

(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
2021年7月29日(29.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/149520 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/48 (2006.01) *A61K 6/889* (2020.01) MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/000515
- (22) 国際出願日: 2021年1月8日(08.01.2021)
- (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: 添付公開書類:
特願 2020-008136 2020年1月22日(22.01.2020) JP 一 国際調査報告(条約第21条(3))
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2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).
- (74) 代理人: 特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (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, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, THREE-DIMENSIONAL MOLDED PRODUCT, AND DENTAL PRODUCT

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、立体造形物、及び歯科用製品

(57) Abstract: This photocurable composition contains a photopolymerizable component and a photopolymerization initiator, wherein a diluted liquid (D1), which is obtained by diluting the photocurable composition with ethanol so that the ethanol content is 99 mass%, satisfies a condition (X). Condition (X): The transmittance at at least one wavelength that falls within the wavelength range 365-405 nm, as measured at a light path length of 1 cm, is 1.0-70.0%.

(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、上記光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D1)が、下記条件(X)を満たす、光硬化性組成物。条件(X) … 光路長1cmの条件で測定される、365nm~405nmの波長範囲内に含まれる少なくとも1つの波長における透過率が、1.0%以上70.0%以下である。



WO 2021/149520 A1

明 細 書

発明の名称：光硬化性組成物、立体造形物、及び歯科用製品

技術分野

[0001] 本開示は、光硬化性組成物、立体造形物、及び歯科用製品に関する。

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、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1：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

[0004] しかし、光硬化性組成物を用い、光造形により立体造形物を製造する際、所望とする造形精度が得られない場合がある。例えば、立体造形物の一部において、光造形時の光の進行方向についての厚みが、所望とする厚みよりも厚くなる場合（即ち、厚み精度が不足する場合）がある。

従って、優れた造形精度で立体造形物を得ることができる光硬化性組成物が求められている。

[0005] 本開示の一態様の目的は、優れた造形精度で立体造形物を得ることができる光硬化性組成物、この光硬化性組成物から得られる立体造形物及び歯科用製品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 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を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D1）が、下記条件（X）を満たす、光硬化性

組成物。

条件 (X) … 光路長 1 cm の条件で測定される、365 nm ~ 405 nm の波長範囲に含まれる少なくとも 1 つの波長における透過率が、1.0% 以上 70.0% 以下である。

<2> 前記希釈液 (D1) が、下記条件 (1) 及び下記条件 (2) の少なくとも一方を満たす、<1>に記載の光硬化性組成物。

条件 (1) … 光路長 1 cm の条件で測定される、波長 405 nm における透過率が、1.0% 以上 70.0% 以下である。

条件 (2) … 光路長 1 cm の条件で測定される、波長 385 nm における透過率が、1.0% 以上 70.0% 以下である。

<3> 更に、色素化合物を含有する、<2>に記載の光硬化性組成物。

<4> 前記希釈液 (D1) が前記条件 (1) を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物についての下記式 (a) で定義される値 (A) の総和が、0.01 以上 3.00 以下であり、

前記希釈液 (D1) が前記条件 (2) を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物についての下記式 (b) で定義される値 (B) の総和が、0.01 以上 3.00 以下である、

<3>に記載の光硬化性組成物。

$$\text{値 (A)} = (x_1 / y_1) \times 100 \quad \dots \text{式 (a)}$$

$$\text{値 (B)} = (x_2 / y_2) \times 100 \quad \dots \text{式 (b)}$$

[式 (a) 中、

x_1 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分 100 質量部に対する色素化合物の含有量の質量部を表し、

y_1 は、色素化合物の含有量が 0.01 質量% となるようにエタノールで希釈した希釈液 (D2) について、光路長 0.5 cm の条件で測定される、波長 405 nm における透過率 (%) を表す。

式 (b) 中、

x_2 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分 100 質量部に対する色素

化合物の含有量の質量部を表し、

y_2 は、色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率(%)を表す。]

<5> 前記希釈液(D1)が前記条件(1)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件(1-1)を満たし、

前記希釈液(D1)が前記条件(2)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件(2-1)の条件を満たす、

<3>又は<4>に記載の光硬化性組成物。

条件(1-1) … 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

条件(2-1) … 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

<6> 前記色素化合物が、染料及び顔料の少なくとも一方を含む、<3>~<5>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<7> 前記光重合性成分が、(メタ)アクリルモノマーを含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<8> 前記(メタ)アクリルモノマーが、単官能(メタ)アクリルモノマー及び二官能(メタ)アクリルモノマーの少なくとも一方を含み、

前記(メタ)アクリルモノマーの全量に対する、前記二官能(メタ)アクリルモノマー及び前記単官能(メタ)アクリルモノマーの合計量が、90質量%以上である、

<7>に記載の光硬化性組成物。

<9> 前記(メタ)アクリルモノマーが、二官能(メタ)アクリルモノマ

ーを含む、〈7〉又は〈8〉に記載の光硬化性組成物。

〈10〉 前記光硬化性組成物が無機フィラーを含有しないか、又は、前記光硬化性組成物が無機フィラーを含有する場合には、前記光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が10質量%以下である、〈1〉～〈9〉のいずれか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〉 歯科用製品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である、立体造形物。

〈15〉 凹部及び空間の少なくとも一方を有する〈14〉に記載の立体造形物。

〈16〉 〈14〉又は〈15〉に記載の立体造形物を含む、歯科用製品。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様によれば、優れた造形精度で立体造形物を得ることができる光硬化性組成物、この光硬化性組成物から得られる立体造形物及び歯科用製品が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示における立体造形物の一例を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0009] 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値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。

本開示において、「(メタ)アクリルモノマー」とはアクリルモノマー又はメタクリルモノマーを意味し、「(メタ)アクリロイル基」とはアクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、「(メタ)アクリレート」とはアクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリル酸」とはアクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリロニトリル」とはアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを意味する。

[0010] [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、

上記光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D1)が、下記条件(X)を満たす、光硬化性組成物である。

[0011] 条件(X) … 光路長1cmの条件で測定される、365nm~405nmの波長範囲内に含まれる少なくとも1つの波長における透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[0012] 従来、光硬化性組成物を用い、光造形により立体造形物を製造する際、所望とする造形精度が得られない場合があった。例えば、立体造形物の一部に

において、光造形時の光の進行方向についての厚みが、所望とする厚みよりも厚くなる場合（即ち、厚み精度が不足する場合）があった。

この点に関し、本開示の光硬化性組成物によれば、上記条件（X）を満たすことにより、優れた造形精度（例えば優れた厚み精度）で立体造形物を得ることができる。

以下、上述した従来の問題の一例、及び、本開示の光硬化性組成物による効果の一例について説明する。

[0013] 光造形として、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。

[0014] 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。

[0015] 図1は、本開示における立体造形物の一例（立体造形物10）を示す概略斜視図である。

図1に示すように、立体造形物10は、底面部12と、対向する一对の側面部14及び16と、を備える。一对の側面部14及び16は、底面部12に対して略垂直となっている。一对の側面部14及び16と、底面部12と、により、凹部20が形成されている。

図1における重力方向Gは、立体造形物10の製造段階での重力方向を意味している。立体造形物10の製造段階での光の進行方向は、重力方向Gに対して反対方向となる。

[0016] DLP方式の光造形によって立体造形物10を製造する場合、硬化層を積層させることにより、例えば、一对の側面部14及び16の上側（重力方向Gに対して反対側）から下側（重力方向G側）に向けて順に形成し、最後に底面部12を形成する場合がある。底面部12の形成が完了した時点では、立体造形物10の全体がビルドテーブルとトレーとの間に配置され、一对の側面部14及び16の上面がビルドテーブルに接している。

底面部12を形成する段階では、ビルドテーブルとトレーとのギャップに配置される光硬化性組成物のうち、所望とする厚みの部分のみを硬化させて一層の硬化層を形成し、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、底面部12を形成する。即ち、底面部12を構成する硬化層を形成する段階では、凹部20に相当する領域にも光硬化性組成物が存在するが、

凹部 20 に相当する領域の光硬化性組成物は硬化させず、底面部 12 を構成する硬化層に相当する領域の光硬化性組成物のみを層状に硬化させる。

ここで、従来の光硬化性組成物を用いた場合では、底面部 12 を形成する際に、一層の硬化層が、所望とする厚みよりも厚くなりすぎ、その結果、硬化層を積層させて形成される底面部 12 の厚みが、所望とする厚み（即ち、設定値）よりも厚くなりすぎる場合がある。ここでいう厚みは、光の進行方向についての厚みである。一層の硬化層が所望とする厚みよりも厚くなりすぎる理由は、光硬化性組成物の光の透過性が高すぎるために、この光硬化性組成物のうち、硬化層の形成のために必要な厚み分だけでなく、本来硬化させるべきではない部分（即ち、凹部 20 に相当する領域）まで硬化させてしまうためと考えられる。

一方、従来の光硬化性組成物を用いた場合において、一層の硬化層を所望とする厚みに調整するために光の照射量を少なくした場合には、硬化が不十分となる場合があり、これにより造形不良が生じる場合がある。

