

(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10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190071 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) B29C 64/124 (2017.01)
A61C 13/01 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
A61C 13/20 (2006.01) B33Y 80/00 (2015.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011620

(22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)

(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 2022-052228 2022年3月28日(28.03.2022) JP
特願 2023-036051 2023年3月8日(08.03.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤 卓(ENDO, Suguru); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 酒巻 俊一(SAKAMAKI, Toshikazu); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木村 万依(KIMURA, Mai); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 村井 博紀(MURAI, Hiroki);

〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 林 孝曉(HAYASHI, Takaaki); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小林 栄司(KOBAYASHI, Eiji); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: PHOTOSSETTING COMPOSITION, THREE-DIMENSIONALLY SHAPED ARTICLE, MOLD, METHOD FOR MANUFACTURING CURED PRODUCT, AND METHOD FOR MANUFACTURING PLATE DENTURE

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び有床義歯の製造方法

(57) Abstract: This photosetting composition comprises a (meth)acrylic monomer component and a photoinitiator. When a cured layer A1 having a thickness of 50 μm is obtained by irradiating the photosetting composition with visible light having a wavelength of 405 nm at an irradiation quantity of 11 mJ/cm^2 , a rectangular plate-like shaped article A1 having a length of 40 mm, a width of 10 mm, and a thickness of 1.0 mm is obtained by layering the cured layer A1 in the thickness direction, and a rectangular plate-like test piece A1 having a length of 40 mm, a width of 10 mm, and a thickness of 1.0 mm is prepared through optical shaping by irradiating the shaped article A1 with ultraviolet rays having a wavelength of 365 nm at an irradiation quantity of 3 J/cm^2 , the storage modulus of the test piece A1 at 25 °C is 10 MPa or more and the storage modulus of the test piece A1 at 37°C is 400 MPa or less.

(57) 要約: (メタ)アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含み、光硬化性組成物に対し波長405 nmの可視光を照射量11 mJ/cm^2 にて照射して厚み50 μm の硬化層A1を形成し、硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、長さ40 mm、幅10 mm、厚み1.0 mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、造形物A1に対し、波長365 nmの紫外線を照射量3 J/cm^2 にて照射する条件の光造形により、長さ40 mm、幅10 mm、厚み1.0 mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、試験片A1の25°Cにおける貯蔵弾性率が10 MPa以上であり、試験片A1の37°Cにおける貯蔵弾性率が400 MPa以下である、光硬化性組成物。

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び有床義歯の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、光硬化性組成物、立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び有床義歯の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、歯科用補綴物、口腔内で使用される器具などの歯科用製品に関する検討がなされている。例えば、これら歯科用製品の造形の効率の観点で、3Dプリンタを用いた光造形により歯科用製品等の立体造形物を製造する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[特許文献1] 特許4160311号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 一方、3Dプリンタなどの光造形を使用せずに、歯科用補綴物、有床義歯等を作製する方法が従来から存在する。

その方法によると、例えば、有床義歯を製造する場合、まず、患者から直接口腔内の型を印象材を使用して取得し、その印象材を参照して患者の口腔内を模した模型を作製する。その模型からシリコンで型取りする。その型取りされたものを鋳型として、これに、硬化性組成物を注入し、常温重合により有床義歯を製造することができる。

この光造形を用いない従来法によると、上記のとおり、患者の口腔内を模した模型を作製したり、シリコンで型取りしたりするなどの工程が煩雑であるという課題がある。

[0004] これに対し、3Dプリンタを用いた光造形により有床義歯を直接製造する方法によれば、上記煩雑さは解消される。しかしながら、3Dプリンタを用い

ない従来法と比較すると、光造形により適切に硬化できる材料が非常に限定的事であることから、得られる有床義歯の特長も限定的なものになってしまう。例えば、従来法では、鋳型を用いて常温重合を利用するものであるが、この方法では、審美性を向上させたり、物性を向上させたりすることが可能な材料が多く利用できる。これに対し、このような常温重合で利用される材料は3Dプリンタによる光造形では使用できないことが多い。結果的に、3Dプリンタを用いた光造形によると、得られる有床義歯において所望の性質を得るための調整が難しくなってしまう。

[0005] 以上のとおり、簡潔に有床義歯を作製でき、かつ、所望の性質を得るための調整がしやすい有床義歯の製造方法が求められている。

[0006] 上記目的を達成するために、本発明者らは、有床義歯製造用の鋳型を3Dプリンタによる光造形で製造し、その鋳型を用いて有床義歯を製造する方法を見出した。

[0007] 一方、このように、光硬化性組成物により有床義歯の鋳型を作製し、その鋳型を用いて有床義歯を製造する場合、有床義歯の製造に用いる重合性組成物の種類によっては、有床義歯の製造時における鋳型に流し込んだ重合性組成物が重合する際に鋳型そのものが収縮して変形してしまうことがある。そうすると、結果的に得られる有床義歯も変形してしまう場合がある。

[0008] 鋳型内で重合性組成物を重合させて得られた有床義歯を鋳型内から取り出す際に、有床義歯が人工歯を備えていることなどに起因して有床義歯が鋳型内に嵌まってしまい、物理的に取り出しにくくなる場合がある。

[0009] 本開示の一態様の目的は、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型又は鋳型を用いて有床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすい鋳型の作製が可能な光硬化性組成物、並びにこの光硬化性組成物を用いた立体造形物、鋳型及び硬化物を製造する方法を提供することである。

本開示の他の一態様の目的は、簡便な方法で有床義歯を作製可能である有床義歯の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決する手段には、以下の態様が含まれる。

<1> (メタ) アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、

前記光硬化性組成物に対し波長405nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚み50μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量3J/cm²にて照射する条件の光造形により、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、

前記試験片A1の25℃における貯蔵弾性率が10MPa以上であり、

前記試験片A1の37℃における貯蔵弾性率が400MPa以下である、
光硬化性組成物。

<2> 前記(メタ)アクリルモノマー成分が、

1つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ(メタ)アクリルモノマー(X)と、

環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ(メタ)アクリルモノマー(Y)と、

シロキサン結合と、2つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有する多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)と、を含む、<1>に記載の光硬化性組成物。

<3> (メタ)アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、

前記(メタ)アクリルモノマー成分が、

1つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ(メタ)アクリルモノマー(X)と、

環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの(メタ)ア

クリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ（メタ）アクリルモノマー（Y）と、

シロキサン結合と、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有する多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）と、を含む、光硬化性組成物。

<4> 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の分子量が、400～5000である、<2>又は<3>に記載の光硬化性組成物。

<5> 前記多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）の分子量が、400～5000である、<2>～<4>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<6> 前記モノ（メタ）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全量に対し、30質量%～90質量%である、<2>～<5>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<7> 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の含有量が、前記（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量%～55質量%である、<2>～<6>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<8> 前記多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）の含有量が、前記（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、1質量%～60質量%である、<2>～<7>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<9> 組成物におけるシロキサン結合濃度が、0.100mmol/g～3.000mmol/gである、<2>～<8>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<10> 前記（メタ）アクリルモノマー成分における芳香環濃度が、0.0015mol/g～0.0070mol/gである、<1>～<9>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<11> 前記（メタ）アクリルモノマー成分における芳香環濃度が0.0015mol/g～0.0042mol/gである、<1>～<9>に記載の光硬化性組成物。

<12> 前記（メタ）アクリルモノマー成分が、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中

のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、25 Å以上80 Å以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）を含む、＜1＞～11＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

＜13＞ 以下の（a）及び（b）のいずれかの条件を満たす、＜1＞～＜12＞のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

（a）前記（メタ）アクリルモノマー成分が、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、25 Å以上80 Å以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）を2種類以上含む。

（b）前記（メタ）アクリルモノマー成分が、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、25 Å以上80 Å以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）と、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、10 Å以上25 Å未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他

方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、80 Å超200 Å未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）、及び

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びヒドロキシ基の少な

くとも一方と、を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（B-3）からなる群から選択される1つ以上の（メタ）アクリルモノマー（B）と、を含む。

<14> 前記（b）を満たし、かつ、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）が前記ジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）を含む場合、前記ジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）の分子量が400以上800以下であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）が前記ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）を含む場合、前記ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）の分子量が900以上3000以下であり、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）が前記モノ（メタ）アクリルモノマー（B-3）を含む場合、前記モノ（メタ）アクリルモノマー（B-3）の分子量が130以上350以下である、<13>に記載の光硬化性組成物。

<15> 前記（b）を満たし、かつ、

前記（メタ）アクリルモノマー（B）の含有量が、前記（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、3質量%～80質量%である、<13>又は<14>に記載の光硬化性組成物。

<16> 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（A）の分子量が650以上1300以下である、<12>～<15>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<17> 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（A）の含有量が、前記（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、<12>～<16>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<18> E型粘度計により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度が、5mPa・s～6000mPa・sである、<1>～<17>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<19> 光造形用の光硬化性組成物である、<1>～<18>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<20> 光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物である、<

1>～<19>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

<21> <1>～<20>のいずれか1つに記載の光硬化性組成物の硬化物を含む、立体造形物。

<22> <21>に記載の立体造形物を含む、鋳型。

<23> 有床義歯の製造に用いられる、<22>に記載の鋳型。

<24> <22>又は<23>に記載の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む、硬化物の製造方法。

<25> 光硬化性組成物を光造形により硬化させ、有床義歯の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、

前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、有床義歯を製造する工程と、を含む、有床義歯の製造方法。

発明の効果

[0011] 本開示の一態様によれば、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型又は鋳型を用いて有床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすい鋳型の作製が可能な光硬化性組成物、並びにこの光硬化性組成物を用いた立体造形物、鋳型、硬化物を製造する方法及び有床義歯の製造方法を提供される。

本開示の他の一態様によれば、簡便な方法で有床義歯を作製可能である有床義歯の製造方法を提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例にて形成された立体造形物A2の概略構成図である。

[図2]実施例にて形成された立体造形物A3の概略構成図である。

[図3]実施例にて形成された立体造形物A4の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本開示において、「～」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。

本開示において、組成物に含有される各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在す

る当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「光」は、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を包含する概念である。

[0014] 本開示において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリル」はアクリル又はメタクリルを意味する。

[0015] 以下、本開示の光硬化性組成物について、第1実施形態及び第2実施形態の光硬化性組成物について説明する。第1実施形態の好ましい形態及び第2実施形態の好ましい形態については、適宜組み合わせてもよい。第2実施形態の光硬化性組成物の好ましい用途及び物性は、別途言及がない限り、第1実施形態の光硬化性組成物の好ましい用途及び物性と同様である。

[0016] [第1実施形態]

[光硬化性組成物]

本開示の第1実施形態の光硬化性組成物は、(メタ)アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、

前記光硬化性組成物に対し波長405nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚み50μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量3J/cm²にて照射する条件の光造形により、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、

前記試験片 A 1 の 25℃における貯蔵弾性率が 10MPa 以上であり、

前記試験片 A 1 の 37℃における貯蔵弾性率が 400MPa 以下である。

[0017] 本開示の光硬化性組成物は、(メタ)アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含み、上記条件で作製した試験片 A 1 は、25℃における貯蔵弾性率が 10MPa 以上であり、かつ、試験片 A 1 の 37℃における貯蔵弾性率が 400MPa 以下である。このような光硬化性組成物を用いることで、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型又は鋳型を用いて有床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすい鋳型の作製が可能となる。

[0018] 本開示の光硬化性組成物は、光照射により硬化する組成物であり、この組成物を硬化させることで硬化物が得られる。本開示の光硬化性組成物を用いて硬化物を製造する際の製造方法は、光造形が好ましい。

本開示の光硬化性組成物として、好ましくは、光造形用の光硬化性組成物であり、言い換えれば、本開示の光硬化性組成物を用いて製造される硬化物は、好ましくは光造形物（即ち、光造形による硬化物）である。

[0019] 光造形は、光硬化性組成物に光を照射して硬化層を形成する操作を繰り返すことにより、硬化層を積層させて硬化物（即ち、光造形物）を得る方法である。

光造形としては、インクジェット方式の光造形であってもよく、液槽方式の光造形（即

ち、液槽を用いる光造形）であってもよい。

[0020] インクジェット方式の光造形では、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吐出し、基材に付着した液滴に光を照射することにより硬化物を得る。

インクジェット方式の光造形の一例では、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

せて硬化物（即ち、光造形物）を得る。

[0021] 液槽方式の光造形では、液槽内に収容された光硬化性組成物（即ち、液体状態の未硬化の光硬化性組成物。以下同じ。）の一部を光照射によって硬化させて硬化層を形成し、この操作を繰り返すことで硬化層を積層させ、硬化物（即ち、光造形物）を得る。液槽方式の光造形は、液槽を用いる点で、インクジェット方式の光造形とは異なる。

液槽方式の光造形としては、D L P（Digital Light Processing）方式の光造形及びS L A（Stereolithography）方式の光造形が挙げられる。

D L P方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、面状の光を照射する。

S L A方式では、液槽内の光硬化性組成物に対し、レーザー光を走査する。

本開示の光硬化性組成物による効果がより効果的に奏される観点から、液槽方式の光造形として、好ましくはD L P方式の光造形である。

[0022] D L P方式の光造形の一例では、例えば、

鉛直方向に移動可能なビルドテーブルと、

ビルドテーブルの下方（重力方向側。以下同じ。）に配置され、光透過性部を含み、光硬化性組成物が収容されるトレー（即ち、液槽）と、

トレーの下方に配置され、トレー内の光硬化性組成物に対し、トレーの光透過性部を介して面状の光を照射するための光源（例えば、L E D光源）と、

を備える3 Dプリンタ（例えば、K u l z e r社製の「C a r a P r i n t 4 . 0」、A s i g a社製の「M a x U V」、等）が用いられる。

この一例では、まず、ビルドテーブルとトレーとの間に一層分のギャップを設け、このギャップを、光硬化性組成物で満たす。次に、ギャップに満たされた光硬化性組成物に対し、下方から、トレーの光透過性部を介して面状の光を照射し、光が照射された領域を硬化させることにより、一層目の硬化層を形成する。次に、ビルドテーブルとトレーとのギャップを次の一層分広げ、生じた空間を光硬化性組成物で満たす。次に、空間に満たされた光硬化

性組成物に対し、一層目の硬化と同様にして光を照射し、二層目の硬化層を形成する。以上の操作を繰り返すことにより、硬化層を積層させ、立体造形物を製造する。この一例において、製造された立体造形物に対し、さらに光を照射することにより、立体造形物をさらに硬化させてもよい。

DLP方式の光造形については、例えば、特許第5111880号公報及び特許第5235056号公報の記載を参照してもよい。

[0023] <用途>

本開示の光硬化性組成物の用途は特に制限されず、例えば、光造形による鋳型、歯科用製品等の製造に用いられる光硬化性組成物であることが好ましく、光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物であることがより好ましい。

[0024] 鋳型としては、例えば、有床義歯の製造に用いられる鋳型が挙げられる。例えば、鋳型に人工歯を配列した状態で、義歯床作製の硬化性組成物を鋳型に注入し、注入後の硬化性組成物を硬化させることで有床義歯を製造してもよい。

[0025] 歯科用製品としては、歯科用補綴物、口腔内で使用する医療器具、歯科用模型、消失鋳造用模型、等が挙げられる。

歯科用補綴物としては、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。

口腔内で使用する医療器具としては、デンチャー（例えば、コンプリートデンチャー（全部床義歯）、パーシャルデンチャー（部分床義歯）、等）、マウスピース、マウスガード、歯列矯正器具、咬合用スプリント、顎関節症治療用スプリント等のスプリント、印象採得用トレイ、手術用ガイド等が挙げられる。

