(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
2025年5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100441 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/62 (2020.01)
A61C 13/15 (2006.01)
A61C 13/087 (2006.01)
A61K 6/60 (2020.01)
B29C 64/129 (2017.01)
B29C 64/314 (2017.01)
B33Y 70/00 (2020.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039441

(22) 国際出願日： 2024年11月6日(06.11.2024)

(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 2023-190437 2023年11月7日(07.11.2023) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社 (**KURARAY NORITAKE DENTAL INC.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 (JP).

(72) 発明者: 鈴木 憲司 (**SUZUKI Kenji**); 〒9592653 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 クラレノリタケデンタル株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (**SEIRAN IP FIRM**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目３番２５号 梅田プラザビル別館８階 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/100441 A1

(54) **Title:** STEREOLITHOGRAPHIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 光造形用樹脂組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides a stereolithographic resin composition which is excellent in modeling accuracy, strength, toughness, and water resistance of a modeled article, and has little eluate from a modeled article. The present invention relates to a stereolithographic resin composition that contains a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A) and a photopolymerization initiator (B) containing four or more heteroatoms per molecule. The stereolithographic resin composition preferably also contains a monofunctional (meth)acrylic polymerizable compound (C). The polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A) preferably contains a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A)-I having a molecular weight of less than 500.

(57) 要約：本発明は、造形精度、造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ造形物からの溶出物が少ない光造形用樹脂組成物を提供する。本発明は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）を含有する、光造形用樹脂組成物に関する。前記光造形用樹脂組成物は、さらに、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）を含有することが好ましい。前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）は、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有することが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 光造形用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は光造形用樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は、造形精度、及び造形物の強度、靭性、耐水性に優れ、かつ造形物からの溶出物が少なく生物学的安全性に優れた造形物を得ることができ、歯科用に使用される光造形用材料、とりわけ、歯科用咬合スプリント、義歯床材料及び睡眠時無呼吸症候群用治療具に最適である。

背景技術

[0002] 液状の光硬化性樹脂に必要量の制御された光エネルギーを供給して、薄層状に硬化させ、その上にさらに液状光硬化性樹脂を供給した後、制御下に光照射して薄層状に積層硬化させるという工程を繰り返すことによって立体造形物を製造する方法、いわゆる光学的立体造形法に関する多数の提案がなされている。

[0003] 立体造形物を光学的に製造する際の代表的な方法としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂組成物の液面に、所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定の厚さで硬化させて硬化層を形成し、次にその硬化層の上に１層分の液状光硬化性樹脂組成物を供給して、同様に紫外線レーザーを照射して前記と同じように硬化させて連続した硬化層を形成させる積層操作を繰り返して最終的な形状の立体造形物を製造する液槽光造形という方法が一般に採用されている。この方法による場合は、造形物の形状がかなり複雑であっても、簡単にかつ比較的短時間で精度良く目的とする立体造形物を製造することができるために近年大きな注目を集めている。

[0004] そして、光造形法によって得られる立体造形物が単なるコンセプトモデルから、テストモデル、試作品、最終製品へと用途が展開されるようになっている。とりわけ、歯科材料分野においては、歯科用咬合スプリント、義歯床

材料及び歯ぎしり防止や睡眠時無呼吸症候群用治療具等のマウスピース状の睡眠障害治療材料は、患者個人ごとに形状が異なり、かつ形状が複雑であることから、光造形法の応用が期待されている。

[0005] 歯科用咬合スプリントは、歯科矯正用マウスピースやアライナー等と言われる歯列や顎位を矯正するために装着するもの、歯ぎしりによる歯の摩耗を抑制するために歯列に装着するもの、マウスガードと言われるように、コンタクトスポーツにおいて、競技中に歯牙や顎骨に大きな外力が加わることにより発生する外傷を低減し、顎口腔系及び脳を保護するために口腔内に装着するものである。近年、歯科矯正においては審美性の良さや外したいときに外せるため急速に利用が拡大している装置である。

[0006] 義歯床材料は、歯の喪失により義歯を装着する際の、歯肉部分に使用される材料のことである。近年、高齢者人口の増加に伴い義歯の需要が急激に増加している。

[0007] 睡眠時無呼吸症候群用治療具は、閉塞性睡眠時無呼吸症候群（ＯＳＡＳ）の治療のために夜間就寝中に歯列に装着する装置（オーラルアプライアンス：ＯＡ）であり、急速に利用が進んでいる。

[0008] 歯科用咬合スプリント、義歯床材料及びＯＡには、造形精度、強度、靭性、及び耐水性が共通して要求されている。造形精度が低いと適合性が得られず、装着感を損なうだけでなく、本来発現すべき機能が得られない。また、強度が低いと装着時のたわみや変形が大きくなり装着感の悪いものとなり、靭性が損なわれると咬合の負荷や装着時の変形によって破壊しやすくなり、頻繁に作り直す必要があるといった問題がある。また、耐水性が損なわれると使用中に力学的特性が低下し、装着時に変形しやすくなったり、破壊しやすくなり実用に耐えないものとなる問題がある。

[0009] また、通常、歯科用咬合スプリント及び義歯床材料、睡眠時無呼吸症候群用治療具を作製する際には、口腔内の印象を取得することが必要となるが、その不快感から患者負担となることや、技工操作に熟練を要するといった課題が従来から指摘されていた。

近年では、デジタル技術の発達から、印象取得については、光学的な口腔内スキャンを応用する試みがなされ、成形においては光学的立体造形を応用する試みがなされている。造形においては光造形用樹脂組成物を使用するが、一般に強度を発現する樹脂組成物ほど、脆化する傾向となり、靭性、すなわち柔軟性が得られにくくなる。

そのため、強度と、靭性とを両立することだけでも困難性があることに加えて、さらに造形性及び耐水性も必要となり、造形精度、強度、靭性、及び耐水性のすべてを満たす製品の開発には高い困難性が存在した。

[0010] このような背景の中、強度、靭性及び耐水性に優れる硬化物が得られる技術として、例えば、特許文献１，２には、重合性化合物として、特定の多官能メタクリレートと複数の芳香環を有する単官能アクリレート、及び光重合開始剤として２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを必須成分として組み合わせた例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２０２０－１５８４１７号公報

特許文献2：国際公開第２０２１／１６２００７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献１及び２に記載された光造形用樹脂組成物は、造形精度、及び硬化物の強度、靭性、耐水性にはある程度は優れるものの、光重合開始剤の分解物や、未重合物が溶出しやすくなるという溶出性には何ら記載がなく、本発明者が検討したところ、これらの発明には、溶出性の点において改良の余地があることが分かった。

[0013] 光造形用樹脂組成物の硬化物に、強度に加えて、靭性、すなわち柔軟性も付与しようとした場合、単量体を変更することになるものの、柔軟性を付与するために使用する単量体の分子構造がフレキシブルになり、水分が侵入し

やすくなるため、強度が低下するだけでなく、光重合開始剤の分解物や、未重合物が溶出しやすくなるという溶出性が大きな問題となることが本発明者によって見い出された。

[0014] 特に光造形用材料では、光造形用ではない歯科材料と比較して、光の照射時間が極端に短いため、多量の光重合開始剤を配合する必要がある。

例えば、直接法で使用される、すなわち口腔内で硬化して使用される光硬化性の歯科材料として、従来から広く普及している歯科用充填材料や歯科用レジンセメントは、通常、歯科用光照射器で１０秒～３０秒程度の光が照射される。また、間接法で使用される場合、すなわち口腔外で硬化された後、口腔内で使用される場合、通常、歯科用技工用照射器で６０秒～数分間の光が照射される。

一方、光造形法、例えば、液槽光造形装置の場合、１０分の１の桁から数秒の光照射時間であるものが一般的である。これに応じて、それぞれに含まれる光重合開始剤の総量としては、歯科用充填材料や歯科用レジンセメントでは、０．１質量％～０．５質量％程度となり、光造形用材料では、１質量％～５質量％となる。

上記のように、光造形用材料では、従来の歯科材料と比較して、照射時間は約１０分の１であり、光重合開始剤の含有量は約１０倍となる。そのため、従来の歯科材料と比較して、硬化物からの溶出の問題が特に大きくなり、造形精度、強度、靭性、耐水性及び造形物からの溶出を抑制することのいずれも満足させることは特に困難であった。

[0015] 上記のように、特に光造形用材料では、光造形用ではない歯科材料と比較して光の照射時間が極端に短く、多量の光重合開始剤を配合する必要があるため、硬化物からの溶出の問題を解決することは特に重要であることが見出された。

しかしながら、光重合開始剤の分解物を減らすためにその含有量を減らすと、強度等の性能が低下することになり、光造形用材料では光照射時間の短さという特有の事情から光重合開始剤を多量に配合しなければならないとい

