

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-528479

(P2020-528479A)

(43) 公表日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 290/06 (2006.01)	C O 8 F 290/06	4 C O 8 9
B29C 64/106 (2017.01)	B 2 9 C 64/106	4 F 2 1 3
B29C 64/264 (2017.01)	B 2 9 C 64/264	4 J O 3 4
B29C 64/386 (2017.01)	B 2 9 C 64/386	4 J 1 2 7
B33Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-503274 (P2020-503274)
 (86) (22) 出願日 平成30年7月18日 (2018.7.18)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年1月22日 (2020.1.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/042595
 (87) 国際公開番号 W02019/023009
 (87) 国際公開日 平成31年1月31日 (2019.1.31)
 (31) 優先権主張番号 62/536, 568
 (32) 優先日 平成29年7月25日 (2017.7.25)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン成分及び反応性希釈剤を含む光重合性組成物、物品、並びに方法

(57) 【要約】

本開示は、50重量%~90重量%の少なくとも1つのウレタン成分と、5重量%~50重量%の少なくとも1種の反応性希釈剤と、0.1重量%~5重量%の光開始剤と、任意に、阻害剤と、を含み、0.1 [1/s]の剪断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用する磁気ベアリングレオメーターを用いて決定して、40の温度で10Pa・s以下の粘度を有する、光重合性組成物を提供する。本開示はまた、光重合性組成物の反応生成物を含む物品を提供し、物品は25%以上の破断伸びを示す。更に、本開示は、(i)光重合性組成物を準備することと、(ii)光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成することと、を含む、物品の製造方法を提供する。方法はまた、任意に、(iii)ステップ(ii)の後に残存する未重合ウレタン成分及び/又は反応性希釈剤を硬化することも含む。更に、1つ以上のプロセッサを有する製造デバイスによって、物品を規定するデータを含むデジタルオブジェクトを受信することと、付加製造プロセスによる製造デバイスを用いて、デジタルオブジェクトに基づく物品を生成すること

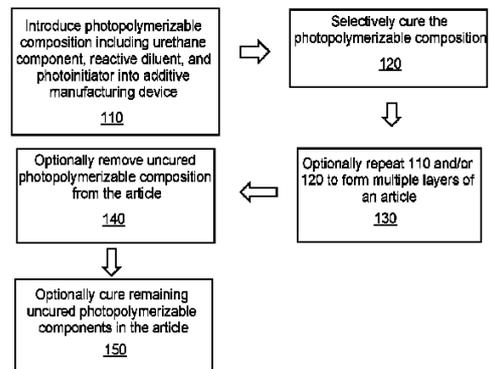


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合性組成物であって、前記光重合性組成物の総重量を基準として、

(a) 50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と

、

(b) 5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、

(c) 0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、

(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、

を含み、

0.1 [1 / s] の切断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用する磁気ベアリングレオメーターを用いて決定して、40 の温度で10Pa・s以下の粘度を有する、

光重合性組成物。

10

【請求項 2】

少なくとも1種のウレタンオリゴマーが、ウレタン（メタ）アクリレート、ウレタンアクリルアミド、又はこれらの組み合わせを含み、前記少なくとも1つのウレタン成分が、アルキル、ポリアルキレン、ポリアルキレンオキシド、アリール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから選択される連結基を含む、請求項1に記載の光重合性組成物。

20

【請求項 3】

前記少なくとも1種のウレタンが、高Mnウレタン成分と低Mnウレタン成分とを含み、前記高Mnウレタン成分と前記低Mnウレタン成分との比が、高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分95：5～高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分80：20の範囲である、請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも1種の反応性希釈剤が、200グラム/モル～400グラム/モル（両端の値を含む）の分子量を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも1種の反応性希釈剤が、（メタ）アクリレート、ポリアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート、又はこれらの組み合わせを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

30

【請求項 6】

単官能性成分を含まない、請求項1～5のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項 7】

光重合性組成物の反応生成物を含む物品であって、前記光重合性組成物が、前記光重合性組成物の総重量を基準として、

(a) 50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と

、

(b) 5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、

(c) 0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、

(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、

を含み、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、

物品。

40

【請求項 8】

歯列矯正物品を含む、請求項7に記載の物品。

【請求項 9】

1つ以上のチャンネル、1つ以上のアンダーカット、1つ以上の穿孔、又はこれらの組み合わせを含む、請求項7又は8に記載の物品。

50

【請求項 10】

30%以上の破断伸びを含む、請求項7～9のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 11】

A S T M D 6 3 8 - 1 0 に従って決定して、20メガパスカル(M P a)以上の引張強度を含む、請求項7～10のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 12】

A S T M D 6 3 8 - 1 0 に従って決定して、200 M P a以上の弾性率を含む、請求項7～11のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 13】

物品の製造方法であって、

(i) 光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含む光重合性組成物を準備することと、

(i i) 前記光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成することと、

(i i i) 任意に、ステップ(i i)の後に残存する未重合ウレタン成分及び/又は反応性希釈剤を硬化させることと、

を含み、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、方法。

【請求項 14】

(i v) ステップ(i)及び(i i)を繰り返して多層を形成し、ステップ(i i i)の前に3次元構造を含む物品を作製することを更に含む、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

物品の3次元モデルを表すデータを有し、3Dプリンタとインタフェースする1つ以上のプロセッサによってアクセスされたときに3Dプリンタに物品を作製させる、非一時的機械可読媒体であって、

前記物品が、光重合性組成物の反応生成物を含み、前記光重合組成物が、前記光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含み、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、

非一時的機械可読媒体。

【請求項 16】

非一時的機械可読媒体から、物品の3Dモデルを表すデータを取り出すことであって、前記物品が、光重合性組成物の反応生成物を含み、前記光重合性組成物が、前記光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含む、取り出すことと、

1つ以上のプロセッサによって、前記データを使用して製造デバイスとインタフェースする3Dプリンティングアプリケーションを実行することと、

前記製造デバイスによって、前記物品の物理的オブジェクトを生成することと、を含み、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、

方法。

【請求項 17】

1つ以上のプロセッサを有する製造デバイスによって、物品の複数の層を規定するデータを含むデジタルオブジェクトを受信することであって、

10

20

30

40

50

前記物品が、光重合性組成物の反応生成物を含み、前記光重合組成物が、前記光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含む、受信することと、

付加製造プロセスによる前記製造デバイスを用いて、前記デジタルオブジェクトに基づく前記物品を生成することであって、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、生成することと、を含む方法。

【請求項18】

物品の3Dモデルを表示するディスプレイと、
ユーザーによって選択された3Dモデルに応じて、物品の物理的オブジェクトを3Dプリンタに作製させる、1つ以上のプロセッサと、
を含むシステムであって、

前記物品が、光重合性組成物の反応生成物を含み、前記光重合組成物が、前記光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～80重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含み、前記物品が25%以上の破断伸びを呈する、
システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は概して、ウレタン成分及び少なくとも1種の反応性希釈剤を含む物品、並びに物品の製造方法、例えば、付加製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3次元物品を製造するための光造形法及びインクジェットプリンティングの使用は比較的長年にわたって知られており、これらのプロセスは一般に、いわゆる3Dプリンティング(又は付加製造)方法として知られている。液槽重合技術(光造形は液槽重合技術の1つのタイプである)では、交互に繰り返される連続した2つのステップを用いて液状硬化性組成物から所望の3D物品を作り上げる。第1のステップでは、液状硬化性組成物の層であって、層の1つの境界が組成物の表面となる層を、この層の高さにおいて、形成される成形物品の所望の断面エリアに対応する表面領域内で、適切な放射により硬化させ、第2のステップでは、硬化した層を液状硬化性組成物の新しい層で覆い、所望の形状のいわゆる素地(すなわち、ゲル化物品)が完成するまで、この一連のステップを繰り返す。この素地は、多くの場合、まだ完全に硬化しておらず、通常、後硬化に供される必要がある。硬化直後の素地の機械的強度は、生強度としても知られ、プリントされた物品のその後の処理に関連する。

【0003】

他の3Dプリンティング技術は、プリントヘッドを通して液体として噴射されるインクを使用して、様々な3次元物品を形成する。運転中、プリントヘッドは硬化性フォトポリマーを1層ずつ堆積させてもよい。いくつかのジェットプリンタは、ポリマーを支持材料又は結合剤と共に堆積させる。いくつかの例では、構築材料は室温で固体であり、噴射温度に上昇すると液体に変化する。他の例では、構築材料は室温で液体である。

【0004】

3Dプリンティングにとって特に魅力的な好機の1つは、歯列矯正用の透明トレイライナーの直接形成である。これらのトレイは、ライナー又はポリマー若しくはシェル装具としても知られ、一組で提供され、所望の目標配置に向けて、漸増的ステップで歯を徐

10

20

30

40

50

々に動かすために、数ヶ月にわたり、継続的に装着されるように意図されている。透明トレイライナーのいくつかのタイプは、患者の歯列弓の各歯を受容する歯形受け部の列を有し、この受け部は、ポリマー材料の弾力特性によって各歯を所望の目標位置に向けて漸増的に動かすために、1つの装具から次の装具へとわずかに異なる位置に向けられる。透明トレイライナー及びその他の弾性装具を製造するために、様々な方法がこれまでに提案されてきた。通常、前述した光造形法などの付加製造方法を使用して、それぞれの歯列弓についてポジ型(positive)の歯列弓モデルを製作する。続いて、各歯列弓モデルの上にポリマー材料のシートを置き、熱、圧力及び/又は負圧を加えて、各モデル歯列弓のモデル歯に適合するように形成する。形成されたシートを洗浄し、必要に応じてトリミングし、得られた歯列弓形状の装具は、所望の数の他の装具と共に治療専門家に発送される。

10

【0005】

3Dプリンティングによって直接形成されたライナー又は他の弾性装具は、歯列弓の金型をプリントしてから更に装具を熱形成する必要性を排除していくであろう。更に、新たなライナー設計が可能となり、治療計画の自由度が増すであろう。透明トレイライナー及び他の弾性歯列矯正装具を直接プリントする例示的な方法が、PCT公開国際公開第2016/109660号パンフレット(Raby et al.)、同第2016/148960号パンフレット(Cinader et al.)、及び同第2016/149007号パンフレット(Oda et al.)、並びに米国特許公開第2011/0091832号(Kim, et al.)及び同第2013/0095446号(Kitching)に明記されている。

20

【発明の概要】

【0006】

既存のプリント可能/重合可能樹脂は、ライナーなどの弾性口腔装具のためには、もろすぎる傾向がある(例えば、低い伸び率、短鎖架橋結合、熱硬化性組成物、及び/又は高いガラス転移温度)。そのような樹脂を使って作製されたライナー又は他の装具は、治療中に患者の口内で容易に破断して、露出した組織を摩擦若しくは穿刺するか又は飲み込まれるおそれのある材料片を作り出す可能性がある。こうした破壊は、少なくとも治療を中断させ、患者に健康に関する重大な影響を与えるおそれがある。したがって、3Dプリンティング(例えば、付加製造)方法を使用した弾性物品の形成に適合し、かつふさわしい、硬化性液状樹脂組成物の必要性が存在する。好ましくは、液槽重合3Dプリンティングプロセスで使用される硬化性液状樹脂組成物は、最終的な硬化した物品の両方で、低い粘度、適切な硬化速度、及び優れた機械的特性を有する。対照的に、インクジェットプリンティングプロセス用の組成物は、ノズルを通して噴射することができるように、はるかに低い粘度である必要があるが、この点はほとんどの液槽重合樹脂に当てはまらない。

30

【0007】

ウレタン(メタ)アクリレートは、興味深い特性、例えば、硬化したときの100%超の伸び及び非常に高い靱性を有する種類の原材料である。しかし、これらの樹脂はまた、非常に高い粘度を有し、室温では基本的に固体である。したがって、ウレタン(メタ)アクリレートは、液槽重合又は光造形のための感光性樹脂調合物において少量が使用されるのみであり、これらの樹脂の特性は他の成分によって影響される。

40

【0008】

第1の態様では、光重合性組成物が提供される。光重合性組成物は、(a)50重量%~90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%~50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%~5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%~1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。多くの場合、光重合性組成物は、0.1[1/s]の剪断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用する磁気ペアリングレオメーターを用いて決定して、40の温度で10Pa·s以下の粘度を有する。

【0009】

50

第2の態様では、物品が提供される。物品は、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。通常、物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0010】

第3の態様では、物品の製造方法が提供される。方法は、(i) 光重合性組成物を準備することと、(ii) 光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成することと、を含む。方法はまた、任意に、(iii) ステップ(ii)の後に残存する未重合ウレタン成分及び/又は反応性希釈剤を硬化することも含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含む。

【0011】

第4の態様では、非一時的機械可読媒体が提供される。非一時的機械可読媒体は、物品の3次元モデルを表すデータを有し、3Dプリンタとインタフェースする1つ以上のプロセッサによってアクセスされたときに、3Dプリンタに物品を作製させる。物品は、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0012】

第5の態様では、方法が提供される。方法は、非一時的機械可読媒体から、物品の3Dモデルを表すデータを取り出すことと、1つ以上のプロセッサによって、このデータを使用して製造デバイスとインタフェースする3Dプリンティングアプリケーションを実行することと、製造デバイスによって、物品の物理的オブジェクトを生成することと、を含む。物品は、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0013】

第6の態様では、別の方法が提供される。方法は、1つ以上のプロセッサを有する製造デバイスによって、物品の複数の層を規定するデータを含むデジタルオブジェクトを受信することと、付加製造プロセスによる製造デバイスを用いて、デジタルオブジェクトに基づく物品を生成することと、を含む。物品は、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0014】

10

20

30

40

50

第7の態様では、システムが提供される。システムは、物品の3Dモデルを表示するディスプレイと、ユーザーによって選択された3Dモデルに応じて、物品の物理的オブジェクトを3Dプリンタに作製させる、1つ以上のプロセッサと、を含む。物品は、(a) 50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0015】

本開示の少なくとも特定の実施形態に従って作製された透明トレイライナー及び引張棒は、低い脆性、水に対する良好な耐性、及び良好な韌性を示すことが見出された。

【0016】

本開示の上記の概要は、開示される各々の実施形態、又は本開示の全ての実装形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願を通していくつかの箇所において、例を列挙することによって指針が示されるが、それらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列挙項目は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本明細書で開示される光重合性組成物を使用して物品を構築するプロセスのフロー図である。

【図2】光造形装置の一般化された概略図である。

【図3】本開示の一実施形態による、プリントされた透明トレイライナーの等角図である。

【図4】本開示による、プリントされた歯列矯正装具を製造するプロセスのフロー図である。

【図5】放射線が容器を通過して方向付けられる装置の一般化された概略図である。

【図6】物品の付加製造のための一般化されたシステム600のブロック図である。

【図7】物品のための一般化された製造プロセスのブロック図である。

【図8】例示的な物品製造プロセスの高レベルフロー図である。

【図9】例示的な物品付加製造プロセスの高レベルフロー図である。

【図10】例示的なコンピューティングデバイス1000の概略正面図である。

【0018】

上記で特定された図は、本開示のいくつかの実施形態を説明するものであるが、本明細書で言及されるとおり、他の実施形態もまた企図される。図は必ずしも原寸に比例して描かれているとは限らない。全ての場合において、本開示は、限定ではなく代表例の提示によって、本発明を提示する。当業者によって多数の他の改変及び実施形態が考案され得、それらは、本発明の原理の範囲内及び趣旨内に含まれることを理解されたい。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本明細書で使用されるとき、「硬質化可能」という用語は、例えば、加熱して溶媒を除去することや、加熱して重合、化学的架橋、放射線誘起重合又は架橋を生じさせることなどにより、硬化又は凝固され得る材料を指す。

【0020】

本明細書で使用されるとき、「硬化」とは、例えば、熱、光、放射線、電子ビーム、マイクロ波、化学反応又はこれらの組み合わせなどの何らかの機構による組成物の硬質化又は部分的硬質化を意味する。

