

(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1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009596 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/10 (2006.01) B33Y 80/00 (2015.01)
A61K 6/887 (2020.01) C08F 2/44 (2006.01)
A61K 6/896 (2020.01) C08F 290/06 (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024289

(22) 国際出願日: 2024年7月4日(04.07.2024)

(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 2023-111074 2023年7月5日(05.07.2023) JP

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

(72) 発明者: 遠藤 卓 (ENDO, Suguru); 〒2990265 千
葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内 Chiba (JP). 崔 東一 (CHOI,
Dongil); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦58
0-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
酒巻 俊一 (SAKAMAKI, Toshikazu); 〒2990265
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井
化学株式会社内 Chiba (JP).

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

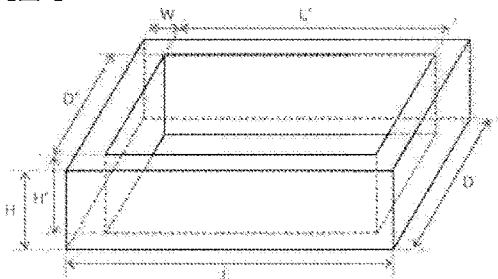
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

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

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, THREE-DIMENSIONAL SHAPED OBJECT, CASTING MOLD,
METHOD FOR PRODUCING CURED OBJECT, AND METHOD FOR PRODUCING DENTAL PROSTHESIS

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び歯科用補綴物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A photocurable composition compris-
ing: a (meth)acrylic monomer (A) having one or more
(meth)acryloyl groups and having no siloxane bond;
a (meth)acrylic monomer (B) having two or more
(meth)acryloyl groups and a siloxane bond; a compound (C)
having no (meth)acryloyl group and having a solubility pa-
rameter (SP value) of 7.00-15.00 (cal/cm³)^{1/2}; and a pho-
topolymerization initiator.

(57) 要約: 1つ以上の(メタ)アクリロイル基
を有し、シロキサン結合を有さない(メタ)ア
クリルモノマー(A)と、2つ以上の(メタ)
アクリロイル基と、シロキサン結合と、を有す
る(メタ)アクリルモノマー(B)と、(メタ)
アクリロイル基を有さず、溶解度パラメータ
(SP値)が7.00~15.00(cal/cm³)^{1/2}である化合物(C)と、光重合開
始剤と、を含む光硬化性組成物。

[続葉有]

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び歯科用補綴物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び歯科用補綴物の製造方法に関する。

背景技術

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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 一方、3Dプリンタなどの光造形を使用せずに、有床義歯等の歯科用補綴物を作製する方法が従来から存在する。

その方法によると、例えば、有床義歯等の歯科用補綴物を製造する場合、まず、患者から直接口腔内の型を印象材を使用して取得し、その印象材を参照して患者の口腔内を模した模型を作製する。その模型からシリコンで型取りする。その型取りされたものを鋳型として、これに、硬化性組成物を注入し、常温重合により有床義歯等の歯科用補綴物を製造することができる。

この光造形を用いない従来法によると、上記のとおり、患者の口腔内を模した模型を作製したり、シリコンで型取りしたりするなどの工程が煩雑であるという課題がある。

[0004] これに対し、3Dプリンタを用いた光造形により有床義歯を直接製造する方法によれば、上記煩雑さは解消される。しかしながら、3Dプリンタを用いない従来法と比較すると、光造形により適切に硬化できる材料が非常に限

定的であることから、得られる有床義歯等の歯科用補綴物の特長も限定的なものになってしまう。例えば、従来法では、鋳型を用いて常温重合を利用するものであるが、この方法では、審美性を向上させたり、物性を向上させたりすることが可能な材料が多く利用できる。これに対し、このような常温重合で使用される材料は３Ｄプリンタによる光造形では使用できないことが多い。結果的に、３Ｄプリンタを用いた光造形によると、得られる有床義歯等の歯科用補綴物において所望の性質を得るための調整が難しくなってしまう。

[0005] 以上のとおり、簡潔に歯科用補綴物を作製でき、かつ、所望の性質を得るための調整がしやすい歯科用補綴物の製造方法が求められている。

[0006] 上記目的を達成するために、本発明者らは、歯科用補綴物製造用の鋳型を３Ｄプリンタによる光造形で製造し、その鋳型を用いて歯科用補綴物を製造する方法を見出した。

[0007] 光硬化性組成物により歯科用補綴物の鋳型を作製し、その鋳型を用いて歯科用補綴物を製造する場合、鋳型からの歯科用補綴物の離型性を向上させることが望ましい。本発明者らは、鋳型からの歯科用補綴物の離型性を向上させる観点から、シロキサン結合を有する（メタ）アクリルモノマー成分を含む光硬化性組成物を用いることを見出した。しかしながら、シロキサン結合を有する（メタ）アクリルモノマー成分を用いることで、鋳型等の立体造形物の表面が粗くなる場合があり、例えば、立体造形物の外観の観点から表面の粗さを低減することが望ましい。

[0008] 本開示の一態様の目的は、表面粗度が抑制された立体造形物の作製が可能な光硬化性組成物、並びにこの光硬化性組成物を用いた立体造形物、鋳型、硬化物の製造方法及び歯科用補綴物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決する手段には、以下の態様が含まれる。

<1> １つ以上の（メタ）アクリロイル基を有し、シロキサン結合を有さない（メタ）アクリルモノマー（Ａ）と、

2つ以上の（メタ）アクリロイル基と、シロキサン結合と、を有する（メタ）アクリルモノマー（B）と、

（メタ）アクリロイル基を有さず、溶解度パラメータ（SP値）が7.00～15.00（cal/cm³）^{1/2}である化合物（C）と、

光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物。

<2> 光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ（SP値）の平均値と、光硬化性組成物に含まれる前記化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）の平均値との差の絶対値が、4.00（cal/cm³）^{1/2}以下である、<1>に記載の光硬化性組成物。

<3> 前記化合物（C）の凝集エネルギー密度（cal/mol）が1000以上である、<1>又は<2>に記載の光硬化性組成物。

<4> 前記（メタ）アクリルモノマー（A）が、

環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）と、

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有し、シロキサン結合を有さないモノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）と、を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<5> 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の分子量が、400～8000である、<4>に記載の光硬化性組成物。

<6> 前記モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）の分子量が、160～400である、<4>又は<5>に記載の光硬化性組成物。

<7> 前記（メタ）アクリルモノマー（B）の分子量が、400～5000である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<8> 光硬化性組成物に含まれる前記ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分と前記化合物（C）との合計含有量に対し、3質量%～50質量%である、<4>～<7>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<9> 光硬化性組成物に含まれる前記モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分と前記化合物（C）との合計含有量に対し、20質量%～85質量%である、<4>～<8>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<10> 光硬化性組成物に含まれる前記（メタ）アクリルモノマー（B）の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分と前記化合物（C）との合計含有量に対し、1質量%～35質量%である、<1>～<9>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<11> 光硬化性組成物に含まれる前記化合物（C）の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分と前記化合物（C）との合計含有量に対し、1質量%～30質量%である、<1>～<10>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<12> 光硬化性組成物におけるシロキサン結合濃度が、0.100 mmol/g～3.000 mmol/gである、<1>～<11>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<13> 光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分における芳香環濃度が0.0015 mol/g～0.0070 mol/gである、<1>～<12>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<14> 光造形用の光硬化性組成物である、<1>～<13>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<15> 光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物である、<1>～<14>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<16> <1>～<15>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物の硬化物を含む、立体造形物。

<17> <16>に記載の立体造形物を含む、鋳型。

<18> 歯科用補綴物の製造に用いられる、<17>に記載の鋳型。

<19> <17>又は<18>に記載の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む、硬化物の製造方法。

<20> <1>~<15>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物を光造形により硬化させ、歯科用補綴物の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、

前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、歯科用補綴物を製造する工程と、を含む、歯科用補綴物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本開示の一態様によれば、表面粗度が抑制された立体造形物の作製が可能な光硬化性組成物、並びにこの光硬化性組成物を用いた立体造形物、鋳型、硬化物の製造方法及び歯科用補綴物の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例にて形成された立体造形物A1の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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

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

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

[0013] 本開示において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリル」はアクリル又はメタクリルを意味する。

[0014] 〔光硬化性組成物〕

本開示の光硬化性組成物は、1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有し、シロキサン結合を有さない（メタ）アクリルモノマー（A）と、2つ以上の（メタ）アクリロイル基と、シロキサン結合と、を有する（メタ）アクリルモノマー（B）と、（メタ）アクリロイル基を有さず、溶解度パラメータ（SP値）が $7.00 \sim 15.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である化合物（C）と、光重合開始剤と、を含む。

[0015] 本開示の光硬化性組成物は、前述の（メタ）アクリルモノマー（A）及び（メタ）アクリルモノマー（B）を含む（メタ）アクリルモノマー成分と、前述の溶解度パラメータの条件を満たす化合物（C）と、光重合開始剤と、を含む。これにより、表面粗度が抑制された立体造形物の作製が可能である。

[0016] 本開示の光硬化性組成物は、光照射により硬化する組成物であり、この組成物を硬化させることで硬化物が得られる。本開示の光硬化性組成物を用いて硬化物を製造する際の製造方法は、光造形が好ましい。

本開示の光硬化性組成物として、好ましくは、光造形用の光硬化性組成物であり、言い換えれば、本開示の光硬化性組成物を用いて製造される硬化物は、好ましくは光造形物（即ち、光造形による硬化物）である。

[0017] 光造形は、光硬化性組成物に光を照射して硬化層を形成する操作を繰り返すことにより、硬化層を積層させて硬化物（即ち、光造形物）を得る方法である。

光造形としては、インクジェット方式の光造形であってもよく、液槽方式の光造形（即ち、液槽を用いる光造形）であってもよい。

[0018] インクジェット方式の光造形では、インクジェットノズルから光硬化性組成物の液滴を基材に吐出し、基材に付着した液滴に光を照射することにより硬化物を得る。

インクジェット方式の光造形の一例では、例えば、インクジェットノズル及び光源を備えるヘッドを平面内で走査させつつ、インクジェットノズルか

ら光硬化性組成物を基材に吐出し、かつ、吐出された光硬化性組成物に光を照射して硬化層を形成し、これらの操作を繰り返して、硬化層を順次積層させて硬化物（即ち、光造形物）を得る。

[0019] 液槽方式の光造形では、液槽内に收容された光硬化性組成物（即ち、液体状態の未硬化の光硬化性組成物。以下同じ。）の一部を光照射によって硬化させて硬化層を形成し、この操作を繰り返すことで硬化層を積層させ、硬化物（即ち、光造形物）を得る。液槽方式の光造形は、液槽を用いる点で、インクジェット方式の光造形とは異なる。

液槽方式の光造形としては、D L P（Digital Light Processing）方式の光造形及びS L A（Stereolithography）方式の光造形が挙げられる。

D L P方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、面状の光を照射する。

S L A方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、レーザー光を走査する。

本開示の光硬化性組成物による効果がより効果的に奏される観点から、液槽方式の光造形として、好ましくはD L P方式の光造形である。

[0020] D L P方式の光造形の一例では、例えば、

鉛直方向に移動可能なビルドテーブルと、

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

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

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

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

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

DLP方式の光造形については、例えば、特許第5111880号公報及び特許第5235056号公報の記載を参照してもよい。

[0021] <用途>

本開示の光硬化性組成物の用途は特に制限されず、例えば、光造形による鋳型、歯科用製品等の製造に用いられる光硬化性組成物であることが好ましく、光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物であることがより好ましい。

[0022] 鋳型としては、例えば、有床義歯の製造に用いられる鋳型が挙げられる。例えば、鋳型に人工歯を配列した状態で、義歯床作製の硬化性組成物を鋳型に注入し、注入後の硬化性組成物を硬化させることで有床義歯を製造してもよい。

