以下、400g/mol以下、350g/mol以下、300g/mol以下、250g/mol以下、又は200g/mol以下である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0244】

72) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、分子量が100g/mol以上又は150g/mol以上である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【0245】

73) 第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマーは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸イソブチル、アクリロイルモルホリン、イタコン酸ジメチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、又はN-メチル-N-アセトアミドを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

20

【0246】

74) 第1オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、又はフマレートを含む重合性基を含み、第1網目モノマーは、シクロヘキシルビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルフェニルエーテル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、又はフマル酸ジエチルを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【0247】

75) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0248】

76) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

【0249】

77) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0250】

78) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総

50

重量を基準として、最大 80 重量%、最大 78 重量%、最大 75 重量%、最大 70 重量%、最大 60 重量%、最大 50 重量%、最大 40 重量%、最大 30 重量%、又は最大 20 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0251】

79) 1 種又は複数種の第 1 網目モノマーは、第 1 網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも 19.95 重量%、少なくとも 20 重量%、少なくとも 25 重量%、少なくとも 30 重量%、少なくとも 40 重量%、少なくとも 50 重量%、少なくとも 60 重量%、少なくとも 70 重量%、又は少なくとも 80 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0252】

80) 1 種又は複数種の第 1 網目モノマーは、第 1 網目形成性成分の総重量を基準として、最大 80 重量%、最大 78 重量%、最大 75 重量%、最大 70 重量%、最大 60 重量%、最大 50 重量%、最大 40 重量%、最大 30 重量%、又は最大 20 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0253】

81) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、光開始剤又は熱開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0254】

82) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、UV 光、可視光、又は UV 光及び可視光の両方に反応して重合を開始させる光開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0255】

83) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、300 ~ 470 nm の波長で重合を開始させる光開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0256】

84) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、300 ~ 395 nm の波長で重合を開始させる光開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0257】

85) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、光開始剤及び熱開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0258】

86) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、熱開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0259】

87) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、組成物の総重量を基準として、少なくとも 0.01 重量%、少なくとも 0.05 重量%、少なくとも 0.1 重量%、少なくとも 0.2 重量%、少なくとも 0.3 重量%、少なくとも 0.4 重量%、少なくとも 0.5 重量%、少なくとも 1.0 重量%、少なくとも 1.5 重量%、少なくとも 2 重量%、又は少なくとも 2.5 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0260】

88) 1 種又は複数種の第 1 網目モノマーは、組成物の総重量を基準として、最大 10 重量%、最大 8 重量%、最大 7 重量%、最大 6 重量%、最大 5 重量%、又は最大 4 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0261】

89) 1 種又は複数種の第 1 網目開始剤は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも 0.01 重量%、少なくとも 0.05 重量%、少なくとも 0.1 重量%、少なくとも 0.2 重量%、少なくとも 0.3 重量%、少なくとも 0.4 重量%、少なくとも 0.5 重量%、少なくとも 1.0 重量%、少なくとも 1.5 重量%、少なくとも 2 重量%、又は少なくとも 2.5 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態

10

20

30

40

50

のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0262】

90) 1種又は複数種の第1網目モノマーは、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0263】

91) 1種又は複数種の第1網目開始剤は、第1網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.3重量%、少なくとも0.4重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1.0重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも2.5重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【0264】

92) 1種又は複数種の第1網目開始剤は、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在する上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0265】

93) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、組成物の総重量を基準として、最大15重量%、最大12重量%、最大10重量%、最大8重量%、最大6重量%、最大5重量%、最大4重量%、最大3重量%、又は最大2重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

20

【0266】

94) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、少なくとも2.5重量%、少なくとも4重量%、又は少なくとも5重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0267】

95) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、最大15重量%、最大12重量%、最大10重量%、最大8重量%、最大6重量%、最大5重量%、最大4重量%、最大3重量%、又は最大2重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【0268】

96) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、少なくとも2.5重量%、少なくとも4重量%、又は少なくとも5重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

【0269】

97) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、最大15重量%、最大12重量%、最大10重量%、最大8重量%、最大6重量%、最大5重量%、最大4重量%、最大3重量%、又は最大2重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0270】

98) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、第1網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、少なくとも2.5重量%、少なくとも4重量%、又は少なくとも5重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又

50

はキット。

【 0 2 7 1 】

9 9 ) 第 1 オリゴマーは、アクリレート、メタクリレート、又はイタコネートを含む重合性基を含み、1 種又は複数種の第 2 網目化合物は、エポキシ、オキセタン、又はヒドロキシルを含む重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 7 2 】

1 0 0 ) 第 2 網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、5 重量%以上、1 0 重量%以上、1 5 重量%以上、2 0 重量%以上、2 5 重量%以上、3 0 重量%以上、3 5 重量%以上、4 0 重量%以上、5 0 重量%以上、6 0 重量%以上、又は 7 0 重量%以上の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【 0 2 7 3 】

1 0 1 ) 第 2 網目形成性成分は、組成物の総重量を基準として、9 0 重量%以下、8 0 重量%以下、7 0 重量%以下、6 0 重量%以下、5 0 重量%以下、4 0 重量%以下、3 0 重量%以下、又は 2 0 重量%以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 7 4 】

1 0 2 ) 組成物は、第 2 網目形成性成分を含まない、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 7 5 】

1 0 3 ) 組成物は、第 2 網目形成性成分を実質的に含まない、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

20

【 0 2 7 6 】

1 0 4 ) 第 2 網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）の重量を除く組成物の総重量を基準として、5 重量%以上、1 0 重量%以上、1 5 重量%以上、2 0 重量%以上、2 5 重量%以上、3 0 重量%以上、3 5 重量%以上、4 0 重量%以上、5 0 重量%以上、6 0 重量%以上、又は 7 0 重量%以上の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 7 7 】

1 0 5 ) 第 2 網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、9 0 重量%以下、8 0 重量%以下、7 0 重量%以下、6 0 重量%以下、5 0 重量%以下、4 0 重量%以下、3 0 重量%以下、又は 2 0 重量%以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【 0 2 7 8 】

1 0 6 ) 第 2 網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）及び重合性基を含まない成分（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、5 重量%以上、1 0 重量%以上、1 5 重量%以上、2 0 重量%以上、2 5 重量%以上、3 0 重量%以上、3 5 重量%以上、4 0 重量%以上、5 0 重量%以上、6 0 重量%以上、又は 7 0 重量%以上の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 7 9 】

1 0 7 ) 第 2 網目形成性成分は、溶媒（存在する場合）及び重合性基を含まない成分（存在する場合）を除く組成物の総重量を基準として、9 0 重量%以下、8 0 重量%以下、7 0 重量%以下、6 0 重量%以下、5 0 重量%以下、4 0 重量%以下、3 0 重量%以下、又は 2 0 重量%以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

40

【 0 2 8 0 】

1 0 8 ) 1 種又は複数種の第 2 網目化合物は、組成物の総重量を基準として、少なくとも 5 重量%、少なくとも 1 0 重量%、少なくとも 1 5 重量%、少なくとも 1 9 . 9 5 重量%、少なくとも 2 0 重量%、少なくとも 2 5 重量%、少なくとも 3 0 重量%、少なくとも 4 0 重量%、少なくとも 5 0 重量%、少なくとも 6 0 重量%、少なくとも 7 0 重量%、又

50



は少なくとも 80 重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0281】

109) 1種又は複数種の第2網目化合物は、組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0282】

110) 1種又は複数種の第2網目化合物は、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも19.95重量%、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【0283】

111) 1種又は複数種の第2網目化合物は、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大80重量%、最大78重量%、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大20重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0284】

20

112) 1種又は複数種の第2網目化合物は、第2網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、又は少なくとも90重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0285】

113) 1種又は複数種の第2網目化合物は、第2網目形成性成分の総重量を基準として、最大99.9重量%、最大99.5重量%、最大99重量%、最大98重量%、最大97重量%、最大96重量%、最大95重量%、最大90重量%、又は最大80重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0286】

30

114) 第2網目開始剤は、光開始剤又は熱開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0287】

115) 第2網目開始剤は、UV光、可視光、又はUV光及び可視光の両方に反応して重合を開始させる光開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0288】

116) 第2網目開始剤は、光開始剤及び熱開始剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0289】