【0021】

10

20

30

40

50

本明細書で使用されるとき、「硬化した」は、硬化によって硬質化又は部分的硬質化されている（例えば、重合した又は架橋した）材料又は組成物を指す。

【0022】

本明細書で使用されるとき、「一体型」とは、同時に作製されること、又は（一体型）部品のうちの1つ以上を損傷することなく分離することが不可能であることを指す。

【0023】

本明細書で使用されるとき、「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレート、メタクリレート、又はこれらの組み合わせの略記であり、「（メタ）アクリル」は、アクリル、メタクリル、又はこれらの組み合わせの略記である。本明細書で使用されるとき、「（メタ）アクリレート官能性化合物」は、とりわけ（メタ）アクリレート部分を含む化合物である。

10

【0024】

本明細書で使用されるとき、「非架橋性」とは、化学線又は高熱に曝露されたときに架橋を受けないポリマーを指す。通常、非架橋性ポリマーは、架橋に關与する官能基を欠くような非官能化ポリマーである。

【0025】

本明細書で使用されるとき、「オリゴマー」とは、単一の更なる繰り返し単位の添加時に変化する1つ以上の特性を有する分子を指す。

【0026】

本明細書で使用されるとき、「ポリマー」とは、単一の更なる繰り返し単位の添加時に変化しない1つ以上の特性を有する分子を指す。

20

【0027】

本明細書で使用するとき、「重合性組成物」は、開始時（例えば、フリーラジカル重合開始時）に重合化し得る硬化性組成物を意味する。通常、重合（例えば、硬質化）の前に、重合性組成物は、1つ以上の3Dプリンティングシステムの要件及びパラメータと一致する粘度プロファイルを有している。例えば、いくつかの実施形態では、硬質化は、重合又は架橋反応を開始するために十分なエネルギーを有する化学線を照射することを含む。例えば、いくつかの実施形態では、紫外線（UV）放射線、電子ビーム放射線、又はこれらの両方を使用することができる。

【0028】

本明細書で使用されるとき、「樹脂」は、硬化性組成物の中に存在する全ての重合性成分（モノマー、オリゴマー及び/又はポリマー）を含有する。樹脂は、ただ1つの重合性成分化合物又は異なる重合性化合物の混合物を含有してもよい。

30

【0029】

本明細書で使用されるとき、「熱可塑性」とは、そのガラス転移点を十分に超えて加熱されると流動し、冷却されると固体になるポリマーを指す。

【0030】

本明細書で使用されるとき、「熱硬化性」とは、硬化時に永久的に設定され、その後の加熱時に流動しないポリマーを指す。熱硬化性ポリマーは、通常、架橋ポリマーである。

【0031】

本明細書で使用されるとき、「咬合側」は、患者の歯の外側先端に向かう方向を意味し、「顔面」は、患者の唇又は頬に向かう方向を意味し、「舌側」は、患者の舌に向かう方向を意味する。

40

【0032】

「好ましい」及び「好ましくは」という言葉は、一定の状況下で一定の利益を提供できる、本開示の実施形態を指す。ただし、他の実施形態もまた、同じ又は他の状況において好ましい場合がある。更には、1つ以上の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

【0033】

50

本出願では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、一般分類を含み、その一般分類の具体例は、例示のために使用し得る。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの」と互換的に使用される。列挙に後続する「~のうちの少なくとも1つ」及び「~のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、列挙内の項目のうちのいずれか1つ、及び、列挙内の2つ以上の項目のいずれかの組み合わせを指す。

【0034】

本明細書で使用されるとき、用語「又は」は、内容がそうでない旨を特に明示しない限り、概して「及び/又は」を含む通常の意味で使用される。

【0035】

用語「及び/又は」は、列挙された要素のうちの1つ若しくは全て、又は列挙された要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

【0036】

また、本明細書では、全ての数は「約」という用語で修飾されるものと想定され、好ましくは「厳密に」という用語で修飾されると想定される。測定された量に関して本明細書で使用されるとき、用語「約」とは、当業者によって、測定を行い、測定の目的及び用いた測定機器の精度に見合う程度の注意を払って予想され得る、測定された量のばらつきを指す。また、本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数及びその端点を含む（例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

【0037】

特性又は属性に対する修飾語として本明細書で使用されるとき、用語「概して」は、特に定めのない限り、その特性又は属性が、当業者によって容易に認識されるものであるが、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではないこと（例えば、定量化可能な特性に関しては、+/-20%の範囲内）を意味する。用語「実質的に」は、特に定めのない限り、高い近似度（例えば、定量化可能な特性に関しては、+/-10%の範囲内）を意味するが、この場合もまた、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではない。同一の、等しい、均一な、一定の、厳密に、などの用語は、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではなく、特定の状況に適用可能な、通常の許容誤差又は計測誤差の範囲内にあるものと理解される。

【0038】

第1の態様では、本開示は、光重合性組成物を提供する。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、

- (a) 50重量%~90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、
 - (b) 5重量%~50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、
 - (c) 0.1重量%~5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、
 - (d) 存在する場合は0.001重量%~1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、
- を含む。成分(a)~(d)について、以下で詳細に説明する。

【0039】

ウレタン成分

本開示の光重合性組成物は、少なくとも1つのウレタン成分を含む。本明細書で使用されるとき、「ウレタン成分」とは、化合物の主鎖に1つ以上のカルバメート官能基を含む化合物を指す。特定の実施形態では、カルバメート官能基は、式I:



からなる。

【0040】

ウレタンは、イソシアネートとアルコールとの反応によって調製され、カルバメート結合を形成する。更に、用語「ポリウレタン」は、ポリイソシアネートと多官能性アルコー

10

20

30

40

50

ル、アミン及びメルカプタンを含む任意の多活性水素化合物との反応生成物を指すために、より一般的に使用されてきた。

【0041】

少なくとも1つのウレタン成分は、最終物品に韌性（例えば、少なくとも最小引張強度及び/又は弾性率）並びに可撓性（例えば、少なくとも最小破断伸び）の両方を提供する。いくつかの実施形態では、ウレタン官能基に加えて、ウレタン成分は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、及びシロキサン基から選択される1つ以上の官能基を更に含む。これらの官能基は、重合中に光重合性組成物の他の成分と反応することができる。少なくとも1つのウレタン成分は、多くの場合、ウレタン（メタ）アクリレート、ウレタンアクリルアミド、又はこれらの組み合わせを含み、少なくとも1つのウレタン成分は、アルキル、ポリアルキレン、ポリアルキレンオキシド、アリール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから選択される連結基を含む。本明細書で使用される時、「連結基」とは、2つ以上のウレタン基を接続する官能基を指す。連結基は、二価、三価、又は四価であってよい。選択される実施形態では、少なくとも1つのウレタン成分は、ポリアルキレンオキシド連結基、ポリアミド連結基、又はこれらの組み合わせを含む、ウレタン（メタ）アクリレートを含む。

10

【0042】

例えば、重合性成分としては、多官能性ウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレートを挙げるができる。これらのウレタン（メタ）アクリレートは当業者に公知であり、例えば、ヒドロキシル基末端ポリウレタンと、アクリル酸、メタクリル酸、若しくはイソシアナトエチルメタクリレートを反応させるか、又は、イソシアネート末端プレポリマーと、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを反応させてウレタン（メタ）アクリレートを得ることによって、公知の方法で調製することができる。好適なプロセスは、とりわけ、米国特許第8,329,776号（Hecht et al.）及び同第9,295,617号（Cub et al.）に開示されている。好適なウレタンメタクリレートとしては、PEGDMA（約400の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート）、脂肪族ウレタンメタクリレート、脂肪族ポリエステルウレタンメタクリレート、及び脂肪族ポリエステルトリウレタンアクリレートを挙げるができる。

20

【0043】

通常、ウレタン成分は、200グラム/モル～5,000グラム/モルの数平均分子量（ M_n ）を含む。数平均分子量は、マトリックス支援レーザ堆積イオン化質量分析法（matrix assisted laser deposition ionization mass spectrometry、MALDI）によって測定することができる。本明細書で使用される時、「ウレタン成分」は、「高 M_n ウレタン成分」及び「低 M_n ウレタン成分」のそれぞれを任意に含む。高 M_n ウレタン成分は、化合物の主鎖に1つ以上のウレタン官能基を含み、1,000グラム/モル（ g/mol ）以上の数平均分子量を有する化合物を包含するが、化合物の主鎖からの分枝は全て、存在する場合は200 g/mol 以下の M_n を有することを条件とする。言い換えれば、高 M_n ウレタン成分は、通常、1,000 g/mol 以上、1,100 g/mol 以上、1,200 g/mol 以上、1,300 g/mol 以上、1,400 g/mol 以上、1,500 g/mol 以上、1,600 g/mol 以上、1,700 g/mol 以上、1,800 g/mol 以上、2,000 g/mol 以上、2,250 g/mol 以上、2,500 g/mol 以上、2,750 g/mol 以上、3,000 g/mol 以上、3,250 g/mol 以上、3,500 g/mol 以上、3,750 g/mol 以上、又は更には4,000 g/mol 以上の M_n 、かつ5,000 g/mol 以下、4,800 g/mol 以下、4,600 g/mol 以下、4,400 g/mol 以下、4,100 g/mol 以下、3,900 g/mol 以下、3,700 g/mol 以下、3,400 g/mol 以下、3,100 g/mol 以下、2,900 g/mol 以下、2,700 g/mol 以下、2,400 g/mol 以下、又は2,200 g/mol 以下、又は更には1,900 g/mol 以下の M_n を有する。

30

40

【0044】

50

低Mnウレタン成分は、化合物の主鎖に1つ以上のウレタン官能基を含む化合物を包含し、1) 100g/mol以上、かつ1,000g/mol未満の数平均分子量、又は2) 2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分の数平均分子量が1,000g/mol未満であることを条件として、100g/mol以上、かつ2,000g/mol以下の数平均分子量のいずれかを有する。例えば、分枝状ウレタン成分は、1,000g/mol超の総Mnを有し得るが、その場合も、1,000g/mol未満のMnを有する2つの分枝点間に線形セグメントを有することにより、低Mnウレタン成分であり得る。言い換えれば、1) 低Mnウレタン成分のカテゴリーは、通常、100g/mol以上、150g/mol以上、200g/mol以上、250g/mol以上、300g/mol以上、350g/mol以上、400g/mol以上、450g/mol以上、500g/mol以上、550g/mol以上、600g/mol以上、650g/mol以上、700g/mol以上、750g/mol以上、又は800g/mol以上、かつ1,000g/mol未満、975g/mol以下、925g/mol以下、875g/mol以下、825g/mol以下、775g/mol以下、725g/mol以下、675g/mol以下、625g/mol以下、575g/mol以下、525g/mol以下、475g/mol以下、又は425g/mol以下、又は更には375g/mol以下のMnを有する。2) 低Mnウレタン成分のカテゴリーは、通常、200g/mol以上、250g/mol以上、300g/mol以上、350g/mol以上、400g/mol以上、450g/mol以上、500g/mol以上、550g/mol以上、600g/mol以上、650g/mol以上、700g/mol以上、750g/mol以上、又は800g/mol以上、かつ1,500g/mol以下、1,400g/mol以下、1,300g/mol以下、1,200g/mol以下、1,100g/mol以下、1,000g/mol以下、975g/mol以下、925g/mol以下、875g/mol以下、825g/mol以下、775g/mol以下、725g/mol以下、675g/mol以下、625g/mol以下、575g/mol以下、525g/mol以下、475g/mol以下、又は425g/mol以下、又は更には375g/mol以下のMnを有する。前述した第2のカテゴリーの低Mnウレタン成分のそれぞれは、2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分の数平均分子量が、1,000g/mol未満、950g/mol以下、900g/mol以下、850g/mol以下、800g/mol以下、又は750g/mol以下であり、かつ2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分の数平均分子量は、100g/mol以上、200g/mol以上、250g/mol以上、300g/mol以上、350g/mol以上、400g/mol以上、450g/mol以上、又は500g/mol以上であるという条件を含む。

【0045】

1,000g/mol以上の数平均分子量を有する高Mnウレタン成分の使用は、少なくとも特定の望ましい最小破断伸び(例えば、25%以上)を有する最終物品をもたらす傾向がある。少なくとも1つのウレタン成分の80重量%以上は、1つ以上の高Mn(例えば、長鎖)ウレタン成分によってもたらされる。より具体的には、低分子量ウレタン成分が存在する実施形態では、高数平均分子量ウレタン成分と低数平均分子量ウレタン成分の典型的な比は、高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分95:5~高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分80:20の範囲となる。言い換えれば、本開示の少なくとも特定の態様による光重合性組成物は、ウレタン成分全体の80重量%以上を高Mnウレタン成分として含み、ウレタン成分全体の85重量%以上、87重量%以上、90重量%以上、92重量%以上、95重量%以上、又は更には97重量%以上を高Mnウレタン成分として含み、かつウレタン成分全体の100%以下を高Mnウレタン成分として含み、ウレタン成分全体の98重量%以下、96重量%以下、94重量%以下、91重量%以下、89重量%以下、86重量%以下を高Mnウレタン成分として含む。同様に、本開示の少なくとも特定の態様による光重合性組成物は、ウレタン成分全体の2重量%以上を低Mnウレタン成分として含み、ウレタン成分全体の4重量%以上、5重量%以上、8重量%以上

、10重量%以上、12重量%以上、15重量%以上、又は更には17重量%を低Mnウレタン成分として含み、かつウレタン成分全体の20重量%以下を低Mnウレタン成分として含み、ウレタン成分全体の18重量%以下、16重量%以下、14重量%以下、11重量%以下、9重量%以下、7重量%以下、6重量%以下、又は3重量%以下を低Mnウレタン成分として含み得る。

【0046】

特定の実施形態によれば、少なくとも1つのウレタン成分は、ウレタン部分を有する少なくとも1つの(メタ)アクリレート成分を含み、これは曲げ強度及び/又は破断伸びのような硬化した組成物の物理的特性を改善するのに役立ち得る。このようなウレタン成分は、以下の特徴を単独で又は組み合わせて特徴付けることができる。

10

a) 少なくとも2つ又は3つ又は4つの(メタ)アクリレート部分を含む。

b) 数平均分子量(Mn): 1,000~5,000g/mol、又は1,000~2000g/mol。

c) (メタ)アクリレート部分がウレタン部分を介して結合している、C1~C20直鎖又は分枝鎖アルキル部分を含む。

d) 粘度: 23 で0.1~100Pa·s又は1~50Pa·s。

【0047】

特徴(a)と(b)、又は(b)と(c)、又は(a)と(d)の組み合わせが好ましい場合があり得る。

20

【0048】

ウレタン(メタ)アクリレートは、当業者に既知の多くのプロセスによって得ることができる。ウレタン(メタ)アクリレートは、通常、NCO末端化合物を、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、好ましくはヒドロキシエチル及びヒドロキシプロピルメタクリレートなどの好適な単官能性(メタ)アクリレートモノマーと反応させることによって得られる。例えば、ポリイソシアネートとポリオールを反応させてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成することができ、その後、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレートと反応させる。これらの種類の反応は、室温又は高温で、任意に、スズ触媒、三級アミンなどの触媒の存在下で行われてもよい。

【0049】

30

イソシアネート官能性ウレタンプレポリマーを形成するために使用することができるポリイソシアネートは、少なくとも2つの遊離イソシアネート基を有する任意の有機イソシアネートであり得る。脂肪族脂環式、芳香族、及び芳香脂肪族イソシアネートが含まれる。アルキル及びアルキレンポリイソシアネート、シクロアルキル及びシクロアルキレンポリイソシアネートなどの、既知のポリイソシアネートのいずれか、並びにアルキレン及びシクロアルキレンポリイソシアネートなどの組み合わせを用いることができる。好ましくは、式X(NCO)₂を有するジイソシアネートを使用することができ、Xは、2~12個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~18個のC原子を有する脂環式炭化水素基、6~16個のC原子を有する芳香族炭化水素基、及び/又は7~15個のC原子を有する脂肪族炭化水素基を表す。

