

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7350836号
(P7350836)

(45)発行日 令和5年9月26日(2023.9.26)

(24)登録日 令和5年9月15日(2023.9.15)

(51)国際特許分類	F I
B 2 9 C 64/129 (2017.01)	B 2 9 C 64/129
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00
C 0 8 F 220/56 (2006.01)	C 0 8 F 220/56

請求項の数 26 (全30頁)

(21)出願番号	特願2021-502588(P2021-502588)	(73)特許権者	505005522 アルケマ フランス フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ 、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0
(86)(22)出願日	令和1年5月29日(2019.5.29)	(74)代理人	110001173 弁理士法人川口国際特許事務所
(65)公表番号	特表2021-530380(P2021-530380 A)	(72)発明者	ヌニェス、ショーン アメリカ合衆国、ペンシルベニア・1 9 3 4 1、エクストン、エクストン・レイ ン・3 0 6
(43)公表日	令和3年11月11日(2021.11.11)	審査官	坂本 薫昭
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/063921		
(87)国際公開番号	WO2020/015905		
(87)国際公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)		
審査請求日	令和4年5月9日(2022.5.9)		
(31)優先権主張番号	62/699,938		
(32)優先日	平成30年7月18日(2018.7.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合性イオン種をベースとする硬化性組成物を用いて調製された物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物を用いて三次元物品を印刷することを含む三次元物品を作成する方法であって、



(式中、A⁺は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むカチオン種であり、B⁻は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むアニオン種である)

前記硬化性組成物が、10,000ppm未満の(メタ)アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の前記硬化性組成物が硬化した組成物を与え、該硬化した組成物が、

10

プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含み、
前記硬化性組成物が、2つ以上の重合性のエチレン性不飽和官能基を含み、かつ前記硬化した組成物中に共有結合架橋を形成することができる任意の化合物を合計で5000ppmを超えて含まない、

方法。

【請求項2】

硬化した場合の前記硬化性組成物が、デュロメーター00スケール上で20を超える、又は、A及びDスケール上で0を超える硬度を有する硬化した組成物を与える、請求項1

20

に記載の方法。

【請求項 3】

硬化した場合の前記硬化性組成物が、少なくとも 35 のガラス転移温度を有する硬化した組成物を与える、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アニオン種が、アニオン性官能基を含む(メタ)アクリルアミドである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記カチオン種がプロトン化(メタ)アクリルアミドである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記アニオン性官能基が、スルホン酸官能基、スルフィン酸官能基、ホスホン酸官能基、及びカルボン酸官能基からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記カチオン性官能基が、アンモニウム官能基及び N - プロトン化アミド官能基からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記アニオン種が、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート、2 - メチルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート、2 - アクリルアミドブタンスルホネート、2 - アクリルアミド - 2, 4, 4 - トリメチルペンタンスルホン酸、ビニルスルホネート、アリルスルホネート、アクリレート、メタクリレート、クロトネート、イタコネート、マレエート、フマレート、イタコネート、ビニルホスホネート、アリルホスホネート、N - (メタ)アクリルアミドアルキルホスホネート、及び(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホネートからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 又は 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記カチオン種が、プロトン化(メタ)アクリルアミド、プロトン化 N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、プロトン化 N - 置換 - (N' - ジアルキルアミノアルキル)(メタ)アクリルアミド、プロトン化アミノアルキル(メタ)アクリレート、プロトン化ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、プロトン化ジアセトン(メタ)アクリルアミド及びプロトン化 tert - ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 又は 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記アニオン種が 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネートであり、前記カチオン種がプロトン化 N, N - ジメチルアクリルアミドである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記硬化性組成物が、水溶性熱可塑性物質である少なくとも 1 種の担体ポリマーをさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記硬化性組成物が、光開始剤、酸化防止剤、及び光遮断剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記硬化性組成物が、式(I)に対応する重合性イオン種ではない少なくとも 1 種の重合性モノ - エチレン性不飽和モノマーをさらに含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記硬化性組成物のフリーラジカル重合を開始することによって前記硬化性組成物を硬化させることを含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

前記硬化性組成物を光硬化させることを含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記三次元物品の印刷が、層ごとに又は連続的に行われる、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、

- a) 前記硬化性組成物の第 1 の層を表面上に被覆するステップ、
- b) 前記第 1 の層を少なくとも部分的に硬化させて、硬化した第 1 の層を与えるステップ、
- c) 前記硬化性組成物の第 2 の層を前記硬化した第 1 の層上に被覆するステップ、
- d) 前記第 2 の層を少なくとも部分的に硬化させて、前記硬化した第 1 の層に接着した、硬化した第 2 の層を与えるステップ、及び

e) ステップ c) 及び d) を所望の回数繰り返して、前記三次元物品を構築するステップ

を含む、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、

- a) 液体形態の前記硬化性組成物の第 1 の層を表面上に被覆するステップ、
- b) 前記第 1 の層を化学線に画像状に露光して、第 1 の露光された画像形成断面を形成するステップであって、前記化学線が、露光領域における前記第 1 の層の少なくとも部分的な硬化を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、

c) 液体形態の前記硬化性組成物の追加の層を前記の先に露光された画像形成断面に被覆するステップ、

d) 前記追加の層を化学線に画像状に露光して、追加の画像形成断面を形成するステップであって、前記化学線が、露光領域における前記追加の層の少なくとも部分的な硬化を引き起こし、かつ前記の先に露光された画像形成断面への前記追加の層の接着を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、

e) ステップ c) 及び d) を所望の回数繰り返して、前記三次元物品を構築するステップ

を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、

- a) 担体及びビルド表面を有する光学的に透明な部材を与えるステップであって、前記担体及びビルド表面が該担体と該ビルド表面との間にビルド領域を画定するステップ、
- b) 前記硬化性組成物を前記ビルド領域に充填するステップ、
- c) 連続的に又は間欠的に前記ビルド領域に化学線を照射して、前記硬化性組成物から硬化した組成物を形成するステップ、及び

d) 連続的に又は間欠的にビルド表面から離れて担体を進ませて、前記硬化した組成物から前記三次元物品を形成するステップ

を含む、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法で得られた三次元物品。

【請求項 21】

耐火材料で三次元物品を包囲し、耐火材料で包囲された前記三次元物品をプロトン性液体媒体で断片化し、断片化した前記三次元物品を前記耐火材料から除去して、前記耐火材料に空洞を与えることを含み、前記三次元物品が、式 (I) に対応する少なくとも一種の重合性イオン種を含む硬化性組成物を三次元印刷し、硬化させることにより得られる、鋳造用パターンを形成する方法であって、

10

20

30

40

50



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むアニオン種である)

前記硬化した場合の硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、方法。

【請求項22】

三次元物品を作製する方法であって、

a) 第1の材料と、該第1の材料の支持材料として、式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物とを用いて前駆体物品を前記三次元物品に印刷するステップであって、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むアニオン種である)

硬化した場合の前記硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与え、前記第1の材料から構成される少なくとも1つの領域と硬化した形態の前記硬化性組成物から構成される少なくとも1つの領域とから構成される前駆体物品を得るステップ、及び

b) 硬化した形態の前記硬化性組成物から構成される少なくとも1つの領域を断片化するのに有効な条件下で前記前駆体物品をプロトン性液体媒体と接触させるステップを含む方法。

【請求項23】

鋳造用パターンを作る際に使用する硬化性組成物であって、該硬化性組成物が、式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含み、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むアニオン種である)

前記硬化性組成物が、10,000ppm未満の(メタ)アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の前記硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、硬化性組成物。

【請求項24】

前記カチオン種のための少なくとも1種の前駆体及び前記アニオン種のための少なくとも1種の前駆体を組み合わせることを含み、組み合わせる際に前記前駆体が互いに相互作用を受けて重合性イオン種を生じる、請求項23に記載の硬化性組成物を製造する方法。

【請求項25】

前記カチオン種のための前記少なくとも1種の前駆体が、エチレン性不飽和窒素含有化合物を含み、前記アニオン種のための前記少なくとも1種の前駆体が、エチレン性不飽和酸官能性モノマーを含む、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

鋳造用のパターンを作る際の硬化性組成物の使用であって、前記硬化性組成物が、式(I)に対応する少なくとも1種の重合可能なイオン種を含み、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むカ

10

20

30

40

50

チオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基とを含むアニオン種である)

前記硬化性組成物が、10,000ppm未満の(メタ)アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性イオン種を含有する硬化性組成物、及びそのような硬化性組成物を利用する三次元印刷方法等による物品の製造に関する。

【背景技術】

【0002】

金属部品を製造するための1つの既知の方法は、インベストメント鑄造を含み、ここではパターンを使用して、耐火材料で作られた鑄型を製造する。次いで、熔融金属を鑄型に流し込み、所望の形状を有する部品を形成する。このように、インベストメント鑄造では、使い捨て鑄造パターンを用いて、その中で部品を鑄造できる鑄型を作る。このような使い捨て鑄造パターンを形成し使用する、様々な方法が当技術分野で知られている。例えば使い捨て鑄造パターンは、ワックスのような物質から形成され得る。鑄造パターンは、典型的には、最終鑄造製品に所望される形状又は形態を有し、その後、耐火材料に包囲される。その後、鑄造パターンは熔融によって耐火材料から取り除かれ、耐火材料の中に鑄型(空洞)が残る。あるいは、(メタ)アクリレートモノマー(すなわち、1分子あたり1つ以上のアクリレート及び/又はメタアクリレート官能基を含むモノマー化合物)を光硬化し、使い捨て鑄造パターンを提供することも知られており、このパターンは次いで(耐火材料への焼き流しに続いて)鑄型を作るためには、熱分解条件にさらされなければならない。(メタ)アクリレート官能化ポリエーテルを代わりに使用する場合、得られた光硬化した使い捨て鑄造パターンは水中で膨潤可能であるが、鑄型を傷つけることなく水性媒体を用いてパターンが包囲された耐火材料から取り除くのが非常に困難である。

【0003】

したがって、使い捨て鑄造パターンを容易に製造することができ、使い捨て鑄造パターンを耐火材料に包囲することができるが、その後(得られた鑄型を傷つけることなく)水性媒体を用いて(特に室温でちょうど中性の水を用いて)容易に除去することができる代替組成物を開発することが非常に望ましいであろう。

