

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-504654

(P2024-504654A)

(43)公表日 令和6年2月1日(2024.2.1)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 299/06 (2006.01)	C 0 8 F 299/06	4 F 2 1 3
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00	4 J 1 2 7
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00	
B 2 9 C 64/314 (2017.01)	B 2 9 C 64/314	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全56頁)

(21)出願番号	特願2023-542979(P2023-542979)	(71)出願人	519414848
(86)(22)出願日	令和4年1月13日(2022.1.13)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(85)翻訳文提出日	令和5年8月25日(2023.8.25)		ペーハー
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/050594		Evonik Operations G
(87)国際公開番号	WO2022/152775		mbH
(87)国際公開日	令和4年7月21日(2022.7.21)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(31)優先権主張番号	21151764.4		レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
(32)優先日	令和3年1月15日(2021.1.15)	(74)代理人	100114890
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA( AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		インハルト
		(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンウレタン(メタ)アクリレート、ならびに3D印刷樹脂およびコーティング組成物におけるそれらの使用

(57)【要約】

本発明は、少なくとも3個の(メタ)アクリレート基と(メタ)アクリレート基よりも多くないウレタン基とを特に有するシリコンウレタン(メタ)アクリレート、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを調製するための方法、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物、ならびに剥離コーティング、保護フィルム、および保護コーティングの生成におけるそれらの使用、ならびにステレオリソグラフィーによる3D印刷物体の製造におけるそれらの使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- 少なくとも 3 個の (メタ) アクリレート基と、  
 - (メタ) アクリレート基よりも多くない、好ましくは、(メタ) アクリレート基と  
 ちょうど同じ数のウレタン基と  
 を有する、シリコンウレタン (メタ) アクリレート。

## 【請求項 2】

m 個の (メタ) アクリレート基および n 個のウレタン基を有し、  
 m が、少なくとも 3、好ましくは 3 ~ 5、より好ましくは 4 の整数であり、  
 n が、少なくとも 2、好ましくは 2 ~ 4、より好ましくは 4 の整数であり、  
 ただし、 $m = n$ 、好ましくは  $m = n$  である  
 ことを特徴とする、請求項 1 記載のシリコンウレタン (メタ) アクリレート。

10

## 【請求項 3】

式 (B) :  
 $X(-Y)_p$  式 (B)  
 によって表され、  
 式中、  
 X が、p 価シリコンラジカルであり、  
 Y が、シリコンラジカルのケイ素原子に結合していて、  
 いずれの場合にも、少なくとも 1 個のウレタン基と少なくとも 1 個の (メタ) アクリレ  
 ート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、2 個の (メタ) アクリレート基と 1 個または 2 個のウ  
 レタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、いずれの場合にも、2 個の (メタ) アクリレート基と 2 個のウレタン  
 基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 p が、少なくとも 1、好ましくは 2 ~ 4、より好ましくは 2 の整数である  
 ことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のシリコンウレタン (メタ) アクリレート。

20

## 【請求項 4】

式 (C) :  
 $[R_a Y_b Si O_{(4-a-b)/2}]$  式 (C)  
 によって表される単位を含み、  
 式中  
 a が、0 ~ 2、好ましくは 1 または 2 の整数であり、  
 b が、1 ~ 3、好ましくは 1 の整数であり、  
 ただし、 $a + b$  が、1 ~ 3 であり、  
 R が、いずれの場合にも、ウレタン基を全く有しない一価有機ラジカルからなる群から  
 独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカル  
 からなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、メチルラジカルであり、  
 Y が、請求項 3 に定義されている通りである  
 ことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のシリコンウレタン (メタ  
 ) アクリレート。

30

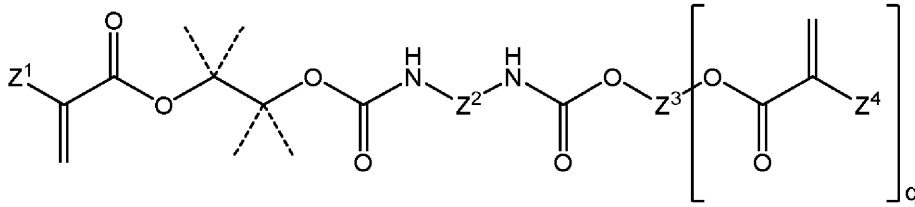
40

## 【請求項 5】

式 (A) :

50

## 【化 1】



式(A)

10

の基を含み、より好ましくは、請求項 3 に定義されているような前記ラジカル Y に含有されており、

式中、

Z<sup>1</sup> が、いずれの場合にも、C H<sub>3</sub> または H からなる群から独立的に選択され、好ましくは H であり、

Z<sup>2</sup> が、二価有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくは O C N - Z<sup>2</sup> - C N O のジイソシアネートとしてのイソホロンジイソシアネートから誘導されたアルキレンラジカルであり、

Z<sup>3</sup> が、(q + 1) 価有機ラジカルであり、式中、q が、1 ~ 3 の整数の有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくは - (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) - であり、

20

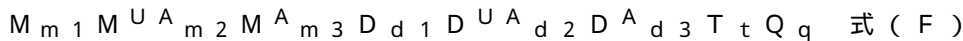
Z<sup>4</sup> が、いずれの場合にも、- C H<sub>3</sub> および - H からなる群から独立的に選択され、好ましくは H であり、

式中、各点線が共有結合を示す

ことを特徴とする、シリコンウレタン(メタ)アクリレート、好ましくは、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のシリコンウレタン(メタ)アクリレート。

## 【請求項 6】

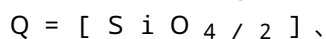
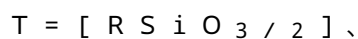
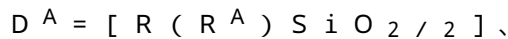
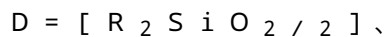
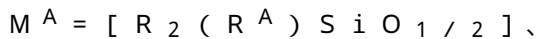
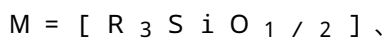
式(F)：



によって表され、

式中、

30



m<sub>1</sub> が、0 ~ 32、好ましくは 0 ~ 22、より好ましくは 0 の整数であり、

m<sub>2</sub> が、0 ~ 32、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 の整数であり、

40

m<sub>3</sub> が、0 ~ 32、好ましくは 0 ~ 22、より好ましくは 0 の整数であり、

d<sub>1</sub> が、1 ~ 1000、好ましくは 5 ~ 500、より好ましくは 10 ~ 400 の整数であり、

d<sub>2</sub> が、0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5、より好ましくは 0 の整数であり、

d<sub>3</sub> が、0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5、より好ましくは 0 の整数であり、

t が、0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 5 の整数であり、

q が、0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 5 の整数であり、

ただし、

m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> が、少なくとも 2、好ましくは 2 ~ 20、より好ましくは 2 ~ 10 であり、

50

$m + d$  が、少なくとも 1、好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 であり、  
式中、

R が、いずれの場合にも、ウレタン基または（メタ）アクリレート基を全く有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

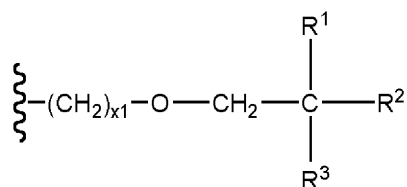
より好ましくは、メチルラジカルであり、

$R^U$  が、いずれの場合にも、少なくとも 1 個の（メタ）アクリレート基と少なくとも 1 個のウレタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、2 個の（メタ）アクリレート基と 1 個または 2 個のウレタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式（G）：

【化 2】



式(G)

20

によって表される一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

$x_1$  が、1 ~ 3、好ましくは 3 の整数であり、

$R^1$  が、いずれの場合にも、水素ラジカル、1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカル、 $R^2$ 、および  $R^3$  からなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、水素ラジカル、および 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、水素ラジカルであり、

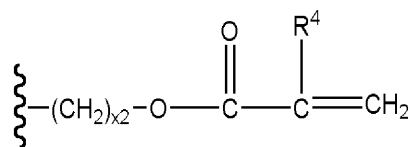
$R^2$  が、いずれの場合にも、水素ラジカル、 $R^3$ 、および少なくとも 1 個の（メタ）アクリレート基を有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

30

好ましくは、いずれの場合にも、 $R^3$ 、および少なくとも 1 個の（メタ）アクリレート基を有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式（H）：

【化 3】



式(H)

40

の一価ラジカルから独立的に選択され、

$x_2 = (1 - x_3)$ 、

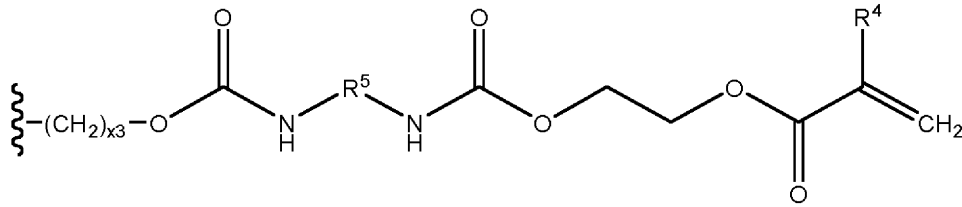
$R^3$  が、いずれの場合にも、少なくとも 1 個のウレタン基と少なくとも 1 個の（メタ）アクリレート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、正確に 2 個のウレタン基と正確に 1 個の（メタ）アクリレート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式（I）：

50

## 【化 4】



式(I)

の一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

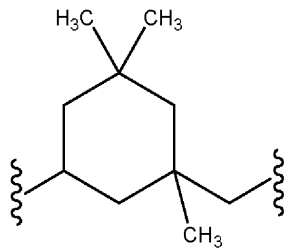
$x$  が、0 ~ 1、好ましくは 0 の整数であり、

$R^4$  が、いずれの場合にも、水素ラジカルまたはメチルラジカルから独立的に選択され、好ましくは水素ラジカルであり、

$R^5$  が、いずれの場合にも、1 ~ 30 個の炭素原子を有する二価、飽和または不飽和、線状または分岐状または環状炭化水素ラジカルの群から独立的に選択され、

好ましくは、式 (J) :

## 【化 5】



式(J)

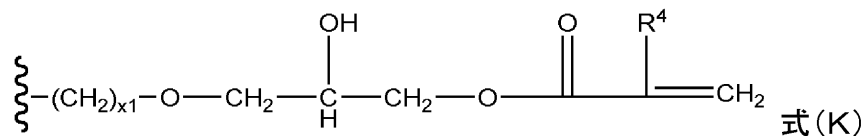
の二価ラジカルであり、

$R^A$  が、いずれの場合にも、少なくとも 1 個の (メタ) アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

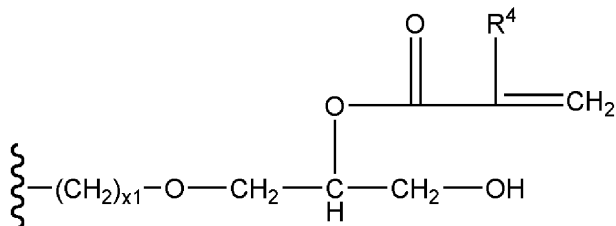
好ましくは、いずれの場合にも、式 (K) または (L) によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式 (K) :

## 【化 6】



式(K)



式(L)

によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

式中、 $x$  1 および  $R^4$  が、先に定義されている通りである

ことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のシリコンウレタン (メタ) アクリレート。

## 【請求項 7】

10

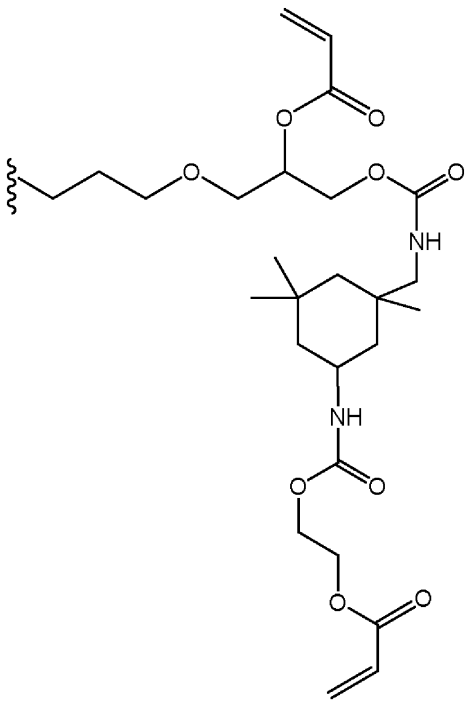
20

30

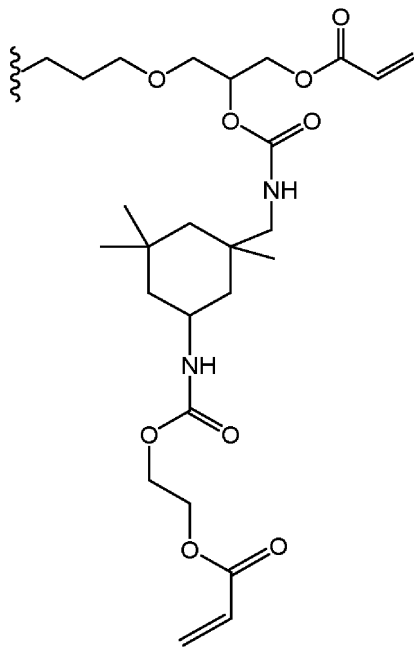
40

50

R<sup>U</sup>A または Y が、式 (M)、(N)、(O)、および (P) :  
 【化 7 - 1】



式(M)



式(N)

10

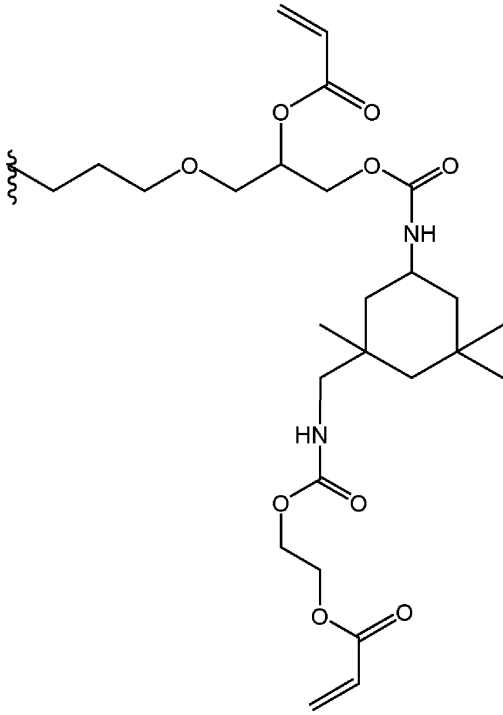
20

30

40

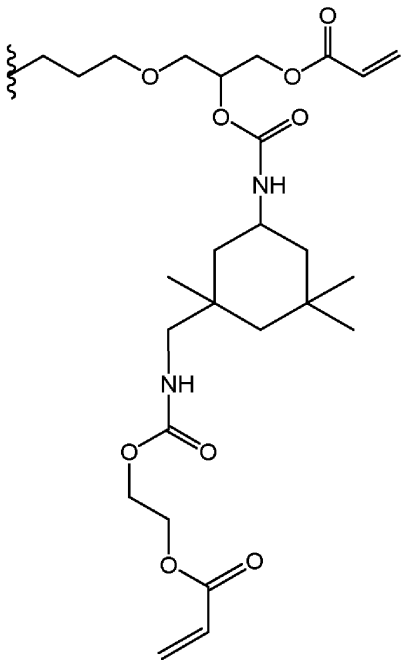
50

## 【化 7 - 2】



10

式(O)



20

式(P)

30

40

のうちの少なくとも1つによって表されることを特徴とする、請求項3から6までのいずれか1項記載のシリコンウレタン(メタ)アクリレート。

## 【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項記載のシリコンウレタン(メタ)アクリレートを調製する方法であって、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを、少なくとも1種のヒドロキシ官能性シリコン(メタ)アクリレートと少なくとも1種のイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートとの反応によって形成する方法。

## 【請求項9】

前記ヒドロキシ官能性シリコン(メタ)アクリレートを、少なくとも1種のエポキシ

50

官能性シリコンと(メタ)アクリル酸および/または少なくとも1種のヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートとの反応によって形成することを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項10】

以下の成分：

(a) 請求項1から7までのいずれか1項記載の、かつ/または請求項8もしくは9記載の方法によって調製された少なくとも1種のシリコンウレタン(メタ)アクリレート、

(b) 任意選択的に、ケイ素原子を全く有しない少なくとも1種の有機(メタ)アクリレート、

(c) 任意選択的に、ウレタン基を全く有しない少なくとも1種のシリコン(メタ)アクリレート、

(d) 任意選択的に、少なくとも1種の硬化触媒、

(e) 任意選択的に、少なくとも1種の添加剤、

(f) 任意選択的に、少なくとも1種の溶媒

を含む、またはこれらからなる、組成物。

【請求項11】

成分(a)～(f)の合計の総重量に基づいてかつ/または前記組成物の総重量に基づいて、好ましくは前記組成物の総重量に基づいて、

- 5～100重量%、好ましくは5～20重量%、より好ましくは10～20重量%の少なくとも成分(a)、

- 0～60重量%、好ましくは0～30重量%、より好ましくは5～15重量%の少なくとも成分(b)、

- 0～95重量%、好ましくは65～85重量%、より好ましくは70～80重量%の少なくとも成分(c)、

- 0～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、より好ましくは0.5～2.5重量%の成分(d)、

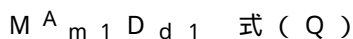
- 0～20重量%、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0～5重量%の成分(e)、

- 0～10重量%、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～1重量%の成分(f)

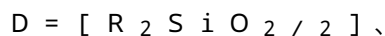
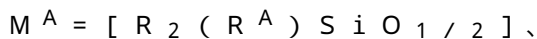
を含む、またはこれらからなる、請求項10記載の組成物。

【請求項12】

成分(c)の少なくとも1種のシリコン(メタ)アクリレートが式(Q)によって表され、かつ/または成分(c)の少なくとも1種のシリコン(メタ)アクリレートが式(S)によって表され、



式中、



$m_1$ が、2の整数であり、

$d_1$ が、1～10000、好ましくは50～5000、より好ましくは70～2000の整数であり、

式中、

Rが、いずれの場合にも、ウレタン基または(メタ)アクリレート基を全く有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、1～30個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、メチルラジカルであり、

$R^A$ が、いずれの場合にも、少なくとも1個の(メタ)アクリレート基を有するがウレ

10

20

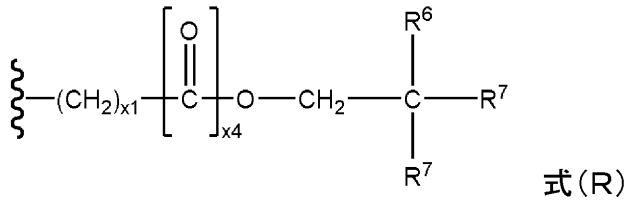
30

40

50

タン基を 1 個も有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
好ましくは、いずれの場合にも、式 ( R ) :

