(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月5日(05.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/248099 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
A61C 13/15 (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
B29C 64/135 (2017.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
B29C 64/314 (2017.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/019910

(22) 国際出願日： 2024年5月30日(30.05.2024)

(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 2023-089590 2023年5月31日(31.05.2023) 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 Okayama (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 Niigata (JP). 石▲橋▼ 美咲(**ISHIBASHI Misaki**); 〒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 Niigata (JP). 中倉 野乃花(**NAKAKURA Nonoka**); 〒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 Niigata (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 Osaka (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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(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 from which a shaped article having excellent strength, toughness, water resistance, and impact resistance is obtained. The present invention pertains to a stereolithographic resin composition containing: a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A) having a molecular weight of less than 1,000; a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (B) having a molecular weight of at least 1,000; a monofunctional (meth)acrylic polymerizable compound (C) that does not contain a hydroxyl group and contains a cyclic ether structure; and a photopolymerization initiator (D).

(57) 要約：本発明は、造形物の強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れる光造形用樹脂組成物を提供する。本発明は、分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）を含有する光造形用樹脂組成物に関する。

WO 2024/248099 A1

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、造形物の強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れた立体造形物を得ることができる。特に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好適で、とりわけ、軟質歯科用咬合スプリントに最適である。

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という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、前記義歯床材料及びＯＡには、強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性が共通して要求されている。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。さらに、着脱時や清掃時に意図せず落としてしまうことがあり得るが、耐衝撃性が低いと容易に破損してしまうといった問題がある。

[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、一方、靭性、すなわち柔軟性も付与しようとした場合、分子構造がフレキシブルになるため水分が侵入しやすくなってしまい、強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性をいずれも満足させることは困難であった。

[0010] このような背景の中、強度、靭性及び耐衝撃性に優れ、光学的立体造形物が得られる技術として、例えば、特許文献１には、ポリエステル骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマー及びポリエーテル骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーとジオキサン骨格を有する特定のジ（メタ）アクリル酸エステル化合物とを必須成分とする光造形用樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第２０２０／１３６９１９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に記載された光造形用樹脂組成物の硬化物は、強度、靭性、耐衝撃性及び疲労特性にある程度は優れるものの、耐水性には何ら記載がなく、本発明者が検討したところ、耐水性には改良の余地があることが分かった。

[0013] そこで、本発明は、強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れる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

[0014] 本発明は、以下の発明を包含する。

［１］分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリ

ル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）を含有する光造形用樹脂組成物；

［２］前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）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、［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、ウレタン結合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）－Ｉを含有する、［１］及び又は［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（Ｂ）が、ウレタン結合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（Ｂ）－Ｉ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］前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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、［４］に記載の光造形用樹脂組成物；

［６］前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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、［５］に記載の光造形用樹脂組成物；

［７］前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の環状エーテル構造がジオキサンである、［１］～［６］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［８］前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が、モノ（メタ）アクリレートである、［１］～［７］のいずれかに記載の光造形用樹脂組成物；

［９］前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、２－（（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、及び環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも１種である、［１］～［７］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

[0015] 本発明の光造形用樹脂組成物は、造形物の強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れる。そのため、本発明の光造形用樹脂組成物は、歯科用咬合スプリント及び義歯床材に好適であり、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

[0016] 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%、質量部を例に挙げて説明したにすぎず、分子量等についても同様である。

[0017] 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（Ｄ）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「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、２以上の繰り返し単位を備える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。

[0018] 本発明の光造形用樹脂組成物は、分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）を含有する。

[0019] ［分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）］

分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）」とも称する。）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造形性を付与し、造形物に強度及び靭性を付与するために用いられる。

[0020] 分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）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）ア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。

[0021] また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）としては、ウレタン結合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）－Ｉ（以下、単に「多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ」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（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）が挙げられるが、造形物の靭性が優れる観点から、多官能性ウレタン化（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く、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ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。

[0022] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ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（Ｂ）－Ｉの製造におい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。

