

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117203 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/50 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
A61K 6/15 (2020.01) B33Y 80/00 (2015.01)
A61K 6/887 (2020.01) C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042813

(22) 国際出願日: 2023年11月29日(29.11.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-190496 2022年11月29日(29.11.2022) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林孝暁(HAYASHI, Takaaki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 酒巻 俊一(SAKAMAKI, Toshikazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 卓(ENDO, Suguru); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, THREE-DIMENSIONAL SHAPED ARTICLE, DENTAL PRODUCT, AND SPLINT

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、立体造形物、歯科用製品及びスプリント

(57) Abstract: Provided are: a photocurable composition comprising a photopolymerizable component and a photopolymerization initiator, wherein, when a cured layer A1 having a thickness of 50 μm is formed by irradiating the photocurable composition with visible light having a wavelength of 385 nm at an irradiation dose of 11 mJ/cm^2 , a rectangular plate-like shaped article A1 having a length of 40 mm, a width of 10 mm, and a thickness of 1 mm is formed by laminating the cured layer A1 in the thickness direction, and a rectangular plate-like test piece A1 having a length of 40 mm, a width of 10 mm, and a thickness of 1 mm is produced by irradiating the shaped article A1 with ultraviolet rays having a wavelength of 365 nm at an irradiation dose of 10 J/cm^2 , the storage elastic modulus at 37 °C of the test piece A1 is 100-1,500 MPa; a three-dimensional shaped article comprising a cured product of the photocurable composition; a dental product comprising the three-dimensional shaped article; and a splint comprising the three-dimensional shaped article.

(57) 要約: 光重合性成分と、光重合開始剤とを含有する光硬化性組成物であって、光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11 mJ/cm^2 にて照射して厚さ50 μm の硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量10 J/cm^2 照射することにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、試験片A1の37℃での貯蔵弾性率が100MPa以上1500MPa以下である光硬化性組成物、光硬化性組成物の硬化物を含む立体造形物、立体造形物を含む歯科用製品、及び立体造形物を含むスプリント。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

光硬化性組成物、立体造形物、歯科用製品及びスプリント

技術分野

[0001] 本開示は、光硬化性組成物、立体造形物、歯科用製品及びスプリントに関する。

背景技術

[0002] 近年、歯科用補綴物、口腔内で使用される器具などの歯科用製品に関する検討がなされている。例えば、これら歯科用製品の造形の効率の観点で、3Dプリンターを用いた光造形により歯科用製品等の立体造形物を製造する方法が知られている（例えば、特許第4160311号公報）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 歯科用製品（例えば、歯科用スプリント）は、主に口腔内に装着されて用いられ、歯軋り等により繰り返し噛み込まれることで、摩耗する。

他方、口腔内に装着する際などに歯に強い負荷がかかり、装着者が痛みを感じてしまう場合があり、装着者の負担が大きい場合がある。

[0004] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、歯軋り等に対して摩耗しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される立体造形物を製造できる光硬化性組成物、並びに、そのような立体造形物、歯科用製品及びスプリントを提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決する手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 光重合性成分と、光重合開始剤とを含有する光硬化性組成物であって、前記光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの

矩形板形状の造形物 A 1 を形成し、前記造形物 A 1 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 照射することにより、長さ 40 mm、幅 10 mm、厚さ 1 mm の矩形板形状の試験片 A 1 を作製した場合に、前記試験片 A 1 の 37℃での貯蔵弾性率が 100 MPa 以上 1500 MPa 以下である光硬化性組成物。

<2> 前記光硬化性組成物に対し波長 385 nm の可視光を照射量 $11 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚さ 50 μm の硬化層 A 2 を形成し、前記硬化層 A 2 を厚さ方向に積層させることにより、長さ 50 mm、幅 40 mm、厚さ 4.5 mm の矩形板形状の造形物 A 2 を形成し、前記造形物 A 2 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 照射した後に、50 mm $\times$ 40 mm の面を両面研磨することにより、長さ 50 mm、幅 40 mm、厚さ 4.0 mm の矩形板形状の試験片 A 2 を作製した場合に、前記試験片 A 2 の ΔE^*_{ab} が 10.0 以下である<1>に記載の光硬化性組成物。

<3> 前記光重合性成分は、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が1000以上である（メタ）アクリルモノマー（A）と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が170以上1000未満である（メタ）アクリルモノマー（B）と、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を含む（メタ）アクリルモノマー（C）と、を含む<1>又は<2>に記載の光硬化性組成物。

<4> 前記（メタ）アクリルモノマー（A）がウレタン結合を更に含む<3>に記載の光硬化性組成物。

<5> 前記（メタ）アクリルモノマー（C）の分子量が140～500である<3>又は<4>に記載の光硬化性組成物。

<6> 前記（メタ）アクリルモノマー（A）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量%～60質量%である<3>～<5>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<7> 前記（メタ）アクリルモノマー（B）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、15質量%～80質量%である<3>～<6>

＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜８＞ 前記（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、５質量％～７０質量％である＜３＞～＜７＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜９＞ 前記光重合性成分において、アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量（ｍｏｌ／ｇ）に対するメタクリロイル基の含有量（ｍｏｌ／ｇ）が、０％～９０％である＜３＞～＜８＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜１０＞ 前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド化合物を含む＜１＞～＜９＞のいずれ１つに記載の光硬化性組成物。

＜１１＞ Ｅ型粘度計により２５℃及び５０ｒｐｍの条件で測定される粘度が、５ｍＰａ・ｓ～６０００ｍＰａ・ｓである＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜１２＞ 光造形用の光硬化性組成物である＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜１３＞ 光造形によるスプリントの製造に用いられる＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物。

＜１４＞ ＜１＞～＜１３＞のいずれか１つに記載の光硬化性組成物の硬化物を含む立体造形物。

＜１５＞ ＜１４＞に記載の立体造形物を含む歯科用製品。

＜１６＞ ＜１４＞に記載の立体造形物を含むスプリント。

発明の効果

[0006] 本開示の一実施形態によれば、歯軋り等に対して摩耗しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される立体造形物を製造できる光硬化性組成物、並びに、そのような立体造形物、歯科用製品及びスプリントを提供できる。

発明を実施するための形態

[0007] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記

載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、組成物に含まれる各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「光」は、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を包含する概念である。

[0008] 本開示において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリル」はアクリル又はメタクリルを意味する。

[0009] <<光硬化性組成物>>

本開示の光硬化性組成物は、光重合性成分と、光重合開始剤とを含有する光硬化性組成物であって、光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射することにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、試験片A1の37℃での貯蔵弾性率が100MPa以上1500MPa以下である。

[0010] 本開示の光硬化性組成物は、上記構成を含むことで、歯軋り等に対して摩擦しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される立体造形物を製造できる。

[0011] 光造形としては、例えば、液槽方式の光造形（即ち、液槽を用いる光造形）が知られている。

液槽方式の光造形では、液槽内に收容された光硬化性組成物（即ち、液体状態の未硬化の光硬化性組成物。以下同じ。）の一部を光照射によって硬化させて硬化層を形成し、この操作を繰り返すことで硬化層を積層させ、これにより立体造形物を得る。液槽方式の光造形は、液槽を用いる点で、インクジェット方式の光造形とは異なる。

液槽方式の光造形は、D L P（Digital Light Processing）方式の光造形及びS L A（Stereolithography）方式の光造形に大別される。D L P方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、面状の光を照射する。S L A方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、レーザー光を走査する。

[0012] D L P方式の光造形の一例では、例えば、

鉛直方向に移動可能なビルドテーブルと、

ビルドテーブルの下方（重力方向側。以下同じ。）に配置され、光透過性部を含み、光硬化性組成物が收容されるトレー（即ち、液槽）と、

トレーの下方に配置され、トレー内の光硬化性組成物に対し、トレーの光透過性部を介して面状の光を照射するための光源（例えば、L E D光源）と、

、

を備える3 Dプリンター（例えば、K u l z e r社製の「C a r a P r i n t 4 . 0」、A s i g a社製の「M a x U V」、等）が用いられる。

この一例では、まず、ビルドテーブルとトレーとの間に一層分のギャップを設け、このギャップを、光硬化性組成物で満たす。次に、ギャップに満たされた光硬化性組成物に対し、下方から、トレーの光透過性部を介して面状の光を照射し、光が照射された領域を硬化させることにより、一層目の硬化層を形成する。次に、ビルドテーブルとトレーとのギャップを次の一層分広

げ、生じた空間を光硬化性組成物で満たす。次に、空間に満たされた光硬化性組成物に対し、一層目の硬化と同様にして光を照射し、二層目の硬化層を形成する。以上の操作を繰り返すことにより、硬化層を積層させ、立体造形物を製造する。この一例において、製造された立体造形物に対し、さらに光を照射することにより、立体造形物をさらに硬化させてもよい。

[0013] <37℃での貯蔵弾性率>

本開示の光硬化性組成物は、光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量 11 mJ/cm^2 にて照射して厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量 10 J/cm^2 照射することにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、試験片A1の37℃での貯蔵弾性率が100MPa以上1500MPa以下である。

[0014] 37℃での貯蔵弾性率は、歯軋り等に対して摩耗しにくい観点から、好ましくは150MPa以上であり、より好ましくは200MPa以上であり、さらに好ましくは300MPa以上であり、特に好ましくは400MPa以上である。

[0015] 37℃での貯蔵弾性率は、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される観点から、好ましくは1400MPa以下であり、より好ましくは1200MPa以下であり、さらに好ましくは1000MPa以下であり、特に好ましくは800MPa以下である。

[0016] (試験片A1)

試験片A1は、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片である。

試験片A1は、本開示の光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量 11 mJ/cm^2 にて照射して厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、

厚さ 1 mm の矩形板形状の造形物 A 1 を形成し、造形物 A 1 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 照射する条件の光造形によって作製される。

試験片 A 1 は、例えば、前述した DLP 方式の光造形の一例に従って作製できる。

DLP 方式の 3D プリンターである、Kulzer 社製「Cara Printer 4.0」を用いて、試験片 A 1 を作製してもよい。

[0017] (貯蔵弾性率の測定)

本開示における 37°C での貯蔵弾性率は、詳細には、動的粘弾性測定により、昇温範囲 $25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 及び昇温速度 $3^\circ\text{C} / \text{分}$ にて昇温しながら測定周波数 1 Hz の条件にて貯蔵弾性率を測定した場合の、 37°C における貯蔵弾性率である。

動的粘弾性測定の装置として、株式会社日立ハイテック製の動的粘弾性測定装置「DMA 7100」を用いてもよい。

[0018] $\langle \Delta E_{ab}^* \rangle$

本開示の光硬化性組成物は、光硬化性組成物に対し波長 385 nm の可視光を照射量 $11 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚さ $50 \mu\text{m}$ の硬化層 A 2 を形成し、硬化層 A 2 を厚さ方向に積層させることにより、長さ 50 mm、幅 40 mm、厚さ 4.5 mm の矩形板形状の造形物 A 2 を形成し、造形物 A 2 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 照射した後に、 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の面を両面研磨することにより、長さ 50 mm、幅 40 mm、厚さ 4.0 mm の矩形板形状の試験片 A 2 を作製した場合に、試験片 A 2 の ΔE_{ab}^* が 10.0 以下であることが好ましい。

[0019] ΔE_{ab}^* は、得られる硬化物の透明性の観点から、より好ましくは 6.0 以下であり、さらに好ましくは 5.5 以下であり、特に好ましくは 5.0 以下であり、最も好ましくは 4.5 MPa 以下である。