【化 8】



10

によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

$x 1$  が、請求項 6 に定義されている通りであり、

$x 4$  が、0 または 1、好ましくは 0 の整数であり、

$R^6$  が、いずれの場合にも、1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、エチルラジカルであり、

$R^7$  が、いずれの場合にも、少なくとも 1 個の (メタ) アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、請求項 6 に定義されているように、式 ( H ) の一価ラジカルから独立的に選択され、

20

$M_{m1} D_{d1} D^A_{d2} D^{AC}_{d3}$  式 ( S )

式中、

$M = [ R_3 Si O_{1/2} ]$ 、

$D = [ R_2 Si O_{2/2} ]$ 、

$D^A = [ R ( R^A ) Si O_{2/2} ]$ 、

$D^{AC} = [ R ( R^{AC} ) Si O_{2/2} ]$ 、

式中、

$R$ 、 $m 1$ 、および  $d 1$  が、式 ( Q ) について定義されている通りであり、

$d 2$  が、1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 8 の整数であり、

$d 3$  が、0 ~ 3、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 ~ 1 の整数であり、

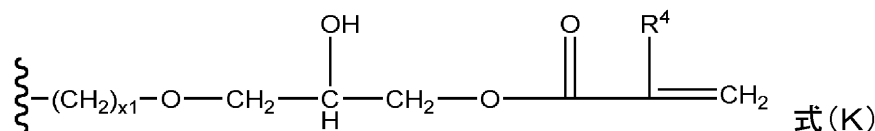
30

$R^A$  が、いずれの場合にも、少なくとも 1 個の (メタ) アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

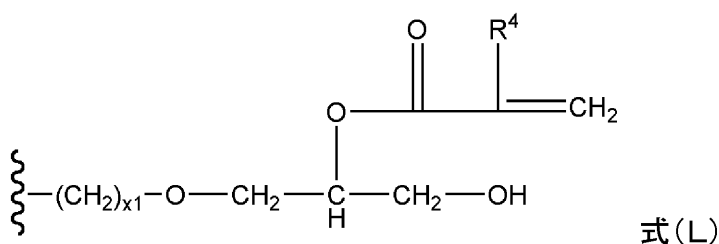
好ましくは、いずれの場合にも、式 ( K ) または ( L ) によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式 ( K ) によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

【化 9】



40



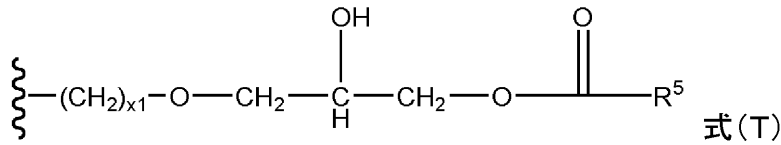
式中、 $x 1$  および  $R^4$  が、請求項 6 に定義されている通りであり、

50

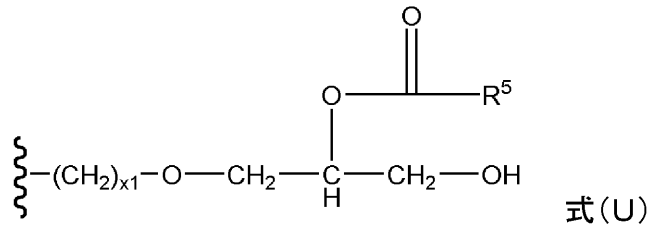
R<sup>A C</sup>が、いずれの場合にも、少なくとも1個のカルボン酸エステル基を有するが(メタ)アクリレート基とウレタン基とを有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、式(T)または(U)：

【化10】



10



によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

式中、x1が、請求項6に定義されている通りであり、

R<sup>5</sup>が、いずれの場合にも、1~22個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

20

好ましくは、メチルラジカルである

ことを特徴とする、請求項10または11記載の組成物。

【請求項13】

前記組成物が、硬化可能であり、好ましくはラジカル反応によって硬化可能であり、前記ラジカル反応が、熱的に、UV放射線によって、かつ/または電子線によって開始することができることを特徴とする、請求項10から12までのいずれか1項記載の組成物。

【請求項14】

請求項10から13までのいずれか1項記載の組成物を調製する方法であって、

(i) 成分(a)と成分(f)との混合物を調製するステップ、

30

(ii) 前記成分(b)~(e)のうちの少なくとも1つ、好ましくは成分(b)および/または(c)をステップ(i)の前記混合物に添加することによって混合物を調製するステップ、

(iii) ステップ(ii)の前記混合物から前記成分(f)を除去するステップ、

(iv) 任意選択的に、前記成分(b)~(e)のうちの少なくとも1つを、前記成分をステップ(ii)で添加していない場合に、ステップ(iii)の前記混合物に添加することによって混合物を調製するステップ

を含む、またはこれらからなる方法。

【請求項15】

請求項10から13までのいずれか1項記載の組成物の硬化によって得ることができる、剥離コーティング、保護フィルム、もしくは保護コーティング、または請求項10から13までのいずれか1項記載の組成物の3D印刷によって得ることができる、3D印刷物体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも3個の(メタ)アクリレート基と(メタ)アクリレート基よりも多くないウレタン基とを特に有するシリコンウレタン(メタ)アクリレート、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを調製するための方法、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物、および剥離コーティング、保護フィルム、保護コーテ

50

ィングの生成におけるそれらの使用、ならびにステレオリソグラフィーによる 3 D 印刷物体の製造におけるそれらの使用に関する。

【 0 0 0 2 】

3 D 印刷樹脂およびコーティング組成物の成分としてのシリコンウレタン（メタ）アクリレートの使用は、従来技術において公知である。

【 0 0 0 3 】

韓国公開特許第 2 0 1 7 0 1 2 8 9 5 5 号公報には、3 D 印刷のための光硬化性ポリマーとしてのシリコンウレタン（メタ）アクリレートが開示されている。例 1 では、シリコンウレタンアクリレートは、1 モルのヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンと、2 モルのヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）との反応、続いて、2 モルのヒドロキシエチルアクリレート（HEA）との反応によって調製される。例 2 では、シリコンウレタンアクリレートは、HDI の代わりにイソホロンジイソシアネート（IPDI）を用いること以外は同じ手法で調製される。例 1 および例 2 のこれらのシリコンウレタンアクリレートは、2 個のアクリレート基および 4 個のウレタン基を有する。例 3 では、シリコンウレタンメタクリレートは、1 モルのヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンと、危険かつ有毒な化合物である 2 モルの 2 - イソシアナトエチルメタクリレートとを反応させることによって調製される。例 3 のポリマーは、2 個のメタクリレート基および 2 個のウレタン基を有する。これらの光硬化性ポリマーは、柔軟性があり、高い光硬化速度を有し、加工が容易であることがさらに記載されている。

【 0 0 0 4 】

中国特許出願公開第 1 0 6 5 1 9 1 8 2 号明細書には、剥離コーティングの分野での使用のためのシリコンウレタンアクリレートが開示されている。シリコンウレタンアクリレートは、

（ 1 ） 有機ケイ素グリコールとジイソシアネートとを、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのモル比が 1 : 2 である割合で反応させるステップ、

（ 2 ） ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートと、ステップ（ 1 ）で得られたプレポリマーとを、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのモル比が 1 : 1 である割合で反応させるステップを含む方法によって調製される。

【 0 0 0 5 】

有機ケイ素グリコールは、その鎖末端の一方に 2 個のヒドロキシル基を含む有機ラジカルを有する鎖型シリコングリコールである。ジイソシアネートは、好ましくは、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、またはイソホロンジイソシアネートから選択される。得られたシリコンウレタンアクリレートは、2 個の（メタ）アクリレート基および 4 個のウレタン基を有する。

【 0 0 0 6 】

中国特許出願公開第 1 0 9 5 7 7 0 7 7 号明細書は、電子線硬化による自己接着性剥離紙を調製するための方法に関する。剥離紙は、基紙層および剥離コーティングを含み、そのうちの后者は、5 0 ~ 1 0 0 部のシリコン変性ウレタンアクリレートと、0 ~ 5 0 部のシリコン変性ポリアクリレートと、1 0 ~ 2 0 部の反応性希釈剤とを含有する剥離コーティング組成物の電子線硬化によって得られる。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、当該技術分野で公知のシリコンウレタン（メタ）アクリレートは、通常、中程度の光硬化速度しか示さないか、または粘度が高いか、または室温で固体でさえあるため、それによって、これらの加工が困難になる。それらの加工性を改善するために、シリコンウレタン（メタ）アクリレートの加工がより高い温度で実施されるか、またはより多い量の溶媒または反応性希釈剤が添加され、それによって、エネルギー消費の増加、溶媒を除去するための追加的な方法ステップ、および / または硬化生成物の所望の特性に対する悪影響の可能性などの他の欠点が生じ得る。加工を促進するためには、硬化速度が高く、硬化深さが増加することも好ましい。さらに、硬化生成物が、柔軟性があり、

かつ高い破断点伸びなどの良好な機械的特性を有することが好ましい。硬化生成物がエラストマー材料であること、すなわち、生成物が伸びなどの変形後にその元々の形状に戻るべきであることも好ましい。硬化生成物の表面は滑らかであるべきであり、良好な剥離特性を有するべきである。毒性の高いまたは危険性の高い化合物をシリコンウレタン（メタ）アクリレートの合成において避けることも必要である。

【0008】

したがって、依然として、従来技術に比べて利点を有するシリコンウレタン（メタ）アクリレートを提供する必要がある。したがって、結果的に、本発明によって対処される問題は、従来技術の少なくとも1つの欠点を克服することであった。

【0009】

驚くべきことに、独立請求項の主題によって従来技術の少なくとも1つの欠点が克服されることが判った。

【0010】

したがって、本発明の対象は、独立請求項の主題によって達成される。本発明の好ましい実施形態は、従属請求項、実施例、および明細書において指定されている。

【0011】

本発明の第1の態様によると、

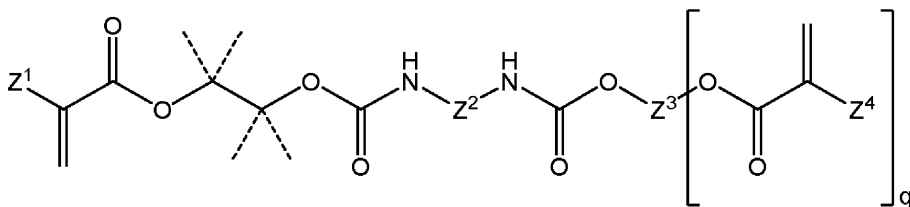
- 少なくとも3個の（メタ）アクリレート基と、
- （メタ）アクリレート基よりも多くない、好ましくは、（メタ）アクリレート基とちょうど同じ数のウレタン基と

を有する、シリコンウレタン（メタ）アクリレートが提供される。

【0012】

本発明の第2の態様によると、式（A）：

【化1】



式(A)

の基を含み、

式中、

$Z^1$  が、いずれの場合にも、 $\text{CH}_3$  または  $\text{H}$  からなる群から独立的に選択され、好ましくは  $\text{H}$  であり、

$Z^2$  が、二価有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくは  $\text{OCN}-Z^2$  -  $\text{CNO}$  のジイソシアネートとしてのイソホロンジイソシアネートから誘導されたアルキレンラジカルであり、

$Z^3$  が、 $(q+1)$  価有機ラジカルであり、式中、 $q$  が、1~3の整数の有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくは  $-(\text{C}_2\text{H}_4)-$  であり、

$Z^4$  が、いずれの場合にも、 $-\text{CH}_3$  および  $-\text{H}$  からなる群から独立的に選択され、好ましくは  $\text{H}$  であり、

式中、各点線が共有結合を示す、

シリコンウレタン（メタ）アクリレート、好ましくはまた、本発明の第1の態様によるシリコンウレタン（メタ）アクリレートが提供される。

【0013】

本発明の第3の態様によると、前記シリコンウレタン（メタ）アクリレートを調製するための方法であって、前記シリコンウレタン（メタ）アクリレートを、少なくとも1種のヒドロキシ官能性シリコン（メタ）アクリレートと少なくとも1種のイソシアネー

10

20

30

40

50

ト官能性ウレタン（メタ）アクリレートとの反応によって形成する方法が提供される。

【0014】

本発明の第4の態様によると、以下の成分：

- (a) 本発明による少なくとも1種のシリコンウレタン（メタ）アクリレート、
- (b) 任意選択的に、ケイ素原子を全く有しない少なくとも1種の有機（メタ）アクリレート、
- (c) 任意選択的に、ウレタン基を全く有しない少なくとも1種のシリコン（メタ）アクリレート、
- (d) 任意選択的に、少なくとも1種の硬化触媒、
- (e) 任意選択的に、少なくとも1種の添加剤、
- (f) 任意選択的に、少なくとも1種の溶媒

10

を含む組成物またはこれらからなる組成物が提供される。

【0015】

本発明の第5の態様によると、前記組成物を調製するための方法であって、

- (i) 成分(a)と成分(f)との混合物を調製するステップ、
- (ii) 成分(b)～(e)のうちの少なくとも1つ、好ましくは成分(b)および/または(c)をステップ(i)の混合物に添加することによって混合物を調製するステップ、
- (iii) ステップ(ii)の混合物から成分(f)を（本質的に）除去するステップ、

20

(iv) 任意選択的に、成分(b)～(e)のうちの少なくとも1つを、前記成分をステップ(ii)で添加していない場合に、ステップ(iii)の混合物に添加することによって混合物を調製するステップ

を含む方法が提供される。

【0016】

本発明の第5の態様によると、前記組成物を硬化させることによって得ることができる、剥離コーティング、保護フィルム、もしくは保護コーティング、または前記組成物を3D印刷することによって得ることができる、3D印刷物体が提供される。

【0017】

本明細書で使用される場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」、および「その(the)」は、文脈から別途明確に示されない限り、複数の指示対象を含む。

30

【0018】

本明細書で使用される場合、「含む(comprising)」および「含む(comprises)」という用語は、「含む(including)」、「含む(contains)」、「含有する(containing)」、または「含有する(contains)」と同義であり、包含的または非限定的であり、追加的な列挙されていない構成要素、要素、または方法ステップを除外しない。

【0019】

量、濃度、寸法、および他のパラメータが、範囲、好ましい範囲、上限値、下限値、または好ましい上限および限界値の形式で表現される場合、得られた範囲が文脈中で明確に言及されているか否かにかかわらず、任意の上限または好ましい値を任意の下限または好ましい値と組み合わせることによって得ることができる任意の範囲も具体的に開示されていると理解されるべきである。

40

【0020】

以降、「X～Y」の形式で数値範囲が報告されており、XおよびYが数値範囲の限界を表す場合、これは、特に述べられていない限り、「少なくともX～Yまで(Yを含む)」という記述と同義である。したがって、範囲の記述は、特に述べられていない限り、範囲限界XおよびYを含む。

【0021】

本明細書では、「好ましい」および「好ましくは」という言葉は、ある特定の状況下で特定の利益をもたらす得る本開示の実施形態を指すために頻繁に使用される。しかしなが

50

ら、1つ以上の好ましい実施形態の列挙は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、これらの他の実施形態を本開示の範囲から除外することを意図しているものではない。

【0022】

測定によって決定された測定値、パラメータ、または材料特性が以下で報告されている場合、これらは、特に述べられていない限り、25 および好ましくは101325 Paの圧力（標準圧力）で測定された測定値、パラメータ、または材料特性である。

【0023】

本明細書で使用される場合、室温（RT）は23 ± 2 である。

【0024】

「（メタ）アクリル」という表現は、「メタクリル」および/または「アクリル」を表す。したがって、「（メタ）アクリレート」という表現は、「メタクリレート」および/または「アクリレート」を表す。本明細書で使用される場合、「アクリレート」は「アクリル酸エステル」を指し、「メタクリレート」は「メタクリル酸エステル」を指す。

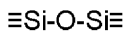
【0025】

この発明の文脈において、シリコンウレタン（メタ）アクリレートは、ウレタン基を含有し、かつ以下で（メタ）アクリル酸エステル基とも呼ばれるメタクリル酸エステル基および/またはアクリル酸エステル基を有する、有機シロキサンを意味すると理解される。有機シロキサンは、以降、単にシロキサンとも呼ばれる。

【0026】

有機シロキサンは、ケイ素原子に結合した有機ラジカルと、式：

【化2】



の構造単位も有し、式中、

【化3】



が、当該のケイ素原子の残りの3つの原子価を表す化合物を意味すると理解される。有機シロキサンは、好ましくは、 $M = [\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 、 $D = [\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 、 $T = [\text{RSiO}_{3/2}]$  からなる群から選択される単位から構成され、かつ任意選択的に式  $Q = [\text{SiO}_{4/2}]$  の単位も有し、式中、Rが一価有機ラジカルである化合物である。ここで、ラジカルRは、それぞれ互いに独立的に選択され得、対で比較した場合に、同一であるか、または異なっている。ラジカルRは、例えばヒドロキシル基または塩素などの非有機一価ラジカルによって部分的に置き換えることもできる。有機シロキサンの構造単位を説明するために本明細書で使用されるM、D、T、Q命名法に関連して参考文献として引用されているのは、W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone [Chemistry and Technology of the Silicones]*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1960), page 2 ffである。

【0027】

以下の式（C）、（F）、（Q）、および（S）における様々な繰り返し単位は、統計的分布であり得る。統計的分布は、任意の数のブロックと任意のシーケンスとを有するブロックごとの構造を有していても、またはランダムな分布であってもよく、これらは、交互構造を有することもあれば、鎖がある場合にはこれに沿って勾配を形成することもあり、特に、これらはまた、異なる分布の群が任意選択的に互いに続き得るその任意の混合形態も形成し得る。具体的な実施形態は、指標、または構造的構成成分、または範囲、または統計的分布などの特徴が実施形態による制限にかけられるという点で、以下に定義され得る。制限によって影響を受けない他の全ての特徴は変更されないままである。

【0028】

分子/分子フラグメントが1つ以上の立体中心（立体性中心（stereogenic center

10

20

30

40

50

))を有するか、またはこれを対称性に基づいて異性体に区別することができるか、または他の効果、例えば制限された回転に基づいて異性体に区別することができる場合、全ての可能な異性体が本発明によって含まれる。

【0029】

本文書において与えられる分子量は、特に規定されていない限り、数平均分子量 ( $M_n$ ) を指す。全ての分子量データは、例に記載されているように、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって得られた値を指す。

【0030】

文書が本明細書の文脈内で引用されている場合、その内容全体が本発明の開示内容の一部であることが意図されている。

10

【0031】

本発明の第1の態様では、

- 少なくとも3個の(メタ)アクリレート基と、
- (メタ)アクリレート基よりも多くない、好ましくは、(メタ)アクリレート基とちょうど同じ数のウレタン基と

を有する、シリコンウレタン(メタ)アクリレートが提供される。

【0032】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、 $m$ 個の(メタ)アクリレート基および  $n$ 個のウレタン基を有することが好ましく、