[0023] 歯科用製品としては、歯科用補綴物、口腔内で使用する医療器具、歯科用模型、消失鋳造用模型、等が挙げられる。

歯科用補綴物としては、インレー、クラウン、ブリッジ、テンポラリークラウン、テンポラリーブリッジ、デンチャー（例えば、コンプリートデンチャー（全部床義歯）、パースシャルデンチャー（部分床義歯）等）等が挙げられる。

口腔内で使用する医療器具としては、デンチャー（例えば、コンプリートデンチャー（全部床義歯）、パースシャルデンチャー（部分床義歯）、等）、マウスピース、マウスガード、歯列矯正器具、咬合用スプリント、顎関節症治療用スプリント等のスプリント、印象採得用トレイ、手術用ガイド等が挙げられる。

歯科用模型としては、歯顎モデル等が挙げられる。

[0024] 本開示の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー成分における芳香環濃度が $0.0015\text{ mol/g} \sim 0.0070\text{ mol/g}$ であることが好ましく、 $0.0016\text{ mol/g} \sim 0.0065\text{ mol/g}$ であることがより好ましく、 $0.0017\text{ mol/g} \sim 0.0052\text{ mol/g}$ であることがさらに好ましい。(メタ)アクリルモノマー成分における芳香環濃度を上記のように調整することで、鋳型からの抜き出し性により優れ、かつ使用時の鋳型の変形を好適に抑制できる傾向にある。

[0025] 本開示の光硬化性組成物は、後述する(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)等の(メタ)アクリルモノマー成分を含む。

本開示において、(メタ)アクリルモノマー成分とは、1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を指す。

[0026] 硬化物における機械強度の観点から、本開示の光硬化性組成物の全量に対する(メタ)アクリルモノマー成分の含有量は、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

本開示の光硬化性組成物の全量に対する(メタ)アクリルモノマー成分の含有量は、99質量%以下であってもよく、95質量%以下であってもよく、90質量%以下であってもよい。

[0027] <(メタ)アクリルモノマー(A)>

本開示の光硬化性組成物は、1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有し、シロキサン結合を有さない(メタ)アクリルモノマー(A)を少なくとも1種含む。

[0028] (メタ)アクリルモノマー(A)は、以下のジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)又はモノ(メタ)アクリルモノマー(A-2)の少なくとも一方を含んでいてもよく、両方を含むことが好ましい。

ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)：環構造又はウレタン結合の少な

くともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さない化合物

モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）：1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有し、シロキサン結合を有さない化合物

[0029] ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）

（メタ）アクリルモノマー（A）は、前述のジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）を含むことが好ましい。環構造を有するジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）は、有床義歯の製造時における鋳型の変形抑制、及び鋳型の耐水性向上に好適に寄与する。また、環構造が芳香環を含む場合、（メタ）アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、離型性が高まり、かつ韌性に優れる傾向にある。ウレタン結合を有するジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）は、鋳型内から有床義歯を取り出す際の破断を抑制でき、韌性に優れる傾向にある。

（メタ）アクリルモノマー（A）は、1種のジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）を含んでいてもよく、2種以上のジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）を含んでいてもよい。

[0030] ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の分子量又は重量平均分子量は、400～8000であってもよい。ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の重量平均分子量は、400～6000であってもよく、400～5000であってもよい。

本開示において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される。

[0031] 分子量の異なる2種のジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）を併用してもよい。これにより、重合体中のジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の分散性が増して形状回復速度が向上する傾向にある。

[0032] ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の溶解度パラメータ（SP値）は、 $8.50 \sim 12.70 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましく、 $8.70 \sim 12.50 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることがより好ましく、9.0

0～12.00 (cal/cm³)^{1/2}であることがさらに好ましい。

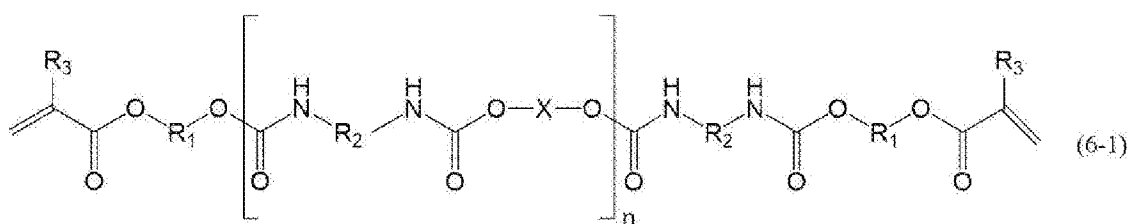
ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)の溶解度パラメータ(SP値)が8.50 (cal/cm³)^{1/2}以上であることにより、表面荒れが少なく、外観に優れる立体造形物が得られやすくなる。

ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)の溶解度パラメータ(SP値)が12.70 (cal/cm³)^{1/2}以下であることにより、曲げ強度及び靱性に優れる立体造形物が得られやすくなる。

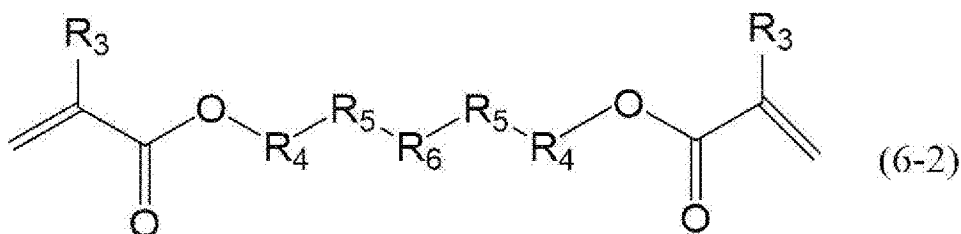
[0033] ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)は、環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さない化合物であれば特に限定されない。環構造としては、芳香環構造又は脂環式構造が挙げられる。

[0034] ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)は、ウレタン結合を含む場合に、以下の式(6-1)で表される化合物であってもよく、環構造を含む場合に、以下の式(6-2)で表される化合物であってもよい。ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)は、ウレタン結合及び環構造の両方を含む場合、以下の式(6-1)で表される化合物であってもよい。

[0035] [化1]



[0036] [化2]



[0037] 式(6-1)中、R₁は、それぞれ独立に2価の有機基であり、R₂はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、R₃は、それ

ぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、Xは2価の有機基であり、nは0～10の整数である。複数存在する R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xが複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0038] 式(6-1)中において、 R_1 としては、例えば、2価の炭化水素基、エーテル結合及びエステル結合からなる群から選択される1つ以上の結合を含む2価の有機基が挙げられる。

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

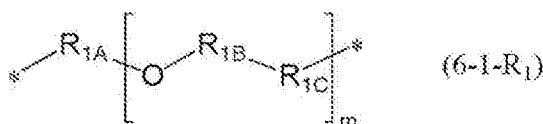
R_1 としての2価の有機基がエーテル結合を含む場合、エーテル結合の数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～15がさらに好ましい。

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

式(6-1)中において、 R_1 の炭素数としては、例えば、2～60であってもよいが、2～40であることが好ましく、2～30であることがより好ましい。

[0039] 式(6-1)中において、 R_1 は、以下の一般式(6-1- R_1)で表される基であることが好ましい。

[0040] [化3]



[0041] 一般式(6-1- R_1)中、 R_{1A} は、置換基を有してもよい2価の炭化水素基であり、 R_{1B} は、メチレン基($-CH_2-$)又はカルボニル基($-C(=O)-$)であり、 R_{1C} は2価の炭化水素基であり、mは0～10の整数である。 R_{1B} 、 R_{1C} が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合位置を示す。

[0042] 一般式 (6-1-R₁) における R_{1A} としての置換基を有してもよい2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基であり、好ましくは2価の鎖状炭化水素基である。2価の炭化水素基に含まれる環構造は、芳香族構造であっても脂環式構造であってもよい。

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

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

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

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

R_{1A} としての脂環式構造を含む2価の炭化水素基は、炭素数3~20（より好ましくは炭素数6~12、さらに好ましくは炭素数6~8）の脂環式構造を有する2価の炭化水素基が好ましい。脂環式構造を含む2価の炭化水素基が有してもよい置換基としては、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。

[0043] 一般式 (6-1-R₁) における R_{1C} としての2価の炭化水素基としては、2価の鎖状炭化水素基、環構造（芳香族構造又は脂環式構造）を含む2価の炭化水素基が挙げられるが、2価の鎖状炭化水素基が好ましい。

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

好ましい。

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

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

[0044] 一般式(6-1- R_1)における m は、0～10の整数であり、好ましくは0～8であり、より好ましくは0～6である。

[0045] 一般式(6-1- R_1)における左側の*（すなわち、 R_{1A} からの結合位置）は、一般式(6-1)における R_1 の左側にある酸素原子と結合することが好ましく、右側の*（すなわち、 R_{1c} からの結合位置）は、一般式(6-1)における R_1 の右側にある酸素原子と結合することが好ましい。

[0046] 式(6-1)中において、 R_2 としての2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基である。

R_2 としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1～25が好ましく、1～20がより好ましく、2～15がさらに好ましい。

R_2 としての環構造を含む2価の炭化水素基は、芳香族構造を含んでもよい、脂環式構造を含んでもよい。

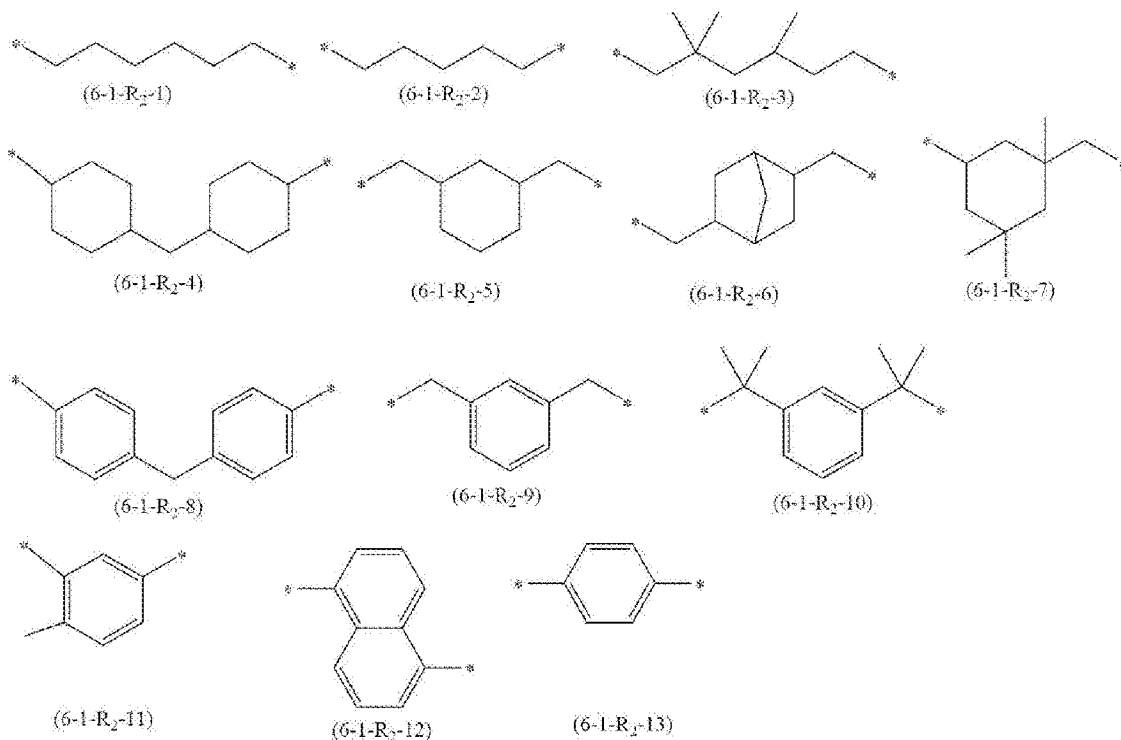
R_2 としての芳香族構造を含む2価の炭化水素基の炭素数は、6～25が好ましく、6～20がより好ましく、6～15がさらに好ましい。

