

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-535304

(P2018-535304A)

(43) 公表日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 83/08 (2006.01)</b>	CO8L 83/08	4F213
<b>CO8G 77/48 (2006.01)</b>	CO8G 77/48	4J002
<b>CO8G 77/38 (2006.01)</b>	CO8G 77/38	4J246
<b>B29C 64/314 (2017.01)</b>	B29C 64/314	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-543416 (P2018-543416)	(71) 出願人	515190906 南京大学 中華人民共和国 210046 江蘇省南京市栖霞区仙林大道163号
(86) (22) 出願日	平成28年6月29日 (2016.6.29)	(74) 代理人	110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成30年5月9日 (2018.5.9)	(72) 発明者	李承▲輝▼ 中国江▲蘇▼省南京市栖霞区仙林大道163号
(86) 国際出願番号	PCT/CN2016/087670	(72) 発明者	▲頼▼建▲誠▼ 中国江▲蘇▼省南京市栖霞区仙林大道163号
(87) 国際公開番号	W02018/000242	(72) 発明者	游效▲曾▼ 中国江▲蘇▼省南京市栖霞区仙林大道163号
(87) 国際公開日	平成30年1月4日 (2018.1.4)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己修復材料の3D印刷における応用

## (57) 【要約】

自己修復材料の3D印刷における応用であって、自己修復材料を3D印刷材料とし、自己修復材料の自己修復機能を利用して、インテリジェント検出を行い、且つ材料に対する修復を自発的に遂行することにより、材料に微細なひび割れが生じることにより存在する潜在的損壊を予防することができ、また製品の成形条件と較べて、自己修復に必要な条件は軽度で、緩いため、修復が完了するまでの修復過程全体において、製品の全体的な性能に影響せず、製品のメンテナンス費用が軽減され、その耐用年数が延び、資源の利用率が向上している。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

自己修復材料の 3D 印刷における応用において、自己修復材料を 3D 印刷材料とし、前記自己修復材料は、可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、非共有相互作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、及び、配位結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料の中の 1 種であり、

前記可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の共有結合が、ジスルフィド結合またはイミン結合であることを特徴とする、応用。

## 【請求項 2】

前記非共有相互作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の非共有相互作用が、水素結合、ハロゲン結合、静電作用、疎水作用、 $\pi$ -スタッキングまたは結晶作用であることを特徴とする、請求項 1 に記載の応用。

10

## 【請求項 3】

前記配位結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の配位結合が、窒素、酸素、炭素、ホウ素、硫黄またはリンと金属とが形成する配位結合であることを特徴とする、請求項 1 に記載の応用。

## 【請求項 4】

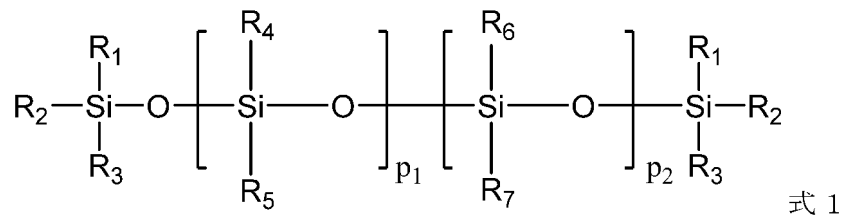
前記自己修復材料の自己修復方法が、熱修復、光修復、補助剤修復及び無刺激自動修復の中の 1 種または複数種であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の応用。

20

## 【請求項 5】

前記自己修復材料が、式 1 に示す結合を有するポリシロキサンを含む原料により調製され、

## 【化 1】

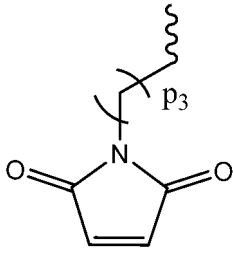


30

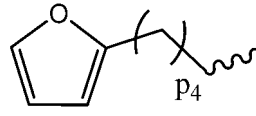
ここで、 $p_1$  は 0 ~ 1000、 $p_2$  は 1 ~ 1000 であり、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  は、C1 ~ C8 アルキル基、フェニル基及び式 2 ~ 式 10 の中から単独で選択される 1 種であり、

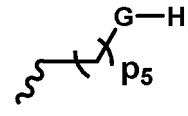
## 【化 2】



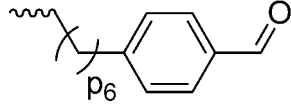
式 2



式 3



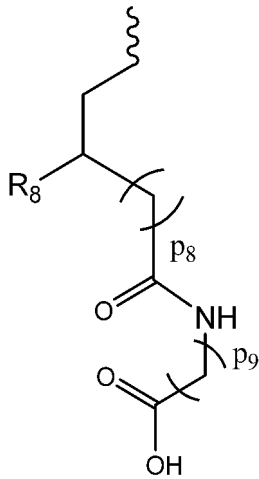
式 4



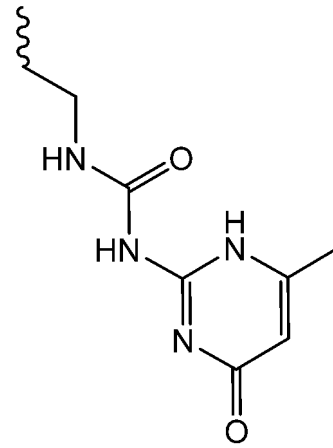
式 5



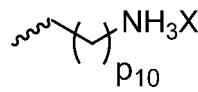
式 6



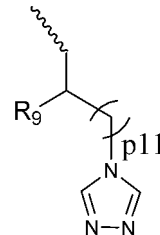
式 7



式 8



式 9



式 10

前記式 2 ~ 式 10 において、 $p_3 \sim p_{11}$  は 0 ~ 50 から単独で選択され、  
 G は、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-CH(O)CH-$  であり、  
 $R_8 \sim R_9$  は、水素原子、または 1 ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基から単独で  
 選択され、

X は、ハロゲン原子である、ことを特徴とする、  
 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の応用。

## 【請求項 6】

前記  $p_1$  及び  $p_2$  の比率が  $1/3 \sim 100$  であることを特徴とする、請求項 5 に記載の  
 応用。

## 【請求項 7】

前記  $p_1$  が 10 ~ 800、 $p_2$  が 10 ~ 800 であることを特徴とする、請求項 5 に記  
 載の応用。

## 【請求項 8】

前記  $R_1 \sim R_7$  が、メチル基、フェニル基及び式 2 ~ 式 10 の中から単独で選択される  
 1 種であることを特徴とする、請求項 5 に記載の応用。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、3D印刷技術分野、特に自己修復材料の3D印刷における応用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

