

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7017514号  
(P7017514)

(45)発行日 令和4年2月8日(2022.2.8)

(24)登録日 令和4年1月31日(2022.1.31)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K	6/889(2020.01)	A 6 1 K	6/889
C 0 8 F	2/46 (2006.01)	C 0 8 F	2/46
B 2 9 C	64/00 (2017.01)	B 2 9 C	64/00
B 3 3 Y	80/00 (2015.01)	B 3 3 Y	80/00
B 3 3 Y	70/00 (2020.01)	B 3 3 Y	70/00

請求項の数 10 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-546303(P2018-546303)  
 (86)(22)出願日 平成29年10月13日(2017.10.13)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/037260  
 (87)国際公開番号 WO2018/074380  
 (87)国際公開日 平成30年4月26日(2018.4.26)  
 審査請求日 令和2年8月18日(2020.8.18)  
 (31)優先権主張番号 特願2016-207184(P2016-207184)  
 (32)優先日 平成28年10月21日(2016.10.21)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 301069384  
 クラレノリタケデンタル株式会社  
 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 (74)代理人 100107641  
 弁理士 鎌田 耕一  
 (74)代理人 100174779  
 弁理士 田村 康晃  
 (72)発明者 鈴木 憲司  
 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  
 (72)発明者 西垣 直樹  
 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  
 審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学的立体造形用組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

重合性単量体(a)と、  
 紫外線吸収性無機粒子(b)と、  
 光重合開始剤(c)と、  
 有機紫外線吸収剤(d)とを含有する、光学的立体造形用組成物の硬化物からなる歯科材料。

## 【請求項2】

前記有機紫外線吸収剤(d)が、ベンゾトリアゾール系化合物を含有する、請求項1に記載の歯科材料。

## 【請求項3】

前記重合性単量体(a)が、(メタ)アクリレート系重合性単量体及び/又は(メタ)アクリルアミド系重合性単量体を含有する、請求項1又は2に記載の歯科材料。

## 【請求項4】

前記重合性単量体(a)が、脂肪族化合物系の二官能性(メタ)アクリレート系重合性単量体、又は芳香族化合物系の二官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の歯科材料。

## 【請求項5】

前記重合性単量体(a)が、単官能性の(メタ)アクリルアミド系重合性単量体を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の歯科材料。

## 【請求項 6】

前記紫外線吸収性無機粒子 (b) が、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ユーロピウム、及び酸化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の紫外線吸収性の無機化合物を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 7】

前記紫外線吸収性無機粒子 (b) が、酸化亜鉛及び / 又は酸化セリウムを含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 8】

前記紫外線吸収性無機粒子 (b) の平均 1 次粒子径が、500 nm 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の歯科材料。

10

## 【請求項 9】

前記紫外線吸収性無機粒子 (b) の含有量が、前記重合性単量体 (a) の全量 100 質量部に対し、50 ~ 400 質量部である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 10】

重合性単量体 (a) と、  
紫外線吸収性無機粒子 (b) と、  
光重合開始剤 (c) とを含有し、  
前記紫外線吸収性無機粒子 (b) が、酸化亜鉛及び / 又は酸化セリウムを含有する、  
光学的立体造形用組成物の硬化物からなる歯科材料。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光学的立体造形用組成物及びそれを用いる立体造形物の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、成形精度及び透明性に優れ、かつ曲げ強度、曲げ弾性率等で代表される力学的特性にも優れる立体造形物を得ることができ、特に歯科材料に好適な光学的立体造形用組成物、及びそれを用いる立体造形物の光学的製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液状の光硬化性樹脂に必要な量の制御された光エネルギーを供給して薄層状に硬化させ、その上に更に液状光硬化性樹脂を供給した後に制御下に光照射して薄層状に積層硬化させるという工程を繰り返すことによって立体造形物を製造する方法、いわゆる光学的立体造形法が特許文献 1 によって開示された。そして、その基本的な実用方法が更に特許文献 2 によって提案されて以来、光学的立体造形技術に関する多数の提案がなされている。

30

## 【0003】

立体造形物を光学的に製造する際の代表的な方法としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂組成物の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定の厚みに硬化させ、次にその硬化層の上に 1 層分の液状樹脂組成物を供給して同様に紫外線レーザーを照射して前記と同じように硬化させて連続した硬化層を形成させるといった積層操作を繰り返して最終的な形状を有する立体造形物を製造する方法が一般に採用されている。この方法による場合は、造形物の形状がかなり複雑であっても、簡単に且つ比較的短時間で目的とする立体造形物を製造することができるために近年大きな注目を集めている。