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

[0047] R_2 としての2価の炭化水素基は、具体的には以下の一般式(6-1- R_2 -1)～一般式(6-1- R_2 -13)から選択される構造で表される2価の炭化水素基が好ましい。柔軟性と、靱性とに優れる立体造形物を得られる観点から、以下の一般式(6-1- R_2 -4)～一般式(6-1- R_2 -13)から選択される構造で表される2価の炭化水素基がより好ましく、以下の一

般式(6-1-R₂-4)～一般式(6-1-R₂-7)から選択される構造で表される2価の炭化水素基がさらに好ましい。

[0048] [化4]



[0049] 一般式(6-1-R₂-1)～一般式(6-1-R₂-13)中、*は結合位置を示す。

[0050] 式(6-1)中において、Xは2価の有機基であり、好ましくは、エーテル結合及びエステル結合からなる群から選択される1つ以上の結合を含む2価の有機基である。

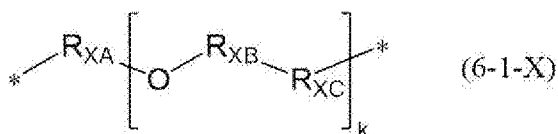
Xとしての2価の有機基がエーテル結合を含む場合、エーテル結合の数は、好ましくは1～100であり、より好ましくは2～90であり、さらに好ましくは4～80である。

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

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

[0051] 式(6-1)中におけるXは、好ましくは以下の一般式(6-1-X)で表される基である。

[0052] [化5]



[0053] 一般式(6-1-X)中、 R_{XA} は、2価の炭化水素基であり、 R_{XB} は、メチレン基($-\text{CH}_2-$)又はカルボニル基($-\text{C}(=\text{O})-$)であり、 R_{XC} は2価の炭化水素基であり、 k は0~100の整数である。 R_{XB} 、 R_{XC} が複数存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $*$ は結合位置を示す。

[0054] 一般式(6-1-X)における R_{XA} としての2価の炭化水素基は、例えば、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基であり、好ましくは2価の鎖状炭化水素基である。2価の炭化水素基に含まれる環構造は、芳香族構造であっても脂環式構造であってもよい。

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

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

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

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

[0055] 一般式(6-1-X)における R_{XC} としての2価の炭化水素基としては、2価の鎖状炭化水素基、環構造を含む2価の炭化水素基が挙げられるが、2価の鎖状炭化水素基が好ましい。

R_{XC} としての2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1~30であることが好

ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。

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

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

[0056] 一般式(6-1-X)におけるkは、0～100であり、好ましくは2～90であり、より好ましくは4～80である。

[0057] 式(6-2)中、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R_4 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレンオキシ基又はこれらの組み合わせであり、 R_5 は、それぞれ独立に酸素原子又はエステル結合($*1-O-C(=O)-*2$ 、 $*1$ は R_4 との結合位置であり、 $*2$ は R_6 との結合位置である)であり、 R_6 は、環構造を含む2価の連結基である。

[0058] 式(6-2)中、 R_4 はアルキレンオキシ基であり、かつ R_5 は酸素原子であってもよく、あるいは、 R_4 はアルキレン基であり、かつ R_5 はエステル結合($*1-O-C(=O)-*2$ 、 $*1$ は R_4 との結合位置であり、 $*2$ は R_6 との結合位置である)であってもよい。 R_6 は、フェニレン基又はビスフェノール骨格(例えば、ビスフェノールA骨格又はビスフェノールF骨格)であってもよい。

[0059] 光硬化性組成物に含まれるジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)の含有量は、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と化合物(C)との合計含有量に対し、3質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～45質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることがさらに好ましい。

[0060] (モノ(メタ)アクリルモノマー(A-2))

(メタ) アクリルモノマー (A) は、前述のモノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) を含むことが好ましい。モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) を用いることで、(メタ) アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、鋳型内から有床義歯を取り出しやすくなる (離型性が高まる) 傾向にあり、鋳型内から有床義歯を取り出す際の破断を抑制できる (靱性に優れる) 傾向にある。さらに、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型を好適に作製でき、単官能モノマーを使用することで鋳型の柔軟性を高められるため、鋳型の形状回復性も向上させることができる。

(メタ) アクリルモノマー (A) は、1 種のモノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) を含んでいてもよく、2 種以上のモノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) を含んでいてもよい。

[0061] モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) の分子量又は重量平均分子量は、160~400であってもよく、180~300であってもよい。

[0062] モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) の溶解度パラメータ (SP 値) は、 $8.80 \sim 13.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましく、 $9.00 \sim 12.50 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることがより好ましく、 $9.50 \sim 12.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることがさらに好ましい。

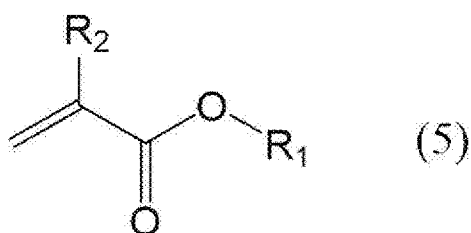
モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) の溶解度パラメータ (SP 値) が $8.80 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることにより、表面荒れが少なく、外観に優れる立体造形物が得られやすくなる。

モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) の溶解度パラメータ (SP 値) が $13.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることにより、曲げ強度及び靱性に優れる立体造形物が得られやすくなる。

[0063] モノ (メタ) アクリルモノマー (A-2) は、1 つの (メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、以下の式 (5) で表される化合物であってもよい。

[0064]

[化6]



[0065] 式(5)中、 R_1 は芳香環を有する1価の有機基であり、 R_2 は水素原子又はメチル基である。

[0066] 式(5)中における R_1 は、炭素数6～30であることが好ましく、炭素数6～20であることがより好ましい。

[0067] 式(5)中における R_1 としての1価の有機基が有する芳香環が1つ以上であればよいが、芳香環が1つ又は2つであることが好ましい。

式(5)中における R_1 としての1価の有機基が有する芳香環は、単環であってもよく、多環であってもよい。

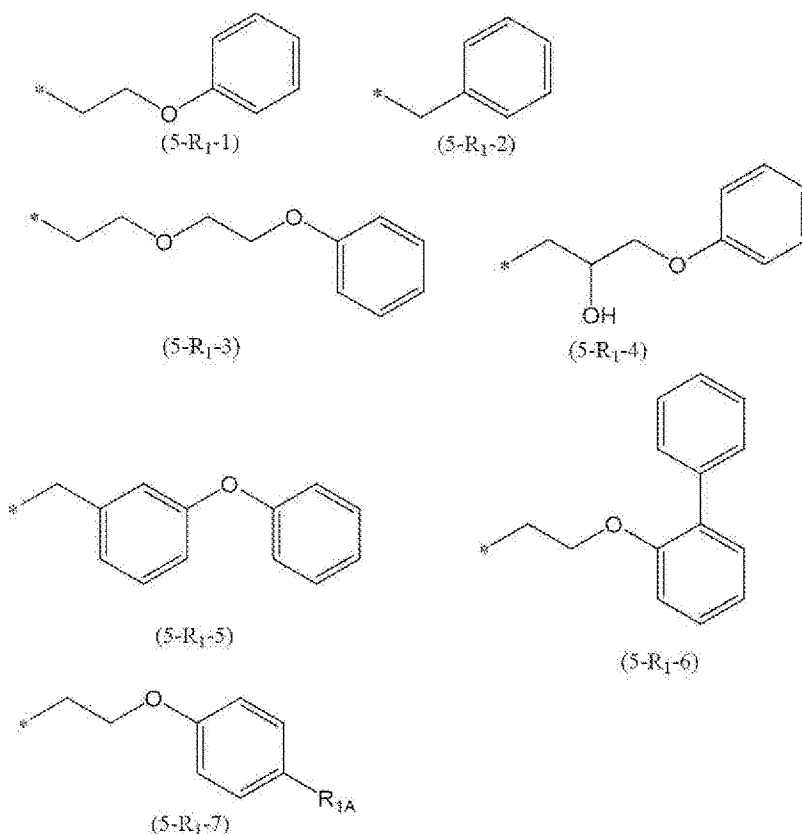
単環の芳香環としては、例えば、フェニル構造（フェニル基、フェニレン基）が挙げられる。単環の芳香環は、置換基を有してもよく、置換基としては、アルキル基、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アリールアルキレン基、アリール基が挙げられる。

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

[0068] R_1 は、以下の一般式(5-R₁-1)～一般式(5-R₁-7)から選択される構造で表される1価の有機基であることが好ましい。

[0069]

[化7]

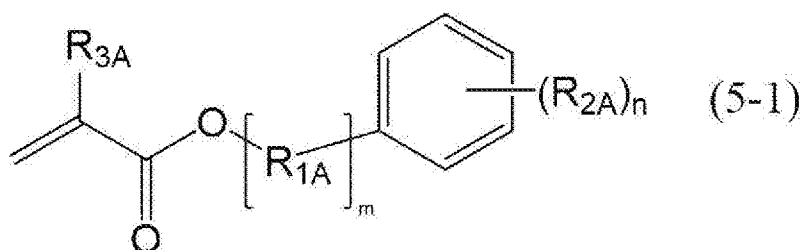


[0070] 一般式 (5-R₁-1) ~ 一般式 (5-R₁-7) 中、*は結合位置を示す。

。

一般式 (5-R₁-7) 中、R_{1A}は、炭素数1~10のアルキル基を示す。

[0071] [化8]



[0072] 式 (5-1) 中、R_{1A}は2価の連結基であり、R_{2A}は置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基であり、R_{3A}は水素原子又はメチル基であり、nは0~5の整数であり、mは0又は1である。

[0073] 式 (5-1) 中、R_{1A}は、アルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリーレンアルキル基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基

又はこれらの2つ以上の組み合わせであってもよい。

R_{1A} の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。

R_{1A} に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アミノ基等に置換されていてもよい。

[0074] 式(5-1)中、 n は0又は1であることが好ましい。 n が1～5の場合、 R_2 は置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましい。

[0075] 光硬化性組成物に含まれるモノ(メタ)アクリルモノマー(A-2)の含有量は、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と化合物(C)との合計含有量に対し、20質量%～85質量%であることが好ましく、30質量%～80質量%であることがより好ましく、40質量%～70質量%であることがさらに好ましい。

[0076] <(メタ)アクリルモノマー(B)>

本開示の光硬化性組成物は、2つ以上の(メタ)アクリロイル基と、シロキサン結合と、を有する(メタ)アクリルモノマー(B)を少なくとも1種含む。(メタ)アクリルモノマー(B)を含むことで、(メタ)アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、鋳型内から有床義歯を取り出しやすくなる(離型性が高まる)傾向にあり、有床義歯製作時の変形性に優れ、寸法精度に優れる傾向にある。

[0077] (メタ)アクリルモノマー(B)は、シロキサン結合($Si-O-Si$)と、2つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有する。(メタ)アクリルモノマー(B)はシロキサン結合($Si-O-Si$)を複数含んでいてもよく、より詳細には、直鎖状のシロキサン結合、直鎖及び分岐を含む梯子状のシロキサン結合、カゴ型のシロキサン結合等を含んでいてもよい。(メタ)アクリルモノマー(B)は、2つ又は3つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を含んでいてもよい。

[0078] シロキサン結合としては、ジメチルシロキサン結合、メチルフェニルシロキサン結合、ジフェニルシロキサン結合等が挙げられ、ジメチルシロキサン

結合が好ましい。

[0079] (メタ) アクリルモノマー (B) は、シロキサン結合 (Si-O-Si) と、3つ以上の(メタ) アクリロイルオキシ基とを含む化合物であってもよく、3つ以上の(メタ) アクリロイルオキシ基を含むシルセスキオキサンであってもよい。

[0080] (メタ) アクリルモノマー (B) の分子量は、400～5000であってもよい。

(メタ) アクリルモノマー (B) の重量平均分子量は、400～4000であってもよい。

[0081] (メタ) アクリルモノマー (B) と後述する化合物 (C) とを組み合わせることで、表面粗度が抑制された立体造形物を作製しやすくなる。その結果、離型のしやすさ、離型時の靱性等の離型性に優れ、表面荒れが少なく、外観に優れる立体造形物が得られやすくなる。

