

(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8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

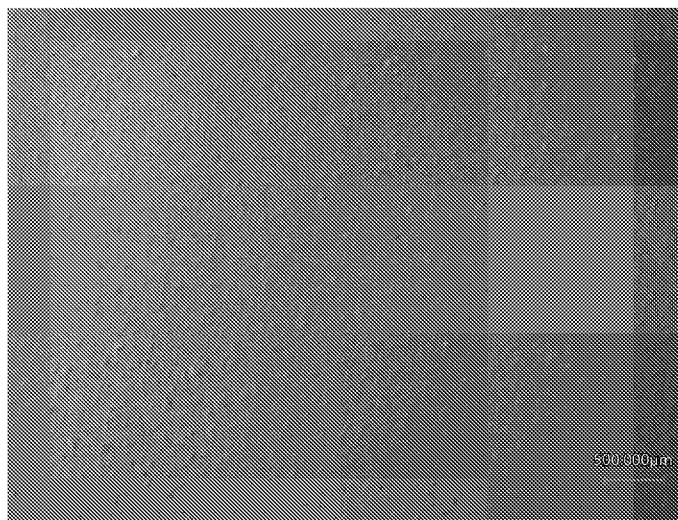
WO 2024/166632 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 64/314 (2017.01) *B29C 64/379* (2017.01)
A61C 13/15 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
A61K 6/802 (2020.01) *B33Y 40/20* (2020.01)
A61K 6/831 (2020.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
B29C 64/165 (2017.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B29C 64/35 (2017.01) *C08L 101/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001193
- (22) 国際出願日: 2024年1月18日(18.01.2024)
- (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 2023-018503 2023年2月9日(09.02.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマデンタル (TOKUYAMA DENTAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目38番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂田 英武(SAKATA Eibu); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 Tokyo (JP). 中島 慶(NAKASHIMA Kei); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 加藤 竜太, 外 (KATO Ryuta et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR THREE-DIMENSIONAL STEREOLITHOGRAPHY, METHOD FOR PRODUCING SAME, METHOD FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL STEREOLITHOGRAPHIC MODEL, AND METHOD FOR PRODUCING DENTAL RESTORATION

(54) 発明の名称: 三次元光造形用硬化性組成物及びその製造方法、三次元光造形物の製造方法、並びに歯科用修復物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a curable composition for three-dimensional stereolithography, the curable composition being used in a vat photopolymerization method and containing 100 parts by mass of a polymerizable monomer component (A), 40 parts by mass to 400 parts by mass of an inorganic filler (B) that is composed of a single kind or plural kinds of inorganic particulate matter, and 0.01 part by mass to 5 parts by mass of a photopolymerization initiator (C), wherein: 80% or more of all primary particles that constitute the inorganic filler (B) have a particle diameter of 0.05

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

μm to 5.0 μm ; and a sample, which is formed of this curable composition for three-dimensional stereolithography and has a thickness of 0.5 mm, has a transmittance of 1.00% to 50.00% with respect to activation light. The present invention also provides a method for producing this curable composition for three-dimensional stereolithography. The present invention also provides a method for producing a three-dimensional stereolithographic model and a method for producing a dental restoration, each using this curable composition for three-dimensional stereolithography.

(57) 要約: 液槽光重合法において使用される三次元光造形用硬化性組成物であって、重合性単量体成分 (A): 100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー (B): 40~400質量部、及び光重合開始剤 (C): 0.01~5質量部を含有し、無機フィラー (B) を構成する全一次粒子の80%以上が、粒子径が0.05~5.0 μm の粒子であり、三次元光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される活性化光に対する透過率が1.00~50.00%である三次元光造形用硬化性組成物、及びその製造方法を提供する。また、当該三次元光造形用硬化性組成物を用いた三次元光造形物の製造方法及び歯科用修復物の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：三次元光造形用硬化性組成物及びその製造方法、三次元光造形物の製造方法、並びに歯科用修復物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、三次元光造形用硬化性組成物及びその製造方法、三次元光造形物の製造方法、並びに歯科用修復物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 重合性単量体及び光重合開始剤を含有する光硬化性組成物（光硬化性樹脂又は光硬化性樹脂組成物とも称される。）に対して光重合開始剤を活性化する光（活性化光）を照射することにより硬化させて三次元の造形物を成形する技術は、光造形法として知られている。光造形法には幾つかの方式があり、その中でも、装置が比較的安価であり、滑らかな表面の造形物を高精度で製造できる点から、液槽光重合法が広く用いられている。

[0003] 液槽光重合法では、以下のようにして製造目的物となる三次元物体を得るのが一般的である。まず、三次元物体の形状を示す三次元形状データから、該三次元物体の高さ方向をデジタル化して序列化すると共に、序列化された各高さにおける三次元物体の断面形状を示す二次元形状データを生成する。次いで、槽内に保持された液状光硬化性組成物に対して、上記二次元形状データに基づいて予め決定された所定の位置に活性化光を照射することにより、当該位置に存在する液状光硬化性組成物を選択的に一次硬化させて上記断面形状を有する造形層を形成すると共に、序列化の順に従って各高さにおける断面形状を有する造形層を順次形成して積層することにより、三次元物体の形状に対応する形状の積層体を得る。次いで、必要に応じて積層体を有機溶媒で洗浄した後に、二次硬化を行って目的物を得る。

[0004] 歯科分野において、義歯、歯冠補綴物等の歯科用修復物は、個々の患者の口腔内の状況に応じた固有の形状のものを高い精度で製造する必要がある。このため、口腔内スキャン等で得られたデジタルデータを用いて設計されたCAD

(Computer Aided Design) データに基づいて、液槽光重合法による光造形により歯科用修復物を製造することが検討されている。

[0005] 口腔内で用いる歯科用補綴物においては、上述したような高い寸法（形状）精度だけでなく、咀嚼時における負荷に十分に耐え得る高い機械的強度が求められる。この点、光硬化性組成物に無機フィラーを配合した場合には、精度低下の原因の1つである重合収縮を低減することができ、硬化体の機械的強度及び表面硬度の向上を図ることができる。このため、歯科用補綴物の光造形に際しては、無機フィラーを配合した光硬化性組成物を用いた液槽光重合法が適していると考えられ、このような無機フィラーを配合した三次元光造形用硬化性組成物も提案されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、成形精度、力学的特性、及び透明性に優れ、特に歯科材料に好適な光学的立体造形用組成物として、重合性単量体（a）と、紫外線吸収性無機粒子（b）と、光重合開始剤（c）とを含有する組成物が開示されている。また、特許文献2には、意匠性に優れた硬化体（立体造形物）を作製可能な樹脂組成物として、透光性樹脂と、屈折率及びアッペ数が異なる2種類以上の透光性粒子とを含有する組成物が開示されている。また、特許文献3には、高強度、高弾性、且つ、耐摩耗性に優れた立体造形物を得ることができる光造形用樹脂組成物として、ウレタン化（メタ）アクリル化合物（a）、（メタ）アクリルアミド化合物（b）、光重合開始剤（c）、及び平均粒子径が0.75～10 μ mである球状無機粒子（d）を含有し、球状無機粒子（d）の含有量が重合性単量体の合計量100質量部に対して50～400質量部である組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2018/074380号

特許文献2：特開2020-180171号公報

特許文献3：特開2022-41276号公報

特許文献4：特許第3917204号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1～3においては、重合性単量体に無機フィラーを添加した組成物を用いているため、機械的強度、弾性率、及び耐摩耗性が良好な造形物を得ることが可能である。しかし、特許文献1に記載の光学的立体造形用組成物は、流動性が低いため、適用可能な造形物の形状が制限されることがある。また、特許文献2に記載の樹脂組成物は、長期間に亘って静置した際に、組成物に含まれる透光性粒子（ガラスフィラー等）が沈降することがある。さらに、特許文献3に記載の光造形用樹脂組成物においては、造形物の表面に、目視では判別が困難な微細な亀裂が発生することが多いことが明らかとなった（図4参照）。このような微細な亀裂を有する造形物を歯科用補綴物として用いた場合、口腔内で歯科用補綴物が破折する起点となる可能性があるため問題となる。

[0009] そこで、本開示は、高強度化のために無機フィラーを一定量配合した三次元光造形用硬化性組成物を用いて液槽光重合法による光造形により三次元造形物を製造するに際し、表面に亀裂を発生させることなく、高精度且つ高強度の三次元造形物を製造可能とする技術を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の第一の態様は、槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定められた位置に、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ （nm）の光を含む活性化光（以下、「特定活性化光」ともいう。）を照射して当該位置に存在する液状光硬化性組成物を選択的に硬化させることにより三次元光造形物を製造する液槽光重合法において、上記液状光硬化性組成物として使用される三次元光造形用硬化性組成物であって、

重合性単量体成分（A）：100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー（B）：40～400質量部、及び特定活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤（C）：0.01～5質量部を含有し、

走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布において、無機フィラー（B）を構成する全一次粒子の80%以上は、粒子径が0.05～5.0μmの粒子であり、

三次元光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される特定活性化光に対する透過率が1.00～50.00（%）である、三次元光造形用硬化性組成物である。

[0011] 本開示の三次元光造形用硬化性組成物としては、特定活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤（D）：0.01～2.5質量部を含有し、

重合性単量体成分（A）及び無機フィラー（B）が、

重合性単量体成分（A）及び無機フィラー（B）のみからなり、これら成分の組成比が本開示の三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物をベース組成物としたときに、当該ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して、上記特定波長： λ （nm）の光を含み、 $\lambda \pm 50$ （nm）の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定によって得られる特定の射出角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$Sc = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

（式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、射出角度が0°、70°、75°、及び80°の各方向における透過光の強度を示す。）

で決定される光散乱指数：Sc（%）の値が10（%）以下となるものが好ましい（以下、当該態様を「特定配合態様」ともいう。）。

[0012] また、本開示の三次元光造形用硬化性組成物としては、無機フィラー（B）を構成する個々の粒子の粒子径を x （nm）とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布において、粒子径 x （nm）が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ （nm）の範囲内にある粒子の総数が無機フィラー（B）を構成する全粒子数の40%以上であることが好ましい。

[0013] また、特定配合態様においては、無機フィラー（B）を構成する無機粉粒体について、25℃におけるD線に対する屈折率が1.500～1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体（b1）とし、屈折率が上記の範囲外にある単一の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体（b2）としたときに、無機フィラー（B）が、

（1）単一種の特定無機粉粒体（b1）によって構成されるか、

（2）複数種の特定無機粉粒体（b1）によって構成され、且つ、複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種が無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

（3）単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）：90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体（b2）：0質量%超10質量%未満とによって構成され、且つ、単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種が無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占め、

重合性単量体成分（A）の25℃におけるD線に対する屈折率： n_M が1.490～1.550であり、

無機フィラー（B）の10質量%以上を占める少なくとも1種の特定無機粉粒体（b1）の上記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値： $|n_F - n_M|$ が0.035以下であることが好ましい。

[0014] 本開示の第二の形態は、三次元光造形用硬化性組成物の製造方法であって、重合性単量体成分（A）：100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー（B）：40～400質量部、特定活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤（C）：0.01～5質量部、及び特定活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤（D）：0.01～2.5質量部を混合する混合工程を含み、

混合工程では、重合性単量体成分（A）及び無機フィラー（B）として、下記条件1～4：

条件1：無機フィラー（B）を構成する個々の粒子の粒子径を x （nm）とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布において、粒子径 x （nm）が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ （nm）の範囲内にある粒子の総数が無機フィラー（B）を構成する全粒子数の40%以上である；

条件2：無機フィラー（B）構成する無機粉粒体について、25℃におけるD線に対する屈折率が1.500～1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体（b1）とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体（b2）としたときに、無機フィラー（B）は、

（1）単一種の特定無機粉粒体（b1）によって構成されるか、

（2）複数種の特定無機粉粒体（b1）によって構成され、且つ、複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

（3）単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）：90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体（b2）：0質量%超10質量%未満とによって構成され、且つ、単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占める；

条件3：重合性単量体成分（A）の25℃におけるD線に対する屈折率： n_M が1.490～1.550である；

条件4：無機フィラー（B）の10質量%以上を占める少なくとも1種の特定無機粉粒体（b1）の上記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値： $|n_F - n_M|$ が0.035以下である；

を全て満足するものを使用する、三次元光造形用硬化性組成物の製造方法である。

[0015] 本開示の三次元光造形用硬化性組成物の製造方法においては、上記条件1～4を満足する重合性単量体成分(A)及び無機フィラー(B)を用いて、重合性単量体成分(A)及び無機フィラー(B)のみからなり、これら成分の組成比が製造目的物である三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物からなるベース組成物を別途調製し、

ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して上記特定波長： λ (nm)の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm)の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定を行い、該測定によって得られる特定の射出角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、射出角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数： S_c (%)の値が10 (%)以下であること、が確認された重合性単量体成分(A)及び無機フィラー(B)を混合工程で使用することが好ましい。

[0016] 本開示の第三の形態は、槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定められた位置に特定活性化光を照射して当該位置に存在する液状光硬化性組成物を選択的に硬化させることにより三次元光造形物を製造する三次元光造形物の製造方法であって、