40

## 【0004】

そして、光造形法によって得られる立体造形物が単なるコンセプトモデルから、テストモデル、試作品等へと用途が展開されるようになっており、それに伴ってその立体造形物は成形精度に優れていることが益々要求されるようになってきている。しかも、そのような特性と併せて力学的特性も優れていることが求められている。とりわけ、歯科材料分野においては、クラウンやブリッジといわれる補綴物が患者ごとに形状が異なり、かつ形状が複雑であることから、光造形法の応用が期待されているが、要求される成形精度 (適合性) が極めて高い。さらに、強度の向上等を目的として、一般的に無機粒子が添加されるが、無

50

機粒子が光の透過性に優れていたり、光を散乱させるため、成形精度が低下しやすいという問題がある。

【0005】

このような背景の中、成形精度に優れた光学的立体造形が可能な技術として、例えば、特許文献3には、有機系の紫外線吸収剤を配合した光学的立体造形用樹脂組成物が提案されている。また、特許文献4には紫外線吸収性の無機粒子を配合したアクリル系樹脂が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開昭56-144478号公報

特開昭60-247515号公報

特開平8-224790号公報

特開2000-24591号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物は、歯科材料のように無機粒子の配合が必須である組成物においての有効性については具体的に記載されていない。また、特許文献2のアクリル系樹脂は、有機系の紫外線吸収剤に対し耐久性を改善することを目的としており、光硬化性材料及び立体造形用ではないため、成形精度については関連がない。

【0008】

そこで、本発明は、光学的立体造形によって成形したときの成形精度、硬化物の透明性及び力学的特性に優れた光学的立体造形用組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、光学的立体造形によって成形したときの成形精度、硬化物の透明性及び力学的特性に優れ、特に歯科材料に好適な光学的立体造形用組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は以下の発明に関する。

[1] 重合性単量体(a)と、紫外線吸収性無機粒子(b)と、光重合開始剤(c)を含有する、光学的立体造形用組成物；

[2] 更に有機紫外線吸収剤(d)を含有する、前記[1]の光学的立体造形用組成物；

[3] 有機紫外線吸収剤(d)が、ベンゾトリアゾール系化合物を含有する、前記[2]の光学的立体造形用組成物；

[4] 前記重合性単量体(a)が、(メタ)アクリレート系重合性単量体及び/又は(メタ)アクリルアミド系重合性単量体を含有する、前記[1]～[3]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[5] 前記重合性単量体(a)が、脂肪族化合物系の二官能性(メタ)アクリレート系重合性単量体、又は芳香族化合物系の二官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体を含有する、前記[1]～[4]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[6] 前記重合性単量体(a)が、単官能性の(メタ)アクリルアミド系重合性単量体を含有する、前記[1]～[5]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[7] 前記紫外線吸収性無機粒子(b)が、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ユーロピウム、及び酸化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種の紫外線吸収性の無機化合物を含有する、前記[1]～[6]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[8] 前記紫外線吸収性無機粒子(b)が、酸化亜鉛及び/又は酸化セリウムを含有する、前記[1]～[6]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[9] 前記紫外線吸収性無機粒子(b)の平均1次粒子径が、500nm以下である、前記[1]～[8]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[10] 前記紫外線吸収性無機粒子(b)の含有量が、前記重合性単量体(a)の全量1

10

20

30

40

50

00質量部に対し、50～400質量部である、前記[1]～[9]のいずれかの光学的立体造形用組成物；

[11]前記[1]～[10]のいずれかの光学的立体造形用組成物の硬化物からなる歯科材料；

[12]前記[1]～[10]のいずれかの光学的立体造形用組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の光学的立体造形用組成物は、光学的立体造形によって成形したときの成形精度、硬化物の透明性及び力学的特性に優れる。このため、本発明の光学的立体造形用組成物は、歯科材料（例えば、歯科用補綴物）としても好適に用いることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の光学的立体造形用組成物は、重合性単量体（a）と、紫外線吸収性無機粒子（b）と、光重合開始剤（c）とを含有する。なお、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。

【0012】

重合性単量体（a）

本発明の光学的立体造形用組成物に用いられる重合性単量体（a）には、ラジカル重合性単量体が好適に用いられる。重合性単量体（a）におけるラジカル重合性単量体の具体例としては、（メタ）アクリレート系重合性単量体；（メタ）アクリルアミド系重合性単量体； -シアノアクリル酸、 -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類；モノ-N-ビニル誘導体；スチレン誘導体等が挙げられる。重合性単量体（a）としては、硬化性の観点から（メタ）アクリレート系重合性単量体、（メタ）アクリルアミド系重合性単量体が好ましい。