3D印刷技術(3D Printing)は、今世紀の製造業分野で急速に発展した新興技術のひとつであり、「工業革命の意味を有する製造技術」と称されている。該技術は高速成形技術の一種であり、付加製造とも呼ばれている。3D印刷技術の基本原理はインクジェット印刷技術やレーザー印刷技術と類似しており、デジタルパターンファイルを基礎とし、デザインやスキャンなどの手段により作成した3Dパターンを、ある座標軸に基づいて無数の断面に切断した後、対応する材料をプリンタノズルから一層ずつプリントし、降温または光硬化により成形し、またはレーザー焼結や熔融を選択的に行い、かつ元の位置に積み上げて一つの三次元実体を形成することである。3D印刷技術は、製品の製造プロセスを簡略化し、製品の研究開発サイクルを短縮し、効率を高め、コストを低減しており、すでに製品原型、パターン製造、芸術創作、ジュエリー制作、バイオテクノロジー、医薬、建築、アパレルなどの分野に幅広く応用されている。

10

## 【0003】

3D印刷技術はめざましい発展を遂げたが、まだいくつかの課題を抱えている。通常、3D印刷で得られる製品は、一般に普通の機械製造における多くの部品の結合体であり、その長所は、製品の全体的な性能を増加させ、部品の組立過程で生じる資源及びエネルギーの消費を減少させることができることであり、また、既存のプロセスや技術で実現できない製品を生産、製造し、生産の精巧さを向上させることもできる。この長所を具現化すると同時に、その欠点も明らかになる。3D印刷材料で製造した製品は、一回で全体成形されるので、それ自体に微小なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、製品全体の機能性に影響が生じ、交換という選択肢しなくなる。そうなると、製品のメンテナンスコストが増加し、とても大きな浪費につながる。既存の3D印刷材料を利用して印刷した実体または部材は、それ自体に微小なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりした後、正常な状態に回復することができないので、製品の耐用年数に直接影響が生じ、また安全上のリスクという問題も生じてしまう。

20

## 【先行技術文献】

30

## 【特許文献】

## 【0004】

## 【特許文献1】(特になし)

## 【発明の概要】

## 【0005】

本発明の目的は、自己修復材料の3D印刷における応用を提供することであり、自体のひび割れに対する検出を実現し、部分または全体の損傷に対する修復を自動的に遂行できる3D印刷材料を提供することを主な目的としている。

## 【0006】

本発明では、自己修復材料の3D印刷における応用を提供しており、自己修復材料を3D印刷の材料としている。

40

## 【0007】

好適には、前記自己修復材料は、可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、非共有相互作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、及び、配位結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料の中の1種である。

## 【0008】

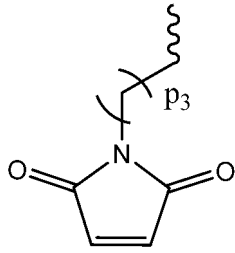
好適には、前記可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の共有結合は、ジスルフィド結合もしくはイミン結合、またはジエン付加反応により生成される炭素-炭素共有結合である。

## 【0009】

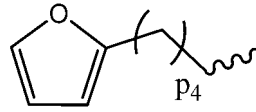
50



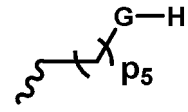
## 【化 2】



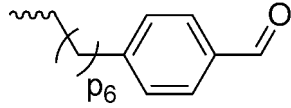
式 2



式 3



式 4

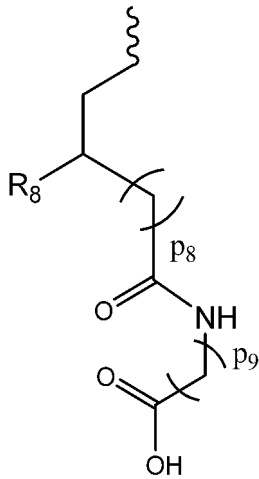


式 5

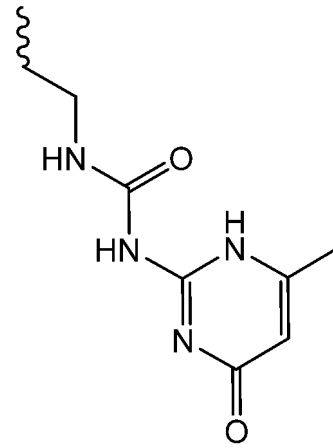


式 6

10

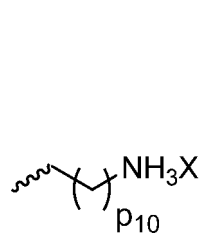


式 7

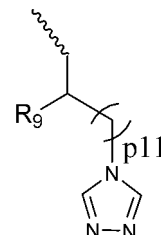


式 8

20



式 9



式 10

30

## 【0017】

前記式 2 ~ 式 10 において、 $p_3 \sim p_{11}$  は 0 ~ 50 から単独で選択され、

G は、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-CH(O)CH-$  であり、

$R_8 \sim R_9$  は、水素原子、または 1 ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基から単独で選択され、

X は、ハロゲン原子である。

40

## 【0018】

好適には、前記  $p_1$  及び  $p_2$  の比率は  $1/3 \sim 100$  である。

## 【0019】

好適には、前記  $p_1$  は 10 ~ 800、 $p_2$  は 10 ~ 800 である。

## 【0020】

好適には、前記  $R_1 \sim R_7$  は、メチル基、フェニル基及び式 2 ~ 式 10 の中から単独で選択される 1 種である。

## 【0021】

本発明で提供する自己修復材料の 3D 印刷における応用では、自己修復材料を 3D 印刷材料とし、インテリジェント検出を行うとともに、材料に対する修復を自発的に遂行する

50

ことで、材料に微細なひび割れが生じることにより存在する潜在的損壊を予防することができ、また製品の成形条件と較べて、自己修復に必要な条件は軽度で、緩いため、修復が完了するまでの修復過程全体において、製品の全体的な性能に影響せず、製品のメンテナンス費用が軽減され、その耐用年数が延び、資源の利用率を向上させている。試験の結果から、本発明で提供する自己修復材料を3D印刷材料として印刷した製品を6時間自己修復した場合の修復率は98%に達することがわかった。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明では、自己修復材料の3D印刷における応用を提供しており、自己修復材料を3D印刷材料としている。本発明では、前記自己修復材料は、好適には可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、非共有相互作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、及び、配位結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料の中の1種である。

10

【0023】

本発明では、前記可逆共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の共有結合は、好適にはジスルフィド結合、イミン結合、またはジエン付加反応により生成される炭素-炭素共有結合である。本発明では、前記非共有相互作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の非共有相互作用は、好適には水素結合、ハロゲン結合、静電作用、疎水作用、スタッキングまたは結晶作用であり、より好適には水素結合または静電作用である。本発明では、前記配位結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料中の配位結合は、窒素、酸素、炭素、ホウ素、硫黄またはリンと金属とが形成する配位結合である。本発明では、前記自己修復材料の自己修復方法は、好適には熱修復、光修復、補助剤修復及び無刺激自動修復の中の1種または数種であり、より好適には熱修復または光修復である。