歯科用模型としては、歯顎モデル等が挙げられる。

[0026] 本開示の光硬化性組成物では、試験片A1の25℃における貯蔵弾性率が10MPa以上であり、鋳型の変形を抑制する観点（例えば、本開示の光硬

化性組成物を用いて作製した鋳型に義歯床作製用等の光硬化性組成物を注入して重合する際の鋳型の変形を抑制する観点) から、15 MPa 以上であることが好ましく、30 MPa 以上であることがより好ましく、50 MPa 以上であることがさらに好ましい。

試験片 A 1 の 25℃ における貯蔵弾性率の上限は特に限定されず、例えば、鋳型からの抜き出し性の観点 (例えば、有床義歯を鋳型から抜き出す際の鋳型、有床義歯等の損傷を抑制する観点) から、2000 MPa 以下であってもよく、1000 MPa 以下であってもよく、500 MPa 以下であってもよい。

[0027] 本開示の光硬化性組成物では、試験片 A 1 の 37℃ における貯蔵弾性率が 400 MPa 以下であり、鋳型からの抜き出し性の観点から、300 MPa 以下であることが好ましく、250 MPa 以下であることがより好ましく、200 MPa 以下であることがさらに好ましい。

試験片 A 1 の 37℃ における貯蔵弾性率の下限は特に限定されず、例えば、使用時の鋳型の変形を抑制する観点から、10 MPa 以上であってもよく、30 MPa 以上であってもよく、50 MPa 以上であってもよい。

[0028] 本開示の光硬化性組成物では、(メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度が $0.0015 \text{ mol/g} \sim 0.0042 \text{ mol/g}$ であることが好ましく、 $0.0016 \text{ mol/g} \sim 0.0041 \text{ mol/g}$ であることがより好ましく、 $0.0017 \text{ mol/g} \sim 0.0040 \text{ mol/g}$ であることがさらに好ましい。(メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度を上記のように調整することで、鋳型からの抜き出し性により優れ、かつ使用時の鋳型の変形を好適に抑制できる傾向にある。

[0029] 本開示の光硬化性組成物は、鋳型からの抜き出し性により優れ、かつ使用時の鋳型の変形を好適に抑制できる観点から、以下の (1) ~ (3) のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

(1) (メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度が $0.0030 \text{ mol/g} \sim 0.0042 \text{ mol/g}$ である。

(2) (メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度が $0.0015 \text{ mol/g} \sim 0.0035 \text{ mol/g}$ であり、かつ、(メタ) アクリルモノマー成分におけるウレタン結合濃度が $0.0001 \text{ mol/g} \sim 0.0020 \text{ mol/g}$ である。

(3) (メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度が $0.0015 \text{ mol/g} \sim 0.0035 \text{ mol/g}$ であり、かつ、(メタ) アクリルモノマー成分における水酸基濃度が $0.0005 \text{ mol/g} \sim 0.0030 \text{ mol/g}$ である。

[0030] (メタ) アクリルモノマー成分におけるウレタン結合濃度は、前述の(2)のように $0.0001 \text{ mol/g} \sim 0.0020 \text{ mol/g}$ であってもよく、 $0.0002 \text{ mol/g} \sim 0.0018 \text{ mol/g}$ であってもよく、 $0.0004 \text{ mol/g} \sim 0.0016 \text{ mol/g}$ であってもよい。

[0031] (メタ) アクリルモノマー成分における水酸基濃度は、前述の(3)のように $0.0005 \text{ mol/g} \sim 0.0030 \text{ mol/g}$ であってもよく、 $0.0006 \text{ mol/g} \sim 0.0025 \text{ mol/g}$ であってもよく、 $0.0008 \text{ mol/g} \sim 0.0022 \text{ mol/g}$ であってもよい。

[0032] <(メタ) アクリルモノマー成分>

本開示の光硬化性組成物は、(メタ) アクリルモノマー成分を少なくとも1種含む。

[0033] 硬化物における機械強度の観点から、本開示の光硬化性組成物の全量に対する(メタ) アクリルモノマー成分の含有量は、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%以上であることがさらに好ましい。

本開示の光硬化性組成物の全量に対する(メタ) アクリルモノマー成分の含有量の上限は特に限定されず、100質量%未満であればよく、例えば、99.9質量%以下であってもよい。

[0034] ここで、(メタ) アクリルモノマー成分とは、分子中に1つ以上の(メタ) アクリロイルオキシ基を有するモノマーを意味する。

[0035] 本開示の光硬化性組成物は、(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分としては、スチレン、スチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、等が挙げられる。

本開示の光硬化性組成物では、(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分の含有量は、本開示の光硬化性組成物中の光重合性成分の全量に対し、20質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよく、1.0質量%以下であってもよい。

(メタ)アクリルモノマー成分以外の光重合性成分の含有量の下限は特に限定されず、例えば、0質量%以上であってもよい。

[0036] (メタ)アクリルモノマー成分を構成する(メタ)アクリルモノマーとしては、分子中に1つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーであればよく、その他には特に制限はない。

(メタ)アクリルモノマーは、単官能(メタ)アクリルモノマー(即ち、分子中に1つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマー)であっても、2官能(メタ)アクリルモノマー(即ち、分子中に2つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマー)であっても、多官能(メタ)アクリルモノマー(即ち、3官能以上の(メタ)アクリルモノマー；即ち、分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマー)であってもよい。

[0037] (メタ)アクリルモノマー成分は、試験片A1の25℃における貯蔵弾性率及び37℃における貯蔵弾性率を低下させる観点から、2つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の(メタ)アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の(メタ)アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離(以下、距離d1とも称する。)が、25Å以上80Å以下あるジ(メタ)アクリルモノマー(A)を含むことが好ましい。

(メタ)アクリルモノマー成分は、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)を

1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。

[0038] 本開示において、d 1（即ち、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離）は、これら2つの酸素原子間の直線距離を意味する。

d 1 は、パーキンエルマー社製の「Chem 3D」（バージョン18.2.0.48）における「display distance measurement」機能を用いて求められる値を意味する。

[0039] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）のd 1 は、25 Å以上80 Å以下であり、例えば、30 Å以上60 Å以下であってもよく、30 Å以上50 Å以下であってもよい。

[0040] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）は、環状構造を含むことが好ましい。環状構造としては、芳香族構造、脂環式構造等が挙げられる。中でも、ジ（メタ）アクリルモノマー（A）は、芳香族構造を含むことが好ましく、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール構造を含むことが好ましい。

[0041] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）は、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方を有していてもよい。

[0042] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）の分子量は、650以上1300以下であることが好ましく、700以上1200以下であることがより好ましく、750以上1000以下であることがさらに好ましい。

[0043] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）の重量平均分子量は、650以上1300以下であることが好ましく、700以上1200以下であることがより好ましく、750以上1000以下であることがさらに好ましい。

本開示において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される。

[0044] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）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、プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アク

リレート、エトキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] ジ（メタ）アクリルモノマー（A）の含有量は、（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、40質量%～100質量%であることがより好ましく、50質量%～100質量%であることがさらに好ましい。

[0046] （メタ）アクリルモノマー成分は、抜き出し性を確保しやすく、かつ変形を抑制しやすい鋳型の形成がより容易となる観点から、以下の（a）及び（b）のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

（a）（メタ）アクリルモノマー成分が、前述のジ（メタ）アクリルモノマー（A）を2種類以上含む。

（b）（メタ）アクリルモノマー成分が、
前述のジ（メタ）アクリルモノマー（A）と、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離d1が、10Å以上25Å未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離d1が、80Å超200Å未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）、及び

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びヒドロキシ基の少なくとも一方と、を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（B-3）からなる群から選択される1つ以上の（メタ）アクリルモノマー（B）と、を含む。

[0047] （メタ）アクリルモノマー成分が前述の（a）を満たす場合、（メタ）アクリルモノマー成分は、2種以上のジ（メタ）アクリルモノマー（A）を含んでいればよく、その他の（メタ）アクリルモノマー成分を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

（メタ）アクリルモノマー成分は、2種以上のジ（メタ）アクリルモノマー（A）を含むことで、試験片A1の25℃における貯蔵弾性率及び37℃

における貯蔵弾性率を低下させるだけでなく、1種類のジ(メタ)アクリルモノマー(A)を使用する場合より反応性を制御しやすくなり、光造形時における操作性に優れる。

[0048] (メタ)アクリルモノマー成分が前述の(a)を満たす場合、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)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、50質量%~100質量%であることが好ましく、70質量%~100質量%であることがより好ましく、90質量%~100質量%であることがさらに好ましい。

[0049] (メタ)アクリルモノマー成分が前述の(b)を満たす場合、(メタ)アクリルモノマー成分は、前述のジ(メタ)アクリルモノマー(A)と、(メタ)アクリルモノマー(B)とを含む。このとき、(メタ)アクリルモノマー成分は、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)及び(メタ)アクリルモノマーをそれぞれ独立に1種単独で含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

以下、(メタ)アクリルモノマー(B)に分類されるジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)、ジ(メタ)アクリルモノマー(B-2)及びモノ(メタ)アクリルモノマー(B-3)の詳細について説明する。

[0050] ≪ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)≫

ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)は、2つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離 d_1 が、10 Å以上25 Å未満である(メタ)アクリルモノマー成分である。ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)を用いることで、試験片A1の25℃における貯蔵弾性率及び37℃における貯蔵弾性率を増加させる傾向にある。

[0051] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)の d_1 は、12 Å以上24 Å以下であってもよく、14 Å以上22 Å以下であってもよい。

[0052] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)の分子量は、400以上800以下であることが好ましく、400以上700以下であることがより好ましく

、400以上650以下であることがさらに好ましい。

[0053] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)の重量平均分子量は、400以上800以下であることが好ましく、400以上700以下であることがより好ましく、400以上650以下であることがさらに好ましい。

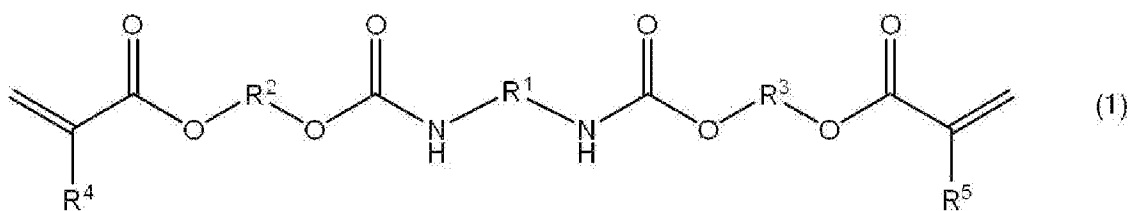
[0054] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)は、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有する。ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)は、芳香環及びウレタン結合の一方のみを含んでいてもよく、芳香環及びウレタン結合の両方を含んでいてもよい。

[0055] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)が芳香環を含み、ウレタン結合を含まない場合、ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)は、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方を有していてもよく、ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)は、ビスフェノール構造と、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の少なくとも一方と、を有していてもよい。

[0056] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)が芳香環を含み、ウレタン結合を含まない場合、ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)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、プロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0057] ジ(メタ)アクリルモノマー(B-1)がウレタン結合を含む場合、下記式(1)で表される化合物を含んでいてもよい。

[0058] [化1]



[0059] 式(1)中、R¹は、2価の鎖状炭化水素基であり、
R²及びR³は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい2価の鎖状炭化水

素基であり、

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、メチル基又は水素原子である。

[0060] 式 (1) 中の R^1 において、2 価の鎖状炭化水素基の炭素数としては、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、2 ~ 6 がさらに好ましい。

R^1 における 2 価の鎖状炭化水素基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、飽和でも不飽和でもよく、置換基を有していてもよい。

R^1 における 2 価の鎖状炭化水素基として、好ましくは炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖アルキレン基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖アルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖アルキレン基である。

[0061] 上記炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基の具体例として、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、ヘプタンジイル基、オクタンジイル基、ノナンジイル基、デカンジイル基、ウンデカンジイル基、ドデカンジイル基、トリデカンジイル基、テトラデカンジイル基、ペンタデカンジイル基、オクタデカンジイル基、エイコシレン基、ビニレン基、プロペンジイル基、ブテンジイル基、ペンテンジイル基、エチニレン基、プロピニレン、2, 4, 4-トリメチルヘキシレン基が挙げられる。これらのうち、ヘキサンジイル基、2, 4, 4-トリメチルヘキシレン基が好ましい。

[0062] 式 (1) において、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい 2 価の鎖状炭化水素基である。

R^2 及び R^3 として好適な 2 価の鎖状炭化水素基は、 R^1 として好適な 2 価の鎖状炭化水素基と同様である。

ただし、 R^2 及び R^3 における、置換基を有してもよい 2 価の鎖状炭化水素基の炭素数は、2 ~ 6 であることが好ましく、2 ~ 3 であることがより好ましい。

[0063] R^2 及び R^3 が、置換基を有する 2 価の鎖状炭化水素基である場合の上記置換基としては、例えば；

メチル基、エチル基などの炭素数 1 ～ 6 のアルキル基；
アリール基；
シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基；
トリル基；
キシリル基；
クミル基；
スチリル基；
メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基などのアルコキシフェニル基；
フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基などのフェノキシアルキル基等が挙げられる。

[0064] 《ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）》

ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）は、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離 d_1 が、80 Å 超 200 Å 未満である（メタ）アクリルモノマー成分である。ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）を用いることで、試験片 A 1 の 25 °C における貯蔵弾性率及び 37 °C における貯蔵弾性率を減少させる傾向にある。

[0065] ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）の d_1 は、85 Å 以上 150 Å 以下であってもよく、90 Å 以上 120 Å 以下であってもよい。

[0066] ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）の分子量は、900 以上 3000 以下であることが好ましく、1200 以上 2500 以下であることがより好ましく、1500 以上 2000 以下であることがさらに好ましい。

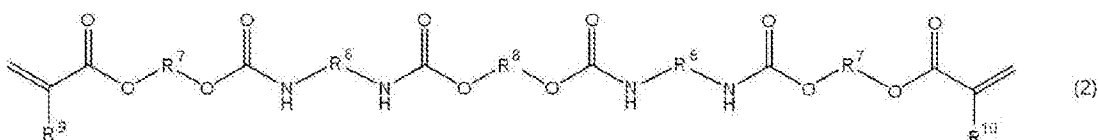
[0067] ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）の重量平均分子量は、900 以上 3000 以下であることが好ましく、1200 以上 2500 以下であることがより好ましく、1500 以上 2000 以下であることがさらに好ましい。

[0068] ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）は、芳香環及びウレタン結合の少

なくとも一方と、を有する。ジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）は、芳香環及びウレタン結合の一方のみを含んでいてもよく、芳香環及びウレタン結合の両方を含んでいてもよい。

[0069] ジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）がウレタン結合を含む場合、下記式（2）で表される化合物を含んでいてもよい。

[0070] [化2]