20

【0013】

本発明における重合性単量体（a）として、重合性基を1個有する単官能性単量体、及び重合性基を複数有する多官能性単量体が例示される。

30

【0014】

単官能性の（メタ）アクリレート系重合性単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（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、プロピレングリコールモノ（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、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2,3-ジプロモプロピル（メタ）アクリレート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。単官能性の（メタ）アクリルアミド系重合性単量体としては、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、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,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-

40

50

2 - エチルヘキシル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アクリルアミドが挙げられる。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。これらの中でも、硬化性が優れる点で、(メタ)アクリルアミド系重合性単量体が好ましく、これらの中でも、N - (メタ)アクリロイルモルホリン、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミドがさらに好ましい。

【0015】

多官能性単量体としては、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体等が挙げられる。

【0016】

芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、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 - (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種を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、硬化性、硬化物強度が優れる点で、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 - (メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパンが好ましい。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) プロパンの中でも、2, 2 - ビス ( 4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン (エトキシ基の平均付加モル数が2.6である化合物 (通称「D-2.6E」)) が好ましい。

【0017】

脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、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 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオールジ (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、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」) 等が挙げられる。これらの中でも、硬化性、硬化物の強度が優れる点で、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好ましい。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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

三官能性以上の重合性単量体としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N, N - ( 2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレン ) ビス [ 2 - ( アミノカルボキシ ) プロパン - 1 , 3 - ジオール ] テトラ(メタ)アクリレート、1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラ(メタ)アクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタン等が挙げられる。これらの中でも、硬化性、硬化物強度が優れる点で、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

10

## 【 0 0 1 9 】

重合性単量体 ( a ) が、脂肪族化合物系の二官能性(メタ)アクリレート系重合性単量体、又は芳香族化合物系の二官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体を含む場合、重合性単量体 ( a ) の全量 1 0 0 質量部中において、前記二官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体の含有量は、5 0 ~ 1 0 0 質量部が好ましく、5 0 ~ 9 0 質量部がより好ましく、5 5 ~ 8 5 質量部がさらに好ましい。重合性単量体 ( a ) が単官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体を含む場合、重合性単量体 ( a ) の全量 1 0 0 質量部中において、単官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体の含有量は、1 0 ~ 5 5 質量部が

20

## 【 0 0 2 0 】

紫外線吸収性無機粒子 ( b )

紫外線吸収性を有する無機粒子 ( b ) ( 以下、紫外線吸収性無機粒子 ( b ) ともいう。 ) としては、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ユーロピウム、酸化ジルコニウム及び酸化チタンからなる群から選択される少なくとも1種の紫外線吸収性の無機化合物を含有する無機粒子が好ましく、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ユーロピウム、及び酸化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種の紫外線吸収性の無機化合物を含有する無機粒子がより好ましい。また、紫外線吸収性無機粒子 ( b ) は、前記紫外線吸収性の無機化合物と、紫外線吸収性を有しない無機化合物との複合物であってもよい。紫外線吸収性無機粒子 ( b ) における前記紫外線吸収性の無機化合物の含有量は、前記紫外線吸収性の無機化合物を主成分として含有していれば特に限定されないが、5 0 質量%以上が好ましく、7 0 質量%以上がより好ましく、8 0 質量%以上がさらに好ましく、9 0 質量%以上が特に好ましい。また、紫外線吸収性無機粒子 ( b ) は、前記紫外線吸収性の無機化合物の含有量が1 0 0 質量%であってもよい。これらの紫外線吸収性の無機化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、透明性に優れる観点から、酸化亜鉛及び/又は酸化セリウムが特に好ましい。

30

40

## 【 0 0 2 1 】

紫外線吸収性を有しない無機化合物としては、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

50

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。前記複合物の形態は特に限定されず、上記2種の無機化合物が溶融混合されたもの；一方の無機化合物（例えば、前記紫外線吸収性の無機化合物）の粒子の表面に他方の無機化合物（例えば、紫外線吸収性を有しない無機化合物）がコーティングされたもの；一方の無機化合物（例えば、前記紫外線吸収性の無機化合物）の粒子の表面に他方の無機化合物（例えば、紫外線吸収性を有しない無機化合物）が層状に形成されたコアシェル状のもの；2種の無機化合物がクラスター状のもの等が挙げられる。

【0022】

また、透明性を確保するために、紫外線吸収性無機粒子（b）の平均1次粒子径は500nm以下であることが好ましく、1nm～500nmであることがより好ましく、5nm～400nmであることがさらに好ましく、10nm～300nmであることが特に好ましく、15nm～200nmであることが最も好ましい。

10

【0023】

なお、本明細書において、無機粒子の平均1次粒子径は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、粒子径100nm以上の粒子径測定には光学顕微鏡観察が、粒子径100nm未満の粒子の粒子径測定には電子顕微鏡観察が簡便である。

