

(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  
2017年4月13日(13.04.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/061446 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 220/20 (2006.01) C08F 220/26 (2006.01)  
A61C 13/01 (2006.01) B33Y 70/00 (2015.01)  
A61K 6/083 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079557
  - (22) 国際出願日: 2016年10月4日(04.10.2016)
  - (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 2015-200394 2015年10月8日(08.10.2015) JP
  - (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 五味 俊一(GOMI, Toshikazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小浦 隆(KOURA, Takashi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小島 甲也(KOJIMA, Kouya); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 塩出 浩久(SHIODE, Hirohisa); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木村 万依(KIMURA, Mai); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
  - (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 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, 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, JP, KE, KG, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ユーロパ (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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/061446 A1

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, DENTURE BASE, AND PLATE DENTURE

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、義歯床及び有床義歯

(57) Abstract: A photocurable composition containing a monomer component and a photopolymerization initiator, said monomer component including a monomer (X) having a Mw of 400 to 580 and having two aromatic rings and two (meth)acryloyloxy groups in one molecule, and a monomer (H) having a Mw of 100 to 700 and having a (meth)acryloyloxy group and at least one of a hydroxy group and a carboxy group in one molecule, wherein a functional group value (a) is  $0.5 \times 10^{-3}$  to  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/g. Functional group value (a) =  $(n_H / M_H) \times P_H$ , where  $n_H$  represents the total number of hydroxy groups and carboxy groups included in one molecule of the (meth)acrylic monomer (H),  $M_H$  represents the Mw of the (meth)acrylic monomer (H), and  $P_H$  represents the mass ratio of the (meth)acrylic monomer (H) with respect to the total (meth)acrylic monomer component.

(57) 要約: 1分子中に2個の芳香環と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有しMwが400~580であるモノマー(X)と、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有しMwが100~700であるモノマー(H)と、を含むモノマー成分、並びに光重合開始剤を含有し、官能基価(a)が $0.5 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である光硬化性組成物。官能基価(a) =  $(n_H / M_H) \times P_H$ 。  $n_H$ は、(メタ)アクリルモノマー(H)の1分子に含まれる水酸基及びカルボキシ基の総数を表し、 $M_H$ は、(メタ)アクリルモノマー(H)のMwを表し、 $P_H$ は、(メタ)アクリルモノマー成分全体に対する(メタ)アクリルモノマー(H)の質量比を表す。

## 明 細 書

**発明の名称**：光硬化性組成物、義歯床及び有床義歯

### 技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性組成物、義歯床及び有床義歯に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、樹脂製の義歯床（「レジン床」と呼ばれている）は、まず、歯科的な手法により、患者の口腔内の形状に適合した石膏型を作製し、次いでこの石膏型中に硬化性樹脂を流し込み、次いで硬化性樹脂を硬化させる方法によって作製されていた。

近年では、患者の来院の回数を減らし効率的に義歯床を製造する方法として、上述の石膏型を用いる方法に代えて、患者の口腔内の形状を三次元計測によって測定し、測定結果に基づいて義歯床を製造する方法も提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、三次元プリンタ（3Dプリンタ）を用いて歯科補綴物を製造する方法も提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[特許文献1] 特開平6-78937号公報

[特許文献2] 特許第4160311号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0003] 3Dプリンタを用い、光造形物、好ましくは、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデル（以下、これらを総称し「歯科補綴物等」ともいう）を製造する方法の一つとして、光硬化性組成物を歯科補綴物等の形状に造形し、得られた造形物を光硬化させることによって歯科補綴物等を製造する、「光造形」と呼ばれる方法が挙げられる。

光造形によって光造形物、好ましくは、歯科補綴物等（特に義歯床）を作製する場合、実用性を考慮すると、光硬化後の光硬化性組成物に対し、優れた曲げ強度（曲げ強さ）及び曲げ弾性率が求められる。更に、この場合にお

いて、光硬化後の光硬化性組成物に対し、優れた破壊靱性が求められる場合がある。

[0004] 即ち、本発明の一形態の目的は、光造形に用いられ、光硬化後において、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる光硬化性組成物を提供することである。

また、本発明の一形態の目的は、上記光硬化性組成物の硬化物であって、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる義歯床、並びに、上記義歯床を備える有床義歯を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者等は、鋭意検討した結果、特定のモノマー種の組み合わせを含有し、特定の官能基価（a）が特定の範囲内である光硬化性組成物が、光硬化後において、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れることを見出し、さらに、光造形による歯科補綴物等（即ち、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデル）の作製に特に好適であることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

[0006] <1> 光造形に用いられる光硬化性組成物であって、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず2個の芳香環と2個の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有するジ（メタ）アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が400以上580以下である（メタ）アクリルモノマー（X）と、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する（メタ）アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が100以上700以下である（メタ）アクリルモノマー（H）と、を含む（メタ）アクリルモノマー成分、並びに、光重合開始剤を含有し、

下記式（a）によって定義される官能基価（a）が、 $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である光硬化性組成物。

$$\text{官能基価 (a)} = (n_H / M_H) \times P_H \quad \dots \text{式 (a)}$$

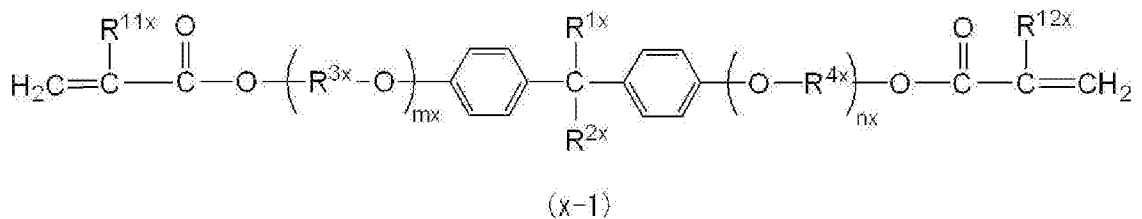
〔式 (a) において、 $n_H$  は、前記 (メタ) アクリルモノマー (H) の 1 分子に含まれる水酸基及びカルボキシ基の総数を表し、 $M_H$  は、前記 (メタ) アクリルモノマー (H) の重量平均分子量を表し、 $P_H$  は、前記 (メタ) アクリルモノマー成分全体に対する (メタ) アクリルモノマー (H) の質量比を表す。〕

[0007] <2> 前記 (メタ) アクリルモノマー (X) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、1 分子中にエーテル結合を有する<1>に記載の光硬化性組成物。

<3> 前記 (メタ) アクリルモノマー (X) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、1 分子中に 1 個以上 4 個以下のエーテル結合を有する<1>又は<2>に記載の光硬化性組成物。

<4> 前記 (メタ) アクリルモノマー (X) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、下記一般式 (x-1) で表される化合物である<1>~<3>のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

[0008] [化1]

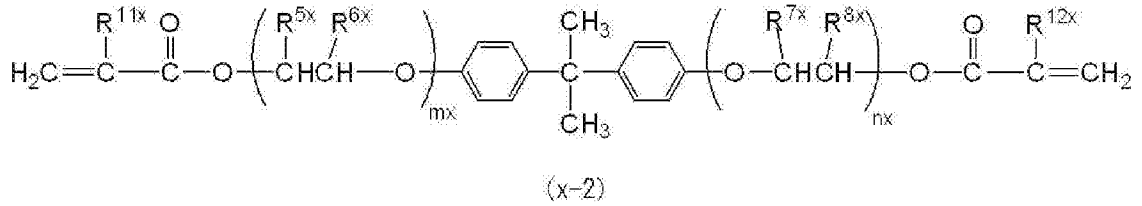


[0009] [一般式 (x-1) 中、 $R^{1x}$ 、 $R^{2x}$ 、 $R^{11x}$ 、及び  $R^{12x}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $R^{3x}$  及び  $R^{4x}$  は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 2~4 のアルキレン基を表す。 $m_x$  及び  $n_x$  は、それぞれ独立に、0~4 を表す。但し、 $1 \leq (m_x + n_x) \leq 4$  を満たす。]

[0010] <5> 前記アクリルモノマー (X) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、下記一般式 (x-2) で表される化合物である<1>~<4>のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

[0011]

[化2]



[0012] 〔一般式 (x-2) 中、 $\text{R}^{5x}$ 、 $\text{R}^{6x}$ 、 $\text{R}^{7x}$ 、 $\text{R}^{8x}$ 、 $\text{R}^{11x}$ 、及び $\text{R}^{12x}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $m^x$ 及び $n^x$ は、それぞれ独立に、0~4を表す。但し、 $1 \leq (m^x + n^x) \leq 4$ を満たす。〕

[0013] <6> 前記(メタ)アクリルモノマー成分が、更に、

1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず1個以上のエーテル結合と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が200以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(A)、

1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず芳香環以外の環構造と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が130以上240以下である(メタ)アクリルモノマー(B)、

1分子中に水酸基、カルボキシ基、エーテル結合及び芳香環を有さず炭化水素骨格及び2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が190以上280以下である(メタ)アクリルモノマー(C)、並びに、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず芳香環及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が160以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(D)

の少なくとも1つを含む<1>~<5>のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[0014] <7> 前記(メタ)アクリルモノマー(A)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式(a-1)で表される化

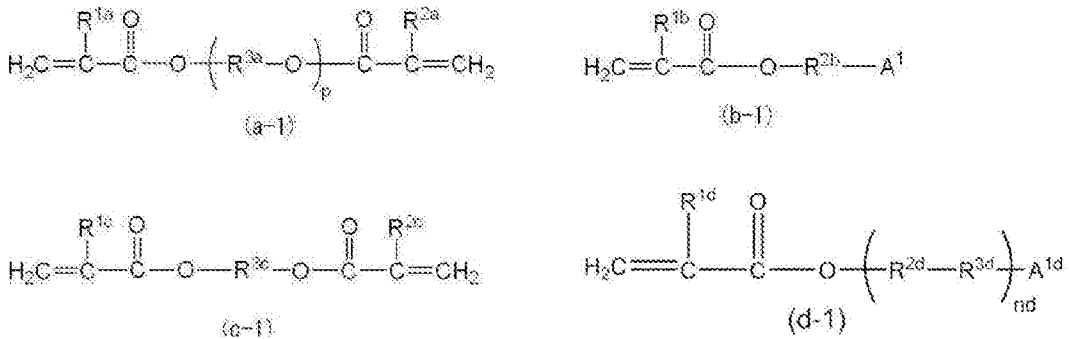
合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）を構成する（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記の一般式（b-1）で表される化合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（C）を構成するジ（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式（c-1）で表される化合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（D）を構成する（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記の一般式（d-1）で表される化合物である<6>に記載の光硬化性組成物。

[0015] [化3]



[0016] [一般式（a-1）中、 $\text{R}^{1a}$ 及び $\text{R}^{2a}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3a}$ は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数2～4のアルキレン基を表す。 $p$ は、2～4を表す。

一般式（b-1）中、 $\text{R}^{1b}$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2b}$ は単結合又はメチレン基を表す。 $\text{A}^1$ は芳香環以外の環構造を表す。

一般式（c-1）中、 $\text{R}^{1c}$ 及び $\text{R}^{2c}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3c}$ は、炭素原子数1～9のアルキレン基を表す。

一般式（d-1）中、 $\text{R}^{1d}$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2d}$ は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～5のアルキレン基を表す。 $\text{R}^{3d}$ は単結合、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、エステル結合（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ）、又は $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ を表す。 $\text{A}^{1d}$ は芳香環を表す。 $n_d$ は、1～2を表す。]

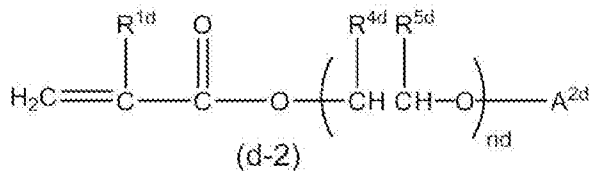
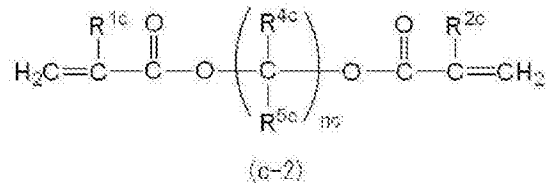
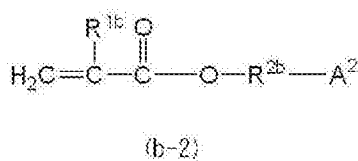
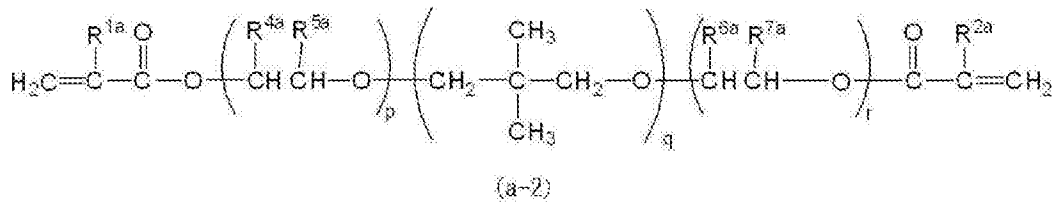
[0017] <8> 前記（メタ）アクリルモノマー（A）を構成するジ（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式（a-2）で表される化合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）を構成する（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記の一般式（b-2）で表される化合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（C）を構成するジ（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式（c-2）で表される化合物であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（D）を構成する（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式（d-2）で表される化合物である<6>に記載の光硬化性組成物。

[0018] [化4]



[0019] [一般式（a-2）中、R<sup>1a</sup>、R<sup>2a</sup>、R<sup>4a</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>6a</sup>及びR<sup>7a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。p、q及びrは、それぞれ独立に、0又は1を表す。但し、p+q+r≧2を満たす。

一般式（b-2）中、R<sup>1b</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>2b</sup>は単結合又はメチレン基を表す。A<sup>2</sup>は、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペンタ

ニル骨格、シクロヘキサン骨格、テトラヒドロフラン骨格、モルホリン骨格、イソボルニル骨格、ノルボルニル骨格、ジオキサラン骨格又はジオキサン骨格を有する環構造を表す。