$m$ は、少なくとも3、好ましくは3~5、より好ましくは4の整数であり、

$n$ は、少なくとも2、好ましくは2~4、より好ましくは4の整数であり、

ただし、 $m = n$ 、好ましくは  $m = n$  である。

20

【0033】

$m$ 個の(メタ)アクリレート基と  $n$ 個のウレタン基との可能な組み合わせ ( $m; n$ ) の例は、(3; 1)、(3; 2)、(3; 3)、(4; 1)、(4; 2)、(4; 3)、(4; 4)、(5; 1)、(5; 2)、(5; 3)、(5; 4)、(5; 5); (6; 1)、(6; 2)、(6; 3)、(6; 4)、(6; 5)、または(6; 6); 好ましくは、(3; 2)、(3; 3)、(4; 2)、(4; 3)、(4; 4)、(5; 2)、(5; 3)、(5; 4)、または(5; 5)、特に好ましくは(4; 4)を含むが、これらに限定されることはない。

30

【0034】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、式(B)：

$X(-Y)_p$  式(B)

によって表され、

式中、

$X$ は、 $p$ 個シリコンラジカルであり、

$Y$ は、シリコンラジカルのケイ素原子に結合していて、

いずれの場合にも、少なくとも1個のウレタン基と少なくとも1個の(メタ)アクリレート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、2個の(メタ)アクリレート基と1個または2個のウレタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

40

より好ましくは、いずれの場合にも、2個の(メタ)アクリレート基と2個のウレタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

$p$ は、少なくとも1、好ましくは2~4、より好ましくは2の整数であることが好ましい。

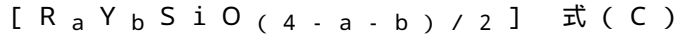
【0035】

シリコンラジカルは、線状、分岐状、環状、またはそれらの組み合わせであり得る。シリコンラジカルが線状であることが好ましい。シリコンラジカルが二価ポリジメチルシロキサンラジカルであることが特に好ましい。

【0036】

50

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、式(C)：



によって表される単位を含み、

式中、

aは、0～2、好ましくは1または2の整数であり、

bは、1～3、好ましくは1の整数であり、

ただし、a + bは、1～3であり、

Rは、いずれの場合にも、ウレタン基を全く有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、1～30個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、メチルラジカルであり、

Yは、先に定義されている通りである

ことが好ましい。

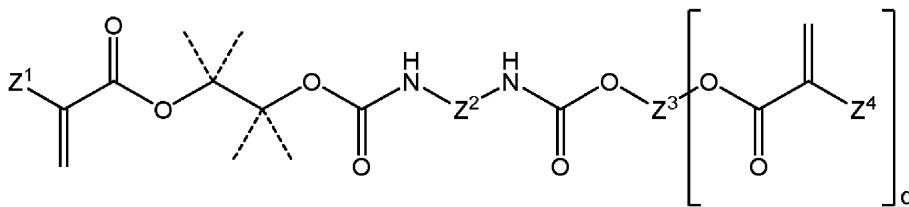
【0037】

好ましくは、シリコンウレタン(メタ)アクリレートは、先に定義されているような式(C)によって表される正確に2個の単位を有し、これらの単位それぞれが、2個のラジカルRおよび1個のラジカルYを有することが特に好ましく、すなわち、a = 2およびb = 1が特に好ましい。

【0038】

本発明の更なる態様では、好ましくは、本発明の第1の態様によるシリコンウレタン(メタ)アクリレートでもあり、より好ましくは、前記ラジカルYに含有されている、式(A)：

【化4】



式(A)

の基を含み、

式中、

Z<sup>1</sup>が、いずれの場合にも、C H<sub>3</sub>またはHからなる群から独立的に選択され、好ましくはHであり、

Z<sup>2</sup>が、二価有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくはO C N - Z<sup>2</sup> - C N Oのジイソシアネートとしてのイソホロンジイソシアネートから誘導されたアルキレンラジカルであり、

Z<sup>3</sup>が、(q + 1)価有機ラジカルであり、式中、qが、1～3の整数の有機ラジカル、好ましくはアルキレンラジカル、好ましくは-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-であり、

Z<sup>4</sup>が、いずれの場合にも、-C H<sub>3</sub>および-Hからなる群から独立的に選択され、好ましくはHであり、

式中、各点線が共有結合を示す、

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが提供される。

【0039】

点線によって表される共有結合の例は、水素ラジカルへの、またはアルキルラジカルもしくはアルキレンラジカルなどの有機ラジカルへの結合であり、これらは、線状、分岐状、または環状であり得、任意選択的に酸素原子によって中断され得る。好ましくは、前記

点線のうちの少なくとも1つは、それ自体がケイ素原子への共有結合を有する有機ラジカルへの共有結合を示し、前記有機ラジカルは、好ましくは、酸素原子によって中断される二価炭化水素ラジカルである。

【0040】

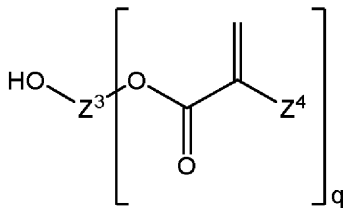
Z<sup>2</sup>が、いずれの場合にも、1～30個の炭素原子を有する二価、飽和または不飽和、線状または分岐状または環状炭化水素ラジカルの群から独立的に選択されることが好ましい。Z<sup>2</sup>は、式OCN-Z<sup>2</sup>-CNO(式(D))のジイソシアネートの残基であり得る。「ジイソシアネートの残基」という用語は、本明細書では、全てのイソシアネート基が除去されたジイソシアネートの分子構造として定義される。好適なジイソシアネートの例を以下に示す。Z<sup>2</sup>が、式OCN-Z<sup>2</sup>-CNOのジイソシアネートから誘導された二価ラジカルであり、前記ジイソシアネートがIPDIであることが特に好ましい。

10

【0041】

Z<sup>3</sup>が、いずれの場合にも、2～30個の炭素原子を有する(q+1)価、飽和または不飽和、線状または分岐状または環状炭化水素ラジカルの群から独立的に選択されることが好ましい。Z<sup>3</sup>は、式(E)：

【化5】



20

式(E)

のヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートの残基であり得る。

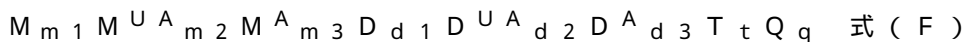
【0042】

好適なヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートの例を以下に示す。ヒドロキシエチルアクリレートが特に好ましい。

【0043】

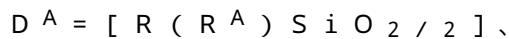
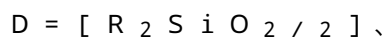
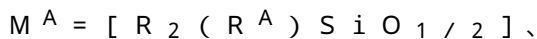
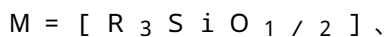
30

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、式(F)：

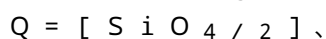
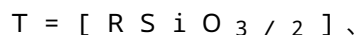


によって表され、

式中、



40



m<sub>1</sub>は、0～32、好ましくは0～22、より好ましくは0の整数であり、

m<sub>2</sub>は、0～32、好ましくは1～10、より好ましくは2の整数であり、

m<sub>3</sub>は、0～32、好ましくは0～22、より好ましくは0の整数であり、

d<sub>1</sub>は、1～1000、好ましくは5～500、より好ましくは10～400の整数であり、

d<sub>2</sub>は、0～10、好ましくは0～5、より好ましくは0の整数であり、

d<sub>3</sub>は、0～10、好ましくは0～5、より好ましくは0の整数であり、

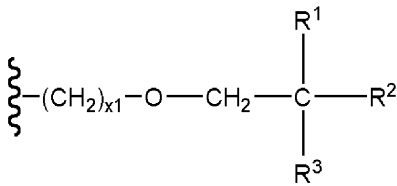
tは、0～10、好ましくは0～5、より好ましくは1～5の整数であり、

50

q は、0 ~ 10、好ましくは0 ~ 5、より好ましくは1 ~ 5の整数であり、  
 ただし、  
 m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> は、少なくとも2、好ましくは2 ~ 20、より好ましくは2 ~ 10で  
 あり、  
 m<sub>2</sub> + d<sub>2</sub> は、少なくとも1、好ましくは2 ~ 10、より好ましくは2 ~ 6であり、  
 式中、  
 R は、いずれの場合にも、ウレタン基または(メタ)アクリレート基を全く有しない一  
 価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、1 ~ 30個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカル  
 からなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、メチルラジカルであり、  
 R<sup>UA</sup> は、いずれの場合にも、少なくとも1個の(メタ)アクリレート基と少なくとも  
 1個のウレタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、2個の(メタ)アクリレート基と1個または2個のウ  
 レタン基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、いずれの場合にも、式(G)：

10

【化6】



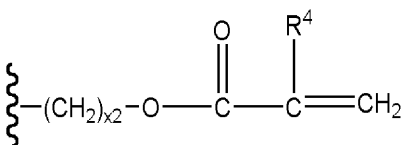
20

式(G)

によって表される一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 x<sub>1</sub> は、1 ~ 3、好ましくは3の整数であり、  
 R<sup>1</sup> は、いずれの場合にも、水素ラジカル、1 ~ 6個の炭素原子を有する一価炭化水素  
 ラジカル、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>からなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、水素ラジカル、および1 ~ 6個の炭素原子を有する一  
 価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、水素ラジカルであり、  
 R<sup>2</sup> は、いずれの場合にも、水素ラジカル、R<sup>3</sup>、および少なくとも1個の(メタ)ア  
 クリレート基を有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、R<sup>3</sup>、および少なくとも1個の(メタ)アクリレート  
 基を有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 より好ましくは、いずれの場合にも、式(H)：

30

【化7】



40

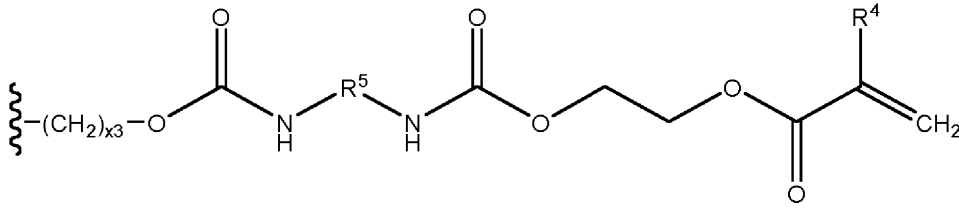
式(H)

の一価ラジカルから独立的に選択され、  
 x<sub>2</sub> = (1 - x<sub>3</sub>)、  
 R<sup>3</sup> は、いずれの場合にも、少なくとも1個のウレタン基と少なくとも1個の(メタ)  
 アクリレート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
 好ましくは、いずれの場合にも、正確に2個のウレタン基と正確に1個の(メタ)アク

50

リレート基とを有する一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、  
より好ましくは、いずれの場合にも、式 ( I ) :

【化 8】



式(I)

10

の一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

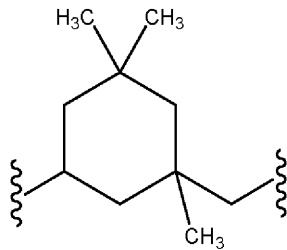
$x_3$  は、0 または 1、好ましくは 0 から選択される整数であり、

$R^4$  は、いずれの場合にも、水素ラジカルまたはメチルラジカルから独立的に選択され、  
好ましくは水素ラジカルであり、

$R^5$  は、いずれの場合にも、1 ~ 30 個の炭素原子を有する二価、飽和または不飽和、  
線状または分岐状または環状炭化水素ラジカルの群から独立的に選択され、

好ましくは、式 ( J ) :

【化 9】



式(J)

20

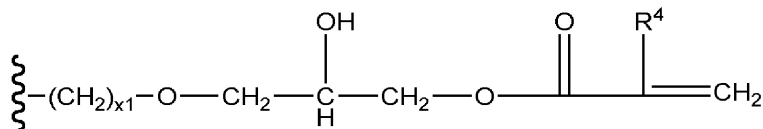
の二価ラジカルであり、

$R^A$  は、いずれの場合にも、少なくとも 1 個の (メタ) アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、式 ( K ) または ( L ) によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

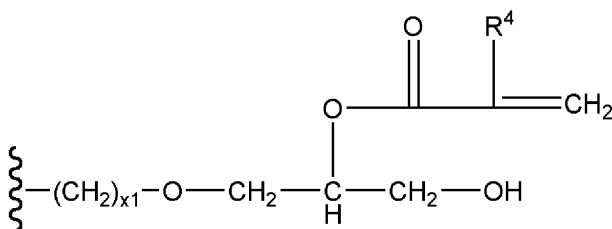
より好ましくは、いずれの場合にも、式 ( K ) によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

【化 10】



式(K)

40



式(L)

式中、 $x_1$  および  $R^4$  は、先に定義されている通りである

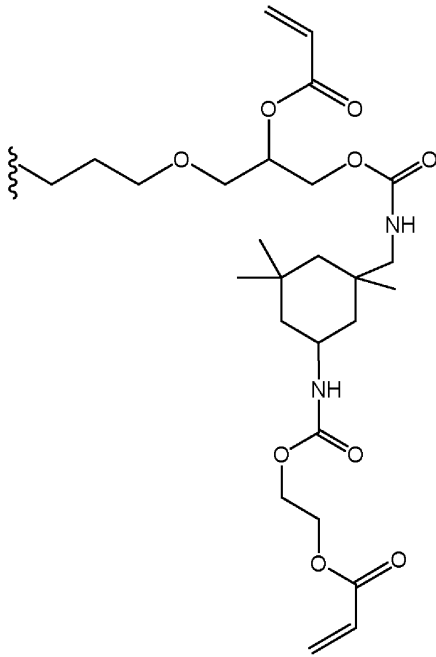
50

ことが好ましい。

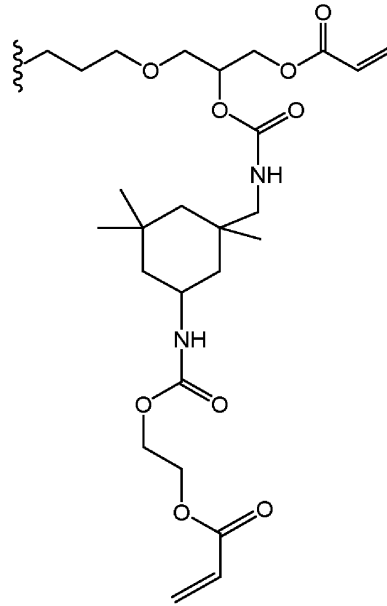
【0044】

ラジカル R<sup>U A</sup> または Y それぞれが、式 (M)、(N)、(O)、および (P) :

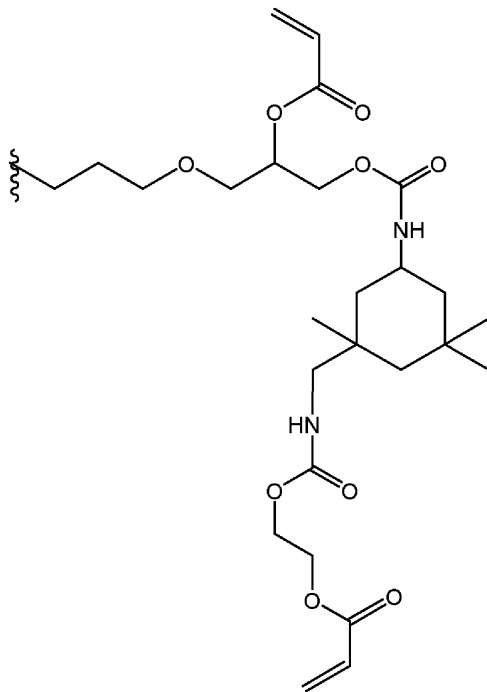
【化11】



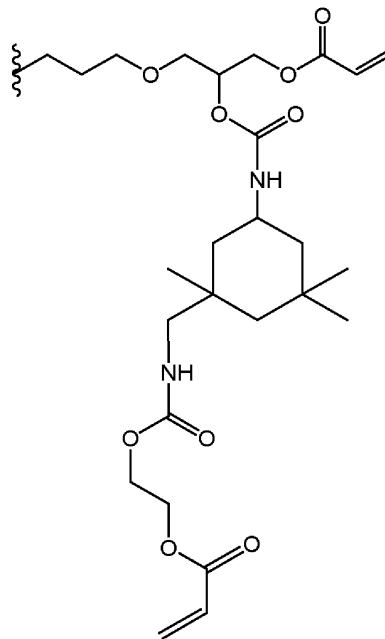
式(M)



式(N)



式(O)



式(P)

によって表されることがさらに好ましい。

【0045】

好ましくは、以下が、式 (F) によるシリコンウレタン (メタ) アクリレートに当てはまる :

m 1 = d 2 = t = q = 0、

m 2 = 2、および

10

20

30

40

50

d 1 は、1 ~ 1000、好ましくは5 ~ 500、より好ましくは10 ~ 400、さらにより好ましくは20 ~ 100である。

【0046】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートの(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることが好ましい。

【0047】

好ましくは、本発明のシリコンウレタン(メタ)アクリレートは、ウレタン基以外の式 - (C=O) - NH - の部分を含有する基を含有していない。

【0048】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、25 で200 Pa・s未満、好ましくは0.5 ~ 150 Pa・s、より好ましくは10 ~ 100 Pa・sの粘度を有することが好ましい。ガラス転移温度は、好ましくは、例に記載されているように決定される。

【0049】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、1000 ~ 20000 g/mol、好ましくは2000 ~ 15000 g/mol、より好ましくは3000 ~ 10000 g/molの重量平均分子量M<sub>w</sub>を有することが好ましい。重量平均分子量は、好ましくは、例に記載されているように決定される。

【0050】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートが、1000 ~ 10000 g/mol、好ましくは1500 ~ 7500 g/mol、より好ましくは2000 ~ 5000 g/molの数平均分子量M<sub>n</sub>を有することが好ましい。数平均分子量は、好ましくは、例に記載されているように決定される。

【0051】

硬化したシリコンウレタン(メタ)アクリレートが、100 未満、好ましくは20 ~ 80、より好ましくは40 ~ 70 のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有することが好ましい。ガラス転移温度は、好ましくは、DSC法DIN 53765に従って、示差走査熱量測定(DSC)によって、10 K/minの加熱速度で決定される。

【0052】

シリコンウレタン(メタ)アクリレートは、

(1) 少なくとも1種のヒドロキシ官能性シリコン(メタ)アクリレートと少なくとも1種のジイソシアネートとを、少なくとも1個のウレタン基を形成しながら反応させて、イソシアネート官能性プレポリマーを得るステップ、

(2) 少なくとも1種のヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートとステップ(1)で得られたイソシアネート官能性プレポリマーとを、少なくとも1個のウレタン結合を形成しながら反応させるステップ  
を含む方法によって調製され得る。

【0053】

当業者は、例えば韓国公開特許第20170128955号公報および中国特許出願公開第106519182号明細書に記載されているように、高い収率を達成するために、どのように反応を実施し、好適な反応条件を選択するかを知っている。例えば、ヒドロキシ基とイソシアネート基とのモル比が、ステップ(1)では約1:2、ステップ(2)では約1:1であることが好ましい。

