(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
2023年3月23日(23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/042912 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/60 (2020.01) *A61C 13/07* (2006.01)
A61C 7/08 (2006.01) *A61C 13/15* (2006.01)
A61C 13/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034807

(22) 国際出願日： 2022年9月16日(16.09.2022)

(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 2021-152629 2021年9月17日(17.09.2021) 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).

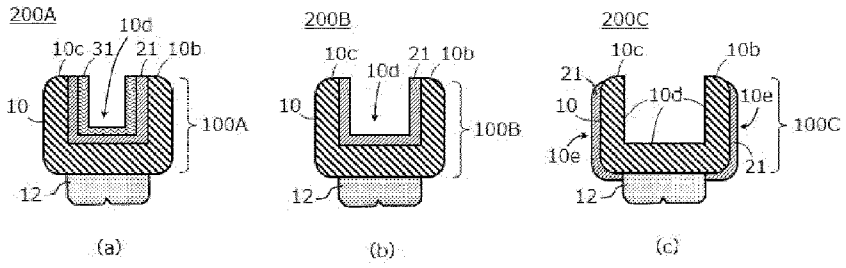
(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING INTRAORAL APPLIANCE EQUIPPED WITH COATING, AND INTRAORAL APPLIANCE EQUIPPED WITH COATING

(54) 発明の名称： 塗膜付き口腔内装置の製造方法、及び、塗膜付き口腔内装置

［図2］



(57) **Abstract:** The present invention provides a method for manufacturing an intraoral apparatus equipped with a coating, the method making it possible to form, on a prescribed surface of an intraoral apparatus that is a stereolithographic article of a curable composition for stereolithography, a coating capable of imparting exceptional adhesion durability and toughness, and relates to a method for manufacturing an intraoral apparatus equipped with a coating, the method comprising: applying, to a prescribed surface of an intraoral apparatus that is a stereolithographic article of a curable composition (A) for stereolithography containing a (meth)acrylic polymerizable monomer (a) and a photopolymerization initiator (b), a curable composition (B) containing the same (meth)acrylic polymerizable monomer (a) as that contained in the curable composition (A) for stereolithography; and forming, on a prescribed surface of the intraoral apparatus, a coating of a resin (B1) containing a polymer having a structure derived from the same (meth)acrylic polymerizable monomer (a) as that contained in the curable composition (A) for stereolithography.

WO 2023/042912 A1

［続葉有］

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:光造形用硬化性組成物の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜を形成することができる塗膜付き口腔内装置の製造方法を提供するものであり、(メタ)アクリル系重合性単量体(a)及び光重合開始剤(b)を含有する光造形用硬化性組成物(A)の光造形物である口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物(A)に含まれるのと同じ(メタ)アクリル系重合性単量体(a)を含有する硬化性組成物(B)を塗布して、前記口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物(A)に含まれるのと同じ(メタ)アクリル系重合性単量体(a)に由来する構造を有する重合体を含む樹脂(B1)の塗膜を形成する、塗膜付き口腔内装置の製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

塗膜付き口腔内装置の製造方法、及び、塗膜付き口腔内装置

技術分野

[0001] 本発明は、光造形物である口腔内装置の所定面上に塗膜が形成された塗膜付き口腔内装置の製造方法、及び、塗膜付き口腔内装置に関する。

背景技術

[0002] 口腔内装置とは、顎堤または歯列に嵌め込んで使用する治療具のことを指し、主に義歯床、歯科咬合用スプリント、マウスピース状の睡眠障害治療具などが挙げられる。これらの中でも、義歯床は、患者数が特に多く、広く使用されている。義歯床に人工歯が取り付けられることにより義歯が得られる。この義歯も口腔内装置に含まれる。

[0003] 義歯を長期間装着すると、飲食物による汚染や摩耗、口腔内細菌による汚染、清掃時のブラッシングや洗浄剤の影響で、義歯床の表面の滑沢性が低下してくる。そこで、研磨し直したり、義歯床の表面に、つや出し、防汚、抗菌の目的で設けられた塗膜を形成し直したりする（これをコーティングと言うことがある）が、研磨は熟練を要し手間がかかるため、簡単に処置できるコーティングが用いられることがある。また、骨吸収や粘膜面の変形等によって装着している義歯が口腔粘膜に適合しなくなってくる。そこで、適合しなくなった義歯床の顎堤接触面に、裏装材を塗布して義歯を再適合させる手段が臨床的に用いられている。

[0004] 義歯床に用いられる材料としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン酸樹脂などが挙げられ、ポリメチルメタクリレートやポリエチルメタクリレートを主材とするアクリル系樹脂が最も一般的に使用される。一方、コーティングに用いられている材料は、（メタ）アクリル系モノマーが一般的であり、また、裏装材に用いられている材料は（メタ）アクリル系モノマーとポリマーの混合物がほとんどであり、実質的にこれのみと

言っても過言ではない。

[0005] 従来の義歯床の作製方法としては、義歯床材料としてメチルメタクリレート（ＭＭＡ）及びポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）の混合物を使用し、それを加熱重合することによって義歯床を得る方法が主流である。一方、光造形法で義歯床材料を製造することもでき、近年、光造形装置及び光造形用材料の発達とともに急速に普及している。光造形法では、光で瞬時に硬化させる観点から、義歯床材料には、特に硬化性の高い重合性化合物を使用する必要があり、架橋性モノマーや高い凝集力を発現するモノマーが使用される。また、光造形装置の構造上、揮発性成分を使用することができないため、ＭＭＡを使用することは現実的ではない。これらの理由から、光造形物である義歯床は、架橋密度が高く、コーティング材や裏装材接着用の接着材が浸透しにくいため、光造形物である義歯床に対してコーティングや裏装が困難であるという問題があった。

[0006] さらに、義歯をはじめとする口腔内装置は、咬合や歯ぎしり等の力学的負荷がかかり、装置全体又は部分的に変形するが、光造形によって作製される口腔内装置は、上述した塗膜が剥がれやすい、あるいは剥がれなくとも塗膜にヒビが入る、さらには、ヒビが拡張し装置全体が破壊しやすくなるという問題があった。

[0007] なお、歯科用の接着性材料（接着性組成物）としては、歯質に対して適用されるもの、歯科用コンポジットレジンに対して適用されるもの、その他、金属やセラミックス製の歯科用補綴物に対して適用されるものが広く知られている。これらの用途を対象とした歯科用の接着性材料としては、酸性モノマー、シランカップリング剤、含硫黄モノマー等の、歯質等の各被着体に対して高い親和性を有し、化学的結合を形成するものが用いられている。しかしながら、これらの歯科用の接着性材料は、義歯床、歯科用咬合スプリント、及び睡眠障害治療具等の口腔内装置を対象とする接着性材料とは、技術及び接着性の発現機構が全く異なっている。このため、前者を後者にそのまま転用することは難しい。

[0008] このような背景の中、従来法に依らない義歯床の表面処理方法として、例えば、特許文献１には、単官能及び多官能(メタ)アクリル系単量体の混合物を溶媒希釈した接着性に優れた組成物が記載され、特許文献２には硬化性に優れた光硬化系の裏装材が記載されている。また、特許文献３には光造形用の、強度及び靭性に優れた義歯床材料が記載されている。さらに、特許文献４及び５には、光造形物と同一の樹脂組成物で、光造形物の表面に塗膜を形成することにより、光造形物の表面を円滑化したり、造形体を透明化したりする技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００８－２１４３５９号公報

特許文献2：特開２０１９－４４０６５号公報

特許文献3：国際公開第２０１８／１８１８３２号

特許文献4：特開平２－２４１２２号公報

特許文献5：特開２０００－３１８０４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献１及び２は、ＰＭＭＡ系の義歯床材料によって作製された義歯床を裏装の対象としており、これらの文献には、光造形に適用される高度な架橋系を備える光造形用材料を用いることや、そのような光造形用材料を用いて作製された光造形物からなる義歯床を裏装の対象とする記載はない。また、特許文献３～５には、光造形用材料を、義歯床用裏装材や義歯床裏装用接着材として使用することについて何ら記載されていない。

[0011] そこで、本発明は、光造形用硬化性組成物の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜が形成された、塗膜付き口腔内装置の製造方法を提供することを目的とする。また、光造形用硬化性組成物の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性

及び靭性を付与し得る塗膜が形成された、塗膜付き口腔内装置を提供することを他の目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

［１］（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［２］硬化性組成物（Ｂ）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を有効成分中の質量割合で１０質量％以上含む、上記［１］に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［３］前記口腔内装置の、顎堤と接触する面である顎堤接触面上に、硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の顎堤接触面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、上記［１］又は［２］に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［４］光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）を含有する上記［１］～［３］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［５］多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）が、ウレタン化（メタ）アクリル化合物を含有する上記［４］に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［６］光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）としてさらに、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）を含有する、上記［５］に記載の塗膜付き口腔内装

置の製造方法。

［７］単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）が、芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体を含有する上記［６］に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［８］前記口腔内装置は光造形後に２次重合が施されたものであり、２次重合が施された光造形物の所定面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、上記［１］～［７］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［９］光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形後、２次重合前の造形物の所定面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、上記［１］～［７］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［１０］前記塗膜の形成後に前記塗膜を加工する、上記［１］～［９］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

