

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】令和6年9月12日(2024.9.12)

【国際公開番号】WO2023/127934

【出願番号】特願2023-571087(P2023-571087)

【国際特許分類】

**B 2 9 C 6 4 / 3 1 4 ( 2 0 1 7 . 0 1 )**

**B 3 3 Y 8 0 / 0 0 ( 2 0 1 5 . 0 1 )**

**B 2 9 C 6 4 / 1 2 4 ( 2 0 1 7 . 0 1 )**

10

【F I】

B 2 9 C 6 4 / 3 1 4

B 3 3 Y 8 0 / 0 0

B 2 9 C 6 4 / 1 2 4

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月3日(2024.7.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体(A)、インジゴイド系色素(B)、及び光重合開始剤(C)を含み、

前記インジゴイド系色素(B)の含有量が、前記重合性単量体(A)100質量部に対して0.0015~0.100質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項2】

芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体(A)、インジゴイド系色素(B)、及び光重合開始剤(C)を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物であって、

30

前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物を硬化して得られる厚さ1mmの硬化物の、造形から24時間後における、JIS Z 8722:2009、条件cに準拠して測定されるb\*で表される黄色度が-10~10である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項3】

ウレタン(メタ)アクリレート系重合性単量体(D)を更に含む、請求項1又は2に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項4】

前記重合性単量体(A)が、単官能の重合性単量体である、請求項1又は2に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

40

【請求項5】

前記重合性単量体(A)が、芳香環に直結した酸素原子が更に炭化水素基と結合している構造であるフェニルエーテル骨格、及び、芳香環に直結した酸素原子が更にカルボニル基と結合している構造であるフェニルエステル骨格のうち少なくとも一方を含む、請求項1又は2に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項6】

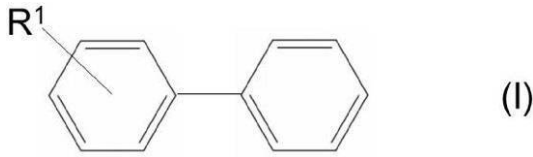
前記重合性単量体(A)が、前記フェニルエーテル骨格を含み前記フェニルエステル骨格を含まない重合性単量体(a-1)である、請求項5に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

50

## 【請求項 7】

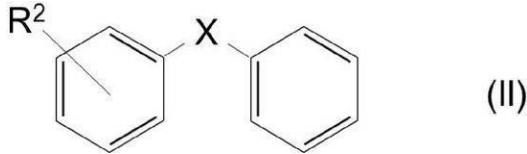
前記重合性単量体 (A) が、下記の一般式 (I) もしくは下記の一般式 (II) で表される単官能の重合性単量体である、請求項 1 又は 2 に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

## 【化 1】



10

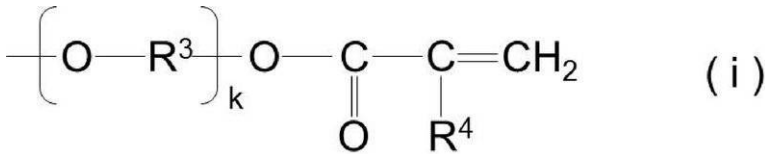
## 【化 2】



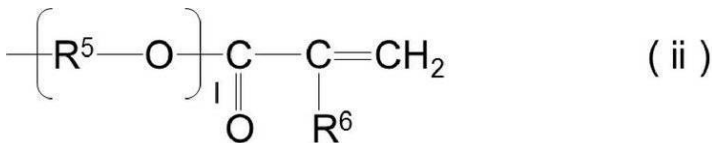
[ 式 (I) 中、 $R^1$  は下記の一般式 (i) で表される基である。式 (II) 中、 $R^2$  は下記の一般式 (i) で表される基又は一般式 (ii) で表される基であり、 $X$  は炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基又は酸素原子である。式 (II) において、 $X$  が炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基である場合、 $R^2$  は式 (i) で表される基である。 ]

20

## 【化 3】



## 【化 4】



30

( 式中、 $R^3$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 の二価の炭化水素基であり、 $R^4$  及び  $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 $k$  及び  $l$  はそれぞれ独立して 0 ~ 6 の整数である。 ) ]

## 【請求項 8】

前記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴ型色素である、請求項 1 又は 2 に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

## 【請求項 9】

前記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴカルミン、6,6'-ジプロモインジゴ、及びそれらのアルミニウムレーキからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 又は 2 に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

40

## 【請求項 10】

前記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴカルミンのアルミニウムレーキである、請求項 9 に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