[0023] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの例としては、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、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）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；フェニルグリシジルエーテル（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、ペンタエリスリトールトリ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートイソホロ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。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、フェニルグリシジルエーテル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）ジメタクリレートがより好ましい。

[0024] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）中の多官能性ウレタン化（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、造形物の強度及び靭性により優れる点から、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％以上であることが最も好ましい。また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）中、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉの含有量が１００質量％であってもよい。

[0025] 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、造形物の靭性及び耐衝撃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。

[0026] 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が、造形物の靭性及び耐衝撃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。

[0027] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－ＩＩ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ジエトキシフェニル）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、２，２－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（例えば、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。

[0028] 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、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－オキサヘプタン等が挙げられる。

[0029] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の分子量は、１０００未満であることが必要であり、強度及び耐衝撃性の観点から、２５０以上９００以下が好ましく、３００以上８００以下がより好ましい。

[0030] 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、１０～８０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、耐水性及び耐衝撃性により優れる点から、２０～７０質量％であることがより好ましく、３０～６０質量％であることがさらに好ましく、４０～５０質量％であることが最も好ましい。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

。

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、耐水性及び耐衝撃性により優れる点から、１０～８０質量％であることが好ましく、２０～７０質量％であることがより好ましく、３０～６０質量％であることがさらに好ましく、４０～５０質量％であることが最も好ましい。

[0031] ［分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）］

分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）」とも称する。）は、本発明の光造形用樹脂組成物において、造形物に靭性及び耐衝撃性を付与するために用いられる。

[0032] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）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、靭性及び耐衝撃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（Ｂ）としては、ウレタン結合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（Ｂ）－Ｉ（以下、単に「多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉ」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（Ｂ）－ＩＩが挙げられるが、造形物の靭性及び耐衝撃性が優れる観点から多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉを含有することが好ましい。

[0033] 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（Ｂ）－Ｉ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。

[0034] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉ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。

[0035] 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。

[0036] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉは、強度、耐衝撃性、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、共役ジエン単量体の単独重合体又は共重合体が挙げられる。前記共役ジエン単量体としては、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、耐水性、及び耐衝撃性に優れる点で、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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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（Ｂ）－Ｉ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。

[0042] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉの分子量は、１０００以上であることが必要であり、強度及び耐衝撃性の観点から、１５００～５０００が好ましく、２０００～３０００がより好ましい。

[0043] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－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。

[0044] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）中の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉの含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）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、耐水性、靭性及び耐衝撃性により優れる点から、２

０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％以上であることが最も好ましい。また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）中、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉの含有量が１００質量％であってもよい。

[0045] また、ある実施形態においては、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－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、耐水性、靭性及び耐衝撃性により優れる点から、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％であることが最も好ましい。

[0046] 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（Ｂ）－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。

[0047] 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（Ｂ）－ＩＩの例としては、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：２５以上）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0048] 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（Ｂ）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、耐水性及び耐衝撃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％であることが最も好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）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（Ｂ）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、耐水性及び耐衝撃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％であることが最も好ましい。

[0049] ［水酸基を含有せず、環状エーテル構造を有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）］

水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）（以下、単に「単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）」とも称する。）は、本発明の光造形用樹脂組成物において、粘度を低減し、造形物に強度、耐衝撃性、靭性及び耐水性を付与するために用いられる。

[0050] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）は、１個の重合性基と、スペーサー基と、エーテル基を１個以上有する環構造とから構成される。言い換えると、１個の重合性基が、スペーサー基を介して、エーテル基を１個以上有する環構造と結合している。そのため、１個の重合性基が、スペーサー基を介さず、直接エーテル基を１個以上有する環構造と結合した構造を有する化合物（例えば、Ｎ－アクリロイルモルホリン等）は、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）には含まれない。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の重合性基としては、（メタ）アクリルオキシ基が好ましい。

スペーサー基としては、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基が挙げられる。

スペーサー基の炭素数としては、１～８が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましく、１～３が特に好ましい。

[0051] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）は、水酸基を含有する場

合、ホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）が高くなる傾向にあり、耐水性に劣るため、水酸基を含有しない。