【0004】

三次元印刷技術を用いた物品の製造は、近年非常に興味深いものであり、該技術では物品が材料(例えば、光硬化によって液体から固体に変換されることができ組成物)を用いて層ごとに又は連続的に構築される。このような製造方法における課題の1つは、層が積み重ねられていくにつれて、材料の層に適切な支持を提供することである。当技術分野で知られているアプローチの1つは、それから物品が構築されている材料の層を支持することができる第2の材料を利用することであった。しかし、物品の3D印刷が完了すると、支持材料を物品からどのように分離するかという問題が残る、というのも物品は、典型的には支持材料と密接に結びついているからである。迅速かつ徹底的な方法で支持材料を物品から分離し、高品質の完成品を提供することは、しばしば達成が困難である。

【発明の概要】

【0005】

本発明の態様は、式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物であって、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチ

10

20

30

40

50

オン種であり、 B^{-} は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である)

(少なくとも特定の実施形態において)硬化性組成物は、有意な量の(メタ)アクリル酸無水物又は水を含まず、硬化した場合の硬化性組成物は、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性挙動を示し、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中へのイオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、硬化性組成物に関する。

【0006】

本明細書中で使用される場合、用語「硬化された」は、重合性イオン種中の重合性のエチレン性不飽和官能基の少なくとも部分的な反応により硬化性組成物を変換し、ポリマーマトリックスを形成することを意味する。様々な実施形態に従って、硬化性組成物が硬化されるとき、硬化性組成物のイオン種中の重合性のエチレン性不飽和官能基の少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%又は少なくとも99%が反応する。別の態様によれば、硬化した場合の硬化性組成物は、25℃で液体である組成物から、25℃で固体である組成物に変換される。特定の実施形態では、硬化性組成物の硬化時に比較的硬質の固体が形成される。例えば硬化した組成物は、デュロメーター00スケールで20を超えるか、又はA及びDスケールで0を超える硬度を有することができる。硬化した組成物は、本発明の様々な例示的な実施形態において、動的機械分析(DMA、1Hz)によって測定されるように、少なくとも35℃、少なくとも40℃、又は少なくとも45℃のガラス転移温度(Tg)を有することができる。他の例示的な実施形態では、硬化した組成物のTgは、150℃以下、125℃以下、100℃以下、90℃以下、80℃以下又は70℃以下である。

【0007】

本明細書で使用される場合、「熱可塑性」という用語は、25℃で固体であり、熱にさらされると軟化するか、溶融するか又は流動し、25℃に冷却されると再凝固する物質(例えばポリマー)を意味する。

【0008】

本明細書中で使用される場合、「プロトン性液体媒体」という用語は、25℃で液体であり、水及びアルコール(特に、水混和性アルコール)のような1分子当たり1つ以上のヒドロキシル(-OH)官能基を有する1種以上の化合物、及びそれらの組み合わせ、並びに水と酢酸及び/又は界面活性剤のような他の種類の水混和性化合物との組み合わせから構成される媒体を意味する。特に、プロトン性液体媒体は、水及び $C_1 \sim C_4$ 脂肪族アルコール(例えばメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール)及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の態様によれば、プロトン性液体媒体は実質的に中性(pH6~8)である。6~8のpHを有する水が、本発明の特定の態様においてプロトン性液体媒体として使用される。しかし、他の実施形態では、プロトン性液体媒体は酸性(pH6未満)又は塩基性(pH8超)である。プロトン性液体媒体のpHは、無機物質及び/若しくは無機酸、塩基又は緩衝剤を用いて調整することができる。プロトン性液体媒体は、それに溶けている溶質を1種以上有することができる。例えばプロトン性液体は塩化ナトリウムのような溶存塩を1種以上含むことができる。本発明に従った硬化性組成物を硬化させることによって調製される硬化した組成物は、硬化した組成物(又はそのような硬化した組成物から構成される物品)を液体プロトン性媒体と接触させることによって断片化され得る。このような接触は、攪拌又は他の機械的作用の有無にかかわらず行われ得る。例えばプロトン性液体媒体は、噴射の形態で硬化した組成物に塗布され得る。接触は一般に、プロトン性液体媒体の凝固点を超える任意の温度で行うことができる。本発明の少なくとも特定の実施形態において、硬化した組成物は、周囲温度、例えば約15℃~約35℃付近の温度で、プロトン性液体媒体によって(例えば漸進的な膨潤及び溶解を介して)断片化可能である。しかし、他の実施形態において、プロトン性液体媒体は、硬化した組成物と接触させる場合、より高い温度にある(すなわち約35℃を超える)。硬化性組成物

10

20

30

40

50

の成分、特に重合性のイオン種は、周囲温度の水のみを用いて、該組成物から形成された物品が、数分以内（例えば物品がその最長寸法で5 cm以下のような比較的小さいサイズである場合、約5～約90分）に迅速に断片化されるように選択され得る。他の実施形態において、本発明に従った硬化性組成物を用いて調製された物品は、周囲温度の水を用いて24時間以内に断片化される。

【0009】

本明細書で使用される場合、「断片化可能」という用語は、固体の寸法的に安定な形態から、寸法的に安定でない、液化、分散及び/又は可溶性の形態（すなわち流動可能な形態）に変換され得る物質を意味する。本明細書で使用される場合、材料の形状が1時間以内に25 での重力の影響下で変形しない場合、材料は「寸法的に安定」と考えられる。例えば本明細書中に記載される硬化性組成物を硬化することによって得られる硬化した組成物を用いて形成される物品は、水等のプロトン性液体媒体と接触させると、固体のまとまった形態から、溶液、液体、スラリー、分散体又は複数の小さな固体若しくはゲル粒子に変換され得る。

【0010】

本発明の他の態様は、このような硬化性組成物を用いる三次元印刷方法、該硬化性組成物を硬化させることによって調製された物品、及び一時的又は犠牲的な材料としてのこのような硬化した組成物の使用に関する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

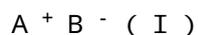
本発明の硬化性組成物は、続いてより特に説明されるように、特定の特性を有する少なくとも1種の重合性イオン種を含む。特定の実施形態によると、このような重合性イオン種は、例えば室温（25 ）又は100 以下の温度で液体として存在することができる。しかし、他の実施形態において、重合性イオン種は、25 度で固体であってもよい。本明細書に記載されるようなイオン種を生じ得る酸及び塩基の反応については、一価の反応体のみの使用から生じ得る単純な（1：1）イオン対は、典型的には、「EPA TSCA 既存化学物質リスト表現言語」を用いると「混合物」と考えられる。特定の実施形態において、重合性イオン種は、カチオン及びアニオンがほとんど配位していない塩と考えることができる。

【0012】

本発明において有用な重合性イオン種は、それぞれ有機であるアニオン部分（例えばブレンステッド酸から誘導される）及びカチオン部分（例えばブレンステッド塩基から誘導される）を有する。また、重合性イオン種のアニオン種及びカチオン種はいずれも、それぞれ少なくとも1つの重合性基、特に少なくとも1つのエチレン性不飽和官能基を含む。好ましい実施形態において、アニオン性種及びカチオン性種の両方がそれぞれ単一の重合性基、すなわち、重合性である単一のエチレン的不飽和基を含む。アニオン種に存在するエチレン性不飽和基は、カチオン種に存在するエチレン性不飽和基と同じであっても異なってもよい。本発明で用いられる硬化性組成物は、1種、2種、3種又はそれ以上の重合性イオン種を含むことができる。

【0013】

したがって、適切な重合性イオン種は式（I）に対応することができる。



（式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である）。一実施形態において、カチオン種は単一のカチオン性官能基を含む。別の実施形態において、カチオン種は、単一の重合性のエチレン性不飽和官能基を含む。さらなる実施形態において、アニオン種は単一のアニオン性官能基を含む。さらに別の実施形態によれば、アニオン種は単一の重合性のエチレン性不飽和官能基を含む。

【0014】

10

20

30

40

50

アニオン種のアニオン性官能基は、アニオン性（負）電荷を持つ任意の種類官能基であることができる。例えばアニオン性官能基はカルボン酸官能基 $[-C(=O)O^-]$ 、ホスホン酸官能基 $[-P(=O)(X)O^-]$ （ここでXは-OH、 $-O^-$ 又はORであり、Rはアルキル基等の有機部分）、スルホン酸官能基 $[-S(=O)_2O^-]$ 、又はスルフィン酸官能基 $[-S(=O)O^-]$ であることができる。

【0019】

適切なアニオン種としては、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート、2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート、2-アクリルアミドブタンズルホネート、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンズルホン酸、ビニルスルホネート、アリルスルホネート、アクリレート、メタクリレート、クロトネート、イタコネート、マレエート、フマレート、イタコネート、ビニルホスホネート、アリルホスホネート、N-(メタ)アクリルアミドアルキルホスホネート、及び(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホネート、並びにそれらの組み合わせが含まれる。

10

【0020】

本発明の硬化性組成物における使用に適していると本明細書に記載される重合性イオン種は、適切な前駆体を重合性カチオン種及び重合性アニオン種への組み合わせることによって容易に調製することができ、ここで、組み合わせると、このような前駆体は互いに相互作用を受けて、重合性イオン種を生じる。

【0021】

例えば重合性カチオン種への前駆体は、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-置換-(N'-ジアルキルアミノアルキル)(メタ)アクリルアミド、アミノアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド若しくはtert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和窒素含有化合物、又はこのような化合物の2種以上の組合せであることができる。

20

【0022】

重合性アニオン種への前駆体は、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドブタンズルホン酸、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンズルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、N-(メタ)アミドアルキルホスホン酸、及び(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸を始めとする、例えばエチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和スルフィン酸及び/又はエチレン性不飽和ホスホン酸のようなエチレン性不飽和酸官能性モノマーであることができる。このような酸の塩、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩も使用できる。

30

【0023】

特定の実施形態によると、重合性カチオン種への前駆体は、3~16のpKaを有することができる。他の実施形態によれば、重合性アニオン種への前駆体は-10~10のpKaを有することができる。