## 【請求項 11】

前記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、前記重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.100 質量部である、請求項 2 に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

## 【請求項 12】

50

前記インジゴイド系色素（Ｂ）の含有量が、前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物に含まれる重合性単量体の総質量１００質量部に対して０．００１５～０．００９０質量部である、請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項１３】

前記インジゴイド系色素（Ｂ）の含有量が、前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物全体の質量に対して０．００１３～０．００９０質量％である、請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項１４】

前記インジゴイド系色素（Ｂ）の含有量が、前記光重合開始剤（Ｃ）１００質量部に対して０．０１～１．００質量部である、請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

10

【請求項１５】

前記インジゴイド系色素（Ｂ）の含有量が、前記ウレタン（メタ）アクリレート化合物（Ｄ）１００質量部に対して０．００１～０．０５０質量部である、請求項３に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項１６】

歯科用エネルギー線硬化性立体造形用組成物である、請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【請求項１７】

請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物からなる歯科用構造体。

20

【請求項１８】

芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体（Ａ）、インジゴイド系色素（Ｂ）、及び光重合開始剤（Ｃ）を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物である歯科用構造体であって、

厚さ１ｍｍの前記歯科用構造体の、造形から２４時間後における、ＪＩＳＺ 8722：2009、条件ｃに準拠して測定される $b^*$ で表される黄色度が-10～10である、歯科用構造体。

【請求項１９】

前記インジゴイド系色素（Ｂ）の含有量が、前記歯科用構造体の樹脂成分１００質量部に対して０．００１５～０．１００質量部である、請求項１８に記載の歯科用構造体。

30

【請求項２０】

請求項１７に記載の歯科用構造体からなるマウスピース。

【請求項２１】

請求項１７に記載の歯科用構造体からなる矯正用マウスピース。

【請求項２２】

請求項１又は２に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物にエネルギー線を照射して硬化させる工程を有する、歯科用構造体の製造方法。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

40

【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１０】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体とインジゴイド系色素とを含有するエネルギー線硬化性立体造形用組成物が、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて更に研究を進め、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[ 1 ] 芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体（Ａ）、インジゴイド系色素（Ｂ）、及び光重合開始剤（Ｃ）を含み、

50

前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記重合性単量体 ( A ) 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.100 質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 2 ] 芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体 ( A )、インジゴイド系色素 ( B )、及び光重合開始剤 ( C ) を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物であって、

前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物を硬化して得られる厚さ 1 mm の硬化物の、造形から 24 時間後における、JIS Z 8722 : 2009、条件 c に準拠して測定される  $b^*$  で表される黄色度が -10 ~ 10 である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 3 ] ウレタン ( メタ ) アクリレート系重合性単量体 ( D ) を更に含む、上記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

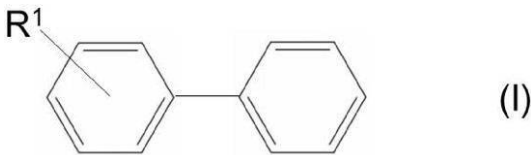
[ 4 ] 前記重合性単量体 ( A ) が、単官能の重合性単量体である、上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 5 ] 前記重合性単量体 ( A ) が、芳香環に直結した酸素原子が更に炭化水素基と結合している構造であるフェニルエーテル骨格、及び、芳香環に直結した酸素原子が更にカルボニル基と結合している構造であるフェニルエステル骨格のうち少なくとも一方を含む、上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

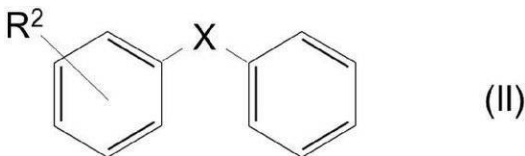
[ 6 ] 前記重合性単量体 ( A ) が、前記フェニルエーテル骨格を含み前記フェニルエステル骨格を含まない重合性単量体 ( a - 1 ) である、上記 [ 5 ] に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 7 ] 前記重合性単量体 ( A ) が、下記の一般式 ( I ) もしくは下記の一般式 ( II ) で表される単官能の重合性単量体である、上記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