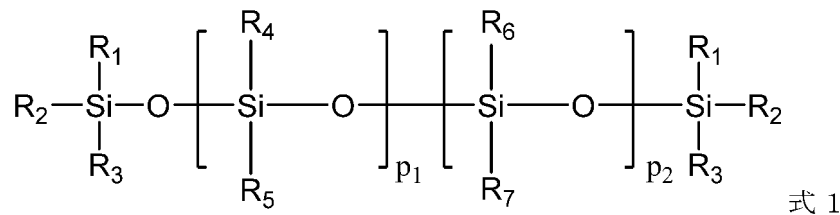
20

【0024】

本発明では、前記自己修復材料は、好適には式1に示す結合を有するポリシロキサンを含む原料により調製される。

【0025】

【化1】



30

【0026】

そのうち、 $p_1$  は好適には0~1000、より好適には10~800であり、100~200が最適であり、

40

$p_2$  は好適には1~1000、より好適には10~800であり、100~200が最適であり、

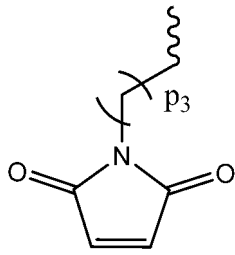
$p_1$  と  $p_2$  の比率は好適には1/3~100、より好適には1~50であり、5~15が最適である。

【0027】

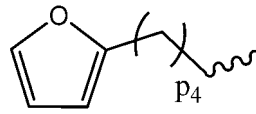
$R_1 \sim R_7$  は、C1~C8アルキル基、フェニル基及び式2~式10の中から単独で選択される1種であり、より好適にはメチル基、フェニル基及び式2~式10の中から単独で選択される1種である。

【0028】

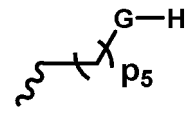
## 【化 2】



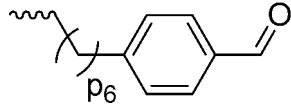
式 2



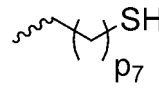
式 3



式 4

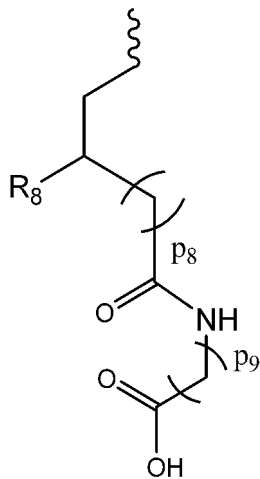


式 5

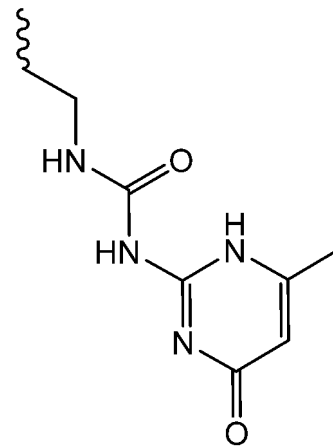


式 6

10

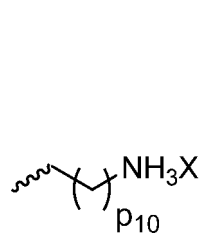


式 7

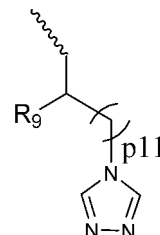


式 8

20



式 9



式 10

30

## 【0029】

前記式 2 ~ 式 10 において、 $p_3 \sim p_{11}$  は好適には 0 ~ 50 から単独で選択され、より好適には 3 ~ 20 から単独で選択され、5 ~ 10 から単独で選択されることが最適であり、

G は好適には、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-CH(O)CH-$  であり、

$R_8 \sim R_9$  は、水素原子、または 1 ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基から単独で

40

選択され、  
X は、ハロゲン原子である。

## 【0030】

本発明では、前記自己修復材料は、好適にはジエン付加反応により生成される炭素 - 炭素共有結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、即ち D - A 反応に基づく自己修復材料である。本発明では、前記 D - A 反応に基づく自己修復材料の原料は、好適には異なる構造を有するポリシロキサン A 及びポリシロキサン B を含む。

## 【0031】

本発明では、前記ポリシロキサン A は、好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式 1 中で、 $R_1 \sim R_7$  は好適には少なくとも 1 つが式 2 であり、前記式 2

50



中では、 $p_3$  は好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 である。

【0032】

本発明では、前記ポリシロキサン B は、好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式 1 中で、 $R_1 \sim R_7$  は好適には少なくとも 1 つが式 3 であり、前記式 3 中では、 $p_4$  は好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 である。

【0033】

本発明では、前記 D - A 反応に基づく自己修復材料の 3D 印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

【0034】

(1) ポリシロキサン A 及びポリシロキサン B を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

10

【0035】

(2) 前記ステップ (1) で得られたプレ印刷材料を加熱し、架橋反応により 3D 印刷材料を得る。

【0036】

(3) 前記ステップ (2) で得られた 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。

【0037】

本発明では、好適にはポリシロキサン A 及びポリシロキサン B を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記溶媒について特に限定していないので、当業者が周知している有機溶媒を採用すればよい。本発明では、前記溶媒は、好適には芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、脂環式炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ジオール誘導体及び窒素含有溶媒の中の 1 種または数種であり、より好適には、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、トルエンシクロヘキサノン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチルエーテル、プロピレンオキシド、エチレングリコールエーテル、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、酢酸プロピルエステル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニトリル、ピリジン、フェノール、ジエタノールアミン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルの中の 1 種または数種であり、メタノール、ジクロロメタンまたはテトラヒドロフランが最適である。

20

30

【0038】

本発明では、前記混合の操作について特に限定していないので、当業者が周知している混合する技術手法を採用すればよい。本発明では、好適にはポリシロキサン A 溶液とポリシロキサン B 溶液を混合して、プレ印刷材料を得る。本発明において、前記ポリシロキサン A 溶液中のポリシロキサン A の質量濃度は好適には 40 ~ 60%、より好適には 45 ~ 55% であり、48 ~ 52% が最適である。本発明において、前記ポリシロキサン B 溶液中のポリシロキサン B の質量濃度は好適には 40 ~ 60%、より好適には 45 ~ 55% であり、48 ~ 52% が最適である。本発明において、前記ポリシロキサン A とポリシロキサン B の質量比は、好適には 1 : 0.8 ~ 1.2、より好適には 1 : 0.9 ~ 1.1 である。

40

【0039】

本発明では、前記混合の温度は好適には 20 ~ 30、より好適には 23 ~ 26 である。本発明では、前記混合は、好適には攪拌条件下で行われる。本発明では、前記攪拌は好適には機械攪拌であり、前記攪拌の速度は好適には 800 ~ 1200 rpm / 分、より好適には 900 ~ 1100 rpm / 分であり、950 ~ 1050 rpm / 分が最適である。前記攪拌の時間は好適には 1.5 ~ 2.5 時間、より好適には 1.8 ~ 2.2 時間である。

【0040】

プレ印刷材料を得た後、本発明では、好適には前記プレ印刷材料を加熱し、架橋反応に

50

より3D印刷材料を得る。本発明では、前記加熱の方式について特に限定していないので、当業者が周知している加熱の技術手法を採用すればよい。本発明では、前記加熱は好適には油浴加熱であり、前記加熱の速度は好適には8~12 /分、より好適には9~11 /分である。