[0020] ΔE_{ab}^* は、下限値に特に制限はなく、0 超であってもよく、0.1 以上であってもよく、1.0 以上であってもよい。

硬化物の透明性の要求度が抑制される場合は、 ΔE^*_{ab} は、下限値が6.0超であってもよい。

[0021] (試験片A2)

試験片A2は、長さ50mm、幅40mm、厚さ4.0mmの矩形板形状の試験片である。

試験片A2は、本開示の光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A2を形成し、硬化層A2を厚さ方向に積層させることにより、長さ50mm、幅40mm、厚さ4.5mmの矩形板形状の造形物A2を形成し、造形物A2に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射した後に、50mm×40mmの面を両面研磨することによって作製される。

試験片A2は、例えば、前述したDLP方式の光造形の一例に従って作製できる。

DLP方式の3Dプリンターである、Kulzer社製「Cara Print 4.0」を用いて、試験片A2を作製してもよい。

[0022] (ΔE^*_{ab} の測定)

本開示における ΔE^*_{ab} は、詳細には、色差計にて、50mm×40mmの面のL*a*b*を透過モードによって、付属のSTANDARD WHITE PLATE (SCI X:94.25、Y:99.44、Z:106.37)をリファレンスとして測定する。50mm×40mm×4.0mmの透明PMMA板(旭製作所、L*=96.98、a*=-0.24、b*=0.05; 「SCI X:94.25、Y:99.44、Z:106.37」をリファレンスとする色の数値)のL*a*b*を基準色として、 $\Delta E^*_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ の計算式にて、 ΔE^*_{ab} を算出する。

色差計としては、日本電色工業株式会社製のSD3000を用いてもよい。

[0023] <光重合性成分>

本開示の光硬化性組成物は、光重合性成分を少なくとも1種含有する。

光重合性成分としては、エチレン性二重結合を含む化合物が挙げられる。

エチレン性二重結合を含む化合物としては、（メタ）アクリルモノマー、スチレン、スチレン誘導体、（メタ）アクリロニトリル、等が挙げられる。

[0024] 光重合性成分としては、国際公開第2019/189652号の段落0030～段落0059に記載の光重合性成分を用いてもよい。

[0025] 本開示の光硬化性組成物の全量に対する光重合性成分の含有量は、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0026] 光重合性成分は、（メタ）アクリルモノマーを少なくとも1種含むことが好ましい。

ここで、（メタ）アクリルモノマーとは、1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するモノマーを意味する。（メタ）アクリルモノマーとしては、1つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーが好ましい。

[0027] 本開示では、光硬化性組成物に含有される全ての（メタ）アクリルモノマーを、「（メタ）アクリルモノマー成分」と称することがあり、本開示の光硬化性組成物に含有される全ての（メタ）アクリルモノマーの合計含有量を、「（メタ）アクリルモノマー成分の全量」と称することがある。

[0028] 歯軋り等に対して摩耗しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される観点から、本開示の光硬化性組成物中の光重合性成分の全量に対する（メタ）アクリルモノマー成分の全量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0029] 歯軋り等に対して摩耗しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減される観点から、本開示の光硬化性組成物の全量に対する（メタ）アクリルモノマー成分の全量は、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0030] （メタ）アクリルモノマー成分を構成する（メタ）アクリルモノマーとし

ては、1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するモノマーであればよく、その他には特に制限はない。

（メタ）アクリルモノマーは、

1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（以下、「単官能（メタ）アクリルモノマー」ともいう）であってもよいし、

2つの（メタ）アクリロイル基を有するジ（メタ）アクリルモノマー（以下、「二官能（メタ）アクリルモノマー」ともいう）であってもよいし、

3つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するポリ（メタ）アクリルモノマー（以下、「多官能（メタ）アクリルモノマー」ともいう）であってもよい。

[0031] モノ（メタ）アクリルモノマーとしては、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノ（メタ）アクリルモノマーが好ましい。

ジ（メタ）アクリルモノマーとしては、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するジ（メタ）アクリルモノマーが好ましい。

トリ（メタ）アクリルモノマーとしては、3つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するポリ（メタ）アクリルモノマーが好ましい。

[0032] 光重合性成分は、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が1000以上である（メタ）アクリルモノマー（A）、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が170以上1000未満である（メタ）アクリルモノマー（B）、及び、

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を含む（メタ）アクリルモノマー（C）

のうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0033] 光重合性成分は、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が1000以上である（メタ）アクリルモノマー（A）と、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が170以上1000未満である（メタ）アクリルモノマー（B）と、

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を含む（メタ）アクリルモノマー（C）と、
を含むことがより好ましい。

かかる条件を満足する場合には、37℃での貯蔵弾性率を上述の範囲内に調整しやすい。

[0034] （（メタ）アクリルモノマー（A））

（メタ）アクリルモノマー（A）は、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、分子量が1000以上である。

光重合性成分が（メタ）アクリルモノマー（A）を含むことで、得られる硬化物における柔らかさを向上させることができ（すなわち、37℃での貯蔵弾性率の数値を下げるように調整でき）、反応性にも優れる。

[0035] （メタ）アクリルモノマー（A）の分子量は、1000以上であり、好ましくは1300以上であり、より好ましくは1700以上であり、さらに好ましくは2100以上である。

（メタ）アクリルモノマー（A）の分子量の上限は、特に制限はない。

（メタ）アクリルモノマー（A）の分子量は、20000以下であってもよく、10000以下であることが好ましく、より好ましくは8000以下であり、さらに好ましくは6000以下である。

（メタ）アクリルモノマー（A）の分子量は、好ましくは1000以上15000以下、より好ましくは1000以上10000以下である。

[0036] （メタ）アクリルモノマー（A）は、ウレタン結合を含むことが好ましい。

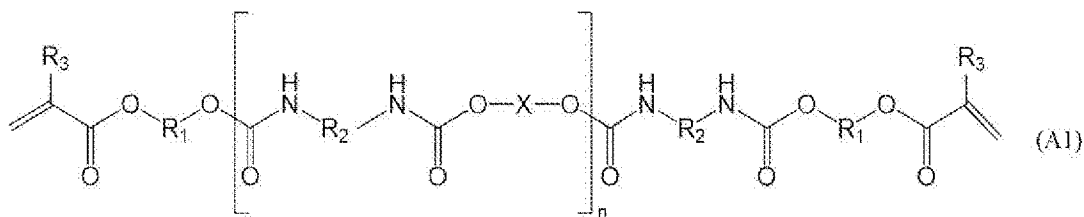
つまり、（メタ）アクリルモノマー（A）は、ウレタンジアクリレートモノマーであることが好ましい。

これによって、得られる硬化物における靱性に優れる。

[0037] （メタ）アクリルモノマー（A）としては、以下の一般式（A1）で表される化合物が好ましい。

[0038]

[化1]



[0039] 式(A1)中、 R_1 は、それぞれ独立に2価の有機基であり、 R_2 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 X は2価の有機基であり、 n は0～10の整数である。複数存在する R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0040] 式(A1)中において、 R_1 としては、例えば、2価の炭化水素基、エーテル結合及びエステル結合からなる群から選択される1つ以上の結合を含む2価の有機基が挙げられる。

R_1 としての2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造(芳香環構造、脂環式構造)を含む2価の炭化水素基であってもよい。

R_1 としての2価の有機基がエーテル結合を含む場合、エーテル結合の数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～15がさらに好ましい。

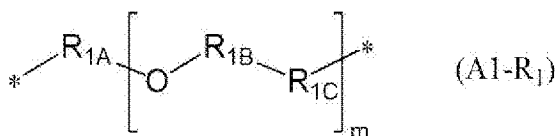
R_1 としての2価の有機基がエステル結合を含む場合、エステル結合の数は、1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに好ましい。

式(A1)中において、 R_1 の炭素数としては、例えば、2～60であってもよいが、2～40であることが好ましく、2～30であることがより好ましい。

[0041] 式(A1)中において、 R_1 は、以下の一般式(A1-R₁)で表される基であることが好ましい。

[0042]

[化2]



[0043] 一般式 (A1-R₁) 中、R_{1A}は、置換基を有してもよい2価の炭化水素基であり、R_{1B}は、メチレン基 (—CH₂—) 又はカルボニル基 (—C(=O)—) であり、R_{1C}は2価の炭化水素基であり、mは0～10の整数である。R_{1B}、R_{1C}が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合位置を示す。

[0044] 一般式 (A1-R₁) におけるR_{1A}としての置換基を有してもよい2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基であり、好ましくは2価の鎖状炭化水素基である。2価の炭化水素基に含まれる環構造は、芳香族構造であっても脂環式構造であってもよい。

R_{1A}としての2価の鎖状炭化水素基は、分岐鎖状であってもよく、飽和でも不飽和でもよい。

R_{1A}としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは2～15であり、さらに好ましくは2～10である。

R_{1A}としての2価の鎖状炭化水素基が有してもよい置換基は、例えば、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基であり、好ましくはアリールオキシ基である。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられるが、好ましくはフェノキシ基である。

R_{1A}としての芳香族構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数6～25（より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～15）の芳香族構造を有する2価の炭化水素基であることが好ましい。芳香族構造を含む2価の炭化水素基が有してもよい置換基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。

R_{1A}としての脂環式構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数3～20（より好ましくは炭素数6～12、さらに好ましくは炭素数6～8）の脂環式構

造を有する2価の炭化水素基が好ましい。脂環式構造を含む2価の炭化水素基が有してもよい置換基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。

[0045] 一般式(A1-R₁)におけるR_{1c}としての2価の炭化水素基としては、2価の鎖状炭化水素基、環構造(芳香族構造又は脂環式構造)を含む2価の炭化水素基が挙げられるが、2価の鎖状炭化水素基が好ましい。

R_{1c}としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。

R_{1c}としての芳香族構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数6～25(より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～15)の芳香族構造を有する2価の炭化水素基であることが好ましい。

R_{1c}としての脂環式構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数3～20(より好ましくは炭素数6～12、さらに好ましくは炭素数6～8)の脂環式構造を有する2価の炭化水素基が好ましい。

[0046] 一般式(A1-R₁)におけるmは、0～10の整数であり、好ましくは0～8であり、より好ましくは0～6である。

[0047] 一般式(A1-R₁)における左側の* (すなわち、R_{1a}からの結合位置)は、一般式(A1)におけるR₁の左側にある酸素原子と結合することが好ましく、右側の* (すなわち、R_{1c}からの結合位置)は、一般式(A1)におけるR₁の右側にある酸素原子と結合することが好ましい。

[0048] 式(A1)中において、R₂としての2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基である。

R₂としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1～25が好ましく、1～20がより好ましく、2～15がさらに好ましい。