【化 1】

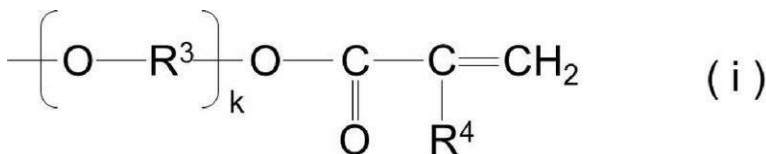


【化 2】

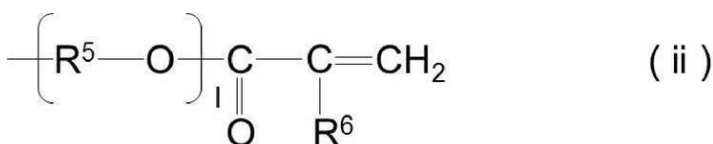


[ 式 ( I ) 中、 $R^1$  は下記の一般式 ( i ) で表される基である。式 ( II ) 中、 $R^2$  は下記の一般式 ( i ) で表される基又は一般式 ( ii ) で表される基であり、X は炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基又は酸素原子である。式 ( II ) において、X が炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基である場合、 $R^2$  は式 ( i ) で表される基である。

【化 3】



【化 4】



10

20

30

40

50

(式中、 $R^3$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 の二価の炭化水素基であり、 $R^4$  及び  $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 $k$  及び  $l$  はそれぞれ独立して 0 ~ 6 の整数である。)

[ 8 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) が、インジゴ型色素である上記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 9 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) が、インジゴカルミン、6, 6'-ジプロモインジゴ、及びそれらのアルミニウムレーキからなる群より選ばれる少なくとも一種である上記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 10 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) が、インジゴカルミンのアルミニウムレーキである上記 [ 9 ] に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 11 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記重合性単量体 ( A ) 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.100 質量部である、上記 [ 2 ] に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 12 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物に含まれる重合性単量体の総質量 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.0090 質量部である、上記 [ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 13 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記エネルギー線硬化性立体造形用組成物全体の質量に対して 0.0013 ~ 0.0090 質量%である、上記 [ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 14 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記光重合開始剤 ( C ) 100 質量部に対して 0.01 ~ 1.00 質量部である、上記 [ 1 ] ~ [ 13 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 15 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記ウレタン (メタ) アクリレート化合物 ( D ) 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.050 質量部である、上記 [ 3 ] に記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 16 ] 歯科用エネルギー線硬化性立体造形用組成物である、上記 [ 1 ] ~ [ 15 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物。

[ 17 ] 上記 [ 1 ] ~ [ 16 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物からなる歯科用構造体。

[ 18 ] 芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体 ( A )、インジゴイド系色素 ( B )、及び光重合開始剤 ( C ) を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物である歯科用構造体であって、

厚さ 1 mm の前記歯科用構造体の、造形から 24 時間後における、JIS Z 8722 : 2009、条件 c に準拠して測定される  $b^*$  で表される黄色度が -10 ~ 10 である、歯科用構造体。

[ 19 ] 前記インジゴイド系色素 ( B ) の含有量が、前記歯科用構造体の樹脂成分 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.100 質量部である、上記 [ 18 ] に記載の歯科用構造体。

[ 20 ] 上記 [ 17 ] ~ [ 19 ] のいずれか一つに記載の歯科用構造体からなるマウスピース。

[ 21 ] 上記 [ 17 ] ~ [ 19 ] のいずれか一つに記載の歯科用構造体からなる矯正用マウスピース。

[ 22 ] 上記 [ 1 ] ~ [ 16 ] のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物にエネルギー線を照射して硬化させる工程を有する、歯科用構造体の製造方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第1の実施形態に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物は、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体(A)、インジゴイド系色素(B)、及び光重合開始剤(C)を含み、

上記インジゴイド系色素(B)の含有量が、上記重合性単量体(A)100質量部に対して0.0015~0.100質量部である。

本発明の第2の実施形態に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物は、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体(A)、インジゴイド系色素(B)、及び光重合開始剤(C)を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物であって、

上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物を硬化して得られる厚さ1mmの硬化物の、造形から24時間後における、JIS Z 8722:2009、条件cに準拠して測定されるb\*で表される黄色度が-10~10である。

なお、上記黄色度は、波長が385nm、照射強度が2,000 $\mu$ W/mm<sup>2</sup>以上のエネルギー線を、積算光量が12mJ/cm<sup>2</sup>以上となるように上記第2の実施形態に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物に照射して硬化させた後、後処理として照射強度が0.1mW/mm<sup>2</sup>以上のキセノンランプを用いて、積算光量が60mJ/cm<sup>2</sup>以上となる光硬化処理と60以上での15分熱処理とを施して得られる、厚さ1mmの硬化物について測定される。具体的には、実施例に記載の手順で測定される。