40

【0050】

好適なポリイソシアネートの例としては、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(HDI)、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,1'-メチレンビス(4-イソシアネート)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、メタ-及びパラ-テトラ-メチルキシレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,6-及び2,4-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4'及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、並びにこれらの混合物が挙げられる。

50

【0051】

例えば、カルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、及び/又はビウレット基を含有する、ポリウレタン化学に由来する既知の高官能性ポリイソシアネート又はその他の変性ポリイソシアネートを使用することも可能である。特に好ましいイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソシアヌレート構造を有する高官能性ポリイソシアネートである。

【0052】

イソシアネート末端ウレタン化合物は、(メタ)アクリレートで末端保護されて、ウレタン(メタ)アクリレート化合物を生成する。一般に、末端ヒドロキシル基を有し、アクリル部分又はメタクリル部分をも有する、任意の(メタ)アクリレート型末端保護剤を使用することができるが、メタクリル部分が好ましい。好適な末端保護剤の例としては、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、グリセロールジ(メタ)アクリレート及び/又はトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(hydroxyethyl methacrylate、HEMA)及び/又は2-ヒドロキシエチルアクリレート(hydroxyethyl acrylate、HEA)である。

10

【0053】

イソシアネート基に対して反応性の化合物に対するイソシアネート基の当量比は、1.1:1~8:1、好ましくは1.5:1~4:1である。

20

【0054】

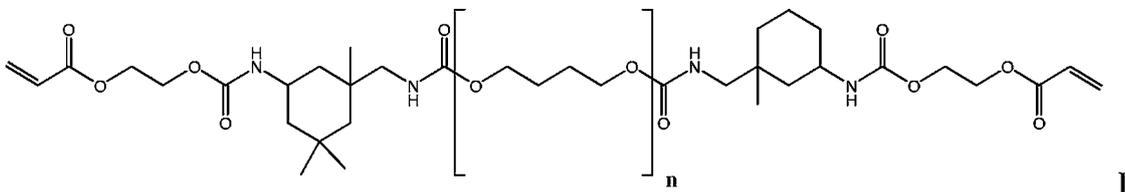
イソシアネート重付加反応は、ポリウレタン化学による既知の触媒、例えば、ジブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物、又はジアザビスクロ[2.2.2]オクタンなどのアミン触媒の存在下で行うことができる。更に、合成は、溶融物中、又はプレポリマー調製前若しくはプレポリマー調製中に添加され得る好適な溶媒中の両方で行うことができる。好適な溶媒は、例えば、アセトン、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)、酢酸エチル、エチレン及びプロピレングリコールのアルキルエーテル、並びに芳香族炭化水素である。溶媒として酢酸エチルを使用することが特に好ましい。

【0055】

選択される実施形態によれば、以下の式I及びIIのウレタンジメタクリレートが好ましい。

30

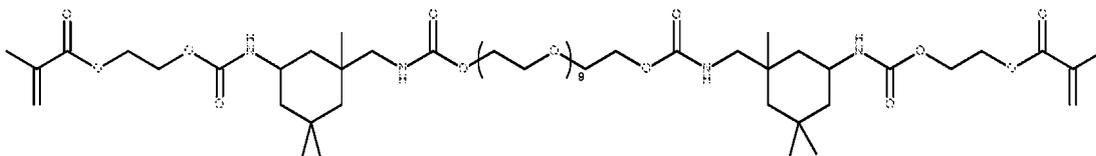
【化1】



I

(式中、nは9又は10である)、

【化2】



II

40

【0056】

市販のウレタン成分の例としては、Esstech Inc. から商品名EXOTHANE 108(例えば、式I)、EXOTHANE 8、及びEXOTHANE 10(例えば、式II)、並びに3M CompanyのDE SMAで入手可能なものが挙げられる。DE SMAは、例えば、欧州特許第2167013(B1)号(Hecht et

50

a 1 .) の段落 [0 1 3 5] 及び表 3 に記載されている。

【 0 0 5 7 】

ウレタン成分は、光重合性組成物の総重量を基準として、50重量%～90重量%（両端の値を含む）、例えば60重量%～80重量%（両端の値を含む）の量で、光重合性組成物中に含まれる。通常、ウレタン成分は、光重合性組成物の総重量を基準として、50重量%以上、52重量%以上、55重量%以上、57重量%以上、60重量%以上、61重量%以上、62重量%以上、63重量%以上、64重量%以上、65重量%以上、70重量%以上、又は72重量%以上、かつ90重量%以下、87重量%以下、85重量%以下、80重量%以下、77重量%以下、又は75重量%以下の量で、光重合性組成物中に含まれる。

10

【 0 0 5 8 】

反応性希釈剤

本開示の光重合性組成物は、少なくとも1種の反応性希釈剤を含む。本明細書の参照目的のための「反応性希釈剤」は、少なくとも1つのウレタン成分と共反応することができる（例えば、付加重合を受けることができる）、少なくとも1つのフリーラジカル反応性基（例えば、エチレン性不飽和基）を含有する成分である。反応性希釈剤は、少なくとも1つの（例えば、高Mn）ウレタン成分よりも小さい分子量を有し、多くの場合、400グラム/モル未満であり、ウレタン官能性基を含有しない（例えば、任意のウレタン官能性基を含まない）。

20

【 0 0 5 9 】

選択される実施形態では、少なくとも1種の反応性希釈剤は、（メタ）アクリレート、ポリアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート、又はこれらの組み合わせ、例えば（メタ）アクリレートを含む。

【 0 0 6 0 】

好適なフリーラジカル重合性反応体希釈剤としては、ジ、トリ、又は他のポリアクリレート及びメタクリレート、例えば、グリセロールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（D-ゼタクリレート）、テトラエチレングリコールジメタクリレート（tetraethylene glycol dimethacrylate、TEGDMA）、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシ-フェニル-ジメチルメタン、及びトリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレート；分子量200～500のポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート、アクリル化モノマーの共重合性混合物、例えば、米国特許第4,652,274号（Boettcher et al.）に記載のもの、及びアクリル化オリゴマー、例えば、米国特許第4,642,126号（Zador et al.）に記載のもの；尿素又はアミド基を含む多官能（メタ）アクリレート、例えば、欧州特許第2008636号（Echt et al.）に記載のものが挙げられる。

30

40

【 0 0 6 1 】

反応性希釈剤は、1つ以上のポリ（メタ）アクリレート、例えば、二、三、四又は五官能性モノマー又はオリゴマーの脂肪族、脂環式又は芳香族アクリレート又はメタクリレートを含み得る。

【 0 0 6 2 】

分子内に2つ以上の（メタ）アクリレート基を有する好適な脂肪族ポリ（メタ）アクリレートの例は、ヘキサン-2,4,6-トリオールの特リアクリレート及びトリメタクリ

50

レート；グリセロール又は1, 1, 1-トリメチロールプロパン；エトキシ化又はプロポキシ化グリセロール又は1, 1, 1-トリメチロールプロパン；並びに、例えば上記トリオールの特リグリシジルエーテルなどのトリエポキシド化合物を（メタ）アクリル酸と反応させて得られる、ヒドロキシル含有トリ（メタ）アクリレートである。更に、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタアクリレート、又はジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート若しくはメタアクリレートを使用することも可能である。

【0063】

フリーラジカル重合性化合物の別の好適な分類には、芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物及び三官能性又はそれ以上の（メタ）アクリレート化合物が含まれる。三官能性又はそれを超える官能性のメタ（アクリレート）は、三、四又は五官能性のモノマー又はオリゴマーの脂肪族、脂環式又は芳香族のアクリレート又はメタアクリレートであり得る。

10

【0064】

好適な脂肪族三、四及び五官能性（メタ）アクリレートの例は、ヘキサン-2, 4, 6-トリオールのトリアクリレート及びトリメタアクリレート；グリセロール又は1, 1, 1-トリメチロールプロパン；エトキシ化又はプロポキシ化グリセロール又は1, 1, 1-トリメチロールプロパン；並びに、例えば上記トリオールのトリグリシジルエーテルなどのトリエポキシド化合物を（メタ）アクリル酸と反応させて得られる、ヒドロキシル含有トリ（メタ）アクリレートである。更に、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタアクリレート、又はジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート若しくはメタアクリレートを使用することも可能である。いくつかの実施形態では、トリ（メタ）アクリレートは、1, 1-トリメチロールプロパントリアクリレート若しくはメタアクリレート、エトキシ化若しくはプロポキシ化1, 1, 1-トリメチロールプロパントリアクリレート若しくはメタアクリレート、エトキシ化若しくはプロポキシ化グリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタアクリレート、又はトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートを含む。好適な芳香族トリ（メタ）アクリレートの更なる例は、3つのヒドロキシル基を含有するトリヒドロキシベンゼンとフェノール又はクレゾールノボラックのトリグリシジルエーテルと、（メタ）アクリル酸との反応生成物である。

20

30

【0065】

いくつかの事例では、反応性希釈剤は、脂肪族、脂環式又は芳香族ジオールのジアクリレートエステル及び/又はジメタアクリレートエステルを含み、この例としては、1, 3-若しくは1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、エトキシ化若しくはプロポキシ化ネオペンチルグリコール、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン若しくはビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシ化若しくはプロポキシ化ビスフェノールA、エトキシ化若しくはプロポキシ化ビスフェノールF、又は、エトキシ化若しくはプロポキシ化ビスフェノールSが挙げられる。いくつかの事例では、本明細書に記載される反応性希釈剤は、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート又はビス（トリメチロールプロパン）テトラアクリレートなどの1つ以上の高官能性アクリレート又はメタアクリレートを含む。

40

【0066】

特定の実施形態では、光重合性組成物は、多官能性成分から本質的になるか、又は単官能性成分を含まない。このことは、光重合性組成物が2重量%以下の単官能性成分を含有

50

することを意味する。このような光重合性組成物の利点は、硬化後に物品から浸出し得る未反応反応性希釈剤が光重合性組成物に含有される量が最小から0になる傾向があることである。物品が歯列矯正物品である用途では、これにより未反応反応性希釈剤の患者の口への放出が最小限に抑えられる。

【0067】

特定の実施形態において、少なくとも1種の反応性希釈剤は、400グラム/モル以下、375g/mol以下、350g/mol以下、325g/mol以下、300g/mol以下、275g/mol以下、225g/mol以下、又は200g/mol以下の分子量を有する。そのような分子量を有する1種以上の反応性希釈剤を含めることは、液槽重合法での使用にとって十分に低い粘度を有する光重合性組成物を得ることに役立つ。特定の実施形態では、少なくとも1種の反応性希釈剤は、200g/mol～400g/mol（両端の値を含む）の分子量を含む。

10

【0068】

反応性希釈剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、5重量%～50重量%（両端の値を含む）、例えば25重量%～50重量%（両端の値を含む）の量で、光重合性組成物中に含まれる。通常、反応性希釈剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、又は30重量%以上、かつ50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、又は20重量%以下の量で、光重合性組成物中に含まれる。

20

【0069】

添加剤

本明細書に記載の光重合性組成物は、いくつかの例では1つ以上の添加剤、例えば、光開始剤、阻害剤、安定剤、増感剤、吸収調整剤、フィラー及びそれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の添加剤を更に含む。例えば、光重合性組成物は、1種以上の光開始剤を更に含む。好適な例示的光開始剤は、BASF (Ludwigshafen, Germany) から商品名IRGACURE及びDAROCURで入手可能なものであり、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IRGACURE 184)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (IRGACURE 651)、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 (IRGACURE 819)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (IRGACURE 2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)ブタノン (IRGACURE 369)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルキノプロパン-1-オン (IRGACURE 907)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]ESACURE ONE (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italy)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (DAROCUR 1173)、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 (IRGACURE TPO)、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート (IRGACURE TPO-L) を含む。更なる好適な光開始剤には、例えば、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル、芳香族塩化スルホニル、光活性オキシム、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0070】

光開始剤は、本明細書に記載の光重合性組成物中に、付加製造プロセスの特定の制約に従うどのような量でも存在することができる。いくつかの実施形態では、光開始剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、最大約5重量%の量で光重合性組成物中に存在する。いくつかの事例では、光開始剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、約0.1重量%～5重量%の量で存在する。

50

【0071】

加えて、本明細書に記載の光重合性材料の組成物は、1つ以上の増感剤を更に含んでよく、同様に存在し得る1つ以上の光開始剤の有効性を増加させ得る。いくつかの実施形態では、増感剤は、イソプロピルチオキサントン (isopropylthioxanthone、ITX) 又は2-クロロチオキサントン (chlorothioxanthone、CTX) を含む。他の増感剤もまた使用されてよい。光重合性組成物中で使用する場合、増感剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、約0.01重量%又は約1重量%の範囲の量で存在することができる。

【0072】

本明細書に記載の光重合性組成物はまた、任意に1つ以上の重合阻害剤又は安定剤を含む。重合阻害剤は、多くの場合、組成物に更なる熱安定性を加えるために光重合性組成物に含まれる。いくつかの例では、安定剤は1種以上の酸化防止剤を含む。本開示の目的に反しない任意の酸化防止剤を使用してよい。例えば、いくつかの実施形態では、好適な酸化防止剤として様々なアリール化合物が挙げられ、これにはブチル化ヒドロキシトルエン (butylated hydroxytoluene、BHT) が含まれ、これは、本明細書に記載の実施形態で重合阻害剤としてもまた使用することができる。追加的に又は代替的に、重合阻害剤は、メトキシヒドロキノン (methoxyhydroquinone、MEHQ) を含む。

10

【0073】

いくつかの実施形態では、重合阻害剤を使用する場合、重合阻害剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、約0.001重量%~2重量%、0.001重量%~1重量%、又は0.01重量%~1重量%の量で存在する。更に、安定剤を使用する場合、安定剤は、本明細書に記載の光重合性組成物中に、光重合性組成物の総重量を基準として、約0.1重量%~5重量%、約0.5重量%~4重量%、又は約1重量%~3重量%の量で存在する。

20

【0074】

本明細書に記載の光重合性組成物はまた、化学線の透過度を制御するために、1つ以上の吸収調整剤 (例えば、染料、光学的光沢剤、顔料、微粒子フィラーなど) を含むことができる。特に好適な吸収調整剤の1つは、BASF Corporation (Floram Park, NJ) から入手可能なTinopal OB (ベンゾオキサゾール, 2,2'-(2,5-チオフェンジル)ビス[5-(1,1-ジメチルエチル)]) である。吸収調整剤を使用する場合、吸収調整剤は、光重合性組成物の総重量を基準として、約0.001重量%~5重量%、約0.01重量%~1重量%、0.1重量%~3重量%、又は約0.1重量%~1重量%の量で存在し得る。

30

【0075】

光重合性組成物はフィラーを含んでもよく、これはナノスケールのフィラーを含む。好適なフィラーの例は自然発生又は合成の材料で、これらには、シリカ (SiO₂ (例えば、石英))、アルミナ (Al₂O₃)、ジルコニア、窒化物 (例えば、窒化ケイ素)、例えばZr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn、及びAlから得られたガラス及びフィラー、長石、ホウケイ酸塩ガラス、カオリン (陶土)、タルク、ジルコニア、チタニア、サブミクロンシリカ粒子 (例えば、Degussa Corp., Akron, OHの「OX50」、「130」、「150」及び「200」シリカ、並びにCabot Corp., Tuscola, ILのCAB-O-SIL M5及びTS-720シリカを含む、商品名AEROSILで入手可能なものなどの発熱性シリカ) が挙げられるが、これらに限定されない。国際公開第09/045752号 (Kalgutkar et al.) に開示されるものなどの、ポリマー材料から製造される有機フィラーもまた可能である。

40

【0076】

組成物は、繊維強化材並びに染料、顔料及び顔料染料などの着色剤を更に含んでもよい。好適な繊維強化材の例としては、PGAマイクロフィブリル、コラーゲンマイクロフィブリル、及び米国特許第6,183,593号 (Narang et al.) に記載されるその他の繊維強化材が挙げられる。米国特許第5,981,621号 (Clark et