【0024】

光学顕微鏡観察又は電子顕微鏡観察は、例えば、粒子の走査型電子顕微鏡（日立製作所製、S-4000型）写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（MacView（株式会社マウンテック））を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子の粒子径は、粒子の最長の長さとして求められ、粒子の数とその粒子径より、平均1次粒子径が算出される。

20

【0025】

本発明の光学的立体造形用組成物における紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量は、特に限定されないが、得られる光学的立体造形用組成物の粘度、硬化物の成形精度等の観点から、重合性単量体（a）の全量100質量部に対し、10～500質量部であることが好ましい。紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量は、重合性単量体（a）の全量100質量部に対し、20質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましく、40質量部以上が特に好ましく、50質量部以上が最も好ましい。紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量が重合性単量体（a）の全量100質量部に対し、10質量部未満の場合、成形品の成形精度が得られないおそれがある。一方、紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量が、重合性単量体（a）の全量100質量部に対し、500質量部を超える場合、光学的立体造形用組成物の粘度が上昇し、造形できなくなるおそれがある。紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量は、重合性単量体（a）の全量100質量部に対し、400質量部以下がより好ましく、300質量部以下がさらに好ましい。また、紫外線吸収性無機粒子（b）の含有量は、光学的立体造形用組成物全体に対して、20～80質量%が好ましく、25～75質量%がより好ましく、30～72質量%がさらに好ましく、31～72質量%が特に好ましい。

30

40

【0026】

上記の紫外線吸収性無機粒子（b）は、重合性単量体（a）との混和性を調整するため、必要に応じて、酸性基を含有する有機化合物；飽和脂肪酸アミド、不飽和脂肪酸アミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等の脂肪酸アミド；シランカップリング剤（有機ケイ素化合物）、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物等の有機金属化合物等の公知の表面処理剤で予め表面処理したものでよい。重合性単量体（a）と紫外線吸収性無機粒子（b）との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させるために、酸性基含有有機化合物が好ましい。酸性基を含有する有機化合物としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等の酸性基を少なくとも1個有する酸性基含有有機化合物が挙げられ、リン酸

50

基を少なくとも1個有するリン酸基含有有機化合物が好ましい。表面処理剤を2種以上使用する場合は、2種以上の表面処理剤の混合物の表面処理層としてもよく、表面処理剤層が複数積層した複層構造の表面処理層としてもよい。

【0027】

リン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、12-(メタ)アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、16-(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンホスフェート、ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔4-(メタ)アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔8-(メタ)アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9-(メタ)アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-プロモエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシ-(1-ヒドロキシメチル)エチル〕ヒドロジェンホスフェート、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

10

20

【0028】

また、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等の酸性基を有する酸性基含有有機化合物としては、例えば、WO2012/042911号に記載のものを好適に用いることができる。

30

【0029】

飽和脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸アミドとしては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドとしては、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸ビスアミドとしては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド等が挙げられる。

【0030】

有機ケイ素化合物としては、 $R^1_n Si X_{4-n}$ で表される化合物が挙げられる(式中、 $R^1$ は炭素数1~12の置換又は無置換の炭化水素基であり、Xは炭素数1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は水素原子を示し、nは0~3の整数であり、但し、 $R^1$ 及びXが複数ある場合にはそれぞれ、同一でも異なっていてもよい)。

40

【0031】

具体的には、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、-(3

50

、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルククロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルブromoシラン、ジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン〔(メタ)アクリロイルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12、例、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等〕、-(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリエトキシシラン〔(メタ)アクリロイルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12、例、-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等〕等が挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリロイルオキシ」との表記は、メタクリロイルオキシとアクリロイルオキシの両者を包含する意味で用いられる。

10

## 【0032】

この中でも、重合性単量体と共重合し得る官能基を有するカップリング剤、例えば、(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン〔(メタ)アクリロイルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12〕、-(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリエトキシシラン〔(メタ)アクリロイルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12〕、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましく用いられる。

20

## 【0033】

有機チタン化合物としては、例えば、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラn-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート等が挙げられる。

## 【0034】

有機ジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニルアセテート等が挙げられる。

30

## 【0035】

有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウム有機酸塩キレート化合物等が挙げられる。

## 【0036】

表面処理の方法としては、公知の方法を特に限定されずに用いることができ、例えば、無機フィラーを激しく攪拌しながら上記の表面処理剤をスプレー添加する方法、適当な溶媒へ無機フィラーと上記の表面処理剤とを分散又は溶解させた後、溶媒を除去する方法等がある。

40

## 【0037】

表面処理剤の使用量は、特に限定されず、例えば、紫外線吸収性無機粒子(b)100質量部に対して、0.1~50質量部が好ましい。

## 【0038】

光重合開始剤(c)