[0071] 式（2）中、 R^6 は、それぞれ独立に、2価の鎖状炭化水素基、芳香族構造を有する2価の炭化水素基、又は脂環式構造を有する2価の炭化水素基であり、

R^7 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい2価の鎖状炭化水素基であり、

R^8 は、2価の連結基であり、

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、メチル基又は水素原子である。

[0072] 式（2）中、 R^6 が2価の鎖状炭化水素基である場合、 R^6 の好ましい構成は、式（1）中の R^1 の好ましい構成と同様である。

[0073] 式（2）中の R^6 において、芳香族構造を有する2価の炭化水素基としては、置換基を有していてもよい炭素数6～20（より好ましくは炭素数6～12、さらに好ましくは炭素数6～10）の芳香族構造を有する2価の炭化水素基であることが好ましい。

芳香族構造を有する2価の炭化水素基の例としては、アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、及びアリーレンアルキレンアリーレン基を挙げることができる。

芳香族構造を有する2価の炭化水素基としては、アルキレンアリーレン基又はアルキレンアリーレンアルキレン基であることが好ましい。

[0074] アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレ

ン基、アルキルアリーレン基及びアリーレンアルキレンアリーレン基の具体例としては、1, 3-又は1, 4-フェニレン基、1, 3-又は1, 4-フェニレンジメチレン基、及び1, 3-又は1, 4-フェニレンジエチレン基が挙げられる。

[0075] 式(2)の R^6 において、脂環式構造を有する2価の炭化水素基としては、炭素数3~20であることが好ましく、6~12であることがより好ましく、6~8であることがさらに好ましい。

[0076] 脂環式構造としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキセニレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基、シクロトリデシレン基、シクロテトラデシレン基、シクロペンタデシレン基、シクロオクタデシレン基、シクロイコシレン基、ビスシクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、イソボルニレン基、アダマンチレン基、メチレンビスシクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0077] 式(2)中の R^6 における脂環式構造を有する2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。

[0078] 式(2)中、 R^7 の好ましい構成は、式(1)中の R^2 及び R^3 の好ましい構成と同様である。

式(2)中、 R^8 は2価の連結基である。2価の連結基としては、例えば、ポリエーテル基、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基等が挙げられる。中でも、ポリエーテル基が好ましく、炭素数2~4のエーテル基により構成されるポリエーテル基がより好ましい。

[0079] 《モノ(メタ)アクリルモノマー(B-3)》

モノ(メタ)アクリルモノマー(B-3)は、1つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、芳香環及びヒドロキシ基の少なくとも一方と、を有する(メ

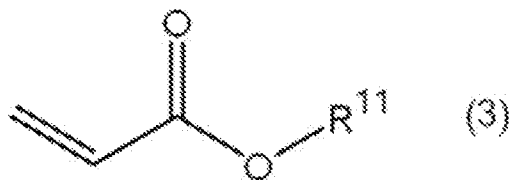
タ) アクリルモノマー成分である。モノ (メタ) アクリルモノマー (B-3) を用いることで、光硬化性組成物の粘度を低下させつつ、試験片 A 1 の 25℃における貯蔵弾性率及び 37℃における貯蔵弾性率を増加させる傾向にある。

[0080] モノ (メタ) アクリルモノマー (B-3) の分子量は、130以上350以下であることが好ましく、130以上320以下であることがより好ましく、130以上300以下であることがさらに好ましい。

[0081] モノ (メタ) アクリルモノマー (B-3) の重量平均分子量は、130以上350以下であることが好ましく、130以上320以下であることがより好ましく、130以上300以下であることがさらに好ましい。

[0082] モノ (メタ) アクリルモノマー (B-3) は、下記式 (3) で表される化合物を含んでいてもよい。

[0083] [化3]



[0084] 式 (3) 中、R¹¹は、芳香族構造及びヒドロキシ基の少なくとも一方を有する1価の有機基である。

[0085] 式 (3) 中の R¹¹における芳香族構造を有する1価の有機基は、炭素数2～30の1価の有機基であることが好ましく、炭素数3～20の1価の有機基であることがより好ましい。

[0086] 式 (3) 中、R¹¹は、下記式 (4) で表される有機基であってもよい。

[0087] [化4]



[0088] 式 (4) 中、L₁は、単結合又は炭素数1～30のO又はNであるヘテロ原

子を有していてもよい2価の鎖状炭化水素基であり、Aは、炭素数2～10のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～30のアリール基である。＊は結合位置を表す。

[0089] 式(4)中、 L_1 で表される炭素数1～30のO又はNであるヘテロ原子を有していてもよい2価の鎖状炭化水素基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

L_1 で表される炭素数1～30のO又はNであるヘテロ原子を有していてもよい2価の鎖状炭化水素基の炭素数は、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましく、1～8であることが特に好ましい。

L_1 で表される2価の鎖状炭化水素基がヘテロ原子を含む場合、 L_1 中のヘテロ原子の数は1～3であることが好ましく、1又は2であることがさらに好ましい。

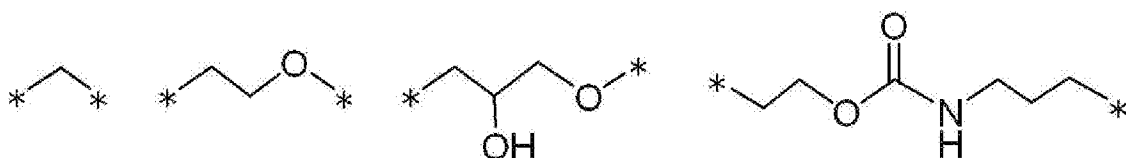
[0090] L_1 で表される上記2価の鎖状炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

置換基の好適な例としては、炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシ基、水素原子のうち1又は2がヒドロキシ基で置換された炭素数1～3のアルキル基が挙げられる。

L_1 で表される上記2価の鎖状炭化水素基は、ウレタン結合を含んでいてもよい。 L_1 で表される上記2価の鎖状炭化水素基がウレタン結合を含む場合、 L_1 中のウレタン結合の数は、1又は2であってよい。

[0091] 式(4)中の L_1 で表される上記2価の鎖状炭化水素基の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。以下の基において、＊は結合位置を表す。

[化5]



[0092] 式(4)中、Aが炭素数2～10のヒドロキシアルキル基である場合、 L_1 は、単結合であることが好ましい。このとき、モノ(メタ)アクリルモノマ

ー（B-3）は、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0093] 式（4）中、Aで表される炭素数6～30のアリール基における芳香族構造としては、例えば、フェニル構造、ビフェニル構造、ナフチル構造、アントリル構造が挙げられる。

[0094] 式（4）中のAで表される基は、置換基を有していてもよい。

上記置換基の好適な例としては、

メチル基、エチル基などの炭素数1～6のアルキル基；

ヒドロキシ基；

1つ又は2つのヒドロキシ基で置換された炭素数1～6のアルキル基；

アリール基；

シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数3～6のシクロアルキル基；

トリル基；

キシリル基；

クミル基；

スチリル基；

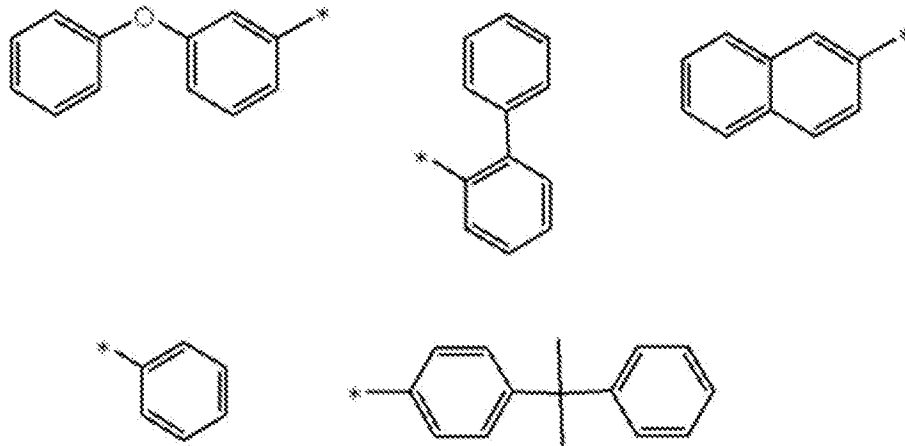
メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基などのアルコキシフェニル基；

フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基などのフェノキシアルキル基等が挙げられる。

[0095] 式（4）中のAで表される基としては、例えば、以下の例を挙げることができる。＊は結合位置を表す。

[0096]

[化6]



[0097] (メタ) アクリルモノマー (B) の含有量は、前記 (メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、3 質量%～80 質量%であることが好ましく、10 質量%～70 質量%であることがより好ましく、20 質量%～60 質量%であることがさらに好ましい。

[0098] ジ (メタ) アクリルモノマー (A) 及び (メタ) アクリルモノマー (B) の合計含有量は、本開示の光硬化性組成物に含まれる (メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、80 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95 質量%以上であることがさらに好ましい。

ジ (メタ) アクリルモノマー (A) 及び (メタ) アクリルモノマー (B) の合計含有量の上限は特に限定されず、100 質量%以下であればよい。

[0099] 本開示の光硬化性組成物では、(メタ) アクリルモノマー成分のメタクリル基とアクリル基のうち、アクリル基の含有量を向上させることで (例えば、光硬化性組成物中のアクリルモノマーの含有量を高くすることで)、試験片 A1 の 25℃における貯蔵弾性率を 37℃における貯蔵弾性率よりも優先的に向上させることができる。また、(メタ) アクリルモノマー成分のメタクリル基とアクリル基のうち、メタクリル基の含有量を向上させることで (例えば、光硬化性組成物中のメタクリルモノマーの含有量を高くすることで

）、試験片 A 1 の 37℃における貯蔵弾性率を 25℃における貯蔵弾性率よりも優先的に向上させることができる。

また、（メタ）アクリルモノマー成分のメタクリル基とアクリル基のうち、アクリル基の含有量を減少させることで（例えば、光硬化性組成物中のアクリルモノマーの含有量を低くすることで）、試験片 A 1 の 25℃における貯蔵弾性率を 37℃における貯蔵弾性率よりも優先的に減少させることができ、また、（メタ）アクリルモノマー成分のメタクリル基とアクリル基のうち、メタクリル基の含有量を減少させることで（例えば、光硬化性組成物中のメタクリルモノマーの含有量を低くすることで）、試験片 A 1 の 37℃における貯蔵弾性率を 25℃における貯蔵弾性率よりも優先的に減少させることができる。

[0100] [光重合開始剤]

本開示の光硬化性組成物は、光重合開始剤を含む。

本開示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。

[0101] 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ず、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 365 nm～500 nm が挙げられるが、実用上好ましくは 365 nm～430 nm であり、より好ましくは 365 nm～420 nm である。

[0102] 光重合開始剤としては、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、ベンゾイルギ酸アルキル化合物、アルキルフェノン系化合物、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、 α -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。

[0103] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、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、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、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等が挙げられる。

[0104] 本開示の光硬化性組成物中における光重合開始剤の合計含有量は、光硬化性組成物の全量に対し、0.1質量%~5質量%であることが好ましく、0.5質量%~4質量%であることがより好ましく、0.5質量%~3質量%であることがさらに好ましい。

[0105] 光重合開始剤がアシルフォスフィンオキサイド系化合物を含む場合、アシルフォスフィンオキサイド系化合物の含有量は、光重合開始剤の全量に対し、50質量%~100質量%であってもよく、70質量%~100質量%であってもよく、90質量%~100質量%であってもよい。

[0106] 前述の(a)又は(b)を満たす場合、2種類以上のジ(メタ)アクリルモノマー(A)及び光重合開始剤の合計含有量、又は、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)及び光重合開始剤の合計含有量は、本開示の光硬化性組成物の全量に対し、それぞれ独立に、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

2種類以上のジ(メタ)アクリルモノマー(A)及び光重合開始剤の合計含有量の上限、又は、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)、(メタ)アクリルモノマー(B)及び光重合開始剤の合計含有量の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

[0107] <その他の成分>

本開示の光硬化性組成物は、必要に応じて、上述した成分以外のその他の成分を1種類以上含有していてもよい。

光硬化性組成物が、その他の成分を含む場合、(メタ)アクリルモノマー成分及び光重合開始剤の合計質量は、光硬化性組成物の全量に対し、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、70質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0108] その他の成分としては、例えば、色材、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、熱重合開始剤等も挙げられる。

本開示の光硬化性組成物が熱重合開始剤を含む場合には、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。

[0109] その他の成分としては、無機フィラーも挙げられる。

しかし、硬化物の造形精度をより向上させる観点から、本開示の光硬化性組成物は、無機フィラー（例えば、シリカ、バリウムボロシリケートガラス、等。以下同じ。）を含有しないか、又は、無機フィラーを含む場合には、光硬化性組成物の全量に対する無機フィラーの含有量が60質量%以下（より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下）であることが好ましい。

[0110] 本開示の光硬化性組成物の調製方法は特に制限されない。

本開示の光硬化性組成物の調製方法としては、例えば、（メタ）アクリルモノマー成分、光重合開始剤及び必要に応じて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。

[0111] <光硬化性組成物の好ましい粘度>

本開示の光硬化性組成物は、E型粘度計により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度（以下、単に「粘度」ともいう）が、5mPa・s～6000mPa・sであることが好ましい。

ここで、rpmは、revolutions per minute（回転毎分）を意味する。

粘度が5mPa・s～6000mPa・sである場合には、硬化物（特に、光造形物）を製造する際の光硬化性組成物の取り扱い性に優れる。

粘度は、10mPa・s～5000mPa・sであることがより好ましく、20mPa・s～5000mPa・sであることがさらに好ましく、100mPa・s～4500mPa・sであることがさらに好ましい。

[0112] 以下、第2実施形態の光硬化性組成物について説明する。なお、前述の第1実施形態の光硬化性組成物と共通する事項については、その説明を省略する。

[0113] [第2実施形態]

[光硬化性組成物]

本開示の第2実施形態の光硬化性組成物は、（メタ）アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、前記（メタ）アクリルモノマー成分が、

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（X）と、環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ（メタ）アクリルモノマー（Y）と、シロキサン結合と、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有する多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）と、を含む。

[0114] 本開示の光硬化性組成物は、（メタ）アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含み、（メタ）アクリルモノマー成分が、モノ（メタ）アクリルモノマー（X）と、ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）と、多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）と、を含む。このような光硬化性組成物を用いることで、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型又は鋳型を用いて有

床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすい鋳型の作製が可能となる。

[0115] 本開示の光硬化性組成物に対し波長405nmの可視光を照射量11mJ/cm²にて照射して厚み50μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365nmの紫外線を照射量3J/cm²にて照射する条件の光造形により、長さ40mm、幅10mm、厚み1.0mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、

前記試験片A1の25℃における貯蔵弾性率が、鋳型の変形を抑制する観点（例えば、本開示の光硬化性組成物を用いて作製した鋳型に義歯床作製用の光硬化性組成物を注入して重合する際の鋳型の変形を抑制する観点）から、10MPa以上であってもよく、鋳型からの抜き出し性の観点（例えば、有床義歯を鋳型から抜き出す際の鋳型、有床義歯等の損傷を抑制する観点）から、100MPa以下であってもよい。

前記試験片A1の37℃における貯蔵弾性率が、鋳型からの抜き出し性の観点から、400MPa以下であってもよく、使用時の鋳型の変形を抑制する観点から、6MPa以上であってもよい。

25℃における貯蔵弾性率及び37℃における貯蔵弾性率が上記の数値範囲を満たす光硬化性組成物を用いることで、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型又は鋳型を用いて有床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすい鋳型をより好適に作製することが可能である。

[0116] 第2実施形態の光硬化性組成物では、前記試験片A1の25℃における貯蔵弾性率は、10MPa未満であってもよく、例えば、1MPa～10MPaであってもよく、2MPa～8MPaであってもよい。

[0117] 第2実施形態の光硬化性組成物では、前記試験片A1の37℃における貯蔵弾性率は、例えば、0.5MPa～20MPaであってもよく、1MPa～10MPaであってもよく、1MPa～6MPaであってもよい。

[0118] 第2実施形態の光硬化性組成物の硬化物を鋳型として用いる場合、その鋳型を用いて製造された部材（例えば、有床義歯）の鋳型に対する離型性が向上し、かつ、離型時における靱性が向上して硬化物が破断しにくくなる。

[0119] （メタ）アクリルモノマー成分は、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（X）を含む。モノ（メタ）アクリルモノマー（X）を用いることで、（メタ）アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、鋳型内から有床義歯を取り出しやすくなる（離型性が高まる）傾向にあり、鋳型内から有床義歯を取り出す際の破断を抑制できる（靱性に優れる）傾向にある。さらに、有床義歯の製造時における変形が抑制された鋳型を好適に作製でき、単官能モノマーを使用することで鋳型の柔軟性を高められるため、鋳型の形状回復性も向上させることができる。また、モノ（メタ）アクリルモノマー（X）は、光硬化性組成物の硬化物の25℃における貯蔵弾性率、37℃における貯蔵弾性率を低く調整する際に好適に用いられる。

[0120] モノ（メタ）アクリルモノマー（X）の分子量は、160～400であってもよく、180～300であってもよい。

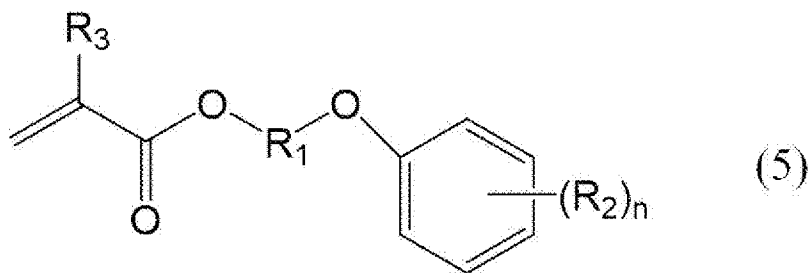
[0121] モノ（メタ）アクリルモノマー（X）の重量平均分子量は、160～400であってもよく、180～300であってもよい。

[0122] 分子量の異なる2種のモノ（メタ）アクリルモノマー（X）を併用してもよい。これにより、重合体中のモノ（メタ）アクリルモノマー（X）の分散性が増して形状回復速度が向上する傾向にある。

[0123] モノ（メタ）アクリルモノマー（X）は、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、以下の式（5）で表される化合物であってもよい。

[0124]

[化7]



[0125] 式(5)中、 R_1 は2価の連結基であり、 R_2 は置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基であり、 R_3 は水素原子又はメチル基であり、 n は0～5の整数である。

[0126] 式(5)中、 R_1 はアルキレン基、アリーレン基（フェニレン基等）、アルキレンアリーレン基（アルキレンフェニレン基等）、アリーレンアルキレン基（フェニレンアルキレン基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基又はこれらの2つ以上の組み合わせであってもよい。また、 R_1 に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アミノ基等に置換されていてもよい。

式(5)中、 R_1 の主鎖の原子数は、1～20であってもよく、2～10であってもよい。 R_1 の炭素数は、1～20であってもよく、2～10であってもよい。

[0127] 式(5)中、 n は0又は1であることが好ましい。 n が1～5の場合、 R_2 は置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましい。 R_2 の炭素数は、1～20であってもよく、1～10であってもよい。 R_2 におけるアルキル基又はアリール基が有してもよい置換基としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アミノ基等が挙げられる。

[0128] (メタ)アクリルモノマー成分は、環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ(メタ)アクリルモノマー(Y)を含む。環構造を有するジ(メタ)アクリルモノマー(Y)は、有床義歯の製造時における鋳型の変形抑制、及び鋳型の耐水性向上に好適に寄与する。また、環構造が芳香

環を含む場合、（メタ）アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、離型性が高まり、かつ靱性に優れる傾向にある。ウレタン結合を有するジ（メタ）アクリルモノマー（Y）は、鋳型内から有床義歯を取り出す際の破断を抑制でき、靱性に優れる傾向にある。また、ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）は、光硬化性組成物の硬化物の25℃における貯蔵弾性率、37℃における貯蔵弾性率を高く調整する際に好適に用いられる。

[0129] ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）は、環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さない化合物であれば特に限定されない。環構造としては、芳香環構造又は脂環式構造が挙げられる。

[0130] ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）は、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離は、10 Å以上200 Å以下であってもよい。前述の酸素原子間の距離は、10 Å以上25 Å未満であってもよく、25 Å以上80 Å以下であってもよく、80 Å超200 Å未満であってもよい。例えば、前述の酸素原子間の距離を小さくすることで、鋳型の弾性率を高めて有床義歯の製造時における鋳型の変形を好適に抑制できる傾向にあり、前述の酸素原子間の距離を長くすることで離型性を高めることができる傾向にある。

[0131] ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の分子量は、400～5000であってもよい。

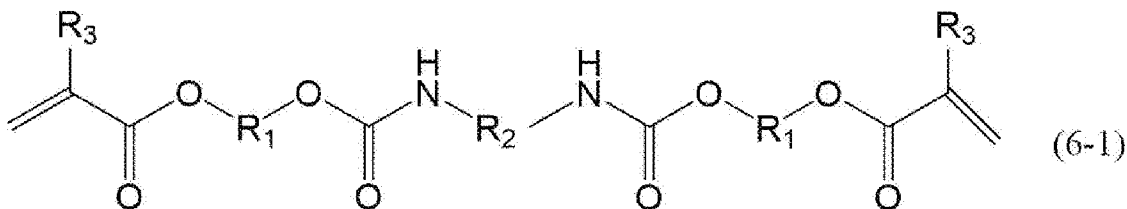
ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の重量平均分子量は、400～4000であってもよい。

[0132] 分子量の異なる2種のジ（メタ）アクリルモノマー（Y）を併用してもよい。これにより、重合体中のジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の分散性が増して形状回復速度が向上する傾向にある。

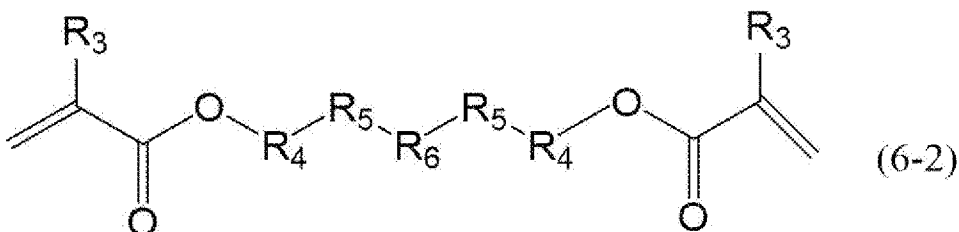
[0133] ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）は、ウレタン結合を含む場合に、以下の式（6-1）で表される化合物であってもよく、環構造を含む場合に、以

下の式（６－２）で表される化合物であってもよい。ジ（メタ）アクリルモノマー（Ｙ）は、ウレタン結合及び環構造の両方を含む場合、以下の式（６－１）で表される化合物であってもよい。

[0134] [化8]



[0135] [化9]



[0136] 式（６－１）中、 R_1 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基、エステル結合、アルキレンオキシ基又はこれらのうち少なくとも２つ以上の組み合わせであり、 R_2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、２価の環構造、エステル結合、ウレタン結合、アルキレンオキシ基又はこれらのうち少なくとも２つ以上の組み合わせであり、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

式（６－２）中、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R_4 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレンオキシ基又はこれらの組み合わせであり、 R_5 は、それぞれ独立に酸素原子又はエステル結合（＊１－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－＊２、＊１は R_4 との結合位置であり、＊２は R_6 との結合位置である）であり、 R_6 は、環構造を含む２価の連結基である。

[0137] 式（６－１）中、 R_1 が置換基を有していてもよいアルキレン基であるか、あるいは当該アルキレン基を含む場合、置換基としては、フェニルオキシ基等が挙げられる。

R_1 がアルキレンオキシ基であるか、あるいはアルキレンオキシ基を含む場合、当該アルキレンオキシ基は、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等であってもよい。また、アルキレンオキシ基を複数含む場合は、複数含まれるアルキレンオキシ基は、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基等であってもよい。

R_1 がエステル結合を有する場合、 R_1 は ε -カプロラクトンに由来する構成単位を含んでもよく、 ε -カプロラクトンに由来する構成単位を複数含んでもよい。また、 R_1 がエステル結合を有する場合、アルキレン基- $O-CO$ -アルキレン基であってもよく、このうち $O-CO$ -アルキレン基が繰り返し構造（例えば、 $2 \sim 10$ ）であってもよい。

R_1 の炭素数は、 $1 \sim 50$ であってもよく、 $2 \sim 25$ であってもよい。

式(6-1)中、 R_2 が置換基を有していてもよいアルキレン基（直鎖であっても分岐鎖であってもよい）である場合、置換基としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アミノ基等が挙げられる。

式(6-1)中、 R_2 が2価の環構造であるか、2価の環構造を含む場合、環構造としては、芳香環又は脂環が挙げられ、具体的には、フェニレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。また、 R_2 は、2価の環構造と2価のアルキレン基とにより形成される基（例えば、イソホロン基、メチレンビス（シクロヘキシレン）基）を含んでもよい。

また、 R_2 は、2つの環構造を含む2価の炭化水素基、2つのウレタン結合及びアルキレンオキシ基を含む2価の連結基（例えば、環構造を含む2価の炭化水素基-ウレタン結合-（ポリ）アルキレンオキシ基-ウレタン結合-環構造を含む2価の炭化水素基）であってもよい。

R_2 の炭素数は、 $1 \sim 200$ であってもよく、 $2 \sim 100$ であってもよい。

[0138] 式(6-2)中、 R_4 はアルキレンオキシ基であり、かつ R_5 は酸素原子であってもよく、あるいは、 R_4 はアルキレン基であり、かつ R_5 はエステル結合（ $*1-O-C(=O)-*2$ 、 $*1$ は R_4 との結合位置であり、 $*2$ は R_6 との結合位置である）であってもよい。 R_6 は、フェニレン基又はビスフェ

ノール骨格（例えば、ビスフェノールA骨格又はビスフェノールF骨格）であってもよい。

R_4 の炭素数は、1～50であってもよく、2～30であってもよい。 R_6 の炭素数は、1～50であってもよく、2～20であってもよい。

[0139] (メタ)アクリルモノマー成分は、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)と、2つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有する多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)を含む。多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)を含むことで、(メタ)アクリルモノマー成分中の芳香環濃度が高まり、鋳型内から有床義歯を取り出しやすくなる(離型性が高まる)傾向にあり、有床義歯製作時の変形性に優れ、寸法精度に優れる傾向にある。また、多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)は、光硬化性組成物の硬化物の25℃における貯蔵弾性率、37℃における貯蔵弾性率を低く調整する際に好適に用いられる。

[0140] 多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)は、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)と、2つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基と、を有する。多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)はシロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を複数含んでいてもよく、より詳細には、直鎖状のシロキサン結合、直鎖及び分岐を含む梯子状のシロキサン結合、カゴ型のシロキサン結合等を含んでいてもよい。多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)は、2つ又は3つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を含んでいてもよい。

[0141] シロキサン結合としては、ジメチルシロキサン結合、メチルフェニルシロキサン結合、ジフェニルシロキサン結合等が挙げられ、ジメチルシロキサン結合が好ましい。

[0142] 多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)は、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)と、3つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基とを含む化合物であってもよく、3つ以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を含むシルセスキオキサンであってもよい。

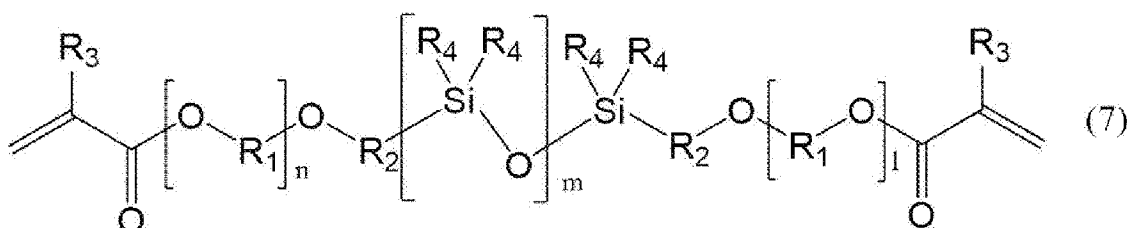
[0143] 多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)の分子量は、400～5000で

あってもよい。

多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）の重量平均分子量は、400～4000であってもよい。

[0144] 多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）は、以下の式（7）で表される化合物であってもよい。

[0145] [化10]



[0146] 式（7）中、 R_1 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R_2 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基であり、 R_3 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R_4 は、それぞれ独立にアルキル基、水素原子又はアリール基であり、 m は0以上の整数であり、 n は0以上の整数であり、 l は0以上の整数である。

[0147] R_1 は、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、 R_2 は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であることがより好ましい。

R_4 は、メチル基又はフェニル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

m は、1～30であってもよく、2～20であってもよい。他の（メタ）アクリルモノマー成分との相溶性の観点から、 m は30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

n は、0又は1以上であってもよい。 n が1以上である場合、 n は1～30であってもよく、1～20であってもよい。

l は、0又は1以上であってもよい。 l が1以上である場合、 l は1～30であってもよく、1～20であってもよい。

[0148] （メタ）アクリルモノマー成分において、モノ（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全量に対し、30質量%～90質量%であることが好ましく、40質量%～80質量%であることがより好ましい。

[0149] (メタ) アクリルモノマー成分において、ジ(メタ) アクリルモノマー(Y) の含有量は、(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量%～55質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましい。

[0150] (メタ) アクリルモノマー成分において、多官能(メタ) アクリルモノマー(Z) の含有量は、前記(メタ) アクリルモノマー成分の全量に対し、1質量%～60質量%であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましい。

[0151] (メタ) アクリルモノマー成分において、モノ(メタ) アクリルモノマー(X)、ジ(メタ) アクリルモノマー(Y) 及び多官能(メタ) アクリルモノマー(Z) の合計含有率は、50質量%～100質量%であることが好ましく、70質量%～100質量%であることがより好ましく、90質量%～100質量%であることがさらに好ましい。

[0152] 組成物におけるシロキサン結合濃度が、 $0.100\text{ mmol/g} \sim 3.000\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.300\text{ mmol/g} \sim 2.500\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

シロキサン結合濃度が 0.100 mmol/g 以上であることで離型性が向上する傾向にあり、 3.000 mmol/g 以下であることで鑄型内から有床義歯を取り出す際の破断を抑制でき、靱性に優れる傾向にある。

[0153] (メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度が、 $0.0015\text{ mol/g} \sim 0.0070\text{ mol/g}$ であることが好ましく、 $0.0020\text{ mol/g} \sim 0.0065\text{ mol/g}$ であることがより好ましい。

[0154] 離型性及び靱性の観点から、組成物におけるシロキサン結合濃度及び(メタ) アクリルモノマー成分における芳香環濃度がそれぞれ前述の数値範囲を満たすことが好ましい。

[0155] モノ（メタ）アクリルモノマー（X）、ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）、多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）及び光重合開始剤の合計含有量は、本開示の光硬化性組成物の全量に対し、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

モノ（メタ）アクリルモノマー（X）、ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）、多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）及び光重合開始剤の合計含有量の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

[0156] 〔立体造形物〕

本開示の立体造形物は、本開示の光硬化性組成物の硬化物を含む。

このため、本開示の立体造形物が鋳型である場合、有床義歯の製造時ににおける変形が抑制可能であり、鋳型を用いて有床義歯を製造する際に、鋳型内から有床義歯を取り出しやすくなる。

本開示の立体造形物は、光造形による硬化物（即ち、光造形物）を含むことが好ましい。

硬化物（例えば光造形物）を製造する方法については、前述したとおりである。

立体造形物の好ましい態様としては、鋳型が挙げられ、より具体的には、有床義歯の製造に用いられる鋳型が挙げられる。

[0157] 〔硬化物の製造方法〕

本開示の硬化物の製造方法は、前述の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む。例えば、前述の本開示の光硬化性組成物を用いて鋳型を作製し、作製された鋳型内に硬化性組成物を注入し、注入された硬化性組成物を重合させることで硬化物を作製すればよい。鋳型内に注入される硬化性組成物としては、熱、光等によって重合する重合性成分を含んでいれば特に限定されない。例えば、鋳型内に人工歯を配列して有床義歯を作製する場合、従来公知の義歯床作製の硬化性組成物を鋳型内に注入し、注入後の義歯床作製の硬化性組成物を硬化させてもよい。

[0158] 〔有床義歯の製造方法〕

本開示の有床義歯の製造方法は、光硬化性組成物を光造形により硬化させ、有床義歯の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、有床義歯を製造する工程と、を含む。

本開示の有床義歯の製造方法では、鋳型を作製する工程及び有床義歯を製造する工程の2つの工程を経ることで有床義歯を製造する方法であり、従来の鋳型を用いた有床義歯の作製方法よりも簡便な方法で有床義歯を製造することができる。

[0159] 鋳型を作製する工程は、例えば、有床義歯の使用者の口腔内における3次元印象データを取得する工程と、取得された3次元印象データから鋳型データを取得する工程と、取得された鋳型データに基づいて、光硬化性組成物を光造形により硬化させる工程と、を含むことが好ましい。

[0160] 有床義歯を製造する工程は、鋳型に人工歯を配列する工程と、人工歯が鋳型内に配列された状態で義歯床作製の硬化性組成物を鋳型に注入する工程と、注入後の硬化性組成物を硬化させる工程と、鋳型から製造された有床義歯を取り出す工程と、を含むことが好ましい。

[0161] 本開示の有床義歯の製造方法では、鋳型の作製に用いられる光硬化性組成物は特に限定されない。例えば、注入後の硬化性組成物を硬化させる工程における鋳型の変形を抑制する観点及び鋳型から製造された有床義歯を取り出す工程における有床義歯、鋳型等の損傷を抑制する観点から、前述の本開示の光硬化性組成物を、鋳型の作製に用いられる光硬化性組成物として用いることが好ましい。

実施例

[0162] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

[0163] 〔実施例1～19、比較例1～3〕

＜光硬化性組成物の調製＞

表1～表3に示す各成分を混合し、光硬化性組成物を得た。表1では、各

成分の詳細を示し、表 2、及び表 3 では、各成分の混合比を示す。

[0164] <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 2 及び表 3 に示す。

[0165] (貯蔵弾性率)

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 $11 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚み $50 \mu\text{m}$ の硬化層 A1 を形成し、前記硬化層 A1 を厚み方向に積層させることにより、長さ 40 mm、幅 10 mm、厚み 1.0 mm の矩形板形状の造形物 A1 を形成し、前記造形物 A1 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、長さ 40 mm、幅 10 mm、厚み 1.0 mm の矩形板形状の試験片 A1 を作製した。

作製された試験片 A1 について、動的粘弾性測定により、昇温範囲 $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 及び昇温速度 $3^\circ\text{C} / \text{分}$ にて昇温しながら測定周波数 1 Hz の条件にて測定し、 25°C における貯蔵弾性率及び 37°C における貯蔵弾性率を求めた。

試験片 A1 の作製は、DLP 方式の 3D プリンタ (Kulzer 社、Cara Print 4.0) を用いて行い、貯蔵弾性率の測定は、動的粘弾性測定装置 (株式会社日立ハイテクサイエンス社製、DMA 7100) を用いて行った。

[0166] (粘度)

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

その結果、実施例 1 ~ 19 の光硬化性組成物の粘度は、いずれも $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であった。

[0167] (変形性)

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 $11 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚み $50 \mu\text{m}$ の硬化層 A1 を形成し、前記硬化層 A1 を

厚み方向に積層させることにより、図1に示す立体造形物A2を形成し、前記造形物A2に対し、波長365nmの紫外線を照射量 $3\text{ J}/\text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図1に示す試験片A2を作製した。

図1に示すように、試験片A2は、Lが28mmであり、L'が20mmであり、Wが2mmであり、Hが24mmであり、H'が22mmであり、幅(D)が2mmの隙間を有する形状である。有床義歯製作用(メタ)アクリレートポリマー粉及び(メタ)アクリレートモノマー液であるPalapress(登録商標)Vario(Kulzer社製)を、粉体10g:液体7mLの比で混合し、膨張段階(23℃で約2分)後に、製造された試験片A2の幅2mmの隙間部に充填し、55℃及び圧力2barで30分間重合させる。その後、試験片A2の長さLを、マイクロメーター(ミットヨ社製、MDC-25PX)で測定し、設計値(28mm)からのズレ(mm)を算出した。設計値からのズレが小さい程、有床義歯製作時の変形性に優れ、寸法精度に優れる。設計値からのズレが0.05mm未満を「A」、0.05mm以上0.10mm以下を「B」、0.10mmより大きい場合を「C」として評価した。

[0168] (37℃の脱着試験における形状回復性)

得られた光硬化性組成物に対し波長405nmの可視光を照射量 $11\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて照射して厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、図2に示す立体造形物A3を形成し、前記造形物A3に対し、波長365nmの紫外線を照射量 $3\text{ J}/\text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図2に示す試験片A3を作製した。

図2に示すように、試験片A3は、Lが15mmであり、L'が2mmであり、Hが12mmであり、H'が2mmであり、Rが4mmであり、厚み(D)が10mmの形状である。

得られた試験片A3の2つの半円柱の間に、鉄球(直径10mm)を移動速度 $120.0 \pm 2.0\text{ mm}/\text{分}$ の条件で出し入れし、着脱試験を行った。

10回の出し入れ移動後に、試験片を観察し、試験後に形状変化無し、及び

割れ無しを「A」、試験後に形状変化有り、割れ無しを「B」、試験後に割れ発生を「C」として評価した。

[0169] [表1]

	成分		名称	Mw	O-O原子間距離 d 1 (Å)	モノマー内の 芳香環数	モノマー内の ウレタン結合 数	モノマー内の 水酸基数
組成	ジ(メタ)アクリルモノマー (A)		A-BPE-10	776.92	33.7	2	0	0
			BPE-500	804.97	33.7	2	0	0
	{メタ}アクリル モノマー (B)	モノマー (B-1)	BP-4EAL	512.6	19.1	2	0	0
			SR540	540.65	19.1	2	0	0
			M-208	512.6	20.6	2	0	0
			SR348	452.55	13.5	2	0	0
			UDA	442.51	14.8	0	2	0
			UDMA	470.56	14.8	0	2	0
			AH-600	612.68	14.4	2	2	0
		モノマー (B-3)	UA1	1632.21	96.3	0	4	0
			PO-A	192.21	—	1	0	0
			PO	206.24	—	1	0	0
			POB-A	254.29	—	2	0	0
			A-LEN-10	268.31	—	2	0	0
			4-HBA	144.17	—	0	0	1
			HOP-A	130.14	—	0	0	1
			M-600A	222.24	—	1	0	1
	その他モノマー		HBPEM-10	817.07	43.8	0	0	0
			HBPE-4	552.75	23.4	0	0	0
光重合開始剤		Omnirad819	348.38	—	-	-	-	
		OmniradTPO	418.47	—	-	-	-	

[0170] [表2]

	成分		名称	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
組成	ジ(メタ)アクリルモノマー(A)		A-BPE-10				70	50	60	60	60	80	80	70	
			BPE-500				30	50							
	(メタ)アクリルモノマー(B)	モノマー(B-1)	BP-4EAL						40						
			SR540		50					40					
			M-208								40				
			SR348		50										
			UDA									20			
			UDMA										20		
			AH-600											30	
		モノマー(B-2)	UA1			40									
			モノマー(B-3)	PO-A											
				PO											
		POB-A				60									
		A-LEN-10													
		4-HBA													
		HCP-A													
		M-600A													
	その他モノマー	HBPEM-10	70												
		HBPE-4	30												
	光重合開始剤	Omnirad819	1	2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		OmniradTPO			2										
合計				101	102	102	101	101	101	101	101	101	101	101	
25℃における貯蔵弾性率[MPa]				725	2572	6	84	102	550	720	451	106	142	468	
37℃における貯蔵弾性率[MPa]				415	2322	4	59	85	180	216	145	57	59	150	
全モノマー内の芳香環濃度[mol/g]				0.0000	0.0040	0.0046	0.0025	0.0025	0.0031	0.0030	0.0031	0.0020	0.0020	0.0028	
全モノマー内のウレタン結合濃度[mol/g]				0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0008	0.0010	
全モノマー内の水酸基濃度[mol/g]				0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
変形性 A : <0.05mm, B : 0.05mm~0.10mm, C : >0.10mm				B	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	
37℃の脱着試験における形状回復性 A : 形状変化及び割れ無し, B : 形状変化有り, C : 割れ有り				C	C	B	A	A	A	B	A	A	A	A	

[0171]

[表3]

成分		名称	実施例9	実施例10	実施例11	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		
組成	ジ(メタ)アクリルモノマー(A)		A-BPE-10	80		80	60	70	80	80	50		70		
			BPE-500		60							60		70	
	(メタ)アクリル モノマー(B)	モノマー(B-1)	BP-4EAL												
			SR540								20				
			M-208												
			SR348												
			UDA												
		モノマー(B-2)	UDMA				20							10	30
			AH-600												
			UA1	20											
			PO-A		40										
			PO				20					30	20	20	
		モノマー(B-3)	POB-A												
			A-LEN-10				20						20		
			4-HBA					30							
			HOP-A						20						
	M-600A									20					
	その他モノマー		HBPEM-10												
			HBPE-4												
	光重合開始剤		OmniradB19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
			OmniradTPO												
合計			101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101		
25℃における貯蔵弾性率[MPa]			19	349	301	88	39	87	128	548	213	146	852		
37℃における貯蔵弾性率[MPa]			15	116	167	58	34	59	97	166	106	81	362		
全モノマー内の芳香族濃度(mol/g)			0.0020	0.0035	0.0030	0.0030	0.0018	0.0020	0.0029	0.0034	0.0039	0.0027	0.0017		
全モノマー内のウレタン結合濃度(mol/g)			0.0005	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0013		
全モノマー内の水酸基濃度(mol/g)			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0021	0.0015	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
変形性 A : <0.05mm, B : 0.05mm~0.10mm, C : >0.10mm			B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A		
37℃の脱着試験における形状回復性 A : 形状変化及び割れ無し, B : 形状変化有り, C : 割れ有り			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B		

[0172] 表2及び表3中、各実施例及び各比較例における「組成」欄の数字は、質量部を意味し、空欄は、該当する成分を含有しないことを意味する。

[0173] <ジ(メタ)アクリルモノマー(A)>

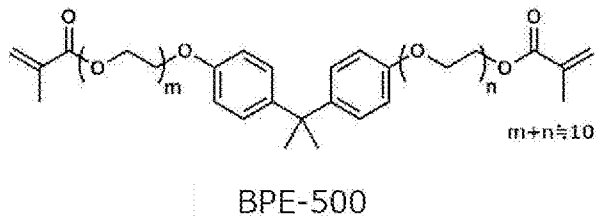
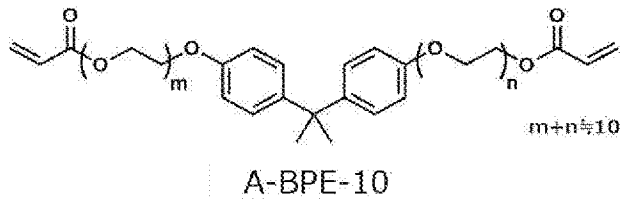
表1～表3中、ジ(メタ)アクリルモノマー(A)に分類される化合物は、具体的には下記光重合性成分1及び2である。

[0174] 光重合性成分1：エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（A-BPE-10、新中村化学工業株式会社）

光重合性成分2：エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（BPE-500、新中村化学工業株式会社製）

[0175]

[化11]



[0176] < (メタ) アクリルモノマー (B) >

表1～表3中、(メタ) アクリルモノマー (B) に分類される化合物は、具体的には下記光重合性成分3～17である。

光重合性成分3～9は、2つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離d1が、10 Å以上25 Å未満であるジ(メタ) アクリルモノマー (B-1) に分類される。

光重合性成分10は、2つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、距離d1が、80 Å超200 Å未満であるジ(メタ) アクリルモノマー (B-2) に分類される。

光重合性成分11～17は、1つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環及びヒドロキシ基の少なくとも一方と、を有するモノ(メタ) アクリルモノマー (B-3) に分類される。

[0177] 光重合性成分3：エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (BP-4 EAL、共栄社化学株式会社)

光重合性成分4：エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (SR540、サートマー株式会社)

光重合性成分5：エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート (M-208、東亜合成株式会社)

光重合性成分 6 : エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート (SR 348、サートマー株式会社)

光重合性成分 7 : ウレタンジアクリレート (SUA-1 (表中のUDA)、下記製造例 1A に従って製造した化合物)

光重合性成分 8 : ウレタンジメタクリレート (SUA-2 (表中のUDMA)、下記製造例 1B に従って製造した化合物)

光重合性成分 9 : 2 官能ウレタンアクリレート (AH-600、共栄社化学株式会社)

光重合性成分 10 : 多官能ウレタンアクリレート (SUA-3 (表中のUA1)、下記製造例 1C に記載の方法により製造した化合物)

光重合性成分 11 : フェノキシエチルアクリレート (PO-A、共栄社化学株式会社)

光重合性成分 12 : フェノキシエチルメタクリレート (PO、共栄社化学株式会社)

光重合性成分 13 : m-フェノキシベンジルアクリレート (POB-A、共栄社化学株式会社)

光重合性成分 14 : エトキシ化-ο-フェニルフェノールアクリレート (A-L EN-10、新中村化学工業株式会社)

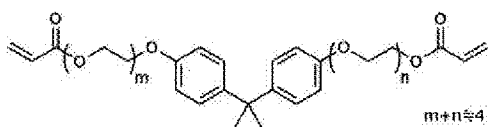
光重合性成分 15 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート (4-HBA)

光重合性成分 16 : 2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HOP-A、共栄社化学株式会社)

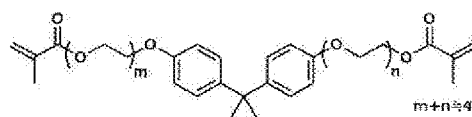
光重合性成分 17 : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (M600-A、共栄社化学株式会社)

[0178]

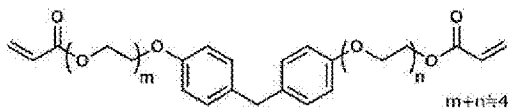
[化12]



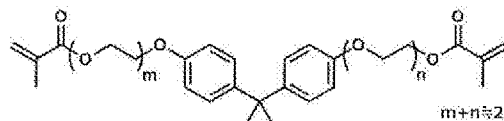
BP-4EAL



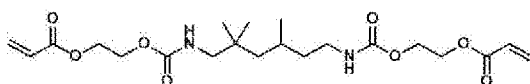
SR540



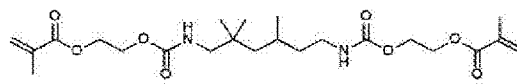
M-208



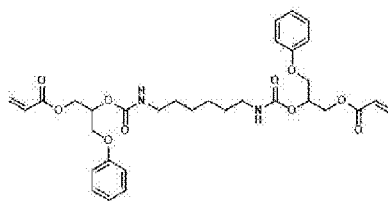
SR348



SUA-1

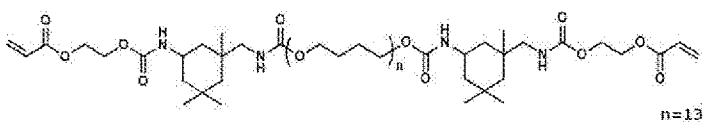


SUA-2



AH-600

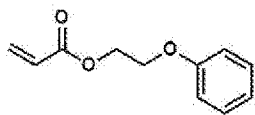
[0179] [化13]



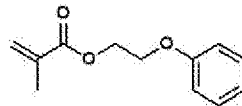
SUA-3

[0180]

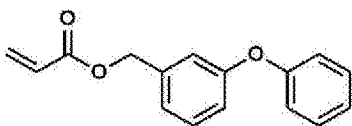
[化14]



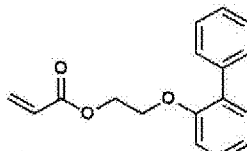
PO-A



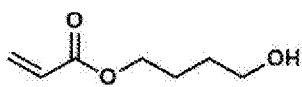
PO



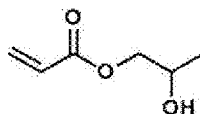
POB-A



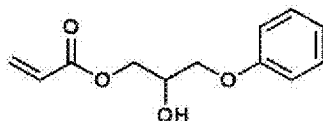
A-LEN-10



4-HBA



HOP-A



M-600A

[0181] <その他モノマー>

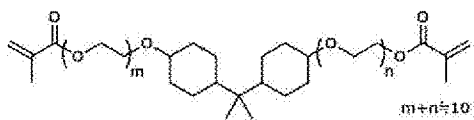
表1～表3中、その他モノマーに分類される化合物は、具体的には下記光重合性成分18及び19である。

光重合性成分18：エトキシ化水添ビスフェノールAジメタクリレート（HBPEM-10、第一工業製薬株式会社）

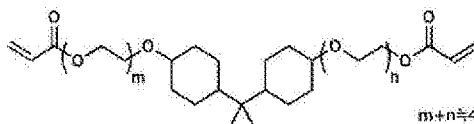
光重合性成分19：エトキシ化水添ビスフェノールAジアクリレート（HBPE-4、第一工業製薬株式会社）

[0182]

[化15]



HBPEM-10



HBPE-4

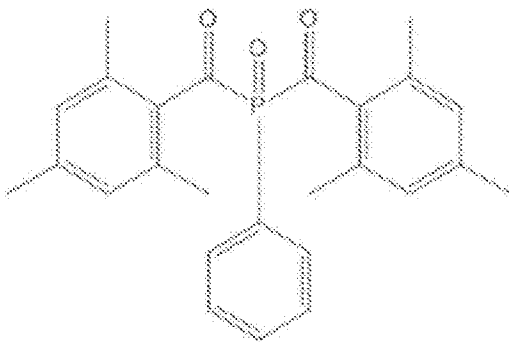
[0183] <光重合開始剤>

表1～表3中、光重合開始剤に分類される化合物は、具体的には下記光重合開始剤1及び2である。

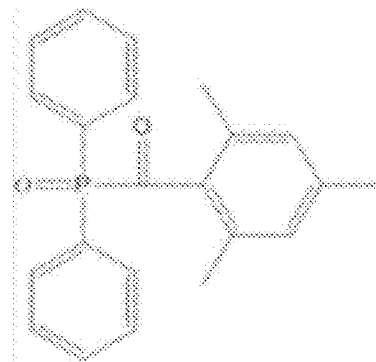
[0184] 光重合開始剤1：アシルフォスフィンオキサイド系化合物（Omni rad 819：IGM Resins B. V. 社製「Omni rad 819」）

光重合開始剤2：アシルフォスフィンオキサイド系化合物（Omni rad TPO：IGM Resins B. V. 社製「Omni rad TPO」）

[0185] [化16]



819



TPO

[0186] [製造例1A：SUA-1の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ

内に、HEA（2-ヒドロキシエチルアクリレート）372 g（3.20モル）、DBTDL（ジラウリン酸ジブチル錫）0.71 g（HEAとTMHDIの合計質量に対して0.1質量%）、及びMEHQ（4-メトキシフェノール）0.35 g（HEAとTMHDIの合計質量に対して0.05質量%）を添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、TMHDI（トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート）337 g（1.60モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、10時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、2官能ウレタンアクリレート（SUA-1）680 gを得た。25℃における粘度は7100 mPa・sであった。

[0187] [製造例1B：SUA-2の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、HEMA（ヒドロキシエチルメタクリレート）416 g（3.20モル）、DBTDL 0.75 g（HEAとTMHDIの合計質量に対して0.1質量%）、及びMEHQ 0.38 g（HEAとTMHDIの合計質量に対して0.05質量%）を添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、TMHDI 337 g（1.60モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、10時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、2官能ウレタンアクリレート（SUA-2）720 gを得た。25℃における粘度は8200 mPa・sであった。

[0188] [製造例1C：SUA-3の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、IPDI（イソホロンジイソシアネート）222 g（1.00モル）

）、DBTDL 0.84 g（IPDI、PEG-1000及びHEAの合計質量に対して0.1質量%）、及びMEHQ 0.42 g（IPDI、PEG-1000及びHEAの合計質量に対して0.05質量%）を添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、PTMG1000（分子量1000、三菱ケミカル株式会社製）500 g（0.50モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。

続いて、フラスコの内温を60℃に保持し、別の滴下漏斗に添加したHEA 116 g（1.00モル）を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、80℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を80℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、ウレタンアクリレート（SUA-3）840 gを得た。40℃における粘度は41000 mPa・sであった。

[0189] 表2及び表3に示すように、実施例において、変形性に優れ、かつ、形状回復性に優れた硬化物を得ることができた。

一方、比較例1及び2において得られた硬化物は変形しやすく、比較例3において得られた硬化物は形状が回復しなかった。

[0190] [実施例20]

<有床義歯の製造>

上顎もしくは下顎の石膏模型をラボ用デンタルスキャナー（Kulzer社、Cara Scan 4.0）を用いてそれぞれ3次元印象データとした。市販のCADソフト（3DSystems社製、Geomagic Design X）にそれぞれの3次元印象データをアップロードした。CADソフトウェア上で有床義歯製造用の鋳型のデザインを行い、鋳型の厚みを2.0 mmに設定し、3次元造形データを得た。

実施例1の光硬化性組成物に対し、波長405 nmの可視光を照射量11

mJ / cm^2 にて照射して厚み $50 \mu\text{m}$ の硬化層を形成し、前記硬化層を厚み方向に積層し、上記で得られた鋳型の3次元造形データを用いて造形することで有床義歯製造用鋳型造形物を得た。得られた鋳型造形物に対し、 $3 \text{J} / \text{cm}^2$ の条件で波長 365nm の紫外線を照射して造形物を本硬化させることにより、有床義歯製造用の鋳型を得た。

[0191] 上記で得られた有床義歯製造用の鋳型に人工歯を配列し、有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉および（メタ）アクリレートモノマー液（Kulzer社製、Palapress（登録商標）Vario）を所定の割合で混合し、人工歯が配列した鋳型に注入した。その後、石膏模型で蓋をして、 55°C 及び圧力 2bar で30分間重合させた。重合後、鋳型及び石膏模型を取り除き、有床義歯を得た。このとき、鋳型及び有床義歯がともに損傷していないことが確認できた。

なお、本手法は従来のもろ義歯、シリコン等を用いた手作業による方法より簡便に有床義歯を得ることができ、光造形には不適切な義歯用レジンをも有床義歯の作製に用いることができるため、所望の物性を得ることに適している。

[0192] [実施例20～43、比較例4～8]

<光硬化性組成物の調製>

表4～表7に示す各成分を混合し、光硬化性組成物を得た。表4では、各成分の詳細を示し、表5～表7では、各成分の混合比を示す。

[0193] <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。既に説明した物性等の測定方法及び評価方法については省略する。

結果を表5～表7に示す。

[0194] （デンチャーに対する離型性）

得られた光硬化性組成物に対し波長 405nm の可視光を照射量 $11 \text{mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚み $50 \mu\text{m}$ の硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、図3に示す立体造形物A4を形成し、前

記造形物 A 4 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図 3 に示す試験片 A 4 を作製した。

図 3 に示すように、試験片 A 4 は、L が 24 mm であり、L' が 20 mm であり、W が 2 mm であり、H が 5 mm であり、H' が 3 mm であり、D が 14 mm であり、D' が 10 mm の形状である。有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉及び（メタ）アクリレートモノマー液である Palapress（登録商標）Vario（Kulzer 社製）を、粉体 10 g：液体 7 mL の比で混合し、混合後 15 秒後に、製造された試験片 A 4 の L'（20 mm）× D'（10 mm）× H'（3 mm）からなる空間に混合物を充填し、55℃及び圧力 2 bar で 30 分間重合させる。その後、試験片 A 4 を有床義歯製作用重合体から剥がすように取り外す。その後、有床義歯製作用重合体の試験片 A 4 と接していた面を 3D 形状計測機（キーエンス社製、VR-3200）により観察し、取り外した後の有床義歯製作用重合体に付着している試験片 A 4 の面積値を算出し、L' と D' からなる面（200 mm²）に対する付着率を算出した。付着率が小さい程、離型性に優れる。表面付着が無い場合を「A」、表面付着が 5%未満の場合を「B」、表面付着が 5%以上の場合を「C」として評価した。

[0195]（離型時の靱性（取り外しやすさ））

得られた光硬化性組成物に対し波長 405 nm の可視光を照射量 $11 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射して厚み 50 μm の硬化層 A 1 を形成し、前記硬化層 A 1 を厚み方向に積層させることにより、図 3 に示す立体造形物 A 4 を形成し、前記造形物 A 4 に対し、波長 365 nm の紫外線を照射量 $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ にて照射する条件の光造形により、図 3 に示す試験片 A 4 を作製した。

図 3 に示すように、試験片 A 4 は、L が 24 mm であり、L' が 20 mm であり、W が 2 mm であり、H が 5 mm であり、H' が 3 mm であり、D が 14 mm であり、D' が 10 mm の形状である。有床義歯製作用（メタ）アクリレートポリマー粉及び（メタ）アクリレートモノマー液である Palapress（登録商標）Vario（Kulzer 社製）を、粉体 10 g

：液体 7 mL の比で混合し、混合後 15 秒後に、製造された試験片 A 4 の L' (20 mm) × D' (10 mm) × H' (3 mm) からなる空間に混合物を充填し、55℃及び圧力 2 bar で 30 分間重合させる。その後、試験片 A 4 を有床義歯製作用重合体から剥がすように取り外す。取り外した後の試験片 A 4 の外観を観察し、破断が無い場合を「A」、破断が有る場合を「B」として評価した。

[0196] (形状回復速度)

得られた光硬化性組成物を、3Dプリンタ (Kulzer社、Cara Print 4.0) を用い、可視光の波長 405 nm 及び可視光の照度 8.0 mJ/cm² の条件で、縦 8 mm × 横 39 mm × 厚さ 4 mm に造形して造形物 (積層幅 50 μm) を得た。

得られた造形物に対し、10 J/cm² の条件で波長 365 nm の紫外線を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) について、試験片の長軸方向 (横軸方向) における両端同士が接触するように応力を加えて試験片を湾曲させ、10 秒間保持した。その後応力を開放して試験片の形状変化を観察し、以下の基準で評価を行った。

A : 応力開放後、1 秒以内に元の形状に戻った

B : 応力開放後、元の形状に戻るまでに 1 秒以上有した

[0197] [表4]

	成分	名称	Mw	O-O原子間距離 d 1 (Å)	官能基数	モノマー内の 芳香環数	モノマー内の ウレタン結合数	モノマー内の シロキサン結合数
組成	モノ (メタ) アクリルモノマー (X)	PO-A	192.21	-	1	1	0	0
		PO	206.24	-	1	1	0	0
		P2H-A	236.27	-	1	1	0	0
		M-G00A	222.24	-	1	1	0	0
		POB-A	254.29	-	1	2	0	0
		A-LEN-10	268.31	-	1	2	0	0
	ジ (メタ) アクリルモノマー (Y)	UDA	442.51	14.8	2	0	2	0
		ABE-300	468.55	16.5	2	1	0	0
		A-BPE-10	776.92	33.7	2	2	0	0
		SA-001	446.5	15.3	2	1	0	0
		AH-600	612.68	14.4	2	2	2	0
		SA-002	951.16	46.3	2	0	2	0
		UA1	1632.21	96.3	2	0	4	0
		SIA-001	432.74	13.3	2	0	0	3
	多官能 (メタ) アクリルモノマー (Z)	SIA-002	1656.66	41.4	2	0	0	8.4
		SIA-003	1693.35	35.6	2	0	0	20
		LA	240.39	-	1	0	0	0
	その他モノマー	9EG-A	522.59	31.6	2	0	0	0
		光重合開始剤	Omnirad819	348.38	-	-	-	-

[0198] [表5]

	成分	名称	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
組成	モノ（メタ）アクリルモノマー(X)	PO-A		90				70	70	70	
		PO									70
		P2H-A									
		M-600A									
		POB-A									
		A-LEN-10				90					
	ジ（メタ）アクリルモノマー(Y)	UDA						20	20	20	20
		ABE-300			70		60				
		A-BPE-10									
		SA-001									
		AH-600									
		SA-002					40				
	多官能（メタ）アクリルモノマー(Z)	UA1									
		SiA-001			30			10			
		SiA-002				10			10		
		SiA-003								10	10
	その他モノマー	LA	60								
		9EG-A	40	10							
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	合計			101	101	101	101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			0.000	0.000	2.059	0.502	0.000	0.686	0.502	1.169	1.169
全モノマー内の芳香環濃度(mol/g)			0.0000	0.0046	0.0000	0.0066	0.0000	0.0036	0.0036	0.0036	0.0034
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≧5%			C	C	C	A	C	A	A	A	B
離型時の靱性(取り外しやすさ)@23℃ A:破断無し, B:破断有			B	B	B	A	C	A	A	A	A
25℃における貯蔵弾性率(MPa)			6	7	1733	6	2169	43	32	33	48
37℃における貯蔵弾性率(MPa)			4	6	763	5	1253	35	29	31	44
全モノマー内のウレタン結合濃度(mol/g)			0	0	0	0	0.00083	0.00089	0.00089	0.00089	0.00089
変形性 A : <0.05mm, B : 0.05mm~0.10mm, C : >0.10mm			C	C	B	C	B	A	A	A	A
37℃の脱着試験における形状回復性 A : 形状変化及び割れ無し, B : 形状変化有り, C : 割れ有り			C	B	C	B	C	A	A	A	A
形状回復速度 A : 1秒以内に元の形状に戻る, B : 元の形状に戻るまでに1秒以上有する			-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0199] [表6]

	成分	名称	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
組成	モノ（メタ）アクリルモノマー(X)	PO-A										
		PO										
		P2H-A	70									
		M-600A		70								
		POB-A			70		70	70	70	70	70	70
	ジ（メタ）アクリルモノマー(Y)	A-LEN-10				70						
		UDA	20	20	20	20						
		ABE-300										
		A-BPE-10					20					
		SA-001						20				10
		AH-600							20			
		SA-002								20		10
		UA1									20	
	多官能（メタ）アクリルモノマー(Z)	SiA-001										
		SiA-002	10	10				10	10	10	10	10
		SiA-003			10	10	10					
	その他モノマー	LA										
		9EG-A										
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
合計			101	101	101	101	101	101	101	101	101	101
組成中のシロキサン結合濃度(mmol/g)			0.502	0.502	1.169	1.169	1.169	0.502	0.502	0.502	0.502	0.502
全モノマー内の芳香環濃度(mol/g)			0.0029	0.0031	0.0055	0.0052	0.0060	0.0059	0.0061	0.0055	0.0055	0.0057
デンチャーに対する離型性 A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≥5%			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
離型時の靱性(取り外しやすさ)@23℃ A:破断無し, B:破断有			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
25℃における貯蔵弾性率(MPa)			33	93	27	65	18	25	29	18	11	21
37℃における貯蔵弾性率(MPa)			21	78	18	48	11	21	23	16	8	17
全モノマー内のウレタン結合濃度(mol/g)			0.00089	0.00089	0.00089	0.00089	0.00000	0.00000	0.00065	0.00042	0.00049	0.00021
変形性 A: <0.05mm, B: 0.05mm~0.10mm, C: >0.10mm			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
37℃の脱着試験における形状回復性 A: 形状変化及び割れ無し, B: 形状変化有り, C: 割れ有り			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
形状回復速度 A: 1秒以内に元の形状に戻る, B: 元の形状に戻るまでに1秒以上有する			-	-	-	-	B	B	B	B	B	A

[0200] [表7]

	成分	名称	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
組成	モノ（メタ）アクリルモノマー(X)	PO-A		60					20		30	
		PO										
		P2H-A						30		20		
		M-600A							30			
		POB-A			70	60	40	30		30		60
	ジ（メタ）アクリルモノマー(Y)	A-LEN-10	60								30	
		UDA		10	20	20	20				10	
		ABE-300										
		A-BPE-10	20									
		SA-001						20		20		
		AH-600	10	20					40		20	
		SA-002								20		10
		UA1										
	多官能（メタ）アクリルモノマー(Z)	SiA-001										10
		SiA-002			10	20	40	20	10	10		20
		SiA-003	10	10							10	
	その他モノマー	LA										
		9EG-A										
	光重合開始剤	Omnirad819	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	合計		101	101	101	101	101	101	101	101	101	101
	組成中のシリキサン結合濃度(mmol/g)		1.169	1.169	0.502	1.004	2.008	1.004	0.502	0.502	1.169	1.690
	全モノマー内の芳香環濃度(mol/g)		0.0053	0.0037	0.0055	0.0047	0.0031	0.0040	0.0037	0.0036	0.0044	0.0047
	デンチャーに対する離型性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A:表面付着なし, B:表面付着<5%, C:表面付着≧5%		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	離型時の粘性(取り外しやすさ)@23℃		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A:破断無し, B:破断有		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	25℃における貯蔵弾性率(MPa)		34	31	29	35	42	24	54	15	42	21
	37℃における貯蔵弾性率(MPa)		28	30	23	30	34	21	38	12	28	19
	全モノマー内のウレタン結合濃度(mol/g)		0.00032	0.00109	0.00089	0.00089	0.00089	0.00000	0.00129	0.00042	0.00109	0.00021
	変形性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A: <0.05mm, B: 0.05mm~0.10mm, C: >0.10mm		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	37℃の脱着試験における形状回復性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A: 形状変化及び割れ無し, B: 形状変化有り, C: 割れ有り		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	形状回復速度		A	A	B	B	B	A	A	A	A	-
	A: 1秒以内に元の形状に戻る, B: 元の形状に戻るまでに1秒以上有する		A	A	B	B	B	A	A	A	A	-

[0201] 表5～表7中、各実施例及び各比較例における「組成」欄の数字は、質量部を意味し、空欄は、該当する成分を含有しないことを意味する。

表5～表7中、各成分の詳細は以下の通りである。

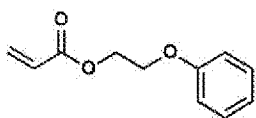
[0202] <モノ（メタ）アクリルモノマー（X）>

表4～表7に記載の、モノ（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。

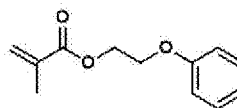
PO-A	共栄社化学株式会社製
PO	共栄社化学株式会社製
P2H-A	共栄社化学株式会社製
M-600A	共栄社化学株式会社製
POB-A	共栄社化学株式会社製
A-LEN-10	新中村化学工業株式会社製

[0203]

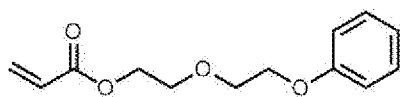
[化17]



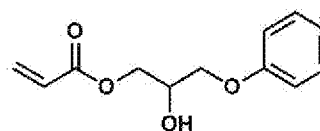
PO-A



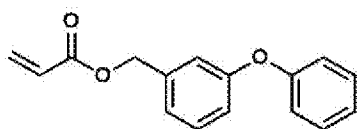
PO



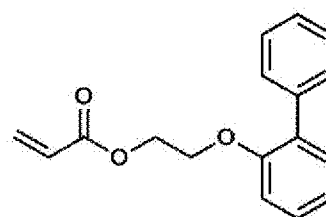
P2H-A



M-600A



POB-A



A-LEN-10

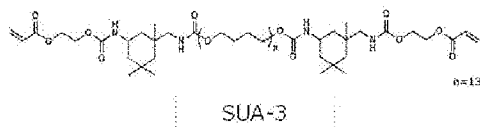
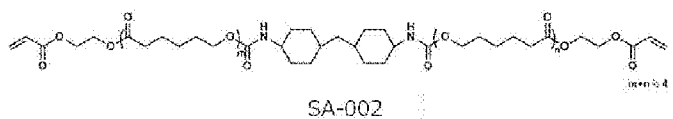
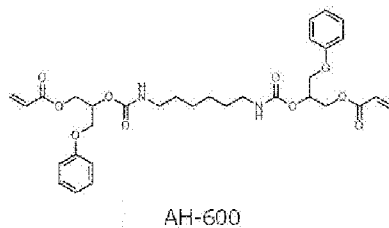
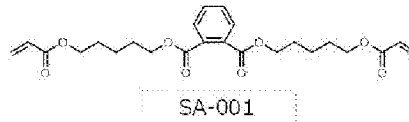
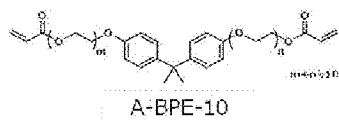
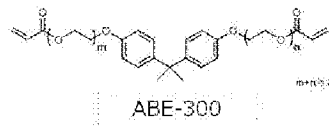
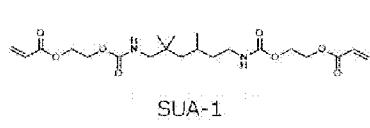
[0204] <ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）>

表4～表7に記載の、ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の各々の構造は以下のとおりである。

SUA-1	下記製造例1Aに記載の方法により製造した化合物（表中のUDA）
ABE-300	新中村化学工業株式会社製
ABPE-10	新中村化学工業株式会社製
SA-001	下記製造例2Aに記載の方法により製造した化合物
AH-600	共栄社化学株式会社製
SA-002	下記製造例2Bに記載の方法により製造した化合物
SUA-3	下記製造例1Cに記載の方法により製造した化合物（表中のUA1）

[0205]

[化18]



[0206] [製造例 2 A : S A - 0 0 1 の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた 2 リットル 4 ツロフラスコ内に、ペンタンジオール 170.81 g (1.64 モル)、無水フタル酸 120.8 g (0.82 モル)、p-トルエンスルホン酸 3.6 g、フェノチアジン 0.5 g、トルエン 300 g を仕込み、窒素雰囲気下、150～200℃に加熱し、5 時間反応を行った。その後アクリル酸 122.50 g (1.70 モル) を仕込みさらに過熱し、10 時間反応を行った。反応生成物をトルエン 500 g に溶解し、10% NaOH 水溶液で中和した後、5% 硫酸アンモニウム水溶液 150 g で洗浄した。トルエンを減圧蒸留して、ジ(メタ)アクリルモノマー (S A - 0 0 1) 390 g を得た。25℃における粘度は 410 mPa・s であった。

[0207] [製造例 2 B : S A - 0 0 2 の製造]

攪拌装置、空気導入管、及び温度計を備えた四ツロフラスコに、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチルアクリレート (商品名「プラクセル FA 2

D」、株式会社ダイセル製、カプロラクトン平均付加モル数2) 344 g (1.00モル)、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアナート131 g (0.50モル)、DBTDL (ジラウリン酸ジブチル錫) 0.84 g、及びMEHQ (4-メトキシフェノール) 0.42 gを添加し、80℃で12時間反応させた。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、ジ(メタ)アクリルモノマー(SA-002) 451 gを得た。25℃における粘度は12000 mPa・sであった。

[0208] <多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)>

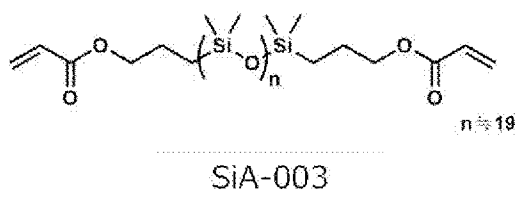
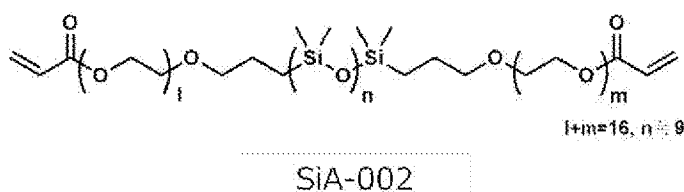
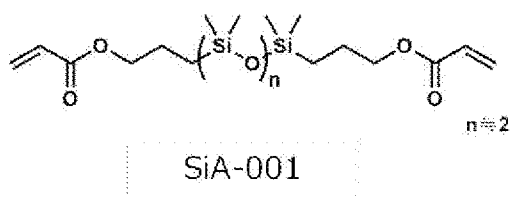
表4～表7に記載の、多官能(メタ)アクリルモノマー(Z)の各々の構造は以下のとおりである。

SiA-001 下記製造例2Cに記載の方法により製造した化合物

SiA-002 下記製造例2Dに記載の方法により製造した化合物

SiA-003 下記製造例2Eに記載の方法により製造した化合物

[0209] [化19]



[0210] [製造例2C: SiA-001の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、3, 3' - (1, 1, 3, 3, 5, 5-Hexamethyl-1, 5-trisiloxanediy l) bis [1-propanol] 324 g (1.00モル)、BHT 0.30 g、及び酢酸エチル500 gを添加し、均一となるまで攪拌した後、70℃に昇温した。続いて、アクリロイルクロリド181 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、70℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を70℃に保って、5時間反応を行った。その後、反応溶液を10% NaOH水溶液で中和した後、5%硫酸アンモニウム水溶液150 gで洗浄した。酢酸エチルを減圧蒸留して、多官能(メタ)アクリルモノマー(SiA-001) 440 gを得た。25℃における粘度は110 mPa・sであった。

[0211] [製造例2D: SiA-002の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、1, 3-Bis (3-chloropropyl) -1, 1, 3, 3-tetramethy ldisiloxane 287 g (1.00モル)、BHT 0.30 g及びトルエン500 gを添加し、均一となるまで攪拌した後、60℃に昇温した。続いて、オクタメチルシクロテトラシロキサン593 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を60℃に保って、6時間反応を行った。その後、オクタエチレングリコール740 g (2.00モル)を反応容器に加え、さらに1時間反応を行った。続いて、アクリロイルクロリド181 g (2.00モル)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、60℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を60℃に保って、5時間反応を行った。その後、反応溶液を10% NaOH水溶液で中和した後、5%硫酸アンモニウム水溶液150 gで洗浄した。トルエンを減圧蒸留して、多官能(メタ)アクリルモノマー(SiA-003) 440 gを得た。2

5℃における粘度は310 mPa・sであった。

[0212] [製造例2E：SiA-003の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた1リットル4ツ口フラスコ内に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン667g（3.00モル）、トルエン100mL、テトラヒドロフラン200mL、及びヘキサン100mLを添加し、均一となるまで攪拌した。その後、氷冷下でブチルリチウム（約15%ヘキサン溶液）2mLを1時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を室温に保って、2時間反応を行った。続いて、別の滴下漏斗に添加したアクリル酸3-（クロロジメチルシリル）プロピル207g（1.00モル）を1時間かけて滴下した。全量滴下後反応温度を30℃に保って、24時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。その後、反応溶液を10%NaOH水溶液で中和した後、5%硫酸アンモニウム水溶液150gで洗浄した。溶媒を減圧蒸留して、多官能（メタ）アクリルモノマー（SiA-003）812gを得た。25℃における粘度は280 mPa・sであった。

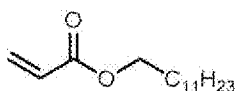
[0213] <その他モノマー>

表4～表7に記載のその他モノマーの各々の構造は以下のとおりである。

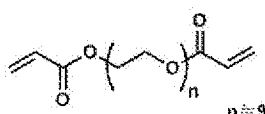
LA 第一工業製薬株式会社製

9EG-A 第一工業製薬株式会社製

[0214] [化20]



LA



9EG-A

[0215] <光重合開始剤>

表4～表7に記載の光重合開始剤としては、前述の光重合開始剤1（アシ
ルフォスフィンオキサイド系化合物、Omni rad 819：IGM R
e s i n s B. V. 社製「Omni rad 819」）を使用した。

[0216] 表4～7に示すように、実施例20～43において、変形性に優れ、かつ
、形状回復性に優れた硬化物を得ることができた。

一方、比較例4～8において得られた硬化物は変形性及び形状回復性の効
果が実施例20～43と比較して劣っていた。

さらに、実施例20～43において、離型性及び靱性の評価も良好であっ
た。

[0217] 2022年3月28日に出願された日本国特許出願2022-05222
8号及び2023年3月8日に出願された日本国特許出願2023-036
051号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] (メタ) アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、

前記光硬化性組成物に対し波長405 nmの可視光を照射量11 mJ/cm²にて照射して厚み50 μmの硬化層A1を形成し、前記硬化層A1を厚み方向に積層させることにより、長さ40 mm、幅10 mm、厚み1.0 mmの矩形板形状の造形物A1を形成し、前記造形物A1に対し、波長365 nmの紫外線を照射量3 J/cm²にて照射する条件の光造形により、長さ40 mm、幅10 mm、厚み1.0 mmの矩形板形状の試験片A1を作製した場合に、

前記試験片A1の25℃における貯蔵弾性率が10 MPa以上であり、

前記試験片A1の37℃における貯蔵弾性率が400 MPa以下である、光硬化性組成物。

[請求項2] 前記(メタ) アクリルモノマー成分が、

1つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ(メタ) アクリルモノマー(X)と、

環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ(メタ) アクリルモノマー(Y)と、

シロキサン結合と、2つ以上の(メタ) アクリロイルオキシ基と、を有する多官能(メタ) アクリルモノマー(Z)と、を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項3] (メタ) アクリルモノマー成分と、光重合開始剤と、を含む光硬化性組成物であって、

前記(メタ) アクリルモノマー成分が、

1つの(メタ) アクリロイルオキシ基と、芳香環と、を有するモノ(メタ) アクリルモノマー(X)と、

環構造又はウレタン結合の少なくともいずれか一方と、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有し、シロキサン結合を有さないジ（メタ）アクリルモノマー（Y）と、

シロキサン結合と、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基と、を有する多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）と、を含む、光硬化性組成物。

[請求項4] 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の分子量が、400～5000である、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項5] 前記多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）の分子量が、400～5000である、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項6] 前記モノ（メタ）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全量に対し、30質量％～90質量％である、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項7] 前記ジ（メタ）アクリルモノマー（Y）の含有量が、前記（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、5質量％～55質量％である、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項8] 前記多官能（メタ）アクリルモノマー（Z）の含有量が、前記（メタ）アクリルモノマー成分の全量に対し、1質量％～60質量％である、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項9] 組成物におけるシロキサン結合濃度が、0.100mmol/g～3.000mmol/gである、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項10] 前記（メタ）アクリルモノマー成分における芳香環濃度が、0.0015mol/g～0.0070mol/gである、請求項2又は請求項3に記載の光硬化性組成物。

[請求項11] 前記（メタ）アクリルモノマー成分が、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイル

オキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、 $25\text{ \AA}$ 以上 $80\text{ \AA}$ 以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）を含む、請求項1に記載の光硬化性組成物。

[請求項12] 以下の（a）及び（b）のいずれかの条件を満たす、請求項1に記載の光硬化性組成物。

（a）前記（メタ）アクリルモノマー成分が、2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、 $25\text{ \AA}$ 以上 $80\text{ \AA}$ 以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）を2種類以上含む。

（b）前記（メタ）アクリルモノマー成分が、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環とを有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、 $25\text{ \AA}$ 以上 $80\text{ \AA}$ 以下あるジ（メタ）アクリルモノマー（A）と、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、 $10\text{ \AA}$ 以上 $25\text{ \AA}$ 未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-1）、

2つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びウレタン結合の少なくとも一方と、を有し、一方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、他方の（メタ）アクリロイルオキシ基中のオキシ基を形成する酸素原子と、の間の距離が、 $80\text{ \AA}$ 超 $200\text{ \AA}$ 未満であるジ（メタ）アクリルモノマー（B-2）、及び

1つの（メタ）アクリロイルオキシ基と、芳香環及びヒドロキシ基

の少なくとも一方と、を有するモノ（メタ）アクリルモノマー（B-3）からなる群から選択される1つ以上の（メタ）アクリルモノマー（B）と、を含む。

[請求項13] E型粘度計により25℃及び50rpmの条件で測定される粘度が、5mPa・s～6000mPa・s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。

[請求項14] 光造形用の光硬化性組成物である、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。

[請求項15] 光造形による鋳型の製造に用いられる光硬化性組成物である、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。

[請求項16] 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の硬化物を含む、立体造形物。

[請求項17] 請求項16に記載の立体造形物を含む、鋳型。

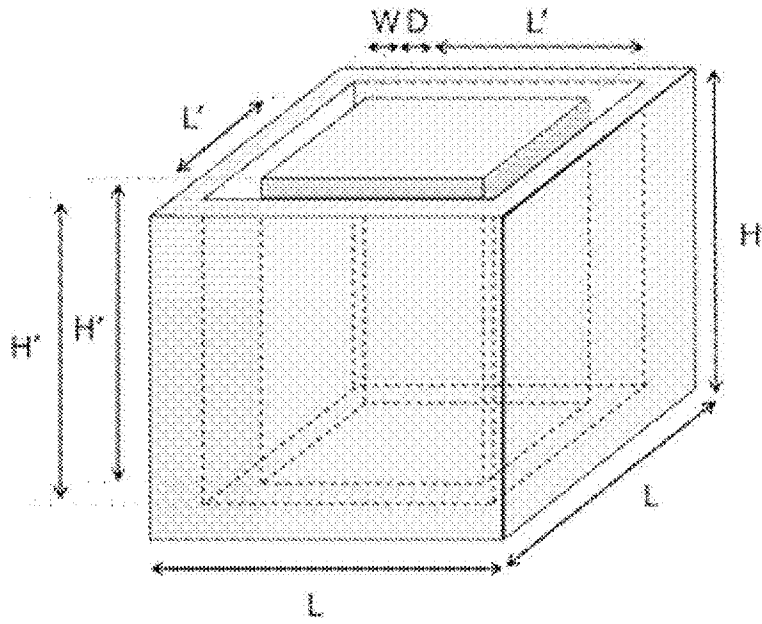
[請求項18] 有床義歯の製造に用いられる、請求項17に記載の鋳型。

[請求項19] 請求項17に記載の鋳型内で硬化性組成物を重合させる工程を含む、硬化物の製造方法。

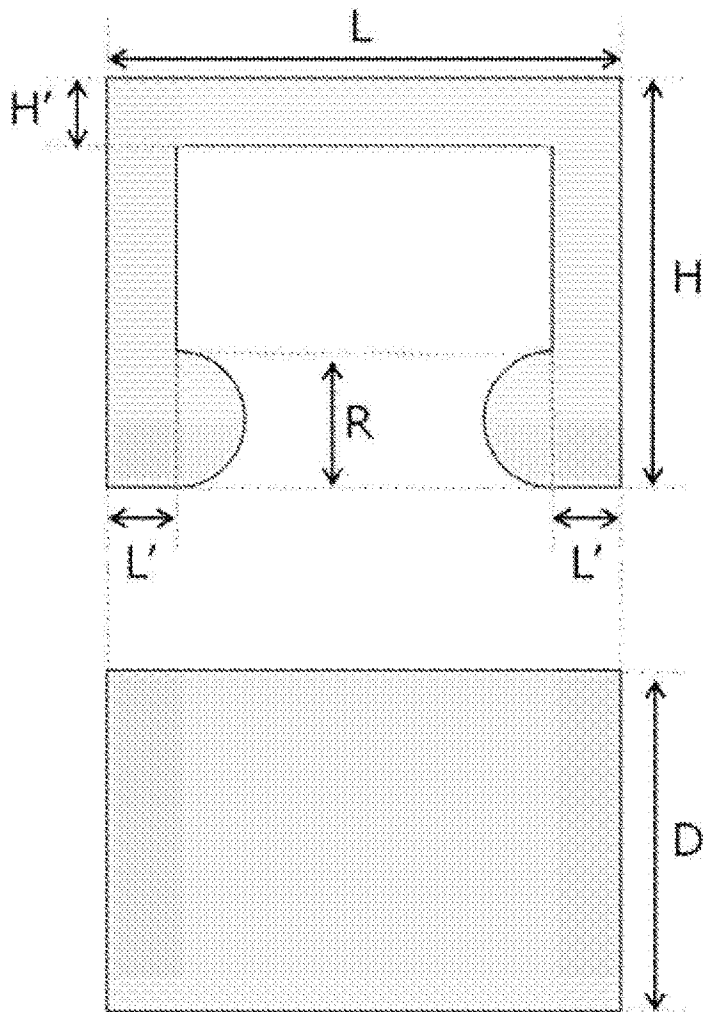
[請求項20] 光硬化性組成物を光造形により硬化させ、有床義歯の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、

前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、有床義歯を製造する工程と、を含む、有床義歯の製造方法。

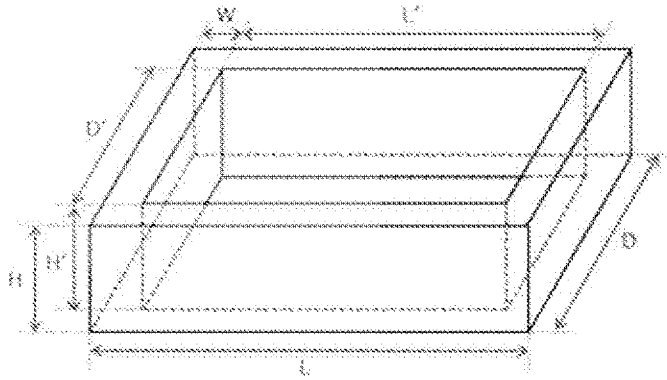
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; **A61C 13/01**(2006.01)i; **A61C 13/20**(2006.01)i; **B29C 64/124**(2017.01)i; **B33Y 70/00**(2020.01)i; **B33Y 80/00**(2015.01)i

FI: C08F290/06; B29C64/124; B33Y80/00; B33Y70/00; A61C13/01; A61C13/20 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/06; A61C13/01; A61C13/20; B29C64/124; B33Y70/00; B33Y80/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-64126 A (SANYO CHEM IND LTD) 11 April 2013 (2013-04-11)	1-10, 13
A	claims, examples	11-12, 14-20
X	JP 2019-181932 A (CANON KK) 24 October 2019 (2019-10-24)	1-10, 13-17, 19
A	claims, paragraphs [0093], [0097], [0108], examples	11-12, 18, 20
X	JP 2016-172796 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 29 September 2016 (2016-09-29)	1, 11-17, 19
A	claims, paragraph [0083], examples	2-10, 18, 20
X	WO 2018/105463 A1 (DIC CORPORATION) 14 June 2018 (2018-06-14)	1, 11-17, 19
A	claims, paragraph [0048], examples	2-10, 18, 20



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

11 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 2023

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/JP2023/011620**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-147623 A (DIC CORPORATION) 17 September 2020 (2020-09-17) claims, paragraph [0081], example 6	1, 11-17, 19
A		2-10, 18, 20
A	JP 2018-502624 A (HERAEUS KULZER GMBH) 01 February 2018 (2018-02-01) claims, drawings	1-20
A	JP 2020-525191 A (SIRONA DENTAL SYSTEMS GMBH) 27 August 2020 (2020-08-27) claims, drawings	2020-525191

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-19

Claim 1 has the special technical feature of a “photocurable composition containing a (meth)acrylic monomer component and a photopolymerization initiator, wherein a specific cured product exhibits specific physical properties,” and is thus classified as invention 1. In addition, referring to the description in this specification, it is understood that the physical properties of claim 1 can be achieved by the composition described in claim 3, so claim 3 is also classified as invention 1. Claims 2 and 4-19 dependent on claim 1 or 3 are also classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 20

Claim 20 does not share a common feature with claim 1 classified as invention 1. In addition, claim 20 is not dependent on claim 1. Furthermore, claim 20 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 20 cannot be classified as invention 1.

Also, claim 20 has the special technical feature of a “method of manufacturing plate denture, the method comprising the steps of: making a mold used for manufacturing a plate denture by curing a photocurable composition by photofabrication; and manufacturing a plate denture by polymerizing a curable composition in the mold” and is thus classified as invention 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-64126	A	11 April 2013	(Family: none)	
JP	2019-181932	A	24 October 2019	US 2019/0315981 A1 claims, paragraphs [0109], [0115], [0130], examples	
JP	2016-172796	A	29 September 2016	(Family: none)	
WO	2018/105463	A1	14 June 2018	(Family: none)	
JP	2020-147623	A	17 September 2020	(Family: none)	
JP	2018-502624	A	01 February 2018	US 2017/0265971 A1 claims, drawings WO 2016/091762 A1 EP 3229724 A1 CN 106999265 A	
JP	2020-525191	A	27 August 2020	US 2020/0107916 A1 claims, drawings WO 2019/007976 A2 EP 3634300 A2 CN 110799149 A KR 10-2020-0026823 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; A61C 13/01(2006.01)i; A61C 13/20(2006.01)i; B29C 64/124(2017.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i FI: C08F290/06; B29C64/124; B33Y80/00; B33Y70/00; A61C13/01; A61C13/20 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/06; A61C13/01; A61C13/20; B29C64/124; B33Y70/00; B33Y80/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-64126 A（三洋化成工業株式会社）11.04.2013（2013-04-11） 特許請求の範囲、実施例	1-10, 13
A		11-12, 14-20
X	JP 2019-181932 A（キャノン株式会社）24.10.2019（2019-10-24） 特許請求の範囲、[0093], [0097], [0108]、実施例	1-10, 13-17, 19
A		11-12, 18, 20
X	JP 2016-172796 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）29.09.2016（2016-09-29） 特許請求の範囲、[0083]、実施例	1, 11-17, 19
A		2-10, 18, 20
X	WO 2018/105463 A1（DIC株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 特許請求の範囲、[0048]、実施例	1, 11-17, 19
A		2-10, 18, 20
☒ 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、一般的な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 11.05.2023		国際調査報告の発送日 23.05.2023
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） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-147623 A (D I C株式会社) 17.09.2020 (2020 - 09 - 17)	1, 11-17, 19
A	特許請求の範囲、[0081]、実施例6	2-10, 18, 20
A	JP 2018-502624 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) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01)	1-20
	特許請求の範囲、図面	
A	JP 2020-525191 A (シロナ・デンタル・システムズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベ シュレンクテル・ハフツング) 27.08.2020 (2020 - 08 - 27)	1-20
	特許請求の範囲、図面	

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-19

請求項1は、「(メタ)アクリルモノマー成分と、光重合開始剤とを含む光硬化性組成物であって、その特定硬化物が特定の物性を示す組成物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。また、本願明細書の記載を参酌すると、請求項3記載の組成物により請求項1の物性が達成できると解されるから、請求項3も、発明1に区分する。請求項1又は3に従属する請求項2, 4-19も、発明1に区分する。

（発明2）請求項20

請求項20は、発明1に区分された請求項1等と共通の特徴を有していない。さらに、請求項20は請求項1等の従属請求項ではない。また、請求項20は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項20は発明1に区分できない。

そして、請求項20は、「光硬化性組成物を光造形により硬化させ、有床義歯の製造に用いられる鋳型を作製する工程と、前記鋳型内で硬化性組成物を重合させ、有床義歯を製造する工程と、を含む、有床義歯の製造方法。」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2023/011620

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-64126	A	11.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2019-181932	A	24.10.2019	US 2019/0315981 A1	
				請求項、[0109],[0115],	
				[0130]、実施例	
JP	2016-172796	A	29.09.2016	(ファミリーなし)	
WO	2018/105463	A1	14.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-147623	A	17.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-502624	A	01.02.2018	US 2017/0265971 A1	
				請求項、図面	
				WO 2016/091762 A1	
				EP 3229724 A1	
				CN 106999265 A	
JP	2020-525191	A	27.08.2020	US 2020/0107916 A1	
				請求項、図面	
				WO 2019/007976 A2	
				EP 3634300 A2	
				CN 110799149 A	
				KR 10-2020-0026823 A	