50

a 1 .) に記載される好適な着色剤の例としては、1 - ヒドロキシ - 4 - [4 - メチルフェニルアミノ] - 9 , 1 0 - アントラセンジオン (F D & C 紫色 2 号)、6 - ヒドロキシ - 5 - [(4 - スルホフェニル) オキソ] - 2 - ナフタレンスルホン酸の二ナトリウム塩 (F D & C 黄色 6 号)、9 - (o - カルボキシフェニル) - 6 - ヒドロキシ - 2 , 4 , 5 , 7 - テトラヨード - 3 H - キサンテン - 3 - オン、二ナトリウム塩、一水和物 (F D & C 赤色 3 号) などが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

不連続繊維もまた、炭素、セラミック、ガラス、又はこれらの組み合わせを含む繊維などの好適なフィラーでもある。好適な不連続繊維は、セラミック繊維などの様々な組成物を有することができる。セラミック繊維は連続長で製造され得、これらが細断又は剪断されて、不連続なセラミック繊維が得られる。セラミック繊維は、様々な市販のセラミックフィラメントから製造され得る。セラミック繊維を形成するのに有用なフィラメントの例としては、商標 N E X T E L (3 M C o m p a n y , S t . P a u l , M N) で販売されているセラミック酸化物繊維が挙げられる。N E X T E L は、操作温度では低い伸び率及び収縮率を有する連続フィラメントセラミック酸化物繊維であり、良好な耐化学薬品性、低い熱伝導率、熱ショック耐性、及び低い空隙率をもたらす。N E X T E L 繊維の具体的な例としては、N E X T E L 3 1 2、N E X T E L 4 4 0、N E X T E L 5 5 0、N E X T E L 6 1 0 及び N E X T E L 7 2 0 が挙げられる。N E X T E L 3 1 2 及び N E X T E L 4 4 0 は、 $A l_2 O_3$ 、 $S i O_2$ 、及び $B_2 O_3$ を含む耐熱性アルミノホウケイ酸塩である。N E X T E L 5 5 0 及び N E X T E L 7 2 0 は、アルミノシリカであり、N E X T E L 6 1 0 は、アルミナである。製造の際に、N E X T E L フィラメントは、有機サイジング剤又は仕上げ剤でコーティングされ、これが繊維加工の補助剤として機能する。サイジングは、保護及び操作補助のためにフィラメントストランドに適用されるデンプン、油、ワックス、又は他の有機成分の使用を含み得る。サイジングは、フィラメント又はセラミック繊維を 7 0 0 の温度で 1 ~ 4 時間熱洗浄することによって、セラミックフィラメントから除去することができる。

【 0 0 7 8 】

セラミック繊維は、比較的均一な長さを提供するように切断、粉碎、又は細断することができ、これは、セラミック材料の連続フィラメントを、他の切断操作の中でもとりわけ、機械的剪断操作又はレーザ切断操作で切断することによって達成することができる。特定の切断作業の高度に制御された性質を考慮すると、セラミック繊維のサイズ分布は非常に狭く、複合特性を制御することができる。例えば、CCDカメラ (O l y m p u s D P 7 2 , T o k y o , J a p a n) 及び分析ソフトウェア (O l y m p u s S t r e a m E s s e n t i a l s , T o k y o , J a p a n) を搭載した光学顕微鏡 (O l y m p u s M X 6 1 , T o k y o , J a p a n) を使用して、セラミック繊維の長さを測定することができる。セラミック繊維の代表試料をガラススライド上に広げ、少なくとも 2 0 0 個のセラミック繊維の長さを 1 0 倍で測定することによって、試料を調製することができる。

【 0 0 7 9 】

好適な繊維としては、例えば、N E X T E L 3 1 2、4 4 0、6 1 0 及び 7 2 0 などの、商品名 N E X T E L (3 M C o m p a n y , S t . P a u l , M N から入手可能) で入手可能なセラミック繊維が挙げられる。現在好ましいセラミック繊維の 1 つは、多結晶 - $A l_2 O_3$ を含む。好適なアルミナ繊維は、例えば、米国特許第 4 , 9 5 4 , 4 6 2 号 (W o o d e t a l .) 及び米国特許第 5 , 1 8 5 , 2 9 9 号 (W o o d e t a l .) に記載されている。代表的なアルファアルミナ繊維は、N E X T E L 6 1 0 (3 M C o m p a n y , S t . P a u l , M N) の商品名で市販されている。いくつかの実施形態では、アルミナ繊維は、多結晶アルファアルミナ繊維であり、理論上の酸化物ベースで、アルミナ繊維の総重量を基準として、9 9 重量% 超の $A l_2 O_3$ 及び 0 . 2 重量% ~ 0 . 5 重量% の $S i O_2$ を含む。他の実施形態では、いくつかの望ましい多結晶アルファアルミナ繊維は、1 マイクロメートル未満 (又は更には、いくつかの実施形態では

10

20

30

40

50

、0.5マイクロメートル未満)の平均粒度を有するアルファアルミナを含む。いくつかの実施形態では、多結晶アルファアルミナ繊維は、少なくとも1.6GPa(いくつかの実施形態では、少なくとも2.1GPa、又は更には少なくとも2.8GPa)の平均引張強度を有する。好適なアルミノケイ酸繊維は、例えば、米国特許第4,047,965号(Karst et al.)に記載されている。例示的なアルミノケイ酸繊維は、3M Company(St. Paul, MN)によりNEXTEL 440、及びNEXTEL 720の商品名で市販されている。アルミノホウケイ酸繊維は、例えば、米国特許第3,795,524号(Sowman)に記載されている。例示的なアルミノホウケイ酸繊維は、3M Companyによって商品名NEXTEL 312で市販されている。窒化ホウ素繊維は、例えば、米国特許第3,429,722号(Economy)及び米国特許第5,780,154号(Okano et al.)に記載されているように作製することができる。

10

【0080】

セラミック繊維はまた、他の好適なセラミック酸化物フィラメントから形成することもできる。そのようなセラミック酸化物フィラメントの例としては、Central Glass Fiber Co., Ltd.から入手可能なもの(例えば、EFH75-01、EFH150-31)が挙げられる。約2%未満のアルカリを含有するか、又は実質的にアルカリを含まないもの(すなわち、「Eガラス」繊維)である、アルミノホウケイ酸塩ガラス繊維もまた、好ましい。Eガラス繊維は、多数の商業的供給業者から入手可能である。

20

【0081】

有用な顔料の非限定的な例としては、酸化チタン、リン酸亜鉛、硫化亜鉛、酸化亜鉛及びリトポンなどの白色顔料；酸化鉄(栗色、赤色、明るい赤色)、鉄/クロム酸化物、硫セレン化カドミウム及び水銀カドミウム(栗色、赤色、橙色)などの赤色及び赤橙色顔料；ウルトラマリン(青色、ピンク色及び紫色)、クロムスズ(ピンク色)、マンガン(紫色)、コバルト(紫色)；チタン酸バリウム、硫化カドミウム(黄色)、クロム(橙色、黄色)、モリブデン酸塩(橙色)、クロム酸亜鉛(黄色)、チタン酸ニッケル(黄色)、酸化鉄(黄色)、ニッケルタングステンチタン、亜鉛フェライト及びチタン酸クロムなどの橙色、黄色及びパフ色の顔料；酸化鉄(パフ色、褐色)、酸化マンガン/酸化アンチモン/酸化チタン、チタン酸マンガン、天然シエナ(アンバー色)、チタンタングステンマンガンなどの褐色顔料；アルミン酸クロム(青色)、クロムコバルトアルミナ(ターコイズ色)、アイアンブルー(青色)、マンガン(青色)、クロム及びクロム酸化物(緑色)及びチタングリーンなどの青緑色顔料；並びに酸化鉄ブラック及びカーボンブラックなどの黒色顔料が挙げられる。硬化した組成物で所望の色調を実現するために、顔料の組み合わせが一般に使用される。

30

【0082】

プリントされた組成物を不可視光下で見えるようにするときに、蛍光染料及び顔料の使用が有用な場合もある。特に有用な炭化水素系可溶性蛍光染料は、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾリル)1チオフェンである。ローダミンなどの蛍光染料をカチオン性ポリマーに結合させ、樹脂の一部として組み込んでもよい。

40

【0083】

望ましい場合、本開示の組成物は、他の添加剤、例えば、指示薬、促進剤、界面活性剤、湿潤剤、酸化防止剤、酒石酸、キレート化剤、緩衝剤、及び当業者に明らかである他の類似成分を含有してもよい。加えて、医薬又は他の治療用物質を、光重合性組成物に任意で添加することができる。例としては、フッ化物供給源、増白剤類、抗カリエス剤類(例えば、キシリトール)、無機成分補給剤類(例えば、リン酸カルシウム化合物、並びにその他のカルシウム供給源及びホスフェート供給源)、酵素類、口臭清涼剤類、麻酔剤類、凝固剤類、酸中和剤類、化学療法剤類、免疫反応調整剤類、チキソトロップ類、ポリオール類、抗炎症剤類、抗菌剤類、抗カビ剤類、口内乾燥処理剤、減感剤類などの、多くの場合、歯科用組成物に使用されるタイプのもものが挙げられるが、これらに限定されない。

50

【0084】

上記の添加剤のうちの任意のものの組み合わせを用いてもよい。当業者であれば、所望される結果を達成するために、過度な実験を行うことなく、そのような添加剤のいずれか1種を選び、その量を選択することができる。

【0085】

本明細書に記載の光重合性組成物材料はまた、未硬化で、硬化して、及び後硬化の物品として、種々の望ましい特性を示すことができる。光重合性組成物は、未硬化の時点では、1つ以上の付加製造デバイス（例えば、3Dプリンティングシステム）の要求事項及びパラメータに従う粘度プロファイルを有する。いくつかの事例では、本明細書に記載の光重合性組成物は、40及び0.1[1/s]の剪断速度で、40mmコーンプレート測定システムを使用するTA Instruments AR-G2磁気ベアリングレオメーターを用いて、以下の実施例試験方法に記載のASTM D4287に従って測定して、未硬化時に、約0.1~1,000Pa·s、約0.1~100Pa·s、又は約1~10Pa·sの動的粘度を呈する。いくつかの事例では、本明細書に記載の光重合性組成物は、未硬化時に、改変ASTM D4287に従って測定したとき、約10Pa·s未満の動的粘度を呈する。

10

【0086】

物品及び方法

第2の態様では、本開示は物品を提供する。物品は、光重合性組成物の反応生成物を含み、光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、

20

(a) 50重量%~90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と

(b) 5重量%~50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、

(c) 0.1重量%~5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、

(d) 存在する場合は0.001重量%~1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、

を含む。多くの実施形態では、物品の光重合性組成物は、以下に詳細に記載されるように、液槽重合される。

【0087】

物品の形状は限定されず、フィルム又は成形一体型物品を含んでよい。例えば、フィルムは、第1の態様による光重合性組成物を鑄造した後、キャスト組成物を化学線にさらして光重合性組成物を重合させることによって、容易に調製することができる。多くの実施形態では、物品は、2つ以上の寸法のバリエーションが単一の一体型物品によってもたらされる、成形一体型物品を含む。例えば、物品は、1つ以上のチャンネル、1つ以上のアンダーカット、1つ以上の穿孔、又はこれらの組み合わせを含み得る。このような特徴は、通常、従来 of 成形方法を使用して一体型物品において実現することは不可能である。選択される実施形態では、物品は、歯列矯正物品を含む。歯列矯正物品について、下記に更に詳細に説明する。

30

【0088】

第3の態様では、本開示は、物品の製造方法を提供する。方法は、

40

(i) 光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50重量%~90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、(b) 5重量%~50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c) 0.1重量%~5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、(d) 存在する場合は0.001重量%~1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、を含む光重合性組成物を準備することと、

(ii) 光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成することと、

(iii) 任意に、ステップ(ii)の後に残存する未重合ウレタン成分及び/又は反応性希釈剤を硬化させることと、

を含む。

【0089】

50

多くの実施形態において、光重合性組成物は、紫外線、電子ビーム放射線、可視光線、又はこれらの組み合わせを含む、化学線を使用して、硬化される。更に、方法は、化学線又は熱を使用して物品を後硬化させることを更に含む。

【0090】

付加製造方法において、方法は、(iv)ステップ(i)及び(ii)を繰り返して多層を形成し、ステップ(iii)の前に3次元構造を含む物品を作製することを更に含む。特定の実施形態では、方法は、光重合性組成物の液槽重合を含む。液槽重合が採用される場合、放射線は、側壁又は底壁などの光重合性組成物を保持する容器(例えば、液槽)の壁を通過して方向付けられてよい。

【0091】

硬化した状態の本明細書中に記載の光重合性組成物は、いくつかの実施形態では、1つ以上の所望の特性を示すことができる。「硬化した」状態の光重合性組成物は、少なくとも部分的に重合及び/又は架橋されている重合性成分を含む光重合性組成物を含むことができる。例えば、いくつかの例では、硬化した物品は、少なくとも約10%重合又は架橋されているか、少なくとも約30%重合又は架橋されている。いくつかの事例では、硬化した光重合性組成物は、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、又は少なくとも約90%重合又は架橋されている。硬化した光重合性組成物はまた、約10%~約99%重合又は架橋され得る。

【0092】

本開示の光重合性組成物から作られた硬化した物品の適合性及び耐久性は、標準の引張試験、弾性率試験及び/又は伸び試験によってある程度判断することができる。光重合性組成物は通常、硬質化の後に、下記のパラメータの少なくとも1つによって特徴付けることができる。有利には、破断伸びは、通常、25%以上、27%以上、30%以上、32%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、又は60%以上、かつ200%以下、100%以下、90%以下、80%以下、又は70%以下である。言い換えれば、硬化した物品の破断伸びは、25%~200%の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、破断伸びは、少なくとも30%であり、かつ100%以下である。極限引張強度は、ASTM D638-10に従ってそれぞれ決定したとき、通常、15メガパスカル(Mega Pascal、MPa)以上、20MPa以上、25MPa以上、又は30MPa以上であり、通常80MPa以下である。ウレタン成分は物品の破断伸びに対して最大の効果を有するが、光重合性組成物の他の成分もまた破断伸びに影響し、例えば、反応性希釈剤の直鎖又は分枝の長さは、最終物品の破断伸びと正に相関する傾向がある。引張弾性率は、通常、ASTM D638-10に従って決定すると、200MPa以上である。このような伸び特性は、例えば、試験片タイプVを使用して、ASTM D638-10に概説されている方法によって測定することができる。上記の機械的特性は、適切な摩耗強度及び低い吸湿性と共に、弾力性及び可撓性を必要とする物品に特に適している。

【0093】

本明細書に記載の光重合性組成物は、既知の技術によって混合することができる。いくつかの実施形態では、例えば、本明細書に記載の光重合性組成物を調製するための方法は、光重合性組成物の全て又は実質的に全ての成分を混合するステップと、混合物を加熱するステップと、任意に加熱した混合物を濾過するステップとを含む。混合物を軟化させることは、いくつかの実施形態では、約50の温度又は約50~約85の範囲の温度で行われる。いくつかの実施形態では、本明細書に記載の光重合性組成物は、組成物の全て又は実質的に全ての成分を反応容器に入れて、生じた混合物を約50~約85の範囲の温度まで、攪拌しながら加熱することによって生産される。加熱及び攪拌は、混合物が実質的に均質化された状態に達するまで継続される。