また、他の成分との関係で、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有しない（メタ）アクリル系重合性化合物が二官能以上である場合、十分な靭性、耐水性、及び耐衝撃性が得られない。

[0052] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が有する環状エーテル構造としては、エーテル基（－Ｏ－）を１個以上有する環構造であれば特に限定されないが、不飽和結合を有しない環構造が好ましく、酸素原子と窒素原子を含むヘテロ環構造であってもよいが、耐水性により優れる点から、酸素原子と炭素原子で構成され、不飽和結合を有しない環構造がより好ましい。具体的には、オキサシクロアルカンが好ましい。

オキサシクロアルカンとしては、例えば、オキサシクロプロパン（オキシラン）、オキサシクロブタン（オキセタン）、オキサシクロペンタン（テトラヒドロフラン）、オキサシクロヘキサン（テトラヒドロピラン）、ジオキサシクロヘキサン（ジオキサン）、トリオキサシクロヘキサン環等の酸素原子を１個以上含む環構造等が挙げられ、本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の強度、耐衝撃性及び耐水性がより優れる観点から、原子を２個以上含む環構造が好ましく、酸素原子を２個含む環構造がより好ましい。

また、環構造としては、５員環以上が好ましく、５～８員環がより好ましい。

これらの環構造には、例えば炭素数１～５のアルキル基等の置換基が導入されていてもよい。一方、前記環構造は、環状エーテル構造による効果（特に耐水性）が阻害されることを抑制する点から、オキソ基、ニトロソ基、ニトロ基等は直接結合していない環構造が好ましい。

ある好適な実施形態としては、前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が有する環状エーテル構造がオキソ基を有しない環構造である、光造形用樹脂組成物が挙げられる。例えば、ジオキソラン、ジオキサンがオキソ基を有する場合、カーボネート基（－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－）を形成し

てしまい、極性が高くなりすぎることに起因して耐水性が大幅に劣ることになってしまう。

また、環構造が有するヘテロ原子の数は、１個以上であればよく、２個以上であってもよいが、化合物の沸点が下がり、臭気の発生を抑制しやすい点及び耐衝撃性に優れる点から、２個が好ましい。

これらの中でも、他の成分と組み合わせた際に本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の強度及び耐衝撃性がより優れる観点から、ジオキソラン（１，２－ジオキソラン、１，３－ジオキソラン等）、オキサシクロペンタン（テトラヒドロフラン）、オキサシクロヘキサン（テトラヒドロピラン）、ジオキサシクロヘキサン（ジオキサン）が好ましく、ジオキサンがより好ましく、ジオキソラン、ジオキサンがさらに好ましく、耐衝撃性が特に優れる観点から、ジオキサンが特に好ましい。

これらの環について、酸素原子の位置は特に限定されず、ジオキサンとしては、１，２－ジオキサン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサンのいずれであってもよい。

[0053] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、５０℃以下であることが好ましく、４５℃以下であることがより好ましく、４０℃以下であることがさらに好ましい。また、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、－２０℃以上であることが好ましく、－１５℃以上であることがより好ましく、５℃以上であることがさらに好ましい。

さらに、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）が、造形物の実使用温度に近い場合、例えば、口腔内用途（好適には歯科材料用途）の場合、室温付近から体温に相当する温度の範囲、具体的には１５℃～４０℃である場合、特に耐衝撃性に優れる傾向となる。

前記ホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、例えば、粘弾性測定装置（レオメーター）、又は示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて従来公知の方法

により測定することができる。

前記ホモポリマーのＴｇは、具体的には、回転型レオメータ（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、「ＡＲ２０００」）を用いて単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）のホモポリマーの動的粘弾性測定を行い、この動的粘弾性測定において、周波数を１０Ｈｚ、荷重を１０Ｎ、変位を０．１％、トルクを２０μＮｍに設定し、ｔａｎδがピークをとる温度をガラス転移温度Ｔｇと決定できる。