う点を満たすことができず、造形精度、強度、靭性、耐水性及び造形物からの溶出を抑制することのいずれも満足させることは極めて困難であった。

[0016] そこで、本発明は、造形精度、造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ造形物からの溶出物が少ない光造形用樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

［１］多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）を含有し、

前記１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）の含有量が、重合性化合物の総量１００質量部に対して０．７５～３．０質量部である、光造形用樹脂組成物；

［２］さらに、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）を含有する、［１］に記載の光造形用樹脂組成物；

［３］前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有する、［１］又は［２］に記載の光造形用樹脂組成物；

［４］前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有する、［１］～［３］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［５］前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有する、［１］～［４］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［６］前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、ウレタン結合を含有する分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１、及び／又はウレタン結合を含有する分子量５００以上の（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有する、［１］～［５

］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［７］前記光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、［１］～［６］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［８］前記光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、［１］～［７］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［９］前記光重合開始剤（Ｂ）が、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドを含有する、［１］～［８］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［１０］［１］～［９］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、歯科材料；

［１１］［１］～［９］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、義歯床材料；

［１２］［１］～［９］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、歯科用咬合スプリント；

［１３］［１］～［９］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、睡眠障害治療材料；

［１４］［１］～［９］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、造形精度、造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ造形物からの溶出物が少ない光造形用樹脂組成物を提供できる。そのため、本発明の光造形用樹脂組成物は、義歯床材料、歯科用咬合スプリント等の歯科材料に好適であり、睡眠時無呼吸症候群用治療具に用いる材料としても好適である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について実施形態を用いて詳細に説明する。

本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。例えば、

本明細書において、数値範囲について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、同一事項に対する「好ましくは０．２～８．０質量%、より好ましくは０．５～５．０質量%」という記載から、「好ましい下限値（０．２質量%）」と「より好ましい上限値（５．０質量%）」とを組み合わせて、「０．２～５．０質量%」とすることもでき、０．５～８．０質量%とすることもできる。

また、数値範囲について、例えば、「１２～２８質量%であることがより好ましく、１２．５～２５質量%であることがさらに好ましい」との記載に基づいて、上限値は特に規定せずに下限値側だけ「１２質量%以上」又は「１２．５質量%以上」と規定することもでき、同様に、下限値は特に規定せずに上限値側だけ「２８質量%以下」又は「２５質量%以下」と規定することもできる。

なお、特に言及しない限り、数値範囲として単に「３０～７０」と記載する場合、３０以上７０以下の範囲を表す。さらに、例えば、数値範囲が「２５質量%以上７５質量%以下」である場合、数値範囲の境界は「２５質量%超」「２５質量%以上」「７５質量%以下」「７５質量%未満」のいずれを選択することもできる。

前記同様、例えば、同一事項に対する「０．０５質量部以上がより好ましく、０．１質量部以上がさらに好ましく」の記載と、「１５質量部以下がより好ましく、１０質量部以下がさらに好ましく」という記載から、「より好ましい下限値（０．０５質量部以上）」と「さらに好ましい上限値（１０質量部以下）」とを組み合わせて、「０．０５質量部以上１０質量部以下」とすることもできる。また、前記同様、下限値側だけ「０．０５質量部以上」又は「０．１質量部以上」と規定することもでき、同様に、上限値側だけ「１５質量部以下」又は「１０質量部以下」と規定することもできる。

前記した数値範囲は、質量%、質量部を例示に挙げて説明したにすぎず、分子量、曲げ強さ、曲げ弾性率等についても同様である。

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内にお

いて、本明細書に記載の実施形態の全部又は一部を種々組み合わせた実施形態を含む。

[0020] 本明細書において、「重合性化合物」とは、後述する光重合開始剤（Ｂ）によって重合される重合性化合物の意味で用いられる。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル」との表記は、「メタクリル」と「アクリル」の両者を包含する意味で用いられる。「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル酸エステル」、「（メタ）アクリルアミド」、「（メタ）アクリロイルオキシ」等のこれに類する表記も同様である。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル系重合性化合物」は、「（メタ）アクリルオキシ基」を重合性基として有する重合性化合物と「（メタ）アクリルアミド基」を重合性基として有する重合性化合物の両者を包含する意味で用いられる。

また、本明細書において、「多官能性」は、重合性基（例えば、（メタ）アクリル基）の数が１を超えていることを意味する。

また、本明細書において、「単官能」とは、重合性基（例えば、（メタ）アクリル基）を１つ有することを意味する。

また、本明細書において、「分子量」とは、オリゴマー又はポリマー構造を含まない場合は、原子量から算出される単一の値であり、オリゴマー又はポリマー構造を含む場合は、特に断らない限り重量平均分子量のことであり、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

また、本明細書において、光重合開始剤（Ｂ）に含まれる「ヘテロ原子」とは、炭素原子及び水素原子以外のすべての原子のことを意味する。

[0021] 本発明の光造形用樹脂組成物は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）を含有する。

[0022] ［多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）］

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）は、本発明の光造形用樹

脂組成物において、光造形用樹脂組成物に光重合開始剤（Ｂ）と組み合わせることで硬化性を付与し、硬化物に強度及び靭性を付与するために用いられる。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）は、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ（単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ」とも称する。）、及び／又は、分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ（単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ」とも称する。）を含有することが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉは、光造形用樹脂組成物の硬化物に特に強度を付与するために用いられる。一方、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩは、光造形用樹脂組成物の硬化物に特に靭性を付与するために用いられる。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0023] 分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉとしては、耐水性に優れる観点から、１分子内に、ポリマー構造を含有しないことが好ましく、１分子内に、ポリマー構造を含有しないメタクリレートであることがより好ましい。ポリマー構造を含有しない場合、極性官能基であるエステル基、カーボネート基、ウレタン基、エーテル基、アミド基、イミド基、アリレート基の繰り返し単位の１分子当たりの含有量が小さくなるため、耐水性に優れる傾向となる。

ポリマー構造の例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリアクリレートなどが挙げられる。

[0024] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの分子量は、５００未満であることが必要であり、強度及び靭性の観点から、２５０以上４９５以下であることが好ましく、３００以上４９０以下であることがより好ましい。

[0025] また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉとしては、ウレタン結合を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１」とも称する）、及びウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－２（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－２」とも称する）が挙げられるが、硬化物の靭性がより優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１を含有することが好ましく、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１が、１分子内にポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレートであることがより好ましい。

[0026] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１は、例えば、アルキレン骨格又はフェニレン骨格を含有するイソシアネート基を有する化合物と、水酸基（－ＯＨ）を有する（メタ）アクリル化合物とを付加反応させることにより、容易に合成することができる。

イソシアネート基を有する化合物及び水酸基（－ＯＨ）を有する（メタ）アクリル化合物としては、後述する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の合成に関して、例示した化合物と同様のものが挙げられる。

前記付加反応は、公知の方法及び条件を使用することができ、特に限定されない。

[0027] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１の例としては、ヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称：ＵＤＭＡ）、２，４－トリレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジ（メタ）アクリレート、ビスヒドロキシエチルメタクリレート－イソホロンジウレタン、２，４－トリレンビス（２－カル

バモイルオキシエチル）ジメタクリレートの多官能性ウレタン化（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも造形物の強度及び靭性の観点から、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレートが好ましく、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート、ビスヒドロキシエチルメタクリレート－イソホロンジウレタンがより好ましく、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレートがさらに好ましい。

[0028] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量は、重合性化合物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度及び耐水性により優れる点から、１０～９０質量％であることが好ましく、２０～８０質量％であることがより好ましく、２５～７０質量％であることがさらに好ましく、３０～６０質量％であることが特に好ましい。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量は、前記した範囲から適宜選択することができ、例えば、重合性化合物の総量１００質量％中、２５～５５質量％とすることもできる。

別のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の総量１００質量％中、造形物の強度により優れる点から、２０～９０質量％であることが好ましく、２５～８０質量％であることがより好ましく、３０～７０質量％であることがさらに好ましく、３５～６０質量％であることが特に好ましい。

また、別の他のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、１０～７０質量％であることが好ましく、２０～６５質量％であることがより好ましく、２０～６０質量％であることがさらに好ま

しく、３０～５５質量％であることが特に好ましく、特に靭性の低下をより抑制できる点から、３５～５０質量％であることが最も好ましい。

また、本明細書におけるいずれの実施形態においても、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量を、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１の含有量に読み替えることができる。

[0029] 他のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ中の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１の含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの総量１００質量％中、造形物の強度により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、２０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることがさらに好ましく、８０質量％以上であることが特に好ましい。