40

【0024】

特定の実施形態によると、本発明に従った硬化性組成物は、主に、式(I)に対応する1種以上の重合性イオン種を含むことができる。例えば硬化性組成物は、合計で、少なくとも10、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70、少なくとも80、又は少なくとも90重量パーセント又はさらには100重量パーセントのこのような重合性イオン種を含むことができる。他の実施形態によると、式(I)に従った重合性イオン種は、全体で、硬化性組成物の99重量パーセント以下、95重量パーセント以下又は90重量パーセント以下を含む。以下でより特に説明するように、本発明の硬化性組成物は、任意選択的に、式(I)に従った重合性イオン種ではない1種以上の硬化性(重合性)化合物をさらに含むことができる。例えば

50

、硬化性組成物は、全体で、少なくとも1重量パーセント、少なくとも5重量パーセント、又は少なくとも10重量パーセントの、式(I)に従った重合性イオン種ではない1種以上の硬化性化合物(例えばエチレン性不飽和化合物)を含むことができる。さらに、特定の実施形態において、硬化性組成物は、50重量パーセント以下、40重量パーセント以下、又は30重量パーセント以下の、式(I)に従った重合性イオン種ではない1種以上の硬化性化合物を含むことができる。任意選択的に存在する追加の硬化性化合物は、例えば式(I)に従わない重合性イオン種及び/又は非イオン重合性化合物であることができる。

【0025】

本発明の硬化性組成物は、本明細書の他の箇所に記載される硬化性組成物のあらゆるさらなる任意選択的成分に加えて、重合性イオン種への前記前駆体を所望の割合で単にブレンドすることによって容易に調製することができる。

10

【0026】

他の重合性成分

本発明に従った硬化性組成物は、任意選択的に、前記の重合性イオン種以外の1種以上の重合性成分を含むことができるが、但し、このような追加の重合性成分は、挙動が熱可塑性であり、プロトン性液体媒体と接触させた場合に断片化可能である、硬化性組成物の硬化時に硬化した組成物を得る能力を妨害しないことを条件とする。硬化時に形成されるポリマーマトリックスは、プロトン性液体媒体の非存在下において、25で固体であるポリイオン性コポリマーとして特徴付けることができる。例えば当該技術分野で既知の他の種類の重合性イオン種のいずれが存在していてもよい。さらに、既述の重合性イオン種を形成するために使用される前駆体、又はその塩のいずれかが、硬化性組成物の成分として存在していてもよい。例えば1種の前駆体(重合性アニオン種への前駆体として、例えば1種以上の重合性カルボン酸、1種以上のホスホン酸又は1種以上のスルホン酸)が、他の種類の前駆体(重合性カチオン種への前駆体として、例えば1種以上の(メタ)アクリルアミド又は1種以上のN-置換-(N'-ジアルキルアミノアルキル)(メタ)アクリルアミド)とイオン種を形成するのに必要な量を超えて添加される場合、そのような過剰な前駆体は、硬化性組成物の一部を形成し得る。本発明の硬化性組成物は、非イオン性である又はイオン化可能でない、重合性イオン種以外の1種以上の重合性成分を含むことができる。

20

30

【0027】

当該技術分野で既知の重合性化合物のいずれか、特に1分子当たりエチレン性不飽和の重合性部位を1つ以上含むフリーラジカル重合性化合物を利用することができる。しかし、特定の実施形態において、硬化性組成物は、複数の重合性官能基が共有結合で連結されている、1分子当たり2つ以上の重合性官能基を有するこのような重合性化合物を全く含んでいない。したがって、このような実施形態において、硬化性組成物は、ジ(メタ)アクリレート(例えば(メタ)アクリル酸無水物)のような、1分子当たり2つ以上の共有結合した重合性エチレン性不飽和官能基を有する任意の化合物を含まないことが好ましい。このような化合物は、共有結合架橋剤として作用することがあり、それによって、プロトン性液体媒体を用いて、前記硬化性組成物を硬化させることによって得られる物品を容易に断片化する能力を妨害する可能性がある。特定の実施形態によれば、硬化性組成物は、1分子当たり2つ以上の共有結合重合性エチレン性不飽和官能基を有する化合物を、合計で5重量パーセント未満、4重量パーセント未満、3重量パーセント未満、2重量パーセント未満、1重量パーセント未満又は0.5重量%含む。

40

【0028】

前記重合性イオン種との併用に適切な重合性のエチレン性不飽和化合物としては、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含有する化合物、特に該炭素-炭素二重結合の少なくとも1つの炭素が、第2の分子中の原子、特に炭素原子に共有結合するようになるフリーラジカル反応に参与し得る炭素-炭素二重結合を含む化合物が挙げられる。このような反応は重合又は硬化をもたらすことができ、それによりエチレン性不飽和化合物が重合され

50

たマトリックスや重合鎖の一部となる。炭素 - 炭素二重結合は、 $\text{C}=\text{C}$ - 不飽和カルボニル部分、例えばアクリレート官能基又はメタクリレート官能基等の $\text{C}=\text{C}$ - 不飽和エステル部分、又はアクリルアミド官能基又はメタクリルアミド官能基等の $\text{C}=\text{C}$ - 不飽和アミド部分の一部として存在してもよい。炭素 - 炭素二重結合はまた、ビニル基 - $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (アリル基、 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 等) の形態で追加のエチレン性不飽和化合物中に存在してもよい。

【0029】

本発明の硬化性組成物は、特に好ましい実施形態において、本明細書に記載される1種以上の重合性イオン種に加えて、フリーラジカル重合(硬化)を受けられる1種以上の(メタ)アクリレート及び/又は(メタ)アクリルアミド官能性化合物を含むことができる。本明細書において使用されるように、「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレート($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)及びアクリレート($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$)官能基を指す。本明細書において使用されるように、「(メタ)アクリルアミド」という用語は、メタクリルアミド($-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)及びアクリルアミド($-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$)官能基を指し、ここで、RはH又はアルキル基等の有機基である。適切なフリーラジカル硬化性(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドは、1分子当たり1つ、2つ、3つ、4つ又はそれ以上の(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミド官能基を含む化合物を含むが、最も望ましいのは1分子当たり1つのみの(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミド官能基を含む化合物である。すなわち、フリーラジカル硬化性(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドは、オリゴマー又はモノマーであることができる。少なくとも1種の追加のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーは、例えば、環状、直鎖状及び分枝状のモノ - (メタ)アクリレート官能化及びモノ - (メタ)アクリルアミド官能化モノマー及びオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことができる。

【0030】

重合性イオン種の量に対する追加の重合性のエチレン性不飽和化合物の硬化性組成物中の量は、硬化性組成物又はそれから得られる硬化した樹脂中の特定の特性を達成するために適切に又は所望され得るように、選択又は制御され得る。しかし、本発明の特定の形態によると、硬化性組成物中に存在する、追加の重合性のエチレン性不飽和化合物の量は、式(I)に従った重合性イオン種の総重量に基づいて、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下又は10%以下である。

【0031】

適切な遊離(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、例えばポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ官能性(メタ)アクリレートオリゴマー及びそれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、このようなオリゴマーは、1分子当たり1つの(メタ)アクリレート官能基のみを含む。このようなオリゴマーは、他の属性の中でも、本発明の硬化性組成物を用いて調製した硬化した組成物の柔軟性、強度及び/又は弾性率を高めるために、重合性のエチレン性不飽和金属錯体(複数可)及び重合性の複素環式部分含有化合物(複数可)と組み合わせて選択及び使用することができる。

【0032】

例示的なポリエステル(メタ)アクリレートには、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの混合物と、ヒドロキシル基末端ポリエステルポリオールとの反応生成物が含まれる。ポリエステルポリオールは、ポリヒドロキシル官能性成分(特にジオール)とポリカルボン酸官能性化合物(特にジカルボン酸及び無水物)との重縮合反応によって作製することができる。ポリヒドロキシル官能性成分及びポリカルボン酸官能性成分は、それぞれ直鎖状、分枝状、環状脂肪族又は芳香族構造を有することができ、個別に又は混合物として使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

適切なエポキシ（メタ）アクリレートの例には、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの混合物とグリシジルエーテル又はエステルとの反応生成物が含まれる。

【 0 0 3 4 】

適切なポリエーテル（メタ）アクリレートには、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの混合物と、ポリエーテルポリオールであるポリエーテロールとの縮合反応生成物が含まれるが、これらに限定されるものではない。適切なポリエーテロールは、エーテル結合及び末端ヒドロキシル基を含む、直鎖状又は分枝状物質であることができる。ポリエーテロールは、テトラヒドロフラン又はアルキレンオキシド等の環状エーテルとスターター分子との開環重合によって調製することができる。適切なスターター分子には、水、ヒドロキシル官能性材料、ポリエステルポリオール及びアミンが含まれる。

10

【 0 0 3 5 】

本発明の硬化性組成物に使用できるポリウレタン（メタ）アクリレート（ときに「ウレタン（メタ）アクリレート」とも呼ばれる）には、1つ以上の（メタ）アクリレート末端基（好ましくは単一の（メタ）アクリレート末端基）でキャップされた、脂肪族及び／又は芳香族ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオール、並びに脂肪族及び／又は芳香族ポリエステルジイソシアネート及びポリエーテルジイソシアネートをベースとするウレタンが含まれる。

【 0 0 3 6 】

様々な実施形態において、ポリウレタン（メタ）アクリレートは、脂肪族及び／又は芳香族ジイソシアネートを、OH基末端ポリエステルポリオール（芳香族、脂肪族及び混合脂肪族／芳香族ポリエステルポリオールを含む）、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリジメチロキサンのポリオール、若しくはポリブタジエンポリオール、又はそれらの組み合わせと反応させて、イソシアネート官能化オリゴマーを形成し、これをヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシル官能化（メタ）アクリレートと反応させて、末端（メタクリレート）基を提供することによって調製することができる。好ましくは、ポリウレタン（メタ）アクリレートは、1分子中に単一の（メタ）アクリレート官能基を含む。