[0017] 上述した問題に関し、本開示の光硬化性組成物を用いた場合には、形成される底面部 12 の厚みが厚すぎる現象を抑制できる。即ち、形成される底面部 12 の厚み精度を向上させることができる。

かかる効果が奏される理由は、本開示の光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（X）を満足することにより、光硬化性組成物の光の透過性の不足及び過剰が抑制されるためと考えられる。光硬化性組成物の光の透過性の不足が抑制されることにより、硬化が不十分となることが抑制され、ひいては造形不良が抑制される。光硬化性組成物の光の透過性の過剰が抑制されることにより、硬化層が厚くなりすぎることが抑制される。

[0018] 本開示の光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（X）を満足することは、本開示の光硬化性組成物の 365 nm～405 nm の波長範囲内に含まれる少なくとも 1 つの波長における透過率が過不足なく特定の範囲内であることを意味している。ここで、365 nm～405 nm の波長範囲内に含まれる波長（例えば、波長 365 nm 又は波長 405 nm）は、3D プリンター

における代表的な光の波長である。

本開示では、光硬化性組成物の透過率の範囲を厳密に特定するために、光硬化性組成物そのものの透過率ではなく、光硬化性組成物の希釈液（D1）の透過率を特定している。

ここで、希釈液（D1）は、本開示の光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液である。

[0019] 上述した立体造形物10における底面部12の厚み精度の問題は、立体造形物10における底面部12に限らず、凹部及び空間の少なくとも一方を有する立体造形物全般（例えば、歯科用製品）における、光の進行方向（即ち、鉛直方向）を厚み方向とする部分において生じ得る問題である。

ここで、凹部の概念には、底部と少なくとも一对の側面部とによって形成された凹部（例えば凹部20）、底がある穴、等が包含される。

また、空間の概念には、立体造形物の壁面によって完全に囲まれた内部空間、貫通孔、等が包含される。

[0020] <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、立体造形物の造形精度向上の効果がより効果的に発揮される観点から、光造形用の光硬化性組成物であることが好ましい。

[0021] 本開示の光硬化性組成物は、立体造形物の厚み精度向上（特に、光造形時の光の進行方向についての厚みの精度向上）の効果がより効果的に発揮される観点から、

液槽方式（例えば、DLP方式又はSLA方式、好ましくはDLP方式）の光造形用の光硬化性組成物であることがより好ましく、

液槽方式の光造形により、凹部及び空間の少なくとも一方を有する立体造形物を製造するための光硬化性組成物であることが更に好ましい。

凹部及び空間については前述のとおりである。

[0022] また、本開示の光硬化性組成物は、立体造形物の造形精度向上の効果がよ

り効果的に発揮される観点から、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。

歯科用製品は、凹部及び空間の少なくとも一方を有する立体造形物を含むことが好ましい。

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、咬合用スプリント、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。

[0023] 本開示の光硬化性組成物は、希釈液（D1）が条件（1）及び条件（2）の少なくとも一方を満足することが好ましい。

条件（1） … 光路長1cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

条件（2） … 光路長1cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[0024] 本開示では、希釈液（D1）が条件（1）を満足する態様の光硬化性組成物を、以下、第1実施形態に係る光硬化性組成物ということがあり、希釈液（D1）が条件（2）を満足する態様の光硬化性組成物を、第2実施形態に係る光硬化性組成物ということがある。

[0025] 光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（1）を満足することは、光硬化性組成物の波長405nmにおける透過率が過不足なく特定の範囲内であることを意味しており、光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（2）を満足することは、光硬化性組成物の波長385nmにおける透過率が過不足なく特定の範囲内であることを意味している。

前述のとおり、波長405nm及び波長385nmは、それぞれ、3Dプ

リントナーにおける代表的な光の波長である。

[0026] 以下、説明の便宜上、第1実施形態に係る光硬化性組成物及び第2実施形態に係る光硬化性組成物について分けて説明する。

但し、第1実施形態及び第2実施形態のうち一方の光硬化性組成物は、他方の実施形態の光硬化性組成物の要件を満たすものであってもよい。例えば、第1実施形態に係る光硬化性組成物は、第2実施形態に係る光硬化性組成物の要件（即ち、希釈液（D1）が条件（2）を満足すること）を満たすものであってもよい。

また、本開示の光硬化性組成物は、以下の第1実施形態及び第2実施形態に限定されるものではない。前述のとおり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、を含有し、かつ、希釈液（D1）が条件（X）（即ち、光路長1cmの条件で測定される、365nm～405nmの波長範囲内に含まれる少なくとも1つの波長における透過率が、1.0%以上70.0%以下である。）を満たすものであればよく、その他に特に制限はない。

また、本開示の光硬化性組成物は、第1実施形態及び第2実施形態以外の実施形態のものであっても、以下の示す第1実施形態又は第2実施形態の光硬化性組成物の要件を満たしてもよい。

[0027] <第1実施形態に係る光硬化性組成物>

第1実施形態に係る光硬化性組成物は、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、上記光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D1）が、下記条件（1）を満たす、光硬化性組成物である。

[0028] 条件（1） … 光路長1cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[0029] 第1実施形態に係る光硬化性組成物では、希釈液（D1）が条件（1）を満足することにより、この光硬化性組成物に対する波長405nmの光の透過率の不足及び過剰が抑制される。これにより、第1実施形態に係る光硬化

性組成物の硬化が不十分となること（ひいては造形不良が発生すること）、及び、第1実施形態に係る光硬化性組成物における硬化領域の厚み（即ち、光の進行方向についての厚み）が厚くなりすぎることが抑制され、その結果、所望とする厚みの硬化層が得られる。

具体的には、希釈液（D1）の波長405 nmにおける透過率が1.0%以上であることにより、第1実施形態に係る光硬化性組成物の硬化が不十分となることが抑制され、ひいては造形不良が抑制される。

また、希釈液（D1）の波長405 nmにおける透過率が70.0%以下であることにより、第1実施形態に係る光硬化性組成物における硬化領域の厚みが厚くなりすぎることが抑制される。

条件（1）において、波長405 nmにおける透過率は、好ましくは3.0%以上65.0%以下であり、より好ましくは5.0%以上60.0%以下である。

[0030] 第1実施形態では、例えば、光硬化性組成物の組成を調整することにより、光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（1）を満足するように調整することができる。

例えば、光重合開始剤として、波長405 nmにおける透過率が高い光重合開始剤を用いる場合、この光重合開始剤の含有量を調整することにより、希釈液（D1）が条件（1）を満足するように調整することができる。

[0031] （色素化合物）

第1実施形態に係る光硬化性組成物は、更に、色素化合物を含有することが好ましい。これにより、希釈液（D1）が条件（1）を満足するようにより調整しやすい。

この場合、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有される色素化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0032] 色素化合物は、染料及び顔料の少なくとも一方を含むことが好ましい。

染料としては、例えば、

アントラキノン系染料（例えば、キニザリン、アリザニン、等）、

Sudan系染料（例えば、Sudan II、Sudan III、Sudan IV、等）、
Solvent Yellow系染料（例えば、Solvent Yellow 2、Solvent Yellow 7、Solvent Yellow 11、等）、
Solvent Green系染料（例えば、Solvent Green 3、Solvent Green 5、等）、
Solvent Orange系染料（例えば、Solvent Orange 2、等）、
Solvent Blue系染料（例えば、Solvent Blue 59、等）、
Basic Green系染料（例えば、Basic Green 1、等）、
Acid Yellow系染料（例えば、Acid Yellow 3、等）、
インドフェノールブルー系染料、
等が挙げられる。

これらの染料のうち、好ましくは、Sudan系染料、Solvent Yellow系染料、又はSolvent Green系染料である。

顔料は、有機顔料（例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ウルトラマリンブルー、カルミン酸色素、等）であっても無機顔料（例えば、酸化チタン、カーボンブラック、アルミニウム末、カラメル、酸化鉄、グンジョウ、コンジョウ、水酸化クロム、等）であってもよい。

[0033] 色素化合物としては、後述する条件（1-1）を満たす色素化合物が好ましい。

[0034] 第1実施形態に係る光硬化性組成物が色素化合物を少なくとも1種含有する場合、含有される各色素化合物についての下記式（a）で定義される値（A）の総和が、0.01以上3.00以下であることが好ましい。

これにより、希釈液（D1）が条件（1）を満足するようにより調整しやすい。

含有される各色素化合物についての下記式（a）で定義される値（A）の総和は、0.04以上3.00以下であることがより好ましい。

[0035] 値（A）＝ $(x_1 / y_1) \times 100$ … 式（a）

〔式（a）中、

x_1 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分100質量部に対する色素化合物の含有量の質量部を表し、

y_1 は、色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D2）について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率（%）を表す。〕

[0036] 以下、第1実施形態における値（A）の総和の技術的な意味を説明する。

後述する第2実施形態における値（B）の総和の技術的な意味も、波長の点を除き、第1実施形態における値（A）の総和の技術的な意味と同様である。

値（A）の総和は、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有される色素化合物の総含有量と相関がある値である。