一般式 (c-2) 中、 $R^{1c}$  及び  $R^{2c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{4c}$  及び  $R^{5c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $n_c$  は、1~9を表す。但し、 $-(CR^{4c}R^{5c})_{n_c}-$  で表されるアルキレン基の炭素原子数は1~9である。

一般式 (d-2) 中、 $R^{1d}$ 、 $R^{4d}$  及び  $R^{5d}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $A^{2d}$  は芳香環を表す。 $n_d$  は、1~2を表す。]

[0020] <9> 前記アクリルモノマー (X) の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量 1000 質量部に対し、100 質量部以上である <1>~<8> のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

<10> 前記アクリルモノマー (H) の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量 1000 質量部に対し、60 質量部~480 質量部である <1>~<9> のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

<11> 前記 (メタ) アクリルモノマー (A)、前記 (メタ) アクリルモノマー (B)、前記 (メタ) アクリルモノマー (C) 及び前記 (メタ) アクリルモノマー (D) の合計含有量が、(メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量 1000 質量部に対し、50 質量部~750 質量部である <6>~<8> のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

<12> 前記光重合開始剤が、アルキルフェノン系化合物及びアシルフォスフィンオキサイド系化合物から選ばれる少なくとも 1 種である <1>~<11> のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

<13> 前記光重合開始剤の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量 1000 質量部に対し、1 質量部~50 質量部である <1>~<12> のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

<14> E型粘度計を用いて測定された、25℃、50 rpmにおける粘度が、20 mPa·s~1500 mPa·sである <1>~<13> のい

れか1項に記載の光硬化性組成物。

<15> 光造形による、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデルの作製に用いられる<1>~<14>のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

<16> 光造形による、義歯床又はマウスピースの作製に用いられる<1>~<14>のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

<17> 光造形による義歯床の作製に用いられる<1>~<14>のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

<18> <17>に記載の光硬化性組成物の硬化物である義歯床。

<19> <18>に記載の義歯床と、前記義歯床に固定された人工歯と、を備える有床義歯。

### 発明の効果

[0021] 本発明の一形態によれば、光造形に用いられ、光硬化後において、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる光硬化性組成物が提供される。

また、本発明の一形態によれば、上記光硬化性組成物の硬化物であって、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる義歯床、並びに、上記義歯床を備える有床義歯が提供される。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において「エーテル結合」とは、通常定義されるとおり、2つの炭化水素基間を酸素原子によって結ぶ結合（-O-で表される結合）を示す。従って、エステル結合（-C(=O)-O-）中の「-O-」は、「エーテル結合」には該当しない。

また、本明細書において、「(メタ)アクリルモノマー」は、アクリルモノマー及びメタクリルモノマーの両方を包含する概念である。

また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及

びメタクリレートの両方を包含する概念である。

また、本明細書において、「(メタ)アクリロイルオキシ基」は、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の両方を包含する概念である。

[0023] [光硬化性組成物]

本発明の一実施形態に係る光硬化性組成物は、光造形に用いられる光硬化性組成物であって、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず2個の芳香環と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が400以上580以下である(メタ)アクリルモノマー(X)と、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が100以上700以下である(メタ)アクリルモノマー(H)と、を含む(メタ)アクリルモノマー成分、並びに、光重合開始剤を含有し、

下記式(a)によって定義される官能基価(a)が、 $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である。

[0024] 官能基価(a) =  $(n_H / M_H) \times P_H$  … 式(a)

[式(a)において、 $n_H$ は、(メタ)アクリルモノマー(H)の1分子に含まれる水酸基及びカルボキシ基の総数を表し、 $M_H$ は、(メタ)アクリルモノマー(H)の重量平均分子量を表し、 $P_H$ は、(メタ)アクリルモノマー成分全体に対する(メタ)アクリルモノマー(H)の質量比を表す。]

[0025] 本実施形態の光硬化性組成物は、上記アクリルモノマー(X)と上記(メタ)アクリルモノマー(H)との組み合わせを含み、かつ、官能基価(a)が上記の範囲内であることにより、光硬化後において、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる。

従って、本実施形態の光硬化性組成物を用い、光造形によって作製された光造形物、好ましくは、歯科補綴物等(即ち、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデル。以下同じ。特に義歯床)も、曲げ強度及び

曲げ弾性率に優れ、更には破壊靱性にも優れる。

更に、本実施形態の光硬化性組成物は、光造形による歯科補綴物等（光造形物の好ましい形態、以下同じ。）の作製に適した粘度を有する。

[0026] 本明細書中において、「(メタ)アクリルモノマー成分」とは、光硬化性組成物に含まれる(メタ)アクリルモノマー全体を指す。

「(メタ)アクリルモノマー成分」には、少なくとも(メタ)アクリルモノマー(X)及び(メタ)アクリルモノマー(H)が含まれる。

「(メタ)アクリルモノマー成分」には、後述する、(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)、(メタ)アクリルモノマー(C)、(メタ)アクリルモノマー(D)等が含まれていてもよい。

[0027] 本実施形態の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー(X)を含むことにより、(メタ)アクリルモノマー(X)に代えて、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず1個の芳香環と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーを含む場合と比較して、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率が向上する。

[0028] 本実施形態の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー(X)を含むことにより、(メタ)アクリルモノマー(X)に代えて、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず1個の芳香環と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーを含む場合と比較して、モノマーの結晶性が高くなりすぎる現象が抑制され、光硬化性組成物の粘度が低減される。

[0029] 本実施形態の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー(X)を含むことにより、(メタ)アクリルモノマー(X)に代えて、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず3個以上の芳香環を有する(メタ)アクリルモノマーを用いた場合と比較して、光硬化性組成物の粘度が低減される。

[0030] 本実施形態の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー(X)を含むことにより、(メタ)アクリルモノマー(X)に代えて、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有

する（メタ）アクリルモノマーを用いた場合と比較して、光硬化後の破壊靱性が向上する。

[0031] また、（メタ）アクリルモノマー（X）の重量平均分子量の上限である580は、光硬化後の、曲げ強度及び曲げ弾性率の観点から設けられた上限である。

なお、（メタ）アクリルモノマー（X）の重量平均分子量の下限である400は、モノマーの製造容易性又は入手容易性の観点から設けられた下限である。

[0032] 更に、本実施形態の光硬化性組成物では、（メタ）アクリルモノマー（H）を含むことにより、光硬化後の破壊靱性が向上する。

この理由は明らかではないが、（メタ）アクリルモノマー（H）が水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有することにより、光硬化性組成物中に水素結合が生じるためと考えられる。この水素結合が、光硬化後の破壊靱性を向上させると考えられる。

（メタ）アクリルモノマー（H）の重量平均分子量の上限である700は、光硬化後の、曲げ強度及び曲げ弾性率の観点から設けられた上限である。

（メタ）アクリルモノマー（H）の重量平均分子量の下限である100は、モノマーの製造容易性又は入手容易性の観点から設けられた下限である。

[0033] 更に、本実施形態の光硬化性組成物では、官能基価（a）が $0.50 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上であることにより、破壊靱性が向上する。

また、本実施形態の光硬化性組成物では、官能基価（a）が $2.00 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であることにより、曲げ強度及び曲げ弾性率が向上する。

[0034] 官能基価（a）は、上記式（a）で示されるように、（メタ）アクリルモノマー成分中の水酸基及びカルボキシ基の量に関係する。

官能基価（a）は、 $0.50 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であるが、 $0.54 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上 $1.94 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であることが好ましい。

[0035] 本実施形態の光硬化性組成物において、曲げ強度及び曲げ弾性率を更に向上させる観点から、(メタ)アクリルモノマー成分は、更に、

1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず1個以上のエーテル結合と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が200以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(A)、

1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず芳香環以外の環構造と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が130以上240以下である(メタ)アクリルモノマー(B)、

1分子中に水酸基、カルボキシ基、エーテル結合及び芳香環を有さず炭化水素骨格及び2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が190以上280以下である(メタ)アクリルモノマー(C)、並びに、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず芳香環及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が160以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(D)

の少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0036] 本実施形態の光硬化性組成物は、得られる歯科補綴物等(特に義歯床)の実用性の観点から、光硬化後において、以下の曲げ強度(曲げ強さ)及び以下の曲げ弾性率を満たすことが好ましい。

即ち、本実施形態の光硬化性組成物は、64mm×10mm×厚さ3.3mmの大きさに造形して造形物とし、得られた造形物に対し10J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線照射して光硬化させて光造形物(即ち、硬化物。以下同じ。)とし、得られた光造形物を37±1℃の恒温水槽にて50±2時間保管し、保管後にISO20795-1:2008(又は、JIS T 6501:2012)に準拠して曲げ強度(曲げ強さ)を測定したときに、この曲げ強

度（曲げ強さ）が、60 MPa以上を満たすことが好ましく、65 MPa以上を満たすことがより好ましい。

また、本実施形態の光硬化性組成物は、64 mm×10 mm×厚さ3.3 mmの大きさに造形して造形物とし、得られた造形物に対し10 J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線照射して光硬化させて光造形物とし、得られた光造形物を37 ± 1℃の恒温水槽にて50 ± 2時間保管し、保管後にISO 20795-1 : 2008（又は、JIS T 6501 : 2012）に準拠して曲げ弾性率を測定したときに、この曲げ弾性率が、1500 MPa以上を満たすことが好ましく、2000 MPa以上を満たすことがより好ましい。

[0037] また、本明細書において、「破壊靱性」とは、曲げ試験による破壊靱性試験を行って求められた全破壊仕事（J/cm<sup>2</sup>）を意味する。

本実施形態の光硬化性組成物は、39 mm×8 mm×厚さ4 mmの大きさに造形して造形物とし、得られた造形物に対し10 J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線照射して光硬化させて光造形物とし、得られた光造形物を37 ± 1℃の恒温水槽にて7日間 ± 2時間保管し、保管後に、ISO 20795-1 : 2008に準拠し、押込み速度1.0 ± 0.2 mm/分の条件で曲げ試験による破壊靱性試験を行って全破壊仕事（J/m<sup>2</sup>）を測定したときに、この全破壊仕事（J/m<sup>2</sup>）が、65 J/m<sup>2</sup>以上を満たすことが好ましく、70 J/m<sup>2</sup>以上を満たすことがより好ましく、75 J/m<sup>2</sup>以上を満たすことが更に好ましい。

[0038] 本実施形態の光硬化性組成物は、歯科補綴物等（即ち、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデル）の光造形による作製に用いられる。

本実施形態において、歯科補綴物としては、義歯床、義歯、インレー、クラウン、ブリッジ、テンポラリークラウン、テンポラリーブリッジ等が挙げられる。中でも、義歯床が好ましい。

また、本実施形態において、口腔内で使用される医療器具としては、歯科矯正器具（例えば、マウスピース、歯列矯正器具）、咬合用スプリント、印

象採得用トレイ、手術用ガイド等が挙げられる。中でも、歯科矯正器具が好ましく、マウスピースがより好ましい。

歯科補綴物等（即ち、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデル）としては、歯科補綴物又は歯科矯正器具が好ましく、義歯床又はマウスピースがより好ましく、義歯床が特に好ましい。

[0039] 本実施形態において、「光造形」は、3Dプリンタを用いた三次元造形方法のうちの1種である。

光造形の方式としては、SLA（Stereo Lithography Apparatus）方式、DLP（Digital Light Processing）方式、インクジェット方式などが挙げられる。

本実施形態の光硬化性組成物は、SLA方式又はDLP方式の光造形に特に好適である。

[0040] SLA方式としては、スポット状の紫外線レーザー光を光硬化性組成物に照射することにより立体造形物を得る方式が挙げられる。

SLA方式によって歯科補綴物等を作製する場合、例えば、本実施形態の光硬化性組成物を容器に貯留し、光硬化性組成物の液面に所望のパターンが得られるようにスポット状の紫外線レーザー光を選択的に照射して光硬化性組成物を硬化させ、所望の厚みの硬化層を造形テーブル上に形成し、次いで、造形テーブルを降下させ、硬化層の上に1層分の液状光硬化性組成物を供給し、同様に硬化させ、連続した硬化層を得る積層操作を繰り返せばよい。これにより、歯科補綴物等を作製することができる。

[0041] DLP方式としては、面状の光を光硬化性組成物に照射することにより立体造形物を得る方式が挙げられる。

DLP方式によって立体造形物を得る方法については、例えば、特許第5111880号公報及び特許第5235056号公報の記載を適宜参照することができる。

DLP方式によって歯科補綴物等を作製する場合、例えば、光源として高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプなどのレーザー光以外の

光を発射するランプ、LEDなどを用い、光源と光硬化性組成物の造形面との間に、複数のデジタルマイクロミラーシャッターを面状に配置した面状描画マスクを配置し、前記面状描画マスクを介して光硬化性組成物の造形面に光を照射して所定の形状パターンを有する硬化層を順次積層させればよい。これにより、歯科補綴物等を作製することができる。

[0042] インクジェット方式としては、インクジェットノズルから光硬化性組成物の液滴を基材に連続的に吐出し、基材に付着した液滴に光を照射することにより立体造形物を得る方式が挙げられる。

インクジェット方式によって歯科補綴物等を作製する場合、例えば、インクジェットノズル及び光源を備えるヘッドを平面内で走査させつつ、インクジェットノズルから光硬化性組成物を基材に吐出し、かつ吐出された光硬化性組成物に光を照射して硬化層を形成し、これらの操作を繰り返して、硬化層を順次積層させればよい。これにより、歯科補綴物等を作製することができる。

[0043] 本実施形態の光硬化性組成物は、光造形による歯科補綴物等の作製に対する適性の観点から、E型粘度計を用いて測定された、25℃、50rpmにおける粘度が、20mPa・s～1500mPa・sであることが好ましい。前記粘度の下限は、50mPa・sであることがより好ましい。前記粘度の上限は、1000mPa・sであることがより好ましく、500mPa・sであることがさらに好ましい。