［１１］（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置と、

前記口腔内装置の所定表面上に設けられた、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜と、を有する、塗膜付き口腔内装置。

［１２］樹脂（Ｂ１）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を５０質量％以上含む、上記［１１］に記載の塗膜付き口腔内装置。

［１３］前記口腔内装置の、顎堤と接触する面である顎堤接触面上に、樹脂（Ｂ１）の塗膜を有する、上記［１１］又は［１２］に記載の塗膜付き口腔内装置。

［１４］前記口腔内装置が義歯床である、上記［１１］～［１３］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置。

［１５］前記塗膜が加工痕を有する、上記［１１］～［１４］のいずれか一つに記載の塗膜付き口腔内装置。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、光造形用硬化性組成物の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜が形成された、塗膜付き口腔内装置の製造方法を提供することができる。また、光造形用硬化性組成物の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜が形成された、塗膜付き口腔内装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の平面図である。

[図2]図１の塗膜付き口腔内装置の断面模式図である。

[図3]本実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の製造方法の一例を示す模式的な工程図である。

[図4]他の塗膜付き口腔内装置の製造方法の一例を示す模式的な工程図である。

発明を実施するための形態

[0015] 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。また、本明細書において、式中の各記号の数値も、適宜組み合わせ可能である。

すなわち、本明細書において、同一事項に対する数値範囲について、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１０～９０、より好ましくは３０～６０」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０～６０」とすることもできる。

また、数値範囲について、例えば、「好ましくは１０～９０、より好ましくは３０～６０」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「１０以上」又は「３０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「９０以下」又は「６０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「１０～９０」と記載する場合、１０以上９０以下の範囲を表す。

前記同様、例えば、同一事項に対する「好ましくは１０以上、より好ましくは３０以上」の記載と「好ましくは９０以下、より好ましくは６０以下」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０以上６０以下」とすることもできる。また、前記同様、下限値側だけ「１０以上」又は「３０以上」と規定することもでき、同様に、下限値側だけ「９０以下」又は「６０以下」と規定することもできる。

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、特に言及しない限り、同一の符号を有する用語（例えば、「組成物（Ａ）」、「単量体（ａ）」等）は、同一のものを指す。

[0016] 本発明の実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の製造方法は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、塗膜付き口腔内装置の製造方法である。

また、本発明の実施形態に係る塗膜付き口腔内装置は、（メタ）アクリル

系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置と、前記口腔内装置の所定表面上に設けられた、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜と、を有する、塗膜付き口腔内装置である。

[0017] 上記の塗膜付き口腔内装置の製造方法によれば、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜が形成された、塗膜付き口腔内装置が得られる。また、上記の塗膜付き口腔内装置は、上記光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜が形成された塗膜付き口腔内装置とすることができる。

上記の塗膜付き口腔内装置の製造方法により、上記特性を有する塗膜付き口腔内装置が得られる理由は、これに限られるものではないが、以下の理由が挙げられる。すなわち、光造形用樹脂組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布するため、上記口腔内装置に硬化性組成物（Ｂ）が浸透しやすく、光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）に含まれる同一成分の相互作用、例えば、水素結合、疎水性相互作用、π電子相互作用などによって、優れた接着耐久性を発現し、驚くべきことに口腔内装置自体の靭性も向上させていると推測される。

[0018] なお、本明細書において、「塗膜」とは、硬化性組成物を塗工して得られた膜を必要に応じて乾燥したり、硬化させたりすることにより、必要とされる機能を発揮できるようにした状態の膜を意味する。

[0019] 以下、塗膜付き口腔内装置の製造方法と塗膜付き口腔内装置の実施形態について詳しく説明する。

[0020] ［塗膜付き口腔内装置］

本発明の実施形態に係る塗膜付き口腔内装置は、（メタ）アクリル系重合

性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置と、前記口腔内装置の所定表面上に設けられた、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜と、を有する。

[0021] 図１は、本発明の実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の一例を示す平面図である。図１に示す塗膜付き口腔内装置は、口腔内装置としての義歯床１０を含む、塗膜付き義歯床１００である。なお、塗膜付き義歯床１００に人工歯を装着して義歯とし、この義歯を口腔内装置としてもよい。

[0022] 図１に示すように、塗膜付き義歯床１００は、塗膜付き義歯床１００の装着者の顎堤に沿うように湾曲した基底部１０ａと、装着者の顎堤の側面に接触する一対の側部１０ｂ、１０ｃとを備えており、義歯床の延在方向に垂直な方向における断面が凹状の形状を有している。基底部１０ａ及び側部１０ｂ、１０ｃの、義歯床の装着者の顎堤に対向する面によって、顎堤接触面１０ｄが構成される。

図１の塗膜付き義歯床１００は総入れ歯用のものであるが、部分入れ歯用のものでもよい。また、上顎用のものでもよいし、下顎用のものでもよい。

なお、義歯床１０の顎堤接触面１０ｄとは反対側の面（凸側の表面）の頂部付近には、図示しない人工歯取り付け用の凹部が設けられており、当該凹部に人工歯を取り付けることにより、義歯床１０とともに義歯を構成する。

[0023] 図２は、図１の符号ＩＩ－ＩＩで示すラインに沿った断面図であり、塗膜付き口腔内装置としての塗膜付き義歯床の断面模式図である。なお、図２は、塗膜付き義歯床に人工歯が設けられた義歯として図示してある。

[0024] 図２（ａ）に示す義歯２００Ａは、塗膜付き義歯床１００Ａを有している。塗膜付き義歯床１００Ａは、顎堤接触面１０ｄの少なくとも一部に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜２１が設けられ、さらに塗膜２１上に裏装材層３１が設けられたものである。

塗膜付き義歯床１００Ａにおいて、塗膜２１は裏装材層３１を顎堤接触面１０ｄに接着固定するための接着層として設けられている。

[0025] 図２（ｂ）に示す義歯２００Ｂは、塗膜付き義歯床１００Ｂを有している。塗膜付き義歯床１００Ｂは、顎堤接触面１０ｄの少なくとも一部に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜２１が設けられたものである。

塗膜付き義歯床１００Ｂにおいて、塗膜２１は裏装材層として設けられている。

[0026] 図２（ｃ）に示す義歯２００Ｃは、塗膜付き義歯床１００Ｃを有している。塗膜付き義歯床１００Ｃは、顎堤接触面１０ｄとは反対側の面、つまり凸側の表面１０ｅの少なくとも一部に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜２１を設けたものである。

義歯床１０には、使用中の汚染や摩耗により、凸側の表面１０ｅの全体又は一部に、滑沢性が低下した領域や、薄肉になった箇所や傷等が存在することがある。塗膜付き義歯床１００Ｃにおいて、塗膜２１は、コーティング材として、これらを被覆乃至は充填するように設けられる。

[0027] なお、義歯床は、図２（ａ）と図２（ｃ）の両方の構成を備えたものであってもよいし、図２（ｂ）と図２（ｃ）の両方の構成を備えたものであってもよい。

[0028] ＜口腔内装置＞

口腔内装置は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である。

[0029] 口腔内装置は、図１、２に示すような義歯床の他、歯科用咬合スプリントやマウスピース状の睡眠障害治療具であってもよい。義歯床、歯科用咬合スプリント、及び、マウスピース状の睡眠障害治療具を光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物で構成することにより、装着者に適した形状の口腔内装置

を少ない手順で容易に作製することができる。光造形用硬化性組成物（Ａ）の詳細は後述する。

[0030] ＜塗膜＞

塗膜は上記口腔内装置の所定面上に設けられている。塗膜は、例えば、義歯床であれば、図２（ａ）、（ｂ）に示すように、義歯の装着者の顎堤に接触する面である顎提接触面１０ｄ、つまり凹側の表面の少なくとも一部に設けられていてもよいし、図２（ｃ）に示すように、義歯床１０の顎堤接触面１０ｄとは反対側の面、つまり凸側の表面１０ｅの少なくとも一部に設けられていてもよい。歯科用咬合スプリント及びマウスピース状の睡眠障害治療具の場合も同様に、歯列接触面の少なくとも一部や、歯列接触面とは反対側の面の少なくとも一部に設けられる。

[0031] 塗膜は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）からなる。

塗膜を、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）で構成することにより、光造形物である口腔内装置に対して、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得る塗膜を形成することができる。

[0032] 義歯床等の口腔内装置は、骨吸収や粘膜面の変形等によって装着者の口腔粘膜に適合しなくなるので、それを再適合させるために、裏装（リベース又はリラインとも呼ばれる）を行ったり、汚染や摩耗により滑沢性が低下した箇所、薄肉になった箇所や傷等を修復したりするためのコーティングを行ったりすることが頻繁に必要となる。

上記塗膜は、光造形物である、義歯床、歯科用咬合スプリント、マウスピース状の睡眠障害治療具等の各種の口腔内装置におけるコーティングや裏装に適しており、口腔内装置の、顎堤接触面や歯列接触面上の少なくとも一部に設けられることにより、塗膜が裏装材層、又は、裏装材を接着すための接着層となる。また、上記塗膜を、口腔内装置の顎堤接触面や歯列接触面とは

反対側の面に設けることにより、潤沢性を向上させたり、肉薄部を埋めたりするためのコーティング層となる。

上記塗膜は、光造形物である口腔内装置に対して、優れた接着耐久性及び靭性を付与し得るため、上記裏装材層、裏装材を接着するための接着層、及びコーティング層に適している。

[0033] 塗膜には、樹脂（Ｂ１）以外の物質として、フィラー、軟化剤、安定剤、顔料等が含まれていてもよい。これらの樹脂（Ｂ１）以外の物質の含有量は、口腔内装置に対する接着耐久性を十分確保する等の観点から、塗膜の質量に対して、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下とする。塗膜中の、樹脂（Ｂ１）以外の物質の含有量の下限に特に制限はなく、非含有（すなわち、０質量％）でも構わない。換言すれば、塗膜中の、樹脂（Ｂ１）以外の物質の含有量は、好ましくは０～４０質量％である。

[0034] 樹脂（Ｂ１）の塗膜は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を、口腔内装置の所定面上に塗布し、必要に応じて乾燥及び硬化のうち少なくとも一方を行うことによって形成することができる。硬化性組成物（Ｂ）及び樹脂（Ｂ１）の詳細については後述する。

[0035] 以下、塗膜付き口腔内装置に含まれる各部の構成及びその材質等について説明する。塗膜付き口腔内装置の製造方法については後述する。

[0036] ＜光造形用硬化性組成物（Ａ）＞

上記光造形物用硬化性組成物（Ａ）は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）、及び光重合開始剤（ｂ）を含有する。

[0037] （（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ））

上記光造形用硬化性組成物（Ａ）に用いられる（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の具体例としては、（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体；（メタ）アクリルアミド系重合性単量体が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。

[0038] 上記（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）としては、重合性基を複数有

する多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）（以下、単に「多官能性単量体」ともいう。）、及び、重合性基の数が１個である単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）（以下、単に「単官能性単量体」ともいう。）が挙げられる。得られる光造形用硬化性組成物（Ａ）が硬化性に優れ、接着耐久性に優れた塗膜を形成しやすいものとする観点から、多官能性単量体と単官能性重合生単量体を併用することが好ましい。

[0039]（多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１））

多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）は、光造形用組成物（Ａ）に硬化性を付与するため、及び光造形された口腔内装置に対する塗膜の接着耐久性を付与するために用いられる。特に高い硬化性を発現し、かつ高い接着耐久性が得られやすいという観点から、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物、ウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の（メタ）アクリル酸エステル化合物、及び脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物から選ばれる少なくとも１種を含有することが好ましく、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物、及びウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の（メタ）アクリル酸エステル化合物から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物が特に好ましい。これらのうち、ウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の(メタ)アクリル酸エステル化合物の場合、水酸基、１級アミノ基、及び２級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有していることがより好ましい。これらの化合物は、ウレタン結合、芳香族骨格、水酸基、１級アミノ基、２級アミノ基の誘電的効果によって、硬化を促進するだけでなく、水素結合やπ電子の作用などの化学的な結合を生成するものと推測される。中でも、ウレタン結合を有するウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物は、靭性を付与する効果が大きいため、口腔内装置と塗膜との接着界面からのヒビや破壊が発生しにくく、また、塗膜のヒビや破壊も発生しにくい。このため、ウレタン結合を有するウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物は、優れた曲げ強さを発現させやすく、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体

（ａ－１）として特に好ましい。

[0040]（ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物）

ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物は、例えば、アルキレン骨格、フェニレン骨格を含有するイソシアネートを含有する化合物と、水酸基（－ＯＨ）を有する（メタ）アクリレート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。一方、低粘度で造形及び塗布しやすく、光造形された口腔内装置に対する浸透性が得られやすい観点から重量平均分子量は１，０００以下であることが好ましい。なお、ウレタン化(メタ)アクリル酸エステル化合物がポリマー構造を含有しない場合、重量平均分子量の概念がないため、分子量を適用する。重量平均分子量が１，０００以下であれば、高粘度化及び浸透性低下を防止しやすくなる。造形物された口腔内装置に対する接着耐久性の観点から、重量平均分子量は７５０以下であることがより好ましく、５００以下であることが更に好ましい。さらに、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル等のポリマー構造を含有していない化合物であることが好ましい。これらの構造を含有していないウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物は、極性を有する官能基濃度の上昇が抑えられ、口腔内のような水分存在下での接着耐久性が低下することを防止しやすくなる。また、水分存在下での接着耐久性の観点から、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物中のウレタン結合は、１分子内に３個以下であることが好ましく、２個以下であることがより好ましい。換言すれば、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物中のウレタン結合は、好ましくは１分子内に１～３個であり、より好ましくは１分子内に１～２個である。なお、ここでいう重量平均分子量とは、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。

[0041] イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、メチレンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、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）、アダマンタンジイソシアネート（ＡＤＩ）、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）、及びジフェニルメタンジイソシアネート（ＤＰＭＤＩ）等が挙げられる。これらの中でも、入手しやすさ、黄変しにくい観点から、ＨＤＩ、ＩＰＤＩ、ＴＭＨＭＤＩ、ＴＣＤＤＩが好ましく、ＩＰＤＩ、ＴＭＨＭＤＩがより好ましい。

[0042] 水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、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－〔３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ〕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種類以上を併用してもよい。これらの中でも、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対して優れた接着耐久性を有する観点から、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－３－アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、が好ましく、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0043] アルキレン骨格及びフェニレン骨格から選ばれる１種以上を含有し、かつ、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）アクリレート化合物との付加反応は、公知の方法に従って行うことができ、特に限定はな

い。

[0044] ポリマー構造を含有しないウレタン化(メタ)アクリル酸エステル化合物の例としては、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、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、ヘキサメチレンビス｛２－カルバモイルオキシ－3－フェノキシプロピル｝ジアクリレート、２，４－トリレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ヘキサアクリレート等が挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種類以上を併用してもよい。これらの中でも光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対する接着耐久性の観点から、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、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。

[0045] 光造形用硬化性組成物（Ａ）がウレタン化(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する場合、光造形用硬化性組成物（Ａ）におけるウレタン化(メタ)アクリル酸エステル化合物の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対して、１０～１００質量部であることが好ましく、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対する接着耐久性により優れる点から、３０～９０質量部であることがより好ましく、５０～８０質量部であることがさらに好ましい。

[0046] （ウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の（メタ）アクリル酸エステル化合物）

ウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、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－（３－アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、２，２－ビス〔４－｛２－（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）プロピル｝フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－｛２－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）プロピル｝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ポ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、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２－（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イソプロポキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ピロメリテート等が挙げられる。これらは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。これらの中でも、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対する接着耐久性が優れる点で、水酸基を含有することが好ましいが、具体的には、２，２－ビス〔４－（３－アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロポキシ

フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－｛２－（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）プロピル｝フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－｛２－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）プロピル｝フェニル〕プロパンが好ましい。これらのなかでも、２，２－ビス〔４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパンがより好ましい。

[0047] 光造形用硬化性組成物（Ａ）がウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する場合、光造形用硬化性組成物（Ａ）におけるウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の(メタ)アクリル酸エステル化合物の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対して、５～９０質量部であることが好ましく、光造形された口腔内装置に対する接着耐久性により優れる点から、１０～８０質量部であることがより好ましく２０～７０質量部であることがさらに好ましい。

[0048] （脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物）

脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0049] 光造形用硬化性組成物（Ａ）が、多官能性単量体（ａ－１）である脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有する場合、光造形用硬化性組成物（Ａ）中、当該脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物の含有量は、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量％中、３０～１００質量％であることが好ましく、義歯の強度がより優れる観点から、５０～９８質量％であることがより好ましく、７０～９５質量％であることが更に好ましい。

[0050] （他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体）

光造形用硬化性組成物（Ａ）におけるウレタン化(メタ)アクリル酸エステル化合物、ウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物以外の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（以下、他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体ともいう。）としては、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）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、光造形された口腔内装置への接着耐久性が優れる点で、グリセロールジ（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）エタンが好ましい。これらは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。

[0051] 光造形用硬化性組成物（Ａ）が、他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体を含有する場合、光造形用硬化性組成物（Ａ）中、他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体の含有量は、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量％中、１～５０質量％であることが好まし

く、５～４０質量％であることがより好ましく、８～３５質量％であることが更に好ましい。

[0052] 光造形用硬化性組成物（Ａ）が他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体を含有する場合、光造形用硬化性組成物（Ａ）における他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対して、１～５０質量部であることが好ましく、５～４０質量部であることがより好ましく、１０～３０質量部であることがさらに好ましい。

[0053] 光造形用硬化性組成物（Ａ）における多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対して、１０～１００質量部であることが好ましく、光造形された口腔内装置に対する接着耐久性により優れる点から、３０～９０質量部であることがより好ましく、５０～８０質量部であることがさらに好ましい。

[0054] （単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２））

光造形用硬化性組成物（Ａ）は、単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）を含むことができる。単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）を低粘度化し、かつ造形物の架橋密度を低減することによって、硬化性組成物（Ｂ）の浸透性を高めることによって、接着耐久性を向上させることができる。ここで、単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）が有する１個の重合性基は、（メタ）アクリロイル基を指す。

[0055] 単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）としては、芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体、脂環式(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体、窒素原子含有の環状(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体、鎖状(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体、環状（メタ）アクリルアミド化合物、鎖状（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。なお、取扱上、不快な臭気を感じにくい観点で、沸点が高い

傾向にあり臭気を感じにくい、芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、脂環式（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、窒素原子含有の環状（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、環状（メタ）アクリルアミド化合物が好ましく、これらの中でも、硬化性及び接着耐久性の観点から、芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体がより好ましい。

芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、脂環式（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、窒素原子含有の環状（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体、環状（メタ）アクリルアミド化合物は、鎖状（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体と比較して、同等の分子量において、高沸点で低臭気となる傾向があるが、それぞれ、π電子相互作用、立体配座が固定されることによる微小な極性付与の効果によるものと推測される。さらに、水中の接着耐久性の観点から、ウレタン結合、水酸基、アミノ基、及び酸性基を含有しないことが好ましい。

[0056] 芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体としては、例えば、ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ブトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（

メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、２－（ｏ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｍ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｐ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、３－（ｏ－フェノキシフェニル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ｍ－フェノキシフェニル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ｐ－フェノキシフェニル）プロピル（メタ）アクリレート、４－（ｏ－フェノキシフェニル）ブチル（メタ）アクリレート、４－（ｍ－フェノキシフェニル）ブチル（メタ）アクリレート、４－（ｐ－フェノキシフェニル）ブチル（メタ）アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、４－ビフェニリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸１－ナフチル、（メタ）アクリル酸２－ナフチル、（メタ）アクリル酸アントリル、（メタ）アクリル酸－ｏ－２－プロペニルフェニル、ベンズヒドロール（メタ）アクリレート、クミルフェノール（メタ）アクリレート、フルオレニル（メタ）アクリレート、フルオレニルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0057] 脂環式(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸２－（１－アダマンチル）プロピル、（メタ）アクリル酸２－メチルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－エチルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－ｎ－プロピルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸２－イソプロピルアダマンチル－２－イル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－エチルエチル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルプロピル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－エチルプロピル等が挙げられる。

[0058] 窒素原子含有の環状(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体としては、例えば、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、４－（ピリミジン－２－イル）ピペラジ

ン－１－イル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0059] 鎖状(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体としては、例えば、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、パルミトレイル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、４－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、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、イソボルニルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0060] 環状（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイル－２－メチルピペリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

[0061] 鎖状（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－オクチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－２－エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0062] 単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）としては

、これらの中でも、光造形用硬化性組成物（Ａ）の硬化性が高く、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対する硬化性組成物（Ｂ）の接着耐久性が優れているという観点から、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、２－（ｏ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｍ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（ｐ－フェノキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、フルオレニル（メタ）アクリレート、フルオレニルメチル（メタ）アクリレート、４－ビフェニリル（メタ）アクリレートが好ましく、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｏ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｐ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｍ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｐ－フェニルフェノール（メタ）アクリレートがより好ましく、ｍ－フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレートがさらに好ましく、ｍ－フェノキシベンジルアクリレート、エトキシ化－ｏ－フェニルフェノールアクリレートがより更に好ましい。

[0063] 光造形用硬化性組成物（Ａ）における単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単

量体（ａ）の全質量１００質量部に対して、１～６０質量部であることが好ましく、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対する接着耐久性により優れているという観点から、５～５０質量部であることがより好ましく、１０～４０質量部であることがさらに好ましい。

[0064] 光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれる（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）は、実質的に多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）、又は、多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）及び単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）のみから構成されていてもよい。（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）が、実質的に多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）、又は、多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）及び単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）のみから構成されるとは、多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）、又は、多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－１）及び単官能性の(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体（ａ－２）以外の他の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の合計含有量が、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれる（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対して１０．０質量部未満であり、好ましくは５．０質量部未満であり、より好ましくは１．０質量部未満であり、さらに好ましくは０．１質量部未満であり、特に好ましくは０．０１質量部未満であることを意味する。

[0065] （光重合開始剤（ｂ））

光造形用硬化性組成物（Ａ）に用いられる光重合開始剤（ｂ）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。

[0066] 光重合開始剤（ｂ）としては、（ビス）アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第４級アンモニウム塩、ケタール類、α－ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエ

ーテル化合物、α－アミノケトン系化合物等が挙げられる。光重合開始剤（ｂ）は、１種を単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0067] これらの光重合開始剤（ｂ）の中でも、（ビス）アシルホスフィンオキシド類及びα－ジケトン類からなる群より選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。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硬化性組成物（Ａ）が得られる。

[0068] （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。

[0069] 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のうち少なくとも一つを光重合開始剤（ｂ）として用いることが特に好ましい。

[0070] 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。

[0071] 光造形用硬化性組成物（Ａ）における光重合開始剤（ｂ）の合計含有量は特に限定されないが、得られる光造形用硬化性組成物（Ａ）の硬化性等の観点から、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対し、光重合開始剤（ｂ）が０．０１～２０質量部が好ましい。光重合開始剤（ｂ）の含有量が０．０１質量部以上であれば、重合が十分に進行し、成形品を得やすくなる。光重合開始剤（ｂ）の含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量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（ｂ）の含有量が２０質量部以下であれば、重合開始剤自体の溶解性が低くても光造形用硬化性組成物（Ａ）からの析出を招きにくい。光重合開始剤（ｂ）の含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量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質量部以下が特に好ましい。

[0072] 光造形用硬化性組成物（Ａ）は、上記の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）、及び光重合開始剤（ｂ）を含有していれば特に限定はなく、例えば、これ以外の成分を含んでいてもよい。光造形用硬化性組成物（Ａ）は、公知の方法に準じて製造できる。

[0073] 光造形用硬化性組成物（Ａ）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、光造形用硬化性組成物（Ａ）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。

[0074] 光造形用硬化性組成物（Ａ）には、液性状を調整するために、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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 有機－無機複合フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合性単量体にてコーティングした無機／有機複合フィラーが挙げられる。

[0078] 光造形用硬化性組成物（Ａ）中、フィラーの含有量は、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量部に対して、０質量部以上であり、光造形用硬化性組成物（Ａ）がフィラーを含有する場合、例えば、組成物の粘度調整、義歯床への強度付与等の観点から、フィラーの含有量は、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは０．３質量部以上、更に好ましくは０．５質量部以上である。また、光造形用硬化性組成物（Ａ）の粘度上昇による造形性に対する影響を抑える観点、及び、義歯の強度と靭性をより優れたものとする観点からは、光造形用硬化性組成物（Ａ）中、フィラーの含有量は、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量部に対し、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下、更に好ましくは５質量部以下である。換言すれば、フィラーの含有量は

、光造形用硬化性組成物（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０～２０質量部、より好ましくは０．１～２０質量部である。

[0079] 光造形用硬化性組成物（Ａ）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。

[0080] 光造形用硬化性組成物（Ａ）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。軟化剤の合計含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量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。

[0081] また、光造形用硬化性組成物（Ａ）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。上記安定剤としては、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。

[0082] 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。重合禁止剤の合計含有量は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の全質量１００質量部に対し、０．００１～５．０質量部が好ましい。

[0083] また、光造形用硬化性組成物（Ａ）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。上記添加剤としては、例えば、顔料、染料、増粘剤、ポリマー、プレポリマー（オリゴマー）、アリール化合物（例えば、アリールヨードニウム塩）が挙げられる。添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0084] ＜硬化性組成物（Ｂ）＞

上記硬化性組成物（Ｂ）は、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）、及び光重合開始剤（ｂ）を含有する上記光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する。

ここで、光造形用硬化性組成物（Ａ）に（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として複数種類の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）が含まれる場合は、最も含有量の多いものが共通の重合性単量体として硬化性組成物（Ｂ）に含まれることが好ましい。

硬化性組成物（Ｂ）に含まれる（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）中、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）は、接着耐久性及び靭性をより高める観点から、２０質量％以上含まれていることが好ましく、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上、より更に好ましくは５０質量％以上、より更に好ましくは５５質量％以上、より更に好ましくは６０質量％以上、より更に好ましくは６５質量％以上であり、例えば、１００質量％以下、好ましくは９８質量％以下、より好ましくは９５質量％以下、更に好ましくは９０質量％以下、より更に好ましくは８５質量％以下、より更に好ましくは８０質量％以下である。換言すれば、硬化性組成物（Ｂ）に含まれる（メタ）アクリル

系重合性単量体（ａ）中、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）は、好ましくは２０～１００質量％である。

[0085] 光造形物である口腔内装置に対する優れた接着耐久性を高める観点から、硬化性組成物（Ｂ）における（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の含有量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上であり、１００質量％でも特に問題ない。換言すれば、硬化性組成物（Ｂ）における（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）の含有量は、好ましくは１０～１００質量％である。

[0086] 硬化性組成物（Ｂ）は、塗膜の接着耐久性及び靭性を確保しやすくする観点から、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）を含有することが好ましい。特に、塗膜の接着耐久性及び靭性をより確保しやすくする観点から、光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）の両方が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）を含有することが好ましい。この場合、

（ｉ）光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）として、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物、又はウレタン結合を含有しない芳香族化合物系の（メタ）アクリル酸エステル化合物を含むことがより好ましく、

（ｉｉ）光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）として、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物を含むことが更に好ましい。

[0087] 硬化性組成物（Ｂ）は、接着耐久性を向上させやすくする観点から、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）に加えて、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）を含有することが好ましい。この場合、

（ｉｉｉ）光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多

官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）として、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物を含み、かつ、硬化性組成物（Ｂ）が単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）を含むことがより好ましく、

（ｉｖ）光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）として、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物を含み、かつ、硬化性組成物（Ｂ）が、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）として、芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体を含むことが更に好ましい。

特に、接着耐久性をより向上させやすくする観点から、光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）の両方が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）と単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）とを含有することが好ましい。この場合、

（ｖ）光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）としての、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物を含み、かつ、光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）を含むことがより好ましく、

（ｖｉ）光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）としての、ウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物を含み、かつ、光造形用硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）の両方が、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）としての、芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体を含むことが更に好ましい。

[0088] 上記硬化性組成物（Ｂ）には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、塗膜の厚みを調整するため、光造形物への浸透性を調整するため、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれていない重合性単量体や有機溶媒、及びその他の添

加物が配合されていてもよい。

上記有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、塩化メチレン、アセトン、エタノール、イソプロパノール、メチルメタクリレート等が挙げられる。有機溶媒は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、安全性、適度な揮発性の観点から、酢酸エチル、エタノール、イソプロパノールが好ましい。その他の添加物としては、前述の光造形用硬化性組成物（Ａ）と同様に、重合促進剤、フィラー、重合体、軟化剤、安定剤及び顔料などが挙げられる。

[0089] ＜樹脂（Ｂ１）＞

口腔内装置の所定表面上に設けられる塗膜を構成する樹脂（Ｂ１）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する。

[0090] 樹脂（Ｂ１）は、塗膜の接着耐久性及び靭性を確保しやすくする観点から、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％、さらに好ましくは８５質量％以上、よりさらに好ましくは９０質量％以上含む。上限に特に制限はなく、１００質量％でもよいし、９９質量％以下でもよいし、９８質量％以下でもよい。換言すれば、樹脂（Ｂ１）中の、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体の含有量は、好ましくは５０～１００質量％である。

[0091] 樹脂（Ｂ１）の塗膜は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を、口腔内装置の所定面上に塗布し、必要に応じて乾燥及び硬化のうち少なくとも一方を行うことによって形成することができる。硬化性組成物（Ｂ）は上述したとおりであり、樹脂（Ｂ１）の形成方法の詳細は後述する。

[0092] ［塗膜付き口腔内装置の製造方法］

本発明の実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の製造方法は、（メタ）アク

リル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、塗膜付き口腔内装置の製造方法である。

[0093] 硬化性組成物（Ｂ）が塗布される口腔内装置の所定表面に特に限定はないが、裏装を行う場合は、口腔内装置の顎堤接触面や歯列接触面の全体又は一部とすることが好ましい。また、コーティングを行う場合は、口腔内装置の顎堤接触面や歯列接触面とは反対側の面の全体又は一部とすることが好ましい。

[0094] 以下、塗膜付き口腔内装置の製造方法について、具体例を挙げて、図面を用いながら説明する。

[0095] ＜裏装による製造方法＞

図３は、本実施形態に係る塗膜付き口腔内装置の製造方法の一例を示す模式的な工程図である。具体的には、義歯床の顎堤接触面に裏装を行うことで、塗膜付き口腔内装置を得る製造方法の一例を示す。図３は、図２（ａ）に示した義歯床１００Ａを含む義歯２００Ａを製造する場合の製造工程例を示している。

[0096] （工程１Ａ）

まず、予め（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）を用いて光造形することによって、図３（ａ）に示すように、基底部１０ａと一対の側部１０ｂ、１０ｃとを有する義歯床１０を作製する。

ここで、光造形は従来公知の各種の方法を採用することができる。

光造形後に未反応の重合性単量体を重合させるために、歯科用光照射器による光照射や、光造形用の２次重合装置を用いる等の方法によって、光造形

物に対して２次重合を実施してもよい。２次重合を行うことにより、光造形物の重合を高度に進行させることができる。また、光造形物を長期間保管することによって重合を進行させてもよい。

なお、光造形物の２次重合や長期間の保管による重合の進行を行う前に下記の工程２Ａに移行してもよい。

こうして作製された義歯床１０の、図示しない人工歯取り付け用の凹部に人工歯１２が取り付けられて義歯となる。

[0097]（工程２Ａ）

次に、義歯の使用者による義歯の使用開始前、あるいは、義歯の使用者が一定期間義歯を使用した後に、図３（ｂ）に示すように、義歯床１００の顎堤接触面１０ｄの少なくとも必要な部位に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して未硬化の硬化性組成物層２０を形成する。硬化性組成物（Ｂ）の塗布方法としては、従来公知の各種の方法を用いることができ、例えば、ディッピング法、スプレー法等を用いることができる。筆等を用いて手作業で硬化性組成物（Ｂ）を塗布してもよい。

そして、図３（ｃ）に示すように、未硬化の硬化性組成物層２０を、必要に応じて乾燥した上で、硬化することにより、義歯床１００の顎堤接触面１０ｄ上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜２１を形成する。

[0098] 上述したように、上記工程１Ａにおいて光造形物に２次重合を実施したり、長期間保管することで重合を高度に進行させたりした上で、上記工程２Ａにおいて、光造形後に２次重合が施されるか重合を高度に進行させたものを口腔内装置として使用し、当該光造形物の所定面上に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、当該所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成するようにしてもよい。

このようにすると、光造形物の硬度や強度を高めることができる反面、樹

脂（Ｂ１）の塗膜と光造形物との接着性という観点からは不利になることが想定される。しかし、上述したように、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を用いて塗膜を形成することにより、光造形物の２次重合後に塗膜を形成しても、良好な接着耐久性を確保することができる。また、高度に重合が進行しない間に塗膜を設ける必要がなく、塗膜を設けるタイミングの自由度が大きくなるという利点がある。

[0099] また、上述したように、上記工程１Ａにおいて、光造形用硬化性組成物（Ａ）を光造形した後、上記工程２において、２次重合前の光造形物や重合を高度に進行させる前の光造形物の所定面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成するようにしてもよい。このようにすると、光造形物と塗膜との接着耐久性を更に高めやすくなる。

なお、２次重合前の光造形物に塗膜を形成する場合、塗膜を形成するための乾燥・硬化と同時に光造形物の２次重合を行ってもよいし、塗膜を形成するための乾燥・硬化より前、あるいは、塗膜を形成するための乾燥・硬化より後に光造形物の２次重合を行ってもよい。

なお、上記塗膜自体を裏装材層として利用する場合は、下記の工程３Ａは不要となる。

[0100] （工程３Ａ）

次に、図３（ｄ）に示すように、裏装材組成物を塗布して未硬化の裏装材層３０を形成し、さらに、図３（ｅ）に示すように、未硬化の裏装材層３０を、必要に応じて乾燥した上で、一定時間放置したり一定時間所定温度に保ったりして硬化させることにより、裏装材層３１を形成する。この後、必要に応じて、研削や研磨などの加工を行う。こうして、塗膜付き口腔内装置である、塗膜付き義歯床又は塗膜付き義歯を得る。

工程３Ａで使用する裏装材組成物としては、市販されている義歯床用裏装材や、従来公知の各種裏装材を使用することができる。

[0101] ＜コーティングによる製造方法＞

図４は、他の塗膜付き口腔内装置の製造方法の一例を示す模式的な工程図である。具体的には、義歯床の顎堤接触面とは反対側の面にコーティングを行うことで、塗膜付き口腔内装置を得る製造方法の一例を示している。なお、図４においては、図２（ｃ）に示した義歯床１００Ｃを含む義歯２００Ｃを得る例を示している。

[0102] （工程１Ｂ）

図４（ａ）に示すように、図３で説明した工程１Ａと同様の手順で、光造形物である義歯床１０を作製し、人工歯１２を取り付けて義歯を得る。工程１Ｂにおいて、光造形物の２次重合を行ったり、長期間保管する等により重合を高度に進行させたりしてもよいし、工程１Ｂでは、光造形物の２次重合や重合の高度な進行を行わずに下記の工程２Ｂに移行してもよい。

[0103] （工程２Ｂ）

次に、図４（ｂ）に示すように、義歯床１０の凸側の表面１０ｅの少なくとも必要な部位に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して未硬化の硬化性組成物層２０を形成する。そして、未硬化の硬化性組成物層２０を、必要に応じて乾燥した上で、硬化することにより、義歯床１０の凸側の表面１０ｅ上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜２１を形成する（図４（ｃ））。

[0104] 上述したように、上記工程１Ｂにおいて光造形物に２次重合を実施したり重合を高度に進行させたりした上で、上記工程２Ｂにおいて、当該光造形物の凸側の表面上に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成するようにしてもよい。また、工程１Ｂにおいて光造形物の２次重合や重合の高度な進行を行うことなく工程２Ｂに移行し、光造形物の凸側の表面上に硬化性組成物（Ｂ）を塗布した後に、光造形物の２次重合を行うようにしてもよい。

[0105] 工程２Ｂの後、必要に応じて、研削や研磨などの加工を行う。当然のこと

ながら、加工を行うことにより、塗膜の表面には切削痕や研磨痕等が形成され、結果として塗膜は加工痕を有することになる。こうして、塗膜付き口腔内装置である、塗膜付き義歯床又は塗膜付き義歯を得る。

[0106] ＜硬化性組成物層の硬化＞

光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置に対してコーティング又は裏装を行うに当たっては、換言すれば、上記工程（２Ａ）や工程（２Ｂ）においては、光造形物のコーティング対象面、又は、裏装対象面に、硬化性組成物（Ｂ）を塗布して硬化性組成物層を設けた後、必要に応じて乾燥した上で、光照射して硬化させることが好ましい。

硬化性組成物層の硬化のための光照射には、従来公知の歯科用光照射器（α－ライトＶ　株式会社モリタ製）、光造形用のポストキュア装置（Ｏｔｏｆｌａｓｈ　Ｇ１７１　ＥｎｖｉｓｉｏｎＴＥＣ社製）のいずれもが使用できる。その中でも、光造形用硬化性組成物（Ａ）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ことが好ましい。「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硬化性組成物（Ａ）を硬化させ得るエネルギー線を意味する。

活性エネルギー光線の光源としては、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、ハロゲン、ＬＥＤが特に好ましい。

なお、光造形用のポストキュア装置には、空気気流下、及び窒素気流下を選択できるものがあるが、コーティングのみを目的とした場合は、表面が良好に硬化し平滑性が得られる観点から、窒素気流下を選択することが好ましく、裏装用の接着性塗膜形成を目的とした場合は、空気気流下を選択することが好ましい。

実施例

[0107] 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い。

[0108] 実施例又は比較例に係る光造形用硬化性組成物（Ａ）に用いた各成分を略

号とともに以下に説明する。

[0109] ［（メタ）アクリレート系重合性単量体（ａ）］

＜多官能性の（メタ）アクリレート系重合性単量体（ａ－１）＞

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

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

・ＴＣＤＤＭＡ：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（共栄社化学株式会社製）

・ＴＥＧＤＭＡ：トリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製）

[0110] ＜単官能性の（メタ）アクリレート系重合性単量体（ａ－２）＞

・ＰＯＢＡ：ｍ－フェノキシベンジルアクリレート（共栄社化学株式会社製）

・ＥＰＰＡ：エトキシ化－ｏ－フェニルフェノールアクリレート（新中村化学工業株式会社製）

[0111] ［光重合開始剤（ｂ）］

・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

[0112] ［重合禁止剤］

・ＢＨＴ：３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン

[0113] ＜参考例１＞［光造形用硬化性組成物（Ａ）－１の製造］

２Ｌの褐色広口ポリエチレン製の瓶に、ＵＤＭＡ　７００質量部、ＰＯＢＡ　３００質量部、ＴＰＯ　３０質量部、ＢＨＴ　５．０質量部を投入し、メカニカル撹拌機を挿入して、２５℃で４８時間撹拌して、完全に溶解したことを確認した。得られた組成物を光造形用硬化性組成物（Ａ）－１とした。

[0114] ＜参考例２＞［光造形用硬化性組成物（Ａ）－２の製造］

２Ｌの褐色広口ポリエチレン製の瓶に、Ｂｉｓ－ＧＭＡ　６００質量部、ＰＯＢＡ　４００質量部、ＴＰＯ　３０質量部、ＢＨＴ　５．０質量部を投入し、メカニカル撹拌機を挿入して、２５℃で４８時間撹拌して、完全に溶解したことを確認した。得られた組成物を光造形用硬化性組成物（Ａ）－２とした。

[0115] ＜参考例３＞［光造形用硬化性組成物（Ａ）－３の製造］

２Ｌの褐色広口ポリエチレン製の瓶に、ＴＣＤＤＭＡ　９００質量部、ＥＰＰＡ　１００質量部、ＴＰＯ　３０質量部、ＢＨＴ　５．０質量部を投入し、メカニカル撹拌機を挿入して、２５℃で４８時間撹拌して、完全に溶解したことを確認した。得られた組成物を光造形用樹脂硬化性組成物（Ａ）－３とした。

[0116] ＜参考例４＞［光造形用硬化性組成物（Ａ）－４の製造］

２Ｌの褐色広口ポリエチレン製の瓶に、ＵＤＭＡ　７００質量部、ＴＥＧＤＭＡ　３００質量部、ＴＰＯ　３０質量部、ＢＨＴ　５．０質量部を投入し、メカニカル撹拌機を挿入して、２５℃で４８時間撹拌して、完全に溶解したことを確認した。得られた組成物を光造形用硬化性組成物（Ａ）－４とした。

[0117] ＜参考例５＞［光造形用硬化性組成物（Ａ）－５の製造］

２Ｌの褐色広口ポリエチレン製の瓶に、ＴＣＤＤＭＡ　９００質量部、ＴＥＧＤＭＡ　１００質量部、ＴＰＯ　３０質量部、ＢＨＴ　５．０質量部を投入し、メカニカル撹拌機を挿入して、２５℃で４８時間撹拌して、完全に溶解したことを確認した。得られた組成物を光造形用硬化性組成物（Ａ）－５とした。

光造形用硬化性組成物（Ａ）－１～（Ａ）－５の組成を表１に示す。

[0118]

[表1]

表1

		成分名	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5
配合量[質量部]	多官能単量体(a-1)	UDMA	700	–	–	700	–
		Bis-GMA	–	600	–	–	–
		TCDDMA	–	–	900	–	900
		TEGDMA	–	–	–	300	100
	単官能単量体(a-2)	POBA	300	400	–	–	–
		EPPA	–	–	100	–	–
	光重合開始剤(b)	TPO	30	30	30	30	30
	重合禁止剤	BHT	5	5	5	5	5

[0119] ［実施例１～７及び比較例１～５］

参考例１～５で調製した組成物（Ａ）－１～（Ａ）－５を、表２に示すように、光造形用硬化性組成物（Ａ）として使用し、光造形することにより光造形物を作製した。そして、参考例１～５で調製した組成物（Ａ）－１～（Ａ）－５、又は、参考例１で調製した組成物（Ａ）－１と酢酸エチル（富士フィルム和光純薬株式会社製）とを表２に示す質量割合で混合して調製した組成物を硬化性組成物（Ｂ）として使用した。そして、この硬化性組成物（Ｂ）を用いて上記光造形物の表面に塗工して塗膜を形成することにより、光造形物上に樹脂の塗膜が形成された試験片を作製した。得られた試験片について接着耐久性と靭性を評価した。具体的には以下の手順で試験片を作製し、各特性を測定・評価した。

[0120] ＜塗膜の接着耐久性＞

参考例１～５で得られた光造形用硬化性組成物（Ａ）－１、（Ａ）－２、（Ａ）－３、（Ａ）－４、及び（Ａ）－５を用いて、光造形機（ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２０Ｄ）によって光造形することにより、φ２０ｍｍ×高さ１５ｍｍの物体を作製し、光照射機（Ｅｎｖｉｓｉｏｎ ＴＥＣ社製　Ｏｔｏｆｌａｓｈ（登録商標）Ｇ１７１）で２，０００回フラッシュして、硬化を完了させた後、一方の平面を流水下にて＃６００のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した後、表面の水を歯科用エアシリンジで吹き飛ばし、立体造形物を得た。

[0121] 得られた立体造形物の研磨面に、表２及び表３に示す組成物（Ａ）及び組成物（Ｂ）の組み合わせに従って、硬化性組成物（Ｂ）を筆で塗布し、歯科用エアシリンジで薄く広げた後、窒素気流下、光照射機（Ｅｎｖｉｓｉｏｎ ＴＥＣ社製 Ｏｔｏｆｌａｓｈ（登録商標）Ｇ１７１）で１，０００回フラッシュ照射した。そして、硬化性組成物（Ｂ）の塗布面に、直径４ｍｍの丸孔を有する厚さ約１．０ｍｍのシリコンシートを貼付し、接着面積を規定した。続いて、丸孔内に義歯床用裏装材（クラレノリタケデンタル株式会社製 クラリベース（登録商標））を、専用接着材を塗布することなく充填し、１ｃｍ×１ｃｍのＰＥＴフィルムを圧着した後、縦横１ｃｍ×厚さ５．０ｍｍのガラス板を介して、５００ｇの重りを載せて、そのまま室温で１時間放置して、義歯床用裏装材を硬化させた。その後、重り、ＰＥＴフィルムを除去して接着耐久性試験サンプルを作製した。試験サンプルは計１０個作製し、そのうち５個は、３７℃の水中で１日保管し、水中から取り出し、水分を拭き取った後、３７℃に保持した恒温器内に２４時間保管した後、万能試験機（株式会社島津製作所製、「オートグラフ（登録商標）ＡＧ－Ｉ １００ｋＮ」）を用いて、剪断接着強さを測定した。剪断接着強さの測定は、クロス・ヘッドスピードを１ｍｍ／分に設定して行った。５個の試験片の測定値の平均値を剪断接着強さとした。残りの試験サンプル５個については、さらに４℃の水槽と６０℃の水槽にそれぞれ１分間ずつ交互に４，０００回浸漬するサーマルサイクル負荷をかけた後、水中から取り出し、水分を拭き取った後、剪断接着強さを測定した。このサーマルサイクル負荷後の剪断接着強さで接着耐久性を評価した。

この試験において、接着強さが５ＭＰａ以上であれば臨床において使用可能で、１０ＭＰａ以上であると従来法並みの良好な接着強度で、１５ＭＰａ以上であると従来法を超える極めて優れた接着強さである。

[0122] ＜靭性＞

参考例で得られた光造形用硬化性組成物（Ａ）－１～（Ａ）－５について、光造形機（ＤＷＳ社製 ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標） ０２０Ｄ）

を用いて、光造形機（ＤＷＳ社製　ＤＩＧＩＴＡＬＷＡＸ（登録商標）　０２０Ｄ）を用いて、ＪＩＳ　Ｔ　６５０１：２０１２（義歯床用アクリル系レジン）に記載の寸法の長さ６４．０ｍｍ、幅１０．０ｍｍ、厚さ３．３ｍｍの直方体を造形した。次に、光照射機（ＥｎｖｉｓｉｏｎＴＥＣ社製　Ｏｔｏｆｌａｓｈ（登録商標）Ｇ１７１）で２，０００回フラッシュして、造形物の硬化を完了させた。続いて、実施例及び比較例６以外の比較例の硬化性組成物（Ａ）と硬化性組成物（Ｂ）との組み合わせで、得られた造形物に、硬化性組成物（Ｂ）を筆で塗布し、歯科用エアシリンジで薄く広げた後、窒素気流下、光照射機（ＥｎｖｉｓｉｏｎＴＥＣ社製　Ｏｔｏｆｌａｓｈ（登録商標）Ｇ１７１）で１，０００回フラッシュ照射した。ＪＩＳ　Ｔ　６５０１：２０１２（義歯床用アクリル系レジン）に記載の寸法の厚さの長さ６４．０ｍｍ、幅１０．０ｍｍ、厚さ３．３ｍｍの靭性試験片を得た。

比較例６においては、硬化性組成物（Ｂ）を筆で塗布する工程を実施しなかった以外は、上記と同様にしてフラッシュ照射する工程も行い、試験片を作製した。

[0123] 各実施例及び各比較例に係る靭性試験片について、３７℃の水中で１日保管後、靭性試験を行って評価した。具体的には、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフＡＧ－Ｉ　１００ｋＮ）を用いて、クロス・ヘッドスピード５ｍｍ／ｍｉｎで靭性試験を実施した（ｎ＝５）。

測定値の平均値を表２、３に示す。なお、試験片の靭性としては、曲げ強さ１００ＭＰａ以上が好ましく、１２０ＭＰａ以上がより好ましい。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、変位１０ｍｍ以上で破断した場合を破断点変位が良好「〇」とし、変位５ｍｍ超１０ｍｍ未満で破断した場合を破断点変位が中程度「△」とし、変位５ｍｍ以下で破断した場合を破断点変位が悪い「×」とし、△以上を合格とした。

[0124] 実施例及び比較例についての上記各物性の測定結果を、光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）の組成とともに表２及び表３に示す。

[0125] [表2]

表2

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
光造形用硬化性組成物(A)			(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-1	(A)-1	(A)-4
硬化性組成物(B)	成分[質量部]	硬化性組成物(A)-1	100	–	–	–	–	30	15	100
		硬化性組成物(A)-2	–	100	–	–	–	–	–	–
		硬化性組成物(A)-3	–	–	100	–	–	–	–	–
		硬化性組成物(A)-4	–	–	–	100	–	–	–	–
		硬化性組成物(A)-5	–	–	–	–	100	–	–	–
		酢酸エチル	–	–	–	–	–	70	85	–
37℃水中24時間後の剪断接着強さ [Mpa]			16.8	16.3	12.8	11.6	9.5	12.8	9.8	13.1
サーマルサイクル4000回後の剪断接着強さ [Mpa]			16.4	15.8	11.5	10.9	9.1	12.2	9.7	12.2
靭性		曲げ強さ [Mpa]	132	124	113	111	102	121	107	115
		破断点変位	○	○	△	△	△	○	△	△

[0126] [表3]

表3

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
光造形用硬化性組成物(A)			(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-3
硬化性組成物(B)	成分[質量部]	硬化性組成物(A)-1	–	100	–	–	100	–
		硬化性組成物(A)-2	–	–	100	–	–	–
		硬化性組成物(A)-3	–	–	–	100	–	–
		硬化性組成物(A)-4	–	–	–	–	–	–
		硬化性組成物(A)-5	100	–	–	–	–	–
		酢酸エチル	–	–	–	–	–	–
37℃水中24時間後の剪断接着強さ [Mpa]			6.4	8.8	5.8	4.1	3.8	–
サーマルサイクル4000回後の剪断接着強さ [Mpa]			2.9	4.2	2.3	2.1	2.3	–
靭性		曲げ強さ [Mpa]	98	96	85	82	77	97
		破断点変位	×	×	×	×	×	×

[0127] 表２及び表３に示す通り、実施例１～８においては、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜が形成される。これにより、上記塗膜の接着耐久性及び靭性が優れたものとなることが判る。

また、実施例１と実施例３との比較、及び、実施例４と実施例５との比較から、ウレタン結合を有するウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物であるＵＤＭＡを含む硬化性組成物（Ａ）－１又は（Ａ）－４を、光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）として用いている場合、塗膜の接着耐久性及び靭性がより優れたものとなることが判る。また、実施例８から明らかなように、光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）の

一方に、多官能単量体（ａ－１）が、ウレタン結合を有するウレタン化（メタ）アクリル酸エステル化合物であるＵＤＭＡのみからなる硬化性組成物（Ａ）－１を使用し、他方に、多官能単量体（ａ－１）が、ＵＤＭＡと他の多官能性の（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体であるＴＥＧＤＭＡからなる硬化性組成物（Ａ）－４を使用しても、塗膜の接着耐久性及び靭性が比較例に比べて良好となることが判る。

[0128] 一方、比較例１～５においては、光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのとは異なる（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂の塗膜が形成される。この結果、比較例１～５の塗膜を有する光造形物は、実施例１～８の塗膜を有する光造形物に比べて接着耐久性及び靭性が劣っていることが判る。また、塗膜を有していない比較例６の光造形物も靭性が劣っていることが判る。

符号の説明

[0129] １０：義歯床

１０ａ：基底部

１０ｂ、１０ｃ：側部

１０ｄ：顎提接触面（凹側の表面）

１０ｅ：顎提接触面とは反対側の面（凸側の表面）

１２：人工歯

２０：未硬化の硬化性組成物層

２１：塗膜

３０：未硬化の裏装材層

３１：裏装材層

１００、１００Ａ、１００Ｂ、１００Ｃ：塗膜付き義歯床

２００Ａ、２００Ｂ、２００Ｃ：義歯

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を含有する硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の所定面上に、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含む樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項2] 硬化性組成物（Ｂ）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）を有効成分中の質量割合で１０質量％以上含む、請求項１に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項3] 前記口腔内装置の、顎堤と接触する面である顎堤接触面上に、硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記口腔内装置の顎堤接触面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、請求項１又は２に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項4] 光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）として、多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）を含有する請求項１～３のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項5] 多官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－１）が、ウレタン化（メタ）アクリル化合物を含有する請求項４に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項6] 光造形用硬化性組成物（Ａ）及び硬化性組成物（Ｂ）が、（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）としてさらに、単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）を含有する、請求項５に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項7] 単官能性の（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ－２）が、芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体を含有する請求項６に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項8] 前記口腔内装置は光造形後に２次重合が施されたものであり、２次重合が施された光造形物の所定面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、請求項１～７のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項9] 光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形後、２次重合前の造形物の所定面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布して、前記所定面上に樹脂（Ｂ１）の塗膜を形成する、請求項１～７のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項10] 前記塗膜の形成後に前記塗膜を加工する、請求項１～９のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置の製造方法。

[請求項11] （メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）及び光重合開始剤（ｂ）を含有する光造形用硬化性組成物（Ａ）の光造形物である口腔内装置と、

前記口腔内装置の所定表面上に設けられた、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を含有する樹脂（Ｂ１）の塗膜と、を有する、塗膜付き口腔内装置。

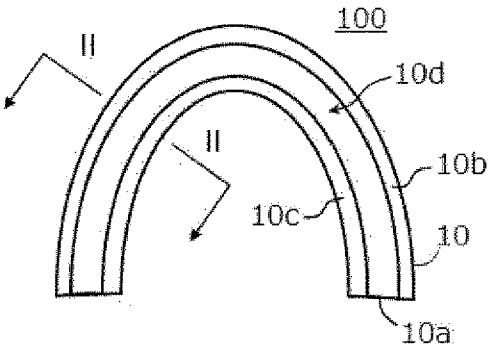
[請求項12] 樹脂（Ｂ１）は、光造形用硬化性組成物（Ａ）に含まれるのと同じ（メタ）アクリル系重合性単量体（ａ）に由来する構造を有する重合体を５０質量％以上含む、請求項１１に記載の塗膜付き口腔内装置。

[請求項13] 前記口腔内装置の、顎堤と接触する面である顎堤接触面上に、樹脂（Ｂ１）の塗膜を有する、請求項１１又は１２に記載の塗膜付き口腔内装置。

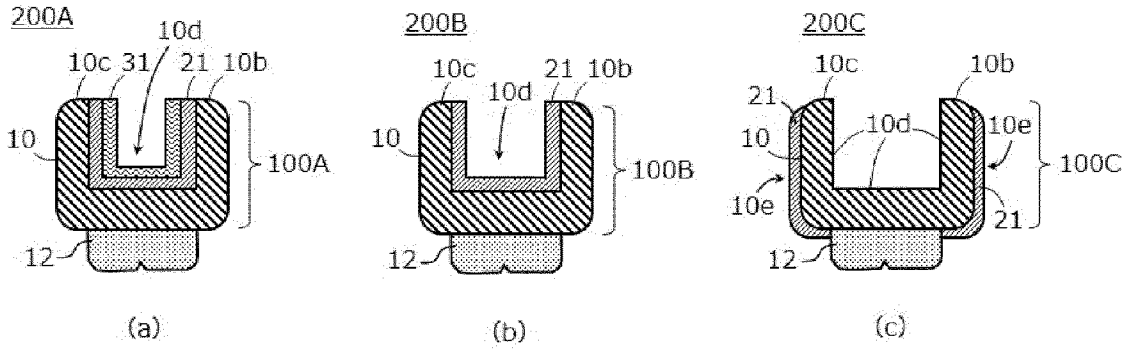
[請求項14] 前記口腔内装置が義歯床である、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置。

［請求項15］　前記塗膜が加工痕を有する、請求項１１～１４のいずれか１項に記載の塗膜付き口腔内装置。

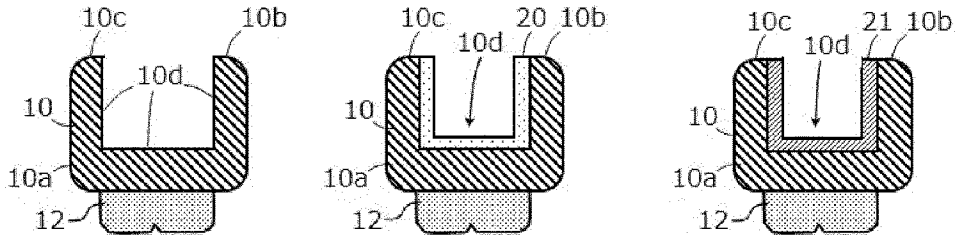
[図1]

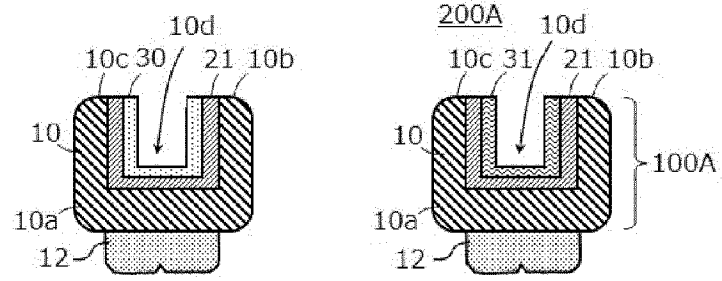

100
II
II
10d
10b
10c
10
10a

[図2]

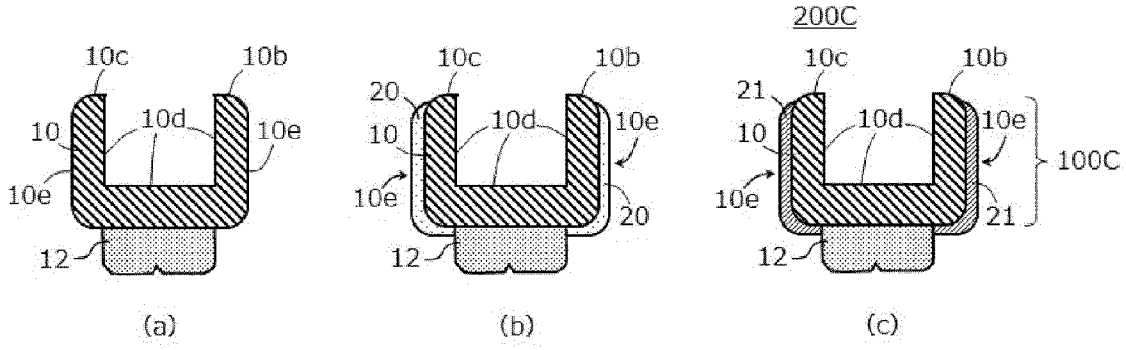

200A
10d
10c 31 21 10b
10
100A
12
(a)
200B
10c
21 10b
10d
10
100B
12
(b)
200C
10c
10b
21
10
10d
10e
100C
10e
21
12
(c)

[図3]


10c
10b
10d
10
10a
12
(a)
10c
20 10b
10d
10
10a
12
(b)
10c
21 10b
10d
10
10a
12
(c)


10d
10c 30 21 10b
10
10a
12
(d)
200A
10d
10c 31 21 10b
10
100A
10a
12
(e)

[図4]


10c
10b
10
10d
10e
10e
12
(a)
10c
10b
20
10
10d
10e
10e
20
12
(b)
200C
10c
10b
21
10
10d
10e
100C
10e
21
12
(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/60(2020.01)i; ***A61C 7/08***(2006.01)i; ***A61C 13/01***(2006.01)i; ***A61C 13/07***(2006.01)i; ***A61C 13/15***(2006.01)i
FI: A61K6/60; A61C13/01; A61C13/07; A61C13/15; A61C7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K6/60; A61C7/08; A61C13/01; A61C13/07; A61C13/15

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	青木 春美　ほか, 表面滑沢硬化材塗布が床用レジンの諸性質に及ぼす影響, 日本歯科理工学会誌, 2018, 37(2), 109-117 table 1	1-3, 11-15
A	table 1, (AOKI, Harumi et al. Effect of the application of light-cured glazing agents on some properties of denture base acrylic resin. THE JOURNAL OF JAPANESE SOCIETY FOR DENTAL MATERIALS AND DEVICES.)	4-10
A	義歯床用アクリル系レジン （70824000）　ジーシー　アクロン　添付文書, 第2版, 2016 main component, non-official translation (Acrylic resin for denture base (7082400) GC Acron Attached document. 2nd edition.)	1-15
A	義歯床用アクリル系レジン 70824000 松風アーバン　添付文書, 第5版, 2016 [component], non-official translation (Acrylic resin for denture base 7082400 SHOFU URBAN Attached document. 5th edition.)	1-15
Y	WO 2021/132699 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC) 01 July 2021 (2021-07-01) paragraphs [0095], [0131]-[0134]	1-15

☑ 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
"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
25 November 2022	**06 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034807

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/162007 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC) 19 August 2021 (2021-08-19) paragraph [0074]	1-15
Y	WO 2021/066073 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC) 08 April 2021 (2021-04-08) paragraph [0095]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034807

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/132699 A1	01 July 2021	(Family: none)	
WO 2021/162007 A1	19 August 2021	(Family: none)	
WO 2021/066073 A1	08 April 2021	EP 4039722 A1 [tables 1-2]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034807

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/60(2020.01)i; A61C 7/08(2006.01)i; A61C 13/01(2006.01)i; A61C 13/07(2006.01)i; A61C 13/15(2006.01)i
FI: A61K6/60; A61C13/01; A61C13/07; A61C13/15; A61C7/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K6/60; A61C7/08; A61C13/01; A61C13/07; A61C13/15

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	青木 春美　ほか，表面滑沢硬化材塗布が床用レジンの諸性質に及ぼす影響，日本歯科理工学会誌，2018，37(2)，109-117 表１	1-3，11-15
A	表１	4-10
A	義歯床用アクリル系レジン（70824000）　ジーシー　アクロン　添付文書，第2版，2016 主成分	1-15
A	義歯床用アクリル系レジン 70824000 松風アーバン　添付文書，第5版，2016 [成分]	1-15
Y	WO 2021/132699 A1（クラレノリタケデンタル株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 段落[００９５]、[０１３１]－[０１３４]	1-15
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） 段落[００７４]	1-15
Y	WO 2021/066073 A1（クラレノリタケデンタル株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 段落[００９５]	1-15

☐ 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
“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
25.11.2022	06.12.2022

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）
金子　亜希 4C 3956

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

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/JP2022/034807

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/132699 A1	01.07.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/162007 A1	19.08.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/066073 A1	08.04.2021	EP 4039722 A1 [Table 1-2]	