但し、値（A）を定義する式（a）では、色素化合物の波長405nmにおける透過率（%）によって好ましい含有量が異なることを考慮し、 x_1 及び y_1 を用いて値（A）を定義している。例えば、波長405nmにおける透過率が低い色素化合物は、波長405nmにおける透過率が高い色素化合物と比較して、含有量が少ないことが好ましい。

式（a）では、色素化合物の透過率の範囲を厳密に特定するために、色素化合物そのものの透過率ではなく、色素化合物の希釈液（D2）の透過率を特定している。

[0037] 第1実施形態に係る光硬化性組成物が色素化合物を少なくとも1種含有する場合、光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件（1-1）を満たすことが好ましい。

これにより、希釈液（D1）が条件（1）を満足するようにより調整しやすい。

[0038] 条件（1-1）… 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D2）について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

[0039] 条件（1-1）において、希釈液（D2）についての波長405nmにおける透過率は、0.3%以上75.0%以下であることが好ましい。

[0040] 第1実施形態における条件（1-1）においても、色素化合物の透過率の範囲を厳密に特定するために、色素化合物そのものの透過率ではなく、色素化合物の希釈液（D2）の透過率を特定している。

後述する第2実施形態における条件（2-1）においても同様である。

[0041] （光重合性成分）

第1実施形態に係る光硬化性組成物は、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。

[0042] 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。

[0043] 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。

この場合、光重合性成分全体に占める（メタ）アクリルモノマーの合計の割合は、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。

[0044] （メタ）アクリルモノマーとしては、分子中に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を含むモノマーであればよく、その他には特に制限はない。

（メタ）アクリルモノマーとしては、単官能（メタ）アクリルモノマー（

即ち、分子中に1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマー）であっても二官能（メタ）アクリルモノマー（即ち、分子中に2つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマー）であっても多官能（メタ）アクリルモノマー（即ち、分子中に3つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するモノマー）であってもよい。

[0045] （メタ）アクリルモノマーは、分子中に、芳香族構造（例えば、ビスフェノールA構造等）、脂環式構造、及びウレタン結合のうちの少なくとも一つを含むことが好ましい。

かかる好ましい態様の（メタ）アクリルモノマーは、更に、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方を含んでいてもよい。

[0046] （メタ）アクリルモノマーの分子量は、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2000以下であることが更に好ましく、1500以下であることが更に好ましく、1000以下であることが更に好ましく、800以下であることが更に好ましい。

（メタ）アクリルモノマーの分子量の下限は、分子中に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を含むモノマーである限り、特に制限はない。（メタ）アクリルモノマーの分子量の下限は、例えば86であり、好ましくは100であり、より好ましくは200であり、更に好ましくは300である。

[0047] 第1実施形態に係る光硬化性組成物の粘度低減の観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る（メタ）アクリルモノマーは、単官能（メタ）アクリルモノマー及び二官能（メタ）アクリルモノマーの少なくとも一方を含むことが好ましい。

この場合、第1実施形態に係る光硬化性組成物の粘度低減の観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る（メタ）アクリルモノマーの全量に対する、二官能（メタ）アクリルモノマー及び単官能（メタ）アクリルモノマーの合計量は、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。

[0048] 単官能（メタ）アクリルモノマーの具体例としては、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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（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、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルモルホリン、ラウリル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ドデシル-1-ヘキサデカニル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-コハク酸、2-[[（ブチルアミノ）カルボニル]オキシ]エチル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0049] 二官能（メタ）アクリルモノマーの具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ビスカルバミン酸ビス（2-（メタ）アクリロキシエチル）N, N'-1,9-ノニレン（（メタ）アクリル酸ジウレタン）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコージ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0050] 光硬化性組成物の硬化をより促進させ、立体造形物における造形精度をより向上させる観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る(メタ)アクリルモノマーは、二官能(メタ)アクリルモノマーを含むことが好ましい。

この場合、光硬化性組成物の硬化をより促進させ、造形物における造形精度をより向上させる観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る(メタ)アクリルモノマーの全量に対する、二官能(メタ)アクリルモノマーの合計量は、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。

[0051] 光硬化性組成物の硬化をより促進させ、造形物における造形精度をより向上させる観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る(メタ)アクリルモノマーは、

分子中に、芳香環構造(例えば、ビスフェノールA構造等)及び脂環式構造の少なくとも一方を含む二官能の(メタ)アクリルモノマーであるモノマーM1と、

分子中に、ウレタン結合を含む二官能の(メタ)アクリルモノマーであるモノマーM2と、

を含むことがより好ましい。

この場合、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る(メタ)アクリルモノマーの全量に対するモノマーM1及びモノマーM2の合計量は、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。

また、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る(メタ)アクリルモノマーがモノマーM1及びモノマーM2を含む場合、モノマーM1及びモノマーM2の合計に対するモノマーM1の含有質量比(即ち、含有質量比 $[\text{モノマーM1} / (\text{モノマーM1} + \text{モノマーM2})]$)は、0.50以上1.00未満が好ましく、0.55以上0.95以下がより好ましく、0.60以上0.80以下が更に好ましい。

モノマーM1は、更に、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方を含むことが好ましい。モノマーM1としては、分子中に、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方とビスフェノールA構造とを含む二官能の（メタ）アクリルモノマーが特に好ましい。

モノマーM2は、更に、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方と、アルキレン基と、を含むことが好ましい。モノマーM2としては、分子中に、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方とウレタン結合とアルキレン基とを含む二官能の（メタ）アクリルモノマーが特に好ましい。

[0052] 第1実施形態に係る光硬化性組成物に含まれる光重合性成分の量は特に制限されない。

立体造形物における造形精度をより向上させる観点から、光硬化性組成物100質量部に対する光重合性成分の含有量は、60質量部以上であることが好ましく、80質量部以上であることがより好ましく、90質量部以上であることが更に好ましい。

[0053] （光重合開始剤）

第1実施形態に係る光硬化性組成物は、光重合開始剤を少なくとも1種含有する。

光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィ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。

[0054] 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。

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。

[0055] 第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有される光重合開始剤は、光路長1 cmの条件で測定される、波長385 nmにおける透過率が、80%以上であることが好ましく、82%以上であることがより好ましく、84%以上であることがさらに好ましい。

光重合開始剤の上記透過率が80%以上である場合には、光重合時における光硬化性組成物の光透過率に対する光重合開始剤の影響をより低減できる。

光重合開始剤は、光重合時における光硬化性組成物の光透過率に対する影響をさらに低減できる点で、波長220 nm以上の領域におけるピークの光吸収波長が340 nm以下であることが好ましい。

波長220 nm以上の領域におけるピークの光吸収波長が340 nm以下である光重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、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、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、1, 2-オクタジオン、1-{4-(フェニルチオ)-2-(0-ベンゾイルオキシム)}等が挙げられる。

[0056] 第1実施形態に係る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、0.5質量部～10質量部であることがより好ましく、1質量部～5質量部であることがさらに好ましい。

[0057] (その他の成分)

第1実施形態に係る光硬化性組成物は、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、無機フィラー、改質剤、安定剤、酸化防止剤、溶剤等が挙げられる。

[0058] 立体造形物における造形精度をより向上させる観点から、第1実施形態に係る光硬化性組成物は、無機フィラー（例えば、シリカ、バリウムボロシリケートガラス、等。以下同じ。）を含有しないか、又は、無機フィラーを含有する場合には、光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が10質量%以下（より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下）であることが好ましい。

[0059] <第2実施形態に係る光硬化性組成物>

第2実施形態に係る光硬化性組成物は、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、上記光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D1）が、下記条件（2）を満たす、光硬化性組成物である。

[0060] 条件（2） … 光路長1cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[0061] 第2実施形態に係る光硬化性組成物では、希釈液（D1）が条件（2）を満足することにより、この光硬化性組成物に対する波長385nmの光の透過率の不足及び過剰が抑制される。

これにより、第2実施形態に係る光硬化性組成物の硬化が不十分となること（ひいては造形不良が発生すること）、及び、第2実施形態に係る光硬化性組成物における硬化領域の厚み（即ち、光の進行方向についての厚み）が厚くなりすぎることが抑制され、その結果、所望とする厚みの硬化層が得られ

る。

具体的には、希釈液（D1）の波長385nmにおける透過率が1.0%以上であることにより、第2実施形態に係る光硬化性組成物の硬化が不十分となることが抑制され、ひいては造形不良が抑制される。

また、希釈液（D1）の波長385nmにおける透過率が70.0%以下であることにより、第2実施形態に係る光硬化性組成物における硬化領域の厚みが厚くなりすぎることが抑制される。

条件（2）において、波長385nmにおける透過率は、好ましくは3.0%以上65.0%以下であり、より好ましくは5.0%以上65.0%以下である。

[0062] 第2実施形態では、例えば、光硬化性組成物の組成を調整することにより、光硬化性組成物の希釈液（D1）が条件（2）を満足するように調整することができる。