【0094】

物品の製作

上記のとおり調製した後は、本開示の光重合性組成物を多様な付加製造プロセスに使

10

20

30

40

50

用して、上記のようなフィルムのカスティングを含む、様々な物品を作製することができる。3次元物品を作製するための一般化された方法100を図1に示す。方法の各ステップについて、下記に詳細に説明する。まず、ステップ110では、所望の光重合性組成物（例えば、少なくとも1つのウレタン成分、少なくとも1種の反応性希釈剤、及び光開始剤を含む）を準備し、付加製造デバイスによって又は付加製造デバイス内で使用するためのリザーバー、カートリッジ、又は他の好適な容器内に導入する。付加製造デバイスは、ステップ120でコンピュータ化された設計命令のセットに従って、光重合性組成物を選択的に硬化する。ステップ130において、ステップ110及び/又はステップ120を繰り返して多層を形成し、3次元構造を含む物品（例えば、歯列矯正アライナー）を作製する。場合により、ステップ140において、未硬化の光重合性組成物を物品から除去し、更に任意に、ステップ150において、物品を追加の硬化に供して物品内の残りの未硬化の光重合性成分を重合させる。

10

【0095】

本明細書に記載の3次元物品又は物体をプリントする方法は、1層ずつ重ねる方式により、本明細書に記載の光重合性組成物の複数の層から物品を形成することを含むことができる。更に、構築される材料組成物の層を、コンピュータ可読形式の3次元物品の画像に従って堆積させることができる。いくつか又は全ての実施形態で、光重合性組成物は、予め選択されたコンピュータ支援設計（computer aided design、CAD）パラメータに従って堆積される。

20

【0096】

加えて、本明細書に記載の3D物品を製造する方法は、いわゆる「光造形法/液槽重合」3Dプリンティング方法を含むことができることが理解される。3次元製造のための他の技法が知られており、本明細書に記載の用途で使用するために適切に改変されてもよい。より一般的には、3次元製作技法が次々と利用可能になってきている。そのような技法は全て、指定された物品特性にかなう製作粘度及び分解能を提供する限り、本明細書に記載の光重合性組成物と共に使用するように改変することができる。製作は、本明細書に記載の製作技術のいずれかを、単独で又は様々な組み合わせで使用し、3次元物体を表すデータを使用して行われてもよく、このデータは必要に応じて、特定のプリンティング技術又は他の製作技術に合わせてフォーマットし直すか、あるいは他の方法で改変することができる。

30

【0097】

本明細書に記載の光重合性組成物から液槽重合（例えば、光造形法）を使用して3D物品を形成することは、完全に可能である。例えば、いくつかの事例では、3D物品をプリントする方法は、本明細書に記載の光重合性組成物を流体状態で容器内に保持し、容器内の光重合性組成物に選択的にエネルギーを加えて光重合性組成物の流体層の少なくとも一部分を凝固させ、それによって、3D物品の断面を画定する硬質化された層を形成することを含む。加えて、本明細書に記載の方法は、光重合性組成物の硬質化された層を上昇又は下降させて、未硬質化の光重合性組成物の新たな、つまり第2の流体層を容器内の流体の表面に提供し、続いて、容器内の光重合性組成物に再び選択的にエネルギーを加えて、光重合性組成物の新たな、つまり第2の流体層の少なくとも一部分を凝固させ、3D物品の第2の断面を画定する第2の凝固された層を形成することを更に含むことができる。更に、光重合性組成物を凝固させるためのエネルギーの印加によって、3D物品の第1及び第2の断面をz方向（つまり、上記の上昇又は下降の方向に相当する構築方向）に互いに結合又は接着することができる。更に、容器内の光重合性組成物に選択的にエネルギーを加えることは、光重合性組成物を硬化させるのに十分なエネルギーを有する、紫外線、可視放射線又は電子ビーム放射線などの化学線を加えることを含むことができる。本明細書に記載の方法はまた、昇降機のプラットフォームを昇降させることによって提供される光重合性組成物の流体の新たな層を平坦化することを含むことができる。このような平坦化は、いくつかの事例では、ワイパー又はローラー又はリコータビーズを利用することにより行うことができる。平坦化では、分注された材料を平らにして余分の材料を除去し、プ

40

50

リントの支持プラットフォーム上に均一かつ円滑に露出した又は平らな上向きの面を作り出すことによって、1つ以上の層の厚みを、材料を硬化させる前に補正する。

【0098】

3D物品を提供するために前述のプロセスを選択された回数だけ繰り返すことができることが、更に理解される。例えば、いくつかの事例では、このプロセスを「n」回繰り返すことができる。更に、光重合性組成物の層に選択的にエネルギーを加えるステップなどの、本明細書に記載の方法の1つ以上のステップをコンピュータ可読形式の3D物品の画像に従って行うことができると理解される。好適な光造形プリンタには、3D Systems, Rock Hill, SCから入手可能なViper Pro SLA及び、Asiga USA, Anaheim Hills, CAから入手可能なAsiga Picoplus 39が含まれる。

10

【0099】

図2は、本明細書に記載の光重合性組成物及び方法と共に使用されてよい光造形装置(stereolithography apparatus、「SLA」)の例を示す。一般に、SLA 200は、レーザ202、光学素子204、ステアリングレンズ206、昇降機208、プラットフォーム210、及び、直線状縁部212を、光重合性組成物で満たされた液槽214内に含んでもよい。動作中、レーザ202が光重合性組成物の表面にわたって操縦されて光重合性組成物の断面が硬化され、その後、昇降機208がプラットフォーム210をわずかに降下させ、別の断面を硬化させる。直線状縁部212が層と層の間の硬化した組成物の表面を掃引して、新しい層を追加する前に表面を平滑化及び正規化してもよい。他の実施形態では、光重合性組成物の上面に1層ずつ物品が描かれる間に、液槽214に液体の樹脂を、ゆっくりと満たしてもよい。

20

【0100】

関連技術である、デジタル光処理(Digital Light Processing、「DLP」)による液槽重合はまた、硬化性ポリマー(例えば、光重合性組成物)の容器を使用する。しかしながら、DLPに基づくシステムでは、硬化性材料の上に2次元の断面を投影して、投影されたビームに直交する平面全体の所望の部分を一度に硬化させる。本明細書に記載の光重合性組成物と共に使用するように変更されてもよい硬化性ポリマー系は全て、本明細書で使用する時「液槽重合系」という用語の範囲内にあることが意図される。特定の実施形態では、例えば、米国特許第9,205,601号及び同第9,360,757号(両方ともDeSimone et al.)に記載されているように、連続モードでの使用に適合した装置、例えば、Carbon 3D, Inc.(Redwood City, CA)から市販されている装置が用いられてもよい。

30

【0101】

図5を参照すると、本明細書に記載の光重合性組成物及び方法と共に使用されてよい別のSLA装置の概略図が提供されている。一般に、装置500は、レーザ502、光学素子504、ステアリングレンズ506、昇降機508、及びプラットフォーム510を、光重合性組成物519で満たされた液槽514内に含んでもよい。動作中、レーザ502は、液槽514の壁520(例えば、床)を通して光重合性組成物に導かれ、光重合性組成物519の断面を硬化させて、物品517を形成し、その後、昇降機508がプラットフォーム510をわずかに上昇させ、別の断面が硬化される。

40

【0102】

より一般的には、光重合性組成物は、通常、紫外線、電子ビーム放射線、可視放射線、又はこれらの任意の組み合わせなどの化学線を使用して硬化される。当業者は、過度の実験を行うことなく、特定の用途に好適な放射線源及び波長の範囲を選択することができる。

【0103】

3D物品は、形成された後に、通常、付加製造装置から取り外されて洗浄される(例えば、未硬化光重合性組成物の一部を溶解するが、硬化した固体状態物品(例えば、素地)は溶解しない溶媒中での超音波洗浄、泡沫洗浄又は噴霧洗浄)。物品を洗浄し、物品表面

50

の未硬化物を除去するために、任意の他の従来的方法を利用してもよい。この段階で、3次元物品は通常、方法100の残りの任意のステップでの取り扱いのための十分な生強度を有する。

【0104】

本開示の特定の実施形態では、ステップ120で得られる形成物品は収縮し（すなわち、体積が減少し）、（任意の）ステップ150の後の物品の寸法が予想よりも小さくなることが予想される。例えば、硬化した物品は、体積が5%未満、4%未満、3%未満、2%未満、又は更には1%未満収縮することがあり、任意の後硬化時に体積が約6~8%収縮する物品をもたらす他の組成物とは対照的である。体積収縮率の量は、通常、最終的な物体の形状に著しい歪みをもたらすことはない。したがって、硬化された最終的な物品のデジタル表現の中の寸法は、この収縮を補償する全体的な倍率に従って拡大されてもよいことが、特に企図される。例えば、いくつかの実施形態では、デジタルの物品表現の少なくとも一部は、プリントされた装具の所望のサイズの少なくとも101%、いくつかの実施形態では少なくとも102%、いくつかの実施形態では少なくとも104%、いくつかの実施形態では少なくとも105%、いくつかの実施形態では少なくとも110%であり得る。

10

【0105】

全体的な倍率は、上記ステップ110及び120に従って較正用部品を作製することにより、所与の光重合性組成物調合について計算することができる。較正物品の寸法は、後硬化の前に測定することができる。

20

【0106】

一般に、ステップ120の初期付加製造によって形成された3次元物品は、上述したように、完全には硬化しておらず、このことは、洗浄後であっても組成物中の光重合性材料の全てが重合しているわけではないことを意味する。いくらかの未硬化光重合性材料は、通常、洗浄プロセス（例えば、任意のステップ140）中に、プリントされた物品の表面から除去される。物品表面、及びバルク物品そのものが、通常、未硬化光重合性材料を依然として保持しており、更なる硬化を示唆している。残留未硬化光重合性組成物を除去することは、物品が以降に後硬化されるときに、好ましくなく物品上で直接硬化することによる未硬化の残留光重合性組成物を最小限に抑える上で特に有用である。

30

【0107】

更なる硬化は、更なる化学線放射、加熱、又はその両方によって行うことができる。化学線への暴露は、約10分~60分超の範囲の時間にわたる、任意の好都合な放射源、一般には、紫外線、可視放射線、及び/又は電子ビーム放射線により行ってよい。加熱は一般に、不活性雰囲気下で、約10分~60分超の範囲の時間、約75~150の範囲の温度で行われる。紫外線と熱エネルギーとを組み合わせる、いわゆる後硬化オープンは、ステップ150の後硬化プロセスでの使用に特に好適である。一般に、後硬化は、後硬化されていない同じ3次元物品に比較して、3次元物品の機械的特性及び安定性を向上させる。

【0108】

プリントされた装具300として透明トレイライナーを作製する一般的な方法を以下に記載する。ただし、類似の技法及び本開示の光重合性組成物を使用して、他の歯科及び歯列矯正物品を作製することができる。代表例としては、国際出願公開第2016/109660号(Raby et al.)に記載の咬合窓を有する取り外し可能な装具、米国特許公開第2014/0356799号(Cinader et al.)に記載の口蓋床を備えた取り外し可能な装具、及び国際出願第2016/148960号及び同第2016/149007号(Oda et al.)、並びに米国特許公開第2008/0248442号(Cinader et al.)に記載の弾性ポリマー歯列弓部材が挙げられるが、これらに限定されない。更に、光重合性組成物は、国際公開第2015/094842(Paehl et al.)及び米国特許出願公開第2011/0091832号(Kim et al.)に記載のものなどの間接ボンディングトレイの作製、並

40

50

びに、クラウン、ブリッジ、ベニア、インレー、オンレー、充填材、及びプロテーゼ（例えば、部分義歯又は総義歯）を非限定的に含む他の歯科用物品に使用することができる。他の歯列矯正装具及びデバイスとしては、歯列矯正ブラケット、頬面管、下側リテーナ、歯列矯正バンド、クラスⅠⅠ及びクラスⅠⅠⅠ矯正器、睡眠時無呼吸症デバイス、開口器、ボタン、クリート、並びにその他の付属デバイスが挙げられるが、これらに限定されない。

【0109】

あるいは、光重合性組成物は、航空宇宙、アニメーション及び娯楽、建築及び芸術、自動車、消費財及び包装、教育、エレクトロニクス、補聴器、スポーツ用品、宝飾品、医療、製造などの他の産業において使用することができる。

10

【0110】

光重合性組成物による歯列矯正装具の製作

物品の特に興味深い1つの実装形態の概要を図3に示す。付加製造物品300は透明トリアライナーであり、患者の歯の一部又は全部にわたって取り外し可能な態様で配置することができる。いくつかの実装形態では、装具300は、複数の段階的調整装具のうちの1つである。装具300は、内部空洞を有するシェルを含んでよい。内部空洞は、歯を受け入れ、1つの歯の配列から連続する歯の配列に弾性的に再配置するように形成される。内部空洞は複数の受け部を含んでよく、その各々は、患者の歯列弓のそれぞれの歯と接続し、受け入れるようになっている。隣接する受け部の付近の領域は互いに連通し得るが、受け部は空洞の長さに沿って互いに離隔される。いくつかの実装形態では、シェルは上顎又は下顎に存在する全ての歯に嵌合する。通常、歯のうちの特定の1つのみが再配置され、他の歯は、その歯又は治療対象の歯に対して弾性的な再配置力を加えながら歯科装具を所定の位置に保持する基部又はアンカーの領域を提供することになる。

20

【0111】

患者の歯の位置決めを容易にするために、受け部の少なくとも1つは、患者の対応する歯に対して整列していなくてもよい。このように、装具300は、装具300が患者によって装着されているときに患者の対応する歯に回転力及び/又は並進力を加えるように構成されてもよい。いくつかの特定の例では、装具300は、圧縮的又は直線的力のみを付与するように構成されてもよい。同じ例又は異なる例では、装具300は、受け部内の歯の1つ以上に並進力を加えるように構成されてもよい。

30

【0112】

いくつかの実装形態では、装具300のシェルは上顎又は下顎に存在する一部又は全ての前方歯にわたって嵌合する。通常、歯のうちの特定の1つのみが再配置され、他の歯は、その歯又は再配置される歯に対して弾性的な再配置力を加えながら装具を所定の位置に保持する基部又はアンカーの領域を提供することになる。したがって、装具300は、いずれの受け部も、歯の現在の位置を維持するために特定の位置での歯の保定を容易にする形状になるように設計することができる。

【0113】

本開示の光重合性組成物を使用して歯列矯正装具を形成する方法400は、図4に概要を示す全体的な一般的なステップを含み得る。プロセスの個々の態様について、下記で更に詳細に説明する。プロセスは、患者の歯を再配置する治療計画を形成することを含む。簡潔に説明すると、治療計画は、患者の歯の初期配列を表すデータを得ること（ステップ410）を含むことができ、これは通常、治療開始に先立って患者の歯の圧痕又は走査画像を得ることを含む。治療計画はまた、患者の前方歯及び後方歯の所望の最終配列又は目標配列を特定すること（ステップ420）、及び、少なくとも前方歯を初期の配列から治療経路に沿って選択された最終配列又は目標配列に向けて移動させるための、計画された複数の連続的又は中継的な歯の配列を特定すること（ステップ430）を含む。1つ以上の装具を治療計画に基づいて仮想的に設計し（ステップ440）、その装具設計を表す画像データを、STLフォーマット又は他の適切なコンピュータ処理可能フォーマットで付加製造デバイス（例えば、3Dプリンタシステム）にエクスポートすることができる（ス

40

50

テップ450)。付加製造デバイス内に保持された本開示の光重合性組成物を使用して、装具を製造することができる(ステップ460)。

【0114】

いくつかの実施形態では、本開示の少なくともある特定の態様に従って、(例えば、非一時的)機械可読媒体が、物品の付加製造に用いられる。データは、通常、機械可読媒体に保存される。データは、物品の3次元モデルを表し、このモデルには、付加製造機器(例えば、3Dプリンタ、製造デバイスなど)とインタフェースする少なくとも1つのコンピュータプロセッサによってアクセスできる。このデータを使用して、光重合性組成物の反応生成物を含む物品を付加製造機器に作製させ、この光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(a)50重量%~90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%~50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c)0.1重量%~5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%~1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を含む。特定の実施形態では、物品は、歯列矯正物品である。好ましくは、物品は、25%以上の破断伸びを有する。