#### 【0041】

本発明では、前記架橋反応の温度は好適には70~80、より好適には74~76であり、前記架橋反応の温度下で保温する時間は、好適には10~14時間、より好適には11~13時間であり、11.5~12.5時間が最適である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には800~1200rpm /分、より好適には900~1100rpm /分であり、950~1050rpm /分が最適である。

10

#### 【0042】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。本発明では、前記可塑剤の質量は、好適にはポリシロキサンの総質量の1~10%、より好適には3~6%である。本発明では、前記可塑剤の種類について特に限定していないので、当業者が周知している可塑剤を採用すればよい。本発明では、前記可塑剤は好適にはフタル酸エステル類(Phthalate Esters, PAEs)であり、より好適には、フタル酸ジノルマルオクチル(DNOPまたはDnOP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジカプリル(DCP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソブチル(DIBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、及びフタル酸ジイソデシル(DIDP)の中の1種または数種である。

20

#### 【0043】

製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記着色添加物の質量は、好適にはポリシロキサンの総質量の1~5%、より好適には2~3%である。本発明では、着色添加物の種類について特に限定していないので、当業者が周知している着色添加物を採用すればよい。本発明では、前記着色添加物は、好適には天然無機着色添加物、人工無機着色添加物、天然有機着色添加物、人工有機着色添加物の中の1種または数種である。本発明では、前記天然無機着色添加物は、カーボンブラック、チョーク、辰砂、ラテライト、雄黄、天然酸化鉄、珪灰石、硫酸バリウム、タルク粉、マイカ粉、カオリンの中の1種または数種であり、前記人工無機着色添加物は、チタン白、リトポン、鉛クロムイエロー、紺青の中の1種または数種であり、前記天然有機着色添加物は、藤黄、アリザリンレッド、インディゴ青の1種または数種であり、前記人工有機着色添加物は、ファストレッド、ピグメントイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドンの中の1種または数種である。

30

#### 【0044】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D印刷材料を得る。本発明では、溶媒を除去する操作について特に限定していないので、当業者が周知している溶媒除去操作を採用すればよい。本発明では、好適には架橋反応により得られた生成物を減圧蒸留し、3D印刷材料を得る。本発明では、前記減圧蒸留の温度は好適には45~55、より好適には48~52であり、前記減圧蒸留の圧力は好適には0.009~0.011kPaであり、前記減圧蒸留の時間は好適には1.5~2.5時間、より好適には1.8~2.2時間である。

40

#### 【0045】

3D印刷材料を得た後、本発明では、好適には前記3D印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には140~160、より好適には145~155である。

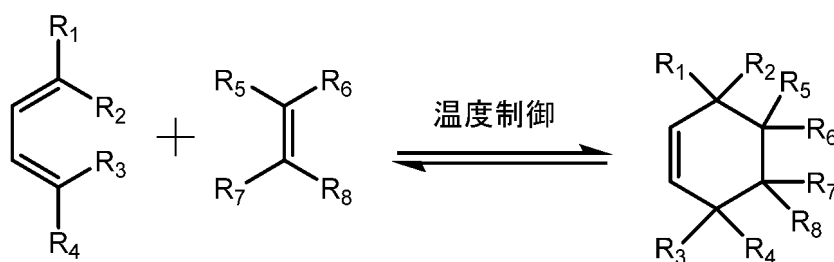
#### 【0046】

本発明では、前記D-A反応に基づく自己修復材料の3D印刷製品の自己修復メカニズムは、好適には反応式(1)に示す通りであり、

50

【 0 0 4 7 】

【 化 3 】



反応式 ( 1 )

10

【 0 0 4 8 】

そのうち、 $R_1 \sim R_8$  は二重結合上の置換基である。

【 0 0 4 9 】

常態下では、D - A 反応に基づく自己修復材料の 3 D 印刷製品において、ジエン間は共有結合方式で連結されており、材料中に微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、ジエン間の共有結合が破壊され、それぞれが置換基を有する 1, 3 - ブタジエン及び置換基を有するエチレンの形で存在するが、微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりした領域が熱処理されることで、D - A 反応を再び環化の方向に進め、材料の修復を実現することができる。

20

【 0 0 5 0 】

前記自己修復材料は、好適にはイミン結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、即ちイミン結合に基づく自己修復材料である。本発明では、前記イミン結合に基づく自己修復材料の原料は、好適には異なる構造を有するポリシロキサン C 及びポリシロキサン D を含む。

【 0 0 5 1 】

本発明では、前記ポリシロキサン C は、好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式 1 中の  $R_1 \sim R_7$  は、好適には少なくとも 1 つが式 4 であり、前記式 4 中の  $p_5$  は好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 であり、前記式 4 中の G は好適には -NH- である。

30

【 0 0 5 2 】

本発明では、前記ポリシロキサン D は、好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式 1 中の  $R_1 \sim R_7$  は、好適には少なくとも 1 つが式 5 であり、前記式 5 中の  $p_6$  は好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 である。

【 0 0 5 3 】

本発明では、前記イミン結合に基づく自己修復材料の 3 D 印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

【 0 0 5 4 】

( 1 ) ポリシロキサン C とポリシロキサン D を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

【 0 0 5 5 】

( 2 ) 前記ステップ ( 1 ) で得られたプレ印刷材料を加熱し、架橋反応により 3 D 印刷材料を得る。

40

【 0 0 5 6 】

( 3 ) 前記ステップ ( 2 ) で得られた 3 D 印刷材料を印刷し、製品を得る。

【 0 0 5 7 】

本発明では、好適にはポリシロキサン C とポリシロキサン D を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記ポリシロキサン C 及びポリシロキサン D の質量比は、好適には 1 : 0.8 ~ 1.2、より好適には 1 : 0.9 ~ 1.1 である。本発明では、前記プレ印刷材料を調製する操作は、好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返す述べない。

50

## 【 0 0 5 8 】

本発明では、プレ印刷材料が得られた後、好適には前記プレ印刷材料を加熱し、架橋反応により3D印刷材料を得る。本発明では、前記加熱の操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記架橋反応の温度は好適には90～110、より好適には95～115であり、前記架橋反応の温度下で保温する時間は、好適には5～7時間、より好適には5.5～6.5時間である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には800～1200rpm/分、より好適には900～1100rpm/分であり、950～1050rpm/分が最適である。

## 【 0 0 5 9 】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記可塑剤及び着色添加物の種類及び用量については、好適には上記の技術手法の前記可塑剤及び着色添加物と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

## 【 0 0 6 0 】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D印刷材料を得る。本発明では、好適には上記の技術手法の前記方法を採用して生成物中の余分な溶媒を除去する。

## 【 0 0 6 1 】

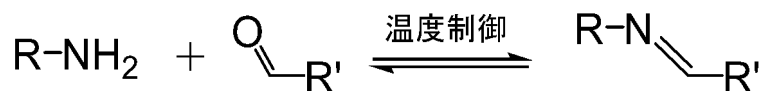
3D印刷材料を得た後、本発明では、好適には前記3D印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には120～140、より好適には125～135である。

## 【 0 0 6 2 】

本発明では、前記アミン結合に基づく自己修復材料の3D印刷製品の自己修復メカニズムは、好適には反応式(2)に示す通りである。

## 【 0 0 6 3 】

## 【 化 4 】



反応式(2)