[0054] 環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、２－エポキシエチル（メタ）アクリレート、３－エポキシプロピル（メタ）アクリレート、４－エポキシブチル（メタ）アクリレート、５－エポキシペンチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のフラン環含有（メタ）アクリレート；（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（メタ）アクリレート等のオキセタン環含有（メタ）アクリレート；（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、２－（（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート等のジオキソラン環含有（メタ）アクリレート；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（別名：（５－エチル－１，３－ジオキサン－５－イル）メチル（メタ）アクリレート）等のジオキサン環含有（メタ）アクリレート；２－〔（２－テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル（メタ）アクリレート等のテトラヒドロピラン環含有（メタ）アクリレートのモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

これらの中でも、本発明の光造形用樹脂組成物の硬化物の強度及び耐衝撃性が優れる観点から、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、２－（（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、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、２－〔（２－テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル（メタ）アクリレートが好ましく、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、２－（（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートがより好ましく、耐衝撃性が特に優れる点から、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0055] 本発明の光造形用樹脂組成物における単官能性（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％が好ましく、他の成分と組み合わせた際に強度、靭性及び耐水性を損なうことなく、光造形用樹脂組成物を低粘度にでき、造形物の強度及び耐衝撃性に優れる観点から、５．０～５０質量％であることがより好ましく、１０～４０質量％であることがさらに好ましく、１５～３０質量％であることが最も好ましい。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）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。

[0056] また、ある実施形態においては、単官能性（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、耐水性及び耐衝撃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、５．０～５０質量％であることがより好ましく、１０～４０質量％であることがさらに好ましく、１５～３０質量％であることが最も好ましい。

[0057] 他の好適な実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量との質量比は、（Ａ）／（Ｃ）＞１であることが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）の含有量が単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量より多いことで、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、耐水性及び耐衝撃性により優れる。

また、別の他の好適な実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）の含有量との質量比は、（Ｂ）／（Ｃ）＞１であることが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）の含有量が単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量より多いことで、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、耐水性及び耐衝撃性により優れる。

さらに、別他の好適な実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）の合計含有量との質量比は、（（Ａ）＋（Ｂ））／（Ｃ）＞１であることが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）及び多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）の合計含有量が官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の含有量より多いことで、造形物の強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性により優れる。

前記質量比（（Ａ）＋（Ｂ））／（Ｃ）は、１．５以上であることがより好ましく、２以上であることがさらに好ましく、３以上であることが最も好

ましい。

前記質量比（（Ａ）＋（Ｂ））／（Ｃ）は、２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが最も好ましい。

[0058] ある好適な実施形態としては、分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）を含有し、

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多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉを含有し、

前記官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉが、１分子内に、ポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレートであり、

前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）が、ウレタン結合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（Ｂ）－Ｉを含有し、

前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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）アクリレートであり、

前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の環状エーテル構造がジオキサンである、光造形用樹脂組成物が挙げられる。

また、前記好適な実施形態において、前記官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）は、環状エーテル構造としてジオキサンを含むモノ（メタ）アクリレートが好ましい。

さらに、前記好適な実施形態において、前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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。

また、前記したいずれの好適な実施形態においても、（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。

前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できる。

[0059] ［光重合開始剤（Ｄ）］

本発明に用いられる光重合開始剤（Ｄ）は、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に使用されている光重合開始剤が好ましい。

[0060] 光重合開始剤（Ｄ）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（Ｄ）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。

[0061] これらの光重合開始剤（Ｄ）の中でも、（ビス）アシルホスフィンオキシド類と、α－ジケトン類と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。

[0062] （ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、例えば、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，６－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，６－ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、２，３，５，６－テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジ（２，６－ジメチルフェニル）ホスホネート、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ナトリウム塩、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カリウム塩、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のアンモニウム塩が挙げられる。

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。

[0063] これらの（ビス）アシルホスフィンオキシド類の中でも、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、２，４，６－トリメチ

ルベンゾイルメトキシ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、及び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ナトリウム塩を光重合開始剤（Ｄ）として用いることが特に好ましい。