[0044] また、光造形の方式に応じて、本実施形態の光硬化性組成物の、25℃、50rpmにおける粘度を調整してもよい。

例えば、SLA方式により歯科補綴物等を作製する場合、前記粘度は、50mPa・s～1500mPa・sであることが好ましく、50mPa・s～1000mPa・sであることがより好ましい。

例えば、DLP方式により歯科補綴物等を作製する場合、前記粘度は、50mPa・s～500mPa・sであることが好ましく、50mPa・s～250mPa・sであることがより好ましい。

例えば、インクジェット方式により歯科補綴物等を作製する場合、前記粘度は、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。

[0045] 次に、本実施形態の光硬化性組成物の成分について説明する。

[0046] < (メタ) アクリルモノマー (X) >

本実施形態の光硬化性組成物における (メタ) アクリルモノマー成分は、(メタ) アクリルモノマー (X) を含む。

(メタ) アクリルモノマー (X) は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず2個の芳香環と2個の(メタ) アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ) アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり、重量平均分子量が400以上580以下である。

本実施形態の光硬化性組成物において、(メタ) アクリルモノマー (X) は、主として、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率向上に寄与する。

[0047] 上記(メタ) アクリルモノマー (X) は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず2個の芳香環と2個の(メタ) アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ) アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、このジ(メタ) アクリルモノマーの2種以上からなる混合物であってもよい。

[0048] (メタ) アクリルモノマー (X) を構成するジ(メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも1種は、光硬化後の破壊靱性をより向上させる観点から、1分子中にエーテル結合を有することが好ましい。

詳細には、(メタ) アクリルモノマー (X) を構成するジ(メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が1分子中にエーテル結合を有することにより、分子運動の自由度が増し、光硬化後の硬化物に柔軟性が付与されることで靱性が向上し、その結果、上記硬化物の破壊靱性(即ち、光硬化性組成物の光硬化後の破壊靱性)が向上する。

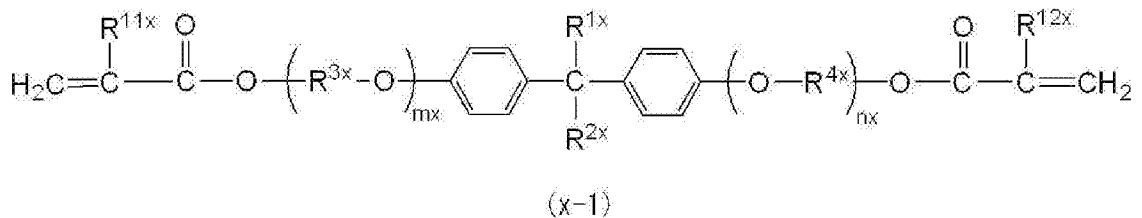
[0049] 上記ジ(メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも1種は、1分子中に1個以上4個以下のエーテル結合を有することがより好ましい。

上記ジ（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種において、1分子中のエーテル結合の数が4個以下であると、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率がより向上する。

1分子中のエーテル結合の数は、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、2個以上4個以下であることが更に好ましく、2個以上3個以下であることが特に好ましい。

[0050] 上記ジ（メタ）アクリルモノマーのうちの少なくとも1種は、光硬化性組成物の粘度を低減させ、光硬化後の、破壊靱性、曲げ強度、及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、下記一般式（ $x-1$ ）で表される化合物であることが更に好ましい。

[0051] [化5]



[0052] 一般式（ $x-1$ ）中、 $\text{R}^{1x}$ 、 $\text{R}^{2x}$ 、 $\text{R}^{11x}$ 、及び $\text{R}^{12x}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3x}$ 及び $\text{R}^{4x}$ は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数2～4のアルキレン基を表す。 $m_x$ 及び $n_x$ は、それぞれ独立に、0～4を表す。但し、 $1 \leq (m_x + n_x) \leq 4$ を満たす。

[0053] 一般式（ $x-1$ ）中に $\text{R}^{3x}$ が複数存在する場合、複数の $\text{R}^{3x}$ は同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^{4x}$ についても同様である。

[0054] 前記一般式（ $x-1$ ）では、 $\text{R}^{1x}$ 及び $\text{R}^{2x}$ は、メチル基であることが好ましい。

また、 $\text{R}^{3x}$ 及び $\text{R}^{4x}$ は、それぞれ独立に、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基又は2-メチルトリメチレン基であることが好ましく、エチレン基又は1-メチルエチレン基であることがより好ましい。

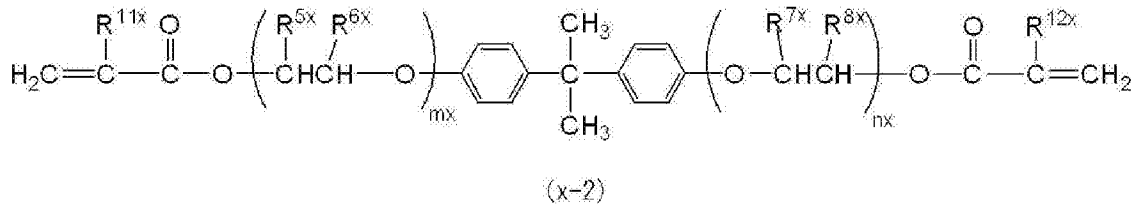
さらに、 $\text{R}^{3x}$ 及び $\text{R}^{4x}$ は、共にエチレン基、トリメチレン基、テトラメチ

レン基、1-メチルエチレン基又は2-メチルトリメチレン基であることが好ましく、共にエチレン基又は1-メチルエチレン基であることがより好ましい。

また、 $m \times + n \times$ は1~4であるが、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、2~3であることが特に好ましい。

[0055] (メタ)アクリルモノマー(X)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種は、光硬化性組成物の粘度を低減させ、光硬化後の、破壊靱性、曲げ強度、及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、下記一般式(x-2)で表される化合物であることが更に好ましい。

[0056] [化6]



[0057] 一般式(x-2)中、 $R^{5x}$ 、 $R^{6x}$ 、 $R^{7x}$ 、 $R^{8x}$ 、 $R^{11x}$ 、及び $R^{12x}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $m \times$ 及び $n \times$ は、それぞれ独立に、0~4を表す。但し、 $1 \leq (m \times + n \times) \leq 4$ を満たす。

[0058] 一般式(x-2)中に $R^{5x}$ が複数存在する場合、複数の $R^{5x}$ は、同一であっても異なってもよい。 $R^{6x}$ 、 $R^{7x}$ 、及び $R^{8x}$ の各々についても同様である。

[0059] 一般式(x-2)において、 $R^{5x}$ 及び $R^{6x}$ のうち的一方がメチル基であって他方が水素原子であり、かつ、 $R^{7x}$ 及び $R^{8x}$ のうち的一方がメチル基であって他方が水素原子であることが好ましい。

一般式(x-2)において、特に好ましくは、 $R^{5x}$ 及び $R^{8x}$ が共にメチル基であって、 $R^{6x}$ 及び $R^{7x}$ が共に水素原子であることである。

[0060] また、 $m \times + n \times$ は1~4であるが、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、2~3であることが特に好ましい。

[0061] (メタ)アクリルモノマー(X)の具体例としては、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート(EO=2mol、2、2mol、2、6

mol、3mol、4mol)、プロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート(PO=2mol、3mol、4mol)、エトキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート(EO=2mol、2.2mol、2.6mol、3mol、4mol)、等が挙げられる。

[0062] 本実施形態の光硬化性組成物において、(メタ)アクリルモノマー(X)の含有量は、(メタ)アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、組成物の粘度低減、並びに、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率向上の観点から、100質量部以上であることが好ましく、300質量部以上であることがより好ましく、400質量部以上であることが更に好ましく、500質量部以上であることが更に好ましく、550質量部以上であることが更に好ましい。

また、(メタ)アクリルモノマー(X)の含有量は、(メタ)アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、1000質量部未満であれば特に制限はないが、光硬化後の破壊靱性の観点から、950質量部以下であることが好ましく、900質量部以下であることがより好ましく、800質量部以下であることが更に好ましい。

[0063] <(メタ)アクリルモノマー(H)>

本実施形態の光硬化性組成物における(メタ)アクリルモノマー成分は、(メタ)アクリルモノマー(H)を含む。

(メタ)アクリルモノマー(H)は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり、重量平均分子量が100以上700以下である。

本実施形態の光硬化性組成物において、(メタ)アクリルモノマー(H)は、主として、光硬化後の破壊靱性向上に寄与する。

上記(メタ)アクリルモノマー(H)は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、この(メタ)

アクリルモノマーの2種以上からなる混合物であってもよい。

本実施形態の光硬化性組成物における（メタ）アクリルモノマー成分としては、（メタ）アクリルモノマー（H）以外に1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有する（メタ）アクリルモノマー成分を含まないことが好ましい。

[0064] （メタ）アクリルモノマー（H）を構成する（メタ）アクリルモノマーは、1分子中に、水酸基及びカルボキシ基から選択される官能基を、1個のみ有していてもよいし、2個以上有していてもよい。

また、（メタ）アクリルモノマー（H）を構成する（メタ）アクリルモノマーは、1分子中に、（メタ）アクリロイルオキシ基を、1個のみ有していてもよいし、2個以上有していてもよい。

[0065] （メタ）アクリルモノマー（H）を構成する（メタ）アクリルモノマーとしては、

炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル〔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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、等〕；

炭素数2～10の脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物〔例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、グリセリンジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、等〕；

フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物；

ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付

加物〔例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、ビスフェノールFジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、エトキシ化ビスフェノールAジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、エトキシ化ビスフェノールFジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、プロポキシ化ビスフェノールAジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、プロポキシ化ビスフェノールFジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、等〕；

水添ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物〔水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、等〕；

炭素数2～10の脂肪族多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル〔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-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル（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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、等〕；

フタル酸エステル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-フタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピル-フタル酸、〕；

水添フタル酸エステル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル〔例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-ヘキサヒドロフタル酸、等〕；

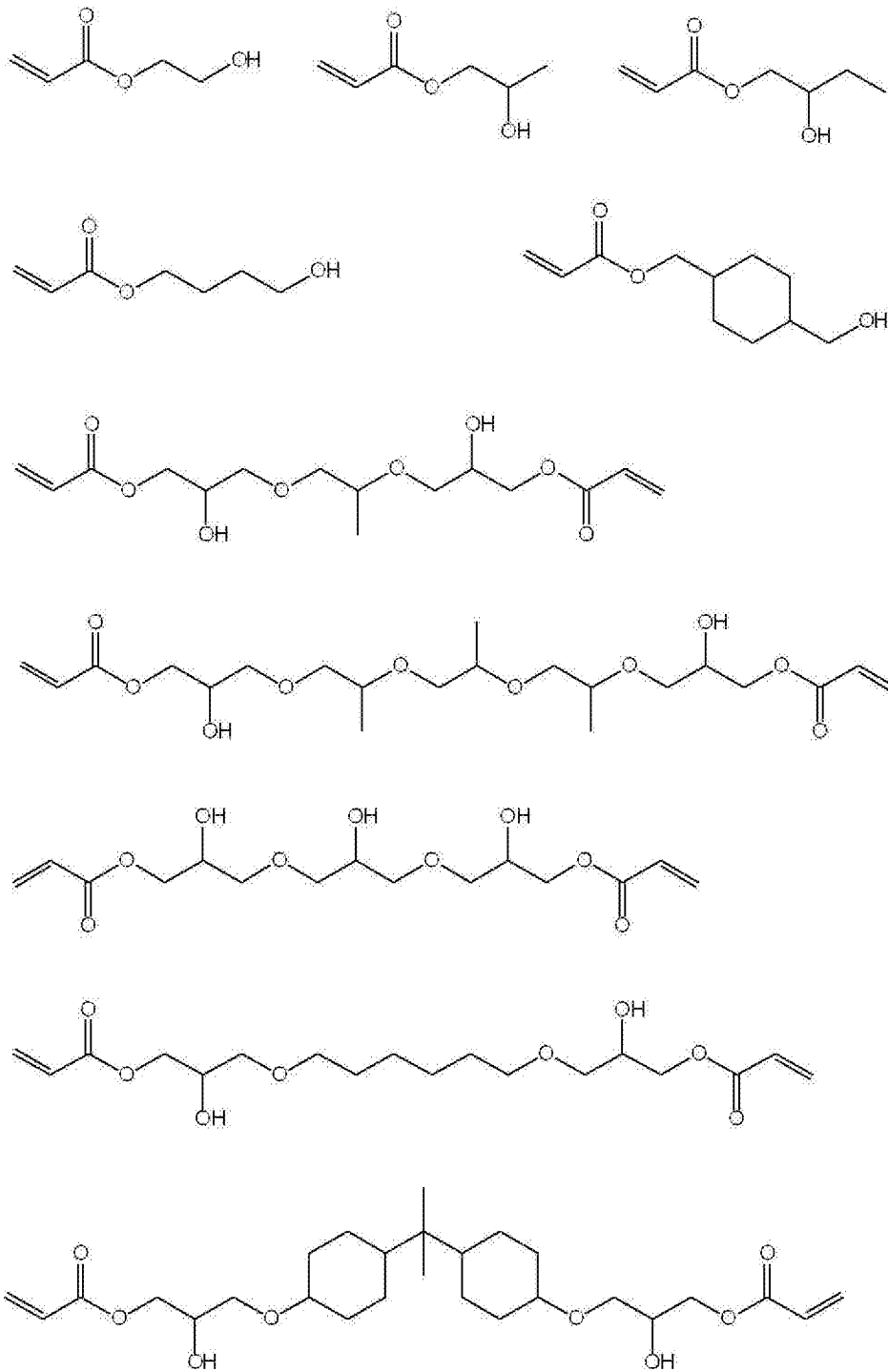
（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基と水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方とによって置換されたベンゾフェノン〔例えば、2-ヒドロキシ-4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、等〕；

コハク酸モノエステル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル〔例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-コハク酸、等〕；