例えば、光重合開始剤として、波長385nmにおける透過率が高い光重合開始剤を用いる場合、この光重合開始剤の含有量を調整することにより、希釈液（D1）が条件（2）を満足するように調整することができる。

[0063] （色素化合物）

第2実施形態に係る光硬化性組成物は、更に、色素化合物を含有することが好ましい。これにより、希釈液（D1）が条件（2）を満足するようにより調整しやすい。

この場合、第2実施形態に係る光硬化性組成物に含有される色素化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0064] 第2実施形態における色素化合物は、染料及び顔料の少なくとも一方を含むことが好ましい。

第2実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る染料及び顔料は、それぞれ、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る染料及び顔料と同様である。

[0065] 第2実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る色素化合物の具体例は

、第1実施形態に係る光硬化性組成物に含有され得る色素化合物と同様である。

色素化合物としては、後述する条件(2-1)を満たす色素化合物が好ましい。

[0066] 第2実施形態に係る光硬化性組成物が色素化合物を少なくとも1種含有する場合、含有される各色素化合物についての下記式(b)で定義される値(B)の総和が、0.01以上3.00以下であることが好ましい。

これにより、希釈液(D1)が条件(2)を満足するようにより調整しやすい。

含有される各色素化合物についての下記式(b)で定義される値(B)の総和は、0.04以上3.00以下であることがより好ましい。

[0067] 値(B) = $(x_2 / y_2) \times 100$ … 式(b)

[式(b)中、

x_2 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分100質量部に対する色素化合物の含有量の質量部を表し、

y_2 は、色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率(%)を表す。]

[0068] 第2実施形態に係る光硬化性組成物が色素化合物を少なくとも1種含有する場合、光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件(2-1)を満たすことが好ましい。

これにより、希釈液(D1)が条件(2)を満足するようにより調整しやすい。

[0069] 条件(2-1) … 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

[0070] 条件(2-1)において、希釈液(D2)についての波長385nmにお

ける透過率は、0.3%以上80.0%以下であることが好ましい。

[0071] (光重合性成分)

第2実施形態に係る光硬化性組成物は、光重合性成分を少なくとも1種含有する。

第2実施形態における光重合性成分及びその好ましい態様は、前述した第1実施形態における光重合性成分及びその好ましい態様と同様である。このため、第2実施形態における光重合性成分については、第1実施形態における「光重合性成分」の項の記載を適宜参照できる。

[0072] (光重合開始剤)

第2実施形態に係る光硬化性組成物は、光重合開始剤を少なくとも1種含有する。

第2実施形態における光重合開始剤及びその好ましい態様は、前述した第1実施形態における光重合開始剤及びその好ましい態様と同様である。このため、第2実施形態における光重合開始剤については、第1実施形態における「光重合開始剤」の項の記載を適宜参照できる。

但し、第2実施形態に係る光硬化性組成物に含有される光重合開始剤は、光路長1cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、80%以上であることが好ましく、83%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。

[0073] (その他の成分)

第2実施形態に係る光硬化性組成物は、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、無機フィラー、改質剤、安定剤、酸化防止剤、溶剤等が挙げられる。

[0074] 立体造形物における造形精度をより向上させる観点から、第2実施形態に係る光硬化性組成物は、無機フィラー（例えばガラス繊維等。以下同じ。）を含有しないか、又は、無機フィラーを含有する場合には、光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が10質量%以下（より好ましくは5

質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下)であることが好ましい。

[0075] <光硬化性組成物の好ましい粘度>

本開示の光硬化性組成物(例えば、上述した第1実施形態及び第2実施形態に係る光硬化性組成物の各々)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~2000mPa・sであることが更に好ましく、400mPa・s~1500mPa・sであることが更に好ましく。

[0076] [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である。

このため、本開示の立体造形物は、造形精度に優れる。

本開示の立体造形物は、凹部及び空間の少なくとも一方を有する立体造形物であることが好ましい。

凹部及び空間については、それぞれ前述したとおりである。

[0077] [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(好ましくは、凹部又は空間を有する立体造形物)を含む。

このため、本開示の歯科用製品は、造形精度に優れる。

歯科用製品の具体例は前述したとおりである。

実施例

[0078] 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。

[0079] <光硬化性組成物の調製>

後述の表 1～表 5 に示す材料を混合し、実施例 1～30 及び 101～120、並びに、比較例 1～4 及び 101～107 における各光硬化性組成物を調製した。

ここで、実施例 1～30 及び比較例 1～4 は、第 1 実施形態に係る光硬化性組成物の実施例及び比較例であり、実施例 101～120 及び比較例 101～107 は、第 2 実施形態に係る光硬化性組成物の実施例及び比較例である。

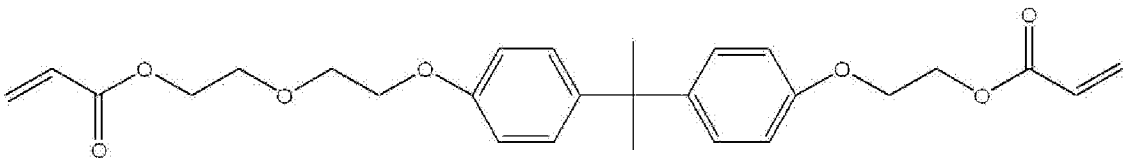
[0080] 後述の表 1～表 5 に示す材料（光重合性成分、光重合開始剤、及び色素化合物）の詳細は、下記の通りである。

後述の表 1～表 5 中、各実施例及び各比較例における各成分の欄に示す数値は、光重合性成分の合計 100 質量部に対する、各成分の質量部を示す。

[0081] (光重合性成分)

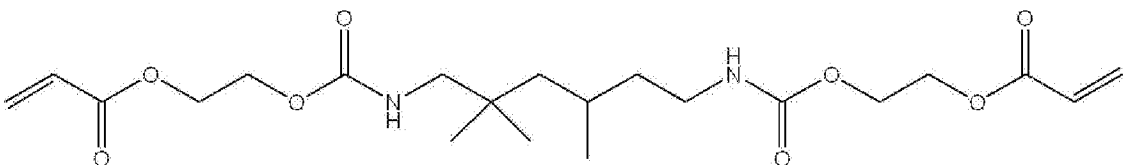
ABE300：エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（新中村化学工業株式会社、構造を以下に示す）

[0082] [化1]



[0083] UDA：ウレタンジアクリレート（富士フィルム和光純薬株式会社、構造は以下の通り）

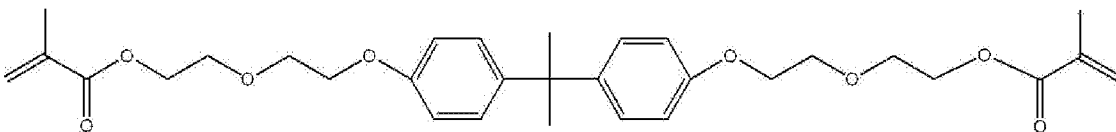
[0084] [化2]



[0085] SR540：エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（サートマー

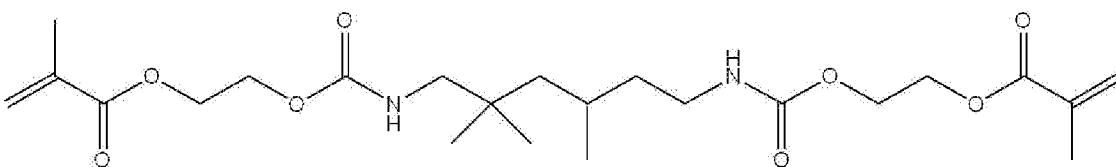
株式会社、構造を以下に示す)

[0086] [化3]



[0087] UDMA : ウレタンジメタクリレート (富士フィルム和光純薬株式会社、
構造を以下に示す)

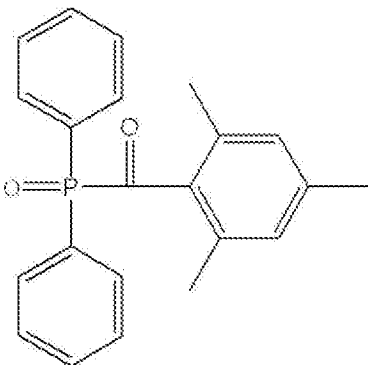
[0088] [化4]



[0089] (光重合開始剤)

TPO : アシルホスフィンオキサイド化合物 (詳細には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド) (Omni rad TPO H、IGM Resins B. V. 社、構造を以下に示す)

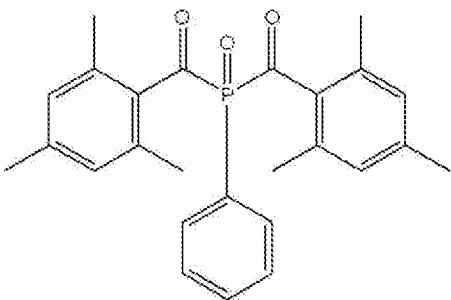
[0090] [化5]