上記第1及び第2の実施形態に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物を用いて立体造形を行うことにより、優れた柔軟性、耐水性、及び色調を有する造形物を得ることができる。

## 【 手 続 補 正 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 2 6 】

< インジゴイド系色素(B) >

本実施形態のエネルギー線硬化性立体造形用組成物に用いられるインジゴイド系色素(B)としては、インジゴ型色素、インジゴ型色素の環構造に含まれるアミノ基がメルカプト基に置換されたチオインジゴ型色素、及びこれらの混合物が挙げられる。審美性の高い色調を確保しやすくする観点から、インジゴイド系色素(B)としては、インジゴ型色素が好ましい。

インジゴ型色素としては、インジゴ、イソインジゴ、メイソインジゴ、インジゴジスルホン酸二ナトリウム(インジゴカルミン)、インジゴジスルホン酸二カリウム、インジゴジニトロ、インジゴテトラスルホン酸四カリウム、インジゴジスルホン酸二カリウム、6,6'-ジプロモインジゴ、6-プロモインジゴ、5,7,5',7'-テトラプロモインジゴ(Ciba Blue 2B)等が挙げられる。

チオインジゴ型色素としては、チオインジゴ、4,7,4',7'-テトラメチル 5,5'-ジクロロチオインジゴ(チオインジゴマゼンタ)、3,6,3',6'-テトラクロロチオインジゴ(チオインジゴボルドー)等が挙げられる。

これらは単体で用いられてもよく、アルミニウムレーキの形で用いられてもよい。

口腔内で溶出しにくい点で、各色素のアルミニウムレーキが好ましい。芳香環に直結する酸素原子を含む重合性単量体(A)の変色抑制に優れる点で、インジゴ型色素が好ましく、インジゴカルミン、インジゴジスルホン酸二カリウム、6,6'-ジプロモインジゴが更に好ましい。つまり、口腔内での溶出及び重合性単量体(A)の変色のうち少なくとも一方を抑制する観点から、インジゴイド系色素(B)が、インジゴカルミン、6,6'-ジプロモインジゴ、及びそれらのアルミニウムレーキからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。特に、口腔内での溶出及び重合性単量体(A)の変色を抑制する観点から、インジゴイド系色素(B)が、インジゴカルミンのアルミニウムレーキ

であることが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

また、本発明者らは、造形物の色調が無色よりもやや青色寄りになるようにインジゴイド系色素(B)の波長ならびに量を調整すると、特にマウスピース類において優れた審美性を得られることを見出した。歯牙表面ではオパール効果と呼ばれる現象が生じ、明所で青～紫色の光を反射することで青みがかって見える。しかしながら、マウスピースを装着するとオパール効果が減衰する場合がある。マウスピース矯正を選択する患者の多くは、対面時に治療に気づかれないこと、審美性に優れることを希望するが、オパール効果が減衰すると不自然な歯牙、違和感のある顔貌に見える。本実施形態のエネルギー線硬化性立体造形用組成物を用いて造形したマウスピース等の歯科用構造体は、青色光の反射を補うことができ、より天然歯に近い自然な歯牙、自然な顔貌を与えられる。

10

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本実施形態に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物におけるインジゴイド系色素(B)の含有量は、良好な審美性を確保しやすくする観点から、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物全体の質量に対して、好ましくは0.0013～0.0090質量%、より好ましくは0.0013～0.0089質量%、更に好ましくは0.0014～0.0089質量%である。

20

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

本実施形態のエネルギー線硬化性立体造形用組成物におけるインジゴイド系色素(B)は、波長600nmにおける吸光度を $A_{600}$ 、波長650nmにおける吸光度を $A_{650}$ 、としたとき、 $A_{600}/A_{650}$ が0.80以上であることが好ましい。波長600nm付近の吸収は黄色光の吸収であるが、波長が650nmを上回ると赤色光の吸収に移行し、緑色を帯びて不自然な色調になりやすい。インジゴイド系色素(B)が上記の特性を有していれば、得られる硬化物が不自然な色調になることを防止しやすくなる。インジゴイド系色素(B)の $A_{600}/A_{650}$ は0.90以上であることがより好ましく、青色光の反射を補うことができ、より天然歯に近い自然な歯牙、自然な顔貌を与えられる点で、 $A_{600}/A_{650}$ は1.00以上であることが更に好ましい。