等が挙げられる。

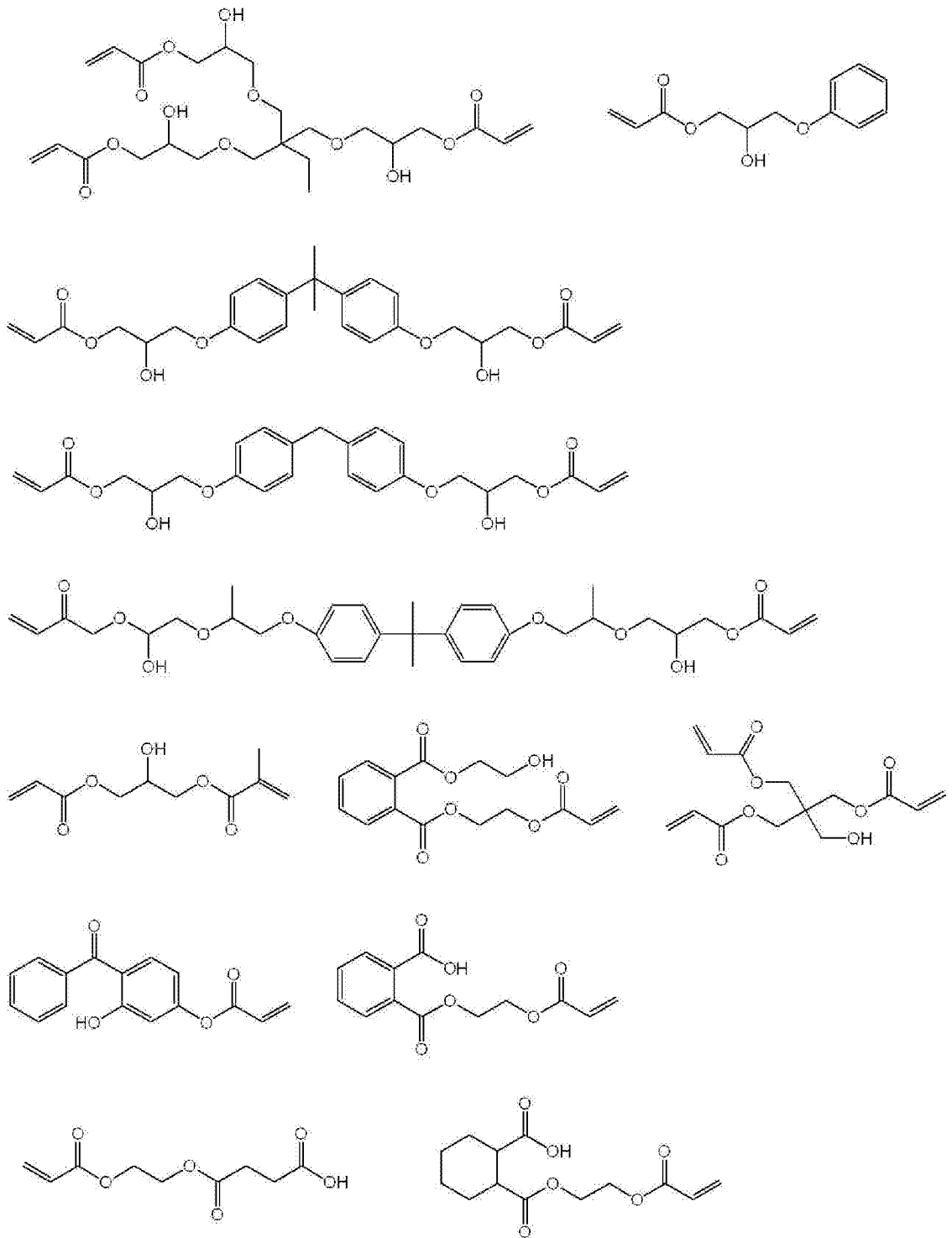
[0066] 以下、(メタ)アクリルモノマー(H)を構成する(メタ)アクリルモノマーの具体例を示す。

[0067] [化7]



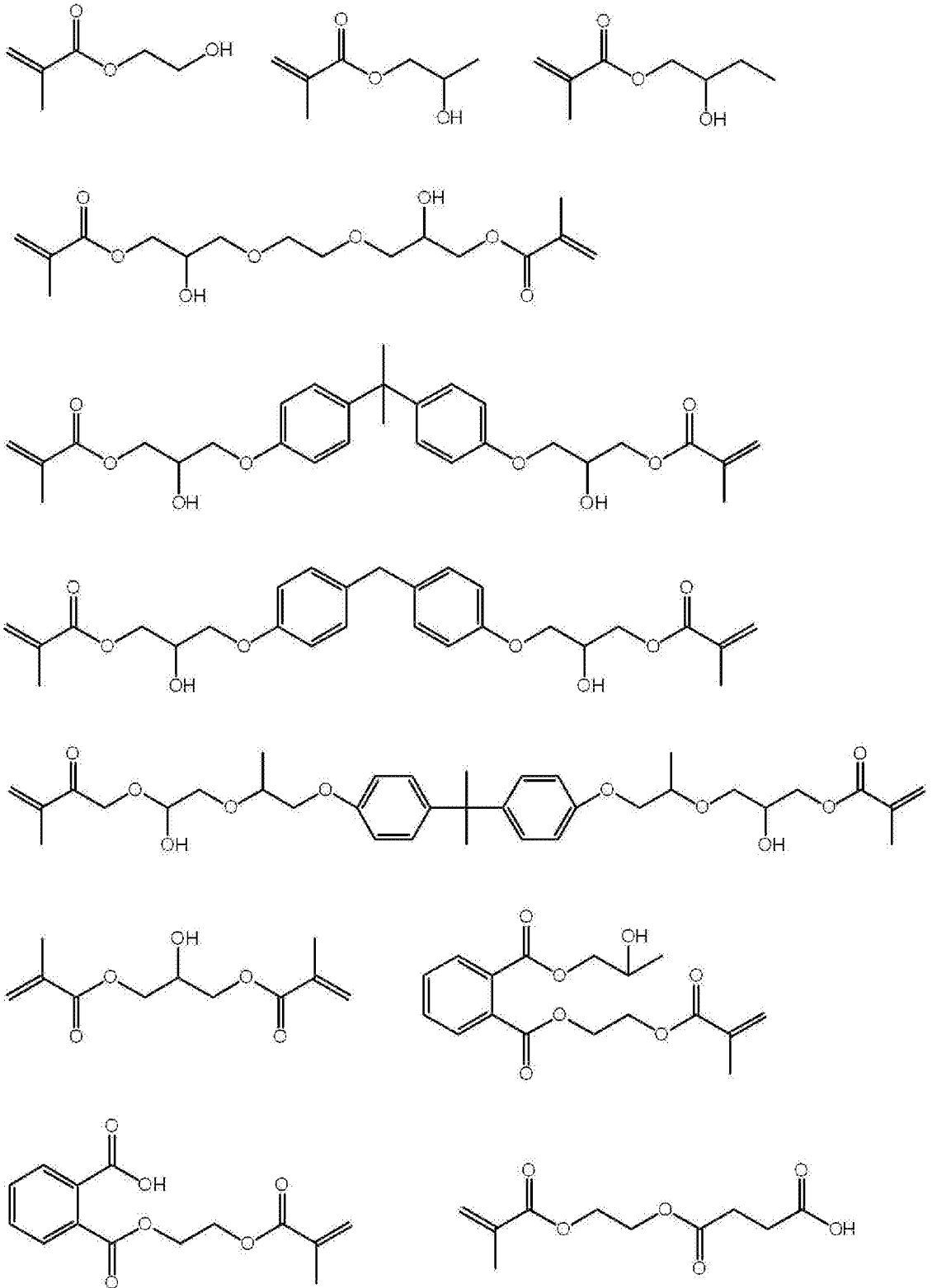
[0068]

[化8]



[0069]

[化9]



[0070] 本実施形態の光硬化性組成物において、(メタ)アクリルモノマー(H)の含有量は、(メタ)アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に

対し、60質量部～480質量部であることが好ましく、60質量部～400質量部であることがより好ましく、80質量部～350質量部であることが更に好ましい。

上記(メタ)アクリルモノマー(H)の含有量が60質量部以上であると、光硬化後の破壊靱性がより向上する。

上記(メタ)アクリルモノマー(H)の含有量が480質量部以下であると、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率がより向上する。

[0071] また、(メタ)アクリルモノマー成分中における、(メタ)アクリルモノマー(X)及び(メタ)アクリルモノマー(H)の合計含有量は、(メタ)アクリルモノマー成分の全量に対し、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。また、この合計含有量は、(メタ)アクリルモノマー成分の全量に対し、100質量%であってもよいし、100質量%未満(例えば95質量%以下)であってもよい。

[0072] <(メタ)アクリルモノマー(A)>

本実施形態の光硬化性組成物における(メタ)アクリルモノマー成分は、(メタ)アクリルモノマー(A)を含むことがある。

(メタ)アクリルモノマー(A)は、1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず1個以上のエーテル結合と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり、重量平均分子量が200以上400以下である。

(メタ)アクリルモノマー成分が(メタ)アクリルモノマー(A)を含む場合には、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率がより向上する。

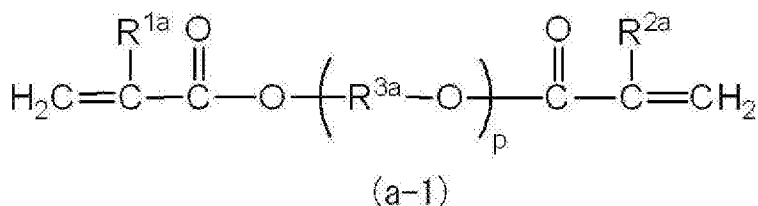
(メタ)アクリルモノマー(A)は、1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず1個以上のエーテル結合と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、このジ(メタ)アクリルモノマーの2種以上からなる混合物

であってもよい。

[0073] (メタ) アクリルモノマー (A) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうち、の少なくとも1種は、光硬化後の破壊靱性をより向上させる観点から、1分子中におけるエーテル結合の数が、1個又は2個であることが好ましい。

[0074] (メタ) アクリルモノマー (A) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうち、の少なくとも1種は、光硬化後の破壊靱性をより向上させる観点から、下記一般式 (a-1) で表される化合物であることが更に好ましい。

[0075] [化10]



[0076] 一般式 (a-1) 中、 $\text{R}^{1a}$  及び  $\text{R}^{2a}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3a}$  は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 2~4 のアルキレン基を表す。 $p$  は、2~4 を表す。

[0077] 前記一般式 (a-1) では、複数の  $\text{R}^{3a}$  は、同一であっても異なってもよい。

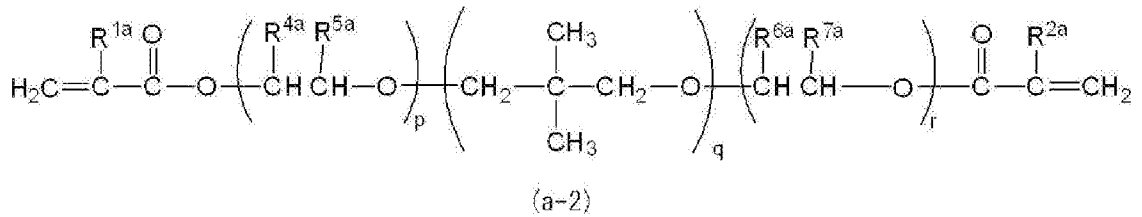
前記一般式 (a-1) では、 $p$  は、2 又は 3 が好ましい。

前記一般式 (a-1) では、 $\text{R}^{1a}$  及び  $\text{R}^{2a}$  は、共に水素原子又はメチル基であることが好ましい。

また、 $\text{R}^{3a}$  は、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-メチルトリメチレン基、又は 2, 2-ジメチルトリメチレン基であることが好ましく、エチレン基、1-メチルエチレン基又は 2, 2-ジメチルトリメチレン基であることがより好ましい。

[0078] (メタ) アクリルモノマー (A) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうち、の少なくとも1種は、下記の一般式 (a-2) で表される化合物であることが更に好ましい。

[0079] [化11]



[0080] 一般式 (a-2) 中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ 、 $\text{R}^{4a}$ 、 $\text{R}^{5a}$ 、 $\text{R}^{6a}$ 及び $\text{R}^{7a}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、それぞれ独立に、0又は1を表す。但し、 $p+q+r \geq 2$ を満たす。

[0081] 前記一般式 (a-2) では、 $\text{R}^{1a}$ 及び $\text{R}^{2a}$ は、共に水素原子又はメチル基であることが好ましい。 $\text{R}^{4a}$ 及び $\text{R}^{7a}$ は、共に水素原子又はメチル基であることが好ましく、 $\text{R}^{5a}$ 及び $\text{R}^{6a}$ は、共に水素原子又はメチル基であることが好ましい。

また、 $p$ 及び $r$ は、共に1であることが好ましい。

[0082] (メタ) アクリルモノマー (A) の重量平均分子量は200以上400以下であるが、200以上350以下であることが好ましく、200以上300以下であることがより好ましく、200以上250以下であることが特に好ましい。

[0083] (メタ) アクリルモノマー (A) としては、例えば、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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

[0084] <(メタ) アクリルモノマー (B)>

本実施形態の光硬化性組成物における(メタ)アクリルモノマー成分は、(メタ)アクリルモノマー (B) を含むことがある。

(メタ)アクリルモノマー (B) は、1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず芳香環以外の環構造と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり

、重量平均分子量が130以上240以下である。

(メタ)アクリルモノマー成分が(メタ)アクリルモノマー(B)を含む場合には、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率がより向上する。

(メタ)アクリルモノマー(B)は、1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず芳香環以外の環構造と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、この(メタ)アクリルモノマーの2種以上からなる混合物であってもよい。

[0085] (メタ)アクリルモノマー(B)において、芳香環以外の環構造としては、脂環構造又はヘテロ環構造が好ましい。

芳香環以外の環構造として、より好ましくは、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペントニル骨格、シクロヘキサン骨格、テトラヒドロフラン骨格、モルホリン骨格、イソボルニル骨格、ノルボルニル骨格、ジオキソラン骨格、又はジオキサン骨格を有する環構造である。これらの骨格を有する環構造は、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)等の置換基を有していてもよい。