[0091] 819 : アシルホスフィンオキサイド化合物 (詳細には、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サイド) (Omni rad 819、IGM Resins B. V. 社、構造を以下に示す)

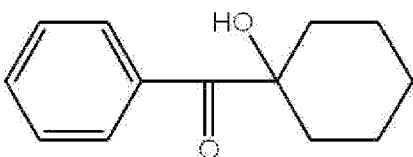
[0092]

[化6]



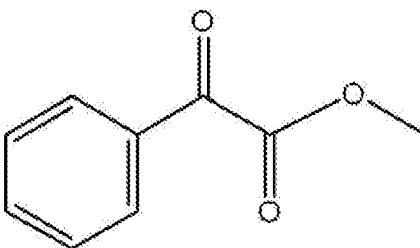
[0093] 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Omni rad 184、IGM Resins B. V. 社、構造を以下に示す)

[0094] [化7]



[0095] MBF : フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル (Omni rad MDF、IGM Resins B. V. 社、構造を以下に示す)

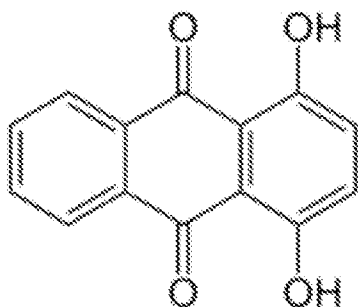
[0096] [化8]



[0097] (色素化合物)

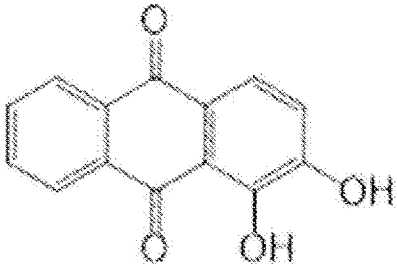
キニザリン (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0098] [化9]



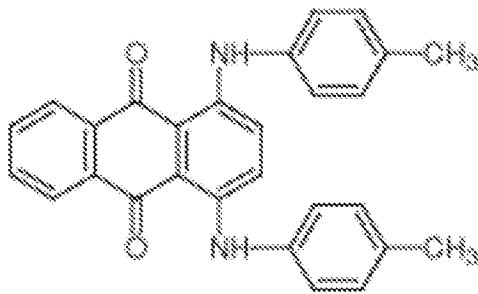
[0099] アリザリン (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0100] [化10]



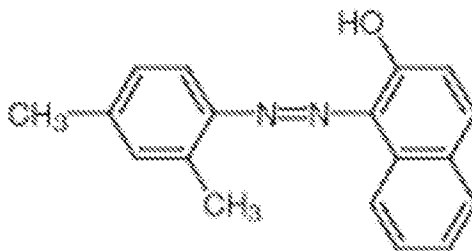
[0101] Solvent Green 3 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0102] [化11]



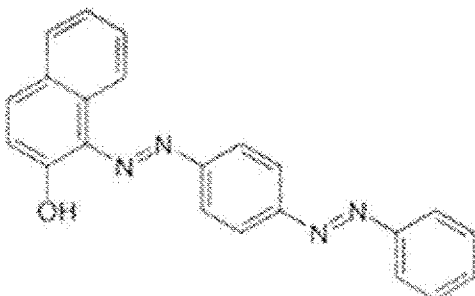
[0103] Sudan II (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0104] [化12]



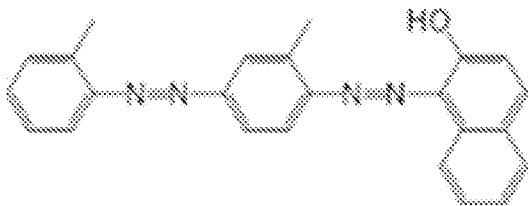
[0105] Sudan III (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0106] [化13]



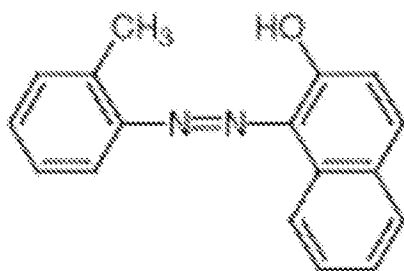
[0107] Sudan IV (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0108] [化14]



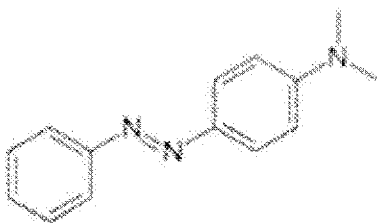
[0109] Solvent Orange 2 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0110] [化15]



[0111] Solvent Yellow 2 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

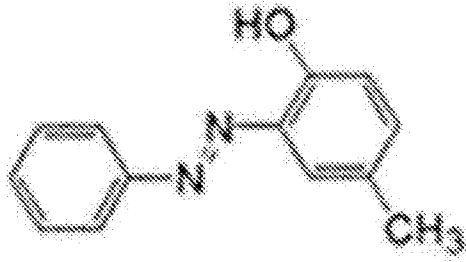
[0112] [化16]



[0113] Solvent Yellow 11 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

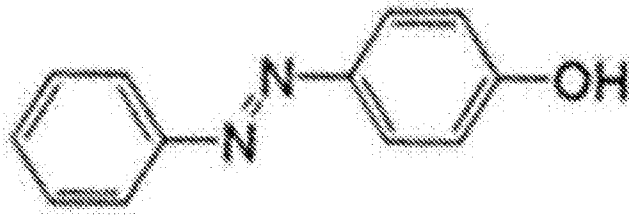
[0114]

[化17]



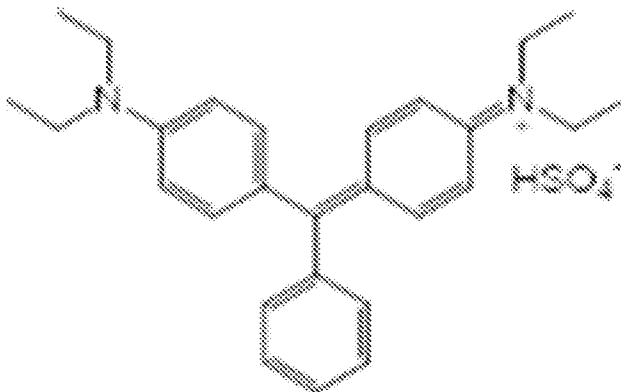
[0115] Solvent Yellow 7 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0116] [化18]



[0117] Basic Green 1 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

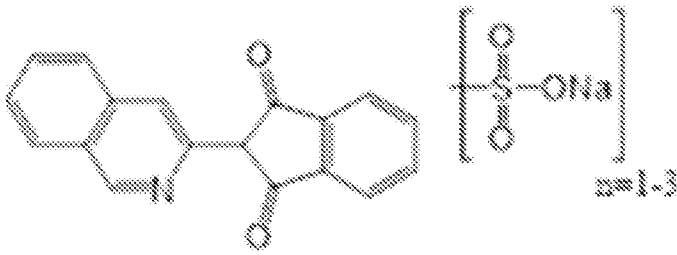
[0118] [化19]



[0119] Acid Yellow 3 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

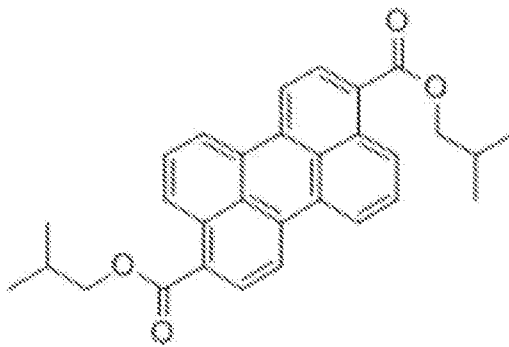
[0120]

[化20]



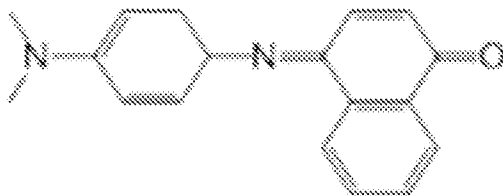
[0121] Solvent Green 5 (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

[0122] [化21]



[0123] インドフェノールブルー (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

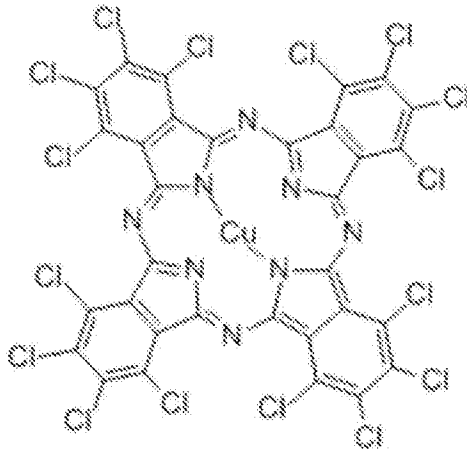
[0124] [化22]