また、ある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ中、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１の含有量が１００質量％であってもよい。

[0030] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉとしては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられるが、硬化物の靭性の観点から、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物が好ましい。

[0031] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－２の例としては、２，２－ビス（（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エトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシイソ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ポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：２．６）、１，４－ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ピロメリテート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（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、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（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、２－エチル－１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0032] 三官能性以上の重合性化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0033] 分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ」とも称する。）は、本発明の光造形用樹脂組成物において、硬化物に靭性を付与するために用いられる。

[0034] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩとしては、オリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物と、オリゴマー又はポリマー構造を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物に分類されるが、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度及

び靭性に優れる観点から、オリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物を含有することが好ましい。

さらに、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩとしては、ウレタン結合を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１」とも称する）、及びウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－２が挙げられるが、硬化物の靭性に優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有することが好ましく、オリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有することがより好ましい。

ある好適な実施形態においては、硬化物の靭性がより優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１、及び／又は多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

特に好適な実施形態においては、硬化物の強度及び耐水性に優れ、硬化物からの溶出物を抑制しつつ、硬化物の靭性により優れる点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１、及び多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

[0035] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１が、オリゴマー又はポリマー構造を含有する場合、オリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリジエン及び水添ポリジエン等のポリマー構造などのポリマー骨格を有するポリオールと、イソシアネート基（－ＮＣＯ）を有する化合物と、水酸基（－ＯＨ）を有す

る（メタ）アクリル化合物とを付加反応させることにより、容易に合成することができる。また、水酸基を有する（メタ）アクリル化合物に、ラクトン又はアルキレンオキシドを開環付加反応させた後、得られた片末端に水酸基を有する化合物を、イソシアネート基を有する化合物に付加反応させることによっても、容易に合成することができる。

[0036] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１が、オリゴマー又はポリマー構造を含有する場合、オリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１は、１分子内に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも１種の構造を含有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0037] 前記構造において、例えば、ポリエステルとしては、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数２～１８の脂肪族ジオールとの共重合体、ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数２～１８の脂肪族ジオールとの共重合体、β－プロピオラクトンの重合体、γ－ブチロラクトンの重合体、δ－バレロラクトン重合体、ε－カプロラクトン重合体及びこれらの共重合体などが挙げられ、ジカルボン酸（好適には、芳香族ジカルボン酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数２～１２の脂肪族ジオールとの共重合体、ジカルボン酸（好適には、飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数２～１２の脂肪族グリコールとの共重合体が好ましい。

ポリカーボネートとしては、炭素数２～１８の脂肪族ジオールから誘導されるポリカーボネート、ビスフェノールＡから誘導されるポリカーボネート、及び炭素数２～１８の脂肪族ジオールとビスフェノールＡから誘導されるポリカーボネートなどが挙げられ、炭素数２～１２の脂肪族ジオールから誘導されるポリカーボネート、ビスフェノールＡから誘導されるポリカーボネート、及び炭素数２～１２の脂肪族ジオールとビスフェノールＡから誘導さ

れるポリカーボネートが好ましい。

ポリウレタンとしては、炭素数２～１８の脂肪族ジオールと炭素数１～１８のジイソシアネートの重合体などが挙げられ、炭素数２～１２の脂肪族ジオールと炭素数１～１２のジイソシアネートの重合体が好ましい。

ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリ（１－メチルブチレングリコール）などが挙げられる。

ポリ共役ジエン及び水添ポリ共役ジエンとしては、１，４－ポリブタジエン、１，２－ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（ブタジエン－イソプレン）、ポリ（ブタジエン－スチレン）、ポリ（イソプレン－スチレン）、ポリファルネセン、及びこれらの水添物が挙げられる。これらの中でも、靭性及び耐水性に優れる点で、ポリエステルの構造が好ましい。

[0038] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１は、靭性及び耐水性により優れる点から、１分子内に、分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも１種のポリオール部分を含有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

前記ポリエステルとしては、分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造と、分岐構造を有しない炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジカルボン酸及び／又は芳香族ジカルボン酸単位に由来する構造とを有する共重合体などが挙げられる。

前記ポリカーボネートとしては、分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造と、分岐構造を有しない炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造とを有する共重合体などが挙げられる。

前記ポリウレタンとしては、分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造及びジイソシアネート化合物の重縮合体など

が挙げられる。

前記ポリエーテルとしては、分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエーテル、分岐構造を有しない炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエーテルが挙げられる。

前記ポリ共役ジエンとしては、共役ジエン重合性化合物の単独重合体又は共重合体が挙げられる。前記共役ジエン重合性化合物としては、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペタンジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。

前記水添ポリ共役ジエンとしては、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリイソブチレンなどが挙げられる。

これらの中でも、靭性及び耐水性に優れる点で、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも１種の構造をポリマー骨格として含有することが好ましく、ポリエステル、ポリカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の構造をポリマー骨格として含有することがより好ましく、ポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも１種の構造をポリマー骨格として含有することがさらに好ましい。

[0039] 前記分岐構造を有する炭素数４～１８の脂肪族鎖状ジオール単位を構成するジオールとしては、例えば、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，９－ノナンジオール、２，８－ジメチル－１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，１０－デカンジオール、２，９－ジメチル－１，１０－デカンジオール、２－メチル－１，１１－ウンデカンジオール、２，１０－ジメチル－１，１１－ウンデカンジオール、２－メチル－１，１２－ドデカンジオール、２，１

１－ジメチル－１，１２－ドデカンジオール、２－メチル－１，１３－トリデカンジオール、２，１２－ジメチル－１，１３－トリデカンジオール、２－メチル－１，１４－テトラデカンジオール、２，１３－ジメチル－１，１４－テトラデカンジオール、２－メチル－１，１５－ペンタデカンジオール、２，１４－ジメチル－１，１５－ペンタデカンジオール、２－メチル－１，１６－ヘキサデカンジオール、２，１５－ジメチル－１，１６－ヘキサデカンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、光造形用樹脂組成物が硬化性に優れ、低粘度である観点から、２－メチル－１，４－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，９－ノナンジオール、２，８－ジメチル－１，９－ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数５～１２の脂肪族ジオールをポリオールとして使用することが好ましく、２－メチル－１，４－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジオールがより好ましく、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールがさらに好ましい。

[0040] イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＨＭＤＩ）、トリシクロデカンジイソシアネート（ＴＣＤＤＩ）、及びアダマンタンジイソシアネート（ＡＤＩ）等が挙げられる。

[0041] 水酸基を有する（メタ）アクリル化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、

３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（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、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、１，２－ビス〔３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ〕エタン、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物；Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシ（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

目的の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１が、（メタ）アクリレート化合物である場合は、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物を選択することで製造できる。

[0042] イソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する（メタ）アクリル化合物との付加反応は、公知の方法及び条件を使用することができ、特に限定されない。

[0043] ポリマー構造を含有しない多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の例としては、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等が挙げられる。

[0044] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の分子量は、５００以上であることが必要であり、６００以上であることが好ましく、７００以上であることがより好ましく、強度及び靭性の観点から、７５０以上であることがさらに好ましく、１０００以上であることが特に好ましい。また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の分子量は、６０００以下であることが好ましく、５５００以下であることがより好ましく、強度及び靭性の観点から、５０００以下であることがさらに好ましく

、３０００以下が特に好ましい。

すなわち、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の分子量としては、強度及び靭性の観点から、７５０～５０００であることが好ましく、１０００～３０００であることがより好ましい。

[0045] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩとしては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられる。

[0046] また、ある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の含有量は、重合性化合物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点、及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、５～８０質量％であることが好ましく、１０～７０質量％であることがより好ましく、１５～６０質量％であることがさらに好ましく、２０～５０質量％であることが特に好ましい。

また、他のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、１０～７５質量％であることが好ましく、１５～７０質量％であることがより好ましく、２０～６５質量％であることがさらに好ましく、２５～６０質量％であることが特に好ましい。

また、他のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、１～７０

質量％であることが好ましく、５～６０質量％であることがより好ましく、１０～５０質量％であることがさらに好ましく、２０～４０質量％であることが特に好ましい。

[0047] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、２０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることがさらに好ましく、８０質量％以上であることが特に好ましい。

また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ中、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１の含有量が１００質量％であってもよい。

[0048] ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－２としては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられる。

[0049] ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－２の例としては、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）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（例えば、エトキシ基の平均付加モル数：４以上）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、１，７－ジ（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラ（メタ）アクリロイルオキシメチル－４－オキサヘプタン等の三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられる。

ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－２の例としては、耐水性により優れる点から、水酸基を有しない重合性化合物が好ましい。