【0054】

驚くべきことに、シリコンウレタン(メタ)アクリレートを生成するための代替的な方法がはるかにより好ましい。この方法によると、ヒドロキシ官能性シリコン(メタ)アクリレートは、イソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートと反応させられる。この方法のこの適用によって、粘度をさらに低下させることができる。

【0055】

したがって、本発明の更なる態様は、シリコンウレタン(メタ)アクリレートを調製するための方法であって、前記シリコンウレタン(メタ)アクリレートを、少なくとも

1種のヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートと少なくとも1種のイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートとの反応によって形成する方法である。

【0056】

ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートとイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートとの反応は、遊離NCO基とヒドロキシル基との反応を伴い、すでに頻繁に記載されている(国際公開第2010/072439号およびそこで引用されている参考文献)。この反応は、溶媒ありでもなしでも起こり得る。これは、一般に、40~80の間の温度範囲で実施される。反応は、一般に、4~8時間かかる。これを、有機金属化合物および第3級アミンなどの、ウレタン化学で公知の一般的な触媒によって有利に触媒することができる。好適な有機金属化合物の例は、ジブチルスズジラウレート(DBTL)、ジブチルスズジネオデカノエート、オクタン酸亜鉛、およびネオデカン酸ビスマスである。好適な第3級アミンの例は、トリエチルアミンまたはジアゾピシクロオクタンである。好適な反応アセンブリは、全ての従来の装置、タンク、スタティックミキサ、押出機など、好ましくは、混合または攪拌機能を有するアセンブリを含む。NCO/OH比は、典型的には、2:1~1:2、好ましくは1.5:1~1:1.5、より好ましくは1:1である。反応は、溶媒の存在下で、好ましくは溶媒の存在なしで行われ得る。好適な溶媒は、例えばアセトンである。(メタ)アクリレート基の重合を避けるために、酸化防止剤/重合禁止剤の存在下で反応を行うことが有利であり得る。禁止剤は、ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートのヒドロキシル基と反応することができるイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートと一緒に反応混合物に添加することができる。溶媒が使用される場合、好ましくは、溶媒は、反応の完了後に、好ましくは真空下で除去され得るか、または本発明による組成物の調製後に除去され得る。

10

20

【0057】

本発明のシリコーンウレタン(メタ)アクリレートを調製するために使用され得るヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートの例も当業者に公知である。前記ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートを、少なくとも1種のエポキシ官能性シリコーンと(メタ)アクリル酸および/または少なくとも1種のヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートとの反応によって形成することが好ましい。前記ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレートが、少なくとも1種のエポキシ官能性シリコーンとメタクリル酸および/またはアクリル酸、特にアクリル酸との反応によって形成されることがさらにより好ましい。これは、米国特許第4,978,726号明細書およびそこで引用されている参考文献に記載されている。用いられ得る好適なヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートの例は、下記のようなイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートの合成に使用され得るものと同じである。

30

【0058】

本発明のシリコーンウレタン(メタ)アクリレートを調製するために使用され得るイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートの例も従来技術から公知であり、例えば、国際公開第2010/072439号および国際公開第2010/115644号に記載されている。用いられ得る市販のイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、VESTANAT(登録商標)EP DC-1241(Evonik Industries AG, Germanyから入手可能)である。イソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレートは、国際公開第2010/072439号に記載されているように、ジイソシアネートとヒドロキシ官能性(メタ)アクリレートとを、ウレタン結合を形成しながら反応させることによって調製され得る。

40

【0059】

好ましいジイソシアネートは、例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume 14/2, on pages 61 to 70、およびJustus Liebigs Annalen der Chemie 562, on pages 75 to 136のW. Siefkenによる論文によって記載されているように、脂肪族、脂環式、および芳香脂肪族(すなわち、アリール置換脂肪族)ジイソシアネート、例えば、1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメ

50

チレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、1, 9 - ジイソシアナト - 5 - メチルノナン、1, 8 - ジイソシアナト - 2, 4 - ジメチルオクタン、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\omega$  - ジイソシアナトジプロピルエーテル、シクロブテン 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 4 - ジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 4 - ジイソシアナトメチル - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルシクロヘキサン、デカヒドロ - 8 - メチル (1, 4 - メタノ - ナフタレン) - 2, 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、デカヒドロ - 8 - メチル (1, 4 - メタノ - ナフタレン) - 3, 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 1, 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 2, 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 1, 6 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 2, 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 1, 5 - イレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 2, 5 - イレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 1, 6 - イレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 2, 6 - イレンジイソシアネート、2, 4 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、2, 6 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、4, 4' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート ( $4, 4'$  -  $H_{12}$ MDI)、2, 2' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート ( $2, 2'$  -  $H_{12}$ MDI)、2, 4 - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート ( $2, 4$  -  $H_{12}$ MDI)、または他の混合物、4, 4' - ジイソシアナト - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジイソシアナト - 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6' - オクタメチルジシクロヘキシルメタン、 $\alpha$ ,  $\omega$  - ジイソシアナト - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 4 - ジイソシアナトメチル - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナトペンタン (MPDI)、2 - エチル - 1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 10 - ジイソシアナトデカン、1, 5 - ジイソシアナトヘキサン、1, 3 - ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、1, 4 - ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、およびこれらの化合物の任意の所望の混合物である。更なる好適なイソシアネートは、Justus Liebigs Annalen der Chemie on page 122 fの先に言及されている論文に記載されている。2, 5 - ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン (NBDI) および / または 2, 6 - ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン (NBDI) も好ましい。特に好ましくは、工業的に容易に手に入る脂肪族および脂環式ジイソシアネート、例えば、IPDI、HDI、および  $H_{12}$ MDI など、ならびにまた、それらの異性体混合物、特に IPDI が使用される。前記ジイソシアネートは、先に与えられているような式 (D) のジイソシアネートの実施形態である。

#### 【0060】

好ましいヒドロキシ官能性 (メタ) アクリレートは、少なくとも 1 個のメタクリレート または アクリレート 官能基のみならず、正確に 1 個のヒドロキシル基も有する全ての化合物である。更なる構成成分は、脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環式アルキル基であり得る。オリゴマーまたはポリマーも考えられる。例えば、容易に手に入る生成物、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、およびヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、およびトリメチロールプロパンジメタクリレート、およびまたヒドロキシルエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテ

ル、およびヒドロキシヘキシルビニルエーテルが好ましい。ヒドロキシエチルアクリレートが特に好ましい。これらのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートのうちの2つ以上の混合物を使用することも可能である。前記ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、先に示されているような式（E）のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの実施形態である。

【0061】

本発明によるシリコンウレタン（メタ）アクリレートは、典型的には、様々な用途のための組成物中の成分として使用される。

【0062】

したがって、本発明の更なる態様は、以下の成分：

10

（a） 本発明による、かつ/または本発明による方法によって調製された少なくとも1種のシリコンウレタン（メタ）アクリレート、

（b） 任意選択的に、ケイ素原子を全く有しない少なくとも1種の有機（メタ）アクリレート、

（c） 任意選択的に、ウレタン基を全く有しない少なくとも1種のシリコン（メタ）アクリレート、

（d） 任意選択的に、少なくとも1種の硬化触媒、

（e） 任意選択的に、少なくとも1種の添加剤

を含む組成物またはこれらから（本質的に）なる組成物である。

【0063】

20

前記組成物が、成分（a）～（e）の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、

- 5～100、好ましくは5～20、より好ましくは10～20重量%の少なくとも成分（a）、

- 0～60、好ましくは0～30、より好ましくは5～15重量%の少なくとも成分（b）、

- 0～95、好ましくは65～85、より好ましくは70～80重量%の少なくとも成分（c）、

- 0～5、好ましくは0.1～3、より好ましくは0.5～2.5重量%の成分（d）

30

- 0～20、好ましくは0～10、より好ましくは0～5重量%の成分（e）、

- 0～10、好ましくは0～5、より好ましくは0～1重量%の成分（f）、

を含むか、またはこれらから（本質的に）なることが好ましい。

【0064】

本発明による1種以上のシリコンウレタン（メタ）アクリレートは、本明細書では、成分（a）としても示される。

【0065】

本発明の組成物中に存在するシリコンウレタン（メタ）アクリレート（成分（a））の量が、成分（a）～（e）の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、5～100重量%、好ましくは5～20重量%、より好ましくは10～20重量%であることが好ましい。

40

【0066】

本発明による組成物が、成分（b）をさらに含むことが好ましい。成分（b）は、組成物の粘度を低下させて調整するための反応性希釈剤として使用され得る。代替的には、成分（b）は、架橋剤として使用され得る。組成物の成分（b）は、ケイ素原子を全く有しない1種以上の有機（メタ）アクリレートからなる。したがって、有機（メタ）アクリレートは、ケイ素原子不含である。有機（メタ）アクリレートが、炭素、水素、酸素、および窒素の元素のみからなることが好ましい。有機（メタ）アクリレートが、2～6個の（メタ）アクリレート基を有することも好ましい。そのような化合物は、European Coat ings Tech Filesにおいて、Patrick Gloecknerらの ' ' Radiation Curing:Coating 50

s and Printing Inks' ', 2008, Vincentz Network, Hanover, Germanyに記載されている。

【0067】

特に好ましい有機(メタ)アクリレートは、国際公開第2016/096595号および国際公開第2018/001687号に開示されている。有機(メタ)アクリレートの例は、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、イソボルニルアクリレート(IBOA)、ラウリルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、トリデシルアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ならびにそれらのエトキシ化および/またはプロポキシ化誘導体からなる群から選択され得るが、これらに限定されることはない。

10

【0068】

好適な有機(メタ)アクリレートは、Ebecryl(登録商標)TMPTA(Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)OTA480(プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)TPGDA(Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)DPGDA(Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)892(Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)11(Mw700g/molを有するポリエチレングリコール600ジアクリレート、Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)45(Allnex SA, Germany)、PETIA(ペンタエリトリトールトリアクリレートとペンタエリトリトールテトラアクリレートとの混合物、Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)150(ビスフェノールA誘導体ジアクリレート、Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)605(80%のビスフェノールAジエポキシアクリレートと20%のTPGDAとの混合物、Allnex SA, Germany)、Ebecryl(登録商標)40(エトキシ化およびプロポキシ化(合計1.2個のプロピレンオキシドおよび5個のエチレンオキシド単位)ペンタエリトリトールテトラアクリレート、Allnex SA, Germany)、Laromer(登録商標)TMPTA(BASF, Germany)、Miramer(登録商標)M200(HDDA, Rahn AG, Germany)、Miramer(登録商標)M220(TPGDA, Rahn AG, Germany)、Miramer(登録商標)3130(エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(合計3個のエチレンオキシド単位)、Rahn AG, Germany)、SR415(エトキシ化(合計20個のエチレンオキシド単位)トリメチロールプロパントリアクリレート、Sartomer, France)、SR489(トリデシルアクリレート、Sartomer, France)という商標名でも市販されている。

20

30

【0069】

好適な有機(メタ)アクリレートは、Evonik Industries AG(Germany)からVISIOMER(登録商標)製品ラインとしても市販されている。好ましい化合物は、グリセロールホルマルメタクリレート(VISIOMER(登録商標)GLYFOMA)、ジウレタンジメタクリレート(VISIOMER(登録商標)HEMA TMDI)、ブチルジグリコールメタクリレート(VISIOMER(登録商標)BDGMA)、ポリエチレングリコール200ジメタクリレート(VISIOMER(登録商標)PEG200DMA)、トリメチロールプロパンメタクリレート(VISIOMER(登録商標)TMPTMA)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(VISIOMER(登録商標)THFMA)、イソボルニルメタクリレート(VISIOMER(登録商標)Terra IBOMA)、イソボルニルアクリレート(VISIOMER(登録商標)IBOA)、平均13.0個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリル酸エステル(VISIOMER(登録商標)Terra C13-MA)、または平均17.4個の炭素原子を有する脂肪アルコールのメタクリル酸エステル(VISIOMER(登録商標)Terra C17.4-MA)である。

40

【0070】

本発明の組成物は、より好ましくは、イソボルニルメタクリレート(VISIOMER(登

50

録商標) Terra IBOMA)、イソボルニルアクリレート(VISIOMER(登録商標)IBOA)、ラウリルアクリレート、Ebecryl(登録商標)45、ヘキサンジオールジアクリレート、およびトリメチロールプロパンリアクリレートからなる群から選択される有機(メタ)アクリレートを含む。

## 【0071】

有機(メタ)アクリレート(成分(b))シリコーン(メタ)アクリレートの(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることが好ましい。

## 【0072】

有機(メタ)アクリレート(成分(b))シリコーン(メタ)アクリレートの(メタ)アクリレート基が(メタ)アクリレート基であることも好ましい。

10

## 【0073】

本発明の組成物中に存在する有機メタクリレート(成分(b))の量が、成分(a)~(e)の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0~60重量%、好ましくは0~30重量%、より好ましくは5~15重量%であることが好ましい。

## 【0074】

本発明による組成物が、成分(c)を含むことが好ましい。成分(c)は、ウレタン基を全く有しない少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートからなる。したがって、シリコーン(メタ)アクリレートは、ウレタン基不含である。

## 【0075】

20

成分(c)の少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートが式(Q)によって表され、かつ/または成分(c)の少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートが式(S)によって表され、

$$M^A_{m1} D_{d1} \text{ 式(Q)}$$

式中、

$$M^A = [R_2(R^A)SiO_{1/2}]、$$

$$D = [R_2SiO_{2/2}]、$$

m1は、2の整数であり、

d1は、1~10000、好ましくは50~5000、より好ましくは70~2000の整数であり、

30

式中、

Rは、いずれの場合にも、ウレタン基または(メタ)アクリレート基を全く有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、1~30個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

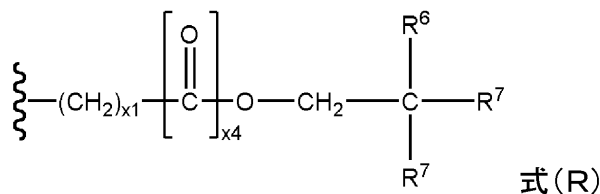
より好ましくは、メチルラジカルであり、

R<sup>A</sup>は、いずれの場合にも、少なくとも1個の(メタ)アクリレート基を有するがウレタン基を1個も有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、式(R)：

## 【化12】

40



によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

x1は、先に定義されている通りであり、

x4は、0または1、好ましくは0の整数であり、

R<sup>6</sup>は、いずれの場合にも、1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからな

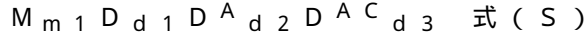
50

る群から独立的に選択され、

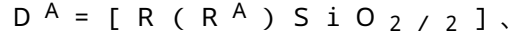
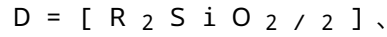
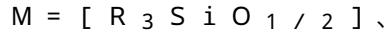
好ましくは、エチルラジカルであり、

$R^7$  は、いずれの場合にも、少なくとも1個の(メタ)アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、先に定義されているように、式(H)の一価ラジカルから独立的に選択され、



式中、



式中、

$R$ 、 $m1$ 、および $d1$ は、先の式(Q)について定義されている通りであり、

$d2$ は、1~20、好ましくは2~10、より好ましくは3~8の整数であり、

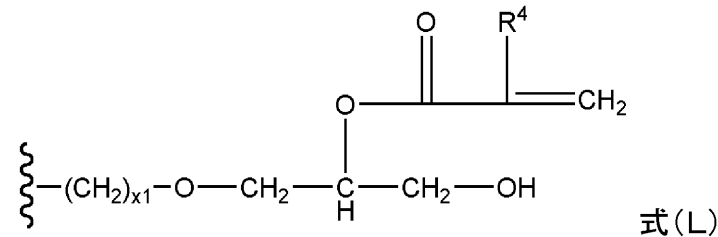
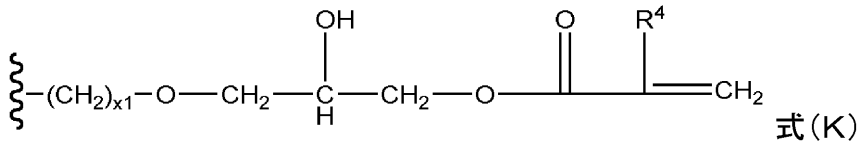
$d3$ は、0~3、好ましくは0~2、より好ましくは0~1の整数であり、

$R^A$ は、いずれの場合にも、少なくとも1個の(メタ)アクリレート基を有するがウレタン基を有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、式(K)または(L)によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

より好ましくは、いずれの場合にも、式(K)によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

【化13】



式中、 $x1$ および $R^4$ は、先に定義されている通りであり、

$R^{AC}$ は、いずれの場合にも、少なくとも1個のカルボン酸エステル基を有するが(メタ)アクリレート基とウレタン基とを有しない一価有機ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、いずれの場合にも、式(T)または(U)：

10

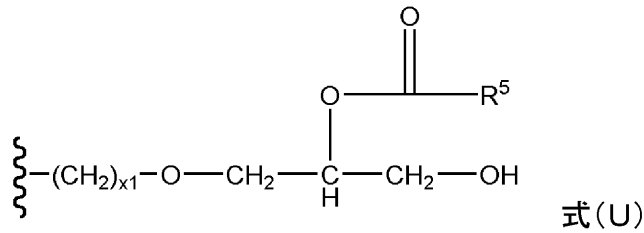
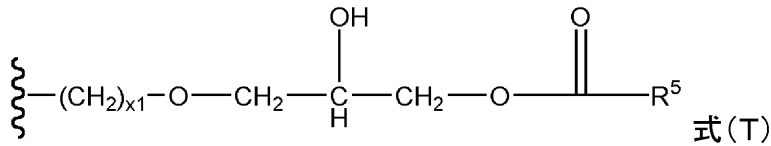
20

30

40

50

## 【化 1 4】



10

によって表される一価ラジカルからなる群から独立的に選択され、

式中、 $x1$  は、先に定義されている通りであり、

$R^5$  は、いずれの場合にも、1 ~ 2 2 個の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルからなる群から独立的に選択され、

好ましくは、メチルラジカルである

ことが好ましい。

## 【0076】

20

式(Q)によって表される成分(c)の少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートは、本明細書では、成分(c1)として示される。式(S)によって表される成分(c)の少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートは、本明細書では、成分(c2)として示される。したがって、成分(c)は、成分(c1)および/または成分(c2)からなり、成分(c1)は、式(Q)によって表される少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートからなり、成分(c2)は、式(S)によって表される少なくとも1種のシリコーン(メタ)アクリレートからなる。

## 【0077】

式(Q)によるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c1))の例は、当業者に公知であり、例えば、欧州特許出願公開第0940422号明細書に記載されているように調製され得る。

30

## 【0078】

式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c2))の例も、当業者に公知であり、例えば、欧州特許出願公開第3168273号明細書および国際公開第2017187030号に記載されているように調製され得る。