10

【0115】

物品を表すデータは、コンピュータ支援設計(CAD)データなどのコンピュータモデリングを使用して生成されてもよい。(例えば、ポリマー)物品の設計を表す画像データは、STLフォーマットで、又は任意の他の適切なコンピュータ処理可能なフォーマットで、付加製造機器にエクスポートすることができる。3次元オブジェクトを走査するための走査方法も、物品を表すデータの作成に使用することができる。データを取得するための1つの例示的な技法は、デジタル走査である。X線写真、レーザ走査、コンピュータ断層撮影(computed tomography、CT)、磁気共鳴映像法(magnetic resonance imaging、MRI)、及び超音波画像診断を含む、任意の他の好適な走査技法を、物品を走査するために使用できる。他の可能な走査方法が、例えば米国特許出願公開第2007/0031791号(Cinader, Jr., et al.)に記載されている。走査オペレーションからの生データ、及び生データから導出した物品を表わすデータの両方を含み得る初期デジタルデータセットを処理して、任意の周囲構造(例えば、物品用支持具)から物品の設計を分割することができる。物品が歯列矯正物品である実施形態では、走査技術は、例えば、患者の口腔を走査して患者の歯列矯正物品をカスタマイズすることを含んでよい。

20

30

【0116】

多くの場合、機械可読媒体は、コンピューティングデバイスの一部として提供される。コンピューティングデバイスは、1つ以上のプロセッサ、揮発性メモリ(RAM)、機械可読媒体を読み取るためのデバイス、並びに、例えば、ディスプレイ、キーボードなどの入力/出力デバイス、及びポインティングデバイスを有し得る。更に、コンピューティングデバイスは、オペレーティングシステム及び他のアプリケーションソフトウェアなどの他のソフトウェア、ファームウェア、又はこれらの組み合わせも含み得る。コンピューティングデバイスは、例えば、ワークステーション、ラップトップ、携帯情報端末(PDA)、サーバ、メインフレーム又は任意の他の汎用若しくは特定用途向けコンピューティングデバイスであってもよい。コンピューティングデバイスは、コンピュータ可読媒体(例えば、ハードドライブ、CD-ROM、又はコンピュータメモリなど)から実行可能なソフトウェアの命令を読み出してもよく、又は別のネットワーク化コンピュータなどの、コンピュータに論理的に接続された別のソースからの命令を受信してもよい。図10を参照すると、コンピューティングデバイス1000は、多くの場合、内部プロセッサ1080、ディスプレイ1100(例えば、モニタ)、並びにキーボード1140及びマウス1120などの1つ以上の入力デバイスを含む。図10では、アライナー1130が、ディスプレイ1100に表示されている。

40

【0117】

図6を参照すると、特定の実施形態では、本開示はシステム600を提供する。システ

50

△600は、物品（例えば、図10のディスプレイ1100に表示されているようなアライナー1130）の3Dモデル610を表示するディスプレイ620と、ユーザーにより選択された3Dモデル610に応じて、物品660の物理的オブジェクトを3Dプリンタ/付加製造デバイス650に作製させる、1つ以上のプロセッサ630と、を含む。多くの場合、入力デバイス640（例えば、キーボード及び/又はマウス）は、特にユーザーが3Dモデル610を選択するために、ディスプレイ620及び少なくとも1つのプロセッサ630と共に使用される。物品660は、光重合性組成物の反応生成物を含み、光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(a)50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c)0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、を含む。

10

【0118】

図7を参照すると、プロセッサ720（又は2つ以上のプロセッサ）は、機械可読媒体710（例えば、非一時的媒体）、3Dプリンタ/付加製造デバイス740、及び任意にユーザーが見るためのディスプレイ730のそれぞれと通信する。3Dプリンタ/付加製造デバイス740は、機械可読媒体710から、物品750（例えば、図10のディスプレイ1100に示すようなアライナー1130）の3Dモデルを表すデータを提供し、プロセッサ720からの命令に基づいて、1つ以上の物品750を製造するように構成されている。

20

【0119】

図8を参照すると、例えば、限定するものではないが、付加製造方法は、（例えば、非一時的）機械可読媒体から、本開示の少なくとも1つの実施形態による物品の3Dモデルを表すデータを取り出すこと810を含む。方法は、1つ以上のプロセッサによって、データを使用して製造デバイスとインタフェースする付加製造アプリケーションを実行すること820と、製造デバイスによって、物品の物理的オブジェクトを生成すること830と、を更に含む。付加製造機器は、光重合性組成物を選択的に硬化して物品を形成することができる。物品は、光重合性組成物の反応生成物を含み、光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(a)50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、(c)0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、を含む、反応生成物を含む。1つ以上の様々な任意選択の後処理ステップ840を実行してもよい。通常、残留未重合光重合性成分を硬化させることができる。特定の実施形態では、物品は、歯列矯正物品を含む。更に、図9を参照すると、物品の製造方法は、1つ以上のプロセッサを有する製造デバイスによって、物品の複数の層を規定するデータを含むデジタルオブジェクトを受信すること910と、付加製造プロセスによる製造デバイスを用いて、このデジタルオブジェクトに基づく物品を生成すること920と、を含む。この場合も、物品に後処理930の1つ以上のステップを実施してもよい。

30

【0120】

本開示の選択された実施形態

実施形態1は、光重合性組成物である。光重合性組成物は、(a)50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。

40

【0121】

実施形態2は、少なくとも1つのウレタン成分が、光重合性組成物の総重量の60重量%～80重量%（両端の値を含む）の量で存在する、実施形態1に記載の光重合性組成物

50

である。

【0122】

実施形態3は、化合物の主鎖からの全ての分枝が、存在する場合は200g/mol以下の M_n を有することを条件として、少なくとも1つのウレタン成分が、化合物の主鎖中に1つ以上のウレタン官能基を有し数平均分子量が1,000グラム/モル(g/mol)以上である高数平均分子量(M_n)ウレタン成分を含む、実施形態1又は実施形態2に記載の光重合性組成物である。

【0123】

実施形態4は、少なくとも1つのウレタン成分が、80重量%以上、85重量%以上、90重量%以上、又は95重量%以上の高 M_n ウレタン成分を含む、実施形態3に記載の光重合性組成物である。

10

【0124】

実施形態5は、少なくとも1つのウレタン成分が、化合物の主鎖に1つ以上のウレタン官能基を有する低 M_n ウレタン成分を更に含み、2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分の M_n が1,000g/mol未満であることを条件として、1)100g/mol以上、かつ1,000g/mol未満の数平均分子量、又は2)100g/mol以上、かつ2,000g/mol以下の M_n のいずれかを有する、実施形態3又は実施形態4に記載の光重合性組成物である。

【0125】

実施形態6は、少なくとも1つのウレタン成分が、20重量%以下、16重量%以下、11重量%以下、9重量%以下、又は6重量%以下の低 M_n ウレタン成分を含む、実施形態5に記載の光重合性組成物である。

20

【0126】

実施形態7は、高 M_n ウレタン成分と低 M_n ウレタン成分との比が、高 M_n ウレタン成分対低 M_n ウレタン成分95:5~高 M_n ウレタン成分対低 M_n ウレタン成分80:20の範囲である、実施形態5又は実施形態6に記載の光重合性組成物である。

【0127】

実施形態8は、少なくとも1つのウレタン成分が、ウレタン(メタ)アクリレート、ウレタンアクリルアミド、又はこれらの組み合わせを含み、少なくとも1つのウレタン成分が、アルキル、ポリアルキレン、ポリアルキレンオキシド、アリール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから選択される連結基を含む、実施形態1~7のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

30

【0128】

実施形態9は、少なくとも1つのウレタン成分が、ポリアルキレンオキシド連結基、ポリアミド連結基、又はこれらの組み合わせを含むウレタン(メタ)アクリレートを含む、実施形態1~8のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0129】

実施形態10は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、200グラム/モル~400グラム/モル(両端の値を含む)の分子量を有する、実施形態1~9のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

40

【0130】

実施形態11は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドジ(メタ)アクリレート、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態1~10のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0131】

実施形態12は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレートを含む、実施形態1~11のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0132】

実施形態13は、多官能性成分から本質的になる、実施形態1~12のいずれか1つに

50

記載の光重合性組成物である。

【0133】

実施形態14は、単官能性成分を含まない、実施形態1～13のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0134】

実施形態15は、25重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤を含む、実施形態1～14のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0135】

実施形態16は、0.01重量%～1重量%（両端の値を含む）の吸収調整剤を更に含む、実施形態1～15のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

10

【0136】

実施形態17は、0.1[1/s]の切断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用する磁気ペアリングレオメーターを用いて決定して、40の温度で10Pa・s以下の粘度を有する、実施形態1～16のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0137】

実施形態18は、少なくとも1種のフィラーを更に含む、実施形態1～17のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

【0138】

実施形態19は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、及び不連続繊維から選択される少なくとも1種のフィラーを更に含む、実施形態1～18のいずれか1つに記載の光重合性組成物である。

20

【0139】

実施形態20は、不連続繊維が、炭素、セラミック、ガラス、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態19に記載の光重合性組成物である。

【0140】

実施形態21は、光重合性組成物の反応生成物を含む物品である。光重合性組成物は、(a)50重量%～90重量%（両端の値を含む）の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%（両端の値を含む）の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%～5重量%（両端の値を含む）の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%（両端の値を含む）の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。

30

【0141】

実施形態22は、複数の層を含む、実施形態21に記載の物品である。

【0142】

実施形態23は、フィルム又は成形一体型物品を含む、実施形態21又は実施形態22に記載の物品である。

【0143】

実施形態24は、歯列矯正物品を含む、実施形態21～23のいずれか1つに記載の物品である。

【0144】

実施形態25は、1つ以上のチャンネル、1つ以上のアンダーカット、1つ以上の穿孔、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態21～24のいずれか1つに記載の物品である。

40

【0145】

実施形態26は、25%以上の破断伸びを呈する、実施形態21～25のいずれか1つに記載の物品である。

【0146】

実施形態27は、ASTM D638-10に従って決定したとき、20メガパスカル(MPa)以上の引張強度を呈する、実施形態21～26のいずれか1つに記載の物品である。

50

【0147】

実施形態28は、ASTM D638-10に従って決定したとき、200MPa以上の弾性率を呈する、実施形態21~27のいずれか1つに記載の物品である。

【0148】

実施形態29は、少なくとも1つのウレタン成分が、光重合性組成物の総重量の60重量%~80重量%(両端の値を含む)の量で、光重合性組成物中に存在する、実施形態21~28のいずれか1つに記載の物品である。

【0149】

実施形態30は、化合物の主鎖からの全ての分枝が、存在する場合は200g/mol以下のMnを有することを条件として、少なくとも1つのウレタン成分が、化合物の主鎖中に1つ以上のウレタン官能基を有し数平均分子量が1,000グラム/モル(g/mol)以上である高数平均分子量(Mn)ウレタン成分を含む、実施形態21~29のいずれか1つに記載の物品である。

10

【0150】

実施形態31は、少なくとも1つのウレタン成分が、80重量%以上、85重量%以上、90重量%以上、又は95重量%以上の高Mnウレタン成分を含む、実施形態30に記載の物品である。

【0151】

実施形態32は、少なくとも1つのウレタン成分が、化合物の主鎖に1つ以上のウレタン官能基を有する低Mnウレタン成分を更に含み、2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分のMnが1,000g/mol未満であることを条件として、1)100g/mol以上、かつ1,000g/mol未満の数平均分子量、又は2)100g/mol以上、かつ2,000g/mol以下のMnのいずれかを有する、実施形態30又は実施形態31に記載の物品である。

20

【0152】

実施形態33は、少なくとも1つのウレタン成分が、20重量%以下、16重量%以下、11重量%以下、9重量%以下、又は6重量%以下の低Mnウレタン成分を含む、実施形態32に記載の物品である。

【0153】

実施形態34は、高Mnウレタン成分と低Mnウレタン成分との比が、高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分95:5~高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分80:20の範囲である、実施形態32又は実施形態33に記載の物品である。

30

【0154】

実施形態35は、少なくとも1つのウレタン成分が、ウレタン(メタ)アクリレート、ウレタンアクリルアミド、又はこれらの組み合わせを含み、少なくとも1つのウレタン成分が、アルキル、ポリアルキレン、ポリアルキレンオキシド、アリール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから選択される連結基を含む、実施形態21~34のいずれか1つに記載の物品である。

【0155】

実施形態36は、少なくとも1つのウレタン成分が、ポリアルキレンオキシド連結基、ポリアミド連結基、又はこれらの組み合わせを含むウレタン(メタ)アクリレートを含む、実施形態21~35のいずれか1つに記載の物品である。

40

【0156】

実施形態37は、少なくとも1つのウレタン成分が、2つのウレタン成分を含む、実施形態21~36のいずれかに記載の物品である。

【0157】

実施形態38は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、200グラム/モル~400グラム/モル(両端の値を含む)の分子量を有する、実施形態21~37のいずれかに記載の物品である。

【0158】

50

実施形態 39 は、少なくとも 1 種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドジ(メタ)アクリレート、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 21 ~ 38 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0159】

実施形態 40 は、少なくとも 1 種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレートを含む、実施形態 21 ~ 39 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0160】

実施形態 41 は、光重合性組成物が、多官能性成分から本質的になる、実施形態 21 ~ 40 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0161】

実施形態 42 は、光重合性組成物が、単官能性成分を含まない、実施形態 21 ~ 41 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0162】

実施形態 43 は、光重合性組成物が、25 重量% ~ 50 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 種の反応性希釈剤を含む、実施形態 21 ~ 42 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0163】

実施形態 44 は、光重合性組成物が、0.01 重量% ~ 1 重量% (両端の値を含む) の吸収調整剤を更に含む、実施形態 21 ~ 43 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0164】

実施形態 45 は、光重合性組成物が、0.1 [1/s] の切断速度で 40 mm コーンプレート測定システムを使用する磁気ベアリングレオメーターを用いて決定して、40 の温度で 10 Pa·s 以下の粘度を有する、実施形態 21 ~ 44 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0165】

実施形態 46 は、少なくとも 1 種のフィラーを更に含む、実施形態 21 ~ 45 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0166】

実施形態 47 は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、及び不連続繊維から選択される少なくとも 1 種のフィラーを更に含む、実施形態 21 ~ 46 のいずれか 1 つに記載の物品である。

【0167】

実施形態 48 は、不連続繊維が、炭素、セラミック、ガラス、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 47 に記載の物品である。

【0168】

実施形態 49 は、物品の製造方法である。方法は、(i) 光重合性組成物を準備することと、(ii) 光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成することと、を含む。方法はまた、任意に、(iii) ステップ (ii) の後に残存する未重合ウレタン成分及び/又は反応性希釈剤を硬化することも含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(a) 50 重量% ~ 90 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 つのウレタン成分と、(b) 5 重量% ~ 50 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 種の反応性希釈剤と、(c) 0.1 重量% ~ 5 重量% (両端の値を含む) の光開始剤と、(d) 存在する場合は 0.001 重量% ~ 1 重量% (両端の値を含む) の量の、任意の阻害剤と、を含む。

【0169】

実施形態 50 は、(iv) ステップ (i) 及び (ii) を繰り返して多層を形成し、ステップ (iii) の前に 3 次元構造を有する物品を作製することを更に含む、実施形態 49 に記載の方法である。

【0170】

実施形態 51 は、光重合性組成物が、紫外線、電子ビーム放射線、可視放射線、又はこ

10

20

30

40

50

これらの組み合わせを含む化学線を使用して硬化される、実施形態 49 又は実施形態 50 に記載の方法である。

【0171】

実施形態 52 は、放射線が、光重合性組成物を保持する容器の壁を通して方向付けられる、実施形態 51 に記載の方法である。

【0172】

実施形態 53 は、光重合性組成物が、光重合性組成物を保持する容器の床を通して硬化される、実施形態 49 ~ 51 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0173】

実施形態 54 は、化学線又は熱を用いて、物品を後硬化させることを更に含む、実施形態 49 ~ 53 のいずれか 1 つに記載の方法である。

10

【0174】

実施形態 55 は、光重合性組成物の液槽重合を含む、実施形態 49 ~ 54 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0175】