[0050] 本発明の光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの含有量は、重合性化合物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、１～８０質量％であることが好ましく、５～７０質量％であることがより好ましく、１０～６０質量％であることがさらに好ましく、２０～５０質量％であることが特に好ましい。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの含有量は、前記した範囲から適宜選択することができ、例えば、重合性化合物の総量１００質量％中、１５～４５質量％とすることもできる。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩは、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

また、本発明の光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、１０～６０質量％であることが好ましく、１５～６５質量％であることがより好ましく、２０～５０質量％であることがさらに好ましく、２５～４５質量％であることが特に好ましく、２５～４０質量％であることが最も好ましい。

[0051] 本発明の光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性

化合物（Ａ）－Ｉの含有量と多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの含有量の比率（（Ａ）－Ｉ：（Ａ）－ＩＩ）は、硬化物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、５：９５～９５：５であることが好ましく、１０：９０～９０：１０であることがより好ましく、２０：８０～８０：２０であることがさらに好ましい。

ある好適な実施形態では、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、硬化物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩの含有量との質量比が、（Ａ）－Ｉ：（Ａ）－ＩＩ＝５１：４９～９５：５である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。前記質量比としては、（Ａ）－Ｉ：（Ａ）－ＩＩ＝５２：４８～９０：１０であることがより好ましく、５５：４５～８０：２０であることがさらに好ましい。

前記好適な実施形態において、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量が、重合性化合物の総量１００質量％中、７～４０質量％である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

[0052] 本発明の光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量は、重合性化合物の総量１００質量％中、１０～９５質量％であることが好ましく、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、耐水性により優れる点から、２０～９２質量％であることがより好ましく、３０～９０質量％であることがさらに好ましく、４０～８５質量％であることが特に好ましい。

また、本発明の光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、１０～９６質量％であることが好ましく、２０～９４質量％であ

ることがより好ましく、３０～９２質量％であることがさらに好ましく、４０～９０質量％であることが特に好ましく、５０～９０質量％であることが最も好ましい。

[0053] ［１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）］

本発明に用いられる１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）（単に「光重合開始剤（Ｂ）」と称することがある）は、本発明の光造形用樹脂組成物において、光造形用樹脂組成物に多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と、さらに好適には必要に応じて単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）とも組み合わせることで硬化性を付与し、硬化物に低溶出性を付与するために用いられる。

[0054] 本発明の光重合開始剤（Ｂ）は、１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有することが重要である。

１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有することによって、吸光係数が増大するため、及び開裂点が多くなり１分子から発生する重合開始の活性種が多くなるため、開始剤効率（光重合開始剤のうち、実際に開始剤として働く割合を意味する。）が向上し、少ない光照射量でも重合開始が可能となる。

さらには、光照射により開裂した重合開始の活性種が、併発反応である水素引き抜き反応より、重合開始反応が優位になるものと推測される。

水素引き抜き反応で生じた光重合開始剤の残渣は遊離した低分子化合物となり、溶出物の増加の原因となる。一方、重合開始反応の場合、光重合開始剤は硬化物に光重合開始剤の残基として取り込まれるため、溶出することはない。

このような理由にて、本発明の光重合開始剤（Ｂ）は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と組み合わせた際に、光造形用樹脂組成物の硬化性を向上させ、硬化物の力学的特性を向上させることで、造形精度、強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ造形物（硬化物）からの溶出物を抑制することが可能となる。

[0055] 本発明の光重合開始剤（Ｂ）に含まれるヘテロ原子としては、炭素原子及

び水素原子以外のすべての原子であり、光重合開始剤から発生する重合開始の活性種の寿命を延長する効果が強く、開始剤効率が良好となる観点から、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、リン原子、硫黄原子、鉄原子、チタン原子を含有することが好ましく、窒素原子、酸素原子、リン原子、及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することがより好ましく、さらに、可視光域に光吸収を有しにくく、色調を害する恐れが少ない観点から、酸素原子、及びリン原子からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することがさらに好ましい。

光重合開始剤（Ｂ）に含まれるヘテロ原子の種類は、１種のみであってもよく、２種以上であってもよい。

[0056] さらに、本発明の光重合開始剤（Ｂ）は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と組み合わせた際に、造形精度、強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ硬化物からの溶出物を抑制することが可能となる観点から、分子量が４００以上であることが好ましい。分子量が４００以上であることによって、すなわち、１分子が大きくなることによって、硬化物内での運動性が低下し、本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物からの溶出物を抑制することが可能となる。

ある好適な実施形態としては、光重合開始剤（Ｂ）が有するヘテロ原子が、酸素原子、及びリン原子からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

[0057] さらに、本発明の光重合開始剤（Ｂ）は、光造形用樹脂組成物の硬化性を向上させ、硬化物の力学的特性を向上させることで、造形精度、強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ硬化物からの溶出物をより抑制することが可能となる観点から、１分子内にカルボニル基を２個以上含有することが好ましい。１分子内にカルボニル基を２個以上有することによって、開裂点が多くなり１分子から発生する重合開始の活性種が多くなるため、開始剤効率がさらに向上し、光造形用樹脂組成物において、多官能性（メタ）アクリル系重合

性化合物（Ａ）と組み合わせた際に、少ない光照射量でも重合開始が可能となる。これにより、本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の重合率が高く、力学的特性に優れ、かつ緻密な構造となりうることから、硬化物からの溶出を抑制することが可能となる。

ある好適な実施形態としては、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有し、かつ分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

他のある好適な実施形態としては、光重合開始剤（Ｂ）が有するヘテロ原子が、酸素原子及びリン原子であり、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有し、かつ分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

[0058] 光重合開始剤（Ｂ）としては、（ビス）アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第４級アンモニウム塩、ケタール類、α－ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物、α－アミノケトン系化合物等が挙げられる。光重合開始剤（Ｂ）は、１種を単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0059] これらの光重合開始剤（Ｂ）の中でも、ビスアシルホスフィンオキシド類、オキシムエステル類からなる群より選択される少なくとも１種を用いることが好ましく、ビスアシルホスフィンオキシド類がより好ましい。これにより、紫外領域及び可視光域での光硬化性に優れ、レーザー、ハロゲンランプ、発光ダイオード（ＬＥＤ）、及びキセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す光造形用樹脂組成物が得られる。

[0060] ビスアシルホスフィンオキシド類としては、例えば、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２

，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、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シド、ビス（２，５，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸エチル等が挙げられる。さらに、特開２０００－１５９６２１号公報に記載されている化合物を挙げることができる。これらの中でも、光造形用樹脂組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と一体的に作用することで硬化物からの溶出物を抑制しやすい点から、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、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シド、フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸エチルが好ましく、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、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シドがより好ましく、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドがさらに好ましい。

[0061] 上記光重合開始剤として用いられるオキシムエステル系化合物類の例としては、１，２－オクタンジオン１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）（別名：１－［４－（フェニルチオ）フェニル］オクタン－１，２－ジオン－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム））、エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（ｏ－アセチルオキシム）（別名：Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ－０２）等が挙げられる。

[0062] 本発明の光造形用樹脂組成物における光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、造形精度の観点から、重合性化合物の総量１００質量部に対して、光重合開始剤（Ｂ）が０．７５～３．０質量部であることが重要である。

光重合開始剤（Ｂ）の含有量が０．７５質量部未満の場合、照射光が樹脂組成物内を透過しやすくなるため、造形精度が低下し、所望の形状の造形物が得られないおそれがある。

一方、光重合開始剤（Ｂ）の含有量が３．０質量部を超える場合、光の遮蔽が強くなり、層毎の結合が弱くなり、造形不良を起こすおそれがある。

光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、前記総量１００質量部に対し、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と（さらに必要に応じて単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）と）組み合わせた際に一体的に作用し、造形精度、強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、０．８質量部以上がより好ましく、０．９質量部以上がさらに好ましく、１．０質量部以上が特に好ましい。

光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、前記総量１００質量部に対し、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と（さらに必要に応じて単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）と）組み合わせた際に一体的に作用し、造形精度、強度、靭性、及び耐水性に優れ、かつ硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、２．５質量部以下がより好ましく、２．０質量部以下がさらに好ましく、１．５質量部以下が特に好ましい。

[0063] 本発明の光造形用樹脂組成物は、上記の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び光重合開始剤（Ｂ）を含有していれば特に限定はなく、例えば、これ以外の成分を含んでいてもよい。本発明の光造形用樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の光造形用樹脂組成物の製造方法に準じて本発明の光造形用樹脂組成物を製造できる。

[0064] ［単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）］

本発明の光造形用樹脂組成物は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）と組み合わせた際に一体的に作用し、粘度の低減による造形性の向

上、靭性の向上、及び耐水性の向上を目的として、さらに、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）を含有することが好ましい。