R₂としての環構造を含む2価の炭化水素基は、芳香族構造を含んでもよい、脂環式構造を含んでもよい。

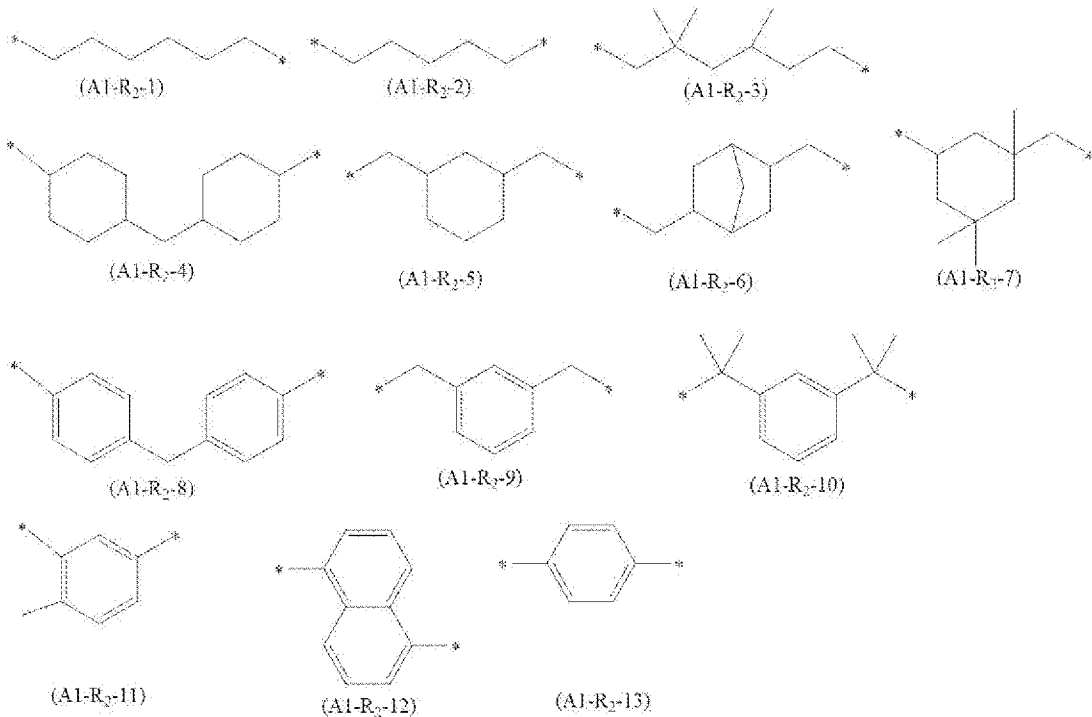
R₂としての芳香族構造を含む2価の炭化水素基の炭素数は、6～25が好

ましく、6～20がより好ましく、6～15がさらに好ましい。

R_2 としての脂環式構造を含む2価の炭化水素基の炭素数は、3～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

[0049] R_2 としての2価の炭化水素基は、具体的には以下の一般式(A1-R₂-1)～一般式(A1-R₂-13)から選択される構造で表される2価の炭化水素基が好ましい。

[0050] [化3]



[0051] 一般式(A1-R₂-1)～一般式(A1-R₂-13)中、*は結合位置を示す。

[0052] 式(A1)中において、Xは2価の有機基であり、好ましくは、エーテル結合及びエステル結合からなる群から選択される1つ以上の結合を含む2価の有機基である。

Xとしての2価の有機基がエーテル結合を含む場合、エーテル結合の数は、好ましくは1～100であり、より好ましくは2～90であり、さらに好ましくは4～80である。

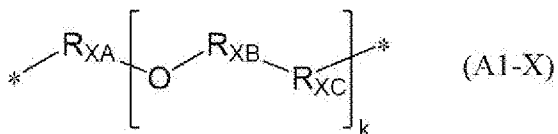
Xとしての2価の有機基がエステル結合を含む場合、エステル結合の数は

、好ましくは1～100であり、より好ましくは2～90であり、さらに好ましくは4～80である。

Xとしての2価の有機基の炭素数は、好ましくは2～500であり、より好ましくは2～400であり、さらに好ましくは2～300である。

[0053] 式(A1)中におけるXは、好ましくは以下の一般式(A1-X)で表される基である。

[0054] [化4]



[0055] 一般式(A1-X)中、 R_{XA} は、2価の炭化水素基であり、 R_{XB} は、メチレン基($-CH_2-$)又はカルボニル基($-C(=O)-$)であり、 R_{XC} は2価の炭化水素基であり、 k は0～100の整数である。 R_{XB} 、 R_{XC} が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $*$ は結合位置を示す。

[0056] 一般式(A1-X)における R_{XA} としての2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基であり、好ましくは2価の鎖状炭化水素基である。2価の炭化水素基に含まれる環構造は、芳香族構造であっても脂環式構造であってもよい。

R_{XA} としての2価の鎖状炭化水素基は、分岐鎖状であってもよく、飽和でも不飽和でもよい。

R_{XA} としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは2～15であり、さらに好ましくは2～10である。

R_{XA} としての芳香族構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数6～25（より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～15）の芳香族構造を有する2価の炭化水素基であることが好ましい。

R_{XA} としての脂環式構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数3～20（より好ましくは炭素数6～12、さらに好ましくは炭素数6～8）の脂環式構造を有する2価の炭化水素基が好ましい。

[0057] 一般式 (A 1 - X) における R_{xc} としての 2 価の炭化水素基としては、2 価の鎖状炭化水素基、環構造を含む 2 価の炭化水素基が挙げられるが、2 価の鎖状炭化水素基が好ましい。

R_{xc} としての 2 価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1 ~ 30 であることが好ましく、1 ~ 20 であることがより好ましく、1 ~ 10 であることがさらに好ましい。

R_{xc} としての芳香族構造を含む 2 価の炭化水素基は、炭素数 6 ~ 25 (より好ましくは炭素数 6 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 15) の芳香族構造を有する 2 価の炭化水素基であることが好ましい。

R_{xc} としての脂環式構造を含む 2 価の炭化水素基は、炭素数 3 ~ 20 (より好ましくは炭素数 6 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 8) の脂環式構造を有する 2 価の炭化水素基が好ましい。

[0058] 一般式 (A 1 - X) における k は、0 ~ 100 であり、好ましくは 2 ~ 90 であり、より好ましくは 4 ~ 80 である。

[0059] (メタ) アクリルモノマー (A) の含有量は、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、5 質量% ~ 60 質量% であることが好ましく、10 質量% ~ 50 質量% であることがより好ましく、15 質量% ~ 45 質量% であることがさらに好ましい。

[0060] ((メタ) アクリルモノマー (B))

(メタ) アクリルモノマー (B) は、2 つの (メタ) アクリロイルオキシ基を含み、分子量が 170 以上 1000 未満である。

光重合性成分が (メタ) アクリルモノマー (B) を含むことで、得られる硬化物における硬さを向上させることができ (すなわち、37℃での貯蔵弾性率の数値を上げるように調整でき)、反応性にも優れる。

[0061] (メタ) アクリルモノマー (B) は環状構造を含むことが好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (B) に含まれる環状構造における環の数は、1 つのみであってもよいし 2 つ以上であってもよい。

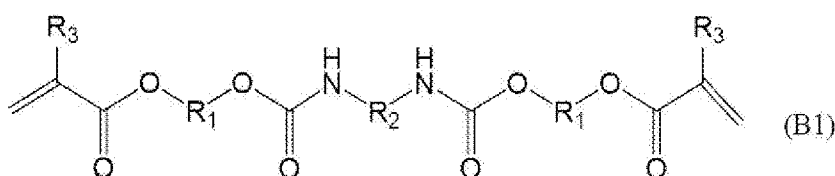
(メタ) アクリルモノマー (B) に含まれる環状構造は、芳香環構造及び

脂環構造のいずれであっても両方であってもよいが、芳香環構造を含むことが好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (B) に含まれる環状構造は、ビスフェノール A 構造が特に好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (B) は、2つのウレタン結合を含むことが特に好ましく、例えば以下の一般式 (B1) で表される化合物 (以下、「(メタ) アクリルモノマー (B1)」ともいう。) が好ましい。

[0062] [化5]



[0063] 式 (B1) 中、 R_1 は、それぞれ独立に 2 価の有機基であり、 R_2 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。複数存在する R_1 、 R_3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0064] R_1 としては、例えば、2 価の炭化水素基及びエーテル結合からなる群から選択される 1 つ以上の結合を含む 2 価の有機基が挙げられる。

R_1 としての 2 価の炭化水素基は、例えば、2 価の鎖状炭化水素基、環構造 (芳香環構造、脂環式構造) を含む 2 価の炭化水素基であることが好ましい。

R_1 としての 2 価の有機基がエーテル結合を含む場合、エーテル結合の数は、1 ~ 2 がさらに好ましい。

[0065] 式 (B1) 中において、 R_1 の炭素数としては、例えば、2 ~ 30 であってもよいが、2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 10 であることがより好ましい。

R_1 としては、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基が好ましく、置換基としてはアリールオキシ基 (例えば、フェノキシ基) が好ましい。

本開示の光硬化性組成物は、(メタ)アクリルモノマー(B)として、(メタ)アクリルモノマー(B1)を含む場合、さらに、(メタ)アクリルモノマー(B)として、ウレタン結合及び環構造を有さない(メタ)アクリルモノマー(B2)を含んでもよい。

[0066] (メタ)アクリルモノマー(B)の分子量は、170以上1000未満であり、好ましくは200以上800以下であり、より好ましくは300以上700以下である。

[0067] (メタ)アクリルモノマー(B)としては、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、ウレタンジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナンプロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。このうち、(メタ)アクリルモノマー(B2)は、テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナンプロピレングリコールジメタクリレート、プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート等が挙げられる。

[0068] (メタ)アクリルモノマー(B)の含有量が、(メタ)アクリルモノマー成分の全量に対し、15質量%~80質量%であることが好ましく、20質量%~70質量%であることがより好ましく、25質量%~60質量%であることがさらに好ましい。

このうち、(メタ)アクリルモノマー(B1)と(メタ)アクリルモノマー(B2)が本開示の光硬化性組成物に含まれる場合、(メタ)アクリルモノマー(B1)の含有量が、(メタ)アクリルモノマー成分の全量に対し、10質量%~60質量%であることが好ましく、15質量%~50質量%であることがより好ましく、20質量%~45質量%であることがさらに好ましく、(メタ)アクリルモノマー(B2)の含有量が、(メタ)アクリルモノマー成分の全量に対し、0.1質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~20質量%であることがより好ましく、1.5質量%~10質量%であることがさらに好ましい。

[0069] ((メタ)アクリルモノマー(C))

(メタ) アクリルモノマー (C) は、1つの(メタ) アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を含む。

光重合性成分が(メタ) アクリルモノマー (C) を含むことで、得られる硬化物における柔らかさを向上させることができ(すなわち、37℃での貯蔵弾性率の数値を下げるように調整でき)、反応性が過剰となることを抑制することができる。また、(メタ) アクリルモノマー (C) は希釈剤として用いてもよい。

[0070] (メタ) アクリルモノマー (C) は芳香環構造を有する。

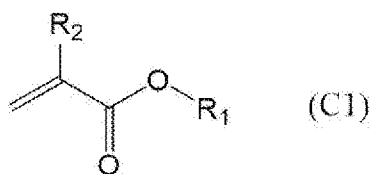
(メタ) アクリルモノマー (C) に含まれる芳香環構造の数は、1つのみであってもよいし2つ以上であってもよい。

(メタ) アクリルモノマー (C) に含まれる芳香環構造は、ベンゼン環が特に好ましい。

[0071] (メタ) アクリルモノマー (C) の分子量は、140～500であることが好ましく、150～400であることがより好ましく、170～300であることがさらに好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (C) は、例えば、以下の式 (C1) で表される化合物であってもよい。

[0072] [化6]