三次元物体の形状を示す三次元形状データから、該三次元物体の高さ方向をデジタル化して序列化すると共に序列化された各高さにおける三次元物体の断面形状を示す二次元形状データを生成し、槽内に保持された液状光硬化性組成物に対して、上記二次元形状データに基づいて予め決定された所定の位置に特定活性化光を照射することにより当該位置に存在する液状光硬化性組成物を選択的に一次硬化させて上記断面形状を有する造形層を形成すると共に、上

記序列化の順に従って各高さにおける断面形状を有する造形層を順次形成して積層することにより、三次元物体の形状に対応する形状の積層体を得る成形工程；

成形工程で得られた積層体を、有機溶媒を用いて洗浄する洗浄工程；及び洗浄工程で洗浄された積層体に追加の活性化光照射を行うか、加熱処理を行うか、又はその両方を行うことによって二次硬化させる二次硬化工程；を含み、

上記液状光硬化性組成物として本開示の三次元光造形用硬化性組成物を使用する、三次元光造形物の製造方法である。

[0017] 本開示の第四の形態は、本開示の三次元光造形物の製造方法により歯科用修復物を製造することを含む、歯科用修復物の製造方法である。

発明の効果

[0018] 本開示の三次元光造形用硬化性組成物によれば、流動性の低下や無機フィラーの沈降を抑え、さらに硬化物表面に亀裂が発生するのを防止しながら、機械的強度に優れ、造形精度が良好な三次元光造形物を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例7で得られた三次元光造形物の表面を光学顕微鏡（倍率50倍）で観察した様子を示す図である。

[図2]実施例11で得られた三次元光造形物の表面を光学顕微鏡（倍率50倍）で観察した様子を示す図である。

[図3]比較例1で得られた三次元光造形物の表面を光学顕微鏡（倍率50倍）で観察した様子を示す図である。

[図4]比較例9で得られた三次元光造形物の表面を光学顕微鏡（倍率50倍）で観察した様子を示す図である。

[図5]実施例及び比較例において光散乱指数 S_c の測定の際に用いた測定光の波長分布（相対分光分布）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 上述したように、硬化体の機械的強度及び表面硬度の向上を図るために無機フィラーを一定量配合した光硬化性組成物においては、流動性の低下や保存時における粒子沈降が問題になることがある。また、特許文献3に記載の光造形用樹脂組成物を用いて液槽光重合により造形物を製造した場合には、（特許文献3では認識されていないものの、）造形物の表面に目視では判別が困難な微細な亀裂が発生することが多い。

[0021] 本発明者らは、配合する無機フィラーを構成する粒子の粒子径を制御すると共に、硬化前の組成物における活性化光の透過率を特定の範囲とすることにより、これら課題を解決し得ることを見出し、本開示の発明を完成させた。

[0022] 以下、本開示の三次元光造形用硬化性組成物（以下、単に「光造形用硬化性組成物」ともいう。）及びその製造方法、三次元光造形物の製造方法、並びに歯科用修復物の製造方法について説明する。なお、本明細書においては特に断らない限り、数値 x 及び y を用いた「 $x \sim y$ 」という表記は、「 x 以上 y 以下」を意味するものとする。かかる表記において数値 y のみに単位を付した場合には、当該単位が数値 x にも適用されるものとする。また、本明細書において、「（メタ）アクリル系」との用語は、「アクリル系」及び「メタクリル系」の両者を意味する。同様に、「（メタ）アクリレート」との用語は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両者を意味し、「（メタ）アクリロイル」との用語は、「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両者を意味する。

[0023] 1. 光造形用硬化性組成物

本開示の光造形用硬化性組成物は、液槽光重合を用いて三次元光造形物を製造する際の液状光硬化性組成物として使用される組成物、すなわち液槽光重合による三次元光造形用の硬化性組成物である。

[0024] ここで、液槽光重合とは、三次元物体の形状を示す三次元形状データから、該三次元物体の高さ方向をデジタル化して序列化すると共に序列化された各高さにおける三次元物体の断面形状を示す二次元形状データを生成し、槽内に保持された液状光硬化性組成物に対して、上記二次元形状データに基づいて

予め決定された所定の位置に活性化光を照射することにより、当該位置に存在する液状光硬化性組成物を選択的に（一次）硬化させて上記断面形状を有する造形層を形成すると共に、序列化の順に従って各高さにおける断面形状を有する造形層を順次形成して積層することにより、三次元物体の形状に対応する形状の積層体を得る工程（以下、「成形工程」ともいう。）を含み、必要に応じて有機溶媒による洗浄処理（以下、このような処理を行う工程を「洗浄工程」ともいう。）や二次硬化処理（以下、このような処理を行う工程を「二次硬化工程」ともいう。）を施すことにより、三次元物体の形状に対応する形状の三次元光造形物を得る方法を意味する。

[0025] 本開示の光造形用硬化性組成物は、重合性単量体成分（A）：100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー（B）：40～400質量部、特定活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤（C）：0.01～5質量部を含有し、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布において、無機フィラー（B）を構成する全粒子の80%以上が、粒子径が0.05～5.0 μ mの粒子であり、光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される特定活性化光に対する透過率が1.00～50.00（%）であることを特徴としている。

[0026] 重合性単量体成分（A）と無機フィラー（B）とを上記の量比で含有することにより、製造目的物である三次元光造形物となる硬化体の強度及び表面硬度を高くすることが可能となる。また、無機フィラー（B）を構成する粒子が上記の粒子径の条件を満足することにより、組成物の粘度上昇や保存中における粒子の沈降リスクを抑えることが可能となる。

[0027] ここで、無機フィラー（B）を構成する全一次粒子の80%以上が粒子径0.05～5.0 μ mの粒子であることは、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布により確認することができる。すなわち、走査型電子顕微鏡により本開示の光造形用硬化性組成物を調製するのに用いた無機フィラー（B）を撮影し、その写真の単位視野内に観察

される全一次粒子（50個以上）の数： n （個）を計測すると共に、各粒子の一次粒子径（最大径）： X_i （nm）を全一次粒子について測定することにより、粒度分布を知ることができる。なお、上記 X_i における i は1～ n の自然数であり、測定された各一次粒子の番号を表している。平均（一次）粒子径： X （nm）は、測定した全一次粒子の（ $i=1\sim n$ の一次粒子の）粒子径の総和： $\sum X_i$ を用いて、式： $X=\sum X_i/n$ により算出することができる。

[0028] なお、無機フィラー（B）は、一次粒子が凝集した凝集粒子として含まれることがある。一次粒子の粒度分布が上記条件を満足すれば、凝集粒子の粒度分布は特に限定されないが、無機フィラー（B）の沈降を抑制するためには、本開示の光造形用硬化性組成物に含有される無機フィラー（B）の凝集粒子は少ない方が好ましい。レーザー回析・散乱法によって測定される一次粒子の凝集粒子を含む無機フィラー（B）の平均粒子径は、通常0.05～100 μm であり、0.05～50 μm であることが好ましく、0.05～30 μm であることがより好ましい。

[0029] また、本開示の光造形用硬化性組成物では、該光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される特定活性化光に対する透過率が1.00～50.00（%）であることにより、硬化体表面における亀裂発生のリスクを低減することが可能となる。

[0030] 一般に、硬化体表面に亀裂が発生する理由は明らかではないが、本発明者らは、光造形装置を用いて積層体を得た後に、該積層体の表面に付着した未硬化の硬化性組成物を有機溶媒によって洗浄する際に、亀裂が発生することを確認している。また、光造形用硬化性組成物に含有される無機フィラーは、活性化光を照射したときに散乱（具体的には、Mie散乱又はRayleigh散乱）を起こすような粒子径を有する粒子を多く含むことから、照射スポットにおける光軸からずれて散乱した弱い活性化光（側方向散乱光）が発生することにより、硬化深度が極めて浅くなり、積層体の層間に架橋密度が比較的小さい領域（以下、「層間低架橋密度領域」ともいう。）が形成されることも、亀裂発生の一因となっていると考えられる。すなわち、洗浄時において層間低架橋

密度領域に有機溶媒が浸透することにより、該領域が膨潤し、成型体を構成する高分子鎖の分子間が広がり、一時的に強度が低下する。その際、成形工程において成型体に残留した内部応力により、強度低下した部分が破壊されることで、該領域内に亀裂が発生するのではないかと考えられる。

[0031] なお、特許文献3において硬化体表面の亀裂が認識されていない理由は不明であるが、本発明者らが特許文献3に記載の光造形用樹脂組成物について追試実験を行ったところ、硬化体表面に亀裂が観察された光造形用樹脂組成物は、活性化光の透過率が低かった。このことから、特許文献3ではおそらく亀裂発生が看過されたものと思われる。

[0032] 本開示の光造形用硬化性組成物では、特定活性化光に対する透過率を上記の範囲内とすることにより、散乱の影響を低減し、硬化体表面における亀裂発生のリスクを低減している。より確実に亀裂発生を防止し、且つ、高精度に三次元光造形物を製造できるようにするためには、本開示の光造形用硬化性組成物は、上述した特定配合態様であることが好ましい。特定配合態様では、重合性単量体成分、粘度上昇及び沈降リスクを抑えた粒子径の無機フィラー、光重合開始剤、及び活性化光吸収剤をそれぞれ所定の量比で含有すると共に、重合性単量体成分と無機フィラーとの組み合わせとして、光散乱指数 S_c が特定の範囲となる組み合わせを採用する点に特徴を有している。特定配合態様では、光軸からずれた方向への無機フィラーによる光散乱を抑制し、（硬化前の状態における）特定活性化光に対する透過率を特定の範囲内とすることにより、亀裂の発生を防止し、場合によっては造形精度をさらに高めることができる。

[0033] すなわち、特定配合態様は、重合性単量体成分（A）：100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー（B）：40～400質量部、特定活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤（C）：0.01～5質量部、及び特定活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤（D）：0.01～2.5質量部を含有してなる均一な組成物であり、下記条件〔I〕及び〔II〕を満足することにより、高強度化、亀裂発生防止、及び高精度化の効果を得るものである。

- [0034] [1] 光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される特定活性化光に対する透過率が1.00~50.00(%)である。
- [0035] [11] 重合性単量体成分(A)及び無機フィラー(B)のみからなり、これら成分の組成比が光造形用硬化性組成物と同一である組成物をベース組成物としたときに、当該ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して、特定波長： λ (nm)の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm)の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定によって得られる特定の射出角度方向の透過光の強度に基づいて、式： $S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$ で決定される光散乱指数： S_c (%)の値が10(%)以下である。式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、射出角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。
- [0036] 特定配合態様の光造形用硬化性組成物が、配合成分及びその配合比に関する上記の条件を満足せず、特定活性化光に対する透過率の条件を満足しない場合には、高強度の三次元造形物を高精度に製造することが困難となる。条件[1]を満足しない場合、例えば、上記透過率が1%未満となる場合には、十分な硬化深度が得られないため、層間低架橋密度領域が多く形成され、亀裂の発生が顕著となる。一方、無機フィラー(B)及び活性化光吸収剤(D)を含有する組成では、高い造形精度を維持しつつ、上記透過率が50%を超える系とすることは、極めて困難である。
- [0037] なお、これらの条件は、特定配合態様の成分となる重合性単量体成分(A)、無機フィラー(B)、光重合開始剤(C)、及び活性化光吸収剤(D)が満たすべき条件を規定するものである。条件[1]で規定される透過率は、「光硬化前の状態の特定配合態様の光造形用硬化性組成物における特定活性化光に対する透過率」に相当するものであり、本開示の光造形用硬化性組成物に特定活性化光を照射したときの硬化深度の指標となるものである。条件[11]で規定される S_c は、「本開示の光造形用硬化性組成物に特定活性化光を照射したときの光の散乱状態」、具体的には側方向散乱光の状態、延いてはそ

れによって形成される層間低架橋密度領域の広がり指標となるものである。これら硬化深度や側方向散乱光の状態は、本開示の光造形用硬化性組成物の効果発現において重要なものであり、使用する各成分の組み合わせによって決まる。しかし、条件 [I] で規定される透過率や条件 [I I] で規定される S_c に及ぼす各成分の物性は多岐に亘るため、これらの条件を満足する具体的物質の組み合わせを直接的に規定することは実質的に不可能である。このため、特定配合態様においては成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) について、成分 (D) を含有しない光造形用硬化性組成物においては成分 (A)、(B)、及び (C) について、これら条件 [I] 及び [I I] を同時に満足するものとして規定したものである。なお、本開示の光造形用硬化性組成物は、後述する本開示の光造形用硬化性組成物の製造方法によって得られるものを含んでいる。

[0038] このように、条件 [I] 及び [I I] を満足することは亀裂防止の観点から極めて重要であるため、まずこれらについて説明した上で、本開示の光造形用硬化性組成物の配合成分やその配合比等について説明する。

[0039] 1-1. 条件 [I] について

本開示の光造形用硬化性組成物は、特定配合態様であるか否かに関わらず、光重合開始剤を含有するため、測定時の光照射による硬化の進行が懸念される。この点、後述するような色差計による透過測定法を用いることで、硬化の進行前に、特定活性化光の透過率を測定することが可能である。

[0040] 本開示の光造形用硬化性組成物における特定活性化光に対する透過率の測定は、以下のようにして行うことができる。まず、本開示の光造形用硬化性組成物を樹脂製の型 (25 mm × 25 mm × 厚さ 0.5 mm) に充填した後に上下面をスライドガラスで圧接し、厚さが 0.5 mm となるようにしてからスライドガラスを取り外すといった方法により、厚さ 0.5 mm の測定試料を作製する。次いで、この測定試料を色差計 (例えば、日本電色工業株式会社製、spectrophotometer SE7700) にセットし、ハロゲンラ