本発明に用いられる光重合開始剤(c)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、中でも歯科用途に用いられている光重合開始剤が好ましく用いられる。

## 【0039】

光重合開始剤(c)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

50

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、 $\beta$ -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類、 $\alpha$ -アミノケトン系化合物等が挙げられる。

【0040】

これらの光重合開始剤(c)の中でも、(ビス)アシルホスフィンオキシド類及びその塩と、 $\beta$ -ジケトン類とからなる群から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、Arレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー；ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード(LED)、水銀灯、蛍光灯等の照明等のいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す光学的立体造形用組成物が得られる。

10

【0041】

上記(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ジ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等が挙げられる。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が挙げられる。

20

30

【0042】

これらの(ビス)アシルホスフィンオキシド類の中でも、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドナトリウム塩を光重合開始剤(c)として用いることが特に好ましい。

【0043】

上記 $\beta$ -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。

40

【0044】

本発明の光学的立体造形用組成物における光重合開始剤(c)の含有量は、特に限定されないが、得られる光学的立体造形用組成物の硬化性等の観点から、重合性単量体(a)の全量100質量部に対し、0.01~10質量部であることが好ましい。光重合開始剤(c)の含有量が、重合性単量体(a)の全量100質量部に対し、0.01質量部未満の場合、硬化が十分に進行せず、成形品が得られないおそれがある。光重合開始剤(c)の含有量は、重合性単量体(a)の全量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い。一方、光重合開始剤(c)の含有量が、重

50

合性単量体 ( a ) の全量 100 質量部に対し、10 質量部を超える場合、光重合開始剤自体の溶解性が低い場合に、光学的立体造形用組成物からの析出を招くおそれがある。光重合開始剤 ( c ) の含有量は、重合性単量体 ( a ) の全量 100 質量部に対し、7.5 質量部以下がより好ましく、5 質量部以下がさらに好ましい。

【0045】

有機紫外線吸収剤 ( d )

本発明の光学的立体造形用組成物では、より成形精度を向上させるために、有機紫外線吸収剤 ( d ) を用いることができる。

【0046】

有機紫外線吸収剤 ( d ) としては、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール ( TINUVIN P )、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル ) ベンゾトリアゾール ( TINUVIN 329 )、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - tert - ブチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - [ 2' - ヒドロキシ - 3' - ブチル - 5' - ( 2'' - カルボキシオクチル - エチル ) フェニル ] ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - アミルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物 ; 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ( ドデシルオキシ ) ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ( オクタデシルオキシ ) ベンゾフェノン、2 , 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 2' - ジヒドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物 ; 2 , 5 - ビス ( 5 - t - ブチル - 2 - ベンゾオキサゾリル ) チオフェン等のチオフェン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、成形精度が良好となる観点から、ベンゾトリアゾール系化合物が好ましく、トリアゾール構造の窒素原子に結合した芳香環の 2 位の位置にヒドロキシ基が結合しているベンゾトリアゾール系化合物がより好ましく、トリアゾール構造の窒素原子に結合した芳香環の 2 位の位置にヒドロキシ基が結合し、前記芳香環の 3 位及び / 又は 5 位に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有するベンゾトリアゾール系化合物がさらに好ましい。

【0047】

有機紫外線吸収剤 ( d ) 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。有機紫外線吸収剤 ( d ) の含有量は、重合性単量体 ( a ) 100 質量部に対して、0.001 ~ 10 質量部の範囲が好ましく、0.01 ~ 5 質量部の範囲がより好ましい。

【0048】

本発明の光学的立体造形用組成物は、上記の重合性単量体 ( a )、紫外線吸収性無機粒子 ( b )、及び光重合開始剤 ( c ) を含有していれば特に限定はなく、例えば、これ以外の他の成分を含んでもよい。本発明の光学的立体造形用組成物は、公知の方法に準じて製造できる。光学的立体造形用組成物における他の成分の含有量は、10 質量 % 未満であってもよく、5.0 質量 % 未満であってもよく、1.0 質量 % 未満であってもよい。

【0049】

本発明の光学的立体造形用組成物は、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、光硬化性の向上を目的として、重合促進剤を含むことができる。重合促進剤としては、例えば、4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) 安息香酸エチル、4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) 安息香酸メチル、4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) 安息香酸 n - ブトキシエチル、4 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸 2 - ( メタクリロイルオキシ ) エチル、4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) ベンゾフェノン、及び 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、光学的立体造形用組成物に優れた硬化性を付与する観点から、4 - (