[0073] 式 (C1) 中、R₁は芳香環を有する1価の有機基であり、R₂は水素原子又はメチル基である。

[0074] 式 (C1) 中におけるR₁は、炭素数6～30であることが好ましく、炭素数6～20であることがより好ましい。

[0075] 式 (C1) 中におけるR₁としての1価の有機基が有する芳香環が1つ以上であればよいが、芳香環が1つ又は2つであることが好ましい。

式 (C1) 中におけるR₁としての1価の有機基が有する芳香環は、単環で

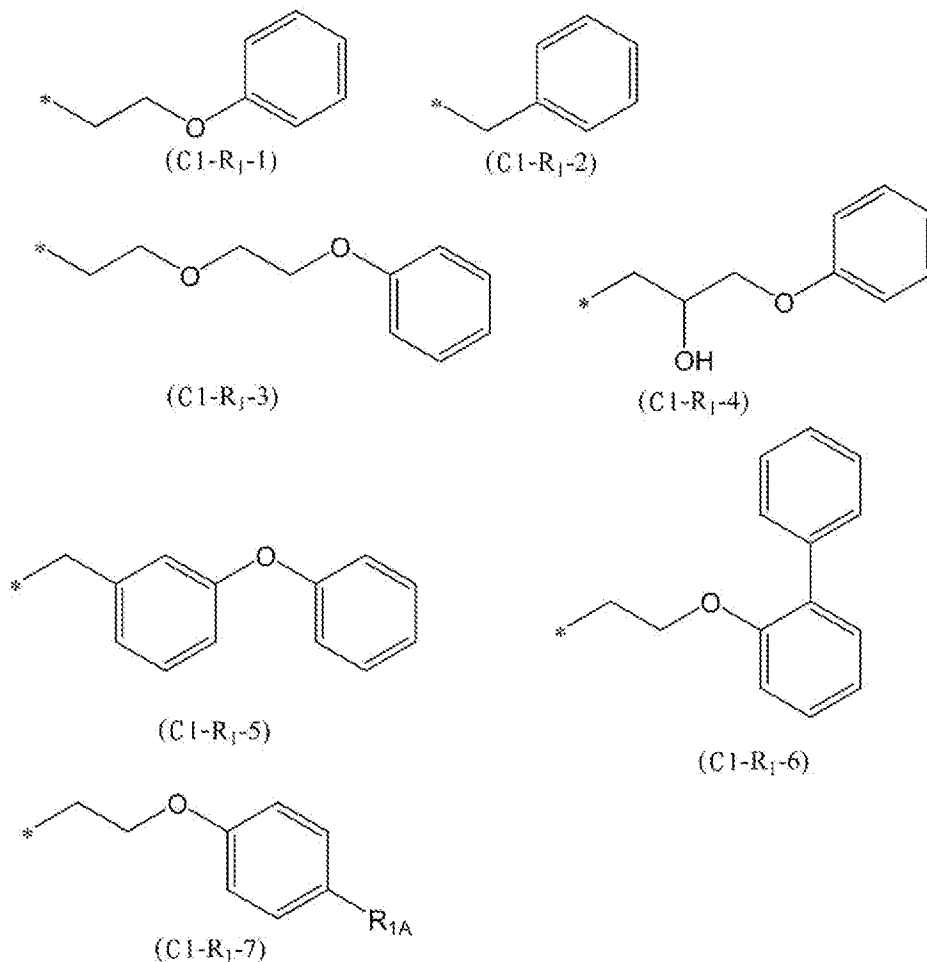
あってもよく、多環であってもよい。

単環の芳香環としては、例えば、フェニル構造（フェニル基、フェニレン基）が挙げられる。単環の芳香環は、置換基を有してもよく、置換基としては、アルキル基、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アリールアルキレン基、アリール基が挙げられる。

多環の芳香環としては、例えば、ナフチル構造（ナフチル基、ナフチレン基）が挙げられる。多環の芳香環は、置換基を有してもよく、置換基としては、アルキル基、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アリールアルキレン基、アリール基が挙げられる。

[0076] R_1 は、以下の一般式（C1-R₁-1）～一般式（C1-R₁-7）から選択される構造で表される1価の有機基であることが好ましい。

[0077] [化7]



[0078] 一般式（C1-R₁-1）～一般式（C1-R₁-7）中、*は結合位置を

示す。

一般式 (C 1 - R₁ - 7) 中、R_{1A}は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。

[0079] (メタ) アクリルモノマー (C) としては、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、m-フェノキシベンジルアクリレート、2-(o-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。

[0080] (メタ) アクリルモノマー (C) の含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、5 質量% ~ 70 質量%であることが好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (C) の含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、70 質量%以下であることで、反応性に優れる。これによって、造形性に優れ、粘度上昇を抑制することができる。

上記の観点から、(メタ) アクリルモノマー (C) の含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、60 質量%以下であることがより好ましく、50 質量%以下であることがさらに好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (C) の含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、5 質量%以上であることで、過剰な反応性を抑制できる。

上記の観点から、(メタ) アクリルモノマー (C) の含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、10 質量%以上であることがより好ましい。

[0081] (他の (メタ) アクリルモノマー)

光重合性成分は、上述した、(メタ) アクリルモノマー (A)、(メタ) アクリルモノマー (B)、及び (メタ) アクリルモノマー (C) 以外の他の (メタ) アクリルモノマーを含んでいてもよい。

[0082] 他の (メタ) アクリルモノマーの分子量は、好ましくは 80 ~ 600 であり、より好ましくは 100 ~ 400 であり、さらに好ましくは 140 ~ 250

0である。

[0083] 他の（メタ）アクリルモノマーとしては、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有する（メタ）アクリルモノマーが好ましい。

他の（メタ）アクリルモノマーとしては、芳香環構造を有さない（メタ）アクリルモノマーも好ましい。

[0084] 他の（メタ）アクリルモノマーとしては、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を有さない（メタ）アクリルモノマー（D）がより好ましい。

光重合性成分が（メタ）アクリルモノマー（D）を含むことで、光硬化性組成物の粘度上昇を抑制して、光硬化性組成物の粘度を容易に調整することができる。

この場合において、（メタ）アクリルモノマー（C）と（メタ）アクリルモノマー（D）とを併用することで、得られる硬化物における柔らかさを向上させる効果も得ることができる。

[0085] （メタ）アクリルモノマー（D）の分子量は、120～400であることが好ましく、1300～350であることがより好ましく、140～300であることがさらに好ましい。

[0086] （メタ）アクリルモノマー（D）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、0質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましく、5質量%～25質量%であることがより好ましく、10質量%～23質量%であることがより好ましい。

（メタ）アクリルモノマー（D）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、30質量%以下（好ましくは25質量%以下）であることで、反応性に優れる。これによって、造形性に優れ、粘度上昇を抑制することができる。

（メタ）アクリルモノマー（D）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量%以上であることで、粘度の上昇を抑制しつつ、過剰な反応性を抑制できる。

[0087] (メタ) アクリルモノマー (D) としては、ターシャリーブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0088] 本開示の光硬化性組成物において、(メタ) アクリルモノマー (A) 及び (メタ) アクリルモノマー (B) は、含有量が多い方が反応性を向上させて造形性を向上させることに寄与し、含有量が少ない方が粘度を低く調整することに寄与する。この観点で、(メタ) アクリルモノマー (A) 及び (メタ) アクリルモノマー (B) の総含有量は、(メタ) アクリルモノマー成分の全量 (即ち、光硬化性組成物に含有される全ての (メタ) アクリルモノマーの総含有量) に対し、20質量%~95質量%であることが好ましい。

[0089] 本開示の光硬化性組成物において、(メタ) アクリルモノマー (A)、(メタ) アクリルモノマー (B)、及び (メタ) アクリルモノマー (C) の総含有量は、(メタ) アクリルモノマー成分の全量 (即ち、光硬化性組成物に含有される全ての (メタ) アクリルモノマーの総含有量) に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは65質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上である。

上記総含有量は、100質量%であってもよいし、100質量%未満 (例えば、95質量%以下、90質量%以下、等) であってもよい。

[0090] 本開示の光硬化性組成物において、(メタ) アクリルモノマー (A)、(メタ) アクリルモノマー (B)、(メタ) アクリルモノマー (C) 及び (メタ) アクリルモノマー (D) の総含有量は、(メタ) アクリルモノマー成分の全量 (即ち、光硬化性組成物に含有される全ての (メタ) アクリルモノマーの総含有量) に対し、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは95質量%以上である。

上記総含有量は、100質量%であってもよいし、100質量%未満 (例えば、95質量%以下、90質量%以下等) であってもよい。

[0091] 本開示の光硬化性組成物において、(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)、(メタ)アクリルモノマー(C)及び(メタ)アクリルモノマー(D)の総含有量は、光重合性成分の全量に対し、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは95質量%以上である。

上記総含有量は、100質量%であってもよいし、100質量%未満(例えば、95質量%以下、90質量%以下等)であってもよい。

[0092] 光重合性成分において、アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量(mol/g)に対するメタクリロイル基の含有量(mol/g)が、0%~90%であることが好ましい。

アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量(mol/g)に対するメタクリロイル基の含有量(mol/g)が、90%以下であることで反応性に優れ、造形性が向上する。

上記の観点から、アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量(mol/g)に対するメタクリロイル基の含有量(mol/g)が、70%以下であることがより好ましく、50%以下であることがさらに好ましく、40%以下であることが特に好ましい。

アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量(mol/g)に対するメタクリロイル基の含有量(mol/g)が、0%以上(特に、0%超)であることで得られる硬化物の硬さに優れる。

上記の観点から、アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量(mol/g)に対するメタクリロイル基の含有量(mol/g)が、3%以上であることがより好ましく、5%以上であることがさらに好ましく、10%以上であることが特に好ましい。

[0093] <光重合開始剤>

本開示の光硬化性組成物は、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン化合物、アシルホスフ

インオキサイド化合物、チタノセン化合物、オキシムエステル化合物、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物、 α -アシロキシムエステル化合物、フェニルグリオキシレート化合物、ベンジル化合物、アゾ化合物、ジフェニルスルフィド化合物、鉄-フタロシアニン化合物、ベンソインエーテル化合物、アントラキノン化合物等が挙げられる。

[0094] 反応性の観点からは、光重合開始剤は、アルキルフェノン化合物及びアシルホスフィンオキサイド化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

得られる硬化物の透明性（つまり ΔE^*_{ab} を低く抑える）の観点からは、アシルホスフィンオキサイド化合物を含むことが好ましい。

立体造形物の造形精度を向上させる観点から、光重合開始剤は、アシルホスフィンオキサイド化合物（例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、等）を含むことが好ましく、

2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイドを含むことがより好ましい。

[0095] 本開示の光硬化性組成物に含まれる光重合開始剤の量は、光重合性成分100質量部に対して0.1質量部～20質量部であることが好ましく、0.2質量部～10質量部であることがより好ましく、0.3質量部～5質量部であることが更に好ましく、0.3質量部～3質量部であることがさらに好ましい。

[0096] 本開示の光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分及び光重合開始剤の合計含有量は、光硬化性組成物全体の質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが好ましい。

[0097] (フィラー)

本開示の光硬化性組成物は、更に、フィラーを少なくとも1種含有してもよい。

フィラーとしては、無機粒子が好ましく、無機酸化物粒子がより好ましい。

フィラーとしては、シリカ粒子（即ち、酸化ケイ素粒子）、ジルコニア粒子（即ち、酸化ジルコニウム粒子）、アルミノシリケート粒子、アルミナ粒子（即ち、酸化アルミニウム粒子）、及びチタニア粒子（即ち、酸化チタン粒子）からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

フィラーは、シリカ粒子を含むことが特に好ましい。

[0098] フィラーの平均粒径は特に制限はないが、光照射による試験片A1の作製をより達成し易い観点から、好ましくは5 nm～500 nmであり、より好ましくは5 nm～200 nmであり、更に好ましくは5 nm～100 nmであり、更に好ましくは5 nm～70 nmである。