20

【 0 0 3 7 】

適切なアクリル（メタ）アクリレートオリゴマー（当技術分野でときに「アクリルオリゴマー」と呼ばれる）には、1つ以上の（メタ）アクリレート基（オリゴマーの末端又はアクリル骨格に対するペンダントにあり得、好ましくは単一の（メタ）アクリレート基のみが存在する）で官能化されるオリゴマーアクリル骨格を有する物質として説明され得るオリゴマーが含まれる。アクリル骨格は、アクリルモノマーの反復単位から構成されるホモポリマー、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーであることができる。アクリルモノマーは、C1～C6アルキル（メタ）アクリレートのようなモノマー（メタ）アクリレート、並びにヒドロキシル基、カルボン酸基及び／又はエポキシ基を有する（メタ）アクリレートのような官能化（メタ）アクリレートであることができる。アクリル（メタ）アクリレートオリゴマーは、モノマー（その少なくとも一部はヒドロキシル基、カルボン酸及び／又はエポキシ基で官能化される（例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート）をオリゴマー化して、官能化オリゴマー中間体を得、次いでこれを1種以上の（メタ）アクリレート含有反応剤と反応させて、所望の（メタ）アクリレート官能基を導入するような当該技術分野で知られた任意の手順を使用して調製することができる。

30

40

【 0 0 3 8 】

本発明での使用に適したモノマーである重合性の単官能性エチレン性不飽和化合物としては、以下の種類のモノマー（ここで、「単官能性」は、1分子当たり1つの（メタ）アクリレート基を意味する）が挙げられる。

i) イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート及びそのアルコキシル化類似体

50

等の、環状単官能性（メタ）アクリレートモノマー、及び

i i) イソデシル（メタ）メタクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート及びそのアルコキシル化類似体、並びにヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレートにカプロラク톤を1、2、3モル又はそれ以上付加して調製したカプロラクトン系（メタ）アクリレート（「ヒドロキシルアルキル（メタ）のカプロラクトン付加体」）等の、直鎖状及び分岐状単官能性（メタ）アクリレートモノマー。

【0039】

このようなモノマーは、本発明の硬化性組成物の粘度を低下させ、他の特性の中でも、該組成物を硬化させることによって得られる完成品の柔軟性、強度、溶解性及び/又は弾性率を調整するために使用され得る。

【0040】

単一の（メタ）アクリレート官能基を含む適切な重合性のエチレン性不飽和モノマーの例示的な例としては、2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、2 - フェノキシエチル（メタ）アクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アルコキシル化ラウリル（メタ）アクリレート、アルコキシル化フェノール（メタ）アクリレート、アルコキシル化テトラヒドロフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロキシエチルジ（カプロラクトン）、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、環状脂肪族アクリレートモノマー、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、エトキシル化（4）ノニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシル化ノニルフェノール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、オクチルデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、及び/又はトリエチレングリコールエチルエーテル（メタ）アクリレート、t - ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ノニルフェノール（メタ）アクリレート、フェノキシエタノール（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールブチルエーテル（メタ）エーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、グリセロールカーボネート（メタ）アクリレート並びにそれらの組合せが挙げられる。

【0041】

特定の実施形態によれば、硬化性組成物は、1分子当たり少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の重合性のエチレン性不飽和化合物を含むことができる。このようなヒドロキシル基含有エチレン性不飽和化合物の例としては、ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート（一般式 $H_2C = C(R) - C(=O) - O - R^1 - (OC(=O) - [CH_2]_5)_n OH$ に対応する化合物、式中、 $R = H, CH_3$ であり、 $R^1 = C_2 \sim C_4$ アルキレン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンであり、及び $n = 1 \sim 10$ であり、例えばアクリロキシエチルジ（カプロラクトン）である）、ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシル化（例えばエトキシル化及び/又はプロポキシル化）ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート（エチレングリコール及びプロピレングリコールオリゴマー及びポリマーのモノ（メタ）アクリレートを含む）のカプロラクトン付加体等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

10

20

30

40

50

<担体ポリマー>

任意選択的に、本発明の硬化性組成物は、1種以上の担体ポリマーを含むことができる。しかし、一実施形態によれば、硬化性組成物中に担体ポリマーは存在しない。本明細書で使用されるように、「担体ポリマー」という用語は、重合性のエチレン官能基を全く含まず、その結果、硬化性組成物の硬化時に重合性イオン種と反応しないか、架橋しないポリマーを意味する。しかし、担体ポリマーは、硬化性組成物の他の成分、特に重合性イオン種と非共有的に相互作用する1つ以上の官能基を含むことができる。例えば担体ポリマーは、アミン官能基、アミド官能基、カルボン酸官能基、リン酸官能基、スルフィン酸官能基、スルホン酸官能基、ヒドロキシル官能基及び/又はエステル官能基を含むことができる。一実施形態によれば、硬化性組成物は、25 で水溶性である担体ポリマーを含む。別の実施形態によれば、硬化性組成物は、熱可塑性である担体ポリマーを含む。なおさらなる実施形態において、熱可塑性及び水溶性である担体ポリマーが、硬化性組成物中に存在する。

10

【0043】

適切な担体ポリマーの例としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリオキシアルキレン（例えばポリエチレングリコール）、（メタ）アクリル酸ポリマー（アクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモポリマー及びアクリル酸及び/又はメタクリル酸と1種以上の他のモノマーとのコポリマーの両方）、ポリエチレンイミン、多糖等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0044】

硬化性組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、例えば、0～20重量%の担体ポリマー、例えば1～15重量%の担体ポリマーを含むことができる。

20

【0045】

<開始剤>

本発明の特定の実施形態において、本明細書に記載される硬化性組成物は、少なくとも1種の光開始剤を含み、放射エネルギーで硬化可能である。例えば光開始剤（複数可）は、
 - ヒドロキシケトン、フェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタール、
 - アミノケトン、モノ-アシルホスフィン、ビス-アシルホスフィン、ホスフィンオキシド、及びそれらの組み合わせ（市販製品 *I r g a c u r e* (R) 4265によって例示される
 - ヒドロキシルケトン（複数可）及びアシルホスフィンオキシド（複数可）の混合物等）からなる群から選択され得る。特定の実施形態において、少なくとも1種の光開始剤は、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン及び/又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンであり得る。他の実施形態において、少なくとも1種の光開始剤は、ホスフィンオキシド、特にビス(2,4-6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルエトキシホスフィンオキシド、トリス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド及びそれらの液体混合物であるか、又はそれらを含む。

30

【0046】

適切な光開始剤としては、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-ベンジル(benzyl)アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、
 -メチルベンゾイン、
 -フェニルベンゾイン、ミヒラーズケトン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、2,2-ジエチルオキシアセトフェノン、ジエチルオキシアセトフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、1,5-アセトナフチレン、エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート、ベンジルケトン、
 -ヒドロキシケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、ベンジルケタール(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)

40

50

- 2 - モルホリノプロパノン - 1 , 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパノン、オリゴマー - ヒドロキシケトン、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、エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、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、アニソイン、アントラキノン、アントラキノン - 2 - スルホン酸、ナトリウム塩 - 水和物、(ベンゼン) トリカルボニルクロム、ベンジル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン / 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、50 / 50 ブレンド、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4 - ベンゾイルビフェニル、2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 4 ' - モルホリノブチロフェノン、4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4 ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、カンフルキノン、2 - クロロチオキサンテン - 9 - オン、ジベンゾスベレノン、4 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、4 - (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメチルベンジル、2 , 5 - ジメチルベンゾフェノン、3 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、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 / 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、50 / 50 ブレンド、4 ' - エトキシアセトフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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、フェロセン、3 ' - ヒドロキシアセトフェノン、4 ' - ヒドロキシアセトフェノン、3 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、メチルベンゾイルホルメート、2 - メチル - 4 ' - (メチルチオ) - 2 - モルホリノプロピオフェノン、フェナントレンキノン、4 ' - フェノキシアセトフェノン、(クメン) シクロペンタジエニル鉄 (i i) ヘキサフルオロホスフェート、9 , 10 - ジエトキシ及び 9 , 10 - ジブトキシアントラセン、2 - エチル - 9 , 10 - ジメトキシアントラセン、チオキサンテン - 9 - オン、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0047 】

したがって、本発明の特定の実施形態は、照射されるとフリーラジカル開始が可能な少なくとも 1 種の光開始剤又は光開始剤助剤を硬化性組成物中に含むことに関わる。光開始剤の例示的な好ましい例としては、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル) ホスフィンオキシド、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、エチル 2 , 4 , 6 - トリメチルベンジルフェニルホスフィネート、4 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンゾエート及び N , N - ジメチルアミノエチルメタクリレートのような第三級アミン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0048 】

光開始剤の量は、その他の因子の中でも、選択された光開始剤 (複数可) 、硬化性組成物中に存在するエチレン性不飽和化合物の量及び種類、使用される放射線源及び放射条件に応じて適宜変更され得る。しかし、典型的には、光開始剤の量は、硬化性組成物の総重量に基づいて、0 . 05 ~ 5 重量 % 、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 % 、最も好ましくは 1 ~ 4 . 5 重量 % であることができる。

【 0049 】

本発明の特定の実施形態において、本明細書に記載される硬化性組成物は開始剤を含まず、電子線エネルギーで (少なくとも部分的に) 硬化可能である。他の実施形態において

、本明細書に記載される硬化性組成物は、加熱されるか又は促進剤の存在下で分解する少なくとも1種のフリーラジカル開始剤を含み、化学的に(すなわち、硬化性組成物を放射線に露光させなくても)硬化可能である。加熱されるか又は促進剤の存在下で分解する少なくとも1種のフリーラジカル開始剤は、例えば過酸化物又はアゾ化合物を含むことができる。この目的に適した過酸化物には、少なくとも1つのペルオキシ(-O-O-)部分を含む任意の化合物、特に任意の有機化合物、例えばジアルキル、ジアリール及びアリール/アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過炭酸塩、過エステル、過酸、アシルペルオキシド等が含まれる。少なくとも1種の促進剤は、例えば少なくとも1種の第三級アミン、及び/又はM含有塩(例えば鉄、コバルト、マンガン、バナジウム等の遷移M-含有のカルボン酸塩及びそれらの組合せ等)をベースとする1種以上の他の還元剤を含むことができる。促進剤(複数可)は、硬化性組成物を加熱又は焼成する必要なく硬化性組成物の硬化が達成されるように、活性フリーラジカル種を生成するために、室温又は周囲温度でフリーラジカル開始剤の分解を促進するように選択することができる。他の実施形態において、促進剤は存在せず、硬化性組成物は、フリーラジカル開始剤の分解を引き起こし、硬化性組成物中に存在する重合性化合物(複数可)の硬化を開始するフリーラジカル種を生成するのに有効な温度に加熱される。