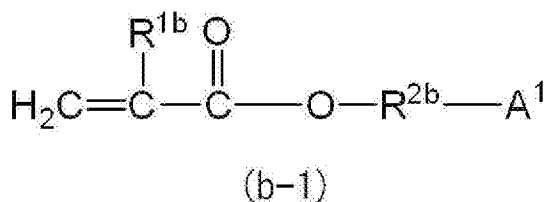
[0086] (メタ)アクリルモノマー(B)において、芳香環以外の環構造は、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、多環構造であることが好ましく、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペントニル骨格、イソボルニル骨格、又はノルボルニル骨格を有する環構造であることが好ましい。

[0087] また、(メタ)アクリルモノマー(B)を構成する(メタ)アクリルモノマーのうち少なくとも1種は、吸水を抑制する観点から、イミド構造を含まない化合物であることが好ましい。

[0088] (メタ)アクリルモノマー(B)を構成する(メタ)アクリルモノマーのうち少なくとも1種は、下記の一般式(b-1)で表される化合物であることが更に好ましい。

[0089]

[化12]

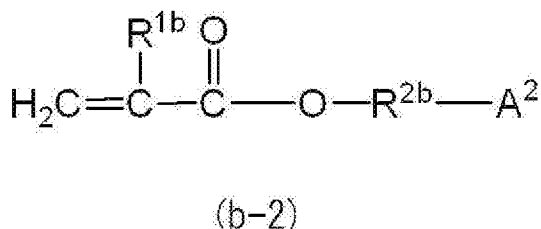


[0090] 一般式 (b) 中、 $\text{R}^{1b}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2b}$  は単結合又はメチレン基を表す。 $\text{A}^1$  は芳香環以外の環構造を表す。

[0091] 前記一般式 (b) 中、 $\text{A}^1$  で表される「芳香環以外の環構造」の好ましい範囲は前述のとおりである。

即ち、(メタ) アクリルモノマー (B) を構成する (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも1種は、下記の一般式 (b-2) で表される化合物であることが更に好ましい。

[0092] [化13]



[0093] 一般式 (b-2) 中、 $\text{R}^{1b}$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2b}$  は単結合又はメチレン基を表す。 $\text{A}^2$  は、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペンタニル骨格、シクロヘキサン骨格、テトラヒドロフラン骨格、モルホリン骨格、イソボルニル骨格、ノルボルニル骨格、ジオキサラン骨格又はジオキサニル骨格を有する環構造を表す。

[0094]  $\text{A}^2$  で表される環構造は、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等) 等の置換基を有していてもよい。

[0095] (メタ) アクリルモノマー (B) の重量平均分子量は130以上240以下であるが、150以上240以下であることが好ましく、180以上230以下であることがより好ましい。

[0096] (メタ) アクリルモノマー (B) としては、例えば、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル

(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフルル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルフォリン、4-tert-ブチルシクロヘキサノール (メタ) アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、等が挙げられる。

[0097] < (メタ) アクリルモノマー (C) >

本実施形態の光硬化性組成物は、(メタ) アクリルモノマー (C) を含むことがある。

(メタ) アクリルモノマー (C) は、1分子中に水酸基、カルボキシ基、エーテル結合及び芳香環を有さず炭化水素骨格及び2個の(メタ) アクリロイルオキシ基を有するジ (メタ) アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり、重量平均分子量が190以上280以下である。

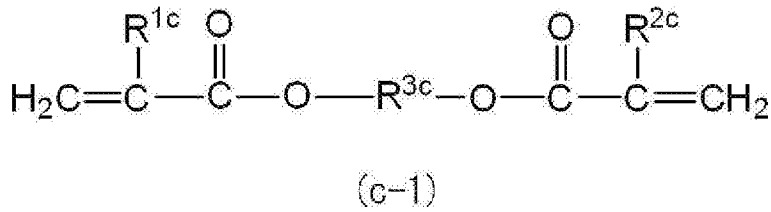
(メタ) アクリルモノマー成分が(メタ) アクリルモノマー (C) を含む場合には、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率がより向上する。

(メタ) アクリルモノマー (C) は、1分子中に水酸基、カルボキシ基、エーテル結合及び芳香環を有さず炭化水素骨格及び2個の(メタ) アクリロイルオキシ基を有するジ (メタ) アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、このジ (メタ) アクリルモノマーの2種以上からなる混合物であってもよい。

[0098] (メタ) アクリルモノマー (C) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうち少なくとも1種は、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、下記一般式 (c-1) で表される化合物であることが好ましい。

[0099]

[化14]

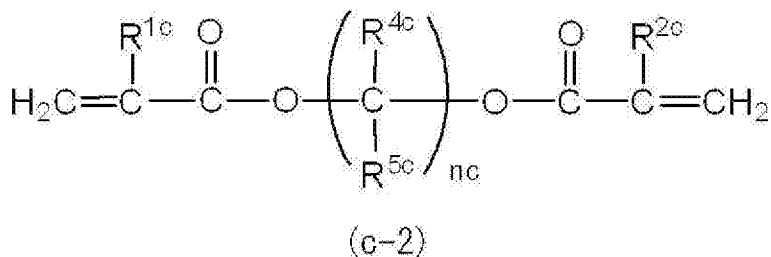


[0100] 一般式 (c-1) 中、 $\text{R}^{1c}$  及び  $\text{R}^{2c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3c}$  は、炭素原子数 1~9 のアルキレン基を表す。

[0101]  $\text{R}^{3c}$  で表されるアルキレン基は、直鎖のアルキレン基であってもよいし、分岐鎖のアルキレン基であってもよい。

[0102] (メタ) アクリルモノマー (C) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種は、光硬化後の曲げ強度及び曲げ弾性率をより向上させる観点から、下記一般式 (c-2) で表される化合物であることがより好ましい。

[0103] [化15]



[0104] 一般式 (c-2) 中、 $\text{R}^{1c}$  及び  $\text{R}^{2c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{4c}$  及び  $\text{R}^{5c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $nc$  は、1~9 を表す。但し、 $-(\text{C}\text{R}^{4c}\text{R}^{5c})_{nc}-$  で表されるアルキレン基の炭素原子数は 1~9 である。

[0105] 一般式 (c-2) 中に  $\text{R}^{4c}$  が複数存在する場合、複数の  $\text{R}^{4c}$  は、同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^{5c}$  についても同様である。

[0106] (メタ) アクリルモノマー (C) の具体例としては、1, 3-ブチレンジアクリレート、ネオペンチルグリコルジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオール

ジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、等が挙げられる。

[0107] < (メタ) アクリルモノマー (D) >

本実施形態の光硬化性組成物は、(メタ) アクリルモノマー (D) を含むことがある。

(メタ) アクリルモノマー (D) は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず芳香環及び1個の(メタ) アクリロイルオキシ基を有する(メタ) アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が160以上400以下である。

(メタ) アクリルモノマー成分が(メタ) アクリルモノマー (D) を含む場合には、光硬化後の破壊靱性がより向上する。

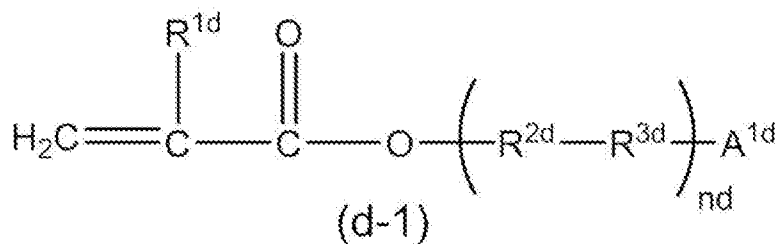
(メタ) アクリルモノマー (D) は、1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず芳香環及び1個の(メタ) アクリロイルオキシ基を有する(メタ) アクリルモノマーの1種のみからなるものであってもよいし、この(メタ) アクリルモノマーの2種以上からなる混合物であってもよい。

また、(メタ) アクリルモノマー (D) では、芳香環は、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。芳香環はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。また、(メタ) アクリルモノマー (D) は、エーテル結合又はエステル結合(アクリロイルオキシ基に含まれるものを除く)を1個又は2個有することが好ましい。

[0108] (メタ) アクリルモノマー (D) を構成する(メタ) アクリルモノマーのうち少なくとも1種は、光硬化後の破壊靱性をより向上させる観点から、下記一般式(d-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0109]

[化16]



[0110] 一般式 (d-1) 中、 $\text{R}^{1d}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2d}$  は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1~5 のアルキレン基を表す。 $\text{R}^{3d}$  は単結合、エーテル結合 (-O-)、エステル結合 (-O-(C=O)-)、又は -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O- を表す。 $\text{A}^{1d}$  は芳香環を表す。 $n_d$  は、1~2 を表す。 $\text{A}^{1d}$  における芳香環としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。また、芳香環はアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、アリール基、アルキルアリール基、アリーロキシ基等の置換基を有していてもよい。また、一般式 (d-1) 中、エーテル結合又はエステル結合 (アクリロイルオキシ基に含まれるものを除く) が 1 個又は 2 個含まれることが好ましい。

$\text{R}^{2d}$  は、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-メチルトリメチレン基、又は 2, 2-ジメチルトリメチレン基であることが好ましく、エチレン基、1-メチルエチレン基又は 2, 2-ジメチルトリメチレン基であることがより好ましい。

[0111] (メタ) アクリルモノマー (D) を構成する (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種は、光硬化後の破壊靱性をより向上させる観点から、下記一般式 (d-2) で表される化合物であることがより好ましい。

[0112]



50質量部～700質量部であることがより好ましい。

また、本実施形態の光硬化性組成物において、上記（メタ）アクリルモノマー（A）、上記（メタ）アクリルモノマー（B）、上記（メタ）アクリルモノマー（C）及び上記（メタ）アクリルモノマー（D）の合計含有量は、（メタ）アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、30質量部～750質量部であることが好ましく、50質量部～700質量部であることがより好ましい。

[0117] 本実施形態の光硬化性組成物における（メタ）アクリルモノマー成分は、発明の効果を奏する範囲で、前述した、（メタ）アクリルモノマー（X）、（メタ）アクリルモノマー（H）、（メタ）アクリルモノマー（A）、（メタ）アクリルモノマー（B）、（メタ）アクリルモノマー（C）及び（メタ）アクリルモノマー（D）以外のその他の（メタ）アクリルモノマーを少なくとも1種含んでいてもよい。

但し、（メタ）アクリルモノマー成分中における、（メタ）アクリルモノマー（X）、（メタ）アクリルモノマー（H）、（メタ）アクリルモノマー（A）、（メタ）アクリルモノマー（B）、及び（メタ）アクリルモノマー（C）の合計含有量は、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。また、この合計含有量は、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、100質量%であってもよい。

また、（メタ）アクリルモノマー成分中における、（メタ）アクリルモノマー（X）、（メタ）アクリルモノマー（H）、（メタ）アクリルモノマー（A）、（メタ）アクリルモノマー（B）、（メタ）アクリルモノマー（C）及び（メタ）アクリルモノマー（D）の合計含有量は、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。また、この合計含有量は、（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対

し、100質量%であってもよい。

[0118] <光重合開始剤>

本実施形態の光硬化性組成物は、光重合開始剤を含有する。

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

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

[0119] 光造形の際に用いる光の波長でラジカルを発生する光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、 $\alpha$ -アシロキシムエステル系化合物、フェニルグリオキシレート系化合物、ベンジル系化合物、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、アントラキノン系化合物等が挙げられる。

これらのうち、反応性等の観点から、アルキルフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物が好ましい。

[0120] アルキルフェノン系化合物としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン (Irgacure 184 : BASF社製) が挙げられる。

アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (Irgacure 819 : BASF社製)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド (Irgacure TPO : BASF社製) などが挙げられる。

[0121] 本実施形態の光硬化性組成物は、光重合開始剤を1種のみ含有していても

よいし、2種以上含有していてもよい。

本実施形態の光硬化性組成物中における光重合開始剤の含有量（2種以上である場合には総含有量）は、（メタ）アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、1質量部～50質量部であることが好ましく、2質量部～30質量部であることがより好ましく、3質量部～25質量部であることが更に好ましい。

[0122] <その他の成分>

本実施形態の光硬化性組成物は、必要に応じ、（メタ）アクリルモノマー成分及び光重合開始剤以外のその他の成分を少なくとも1種含んでいてもよい。

但し、（メタ）アクリルモノマー成分及び光重合開始剤の総含有量は、光硬化性組成物の全量に対し、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0123] その他の成分としては、色材が挙げられる。

例えば、本実施形態の光硬化性組成物を義歯床の作製に用いる場合、審美的観点から、光硬化性組成物に色材を含有させることにより、歯肉に近い色調に着色してもよい。

色材としては、3Dプリンタでの成形を妨げず、変色しにくいものであれば限定されず、顔料、染料、色素等が挙げられる。より具体的には、色材として、合成タール色素、合成タール色素のアルミニウムレーキ、無機顔料、天然色素などが挙げられる。

[0124] また、その他の成分としては、上記（メタ）アクリルモノマー成分以外のその他の硬化性樹脂（例えば、上記（メタ）アクリルモノマー成分以外のその他の硬化性モノマー等）も挙げられる。

[0125] また、その他の成分としては、熱重合開始剤も挙げられる。

本実施形態の光硬化性組成物が熱重合開始剤を含有する場合には、光硬化と熱硬化との併用が可能となる。熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカ

ル発生剤、アミン化合物などが挙げられる。

[0126] また、その他の成分としては、シランカップリング剤（例えば3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン）等のカップリング剤、ゴム剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤等の添加剤が挙げられる。

[0127] 本実施形態の光硬化性組成物の調製方法は特に制限されず、アクリルモノマー（X）、（メタ）アクリルモノマー（C）、及び光重合開始剤（及び必要に応じその他の成分）を混合する方法が挙げられる。

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

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

[0128] [光硬化物]