40

117) 第2網目開始剤は、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.3重量%、少なくとも0.4重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1.0重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも2.5重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0290】

118) 第2網目開始剤は、溶媒(存在する場合)を除く組成物の総重量を基準として、最大10重量%、最大8重量%、最大7重量%、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキ

50

ット。

【 0 2 9 1 】

1 1 9 ) 第 2 網目開始剤は、第 2 網目形成性成分の総重量を基準として、少なくとも 0 . 0 1 重量 %、少なくとも 0 . 0 5 重量 %、少なくとも 0 . 1 重量 %、少なくとも 0 . 2 重量 %、少なくとも 0 . 3 重量 %、少なくとも 0 . 4 重量 %、少なくとも 0 . 5 重量 %、少なくとも 1 . 0 重量 %、少なくとも 1 . 5 重量 %、少なくとも 2 重量 %、又は少なくとも 2 . 5 重量 % の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 2 】

1 2 0 ) 第 2 網目開始剤は、第 2 網目形成性成分の総重量を基準として、最大 1 0 重量 %、最大 8 重量 %、最大 7 重量 %、最大 6 重量 %、最大 5 重量 %、又は最大 4 重量 % の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【 0 2 9 3 】

1 2 1 ) 組成物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Am-SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Sb-SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、又はカーボンブラック等の有機又は無機粒子状フィラーを更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 4 】

1 2 2 ) 組成物は、第 1 オリゴマーの重合性基と ( 共 ) 重合可能な重合性基を含む粒子状フィラーを更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 5 】

20

1 2 3 ) 粒子状フィラーは、1 種又は複数種の第 2 網目化合物の重合性基と ( 共 ) 重合可能な重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 6 】

1 2 4 ) 粒子状フィラーは、アクリレート、メタクリレート、イタコネート、ビニルエーテル、アリルエーテル、マレエート、又はフマレートを含む重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 7 】

1 2 5 ) 粒子状フィラーは、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、オキセタン、ヒドロキシル、又はイタコネートを含む重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【 0 2 9 8 】

1 2 6 ) 粒子状フィラーは、アクリレート又はメタクリレートを含む重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 2 9 9 】

1 2 7 ) 粒子状フィラーは、エポキシ、オキセタン、又はヒドロキシルを含む重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 3 0 0 】

1 2 8 ) 粒子状フィラーは、耐衝撃性改良剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 3 0 1 】

40

1 2 9 ) 粒子状フィラーは、組成物中に、組成物の総重量を基準として、1 重量 % 以上、5 重量 % 以上、1 0 重量 % 以上、1 5 重量 % 以上、2 0 重量 % 以上、3 0 重量 % 以上、4 0 重量 % 以上、又は 5 0 重量 % 以上の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 3 0 2 】

1 3 0 ) 粒子状フィラーは、組成物中に、組成物の総重量を基準として、9 0 重量 % 以下、8 0 重量 % 以下、7 0 重量 % 以下、6 0 重量 % 以下、5 0 重量 % 以下、4 0 重量 % 以下、3 0 重量 % 以下、又は 2 0 重量 % 以下の量で存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【 0 3 0 3 】

50

131) 組成物は、粘度安定剤又は光安定剤等の安定剤、UV吸収剤、染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、湿潤剤、光増感剤、消泡剤、難燃剤、シランカップリング剤、酸捕捉剤、熱開始剤の促進剤、及び/又は破泡剤を更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0304】

132) 組成物は、非粒子状耐衝撃性改良剤を更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0305】

133) 組成物は、非粒子状耐衝撃性改良剤を更に含み、非粒子状耐衝撃性改良剤は重合性基を含まない、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

10

【0306】

134) 組成物は、非粒子状耐衝撃性改良剤を更に含み、非粒子状耐衝撃性改良剤は重合性基を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0307】

135) 非粒子状耐衝撃性改良剤は、ブロックコポリマーを含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0308】

136) 更なる第1網目モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、重合性基を含む非粒子状耐衝撃性改良剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

20

【0309】

137) 第2網目化合物は、重合性基を含む非粒子状耐衝撃性改良剤を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0310】

138) 組成物は、溶媒を、組成物の総重量を基準として、50重量%以下、重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、又は0重量%含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0311】