10

【0050】

したがって、本発明の様々な実施形態において、本明細書に記載される硬化性組成物は、放射線硬化(UV放射又は電子線硬化)、電子線硬化、化学的硬化(加熱したとき又は促進剤の存在下で分解するフリーラジカル開始剤を用いる、例えば過酸化物硬化)、熱硬化又はそれらの組合せからなる群から選択される技術によって硬化可能である。

20

【0051】

本発明の一実施形態において、硬化性組成物を放射線硬化させることによって調製された硬化した組成物又は物品は、より完全な硬化を行うためにさらなる熱処理を受ける。例えば光硬化した組成物又は物品を、5分~12時間の間、40~120の温度で加熱することができる。

【0052】

<酸化防止剤>

硬化性組成物の早期ゲル化又は硬化、特に酸素又は他の酸化剤の存在下での硬化性組成物の早期ゲル化又は硬化から保護するために、1種以上の酸化防止剤(重合阻害剤とも呼ばれる)を硬化性組成物に含めてもよい。例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、キノン型酸化防止剤及びそれらの組合せを含む、当該技術分野で既知の酸化防止剤のいずれも利用することができる。

30

【0053】

適切なフェノール系酸化防止剤の例としては、ヘキサメチレンビス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-5-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)酪酸]グリコールエステル、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-sec-ブチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフターレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{(3-t

40

50

ert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } エチル]
 - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、トリエチレングリコー
 ルビス [(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネー
 ト] 及び n - オクタデシル - 3 - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - tert - ブチルフ
 ェニル) ブタン等のヒンダードフェノール型酸化防止剤が挙げられる。ブチル化ヒドロキ
 シトルエン (BHT) は好ましい酸化防止剤の例である。

【 0054 】

適切なリン系酸化防止剤の例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス [2 - tert - ブチル - 4 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニルチオ) - 5 - メチルフェニル] ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ (デシル) モノフェニルホスファイト、ジ (トリデシル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ (トリデシル) - 4 , 4 ' - n - ブチリデンビス (2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) - 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9 , 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル) - 2 - エチルヘキシルホスファイト、及び 4 - [3 - [(2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [d , f] [1 , 3 , 2] ジオキサホスフェピン) - 6 - イルオキシ] プロピル] - 2 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール等のホスファイト、ホスホナイトが挙げられる。

【 0055 】

ヒドロキノンのモノメチルエーテル (MEHQ) のようなキノン型酸化防止剤も使用できる。フェノチアジン (RTZ) 及びビタミン E は、本発明において有用な他の適切な酸化防止剤の例である。

【 0056 】

酸化防止剤 / 重合阻害剤の適切な例としては、ヒドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - tert - p - クレゾール、ピロガロール、p - tert - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N - ニトロソジフェニルアミン、N - フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1 , 2 - シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2 , 6 - ジ - tert - ブチル - p - メチルフェノール、5 - ニトロソ - 8 - ヒドロキシキノリン、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール、2 - ニトロソ - 1 - ナフトール、2 - ニトロソ - 5 - (N - エチル - N - スルホプロピルアミノ) フェノール、N - ニトロソ - N - (1 - ナフチル) ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、及びビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - tert - ブチル) フェニルメタンが挙げられるが、これらに限定されない

【 0057 】

典型的には、硬化性組成物の重量に基づき、1 種以上の酸化防止剤 (重合阻害剤) を、最大 4 重量 %、例えば 0 . 05 ~ 2 重量 % の総量で硬化性組成物中に含むことができる。

【 0058 】

< 光遮断剤 >

本発明の硬化性組成物は、特に硬化性組成物の光硬化を含む三次元印刷法において、硬

化性組成物を樹脂として使用する場合には、1種以上の光遮断剤をさらに含むことができる。光遮断剤（複数可）は、例えば非反応性顔料及び染料を含む、三次元印刷技術において既知である任意のそのような物質であることができる。光遮断剤は、例えば可視光遮断剤又はUV光遮断剤であることができる。適切な光遮断剤の例としては、二酸化チタン、カーボンブラック、及び有機紫外線吸収剤、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、ヒドロキシフェニルトリアジン、スーダンI、プロモチモールブルー、2,2'-(2,5-チオフェンジイル)ビス(5-tert-ブチルベンゾオキサゾール)（商標「Benetex OB Plus」で販売されている）及びベンゾトリアゾール紫外線吸収剤が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0059】

光遮断剤の量は、特定用途に所望され得るように又は適切であるように変化させてもよい。一般的に言えば、硬化性組成物が光遮断剤を含むならば、それは硬化性組成物の総重量に基づいて、0.001～10重量%の濃度で存在する。

【0060】

<硬化性組成物の他の成分>

有利には、本発明の硬化性組成物は、無溶媒、すなわちあらゆる非反応性揮発性物質（大気圧で150以下の沸点を有する物質）を含まないように配合することができる。

【0061】

しかし、本発明の特定の他の実施形態において、硬化性組成物は、1種以上の溶媒、特に非反応性有機溶媒であり得る1種以上の有機溶媒を含むことができる。様々な実施形態において、溶媒（複数可）は、比較的揮発性であってよく、例えば、大気圧で150以下の沸点を有する溶媒であってもよい。他の実施形態において、溶媒（複数可）は、大気圧で少なくとも40の沸点を有することができる。

20

【0062】

溶媒（複数可）は、硬化性組成物の1種以上の成分を可溶化し、及び/又は硬化性組成物の粘度又は他の流動学的特性を調整できるように選択してもよい。

【0063】

しかし、本発明の硬化性組成物は、あるいは、硬化性組成物の総重量に基づいて、非反応性溶媒を、例えば10%未満又は5%未満又は1%未満しか含まないか、又は0%でさえあるように、殆ど又は全く含まないように処方され得る。このような溶媒の少ない又は低溶媒組成物は、例えば低粘度反応性希釈剤（モノマー重合性（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリルアミド官能化化合物等）を含む、種々の成分を使用して配合することができ、これらは、溶媒が存在しなくても、硬化性組成物を十分に低粘度にするように選択され、その結果、硬化性組成物は、比較的薄く、均一な層を形成するように、基材表面に適切な塗布温度で容易に塗布することができる。

30

【0064】

適切な溶媒には、例えばケトン、エステル、炭酸塩、アルコール、キシレン、ベンゼン、トルエン、及びエチルベンゼン等の芳香族溶媒、アルカン、グリコールエーテル、エーテル、アミド、並びにそれらの組み合わせ等の有機溶媒が挙げられる。

40

【0065】

本発明の好ましい実施形態において、硬化性組成物は25で液体である。本発明の様々な実施形態において、本明細書に記載される硬化性組成物は、21mmスピンドル（スピンドル速度は、典型的には、粘度に応じて0.5～100rpmの間で変化する）を使用するブルックフィールド粘度計、モデルDV-IIを用いて25で測定して、5000cPs未満、又は4000cPs未満、又は3000cPs未満、又は2500cPs未満、又は2000cPs未満、又は1500cPs未満、又は1000cPs未満、又はさらに500cPs未満の粘度を有するように配合される。本発明の有利な実施形態において、硬化性組成物の粘度は、25で200～1000cPsである。

【0066】

50

本発明の硬化性組成物は、任意選択的に、前述の成分の代わりに、又はそれに加えて、1種以上の添加剤を含むことができる。このような添加剤には、指示薬、光安定剤、発泡阻害剤、流動又はレベリング剤、緩衝剤、染料、色素、顔料、分散剤（湿潤剤、界面活性剤）、スリップ添加剤、充填剤、連鎖移動剤、チキソトロピー剤、粘度調整剤、艶消剤、衝撃改質剤、ワックス、又はコーティング、シーラント、接着剤、成形、3D印刷若しくはインクアートで従来利用されている添加剤のいずれかを含む、他の様々な添加剤が挙げられる。

【0067】

本発明の硬化性組成物はまた、水及び（メタ）アクリル酸無水物を、ほとんど又は全く含有しないことを特徴とする。硬化性組成物は、例えば10,000ppm未満、9000ppm未満、8000ppm未満、7000ppm未満、6000ppm未満、5000ppm未満、4000ppm未満、3000ppm未満、2000ppm未満、1000ppm未満、500ppm未満、100ppm未満、又はさらには（最も好ましくは）0ppmの（メタクリル酸）無水物しか含まないことができる。硬化性組成物は、例えば10,000ppm未満、9000ppm未満、8000ppm未満、7000ppm未満、6000ppm未満、5000ppm未満、4000ppm未満、3000ppm未満、2000ppm未満、1000ppm未満、500ppm未満、100ppm未満又はさらに0ppmの水しか含まないことができる。

【0068】

<硬化性組成物の用途>

本明細書に記載される硬化性組成物は、フリーラジカル重合又は他の種類の重合（例えばカチオン重合）によって硬化させるべき組成物であることができる。特定の実施形態において、硬化性組成物は、光硬化される（すなわち、化学線、例えば可視光又はUV光のような光への露光によって硬化される）。硬化性組成物の最終使用用途には、インク、コーティング（農業用コーティング及び仮保護コーティングを含む）、接着剤、3D印刷樹脂、成形樹脂、シーラント、複合材、帯電防止層、電子用途、リサイクル可能材料、刺激を検出し、これに应答することができるスマート材料、及び生体医学材料が含まれるが、これらに限定されない。

【0069】

本明細書に記載される硬化性組成物から調製された硬化した組成物を、例えば三次元物品（ここで、三次元物品は、硬化した組成物から本質的になるか、又はそれからなることができる）、被覆物品（ここで、基材は、硬化した組成物によって完全に包まれているカプセル化された物品を含む、硬化した組成物の1つ以上の層で被覆される）、積層又は接着された物品（ここで、物品の第1の要素は、硬化した組成物によって、積層されるか、又は第2の要素に接着される）、複合物品又は印刷物（ここで、紙、プラスチック又はM含有基材のような基材に、硬化した組成物を使用して、グラフィック等が刻み込まれる）に使用することができる。