[0064] α－ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、カンファーキノン、２，３－ペンタジオン、２，３－オクタジオン、９，１０－フェナントレンキノン、４，４’－オキシベンジル、アセナフテンキノンが挙げられる。この中でも、可視光域の光源を使用する場合には、カンファーキノンが特に好ましい。

[0065] 本発明の光造形用樹脂組成物における光重合開始剤（Ｄ）の含有量は特に限定されないが、得られる光造形用樹脂組成物の硬化性等の観点から、重合性化合物の総量１００質量部に対し、光重合開始剤（Ｄ）が０．０１～２０質量部が好ましい。光重合開始剤（Ｄ）の含有量が０．０１質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、成形品が得られないおそれがある。光重合開始剤（Ｄ）の含有量は、前記総量１００質量部に対し、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、０．５質量部以上が特に好ましい。一方、光重合開始剤（Ｄ）の含有量が２０質量部を超える場合、重合開始剤自体の溶解性が低い場合には、光造形用樹脂組成物からの析出を招くおそれがある。光重合開始剤（Ｄ）の含有量は、前記総量１００質量部に対し、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、５．０質量部以下が特に好ましい。

[0066] 本発明の光造形用樹脂組成物は、上記の分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）及び環状エーテル構造を含有する単官能（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）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。

[0067] 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、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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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、０．００１～５．０質量部が好ましい。

[0075] 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。

[0076] 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、耐水性及び耐衝撃性に優れる。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、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。

[0077] 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、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等の用途毎に、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（Ｂ）、及び単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）、光重合開始剤（Ｄ）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。

[0078] 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、耐水性及び耐衝撃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。

[0079] 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。

[0080] 本発明の光造形用樹脂組成物は、強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れ、力学的特性が高すぎず、適度な柔軟性を有するため、口腔内用途の中でも、歯列及び／又は顎位を矯正することを目的とした歯科矯正用マウスピース或いはアライナー、又はスポーツ用マウスガード等の歯科用軟質スプリントとして特に好適に使用できる。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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を使用してもよく、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。

[0084] 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。

実施例

[0085] 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。

[0086] 実施例又は比較例に係る重合性組成物に用いた各成分を略号とともに以下に説明する。

[0087] ［多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）－Ｉ］

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）

ＡＨ－６００：フェニルグリシジルエーテル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（共栄社化学株式会社製　分子量：６１２）

Ｕ４ＴＨ：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）

［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］

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）

[0088] ［多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉ］

＜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（Ｂ）－Ｉ－１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（Ｂ）－Ｉ－１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（Ｂ）－Ｉ－１の重量平均分子量Ｍｗは２６００であった。

[0089]　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。

[0090]　多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉ－２：ポリエーテル系ウレタンアクリレート、分子量：１６００、新中村化学工業株式会社製「ＮＫオリゴ　ＵＡ－１６０ＴＭ」

[0091]［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（Ｂ）－ＩＩ］

Ａ－ＢＰＥ－３０：２，２－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：３０、新中村化学工業株式会社製「Ａ－ＢＰＥ－３０」、分子量：約１６５６）

[0092] ［単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）］

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、ホモポリマーのＴｇ：３２℃）

ＭＥＤＯＭＡ：（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製「ＭＥＤＯＬ－１０」、ホモポリマーのＴｇ：－７℃）

[0093] ［光重合開始剤（Ｄ）］

ＴＰＯ：２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

[0094] ［重合禁止剤］

ＢＨＴ：３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン

[0095] ［実施例１～９及び比較例１～５］

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１～９及び比較例１～５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。

[0096] 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、ＪＤＭＡＳ　２５３　：２０２０（歯科用硬質スプリント用３Ｄプリンタ用光重合レジン）６．４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硬化物として、各種試験を行った。

[0097] ＜強度（曲げ弾性率、曲げ強さ）、靭性（曲げ破断点変位）＞

各実施例及び各比較例に係る光造形用樹脂組成物の硬化物について、空気中で１日保管後、強度（曲げ弾性率、曲げ強さ）、靭性（曲げ破断点変位）の測定を行った。測定においては、ＪＤＭＡＳ　２５３　：２０２０（歯科