[0125] フタロシアニングリーン (東京化成工業株式会社、構造を以下に示す)

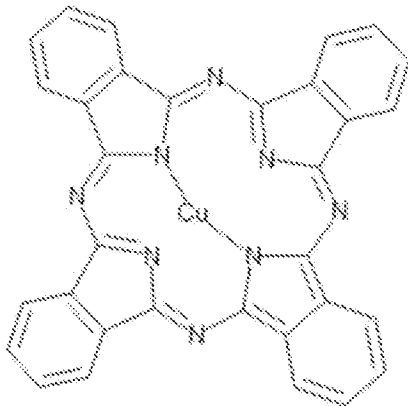
[0126]

[化23]



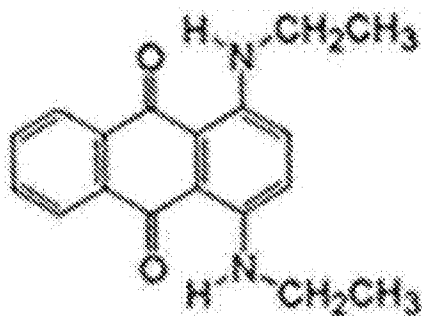
[0127] フタロシアニンブルー（東京化成工業株式会社、構造を以下に示す）

[0128] [化24]



[0129] Solvent Blue 59（東京化成工業株式会社、構造を以下に示す）

[0130] [化25]



[0131] 実施例1～30及び101～120、並びに、比較例1～4及び101～

107における光硬化性組成物の粘度は、いずれも、700 mPa・s～1000 mPa・sの範囲であった。

[0132] [実施例1～30、比較例1～4] (第1実施形態；波長405 nm)

<各色素化合物及び各光重合開始剤の希釈液(D2)の透過率(405 nm)>

光硬化性組成物の調製に用いた各色素化合物及び各光重合開始剤について、それぞれ、化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)を調製した。

各希釈液(D2)について、紫外可視吸光光度計(Thermo Scientific製、Evolution 220)を用い、光路長0.5 cmの条件にて、300 nm～750 nmの波長範囲における透過率を測定した。測定結果から、3Dプリンターの照射波長である405 nmにおける透過率を読み取った。

結果を、表1～表3中の各色素化合物及び各光重合開始剤における「透過率(%) at 405 nm」欄に示す。

[0133] <値(A)の総和の算出>

調製した光硬化性組成物中の各色素化合物について、「透過率(%) at 405 nm」欄の透過率(%)及び含有量に基づき、前述した式(a)に従い値(A)を求め、各光硬化性組成物における値(A)の総和を求めた。

結果を、表1～表3中の「値(A)の総和」欄に示す。

[0134] <光硬化性組成物の希釈液(D1)の透過率測定(405 nm)>

調製した光硬化性組成物について、下記の透過率測定を行った。

調製した光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈して希釈液(D1)を調製した。

希釈液(D1)について、紫外可視吸光光度計(Thermo Scientific製、Evolution 220)を用い、光路長1 cmの条件にて、300 nm～750 nmの波長範囲における透過率を測定した。測定

結果から、3Dプリンターの照射波長である405nmにおける透過率を読み取った。

測定結果を、表1～表3中の「希釈液(D1)の透過率(%) at 405nm」欄に示す。

[0135] <立体造形物の底面部の厚みの精度評価(405nm)>

DLP方式の3Dプリンター(Kulzer社、Cara Print 4.0)を用い、DLP方式の光造形により、前述した図1に示す立体造形物10を製造した。

製造した立体造形物10において、底面部12の厚み(設計値)は、1.500mmである。

立体造形物10の製造は、前述した一例のとおり、立体造形物10における側面部14及び16の上側(重力方向Gに対して反対側)から下側(重力方向G側)に向けて順に形成し、最後に底面部12を形成した。詳細な操作は、前述した一例のとおりである。

各硬化層の形成は、光硬化性組成物に対し、波長405nmの可視光を照射量10mJ/cm²にて照射することにより行った。各硬化層の厚みを50μmに設定した。

全ての硬化層の形成が完了して立体造形物10が得られた後、形成された立体造形物10の全体に対し、波長365nmの紫外線を照射量3mJ/cm²にて照射することにより、立体造形物10を本硬化させた。

[0136] 本硬化後の立体造形物10における底面部12の厚みをノギス(ミットヨ製、CD-P15S)にて測定した。

測定された底面部の厚みを、表1～表3(「底面部の厚み at 405nm」欄)に示す。

測定された底面部の厚みが、1.500mm(設計値)～1.600mmの範囲内であれば、厚み精度に優れると判断することができる。

[0137]

[0138] [表2]

光硬化性組成物の成分	希釈液(D2)の透過率(%) at 405nm	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	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
キニザン	57.3												0.01
アサリ	24.2												
Solvent Green 3	34.6												
Sudan II	6.7												
Sudan III	23.1												
Sudan IV	9.6												
Solvent Orange 2	5.5												
Solvent Yellow 2	0.5	0.01	0.015										
Solvent Yellow 11	10.2			0.01									
Solvent Yellow 7	44.2				0.02								
Basic Green 1	14.7					0.01							
Acid Yellow 3	4.9						0.01						
Solvent Green 5	45.7							0.02					
インドフェノール	72.3								0.05				
アジシアニンブルー	23.5									0.03			
アジシアニール	45.5										0.05		
Solvent Blue 59	72.9											0.1	
ABE300	-	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
UDA	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
SR540	-												
UDMA	-												
光重合開始剤	92.2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
819	87.5												
合計量		102.01	102.015	102.01	102.02	102.01	102.01	102.02	102.05	102.03	102.05	102.1	102.01
値(A)の総和		2.00	3.00	0.10	0.05	0.07	0.20	0.04	0.07	0.13	0.11	0.14	0.02
希釈液(D1)の透過率(%) at 405nm		18.7	3.8	46.1	60.7	59.4	57.1	49.5	53.8	56.9	60.3	59.0	27.2
底層部の厚み(mm) at 405nm		1.504	1.501	1.546	1.581	1.586	1.579	1.561	1.575	1.580	1.587	1.588	1.516

[0139] [表3]

光硬化性組成物の成分	希釈液(D2)の透過率(%) at 405nm	実施例 21	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	実施例 30
色素化合物	ネオトリン	57.3						0.01			
	アクリン	24.2									
	Solvent Green 3	34.6			0.02						
	Sudan II	6.7									
	Sudan III	23.1	0.01						0.01		
	Sudan IV	9.6				0.02					
	Solvent Orange 2	5.5									
	Solvent Yellow 2	0.5		0.01				0.01			0.01
	Solvent Yellow 11	10.2									
	Solvent Yellow 7	44.2									
	Basic Green 1	14.7									
	Acid Yellow 3	4.9									
Solvent Green 5	45.7										
インドフェノールブルー	72.3										
ブロッツアニングリーン	23.5										
ブロッツアニンブルー	45.5										
Solvent Blue 59	72.9			0.02							0.02
ABE300	-	70	70	70							
UVDA	-	30	30	30							
SR540	-				80	80	80	80	80	80	80
UDMA	-				20	20	20	20	20	20	20
TPO	92.2				2	2	2	2	2	2	2
819	87.5										
合計量		102.01	102.01	102.02	102.02	102.02	102.01	102.01	102.01	102.01	102.02
糖(A)の総和		0.04	2.00	0.03	0.06	0.21	2.00	0.02	0.04	2.00	0.03
希釈液(D1)の透過率(%) at 405nm		22.7	13.3	27.2	52.6	38.3	20.0	31.3	24.8	17.6	29.2
底面部の厚み(mm) at 405nm		1.510	1.504	1.518	1.564	1.527	1.509	1.520	1.511	1.503	1.522

[0140] 表1～表3に示すように、希釈液(D1)が条件(1)(波長405nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下)を満足する実施例1～30では、立体造形物の底面部の厚みが、1.500mm(設計値)～1.600mmの範囲内であり、厚み精度に優れていた。

これに対し、希釈液（D1）の波長405nmにおける透過率が70.0%超である比較例1及び2では、立体造形物の底面の厚みが1.600mm超であり、厚み精度に劣っていた（厚みが厚すぎた）。

また、希釈液（D1）の波長405nmにおける透過率が1.0%未満である比較例3及び4では、硬化が不十分であり、造形不良が発生した。

[0141] [実施例101～120、比較例101～107]（第2実施形態；波長385nm）

<各色素化合物及び各光重合開始剤の希釈液（D2）の透過率（385nm）>

光硬化性組成物の調製に用いた各色素化合物及び各光重合開始剤について、それぞれ、化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液（D2）を調製した。

各希釈液（D2）について、紫外可視吸光度計（Thermo Scientific製、Evolution220）を用い、光路長0.5cmの条件にて、300nm～750nmの波長範囲における透過率を測定した。測定結果から、3Dプリンターの照射波長である385nmにおける透過率を読み取った。