30

40

インジゴイド系色素(B)の吸収スペクトルは、任意の分光光度計により測定できる。たとえば、インジゴイド系色素(B)を0.01wt%となるようにエタノールに溶解もしくは分散させ、その溶液を光路長1cmの石英セルに入れ、分光光度計U-1900(株式会社日立ハイテク)を用いて測定することができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

50

## 【補正の内容】

## 【0073】

以上、説明したように、本発明の第1の実施形態(X-1)に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物は、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体である重合性単量体(A)、インジゴイド系色素(B)、及び光重合開始剤(C)を含み、上記インジゴイド系色素(B)の含有量が、上記重合性単量体(A)100質量部に対して0.0015~0.100質量部である。

また、本発明の第2の実施形態(X-2)に係るエネルギー線硬化性立体造形用組成物は、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体である重合性単量体(A)、色素、及び光重合開始剤(C)を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物であって、上記色素がインジゴイド系色素(B)であり、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物を硬化して得られる厚さ1mmの硬化物の、造形から24時間後における、JIS Z 8722:2009、条件cに準拠して測定されるb\*で表される黄色度が-10~10である。

10

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

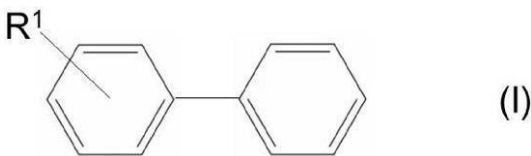
## 【補正の内容】

## 【0075】

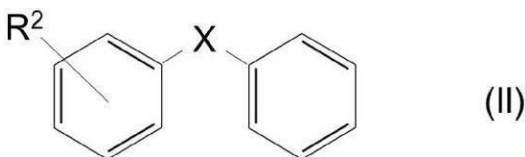
他の実施形態(X-7)としては、上記実施形態(X-1)~(X-6)のいずれかにおいて、上記重合性単量体(A)が、下記の一般式(I)もしくは下記の一般式(II)で表される単官能重合性単量体である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

20

## 【化15】



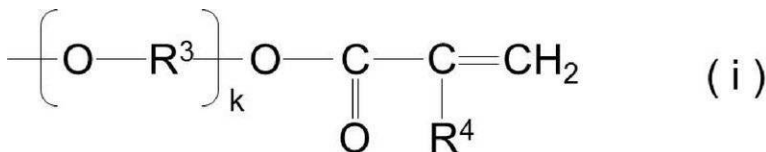
## 【化16】



30

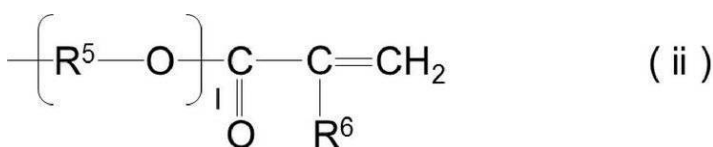
[式(I)中、R<sup>1</sup>は下記の一般式(i)で表される基である。式(II)中、R<sup>2</sup>は下記の一般式(i)で表される基又は一般式(ii)で表される基であり、Xは炭素数1~6の二価の炭化水素基又は酸素原子である。式(II)において、Xが炭素数1~6の二価の炭化水素基である場合、R<sup>2</sup>は式(i)で表される基である。

## 【化17】



40

## 【化18】



50

(式中、 $R^3$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 の二価の炭化水素基であり、 $R^4$  及び  $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 $k$  及び  $l$  はそれぞれ独立して 0 ~ 6 の整数である。)

他の実施形態 (X - 8) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 7) のいずれかにおいて、上記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴ型色素である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

他の実施形態 (X - 9) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 8) のいずれかにおいて、上記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴカルミン、6, 6'-ジプロモインジゴ、及びそれらのアルミニウムレーキからなる群より選ばれる少なくとも一種である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

10

他の実施形態 (X - 10) としては、上記実施形態 (X - 9) において、上記インジゴイド系色素 (B) が、インジゴカルミンのアルミニウムレーキである、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

他の実施形態 (X - 11) としては、上記実施形態 (X - 2) において、上記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、上記重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.100 質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

20

他の実施形態 (X - 12) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 11) のいずれかにおいて、上記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物に含まれる重合性単量体の総質量 100 質量部に対して 0.0015 ~ 0.0090 質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

他の実施形態 (X - 13) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 12) のいずれかにおいて、上記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物全体の質量に対して 0.0013 ~ 0.0090 質量% である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

30

他の実施形態 (X - 14) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 13) のいずれかにおいて、上記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、上記光重合開始剤 (C) 100 質量部に対して 0.01 ~ 1.00 質量部である、エネルギー線硬化性立体造形物が挙げられる。