用硬質スプリント用３Ｄプリンタ用光重合レジン）６．４に準拠して曲げ試験により万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ　ＡＧ－Ｉ　１００ｋＮ）を用いて、支点間距離５０ｍｍ、クロスヘッドスピード５ｍｍ／ｍｉｎで各測定を実施した（ｎ＝５）。測定値の平均値を表１、２に示す。

曲げ弾性率としては、歯科用軟質スプリントとして特に好適に使用できる点から、３００ＭＰａ以上１５００ＭＰａ未満の範囲が好ましく、４００ＭＰａ以上１０００ＭＰａ以下の範囲がより好ましく、５００ＭＰａ以上７５０ＭＰａ以下の範囲がさらに好ましい。

曲げ強さ（３点曲げ強さ）としては、１０ＭＰａ以上が好ましく、１５ＭＰａ以上がより好ましく、２０ＭＰａ以上がさらに好ましい。

曲げ強さは、歯科用軟質スプリントとして特に好適に使用できる点から５０ＭＰａ未満が好ましい。

破断点変位としては、破断しないことが好ましい。

破断点変位について、以下の基準で評価し、「Ａ」（靭性が良好）と「Ｂ」（靭性が中程度）を合格とした。

＜評価基準＞

Ａ：変位１５ｍｍ以上で硬化物が破断した。

Ｂ：変位１０ｍｍ超１５ｍｍ未満で硬化物が破断した。

Ｃ：変位１０ｍｍ以下で硬化物が破断した。

[0098] ＜耐水性＞

各実施例及び各比較例に係る光造形用樹脂組成物の硬化物について、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２０％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）－３

７℃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

[0099] ＜耐衝撃性＞

各実施例及び各比較例に係る光造形用樹脂組成物の硬化物について、曲げ試験用ジグの二つの試験片支持部に硬化物を設置し、φ５／８インチＳＵＳ３０４製鋼球（ステンレス鋼球、型番：ＳＵＳ－５／８、ＡＳＯＮＥ　研究用総合機器カタログより入手可能）１個を高さ８０ｃｍ又は６０ｃｍから自由落下させ、硬化物の中心に衝突させた。この試験で、硬化物が破断しないことが好ましい。

耐衝撃性について、以下の基準で評価し、「Ａ」（耐衝撃性が特に良好）と「Ｂ」（耐衝撃性が良好）を合格とした。

＜評価基準＞

Ａ：鋼球を高さ８０ｃｍから落下させた場合に、硬化物が破壊しなかった。

Ｂ：高さ６０ｃｍから鋼球を落下させた場合には硬化物が破壊せず、高さ８０ｃｍから鋼球を落下させた場合に硬化物が破壊した。

Ｃ：鋼球を高さ６０ｃｍから落下させた場合に硬化物が破壊した。

[0100]

[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
原料	(A)	UDMA	45	35	55	45		40		45	45
		AH-600					45				
		U4TH						5			
		D2.6E							45		
	(B)	多官能性ウレタン化(メタ)アクリル系重合性化合物(B)-1-1	35	40	30	35	35	35	35		
		多官能性ウレタン化(メタ)アクリル系重合性化合物(B)-1-2								35	
		A-BPE-30									35
	(C)	CTMPFA	20	25	15		20	20	20	20	20
		MEDOMA				20					
	(D)	TPO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	3.0	2.0	3.0
		BHT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性	強度	曲げ強さ (MPa)	25	21	30	22	23	28	28	23	19
		曲げ弾性率 (MPa)	650	520	720	580	620	700	920	550	480
	靭性	破断点変位	A	A	B	A	A	B	B	A	B
	耐水性	浸漬後の曲げ強さ (MPa)	23	18	28	18	20	26	27	19	16
		低下率 (%)	8.0	14	6.7	18	13	7.1	3.5	17	16
	耐衝撃性	鋼球落下試験	A	A	A	B	A	A	B	B	A