【0070】

本発明に従った硬化性組成物の硬化は、フリーラジカル重合及び/又はカチオン重合等の任意の適切な方法によって実施することができる。フリーラジカル開始剤（例えば光開始剤、過酸化剤開始剤）のような1種以上の開始剤が、硬化性組成物中に存在してもよい。硬化前に、硬化性組成物は、例えば、噴霧、ナイフコーティング、ロールコーティング、流延、ドラムコーティング、浸漬等及びそれらの組合せによって、任意の既知の従来の方法で基材表面に塗布され得る。転写法を用いた間接塗布も用いることができる。基材は、それぞれ、高表面エネルギー基材又は低表面エネルギー基材、例えばそれぞれ金属基材又はプラスチック基材のような、商業的に適切な任意の基材であることができる。基材は、金属、紙、厚紙、ガラス、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）及びそれらのブレンドのような熱可塑性物質、複合材料、木材、皮革並びにそれらの組み合わせを含むことができる。接着剤として使用される場合、硬化性組成物は2つの基材の間に配置され、次いで硬化され得、硬化した組成物は、それに

10

20

30

40

50

よって基材を互いに結合して、接着物品を提供する。

【0071】

硬化は、硬化性組成物を加熱することによって、及び/又は硬化性組成物を放射線源、例えば可視光又は紫外線、赤外線、及び/又は電子線放射のような化学線に露光することによって、硬化性組成物にエネルギーを供給することで、加速又は促進され得る。したがって、硬化した組成物は、硬化によって形成された硬化性組成物の反応生成物とみなすことができる。

【0072】

本発明に従った硬化性組成物の複数の層を基材表面に塗布することができ、複数の層は（例えば単一の放射線量への露光によって）同時に硬化してもよいし、又は硬化性組成物の追加の層の塗布前に各層が連続的に硬化されてもよい。

10

【0073】

本明細書に記載される硬化性組成物は、三次元印刷用途における樹脂としての使用に特に適している。三次元（3D）印刷（付加製造とも呼ばれる）は、構成材料の付着によって3Dデジタルモデルが製造される方法である。3D印刷物体は、3D物体の断面に対応する二次元（2D）層又はスライス連続構築を通して、物体のコンピュータ支援設計（CAD）データを利用することによって作成される。ステレオリソグラフィ（SL）は、放射線に選択的に露光することにより液体樹脂を硬化させ、各2D層を形成する、付加製造の一種である。放射線は電磁波又は電子線の形態であることができる。最も一般に適用されるエネルギー源は、紫外線、可視光線又は赤外線放射である。

20

【0074】

本明細書に記載される本発明の硬化性組成物は、3D印刷用樹脂配合物、すなわち、3D印刷技術を用いて三次元物品の製造に使用するために意図された組成物として使用することができる。このような三次元物品は、独立/自立的であり得、硬化された本発明に従った組成物から本質的になるか、又はそれからなることができる。また、三次元物品は、前述のような硬化した組成物から本質的になるか、又はそれからなる少なくとも1つの要素、並びにこのような硬化した組成物以外の1種以上の材料（例えば金属成分、熱可塑性成分、又は本発明に従った硬化性組成物以外の硬化性組成物を硬化することによって得られる硬化した組成物）から構成された少なくとも1つの追加の要素を含む複合体であってもよい。本発明の硬化性組成物は、デジタルライトプリンティング（DLP）において特に有用であるが、他の種類の三次元（3D）印刷方法（例えばSLA、インクジェット）もまた、発明の硬化性組成物を用いて実施され得る。3D印刷方法は、例えば層ごと又は連続印刷方法であってもよい。

30

【0075】

本発明に従った硬化性組成物を用いて三次元物品を作成する方法は、以下のステップ、すなわち、

- a) 本発明に従った硬化性組成物の第1の層を表面上に被覆するステップ、
- b) 第1の層を少なくとも部分的に硬化させて、硬化した第1の層を与えるステップ、
- c) 該硬化性組成物の第2の層を硬化した第1の層上に被覆するステップ、
- d) 第2の層を少なくとも部分的に硬化させて、硬化した第1の層に接着した、硬化した第2の層を与えるステップ、及び
- e) ステップc)及びd)を所望の回数繰り返して、三次元物品を構築するステップを含むことができる。

40

【0076】

硬化ステップは、場合によっては、硬化性組成物中に存在する成分に応じた任意の適切な手段によって実施され得るが、本発明の特定の実施形態において、硬化は、硬化されるべき層を有効量の放射線（例えば、電子線放射、UV放射、可視光等）に露光することによって達成される。熱硬化を起こすために、形成された三次元物品を加熱してもよい。

【0077】

したがって、様々な実施形態において、本発明は、以下のステップ、すなわち、

50

a) 液体形態の本発明に従った硬化性組成物の第1の層を表面上に被覆するステップ、
b) 第1の層を化学線に画像状に露光して、第1の露光された画像形成された断面を形成するステップであって、放射線が、露光された領域中の層の少なくとも部分的な硬化（例えば硬化性組成物中に最初に存在する重合性エチレン性不飽和官能基の転化率%によって測定して、少なくとも50%の硬化）を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、

c) 該硬化性組成物の追加の層を、先に露光した画像形成された断面上に被覆するステップ、

d) 追加の層を化学線に画像状に露光して、追加の画像形成された断面を形成するステップであって、放射線が、露光領域における追加の層の少なくとも部分的な硬化（例えば硬化性組成物中に最初に存在する重合性エチレン性不飽和官能基の転化率%によって測定して、少なくとも50%の硬化）を引き起こし、かつ先に露光された画像形成された断面への追加の層の接着性を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、

e) ステップc)及びd)を所望の回数繰り返して、三次元物品を構築するステップを含む方法を提供する。

【0078】

したがって、本発明の硬化性組成物は、三次元物体の構築を段階的又は層ごとに実施する方法を含む、様々な種類の三次元製造技術又は印刷技術の実践において有用である。このような方法では、層形成は、可視、UV又は他の化学線照射等の放射線への露光の作用下で、硬化性組成物の凝固（硬化）によって行うことができる。例えば成長している物体の上面、あるいは成長している物体の底面に新しい層を形成することができる。本発明の硬化性組成物はまた、方法が連続的に実施される付加製造による三次元物体の製造方法において有利に使用され得る。例えば物体は液体界面から製造され得る。この種の適切な方法は、「連続的液体界面（又は相間）製品（又は印刷）」（「CLIP」）方法として当該技術分野で呼ばれることがある。このような方法は、例えばWO2014/126830号、WO2014/126834号、WO2014/126837号、及びTumblestonら、「Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects」、Science 347巻、6228号、1349～1352頁（2015年3月20日）に記載されており、その全開示は、全てのために参照によりその全体が本明細書に援用される。

【0079】

ステレオリソグラフィーが酸素透過性ビルド窓の上で行われる場合、硬化した物品が製造されるにつれて、窓と硬化した組成物の表面との間の硬化性組成物の薄い未硬化層である酸素含有「デッドゾーン」を製造することにより、CLIP手順において、本発明に従った硬化性組成物を用いる物品の製造を可能にすることができる。このような方法では、硬化（重合）が分子状酸素の存在によって阻害される硬化性組成物が使用され、このような阻害は、例えばフリーラジカル機構によって硬化することができる硬化性組成物において典型的に観察される。所望のデッドゾーンの厚さは、光子束及び硬化性組成物の光学特性及び硬化特性等様々な制御パラメータを選択することで維持できる。CLIP方法は、液体形態で維持された硬化性組成物の浴の下で、酸素透過性で化学放射線（例えばUV-）を通過させる窓を通して、化学線（例えばUV）画像（例えばデジタル光処理画像形成ユニットによって生成され得る）の連続シーケンスを投影することによって進行する。前進する（成長する）物品の下の液体界面は、窓の上に作られたデッドゾーンによって維持される。硬化物品は、硬化性組成物浴からデッドゾーンの上方に連続的に引き出され、それは、硬化され、成長する物品に組み込まれる硬化性組成物の量を補うために、追加量の硬化性組成物を浴中に供給することによって補充され得る。

【0080】

例えば本明細書に記載される硬化性組成物を用いた三次元物品の印刷は、少なくとも以下のステップ、すなわち、

a) 担体及びビルド表面を有する光学的に透明な部材を与えるステップであって、担

10

20

30

40

50

体及びビルド表面がその間にビルド領域を画定するステップ、

b) 硬化性組成物をビルド領域に充填するステップ、

c) 連続的に又は間欠的にビルド領域に化学線を照射して、硬化性組成物から硬化した組成物を形成するステップ、及び

d) 連続的に又は間欠的にビルド表面から離れて担体を進ませて、硬化した組成物から三次元物品を形成することステップ

を含む方法によって実施され得る。

【0081】

また、本発明は、(a) 担体及びビルドプレートを提供するステップであって、ビルドプレートは半透過性部材を含み、半透過性部材はビルド表面及びビルド表面から離れた供給表面を含み、ビルド表面及び担体はその間にビルド領域を画定し、供給表面は重合阻害剤と流体接触するステップ、その後(併行して及び/又は順次に)、(b) 本発明に従った硬化性組成物でビルド領域を充填するステップであって、硬化性組成物はビルドセグメントと接触するステップ、(c) ビルド領域を、ビルドプレートを介して照射し、ビルド領域に固体の重合領域を形成するステップであって、液体フィルム放出層は固体の重合領域とビルド表面との間に形成された硬化性組成物から構成され、液体フィルムの重合は重合阻害剤によって阻害されるステップ、及び(d) 重合領域が付着した担体を進めて、静止したビルドプレート上のビルド表面から離し、重合領域とトップゾーンの間以後続のビルド領域を作製するステップを含む三次元物品を形成する方法も提供する。一般に、この方法は、(e) ステップ(b) ~ (d) を続け、及び/又は繰り返し、互いに接着した重合領域の連続又は繰り返しの堆積が三次元物品を形成するまで、先の重合領域に接着した後続の重合領域を生じさせることを含む。