## 【0079】

本発明の組成物中に存在するシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c))の量が、成分(a) ~ (e)の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 95重量%、好ましくは65 ~ 85重量%、より好ましくは70 ~ 80重量%であることが好ましい。

40

## 【0080】

本発明の組成物中に存在する式(Q)によるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c1))の量が、成分(a) ~ (e)の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 95重量%、好ましくは65 ~ 85重量%、より好ましくは70 ~ 80重量%であることが特に好ましい。

## 【0081】

本発明の組成物中に存在する式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c2))の量が、成分(a) ~ (e)の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 95重量%、好ましくは65 ~ 85重量%、より好ましくは70 ~ 80重量%であることが特に好ましい。

50

## 【0082】

一般式(Q)によって表されるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c1))の(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることが好ましい。同様に、一般式(S)によって表されるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c2))の(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることが好ましい。式(Q)によって表されるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c1))の(メタ)アクリレート基、および式(S)によって表されるシリコーン(メタ)アクリレート(成分(c1))の(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることがより好ましい。

## 【0083】

成分(a)、(b)、および(c)(成分(c1)および(c2)など)の(メタ)アクリレート基がアクリレート基であることが特に好ましい。 10

## 【0084】

成分(a)および(c)((c1)および(c2)など)の(メタ)アクリレート基がアクリレート基であり、成分(b)の(メタ)アクリレート基が(メタ)アクリレート基であることも特に好ましい。

## 【0085】

本発明による組成物の成分(d)は、1種以上の硬化触媒からなる。硬化触媒が、化学放射線、好ましくはUV光および/もしくは可視光、または熱などの外部トリガーに曝露されたときに反応性種、例えば、フリーラジカル、カチオン、またはアニオン、より好ましくはラジカルを生成する化合物であることが好ましい。したがって、硬化触媒は、光硬化のための触媒(光開始剤)または熱硬化のための触媒(熱硬化触媒)であり得る。 20

## 【0086】

本発明の組成物中に1種以上の熱硬化触媒が存在することが有利であり得る。熱硬化触媒は、熱に曝露されたときに反応性種、例えば、フリーラジカル、カチオン、またはアニオンを生成する化合物である。熱硬化触媒が、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(例えば、LUPEROX 101(登録商標))、ジラウロイルペルオキシド(例えば、LUPEROX LP(登録商標))、ジベンゾイルペルオキシド(例えば、LUPEROX A98(登録商標))、およびビス(tert-ブチルジオキシイソプロピル)ベンゼン(例えば、VulCUP R(登録商標))などの有機ペルオキシドを含むことが好ましい。そのような有機ペルオキシドは、Arkema(France)を含むがこれに限定されることはない様々な供給源から入手可能である。好ましい例は、メチルエチルケトンペルオキシドなどのケトンペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、ならびにペルオキシケタール、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートおよびペルオキシエステルを含む。熱硬化触媒の例は、過硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、過硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、および過硫酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )を含むペルオキシジスルフェートなどの無機ペルオキシドも含む。熱硬化触媒の例は、アゾビスイソプロチロニトリル(AIBN)をさらにも含む。 30

## 【0087】

本発明の組成物中に1種以上の光開始剤が存在することが有利であり得る。光開始剤は、化学放射線、好ましくはUV光または可視光、より好ましくはUV光に曝露されたときに反応性種、例えば、フリーラジカル、カチオン、またはアニオンを生成する化合物である。任意の好適な光開始剤は、ノリッシュタイプIおよびノリッシュタイプIIの光開始剤を含み、かつ例えば、アセトフェノン(例えば、ジエトキシアセトフェノン)、ホスフィンオキシド、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(PPO)、Irgacure 369など(例えば、Rollandらの米国特許第9,453,142号明細書を参照)を含む一般に使用されるUV光開始剤を含み、本発明の組成物中に存在し得るが、これらに限定されることはない。本発明による好ましい光開始剤は、フリーラジカルを生成するものである。最も好ましい光開始剤は、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル) 40 50

フェニルホスフィンオキシドであり、これは、IGM resinsからOMNIRAD（登録商標）819という商標名で入手可能である（以前はBASF SEからIRGACURE（登録商標）819として知られていた）。本発明の組成物に使用され得る他の光開始剤は、IGM resinsからのOMNIRAD（登録商標）TPO（ジフェニル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド）およびOMNIRAD（登録商標）TPO-L（エチル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィネート）という製品名で入手可能である。ノリッシュ1タイプの光開始剤、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン、アシルホスフィンオキシド、またはそれらの誘導体が特に好ましい。従来の光開始剤は、例えば、' ' A Compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today ' '（K. Dietliker, SITA Technology Ltd., London 20 10 02）に記載されている。

【0088】

本発明の組成物中に存在する硬化触媒（成分（d））の量が、成分（a）～（e）の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、より好ましくは0.5～2.5重量%であることが好ましい。

【0089】

本発明による組成物の成分（e）は、1種以上の添加剤からなる。

【0090】

成分（e）は、添加剤としてその中に懸濁または分散された固体粒子を含み得る。製造される最終生成物に応じて、任意の好適な固体粒子を使用することができる。粒子は、金属、有機/ポリマー、無機、またはそれらの複合材もしくは混合物であり得る。粒子は、非導電性、半導電性、または導電性（金属および非金属またはポリマーの導電体を含む）であり得、粒子は、磁性、強磁性、常磁性、または非磁性であり得る。粒子は、球形、楕円形、円筒形などを含む任意の好適な形状のものであり得る。粒子は、任意の好適なサイズ（例えば、平均直径1 nm～200  $\mu$ mの範囲）のものであり得る。粒子は、活性薬剤または検出可能な化合物を含み得るが、これらはまた、本発明の組成物中に溶解/可溶化して提供され得る。例えば、磁性または常磁性の粒子またはナノ粒子を用いることができる。

【0091】

成分（e）は、ここでも、製造される製品の特定の目的に応じて、添加剤として、顔料、染料、活性化合物、検出可能な化合物（例えば、蛍光、リン光）を含み得る。

【0092】

成分（e）が、添加剤として光を吸収する非反応性顔料または染料を含むことが特に好ましい。そのような光吸収剤の好適な例は、（i）二酸化チタン（例えば、0.05または0.1～1または5重量パーセントの量で含まれる）、（ii）カーボンブラック（例えば、0.05または0.1～1または5重量パーセントの量で含まれる）、ならびに/または有機紫外光吸収剤（UV遮断剤）、例えば、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、オキサニリド、ベンゾフェノン、チオキサントン、ヒドロキシペニルトリアジン、チオフエンおよび/もしくはベンゾトリアゾール紫外光吸収剤（例えば、Mayzo BLS1326）（例えば、0.001または0.005～1、2、または4重量パーセントの量で含まれる）を含むが、これらに限定されることはない。好適な有機紫外光吸収剤の例は、米国特許第3, 213, 058号明細書、同第6, 916, 867号明細書、同第7, 157, 586号明細書、および同第7, 695, 643号明細書に記載されているものを含むが、これらに限定されることはなく、これらの開示は、参照によって本明細書に組み込まれる。好適な有機紫外光吸収剤の更なる例は、2, 5-ビス（5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン（BBOT）である。

【0093】

組成物が、熱硬化触媒を含有する成分（d）を含む場合、この成分（e）も存在し、熱硬化のための硬化促進剤を含むことが好ましい。そのような硬化促進剤の例は、ナフテン

酸コバルトなどの有機酸金属塩、ならびにN, N - ジメチルアニリンおよびN, N - ジメチル - パラ - トルイジンなどのN - 置換芳香族アミンを含む。

【0094】

組成物が、光開始剤を含有する成分(d)を含む場合、成分(e)も存在し、光増感剤を含むことが好ましい。そのような光増感剤の例は、n - ブチルアミン、トリエチルアミン、N - メチルジエタノールアミン、ペペリジン、N, N - ジメチルアニリン、およびトリエチレントラミンなどのアミン、S - ベンジル - イソチウロニウム - p - トルエン sulfinateなどの硫黄化合物、N, N - ジメチル - p - アミノベンゾニトリルなどのニトリル、およびジエチルチオリン酸ナトリウムなどのリン化合物を含むが、これらに限定されることはない。

10

【0095】

本発明による組成物は、製作すべき部品または物体に所望の特性に応じて、添加剤(成分(e))として任意の好適な充填剤を含み得る。したがって、充填剤は、固体であっても液体であっても、有機であっても無機であってもよく、反応性および非反応性ゴム、シロキサン、アクリロニトリルブタジエンゴム、反応性および非反応性熱可塑性プラスチック(ポリ(エーテルイミド)、マレイミド - スチレンターポリマー、ポリアクリレート、ポリスルホン、およびポリエーテルスルホンなどを含むがこれらに限定されることはない)、シリケートなどの無機充填剤(タルク、粘土、シリカ、マイカなど)、ガラス、カーボンナノチューブ、グラフェン、セルロースナノクリスタル、前述のものの全ての組み合わせなどを含み得るが、これらに限定されることはない。好適な充填剤は、コア - シェルゴムなどの強化剤を含むが、これらに限定されることはない。充填剤は、好ましくは無機粒子から選択され、より好ましくはカーボンブラックおよび/またはシリカから選択される。最も好ましくは、メタクリレート基で官能化されたシリカは、本発明による組成物中に充填剤として存在する。メタクリレート基で官能化された好適なシリカは、例えば、Evonik Industries AG (Germany) から、AEROSIL (登録商標) 701、AEROSIL (登録商標) 711、AEROSIL (登録商標) R 7200、およびAEROSIL (登録商標) R 8200という商標名で入手可能である。本発明の組成物中に存在する充填剤の量が、成分(a) ~ (e)の合計の総重量に基づいてかつ/または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 20重量%、好ましくは0 ~ 10重量%、より好ましくは0 ~ 5重量%であることが好ましい。

20

30

【0096】

本発明による組成物は、好ましくは、添加剤(成分(e))として重合禁止剤および/または酸化防止剤を含む。重合禁止剤および/または酸化防止剤を使用することによって、その調製および/またはその保管の最中の組成物の重合を防止することができる。好適な重合禁止剤は、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、カテコール、4 - メトキシフェノール、4 - tert - ブチルオキシフェノール、4 - ベンジルオキシフェノール、ナフトール、フェノチアジン、10 - 10 - ジメチル - 9, 10 - ジヒドロアクリジン、ビス[2 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 3 - シクロヘキシルフェニル]メタン、ビス[2 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 3 - tert - ブチルフェニル]メタン、ヒドロキノン、ピロガロール、3, 4 - ジヒドロキシ - 1 - tert - ブチルベンゾール、4 - メトキシ - 2(3) - tert - ブチルフェノール(BHA)、同様にビス[2 - カルボキシエチル]スルフィド(TDPA)と組み合わせたBHA、4 - メチル - 2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール(BHT)、ビス[4 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 5 - tert - ブチルフェニル]スルフィド、4 - ブチルメルカプトメチル - 2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニルメタンスルホン酸ジオクタデシルエステル、2, 5 - ジヒドロキシトルエン、2, 5 - ジヒドロキシ - 1 - tert - ブチルベンゼン、2, 5 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ジ - tert - ブチルベンゼン、3, 4 - ジヒドロキシ - 1 - tert - ブチルベンゼンおよび2, 3 - ジメチル - 1, 4 - ビス[3, 4 - ジヒドロキシフェニル]ブタン、2, 2' - チオビス(4 - tert - オクチルフェノール)、(2, 2, 6, 6) - テトラメ

40

50

チルピペリジン - 1 - イル) オキシル (TEMPO)、また例えば 4 - ヒドロキシ - TEMPO のような TEMPO 誘導体である。好ましい重合禁止剤は、Oxiris Chemicals S.A. によって IONOL (登録商標) CP という商標名で販売されている 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT) である。本発明の組成物中に存在する重合禁止剤の量は、総組成物に基づいて、好ましくは 0.001 ~ 1 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 重量% である。

【0097】

本発明の組成物中に存在する添加剤 (成分 (e)) の総量が、成分 (a) ~ (e) の合計の総重量に基づいてかつ / または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 10 重量%、より好ましくは 0 ~ 5 重量% であることが好ましい。

10

【0098】

本発明による組成物の成分 (f) は、1 種以上の溶媒からなる。溶媒の例は、非プロトン性溶媒、好ましくは、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトニトリル (MeCN)、またはジメチルスルホキシド (DMSO)、より好ましくはアセトンを含むが、これらに限定されることはない。しかしながら、本発明による組成物が本質的に溶媒不含であることが好ましい。したがって、本発明の組成物中に存在する溶媒の量が、成分 (a) ~ (e) の合計の総重量に基づいてかつ / または組成物の総重量に基づいて、好ましくは組成物の総重量に基づいて、0 ~ 10 重量%、好ましくは 0 ~ 5 重量%、より好ましくは 0 ~ 1 重量% であることが好ましい。

20

【0099】

本発明による組成物は、好ましくは、前記組成物を硬化させることによって剥離コーティング、保護フィルム、保護コーティング、または 3D 印刷物体を製造するために使用される。

【0100】

したがって、組成物が、硬化可能であり、好ましくはラジカル反応によって硬化可能であることが好ましく、ラジカル反応は、熱的に、UV 放射線によって、かつ / または電子線によって開始することができる。本発明による組成物は、フリーラジカルによって 3 次的に架橋させることができ、例えばペルオキシドを添加して、または UV もしくは電子線などの高エネルギー放射線の影響下で、非常に短い時間で熱的に硬化して、本発明による組成物の好適な配合を考慮して、予め決めることが可能な接着性特性および同様に接着特性を有する機械的および化学的に耐久性のある層を形成することができる。使用される放射線が UV 放射線である場合、架橋 / 硬化は、好ましくは光開始剤および / または光増感剤の存在下で起こる。ノリッシュ 1 タイプの光開始剤、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、4 - ヒドロキシアルキルフェノン、アシルホスフィンオキシド、またはそれらの誘導体が好ましい。従来的な光開始剤は、例えば、' ' A Compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today ' ' (K. Dietliker, SITA Technology Ltd., London 2002) に記載されている。本発明による好ましい組成物は、総組成物の質量に基づいて、0.01% ~ 10%、殊に 0.1% ~ 5% の質量割合で光開始剤および / または光増感剤を含む。光開始剤および / または光増感剤は、好ましくは、本発明による組成物に可溶であり、より好ましくは、総組成物の質量に基づいて、0.01% ~ 10%、殊に 0.1% ~ 5% の質量割合で可溶である。

30

40

【0101】

本発明による組成物は、任意の好適な方法によって、例えば、成分 (a) と任意選択的な成分 (b) ~ (f) のうちの 1 つ以上とを任意の順番で混合することによって調製され得る。溶媒 (成分 (f)) は、主に、組成物の粘度を低下させ、成分の混合を容易にするために用いられる。成分 (f) は、組成物の製造および組成物の適用を容易にする。しかしながら、一般に、本質的に溶媒不含である、すなわち、本質的に成分 (f) 不含である組成物を提供することが好ましい。結果的に、その調製の後に、またはその調製の最中のある時点で、組成物から溶媒 (成分 (f)) を (本質的に) 除去することが好ましい。

50

## 【0102】

したがって、本発明の更なる態様は、

(i) 成分(a)と成分(f)との混合物を調製するステップ、

(ii) 成分(b)～(e)のうちの少なくとも1つ、好ましくは成分(b)および/または(c)をステップ(i)の混合物に添加することによって混合物を調製するステップ、

(iii) ステップ(ii)の混合物から成分(f)を(本質的に)除去するステップ、

(iv) 任意選択的に、成分(b)～(e)のうちの少なくとも1つを、前記成分をステップ(ii)で添加していない場合に、ステップ(iii)の混合物に添加することによって混合物を調製するステップ

を含む、またはこれらからなる、本発明による組成物を調製するための方法である。

## 【0103】

方法ステップ(i)～(iv)は、所定の順番で実施される。しかしながら、これらは、追加的な中間方法ステップによって中断され得る。溶媒成分(g)に加えて、または溶媒(成分(g))の代替物として、反応性希釈剤(成分(b))を使用することも可能である。前記混合物の調製は、室温または高温で行われ得る。混合は、従来の混合デバイス、例えばスピードミキサを使用して行われ得る。

## 【0104】

本発明による組成物は、様々な分野で使用することができる。この組成物は、剥離コーティング、保護フィルム、保護コーティングの生成、ならびにステレオリソグラフィーによる3D印刷物体の製造における使用に特に好適である。

## 【0105】

したがって、本発明の更なる態様は、本発明による組成物の硬化によって得ることができる、剥離コーティング、保護フィルム、もしくは保護コーティング、または本発明による組成物の3D印刷によって得ることができる、3D印刷物体である。

## 【0106】

剥離コーティングを生成するために、本発明による組成物を使用することが好ましい。剥離コーティング(多くの場合、接着性コーティングとも呼ばれる)は従来技術から公知である。これらは、ラベル、接着性テープ、または衛生物品の生成のための様々な手法で使用されている。剥離コーティングは、接着剤との接触における接着が低いことを特徴とし、放射線硬化シリコンからなる。官能性シリコンの硬化には、典型的には2つのメカニズムが用いられる。カチオン硬化の場合、エポキシ官能性有機シロキサンは、照射時に酸を放出する光開始剤を用いて重合される。フリーラジカル硬化の場合、シリコン(メタ)アクリレートは、照射時にラジカルを形成する光開始剤を用いて重合される。

## 【0107】

3D印刷のために本発明による組成物を使用することも好ましい。「3D印刷」は、多くの場合、「付加製造」と呼ばれ、その逆も同様である。したがって、この発明の文脈において、「3D印刷」および「付加製造」という用語は、同義で使用され、材料を何層も追加することによって物体を構築する方法を指す。このようにして得られた物体は、本発明の文脈では3D印刷物体と呼ばれる。3D印刷方法/付加製造方法が、3次元デジタル情報から物体を作製する方法であることが好ましい。

## 【0108】

ステレオリソグラフィーなどのリソグラフィベースの付加製造は、一般に3D印刷方法と同様に、伝統的には、主にプロトタイプおよび機能パターン(「ラピッドプロトタイプング」)を生成するために使用されている。技術の進歩の結果、透明な矯正器または補聴器シェルなどの実際の生産適用がますます重要になっている。この適用では、印刷材料の機械的および熱的特性が非常に重要である。しかしながら、付加製造に現在利用可能な材料は、従来の製造材料の機械的特性をまだ有していない(例えば、T. Swetly, J. Stampfl, G. Kempf, およびR.-M. Hucke, ' ' Capabilities of Additive Manufact 50

10

20

30

40

uring Technologies (AMT) in the Validation of the Automobile Cockpit  
'', RTejournal - Forum for Rapid Technology 2014 (1)を参照)。

【0109】

リソグラフィベースの付加製造のためのこれらの材料(樹脂)は、曝露することで硬化させることができる反応性成分に基づく。この目的のために、ラジカル(例えばアクリレート)またはカチオン(例えばエポキシド)重合が頻繁に使用される。この目的のために、特殊な光開始剤が樹脂に添加され、これらの光開始剤が、曝露によってそれらの状態を変化させることで反応性成分の重合を引き起こす。