[0101] [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
原料	(A)	UDMA		70	60		45
		AH-600					
		U4TH					
		D2.6E					
	(B)	多官能性ウレタン化(メタ)アクリル系重合性化合物(B)-I-1	65		40	40	35
		多官能性ウレタン化(メタ)アクリル系重合性化合物(B)-I-2				40	
		A-BPE-30					
	(C)	CTMPFA	35	30			
		MEDOMA				20	
		A-DOG					20
	(D)	TPO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		BHT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性	強度	曲げ強さ (MPa)	8.6	84	造形不可	12	53
		曲げ弾性率 (MPa)	180	2400		250	1800
	靭性	破断点変位	A	C		A	C
	耐水性	浸漬後の曲げ強さ (MPa)	2.3	76		8.4	42
		低下率 (%)	73	9.5		30	21
	耐衝撃性	鋼球落下試験	A	C		A	C

A-DOG:ジオキサングリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、Tg＞100℃）

[0102] 表１及び表２に示す通り、実施例１～９における光造形用樹脂組成物の造形物は、各成分が一体となって、強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れていた。特に、実施例１～９に係る光造形用樹脂組成物の造形物の強度及び耐

水性は、比較例１、４の樹脂組成物より優れていた。

また、実施例１～９に係る光造形用樹脂組成物の造形物の靭性は、比較例２、５の樹脂組成物の造形物のものに比べて優れていた。

さらに、実施例１～９に係る光造形用樹脂組成物の造形物の耐衝撃性は、比較例２、５の樹脂組成物に比べて優れていた。

[0103] 実施例１と、比較例１及び４との対比から、光造形用樹脂組成物が多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）を含有しない成分の組み合わせでは、十分な強度が得られないことが確認された。

また、実施例１と、比較例２との対比から、光造形用樹脂組成物が多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）を含有しない成分の組み合わせでは、靭性と耐衝撃性を兼ね備えることができないことが確認された。

比較例３から、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）を含有しない樹脂組成物は造形できなかった。

比較例５に示されるように、特許文献１に記載のジオキサンジ（メタ）アクリレートを用いた成分の組み合わせでは、口腔内用途を想定した十分な靭性、耐水性及び耐衝撃性が得られないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の光造形用樹脂組成物は、造形物の強度、靭性、耐水性及び耐衝撃性に優れるため、各種歯科材料（特に歯科用咬合スプリント、義歯床材料）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おり、とりわけ、歯科矯正用マウスピース、スポーツ用マウスガードなどに使用される軟質歯科用咬合スプリントに最適である。

請求の範囲

[請求項1] 分子量１０００未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）、分子量１０００以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）、水酸基を含有せず、環状エーテル構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）を含有する光造形用樹脂組成物。

[請求項2] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ａ）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、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、ウレタン結合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）－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（Ｂ）が、ウレタン結合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（Ｂ）－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5] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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、請求項４に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項6] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｂ）－Ｉが、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、請求項５に記載の光造形用樹脂

組成物。

[請求項7] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）の環状エーテル構造がジオキサンである、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項8] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が、モノ（メタ）アクリレートである、請求項１又は２に記載の光造形用樹脂組成物。

[請求項9] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）が、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、２－（（２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（（２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メトキシ）エチル（メタ）アクリレート、及び環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも１種である、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/JP2024/019910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; ***A61C 13/15***(2006.01)i; ***B29C 64/135***(2017.01)i; ***B29C 64/314***(2017.01)i; ***B33Y 10/00***(2015.01)i; ***B33Y 70/00***(2020.01)i; ***B33Y 80/00***(2015.01)i
FI: C08F290/06; B33Y70/00; B33Y80/00; B33Y10/00; B29C64/314; B29C64/135; A61C13/15

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)