【0082】

一旦、本発明に従った硬化性組成物を用いて物品が形成されると、そのような表面に存在することがあり、そのような表面を粘着性にするか、さもなければ取り扱い又はさらなる処理を困難にする可能性がある、未硬化又は部分的に硬化した(固まっていない)硬化性組成物又はその成分を除去する目的で、物品の表面を洗浄するか、さもなければ物品の表面を適切な溶媒と接触させることが有利である場合がある。このような溶媒又は溶媒の混合物は、物品の膨潤又は断片化をもたらさず、しかし物品の表面を効果的に洗浄する溶媒であるように選択されるべきである。一般的に言えば、この目的に適切な溶媒には、21以下の誘電率を有する非プロトン性有機溶媒が含まれる。メチルエチルケトン及びジメチルカーボネートは適切な溶媒の例である。好ましくは、使用する溶媒又は溶媒の混合物は、ほとんど又は全く水を含まない(例えば1000ppm未満の水)。物品が、物品の表面に存在する未硬化又は部分的に硬化した物質の少なくとも一部を溶解(複数可)に溶解するのに有効な期間(ここでは、そのような接触は、攪拌の有無にかかわらず行われる)溶媒と接触したならば、接触を中止し、溶媒(複数可)の乾燥又は蒸発によって物品の表面に残った残留溶媒を全て除去することができる。

【0083】

本明細書に記載される硬化性組成物は、コーティング(カプセル化コーティングを含む)又は一時的な機能(例えば、インベストメント鑄造方法における鑄型としての役割を果たす)の後に、水、他の水溶液又は他のプロトン性液体媒体による単純な洗浄、より特に、水の噴射によって容易に除去できる物体等の、一時的な使用を意図した材料が必要とされる用途において特に有用である。硬化性組成物の特別な利点は、硬化した組成物が危険な溶媒又は腐食性製品の使用なしに容易に断片化され得ることである。

【0084】

例えば本発明の硬化性組成物は、物品の形状が三次元印刷によって構築されるにつれて、物品の形状を前進的に支持する一時的な機能を果たす犠牲支持材料として、三次元印刷用途に使用することができる。硬化性組成物の硬化によって提供されるこのような支持材料は、支持体を提供する以外の1つ以上の他の目的、例えば空隙を充填する目的に役立てることができる。三次元印刷方法の間に、第1の材料を堆積させて所望の物品を製造し、

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物を堆積させて、構築中の物品の特定の領域又は部分の支持を提供し、かつ第1の材料に後続する層の適切な垂直配置を保証し、硬化性組成物は硬化される。三次元印刷の終了時に、本発明の硬化性組成物から形成された犠牲材料（支持体）を除去するか、さもなければプロトン性液体媒体を用いて物品から分離することができる（3D印刷物はプロトン性液体媒体による断片化に抵抗する材料で構成される）。

【0085】

したがって、本発明の一態様は、物品を製造する方法を提供し、この方法は、三次元印刷を用いて三次元印刷片を作成し、該三次元印刷片は、該物品の本体及び支持構造を含み、該支持構造は、硬化された形態の、本明細書に記載される硬化性組成物から構成され、該支持構造とプロトン性液体媒体とを接触させることによって、該構成要素の該本体を該支持構造から分離することを含む。

10

【0086】

プロトン性液体媒体で断片化可能な支持材料として、本明細書に記載される硬化性組成物は、当該技術分野で知られている他の材料よりも高いパターン解像度、より高度な複雑さ、及びより良好な仕上がりを可能にする。本発明の支持体材料を水等のプロトン液体媒体と接触させると、比較的穏やかな条件下（例えば室温付近の水流で噴射する）でも、支持体材料を迅速かつ効果的に除去することができる。それによって得られた3D印刷物品は、支持材料の除去後に、残留の硬化した組成物を本質的に又は全く含まず、それによって、高品質に仕上がった3D印刷物品を提供することができる。

【0087】

本明細書に記載される硬化性組成物を用いた3D印刷により得られた三次元物品は、特に鑄造物品、特に鑄造金属物品を製造するためのインベストメント鑄造作業における、使い捨て（犠牲）パターンとしての使用に非常に適している。インベストメント鑄造は、その中で部品を鑄造できる鑄型を製造するために使用される使い捨てパターン（標本又はモデル）を使用する工業的方法である。従来は、機械加工によって製造されたパターンダイにワックス又はプラスチックを注入することによって、パターンが作られる。使用される三次元標本に相当するパターンダイに生成されたパターンは、溶融され、又は部品が後から鑄造される鑄型から焼け出される。パターンは要求される完成部品の形状を保有しているため、後に鑄造される部品は要求される形状を有している。この鑄型は、典型的にはセラミックスラリー又は他の耐火材料のいくつかの被膜でパターンを覆い、各被覆ステップの間に乾燥ステップを伴う周知の方法によって、パターンの周囲に構築される。次にセラミックに包まれたパターンを炉又はオートクレーブに入れ、ワックス又はプラスチックのパターンを溶かすか、得られた鑄型から焼き出す。しかし、従来のインベストメント鑄造は、典型的には高温で長い（8～12時間）焼き出し時間を必要とするパターンダイ材料を利用する。

20

【0088】

パターンを除去すると、最終部品に対応する形状及び寸法の空洞が鑄型内に残る。次いで、溶融金属のような溶融材料が鑄型に導入され、冷却によって凝固する。凝固後、セラミック鑄型を破壊し、完成部品を取り出す。

30

【0089】

三次元的方法で、式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物を印刷して作られた物品は、そのようなインベストメント鑄造方法において従来のワックス又はプラスチックパターンに取って変わることができる。

40



本明細書の他の箇所でもより特に記載されたように、 A^+ は、カチオン性官能と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である。硬化性組成物の硬化から生じる硬化性組成物から構成されるこのような物品は、水、アルコール又は水性アルコール等のプロトン性液体媒体と接触させた場合に容易に断片化されるという利点を有する。したがって、従来のインベス

50

トメントパターンの使用に典型的に関連する長い焼き出し時間は、本発明を用いて回避することができる。

【0090】

特定の実施形態において、本発明に従った硬化性組成物は、水又は塩水又は別の水溶液による単純な洗浄、より特に水の噴射により、任意選択的に硬化性組成物から生じる硬化した生成物のガラス転移温度よりも高い適切な温度で、一時的な機能の後に容易に除去することができる、コーティング又は物体のような、一時的な機能又は一時的な使用を有する材料を提供することが望まれる用途に使用される。これらの機能性コーティング、物品又は部分の特定の所望の利点は、健康及び環境に影響を及ぼし得る危険な溶媒又は腐食性製品を使用することがなく、一般に操作者の健康及び環境に優しいことである。実用的な

10

【0091】

より特に、本発明は、本発明に従った硬化性組成物を硬化させることにより製造され、かつ、水で断片化可能であり（例えば、水溶性）、そのため水又は上記のようなプロトン性液体媒体中で完全に除去できる製品に関する。特に、この種類の製品は、3D印刷技術を用いて、特に、硬化性組成物（レジンとも呼ばれる）の投影、及び放射線、特にUV放射線による層ごとの又は連続的な硬化を含む3Dインクジェット/ポリジェット技術に従って、構築される部品の支持材料（犠牲材料とも呼ばれる）として作用することができる。続いて、水又は他のプロトン性液体媒体の浴に単に通すことによって、前記支持体又は犠牲材料を除去し、浴の組成及び温度は該技術及び使用される硬化性組成に合わせて調整される。特定の場合には、攪拌又は浸漬時間及び/又はこの除去を可能にする又は促進する添加剤の存在を必要とすることがある。

20

【0092】

三次元印刷の終了時には、こうして製造された3D物体の表面に跡を残さず、犠牲（支持）材料は水又は水溶液に溶解しなければならないか、水又は水溶液中で速やかに水による断片化によって除去されなければならない。攪拌又は他の揺動伴って水又は他の水性又はプロトン性液体媒体中に置かれた後、材料が「水分散性」又は「水溶性」画分（標準濾紙を通した濾過後に通過して水相に至る）の形態、及び/又は均質な粒径が10mmを超えない残留固体画分（濾過後）の形態で崩壊する場合、犠牲にされるべき仮使用材料は本発明によれば水による断片化が可能である。

30

【0093】

本発明の例示的な、非限定的な態様は、以下のように要約され得る。

【0094】

態様1：式(I)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物を用いて三次元物品を印刷することを含む三次元物品を作成する方法であって、



（式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である）

40

前記硬化性組成物が、10,000ppm未満の（メタ）アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の前記硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える方法。

【0095】

態様2：硬化した場合の前記硬化性組成物が、デュロメーター00スケール上で20を超える、又は、A及びDスケール上で0を超える硬度を有する硬化した組成物を与える、態様1の方法。

50

【 0 0 9 6 】

態様 3：硬化した場合の前記硬化性組成物が、少なくとも 35 のガラス転移温度を有する硬化した組成物を与える、態様 1 又は 2 の方法。

【 0 0 9 7 】

態様 4：前記アニオン種が、アニオン性官能基を含む（メタ）アクリルアミドである、態様 1～3 のいずれかの方法。

【 0 0 9 8 】

態様 5：前記カチオン種がプロトン化（メタ）アクリルアミドである、態様 1～4 のいずれかの方法。

【 0 0 9 9 】

態様 6：前記アニオン性官能基が、スルホン酸官能基、スルフィン酸官能基、ホスホン酸官能基、及びカルボン酸官能基からなる群から選択される、態様 1～5 のいずれかの方法。

10

【 0 1 0 0 】

態様 7：前記カチオン性官能基が、アンモニウム官能基及び N - プロトン化アミド官能基からなる群から選択される、態様 1～6 のいずれかの方法。

【 0 1 0 1 】

態様 8：前記アニオン種が、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート、2 - メチルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート、2 - アクリルアミドブタンスルホネート、2 - アクリルアミド - 2, 4, 4 - トリメチルペンタンスルホン酸、ビニルスルホネート、アリルスルホネート、アクリレート、メタクリレート、クロトネート、イタコネート、マレエート、フマレート、イタコネート、ビニルホスホネート、アリルホスホネート、N - （メタ）アクリルアミドアルキルホスホネート、及び（メタ）アクリロイルオキシアルキルホスホネートからなる群から選択される、態様 1～3 又は 5～7 のいずれかの方法。

20

【 0 1 0 2 】

態様 9：前記カチオン種が、プロトン化（メタ）アクリルアミド、プロトン化 N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、プロトン化 N - 置換 - （N' - ジアルキルアミノアルキル）（メタ）アクリルアミド、プロトン化アミノアルキル（メタ）アクリレート、プロトン化ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、プロトン化ジアセトン（メタ）アクリルアミド及びプロトン化 tert - ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートからなる群から選択される、態様 1～4 又は 6～8 のいずれかの方法。

30

【 0 1 0 3 】

態様 10：前記アニオン種が 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネートであり、前記カチオン種がプロトン化 N, N - ジメチルアクリルアミドである、態様 1～9 のいずれかの方法。

【 0 1 0 4 】

態様 11：前記硬化性組成物が、水溶性熱可塑性物質である少なくとも 1 種の担体ポリマーをさらに含む、態様 1～10 のいずれかの方法。

【 0 1 0 5 】

態様 12：前記硬化性組成物が、光開始剤、酸化防止剤、及び光遮断剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含む、態様 1～11 のいずれかの方法。

40

【 0 1 0 6 】

態様 13：前記硬化性組成物が、2 つ以上の重合性のエチレン性不飽和官能基を含み、かつ前記硬化した組成物中に共有結合架橋を形成することができる任意の化合物を合計で 5000 ppm を超えて含まない、様式 1～12 のいずれかの方法。

【 0 1 0 7 】

態様 14：前記硬化性組成物が、式（I）に対応する重合性イオン種ではない少なくとも 1 種の重合性モノ - エチレン性不飽和モノマーをさらに含む、態様 1～13 のいずれかの方法。

50

【 0 1 0 8 】

態様 15：前記硬化性組成物のフリーラジカル重合を開始することによって前記硬化性組成物を硬化させることを含む、態様 1～14 のいずれかの方法。

【 0 1 0 9 】

態様 16：前記硬化性組成物を光硬化させることを含む、態様 1～15 のいずれかの方法。

【 0 1 1 0 】

態様 17：前記三次元物品の印刷が、層ごとに又は連続的に行われる、態様 1～16 のいずれかの方法。

【 0 1 1 1 】

態様 18：前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、
 a) 前記硬化性組成物の第 1 の層を表面上に被覆するステップ、
 b) 前記第 1 の層を少なくとも部分的に硬化させて、硬化した第 1 の層を与えるステップ、
 c) 前記硬化性組成物の第 2 の層を前記硬化した第 1 の層上に被覆するステップ、
 d) 前記第 2 の層を少なくとも部分的に硬化させて、前記硬化した第 1 の層に接着した、硬化した第 2 の層を与えるステップ、及び
 e) ステップ c) 及び d) を所望の回数繰り返して、前記三次元物品を構築するステップ
 を含む、態様 1～17 のいずれかの方法。

10

【 0 1 1 2 】

態様 19：前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、
 a) 液体形態の前記硬化性組成物の第 1 の層を表面上に被覆するステップ、
 b) 前記第 1 の層を化学線に画像状に露光して、第 1 の露光された画像形成された断面を形成するステップであって、前記放射線が、露光領域（複数可）における前記第 1 の層の少なくとも部分的な硬化を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、
 c) 液体形態の前記硬化性組成物の追加の層を前記の先に露光された画像形成された断面に被覆するステップ、
 d) 前記追加の層を化学線に画像状に露光して、追加の画像形成された断面を形成するステップであって、前記放射線が、露光領域（複数可）における前記追加の層の少なくとも部分的な硬化を引き起こし、かつ前記の先に露光された画像形成された断面への前記追加の層の接着を引き起こすのに十分な強度及び持続時間を有するステップ、
 e) ステップ c) 及び d) を所望の回数繰り返して、前記三次元物品を構築するステップ
 を含む、態様 1～18 のいずれかの方法。

20

30

【 0 1 1 3 】

態様 20：前記三次元物品の印刷が、少なくとも以下のステップ、すなわち、
 a) 担体及びビルド表面を有する光学的に透明な部材を与えるステップであって、z 軸担体及びビルド表面がその間にビルド領域を画定するステップ、
 b) 前記硬化性組成物を前記ビルド領域に充填するステップ、
 c) 連続的に又は間欠的に前記ビルド領域に化学線を照射して、前記硬化性組成物から硬化した組成物を形成するステップ、及び
 d) 連続的に又は間欠的にビルド表面から離れて担体を進ませて、前記硬化した組成物から前記三次元物品を形成するステップ
 を含む、態様 1～17 のいずれかの方法。

40

【 0 1 1 4 】

態様 21：態様 1～20 のいずれかの方法で得られた三次元物品。

【 0 1 1 5 】

態様 22：耐火材料で三次元物品を包囲し、耐火材料で包囲された前記三次元物品をプロトン性液体媒体で断片化し、断片化した前記三次元物品を耐火材料から除去して、前記

50

耐火材料に空洞を与えることを含み、前記三次元物品が、式(Ⅰ)に対応する少なくとも一種の重合性イオン種を含む硬化性組成物を三次元印刷し、硬化させることにより得られる、 casting用パターンを形成する方法であって、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である)

前記硬化した場合の硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、
方法。

10

【0116】

態様23：三次元物品を作製する方法であって、

a) 第1の材料と、該第1の材料の支持材料として、式(Ⅰ)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含む硬化性組成物と用いて前駆体物品を前記三次元物品に印刷するステップであって、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である)

20

前記硬化した場合の硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与え、前記第1の材料から構成される少なくとも1つの領域と硬化した形態の前記硬化性組成物から構成される少なくとも1つの領域とから構成される前駆体物品を得るステップ、及び

b) 硬化した形態の前記硬化性組成物から構成される少なくとも1つの領域を断片化するのに有効な条件下で前記前駆体物品をプロトン性液体媒体と接触させるステップを含む方法。

【0117】

態様24： casting用パターンを作る際に使用する硬化性組成物であって、該硬化性組成物が式(Ⅰ)に対応する少なくとも1種の重合性イオン種を含み、

30



(A^+ は、カチオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第1の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第2の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である)

前記硬化性組成物が、10,000ppm未満の(メタ)アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の前記硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える
硬化性組成物。

40

【0118】

態様25：前記カチオン種のための少なくとも1種の前駆体及び前記アニオン種のための少なくとも1種の前駆体を組み合わせることを含み、組み合わせると際に前記前駆体が互いに相互作用を受けて、重合性イオン種を生じる、態様24の硬化性組成物を製造する方法。

【0119】

態様26：前記カチオン種のための前記少なくとも1種の前駆体が、エチレン性不飽和窒素含有化合物を含み、前記アニオン種のための前記少なくとも1種の前駆体が、エチレン性不飽和酸官能性モノマーを含む、態様25の方法。

【0120】

50

態様 27：鋳造用のパターンを作る際の硬化性組成物の使用であって、前記硬化性組成物が、式 (I) に対応する少なくとも 1 種の重合可能なイオン種を含み、



(式中、 A^+ は、カチオン性官能基と第 1 の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むカチオン種であり、 B^- は、アニオン性官能基と第 1 の重合性のエチレン性不飽和官能基と同一の又は異なる第 2 の重合性のエチレン性不飽和官能基と含むアニオン種である)

前記硬化性組成物が、10,000ppm 未満の(メタ)アクリル酸無水物及び水の各々を含み、硬化した場合の硬化性組成物が、プロトン性液体媒体の非存在下で熱可塑性であり、プロトン性液体媒体中で断片化可能であり、ポリマーマトリックス中への前記イオン種の組み込みの結果としてイオン性架橋を含む硬化した組成物を与える、

10

【0121】

この明細書の中で、実施形態は、明確で簡潔な明細書を書くことを可能にする方法で記載されているが、本発明から逸脱することなく、実施形態を様々に組み合わせたり、分離したりすることができることが意図され、認識されるであろう。例えば本明細書に記載される全ての好ましい特徴は、本明細書に記載される本発明の全ての態様に適用可能であることが認識されるであろう。

【0122】

いくつかの実施形態において、本明細書の発明は、硬化性組成物、硬化性組成物を用いる方法、又は硬化性組成物を用いて製造される物品の、基礎的及び新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない、任意の要素又は方法ステップを除外するものとして解釈することができる。さらに、いくつかの実施形態において、本発明は、本明細書に明記されていない任意の要素又は方法ステップを除外するものと解釈することができる。

20

【0123】

本発明は、具体的な実施形態を参照して本明細書に示され、説明されているが、本発明は、示された詳細に限定されることを意図するものではない。むしろ、特許請求の範囲の均等物の領域及び範囲内の詳細において、また本発明から逸脱することなく、様々な修正を加えることができる。

【実施例】

【0124】

[実施例 1]

120mL の琥珀色のジャーに、以下の成分、すなわち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(30g)、N,N-ジメチルアクリルアミド(40g)、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド(20g)、ポリビニルピロリドン(10g、数平均分子量50,000ダルトン)及びIrgacure(R) 4265酸化防止剤(2g)を組み合わせた。ジャーに蓋をし、60で1時間又は全ての固体が溶解するまでミキシングローラー上に置く。本発明に従った得られた硬化性組成物を室温まで冷却する。該硬化性組成物は、少なくとも1種の重合性イオン種を含み、三次元印刷方法で使用して印刷物を提供することができる。

30

【0125】

[実施例 2]

以下の成分、すなわち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(30g)、N,N-ジメチルアクリルアミド(40g)、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド(20g)及びIrgacure(R) 4265酸化防止剤(2g)を用いて、実施例1を繰り返す。

40

【0126】

[実施例 3]

以下の成分、すなわち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(30g)、N,N-ジメチルアクリルアミド(40g)、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド(20g)、N-t-ブチルアクリルアミド(10g)及びIrg

50

acure (R) 4265 酸化防止剤 (2 g) を用いて、実施例 1 を繰り返す。

【0127】

[実施例 4]

以下の成分、すなわち、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (30 g)、N, N - ジメチルアクリルアミド (40 g)、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド (20 g)、ジアセトンアクリルアミド (10 g) 及び I r g a c u r e (R) 4 2 6 5 酸化防止剤 (2 g) を用いて、実施例 1 を繰り返す。

【0128】

[実施例 5]

以下の成分、すなわち、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (30 g)、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド (70 g) 及び I r g a c u r e (R) 4 2 6 5 酸化防止剤 (2 g) を用いて、実施例 1 を繰り返す。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2016/121587(WO,A1)
国際公開第2017/087614(WO,A1)
国際公開第2017/122211(WO,A1)
特表2018-536731(JP,A)
特表2019-503422(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29C 64/10, 64/129, 64/20, 64/30, 64/40
B33Y 10/00, 30/00, 40/00, 50/00, 70/00,
80/00
C08F 220/56