本実施形態の光硬化性組成物を用いて光硬化を行うに当たっては、特に制限されず、公知の方法及び装置のいずれも使用できる。例えば、本実施形態の光硬化性組成物からなる薄膜を形成する工程と、該薄膜に対して光を照射し硬化層を得る工程とを複数回繰り返すことにより、硬化層を複数積層させ、所望の形状の光硬化物を製造する方法が挙げられる。なお、得られる光硬化物はそのまま用いてもよいし、更に光照射、加熱等によるポストキュアなどを行って、その力学的特性、形状安定性などを向上させた後に用いてもよい。

[0129] また、本実施形態の光硬化性組成物の光硬化後のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は特に制限はないが、曲げ強度及び曲げ弾性率の観点から、光硬化後のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、70℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。

また、破壊靱性の観点から、光硬化後のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、14

0℃以下であることが好ましい。

[0130] [義歯床、有床義歯]

本実施形態の光硬化性組成物の硬化物（即ち、光造形物）である歯科補綴物等としては、義歯床が特に好ましい。本実施形態の光硬化性組成物の硬化物である義歯床は、曲げ強度、曲げ弾性率及び破壊靱性に優れる。

本実施形態の義歯床は、全部床義歯（いわゆる総入れ歯）用の義歯床であってもよいし、局部床義歯（いわゆる部分入れ歯）用の義歯床であってもよい。

また、本実施形態の義歯床は、上顎用義歯の義歯床（以下、「上顎用義歯床」ともいう）であってもよいし、下顎用義歯の義歯床（以下、「下顎用義歯床」ともいう）であってもよいし、上顎用義歯床と下顎用義歯床とのセットであってもよい。

[0131] また、本実施形態の義歯床は、一部分のみが本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されていてもよく、全体が本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されていてもよい。

一部分のみが本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されている義歯床の例としては、金属部分と樹脂部分とを含む義歯床（いわゆる金属床）のうちの樹脂部分の少なくとも一部が本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されている義歯床；樹脂部分のみからなる義歯床（いわゆるレジン床）のうちの一部分のみが本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されている義歯床；等が挙げられる。

全体が本実施形態の光硬化性組成物を用いて作製されている義歯床の例としては、樹脂部分のみからなる義歯床（いわゆるレジン床）が挙げられる。

[0132] 本実施形態の有床義歯は、上記本実施形態の義歯床と、前記義歯床に固定された人工歯と、を備える。

従って本実施形態の有床義歯の有床義歯は、義歯床の曲げ強度、曲げ弾性率及び破壊靱性に優れる。

本実施形態の有床義歯は、局部床義歯であってもよいし、全部床義歯であ

ってもよい。即ち、本実施形態の有床義歯は、人工歯を少なくとも1本備えていればよい。

また、本実施形態の有床義歯は、上顎用義歯であってもよいし、下顎用義歯であってもよいし、上顎用義歯と下顎用義歯とのセットであってもよい。

[0133] 人工歯の材質としては、アクリル系樹脂が挙げられる。

また、人工歯は、アクリル系樹脂に加え、フィラー等を含有していてもよい。

### 実施例

[0134] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0135] [実施例1～51、比較例1～10]

#### <光硬化性組成物の調製>

下記表1～6に示す各成分を混合し、光硬化性組成物を得た。

[0136] 表1～6中の官能基価(a)は、前述の式(a)に従って算出した。

一例として、実施例1の官能基価(a)の算出結果を以下に示す。

$$\text{実施例1の官能基価(a)} = (n_H / M_H) \times P_H = (1 / 144) \times (80 / 1000) = 0.56 \times 10^{-3} \text{ (mol/g)}$$

他の例の官能基価(a)についても同様にして算出した。

[0137] <測定及び評価>

得られた光硬化性組成物を用い、以下の測定及び評価を行った。結果を表1～6に示す。

[0138] (光硬化性組成物の粘度)

光硬化性組成物の粘度を、E型粘度計により、25℃、50rpmの条件で測定した。

[0139] (光造形物の曲げ強度及び曲げ弾性率)

得られた光硬化性組成物を、3Dプリンタ(Carima社Master Plus S2011)を用い、64mm×10mm×厚さ3.3mmの大きさに造形し、造形物を得た。得られた造形物に対し、波長365nmの紫外

線を  $10 \text{ J} / \text{cm}^2$  の条件で照射して本硬化させることにより、光造形物を得た。

得られた光造形物（以下「試験片」という）を、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$  の恒温水槽にて  $50 \pm 2$  時間保管した。

その後、試験片を恒温水槽から取り出し、取り出した試験片の曲げ強度及び曲げ弾性率を、それぞれ、ISO 20795-1:2008 に準拠して測定した。これらの測定は、引張り試験装置（（株）インテスコ製）を用い、引張り速度  $5 \pm 1 \text{ mm} / \text{分}$  の条件で行った。

[0140] 上記光硬化性組成物を歯科補綴物等（特に義歯床）の作製に用いる場合、上記曲げ強度は、好ましくは  $60 \text{ MPa}$  以上であり、より好ましくは  $65 \text{ MPa}$  以上である。

また、この場合、上記曲げ弾性率は、好ましくは  $1500 \text{ MPa}$  以上であり、より好ましくは  $2000 \text{ MPa}$  以上である。

[0141] （曲げ試験による破壊靱性試験での全破壊仕事）

得られた光硬化性組成物を、3Dプリンタ（Carima社Master Plus S2011）を用い、 $39 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times$  厚さ  $4 \text{ mm}$  の大きさに造形し、造形物を得た。得られた造形物に対し、波長  $365 \text{ nm}$  の紫外線を  $10 \text{ J} / \text{cm}^2$  の条件で照射して造形物を本硬化させることにより、光造形物を得た。

得られた光造形物（以下「試験片」という）を、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$  の恒温水槽にて7日間±2時間保管した。

その後、試験片を恒温水槽から取り出し、取り出した試験片について、ISO 20795-1:2008 に準拠して、曲げ試験による破壊靱性試験を行い、全破壊仕事 ( $\text{J} / \text{m}^2$ ) を測定した。曲げ試験による破壊靱性試験（全破壊仕事の測定）は、引張り試験装置（（株）インテスコ製）を用い、押込み速度  $1.0 \pm 0.2 \text{ mm} / \text{分}$  の条件で行った。

[0142] 上記測定において、全破壊仕事の数値が大きいほど、破壊靱性に優れている。



[0144] [表2]

		Mw	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	
光硬化性組成物	(メタ)アクリルモノマー (X)	A-BPE-2	640							650	670	690	630	
		ABE-300	469	620	620	600	620	580	500					
		A-BPE-4	513											
		A-BPP-3	511											
		M-208	485											
		BP-2EM	479											
		NP-A	212											
		APG-100	242	80	280	190	270	180	290	250				
		IBXA	208								270	130	30	240
		2EG	242											
	(メタ)アクリルモノマー (H)	OH	144	280	100	200					80	200	280	
		OH	198			130	200							130
		OH	222						130	250				
		OH	308											
		OH	485											
		OH	332											
		COOH	264											
		COOH	216											
		OH	144											
		OH	513											
	光開始剤	OH	346											
		Ir189		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ir184														
TPO														
評 価	高能差値(a) ( $\times 10^{-3}$ , mol/g)		1.94	0.69	1.39	0.66	1.01	0.59	1.13	0.56	1.39	1.94	0.66	
	粘度(mPa·s)		220	140	130	140	130	155	150	145	170	180	170	
	曲げ強度(MPa)		69	72	67	70	66	73	66	83	79	70	81	
	曲げ弾性率(MPa)		2030	2205	2085	2315	2190	2310	2170	2550	2420	2140	2530	
全破壊仕事(J/m <sup>2</sup> )		128	102	117	114	138	104	130	86	92	104	92		

[0145] [表3]

	種類	Mw	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	
光硬化性組成物	(メタ)アクリルモノマー (X)	A-BPE-2	424	520	420									
		ABE-300	469			750	700	600	500	100	630	640	640	
		A-BPE-4	513											
		A-BPP-3	511											
		M-208	485											
		BP-2EM	479											
		NP-A	212						250	650	170	160	160	160
		APG-100	242											
	(メタ)アクリルモノマー (A), (B) or (C)	IBXA	208	350	280									
		2EG	242			50	100	200						
		4HBA	144			200								
		CHDMA	198	200			200							
	(メタ)アクリルモノマー (H)	M-600A	222	130	300				200					
		HOA-MPE	308							250				
		3000A	485								250			
		70PA	332									200		
		HOA-MPL	264										200	
		HOA-MS	216											200
		HPMA	144											
		3000MK	513											
光開始剤	40EM	346												
	Ir819		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	Ir184													
評価	TPO													
	官能基値(a) ( $\times 10^{-3}$ mol/g)		1.01	0.59	1.35	1.39	1.01	0.90	0.81	1.03	1.20	0.76	0.93	
	粘度(mPa·s)		155	135	170	190	185	170	220	240	180	170	160	
	曲げ強度(MPa)		78	82	74	67	68	72	68	67	68	70	69	
	曲げ弾性率(MPa)		2475	2510	2185	2060	2090	2290	2175	2105	2090	2235	2190	
全破壊仕事(J/m <sup>2</sup> )		97	113	124	129	125	128	104	114	121	117	113		

[0146] [表4]

	種類	Mw	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	
光硬化性組成物	(メタ)アクリルモノマー (X)	A-BPE-2	424			600							
		ABE-300	469	670	100	630		620	460				
		A-BPE-4	513							700			
		A-BPE-3	511								630		
		M-208	485									400	
		BP-2EM	479										
		(C) NP-A	212	130	680	170	200		190	150	220	450	700
		(A) APG-100	242					180					150
		(B) IBXA	208										
		(A) ZEG	242										
	(メタ)アクリルモノマー (H)	OH 4HBA	144				200	200		150	150	150	150
		OH CHDMA	199										
		OH M-600A	222						350				
		OH HOA-MPE	308										
		OH 3000A	485										
		OH 70FA	332										
		COOH HOA-MPL	264										
		COOH HOA-MS	216										
		OH HPMA	144	200									
		OH 3000MK	513		220								
光開始剤	OH 40EM	346			200								
	Ir819		10	10	10				10	10	10	10	
	Ir184					10	10	10					
	TPO					10	10	10					
評価	官能基価(a) ( $\times 10^{-6}$ mol/g)		1.39	0.86	1.16	1.39	1.39	1.58	1.04	1.04	1.04	1.04	
	粘度(mPa·s)		135	260	160	130	125	155	175	180	120	105	
	曲げ強度(MPa)		68	71	69	68	66	68	66	66	67	80	
	曲げ弾性率(MPa)		2105	2195	2115	2070	2060	2090	2050	2090	2090	2485	
	全破壊仕事(J/m <sup>2</sup> )		108	102	108	105	119	129	132	114	124	113	

[0147]

[表5]

	種類	Mw	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	
光硬化性組成物	(メタ)アクリルモノマー (X)	A-BPE-2	424	660	670								
		ABE-300	469			660			670	480	660	350	
		A-BPE-4	513					680					
		A-BPP-3	511										
		M-208	485										
		BP-2EM	479						700				
		NP-A	212	340	310		340	320	300	280	20	290	150
		APG-100	242										
		IBXA	208										
		2EG	242										
	4HBA	144		40	330								
	CHDMA	198								50	500	500	
	M-600A	222											
	HOA-MPE	308											
	3000A	485											
	70PA	332											
	COOH	264											
	COOH	216											
	HPMA	144											
	3000MK	513											
40EM	346												
光開始剤	Ir619		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	Ir184												
	TPO												
評価	官能基価(a) ( $\times 10^{-3}$ mol/g)		0.00	0.28	2.29	0.00	0.00	0.00	0.25	2.53	0.23	2.25	
	粘度(mPa·s)		160	155	130	160	160	120	150	165	160	170	
	曲げ強度(MPa)		79	78	57	75	66	87	73	54	76	48	
	曲げ弾性率(MPa)		2390	2370	1840	2270	2030	2680	2330	1840	2310	1590	
	全破壊仕事(J/m <sup>2</sup> )		43	51	130	50	47	32	58	184	56	287	

[0148]

[表6]

	種類	Mw	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	
光硬化性組成物	(メタ)アクリルモノマー (X)	A-BPE-2	424								
		ABE-300	469			650		650			
		A-BPE-4	513	650	650		650	650		550	
		A-BPP-3	511								
		M-208	485								
		BP-2EM	479								
		NP-A	212								
		APG-100	242								
		IBXA	208								
		2EG	242								
	(メタ)アクリル モノマー (A), (B), (C) or (D)	A-LEN-10	268	200			200			150	150
		PO-A	192		200			200			
		AMP-20GY	236			200			200		
		4HBA	144	150	150						
		CHDMA	198								
		M-600A	222				150	150	150	300	300
		HOA-MPE	308								
		3000A	485								
		70PA	332								
		HOA-MPL	264								
(メタ)アクリル モノマー (H)	COOH	216									
	HOA-MS	216									
	OH	144									
	HPMA	144									
	3000MK	513									
	40EM	346									
	Ir819		10	10	10	10	10	10	10	10	
	Ir184										
光開始剤	TPO										
	官能基価(a) ( $\times 10^{-3}$ mol/g)		1.04	1.04	1.04	0.67	0.67	0.67	1.35	1.35	
	粘度(mPa·s)		180	125	170	355	290	310	340	350	
	曲げ強度(MPa)		68	67	68	77	74	72	72	71	
	曲げ弾性率(MPa)		2105	2050	2065	2320	2290	2225	2210	2190	
全破壊仕事(J/m <sup>2</sup> )		142	152	144	149	152	157	162	156		