単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）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。

ある好適な実施形態としては、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が、単官能アクリル系重合性化合物である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

[0065] 単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）としては、例えばｏ－フェニルフェニル（メタ）アクリレート、ｍ－フェニルフェニル（メタ）アクリレート、ｐ－フェニルフェニル（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ジフェニルメチル（メタ）アクリレート、４－（１－メチル－１－フェニルエチル）（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシフェニル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシフェニル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシフェニル（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、２－（ｏ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｍ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｐ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、３－（ｏ－フェノキシフェニル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ｍ－フェノキシフェニル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ｐ－フェノキシフェニル）プロピ

ル（メタ）アクリレート、９－（メタ）アクリロイルオキシフルオレン、９－（メタ）アクリロイルオキシメチルフルオレン、Ｎ－（メタ）アクリロイルカルバゾール、Ｎ－（メタ）アクリロイルメチルカルバゾール等の芳香環を２個以上含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物；フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、４－メチルフェニル（メタ）アクリレート、４－ｎ－ブチルフェニル（メタ）アクリレート、４－ｔ－ブチルフェニル（メタ）アクリレート、４－ノニルフェニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸－ｏ－２－プロペニルフェニル、ベンズヒドロール（メタ）アクリレート、クミルフェノール（メタ）アクリレート等の芳香環を１個含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物；環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸２－（１－アダマンチル）プロピル、（メタ）アクリル酸２－メチルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－エチルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－ｎ－プロピルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－イソプロピルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－エチルエチル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルプロピル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－エチルプロピル等の脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物；ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、４－（ピリミジン－２－イル）ピペラジン－１－イル（メタ）アクリレート等の窒素原子含有の環状（メタ）アクリル酸エステル化合物；Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－

（メタ）アクリロイル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン等の環状（メタ）アクリルアミド化合物が挙げられる。

これらの中でも、芳香環を２個以上含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物、脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物が好ましく、光造形用樹脂組成物が低粘度かつ造形性に優れ、造形物の耐水性により優れる観点から、芳香環を２個以上含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物がより好ましく、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、２－（ｏ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｍ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｐ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレートがさらに好ましく、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレートがよりさらに好ましく、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレートが特に好ましく、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレートが最も好ましい。

[0066] 本発明の光造形用樹脂組成物における単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量は、重合性化合物の総量１００質量％中、１．０～６０質量％であることが好ましく、造形精度、硬化物の靭性及び耐水性により優れる点から、２．５～５０質量％であることがより好ましく、５～４５質量％であることがさらに好ましく、７～４０質量％であることが特に好ましい。

また、ある好適な実施形態においては、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靭性、及び耐水性により優れる点から、１．０～６０質量％であることが好ましく、２．５～５０質量％であることがより好ましく、５～４５質量％であることがさらに好ましく、７～４０質量％であることが特に好ましい。

[0067] 本発明の光造形用樹脂組成物は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、及び単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）以外の他の重合性化合物（以下、単に「他の重合性化合物」とも称する。）を含有することができる。

ある好適な実施形態においては、重合性化合物が、実質的に多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のみからなる、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

「重合性化合物が、実質的に多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のみからなる」とは、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）以外の他の重合性化合物の含有量が、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、１０質量％未満であることが好ましく、５質量％未満であることがより好ましく、１質量％未満であることがさらに好ましく、０．１質量％未満であることが特に好ましい。

他の重合性化合物としては、（メタ）アクリルアミド系オリゴマー（例えば、重量平均が１０００以下のもの、重量平均分子量が１０００以上のもの等）等が挙げられる。

ある好適な実施形態においては、（メタ）アクリルアミド系オリゴマー（例えば、分子量が１０００以下のもの、分子量が１０００以上のもの等）を実質的に含有しないことが好ましい。

「（メタ）アクリルアミド系オリゴマーを実質的に含有しない」とは、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、（メタ）アクリルアミド系オリゴ

マーの含有量が、５質量％未満であることを意味し、１質量％未満であることが好ましく、０．１質量％未満であることがより好ましく、０．０１質量％未満であることがさらに好ましい。

「他の重合性化合物を実質的に含有しない」の用語も他の重合性化合物の含有量に関して、「（メタ）アクリルアミド系オリゴマーを実質的に含有しない」と同様の意味を有する。

[0068] ある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有し、光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

他のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別の他のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別の他のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合

性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上であり、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別の他のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有し、光重合開始剤（Ｂ）が有するヘテロ原子が、酸素原子及びリン原子である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

また、他のある好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有し、

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量が、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、４０～９０質量％であり、

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量が、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、３５～５０質量％である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

別の他の好適な実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性

化合物（Ａ）－ＩＩを含有し、光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有し、光重合開始剤（Ｂ）が有するヘテロ原子が、酸素原子及びリン原子であり、

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量が、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、４０～９０質量％であり、

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量が、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、３５～５０質量％である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

上記したいずれの好適な実施形態においても、各成分の種類及び含有量は、本明細書の記載に基づいて、適宜変更することができる。

[0069] 本発明の光造形用樹脂組成物は、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、光硬化性の向上を目的として、重合促進剤を含むことができる。

重合促進剤としては、特に限定されないが、口腔内用途で本発明の光造形用樹脂組成物を使用する点を考慮し、歯科用途で使用される重合促進剤を好適に利用できる。

公知の歯科用途で使用さる重合促進剤としては、好適には、アミン類が挙げられる。アミン類としては、脂肪族アミン、芳香族アミンが挙げられる。重合促進剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

芳香族アミンとしては、例えば、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸エチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸メチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸ｎ－ブトキシエチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸ブチルが挙げられる。これらの中でも、光造形用樹脂組成物に優れた硬化性を付与する観点から、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸エチル、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）安息香酸ｎ－ブトキシエチル、及び４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノンからなる群より選択される少なくとも１つが好ましく用いられる。

[0070] 本発明の光造形用樹脂組成物には、ペースト性状を調整するために、又は、光造形用樹脂組成物の造形物の機械的強度を高めるために、フィラーがさらに配合されていてもよい。

フィラーとして、例えば、有機フィラー、無機フィラー、有機－無機複合フィラー等が挙げられる。フィラーは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0071] 有機フィラーの材料としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル－メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合体が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用できる。

[0072] 無機フィラーの材料としては、例えば、石英、シリカ、アルミナ、シリカ－チタニア、シリカ－チタニア－酸化バリウム、シリカ－ジルコニア、シリカ－アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロ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、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスが挙げられる。これらもまた、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

無機フィラーの形状は特に限定されず、不定形フィラー又は球状フィラー等を適宜選択して使用できる。

無機フィラーの含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、義歯床材料、歯科用咬合スプリント等の歯科材料；睡眠障害治療材料が脆化することが懸念されるため、通常、重合性化合物の総量１００質量部に対して、５０質量部以下であり、好ましくは２５質量部以下であり、より好ましくは１０質量部以下である。

また、フィラー（例えば、無機フィラー）の含有量は、光造形用樹脂組成物の総量１００質量％中、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％未満であることがより好ましく、１質量％未満であることがさらに好ましい。

[0073] 本発明の光造形用樹脂組成物には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、柔軟性、流動性等の改質を目的として重合体を添加することができる。例えば、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴム及びその水素添加物、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン－プロピレンゴム、アクリルゴム、イソプレン－イソブチレンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、又はスチレン系エラストマーを添加することができる。添加可能な他の重合体の具体例としては、ポリスチレン－ポリイソプレン－ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレンブロック共重合体、ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）ブロック共重合体、ポリ（ｐ－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（ｐ－メチルスチレン）ブロック共重合体、又はこれらの水素添加物等が挙げられる。

[0074] 本発明の光造形用樹脂組成物は、必要に応じて、軟化剤を含有していてもよい。軟化剤としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル等の石油系軟化剤、及び、パラフィン、落花生油、ロジン等の植物油系軟化剤が挙げられる。これらの軟化剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。軟化剤の含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、重合性化合物の総量１００質量部に対して

、２００質量部以下であり、好ましくは１００質量部以下である。

[0075] また、本発明の光造形用樹脂組成物には、劣化の抑制、又は光硬化性の調整を目的として、公知の安定剤を配合することができる。前記安定剤としては、例えば、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤が挙げられる。安定剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0076] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノンモノメチルエーテル、４－ｔ－ブチルカテコール、２－ｔ－ブチル－４，６－ジメチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエンが挙げられる。

重合禁止剤の含有量は、重合性化合物の総量１００質量部に対して、０．００１～５．０質量部が好ましい。

[0077] また、本発明の光造形用樹脂組成物には、色調の調整又はペースト性状の調整を目的として、公知の添加剤を配合することができる。前記添加剤としては、例えば、顔料、染料、有機溶媒、増粘剤が挙げられる。添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0078] 本発明の光造形用樹脂組成物は、造形性に加えて、造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れ、溶出物が少ない。従って、本発明の光造形用樹脂組成物は、このような利点が生かされる用途に適用でき、口腔内用途に適用できる。口腔内用途としては、例えば、義歯床材料、歯科用咬合スプリント等の歯科材料；睡眠障害治療材料（特に睡眠時無呼吸症候群用治療具）が挙げられる。本発明の光造形用樹脂組成物は、特に、義歯床材料、歯科用咬合スプリント及び睡眠時無呼吸症候群用治療具に最適である。

[0079] 本発明の光造形用樹脂組成物を用いる造形物の形状は、各用途に応じて変更することができる。また、本発明の光造形用樹脂組成物は、必要に応じて、義歯床材料、歯科用咬合スプリント及び睡眠時無呼吸症候群用治療具等の用途毎に、各成分（多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、及び光重合開始剤（Ｂ）、さらに必要に応じて単官能（メタ）アクリル系重合性

化合物（Ｃ）、及び各種任意の成分（重合促進剤、フィラー、重合体、軟化剤、安定剤、添加剤等））の種類及び含有量を調整することができる。

[0080] 本発明の光造形用樹脂組成物は、その特性、特に光で硬化した際に、体積収縮率が小さく、寸法精度に優れ、しかも造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れる成形品あるいは立体造形物、さらにはその他の造形物が得られるという特性を活かして種々の用途に使用することができ、例えば、光学的立体造形法による立体造形物の製造、流延成形法や注型等による膜状物あるいは型物等の各種成形品の製造、被覆用、真空成形用金型等に用いることができる。

[0081] そのうちでも、本発明の光造形用樹脂組成物は、上記した光学的立体造形法で用いるのに適しており、その場合には、光硬化時の体積収縮率を小さく保ちながら、寸法精度に優れ、且つ靭性及び力学的特性に優れる立体造形物を円滑に製造することができる。

[0082] 本発明の他の実施形態としては、前記したいずれかの光造形用樹脂組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法が挙げられる。

光学的立体造形法は、特に限定されず、レーザー方式ＳＬＡ（Stereolithography Apparatus）、ＤＬＰ（digital light processing）方式ＳＬＡ等の液槽光重合法を使用できる。ＳＬＡとしては、ＬＦＳ（Low Force Stereolithography）なども使用できる。

[0083] 本発明の光造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、公知の光学的立体造形法及び装置（例えば、ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２８Ｊ－Ｐｌｕｓ等の光造形機）のいずれもが使用できる。そのうちでも、本発明では、樹脂を硬化させるための光エネルギーとして、活性エネルギー光線を用いるのが好ましい。「活性エネルギー光線」は、紫外線、電子線、Ｘ線、放射線、高周波などのような光造形用樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線を意味する。例えば、活性エネルギー光線は、３００～４００ｎｍの波長を有する紫外線であってもよい。活性エネル

ギー光線の光源としては、Ａｒレーザー、Ｈｅ－Ｃｄレーザーなどのレーザー；ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ＬＥＤ、水銀灯、蛍光灯などの照明などが挙げられ、レーザーが特に好ましい。光源としてレーザーを用いた場合には、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮することが可能であり、しかもレーザー光線の良好な集光性を利用して、造形精度の高い立体造形物を得ることができる。

[0084] 上記したように、本発明の光造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、公知の方法及び公知の光造形システム装置のいずれもが採用でき特に制限されないが、本発明で好ましく用いられる光学的立体造形法の代表例としては、所望のパターンを有する硬化層が得られるように、光造形用樹脂組成物に活性エネルギー光線を選択的に照射して硬化層を形成する工程、次いでその硬化層にさらに未硬化液状の光造形用樹脂組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層する工程を繰り返すことによって、最終的に目的とする立体造形物を得る方法を挙げることができる。また、それによって得られる立体造形物はそのまま用いても、また場合によってはさらに光照射によるポストキュアあるいは熱によるポストキュア等を行って、その力学的特性あるいは形状安定性等を一層高いものとしてから使用するようにしてもよい。

[0085] 光学的立体造形法によって得られる立体造形物の構造、形状、サイズ等は特に制限されず、各々の用途に応じて決めることができる。本発明の光学的立体造形法の代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル；部品の機能性をチェックするためのモデル；鋳型を制作するための樹脂型；金型を制作するためのベースモデル；試作金型用の直接型等の作製等が挙げられる。より具体的には、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物、金型、母型等のためのモデルあるいは加工用モデル等の製作が挙げられ、特に光造形用樹脂組成物の造形物の強度、靭性に優れるという特性を活かして、構造物（例えば、建築構造物）中の複雑な形状をしたクッション材、真空成形用金型等の用途

に極めて有効に使用することができる。

[0086] 本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率としては、義歯床材料や歯科用咬合スプリントとしての装着感や使用感の観点から、２００～３０００ＭＰａの範囲であることが好ましく、４００～２５００ＭＰａの範囲であることがより好ましく、６００～２０００ＭＰａの範囲であることがさらに好ましい。

本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の曲げ強さとしては、１５～１２０ＭＰａであることが好ましく、２０～１００ＭＰａであることがより好ましく、２５～９０ＭＰａであることがさらに好ましい。

曲げ弾性率及び曲げ強さの測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

実施例

[0087] 次に、実施例を挙げ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より何ら限定されるものではなく、多くの変更が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0088] 実施例又は比較例に係る光造形用樹脂組成物に用いた各成分を略号とともに以下に説明する。

[0089] ［多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１］

ＵＤＭＡ：２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（共栄社化学株式会社製、分子量：４７１）

［ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－２］

Ｄ２．６Ｅ：２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：２．６、新中村化学工業株式会社製「ＢＰＥ－１００」、分子量：約４７８）

[0090] ［多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１］

＜合成例１＞［多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物ＵＡ１

の製造］

（１）撹拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積５Ｌの四つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート２５０ｇ、及びジラウリル酸ジ－ｎ－ブチルスズ０．１５ｇを添加して、撹拌下に７０℃に加熱した。

（２）一方、ポリエステルポリオール（株式会社クラレ製「クラレポリオール（登録商標）　Ｐ－２０５０」；セバシン酸と３－メチル－１，５－ペンタンジオールからなるポリオール、重量平均分子量Ｍｗ：２０００）２５００ｇを側管付きの滴下漏斗に添加し、この滴下漏斗の液を、上記（１）のフラスコ中に滴下した。なお、上記（１）のフラスコ中の溶液を撹拌しつつ、フラスコの内温を６５～７５℃に保持しながら４時間かけて等速で滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で２時間撹拌して反応させた。

（３）次いで、別の滴下漏斗に添加した２－ヒドロキシエチルアクリレート１５０ｇとヒドロキノンモノメチルエーテル０．４ｇとを均一に溶解させた液をフラスコの内温を５５～６５℃に保持しながら２時間かけて上記（２）のフラスコ中に等速で滴下した後、フラスコ内の溶液の温度を７０～８０℃に保持しながら４時間反応させることにより、ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物ＵＡ１を得た。ＧＰＣ分析による多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物ＵＡ１の重量平均分子量Ｍｗは２６００であった。

上記で合成した化合物の重量平均分子量Ｍｗは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0091] ＵＡ２：Ｎ，Ｎ’－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス［２－（アミノカルボキシ）プロパン－１，３－ジオール］テトラメタクリレート（共栄社化学株式会社製、分子量：６７３）

[0092] ［ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－２］

Ｂｉｓ－ＧＭＡ：２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（新中村化学工業株式会社製、

分子量：５１３）

[0093] ［光重合開始剤（Ｂ）］

ＢＡＰＯ：ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．社（ＮＬ）製 「Ｏｍｎｉｒａｄ ８１９」、ヘテロ原子数：４個、分子量：４１８）

ＯＸ１：１，２－オクタンジオン１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）（ＢＡＳＦジャパン株式会社製 「Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ－０１」、ヘテロ原子数：５個、分子量：４４５）

ＴＥＯ：フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸エチル（東京化成工業株式会社製、ヘテロ原子数：４個、分子量：３１６）

［光重合開始剤（Ｂ）以外の光重合開始剤］

ＴＰＯ：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（ヘテロ原子数：３個、分子量：３４８）

ＴＭＯ：（２，４，６-トリメチル ベンゾイル）ビス（ｐ－トリル）ホスフィンオキシド（ＳＩＮＯＣＵＲＥ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｇｒｏｕｐ社製「Ｓｉｎｏｃｕｒｅ ２４２５」、ヘテロ原子数：３個、分子量：３７６）