139) 組成物の30における粘度は、4000cps以下、3000cps以下、2000cps以下、1500cps以下、又は1200cps以下である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

30

【0312】

140) 組成物の30における粘度は、300cps以上である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0313】

141) 組成物又は液状の組成物構成成分は、分散媒を更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0314】

142) 組成物は、20～70重量%の分散媒を更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物。

40

【0315】

143) 液状の組成物構成成分は、分散媒を20～80重量%を更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキット。

【0316】

144) 組成物又は液状の組成物構成成分は、分散媒を更に含み、分散媒は水を含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0317】

145) 組成物又は液状の組成物構成成分は、分散媒を更に含み、分散媒は水からなる、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物又はキット。

【0318】

50

146) 組成物を重合することにより形成される物品であって、組成物は、任意選択的に、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する、物品。

【0319】

147) 組成物は、任意選択的に、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成し、組成物の重合性基全体の90%以上を重合することにより形成されるフィルムの、ASTM D5026に準拠し、DMTAにより求められる、150 で測定される引張弾性率は、3MPaから、5MPaから、7MPaから、10MPaから、15MPaから、又は20MPaから、50MPaまで、45MPaまで、又は40MPaまでである、組成物を重合することにより形成される物品。

10

【0320】

148) 組成物は、任意選択的に、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成し、組成物の重合性基全体の90%以上を重合することにより形成されるフィルムの、ISO 37:2011に準拠して求められる、23 における降伏応力は50~90MPaであり、23 における破断伸びは3%を超える、組成物を重合することにより形成される物品。

【0321】

149) 組成物は、任意選択的に、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成し、組成物の重合性基全体の90%以上を重合することにより形成されるフィルムの、ISO 37:2011に準拠して求められる、23 における引張弾性率は2000~3500MPaである、組成物を重合することにより形成される物品。

20

【0322】

150) 組成物は、任意選択的に、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成し、重合性基全体の90%以上を重合することにより形成されるフィルムの、23 における破断伸びは、3%を超え、且つ20%未満、15%未満、又は10%未満である、組成物を重合することにより形成される物品。

【0323】

151) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物、又は上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する組成物を準備するステップと、組成物を重合するステップと、を含む、三次元物体を形成する方法。

30

【0324】

152) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物、又は上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する組成物の層を形成するステップと、組成物を放射で硬化させることにより所望の形状を形成するステップと、三次元物体を得るために形成ステップ及び硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む、三次元物体を形成する方法。

【0325】

153) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物、又は上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する組成物を選択的に吐出するステップと、組成物を放射で硬化させることにより所望の形状を形成するステップと、三次元物体を得るために選択的吐出ステップ及び硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む、三次元物体を形成する方法。

40

【0326】

154) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物、又は上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する組成物の層を形成するステップと、層を放射で選択的に硬化させることにより所望の形状を形成するステップと、三次元物体を得るために組成物の層の形成ステップ及び選択的硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む、三次元物体を形成する方法。

【0327】

50

155) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる組成物を重合することによるか、又は上述の例示的な実施形態のいずれか一つによるキットの構成要素を合一することにより生成する組成物を重合することによる、三次元物品を形成する方法であって、第1オリゴマーを含む第1組成物から層を形成するステップと、1種又は複数種の第1網目モノマーを含む第2組成物を、三次元物体の一部分の形状に従い第1組成物上に選択的に吐出するステップと、を含み、1種又は複数種の第1網目開始剤は、第1オリゴマーの層中、1種又は複数種の第1網目モノマーを含む組成物中、又は両方のいずれかに存在する、方法。

【0328】

156) 上述の例示的な実施形態のいずれか一つのキットから三次元物品を形成する方法であって、粒子状の組成物構成成分の層を形成するステップと；液状の組成物構成成分を噴射等により選択的に吐出するか又は非選択的に吐出するステップと；任意選択的に、放射を選択的に適用するか又は非選択的に適用し、それによって粒子状の組成物構成成分及び液状の組成物構成成分の硬化を誘導するステップと；三次元物体を形成するために、形成ステップ、吐出ステップ、及び選択的硬化ステップを複数回繰り返すステップと、を含む、方法。