ンプ（測定波長：380～780 nm）を用いた透過測定によって、活性化光（例えば、405 nm波長光や385 nm波長光）の透過率を測定する。

[0041] 上述したように、このようにして測定される透過率が下限値である1.00%よりも低い場合には、十分な硬化深度が得られず、光造形が困難となり、仮に光造形が可能であっても、造形物上に亀裂が発生しやすい。また、重合性単量体成分100質量部に対して無機フィラーを40質量部以上含有し、且つ、光造形によって硬化可能な量の光重合開始剤を含有する系においては、上限値である50.00%を大きく超えるような透過率を得ることは困難であり、また、実現可能な透過率の範囲であっても、特定活性化光が過剰に照射されるために硬化反応が過剰に起きてしまい、CADデータとは全く異なる形状の成型体を与えることとなる。亀裂発生防止及び成型体の形状の観点から、該透過率は2.00～30.00%であることが好ましく、5.00～20.00%であることがより好ましい。

[0042] なお、上記透過率は、重合性単量体成分及び無機フィラー自体の光透過性が高いほど、また、両者の屈折率差が小さいほど高くなる傾向があり、両者の光透過率が異なる場合には両者の配合割合の影響を受ける。一般に重合性単量体成分の上記透過率は5.00%よりもかなり高いため、無機フィラーの配合量が規定の範囲内であれば、無機フィラーとして透光性を有するものを使用し、両者の屈折率差を小さくすることにより、上記透過率を1.00%以上とすることは勿論、5.00%以上とすることも十分に可能である。

[0043] 1-2. 条件 [11] について

一般に、光造形用硬化性組成物に適した粒子径の微細粒子、すなわち粒子径0.05～5.0 μmの微細粒子に光が当たった場合には、遮光、回折、Mie散乱、Rayleigh散乱等の現象が起こることが知られている。これらの中でMie散乱及び／又はRayleigh散乱が起こった場合、これらの散乱光は前方だけでなく側方及び後方にまで広がる。そして、側方に広がった散乱光（側方向散乱光）は、条件 [1] における特定活性化光の透過率を低

減させ、亀裂発生の原因になると考えられ、さらに成型体の造形精度を低下させると考えられる。

[0044] 側方向散乱光の広がりや強度、すなわち、散乱方向（角度）に対する散乱光の強度分布は、粒子の粒子径のみならず、粒子の屈折率や、粒子の周囲に存在する（分散媒となっている）重合性単量体成分の影響を受ける。しかし、粒子が粒度分布を持つ粉粒体として重合性単量体成分に分散する分散系、特に屈折率が異なる複数種の粒子によって構成される分散系においては、各粒子の散乱挙動を把握することは実質的に不可能であり、系全体の散乱挙動として把握せざるを得ない。また、本開示の光造形用硬化性組成物を歯科用補綴物の製造に用いる場合など、系全体の平均的な「側方行に散乱した活性化光強度」が大きいほど、造形精度が低下し、さらには特定活性化光の透過率が低下し、層間低架橋密度領域の増大による亀裂の発生が懸念される。このような理由から、本開示では、光造形用硬化性組成物のベースとなる（重合性単量体成分及び無機フィラーのみからなり、これらを所定の量比で含む均一な）ベース組成物における上記式で定義される光散乱指数： S_c （%）を用いて、本開示の光造形用硬化性組成物で使用する重合性単量体成分と無機フィラーとの組み合わせを間接的に規定するようにしたものである。

[0045] なお、変角光度計（ゴニオフォトメーター）を用いた、試料を透過する屈折光の測定は、例えば、照明器具のカバー、プロジェクタースクリーン等の光拡散性が求められる材料の光学特性の評価に用いられており、歯科分野においても特許文献4に記載されるように、歯質充填修復材料の光学的質感を評価する指標、具体的には、拡散度Dの決定にも用いられている。

[0046] 本開示において、光散乱指数 S_c を決定するための変角光度計を用いた測定は、以下のようにして行うことができる。まず、本開示の光造形用硬化性組成物の調製過程において調製した（原料用）ベース組成物の一部をサンプリングし、或いは、別途調製することにより準備した（測定用）ベース組成物を用い、透過率測定と同様にして厚さ0.5mmの測定試料を準備する。次いで、測定試料を三次元変角光度計（例えば、株式会社村上色彩技術研究所製、G

P-200) にセットし、「特定波長： λ (nm) の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm) の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光」を測定試料に対して垂直に照射し、各出射角度方向の透過光の強度を測定する。三次元変角光度計に付属する（波長 λ の光を含む光を出射できる）光源から出射される光が上記測定光に関する条件を満足しない場合には、干渉フィルター（例えば、株式会社村上色彩技術研究所製、GP-200用）を用いて上記条件を満足する測定光とすればよい。なお、 $\lambda \pm 50$ (nm) の範囲内の光が主成分であるとは、測定光の波長分布（相対分光分布）を示すスペクトルにおいて、 $\lambda \pm 50$ (nm) の波長の光の強度の積分値が、測定光全体の強度の積分値の90%以上であることを意味する。

[0047] ベース組成物の光散乱指数 S_c が10%を超えるときには、側方向散乱光により亀裂発生の原因となる層間低架橋密度領域の形成が避けられない。亀裂発生防止効果及び造形精度の向上の観点から、ベース組成物の光散乱指数 S_c は、5.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましい。なお、光散乱指数 S_c は低いほど好ましく、その下限値は0.0%である。

[0048] ベース組成物の光散乱指数 S_c は、重合性単量体成分と無機フィラーとの配合割合の影響を受けるが、該割合が一定のときには、無機フィラーの粒度分布や無機フィラーを構成する粒子の屈折率（或いは種類）、及び重合性単量体成分全体の屈折率を調整することにより、ある程度制御することが可能である。

[0049] 例えば、粒子径に関しては、粒子によって起こる光の散乱や散乱強度の指標となる「粒径パラメータ： α 」と称されるものが知られている。この粒径パラメータ α は、入射光の波長 (nm) を λ_0 、円周率を π 、無機粒子の粒子径を x (nm) で表したときに、式： $\alpha = (\pi \times x) / \lambda_0$ で定義されるものであり、粒子が入射光に対して透過性を有する場合、粒径パラメータ α が10を超えるときには回折が、粒径パラメータ α が10以下のときにはMie散乱又はRayleigh散乱が起こるとされている。液槽光重合で最も一般的な活

活性化光である波長405 nmのレーザー光を用いた場合、 $x = \alpha \cdot \lambda_0 / \pi$ の関係から、 $\alpha = 10$ となる粒子径 x は、1290 nm = 1.29 μ mとなり、波長385 nmのレーザー光を用いた場合、 $\alpha = 10$ となる粒子径 x は、1226 nm = 1.23 μ mとなる。歯科用無機フィラーの多くはこの値よりも小さい粒子径を有する場合が多いため、上記散乱が起こり、亀裂が発生しやすいといえる。

[0050] 本発明者らの検討によれば、Mie散乱又はRayleigh散乱が起こる場合であっても、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される粒度分布において、粒径パラメータ α が0.7~4の範囲となる粒子径の粒子、すなわち $x = 0.7 \times (\lambda / \pi) \sim 4 \times (\lambda / \pi)$ の関係を満たす（活性化光の波長が405 nmである場合、 $x = 90 \sim 514$ nmとなり、活性化光の波長が385 nmである場合、 $x = 86 \sim 490$ nmとなる）粒子の割合が高くなるに従い、光散乱指数Scは小さくなる傾向が見られる。光散乱指数Scを10%以下とすることが容易になるという理由から、使用する無機フィラー（B）は、下記条件1を満足するものであることが好ましい。

[0051] 条件1：無機フィラー（B）を構成する個々の粒子の粒子径を x （nm）とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー（B）の粒度分布において、粒子径 x （nm）が $0.7 \lambda / \pi \sim 4 \lambda / \pi$ （nm）の範囲内にある粒子の総数が無機フィラー（B）を構成する全粒子数の40%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上である。

[0052] また、条件[11]をより満足させやすいという理由からは、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される粒度分布において、無機フィラー（B）に占める粒径パラメータ α が1.0~3.0の範囲となる粒子径（活性化光の波長が405 nmである場合、129~386 nm）の粒子の割合が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、粒径パラメータ α が1.8~2.8の範囲となる粒子径（活性化光の波長が405 nmであ

る場合、231～360 nm)の粒子の割合が45%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

[0053] なお、一般的に普及している光造形用装置(3Dプリンター)は、活性化光の波長(ピーク波長)が380～420 nmの光源を用いていることから、条件[1]及び[11]を同時に満たすためには、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される粒度分布において、粒子径が85～535 nmの範囲内にある粒子の総数が無機フィラー(B)を構成する全粒子数の40%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。より好ましい粒子径の範囲は121～400 nmであり、さらに好ましい粒子径の範囲は218～375 nmである。つまり、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される粒度分布において、粒子径が218～375 nmの範囲内にある粒子の総数が無機フィラー(B)を構成する全粒子数の80%以上であることが最も好ましい。

[0054] また、粒子の屈折率と重合性単量体成分の屈折率との差が小さいほど、光散乱指数 S_c は小さくなる傾向がある。歯科用で使用される無機フィラーの屈折率及び重合性単量体成分の屈折率を考慮すると、無機フィラーと重合性単量体成分との組み合わせとしては、下記条件2～4を満足する組み合わせを採用することが好ましい。

[0055] 条件2:無機フィラー(B)を構成する無機粉粒体について、25℃における(ナトリウム)D線に対する屈折率が1.500～1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体(b1)とし、屈折率が上記の範囲外にある単一の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体(b2)としたときに、無機フィラー(B)は、

(1)単一種の特定無機粉粒体(b1)によって構成されるか、

(2)複数種の特定無機粉粒体(b1)によって構成され、且つ、複数種の特定無機粉粒体(b1)のうちの少なくとも1種は無機フィラー(B)の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

(3) 単一種又は複数種の特定無機粉粒体 (b 1) : 90 質量%以上 100 質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体 (b 2) : 0 質量%超 10 質量%未満とによって構成され、且つ、単一種又は複数種の特定無機粉粒体 (b 1) のうちの少なくとも 1 種は無機フィラー (B) の総質量の 10 質量%以上を占める。

- [0056] 条件 3 : 重合性単量体成分 (A) の 25℃における D 線に対する屈折率 : n_M が 1.490 ~ 1.550 である。
- [0057] 条件 4 : 無機フィラー (B) の 10 質量%以上を占める少なくとも 1 種の特定無機粉粒体 (b 1) の上記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値 : $|n_F - n_M|$ は 0.035 以下である。
- [0058] 上記 $|n_F - n_M|$ が大きくなると、無機粒子と重合性単量体との界面において、活性化光の屈折が大きくなり、側方向散乱光の強度が強くなり、光散乱指数 S_c が大きくなる傾向があり、粒子径が活性化光の波長よりもかなり小さい粒子の割合が高くなると、Rayleigh 散乱が発生しやすく、光散乱指数 S_c が大きくなる傾向がある。逆に、粒子径が活性化光の波長よりもかなり大きい粒子の割合が高くなると、活性化光が無機粒子に衝突する頻度が著しく増加し、光散乱指数 S_c が大きくなる傾向がある。
- [0059] なお、単一の材料で構成される無機粉粒体の屈折率及び重合性単量体成分の 25℃における D 線に対する屈折率は、それぞれ、次のようにして測定することができる。
- [0060] すなわち、重合性単量体成分の屈折率は、アッペ屈折計 (例えば、株式会社アタゴ製、デジタルアッペ屈折計 DR-A1-PLUS) を用いて、調製したモノマー組成物をプリズム上に載せた後に、接眼鏡からサンプルをのぞき込み、境界線とクロス線の交点とが合ったときの表示部の値 (その値が屈折率となる) を読み取ることによって測定することができる。また、無機粉粒体の屈折率は、トルエン又はエタノールとブロモナフタレンとを混合し、屈折率が 0.001 毎に異なる溶液を調製した後に、屈折率の異なる各溶液に各無機粉

粒体を混合して振盪し、最も透明に観察された溶液の屈折率をその無機粉粒体の屈折率とすることにより決定される。

[0061] 1-3. 光造形用硬化性組成物の配合成分及びその配合比等

<重合性単量体成分>

重合性単量体成分としては、ラジカル重合性単量体（モノマー）を特に制限なく使用することができる。ラジカル重合性単量体の中でも、硬化速度が速く、得られる造形物の強度に優れるという理由から、（メタ）アクリレートモノマーを使用することが好ましい。

[0062] （メタ）アクリレートモノマーとしては、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の多官能（メタ）アクリレートのいずれを使用してもよいが、より高強度な造形物を製造するためには、全ラジカル重合性単量体の総質量を基準として、50質量%以上、好ましくは80質量%以上が、2官能以上の多官能（メタ）アクリレートであることが好ましい。2官能以上の多官能（メタ）アクリレートの占める割合は、95質量%以上であることがより好ましい。