[0094] ［単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）］

ＰＯＢＡ：ｍ－フェノキシベンジルアクリレート（共栄社化学株式会社製）

ＣＴＭＰＦＡ：環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（ＳＡＲＴＯＭＥＲ社製）

ＩＢＡ：イソボルニルアクリレート（共栄社化学株式会社製）

[0095] ［重合禁止剤］

ＢＨＴ：３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン

[0096] ［実施例１～１３及び比較例１～７］

表１及び表２に示す分量（質量部）で各成分を常温（２０℃±１５℃、ＪＩＳ（日本工業規格） Ｚ ８７０３：１９８３）下で混合して、実施例１～１３及び比較例１～７に係る光造形用樹脂組成物としてのペーストを調製

した。

[0097] ＜造形精度＞

各実施例及び比較例の表１及び表２に記載の組成物について、光造形機（ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２８Ｊ－Ｐｌｕｓ）を用いて、５０μｍのピッチで、１層あたり光照射時間は０．６秒に設定して、１０．０ｍｍの立方体の造形物を１個製造した。得られた造形物を、メタノールで洗浄し、未重合の単量体を除去した後、マイクロメーターを用いて寸法（単位：ｍｍ）をｘ、ｙ、ｚ軸方向について測定し、３方向の算術平均値を算出した後、下記の式により、造形誤差を算出した。この方法により、造形誤差が５．０％以下である場合、造形精度に優れ、アライナー、義歯床等を造形した場合に、適合性に優れたものとなりやすい。結果を表１、２に示す。

造形誤差（％）＝　｜（測定寸法）－１０．０｜　×１００

[0098] ＜強度（曲げ弾性率、曲げ強さ）、靭性（破断点変位）＞

得られた光造形用樹脂組成物について、光造形機（ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２０Ｄ）を用いて、１００μｍのピッチで、１層あたり光照射時間は１．３秒に設定して、ＪＩＳ　Ｔ　６５０１：２０１２（義歯床用アクリル系レジン）に記載の寸法の試験片（長さ６４．０ｍｍ、幅１０．０ｍｍ、厚さ３．３ｍｍ）の造形を行った。この試験片を光造形用樹脂組成物の造形物として、曲げ試験を行った。

各実施例及び各比較例に係る光造形用樹脂組成物の造形物について、空気中で１日保管後、強度（曲げ弾性率、曲げ強さ）、靭性（破断点変位）の測定を行った。測定においては、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフＡＧ－Ｉ　１００ｋＮ）を用いて、クロスヘッドスピード５ｍｍ／ｍｉｎで各測定を実施した（ｎ＝５）。測定値の算術平均値を表１、２に示す。

曲げ弾性率としては、義歯床材料や歯科用咬合スプリントとしての装着感や使用感の観点から、２００～３０００ＭＰａの範囲であることが好ましく

、４００～２５００ＭＰａの範囲であることがより好ましく、６００～２０００ＭＰａの範囲であることがさらに好ましい。

曲げ強さとしては、１５～１２０ＭＰａであることが好ましく、２０～１００ＭＰａであることがより好ましく、２５～９０ＭＰａであることがさらに好ましい。

破断点変位としては、破断しないことが好ましく、靭性が優良「Ｓ」とし、変位１５ｍｍ以上で破断した場合を靭性が良好「Ａ」とし、変位１０ｍｍ以上で破断した場合を靭性が可「Ｂ」とし、変位１０ｍｍ未満で破断した場合を靭性が悪い「Ｃ」とし、「Ｓ」、「Ａ」及び「Ｂ」を合格とした。

[0099] ＜耐水性＞

得られた光造形用樹脂組成物について、上記曲げ試験と同じ方法で、試験片（長さ６４．０ｍｍ、幅１０．０ｍｍ、厚さ３．３ｍｍ）の造形を行った。この試験片を光造形用樹脂組成物の造形物として、耐水性測定のために曲げ試験を行った。

各実施例及び各比較例に係る光造形用樹脂組成物の造形物について、３７℃の水中に１６８時間浸漬後、上記曲げ強さ試験と同様に、曲げ強さを測定した（ｎ＝５）。測定値の算術平均値を表１、２に示す。上記靭性における曲げ強さの測定結果を初期の曲げ強さとした時、以下に示す曲げ強さの変化率（低下率）が１０％以下であれば耐水性に優れる。表１及び２において、３７℃の水中に１６８時間浸漬後の曲げ強さを「浸漬後の曲げ強さ」と表記する。

曲げ強さの変化率（低下率）（％）＝〔｛初期の曲げ強さ（ＭＰａ）－３７℃の水中に１６８時間浸漬後の曲げ強さ（ＭＰａ）｝／初期の曲げ強さ（ＭＰａ）〕×１００

[0100] ＜溶出性＞

得られた光造形用樹脂組成物について、光造形機（ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２０Ｄ）を用いて、５０μｍのピッチで、１層あたり光照射時間は平均０．５秒に設定して、直径１５ｍｍ、厚さ１．０

ｍｍの円板の造形を行った。得られた円板１枚を１０ｍＬのガラス瓶中で、エタノール２．０ｍＬに５０℃で７２時間浸漬したのち、円板を取り除き、エタノールを留去して、抽出物の質量を測定した（ｎ＝１）。溶出量が１．０ｍｇ以下の場合は溶出物が少ないと判定した。結果を表１、２に示す。

[0101] [表1]

成分（質量部）			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(A)-I	UDMA		45		45	45	45	45	45	45	60	40	40	20	60
	D2.6E			45									5	25	
(A)-II	UA1		35	35			35	35	35	35	30	25	30	15	
	UA2				35										
	Bis-GMA					35							5	20	
(C)	POBA		20	20	20	20			20	20	10	35	20	20	40
	CTMPFA						20								
	IBA							20							
(B)	BAPO		1.5	1.5	1.5	0.9	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	OX1								1.5						
	TFO									2.0					
	BHT		0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性 造形精度		(%)	1.2	2.8	3.2	4.1	1.6	1.8	3.8	2.4	1.5	1.3	1.9	2.2	1.3
強度	曲げ強さ	(MPa)	27	28	88	86	24	21	26	23	32	26	27	48	86
	曲げ弾性率	(MPa)	680	710	1500	1900	580	390	650	580	830	660	770	1200	1800
靭性	破断点変位		S	A	B	B	S	S	S	S	A	S	S	A	B
耐水性	浸漬後の曲げ強さ	(MPa)	26	27	86	79	22	19	25	21	30	25	26	44	81
	低下率	(%)	3.7	3.6	2.2	8.1	8.3	9.5	3.8	8.7	6.3	3.8	3.7	8.3	5.8
溶出性	溶出量	mg	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	0.8	0.1	0.5	0.3	0.6	0.2

[0102] [表2]

成分（質量部）				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	(A)-I	UDMA		45		45	60	45	45	45
		D2.6E			45					
	(A)-II	UA1		35	35			35	35	35
		UA2								
		Bis-GMA				35				
	(C)	POBA		20	20	20	40	20	20	20
		CTMPFA								
		IBA								
	(B)	BAPO							0.5	4.0
		OX1								
		TPO		1.5	1.5	0.8	1.5			
		TMO						1.5		
		BHT		0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5
特性	造形精度		(%)	1.1	2.6	3.2	1.3	1.1	12.1	8.6
	強度	曲げ強さ	(MPa)	27	28	87	88	28	23	22
		曲げ弾性率	(MPa)	690	730	2100	2300	720	520	480
	靭性	破断点変位		S	A	B	B	S	S	S
	耐水性	浸漬後の曲げ強さ	(MPa)	26	27	80	82	27	19	16
		低下率	(%)	3.7	3.6	8.0	6.8	3.5	17.0	27.0
	溶出性	溶出量	mg	3.2	4.2	4.1	2.8	2.8	0.4	0.6

[0103] 表１及び表２に示す通り、実施例１～１３における光造形用樹脂組成物は造形精度に優れ、造形物は、強度、靭性、及び耐水性に優れ、溶出量が小さかった。特に、実施例１～１３に係る光造形用樹脂組成物の造形精度は、比較例６及び７の樹脂組成物より優れていた。

また、実施例１～１３に係る光造形用樹脂組成物の造形物の耐水性は、比較例６及び７の樹脂組成物より優れていた。

さらに、実施例１～１３に係る光造形用樹脂組成物の造形物からの溶出性は、比較例１～５の樹脂組成物の造形物のものに比べて優れていた。

[0104] 実施例１と比較例１、実施例２と比較例２、実施例４と比較例３、及び実施例１３と比較例４の対比から、光造形用樹脂組成物が光重合開始剤（Ｂ）を含有しない成分の組み合わせでは、硬化物からの溶出量が大きくなることが確認された。