実施形態 56 は、物品が、フィルム又は成形一体型物品を含む、実施形態 49 ~ 55 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0176】

実施形態 57 は、物品が、歯列矯正物品を含む、実施形態 49 ~ 56 のいずれか 1 つに記載の方法である。

20

【0177】

実施形態 58 は、物品が、1 つ以上のチャネル、1 つ以上のアンダーカット、1 つ以上の穿孔、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 49 ~ 57 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0178】

実施形態 59 は、物品が、25% 以上の破断伸びを含む、実施形態 49 ~ 58 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0179】

実施形態 60 は、ASTM D638 - 10 に従って決定したとき、物品が 20 メガパスカル (MPa) 以上の引張強度を呈する、実施形態 49 ~ 59 のいずれか 1 つに記載の方法である。

30

【0180】

実施形態 61 は、ASTM D638 - 10 に従って決定したとき、物品が 200 MPa 以上の弾性率を呈する、実施形態 49 ~ 60 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0181】

実施形態 62 は、少なくとも 1 つのウレタン成分が、光重合性組成物の総重量の 60 重量% ~ 80 重量% (両端の値を含む) の量で光重合性組成物中に存在する、実施形態 49 ~ 61 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0182】

実施形態 63 は、化合物の主鎖からの全ての分枝が、存在する場合は 200 g/mol 以下の Mn を有することを条件として、少なくとも 1 つのウレタン成分が、化合物の主鎖中に 1 つ以上のウレタン官能基を有し数平均分子量が 1,000 グラム/モル (g/mol) 以上である高数平均分子量 (Mn) ウレタン成分を含む、実施形態 49 ~ 62 のいずれか 1 つに記載の方法である。

40

【0183】

実施形態 64 は、少なくとも 1 つのウレタン成分が、80 重量% 以上、85 重量% 以上、90 重量% 以上、又は 95 重量% 以上の高 Mn ウレタン成分を含む、実施形態 63 に記載の方法である。

【0184】

実施形態 65 は、少なくとも 1 つのウレタン成分が、化合物の主鎖に 1 つ以上のウレタ

50

ン官能基を有する低Mnウレタン成分を更に含み、2つの反応性基及び/又は分枝間の任意の1つ以上の直鎖状部分のMnが1,000g/mol未満であることを条件として、1)100g/mol以上、かつ1,000g/mol未満の数平均分子量、又は2)100g/mol以上、かつ2,000g/mol以下のMnのいずれかを有する、実施形態63又は実施形態64に記載の方法である。

【0185】

実施形態66は、少なくとも1つのウレタン成分が、20重量%以下、16重量%以下、11重量%以下、9重量%以下、又は6重量%以下の低Mnウレタン成分を含む、実施形態65に記載の方法である。

【0186】

実施形態67は、高Mnウレタン成分と低Mnウレタン成分との比が、高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分95:5~高Mnウレタン成分対低Mnウレタン成分80:20の範囲である、実施形態63又は実施形態66に記載の方法である。

【0187】

実施形態68は、少なくとも1つのウレタン成分が、ウレタン(メタ)アクリレート、ウレタンアクリルアミド、又はこれらの組み合わせを含み、少なくとも1つのウレタン成分が、アルキル、ポリアルキレン、ポリアルキレンオキシド、アリール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらの組み合わせから選択される連結基を含む、実施形態49~67のいずれか1つに記載の方法である。

【0188】

実施形態69は、少なくとも1つのウレタン成分が、ポリアルキレンオキシド連結基、ポリアミド連結基、又はこれらの組み合わせを含むウレタン(メタ)アクリレートを含む、実施形態49~68のいずれか1つに記載の方法である。

【0189】

実施形態70は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、200グラム/モル~400グラム/モル(両端の値を含む)の分子量を有する、実施形態49~69のいずれか1つに記載の方法である。

【0190】

実施形態71は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドジ(メタ)アクリレート、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態49~70のいずれか1つに記載の方法である。

【0191】

実施形態72は、少なくとも1種の反応性希釈剤が、(メタ)アクリレートを含む、実施形態49~71のいずれか1つに記載の方法である。

【0192】

実施形態73は、光重合性組成物が、多官能性成分から本質的になる、実施形態49~72のいずれか1つに記載の方法である。

【0193】

実施形態74は、光重合性組成物が、単官能性成分を含まない、実施形態49~73のいずれか1つに記載の方法である。

【0194】

実施形態75は、光重合性組成物が、25重量%~50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤を含む、実施形態49~74のいずれか1つに記載の方法である。

【0195】

実施形態76は、光重合性組成物が、0.01重量%~1重量%(両端の値を含む)の吸収調整剤を更に含む、実施形態49~75のいずれか1つに記載の方法である。

【0196】

実施形態77は、光重合性組成物が、0.1[1/s]の剪断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用する磁気ベアリングレオメーターを用いて決定して、40の

10

20

30

40

50

温度で10 Pa・s以下の粘度を有する、実施形態49～76のいずれか1つに記載の方法である。

【0197】

実施形態78は、少なくとも1種のフィラーを更に含む、実施形態49～77のいずれか1つに記載の方法である。

【0198】

実施形態79は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、及び不連続繊維から選択される少なくとも1種のフィラーを更に含む、実施形態49～78のいずれか1つに記載の方法である。

【0199】

実施形態80は、不連続繊維が、炭素、セラミック、ガラス、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態79に記載の方法である。

【0200】

実施形態81は、非一時的機械可読媒体である。非一時的機械可読媒体は、物品の3次元モデルを表すデータを有し、3Dプリンタとインタフェースする1つ以上のプロセッサによってアクセスされたときに、3Dプリンタに物品を作製させる。物品は、(a)50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤とを含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0201】

実施形態82は、方法である。方法は、非一時的機械可読媒体から、物品の3Dモデルを表すデータを取り出すことと、1つ以上のプロセッサによって、このデータを使用して製造デバイスとインタフェースする3Dプリンティングアプリケーションを実行することと、製造デバイスによって、物品の物理的オブジェクトを生成することと、を含む。物品は、(a)50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0202】

実施形態83は、実施形態82に記載の方法を用いて生成された物品である。

【0203】

実施形態84は、歯列矯正物品を含む、実施形態82に記載の物品である。

【0204】

実施形態85は、方法である。方法は、1つ以上のプロセッサを有する製造デバイスによって、物品の複数の層を規定するデータを含むデジタルオブジェクトを受信することと、付加製造プロセスによる製造デバイスを用いて、デジタルオブジェクトに基づく物品を生成することと、を含む。物品は、(a)50重量%～90重量%(両端の値を含む)の少なくとも1つのウレタン成分と、(b)5重量%～50重量%(両端の値を含む)の少なくとも1種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c)0.1重量%～5重量%(両端の値を含む)の光開始剤と、(d)存在する場合は0.001重量%～1重量%(両端の値を含む)の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25%以上の破断伸びを呈する。

【0205】

実施形態86は、付加製造機器が、光重合性組成物を選択的に硬化させて物品を形成す

10

20

30

40

50

る、実施形態 85 に記載の方法である。光重合性組成物は、(a) 50 重量% ~ 90 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 つのウレタン成分と、(b) 5 重量% ~ 50 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 種の反応性希釈剤と、を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1 重量% ~ 5 重量% (両端の値を含む) の光開始剤と、(d) 存在する場合、0.001 重量% ~ 1 重量% (両端の値を含む) の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25% 以上の破断伸びを呈する。

【0206】

実施形態 87 は、物品内に残存する未重合ウレタン成分及び / 又は反応性希釈剤を硬化することを更に含む、実施形態 86 に記載の方法である。

【0207】

実施形態 88 は、物品が、歯列矯正物品を含む、実施形態 86 又は実施形態 87 に記載の方法である。

【0208】

実施形態 89 は、システムである。システムは、物品の 3D モデルを表示するディスプレイと、ユーザーによって選択された 3D モデルに応じて、3D プリンタに物品の物理的オブジェクトを作製させる、1 つ以上のプロセッサと、を含む。物品は、(a) 50 重量% ~ 90 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 つのウレタン成分と、(b) 5 重量% ~ 50 重量% (両端の値を含む) の少なくとも 1 種の反応性希釈剤と、を含む光重合性組成物の反応生成物を含む。光重合性組成物は、光重合性組成物の総重量を基準として、(c) 0.1 重量% ~ 5 重量% (両端の値を含む) の光開始剤と、(d) 存在する場合は 0.001 重量% ~ 1 重量% (両端の値を含む) の量の、任意の阻害剤と、を更に含む。物品は、25% 以上の破断伸びを呈する。

【実施例】

【0209】

本開示の目的及び利点を以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例に記載の特定の材料及びそれらの量並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものと解釈してはならない。

【0210】

例示的組成物の試験

以降の実施例で使用される材料を表 1 に要約する。

【0211】

10

20

30

【表 1】

表1:材料の要約

材料	説明	供給元	分子量(Mn)	官能基/ 2つの反応性基間の 直鎖MW(MWとは 異なる場合)
高Mnウレタン成分:				
Exothane 108	ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー	Esstech Inc, (Essington, PA)	1000~1500*	2
Exothane 10	ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー	Esstech Inc, (Essington, PA)	>1000**	2
CN9007	ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー	Sartomer(Exton, PA)	—	2
低Mnウレタン成分:				
DESMA	ウレタン(メタ)アクリレート	3M Company (St Paul, MN)	1233***	2/822
UDMA	ウレタンジメタクリレート	Esstech Inc, (Essington, PA)	470.5***	2
添加剤:				
BHT	2,6-ジ-tert-ブチル-4- メチルフェノール	Fluka Analytical (St. Louis, MO)	—	—
TINOPAL OB	2,5-チオフェンジイルビス (5-tert-ブチル-1,3- ベンゾオキサゾール (光学的光沢剤)	BASF, Wyandotte, MI	—	—
IRGAGURE 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(光開始剤)	BASF (Wyandotte, MI)	—	—
反応性希釈剤:				
TEGDMA	トリエチレングリコール ジメタクリレート	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)	286.3***	2
D-Zethacrylate	エトキシ化ビスフェノール Aジメタクリレート; 重合性メタクリレート	3M Company (St Paul, MN)	367.5***	2
BisEMA6	エトキシ化(6) ビスフェノール-A ジメタクリレート	Sartomer (Exton, PA)	395.5***	2
DDDMA	1,12-ドデカンジオール ジメタクリレート	Sartomer (Exton, PA)	338.5***	2
HDDMA	1,6-ヘキサジオール ジアクリレート	Sartomer (Exton, PA)	254.3***	2

10

20

30

40

50

特に断りのない限り、プリントされた実施例は全て、Asiga USA, Anaheim Hills, CAから入手可能な液槽重合3Dプリンタ、Asiga PicoPlus 39でプリントした。

*マトリックス支援レーザー堆積イオン化質量分析法(MALDI)を使用して測定

**核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance、NMR)から推定される構造から概算

***標識されたもの

【0212】

調合樹脂の調製

完全な混合を確保するために、成分を一晩回転混合することによって、以下の表2に列挙した調合に従って樹脂を調製した。

【0213】

【表 2】

表2:樹脂調合(重量%)

実施例	Exothane 108	Exothane 10	CN9007	UDMA	DESMA	反応性希釈剤	反応性希釈剤の量	IRGACURE TPO	TINOPAL OB	BHT
CE-1	33.3	-	-	-	33.3	TEGDMA	33.3	1	0.1	0.1
CE-2	46.15	-	-	-	7.69	TEGDMA	46.15	1	0.1	0.1
CE-3	-	-	-	80	-	TEGDMA	20	0.5	0.05	0.05
CE-4	74.07	-	-	-	22.22	TEGDMA	3.7	0.5	0.05	0.05
E-1	80	-	-	-	-	TEGDMA	20	1	0.1	0.1
E-2	70	-	-	-	-	TEGDMA	30	1	0.1	0.1
E-3	70	-	-	-	5	TEGDMA	25	0.5	0.05	0.05
E-4	60	-	-	-	5	D-Zethacrylate	35	1	0.1	0.1
E-5	65.1	-	-	-	5.8	BisEMA6	29.1	0.5	0.025	0.025
E-6	-	-	70	-	5	TEGDMA	25	0.5	0.025	0.025
E-7	35	35	-	-	5	TEGDMA	25	0.5	0.025	0.025
E-8	75	-	-	-	12.5	TEGDMA	12.5	1	0.1	0.1

10

20

【0 2 1 4】

樹脂の粘度

40にて0.1 [1/s]の剪断速度で40mmコーンプレート測定システムを使用するTA Instruments AR-G2磁気ベアリングレオメーターを用いて、実施例の樹脂の絶対的(例えば、動的)粘度を測定した。2つの複製を測定し、平均値を以下の表3の粘度(単位:Pa・s)として報告した。

【0 2 1 5】

【表 3】

表3:実施例の樹脂の粘度(単位:Pa・s)

試料ID	粘度(Pa・s)
CE-1	0.69
CE-2	0.14
CE-3	-
CE-4	16.35
E-1	3.36
E-2	0.91
E-3	1.85
E-4	5.96
E-5	7.8
E-6	0.09
E-7	1.57
E-8	6.28

30

40

【0 2 1 6】

キャスト樹脂調合物からのポリマーの物理的特性

表1に示す実施例1(E-1)調合物をガラスジャー内で混合した。E-1混合物をローリングミキサー上に置き、均質な混合物を作製した。混合物を脱気し、THINKYプラネタリーミキサー(株式会社シンキー、東京)内で、真空下で2000rpmにて90秒間混合した。次いで、混合物をシリコンドッグボーン成形型(V型成形型、ASTM D638-10)に注いだ。充填された成形型を2枚のガラス板の間に置き、広域スペクトルUVチャンバ(Dymax Light Curing Systems Mod

50

e l 2000 Flood) 内で5分間硬化させた。ASTM D638-10に従い、試料を離型し、チャンパ内で更に5分間硬化させた。これらのドッグボーンを、5kNのロードセルを有するInsight MTS上で5mm/分の速度で試験した。5つの複製試料を試験し、平均及び標準偏差を報告する。ASTM D638-10に従い、試料の引張強度、引張弾性率及び破断伸びを決定し、以下の表4に示した。

【0217】

以降の実施例、E-2～E-8及びCE-1～CE-4を同じ方法で作製して(これらの実施例の調査は上記表2に要約されている)、試験した。キャスト試料の試験結果を以下の表4に要約する。

【0218】

【表4】

表4. キャスト調合物の引張強度(MPa)、引張弾性率(MPa)、及び破断伸び(%)。

試料ID	引張強度 (標準偏差)	引張弾性率 (標準偏差)	破断伸び (標準偏差)
CE-1	43.7(0.6)	1423(326.5)	21.1(5.5)
CE-2	40.3(2.1)	2293.7(813.5)	19.7(2.8)
CE-3	84.3(3.1)	3935.3(1531.4)	5.1(1.0)
CE-4	28.7(0.6)	387.3(56.1)	54.6(7)
E-1	26.9(3.6)	535.9(58.1)	42.0(7.7)
E-2	32.7(2.5)	762.3(96.5)	34.4(4.6)
E-3	31(1.7)	729.7(201.1)	39.5(4.6)
E-4	33(2)	1411.7(566.0)	27.2(3.2)
E-5	29(4.6)	651(170.7)	40.2(6.7)
E-6	35.7(2.9)	697.7(158)	33.8(2.4)
E-7	40.2(2.2)	1367.2(437.8)	29.8(1.9)
E-8	28.3(3.1)	533.7(197)	45.2(4.8)