[0063] 好適に使用される2官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、2, 2'-ビス {4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル}プロパン、2, 2'-ビス [4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス [4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン等のビスフェノールA骨格含有（メタ）アクリレート；トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のエチレングリコール系（メタ）アクリレート；1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート；1, 6-ビス（メタクリロイルオキシ-2-エトキシカルボニルアミノ）-2, 2, 4-トリメチルヘキサン等のウレタン基含有（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート等の3官能（メタ）アクリレート；トリス（2-メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアネート骨格含有（メタ）アクリレー

ト；などが挙げられる。これらの中でも、低粘度且つ高強度という理由から、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリス(2-メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等が好ましい。

[0064] また、2官能以上の多官能(メタ)アクリレートと併用するのに好適な単官能(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチルメタクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(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、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0065] なお、これらのラジカル重合性単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0066] <無機フィラー>

得られる造形物の剛性等の機械的強度を高めるために、本開示の光造形用硬化性組成物は、重合性単量体成分100質量部に対して、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー40~400質量部を含有する。無機フィラーの含有量が多すぎる場合には、組成物の粘度が高くなりすぎてしまう。一方で、無機フィラーの含有量が少なすぎる場合には、機械的強度が不十分になる。このため、無機フィラーの含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、50~350質量部であることが好ましく、60~300質量部であることがより好ましい。

[0067] また、上述したように、無機フィラーは、組成物の粘度上昇の抑制及び沈降抑制の観点から、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラーの粒度分布において、粒子径が0.05~5.0 μ mの範囲である粒子を80%以上含む必要があり、上記範囲の粒子径を有する粒子の割合は、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。また、より粘度上昇が抑えられるという理由から、無機フィラーの80%以上を占め

る粒子の粒子径の下限値は、 $0.08\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。より沈降が抑制されるという理由から、無機フィラーの80%以上を占める粒子の粒子径の上限値は、 $2.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0068] 無機フィラーとしては、上記条件 [I] を満足し、重合性単量体成分との組み合わせとして上記条件 [II] をも満足することを前提に、例えば、歯牙修復材料において無機フィラーとして使用されている無機粉粒体を特に制限なく使用することができる。好適に使用できる無機粉粒体としては、金属（単体）からなる粉粒体；金属酸化物や金属複合酸化物からなる粉粒体；金属のフッ化物、炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩、水酸化物、塩化物、亜硫酸塩、燐酸塩等の金属塩からなる粉粒体；これらの粉粒体の混合物；などが挙げられる。特に好適な無機フィラーの構成材料としては、非晶質シリカ、石英、アルミナ、ジルコニア、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化イッテルビウム等の金属酸化物；シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-チタニア-ジルコニア等のシリカ系複合酸化物；ホウ珪酸ガラス、アルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等のガラス；フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の無機炭酸塩；硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩；などが挙げられる。これらの無機フィラーは、材料の異なる複数種を組み合わせてもよく、粒子径の異なる複数種を組み合わせてもよい。

[0069] これらの中でも、上記条件 [II] を満足させやすいという理由から、非晶質シリカ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-チタニア-ジルコニア、ホウ珪酸ガラス、アルミノシリケートガラス、又はフルオロアルミノシリケートガラスを使用することが好ましい。また、硬化体の耐摩耗性の観点から、シリカ-ジルコニアを使用することがより好ましい。

[0070] さらに、無機フィラーは、いわゆる有機無機複合フィラーとして配合することもできる。

[0071] なお、上記の無機フィラーは、シランカップリング剤に代表される任意の表面処理剤で処理することが、重合性単量体成分とのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。表面処理の方法は公知の方法で行えばよい。シランカップリング剤としては、メチルトリメキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシオクチル-8-トリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

[0072] 歯科用修復物を製造する場合には、強いX線造影性を有しているという理由から、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-チタニア-ジルコニア等の粒子を使用することが好適である。硬化体の耐摩耗性の観点から、シリカ-ジルコニア粒子を使用することが最も好ましい。

[0073] <光重合開始剤>

光重合開始剤は、光造形用装置に搭載される光源から照射される、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ （nm）の光を含む特定活性化光によってラジカルを生成し、重合性単量体成分をラジカル重合させる機能を有する必要がある。言い換えれば、光重合開始剤は、特定波長 λ （nm）の光を吸収してラジカルを発生させるものである必要がある。特定波長 λ は、紫外光領域又は可視光領域の波長であれば、光造形用装置で使用される活性化光の波長に応じて適宜決定すればよい。汎用的な光造形用装置としては、活性化光として半導体レーザー光を照射するSLA方式の光造形用装置、プロジェクター光を照射するDLP方式の光造形用装置、液晶パネル光を照射するLCD方式の光造形用装置等が挙げられ、活性化光の波長が約405nm又は約385nmである

光源が用いられることが多い。本開示においても、特定波長 λ としては、405 nm又は385 nmが好適に採用され、光造形装置としては、SLA方式、DLP方式、又はLCD方式であることが好ましい。

[0074] 光重合開始剤の含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、0.05～5.0質量部であればよい。光重合開始剤の含有量が多すぎる場合には、得られる造形物にバリ等が生じてしまい、精度が悪くなる。一方で、光重合開始剤の含有量が少なすぎる場合には、成形工程において造形ができなくなる。そのため、光重合開始剤の含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、0.3～4.0質量部であることが好ましく、0.5～3.0質量部であることがより好ましい。

[0075] 光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤の中から上記条件を満足するものを適宜選択して使用すればよい。選択対象となる光重合開始剤は特に限定されず、例えば、自己開裂型の光重合開始剤、2分子水素引き抜き型の光重合開始剤、光酸発生剤、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、光増感色素や電子供与性化合物等と組み合わせて用いてもよい。

[0076] 好適に使用できる自己開裂型の光重合開始剤としては、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンゾケタール系化合物、ベンザイン系化合物、 α -アミノアセトフェノン系化合物、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物、チタノセン系化合物、アシルオキシム系化合物；などが挙げられる。光酸発生剤としては、p-イソプロピルフェニル-p-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート塩等のヨードニウム塩化合物；ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩化合物；2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル基置換トリアジン化合物；などが挙げられる。光増感色素としては、ケトン化合物、クマリン系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アジン系色素、アクリジン系色素、キサントゲン系色

素、スクアリウム系色素、ピリリウム塩系色素、縮合多環式芳香族化合物（アントラセン、ペリレン等）、チオキサントン系化合物等が挙げられる。電子供与体としては、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、4-ジメチルアミノトルエン、p-ジメトキシベンゼン、1, 2, 4-トリメトキシベンゼン、チオフェン化合物等が挙げられる。

[0077] <活性化光吸収剤>

本開示の光造形用硬化性組成物を用いて、高い精度で歯科用補綴物等の成型体を製造する場合には、光造形装置から照射される活性化光が過剰に透過し、成型体の造形精度が低くなることを防ぐために、光造形装置から照射される活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤を、重合性単量体成分100質量部に対して0.01～2.5質量部含有することが好ましい。

[0078] 活性化光吸収剤の含有量が多すぎる場合には、成形工程において光造形装置の光源から発生する光が組成物を透過せずに、上記条件[1]を満たすことができない。また、活性化光吸収剤の含有量が少なすぎる場合には、得られる造形物の精度が低下する。このため、活性化光吸収剤の含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、0.04～2.5質量部であることが好ましく、0.08～2.0質量部であることがより好ましく、0.25～1.0質量部であることがさらに好ましい。

[0079] 活性化光吸収剤としては、光造形装置に搭載される光源から照射される光を吸収する化合物であれば特に制限されず、2-(ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；などが挙げられる。

[0080] <その他の成分>

(重合禁止剤)

本開示の光造形用硬化性組成物は、その保存安定性を向上させる目的で、重合禁止剤を重合性単量体成分100質量部に対して0.01~5.0質量部の範囲で配合することが好ましい。重合禁止剤の含有量が多すぎる場合には、成形工程において組成物の硬化が不十分となる傾向があり、重合禁止剤の含有量が少なすぎる場合には、組成物の保存安定性や造形精度が低下する傾向がある。重合禁止剤の含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、0.01~5.0質量部であることが好ましく、0.03~4.0質量部であることがより好ましく、0.05~2.5質量部であることがさらに好ましい。

[0081] 重合禁止剤としては、光造形用硬化性組成物中に発生したラジカルと反応してラジカルを失活させる化合物を用いることができ、例えば、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4-メトキシフェノール等が挙げられる。

[0082] (連鎖移動剤)

本開示の光造形用硬化性組成物には、光造形時の収縮応力の低減及び造形精度を向上させる目的で、連鎖移動剤を重合性単量体成分100質量部に対して0.00001~1.0質量部の範囲で配合することもできる。連鎖移動剤の含有量が多すぎる場合には、光造形用硬化性組成物の重合反応が必要以上に抑制されてしまい、連鎖移動剤の含有量が少なすぎる場合には、連鎖移動剤を添加する効果が得られない。

[0083] 連鎖移動剤としては、例えば、ブタンチオール、チオフェノール、メルカプトエタノール、オクチルチオール、ラウリルメルカプタン等のチオール化合物；2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(α -メチルスチレンダイマー)、2-フェニル-1-プロペン(α -メチルスチレン)等の α -アルキルスチレン化合物；四塩化炭素、臭化エチレン等の少なくとも1個のハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。これらの中でも、亀裂発生の抑制効果が高いという理由から、 α -アルキルスチレン化合物、特に α -メチルスチレンダイマーを使用することが好ましい。

[0084] (熱重合開始剤)

本開示の光造形用硬化性組成物には、二次硬化用の重合開始剤として、熱重合開始剤を配合してもよい。このとき、一次硬化の際に機能せずに積層体中に有効に残存するという観点から、10時間半減期温度が50～130℃の熱重合開始剤を使用することが好ましい。好適に使用できる熱重合開始剤としては、tert-ブチルペルオキシラウレート、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物；アゾブチロニトリル、アゾビス（ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；などが挙げられる。

[0085] 熱重合開始剤の含有量は、重合性単量体成分100質量部に対して、通常0.001～1.0質量部であり、0.005～0.3質量部であることが好ましく、0.01～0.1質量部であることがより好ましい。

[0086] (着色物質)

本開示の光造形用硬化性組成物には、上記条件[1]を満足する範囲で、着色物質を配合してもよい。例えば、本開示の光造形用硬化性組成物をインレー、アンレー、クラウン、義歯等の歯科用修復物を製造する際に用いる場合、歯冠色や口腔粘膜の色を再現するために、着色物質を配合することが好ましい。着色物質は、顔料であってもよく、染料でもあってよい。顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、酸化鉄、銅クロマイトブラック、酸化クロムグリーン、クロムグリーン、バイオレット、クロムイエロー、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム、ニッケルチタンイエロー、ウルトラマリーナブルー、コバルトブルー、ビスマスバナデート、カドミウムイエロー、カドミウムイエロー等の無機顔料；モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料等の有機顔料；などが挙げられる。

[0087] 2. 光造形用硬化性組成物の製造方法

本開示の光造形用硬化性組成物を製造するためには、1～3項で例示したような物質を用い、上述した所定の組成となるように各成分を混合して液状の均一な組成物とすればよいが、上記条件[1]及び[11]を満足するように

する必要がある。本開示の光造形用硬化性組成物の製造方法は、重合性単量体成分と無機フィラーとの組み合わせとして、特定の条件を満足する組み合わせを用いることを特徴とするものであり、この製造方法を採用することにより、本開示の光造形用硬化性組成物を容易に製造することができる。

[0088] すなわち、本開示の光造形用硬化性組成物の製造方法は、重合性単量体成分 (A) : 100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー (B) : 40~400質量部、特定活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤 (C) : 0.01~5質量部、及び特定活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤 (D) : 0.01~2.5質量部を混合する混合工程を含み、混合工程では、重合性単量体成分 (A) 及び無機フィラー (B) として、下記条件1~4を全て満足するものを使用する。

[0089] 条件1 : 無機フィラー (B) を構成する個々の粒子の粒子径を x (nm) とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される無機フィラー (B) の粒度分布において、粒子径 x (nm) が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ (nm) の範囲内にある粒子の総数が無機フィラー (B) を構成する全粒子数の40%以上である。

[0090] 条件2 : 無機フィラー (B) 構成する無機粉粒体について、25°CにおけるD線に対する屈折率が1.500~1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉体 (b1) とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉体 (b2) としたときに、無機フィラー (B) は、

(1) 単一種の特定無機粉粒体 (b1) によって構成されるか、

(2) 複数種の特定無機粉粒体 (b1) によって構成され、且つ、複数種の特定無機粉体 (b1) のうちの少なくとも1種は無機フィラー (B) の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

(3) 単一種又は複数種の特定無機粉粒体 (b1) : 90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体 (b2) : 0質量%