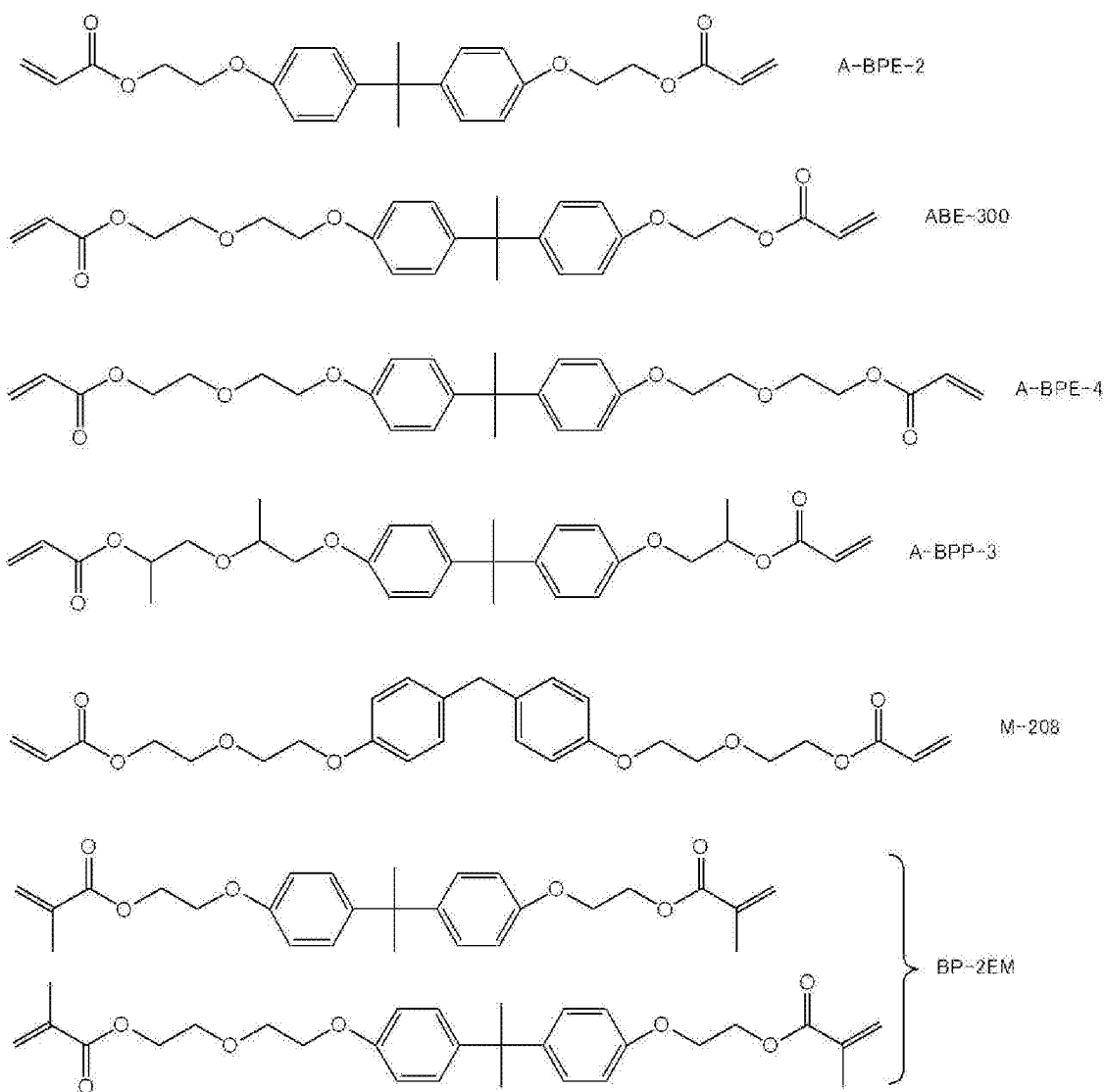
[0149] 表1～6中、各実施例及び各比較例における「光硬化性組成物の組成」欄の数字は、質量部を示す。

[0150] 表1～6中、(メタ)アクリルモノマー(X)の各々の構造は以下のとお

りである。

ここで、A-BPE-2、ABE-300、A-BPE-4、A-BPP-3は、新中村化学工業（株）製のアクリルモノマーであり、M-208は、東亜合成（株）製のアクリルモノマーであり、BP-2EMは、共栄社化学（株）製のメタクリルモノマーである。

[0151] [化18]



[0152] 表1～6中、（メタ）アクリルモノマー（C）であるNP-Aは、共栄社化学（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

また、（メタ）アクリルモノマー（A）であるAPG-100は、新中村

化学工業（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

また、（メタ）アクリルモノマー（B）であるIBXAは、共栄社化学（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

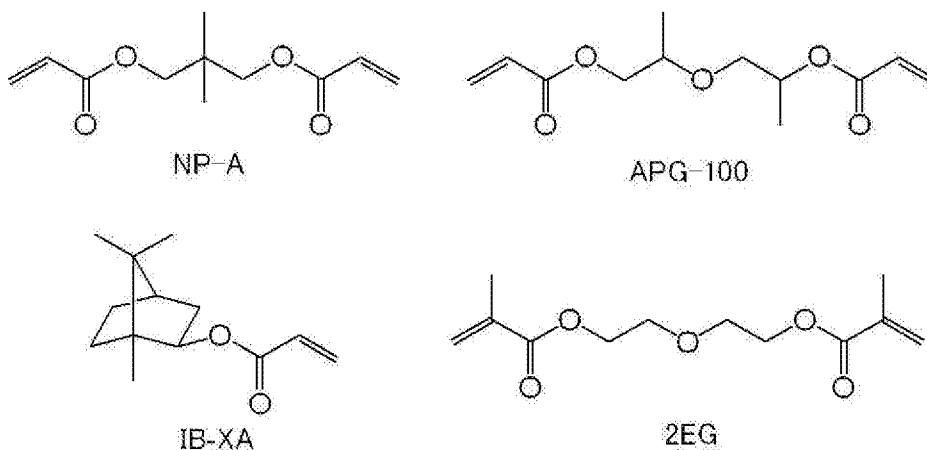
また、（メタ）アクリルモノマー（A）である2EGは、共栄社化学（株）製のメタクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

また、（メタ）アクリルモノマー（D）であるA-LEN-10は、新中村化学工業（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

また、（メタ）アクリルモノマー（D）であるPO-Aは、共栄社化学（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

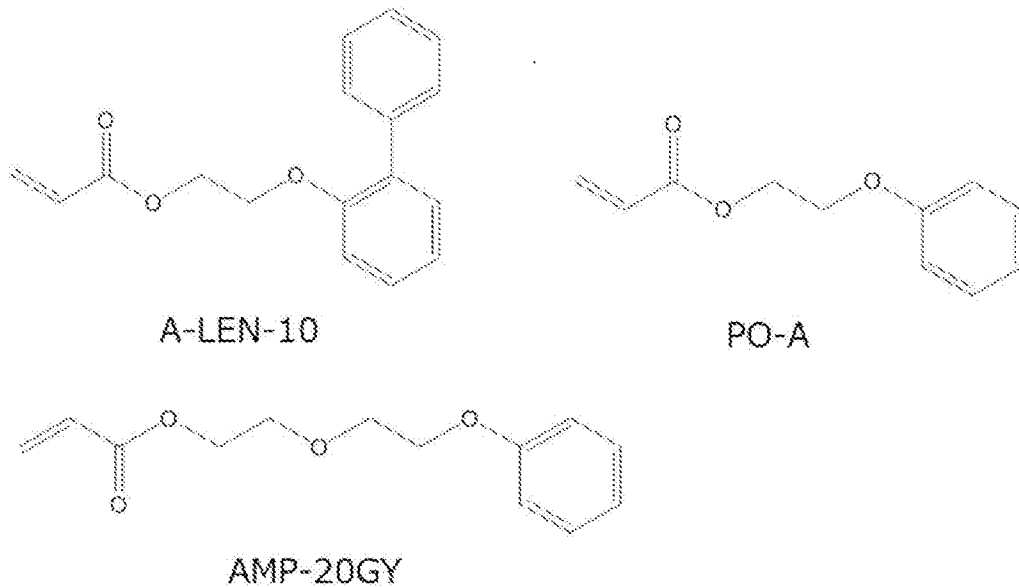
また、（メタ）アクリルモノマー（D）であるAMP-20GYは、新中村化学工業（株）製のアクリルモノマーであり、その構造は以下のとおりである。

[0153] [化19]



[0154]

[化20]



[0155] 表1～6中、(メタ)アクリルモノマー(H)の欄において、「OH」は、水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーであることを示し、「COOH」は、カルボキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーであることを示す。

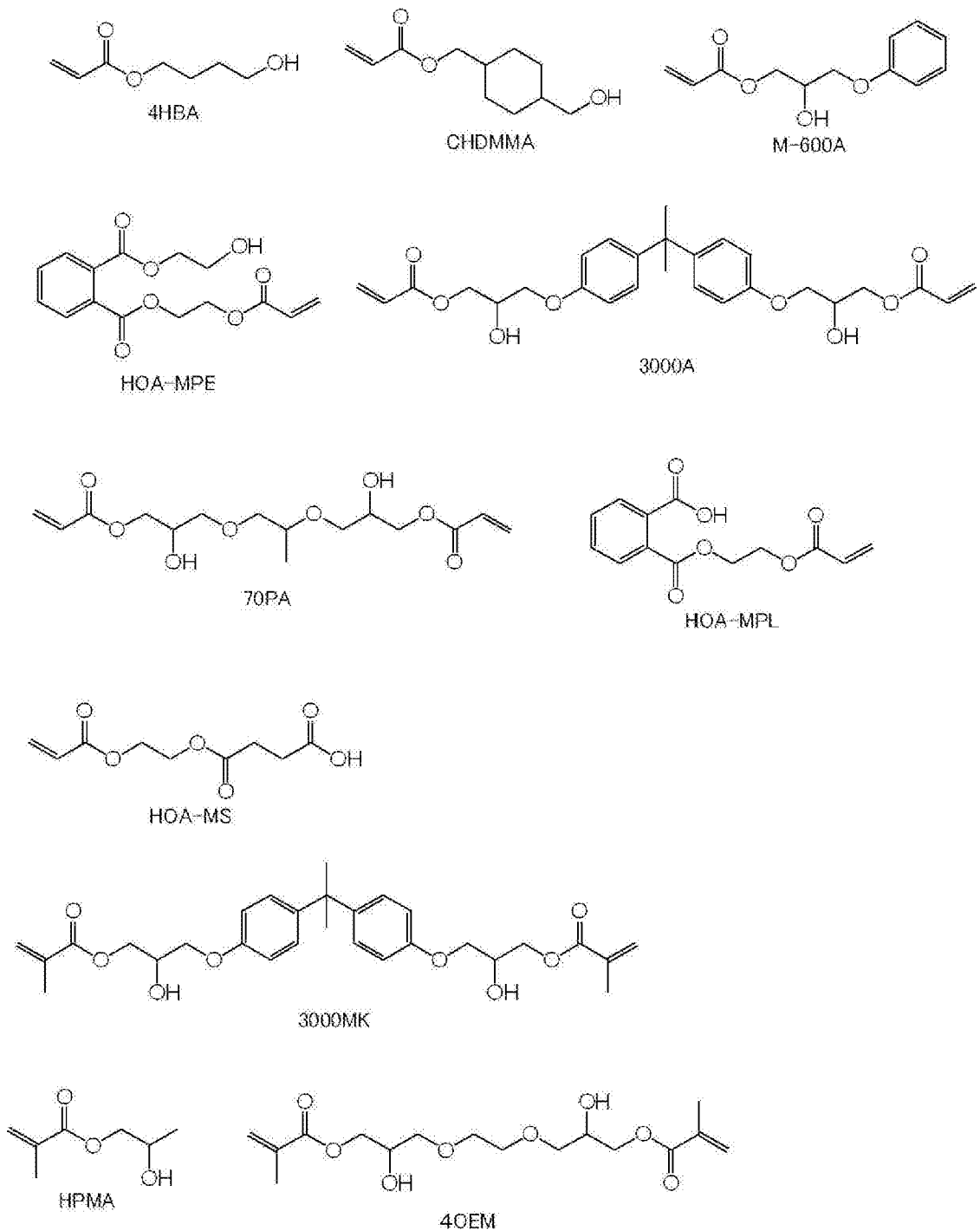
表1～6中、(メタ)アクリルモノマー(H)の各々の構造は以下のとおりである。

ここで、

4HBAは、大阪有機化学工業(株)製のアクリルモノマーであり、  
 CHDMMMAは、日本化成(株)製のアクリルモノマーであり、  
 M-600A、HOA-MPE、3000A、70PA、HOA-MPL、  
 及びHOA-MSは、いずれも共栄社化学(株)製のアクリルモノマーであり、  
 HPMA、3000MK、及び40EMは、いずれも共栄社化学(株)製のメタクリルモノマーである。

[0156]

## [化21]

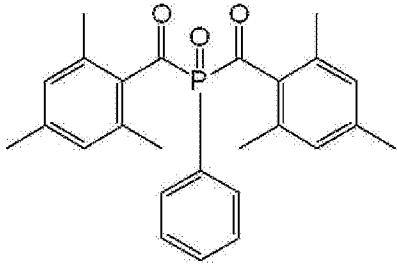


[0157] 表1～6中、光重合開始剤の各々の構造は以下のとおりである。

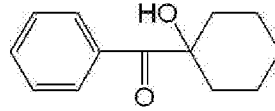
ここで、Irg 819は、BASF社製の「Irgacure 819」（アシルフォスフィンオキサイド系化合物）であり、Irg 184は、BASF社製の「Irgacure 184」（アルキルフェノン系化合物）であり、TPOは、BASF社製の「Irgacure TPO」（アシルフォスフ

インオキサイド系化合物) である。

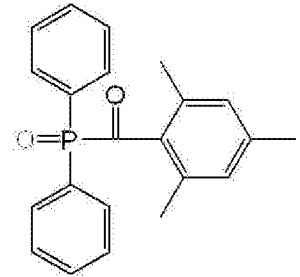
[0158] [化22]



Irg819



Irg184



TPO

[0159] 表1～6に示すように、(メタ)アクリルモノマー(X)と(メタ)アクリルモノマー(H)とを含有し、官能基価(a)が $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である光硬化性組成物を用いた実施例1～51では、優れた曲げ強度(詳しくは65MPa以上)、優れた曲げ弾性率(詳しくは2000MPa以上)、及び優れた破壊靱性(詳しくは全破壊仕事 $75 \text{ J/m}^2$ 以上)を有する光造形物を得ることができた。また、実施例1～51の光硬化性組成物の粘度は、光造形に適した粘度であった。