【0219】

調整樹脂の付加製造

385nm及び約23mW/cm²のパワーのLED光源を使用して、Asiga Pico 2プリンタで、E-3及びE-7樹脂の調合物を光重合した。ASTM D638-10に従うV型の引張試験棒を製造した。プリンタの樹脂浴を、光重合の前に35～40に加熱し、引張試験棒を製造することができるように粘度を低下させた。使用した設定は、スライス厚=50μm、パーンイン層=3、分離速度=10mm/秒、層当たりのスライド数=1、パーンイン露光時間=15.0秒、通常露光時間=3.1秒であった。次に試験棒をイソプロパノール中で洗浄して未反応樹脂を除去した。次いで、試験棒を、融合ランプ下で、各側で90分間ずつ後硬化させた。後硬化ドッグボーンを、5kNのロードセルを有するInsight MTS上で5mm/分の速度で試験した。5つの複製試料を試験し、平均及び標準偏差を報告する。試料の引張強度をASTM D638-10に従って決定し、以下の表5に示す。

【0220】

【表5】

表5. 3Dプリント調合物の引張強度(MPa)、引張弾性率(MPa)、及び破断伸び(%)

試料ID	引張強度 (標準偏差)	引張弾性率 (標準偏差)	破断伸び (標準偏差)
E-3	26.8(3.3)	586.9(47.1)	39.5(7.9)
E-7	29.4(0.7)	946.3(30.8)	30.6(2.4)

【0221】

配合樹脂からのライナー物品の付加製造

385nm及び約16mW/cm²のパワーのLED光源を使用して、Asiga P

10

20

30

40

50

i c o 2 H D プリントで、E - 3 の調合物を光重合した。アライナーの S T L ファイルをソフトウェアにロードし、支持構造を生成した。プリンタの樹脂浴を、光重合の前に 3 5 ~ 4 0 に加熱し、物品を製造することができるように粘度を低下させた。使用した設定は、スライス厚 = 5 0 μ m、パーンイン層 = 3、分離速度 = 1 0 m m / 秒、層当たりのスライド数 = 1、パーンイン露光時間 = 1 5 . 0 秒、通常露光時間 = 3 . 1 秒であった。次に光重合アライナーをイソプロパノール中で洗浄し、未反応樹脂を除去し、次いで各側で 9 0 分間ずつ融合ランプの下で後硬化させた。光重合アライナーは、付加製造部品の精度を示すモデルに適合する。アライナーはまた、許容可能な強度及び可撓性を有していた。

10

【 0 2 2 2 】

上記の特許及び特許出願の全てを、参照により本明細書に明示的に援用する。上述の実施形態は本発明を例示するものであり、他の構造もまた可能である。したがって、本発明は、上記に詳細に説明し、添付図面に示した実施形態に限定されるものと見なされるべきではなく、均等物を併せた以下の特許請求の範囲の正当な範囲によってのみ限定されるものである。

【 図 1 】

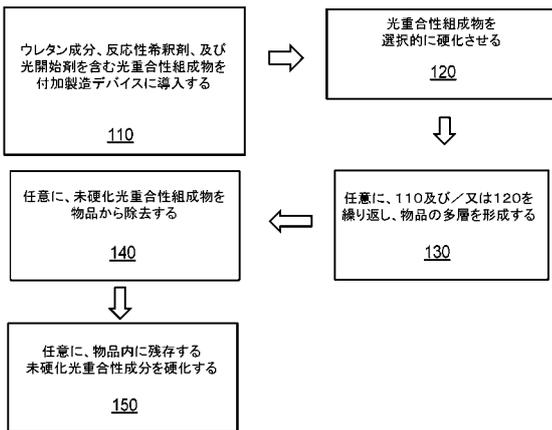


Fig. 1

【 図 2 】

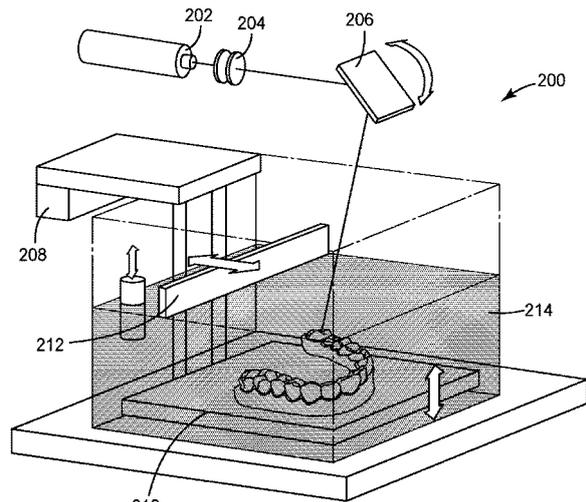


Fig. 2

【 図 3 】

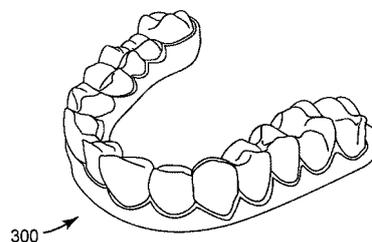


Fig. 3

【 図 4 】

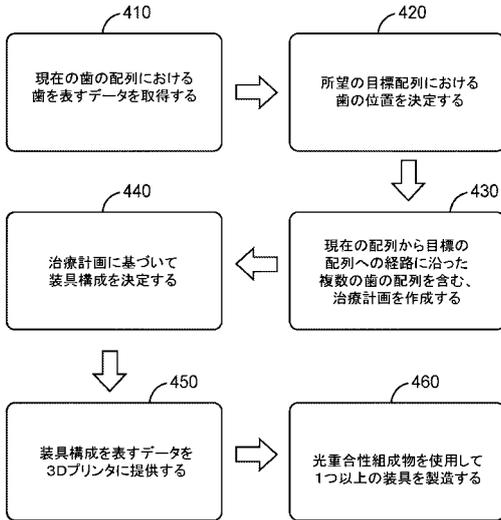


Fig. 4

【 図 5 】

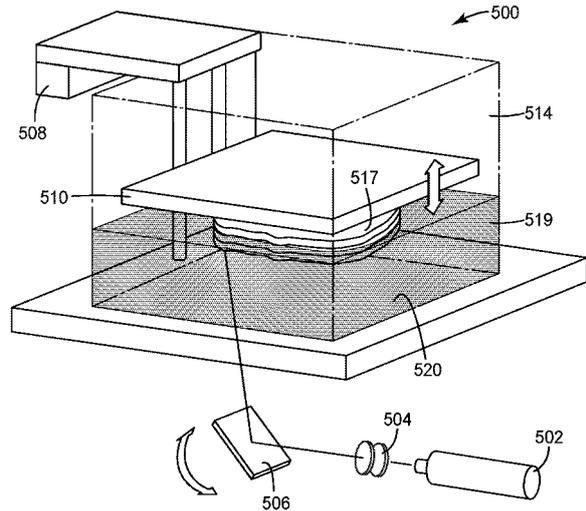


Fig. 5

【 図 6 】

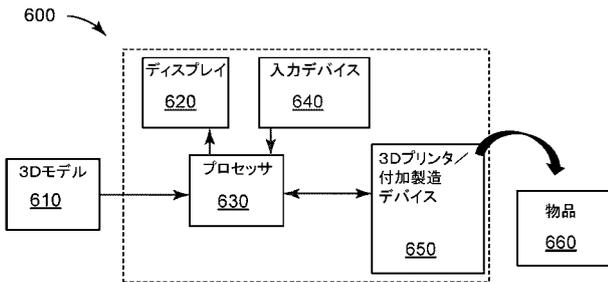


Fig. 6

【 図 8 】

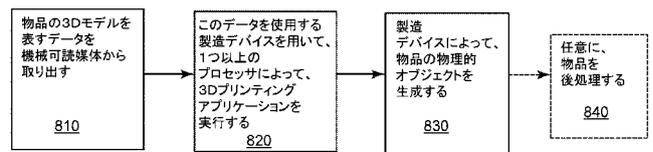


Fig. 8

【 図 7 】

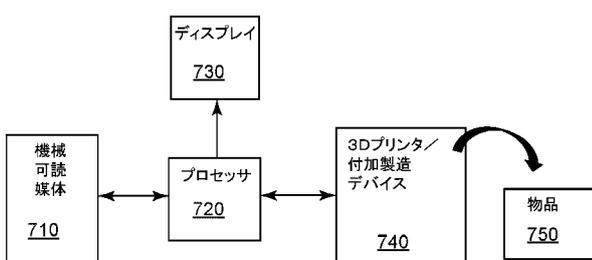


Fig. 7

【 図 9 】

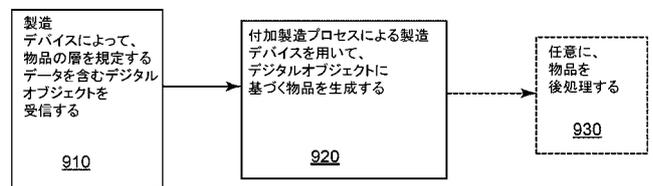


Fig. 9

【 図 10 】

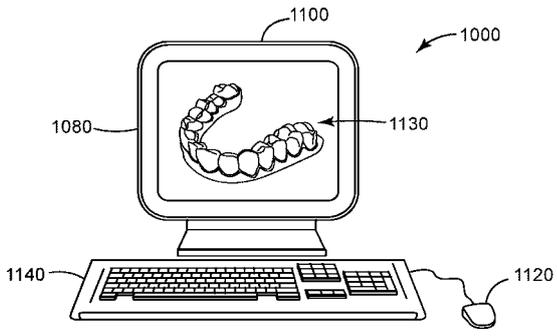


Fig. 10

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2018/042595
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See Supplemental Box According to International Patent Classification (IPC)		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C08G 018/04, G03F 007/004, B29C 064/171, B29C 064/20, B29C 064/386, B33Y 010/00, B33Y 070/00, B33Y 080/00, A81C 007/00 CPC: G05B 2219/49007		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus, FAMPAT using keywords: photo, light, UV, ultraviolet, polymer, resin, urethane, acrylate, acrylamide, molecular weight, diluent, thinner, elongate, break, viscosity, rheometer, shear and the like		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2015/0376476 A1 (RAHIM, M. ET AL.) 31 December 2015 Abstract; Table 1, Table 2, examples A-C	1-2, 4-6 3
X Y	US 4741596 A (BROER, D. J. ET AL.) 3 May 1988 Col. 1, lines 14-16; col. 4, lines 58-61; Table 1	1-2, 4-6 3
X	WO 2015/200173 A1 (CARBON3D, INC.) 30 December 2015 Pg 78, 103-104, 120; Fig. 1, 3-5	7-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 10/10/2018 (day/month/year)	Date of mailing of the international search report 05/11/2018 (day/month/year)	
Name and mailing address of the ISA/SG  Intellectual Property Office of Singapore 51 Bras Basah Road #01-01 Manulife Centre Singapore 189554 Email: pct@ipos.gov.sg	Authorized officer Chew Ling Choo (Ms) IPOS Customer Service Tel. No.: (+65) 6339 8616	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2018/042595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0562826 A1 (LOCTITE CORPORATION) 29 September 1993 Examples 5, 6, Table 1, pg 4; Table 2, pg 6	7-18
X	WO 96/15179 A2 (THE KERR CORPORATION) 23 May 1996 Example 1, pg 8	7-12
X Y	US 2017/0007362 A1 (CHEN, Y. ET AL.) 12 January 2017 Whole document, in particular para [0028], example 1, Table 2	7-18 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International application No.

PCT/US2018/042595

Note: This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in this International Search Report. This Authority is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015/0376476 A1	31/12/2015	CN 105315901 A MX 2015008378 A TW 201600559 A KR 20160001654 A EP 2960298 A1 CA 2892871 A1 SG 10201503817Q A	10/02/2016 25/12/2015 01/01/2016 06/01/2016 30/12/2015 27/12/2015 28/01/2016
US 4741596 A	03/05/1988	EP 0167199 A1 NL 8401981 A JP S6120008 A	08/01/1986 16/01/1986 28/01/1986
WO 2015/200173 A1	30/12/2015	EP 3158398 A1 KR 20170018067 A US 2017/0239887 A1 US 2016/0137839 A1 WO 2015/200201 A1 BR 112016029755 A2 KR 20170018451 A MX 2016016630 A KR 20170023977 A SG 11201610192Y A CN 107077064 A CN 106796392 A AU 2015280230 A1 US 2017/0151718 A1 JP 2017524565 A US 2016/0369096 A1 EP 3158399 A1 US 2016/0160077 A1 MX 2016016627 A EP 3158400 A1 SG 11201610191P A US 2016/0137838 A1 WO 2015/200179 A1 BR 112016029766 A2 US 2018/0265738 A1 WO 2015/200189 A1 JP 2017527637 A MX 2016016633 A CA 2950215 A1 AU 2015280289 A1 BR 112016029793 A2 CN 106687861 A CA 2950213 A1 AU 2015280283 A1 US 2016/0136889 A1 JP 2017524566 A SG 11201610189U A EP 3157722 A1	26/04/2017 15/02/2017 24/08/2017 19/05/2016 30/12/2015 22/08/2017 17/02/2017 06/06/2017 06/03/2017 27/01/2017 18/08/2017 31/05/2017 08/12/2016 01/06/2017 31/08/2017 22/12/2016 26/04/2017 09/06/2016 06/06/2017 26/04/2017 27/01/2017 19/05/2016 30/12/2015 22/08/2017 20/09/2018 30/12/2015 21/09/2017 06/06/2017 30/12/2015 08/12/2016 22/08/2017 17/05/2017 30/12/2015 15/12/2016 19/05/2016 31/08/2017 27/01/2017 26/04/2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2018/042595

Note: This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in this International Search Report. This Authority is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CA 2950209 A1	30/12/2015
EP 0562826 A1	29/09/1993	JP H0865338 A CA 2092131 A1	08/03/1994 28/09/1993
WO 96/015179 A2			
US 2017/0007362 A1	12/01/2017	WO 2017/006173 A1 EP 3319543 A1 CN 107847297 A	12/01/2017 16/05/2018 27/03/2018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2018/042595**Supplemental Box
(Classification of Subject Matter)**

Int. Cl.

C08G 18/04 (2006.01)***G03F 7/004 (2006.01)******B29C 64/171 (2017.01)******B29C 64/386 (2017.01)******B33Y 10/00 (2015.01)******B33Y 30/00 (2015.01)******B33Y 50/00 (2015.01)******A61C 7/08 (2006.01)***

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00	
B 3 3 Y 30/00 (2015.01)	B 3 3 Y 30/00	
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00	
C 0 8 G 18/67 (2006.01)	C 0 8 G 18/67	
A 6 1 K 6/30 (2020.01)	A 6 1 K 6/30	
A 6 1 K 6/62 (2020.01)	A 6 1 K 6/62	
A 6 1 K 6/15 (2020.01)	A 6 1 K 6/15	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72) 発明者 パーカー, ゼバ
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72) 発明者 スカムザー, ダニエル ジェイ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72) 発明者 アブエルヤマン, アーメド エス.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72) 発明者 ウー, デンヨ
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4C089 AA20 BC03 BC10 BC12 BD01 BD02 BD05 BD06 BE02 BE07
 BE08 BE09 BE10 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10
 4F213 AA42 AB04 AH63 WA25 WB01 WL12 WL24 WL96
 4J034 FA02 FB01 FC01 FD01 FE02 HA01 HA07 HB05 HB06 HB08
 HC03 HC12 HC22 HC35 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 JA42
 KB02 KC17 KD02 KD12 KE02 LA23 MA22 RA02 RA14 RA16
 4J127 AA03 AA04 AA06 BB031 BB033 BB052 BB092 BB111 BB113 BB221
 BB222 BB223 BC021 BC023 BC052 BC142 BC151 BC153 BD421 BD422
 BD423 BD471 BD473 BG041 BG043 BG04Y BG141 BG143 BG14Y BG171
 BG17Y BG271 BG272 BG273 BG27Y BG312 BG31Y CB281 CC031 CC131
 FA06 FA45

【要約の続き】

と、を含む方法が提供される。物品の3Dモデルを表示するディスプレイと、ユーザーによって選択された3Dモデルに応じて、物品の物理的オブジェクトを3Dプリンタに作製させる、1つ以上のプロセッサと、を含むシステムも提供される。