超10質量%未満とによって構成され、且つ、単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占める。

- [0091] 条件3：重合性単量体成分（A）の25℃におけるD線に対する屈折率： n_M が1.490～1.550である。
- [0092] 条件4：無機フィラー（B）の10質量%以上を占める少なくとも1種の特定無機粉粒体（b1）の上記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値： $|n_F - n_M|$ は0.035以下である。
- [0093] 本開示の光造形用硬化性組成物の製造方法では、1～3項で例示したような重合性単量体成分及び無機フィラーから上記基準に合致する組み合わせを選定すると共に、光重合開始剤として特定活性化光を照射することにより光重合を開始する機能を有する光重合開始剤を選択し、さらに特定活性化光を吸収する活性化光吸収剤を選択して、重合性単量体成分：100質量部、無機フィラー：40～400質量部、光重合開始剤：0.01～5質量部；活性化光吸収剤：0.01～2.5質量部となるように秤量して、均一な液状組成物が得られるように混合すればよい。
- [0094] 例えば、波長405nmを特定波長 λ とし、波長405nmの半導体レーザー光を出射する光源を備えた汎用的な光造形用装置で使用する光造形用硬化性組成物を製造する場合には、無機フィラーの40%以上を占める粒子の粒子径範囲を90～514nmとし、光重合開始剤として波長405nmの光照射でラジカルを発生するものを選択し、波長405nmの光を吸収する活性化光吸収剤を選択すればよい。
- [0095] なお、一般的に普及している光造形用装置は、活性化光の波長（ピーク波長）が380～420nmの光源を用いていることから、無機フィラーの40%以上（好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上）を占める粒子の粒子径範囲を85～535nm（好ましくは121～400nm、より好ましくは218～375nm）とし、光重合開始剤として波長380～420nm

mの光照射でラジカルを発生するものを選択し、波長380～420nmの光を吸収する活性化光吸収剤を選択すればよい。

[0096] なお、各成分の混合は、光重合開始剤を活性化する光の遮光下、例えば赤色光下、常温にて均一になるまで攪拌機を用いて混合することが好ましく、混合後は、脱泡処理を行うことが好ましい。

[0097] このようして得られる液状組成物は、通常、上記条件 [I] 及び [I I] を満足するものとなるが、確実性がより高いという理由から、以下のようにして、混合工程で使用する重合性単量体成分 (A) 及び無機フィラー (B) を選択することが好ましい。すなわち、上記条件 1 ～ 4 を満足する重合性単量体成分 (A) 及び無機フィラー (B) を用いて、重合性単量体成分 (A) 及び無機フィラー (B) のみからなり、これら成分の組成比が製造目的物である光造形用硬化性組成物と同一である組成物からなるベース組成物を別途調製し、

ベース組成物からなる厚さ 0.5 mm の試料に対して上記特定波長 : λ (nm) の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm) の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定を行い、該測定によって得られる特定の出射角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式 :

$$S c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、出射角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数 : $S c$ (%) の値が 10 (%) 以下であること、が確認された重合性単量体成分 (A) 及び無機フィラー (B) を混合工程で使用することが好ましい。

[0098] 3. 本開示の三次元光造形物の製造方法及び歯科修復物の製造方法

本開示の三次元光造形物の製造方法は、上述した成形工程、洗浄工程、及び二次硬化工程を含む液槽光重合法により三次元造形物を製造する方法において、液槽光重合装置の槽内に供給される液状光硬化性組成物として本開示の光造形用硬化性組成物を用いることを特徴としている。本開示の三次元光造形物

の製造方法では本開示の光造形用硬化性組成物を用いるため、高い機械的強度を有し、且つ、実表面に亀裂が存在しない三次元光造形物を製造することができる。

[0099] 本開示の三次元光造形物の製造方法においては、成形工程が、

最初の序列化順位の高さにおける二次元形状データに基づき、槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定めた位置に活性化光を照射してこれを硬化させることにより、上記二次元形状データに対応する形状を有する造形層を形成し、該「造形層」を被接合層とする第1工程；

上記被接合層を上又は下に移動させて槽内の上記被接合層の直上又は直下に液状光硬化性組成物を供給する第2工程；

前段の工程における序列化順位の次の順位の高さにおける二次元形状データに基づき、上記被接合層の直上又は直下に供給された液状光硬化性組成物の所定の位置に活性化光を照射してこれを硬化させることにより、上記二次元形状データに対応する形状を有する新たな造形層を形成すると共にこれを上記被接合層と接合し、該新たな造形層を新たな被接合層として有する積層体を得る第3工程；及び

上記積層体」を上又は下に移動させて槽内の上記新たな被接合層の直上又は直下に液状光硬化性組成物を供給する第4工程；

を含み、

上記新たな被接合層を第3工程における被接合層として、第3工程及び第4工程からなるサイクルを繰り返し行い、最後の第3工程で最後の序列化順位の高さにおける二次元形状データに基づき、新たな造形層を形成して積層体を得るものであることが好ましい。

[0100] このような成形工程を含む液槽光重合法は、いわゆる3Dプリンターと称される市販の液槽光重合装置を用いて好適に行うことができる。

[0101] 本開示の三次元光造形物の製造方法においては、成形工程後に、得られた積層体を、有機溶媒を用いて洗浄した（洗浄工程を行った）後に、追加の活性化

光照射を行うか、加熱処理を行うか、又はその両方を行うことによって二次硬化させる（二次硬化工程を行う）。

[0102] 洗浄工程で用いる有機溶媒としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；などが挙げられる。中でも、洗浄効果が高いという理由からアルコール系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく、環境負荷が低いという理由からアルコール系溶媒がより好ましい。

[0103] 二次硬化工程において追加の活性化光照射を行う場合における照射波長は、積層体中に残留する光重合開始剤が吸収してラジカルを発生する波長であれば特に制限されない。また、追加の活性化光照射の照射強度としては、積層体中に残留する光重合開始剤が十分な量のラジカルを発生するために、 $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、照射時間は特に制限されず、1分以上であることが好ましく、3分以上であることがより好ましく、5分以上であることがさらに好ましい。なお、追加の活性化光照射時の照射強度が強すぎる場合、造形物が過剰に加熱されてしまい、造形物中の亀裂の原因となることがある。そのため、照射強度は $10,000 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0104] また、本開示の光造形用硬化性組成物が熱重合開始剤を含有する場合には、これを利用して加熱により二次硬化を行うことができる。このときの加熱温度は、 $45 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $55 \sim 80^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。

[0105] 本開示の歯科修復物の製造方法は、本開示の三次元光造形物の製造方法により、インレー、アンレー、クラウン、義歯等の歯科用修復物を製造することを特徴としている。このような歯科用修復物を製造する場合には、本開示の光造

形用硬化性組成物に活性化光吸収剤を配合することが好ましい。また、成形工程で使用する歯科用修復物（三次元物体）の形状を示す三次元形状データとしては、個別患者の口腔内形状や個別患者毎に作製された口腔内模型等をスキャンして得られたデジタルデータに基づき設計されたCADデータを用いればよい。本開示の歯科用修復物の製造方法によれば、高い機械的強度を有し、且つ、実表面に亀裂が存在しない歯科用修復物を製造することができる。

実施例

[0106] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0107] 実施例及び比較例で用いた化合物及びその略称を以下に示す。

[0108] (1) 重合性単量体成分 (A)

以下に示すモノマー化合物を以下に示すように混合して調製したモノマー組成物A1～A6を用いた。

(モノマー化合物)

- ・UDMA：ウレタンジメタクリレート
- ・3G：トリエチレングリコールジメタクリレート
- ・D-2, 6E：ビスフェノールAエチレングリコール (EO) 付加物ジメタクリレート (EO付加数：平均2.6個)
- ・ACMO：アクリロイルモルフォリン

(モノマー組成物)

・モノマー組成物A1：

UDMA：50質量部、3G：20質量部、D-2, 6E：30質量部 (屈折率 n_M ：1.496)

・モノマー組成物A2：

UDMA：36質量部、3G：14質量部、D-2, 6E：50質量部 (屈折率 n_M ：1.508)

・モノマー組成物A3：

UDMA : 29質量部、3G : 11質量部、D-2, 6E : 60質量部 (屈折率 n_M : 1.515)

・モノマー組成物A4 :

UDMA : 21.5質量部、3G : 8.5質量部、D-2, 6E : 70質量部 (屈折率 n_M : 1.521)

・モノマー組成物A5 : UDMA : 70質量部、3G : 30質量部 (屈折率 n_M : 1.478)

・モノマー組成物A6 : UDMA : 70質量部、ACMO : 30質量部 (屈折率 n_M : 1.491)。

[0109] なお、各モノマー組成物の屈折率 n_M は、25℃におけるD線に対する屈折率である。この屈折率 n_M は、デジタルアッペ屈折計 (株式会社アタゴ製、DR-A1-PLUS) を用いて、調製した各モノマー組成物をプリズム上に載せた後に、接眼鏡からサンプルをのぞき込み、境界線とクロス線の交点とが合ったときの表示部の値を読み取ることによって測定した。

[0110] (2) 無機フィラー (B)

以下に示す無機粉粒体を、表1に示す組成となるように、そのまま又は複数種を混合した無機フィラーB1~B8を用いた。

・SZ-1 : 球状シリカ-ジルコニア (γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径 : 280 nm、屈折率 n_F : 1.522)

・SZ-2 : 球状シリカ-ジルコニア (γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径 : 150 nm、屈折率 n_F : 1.522)

・SZ-3 : 球状シリカ-ジルコニア (γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径 : 450 nm、屈折率 n_F : 1.540)

- ・SZ-4：球状シリカ-ジルコニア（ γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径：80 μm 、屈折率 n_F ：1.523）
- ・SB-1：不定形バリウムガラスフィラー（ショット社製、GM27884； γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径：700 nm、屈折率 n_F ：1.530）
- ・SB-2：不定形バリウムガラスフィラー（ショット社製、GM27884； γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径：200 nm、屈折率 n_F ：1.530）
- ・SO-1：球状シリカ（ γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均一次粒子径：1000 nm、屈折率 n_F ：1.450）

[0111] なお、各無機フィラーの平均一次粒子径及び屈折率 n_F は、1-2項において説明した方法により測定した。

[0112] また、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって求めた粒度分布から、各無機フィラーを構成する全一次粒子に占める粒子径が0.05~5.0 μm である粒子の含有率（表1において、「特定粒子含有率」として表記する。）を測定した。さらに、各実施例及び比較例で用いた無機フィラーについて、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって求めた粒度分布から、粒径パラメータ α が特定の範囲内となる（一次）粒子径を有する粒子の含有率（表1において、「 α 充足粒子含有率」として表記する。）を求めた。具体的には、粒径パラメータ α が0.7~4の範囲となる粒子の含有率：R1（%）、粒径パラメータ α が1.0~3.0の範囲となる粒子の含有率：R2（%）、及び粒径パラメータ α が1.8~2.8の範囲となる粒子の含有率：R3（%）を求めた。その結果を表1に併せて示す。なお、粒度分布は、各無機フィラーの走査型電子顕微鏡写真の単位視野内に観察される全一次粒子（50個以上）の数： n （個）、及び全一次粒子の粒子径（最大径）： X_i （nm）をそれぞれ測定することにより求めた。

[0113] [表1]

無機フィルター(B)					
記号	無機粉体組成 無機粉体(屈折率: n_F 、平均一次粒子径(nm): X) :含有率(質量%)	特定粒子 含有率 (%)	α 充足粒子含有率		
			$\alpha = 0.7 \sim 4.0$ R1 (%)	$\alpha = 1.0 \sim 3.0$ R2 (%)	$\alpha = 1.8 \sim 2.8$ R3 (%)
B1	SZ-1($n_F = 1.522$, X=280): 100	100	100	100	100
B2	SZ-2($n_F = 1.522$, X=150): 100	100	100	80	30
B3	SZ-3($n_F = 1.540$, X=450): 100	100	95	50	20
B4	SZ-1($n_F = 1.522$, X=280): 80 SB-1($n_F = 1.530$, X=700): 20	100	90	85	83
B5	SB-1($n_F = 1.530$, X=700): 80 SB-2($n_F = 1.530$, X=200): 20	100	45	30	20
B6	SZ-3($n_F = 1.540$, X=450): 70 SZ-1($n_F = 1.522$, X=280): 30	100	97	50	40
B7	SZ-1($n_F = 1.522$, X=280): 70 SO-1($n_F = 1.450$, X=1000): 30	100	98	95	92
B8	SO-1($n_F = 1.450$, X=1000): 100	100	0	0	0

[0114] (3) 光重合開始剤

- ・BAPO: フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド(405nmの活性化光照射によりラジカルを生成する)
- ・TPO: 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

[0115] (4) 活性化光吸収剤

- ・SS3: 2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール

[0116] (5) 重合禁止剤

- ・BHT: ジブチルヒドロキソトルエン
- ・HQME: ヒドロキノンメチルエーテル

[0117] (6) 着色物質

- ・酸化チタン(平均一次粒子径: 200 μ m)

[0118] <実施例1>

(1) Sc評価用ベース組成物及び光造形用硬化性組成物の調製

モノマー組成物A1(UDMA: 50質量部、3G: 20質量部、D-2, 6E: 30質量部)からなる重合性単量体成分: 100質量部に対して、

無機フィラーとしてSZ-1：150質量部を加え、均一になるまで攪拌混合した後に、脱泡してSc評価用ベース組成物を調製した。

[0119] また、別途同様にして原料用ベース組成物を調製し、これに光重合開始剤としてBAPO：1.4質量部、活性化光吸収剤としてSS3：0.7質量部、重合禁止剤としてHQME：0.1質量部、及びBHT：0.1質量部（これら配合量は、いずれも重合性単量体成分：100質量部に対する配合量である。）を加え、赤色光下で均一になるまで攪拌混合した後に、脱泡して液状の光造形用硬化性組成物を調製した。