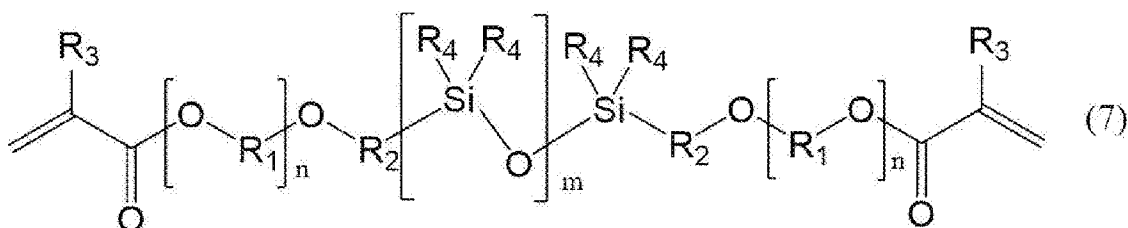
[0082] (メタ) アクリルモノマー (B) の溶解度パラメータ (SP値) は、6.50～9.50 (cal/cm³)^{1/2}であることが好ましく、7.50～9.50 (cal/cm³)^{1/2}であることがより好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (B) の溶解度パラメータ (SP値) が6.50 (cal/cm³)^{1/2}以上であることにより、表面荒れが少なく、外観に優れる立体造形物が得られやすくなる。

(メタ) アクリルモノマー (B) の溶解度パラメータ (SP値) が9.50 (cal/cm³)^{1/2}以下であることにより、離型性に優れる立体造形物が得られやすくなる。

[0083] (メタ) アクリルモノマー (B) は、以下の式 (7) で表される化合物であってもよい。

[0084] [化9]



[0085] 式(7)中、 R_1 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R_2 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R_4 は、それぞれ独立にアルキル基、水素原子又はアリール基であり、 m は0以上の整数であり、 n は0以上の整数である。

[0086] R_1 は、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、 R_2 は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であることがより好ましい。

R_4 は、メチル基又はフェニル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

m は、1～30であってもよく、2～20であってもよい。他の(メタ)アクリルモノマー成分との相溶性の観点から、 m は30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

n は、0又は1以上であってもよい。

[0087] 光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー(B)の含有量は、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と化合物(C)との合計含有量に対し、1質量%～35質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましく、10質量%～25質量%であることがさらに好ましい。

[0088] (メタ)アクリルモノマー成分において、(メタ)アクリルモノマー(A)及び(メタ)アクリルモノマー(B)の合計含有量は、50質量%～100質量%であることが好ましく、70質量%～100質量%であることがより好ましく、90質量%～100質量%であることがさらに好ましい。

[0089] 光硬化性組成物におけるシロキサン結合濃度が、0.100mmol/g～3.000mmol/gであることが好ましく、0.300mmol/g～2.500mmol/gであることがより好ましく、0.400mmol/g～2.000mmol/gであることがさらに好ましい。

シロキサン結合濃度が0.100mmol/g以上であることで離型性が

向上する傾向にあり、 3.000 mmol/g 以下であることで鑄型内から有床義歯等の歯科用補綴物を取り出す際の破断を抑制でき、靱性に優れる傾向にある。

[0090] 本開示の光硬化性組成物は、(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分としては、スチレン、スチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、等が挙げられる。

本開示の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分の含有量は、本開示の光硬化性組成物中の光重合性成分の全量に対し、 $20\text{ 質量\%}$ 以下であってもよく、 $10\text{ 質量\%}$ 以下であってもよく、 $5\text{ 質量\%}$ 以下であってもよく、 $1.0\text{ 質量\%}$ 以下であってもよい。

(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分の含有量の下限は特に限定されず、例えば、 $0\text{ 質量\%}$ 以上であってもよい。

[0091] 光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ(SP値)又は、光硬化性組成物に含まれる光重合性成分の溶解度パラメータ(SP値)は、それぞれ独立に、 $8.00\sim12.00\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であってもよく、 $8.50\sim11.50\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であってもよく、 $9.00\sim11.00\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であってもよい。

なお、(メタ)アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ(SP値)及び光重合性成分の溶解度パラメータ(SP値)は、それぞれ加重平均値を意味する。

[0092] (メタ)アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ(SP値)の標準偏差又は光重合性成分の溶解度パラメータ(SP値)の標準偏差は、それぞれ独立に、 1.3 以下であることが好ましく、 1.1 以下であることがより好ましく、 1.0 未満であることがさらに好ましい。

[0093] <化合物(C)>

本開示の光硬化性組成物は、(メタ)アクリロイル基を有さず、溶解度パラメータ(SP値)が $7.00\sim15.00\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である化

合物（C）を含む。

[0094] 化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）は、 $7.00 \sim 15.00$ (cal/cm^3)^{1/2}であり、立体造形物の表面粗度の抑制及び離型のしやすさの観点から、 $8.00 \sim 13.00$ (cal/cm^3)^{1/2}であることが好ましく、 $8.30 \sim 11.00$ (cal/cm^3)^{1/2}であることがより好ましく、 $8.30 \sim 10.70$ (cal/cm^3)^{1/2}であることがさらに好ましい。

なお、光硬化性組成物に化合物（C）が2種以上含まれる場合、化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）は、2種以上の化合物（C）の溶解度パラメータの加重平均値を意味する。

[0095] 化合物（C）は、特定の波長域（例えば、 $365\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ）の光で励起されてラジカルを発生させる化合物ではないことが好ましく、末端不飽和結合を有さない化合物であることが好ましい。

[0096] 化合物（C）は、溶解度パラメータ（SP値）が $7.00 \sim 15.00$ (cal/cm^3)^{1/2}を満たす化合物であれば特に限定されず、例えば、アルコール化合物、カルボン酸、エステル化合物、ポリエーテル化合物などが挙げられる。

[0097] アルコール化合物としては、高級アルコール、モノアルコールエステル、多価アルコール、多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0098] 高級アルコールとしては、炭素数5以上のアルコール化合物が好ましく、炭素数6以上のアルコール化合物がより好ましく、炭素数6～12のアルコール化合物がさらに好ましい。高級アルコールは、ヒドロキシ基が1つのアルコール化合物であってもよく、ヒドロキシ基が1つの直鎖状のアルコール化合物であってもよい。

高級アルコールとしては、具体的には、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール（ラウリルアルコール）等が挙げられる。

[0099] モノアルコールエステルとしては、ヒドロキシ基を1つ含むモノエステル、ヒドロキシ基を1つ含むジエステル、ヒドロキシ基を1つ含むトリエステルなどが挙げられる。

モノアルコールエステルとしては、具体的には、リンゴ酸ジイソステアリル等のオキシ酸エステル、クエン酸トリエチルなどが挙げられる。

[0100] 多価アルコールとしては、ヒドロキシ基を2つ以上含み、エステル結合を有さない化合物が挙げられる。多価アルコールのヒドロキシ基の数は、2つ以上であればよく、2つ又は3つであってもよい。

多価アルコールとしては、具体的には、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0101] 多価アルコールエステルとしては、ヒドロキシ基を2つ以上含み、エステル結合を有する化合物が挙げられる。多価アルコールエステルのヒドロキシ基の数は、2つ以上であればよく、2つ又は3つであってもよい。

多価アルコールエステルとしては、具体的には、モノステアリン酸グリセロール等のグリセリンモノエステルが挙げられる。

[0102] カルボン酸としては、炭素数5以上、好ましくは炭素数6以上の高級脂肪酸が好ましい。カルボン酸は、炭素数20以下の高級脂肪酸であってもよく、炭素数18以下の高級脂肪酸であってもよい。

カルボン酸としては、具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などが挙げられる。

[0103] エステル化合物としては、炭素数5以上の高級脂肪酸のモノエステル、ジエステル、トリエステル等が挙げられる。エステル化合物は、高級脂肪酸と高級アルコールから合成された脂肪酸エステル（脂肪酸モノエステル、脂肪酸ジエステル、脂肪酸トリエステルなど）であってもよい。

エステル化合物としては、具体的にはラウリル酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、トリオレイン酸グリセリル等が挙げられる。

高級脂肪酸と高級アルコールから合成された脂肪酸エステルはダイマー化

しやすいので、原料段階ではダイマーであってもよく、ダイマージリノール酸ジ（イソステアリル／フィトステリル）などダイマージオールの誘導体であってもよい。

[0104] ポリエーテル化合物としては、エーテル結合を2つ以上含む化合物が挙げられる。

ポリエーテル化合物としては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数2～4が好ましい）が挙げられる。

[0105] 光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ（SP値）の平均値と、光硬化性組成物に含まれる化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）の平均値との差の絶対値は、立体造形物の表面粗度の抑制及び離型のしやすいの観点から、 $4.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $3.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $2.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがさらに好ましい。

前述の差の絶対値の下限は、 $0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であれば特に限定されず、例えば、 $0.10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であってもよい。

本開示において、溶解度パラメータ（SP値）の平均値とは、該当する成分のSP値の加重平均値を意味する。

[0106] 光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ（SP値1）の平均値と、光硬化性組成物に含まれる化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値2）の平均値との差（SP値1－SP値2）は、立体造形物の表面粗度の抑制及び離型のしやすいの観点から、 $-0.50 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であってもよく、 $0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であってもよく、 $0.30 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であってもよい。

SP値1－SP値2の上限は特に限定されず、例えば、 $3.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であってもよく、 $2.00 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であってもよい。

- [0107] 光硬化性組成物に化合物（C）が2種以上含まれる場合、当該化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）の標準偏差は、3.5以下であることが好ましく、2.0以下であることがより好ましく、1.0未満であることがさらに好ましい。
- [0108] 光硬化性組成物に含まれる成分（但し、光重合開始剤を除く）の溶解度パラメータ（SP値）の平均値は、 $8.00 \sim 12.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましく、 $9.00 \sim 11.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることがより好ましく、 $9.00 \sim 10.30 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることがさらに好ましい。
- [0109] 光硬化性組成物に含まれる成分（但し、光重合開始剤を除く）の溶解度パラメータ（SP値）の標準偏差は、1.3以下であることが好ましく、1.1以下であることがより好ましく、1.0未満であることがさらに好ましい。
- [0110] 化合物（C）の凝集エネルギー密度（cal/mol）は、化合物（C）が揮発しにくく、立体造形物の表面粗さが抑制される観点から、10000以上であることが好ましく、11000以上であることがより好ましい。
- 化合物（C）の凝集エネルギー密度（cal/mol）は、（メタ）アクリルモノマー成分との相溶性の観点から、150000以下であることが好ましく、110000以下であることがより好ましい。
- [0111] 光硬化性組成物に含まれる化合物（C）の含有量は、光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分と化合物（C）との合計含有量に対し、1質量%～30質量%であることが好ましく、3質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～15質量%であることがさらに好ましい。
- [0112] [光重合開始剤]
- 本開示の光硬化性組成物は、光重合開始剤を含む。
- 本開示の光硬化性組成物は、光重合開始剤を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0113] 光重合開始剤は、光を照射することでラジカルを発生するものであれば特に限定されず、光造形の際に用いる光の波長でラジカルを発生するものであることが好ましい。

光造形の際に用いる光の波長としては、一般的には365nm～500nmが挙げられるが、実用上好ましくは365nm～430nmであり、より好ましくは365nm～420nmである。

[0114] 光重合開始剤は、(メタ)アクリルモノマー成分に分類されない化合物であることが好ましい。例えば、光重合開始剤は、(メタ)アクリロイル基を有さない化合物であることが好ましい。

光重合開始剤は、溶解度パラメータ(SP値)が7.00～15.00(cal/cm^3)^{1/2}を満たす化合物であってもよく、満たさない化合物であってもよい。本開示において、特定の波長域(例えば、365nm～500nm)の光で励起され、ラジカルを発生させる化合物を光重合開始剤に分類する。特定の波長域(例えば、365nm～500nm)の光で励起され、ラジカルを発生させ、かつ溶解度パラメータ(SP値)が7.00～15.00(cal/cm^3)^{1/2}を満たす化合物は、化合物(C)ではなく、光重合開始剤に分類する。すなわち、本開示において、化合物(C)は、特定の波長域(例えば、365nm～500nm)の光で励起され、ラジカルを発生させる化合物ではない。