10

20

30

40

50

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から選択される少なくとも1つが好ましく用いられる。

【0050】

本発明の光学的立体造形用組成物には、ペースト性状を調整するために、又は、光学的立体造形用組成物の硬化物の機械的強度を高めるために、紫外線吸収性無機粒子(b)以外の他の粒子がさらに配合されていてもよい。他の粒子として、例えば、有機粒子、無機粒子、及び有機 - 無機複合粒子等が挙げられる。他の粒子は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】

有機粒子の材料としては、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、クロロプレングム、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、及びアクリロニトリル - スチレン - ブタジエン共重合体が挙げられ、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。有機粒子の形状は特に限定されず、粒子の粒子径を適宜選択して使用できるが、成形精度の観点から平均粒子径は、1.0 µm以下が好ましい。

【0052】

無機粒子の材料としては、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、及び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が、成形精度及び透明性の観点から、平均粒子径は、1.0 µm以下が好ましい。

【0053】

また、本発明の光学的立体造形用組成物には、劣化の抑制、又は光硬化性の調整を目的として、公知の安定剤を配合することができる。かかる安定剤としては、例えば、重合禁止剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0054】

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、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、及び3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン等が挙げられる。重合禁止剤の含有量は、重合性単量体(a)全量100質量部に対して0.001 ~ 1.0質量部が好ましい。

【0055】

また、本発明の光学的立体造形用組成物には、色調あるい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。かかる添加剤としては、例えば、顔料、染料、有機溶媒、増粘剤が挙げられる。

【0056】

本発明のある実施態様(X - 1)としては、重合性単量体(a)と、紫外線吸収性無機粒子(b)と、光重合開始剤(c)を含有し、前記紫外線吸収性無機粒子(b)が酸化チタンを含有する、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X - 2)としては、前記実施態様(X - 1)において、脂肪族化合物系の二官能性(メタ)アクリレート系

10

20

30

40

50

重合性単量体、又は芳香族化合物系の二官能性の(メタ)アクリレート系重合性単量体を含有する、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X-3)としては、前記実施態様(X-1)又は(X-2)において、前記重合性単量体(a)が、単官能性の(メタ)アクリルアミド系重合性単量体を含有する、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X-4)としては、前記実施態様(X-1)~(X-3)のいずれかにおいて、更に有機紫外線吸収剤(d)を含有する、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X-5)としては、前記実施態様(X-4)において、前記有機紫外線吸収剤(d)が、ベンゾトリアゾール系化合物を含有する、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X-6)としては、前記実施態様(X-1)~(X-5)のいずれかにおいて、前記紫外線吸収性無機粒子(b)の平均1次粒子径が、500nm以下である、光学的立体造形用組成物が挙げられる。他の実施態様(X-7)としては、前記実施態様(X-1)~(X-6)のいずれかにおいて、前記紫外線吸収性無機粒子(b)の含有量が、前記重合性単量体(a)の全量100質量部に対し、50~400質量部である、光学的立体造形用組成物が挙げられる。上記したいずれの実施態様においても、上述の説明に基づいて、各成分の量を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。また、上記したいずれの実施態様においても、各組成物の組成と各特性(成形精度、透明性(L)等)の値を適宜変更して組み合わせることもできる。

10

#### 【0057】

本発明の光学的立体造形用組成物は、成形精度及び硬化物の透明性、力学的特性に優れる。従って、本発明の光学的立体造形用組成物は、このような利点が生かされる用途に適用でき、例えば、光学的立体造形法による立体造形物の製造；歯科材料；流延成形法あるいは注型等による膜状物あるいは型物等の各種成形品の製造；被覆用、真空成形用金型等に用いることができ、特に歯科材料に最適である。

20

#### 【0058】

本発明の他の実施態様としては、前記したいずれかの光学的立体造形用組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する方法が挙げられる。

#### 【0059】

本発明の光学的立体造形用組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法及び装置のいずれもが使用できる。そのうちでも、本発明では、樹脂を硬化させるための光エネルギーとして、活性エネルギー光線を用いるのが好ましい。「活性エネルギー光線」は、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等のような光硬化性樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線を意味する。例えば、活性エネルギー光線は、300~400nmの波長を有する紫外線であってもよい。活性エネルギー光線の光源としては、Arレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー；ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、LED、水銀灯、蛍光灯等の照明等が挙げられ、レーザーが特に好ましい。光源としてレーザーを用いた場合には、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮することが可能であり、しかもレーザー光線の良好な集光性を利用して、造形精度の高い立体造形物を得ることができる。