## 【 0 0 6 4 】

そのうち、RはN原子上の置換基、R'は二重結合C上の置換基である。

## 【 0 0 6 5 】

常態下では、イミン結合に基づく自己修復材料の3D印刷製品において、アルデヒド基とアミノ基が縮合反応を起こしてイミン結合を形成しており、材料中に微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、境界面のイミン結合が動的平衡状態となるが、微細なひび割れや外部からの破壊を受けた領域に対して熱処理を行うと、イミン結合が近くのアミド基またはアルデヒド基と動的交換を起こし、新たなイミン結合と、新たなアミノ基及びアルデヒド基を形成して、材料の修復を実現する。

## 【 0 0 6 6 】

前記自己修復材料は、好適にはジスルフィド結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、即ちジスルフィド結合に基づく自己修復材料である。本発明では、前記ジスルフィド結合に基づく自己修復材料の原料は、好適にはポリシロキサンEを含む。

## 【 0 0 6 7 】

本発明では、前記ポリシロキサンEは、好適には式1に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式1中のR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は、好適には少なくとも1つが式6であり、前記式中

10

20

30

40

50

の  $p_7$  は好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 である。

【0068】

本発明において、前記ジスルフィド結合に基づく自己修復材料の 3D 印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

【0069】

(1) ポリシロキサン E を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

【0070】

(2) 前記ステップ (1) で得られたプレ印刷材料を  $H_2O_2$  と混合して加熱し、架橋反応により 3D 印刷材料を得る。

【0071】

(3) 前記ステップ (2) で得られた 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。

【0072】

本発明では、好適にはポリシロキサン E を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記プレ印刷材料を調製する操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

【0073】

本発明では、プレ印刷材料を得た後、好適には前記プレ印刷材料を  $H_2O_2$  と混合して加熱し、架橋反応により 3D 印刷材料を得る。本発明では、前記の質量は好適にはポリシロキサンの質量の 0.8 ~ 1.2 倍、より好適には 0.9 ~ 1.1 倍であり、0.95 ~ 1.05 倍が最適である。本発明では、前記加熱の操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記架橋反応の温度は好適には 40 ~ 60、より好適には 45 ~ 55 であり、前記架橋反応温度下で保温する時間は好適には 5 ~ 7 時間、より好適には 5.5 ~ 6.5 時間である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には 800 ~ 1200 rpm / 分、より好適には 900 ~ 1100 rpm / 分であり、950 ~ 1050 rpm / 分が最適である。

【0074】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記可塑剤及び着色添加物の種類及び用量については、好適には上記の技術手法の前記可塑剤及び着色添加物と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

【0075】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D 印刷材料を得る。本発明では、好適には上記の技術手法の前記方法を採用して生成物中の余分な溶媒を除去する。

【0076】

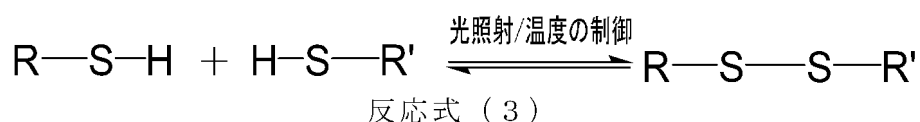
3D 印刷材料を得た後、本発明では、好適には前記 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には 90 ~ 110、より好適には 95 ~ 105 である。

【0077】

本発明では、前記ジスルフィド結合に基づく自己修復材料の 3D 印刷製品の自己修復メカニズムは、好適には反応式 (3) に示す通りである。

【0078】

【化 5】



10

20

30

40

50

## 【0079】

そのうち、R及びR'はS原子上の置換基である。

## 【0080】

常態下では、ジスルフィド結合に基づく自己修復材料の3D印刷製品において、硫黄原子と硫黄原子の間は共有結合方式により連結され、即ちジスルフィド結合を形成しており、材料中に微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、ジスルフィド結合が破壊され、還元状態の-S-H結合を形成し、光の照射や温度を制御することにより、反応をジスルフィド結合生成の方向に進め、それにより材料の修復を実現することができる。

## 【0081】

前記自己修復材料は、好適には水素結合を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、即ち水素結合に基づく自己修復材料である。本発明では、前記水素結合に基づく自己修復材料の原料は、好適にはポリシロキサンFを含む。

10

## 【0082】

本発明では、前記ポリシロキサンFは、好適には式1に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式1中の $R_1 \sim R_7$ は、好適には少なくとも1つが式7及び式8のいずれかまたは両方であり、前記式7中の $p_8$ 及び $p_9$ は、好適には0~10、より好適には1~5から単独で選択される。

## 【0083】

本発明では、前記水素結合に基づく自己修復材料の3D印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

20

## 【0084】

(1) ポリシロキサンFを溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

## 【0085】

(2) 前記ステップ(1)で得られたプレ印刷材料を加熱し、架橋反応により3D印刷材料を得る。

## 【0086】

(3) 前記ステップ(2)で得られた3D印刷材料を印刷し、製品を得る。

## 【0087】

本発明では、好適にはポリシロキサンFを溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記プレ印刷材料を調製する操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

30

## 【0088】

本発明では、プレ印刷材料が得られた後、好適には前記プレ印刷材料を加熱し、架橋反応により3D印刷材料を得る。本発明では、前記加熱の操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記架橋反応の温度は好適には40~60、より好適には45~55であり、前記架橋反応の温度下で保温する時間は、好適には5~7時間、より好適には5.5~6.5時間である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には800~1200rpm/分、より好適には900~1100rpm/分であり、950~1050rpm/分が最適である。

40

## 【0089】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記可塑剤及び着色添加物の種類及び用量については、好適には上記の技術手法の前記可塑剤及び着色添加物と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

## 【0090】

本発明では、前記架橋反応のpH値は好適には3~11、より好適には5~9である。pH値を調節するために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料をpH調整剤

50

と混合する。本発明において、前記 pH 調整剤の用量は、好適にはポリシロキサン<sup>1</sup>の総質量の 1 ~ 30 %、より好適には 5 ~ 10 % である。本発明では、前記 pH 調整剤の種類について特に限定していないので、当業者が周知している pH 値を調整する試薬を採用すればよい。本発明において、前記 pH 調整剤は、有機酸、有機アルカリ、無機酸及び無機アルカリの中の 1 種または数種であり、前記有機酸は好適にはカルボキシル基 ( - C O O H )、スルホン酸 ( - S O 3 H )、スルフィン酸 ( R S O O H )、チオール酸 ( R C O S H ) の有機酸を含み、より好適にはトルエンスルホン酸及び / またはトリフルオロ酢酸であり、前記有機アルカリは好適にはアミノ基及び / またはアミン基を含む有機アルカリ、より好適にはトリエチルアミン及び / またはエチレンジアミンであり、前記無機酸は好適には塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、過塩素酸、次亜塩素酸、過マンガン酸及び炭酸の中の 1 種または数種であり、前記無機アルカリは好適にはアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩及びアルカリ土類金属の弱酸塩の中の 1 種または数種であり、好適には炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの中の 1 種または数種である。