[0115] 光重合開始剤としては、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、ベンゾイルギ酸アルキル化合物、アルキルフェノン系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、 α -アシロキシムエステル系化合物、フェニルグリオキシレート系化合物、ベンジル系化合物、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、アントラキノン系化合物等が挙げられる。

[0116] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、2, 4, 6-トリメチ

ルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

[0117] 本開示の光硬化性組成物中における光重合開始剤の合計含有量は、光硬化性組成物の全量に対し、0.1質量%~5質量%であることが好ましく、0.5質量%~4質量%であることがより好ましく、0.5質量%~3質量%であることがさらに好ましい。

[0118] 光重合開始剤がアシルフォスフィンオキシド系化合物を含む場合、アシルフォスフィンオキシド系化合物の含有量は、光重合開始剤の全量に対し、50質量%~100質量%であってもよく、70質量%~100質量%であってもよく、90質量%~100質量%であってもよい。

[0119] (メタ)アクリルモノマー成分、化合物(C)及び光重合開始剤の合計含有量、又は、(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)、化合物(C)及び光重合開始剤の合計含有量は、本開示の光硬化性組成物の全量に対し、それぞれ独立に、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

(メタ)アクリルモノマー成分、化合物(C)及び光重合開始剤の合計含有量、又は、(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)、化合物(C)及び光重合開始剤の合計含有量の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

[0120] <その他の成分>

本開示の光硬化性組成物は、必要に応じて、上述した成分以外のその他の成分を1種類以上含有していてもよい。

[0121] その他の成分としては、例えば、色材、シランカップリング剤等のカップリング剤、ゴム剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤等の添加剤、熱重合開始剤等も挙げられる。

本開示の光硬化性組成物が熱重合開始剤を含む場合には、光硬化と熱硬化

との併用が可能となる。熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル発生剤、アミン化合物などが挙げられる。

[0122] その他の成分としては、無機フィラーも挙げられる。

しかし、硬化物の造形精度をより向上させる観点から、本開示の光硬化性組成物は、無機フィラー（例えば、シリカ、バリウムボロシリケートガラス、等。以下同じ。）を含有しないか、又は、無機フィラーを含む場合には、光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が60質量%以下（より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）であることが好ましい。

[0123] 本開示の光硬化性組成物の調製方法は特に制限されない。

本開示の光硬化性組成物の調製方法としては、例えば、（メタ）アクリルモノマー成分、光重合開始剤及び必要に応じてその他の成分を混合する方法が挙げられる。

各成分を混合する手段は特に限定されず、例えば、超音波による溶解、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機、及び遊星式攪拌機等の手段が含まれる。

本実施形態の光硬化性組成物は、各成分を混合した後、フィルタでろ過して不純物を取り除き、さらに真空脱泡処理を施すことによって調製してもよい。

[0124] <光硬化性組成物の好ましい粘度>

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

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

粘度が5mPa・s～6000mPa・sである場合には、硬化物（特に、光造形物）を製造する際の光硬化性組成物の取り扱い性に優れる。

粘度は、10mPa・s～5000mPa・sであることがより好ましく、20mPa・s～5000mPa・sであることがさらに好ましく、10

0 m P a ・ s ～ 4 5 0 0 m P a ・ s であることがさらに好ましい。

[0125] 〔立体造形物〕

本開示の立体造形物は、本開示の光硬化性組成物の硬化物を含む。

このため、本開示の立体造形物が鋳型である場合、有床義歯等の歯科用補綴物の製造時における変形が抑制可能であり、鋳型を用いて歯科用補綴物を製造する際に、鋳型内から歯科用補綴物を取り出しやすくなる。

本開示の立体造形物は、光造形による硬化物（即ち、光造形物）を含むことが好ましい。

硬化物（例えば光造形物）を製造する方法については、前述したとおりである。

立体造形物の好ましい態様としては、鋳型が挙げられ、より具体的には、歯科用補綴物の製造に用いられる鋳型が挙げられる。

[0126] 〔硬化物の製造方法〕

本開示の硬化物の製造方法は、前述の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む。例えば、前述の本開示の光硬化性組成物を用いて鋳型を作製し、作製された鋳型内に硬化性組成物を注入し、注入された硬化性組成物を重合させることで硬化物を作製すればよい。鋳型内に注入される硬化性組成物としては、熱、光等によって重合する重合性成分を含んでいれば特に限定されない。例えば、鋳型内に人工歯を配列して有床義歯等の歯科用補綴物を作製する場合、従来公知の義歯床作製の硬化性組成物を鋳型内に注入し、注入後の義歯床作製の硬化性組成物を硬化させてもよい。

[0127] 〔有床義歯の製造方法〕

本開示の有床義歯の製造方法は、光硬化性組成物を光造形により硬化させ、歯科用補綴物の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、歯科用補綴物を製造する工程と、を含む。

本開示の歯科用補綴物の製造方法では、鋳型を作製する工程及び歯科用補綴物を製造する工程の2つの工程を経ることで歯科用補綴物を製造する方法であり、従来の鋳型を用いた歯科用補綴物の作製方法よりも簡便な方法で有

床義歯を製造することができる。

[0128] 鋳型を作製する工程は、例えば、歯科用補綴物の使用者の口腔内における 3 次元印象データを取得する工程と、取得された 3 次元印象データから鋳型データを取得する工程と、取得された鋳型データに基づいて、光硬化性組成物を光造形により硬化させる工程と、を含むことが好ましい。

[0129] 歯科用補綴物を製造する工程は、有床義歯を製造する工程であってもよい。有床義歯を製造する工程は、鋳型に人工歯を配列する工程と、人工歯が鋳型内に配列された状態で義歯床作製の硬化性組成物を鋳型に注入する工程と、注入後の硬化性組成物を硬化させる工程と、鋳型から製造された有床義歯を取り出す工程と、を含むことが好ましい。

[0130] 本開示の歯科用補綴物の製造方法では、鋳型の作製に用いられる光硬化性組成物は特に限定されない。例えば、注入後の硬化性組成物を硬化させる工程における鋳型の変形を抑制する観点及び鋳型から製造された歯科用補綴物を取り出す工程における歯科用補綴物、鋳型等の損傷を抑制する観点から、前述の本開示の光硬化性組成物を、鋳型の作製に用いられる光硬化性組成物として用いることが好ましい。

実施例

[0131] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

[0132] 〔実施例 1 ～ 17、比較例 1 ～ 5〕

＜光硬化性組成物の調製＞

表 1 ～ 表 5 に示す各成分を混合し、光硬化性組成物を得た。表 1 では、各成分の詳細を示し、表 2 ～ 表 5 では、各成分の混合比を示す。

[0133] <測定及び評価>

得られた光硬化性組成物を用い、以下の測定及び評価を行った。

結果を表 2 ～ 表 5 に示す。

[0134] (デンチャーに対する離型性)

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 11 mJ

／ cm^2 にて照射して厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、図1に示す立体造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $3\text{ J}/\text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図1に示す試験片A1を作製した。

図1に示すように、試験片A1は、Lが 24 mm であり、L'が 20 mm であり、Wが 2 mm であり、Hが 5 mm であり、H'が 3 mm であり、Dが 14 mm であり、D'が 10 mm の形状である。有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉及び（メタ）アクリレートモノマー液であるP a l a X t r e m e（登録商標、K u l z e r社製）を、粉体 10 g ：液体 6 g の比で混合し、混合後 30 秒後に、製造された試験片A1のL'（ 20 mm ） $\times$ D'（ 10 mm ） $\times$ H'（ 3 mm ）からなる空間に充填し、 55°C 及び圧力 2 bar で 30 分間重合させる。その後、試験片A1を有床義歯製作用重合体から剥がすように取り外す。その後、有床義歯製作用重合体の試験片A1と接していた面を3D形状計測機（キーエンス社製、VR-3200）により観察し、取り外した後の有床義歯製作用重合体に付着している試験片A1の面積値を算出し、L'とD'からなる面（ 200 mm^2 ）に対する付着率を算出した（表2～表5）。付着率が小さい程、離型性に優れる。表面付着が無い場合を「A」、表面付着が 5% 未満の場合を「B」、 5% 以上の場合を「C」として評価した。結果を表2～表5に示す。

[0135]（離型時の靱性）

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 $11\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて照射して厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、図1に示す立体造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $3\text{ J}/\text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図1に示す試験片A1を作製した。靱性評価に用いた試験片A1のサイズは、前述の離型性評価に用いた試験片A1のサイズと同様である。

有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉及び（メタ）アクリレー

トモノマー液である P a l a X t r e m e（登録商標、K u l z e r 社製）を、粉体 10 g : 液体 6 g の比で混合し、混合後 30 秒後に、製造された試験片 A 1 の L'（20 mm）× D'（10 mm）× H'（3 mm）からなる空間に充填し、55℃及び圧力 2 bar で 30 分間重合させる。その後、試験片 A 1 を有床義歯製作用重合体から剥がすように取り外す。取り外した後の試験片 A 1 の外観を観察し、破断が無い場合を「A」、破断が有る場合を「B」として評価した。結果を表 2～表 5 に示す。

[0136]（表面粗度）

得られた光硬化性組成物を、3D プリンタ（K u l z e r 社、C a r a P r i n t 4.0）を用い、可視光の波長 405 nm 及び可視光の照度 8.0 mJ / cm² の条件で、幅 20 mm × 長さ 20 mm × 厚さ 10 mm に造形して造形物（積層幅 50 μm）を得た。なお、積層時は厚さ方向に積層し造形した。

得られた造形物に対し、10 J / cm² の条件で波長 365 nm の紫外線を照射して造形物を本硬化させることにより、光造形物を得た。

得られた光造形物（以下「試験片」という）について、試験片の積層面方向（幅 20 mm と長さ 20 mm からなる面）並びに積層高さ方向における（幅 20 mm と厚さ 10 mm からなる面）の表面粗度（R_z）を 3D 形状計測機（キーエンス社製、V R - 3 2 0 0）を用いて測定した。表面粗度 R_z が小さいほど、表面の平滑性に優れていることを示している。以下の基準に基づいて評価した。結果を表 2～表 5 に示す。

A : R_z < 30 μm

B : 30 μm ≤ R_z < 50 μm

C : 50 μm ≤ R_z < 70 μm

D : 70 μm ≤ R_z

[0137]（成型品の外観評価）

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 11 mJ / cm² にて照射して厚み 50 μm の硬化層 A 1 を形成し、前記硬化層 A 1 を

厚み方向に積層させることにより、図1に示す立体造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量 3 J/cm^2 にて照射する条件の光造形により、図1に示す試験片A1を作製した。図1に示す試験片A1を作製した。外観評価に用いた試験片A1のサイズは、前述の離型性評価に用いた試験片A1のサイズと同様である。

有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉及び（メタ）アクリレートモノマー液であるPalaxtreme（登録商標、Kulzer社製）を、粉体10g：液体6gの比で混合し、混合後30秒後に、製造された試験片A1の L' （20mm） $\times$ D' （10mm） $\times$ H' （3mm）からなる空間に充填し、55℃及び圧力2barで30分間重合させる。その後、試験片A1を有床義歯製作用重合体から剥がすように取り外す。その後、有床義歯製作用重合体の試験片A1と接していた面を目視により観察し、以下の基準に基づいて判定した。結果を表2～表5に示す。

A：表面荒れがなく滑らかであった

B：表面荒れにより外観に凹凸があった

[0138]

[表1]