[0120] (2) 光散乱指数 (Sc) の測定

Sc評価用ベース組成物をフッ素樹脂製の型（25mm×25mm×厚さ0.5mm）に充填した。上下面をスライドガラスで圧接し、組成物の厚さを0.5mmに調整した後に、スライドガラスを取り外して評価試料を作製した。この評価試料を三次元変角光度計（株式会社村上色彩技術研究所製、GP-200）にセットし、評価試料に対して垂直に測定光を照射して透過光の光度分布を測定した。測定に際しては、三次元変角光度計の光源と評価試料との間に干渉フィルター（株式会社村上色彩技術研究所製、GP-200用）を設置し、図5に示す波長分布（相対分光分布）を有する光を測定光として用いた。得られた光度分布を元に、下記に示す式：

$$Sc = [(I_{70} + I_{75} + I_{80}) / I_0 \times 3] \times 100$$

に従って光散乱指数 (Sc) を算出した。その結果、光散乱指数Scは0.1 (%) であった。

[0121] (3) 活性化光透過率の測定

上記(1)で得た光造形用硬化性組成物をフッ素樹脂製の型（25mm×25mm×厚さ0.5mm）に充填した。上下面をスライドガラスで圧接し、組成物の厚さを0.5mmに調整した後に、スライドガラスを取り外して厚さ0.5mmの樹脂組成物を得た。この樹脂組成物について、色差計（日本電色工業株式会社製、spectrophotometer SE7700）を用

いて、405nm波長光の透過率を測定した。その結果、透過率は5.30%であった。

[0122] (4) 三次元光造形物の製造

3Dプリンター（DWS社製、DW029D；波長：405nm、照射強度：83mW）の樹脂トレイ（槽）に上記（1）で得た光造形用硬化性組成物を供給し、10mm×10mm×25mmの直方体形状のStereolithographyデータ（以下、「stlデータ」と略記する。）を用いて成形工程を行い、（光造形用硬化性組成物の硬化体からなる）積層構造を有する成形体（積層体）を作製した。次いで、得られた成形体を、エタノールが充填されたプラスチック容器に15分間浸漬して軽く振盪して洗浄工程を行った後、乾燥処理を行い、さらにUV CURING UNIT UVIS-2（DWS社製）を用いて30分間、追加の光照射（二次硬化）を行って三次元光造形物を作製した。

[0123] (5) 三次元光造形物の評価

上記（4）で得られた三次元光造形物を評価試料とし、造形制度評価、亀裂評価、及び3点曲げ破壊強度試験を行った。評価方法及び評価結果を以下に示す。

[0124] (造形精度評価)

評価試料の各辺の長さを0.01mm単位で測定し、測定値を設定値（stlデータで設定した各辺の長さ）で除した値：「実測値/stlデータ設定値」を各辺について求め、その平均値を造形精度平均値として評価した。その結果、造形精度平均値は「1.01」であった。

[0125] (亀裂評価)

評価試料の表面を光学顕微鏡（50倍）で観察すると共に、同評価試料を5nm厚で白金コートした後に走査顕微鏡（1000倍）で観察し、評価試料における10mm×25mmの1面に観察される亀裂の数及び亀裂幅を確認し、下記評価基準に従って評価した。その結果、評価は「A1」であった。

—評価基準—

A 0 : 硬化体の表面に亀裂が観察されない。

A 1 : 硬化体の表面に観察される亀裂が5個以内であり、いずれも亀裂幅が10 μm 以下であり、許容範囲内である。

A 2 : 硬化体の表面に観察される亀裂が10個以内であり、いずれも亀裂幅が10 μm 以下であり、許容範囲内である。

A 3 : 硬化体の表面に観察される亀裂が20個以内であり、いずれも亀裂幅が10 μm 以下であり、許容範囲内である。

B : 硬化体の表面に観察される亀裂が20個以内であり、亀裂幅が10～40 μm である。

C : 硬化体の表面に亀裂幅が10～40 μm の亀裂が20個以上観察される。

D : 硬化体の表面に亀裂幅が40 μm 超の亀裂が大量に観察される。

[0126] <実施例2～14及び比較例1～8>

実施例1においてSc評価用ベース組成物及び光造形用硬化性組成物を調製する際に使用する各成分及び配合量を表2及び表3に示すように変更する以外は実施例1と同様にして、Sc評価用ベース組成物及び光造形用硬化性組成物を調製した。その後、得られた各組成物の評価を実施例1と同様にして行うと共に、得られた光造形用硬化性組成物を用いた三次元光造形物の製造及び評価を実施例1と同様にして行った。評価結果を表4及び表5に示す。また、実施例7（評価A0）、実施例11（評価A2）、及び比較例1（評価D）の亀裂評価時における観察の際に撮影した光学顕微鏡像（倍率50倍）を、それぞれ図1、図2、及び図3に示す。

[0127] <比較例9>

特許文献3の実施例1に記載の方法に準じて光造形用硬化性組成物を調製した。具体的には、表3に示す種類の重合性単量体成分（A）及び無機フィラー（B）を、表3に示す配合割合で用い、これに重合開始剤としてTPO：3.0質量部、重合禁止剤としてBHT：0.05質量部（これら配合量は、いずれも重合性単量体成分：100質量部に対する配合量である。）を加え、

光造形用硬化性組成物を調製した。そして、得られた光造形用硬化性組成物を用いた三次元光造形物の製造及び評価を実施例1と同様にして行った。また、実施例1と同様にしてSc評価用ベース組成物を調製し、各組成物の評価を実施例1と同様にして行った。評価結果を表5に示す。また、比較例9（評価C）の亀裂評価時における観察の際に撮影した光学顕微鏡像（倍率50倍）を、図4に示す。

[0128] [表2]

No.	光造形用硬化性組成物組成 成分略号(質量部)						
	重合性単量体成分(A)	無機フィラー(B)	光重合開始剤(C)	活性化光吸収剤(D)	その他の成分重合禁止剤	その他の成分着色物質	
実施例	1	A1(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	2	A1(100)	B1(100)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	3	A1(100)	B1(67)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	4	A2(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	5	A3(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	6	A4(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	7	A4(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.3)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	8	A4(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.1)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	9	A4(101)	B1(150)	BAPO(1.4)	-	BHT(0.1)、HQME(0.2)	-
	10	A4(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	酸化チタン(0.02)
	11	A4(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	酸化チタン(0.04)
	12	A1(100)	B2(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	13	A1(100)	B4(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	14	A1(100)	B5(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-

[0129] [表3]

No.	光造形用硬化性組成物組成 成分略号(質量部)						
	重合性単量体成分(A)	無機フィラー(B)	光重合開始剤(C)	活性化光吸収剤(D)	その他の成分重合禁止剤	その他の成分着色物質	
比較例	1	A1(100)	B3(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	2	A1(100)	B3(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.3)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	3	A1(100)	B3(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.1)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	4	A4(100)	B6(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	5	A1(100)	B7(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	6	A5(100)	B1(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	7	A5(100)	B2(150)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	8	A1(100)	B3(67)	BAPO(1.4)	SS3(0.7)	BHT(0.1)、HQME(0.1)	-
	9	A6(100)	B8(100)	TPO(3.0)	-	BHT(0.05)	-

[0130] [表4]

No.	(A)(B) 屈折率差 nF-nM	活性化光 (405nm) 透過率(%)	ベース組成物 光散乱指数 Sc(%)	三次元光造形物評価結果		
				造形精度	亀裂評価	
実施例	1	0.026	5.30	0.1	1.01	A1
	2	0.026	5.51	0.1	1.01	A1
	3	0.026	5.72	0	1.01	A1
	4	0.007	9.44	0	1.01	A1
	5	0.014	6.97	0	1.01	A1
	6	0.001	14.20	0	1.01	A1
	7	0.001	18.77	0	1.02	A0
	8	0.001	25.10	0	1.05	A0
	9	0.001	30.20	0	1.20	A0
	10	0.001	8.20	0.2	1.01	A2
	11	0.001	5.50	0.4	1.01	A2
	12	0.026	3.14	2.9	1.02	A3
	13	0.034	3.10	0.1	1.02	A3
	14	0.034	2.60	0.1	1.02	A3

[0131] [表5]

No.	(A)(B) 屈折率差 nF-nM	活性化光 (405nm) 透過率(%)	ベース組成物 光散乱指数 Sc(%)	三次元光造形物評価結果		
				造形精度	亀裂評価	
比較例	1	0.040	0.21	26	1.06	D
	2	0.040	0.43	26	1.20	D
	3	0.040	0.90	26	1.50	B
	4	0.019	0.49	9.3	1.05	C
	5	0.046	0.51	1.1	1.02	D
	6	0.044	0.44	0.7	1.02	D
	7	0.044	0.33	4.2	1.02	D
	8	0.040	0.97	12.2	1.05	C
	9	0.409	0.50	15.2	1.01	C

[0132] 表4に示されるように、実施例1～14の光造形用硬化性組成物は、光散乱指数Scが小さく、活性化光透過率が高いため、造形精度が高く、亀裂の発生が抑えられた。一方で、表5に示されるように、比較例1～3の光造形用硬化性組成物は、光散乱指数Scが大きく、活性化光透過率が小さいため、造形精度が低く、亀裂が発生した。また、比較例4～7の光造形用硬化性組成物は、

光散乱指数 S_c が小さいものの、活性化光透過率が小さいため、亀裂が発生した。比較例 8 の光造形用硬化性組成物は、光散乱指数 S_c が大きいいため、造形精度が低く、亀裂が発生した。比較例 9 の光造形用硬化性組成物は、特許文献 3 に記載の方法に準じて調製したものであり、活性化光透過率が小さいため、亀裂が発生した。

請求の範囲

[請求項1]

槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定めた位置に、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ (nm) の光を含む活性化光を照射して当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に硬化させることにより三次元光造形物を製造する液槽光重合法において、前記液状光硬化性組成物として使用される三次元光造形用硬化性組成物であって、

重合性単量体成分 (A) : 100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー (B) : 40~400質量部、及び前記活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤 (C) : 0.01~5質量部を含有し、

走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー (B) の粒度分布において、前記無機フィラー (B) を構成する全一次粒子の80%以上は、粒子径が0.05~5.0 μ mの粒子であり、

前記三次元光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される前記活性化光に対する透過率が1.00~50.00%である、三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項2]

前記活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤 (D) : 0.01~2.5質量部をさらに含有し、

前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) は、
前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) のみからなり、これら成分の組成比が前記三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物をベース組成物としたときに、当該ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して、前記特定波長： λ (nm) の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm) の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照

射する変角光度計を用いた測定によって得られる特定の出射角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、出射角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数： S_c (%) の値が10 (%) 以下となるものである、

請求項1に記載の三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項3]

前記無機フィラー (B) を構成する個々の粒子の粒子径を x (nm) とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー (B) の粒度分布において、粒子径 x (nm) が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ (nm) の範囲内にある粒子の総数が前記無機フィラー (B) を構成する全粒子数の40%以上である、

請求項1又は2に記載の三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項4]

前記無機フィラー (B) を構成する前記無機粉粒体について、 25°C におけるD線に対する屈折率が $1.500 \sim 1.550$ の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体 (b1) とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体 (b2) としたときに、前記無機フィラー (B) は、

(1) 単一種の特定無機粉粒体 (b1) によって構成されるか、

(2) 複数種の特定無機粉粒体 (b1) によって構成され、且つ、前記複数種の特定無機粉粒体 (b1) のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー (B) の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

(3) 単一種又は複数種の特定無機粉粒体 (b 1) : 90 質量%以上 100 質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体 (b 2) : 0 質量%超 10 質量%未満とによって構成され、且つ、前記単一種又は複数種の特定無機粉粒体 (b 1) のうちの少なくとも 1 種は前記無機フィラー (B) の総質量の 10 質量%以上を占め、

前記重合性単量体成分 (A) の 25 °C における D 線に対する屈折率 : n_M が 1.490 ~ 1.550 であり、

前記無機フィラー (B) の 10 質量%以上を占める少なくとも 1 種の前記特定無機粉粒体 (b 1) の前記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値 : $|n_F - n_M|$ が 0.035 以下である、

請求項 2 に記載の三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項 5]

三次元光造形用硬化性組成物の製造方法であって、

重合性単量体成分 (A) : 100 質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー (B) : 40 ~ 400 質量部、紫外光領域又は可視光領域の特定波長 : λ (nm) の光を含む活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤 (C) : 0.01 ~ 5 質量部、及び前記活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤 (D) : 0.01 ~ 2.5 質量部を混合する混合工程を含み、

前記混合工程では、前記重合性単量体 (A) 及び前記無機フィラー (B) として、下記条件 1 ~ 4 :

条件 1 : 前記無機フィラー (B) を構成する個々の粒子の粒子径を x (nm) とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー (B) の粒度分布において、粒子径 x (nm) が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ (nm) の

範囲内にある粒子の総数が前記無機フィラー（B）を構成する全粒子数の40%以上である；

条件2： 前記無機フィラー（B）構成する前記無機粉粒体について、25℃におけるD線に対する屈折率が1.500～1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体（b1）とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体（b2）としたときに、前記無機フィラー（B）は、

（1）単一種の特定無機粉粒体（b1）によって構成されるか、

（2）複数種の特定無機粉粒体（b1）によって構成され、且つ、前記複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