10

## 【 0 0 9 1 】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D 印刷材料を得る。本発明では、好適には上記の技術手法の前記方法を採用して、反応生成物中の余分な溶媒を除去する。

## 【 0 0 9 2 】

3D 印刷材料が得られた後、本発明では、好適には前記 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には 50 ~ 70 °C、より好適には 55 ~ 65 °C である。

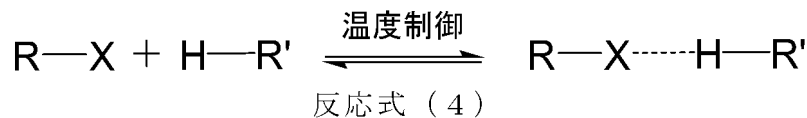
20

## 【 0 0 9 3 】

本発明では、前記水素結合の相互作用に基づく自己修復材料の 3D 印刷製品の自己修復メカニズムは、好適には反応式 ( 4 ) に示す通りである。

## 【 0 0 9 4 】

## 【 化 6 】



30

## 【 0 0 9 5 】

そのうち、X は水素結合中の電子供与体であり、R は水素結合電子供与体上に結合された置換基であり、H は水素原子であり、R' は水素原子上に結合された置換基であり、実線は共有結合であり、点線は水素結合である。

## 【 0 0 9 6 】

常態下では、水素結合の相互作用に基づく自己修復材料の 3D 印刷製品において、水素原子と電子供与体の間には水素結合の相互作用が存在しており、材料中に微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、水素結合の相互作用が消失し、水素原子と電子供与体がいずれも遊離状態となるが、微細なひび割れが生じたり、または外部から破壊されたりした領域を熱処理することにより、水素結合の相互作用を再び形成して、材料の修復を実現することができる。

40

## 【 0 0 9 7 】

前記自己修復材料は、好適には静電作用を利用して自己修復能力を自己修復材料、即ち静電作用に基づく自己修復材料である。本発明では、前記静電作用に基づく自己修復材料の原料は、好適には異なる構造を有するポリシロキサン G 及びポリシロキサン H を含む。

## 【 0 0 9 8 】

本発明では、前記ポリシロキサン G は好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサン

50

であり、前記式 1 中の  $R_1 \sim R_7$  は、好適には少なくとも 1 つが式 9 であり、前記式 9 中の  $p_{10}$  は、好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 3 である。

【0099】

本発明では、前記ポリシロキサン H は好適には式 1 に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式 1 中の  $R_1 \sim R_7$  は、好適には少なくとも 1 つが式 7 であり、前記式 7 中の  $p_8$  及び  $p_9$  は、好適には 0 ~ 10、より好適には 1 ~ 5 から単独で選択される。

【0100】

本発明では、前記静電作用に基づく自己修復材料の 3D 印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

【0101】

(1) ポリシロキサン H 及びポリシロキサン G を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

【0102】

(2) 前記ステップ (1) で得られたプレ印刷材料を加熱し、架橋反応により 3D 印刷材料を得る。

【0103】

(3) 前記ステップ (2) で得られた 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。

【0104】

本発明では、好適にはポリシロキサン H 及びポリシロキサン G を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記プレ印刷材料を調製する操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記ポリシロキサン H とポリシロキサン G の質量比は、好適には 1 : 0.8 ~ 1.2、より好適には 1 : 0.9 ~ 1.1 である。

【0105】

本発明では、プレ印刷材料が得られた後、好適には前記プレ印刷材料を加熱し、架橋反応により 3D 印刷材料を得る。本発明では、前記加熱の操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記架橋反応の温度は好適には 40 ~ 60、より好適には 45 ~ 55 であり、前記架橋反応の温度下で保温する時間は好適には 5 ~ 7 時間、より好適には 5.5 ~ 6.5 時間である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には 800 ~ 1200 rpm / 分、より好適には 900 ~ 1100 rpm / 分であり、950 ~ 1050 rpm / 分が最適である。

【0106】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記架橋反応の pH 値は好適には 3 ~ 11、より好適には 5 ~ 9 である。pH 値を調節するために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を pH 調整剤と混合する。本発明では、前記可塑剤、着色添加物及び pH 調整剤の種類及び用量については、好適には上記の技術手法の前記可塑剤、着色添加物及び pH 調整剤と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

【0107】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D 印刷材料を得る。本発明では、好適には上記の技術手法の前記方法を採用して、反応生成物中の余分な溶媒を除去する。

【0108】

3D 印刷材料が得られた後、本発明では、好適には前記 3D 印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には 50 ~ 70、より好適には 55 ~ 65 である。

【0109】

本発明では、前記静電作用に基づく自己修復材料の 3D 印刷製品の自己修復メカニズムは、好適には反応式 (5) に示す通りである。

10

20

30

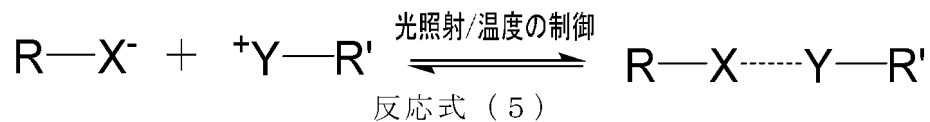
40

50



【0110】

【化7】



【0111】

そのうち、 $X^-$  は陰イオンであり、 $Y^+$  は陽イオンであり、 $R$  は陰イオン上の置換基であり、 $R'$  は陽イオン上の置換基であり、実線は共有結合であり、点線はイオン結合である。

10

【0112】

常態下では、イオン結合に基づく自己修復材料の3D印刷材料においては、陰陽イオン間はイオン結合方式で連結されており、材料中に微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりすると、イオン結合が破壊され、相応する陰、陽イオンが形成されるが、光照射や温度を制御することにより、陰、陽イオンを再び結合させて相応するイオン結合を形成し、材料の修復を実現することができる。

【0113】

前記自己修復材料は、好適には金属配位作用を利用して自己修復機能を実現する自己修復材料、即ち金属配位作用に基づく自己修復材料である。本発明では、前記金属配位作用に基づく自己修復材料の原料は、好適にはポリシロキサンJを含む。

20

【0114】

本発明では、前記ポリシロキサンJは、好適には式1に示す構造を有するポリシロキサンであり、前記式1中の $R_1 \sim R_7$ は、好適には少なくとも1つが式10であり、前記式10中の $p_{11}$ は、好適には0~10、より好適には1~3である。

【0115】

本発明では、前記金属配位作用に基づく自己修復材料の3D印刷における応用は、好適には以下のステップを含む。

【0116】

(1) ポリシロキサンJ及び金属塩を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。

30

【0117】

(2) 前記ステップ(1)で得られたプレ印刷材料を加熱し、架橋反応により3D印刷材料を得る。

【0118】

(3) 前記ステップ(2)で得られた3D印刷材料を印刷し、製品を得る。

【0119】

本発明では、好適にはポリシロキサンJ及び金属塩を溶媒と混合し、プレ印刷材料を得る。本発明では、前記金属塩の質量は、好適にはポリシロキサンの質量の2~50%、より好適には5~30%であり、10~20%が最適である。本発明では、前記金属塩は、好適にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩の中の1種または数種、より好適には遷移金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩の中の1種または数種であり、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化ユウロピウム、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸亜鉛及び硝酸ユウロピウムの中の1種または数種が最適である。本発明では、プレ印刷材料を調製する前記操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