C08F290/06; A61C13/15; B29C64/135; B29C64/314; B33Y10/00; B33Y70/00; B33Y80/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-526660 A (ARKEMA FRANCE) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, paragraphs [0001], [0110]-[0116], [0124], table 1, example 2	1-9, 14
Y	claims, paragraphs [0001], [0110]-[0116], [0124], table 1, example 2	10-13
X	WO 2017/222025 A1 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) 28 December 2017 (2017-12-28) claims, paragraphs [0002], [0075], [0076], table 1, examples 7, 8	1-9, 14
Y	claims, paragraphs [0002], [0075], [0076], table 1, examples 7, 8	10-13
Y	WO 2020/129736 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 25 June 2020 (2020-06-25) claims 13-18, paragraph [0001]	10-13
A	entire text	1-9, 14
Y	WO 2021/162007 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 19-23, paragraph [0001]	10-13
A	entire text	1-9, 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
24 July 2024	**06 August 2024**

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/019910

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-100790 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text	1-14
A	JP 2020-200437 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 17 December 2020 (2020-12-17) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/019910

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-526660 A	19 September 2019	WO 2018/028903 A1 claims, p. 29, line 20 to p. 30, line 2, table 1, example 2 CN 109562596 A	
WO 2017/222025 A1	28 December 2017	US 2019/0241691 A1 claims, paragraphs [0002], [0085]-[0094], table1, examples 7, 8 EP 3476874 A1 CN 109328201 A	
WO 2020/129736 A1	25 June 2020	US 2022/0041777 A1 claims 13-18, paragraph [0001] EP 3900693 A1 CN 113226247 A	
WO 2021/162007 A1	19 August 2021	US 2023/0091071 A1 claims 19-23, paragraph [0001] EP 4105250 A1 CN 115038730 A	
JP 2020-100790 A	02 July 2020	(Family: none)	
JP 2020-200437 A	17 December 2020	US 2021/0230341 A1 entire text EP 3872105 A1 CN 112888719 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/019910

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 290/06(2006.01)i; A61C 13/15(2006.01)i; B29C 64/135(2017.01)i; B29C 64/314(2017.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i
FI: C08F290/06; B33Y70/00; B33Y80/00; B33Y10/00; B29C64/314; B29C64/135; A61C13/15

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））

C08F290/06; A61C13/15; B29C64/135; B29C64/314; B33Y10/00; B33Y70/00; B33Y80/00

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	JP 2019-526660 A (アルケマ フランス) 19.09.2019 (2019-09-19) 特許請求の範囲,[0001],[0110]-[0116],[0124],表1,実施例2	1-9,14
Y	特許請求の範囲,[0001],[0110]-[0116],[0124],表1,実施例2	10-13
X	WO 2017/222025 A1 (マクセルホールディングス株式会社) 28.12.2017 (2017-12-28) 特許請求の範囲,[0002],[0075]-[0076],表1,実施例7-8	1-9,14
Y	特許請求の範囲,[0002],[0075]-[0076],表1,実施例7-8	10-13
Y	WO 2020/129736 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 請求項13-18,[0001]	10-13
A	全文	1-9,14
Y	WO 2021/162007 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 19.08.2021 (2021-08-19) 請求項19-23,[0001]	10-13
A	全文	1-9,14

☑ 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
24.07.2024	06.08.2024

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

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2020-100790 A (富士ゼロックス株式会社) 02.07.2020 (2020-07-02) 全文	1-14
A	JP 2020-200437 A (キヤノン株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17) 全文	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/JP2024/019910

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-526660 A	19.09.2019	WO 2018/028903 A1 Claims, page 29, line 20 to page 30 line 2 table 1, example 2 CN 109562596 A	
WO 2017/222025 A1	28.12.2017	US 2019/0241691 A1 Claims,[0002], [0085]-[0094], table1, examples 7-8 EP 3476874 A1 CN 109328201 A	
WO 2020/129736 A1	25.06.2020	US 2022/0041777 A1 Claims 13-18,[0001] EP 3900693 A1 CN 113226247 A	
WO 2021/162007 A1	19.08.2021	US 2023/0091071 A1 Claims 19-23,[0001] EP 4105250 A1 CN 115038730 A	
JP 2020-100790 A	02.07.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-200437 A	17.12.2020	US 2021/0230341 A1 全文 EP 3872105 A1 CN 112888719 A	