また、実施例１と、比較例６及び７との対比から、光重合開始剤（Ｂ）が重合性化合物の総量１００質量部に対して、０．７５～３．０質量部の範囲でない組み合わせでは、十分な造形精度と耐水性が得られないことが確認さ

れた。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明の光造形用樹脂組成物は、造形精度、造形物の強度、靭性、及び耐水性に優れ、造形物からの溶出物が少ないため、各種歯科材料（特に義歯床材料、歯科用咬合スプリント）又は各種睡眠障害治療材料（特に睡眠時無呼吸症候群用治療具）等の口腔内用途に適している。

請求の範囲

[請求項1] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）を含有し、

前記１分子内に４個以上のヘテロ原子を含有する光重合開始剤（Ｂ）の含有量が、重合性化合物の総量１００質量部に対して０．７５～３．０質量部である、光造形用樹脂組成物。

[請求項2] さらに、単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）を含有する、請求項１に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項3] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項4] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項5] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ、及び分子量５００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩを含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項6] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）が、ウレタン結合を含有する分子量５００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ－１、及び／又はウレタン結合を含有する分子量５００以上の（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ－１を含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項7] 前記光重合開始剤（Ｂ）の分子量が４００以上である、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項8] 前記光重合開始剤（Ｂ）が、１分子内に２個以上のカルボニル基を含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項9] 前記光重合開始剤（Ｂ）が、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾ

イル）フェニルホスフィンオキシドを含有する、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、歯科材料。

[請求項11] 請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、義歯床材料。

[請求項12] 請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、歯科用咬合スプリント。

[請求項13] 請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物の造形物からなる、睡眠障害治療材料。

[請求項14] 請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/62(2020.01)i; ***A61C 13/15***(2006.01)i; ***A61C 13/087***(2006.01)i; ***A61K 6/60***(2020.01)i; ***B29C 64/129***(2017.01)i; ***B29C 64/314***(2017.01)i; ***B33Y 70/00***(2020.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C08F 299/06***(2006.01)i
FI: A61K6/62; A61C13/087; A61C13/15; A61K6/60; B29C64/129; B29C64/314; B33Y70/00; C08F290/06; C08F299/06

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)

A61K6/62; A61C13/15; A61C13/087; A61K6/60; B29C64/129; B29C64/314; B33Y70/00; C08F290/06; C08F299/06

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023/127934 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 06 July 2023 (2023-07-06) claims, paragraphs [0003]-[0010], [0064]-[0066], examples 4, 6	1-14
X	JP 2021-126854 A (AIR WATER INC.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, paragraph [0029], examples 1-3, 5-10	1-14
X	WO 2023/166781 A1 (DIC CORPORATION) 07 September 2023 (2023-09-07) claims, paragraphs [0066]-[0080], examples 1-4, 10-14	1-14
X	WO 2023/188464 A1 (DIC CORPORATION) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, paragraphs [0082]-[0092], examples	1-14
X	WO 2021/149520 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 29 July 2021 (2021-07-29) claims, paragraphs [0013]-[0022], examples 20-23, 27-30	1-14
X	WO 2023/210328 A1 (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 02 November 2023 (2023-11-02) claims, paragraphs [0049]-[0057], examples 1-13, 15-21	1-14

☑ 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	Date of mailing of the international search report
07 January 2025	**21 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-151699 A (RICOH COMPANY, LTD.) 12 September 2019 (2019-09-12) claims, paragraphs [0024]-[0026], examples 4-5, 8-9	1-14
X	WO 2021/173785 A1 (CARBON, INC.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, p. 8, line 13 to p. 9, line 4, examples	1-14
X	DE 102018130005 A1 (ENDRESS + HAUSER FLOWTEC AG) 28 May 2020 (2020-05-28) patentanspuruche, paragraphs [0050]-[0066], beispiele 2a-7a, 10a	1-14
X	WO 2017/18525 A1 (KANEKA CORP.) 02 February 2017 (2017-02-02) claims, paragraphs [0040], [0093]-[0096], mixture examples 3, 6-8	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039441

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2023/127934 A1	06 July 2023	(Family: none)	
JP 2021-126854 A	02 September 2021	(Family: none)	
WO 2023/166781 A1	07 September 2023	TW 202336048 A	
WO 2023/188464 A1	05 October 2023	TW 202337677 A	
WO 2021/149520 A1	29 July 2021	US 2023/0091499 A1 claims, paragraphs [0036]-[0070], examples 20-23, 27-30 EP 4079768 A4	
WO 2023/210328 A1	02 November 2023	(Family: none)	
JP 2019-151699 A	12 September 2019	US 2019/0270901 A1 claims, paragraphs [0063]-[0088], examples 4-5, 8-9	
WO 2021/173785 A1	02 September 2021	US 2023/0095658 A1 EP 4110843 A1	
DE 102018130005 A1	28 May 2020	(Family: none)	
WO 2017/18525 A1	02 February 2017	US 2018/0147776 A1 claims, paragraphs [0049], [0106]-[0109], formulation examples 3, 6-8	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039441

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/62(2020.01)i; A61C 13/15(2006.01)i; A61C 13/087(2006.01)i; A61K 6/60(2020.01)i; B29C 64/129(2017.01)i; B29C 64/314(2017.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/06(2006.01)i
FI: A61K6/62; A61C13/087; A61C13/15; A61K6/60; B29C64/129; B29C64/314; B33Y70/00; C08F290/06; C08F299/06

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））

A61K6/62; A61C13/15; A61C13/087; A61K6/60; B29C64/129; B29C64/314; B33Y70/00; C08F290/06; C08F299/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

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	WO 2023/127934 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 06.07.2023 (2023-07-06) 請求の範囲, [0003]-[0010], [0064]-[0066], 実施例4,6	1-14
X	JP 2021-126854 A (エア・ウォーター株式会社) 02.09.2021 (2021-09-02) 特許請求の範囲, [0029], 実施例1-3, 5-10	1-14
X	WO 2023/166781 A1 (ＤＩＣ株式会社) 07.09.2023 (2023-09-07) 請求の範囲, [0066]-[0080], 実施例1-4, 10-14	1-14
X	WO 2023/188464 A1 (ＤＩＣ株式会社) 05.10.2023 (2023-10-05) 請求の範囲, [0082]-[0092], 実施例	1-14
X	WO 2021/149520 A1 (三井化学株式会社) 29.07.2021 (2021-07-29) 請求の範囲, [0013]-[0022], 実施例20-23, 27-30	1-14

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.01.2025	21.01.2025

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）
石井　裕美子 4C 3402
電話番号 03-3581-1101 内線 3452

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	WO 2023/210328 A1 (株式会社トクヤマデンタル) 02.11.2023 (2023-11-02) 請求の範囲, [0049]-[0057], 実施例1-13, 15-21	1-14
X	JP 2019-151699 A (株式会社リコー) 12.09.2019 (2019-09-12) 特許請求の範囲, [0024]-[0026], 実施例4-5, 8-9	1-14
X	WO 2021/173785 A1 (CARBON, INC.) 02.09.2021 (2021-09-02) Claims, 第8頁第13行-第9頁第4行, Examples	1-14
X	DE 102018130005 A1 (ENDRESS + HAUSER FLOWTEC AG) 28.05.2020 (2020-05-28) Patentanspuruche, [0050]-[0066], Beispiele 2a-7a, 10a	1-14
X	WO 2017/18525 A1 (株式会社カネカ) 02.02.2017 (2017-02-02) 特許請求の範囲, [0040], [0093]-[0096], 配合例3, 6-8	1-14

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/JP2024/039441

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/127934 A1	06.07.2023	（ファミリーなし）	
JP 2021-126854 A	02.09.2021	（ファミリーなし）	
WO 2023/166781 A1	07.09.2023	TW 202336048 A	
WO 2023/188464 A1	05.10.2023	TW 202337677 A	
WO 2021/149520 A1	29.07.2021	US 2023/0091499 A1 Claims, [0036]-[0070], Examples 20-23, 27-30 EP 4079768 A4	
WO 2023/210328 A1	02.11.2023	（ファミリーなし）	
JP 2019-151699 A	12.09.2019	US 2019/0270901 A1 Claims, [0063]-[0088], Examples 4-5, 8-9	
WO 2021/173785 A1	02.09.2021	US 2023/0095658 A1 EP 4110843 A1	
DE 102018130005 A1	28.05.2020	（ファミリーなし）	
WO 2017/18525 A1	02.02.2017	US 2018/0147776 A1 Claims, [0049], [0106]-[0109], Formulation Examples 3, 6-8	