40

【0120】

本発明では、プレ印刷材料が得られた後、好適には前記プレ印刷材料を加熱し、架橋反応により3D印刷材料を得る。本発明では、前記加熱の操作は好適には上記の技術手法と同じなので、ここでは繰り返し述べない。本発明では、前記架橋反応の温度は好適には4

50

0 ~ 60、より好適には45 ~ 55 であり、前記架橋反応の温度下で保温する時間は好適には5 ~ 7時間、より好適には5.5 ~ 6.5時間である。本発明では、前記架橋反応は好適には攪拌条件下で行われ、前記攪拌の速度は好適には800 ~ 1200 rpm / 分、より好適には900 ~ 1100 rpm / 分であり、950 ~ 1050 rpm / 分が最適である。

【0121】

重合物の可塑性を増加させるために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を可塑剤と混合する。製品の色を増やすために、本発明では、好適には加熱前に前記プレ印刷材料を着色添加物と混合する。本発明では、前記可塑剤及び着色添加物の種類及び用量については、好適には上記の技術手法の前記可塑剤及び着色添加物と同じなので、ここでは繰り返し述べない。

10

【0122】

架橋反応が完了した後、本発明では、好適には反応生成物中の余分な溶媒を除去し、3D印刷材料を得る。本発明では、好適には上記の技術手法の前記方法を採用して反応生成物中の余分な溶媒を除去する。

【0123】

3D印刷材料を得た後、本発明では、好適には前記3D印刷材料を印刷し、製品を得る。本発明では、前記印刷の温度は好適には110 ~ 130、より好適には115 ~ 125 である。

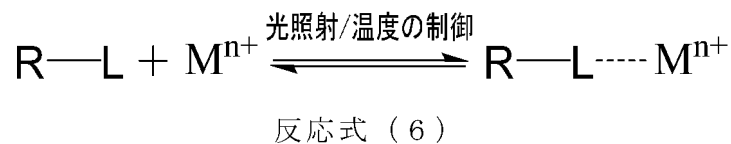
【0124】

本発明では、前記金属配位作用に基づく自己修復材料の3D印刷製品の修復メカニズムは、好適には反応式(6)に示す通りである。

20

【0125】

【化8】



30

【0126】

そのうち、Lは配位点を有する配位子であり、Rは配位子上に連結された置換基であり、 $M^{n+}$ は金属イオンであり、 $n+$ は金属原子に現れる正原子価であり、実線は共有結合であり、点線は配位結合である。

【0127】

常態下では、金属配位作用に基づく自己修復材料の3D印刷製品において、配位子と金属イオンとの間には配位結合が形成され、配位状態にある。材料中に微細なひび割れが発生したり、外部から破壊されたりすると、配位結合が断裂し、配位子及び金属イオンは遊離状態となるが、微細なひび割れが生じたり、外部から破壊されたりした領域を熱処理することにより、配位結合を再び形成して、材料の修復を実現することができる。

40

【0128】

本発明をさらに説明するために、以下では実施例と結び付けて、本発明で提供する自己修復材料の3D印刷における応用について詳細に記述するが、それらを本発明の保護範囲に対する限定と理解することはできない。

【実施例】

【0129】

[実施例1]

(1) 質量分率計算に基づき、50部のポリシロキサンAを50部のジクロロメタンに溶かし、50部のポリシロキサンBを50部のジクロロメタンに溶かし、25 でポリシロキサンAとポリシロキサンBの溶液を混合し、25 において、1000 rpm / 分

50

の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

そのうち、 $R_1 \sim R_6$ はメチル基である。

ポリシロキサンAでは、 $R_7$ は式2であり、そのうち、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値であり、 $p_3$ の値は1である。

ポリシロキサンBでは、 $R_7$ は式3であり、そのうち、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値であり、 $p_4$ の値は1である。

【0130】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料を、油浴中で10 /分の速度で加熱し、温度を75 まで上昇させ、1000 rmp /分で機械攪拌しながら12時間反応させる。反応が終了した後、50 で0.01 kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行うと、D-A反応で架橋されたポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、D-A反応に基づく自己修復3D印刷材料である。

10

【0131】

(3) 140 で印刷し、製品を得る。

【0132】

この印刷材料により印刷された製品は、80 で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0133】

[実施例2]

(1) 質量分率計算に基づき、50部のポリシロキサンAを50部のジクロロメタンに溶かし、50部のポリシロキサンBを50部のジクロロメタンに溶かし、25 でポリシロキサンAとポリシロキサンBの溶液を混合し、25 において、1000 rmp /分の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

20

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

そのうち、 $R_2 \sim R_7$ はメチル基である。

ポリシロキサンAでは、 $R_1$ は式4であり、そのうち、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値であり、 $p_5$ の値は3、Gは-NH-である。

ポリシロキサンBでは、 $R_1$ は式5であり、そのうち、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値であり、 $p_6$ の値は1である。

30

【0134】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料を、油浴中で10 /分の速度で加熱し、温度を75 まで上昇させ、1000 rmp /分で機械攪拌しながら6時間反応させ、さらに10 /分の速度で加熱して温度を100 まで上昇させ、1000 rmp /分で機械攪拌しながら6時間反応させる。反応が終了した後、50 で0.01 kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行うと、イミン結合に基づくポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、イミン結合に基づく自己修復3D印刷材料である。

【0135】

(3) 120 で印刷し、製品を得る。

40

【0136】

この印刷材料により印刷された製品は、70 で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0137】

[実施例3]

(1) 質量分率計算に基づき、50部のポリシロキサンAを50部のテトラヒドロフランに溶かし、50部のポリシロキサンBを50部のテトラヒドロフランに溶かし、25 でポリシロキサンAとポリシロキサンBの溶液を混合し、25 において、1000 rmp /分の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

50

ポリシロキサンAでは、 $R_2 \sim R_7$ はメチル基、 $R_1$ は式6、 $p_7$ は3であり、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

ポリシロキサンBでは、 $R_1 \sim R_6$ はメチル基、 $R_7$ は式6、 $p_7$ は3であり、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

【0138】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料中に、100部の $H_2O_2$ を加え、25において、1000rpm/分で機械攪拌しながら6時間反応させ、さらに10/分の速度で加熱して温度を50まで上昇させ、1000rpm/分で機械攪拌しながら6時間反応させる。反応が終了した後、50で0.01kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行うと、ジスルフィド結合に基づくポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、ジスルフィド結合に基づく自己修復3D印刷材料である。

10

【0139】

(3) 100で印刷し、製品を得る。

【0140】

この印刷材料により印刷された製品は、50で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0141】

この印刷材料により印刷された製品は、25において、10Wの蛍光灯を20cmの距離から照射すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

20

【0142】

[実施例4]