結果を、表4及び表5中の各色素化合物及び各光重合開始剤における「透過率（%） at 385nm」欄に示す。

[0142] <値（B）の総和の算出>

調製した光硬化性組成物中の各色素化合物について、「透過率（%） at 385nm」欄の透過率（%）に基づき、前述した式（b）に従い値（B）を求め、各光硬化性組成物における値（B）の総和を求めた。

結果を、表4及び表5中の「値（B）の総和」欄に示す。

[0143] <光硬化性組成物の希釈液（D1）の透過率測定（385nm）>

調製した光硬化性組成物について、下記の透過率測定を行った。

調製した光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈して希釈液（D1）を調製した。

希釈液 (D1) について、紫外可視吸光光度計 (Thermo Scientific製、Evolution 220) を用い、光路長 1 cm の条件にて、300 nm ~ 750 nm の波長範囲における透過率を測定した。測定結果から、3Dプリンターの照射波長である 385 nm における透過率を読み取った。

結果を、表4及び表5中の「希釈液 (D1) の透過率 (%) at 385 nm」欄に示す。

[0144] <立体造形物の底面部の厚みの精度評価 (385 nm) >

以下の点以外は、実施例1における「立体造形物の底面部の厚みの精度評価 (405 nm)」と同様の操作を行い、立体造形物の底面部の厚みの精度評価 (385 nm) を実施した。

・DLP方式の3Dプリンター (Kulzer社、Cara Print 4.0) に代えて、DLP方式の3Dプリンター (Asiga社、Max UV) を用いた。

・光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して各硬化層を形成する操作を、光硬化性組成物に対し波長 385 nm の可視光を照射量 $7 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して各硬化層を形成する操作に変更した。

[0145] 測定された底面部の厚みを、表4及び表5中の「底面部の厚み at 385 nm」欄に示す。

厚み精度の判断基準は、「立体造形物の底面部の厚みの精度評価 (405 nm)」における厚み精度の判断基準と同じである。

[0146]

[表4]

成分	希釈液(D2)の透過率(%) at 385nm	比較例 101	比較例 102	比較例 103	比較例 104	比較例 105	比較例 106	比較例 107	実施例 101	実施例 102	実施例 103	実施例 104	実施例 105	実施例 106
キニシロ	79.1							3	0.05					
Solvent Green 3	39.5									0.03				
Sudan II	12.7										0.02			
Sudan III	25.7											0.02		
Sudan IV	9.4												0.02	
Solvent Orange 2	10.5													0.02
Solvent Yellow 2	0.5													
Solvent Yellow 11	8.6						0.1							
Solvent Yellow 7	5.2													
Solvent Green 5	71.7													
心フルノール	65.5													
アロニウム	21.2													
アロニウム	23.5													
Solvent Blue 59	59.9													
光重合性成分														
APC300	-	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
EB4858	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
SR540	-													
UDMA	-													
TPO	85.5	0.5	0.5	1			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
184	95.8				5									
MBF	96.2					5								
合計値		100.5	100.5	101	105	105	100.6	103.5	100.55	100.53	100.52	100.52	100.52	100.52
総(B)の総相		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	3.79	0.06	0.08	0.16	0.08	0.21	0.19
希釈液(D1)の透過率(%) at 385nm		83.2	84.0	86.5	93.5	91.5	0.8	0.4	60.1	54.7	46.1	44.8	40.1	40.5
底面部の厚み(mm) at 385nm		1.802	1.671	1.674	2.289	1.996	透明不良	透明不良	1.581	1.572	1.544	1.541	1.536	1.534

[0147] [表5]

成分	希釈液(D2)の透過率(%) at 385nm	実施例 107	実施例 108	実施例 109	実施例 110	実施例 111	実施例 112	実施例 113	実施例 114	実施例 115	実施例 116	実施例 117	実施例 118	実施例 119	実施例 120
色素化合物	キニゾシ	79.1													
	Solvent Green 3	39.5													
	Sudan II	12.7													
	Sudan III	25.7													
	Sudan IV	9.4													
	Solvent Orange 2	10.5													
	Solvent Yellow 2	0.5	0.01	0.015								0.01	0.01	0.01	0.01
	Solvent Yellow 11	8.6			0.02										
	Solvent Yellow 7	5.2			0.02										
	Solvent Green 5	71.7					0.05								
光重合性成分	インフェノール	65.5					0.05								
	アセトフェノン	21.2						0.02							
	アセトフェノン	23.5							0.02						
	Solvent Blue 59	59.9								0.05					
	ABE300	-	70	70	70	70	70	70	70	70		70		70	
	EB4858	-	30	30	30	30	30	30	30	30		30		30	
	SR540	-										80		80	
光重合開始剤	UDMA	-									20		20		20
	TPO	85.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
	184	95.8										5	5		
	MBF	96.2													
合計量		100.51	100.515	100.52	100.52	100.55	100.55	100.52	100.52	100.55	100.51	105.01	105.01	105.01	105.01
希釈液(D1)の透過率(%) at 385nm		2.00	3.00	0.23	0.38	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
希釈液(D1)の透過率(%) at 385nm		23.2	8.6	44.6	35.1	61.6	58.3	39.8	42.3	51.3	24.1	53.3	54.4	49.9	51.8
希釈液(D1)の透過率(%) at 385nm		1.511	1.504	1.544	1.524	1.581	1.577	1.530	1.533	1.561	1.512	1.566	1.564	1.561	1.563

[0148] 表4及び表5に示すように、希釈液(D1)が条件(2)(波長385nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下)を満足する実施例101~120では、立体造形物の底面部の厚みが、1.500mm(設計値)~1.600mmの範囲内であり、厚み精度に優れていた。

これに対し、希釈液(D1)の波長385nmにおける透過率が70.0%超である比較例101~105では、立体造形物の底面部の厚みが1.600mm超であり、厚み精度に劣っていた。

また、希釈液(D1)の波長385nmにおける透過率が1.0%未満である比較例106及び107では、硬化が不十分であり、造形不良が発生した。

[0149] 2020年1月22日に出願された日本国特許出願2020-008136号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つて、

前記光硬化性組成物を、エタノールの含有量が99質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D1)が、下記条件(X)を満たす、光硬化性組成物。

条件(X) … 光路長1cmの条件で測定される、365nm～405nmの波長範囲内に含まれる少なくとも1つの波長における透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[請求項2] 前記希釈液(D1)が、下記条件(1)及び下記条件(2)の少なくとも一方を満たす、請求項1に記載の光硬化性組成物。

条件(1) … 光路長1cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

条件(2) … 光路長1cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、1.0%以上70.0%以下である。

[請求項3] 更に、色素化合物を含有する、請求項2に記載の光硬化性組成物。

[請求項4] 前記希釈液(D1)が前記条件(1)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物についての下記式(a)で定義される値(A)の総和が、0.01以上3.00以下であり、

前記希釈液(D1)が前記条件(2)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物についての下記式(b)で定義される値(B)の総和が、0.01以上3.00以下である、請求項3に記載の光硬化性組成物。

$$\text{値(A)} = (x_1 / y_1) \times 100 \quad \dots \text{式(a)}$$

$$\text{値(B)} = (x_2 / y_2) \times 100 \quad \dots \text{式(b)}$$

[式(a)中、

x_1 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分100質量部に対する色素化合物の含有量の質量部を表し、

y_1 は、色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率(%)を表す。

式(b)中、

x_2 は、光硬化性組成物に含有される光重合性成分100質量部に対する色素化合物の含有量の質量部を表し、

y_2 は、色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率(%)を表す。]

[請求項5]

前記希釈液(D1)が前記条件(1)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件(1-1)を満たし、

前記希釈液(D1)が前記条件(2)を満たす場合、前記光硬化性組成物に含有される各色素化合物が、下記条件(2-1)の条件を満たす、

請求項3又は請求項4に記載の光硬化性組成物。

条件(1-1) … 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長405nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

条件(2-1) … 色素化合物の含有量が0.01質量%となるようにエタノールで希釈した希釈液(D2)について、光路長0.5cmの条件で測定される、波長385nmにおける透過率が、0.1%以上80.0%以下である。

[請求項6]

前記色素化合物が、染料及び顔料の少なくとも一方を含む、請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項7]

前記光重合性成分が、(メタ)アクリルモノマーを含む、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項8]

前記(メタ)アクリルモノマーが、単官能(メタ)アクリルモノマ

一及び二官能（メタ）アクリルモノマーの少なくとも一方を含み、
前記（メタ）アクリルモノマーの全量に対する、前記二官能（メタ）アクリルモノマー及び前記単官能（メタ）アクリルモノマーの合計量が、90質量%以上である、
請求項7に記載の光硬化性組成物。

[請求項9] 前記（メタ）アクリルモノマーが、二官能（メタ）アクリルモノマーを含む、請求項7又は請求項8に記載の光硬化性組成物。

[請求項10] 前記光硬化性組成物が無機フィラーを含有しないか、又は、前記光硬化性組成物が無機フィラーを含有する場合には、前記光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が10質量%以下である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項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、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項12] 光造形用の光硬化性組成物である、請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

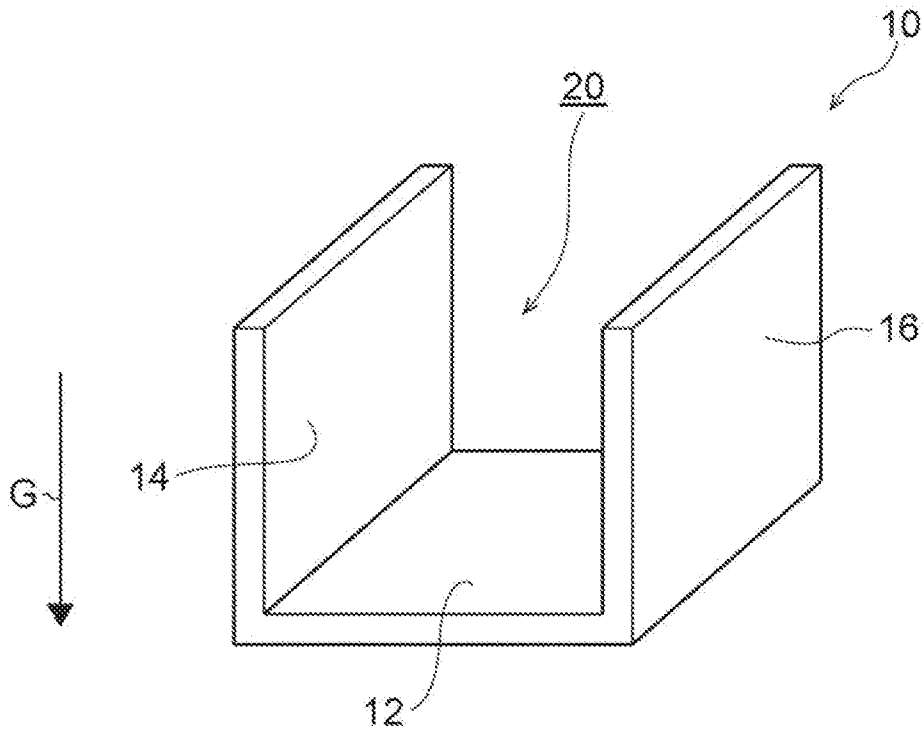
[請求項13] 光造形による歯科用製品の製造に用いられる、請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項14] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の光硬化性組成物の硬化物である、立体造形物。

[請求項15] 凹部及び空間の少なくとも一方を有する請求項14に記載の立体造形物。

[請求項16] 請求項14又は請求項15に記載の立体造形物を含む、歯科用製品。
。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/000515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 2/48 (2006.01) i; A61K 6/889 (2020.01) i FI: C08F2/48; A61K6/889 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; B29C64, 67 A61K6 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																															
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-348214 A (JSR CORPORATION) 28 December 2006 (2006-12-28) claims, paragraphs [0004], [0027], [0029], production example 1, example 1</td> <td>1-9, 11, 12, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>13, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-300492 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 19 November 1996 (1996-11-19) claims, paragraphs [0014]-[0016], example 5</td> <td>1-12, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>13, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-331695 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02 December 2005 (2005-12-02) claims, paragraph [0050], example 1</td> <td>1-12, 14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-026594 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0058], [0060]-[0063], example 1</td> <td>1-9, 11-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>13, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-188610 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 02 September 2010 (2010-09-02) claims, paragraph [0040], example 1</td> <td>1-12, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>13, 16</td> </tr> </tbody> </table>		Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2006-348214 A (JSR CORPORATION) 28 December 2006 (2006-12-28) claims, paragraphs [0004], [0027], [0029], production example 1, example 1	1-9, 11, 12, 14	Y		13, 15, 16	X	JP 8-300492 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 19 November 1996 (1996-11-19) claims, paragraphs [0014]-[0016], example 5	1-12, 14	Y		13, 15, 16	X	JP 2005-331695 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02 December 2005 (2005-12-02) claims, paragraph [0050], example 1	1-12, 14	X	JP 2019-026594 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0058], [0060]-[0063], example 1	1-9, 11-16	Y		13, 15, 16	X	JP 2010-188610 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 02 September 2010 (2010-09-02) claims, paragraph [0040], example 1	1-12, 14, 15	Y		13, 16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																													
X	JP 2006-348214 A (JSR CORPORATION) 28 December 2006 (2006-12-28) claims, paragraphs [0004], [0027], [0029], production example 1, example 1	1-9, 11, 12, 14																													
Y		13, 15, 16																													
X	JP 8-300492 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 19 November 1996 (1996-11-19) claims, paragraphs [0014]-[0016], example 5	1-12, 14																													
Y		13, 15, 16																													
X	JP 2005-331695 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02 December 2005 (2005-12-02) claims, paragraph [0050], example 1	1-12, 14																													
X	JP 2019-026594 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0058], [0060]-[0063], example 1	1-9, 11-16																													
Y		13, 15, 16																													
X	JP 2010-188610 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 02 September 2010 (2010-09-02) claims, paragraph [0040], example 1	1-12, 14, 15																													
Y		13, 16																													
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.																															
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																															
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																															
Date of the actual completion of the international search 08 March 2021 (08.03.2021)	Date of mailing of the international search report 16 March 2021 (16.03.2021)																														
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.																														

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/000515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2018/234898 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 27 December 2018 (2018-12-27) claims, composition 3	1-16 13, 15, 16
X Y	JP 2019-528197 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 10 October 2019 (2019-10-10) claims, examples	1-16 13, 15, 16
Y	JP 2016-077887 A (WAKO SEISAKUSHO KK) 16 May 2016 (2016-05-16) claims	13, 16
Y	JP 2016-505525 A (DENTSPLY INTERNATIONAL INC.) 25 February 2016 (2016-02-25) claims	13, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/000515

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-348214 A	28 Dec. 2006	(Family: none)	
JP 8-300492 A	19 Nov. 1996	(Family: none)	
JP 2005-331695 A	02 Dec. 2005	(Family: none)	
JP 2019-026594 A	21 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2010-188610 A	02 Sep. 2010	(Family: none)	
WO 2018/234898 A1	27 Dec. 2018	US 2020/0131356 A1 EP 3641720 A1 CN 110199168 A	
JP 2019-528197 A	10 Oct. 2019	US 2019/0201171 A1 claims, examples WO 2018/038954 A1 EP 3504017 A1 CN 109641264 A	
JP 2016-077887 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2016-505525 A	25 Feb. 2016	US 2014/0131908 A1 claims WO 2014/018531 A1 EP 2919105 A1 CN 104853693 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/48(2006.01)i; A61K 6/889(2020.01)i FI: C08F2/48; A61K6/889		
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;B29C64,67 A61K6 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2006-348214 A (J S R株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28) 特許請求の範囲、[0004][0027][0029]、製造例1、実施例1	1-9,11,12,14
Y		13,15,16
X	JP 8-300492 A (日本化薬株式会社) 19.11.1996 (1996-11-19) 特許請求の範囲、[0014]-[0016]、実施例5	1-12,14
Y		13,15,16
X	JP 2005-331695 A (富士写真フイルム株式会社) 02.12.2005 (2005-12-02) 特許請求の範囲、[0050]、実施例1	1-12,14
X	JP 2019-026594 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 21.02.2019 (2019-02-21) 特許請求の範囲、[0058][0060]-[0063]、実施例1	1-9,11-16
Y		13,15,16
X	JP 2010-188610 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 02.09.2010 (2010-09-02) 特許請求の範囲、[0040]、実施例1	1-12,14,15
Y		13,16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技術水準を示すもの “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 08.03.2021	国際調査報告の発送日 16.03.2021	
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*	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	WO 2018/234898 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27)	1-16
Y	特許請求の範囲、組成物 3	13, 15, 16
X	JP 2019-528197 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10)	1-16
Y	特許請求の範囲、実施例	13, 15, 16
Y	JP 2016-077887 A (株式会社 和光製作所) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16)	13, 16
Y	JP 2016-505525 A (デンツプライ インターナショナル インコーポレーテッド) 25.02.2016 (2016 - 02 - 25)	13, 16
	特許請求の範囲	

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/JP2021/000515

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-348214 A	28.12.2006	(ファミリーなし)	
JP 8-300492 A	19.11.1996	(ファミリーなし)	
JP 2005-331695 A	02.12.2005	(ファミリーなし)	
JP 2019-026594 A	21.02.2019	(ファミリーなし)	
JP 2010-188610 A	02.09.2010	(ファミリーなし)	
WO 2018/234898 A1	27.12.2018	US 2020/0131356 A1	
		EP 3641720 A1	
		CN 110799168 A	
JP 2019-528197 A	10.10.2019	US 2019/0201171 A1	
		Claims, Examples	
		WO 2018/038954 A1	
		EP 3504017 A1	
		CN 109641264 A	
JP 2016-077887 A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2016-505525 A	25.02.2016	US 2014/0131908 A1	
		Claims	
		WO 2014/078537 A1	
		EP 2919705 A1	
		CN 104853693 A	