以上により、実施例1～51の光硬化性組成物は、歯科補綴物等(特に義歯床)の光造形による作製に特に適していることが確認された。

実施例1～51に対し、官能基価(a)が $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 未満である光硬化性組成物を用いた、比較例1、2、4～7、及び9では、破壊靱性が低下した。

また、官能基価(a)が $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ を超える光硬化性組成物を用いた、比較例3、8、及び10では、曲げ強度及び曲げ弾性率が低下した。

[0160] 2015年10月8日に出願された日本国特許出願2015-200394の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

## 請求の範囲

### [請求項1]

光造形に用いられる光硬化性組成物であって、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず2個の芳香環と2個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が400以上580以下である(メタ)アクリルモノマー(X)と、1分子中に水酸基及びカルボキシ基の少なくとも一方と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が100以上700以下である(メタ)アクリルモノマー(H)と、を含む(メタ)アクリルモノマー成分、並びに、光重合開始剤を含有し、

下記式(a)によって定義される官能基価(a)が、 $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である光硬化性組成物。

$$\text{官能基価 (a)} = (n_H / M_H) \times P_H \quad \dots \text{式 (a)}$$

[式(a)において、 $n_H$ は、前記(メタ)アクリルモノマー(H)の1分子に含まれる水酸基及びカルボキシ基の総数を表し、 $M_H$ は、前記(メタ)アクリルモノマー(H)の重量平均分子量を表し、 $P_H$ は、前記(メタ)アクリルモノマー成分全体に対する(メタ)アクリルモノマー(H)の質量比を表す。]

### [請求項2]

前記(メタ)アクリルモノマー(X)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、1分子中にエーテル結合を有する請求項1に記載の光硬化性組成物。

### [請求項3]

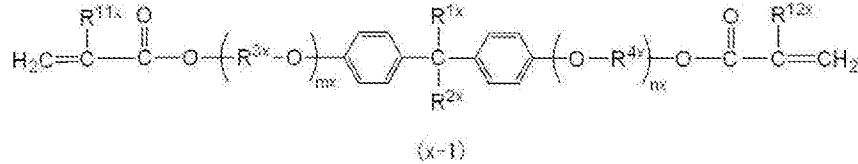
前記(メタ)アクリルモノマー(X)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、1分子中に1個以上4個以下のエーテル結合を有する請求項1又は請求項2に記載の光硬化性組成物。

### [請求項4]

前記(メタ)アクリルモノマー(X)を構成するジ(メタ)アクリル

ルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式 (x-1) で表される化合物である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[化1]

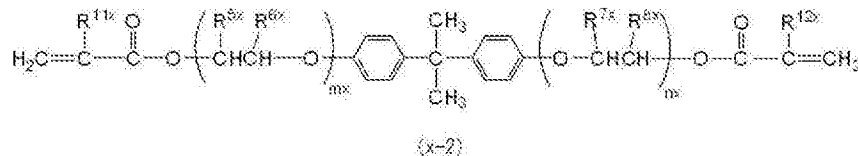


[一般式 (x-1) 中、R<sup>1x</sup>、R<sup>2x</sup>、R<sup>11x</sup>、及びR<sup>12x</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>3x</sup>及びR<sup>4x</sup>は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数2～4のアルキレン基を表す。m<sub>x</sub>及びn<sub>x</sub>は、それぞれ独立に、0～4を表す。但し、1 ≤ (m<sub>x</sub> + n<sub>x</sub>) ≤ 4を満たす。]

[請求項5]

前記アクリルモノマー (X) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式 (x-2) で表される化合物である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[化2]



[一般式 (x-2) 中、R<sup>5x</sup>、R<sup>6x</sup>、R<sup>7x</sup>、R<sup>8x</sup>、R<sup>11x</sup>、及びR<sup>12x</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。m<sub>x</sub>及びn<sub>x</sub>は、それぞれ独立に、0～4を表す。但し、1 ≤ (m<sub>x</sub> + n<sub>x</sub>) ≤ 4を満たす。]

[請求項6]

前記 (メタ) アクリルモノマー成分が、更に、

1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず1個以上のエーテル結合と2個の (メタ) アクリロイルオキシ基とを有するジ (メタ) アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分

子量が200以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(A)

、  
1分子中に水酸基、カルボキシ基及び芳香環を有さず芳香環以外の環構造と1個の(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が130以上240以下である(メタ)アクリルモノマー(B)、

1分子中に水酸基、カルボキシ基、エーテル結合及び芳香環を有さず炭化水素骨格及び2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するジ(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が190以上280以下である(メタ)アクリルモノマー(C)、並びに、

1分子中に水酸基及びカルボキシ基を有さず芳香環及び1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも1種であり重量平均分子量が160以上400以下である(メタ)アクリルモノマー(D)

の少なくとも1つを含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

[請求項7]

前記(メタ)アクリルモノマー(A)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式(a-1)で表される化合物であり、

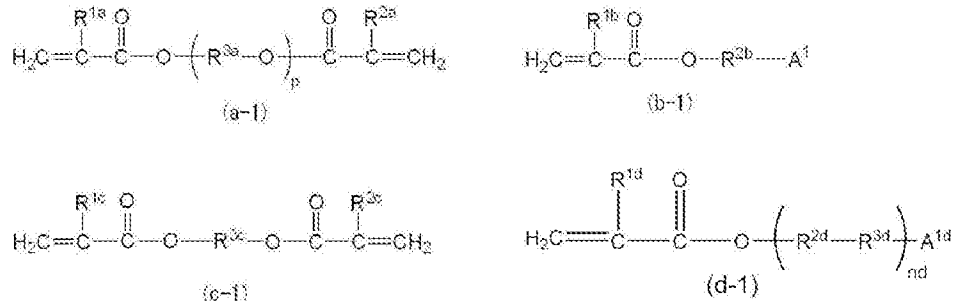
前記(メタ)アクリルモノマー(B)を構成する(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記の一般式(b-1)で表される化合物であり、

前記(メタ)アクリルモノマー(C)を構成するジ(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式(c-1)で表される化合物であり、

前記(メタ)アクリルモノマー(D)を構成する(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記の一般式(d-1)で表さ

れる化合物である請求項6に記載の光硬化性組成物。

[化3]



〔一般式 (a-1) 中、 $\text{R}^{1a}$  及び  $\text{R}^{2a}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3a}$  は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 2～4 のアルキレン基を表す。 $p$  は、2～4 を表す。〕

一般式 (b-1) 中、 $\text{R}^{1b}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2b}$  は単結合又はメチレン基を表す。 $\text{A}^1$  は芳香環以外の環構造を表す。

一般式 (c-1) 中、 $\text{R}^{1c}$  及び  $\text{R}^{2c}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{3c}$  は、炭素原子数 1～9 のアルキレン基を表す。

一般式 (d-1) 中、 $\text{R}^{1d}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{2d}$  は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1～5 のアルキレン基を表す。 $\text{R}^{3d}$  は単結合、エーテル結合 ( $-\text{O}-$ )、エステル結合 ( $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ )、又は  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  を表す。 $\text{A}^{1d}$  は芳香環を表す。 $nd$  は、1～2 を表す。〕

[請求項8]

前記 (メタ) アクリルモノマー (A) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、下記一般式 (a-2) で表される化合物であり、

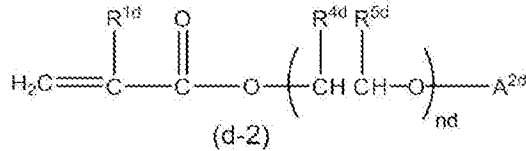
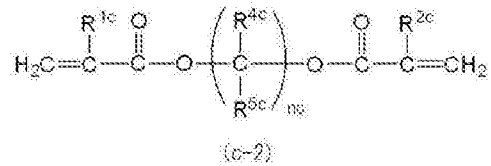
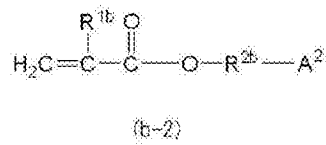
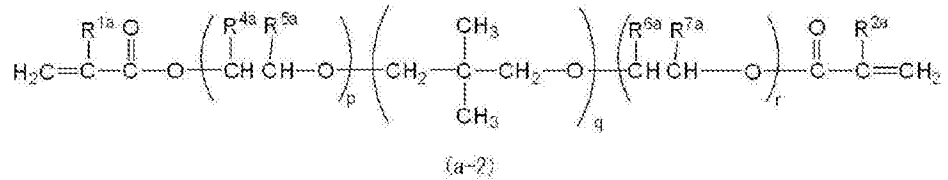
前記 (メタ) アクリルモノマー (B) を構成する (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、下記の一般式 (b-2) で表される化合物であり、

前記 (メタ) アクリルモノマー (C) を構成するジ (メタ) アクリルモノマーのうちの少なくとも 1 種が、下記一般式 (c-2) で表さ

れる化合物であり、

前記(メタ)アクリルモノマー(D)を構成する(メタ)アクリルモノマーのうちの少なくとも1種が、下記一般式(d-2)で表される化合物である請求項6又は請求項7に記載の光硬化性組成物。

[化4]



[一般式(a-2)中、R<sup>1a</sup>、R<sup>2a</sup>、R<sup>4a</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>6a</sup>及びR<sup>7a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。p、q及びrは、それぞれ独立に、0又は1を表す。但し、p+q+r≧2を満たす。

一般式(b-2)中、R<sup>1b</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>2b</sup>は単結合又はメチレン基を表す。A<sup>2</sup>は、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペンタニル骨格、シクロヘキサン骨格、テトラヒドロフラン骨格、モルホリン骨格、イソボルニル骨格、ノルボルニル骨格、ジオキソラン骨格又はジオキサン骨格を有する環構造を表す。

一般式(c-2)中、R<sup>1c</sup>及びR<sup>2c</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>4c</sup>及びR<sup>5c</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、n<sub>c</sub>は、1~9を表す。但し、-(C(R<sup>4c</sup>)R<sup>5c</sup>)<sub>n<sub>c</sub></sub>-で表されるアルキレン基の炭素原子数は1~9である。

一般式(d-2)中、R<sup>1d</sup>、R<sup>4d</sup>及びR<sup>5d</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。A<sup>2d</sup>は芳香環を表す。n<sub>d</sub>は、1~

2を表す。]

- [請求項9] 前記アクリルモノマー (X) の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、100質量部以上である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項10] 前記アクリルモノマー (H) の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、60質量部～480質量部である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項11] 前記 (メタ) アクリルモノマー (A)、前記 (メタ) アクリルモノマー (B)、前記 (メタ) アクリルモノマー (C) 及び前記 (メタ) アクリルモノマー (D) の合計含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、30質量部～750質量部である請求項6～請求項8のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項12] 前記光重合開始剤が、アルキルフェノン系化合物及びアシルフォスフィンオキサイド系化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項13] 前記光重合開始剤の含有量が、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の合計含有量1000質量部に対し、1質量部～50質量部である請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項14] E型粘度計を用いて測定された、25℃、50rpmにおける粘度が、20mPa・s～1500mPa・sである請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項15] 光造形による、歯科補綴物、口腔内で使用される医療器具、又は歯顎モデルの作製に用いられる請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項16] 光造形による、義歯床又はマウスピースの作製に用いられる請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

- [請求項17] 光造形による義歯床の作製に用いられる請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項18] 請求項17に記載の光硬化性組成物の硬化物である義歯床。
- [請求項19] 請求項18に記載の義歯床と、前記義歯床に固定された人工歯と、を備える有床義歯。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/079557

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F220/20(2006.01)i, A61C13/01(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i,  
C08F220/26(2006.01)i, B33Y70/00(2015.01)n

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F220/20, A61C13/01, A61K6/083, C08F220/26, B33Y70/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-302523 A (Rion Co., Ltd.), 18 October 2002 (18.10.2002), claims; paragraphs [0001] to [0020] (Family: none)	1-14 15-19
X Y A	US 2008/0258345 A1 (Bens Arthur Thomas, Seitz Hermann, Tille Carsten), 23 October 2008 (23.10.2008), claims; table 1, Flex-21, 22 & WO 2006/005772 A1 & DE 102004034416 A	1-4, 9, 10, 12-14 15-19 5-8, 11
Y	JP 9-220237 A (Shiyuukai Foundation), 26 August 1997 (26.08.1997), claims (Family: none)	15-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 December 2016 (13.12.16)	Date of mailing of the international search report 17 January 2017 (17.01.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/079557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-512695 A (Heraeus Kulzer GmbH), 18 April 2013 (18.04.2013), claims & US 2012/0258430 A1 claims & WO 2011/066895 A1      & DE 102009056752 A & CA 2778908 A            & AU 2010327121 A & CN 102655820 A         & KR 10-2012-0107470 A	15-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F220/20(2006.01)i, A61C13/01(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, B33Y70/00(2015.01)n

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))

Int.Cl. C08F220/20, A61C13/01, A61K6/083, C08F220/26, B33Y70/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (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 Y	JP 2002-302523 A (リオン株式会社) 2002.10.18, [特許請求の範囲], [0001]-[0020] (ファミリーなし)	1-14 15-19
X Y A	US 2008/0258345 A1 (Bens Arthur Thomas, Seitz Hermann, Tille Carsten) 2008.10.23, 特許請求の範囲, 表 1, Flex-21, 22 & WO 2006/005772 A1 & DE 102004034416 A	1-4, 9, 10, 12-14 15-19 5-8, 11

☑ 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矛盾するものではなく、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

13.12.2016

国際調査報告の発送日

17.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 督

4 J

5 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
Y	JP 9-220237 A (財団法人歯友会) 1997. 08. 26, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	15-19
Y	JP 2013-512695 A (ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2013. 04. 18, [特許請求の範囲] & US 2012/0258430 A1 請求の範囲 & WO 2011/066895 A1 & DE 102009056752 A & CA 2778908 A & AU 2010327121 A & CN 102655820 A & KR 10-2012-0107470 A	15-19