(1) 質量分率計算に基づき、50部のポリシロキサンAを50部のテトラヒドロフランに溶かし、50部のポリシロキサンBを50部のテトラヒドロフランに溶かし、25でポリシロキサンAとポリシロキサンBの溶液を混合し、25において、1000rpm/分の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

ポリシロキサンAでは、 $R_1 \sim R_6$ がメチル基、 $R_7$ が式7、 $R_8$ がメチル基、 $p_8$ が1、 $p_9$ が5の時、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

30

ポリシロキサンBでは、 $R_1 \sim R_6$ がメチル基、 $R_7$ が式8の時、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

【0143】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料中を、10/分の速度で加熱して温度を50まで上昇させ、1000rpm/分で機械攪拌しながら6時間反応させる。反応が終了した後、50で0.01kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行うと、水素結合に基づくポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、水素結合に基づく自己修復3D印刷材料である。

【0144】

(3) 60で印刷し、製品を得る。

40

【0145】

この印刷材料により印刷された製品は、50で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0146】

[実施例5]

(1) 質量分率計算に基づき、50部のポリシロキサンAを50部のメタノールに溶かし、50部のポリシロキサンBを50部のテトラヒドロフランに溶かし、25でポリシロキサンAとポリシロキサンBの溶液を混合し、25において、1000rpm/分の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

50

ポリシロキサンAでは、 $R_2 \sim R_7$ がメチル基、 $R_1$ が式9、 $p_{10}$ が3、 $X$ がClの時、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

ポリシロキサンBでは、 $R_1 \sim R_6$ がメチル基、 $R_7$ が式7、 $R_8$ がメチル基、 $p_8$ が1、 $p_9$ が5の時、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

【0147】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料中を、10 /分の速度で加熱して温度を50まで上昇させ、1000rpm /分で機械攪拌しながら6時間反応させる。反応が終了した後、50で0.01kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行くと、静電相互作用に基づくポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、静電相互作用に基づく自己修復3D印刷材料である。

10

【0148】

(3) 60で印刷し、製品を得る。

【0149】

この印刷材料により印刷された製品は、25で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0150】

[実施例6]

(1) 質量分率計算に基づき、90部のポリシロキサンAを100部のメタノールに溶かし、10部の $FeCl_3$ を20部のメタノールに溶かし、25でポリシロキサンAと $FeCl_3$ の溶液を混合し、25において、1000rpm /分の機械攪拌により2時間攪拌して、プレ印刷材料を得る。

20

ポリシロキサンの構造式は、式1に示す通りである。

ポリシロキサンAでは、 $R_1 \sim R_6$ がメチル基、 $R_7$ が式10、 $R_9$ がメチル基、 $p_{11}$ が1の時、 $p_1$ と $p_2$ は等しく、80～100の間の値である。

【0151】

(2) (1)で得られたプレ印刷材料中を、10 /分の速度で加熱して温度を50まで上昇させ、1000rpm /分で機械攪拌しながら6時間反応させる。反応が終了した後、50で0.01kPaの圧力値により減圧蒸留を2時間行くと、配位結合に基づくポリシロキサン材料が得られ、その生成率は98.5%、純度は97%である。この材料が、配位結合に基づく自己修復3D印刷材料である。

30

【0152】

(3) 120で印刷し、製品を得る。

【0153】

この印刷材料により印刷された製品は、75で加熱すると自己修復を行うことができ、6時間の修復による修復効率は98%に達する。

【0154】

以上の各実施例から、本発明で提供する自己修復材料の3D印刷製品は、良好な自己修復性能を有し、6時間の修復による修復効率が98%に達していることがわかる。

【0155】

以上の実施例の説明は、本発明の方法及びその中心的思考の理解を助けるためのものにすぎず、当業者であれば、本発明の原理を逸脱しないことを前提に、本発明に対して若干の改良や修飾を行うことはできるが、それらの改良及び修復も、本発明の請求の範囲の保護範囲に入ること指摘しておかなければならない。これらの実施例に対する様々な修正は、当業者にとっては自明のことであり、本文中で定義される一般原理は、本発明の主旨または範囲を逸脱しない状況において、他の実施例でも実現可能である。したがって、本発明は、本文に示すこれらの実施例に限定されることはなく、本文で公開している原理及び新規な特徴と一致する最も広い範囲となる。

40

## 【 国际调查报告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/CN2016/087670</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08L 83/08 (2006.01) i; C08L 83/00 (2006.01) i		
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)		
C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNKI, VEN, CNABS: 3D, three-dimension, print, polysiloxane, self-repair, form		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105111470 A (SICHUAN UNIVERSITY), 02 December 2015 (02.12.2015), description, paragraphs [0006]-[0020], [0026]-[0028] and [0031]	1-10
A	CN 104961881 A (SICHUAN UNIVERSITY), 07 October 2015 (07.10.2015), the whole document	1-10
A	CN 105088043 A (HEBEI ANZ NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.), 25 November 2015 (25.11.2015), the whole document	1-10
<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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 02 March 2017 (02.03.2017)	Date of mailing of the international search report 29 March 2017 (29.03.2017)	
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer <b>JIN, Yanying</b> Telephone No.: (86-10) 62084975	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2016/087670**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105111470 A	02 December 2015	None	
CN 104961881 A	07 October 2015	None	
CN 105088043 A	25 November 2015	None	

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2016/087670
<b>A. 主题的分类</b> CO8L 83/08(2006.01)i; CO8L 83/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
<b>B. 检索领域</b> 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) CO8L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) CNKI, VEN, CNABS: 3D, 三维, 打印, 聚硅氧烷, 自修复, 成型, 3D, three-dimension, print, polysiloxane, self-repair, form		
<b>C. 相关文件</b>		
类型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105111470 A (四川大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第[0006]-[0020]、[0026]-[0028]和[0031]段	1-10
A	CN 104961881 A (四川大学) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 全文	1-10
A	CN 105088043 A (河北安耐哲新能源技术有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2017年 3月 2日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 靳艳英 电话号码 (86-10)62084975

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2016/087670

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105111470	A	2015年 12月 2日	无	
CN	104961881	A	2015年 10月 7日	无	
CN	105088043	A	2015年 11月 25日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

## フロントページの続き

(81)指定国 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, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4F213 AA33 WA25 WA54 WA83 WA86 WA92 WB01 WL02 WL15 WL23  
 WL67 WL96  
 4J002 CP03W CP03X CP09W CP09X CP10W CP10X GB00 GC00 GG00 GT00  
 4J246 AA11 AB02 AB15 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X BB240 BB243  
 BB24X BB270 BB273 BB27X BB320 BB323 BB32X BB340 BB343 BB34X  
 BB360 BB363 BB36X BB440 BB443 BB44X CA240 CA24X CA570 CA57E  
 CA57U CA57X CA580 CA58U CA58X CA660 CA66U CA66X CA730 CA73U  
 CA73X CA760 CA76E CA76U CA76X CA790 CA79U CA79X CA800 CA80U  
 CA80X CA830 CA83E CA83U CA83X CB02 CB03 FA321 FA431 FC213  
 FE02 FE26 FE34 GB12 GC60 GD10 HA03 HA20 HA52