（3）単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）：90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体（b2）：0質量%超10質量%未満とによって構成され、且つ、前記単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占める；

条件3：前記重合性単量体成分（A）の25℃におけるD線に対する屈折率： n_M が1.490～1.550である；

条件4：前記無機フィラー（B）の10質量%以上を占める少なくとも1種の前記特定無機粉粒体（b1）の前記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値： $|n_F - n_M|$ が0.035以下である；

を全て満足するものを使用する、三次元光造形用硬化性組成物の製造方法。

[請求項6]

前記条件1～4を満足する前記重合性単量体成分(A)及び前記無機フィラー(B)を用いて、前記重合性単量体成分(A)及び前記無機フィラー(B)のみからなり、これら成分の組成比が製造目的物である三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物からなるベース組成物を別途調製し、

前記ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して、前記特定波長： λ (nm)の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm)の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定を行い、該測定によって得られる特定の射出角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、射出角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数： S_c (%)の値が10(%)以下であること、

が確認された前記重合性単量体成分(A)及び前記無機フィラー(B)を前記混合工程で使用する、

請求項5に記載の三次元光造形用硬化性組成物の製造方法。

[請求項7]

槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定めた位置に、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ (nm)の光を含む活性化光を照射して当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に硬化させることにより三次元光造形物を製造する三次元光造形物の製造方法であって、

三次元物体の形状を示す三次元形状データから、該三次元物体の高さ方向をデジタル化して序列化すると共に序列化された各高さにおける前記三次元物体の断面形状を示す二次元形状データを生成

し、前記槽内に保持された前記液状光硬化性組成物に対して、前記二次元形状データに基づいて予め決定された所定の位置に前記活性化光を照射することにより、当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に一次硬化させて前記断面形状を有する造形層を形成すると共に、前記序列化の順に従って各高さにおける断面形状を有する造形層を順次形成して積層することにより、前記三次元物体の形状に対応する形状の積層体を得る成形工程；

前記成形工程で得られた積層体を、有機溶媒を用いて洗浄する洗浄工程；及び

前記洗浄工程で洗浄された積層体に追加の活性化光照射を行うか、加熱処理を行うか、又はその両方を行うことによって二次硬化させる二次硬化工程；

を含み、

前記液状光硬化性組成物として請求項 1 に記載の三次元光造形用硬化性組成物を使用する、三次元光造形物の製造方法。

[請求項8]

請求項 7 に記載の三次元光造形物の製造方法により歯科用修復物を製造することを含む、歯科用修復物の製造方法。

補正された請求の範囲（条約第19条）**2024年5月29日（ 29.05.2024 ） 国際事務局受理**

[請求項1]

[補正後]

槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定めた位置に、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ （nm）の光を含む活性化光を照射して当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に硬化させることにより三次元光造形物を製造する液槽光重合において、前記液状光硬化性組成物として使用される三次元光造形用硬化性組成物であって、

重合性単量体成分（A）：100質量部、単一種又は複数種の無機粉粒体によって構成される無機フィラー（B）：40～400質量部、前記活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤（C）：0.01～5質量部、及び前記活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤（D）：0.01～2.5質量部を含有し、

走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー（B）の粒度分布において、前記無機フィラー（B）を構成する全一次粒子の80%以上は、粒子径が0.05～5.0 μ mの粒子であり、

前記三次元光造形用硬化性組成物からなる厚さ0.5mmの試料について測定される前記活性化光に対する透過率が1.00～50.00%であり、

前記重合性単量体成分（A）及び前記無機フィラー（B）は、

前記重合性単量体成分（A）及び前記無機フィラー（B）のみからなり、これら成分の組成比が前記三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物をベース組成物としたときに、当該ベース組成物からなる厚さ0.5mmの試料に対して、前記特定波長： λ （nm）の光を含み、 $\lambda \pm 50$ （nm）の範囲内の光を主成分とし、該

範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定によって得られる特定の出射角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、出射角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数： S_c (%) の値が10 (%) 以下となるものである、三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項2]

[削除]

[請求項3]

[補正後]

前記無機フィラー (B) を構成する個々の粒子の粒子径を x (nm) とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー (B) の粒度分布において、粒子径 x (nm) が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ (nm) の範囲内にある粒子の総数が前記無機フィラー (B) を構成する全粒子数の40%以上である、

請求項1に記載の三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項4]

[補正後]

前記無機フィラー (B) を構成する前記無機粉粒体について、 25°C におけるD線に対する屈折率が $1.500 \sim 1.550$ の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体 (b1) とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体 (b2) としたときに、前記無機フィラー (B) は、

(1) 単一種の特定無機粉粒体 (b1) によって構成されるか、

(2) 複数種の特特定無機粉粒体 (b 1) によって構成され、且つ、前記複数種の特特定無機粉粒体 (b 1) のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー (B) の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

(3) 単一種又は複数種の特特定無機粉粒体 (b 1) : 90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の特特定無機粉粒体 (b 2) : 0質量%超10質量%未満とによって構成され、且つ、前記単一種又は複数種の特特定無機粉粒体 (b 1) のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー (B) の総質量の10質量%以上を占め、

前記重合性単量体成分 (A) の25℃におけるD線に対する屈折率: n_M が1.490~1.550であり、

前記無機フィラー (B) の10質量%以上を占める少なくとも1種の前記特特定無機粉粒体 (b 1) の前記屈折率のうち、 n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値: $|n_F - n_M|$ が0.035以下である、

請求項1に記載の三次元光造形用硬化性組成物。

[請求項5]

[補正後]

三次元光造形用硬化性組成物の製造方法であって、

重合性単量体成分 (A) : 100質量部、単一種又は複数種の特特定無機粉粒体によって構成される無機フィラー (B) : 40~400質量部、紫外光領域又は可視光領域の特定波長: λ (nm) の光を含む活性化光の照射により光重合を開始する機能を有する光重合開始剤 (C) : 0.01~5質量部、及び前記活性化光を吸収する機能を有し光重合開始能を有しない活性化光吸収剤 (D) : 0.01~2.5質量部を混合する混合工程を含み、

前記混合工程では、前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) として、下記条件1~4:

条件1：前記無機フィラー（B）を構成する個々の粒子の粒子径を x （nm）とし、円周率を π としたときに、走査顕微鏡を用いた顕微鏡法によって測定される前記無機フィラー（B）の粒度分布において、粒子径 x （nm）が $0.7\lambda/\pi \sim 4\lambda/\pi$ （nm）の範囲内にある粒子の総数が前記無機フィラー（B）を構成する全粒子数の40%以上である；

条件2：前記無機フィラー（B）を構成する前記無機粉粒体について、25℃におけるD線に対する屈折率が1.500～1.550の範囲内にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を特定無機粉粒体（b1）とし、屈折率が上記の範囲外にある単一種の無機粒子の集合体からなる無機粉粒体を非特定無機粉粒体（b2）としたときに、前記無機フィラー（B）は、

（1）単一種の特定無機粉粒体（b1）によって構成されるか、

（2）複数種の特定無機粉粒体（b1）によって構成され、且つ、前記複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占めるか、又は

（3）単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）：90質量%以上100質量%未満と、単一種又は複数種の非特定無機粉粒体（b2）：0質量%超10質量%未満とによって構成され、且つ、前記単一種又は複数種の特定無機粉粒体（b1）のうちの少なくとも1種は前記無機フィラー（B）の総質量の10質量%以上を占める；

条件3：前記重合性単量体成分（A）の25℃におけるD線に対する屈折率： n_M が1.490～1.550である；

条件4：前記無機フィラー（B）の10質量%以上を占める少なくとも1種の前記特定無機粉粒体（b1）の前記屈折率のうち、 n

n_M との差が最も大きくなる屈折率を n_F としたときに、 n_F と n_M との差の絶対値： $|n_F - n_M|$ が 0.035 以下である；

を全て満足するものを使用する、三次元光造形用硬化性組成物の製造方法。

[請求項6]

前記条件 1～4 を満足する前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) を用いて、前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) のみからなり、これら成分の組成比が製造目的物である三次元光造形用硬化性組成物と同一である組成物からなるベース組成物を別途調製し、

前記ベース組成物からなる厚さ 0.5 mm の試料に対して、前記特定波長： λ (nm) の光を含み、 $\lambda \pm 50$ (nm) の範囲内の光を主成分とし、該範囲内において最大強度を示す光からなる測定光を垂直に照射する変角光度計を用いた測定を行い、該測定によって得られる特定の射出角度方向の透過光の強度に基づいて、下記式：

$$S_c = \{ (I_{70} + I_{75} + I_{80}) / (I_0 \times 3) \} \times 100$$

(式中、 I_0 、 I_{70} 、 I_{75} 、及び I_{80} は、それぞれ、射出角度が 0° 、 70° 、 75° 、及び 80° の各方向における透過光の強度を示す。)

で決定される光散乱指数： S_c (%) の値が 10 (%) 以下であること、

が確認された前記重合性単量体成分 (A) 及び前記無機フィラー (B) を前記混合工程で使用する、

請求項 5 に記載の三次元光造形用硬化性組成物の製造方法。

[請求項7]

槽内に保持された液状光硬化性組成物の予め定めた位置に、紫外光領域又は可視光領域の特定波長： λ (nm) の光を含む活性化光を照射して当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に

硬化させることにより三次元光造形物を製造する三次元光造形物の製造方法であって、

三次元物体の形状を示す三次元形状データから、該三次元物体の高さ方向をデジタル化して序列化すると共に序列化された各高さにおける前記三次元物体の断面形状を示す二次元形状データを生成し、前記槽内に保持された前記液状光硬化性組成物に対して、前記二次元形状データに基づいて予め決定された所定の位置に前記活性化光を照射することにより、当該位置に存在する前記液状光硬化性組成物を選択的に一次硬化させて前記断面形状を有する造形層を形成すると共に、前記序列化の順に従って各高さにおける断面形状を有する造形層を順次形成して積層することにより、前記三次元物体の形状に対応する形状の積層体を得る成形工程；

前記成形工程で得られた積層体を、有機溶媒を用いて洗浄する洗浄工程；及び

前記洗浄工程で洗浄された積層体に追加の活性化光照射を行うか、加熱処理を行うか、又はその両方を行うことによって二次硬化させる二次硬化工程；

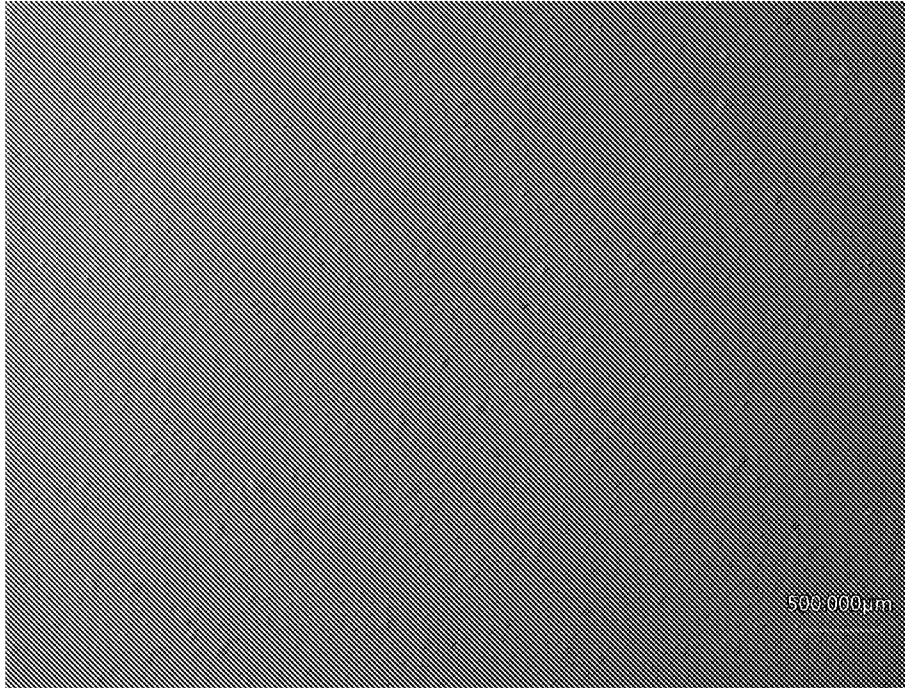
を含み、

前記液状光硬化性組成物として請求項 1 に記載の三次元光造形用硬化性組成物を使用する、三次元光造形物の製造方法。

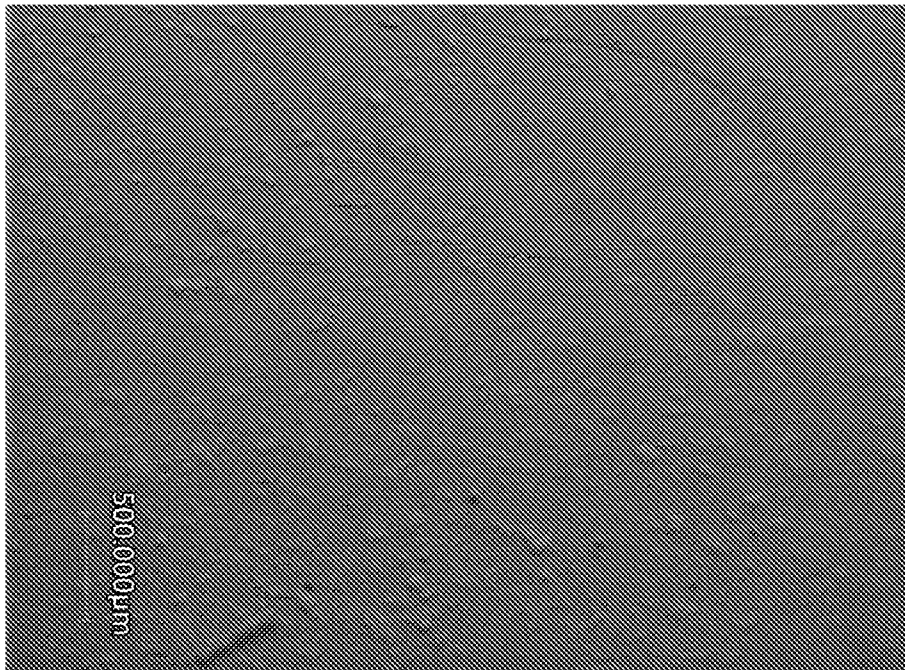
[請求項8]