他の実施形態 (X - 15) としては、上記実施形態 (X - 3) において、上記インジゴイド系色素 (B) の含有量が、上記ウレタン (メタ) アクリレート化合物 (D) 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.050 質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

他の実施形態 (X - 16) としては、歯科用エネルギー線硬化性立体造形用組成物である、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 15) のいずれかに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

40

他の実施形態 (X - 17) としては、上記実施形態 (X - 1) ~ (X - 16) のいずれかに記載のエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物からなる歯科用構造体が挙げられる。

50

他の実施形態（X-18）としては、芳香環に直結する酸素原子を有する重合性単量体（A）、色素、及び光重合開始剤（C）を含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物の硬化物である歯科用構造体であって、上記色素がインジゴイド系色素（B）であり、厚さ1mmの上記歯科用構造体の、造形から24時間後における、JIS Z 8722:2009、条件cに準拠して測定されるb\*で表される黄色度が-10~10である、歯科用構造体が挙げられる。

他の実施形態（X-19）としては、上記インジゴイド系色素（B）の含有量が、上記歯科用構造体の樹脂成分100質量部に対して0.0015~0.100質量部である、歯科用構造体が挙げられる。

他の実施形態（X-20）としては、上記実施形態（X-17）~（X-19）のいずれかに記載の歯科用構造体からなるマウスピースが挙げられる。 10

他の実施形態（X-21a）としては、上記実施形態（X-17）~（X-19）のいずれかに記載の歯科用構造体からなる矯正用マウスピースが挙げられる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

他の実施形態（X-22）としては、上記実施形態（X-1）~（X-16）のいずれかにおいて、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物に含まれる重合性単量体の総質量100質量部に対して、上記重合性単量体（A）を5~45質量部含み、インジゴイド系色素（B）を0.0015~0.0090質量部含み、かつ光重合開始剤（C）を0.01~10質量部含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。 20

他の実施形態（X-23）としては、上記実施形態（X-1）~（X-16）のいずれかにおいて、上記エネルギー線硬化性立体造形用組成物に含まれる重合性単量体の総質量100質量部に対して、上記重合性単量体（A）を10~40質量部含み、インジゴイド系色素（B）を0.0020~0.0085質量部含み、かつ光重合開始剤（C）を0.05~7.5質量部含むエネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

他の実施形態（X-24）としては、上記実施形態（X-1）又は（X-2）において、ウレタン（メタ）アクリレート系重合性単量体（D）を更に含み、上記重合性単量体（A）が単官能の重合性単量体であり、上記インジゴイド系色素（B）の含有量が、上記重合性単量体（A）100質量部に対して0.0015~0.100質量部であり、上記インジゴイド系色素（B）の含有量が、上記ウレタン（メタ）アクリレート化合物（D）100質量部に対して0.001~0.050質量部である、エネルギー線硬化性立体造形用組成物が挙げられる。 40

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

<色調>

エネルギー線硬化性立体造形用組成物に対して、波長385nm、照射強度2,000 50

mW/mm<sup>2</sup>以上のエネルギー線を、積算光量が25mJ/cm<sup>2</sup>以上となるように照射して上記組成物をシート状に硬化させた。その後、照射強度が0.1mW/mm<sup>2</sup>以上のキセノンランプを用いて、積算光量が60mJ/cm<sup>2</sup>以上の光硬化処理、及び、60以上で15分間の熱処理を施すことにより、厚さ1mmのシート状の硬化物を作製した。このシート状の硬化物を直径15.0mmの円形の打ち抜きポンチで打ち抜き、直径15.0mm×厚さ1.0mmの色調測定用ディスクを作製した。シリコンカーバイド紙1,000番で研磨し、続いて歯科用ラッピングフィルム(3M社製)で研磨した後、分光測色計(コニカミノルタ株式会社製、SPECTROPHOTOMETER CM-3610A、JIS Z 8722:2009、条件cに準拠、D65光源)を用いて、造形から24時間後に黄色度b\*値を測定した。

10

(b\*は、二次重合後24時間後に測定されるJIS Z 8781-4:2013のL\*a\*b\*表色系における黄色度b\*を表す。)

該黄色度が10.0~-10.0である場合、マウスピースを作製した場合に目視で無色と認識されやすい。更に、0.0以下である場合、マウスピースを作製した場合に目視で青みがかっていると認識されやすく、着用時の審美性を改善しやすい。

20

30

40

50