30

#### 【0060】

上記したように、本発明の光学的立体造形用組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来公知の方法及び従来公知の光造形システム装置のいずれも採用でき特に制限されないが、本発明で好ましく用いられる光学的立体造形法の代表例としては、光学的立体造形用組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー光線を選択的に照射して硬化層を形成する工程、次いでその硬化層にさらに未硬化液状の光学的立体造形用組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層する工程を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。また、それによって得られる立体造形物はそのまま用いても、また場合によっては更に光照射によるポストキュアあるいは熱によるポストキュア等を行って、その力学的特性あるいは形状安定性等を一層高いものとしてから

40

50

使用するようにしてもよい。

【0061】

光学的立体造形法によって得られる立体造形物の構造、形状、サイズ等は特に制限されず、各々の用途に応じて決めることができる。そして、本発明の光学的立体造形法の代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル；部品の機能性をチェックするためのモデル；鋳型を制作するための樹脂型；金型を制作するためのベースモデル；試作金型用の直接型等の作製等が挙げられる。より具体的には、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物、金型、母型等のためのモデルあるいは加工用モデル等の製作等が挙げられ、特に硬化物の透明性、力学的強度という特性を活かして、クラウンあるいはブリッジ等の歯冠修復材料等を含む歯科用補綴物等の用途に極めて有効に使用することができる。

10

【0062】

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的範囲内において、上記の構成を種々組み合わせさせた態様を含む。

【実施例】

【0063】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。実施例又は比較例に係る光学的立体造形用組成物に用いた各成分を略号とともに以下に説明する。

20

【0064】

[重合性単量体(a)]

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(新中村化学社製)

D-2.6E：2，2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(新中村化学社製)

TEGDMA：トリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学社製)

ACMO：N-アクリロイルモルホリン(KJケミカルズ社製)

【0065】

[紫外線吸収性無機粒子(b)]

無機粒子(b)-1～(b)-3は、以下の製造方法に従って得られる。

30

【0066】

無機粒子(b)-1：10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート処理酸化亜鉛粉

酸化亜鉛(堺化学社製「NANOFINE-50」)100g、10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート(東邦化学社製)0.5g及びトルエン200mLを500mLの一口ナスフラスコに入れ、室温で2時間攪拌した。続いて、減圧下トルエンを留去した後、40℃で16時間真空乾燥し、さらに90℃で3時間真空乾燥し、10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェートで表面処理した酸化亜鉛粉〔無機粒子(b)-1〕を得た。無機粒子(b)-1の粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-4000型)で写真に撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子(200個以上)の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア(MacView(株式会社マウンテック))を用いて測定することにより求めたところ、平均1次粒子径は25nmであった。

40

【0067】

無機粒子(b)-2：10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート処理シリカ-アルミナコート酸化亜鉛粉

無機粒子としてシリカ-アルミナコート酸化亜鉛(堺化学社製「NANOFINE-50A」)を使用した以外、無機粒子(b)-1と同様に処理して、10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェートで表面処理したシリカ-アルミナコート酸化亜鉛

50

粉を得た。前記シリカ - アルミナコート酸化亜鉛粉の平均 1 次粒子径は 30 nm であった。

【0068】

無機粒子 (b) - 3 : 10 - メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート処理酸化セリウム粉

無機粒子として酸化セリウム (大東化成社製「セリガード (W - 500) 」) を使用した以外、無機粒子 (b) - 1 と同様に処理して、10 - メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェートで表面処理した酸化セリウム粉を得た。前記酸化セリウム粉の平均 1 次粒子径は 35 nm であった。

【0069】

[ 光重合開始剤 (c) ]

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

【0070】

[ 有機紫外線吸収剤 (d) ]

HOB : 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール

【0071】

[ 重合禁止剤 ]

BHT : 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン

【0072】

表 1 及び表 2 に示す分量で各成分を常温 (20 ± 15 °C、JIS (日本工業規格) Z 8703 : 1983) 下で混合して、実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 に係る光学的立体造形用組成物としてのペーストを調整した。

【0073】

< 成形精度 >

各実施例及び比較例の表 1 及び表 2 に記載の組成物について、光造形機 (DWS 社製 Digital Wax (登録商標) 028J - Plus) を用いて、10.0 mm の立方体の造形物を製造した。得られた造形物を、メタノールで洗浄し、未重合の単量体を除去した後、マイクロメーターを用いて寸法 (単位 : mm) を測定し、下記の式により、成形精度を算出した。この方法により、成形精度 (寸法誤差) が 5.0 % 以下である場合、成形精度に優れ、クラウン等の歯科用補綴物を造形した場合に、適合性に優れたものとなりやすい。