【0110】

これらの樹脂から物体を付加製造するためには、ステレオリソグラフィ、デジタル光加工、およびマルチジェットモデリングなどの様々な方法が利用可能である。全ての手順を用いて、これらの樹脂を何層も重ねて硬化させ、そのようにして、3次元物体が製造される。概して、低い粘度、例えば20~40 mPa・sを有する樹脂が必要とされている(I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stuckerら, 'Additive manufacturing technologies', vol. 238, Springer Verlag (2010)を参照)。この手法で硬化した生成物の機械的特性、特に靱性および破断点伸びを改善するために、架橋密度を低下させることができるか、またはモノマーの分子量を増加させることができる。しかしながら、これによって、未硬化樹脂の粘度または融点が増加し、最近までは、後者の理由から、付加製造方法を使用してこれらを硬化させることができなかった。さらに、硬化速度が低くなり過ぎることもある。

【0111】

しかしながら、新たな開発によって、より高い粘度を有する樹脂を加工することが可能になる。例えば、国際公開第2015/075094号および国際公開第2016/078838号では、順次硬化させられた重合性材料の層を加熱して、高粘度の樹脂でも加工することができる、ステレオリソグラフィデバイスが明らかにされている。国際公開第2015/074088号では、硬化の最中に少なくとも30に加熱される、室温で少なくとも20 Pa・sの粘度を有する光重合性組成物が明らかにされている。比較: 20 Pa・sは、エチレングリコールまたは粘性のある蜂蜜の粘度にほぼ対応するが、約30 Pa・sの粘度を有するバターはほとんど流動可能ではない。しかしながら、これは、付加製造方法の最中に重合性材料を加熱する必要がない場合、有利である。

【0112】

本発明の組成物は、低粘度、高速光硬化反応、ならびに特に破断点引張強さおよび破断点伸びに関して良好な機械的特性を示す。

【0113】

本発明で使用される組成物は、50未満、好ましくは25以下の室温で加工することができるという利点を有する。これは、加工温度における組成物の粘度が、好ましくは20 Pa・s未満であるからである。

【0114】

本発明で使用される組成物は、溶媒の存在なしで加工することができるという利点を有する。したがって、付加製造方法の最中に有機揮発性物質は生成されない。

【0115】

本発明で使用される組成物は、単純な手法で生成することができるという利点をさらに有する。

【0116】

本発明で使用される組成物は、より良好な特性、特に、より良好な破断点引張強さおよび破断点伸びをもたらす充填剤を含み得るという利点を有する。

【0117】

本発明で使用される組成物は、低い $T_g$ を有するポリマー(反応生成物)を含み、この組成物の使用によって、エラストマー、またはエラストマーに典型的な1つ以上の特性、例えば、好ましくは40%超、より好ましくは60%超、最も好ましくは100%超の破

10

20

30

40

50

断点伸びを有する生成物を付加製造によって得ることができるという更なる利点を有する。

【0118】

本発明による組成物は、好ましくはステレオリソグラフィーに基づく付加製造方法 / 3D印刷方法において光重合性材料として使用され得る。本発明による組成物は、殊に、国際公開第2015/075094号または国際公開第2016/078838号に記載されているような付加製造方法における原料として適用され得る。

【0119】

一般に、付加製造方法 / 3D印刷方法は、以下の技術に基づく：光重合性材料を何層も加工して造形体を生成する。この方法では、新たに供給された光重合性材料層が、いずれの場合にも所望の輪郭を伴って重合され、各層についてその個別の輪郭を連続的に定義することによって、所望の物体が、製作された一連の層から得られるその3次元形状で形成される。

【0120】

したがって、剥離コーティングまたは3D印刷物体を調製するための方法は、好ましくは、以下の間接的または直接的な連続ステップ：

- a . 組成物を表面に適用するステップ、
- b . 組成物を、好ましくはUV放射線の照射によって硬化させるステップ

を含む。

【0121】

3D印刷方法による3D印刷物体の生成において、方法ステップaおよびbは、好ましくは、交互の順序で繰り返し実施される。このようにして、3D印刷物体が段階的に構築される。

【0122】

本発明による組成物を硬化させるための好適なUV放射線源は、任意選択的にドープされた中圧水銀蒸気ランプ、または低圧水銀蒸気ランプ、UV-LEDランプ、またはいわゆるエキシマエミッタである。UVエミッタは、多色であっても、または単色であってもよい。エミッタの発光範囲は、好ましくは、光開始剤および/または光増感剤の吸収範囲内にある。

【0123】

剥離コーティングの生成において、表面が、担体、好ましくはシート状担体の表面であることが好ましい。ここで、本発明の組成物は、シート状担体に片面または両面で適用され得る。シート状担体は、好ましくは、紙、布地、金属箔、およびポリマーフィルムからなる群から選択される。担体は、滑らかであってもよいし、表面構造が設けられていてもよい。特に好ましい担体は、ポリプロピレンフィルムおよびポリエチレンフィルムである。

【0124】

剥離コーティングは、例えば、接着テープ、ラベル、自己接着性衛生製品の包装、食品包装、自己接着性感熱紙、またはアスファルトルーフィング膜のためのライナーに適用される。剥離コーティングは、これらの用途に用いられる接着材料に対して良好な剥離効果を有する。

【0125】

接着材料、通常は工業用途の接着テープまたはラベルに関する剥離効果は、剥離力によって表現され、低い剥離力は、良好な剥離効果を表す。剥離力は、FTM10の名称のFIN AT Handbook 8th Edition, The Hague/NL, 2009に従って決定されるが、保管が40で加圧下で行われるという変更が加えられている。剥離力は、剥離コーティングの品質（例えば、コーティングの均一性、厚さ、および/または滑らかさ）、接着材料または接着剤、および試験条件に依存する。したがって、剥離コーティングの評価のために、存在する接着剤または接着材料および試験条件が同じであるべきである。剥離力は、Tesa SE, Germany, Hamburgの商標である幅2.5cmの接着テープTESA（登録商標

10

20

30

40

50

) 7475を使用して確認される。

【0126】

本発明の剥離コーティングは、好ましくは最大20 cN / 2.5 cm、より好ましくは最大10 cN / 2.5 cm、非常に好ましくは最大8 cN / 2.5 cmの剥離力を有し、剥離力は、少なくとも0.5 cN / 2.5 cm、好ましくは少なくとも1 cN / 2.5 cmである。

【0127】

更なる詳述なしでも、当業者であれば、先の説明を最大限に利用することができると考えられる。したがって、好ましい実施形態および実施例は、単に説明的な開示として解釈されるべきであり、いかなる形でも決して限定するものではない。

10

【0128】

更なる詳述なしでも、当業者であれば、先の説明を最大限可能な限り利用することができると考えられる。したがって、好ましい実施形態および実施例は、単に説明的な開示として解釈されるべきであり、いかなる形でも決して限定するものではない。

【0129】

本発明の一態様に適用可能な全ての定義、実施形態、および詳述は、必要な変更を加えて、本発明の他の態様にも適用可能であり、その逆も同様である。

【0130】

本発明の主題は、図1および図2を参照してより具体的に詳述されるが、本発明の主題がそれらに限定されることは何ら意図されていない。

20

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図1】ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレート(5)とイソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレート(6)との反応によって形成される式(A)によるシリコーンウレタン(メタ)アクリレート(7)の合成のための反応スキームを示し、ヒドロキシ官能性シリコーン(メタ)アクリレート(5)は、(メタ)アクリル酸(1)とエポキシ官能性シリコーン(2)との反応によって形成され、イソシアネート官能性ウレタン(メタ)アクリレート(6)は、式(D)のジイソシアネート(3)と式(E)のヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート(4)との反応によって形成される。

【図2】配合物F16およびF17に基づく3D印刷された試験サンプルの引張試験(点線)およびサイクル測定(実線)を示す。

30

【0132】

本発明を下記の実施例において例示的に説明するが、本発明は、その適用範囲が明細書全体および特許請求の範囲から明らかであり、実施例に述べられている実施形態に限定されるものとして解釈され得る可能性は全くない。したがって、以下の実施例は、当業者に対してこの発明を詳述するためだけに役立つものであり、特許請求された主題のいかなる制限も構成するものではない。

【0133】

実施例

以下の実施例は、当業者に対してこの発明を詳述するためだけに役立つものであり、特許請求された主題のいかなる制限も構成するものではない。

40

【0134】

方法

エポキシド価：

エポキシド価は、DIN EN ISO 3001(1999-11)およびASTM D 1652(2011)に従って重量%で決定した。

【0135】

粘度：

粘度は、RP75測定プレートを使用したBrookfield R/S-CPS Plusレオメータを用いて25 で測定した。試験方法は、DIN 53019(DIN 53019-1(2008-09))、

50

DIN 53019-2 (2001-02)、およびDIN 53019-3 (2008-09)に記載されている。

【0136】

酸価：

酸価は、DIN EN ISO 2114 (2002-06)に従って、滴定手段によってmg KOH / g ポリマーで決定した。

【0137】

ヒドロキシル価 (OH 価)：

OH 価は、DIN EN ISO 4629-2 (2016-12)に従って、滴定手段によってmg KOH / g ポリマーで決定した。

10

【0138】

イソシアネート価 (NCO 価)：

NCO 価は、DIN EN 1242 (2013-05)に従って、滴定手段によって重量%で決定した。

【0139】

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)：

重量平均分子量  $M_w$  および数平均分子量  $M_n$  の GPC 測定は、以下の測定条件で行う：カラム組み合わせ SDV 1000 / 10000 (長さ 55 cm)、温度 35、移動相としての THF、流速 0.35 ml / min、サンプル濃度 10 g / l、RI 検出器、ポリスチレン標準に対するポリマーの評価 (162 - 2520000 g / mol)。

20

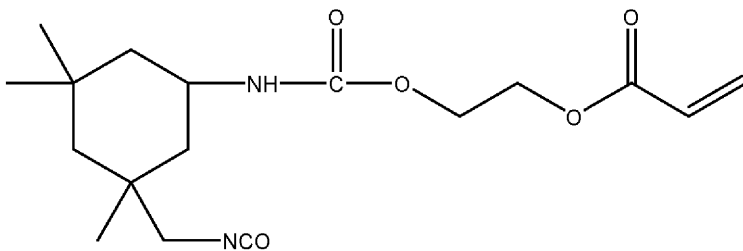
【0140】

材料

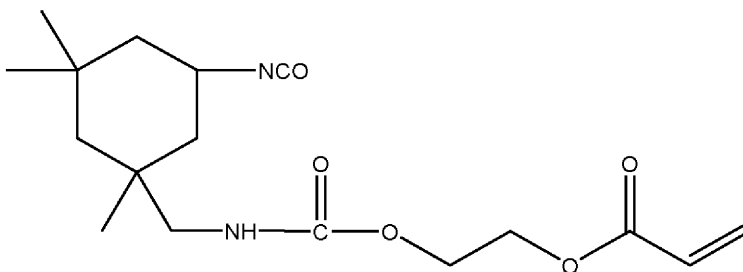
VESTANAT (登録商標) AT EP-DC 1241：

VESTANAT (登録商標) AT EP-DC 1241 (Evonik Industries AG) は、2 - ヒドロキシエチル - プロペノエート (2 - ヒドロキシエチルアクリレート、HEA) と 5 - イソシアナト (イソシアナトメチル) - 1, 3, 3 - トリメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI) との市販の付加物であり、以下の異性体を含む：

【化15】



30



40

成分 (a) - 式 (F) によるシリコンウレタン (メタ) アクリレート

【0141】

合成

S1) 式 (F) によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 28$ 、 $d_2 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ ) または ( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ )、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 =$  式 (H)、 $R^3$

50

= 式 ( I )、 $R^4 = H$ 、および  $R^5 = \text{式 ( J )}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 2 L の四つ口フラスコに、94.4 g のアクリル酸、0.3 g のメチルヒドロキノン、69.5 g の n - ブタノール、41.7 g のメチルイソブチルケトン、および 3 g の 50 % 酢酸クロム ( I I I ) 水溶液を攪拌しながら装填する。これに、115 に加熱しながら、末端エポキシ基で変性された 1.32 重量 % のエポキシド酸素価を有する 1291 g のポリジメチルシロキサンを添加する。115 ~ 120 での攪拌は、酸価によって決定されるエポキシ基の変換が 99 % 超になるまで継続する。次いで、全ての揮発性物質を 120 および完全真空で留去する。濾過によって、25 で 200 m P a · s 未満の粘度および 52 m g K O H / g のヒドロキシル価を有する液体シリコンアクリレートが得られる。

10

【 0 1 4 2 】

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 2 L の四つ口フラスコ内で、このようにして調製された 1078.8 g のシリコンアクリレートを、356.2 g の VESTANAT ( 登録商標 ) EP-DC 1241 および 2.87 g の TIB KAT 716 LA と混合し、60 で 6 時間攪拌する。高粘度のシリコンウレタンアクリレートは、0.03 % 未満の残留 N C O 含有量、ならびに 4395 g / m o l の G P C で決定した数平均分子量  $M_n$  および 6513 g / m o l の重量平均分子量  $M_w$  を有する。

【 0 1 4 3 】

S 2 ) 式 ( F ) によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 1$ 、 $m_3 = 1$ 、 $d_1 = 28$ 、 $d_2 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ ) または ( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ )、 $R = C H_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{式 ( H )}$ 、 $R^3 = \text{式 ( I )}$ 、 $R^4 = H$ 、 $R^5 = \text{式 ( J )}$ 、および  $R^A = \text{式 ( K )}$  または ( L )

20

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 2 L の四つ口フラスコ内で、例 S 1 によって調製された 51 m g K O H / g のヒドロキシル価を有する 253 g のシリコンアクリレートを、40.96 g の VESTANAT ( 登録商標 ) EP-DC 1241 および 0.59 g の TIB KAT 716 LA と混合し、60 で 6 時間攪拌する。得られたシリコンウレタンアクリレートは、25 で 1837 m P a · s の粘度、ならびに 2872 g / m o l の G P C で決定した数平均分子量  $M_n$  および 5377 g / m o l の重量平均分子量  $M_w$  を有する。

【 0 1 4 4 】

30

S 3 ) 式 ( F ) によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 48$ 、 $d_2 = d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ ) または ( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ )、 $R = C H_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{式 ( H )}$ 、 $R^3 = \text{式 ( I )}$ 、 $R^4 = H$ 、および  $R^5 = \text{式 ( J )}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 2 L の四つ口フラスコに、131.69 g のアクリル酸、0.6 g のメチルヒドロキノン、86.9 g の n - ブタノール、欧州特許出願公開第 3 1 6 8 2 7 3 号明細書によって調製された 3.6 g の 2 - ( ( 3 - ( オクチルオキシ ) プロピル ) イミノ ) メチル ) フェノール、および 1.7 g の 50 % 酢酸クロム ( I I I ) 水溶液を攪拌しながら装填する。これに、115 に加熱しながら、末端エポキシ基で変性された 0.92 重量 % のエポキシド酸素価を有する 2763.5 g のポリジメチルシロキサンを添加する。115 ~ 120 での攪拌は、酸価によって決定されるエポキシ基の変換が 99 % 超になるまで継続する。次いで、全ての揮発性物質を少しの抽気によって 120 および 3 m b a r の真空で留去する。濾過によって、30 m g K O H / g のヒドロキシル価を有する液体シリコンアクリレートが得られる。

40

【 0 1 4 5 】

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 2 L の四つ口フラスコ内で、このようにして調製された 3140.8 g のシリコンアクリレートを、1123.5 g のアセトン、604.2 g の VESTANAT ( 登録商標 ) EP-DC 1241、および 7.5 g の TIB KAT 716 LA と混合し、60 で 6 時間攪拌する。少しの抽気による 60

50

および 3 m b a r での蒸留によって、25 で 18216 m P a ・ s の粘度を有する緑褐色の透明な生成物が得られる。

【0146】

S4) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 8$ 、 $d_2 = d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、 $x_3 = 1$ 、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = C_2H_5$ 、 $R^2 = R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、 $R^5 = \text{式(J)}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 5 L の四つ口フラスコに、欧州特許第 0940422 号明細書の例 1 によって調製された 200 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する 47.7 g のヒドロキシ官能性シロキサンおよび 57.7 g の VESTANAT (登録商標) EP-DC 1241 を装填し、混合物を攪拌しながら 80 に加熱する。これに、0.21 g の TIB (登録商標) KAT 716 LA を添加し、混合物を 80 で 5 時間攪拌する。この時間の間に、粘度は急激に増加する。これによって、透明な黄色であり、80 では粘度が高く、室温では固化してガラス状の塊になる、ポリマーが得られる。

10

【0147】

S5) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 78$ 、 $d_2 = d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、 $x_3 = 1$ 、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = C_2H_5$ 、 $R^2 = R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、 $R^5 = \text{式(J)}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 5 L の四つ口フラスコに、欧州特許第 0940422 号明細書に開示されている従来技術によって調製された 42 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する 1055.21 g のヒドロキシ官能性シロキサン、および 281.41 g の VESTANAT (登録商標) EP DC 1241 を 2004.94 g のトルエンに溶解させ、2.67 g の TIB (登録商標) KAT 716 LA を添加する。

20

【0148】

反応混合物を 60 に加熱し、4 時間攪拌する。トルエンを 70 で留去して、2 時間後に 20 m b a r の目標圧力に達したら、70 で非常に粘度が高く、室温で固化してガラス状の塊になる、ポリマーが得られる。GPC で決定した数平均分子量  $M_n$  は 8638 g / m o l であり、重量平均分子量  $M_w$  は 28731 g / m o l である。

【0149】

S6) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 48$ 、 $d_2 = d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、 $x_3 = 0$ 、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = R^2 = H$ 、 $R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、 $R^5 = \text{式(J)}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 0.5 L の四つ口フラスコに、末端ヒドロキシ基で変性された 47 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する 179.0 g のポリジメチルシロキサンを装填し、53.3 g の VESTANAT (登録商標) EP DC 1241 および 116.1 g のトルエンを攪拌しながら添加する。これに、0.23 g の TIB (登録商標) KAT 716 LA を添加する。反応混合物を 60 に加熱し、60 で 4 時間攪拌する。次いで、溶媒をロータリーエバポレータにおいて 80 および 2 m b a r で 1 時間の期間をかけて留去する。室温で固化する非常に粘性の高いポリマーが得られる。

40

【0150】

S7) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 1$ 、 $m_2 = 1$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 28$ 、 $d_2 = d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ ) または ( $x_2 = 1$  および  $x_3 = 0$ )、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{式(H)}$ 、 $R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、および  $R^5 = \text{式(J)}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた 0.5 L の四つ口フラスコに、12.4 g のアクリル酸、0.032 g のメチルヒドロキノン、9.5 g の n - ブタノール、欧州特許出願公開第 3168273 号明細書によって調製された 0.38 g の 2 - ( ( ( 3 - ( オクチルオキシ ) プロピル ) イミノ ) メチル ) フェノール、および 0.19 g の 50 % 酢酸クロム ( I I I ) 水溶液を攪拌しながら装填する。これに、120

50

に加熱しながら、1個の末端エポキシ基および1個の末端トリメチルシロキシ基で変性された0.79重量%のエポキシド酸素価を有する303.7gの線状ポリジメチルシロキサンを添加する。115~120での攪拌は、酸価によって決定されるエポキシ基の変換が99%超になるまで継続する。次いで、全ての揮発性物質を少しの抽気によって120および3mbarの真空で留去する。濾過によって、27mg KOH/gのヒドロキシル価を有する液体シリコンアクリレートが得られる。

【0151】

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた0.5Lの四つ口フラスコ内で、このようにして調製された200.6gのシリコンアクリレートを、70.3gのアセトン、33.8gのVESTANAT(登録商標)EP-DC 1241、および0.23gのTIB KAT 716 LAと混合し、60で4時間攪拌する。少しの抽気による60および1~2mbarでの蒸留によって、25で857mPa・sの粘度を有する緑色がかった透明な生成物が得られる。

10

【0152】

S8) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 2$ 、 $m_2 = 0$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 65$ 、 $d_2 = 4$ 、 $d_3 = t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$ および $x_3 = 0$ )または( $x_2 = 1$ および $x_3 = 0$ )、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{式(H)}$ 、 $R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、および $R^5 = \text{式(J)}$

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた2Lの四つ口フラスコに、37.29gのアクリル酸、0.073gのメチルヒドロキノン、21.13gのn-ブタノール、欧州特許出願公開第3168273号明細書によって調製された0.887gの2-(3-(オクチルオキシ)プロピル)イミノ)メチル)フェノール、および0.422gの50%酢酸クロム(III)水溶液を攪拌しながら装填する。これに、115に加熱しながら、1.08重量%のエポキシド酸素価および25で145mPa・sの粘度を有する統計的に分布した666.64gの[ポリ-ジメチル(メチル-、グリシドキシプロピル)]シロキサン-コポリマーを添加する。115~120での攪拌は、酸価によって決定されるようなエポキシ基の変換が99%超になるまで継続する。次いで、全ての揮発性物質を少しの抽気によって120および3mbarの真空で留去する。濾過によって、33.8mg KOH/gのヒドロキシル価を有する液体シリコンアクリレートが得られる。

20

30

【0153】

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた1Lの四つ口フラスコ内で、このようにして調製された215.8gのシリコンアクリレートを、77.9gのアセトン、43.9gのVESTANAT(登録商標)EP-DC 1241、および0.25gのTIB KAT 716 LAと混合し、60で4時間攪拌する。少しの抽気による60および3mbarでの蒸留によって、25で20004mPa・sの粘度を有する褐色の透明な生成物が得られる。

【0154】

S9) 式(F)によるシリコンウレタンアクリレートの調製、式中、 $m_1 = 2$ 、 $m_2 = 0$ 、 $m_3 = 0$ 、 $d_1 = 65$ 、 $d_2 = 2$ 、 $d_3 = 2$ 、 $t = q = 0$ 、 $x_1 = 3$ 、( $x_2 = 1$ および $x_3 = 0$ )または( $x_2 = 1$ および $x_3 = 0$ )、 $R = CH_3$ 、 $R^1 = H$ 、 $R^2 = \text{式(H)}$ 、 $R^3 = \text{式(I)}$ 、 $R^4 = H$ 、 $R^5 = \text{式(J)}$ 、および $R^A = \text{式(K)}$ または(L)

40

メカニカルスターラと、還流冷却器と、内部温度計とを備えた1Lの四つ口フラスコ内で、例S8で調製された183.6gのシリコンアクリレートを、60.7gのアセトン、18.7gのVESTANAT(登録商標)EP-DC 1241、および0.20gのTIB KAT 716 LAと混合し、60で4時間攪拌する。少しの抽気による60および3mbarでの蒸留によって、25で2146mPa・sの粘度を有する褐色の透明な生成物が得られる。

【0155】

50

シリコンウレタン(メタ)アクリレートを表1に列挙する。本発明によるシリコンウレタン(メタ)アクリレートは、本発明によるものではないシリコンウレタン(メタ)アクリレートよりも低い粘度を有する。

【0156】

【表1】

表1: 式(F)によるシリコンウレタン(メタ)アクリレート-成分(a)

例	m1	m2	m3	d1	d2	d3	t	q	x1	x2	x3	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>A</sup>
S1 <sup>[1]</sup>	0	2	0	28	0	0	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	-
S2 <sup>[1]</sup>	0	1	1	28	0	0	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	式(K)/(L)
S3 <sup>[1]</sup>	0	2	0	48	0	0	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	-
S4 <sup>[2]</sup>	0	2	0	8	0	0	0	0	3	-	1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(I)	式(I)	H	式(J)	-
S5 <sup>[2]</sup>	0	2	0	78	0	0	0	0	3	-	1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(I)	式(I)	H	式(J)	-
S6 <sup>[2]</sup>	0	2	0	48	0	0	0	0	3	-	0	CH <sub>3</sub>	H	H	式(I)	H	式(J)	-
S7 <sup>[1]</sup>	1	1	0	28	0	0	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	-
S8 <sup>[1]</sup>	2	0	0	65	4	0	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	-
S9 <sup>[1]</sup>	2	0	0	65	2	2	0	0	3	1/0 <sup>[3]</sup>	0/1 <sup>[3]</sup>	CH <sub>3</sub>	H	式(H)	式(I)	H	式(J)	式(K)/(L)

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] x2+x3=1

10

20

30

40

50

【0157】

【表 2】

表 1 (続) : 式 (F) によるシリコーンウレタン(メタ)アクリレート - 成分(a)

例	粘度, 25°C (mPas)	アクリレート基の 数	ウレタン基の 数
S1 [1]	~ 80.000	4	4
S2 [1]	1.837	3	2
S3 [1]	18.216	4	4
S4 [2]	固体	4	8
S5 [2]	固体	4	8
S6 [2]	固体	2	4
S7 [1]	1350	2	2
S8 [1]	20.004	8	8
S9 [1]	2146	6	4

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3]  $x2+x3=1$

10

20

【 0 1 5 8 】

成分 ( b ) - 有機 ( メタ ) アクリレート ( 反応性希釈剤 )

成分 ( b ) として使用した有機 ( メタ ) アクリレートを表 2 に列挙する。

【 0 1 5 9 】

【表 3】

表 2: 有機(メタ)アクリレート - 成分(b)

反応性希釈剤	製造元
Visiomer(登録商標)IBOA	Evonik Industries AG
Visiomer(登録商標)Terra IBOMA	Evonik Industries AG
ラウリルアクリレート	BASF AG
Ebecryl(登録商標)45	Allnex SA
ヘキサンジオールジアクリレート	Allnex SA
トリメチロールプロパン トリアクリレート	Allnex SA

30

40

【 0 1 6 0 】

成分 ( c ) - ウレタン基なしのシリコーン ( メタ ) アクリレート

成分 ( c 1 ) : 式 ( Q ) によるシリコーン ( メタ ) アクリレート

式 ( Q ) によるシリコーン ( メタ ) アクリレート S 1 0、S 1 2、および S 1 3 を、例えば欧州特許出願公開第 0 9 4 0 4 2 2 号明細書に記載されているように、従来技術の方法によって調製する。式 ( Q ) によるシリコーン ( メタ ) アクリレートを表 3 に列挙する

50

【 0 1 6 1 】

【 表 4 】

表 3: 式(Q)によるシリコーン(メタ)アクリレート - 成分(c1)

例	m1	d1	x1	x4	R	R <sup>4</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
S10	2	158	3	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	式(Q)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(H)
S11	2	158	3	0	CH <sub>3</sub>	H	式(Q)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(H)
S12	2	398	3	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	式(Q)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(H)
S13	2	298	3	0	CH <sub>3</sub>	H	式(Q)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	式(H)

10

【 0 1 6 2 】

成分(c2): 式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレート

式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレートを、例えば、欧州特許出願公開第3168273号明細書または国際公開第2017187030号に開示されているように、従来技術の方法によって調製する。式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレートを表4に列挙する。

【 0 1 6 3 】

【 表 5 】

表 4: 式(S)によるシリコーン(メタ)アクリレート - 成分(c2)

例	m1	d1	d2	d3	x1	R	R <sup>A</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>AC</sup>	R <sup>5</sup>
S14	2	13	4	1	3	CH <sub>3</sub>	式(K)および／ または(L)	H	式(T)および／ または(U)	CH <sub>3</sub>
S15	2	90	6	1	3	CH <sub>3</sub>	式(K)および／ または(L)	H	式(T)および／ または(U)	CH <sub>3</sub>

30

【 0 1 6 4 】

有機アクリレートを有する混合物の調製

粘度の面でこれが許容されることを前提として、得られたシリコーンウレタン(メタ)アクリレートを、加熱および攪拌しながら反応性希釈剤としての有機アクリレートと混合する。低沸点または熱感受性の反応性希釈剤の場合、希釈剤交換は、合成の直後に実施される。これは、個々の場合において、所望の混合物に必要な量の有機(メタ)アクリレート(反応性希釈剤)を添加し、完全真空下において室温でアセトンを留去することによって行われる。本発明による混合物を表5に示す。

【 0 1 6 5 】

40

50

## 【表 6】

表 5: 混合物の例

シリコーン	含有量 重量%	反応性希釈剤	含有量 重量%	調製*	粘度, 25°C, mPa·s
S1	90%	Visiomer(登録商標)IBOA	10%	混合	9182
S1	90%	ラウリルアクリレート	10%	混合	31370
S1	90%	Ebecryl(登録商標)45	10%	混合	5940
S1	90%	ヘキサンジオールジアクリレート	10%	混合	19670
S1	80%	Visiomer(登録商標)IBOA	20%	希釈剤交換	2740
S3	80%	ラウリルアクリレート	20%	希釈剤交換	896
S3	80%	ヘキサンジオールジアクリレート	20%	希釈剤交換	624
S3	80%	Ebecryl(登録商標)45	20%	希釈剤交換	2788
S3	80%	トリメチロールプロパン トリアクリレート	20%	希釈剤交換	4079

10

20

## 【0166】

## 硬化試験

UV硬化性シリコーンまたはそれらのブレンドを2重量%の光開始剤TEGO(登録商標)A18と混合した。30gのこの混合物を直径5cmのアルミニウム蓋に置いて、数ミリメートルの厚さの層を得た。蓋をEltoschからの80W/cmの水銀UVランプ下に置いた。硬化は、概して、数秒以内に起こった。試験片を室温で1日放置し、それから、これらを表面の擦り落としおよび粘着性について目視検査および試験した。試験片の機械的安定性の面で問題なければ、これを蓋から取り出し、手作業での曲げおよび引き裂きに供した。硬化試験に使用した混合物を表6に示す。

## 【0167】

30

40

50

## 【表 7】

表 6: 硬化試験のための混合物

	量	希釈剤	量	PI [3]	量	外観	表面	擦り 落とし	引き裂き 試験
S1 [1]	14.7 g	IBOA	14.7 g	A18	0.6 g	透明	滑らか	なし	曲げることが可能
S1 [1]	26.5 g	IBOA	2.9 g	A18	0.6 g	曇り	滑らか	なし	曲げることが可能
S11 [2]	14.7 g	IBOA	14.7 g	A18	0.6 g	透明	しわ	なし	蓋に張り付く [4]
S11 [2]	26.5 g	IBOA	2.9 g	A18	0.6 g	透明	柔らかい、 粘着性	あり	破断

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] PI = 光開始剤

[4] 試験片は、取り出すとアルミニウム表面に張り付いて破断するため、蓋から取り出すことができない。接着は凝集よりも強く、試験片の機械的完全性は不十分である。

10

20

## 【0168】

硬化試験の結果から、本発明によるシリコンウレタン（メタ）アクリレートに基づく硬化組成物が、ウレタン基なしのシリコン（メタ）アクリレートに基づく組成物と比較して優れた特性を有することが明らかである。本発明による硬化組成物は、滑らかな表面を示し、曲げることが可能であるが、本発明によるものではない組成物は、柔らかく粘着性のある表面またはしわのある表面のいずれかを有する。さらに、本発明によるものではない組成物は、引き裂き試験において不合格である。

30

## 【0169】

## 注型試験

シリコンの機械的特性は、注型によって調製された硬化配合物を測定することによって評価した。架橋は、1重量%の光開始剤（TPO-L）を添加し、組成物にUVランプまたはプロジェクタで照射を行うことによって起こる。配合物の成分を天秤において±0.001gの精度で秤量し、SpeedMixer内において2300rpmで10分間均質化した。量を必要体積に応じて設定した。混合の最中に、セットアップ全体を40に加熱する。配合物はFX（X = 試験番号）と名称を付けた。

40

## 【0170】

未硬化サンプルの粘度（ ）の測定は、室温（RT）での平衡化の後に、コーンプレート形状（4°）を使用したレオメータMalvern Kinexus Lab+で実施した。報告されている値は、10Hzの周波数を使用して得られる。

## 【0171】

注型サンプルは、405nmの波長を有するUV放射線（2400mW/cm<sup>2</sup>）に配合物を曝露した後に調製した。曝露時間は5分であった。その後、物体をイソプロパノール中で10分間洗浄し、硬化ステーション内に80で2時間置いた（光強度18mW/cm<sup>2</sup>および波長405nm）。

## 【0172】

硬化サンプルの機械的特性は、DIN EN ISO 527 5Aに従って万能試験機で評価した

50

。本明細書で使用される場合、「DIN EN ISO 527 5A」は、前記規格の第1部に記載されているように、DIN EN ISO 527の試験条件を指し、前記規格の第2部に記載されているような「5A」に対応するサイズおよび形状を有する試験片を試験する。対象となるパラメータは、ヤング率（E）、破断点引張強さ（ $\sigma_b$ ）、および破断点伸び（ $\epsilon_b$ ）である。

【0173】

表7は、評価した配合物の成分、含有量（%）、および機械的特性を示す。

【0174】

【表8】

表7: 1重量%の光開始剤(TPO-L)を有する配合物、注型サンプルの機械的特性

配合物	シリコーン成分		含有量(重量%)		$\eta$ [mPas]	機械的特性			クラス <sup>[3]</sup>	
	シリコーン ウレタン アクリレート	シリコーン アクリレート	反応性 希釈剤 (IBOMA)	シリコーン ウレタン アクリレート		シリコーン アクリレート	$\sigma_b$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]		E [MPa]
F1 <sup>[1]</sup>	S1	-	-	99	-	68000	2.72	2.82	117.0	R
F2 <sup>[2]</sup>	-	S13	-	-	99	4400	-	-	-	S
F3 <sup>[2]</sup>	-	S12	-	-	99	7500	-	-	-	S
F4 <sup>[1]</sup>	S1	-	10	-	89	42500	-	-	-	RR
F5 <sup>[1]</sup>	S1	-	29	-	70	24350	-	-	-	RR
F6 <sup>[2]</sup>	-	S13	10	-	89	2340	0.6	70.7	0.20	F
F7 <sup>[2]</sup>	-	S13	29	-	70	1100	1.07	125.9	0.34	F
F8 <sup>[2]</sup>	-	S12	10	-	89	3480	1.54	210.2	0.52	F
F9 <sup>[2]</sup>	-	S12	29	-	70	1810	3.59	271.2	1.06	F
F10 <sup>[1]</sup>	S1	S13	10	10	79	2880	1.22	132.0	0.62	E
F11 <sup>[1]</sup>	S1	S13	10	17	72	3150	1.29	92.9	1.07	E
F12 <sup>[1]</sup>	S1	S12	10	10	79	4950	0.40	148.8	0.20	E
F13 <sup>[1]</sup>	S1	S12	10	17	72	5200	1.31	140.6	0.83	E
F14 <sup>[1]</sup>	S7	S13	10	10	79	2400	0.07	41	0.14	E
F15 <sup>[1]</sup>	S7	S13	10	17	72	2300	0.76	110	0.22	E

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] クラス:

RR: 剛性が非常に高く、伸び能力が非常に低い。この材料は成形不可能であり、引張試験を実施することは不可能である。

R: 高い引張強度および中程度の伸び能力を有する硬質材料。この材料は、引張試験のための試験片に成形することができる。

S: 非常に低いヤング率を有する柔らかい材料。この材料は、糊またはペーストに似ており、引張試験のための試験片を得ることは不可能である。

F: 永久塑性変形を伴って変形することおよび曲げることができる柔軟性材料。元々の形状を回復することはできない。

E: その元々の形状を回復することができる高弾性を有するエラストマー材料。

【0175】

表 7 に見られるように、本発明によるシリコンウレタン（メタ）アクリレートとウレタン基なしのシリコン（メタ）アクリレートとの組み合わせによって、非常に弾性があり、かつ変形後にその元々の形状を回復することができるエラストマー材料を得ることが可能である。本発明によるシリコンウレタン（メタ）アクリレート、ウレタン基なしのシリコン（メタ）アクリレート、および有機（メタ）アクリレートの量を調整するだけで、必要とされているような粘度および機械的特性の適合が簡単になることも明らかである。さらに、F 1 2 および F 1 4、ならびに F 1 3 および F 1 5 の比較から、シリコンウレタンアクリレート S 1（4 個のアクリレート基および 4 個のウレタン基を有する）に基づく組成物が、シリコンウレタンアクリレート S 7（2 個のアクリレート基および 2 個のウレタン基を有する）に基づく同様の組成物と比較してより良好な機械的特性を有するエラストマー材料をもたらすことが明らかである。

10

## 【 0 1 7 6 】

ステレオリソグラフィー（S L A）およびデジタル光加工（D L P）を使用した付加製造

一般に、365 ~ 405 nm の波長のプロジェクタを有する S L A または D L P プリントを使用して配合物を印刷することができる。以下の例では、 $15 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の光強度および 405 nm の波長を有するプロジェクタを備えた D L P プリント（ステーション 5、Atum 3D）を使用して配合物を加工した。構築プラットフォームが移動している間の材料の流動性を確実にするために、配合物の粘度は  $30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を上回るべきではない。表 8 は、印刷ジョブの最も重要なパラメータの例を示す。

20

## 【 0 1 7 7 】

## 【表 9】

表 8: 印刷パラメータ

パラメータ	値
初期層の数	1
初期層の厚さ(μm)	200
初期層の硬化時間(秒)	30
層の厚さ(μm)	100
層の硬化時間(秒)	25
接近速度(mm/分)	50
接近後の保持時間(秒)	10
引き戻し速度(mm/分)	50
引き戻し高さ(mm)	10
引き戻し後の保持時間(秒)	0

30

## 【 0 1 7 8 】

表 9 は、規格 DIN EN ISO 527 5A による試験片の配合を示す。写真パッケージは、プリンタの波長および光強度に適合している（光開始剤：1 ~ 2 重量%、UV 遮断剤：0.01 ~ 0.05 重量%）。印刷の後に、全ての物体をイソプロパノール中で 10 分間洗浄し、硬化ステーション内に 80 で 2 時間置いた（光強度： $18 \text{ mW} / \text{cm}^2$  および波長：405 nm）。

40

## 【 0 1 7 9 】

50

【表 1 0】

表 9: 1 重量%の光開始剤(TPO-L)および 0.01 重量%の UV 遮断剤(BBOT)を有する配合物、3D 印刷サンプルの機械的特性

配合物	シリコーン成分		含有量 (重量%)			機械的特性			クラス <sup>[3]</sup>
	シリコーン ウレタン アクリレート	シリコーン アクリレート	モノマー (IBOMA)	シリコーン ウレタン アクリレート	シリコーン アクリレート	$\sigma_b$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]	E [MPa]	
F5 <sup>[1]</sup>	S1	-	29	70	-	18.1	10	783	R
F7 <sup>[2]</sup>	-	S13	29	-	70	3.18	69.9	53.4	F
F9 <sup>[2]</sup>	-	S12	29	-	70	1.98	124.8	35.7	F
F10 <sup>[1]</sup>	S1	S13	10	10	79	1.07	113.8	0.39	E
F11 <sup>[1]</sup>	S1	S13	10	17	72	0.61	73.7	0.59	E
F12 <sup>[1]</sup>	S1	S12	10	10	79	1.08	148.9	0.38	E
F13 <sup>[1]</sup>	S1	S12	10	17	72	1.69	109.6	0.63	E
F14 <sup>[1]</sup>	S7	S13	10	10	79	0.63	77.4	0.25	E
F15 <sup>[1]</sup>	S7	S13	10	17	72	1.00	80.0	0.22	E

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] クラス:

R: 高い引張強度および中程度の伸び能力を有する硬質材料。この材料は、引張試験のための試験片を得るために DLP によって印刷することができた。

F: 永久塑性変形を伴って変形することおよび曲げることができる柔軟性材料。元々の形状を回復することはできない。

E: その元々の形状を回復することができる高弾性を有するエラストマー材料。

10

20

30

40

【 0 1 8 0】

表 9 に見られるように、シリコーンウレタン (メタ) アクリレートおよびウレタン基なしのシリコーン (メタ) アクリレートを含む配合物の DLP によって、非常に弾性があり、かつ変形後にその元々の形状を回復することができるエラストマー材料を得ることが可能である。F 1 0、F 1 1、F 1 2、および F 1 3 は、シリコーンウレタンアクリレート (L) をシリコーンアクリレート (S 1 3 または S 1 2) に添加すると材料がエラストマー (E) に変換することを示した。硬質配合物 (F 1) または柔軟性配合物 (F 6、F 7、F 8、および F 9) からゴム状の材料まで、それらの初期形状を回復することができる。F 1 0 対 F 1 1 は、S 1 の含有量を増加させると、引張強さおよびヤング率が増加

50

することを示した。これらの結果は、F 1 2 対 F 1 3 の場合と同様である。有機（メタ）アクリレート（I B O M A）の添加によって印刷適性が改善される。さらに、このモノマーは高いガラス転移温度（ $T_g$ ）を有し、それによって、柔らかい（S）サンプルの引張強さおよびヤング率を増加させることができた。さらに、F 1 2 および F 1 4、ならびに F 1 3 および F 1 5 の比較から、シリコンウレタンアクリレート S 1（4 個のアクリレート基および 4 個のウレタン基を有する）に基づく組成物が、シリコンウレタンアクリレート S 7（2 個のアクリレート基および 2 個のウレタン基を有する）に基づく同様の組成物と比較してより良好な機械的特性を有するエラストマー材料をもたらすことが明らかである。

#### 【0 1 8 1】

10

印刷されたシリコン配合物のサイクル測定

エラストマー（E）材料を生成するためのシリコンウレタンアクリレート（S 1）の好適性を実証するために、伸びの後の材料の回復率を決定するためのサイクル測定を実施した。表 1 0 は、サンプルの配合内容物、粘度、および機械的特性を示す。サンプルは、ステレオリソグラフィー（S L A）およびデジタル光加工（D L P）を使用した付加製造の項で先に記載されている手順に従って印刷した。

#### 【0 1 8 2】

引張試験は、規格 DIN EN ISO 527 5 A に従った。比較の目的で、同じ試験条件をサイクル測定において維持した。各サイクルにおいて、サンプルは、表 1 0 のその破断点伸び（ $b$ ）の半分まで変形している。手順は、以下の通りであった：

20

- F 1 6 の場合、1 1 . 6 N の最大力を最初に適用する。その後、力を 1 . 1 N に低下させる。

#### 【0 1 8 3】

- F 1 7 の場合、5 N の最大力を最初に適用する。その後、力を 0 . 7 N に低下させる。

#### 【0 1 8 4】

このサイクルを 1 0 回繰り返した。どの試験片もサイクル測定の最中に破損しなかった。各サイクルの回復は、以下の通りに計算する：

$$\text{回収}(\%) = (\text{max} - \text{min}) \times 100 / \text{max}$$

式中、 $\text{max}$  は、各サイクルの最中に観察された最大伸びを指し、 $\text{min}$  は、各サイクルの最中に観察された最小伸びを指す。

30

#### 【0 1 8 5】

サイクル測定の結果を表 1 1 および図 2 に示す。F 1 6 の場合、回復は第 1 のサイクルにおいて 5 2 %、第 1 0 のサイクルにおいて 4 4 % である。この挙動は、柔軟性材料（F）に典型的な塑性変形および回復不能な変形を示す。明らかではあるが、降伏点が機械的曲線を超えており（左側のプロット）、サイクルごとに、変位が生じて回復値を低下させ、更なる塑性変形を示す。対照的に、F 1 7 の場合、回復は第 1 のサイクルにおいて 8 9 %、第 1 0 のサイクルにおいて 8 7 % であり、変位はほとんどない。エラストマー材料（E）は、典型的には、降伏点を示さない。これは、S 1 を配合物に添加することによって柔軟性材料（F）をエラストマー材料（E）に変換することができることを示す。

40

#### 【0 1 8 6】

【表 1 1】

表 10: 1 重量%の光開始剤(TPO-L)および0.01 重量%の UV 遮断剤(BBOT)を有する配合物、3D 印刷サンプルの機械的特性

配合物	シリコーン成分		含有量(重量%)		η [mPas]	機械的特性			クラス <sup>[3]</sup>
	シリコーン ウレタン アクリレート	シリコーン アクリレート	反応性 希釈剤 (BOMA)	シリコーン ウレタン アクリレート		シリコーン アクリレート	σ <sub>b</sub> [MPa]	ε <sub>b</sub> [%]	
F16 <sup>[2]</sup>	-	S10	29	-	336	3.46	140.1	5.4	F
F17 <sup>[1]</sup>	S1	S10	10	17	903	1.26	71.2	1.5	E

表 11. 柔軟性およびエラストマーシリコーン材料のためのサイクル測定における回復

配合物	クラス <sup>[3]</sup>	回復 (%)									
		サイクル 1	サイクル 2	サイクル 3	サイクル 4	サイクル 5	サイクル 6	サイクル 7	サイクル 8	サイクル 9	サイクル 10
F16 <sup>[2]</sup>	F	52	48	47	46	45	45	44	44	43	44
F17 <sup>[1]</sup>	E	89	88	87	87	87	87	87	87	87	87

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] クラス:

F: 永久塑性変形を伴って変形することおよび曲げることができる柔軟性材料。元々の形状を回復することはできない。

E: その元々の形状を回復することができる高弾性を有するエラストマー材料。

10

20

30

40

【 0 1 8 7】

硬化速度論

硬化速度論は、異なる時間間隔で照射に曝露された樹脂の硬化深さ(層の厚さ)を測定することによって評価した。樹脂の厚さ(硬化深さ)は、± 1 μmの精度のゲージ長を使用して測定する。顕微鏡スライドに置き、配合物にDLPプリンタからのプロジェクタを使用して照射を行う(光強度: 15 mW/cm<sup>2</sup>、波長: 405 nm)。余分な樹脂を除去し、厚さを測定する。

【 0 1 8 8】

S 1、S 1 2、および S 1 / S 1 2 の混合物に対応する配合物 F 4、F 8、および F 1

50

2を比較した。表12は、表7からの選択された配合を示す。報告されている硬化時間は、層が測定される最初の時間であり、硬化深さは、この層が言及されている時間内に硬化することができた厚さの量である。

【0189】

【表12】

表12: 速度論評価のための組成物(1%の光開始剤(TPO-L)および0.01重量%のUV遮断剤(BBOT))

配合物	シリコン成分		含有量(%)			硬化時間 [s]	硬化深さ [μm]	クラス <sup>[3]</sup>
	シリコンウレタンアクリレート	シリコンアクリレート	モノマー (IBOMA)	シリコンウレタンアクリレート	シリコンアクリレート			
F4 <sup>[1]</sup>	S1	-	10	89	-	5	390	RR
F8 <sup>[2]</sup>	-	S12	10	-	89	60	73	F
F12 <sup>[1]</sup>	S1	S12	10	10	79	10	117	E

[1] 本発明によるもの

[2] 本発明によるものではない

[3] 表7に定義されている通り

【0190】

表12から、本発明のシリコンウレタン(メタ)アクリレートが硬化深さの増加および硬化時間の減少(すなわち、硬化速度の増加)をもたらすことが明らかである。したがって、シリコンウレタン(メタ)アクリレートは、3D印刷方法を促進するために使用され得る。

【0191】

表13は、樹脂をUV照射に曝露した後の硬化深さの時間依存性を示す。硬化時間によって印刷速度の対象が決定されるであろう。

【0192】

【表13】

表13: 異なるシリコン配合物の硬化深さ

時間 [s]	F4	F8	F12
	硬化深さ [± 25 μm]	硬化深さ [± 25 μm]	硬化深さ [± 25 μm]
0	0	0	0
2	0	0	0
5	200	0	0
10	390	0	117
15	500	0	225
20	600	73	390
30	740	327	533
40	850	470	593

【0193】

F4は、5秒で390 μmの硬化深さを示した。同じ時間間隔では、F8の硬化深さはゼロである。F8は、73 μmを示すのに少なくとも60秒を必要とする。F4(非常に硬質)におけるS1の硬化効率は、F8(柔軟)におけるS12よりも優れている。F8と比較して、F12(エラストマー)におけるS1とS12との混合物によって、必要な硬化時間を10秒に縮小し、硬化深さを117 μmに増加させることができる。10重量%のS1を含めることによって、硬化効率が改善され、印刷速度が増加して、1分あたりより多くの部品を生産することができる。

10

20

30

40

50

【0194】

#### 剥離コーティング

剥離コーティングの調製：

本発明の合成例S1の性能試験は、剥離コーティングのための配合物において実施する。剥離コーティングは、殊に、シート状担体上、具体的にはその中の接着性コーティングの形態で、接着テープまたはラベル積層体におけるその使用のために従来技術から公知である。

【0195】

剥離コーティングのための配合物は、いずれの場合にも、合成例S1からの78gのシリコンウレタンアクリレート、20gのヘキサジオールジアクリレート、および2gの光開始剤TEGO（登録商標）A18（Evonik Industries AG, Germany）を激しく混合することによって調製する。

【0196】

このようにして調製されたコーティング組成物をシート状担体に適用する。これは、幅50cmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム（BOPP）からなり、これを、コーティング組成物の適用前に、いずれの場合にも1kWの発電機出力でコロナ前処理に供した。コーティング組成物を、COATEMA（登録商標）（Coating Machinery GmbH, Dormagen, Germany）からの5ロールコーティングユニットを使用して、約 $1\text{ g/m}^2$ のコーティング重量で適用し、60W/cmおよび100m/minのベルト速度で50ppm未満の残留酸素含有量を有する窒素雰囲気下でIST（登録商標）Metz GmbH（Nuertingen, Germany）からの中圧水銀ランプからのUV光に曝露することによって硬化させる。

【0197】

このようにしてコーティングされた試験片を、擦り落とし、剥離力、および残留接着力に関する試験に供する。

【0198】

擦り落とし：

担体材料への硬化したコーティングの接着は、コーティング上に親指で激しく擦ることによってチェックする。接着が不十分である場合、擦り落としはゴム状のくずの形態で発生する。そのようなくずは、たとえ激しく擦っても形成されるべきではない。試験は、訓練を受けたパネルによって実施する。この結果は、1～5の範囲への分類によって評価され、1は、非常に良好であり、5は、担体材料に対するかなり低い接着である。

【0199】

分離力：

通常は工業用途で接着テープまたはラベルの形態である接着材料に関する剥離効果は、剥離力（RF）によって表現され、低い剥離力は、良好な剥離効果を表す。剥離力は、剥離コーティングの品質、接着剤自体、および試験条件に応じる。したがって、剥離コーティングの評価では、同じ接着剤および同じ試験条件を用いる必要がある。剥離力を決定するために、接着テープまたはラベルの積層体を2.5cmの幅に切断し、次いで、接着面をいずれの場合にもシリコンコーティングに適用して試験にかける。この試験は、FINAT Handbook, 8th Edition, The Hague/NL, 2009の試験プロトコルFTM 10によって実施するが、保管が40で加圧下であるという変更が加えられている。使用される接着テープは、tesa（登録商標）7475（Tesa SE, Hamburg, Germanyの商標）である。報告されている値は、5重の測定からの平均値であり、 $\text{cN}/2.5\text{ cm}$ の単位で報告されている。

【0200】

残留接着力：

残留接着力（RAF）は、FINAT Handbook 8th Edition, The Hague/NL, 2009の試験プロトコルFTM 11によって決定するが、シリコンに接触した試験接着ストリップの保管が1分の期間であり、標準表面が未処理のBOPP表面であることが異なっ

10

20

30

40

50

ている。使用される接着テープは、tesa (登録商標) 7475 (Tesa SE, Hamburg, Germanyの商標)である。残留接着力は、シリコンの架橋の尺度である。非重合であることから移動可能であるシリコン構成成分が存在する場合、そのような成分の割合が上昇するにつれて、残留接着力の値が減少する。擦り落とし試験、剥離力、および残留接着力 (RAF) についての結果を表 14 に提示する。

【0201】

【表14】

表 14: 性能試験の結果(1~5の擦り落としスコア、40°Cで24時間の保管の後の cN/2.5cm での剥離力(RF); %での残留接着力(RAF))

例	擦り落とし	RF (TESA(登録商標)7475) [cN/ 2.5 cm]	RAF [%]
S1	2	105	92

10

【0202】

表 14 は、本発明による例 S 1 が良好な接着とともに許容可能な剥離力を可能にすることを明確に示す。基材に対する接着も良好である。

20

【0203】

したがって、本発明によって調製された成分は、剥離コーティングにおける使用のための重要な要件を全て満たす。それぞれの系に適切に合わせて調整することによって、これらを、接着成分として、または中程度から高い剥離力を有する成分としてのいずれかで使用することができる。

【図面】

【図1】

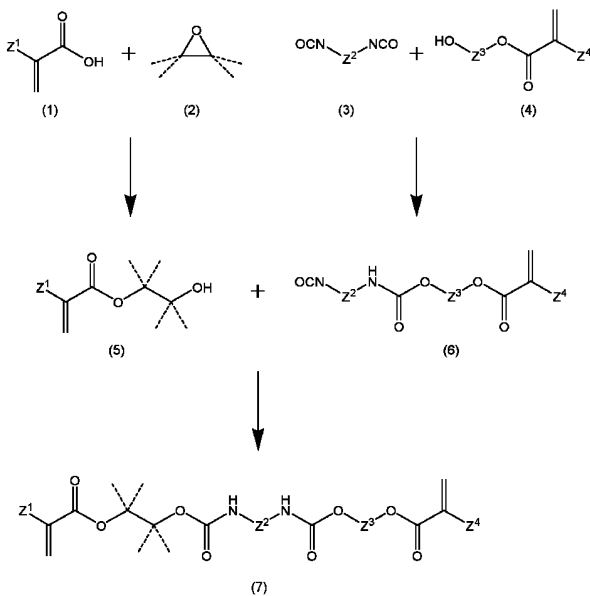
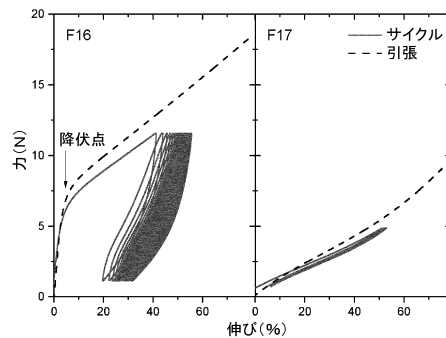


FIG. 1

【図2】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2022/050594

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	C08G18/61	C08G18/67
	C08G18/75	C09D175/16
	C08G18/80	
B33Y70/00		
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08G C09D B33Y		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109 337 638 A (SHENZHEN POLYTECHNIC) 15 February 2019 (2019-02-15) claims; paragraph [0009] - paragraph [0010]; examples 1,3,4	1-15
X	----- KR 2017 0128955 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY [KR]) 24 November 2017 (2017-11-24) cited in the application	5-7, 10-15
A	claims; paragraph [0054]; examples 1-8 -----	1-4, 8, 9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
24 March 2022	04/04/2022	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Sütterlin, Martin	

10

20

30

40

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

**PCT/EP2022/050594**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>CN 109337638</b>	<b>A</b>	<b>15-02-2019</b>	<b>NONE</b>
-----			
<b>KR 20170128955</b>	<b>A</b>	<b>24-11-2017</b>	<b>NONE</b>
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 サディック アマジャハ

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ パットシャイダー シュトラーセ 5 8

(72)発明者 アレハンドロ ホセ ベニテス リサルド

ドイツ連邦共和国 エッセン デムラートカンブ 3 0

(72)発明者 ダヴィト ブレジェ

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ グラーフェンベルガー アレー 3 9 5

(72)発明者 キム ビューニング

ドイツ連邦共和国 ヘルテン クーシュトラーセ 8

(72)発明者 マイク ディマーリング

ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴェルディシュトラーセ 1 7

(72)発明者 クリスティアン エーガー

ドイツ連邦共和国 バルドヴィック ベッカーシュトラーセ 2 2

(72)発明者 フ라우ケ ヘニング

ドイツ連邦共和国 エッセン ケーニヒズイーペン 1 5 ベー

(72)発明者 スーザン プロイス

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ アイントラハトシュトラーセ 2 0

(72)発明者 ベンヤミン ヴィリー

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ トゥールーザー アレー 9

(72)発明者 オード ヴニッケ

ドイツ連邦共和国 ミュンスター ガーテンブライエ 6 5

F ターム (参考) 4F213 AA21 AA33 AA42 AA44 AB04 AR15 WA25 WB01 WL02 WL12  
WL23 WL96

4J127 AA01 AA03 AA04 BB032 BB041 BB042 BB051 BB091 BB092 BB221

BB222 BC022 BC031 BC151 BC152 BD281 BD292 BD491 BE511 BE51Y BF711

BF71X BG041 BG04X BG271 BG27Y BG381 BG382 BG38X CB151 CC021 EA12

FA08 FA14