	成分	名称	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}	凝集エネルギー密度 (cal/mol)	Mw	分子量
組成	モノ (メタ) アクリル モノマー (A-2)	PO-A	10.12	17,150	192.21	192.21
		PO	10.02	18,275	206.24	206.24
		P2H-A	9.99	20,310	236.27	236.27
		M-600A	11.93	25,090	222.24	222.24
		POB-A	10.29	23,600	254.29	254.29
		A-LEN-10	10.19	24,780	268.31	268.31
	ジ (メタ) アクリル モノマー (A-1)	SUA-001	10.92	42,775	442.51	442.51
		AH-600	11.53	60,620	612.68	612.68
		SUA-002	10.81	91,840	951.16	700~1700
		SUA-003	10.11	143,330	1632.21	1000~3000
		SUA-004	8.71	297,595	4702.34	3500~7000
	(メタ) アクリル モノマー (B)	SiA-001	8.48	30,580	432.74	432.74
		SiA-002	8.50	108,160	1656.66	1000~3000
		SiA-003	7.69	96,200	1693.35	1000~3000
	化合物 (C)	ラウリルアルコール	9.81	21,225	186.34	186.34
		ミリスチン酸	9.26	21,885	228.38	228.38
		ラウリル酸エチル	8.63	19,530	228.38	228.38
		ミリスチン酸イソプロピル	8.54	22,655	270.45	270.45
		パルミチン酸イソプロピル	8.54	25,015	298.50	298.50
		モノステアリン酸グリセロール	10.76	41,725	358.56	358.56
		トリオレイン酸グリセリル	8.94	74,015	885.45	885.45
		リンゴ酸ジイソステアリル	9.22	57,620	639.06	639.06
		ポリプロピレングリコール	9.80	39,240	482.66	482.66
		クエン酸トリエチル	11.46	29,645	276.28	276.28
		トリメチロールプロパン	14.20	28,680	134.17	134.17
		1-ヘキサノール	10.68	14,145	102.16	102.16
	その他化合物	オクタデカフルオロオクタタン	5.68	8,160	438.06	438.06
		ソルビトール	23.42	48,360	182.17	182.17
	光重合開始剤	Omnirad819	-	-	348.38	348.38

[0139]

[表2]

	成分	名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成	モノ (メタ) アクリルモノマー(A-2)	PO-A	60			40		
		PO		65				
		P2H-A			60			
		M-600A				20		
		POB-A					65	
		A-LEN-10						60
	ジ (メタ) アクリルモノマー(A-1)	SUA-001	20					
		AH-600		20				
		SUA-002			20		20	
		SUA-003				20		
	(メタ) アクリルモノマー(B)	SUA-004						20
		SIA-001	10	10		10		
		SIA-002			10		10	
	化合物(C)	SIA-003						10
		ラウリルアルコール	10					
		ミリスチン酸		5				
		ラウリル酸エチル			10			
		ミリスチン酸イソプロピル					5	
		パルミチン酸イソプロピル						10
		モノステアリン酸グリセロール				10		
		トリオレイン酸グリセリル						
		リンゴ酸ジイソステアリル						
		ポリプロピレングリコール						
		クエン酸トリエチル						
		トリメチロールプロパン						
	その他化合物	1-ヘキサノール						
		オクタデカフルオロオクタン						
	ソルビトール	ソルビトール						
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1	1
合計			101	101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			0.686	0.686	0.502	0.686	0.502	1.169
全 (メタ) アクリルモノマー内の芳香族濃度(mol/g)			0.0031	0.0038	0.0025	0.0030	0.0051	0.0044
(メタ) アクリルモノマーの平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.12	10.18	10.01	10.34	10.21	9.58
化合物(C)の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			9.81	9.26	8.63	10.76	8.54	8.54
((メタ) アクリルモノマーの平均SP値)-(化合物(C)の平均SP値) (cal/cm ²) ^{1/2}			0.31	0.92	1.38	(0.42)	1.67	1.04
(メタ) アクリルモノマー成分のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.66	0.84	0.63	0.99	0.62	0.90
化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(メタ) アクリルモノマーと化合物(C)の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.09	10.13	9.87	10.38	10.13	9.88
(メタ) アクリルモノマーと化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.64	0.84	0.73	0.95	0.71	0.91
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≧5%			A	A	A	A	A	A
離型時の靱性 A:靱断無し, B:靱断有り			A	A	A	A	A	A
造形物の積層面方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≦Rz<50μm, C:50μm≦Rz<70μm, D:Rz≧70μm			A	A	A	A	A	A
造形物の積層高さ方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≦Rz<50μm, C:50μm≦Rz<70μm, D:Rz≧70μm			A	A	A	A	A	A
成型品の外観評価 A:表面荒れが無く滑らかであった, B:表面荒れにより外観に凹凸があった			A	A	A	A	A	A

[0140]

[表3]

	成分	名称	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成	(メタ) アクリルモノマー(A-2)	PO-A					30	
		PO						
		P2H-A	65			65		
		M-600A						
		POB-A			65			60
		A-LEN-10		60			30	
	(メタ) アクリルモノマー(A-1)	SUA-001						
		AH-600	20				20	10
		SUA-002				20		10
		SUA-003		20				
	(メタ) アクリルモノマー(B)	SIA-001			10			
		SIA-002		10			10	
		SIA-003	10		15	10		10
	化合物(C)	ラウリルアルコール					10	
		ミリスチン酸						
		ラウリル酸エチル						
		ミリスチン酸イソプロピル						
		パルミチン酸イソプロピル						10
		モノステアリン酸グリセロール	5					
		トリオレイン酸グリセリル		10				
		リンゴ酸ジイソステアリル			10			
		ポリプロピレングリコール				5		
		クエン酸トリエチル						
		トリメチロールプロパン						
		1-ヘキサノール						
	その他化合物	オクタデカフルオロオクタノール						
		ソルビトール						
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1	1
合計			101	101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			1.169	0.502	1.754	1.169	0.686	0.502
全(メタ) アクリルモノマー内の芳香族濃度(mol/g)			0.0034	0.0044	0.0051	0.0027	0.0044	0.0050
(メタ) アクリルモノマーの平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.07	9.98	9.68	9.92	10.27	10.29
化合物(C)の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.76	8.94	9.22	9.80	9.81	8.54
[(メタ) アクリルモノマーの平均SP値]-(化合物(C)の平均SP値)(cal/cm ²) ^{1/2}			(0.69)	1.04	0.46	0.12	0.46	1.75
(メタ) アクリルモノマー成分のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			1.02	0.53	1.62	0.83	0.85	0.75
化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(メタ) アクリルモノマーと化合物(C)の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.11	9.88	9.64	9.91	10.23	10.11
(メタ) アクリルモノマーと化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			1.01	0.59	0.97	0.81	0.82	0.88
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≧5%			B	A	A	A	A	A
離型時の靱性 A:靱断無し, B:靱断有り			A	A	A	A	A	A
造形物の積層面方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≦Rz<50μm, C:50μm≦Rz<70μm, D:Rz≧70μm			B	A	A	A	A	A
造形物の積層高さ方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≦Rz<50μm, C:50μm≦Rz<70μm, D:Rz≧70μm			B	A	A	A	A	A
成型品の外観評価 A:表面荒れが無く滑らかであった, B:表面荒れにより外観に凹凸があった			A	A	A	A	A	A

[0141]

[表4]

	成分	名称	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
組成	モノ（メタ）アクリルモノマー(A-2)	PO-A			60	70	60
		PO					
		P2H-A		40			
		M-600A					
		POB-A					
		A-LEN-10	60				
	ジ（メタ）アクリルモノマー(A-1)	SUA-001					
		AH-600				20	
		SUA-002		40	20		
		SUA-003	10				25
		SUA-004					
	(メタ)アクリルモノマー(B)	SiA-001	10			5	
		SiA-002		10			10
		SiA-003	10		10		
	化合物(C)	ラウリルアルコール	5				
		ミリスチン酸					
		ラウリル酸エチル	5				
		ミリスチン酸イソプロピル		10			
		パルミチン酸イソプロピル					
		モノステアリン酸グリセロール					
		トリオレイン酸グリセリル					
		リンゴ酸ジイソステアリル					
		ポリプロピレングリコール					
		クエン酸トリエチル			10		
		トリメチロールプロパン				5	
		1-ヘキサノール					5
	その他化合物	オクタデカフルオロオクタン					
		ソルビトール					
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1
合計			101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			1.856	0.502	1.169	0.343	0.502
全（メタ）アクリルモノマー内の芳香環濃度(mol/g)			0.0044	0.0017	0.0031	0.0043	0.0031
(メタ)アクリルモノマーの平均SP値(cal/cm ³) ^{1/2}			9.71	10.19	10.00	10.33	9.95
化合物(C)の平均SP値(cal/cm ³) ^{1/2}			9.22	8.54	11.46	14.20	10.68
[(メタ)アクリルモノマーの平均SP値]-(化合物(C)の平均SP値) [(cal/cm ³) ^{1/2}			0.49	1.65	(1.46)	(3.87)	(0.73)
(メタ)アクリルモノマー成分のSP値の標準偏差(cal/cm ³) ^{1/2}			0.89	0.71	0.87	0.72	0.50
化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ³) ^{1/2}			0.59	0.00	0.00	0.00	0.00
(メタ)アクリルモノマーと化合物(C)の平均SP値(cal/cm ³) ^{1/2}			9.66	10.02	10.15	10.52	9.98
(メタ)アクリルモノマーと化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ³) ^{1/2}			0.88	0.84	0.93	1.10	0.51
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≥5%			A	A	B	B	A
離型時の靱性 A:破断無し, B:破断有り			A	A	A	A	A
造形物の横断面方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≤Rz<50μm, C:50μm≤Rz<70μm, D:Rz≥70μm			A	A	B	B	A
造形物の積層高さ方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≤Rz<50μm, C:50μm≤Rz<70μm, D:Rz≥70μm			A	A	B	B	A
成型品の外観評価 A:表面荒れが無く滑らかであった, B:表面荒れにより外観に凹凸があった			A	A	A	A	A

[0142]

[表5]

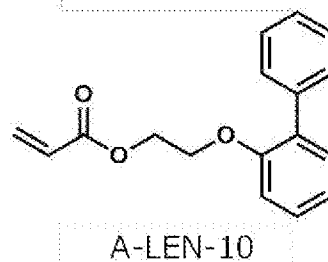
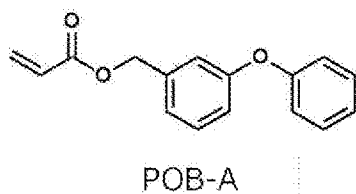
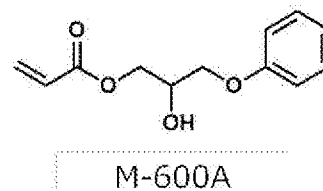
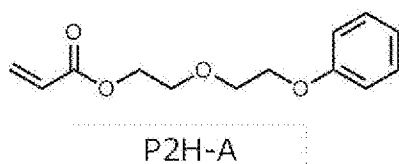
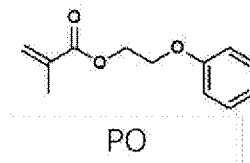
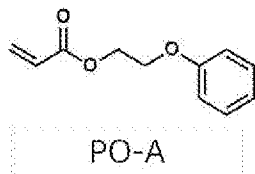
	成分	名称	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	モノ(メタ)アクリルモノマー(A-2)	PG-A	80	75	70	60	60
		PO					
		P2H-A					
		M-600A					
		POB-A					
		A-LEN-10					
	ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)	SUA-001	20	20	20	20	20
		AH-500					
		SUA-002					
		SUA-003					
	(メタ)アクリルモノマー(B)	SiA-001			10	10	10
		SiA-002					
		SiA-003					
	化合物(C)	ラウリルアルコール		5			
		ミリスチン酸					
		ラウリル酸エチル					
		ミリスチン酸イソプロピル					
		パルミチン酸イソプロピル					
		モノステアリン酸グリセロール					
		トリオレイン酸グリセリル					
		リンゴ酸ジイソステアリル					
		ポリプロピレングリコール					
		クエン酸トリエチル					
		トリメチロールプロパン					
		1-ヘキサノール					
	その他化合物	オクタデカフルオロオクタノール				10	
		ソルビトール					10
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1
合計			101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			0.000	0.000	0.686	0.686	0.686
全(メタ)アクリルモノマー内の芳香族濃度(mol/g)			0.0041	0.0039	0.0036	0.0031	0.0031
(メタ)アクリルモノマーの平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.28	10.29	10.12	10.12	10.12
化合物(C)等の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			-	9.81	-	5.68	23.42
(メタ)アクリルモノマーの平均SP値-(化合物(C)等の平均SP値) (cal/cm ²) ^{1/2}			-	0.48	-	4.44	(13.30)
(メタ)アクリルモノマー成分のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.32	0.33	0.63	0.66	0.66
化合物(C)のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			-	0.00	-	0.00	0.00
(メタ)アクリルモノマーと化合物(C)等の平均SP値(cal/cm ²) ^{1/2}			10.28	10.26	10.12	9.67	11.45
(メタ)アクリルモノマーと化合物(C)等のSP値の標準偏差(cal/cm ²) ^{1/2}			0.32	0.33	0.63	1.47	4.04
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≥5%			C	C	-	-	-
離型時の靱性 A:破断無し, B:破断有り			B	B	-	-	-
造形物の積層面方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≤Rz<50μm, C:50μm≤Rz<70μm, D:Rz≥70μm			C	C	D	D	D
造形物の積層高さ方向の表面粗度(Rz) A:Rz<30μm, B:30μm≤Rz<50μm, C:50μm≤Rz<70μm, D:Rz≥70μm			C	C	D	D	D
成型品の外観評価 A:表面荒れが無く滑らかであった, B:表面荒れにより外観に凹凸があった			B	B	B	B	B

[0143] 表2～表5中、各実施例及び各比較例における「組成」欄の数字は、質量部を意味し、空欄は、該当する成分を含有しないことを意味する。表5中の化合物(C)等は、化合物(C)又はその他の化合物を意味する。

[0144] <モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）>

表1～表5中、モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）に分類される化合物について、各々の構造は以下のとおりである。

[0145] [化10]



[0146] PO-A：フェノキシエチルアクリレート（共栄社化学株式会社）

PO：フェノキシエチルメタクリレート（共栄社化学株式会社）

P2H-A：フェノキシジエチレングリコールアクリレート（共栄社化学株式会社）

M-600A：2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルアクリレート（共栄社化学株式会社）

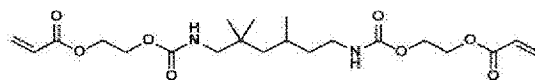
POB-A：m-フェノキシベンジルアクリレート（共栄社化学株式会社）

A-LEN-10：エトキシ化-ο-フェニルフェノールアクリレート（新中村化学工業株式会社）

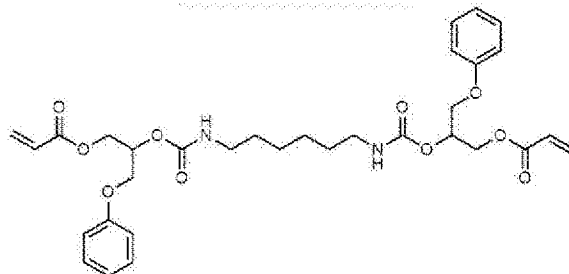
[0147] <ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）>

表1～表5中、ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）に分類される化合物について、各々の構造は以下のとおりである。

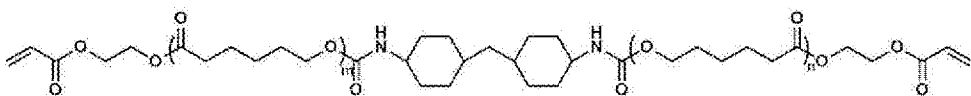
[0148] [化11]



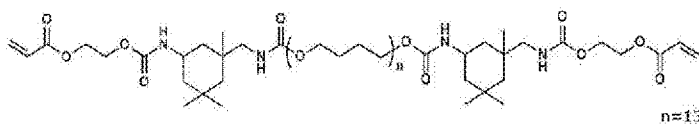
SUA-1



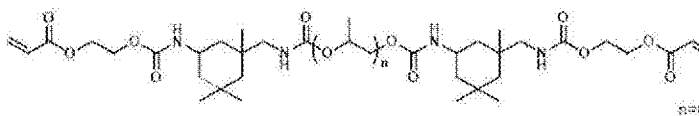
AH-600



SA-002



SUA-003



SUA-004

[0149] SUA-001: 下記製造例1Aに記載の方法により製造した化合物

AH-600: 2官能ウレタンアクリレート (共栄社化学株式会社)

SUA-002: 下記製造例2Aに記載の方法により製造した化合物

SUA-003: 下記製造例3Aに記載の方法により製造した化合物

SUA-004: 下記製造例4Aに記載の方法により製造した化合物

[0150] [製造例1A: SUA-1の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、HEA (2-ヒドロキシエチルアクリレート) 372g (3.20モル)、DBTDL (ジラウリン酸ジブチル錫) 0.71g (HEAとTM

HDI の合計質量に対して 0.1 質量%)、及び MEHQ (4-メトキシフェノール) 0.35 g (HEA と TMHDI の合計質量に対して 0.05 質量%) を添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃ に昇温した。続いて、TMHDI (トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート) 337 g (1.60 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃ 以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を 80℃ に保って、10 時間反応を行った。この際、HPLC 分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、2 官能ウレタンアクリレート (SUA-1) 680 g を得た。25℃ における粘度は 7100 mPa・s であった。

[0151] [製造例 2A : SUA-2 の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた 1 リットル 4 ツ口フラスコ内に、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチルアクリレート (商品名「プラクセル FA2D」、株式会社ダイセル製、カプロラクトン平均付加モル数 2) 344 g (1.00 モル)、ジシクロヘキシルメタン 4,4'-ジイソシアナート 131 g (0.50 モル)、DBTDL (ジラウリン酸ジブチル錫) 0.84 g、及び MEHQ (4-メトキシフェノール) 0.42 g を添加し、80℃ で 12 時間反応を行った。この際、HPLC 分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、2 官能ウレタンアクリレート (SUA-2) 451 g を得た。25℃ における粘度は 12000 mPa・s であった。

[0152] [製造例 3A : SUA-3 の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた 1 リットル 4 ツ口フラスコ内に、IPDI (イソホロンジイソシアネート) 222 g (1.00 モル)、DBTDL (ジラウリン酸ジブチル錫) 0.84 g (IPDI、PTMG 1000 及び HEA の合計質量に対して 0.1 質量%)、及び MEHQ (4-メトキシフェノール) 0.42 g (IPDI と PEG-1000 及び HEA の合計質量に対して 0.05 質量%) を添加し、均一となるまで攪拌し

た後、60℃に昇温した。続いて、PTMG1000（分子量1000、三菱ケミカル（株）製）500g（0.50モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。

続いて、フラスコの内温を60℃に保持し、別の滴下漏斗に添加したHEA（2-ヒドロキシエチルアクリレート）116g（1.00モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。

この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、多官能ウレタンアクリレート（SUA-3）840gを得た。25℃における粘度は63000mPa・sであった。

[0153] [製造例4A：SUA-4の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、IPDI（イソホロンジイソシアネート）222g（1.00モル）、DBTDL（ジラウリン酸ジブチル錫）2.34g（IPDI、ポリプロピレングリコール4000及びHEAの合計質量に対して0.1質量%）、及びMEHQ（4-メトキシフェノール）1.17g（IPDI、ポリプロピレングリコール4000及びHEAの合計質量に対して0.05質量%）を添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、ポリプロピレングリコール4000（分子量4000、富士フィルム和光純薬（株）製）2000g（0.50モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。

続いて、フラスコの内温を60℃に保持し、別の滴下漏斗に添加したHEA（2-ヒドロキシエチルアクリレート）116g（1.00モル）を1時

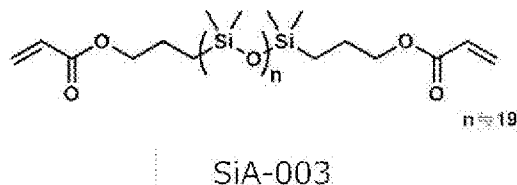
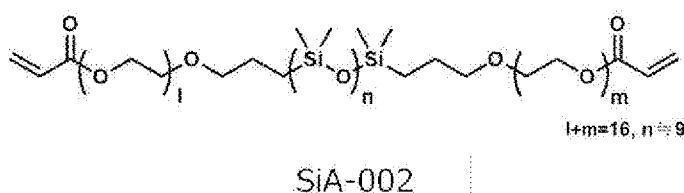
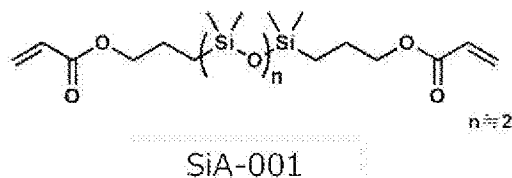
間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。

この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、多官能ウレタンアクリレート（SUA-4）2410gを得た。25℃における粘度は43000 mPa・sであった。

[0154] <（メタ）アクリルモノマー（B）>

表1～表5中、（メタ）アクリルモノマー（B）に分類される化合物について、各々の構造は以下のとおりである。

[0155] [化12]



[0156] SiA-001：下記製造例1Bに記載の方法により製造した化合物

SiA-002：下記製造例2Bに記載の方法により製造した化合物

SiA-003：下記製造例3Bに記載の方法により製造した化合物

[0157] [製造例1B：SiA-001の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、3，3'－（1，1，3，3，5，5－Hexamethyl－1

, 5-trisiloxanediy l) bis [1-propanol]
324 g (1.00モル)、BHT 0.30 g、及び酢酸エチル500 gを添加し、均一となるまで攪拌した後、70℃に昇温した。続いて、アクリロイルクロリド181 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、70℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を70℃に保って、5時間反応を行った。その後、反応溶液を10%NaOH水溶液で中和した後、5%硫酸アンモニウム水溶液150 gで洗浄した。酢酸エチルを減圧蒸留して、多官能（メタ）アクリルモノマー（SiA-001）440 gを得た。25℃における粘度は110 mPa・sであった。

[0158] [製造例2B：SiA-002の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、1,3-Bis(3-chloropropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane 287 g (1.00モル)、BHT 0.30 g及びトルエン500 gを添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、オクタメチルシクロテトラシロキサン593 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を60℃に保って、6時間反応を行った。その後、オクタエチレングリコール740 g (2.00モル)を反応容器に加え、さらに1時間反応を行った。続いて、アクリロイルクロリド181 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、60℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を60℃に保って、5時間反応を行った。その後、反応溶液を10%NaOH水溶液で中和した後、5%硫酸アンモニウム水溶液150 gで洗浄した。トルエンを減圧蒸留して、多官能（メタ）アクリルモノマー（SiA-002）440 gを得た。25℃における粘度は310 mPa・sであった。

[0159] [製造例3B：SiA-003の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラス

コ内に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン 667 g (3.00 モル)、トルエン 100 mL、テトラヒドロフラン 200 mL、及びヘキサン 100 mL を添加し、均一となるまで攪拌した。その後、氷冷下でブチルリチウム (約 15% ヘキサン溶液) 2 mL を 1 時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を室温に保って、2 時間反応を行った。続いて、別の滴下漏斗に添加したアクリル酸 3- (クロロジメチルシリル) プロピル 207 g (1.00 モル) を 1 時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を 30℃ に保って、24 時間反応を行った。この際、HPLC 分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。その後、反応溶液を 10% NaOH 水溶液で中和した後、5% 硫酸アンモニウム水溶液 150 g で洗浄した。溶媒を減圧蒸留して、多官能 (メタ) アクリルモノマー (S i A-003) 812 g を得た。25℃ における粘度は 280 mPa・s であった。

[0160] <化合物 (C)>

表 1～表 5 中、化合物 (C) に分類される化合物について、各々の構造は以下のとおりである。

[0161]

[化13]



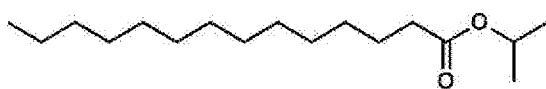
(C - 1)



(C - 2)



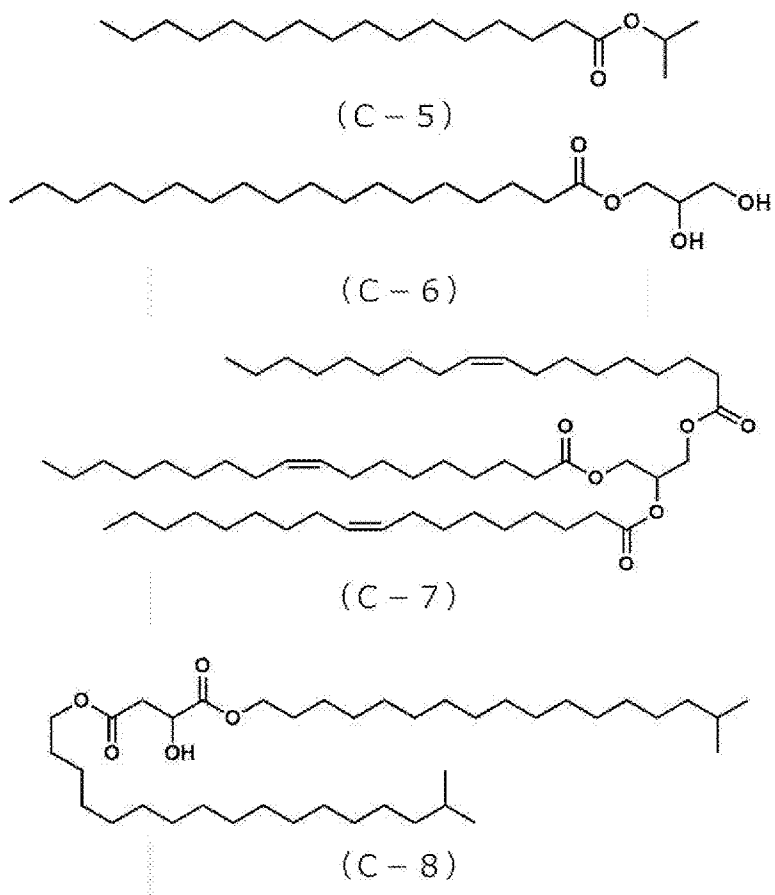
(C - 3)



(C - 4)

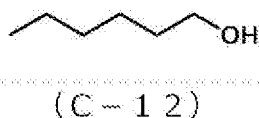
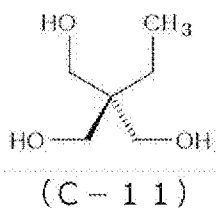
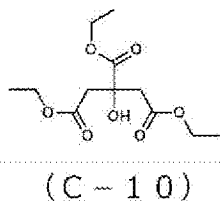
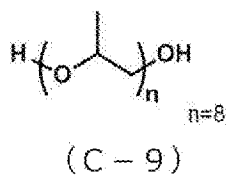
[0162]

[化14]



[0163]

[化15]



- [0164] (C-1) : ラウリルアルコール (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-2) : ミリスチン酸 (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-3) : ラウリル酸エチル (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-4) : ミリスチン酸イソプロピル (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-5) : パルミチン酸イソプロピル (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-6) : モノステアリン酸グリセロール (富士フィルム和光純薬株式会社)
- (C-7) : トリオlein酸グリセリル (Sigma-Aldrich社)
- (C-8) : リンゴ酸ジイソステアリル (高級アルコール工業株式会社)
- (C-9) : ポリプロピレングリコール (Sigma-Aldrich社)

(C-10) : クエン酸トリエチル (富士フィルム和光純薬株式会社)

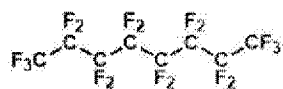
(C-11) : トリメチロールプロパン (東京化成工業株式会社)

(C-12) : 1-ヘキサノール (富士フィルム和光純薬株式会社)

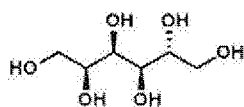
[0165] <その他の化合物>

表1～表5中、その他の化合物に分類される化合物について、各々の構造は以下のとおりである。

[化16]



(1)



(2)

[0166] (1) : オクタフルオロデカン (Sigma-Aldrich社)

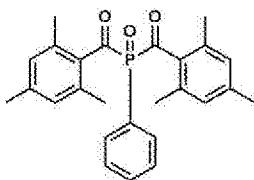
(2) : ソルビトール (東京化成工業株式会社)

[0167] <光重合開始剤>

表1～表5中、光重合開始剤に分類される化合物は、具体的には下記化合物である。

アシルフォスフィンオキサイド系化合物 (Omnirad 819 : IGM Resins B. V. 社製「Omnirad 819」)

[0168] [化17]



Omnirad819

[0169] 表2～5に示すように、実施例1～17の光硬化性組成物を用いることで、表面粗度が抑制された立体造形物の作製が可能であった。

一方、比較例 1 ～ 5 の光硬化性組成物を用いて得られた立体造形物では、実施例 1 ～ 20 と比較して表面粗度が劣っていた。

さらに、実施例 1 ～ 17 において、離型性、靱性及び外観の評価も良好であった。

[0170] 2023 年 7 月 5 日に出願された日本国特許出願 2023-111074 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

請求の範囲

- [請求項1] 1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有し、シロキサン結合を有さない（メタ）アクリルモノマー（A）と、
2つ以上の（メタ）アクリロイル基と、シロキサン結合と、を有する（メタ）アクリルモノマー（B）と、
（メタ）アクリロイル基を有さず、溶解度パラメータ（SP値）が $7.00 \sim 15.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である化合物（C）と、
、
光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物。
- [請求項2] 光硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリルモノマー成分の溶解度パラメータ（SP値）の平均値と、光硬化性組成物に含まれる前記化合物（C）の溶解度パラメータ（SP値）の平均値との差の絶対値が、 $4.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、請求項1に記載の光硬化性組成物。
- [請求項3] 前記化合物（C）の凝集エネルギー密度（ cal/mol ）が10000以上である、請求項1に記載の光硬化性組成物。
- [請求項4] 前記（メタ）アクリルモノマー（A）が、
環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）と、
1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有し、シロキサン結合を有さないモノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）と、
を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。
- [請求項5] 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（A-1）の分子量が、400～8000である、請求項4に記載の光硬化性組成物。
- [請求項6] 前記モノ（メタ）アクリルモノマー（A-2）の分子量が、160～400である、請求項4に記載の光硬化性組成物。
- [請求項7] 前記（メタ）アクリルモノマー（B）の分子量が、400～500

0である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項8] 光硬化性組成物に含まれる前記ジ(メタ)アクリルモノマー(A-1)の含有量が、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と前記化合物(C)との合計含有量に対し、3質量%~50質量%である、請求項4に記載の光硬化性組成物。

[請求項9] 光硬化性組成物に含まれる前記モノ(メタ)アクリルモノマー(A-2)の含有量が、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と前記化合物(C)との合計含有量に対し、20質量%~85質量%である、請求項4に記載の光硬化性組成物。

[請求項10] 光硬化性組成物に含まれる前記(メタ)アクリルモノマー(B)の含有量が、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と前記化合物(C)との合計含有量に対し、1質量%~35質量%である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項11] 光硬化性組成物に含まれる前記化合物(C)の含有量が、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分と前記化合物(C)との合計含有量に対し、1質量%~30質量%である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項12] 光硬化性組成物におけるシロキサン結合濃度が、0.100mmol/g~3.000mmol/gである、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項13] 光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー成分における芳香環濃度が0.0015mol/g~0.0070mol/gである、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項14] 光造形用の光硬化性組成物である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項15] 光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物である、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項16] 請求項1~請求項15のいずれか1項に記載の光硬化性組成物の硬

化物を含む、立体造形物。

[請求項17] 請求項 1 6 に記載の立体造形物を含む、鋳型。

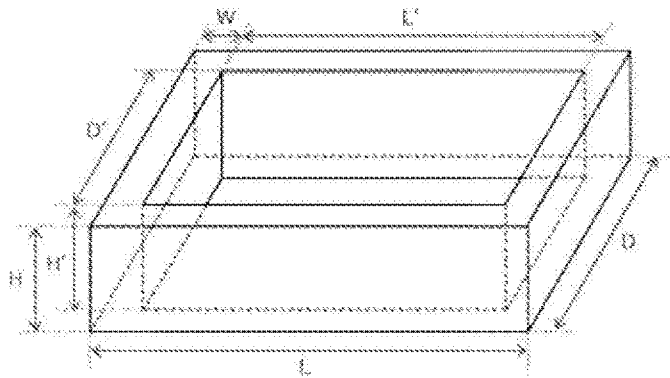
[請求項18] 歯科用補綴物の製造に用いられる、請求項 1 7 に記載の鋳型。

[請求項19] 請求項 1 7 に記載の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む、硬化物の製造方法。

[請求項20] 請求項 1 ～請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物を光造形により硬化させ、歯科用補綴物の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、

前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、歯科用補綴物を製造する工程と、を含む、歯科用補綴物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/10(2006.01)i; **A61K 6/887**(2020.01)i; **A61K 6/896**(2020.01)i; **B33Y 70/00**(2020.01)i; **B33Y 80/00**(2015.01)i;
C08F 2/44(2006.01)i; **C08F 290/06**(2006.01)i
FI: C08F220/10; B33Y70/00; B33Y80/00; C08F2/44 Z; C08F290/06; A61K6/887; A61K6/896

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)

C08F220/10; A61K6/887; A61K6/896; B33Y70/00; B33Y80/00; C08F2/44; C08F290/06

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/044117 A1 (MENICON CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims, paragraphs [0121], [0124]-[0125]	1, 3, 11, 14, 16-17, 19
A	WO 2013/014733 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 31 January 2013 (2013-01-31) entire text	1-20
A	JP 2016-505525 A (DENTSPLY INTERNATIONAL INC.) 25 February 2016 (2016-02-25) entire text	1-20



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

07 August 2024

Date of mailing of the international search report

20 August 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/JP2024/024289

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/044117	A1	03 March 2022	US	2024/0026145	A1	
				claims, paragraphs [0213]-[0258]			
				EP	4206797	A1	
WO	2013/014733	A1	31 January 2013	CN	115997158	A	
				US	2014/0154451	A1	
				entire text			
JP	2016-505525	A	25 February 2016	EP	2738188	A1	
				CN	103703036	A	
				US	2014/0131908	A1	
				entire text			
				EP	2919705	A1	
				CN	104853693	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 220/10(2006.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/896(2020.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08F220/10; B33Y70/00; B33Y80/00; C08F2/44 Z; C08F290/06; A61K6/887; A61K6/896

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））

C08F220/10; A61K6/887; A61K6/896; B33Y70/00; B33Y80/00; C08F2/44; C08F290/06

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）

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 2022/044117 A1（株式会社メニコン）03.03.2022（2022-03-03） 特許請求の範囲, [0121], [0124]-[0125]	1, 3, 11, 14, 16-17, 19
A	WO 2013/014733 A1（三井化学株式会社）31.01.2013（2013-01-31） 全文	1-20
A	JP 2016-505525 A（デンツブライ インターナショナル インコーポレーテッド） 25.02.2016（2016-02-25） 全文	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

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

国際調査を完了した日
07.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）

▲高▼村 憲司 4J 8376

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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/JP2024/024289

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/044117	A1	03.03.2022	US	2024/0026145	A1	
				Claims, [0213]-[0258]			
				EP	4206797	A1	
				CN	115997158	A	

WO	2013/014733	A1	31.01.2013	US	2014/0154451	A1	
				全文			
				EP	2738188	A1	
				CN	103703036	A	

JP	2016-505525	A	25.02.2016	US	2014/0131908	A1	
				全文			
				EP	2919705	A1	
				CN	104853693	A	