請求項 7 に記載の三次元光造形物の製造方法により歯科用修復物を製造することを含む、歯科用修復物の製造方法。

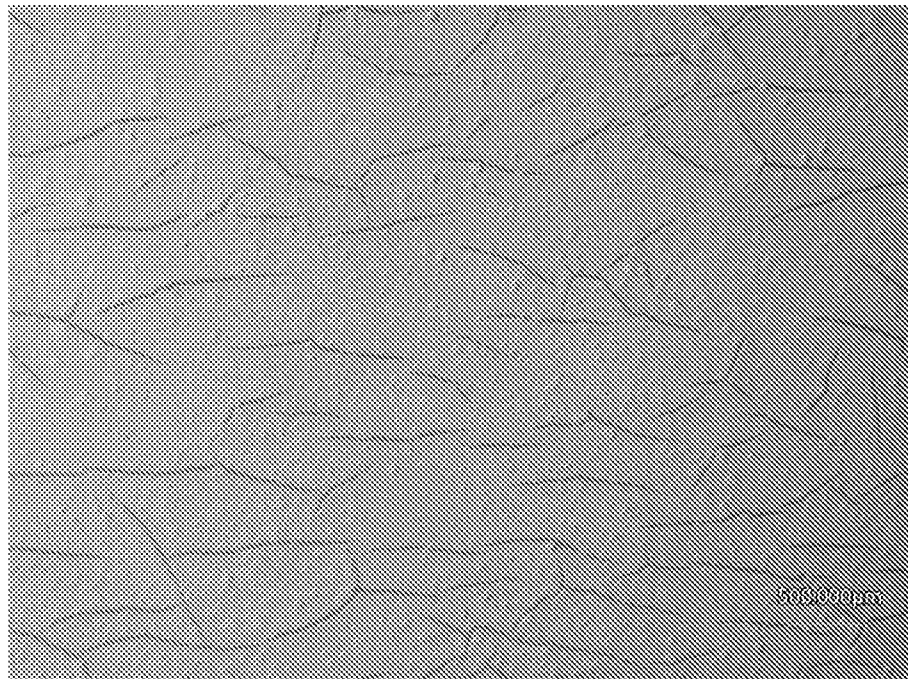
[図 1]



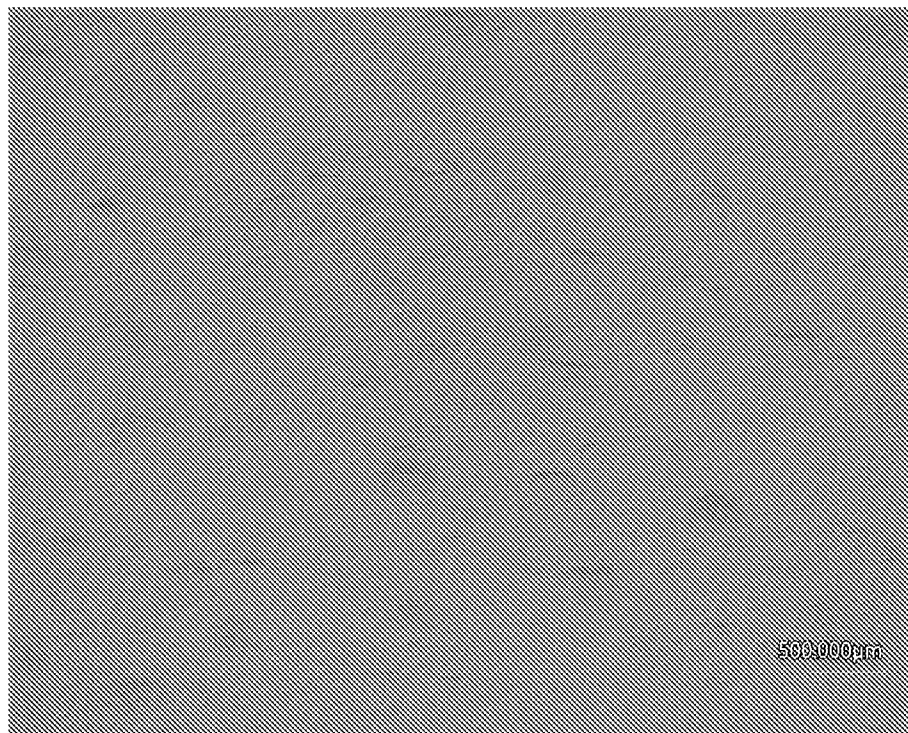
[図 2]



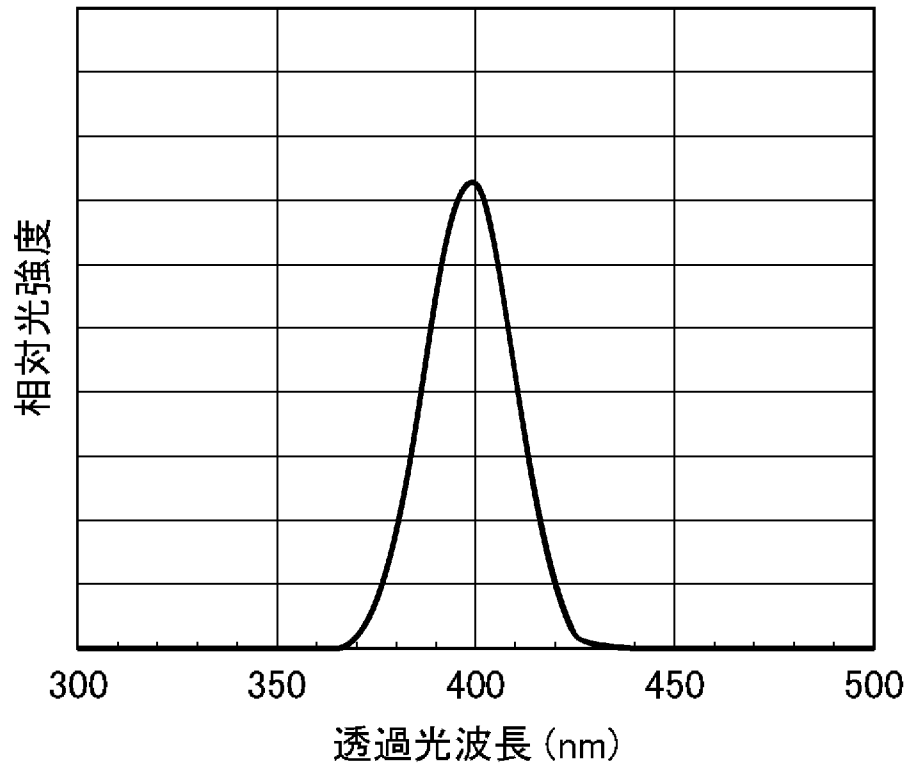
[図 3]



[図 4]



[図 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 64/314(2017.01)i; **A61C 13/15**(2006.01)i; **A61K 6/802**(2020.01)i; **A61K 6/831**(2020.01)i; **B29C 64/165**(2017.01)i; **B29C 64/35**(2017.01)i; **B29C 64/379**(2017.01)i; **B33Y 10/00**(2015.01)i; **B33Y 40/20**(2020.01)i; **B33Y 70/10**(2020.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08L 101/12**(2006.01)i
 FI: B29C64/314; A61C13/15; A61K6/802; A61K6/831; B29C64/165; B29C64/35; B29C64/379; B33Y10/00; B33Y40/20; B33Y70/10; C08K3/013; C08L101/12

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)

B29C64/00-64/40; A61C5/20-5/35; A61C5/70-5/88; A61C8/00-13/38; A61K6/00-6/90; B33Y10/00-99/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14

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 2021-165375 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 14 October 2021 (2021-10-14) paragraphs [0036], [0057], [0063], [0067], [0076], [0079]-[0084]	1-8
A	WO 2016/076180 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 19 May 2016 (2016-05-19) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2016/084572 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2020-044835 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 26 March 2020 (2020-03-26) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2020-73333 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 14 May 2020 (2020-05-14) entire text, all drawings	1-8

 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

29 March 2024

Date of mailing of the international search report

09 April 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/001193

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-165375 A	14 October 2021	US 2023/0040808 A1 paragraphs [0042], [0063], [0069], [0073], [0093]-[0097], [0104]-[0106]	

WO 2016/076180 A1	19 May 2016	WO 2021/205954 A1	

WO 2016/084572 A1	02 June 2016	JP 2020-94223 A	

JP 2020-044835 A	26 March 2020	JP 2020-192810 A	

JP 2020-73333 A	14 May 2020	US 2017/0321056 A1	

JP 2020-192810 A	03 December 2020	US 2017/0321056 A1	

		WO 2016/076180 A1	

		CN 107108768 A	

		JP 2020-94223 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29C 64/314(2017.01)i; A61C 13/15(2006.01)i; A61K 6/802(2020.01)i; A61K 6/831(2020.01)i; B29C 64/165(2017.01)i; B29C 64/35(2017.01)i; B29C 64/379(2017.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 40/20(2020.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 101/12(2006.01)i FI: B29C64/314; A61C13/15; A61K6/802; A61K6/831; B29C64/165; B29C64/35; B29C64/379; B33Y10/00; B33Y40/20; B33Y70/10; C08K3/013; C08L101/12</p>																																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29C64/00-64/40; A61C5/20-5/35; A61C5/70-5/88; A61C8/00-13/38; A61K6/00-6/90; B33Y10/00-99/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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																								
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																																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-165375 A（キヤノン株式会社）14.10.2021（2021 - 10 - 14） 段落0036, 0057, 0063, 0067, 0076, 0079-0084</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/076180 A1（日本電気硝子株式会社）19.05.2016（2016 - 05 - 19） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/084572 A1（日本電気硝子株式会社）02.06.2016（2016 - 06 - 02） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-044835 A（キヤノン株式会社）26.03.2020（2020 - 03 - 26） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-73333 A（日本電気硝子株式会社）14.05.2020（2020 - 05 - 14） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2021-165375 A（キヤノン株式会社）14.10.2021（2021 - 10 - 14） 段落0036, 0057, 0063, 0067, 0076, 0079-0084	1-8	A	WO 2016/076180 A1（日本電気硝子株式会社）19.05.2016（2016 - 05 - 19） 全文, 全図	1-8	A	WO 2016/084572 A1（日本電気硝子株式会社）02.06.2016（2016 - 06 - 02） 全文, 全図	1-8	A	JP 2020-044835 A（キヤノン株式会社）26.03.2020（2020 - 03 - 26） 全文, 全図	1-8	A	JP 2020-73333 A（日本電気硝子株式会社）14.05.2020（2020 - 05 - 14） 全文, 全図	1-8	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2021-165375 A（キヤノン株式会社）14.10.2021（2021 - 10 - 14） 段落0036, 0057, 0063, 0067, 0076, 0079-0084	1-8																																
A	WO 2016/076180 A1（日本電気硝子株式会社）19.05.2016（2016 - 05 - 19） 全文, 全図	1-8																																
A	WO 2016/084572 A1（日本電気硝子株式会社）02.06.2016（2016 - 06 - 02） 全文, 全図	1-8																																
A	JP 2020-044835 A（キヤノン株式会社）26.03.2020（2020 - 03 - 26） 全文, 全図	1-8																																
A	JP 2020-73333 A（日本電気硝子株式会社）14.05.2020（2020 - 05 - 14） 全文, 全図	1-8																																
* 引用文献のカテゴリー	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																	
“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																																		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																	
29.03.2024	09.04.2024																																	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																																	
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	小山 祐樹 4R 4798																																	
	電話番号 03-3581-1101 内線 3471																																	

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
A	JP 2020-192810 A (日本電気硝子株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 全文, 全図	1-8

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/JP2024/001193

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-165375 A	14.10.2021	US 2023/0040808 A1 段落 0042, 0063, 0069, 0073, 0093-0097, 0104-0106 WO 2021/205954 A1	
WO 2016/076180 A1	19.05.2016	JP 2020-94223 A JP 2020-192810 A US 2017/0321056 A1 CN 107108768 A	
WO 2016/084572 A1	02.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 2020-044835 A	26.03.2020	US 2020/0079896 A1	
JP 2020-73333 A	14.05.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-192810 A	03.12.2020	US 2017/0321056 A1 WO 2016/076180 A1 CN 107108768 A JP 2020-94223 A	