フィラーの平均粒径は、耐摩耗性が向上する観点から、40 nm以上が好ましく、50 nm以上がより好ましく、60 nm以上がさらに好ましく、70 nm以上が特に好ましい。

[0099] 本開示において、フィラーの平均粒径は、数平均一次粒子径を意味し、具体的には以下のようにして測定された値を意味する。

本開示の光硬化性組成物について光造形により硬化物（例えば、上述の試験片A1）を得た後、硬化物について断面を切り出す。得られた断面のTEM写真を撮影し、無作為に100個の粒径を選別し、これらの円相当径を求め、得られた円相当径を算術平均（数平均）する。

[0100] 本開示の光硬化性組成物がフィラーを含有する場合、フィラーの含有量は、光重合性成分100質量部に対し、2質量部～100質量部であることが好ましく、5質量部～80質量部であることがより好ましく、5質量部～60質量部であることが更に好ましく、10質量部～50質量部であることが更に好ましい。

[0101] フィラーは、目的に応じて、シランカップリング剤等の表面処理剤により表面処理が施されていてもよい。表面処理剤により、例えば、耐摩耗性等を、フィラーを含む光硬化性組成物の硬化物に付与することができる。

表面処理剤としては、特に限定されないが、例えば、シランカップリング剤を用いることができる。

シランカップリング剤としては、例えば、メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン（メタクリルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3～12）、メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数：3～12）、ビニルトリメトキシシラン、ビニリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が挙げられる。

[0102] （その他の成分）

本開示の光硬化性組成物は、必要に応じ、上述した成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、色材（顔料等）、改質剤、安定剤、酸化防止剤、溶剤、蛍光増白剤等が挙げられる。これらのその他の成分は、光硬化性組成物全体の質量に対して、各々の成分が（例えば、色材、安定剤、蛍光増白剤の各々が）0.0001質量%～0.1000質量%含まれていてもよい。

[0103] ＜粘度＞

本開示の光硬化性組成物は、E型粘度計により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度（以下、単に「粘度」ともいう）が、5mPa・s～6000mPa・sであることが好ましい。

ここで、rpmは、revolutions per minute（回転毎分）を意味する。

粘度が5mPa・s～6000mPa・sである場合には、光造形によって立体造形物を製造する際の光硬化性組成物の取り扱い性に優れる。

粘度は、10mPa・s～5000mPa・sであることがより好ましく、20mPa・s～4000mPa・sであることが更に好ましく、100mPa・s～3000mPa・sであることが更に好ましく、200mPa

・ $s \sim 2000 \text{ mPa} \cdot s$ であることが更に好ましく、 $400 \text{ mPa} \cdot s \sim 1500 \text{ mPa} \cdot s$ であることが更に好ましい。

[0104] <用途>

本開示の光硬化性組成物の用途には特に制限はない。

本開示の光硬化性組成物は、歯科用製品の製造に用いられる光硬化性組成物であることが好ましい。

歯科用製品としては、義歯（即ち人工歯）、義歯床、歯科用補綴物、口腔内で使用する医療器具、歯科用模型、消失鑄造用模型、等が挙げられる。

歯科用補綴物としては、インレー、クラウン、ブリッジ、テンポラリークラウン、テンポラリーブリッジ等が挙げられる。

口腔内で使用する医療器具としては、マウスピース、マウスガード、歯列矯正器具、スプリント（例えば咬合用スプリントなど）、印象採得用トレイ、手術用ガイド等が挙げられる。

歯科用模型としては、歯顎モデル等が挙げられる。

[0105] [立体造形物]

本開示の立体造形物は、上述した本開示の光硬化性組成物の硬化物を含む。

本開示の光硬化性組成物は、好適には光造形用の光硬化性組成物として用いることができ、より好適には光造形によるスプリントの製造に用いられる。

[0106] [歯科用製品]

本開示の歯科用製品は、上述した本開示の立体造形物を含む。

歯科用製品の具体例は前述したとおりである。

歯科用製品としては、上述した本開示の立体造形物を含むスプリントが好ましい。

実施例

[0107] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

以下、各成分の詳細について説明する。

[0108] < (メタ) アクリルモノマー (A) >

(メタ) アクリルモノマー (A) に分類される化合物は、具体的には下記光重合性成分 1 ～ 10 である。

光重合性成分 1 : ウレタンジアクリレートモノマー (E b e c r y l 8 4 0 2、ダイセル・オルネクス株式会社、分子量 1 0 0 0)

光重合性成分 2 : ウレタンジアクリレートモノマー (E b e c r y l 8 8 0 7、ダイセル・オルネクス株式会社、分子量 1 0 0 0)

光重合性成分 3 : ウレタンジアクリレートモノマー (E b e c r y l 2 3 0、ダイセル・オルネクス株式会社、分子量 5 0 0 0)

光重合性成分 4 : ウレタンジアクリレートモノマー (E b e c r y l 2 7 0、ダイセル・オルネクス株式会社、分子量 2 0 0 0)

光重合性成分 5 : ウレタンジアクリレートモノマー (U A - 1 2 2 P、新中村化学工業株式会社、分子量 1 1 0 0)

光重合性成分 6 : ウレタンジアクリレートモノマー (U A - 1 6 0 T M、新中村化学工業株式会社製、分子量 1 6 0 0)

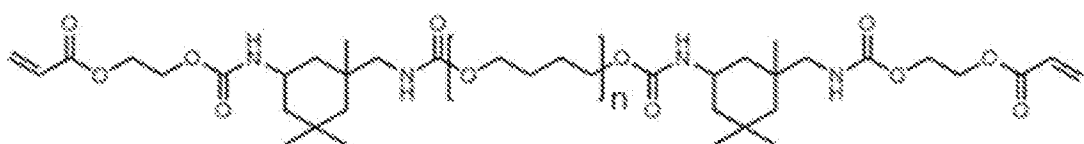
光重合性成分 7 : ウレタンジアクリレートモノマー (U N - 2 7 0 0、根上工業株式会社、分子量 2 0 0 0)

光重合性成分 8 : ウレタンジアクリレートモノマー (U N - 2 6 0 0、根上工業株式会社、分子量 2 5 0 0)

光重合性成分 9 : ウレタンジアクリレートモノマー (U N - 3 5 2、根上工業株式会社、分子量 3 0 0 0)

光重合性成分 10 : ウレタンジアクリレートモノマー (G e n o m e r 4 2 3 0、R a h n A G、分子量 9 9 5 0)

[0109] [化8]



UA-160TM

[0110] < (メタ) アクリルモノマー (B) >

(メタ) アクリルモノマー (B) に分類される化合物は、具体的には下記
光重合性成分 11 ~ 20 である。

[0111] 光重合性成分 11 : エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (A B E
- 300、新中村化学工業株式会社、分子量 469)

光重合性成分 12 : エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (A - B
P E - 4、新中村化学工業株式会社、分子量 513)

光重合性成分 13 : エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート (S R
540、サートマー株式会社、分子量 541)

光重合性成分 14 : ウレタンジアクリレート (U D A、下記製造例 1 に従
って製造した化合物、分子量 443)

光重合性成分 15 : ウレタンジメタクリレート (U D M A、富士フィルム
和光純薬株式会社、分子量 471)

光重合性成分 16 : 2 官能ウレタンアクリレート (A H - 600、共栄社
化学株式会社、分子量 613)

光重合性成分 17 : テトラエチレングリコールジアクリレート (4 E G -
A、共栄社化学株式会社、分子量 302)

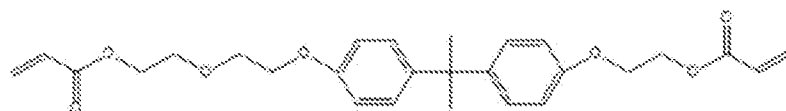
光重合性成分 18 : ノナンプロピレングリコールジメタクリレート (9 P
G、共栄社化学株式会社、分子量 561)

光重合性成分 19 : 2 官能ウレタンアクリレート (P U D A - 1、分子量
633)

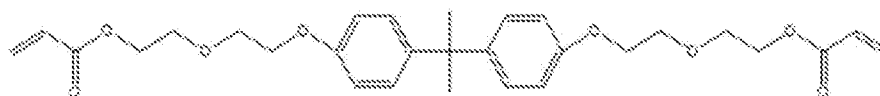
光重合性成分 20 : プロポキシレートネオペンチルグリコールジアクリレ
ート (S R 9003 N S、アルケマ株式会社、分子量 328)

[0112]

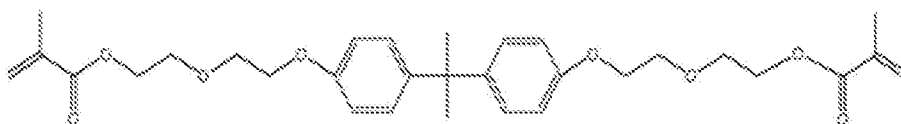
[化9]



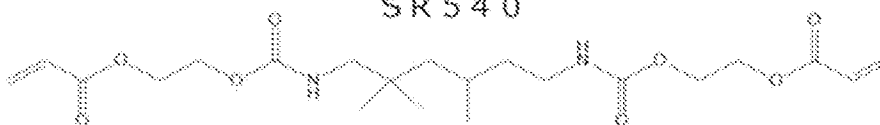
ABE-300



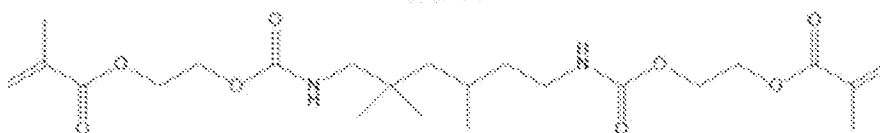
A-BPE-4



SR540

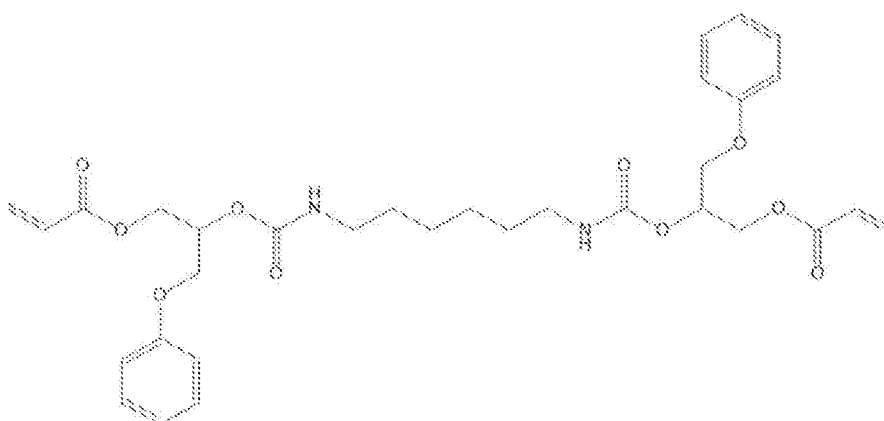


UDA



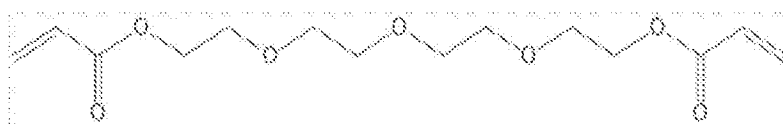
UDMA

[0113] [化10]



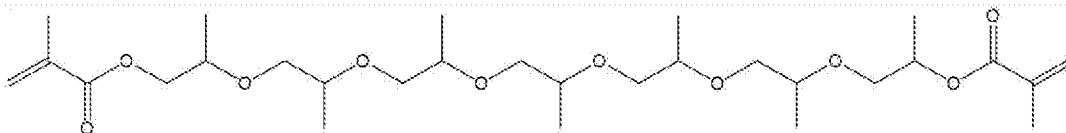
AH-600

[0114] [化11]



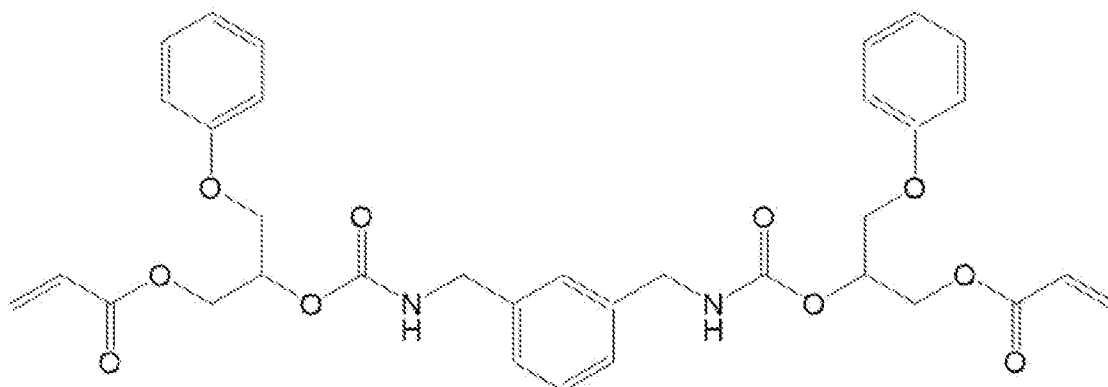
4EG-A

[0115] [化12]



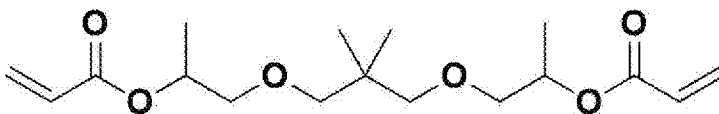
9 P G

[0116] [化13]



PUDA-1

[0117] [化14]



SR9003NS

[0118] < (メタ) アクリルモノマー (C) >

表 1～表 5 中、(メタ)アクリルモノマー (C) に分類される化合物は、
具体的には下記光重合性成分 21～26 である。

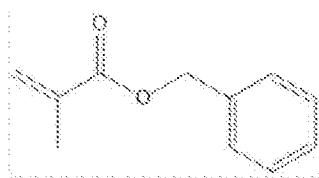
[0119] 光重合性成分 2 1 : ベンジルメタクリレート (B Z、共栄社化学株式会社、分子量 1 7 6)

光重合性成分 24 : m-フェノキシベンジルアクリレート (POB-A、共栄社化学株式会社、分子量 254)

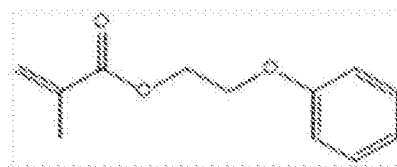
光重合性成分 25 : 2-(o-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート (HRD-01、日触テクノファインケミカル株式会社、分子量 268)

光重合性成分 26 : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (M600-A、共栄社化学株式会社、分子量 222)

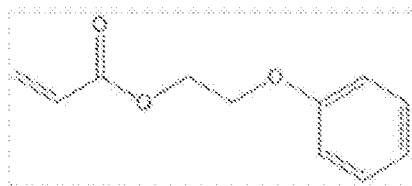
[0120] [化15]



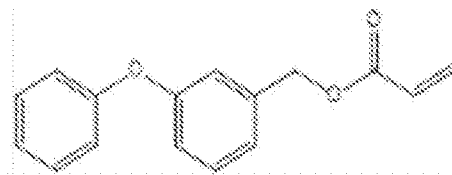
BZ



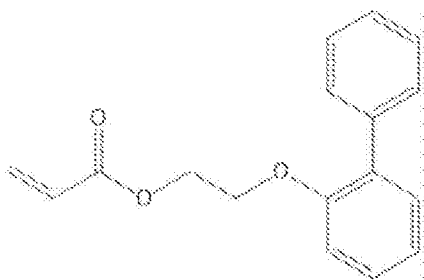
PO



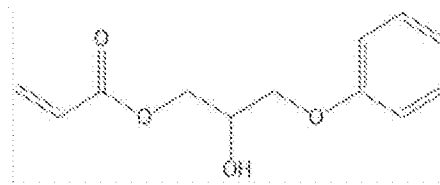
PO-A



POB-A



HRD-01



M600-A

[0121] <(メタ)アクリルモノマー(D)>

表1～表5中、(メタ)アクリルモノマー(D)に分類される化合物は、具体的には下記光重合性成分27～31である。

[0122] 光重合性成分 27 : ターシャリーブチルメタクリレート (TB、共栄社化学株式会社、分子量 142)

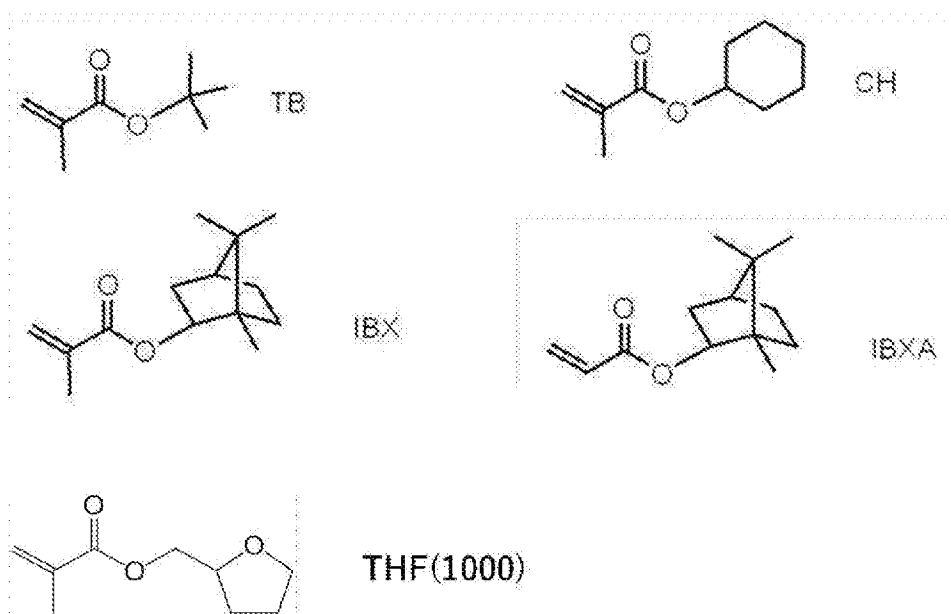
光重合性成分 28 : シクロヘキシルメタクリレート (CH、共栄社化学株式会社、分子量 168)

光重合性成分 29 : イソボルニルメタクリレート (IBX、共栄社化学株式会社、分子量 222)

光重合性成分 30 : イソボルニルアクリレート (IBXA、共栄社化学株式会社、分子量 208)

光重合性成分 31 : テトラヒドロフルフリルメタクリレート (THF (1000)、共栄社化学株式会社、分子量 170)

[0123] [化16]



[0124] <光重合開始剤>

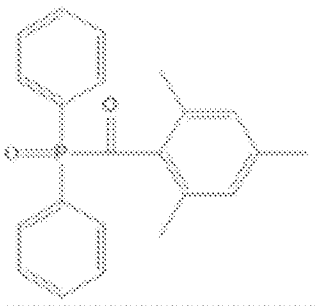
光重合開始剤に分類される化合物は、具体的には下記光重合開始剤 1 及び 2 である。

[0125] 光重合開始剤 1 : アシルフォスフィンオキサイド系化合物 (Omni rad TPO : IGM Resins B. V. 社製「Omni rad TPO」)

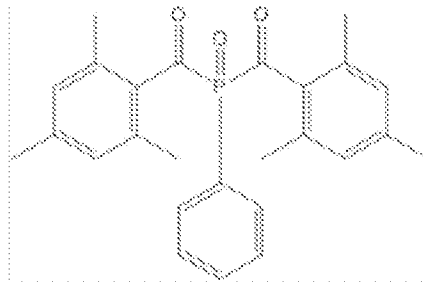
光重合開始剤 2 : アシルフォスフィンオキサイド系化合物 (Omni rad 819 : IGM Resins B. V. 社製「Omni rad 819」)

[0126]

[化17]



T P O



8 1 9

[0127] (製造例1 : UDAの製造)

十分に乾燥させた撹拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、HEA 372 g (3.20モル)、DBTDL 0.71 g (HEAとTMHDIの合計質量に対して0.1質量%)、及びMEHQ 0.35 g (HEAとTMHDIの合計質量に対して0.05質量%)を添加し、均一となるまで撹拌した後、60℃に昇温した。続いて、TMHDI 337 g (1.60モル)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、10時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、2官能ウレタンアクリレート(UDA) 680 gを得た。25℃における粘度は7100 mPa・sであった。

[0128] (製造例2 : PUDA-1の製造)

撹拌羽根、及び温度計を備えたフラスコ内に、アロニックス M-5700 (東亜合成) 44.4 g (0.20モル)、DBTDL 0.063 g、及びMEHQ 0.032 gを添加し、均一となるまで撹拌した後、60℃に昇温した。続いて、XDI 18.8 g (0.10モル)を80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、3時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、ウレタンジアクリレート(PUDA-1) 63 gを得た。65℃における粘度は3520 mPa・sであった。

a・sであった。

[0129] 本開示の実施例に使用した化合物の略号を以下に示す。

H E A : ヒドロキシエチルアクリレート

D B T D L : ジブチルスズジラウレート

M E H Q : 4-メトキシフェノール

T M H D I : 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物

X D I : m-キシリレンジイソシアネート

[0130] <光硬化性組成物の調製>

表1～表5に示す材料を用いて光硬化性組成物を調製した。

表1～表5に示す ΔE^*_{ab} の値は、透明PMMA板（旭製作所、 $L^*=96.98$ 、 $a^*=-0.24$ 、 $b^*=0.05$ ）との色差を示す。

表1～表5に示す実施例は全てE型粘度計（東機産業株式会社製、TVE-35H）により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度が、5mPa・s～6000mPa・sであった。

[0131] <メタクリロイル基含有率>

比較例と実施例で調製した光硬化性組成物のメタクリロイル基含有率は、組成物中のアクリロイル基とメタクリロイル基の合計含有量（mol/g）に対する、メタクリロイル基の含有量（mol/g）の比率である。結果を表1～表5に示す。

[0132] <37℃での貯蔵弾性率の測定>

比較例と実施例で調製した光硬化性組成物を用いて得られた硬化物の37℃での貯蔵弾性率を下記の方法により測定した。結果を表1～表5に示す。

3Dプリンタ（Kulzer社、Cara Print 4.0 PRO）を用い、測定対象の光硬化性組成物を用いて長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの試験片を、積層幅50μmとし、各層に波長385nmの可視光を11mJ/cm²照射する条件で造形する。得られた試験片に対し、波長365nmの紫外線を10J/cm²の条件で照射して光硬化性組成物を本硬化さ

せることにより、試験片 A 1 の硬化物を得る。

得られた試験片 A 1 の硬化物を、動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御製、DVA-225）にて、25℃～100℃まで3℃/minの速度で昇温しながら、測定周波数1Hzで貯蔵弾性率を測定し、37℃における貯蔵弾性率を読み取る。

[0133] <ΔE*_{ab}の測定>

比較例と実施例で調製した光硬化性組成物を用いて得られた硬化物のΔE*_{ab}を下記の方法により測定した。結果を表1～表5に示す。

3Dプリンタ（Kulzer社、Cara Print 4.0 PRO）を用い、測定対象の光硬化性組成物を用いて50mm×40mm×4.5mmの試験片を、積層幅50μmとし、各層に波長385nmの可視光を11mJ/cm²照射する条件で造形する。得られた試験片に対し、波長365nmの紫外線を10J/cm²の条件で照射して光硬化性組成物を本硬化させることにより、試験片の硬化物を得る。得られた試験片の硬化物を、回転研磨機（ビューラー社製、エコメット30）にて、150rpmで、50mm×40mmの面を両面、400番の研磨紙にて片面0.15mm、800番の研磨紙にて片面0.07mm、1000番の研磨紙にて片面0.02mm、2000番の研磨紙にて片面0.01mm、合計0.25mmずつ研磨し、Polishing Cloth（ビューラー社製、MasterTex Polishing Cloth 40-7742）と研磨剤（株式会社三啓製、高純度アルミナパウダー、粒径1μm）1gを用いて、片面15秒研磨し、50mm×40mm×4.0mmの研磨済み試験片A2を得る。

色差計（日本電色工業株式会社製、SD3000）にて、50mm×40mmの面のL*a*b*を透過モードによって、付属のSTANDARD WHITE PLATE（SCI X:94.25、Y:99.44、Z:106.37）をリファレンスとして測定する。50mm×40mm×4.0mmの透明PMMA板（株式会社旭製作所製、L*=96.98、a*=-0.24、b*=0.05；「SCI X:94.25、Y:99.44、Z

：106.37」をリファレンスとする色の数値)の $L^*a^*b^*$ を基準色として、 $\Delta E^*_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ の計算式にて、 ΔE^*_{ab} を算出する。

[0134] <385nmプリンタでの造形性の評価>

3Dプリンタ(Kulzer社製、Cara Print 4.0)を用い、測定対象の光硬化性組成物を用いて、50mm×40mm×4.5mmの試験片を、積層幅50 μ mとし、各層に波長385nmの可視光を11mJ/cm²照射する条件で造形し、造形物に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射することで、試験片A3を得る。試験片A3の表面状態を、以下の基準で評価する。結果を表1～表5に示す。

3：造形した試験片A1、A2の表面状態が滑沢であり、べとつきがない。

2：造形した試験片A1、A2の表面状態がべとつきはないが、滑沢でない。

1：造形した試験片A1、A2の表面状態はべとつきがありかつ滑沢でないか、又は試験片が得られない。

上記試験片が得られないとは、例えば硬化しない又はゲル状態のものしか得られない状態である。

[0135]

[表1]

光硬化性組成物の成分		M.W.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(メタ)アクリル モノマー(A) (二官能)	Ebecryl8402	1000				30	30	30		
	Ebecryl8807	1000							30	30
	Ebecryl230	5000								
	Ebecryl270	2000			40					
	UA-122P	1100								
	UA-160TM	1600	20							
	UN-2700	2000								
	UN-2600	2500								
	UN-352	3000								
(メタ)アクリル モノマー(B) (二官能)	ABE-300	469								
	A-BPE-4	513								
	SR540	541								
	UDA	443				40				
	UDMA	471	50	55						
	AH-600	613					40	30	40	30
	4EG-A	302								
	9PG	561								
(メタ)アクリル モノマー(C) (芳香族単官 能)	BZ	176								
	PO	206								
	PO-A	192								
	POB-A	254		45		30	30	30	30	30
	HRD-01	268								
	M600-A	222			60					
(メタ)アクリル モノマー(D) (その他単官 能)	TB	142								
	CH	168								
	IBX	222	30					10		10
	IBXA	208								
	THF(1000)	170								
光重合 開始剤	TPO	~	1	1	1	1	1	1	1	1
	B19	-								
合計量			101	101	101	101	101	101	101	101
メタクリル基含有率[%]			93.3	56.9	0.0	0.0	0.0	14.0	0.0	14.0
ΔE^*_{ab}			8.47	7.07	3.98	2.68	3.32	2.61	3.64	2.90
37℃での貯蔵弾性率[MPa]			1956	2438	20	459	987	761	377	684
405nm波長での造形性			1	3	3	3	3	3	3	3

[0136]

[表2]

光硬化性組成物の成分		M.W.	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
(×9)アクリル モノマー(A) (二官能)	Ebecryl840Z	1000								
	Ebecryl8807	1000								
	Ebecryl230	5000	20	20	20	20	20	20	20	20
	Ebecryl270	2000								
	UA-122P	1100								
	UA-160TM	1600								
	UN-2700	2000								
	UN-2600	2500								
	UN-352	3000								
(×9)アクリル モノマー(B) (二官能)	ABE-300	469								
	A-BPE-4	513								
	SR540	541								
	UDA	443	60	60						
	UDMA	471								
	AH-600	613			60	50	50	45	45	50
	4EG-A	302								
	9PG	561								
(×9)アクリル モノマー(C) (芳香族環 官能)	BZ	176								
	PO	206								
	PO-A	192	20							
	POB-A	254		20	20	10	10	15	15	10
	HRD-01	268								
	M600-A	222								
(×9)アクリル モノマー(D) (その他単官 能)	IB	142				20				
	CH	168					20			
	IBX	222						20		
	IBXA	208							20	
	THF(1000)	170								20
光重合 開始剤	TPO	~	1	1	1	1	1	1	1	1
	819	~								
合計値			101	101	101	101	101	101	101	101
メタクリロイル含有率[%]			0.0	0.0	0.0	40.1	36.1	29.6	0.0	35.9
ΔE*ab			3.44	3.17	3.86	2.56	2.30	1.98	2.03	2.35
37℃での貯蔵弾性率[MPa]			496	467	557	502	458	571	321	336
405nm波長での造形性			3	3	3	3	3	3	3	3

[0137]

[表3]

光硬化性組成物の成分		M.W.	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
(メタ)アクリルモノマー (A) (二官能)	Ebecryl8402	1000								
	Ebecryl8807	1000								
	Ebecryl230	5000								
	Ebecryl270	2000	15	20	20	20	25	25	30	35
	UA-122P	1100								
	UA-160TM	1600								
	UN-2700	2000								
	UN-2600	2500								
(メタ)アクリルモノマー (B) (二官能)	UN-352	3000								
	ABE-300	469					40			
	A-BPE-4	513						40	40	
	SR540	541				35				
	UDA	443		40	40					
	UDMA	471								25
	AH-600	613	40							
	4EG-A	302								
(メタ)アクリルモノマー (C) (芳香族単官能)	9PG	561								
	BZ	176								
	PO	206								40
	PO-A	192		40						
	POB-A	254	45		40	45				
	HRD-01	268								
	M600-A	222					35	35	30	
(メタ)アクリルモノマー (D) (その他単官能)	TS	142								
	CH	168								
	IBX	222								
	IBXA	208								
光重合開始剤	THF(1000)	170								
	TPO	—	1	1	1	1	1	1	1	1
	819	—								
合計値			101	101	101	101	101	101	101	101
メタクリル基含有率[%]			0.0	0.0	0.0	39.6	0.0	0.0	0.0	89.6
ΔE^*ab			2.58	2.87	2.55	4.56	4.69	4.25	3.51	5.12
37℃での貯蔵弾性率[MPa]			410	705	579	551	286	170	329	1379
405nmパルシタでの造形性			3	3	3	3	3	3	3	2

[0138]

[表4]

光硬化性組成物の成分		M.W.	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
(メタ)アクリル モノマー(A) (二官能)	Ebecryl8402	1000								
	Ebecryl6807	1000								
	Ebecryl230	5000								
	Ebecryl270	2000	30	30	40					
	UA-122P	1100				30	30			
	UA-160TM	1600						15		
	UN-2700	2000							15	
	UN-2600	2500								15
	UN-352	3000								
(メタ)アクリル モノマー(B) (二官能)	ABE-300	459								
	A-BPE-4	513								
	SR540	541								
	UDA	443				40	40	40	40	45
	UDMA	471	10	35	25					
	AH-600	613	35							
	4EG-A	302			25					
	SPG	561		25						
(メタ)アクリル モノマー(C) (芳香族単 官能)	BZ	176	15							
	PG	206								
	PG-A	192				30		45	45	40
	PGB-A	254	10	10	10					
	HRD-01	268					30			
	MS00-A	222								
(メタ)アクリル モノマー(D) (その他単官 能)	IB	142								
	CH	168								
	IBX	222								
	IBXA	208								
	THF(1000)	170								
光重合 開始剤	TPO	—	1	1	1	1	1	1	1	1
	819	—								
合計量			101	101	101	101	101	101	101	101
メタクリル基含有率[%]			41.0	77.4	30.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ΔE^*ab			2.03	3.92	3.63	3.02	4.65	2.98	2.86	3.68
37℃での貯蔵弾性率[MPa]			923	940	404	407	859	456	385	377
405nm波長での造形性			3	3	3	3	3	3	3	3

[0139]

[表5]

光硬化性組成物の成分		M.W.	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38
(メタ)アクリル モノマー(A) (二官能)	Ebecryl8402	1000		30							
	Ebecryl8807	1000			30						
	Ebecryl230	5000				20					
	Ebecryl270	2000					15	30	35		
	Genomer4230	9950									20
	UA-122P	1100									
	UA-160TM	1600									
	UN-2700	2000									
	UN-2600	2500									
	UN-352	3000	15							15	
(メタ)アクリル モノマー(B) (二官能)	ABE-300	469									
	A-BPE-4	513						40			
	PUDA-1	633									32.8
	SR9003NS	328									4
	SR540	541									
	UDA	443	50	40	40					50	
	UDMA	471							25		
	AH-600	613				45	40				
	4EG-A	302									
(メタ)アクリル モノマー(C) (芳香族単 官能)	9PG	561									
	BZ	176									
	PO	206							40		
	PO-A	192	35							35	
	POB-A	254		30	30	15	45				23.2
	HRD-01	268									
	M600-A	222						30			
(メタ)アクリル モノマー(D) (その他単官 能)	TB	142									
	CH	168									
	IBX	222				20					20
	IBXA	208									
光重合 開始剤	THF(1000)	170									
	TPO	—	1								
開始剤	819	—		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
	合計量		101	100.5	100.5	100.5	100.5	100.5	100.5	100.5	100.6
メタアクリル基含有率[%]			0.0	0.0	0.0	29.6	0.0	0.0	89.6	0.0	28.7
ΔE^*_{ab}			3.65	3.12	3.74	2.01	2.72	3.70	5.50	3.82	3.66
37℃での貯蔵弾性率[MPa]			402	476	391	585	388	389	1366	459	685
405nm波長での造形性			3	3	3	3	3	3	2	3	3

[0140] 表1～表5に示すように、光重合性成分と、光重合開始剤とを含有する光硬化性組成物であって、光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射することにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、試験片A1の37℃での貯蔵弾性率が100MPa以上1500MPa以下である光硬化性組成物を用いた実施例は、機械強度を維持した状態で高い透明性を確保することができた。

また、実施例に係る光硬化性組成物を用いて得られる造形物は、機械強度と柔らかさのバランスに優れるため、歯軋り等に対して摩耗しにくく、かつ、口腔内装着される際の装着者の負担が軽減されると推測される。

[0141] 2022年11月29日に出願された日本出願特願2022-190496の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 光重合性成分と、光重合開始剤と、を含有する光硬化性組成物であって、

前記光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚さ方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射することにより、長さ40mm、幅10mm、厚さ1mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、前記試験片A1の37℃での貯蔵弾性率が100MPa以上1500MPa以下である光硬化性組成物。

[請求項2] 前記光硬化性組成物に対し波長385nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚さ50μmの硬化層A2を形成し、前記硬化層A2を厚さ方向に積層させることにより、長さ50mm、幅40mm、厚さ4.5mmの矩形板形状の造形物A2を形成し、前記造形物A2に対し、波長365nmの紫外線を照射量10J/cm²照射した後に、50mm×40mmの面を両面研磨することにより、長さ50mm、幅40mm、厚さ4.0mmの矩形板形状の試験片A2を作製した場合に、前記試験片A2の ΔE^*_{ab} が10.0以下である請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項3] 前記光重合性成分は、
2つの(メタ)アクリロイルオキシ基を含み、分子量が1000以上である(メタ)アクリルモノマー(A)と、
2つの(メタ)アクリロイルオキシ基を含み、分子量が170以上1000未満である(メタ)アクリルモノマー(B)と、
1つの(メタ)アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を含む(メタ)アクリルモノマー(C)と、
を含む請求項1に記載の光硬化性組成物。

- [請求項4] 前記（メタ）アクリルモノマー（A）が、ウレタン結合を更に含む請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリルモノマー（C）の分子量が、140～500である請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリルモノマー（A）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量％～60質量％である請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項7] 前記（メタ）アクリルモノマー（B）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、15質量％～80質量％である請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項8] 前記（メタ）アクリルモノマー（C）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量％～70質量％である請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項9] 前記光重合性成分は、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含み、芳香環構造を有さない（メタ）アクリルモノマー（D）を含む請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項10] 前記（メタ）アクリルモノマー（D）の含有量が、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、1質量％～30質量％である請求項9に記載の光硬化性組成物。
- [請求項11] 前記（メタ）アクリルモノマー（D）の分子量が、120～400である請求項9に記載の光硬化性組成物。
- [請求項12] 前記光重合性成分において、アクリロイル基とメタクリロイル基との合計含有量（mol/g）に対するメタクリロイル基の含有量（mol/g）が、0％～90％である請求項3に記載の光硬化性組成物。
- [請求項13] 前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド化合物を含む請求項1に記載の光硬化性組成物。
- [請求項14] E型粘度計により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度が

、5 m P a ・ s ～ 6 0 0 0 m P a ・ s である請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

[請求項15] 光造形用の光硬化性組成物である請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

[請求項16] 光造形によるスプリントの製造に用いられる請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

[請求項17] 請求項 1 ～請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物の硬化物を含む立体造形物。

[請求項18] 請求項 1 7 に記載の立体造形物を含む歯科用製品。

[請求項19] 請求項 1 7 に記載の立体造形物を含むスプリント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/50(2006.01)i; **A61K 6/15**(2020.01)i; **A61K 6/887**(2020.01)i; **B33Y 70/00**(2020.01)i; **B33Y 80/00**(2015.01)i;
C08F 290/06(2006.01)i

FI: C08F2/50; C08F290/06; B33Y70/00; B33Y80/00; A61K6/887; A61K6/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; A61K6; B33Y;B29C64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-536142 A (BASF SE) 10 December 2020 (2020-12-10) claims, paragraph [0109], examples	1-15, 17
A	US 2007/0066704 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 22 March 2007 (2007-03-22) paragraph [0002], example 1	1-15, 17
Y	JP 2017-25124 A (RICOH CO LTD) 02 February 2017 (2017-02-02) claims, paragraphs [0012], [0019], [0023], [0024], example 6	1-15
Y	KR 10-2009-0090866 A (YOON, Joong-Ho) 26 August 2009 (2009-08-26) paragraph [0145], examples 1, 2	1-19
X	JP 2016-112823 A (KONICA MINOLTA INC) 23 June 2016 (2016-06-23) claims, paragraph [0075], examples	1-15, 17
X	JP 2011-225878 A (XEROX CORP) 10 November 2011 (2011-11-10) claims, paragraph [0014], examples, table 4	1, 13-15, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

26 January 2024

Date of mailing of the international search report

13 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042813

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-64126 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 11 April 2013 (2013-04-11) claims, paragraphs [0001], [0062], example 4	1-15, 17
X	JP 2021-504511 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 15 February 2021 (2021-02-15) claims, paragraphs [0047], [0049], [0069], example 1	1-19
Y	WO 2019/189566 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 03 October 2019 (2019-10-03) claims, paragraphs [0037], [0061], example 4	1-19
Y	WO 2021/162007 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 19 August 2021 (2021-08-19) claims, paragraph [0018], synthesis example 1	1-19
X	WO 2018/105463 A1 (DIC CORPORATION) 14 June 2018 (2018-06-14) claims, paragraphs [0007], [0032], [0033], [0050], example 1	1-19
X	JP 2019-521188 A (DENTSPLY SIRONA INC.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0010], [0084], [0088], examples	1-19
A	WO 2015/141537 A1 (KJ CHEMICALS CORPORATION) 24 September 2015 (2015-09-24) entire text	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/042813

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-536142	A	10 December 2020	US 2020/0247932 A1 claims, paragraph [0141], examples EP 3691901 A1 TW 201922954 A KR 10-2020-0056452 A CN 111448071 A	
US	2007/0066704	A1	22 March 2007	WO 2005/035460 A1 EP 1678094 A1 CN 1863745 A	
JP	2017-25124	A	02 February 2017	US 2017/0015850 A1 claims, paragraphs [0031], [0041], [0047], [0048], example 6 EP 3118270 A1	
KR	10-2009-0090866	A	26 August 2009	(Family: none)	
JP	2016-112823	A	23 June 2016	(Family: none)	
JP	2011-225878	A	10 November 2011	US 2011/0262711 A1 claims, paragraph [0026], examples, table 4 DE 102011007044 A1 CN 102234460 A KR 10-2011-0118095 A	
JP	2013-64126	A	11 April 2013	(Family: none)	
JP	2021-504511	A	15 February 2021	US 2020/0362157 A1 claims, paragraphs [0061], [0063], [0087], example 1 WO 2019/103855 A1 EP 3713535 A1 CN 111372959 A	
WO	2019/189566	A1	03 October 2019	US 2021/0024682 A1 claims, paragraphs [0050], [0074], example 4 EP 3778681 A1 CN 111971318 A	
WO	2021/162007	A1	19 August 2021	US 2023/0091071 A1 claims, paragraph [0026], synthesis example 1 EP 4105250 A1 CN 115038730 A	
WO	2018/105463	A1	14 June 2018	(Family: none)	
JP	2019-521188	A	25 July 2019	US 2017/0360534 A1 claims, paragraphs [0010], [0096], [0100], examples WO 2017/223084 A1	
WO	2015/141537	A1	24 September 2015	US 2017/0009001 A1 entire text CN 106029727 A KR 10-2016-0113313 A TW 201538556 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 2/50(2006.01)i; A61K 6/15(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i;
B33Y 80/00(2015.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08F2/50; C08F290/06; B33Y70/00; B33Y80/00; A61K6/887; A61K6/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08F; A61K6; B33Y;B29C64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2024年
日本国実用新案登録公報	1996-2024年
日本国登録実用新案公報	1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-536142 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア）10.12.2020 (2020-12-10) 特許請求の範囲、[0109]、実施例	1-15, 17
A	US 2007/0066704 A1（BASF AKTIENGESELLSCHAFT）22.03.2007（2007-03-22） [0002]、実施例1	1-15, 17
Y	JP 2017-25124 A（株式会社リコー）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲、[0012][0019][0023][0024]、実施例6	1-15
Y	KR 10-2009-0090866 A（Y00N, JOONG HO）26.08.2009（2009-08-26） [0145]、実施例1、2	1-19
X	JP 2016-112823 A（コニカミノルタ株式会社）23.06.2016（2016-06-23） 特許請求の範囲、[0075]、実施例	1-15, 17
X	JP 2011-225878 A（ゼロックス コーポレーション）10.11.2011（2011-11-10） 特許請求の範囲、[0014]、実施例、表4	1, 13-15, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に
公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し
くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を
付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の
後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵
触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引
用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性
又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献
との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな
いと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.01.2024

国際調査報告の発送日

13.02.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

渡辺 陽子 4J 9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-64126 A (三洋化成工業株式会社) 11.04.2013 (2013 - 04 - 11) 特許請求の範囲、[0001][0062]、実施例 4	1-15, 17
X	JP 2021-504511 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 15.02.2021 (2021 - 02 - 15) 特許請求の範囲、[0047][0049][0069]、実施例 1	1-19
Y	WO 2019/189566 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 特許請求の範囲、[0037][0061]、実施例 4	1-19
Y	WO 2021/162007 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 19.08.2021 (2021 - 08 - 19) 特許請求の範囲、[0018]、合成例 1	1-19
X	WO 2018/105463 A1 (D I C株式会社) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) 特許請求の範囲、[0007][0032][0033][0050]、実施例 1	1-19
X	JP 2019-521188 A (デンツプライ シロナ インコーポレイテッド) 25.07.2019 (2019 - 07 - 25) 特許請求の範囲、[0010][0084][0088]、実施例	1-19
A	WO 2015/141537 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 24.09.2015 (2015 - 09 - 24) 全文	1-19

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/042813

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-536142	A	10.12.2020	US 2020/0247932 A1 特許請求の範囲、[0141]、 実施例 EP 3691901 A1 TW 201922954 A KR 10-2020-0056452 A CN 111448071 A	
US	2007/0066704	A1	22.03.2007	WO 2005/035460 A1 EP 1678094 A1 CN 1863745 A	
JP	2017-25124	A	02.02.2017	US 2017/0015850 A1 特許請求の範囲、[0031] [0041][0047][0048]、実施 例6 EP 3118270 A1	
KR	10-2009-0090866	A	26.08.2009	(ファミリーなし)	
JP	2016-112823	A	23.06.2016	(ファミリーなし)	
JP	2011-225878	A	10.11.2011	US 2011/0262711 A1 特許請求の範囲、[0026]、 実施例、表4 DE 102011007044 A1 CN 102234460 A KR 10-2011-0118095 A	
JP	2013-64126	A	11.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2021-504511	A	15.02.2021	US 2020/0362157 A1 特許請求の範囲、[0061] [0063][0087]、実施例1 WO 2019/103855 A1 EP 3713535 A1 CN 111372959 A	
WO	2019/189566	A1	03.10.2019	US 2021/0024682 A1 特許請求の範囲、[0050] [0074]、実施例4 EP 3778681 A1 CN 111971318 A	
WO	2021/162007	A1	19.08.2021	US 2023/0091071 A1 特許請求の範囲、[0026]、 合成例1 EP 4105250 A1 CN 115038730 A	
WO	2018/105463	A1	14.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-521188	A	25.07.2019	US 2017/0360534 A1 特許請求の範囲、[0010] [0096][0100]、実施例 WO 2017/223084 A1	
WO	2015/141537	A1	24.09.2015	US 2017/0009001 A1 全文 CN 106029727 A KR 10-2016-0113313 A TW 201538556 A	