10

【0329】

157) 分散媒を蒸発させるステップを更に含む、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる方法。

【0330】

20

158) 組成物は、光又は熱等の放射を適用することにより重合反応を開始させること等により組成物を硬化させる時点において、液体として存在する、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる方法。

【0331】

159) 組成物は、光又は熱等の放射を適用することにより重合反応を開始させること等により組成物を硬化させる時点において液体として存在し、液体組成物が重合を開始する時点における温度は、25°以上、30°以上、35°以上、40°以上、又は45°以上である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる方法。

【0332】

160) 組成物は、光又は熱等の放射を適用することにより重合反応を開始させることなどにより組成物を硬化させる時点において液体として存在し、液体組成物が重合を開始する時点における温度は、200°以下、180°以下、150°以下、100°以下、80°以下、又は50°以下である、上述の例示的な実施形態のいずれか一つによる方法。

30

【0333】

本発明を説明する文脈における（特に、以下に示す特許請求の範囲の文脈における）、「1の(a、an)」及び「その(the)」という語、並びに類似の指示語の使用は、本明細書において別段の指定がないか、又は文脈と明らかに矛盾しない限り、単数及び複数の両方を包含すると解釈すべきである。「含む(comprising)」、「有する(having)」、「含む(including)」、及び「含む(containing)」という語は、別段の指定がない限り、オープンエンドターム（即ち、「含むが、これらに限定されるものではない」ことを意味する）と解釈すべきである。本明細書において、値の範囲について言及する場合、本明細書において別段の指定がない限り、これは単に、その範囲内の別々の値をそれぞれ個々に言及するための簡便な方法としての役割を果たすことが意図されており、それぞれ別々の値が本明細書において個々に言及されているかのように本明細書に組み込まれる。本明細書に示すあらゆる例又は例示の言い回し（例えば、「等(such as)」）の使用は、単に本発明をより適切に例示することを意図するものであり、特許請求されていない限り、本発明の範囲を制限するものではない。本明細書における言い回しが、特許請求されていない構成要素を本発明の実施に不可欠なものであると示唆していると解釈すべきではない。

40

【0334】

50

本発明者らに知られている本発明の実施に最適な態様を含む本発明の好ましい実施形態を本明細書に記載する。これらの好ましい実施形態の変形は上述の記載を読むことにより当業者に明らかとなるであろう。本発明者らは、当業者がこのような変形を適切に利用することを想定しており、本発明者らは、本発明を、本明細に具体的に記載したものとは異なる形で実施することを意図している。したがって本発明は、ここに添付する特許請求の範囲に教示されている主題の、準拠法において許されるあらゆる修正及び均等物を包含する。特定の任意選択的な特徴を本発明の実施形態に記載するが、この記載は、特段の指定がないか、物理的に不可能でない限り、これらの実施形態のあらゆる組合せを包含し、具体的に開示していることを意味している。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 3 3 5 】

【図 1】図 1 は引張試験のデータを示すものである。

20

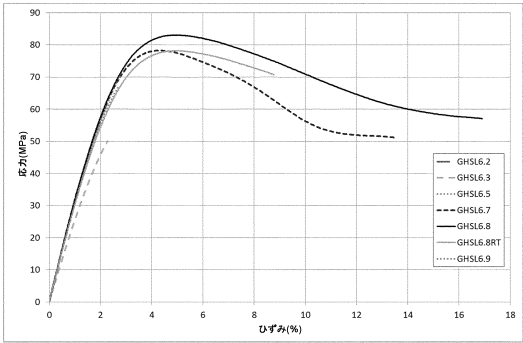
30

40

50

【図面】  
【図 1】

図1



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 16196334.3

(32)優先日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

(72)発明者 ドリーセン, マルコ マルクス マテウス

オランダ, 6100 エーエー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 ヘンセン, グイド ジョセフ エリザベス

オランダ, 6100 エーエー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

合議体

審判長 近野 光知

審判官 小出 直也

審判官 加藤 幹

(56)参考文献 特表平06-505201号公報(JP, A)

特開2012-111226号公報(JP, A)

国際公開第2010/64534(WO, A1)

特開2003-226724号公報(JP, A)

特開2015-38166(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F290, 299, B29C, C08L