【数 1】

$$\text{成形精度 (\%)} = \frac{|(\text{測定寸法}) - 10.0|}{10.0} \times 100$$

【0074】

< 透明性 >

各実施例及び比較例の表 1 及び表 2 に記載の組成物について、光造形機 (DWS 社製 Digital Wax (登録商標) 028J - Plus) を用いて、直径 15.0 mm × 厚さ 1.0 mm のディスク状の造形物を製造した。得られた造形物を、メタノールで洗浄し、未重合の単量体を除去した後、歯科技工用 LED 重合装置アルファライト V (モリタ東京製作所製) で 90 秒さらに重合し、硬化物を得た。得られた硬化物をシリコンカーバイド紙 1000 番で研磨し、続いて歯科用ラッピングフィルム (3M 社製) で研磨した後、37 °C の水中に 24 時間保管した後、分光色差計 (日本電色工業 (株) 製、SE2000、D65 光源) を用いて、透明性 L を測定した。透明性 L は以下の式で定義される。なお、高い審美性を確保するために、透明性 (L) が 25 以上である必要がある。結果を表 1 及び表 2 にそれぞれ示す。

$$L = L^*W - L^*B$$

(式中、L\*W は、白背景で測定される JIS Z 8781 - 4 : 2013 の L\*a\*b\* 表色系における明度指数 L\* を表し、L\*B は、黒背景で測定される L\*a\*b\* 表色系にお

10

20

30

40

50

ける明度指数 L\*を表す。)

【0075】

< 曲げ強度、曲げ弾性率 >

各実施例及び比較例の表1及び表2に記載の組成物について、光造形機(DWS社製 Digital Wax(登録商標) 028J-Plus)を用いて、長さ25.0mm×幅2.0mm×厚さ2.0mmの直方体の造形物を製造した。得られた造形物を、メタノールで洗浄し、未重合の単量体を除去した後、歯科技工用LED重合装置アルファライトV(モリタ東京製作所製)で90秒さらに重合し、硬化物を得た。得られた硬化物をシリコンカーバイド紙300番で研磨した後、37℃の水中に24時間保管した後、精密万能試験機(島津製作所社製、商品コード「AGI-100」)を用いて、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。曲げ強度が100MPa以上であり、かつ曲げ弾性率が5.0GPa以上である硬化物は強度に優れる。

10

【0076】

【表1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
原料(質量部)	UDMA (a)-1	70	70	70	70	70		70	60	80
	D-2.6E (a)-2						70			
	TEGDMA (a)-3							30		
	ACMO (a)-4	30	30	30	30	30	30		40	20
	無機粒子 (b)-1	100			50	250	100	100	100	100
	無機粒子 (b)-2		100							
	無機粒子 (b)-3			100						
	TPO (c)-1	3.0	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0
	HOB (d)-1	0.05	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
特性	成形精度(%)	3.0	4.6	3.5	4.8	2.4	3.2	3.3	3.6	3.2
	透明性(ΔL)	40	52	35	55	32	38	40	38	40
	曲げ強度(MPa)	105	110	120	102	124	110	102	102	110
	曲げ弾性率(GPa)	5.5	6.3	6.0	5.2	6.5	6.0	5.8	5.4	5.8

20

【0077】

【表2】

		比較例 1
原料(質量部)	UDMA (a)-1	70
	ACMO (a)-4	30
	TPO (c)-1	3.0
	HOB (d)-1	0.05
	BHT	0.05
特性	成形精度(%)	10
	透明性(ΔL)	55
	曲げ強度(MPa)	78
	曲げ弾性率(GPa)	2.6

30

40

【0078】

表1及び表2に示す通り、実施例1～9における光学的立体造形用組成物は成形精度に優れ、その硬化物は、透明性、曲げ強度及び曲げ弾性率に優れていた。特に、実施例1～9に係る光学的立体造形用組成物の成形精度は、比較例1に係る光学的立体造形用組成物の成形精度よりも優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0079】

50

本発明の光学的立体造形用組成物は、光学的立体造形によって成形したときの成形精度、力学的特性及び透明性にも優れるため、歯科材料に特に適している。また、硬化物が立体的形状においても透明性に優れ、歯科用修復材料として用いる場合に必要となる審美性も有するため、歯科用修復材料（歯科用補綴物）として特に適している。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- |                |                       |            |                |             |          |
|----------------|-----------------------|------------|----------------|-------------|----------|
| <b>C 0 8 F</b> | <b>2/44 (2006.01)</b> | <b>F I</b> | <b>C 0 8 F</b> | <b>2/44</b> | <b>A</b> |
|----------------|-----------------------|------------|----------------|-------------|----------|
- (56)参考文献
- 中国特許出願公開第 1 0 5 7 8 5 7 1 4 ( C N , A )  
特開 2 0 1 7 - 0 8 1 1 5 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 4 3 7 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 1 4 3 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 1 6 8 7 5 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)
- C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0  
A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 9 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )