

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005274 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 6/60 (2020.01) C08F 2/44 (2006.01)
A61K 6/62 (2020.01) C08F 290/06 (2006.01)
A61K 6/887 (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023620

(22) 国際出願日: 2024年6月28日(28.06.2024)

(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 2023-107524 2023年6月29日(29.06.2023) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 鈴木 憲司(SUZUKI Kenji); 〒9592653 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 クラレノリタケデンタル株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所(SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目 3 番 2 5 号 梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DENTAL POLYMERIZABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 歯科用重合性組成物

(57) Abstract: The present invention provides a dental polymerizable composition which is excellent in terms of toughness and water resistance of a cured product, and a cured product of which has little eluate. The present invention relates to a dental polymerizable composition which contains a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A) and a photopolymerization initiator (B) that does not contain a phosphine oxide skeleton. It is preferable that the photopolymerization initiator (B) that does not contain a phosphine oxide skeleton contains a Norrish type II photopolymerization initiator. It is preferable that the polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A) contains a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A)-I that has a molecular weight of less than 1000 and/or a polyfunctional (meth)acrylic polymerizable compound (A)-II that has a molecular weight of 1,000 or more.

(57) 要約: 本発明は、硬化物の靱性及び耐水性に優れ、硬化物からの溶出物が少ない歯科用重合性組成物を提供する。本発明は、多官能性(メタ)アクリル系重合性化合物(A)、及びホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤(B)を含有する歯科用重合性組成物に関する。ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤(B)が、ノリッシュII型光重合開始剤を含有することが好ましい。多官能性(メタ)アクリル系重合性化合物(A)が、分子量1000未満の多官能性(メタ)アクリル系重合性化合物(A)-I、及び/又は分子量1000以上の多官能性(メタ)アクリル系重合性化合物(A)-IIを含有することが好ましい。



WO 2025/005274 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は歯科用重合性組成物に関し、とりわけ光重合開始剤が多量に配合される光造形用の歯科用重合性組成物に関する。より詳細には、硬化物の強度、靱性、耐水性、色調に優れ、かつ硬化物からの溶出物が少なく生物学的安全性に優れた硬化物を得ることができ、歯科用に使用される光造形用材料、とりわけ、歯科用咬合スプリント、義歯床材料及び睡眠時無呼吸症候群用治療具に最適である。

背景技術

[0002] 歯科用重合性組成物は、歯の欠損部や虫歯の窩洞部の充填修復材料として、あるいはその充填修復材料を歯牙に固定するための接着材、インレーやクラウンと呼ばれる金属又はセラミックス製の歯冠用修復材料として、また、その歯冠用修復材料を歯牙に固定するための合着剤、さらには歯科用咬合スプリント材料、義歯床材料などの歯科材料として応用されている。歯科用重合性組成物は、一般的に、（メタ）アクリル系重合性単量体、重合開始剤、及び必要に応じ無機化合物等のフィラー、その他の添加剤を含む。

[0003] 重合開始剤としては、光重合開始剤と化学重合開始剤が使用され、歯科用重合性組成物は、光重合開始剤を配合した光重合性の組成物、化学重合開始剤を配合した化学重合性の組成物、及び両者の開始剤を配合した光重合性と化学重合性の両方を有する組成物に大別されるが、光重合開始剤は大部分の歯科材料の必須成分となっている。

[0004] 近年、光重合開始剤を配合した液状の光硬化性の樹脂組成物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、その上にさらに液状の光硬化性組成物を供給した後、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（光造形法）に関する多数の提案がなされている。

[0005] 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、容器に入れた液状の光硬化性組成物の液面に、所望のパターンが得られるように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さで硬化させて硬化層を形成し、次にその硬化層の上に1層分の液状の光硬化性組成物を供給して、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う積層操作を繰り返して最終的な形状の立体造形物を製造する液槽光造形という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、簡単にかつ比較的短時間で精度良く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。

[0006] 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、最終製品へと用途が展開されるようになっている。とりわけ、歯科材料分野においては、歯科用咬合スプリント、義歯床及び歯ぎしり防止や睡眠時無呼吸症候群用治療具等のマウスピース状の睡眠障害治療用材料は、患者個人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。

[0007] 歯科用咬合スプリントは、歯科矯正用マウスピースやアライナー等と言われる歯列や顎位を矯正するために装着するもの、歯ぎしりによる歯の摩耗を抑制するために歯列に装着するもの、マウスガードと言われるように、コンタクトスポーツにおいて、競技中に歯牙や顎骨に大きな外力が加わることにより発生する外傷を低減し、顎口腔系及び脳を保護するために口腔内に装着するものである。近年、歯科矯正においては審美性の良さや外したいときに外せるため急速に利用が拡大している装置である。

[0008] 義歯床材料は、歯の喪失により義歯を装着する際の、歯肉部分に使用される材料のことである。近年、高齢者人口の増加に伴い義歯の需要が急激に増加している。

[0009] 睡眠時無呼吸症候群用治療具は、閉塞性睡眠時無呼吸症候群（OSAS）の治療のために夜間就寝中に歯列に装着する装置（オーラルアプライアンス

: O A) であり、急速に利用が進んでいる。

[0010] 歯科材料、とりわけ、歯科用咬合スプリント、前記義歯床材料及びO Aには、強度、靱性、耐水性及び色調が共通して要求されている。強度が低いと装着時のたわみや変形が大きくなり装着感の悪いものとなり、靱性が損なわれると咬合の負荷や装着時の変形によって破壊しやすくなり、頻繁に作り直す必要があるといった問題がある。また、耐水性が損なわれると使用中に力学的特性が低下し、装着時に変形しやすくなったり、破壊しやすくなり実用に耐えないものとなる問題がある。

[0011] また、通常、歯科用咬合スプリント及び義歯床材料、睡眠時無呼吸症候群用治療具を作製する際には、口腔内の印象を取得することが必要となるが、その不快感から患者負担となることや、技工操作に熟練を要するといった課題が従来から指摘されていた。

近年では、デジタル技術の発達から、印象取得については、光学的な口腔内スキャンを応用する試みがなされ、成形においては光学的立体造形を応用する試みがなされている。造形においては光硬化性の樹脂組成物を使用するが、一般に強度を発現する樹脂組成物ほど、脆化する傾向となり、一方、靱性、すなわち柔軟性も樹脂組成物に付与しようとした場合、分子構造がフレキシブルになるため水分が侵入しやすくなり、強度の低下だけでなく、光重合開始剤の分解物が溶出しやすくなるという大きな問題があった。特に光造形用材料を用いた歯科材料では、光造形用ではない歯科材料と比較して、光の照射時間が極端に短いことに起因して、多量の光重合開始剤を配合する必要がある。そのため、多量の光重合開始剤が原因となって黄変を起こす場合があった。硬化物からの溶出の問題と着色や黄変といった色調は特に重要であり、靱性、耐水性等を含めてこれらの性質を十分に満足させることは困難であった。

[0012] このような背景の中、力学的特性及び透明性に優れ、ブリードアウトがなく安全性が高い硬化物が得られる技術として、例えば、特許文献1には、エチレン性不飽和基を有する水素引き抜き型光重合開始剤を配合した光重合性

樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：国際公開第2023/074620号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、特許文献1に記載された光重合開始剤は入手が困難であるだけでなく、重合性基を含有するため保存安定性が懸念される。また、特許文献1に記載された光重合性樹脂組成物の硬化物は、強度及び靱性については何ら記載がなく、本発明者が検討したところ、改良の余地があることが分かった。

[0015] そこで、本発明は、靱性、及び耐水性に優れ、かつ溶出物が少ない歯科用重合性組成物及び該歯科用重合性組成物からなる光造形用材料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

[0016] 本発明は、以下の発明を包含する。

[1] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、及びホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）を含有する、歯科用重合性組成物。

[2] 前記ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）が、ノリッシュII型光重合開始剤を含有する、[1]に記載の歯科用重合性組成物。

[3] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）が、分子量1000未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I、及び／又は分子量1000以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-IIを含有する、[1]又は[2]に記載の歯科用重合性組成物。

[4] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）が、ウレタン結

合を含有する分子量 1000 未満の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1、及び／又はウレタン結合を含有する分子量 1000 以上の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－II－1 を含有する、[3] に記載の歯科用重合性組成物。

[5] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1 が、1 分子内に、ポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレート含有する、[4] に記載の歯科用重合性組成物。

[6] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－II－1 が、1 分子内に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を含有する（メタ）アクリレート含有する、[4] 又は [5] に記載の歯科用重合性組成物。

[7] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－II－1 が、1 分子内に、分岐構造を有する炭素数 4～18 の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリオール部分を含有する（メタ）アクリレート含有する、[4]～[6] のいずれかに記載の歯科用重合性組成物。

[8] 前記ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）が、 α -アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物、及びチオキサントン類からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有する、[1]～[7] のいずれかに記載の歯科用重合性組成物。

[9] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）をさらに含有する、[1]～[8] のいずれかに記載の歯科用重合性組成物。

[10] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）が、環状構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－I を含有する、[9] に記載の歯科用重合性組成物。

〔１１〕前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）－Ⅰが、１個以上の芳香環を含有する、〔１０〕に記載の歯科用重合性組成物。

〔１２〕前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（Ｃ）－Ⅰが、複数の芳香環を含有する、〔１０〕又は〔１１〕に記載の歯科用重合性組成物。

〔１３〕〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の歯科用重合性組成物からなる、光造形用材料。

〔１４〕〔１３〕に記載の光造形用材料の硬化物からなる、義歯床材料。

〔１５〕〔１３〕に記載の光造形用材料の硬化物からなる、歯科用咬合スプリント。

〔１６〕〔１３〕に記載の光造形用材料の硬化物からなる、睡眠障害治療用材料。

〔１７〕〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の歯科用重合性組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法。

発明の効果

〔００１７〕 本発明の歯科用重合性組成物は、硬化物の靱性、及び耐水性に優れ、溶出物が少ない。そのため、本発明の歯科用重合性組成物は、歯科用に使用される光造形用材料、とりわけ、歯科材料（歯科用咬合スプリント及び義歯床材料）に好適であり、睡眠時無呼吸症候群用治療具に用いる材料としても好適である。

また、本発明の歯科用重合性組成物は、硬化物の機械的強度にも優れる。

発明を実施するための形態

〔００１８〕 以下、本発明について実施形態を用いて詳細に説明する。

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。例えば、本明細書において、数値範囲について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、同一事項に対する「好ましくは０．２～８．０質量％、より好ましくは０．５～５．０質量％」という記載から、「好ましい下限値（０．２質量％）」と「より好ま

しい上限値（５．０質量％）」とを組み合わせ、「０．２～５．０質量％」とすることもでき、０．５～８．０質量％とすることもできる。

また、数値範囲について、例えば、「１２～２８質量％であることがより好ましく、１２．５～２５質量％であることがさらに好ましい」との記載に基づいて、上限値は特に規定せずに下限値側だけ「１２質量％以上」又は「１２．５質量％以上」と規定することもでき、同様に、下限値は特に規定せずに上限値側だけ「２８質量％以下」又は「２５質量％以下」と規定することもできる。

なお、特に言及しない限り、数値範囲として単に「３０～７０」と記載する場合、３０以上７０以下の範囲を表す。さらに、例えば、数値範囲が「２５質量％以上７５質量％以下」である場合、数値範囲の境界は「２５質量％超」「２５質量％以上」「７５質量％以下」「７５質量％未満」のいずれを選択することもできる。

前記同様、例えば、同一事項に対する「０．０５質量部以上がより好ましく、０．１質量部以上がさらに好ましく」の記載と、「１５質量部以下がより好ましく、１０質量部以下がさらに好ましく」という記載から、「より好ましい下限値（０．０５質量部以上）」と「さらに好ましい上限値（１０質量部以下）」とを組み合わせ、「０．０５質量部以上１０質量部以下」とすることもできる。また、前記同様、下限値側だけ「０．０５質量部以上」又は「０．１質量部以上」と規定することもでき、同様に、上限値側だけ「１５質量部以下」又は「１０質量部以下」と規定することもできる。

前記した数値範囲は、質量％、質量部を例示に挙げて説明したにすぎず、分子量等についても同様である。

[0019] 本明細書において、「重合性化合物」とは、後述する光重合開始剤によって重合される重合性化合物の意味で用いられる。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル」との表記は、「メタクリル」と「アクリル」の両者を包含する意味で用いられる。「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル酸エステル」、「（メタ）アクリルアミド」

、「（メタ）アクリロイルオキシ」等のこれに類する表記も同様である。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル系重合性化合物」は、「（メタ）アクリルオキシ基」を重合性基として有する重合性化合物と「（メタ）アクリルアミド基」を重合性基として有する重合性化合物の両者を包含する意味で用いられる。

また、本明細書において、「多官能性」は、重合性基の数が1を超えていることを意味する。

また、本明細書において「分子量」とは、オリゴマー又はポリマー構造を含まない場合は、原子量から算出される単一の値であり、オリゴマー又はポリマー構造を含む場合は、特に断らない限り重量平均分子量のことであり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0020] 本発明の歯科用重合性組成物は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、及びホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）を含有する。

[0021] [多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）]

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）は、本発明の歯科用重合性組成物において、歯科用重合性組成物に光重合開始剤（B）と組み合わせることで硬化性を付与し、硬化物に強度及び靱性を付与するために用いられる。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）は、分子量1000未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I（単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I」とも称する。）、及び／又は、分子量1000以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II（単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II」とも称する。）を含有することが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-Iは、歯科用重合性組成物の硬化物に特に強度を付与するために用いられる。一方、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II

I は、歯科用重合性組成物の硬化物に特に靱性を付与するために用いられる。

[0022] 分子量 1000 未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I としては、耐水性に優れる観点から、1 分子内に、ポリマー構造を含有しないことが好ましく、1 分子内に、ポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレートであることがより好ましい。1 分子内にポリマー構造を含有しない場合、極性官能基の繰り返し単位の 1 分子当たりの含有量が小さくなるため、耐水性に優れる傾向となる。

ポリマー構造の例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリアクリレートなどが挙げられる。

[0023] また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I としては、ウレタン結合を含有する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1（以下、単に「多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1」とも称する）、及びウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－2（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－2」とも称する）が挙げられるが、硬化物の靱性が優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1 を含有することが好ましく、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1 が、1 分子内にポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレートであることがより好ましい。

ある好適な実施形態においては、硬化物の靱性及び耐水性が優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I が、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1 を含有し、

前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰが、1分子内にポリマー構造と、環構造とを含有しない（メタ）アクリレートである、歯科用重合性組成物が挙げられる。

本明細書において、前記環構造としては、芳香環、脂環（芳香族性を有しない飽和又は不飽和の炭素環）、複素環等が挙げられる。

前記脂環、及び前記複素環としては、特に限定されないが、5員環、6員環等が挙げられる。

[0024] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰは、例えば、アルキレン骨格又はフェニレン骨格を含有するイソシアネート基を有する化合物と、水酸基（－OH）を有する（メタ）アクリル化合物とを付加反応させることにより、容易に合成することができる。

イソシアネート基を有する化合物及び水酸基（－OH）を有する（メタ）アクリル化合物としては、後述する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰの製造において例示した化合物と同様のものが挙げられる。

前記付加反応は、公知の方法及び条件を使用することができ、特に限定されない。

[0025] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰとしては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられるが、硬化物の靱性の観点から、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物が好ましい。

ある好適な実施形態（X－Ⅰ）においては、硬化物の靱性及び耐水性が優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰが、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰを含有し、

前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰが、1分子内にポリマー構造と、環構造とを含有しないジ（メタ）アクリレ

ートである、歯科用重合性組成物が挙げられる。

また、他の好適な実施形態（X-2）においては、前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）が、ウレタン結合を含有する分子量1000未満の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1、及びウレタン結合を含有する分子量1000以上の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1を含有し、

前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1が、1分子内にポリマー構造と、環構造とを含有しないジ（メタ）アクリレートである、歯科用重合性組成物が挙げられる。

さらに、他の好適な実施形態（X-3）においては、前記実施形態（X-2）において、ウレタン結合を含有する分子量1000以上の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1が、環構造を含有しない（メタ）アクリル系重合性化合物である、歯科用重合性組成物が挙げられる。

前記実施形態（X-2）及び実施形態（X-3）においては、ウレタン結合を含有する分子量1000未満の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1と、ウレタン結合を含有する分子量1000以上の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1とが、他の構成と一体となって作用し、硬化物の靱性及び耐水性が優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる。

前記したいずれの実施形態においても、前記環構造は、上述したものが挙げられる。

[0026] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1の例としては、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス（2-カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称：UDMA）、2, 4-トリレンビス（2-カルバモイルオキシエチル）ジ（メタ）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、ビスヒドロキシエチルメタクリレート-イソホロンジウレタン、2, 4-トリレンビス (2-カルバモイルオキシエチル) ジメタクリレートの多官能性ウレタン化 (メタ) アクリレート、フェニルグリシジルエーテル (メタ) アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー等が挙げられる。多官能性 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - I 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。これらの中でも造形物の強度及び靱性の観点から、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル) ジメタクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマーが好ましく、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル) ジメタクリレートがより好ましい。

[0027] 多官能性 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - I の含有量は、重合性化合物の総量 100 質量%中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、10~70 質量%であることが好ましく、20~65 質量%であることがより好ましく、25~60 質量%であることがさらに好ましく、30~55 質量%であることが特に好ましい。

別のある好適な実施形態においては、多官能性 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - I の含有量は、多官能性 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) の総量 100 質量%中、造形物の強度により優れる点から、20~80 質量%であることが好ましく、30~75 質量%であることがより好ましく、35~75 質量%であることがさらに好ましく、40~70 質量%であることが特に好ましい。

また、別のある好適な実施形態においては、多官能性 (メタ) アクリ

ル系重合性化合物（A）－Ⅰの含有量は、歯科用重合性組成物の総量100質量％中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、10～70質量％であることが好ましく、20～65質量％であることがより好ましく、25～60質量％であることがさらに好ましく、30～55質量％であることが特に好ましい。

また、前記したいずれの実施形態においても、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰの含有量を、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－1の含有量に読み替えることができる。

[0028] 他のある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ中の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－1の含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰの総量100質量％中、造形物の強度により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、20質量％以上であることが好ましく、40質量％以上であることがより好ましく、60質量％以上であることがさらに好ましく、80質量％以上であることが特に好ましい。

また、ある好適な実施形態においては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ中、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－1の含有量が100質量％であってもよい。

[0029] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－2としては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられるが、硬化物の靱性の観点から、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物が好ましい。

[0030] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－2の例としては、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－（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プロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(通称「Bis-GMA」)、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-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-(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イソ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ポリエトキシフェニル)プロパン(例えば、エトキシ基の平均付加モル数: 2.6)、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、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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0031] 三官能性以上の重合性化合物としては、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、1, 7-ジ（メタ）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ー4-オキサヘプタン等が挙げられる。

[0032] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-Iの分子量は、1000未満であることが必要であり、強度及び靱性の観点から、250以上900以下が好ましく、300以上800以下がより好ましい。

[0033] 分子量1000以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II（以下、単に「多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II」とも称する。）は、本発明の歯科用重合性組成物において、硬化物に靱性を付与するために用いられる。

[0034] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-IIとしては、1分子内にオリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物と、1分子内にオリゴマー又はポリマー構造を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物に分類されるが、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度及び靱性に優れる観点から、1分子内にオリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物を含有することが好ましい。

さらに、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-IIとしては、ウレタン結合を含有する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1（以下、単に「多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1」とも称する）、及びウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-2が挙げられるが、硬化物の靱性に優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくでき

る観点から、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰを含有することが好ましく、1分子内にオリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰを含有することがより好ましい。

ある好適な実施形態においては、硬化物の靱性が優れる観点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰ、及び／又は多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰを含有する、歯科用重合性組成物が挙げられる。

[0035] 1分子内にオリゴマー又はポリマー構造を含有する多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリジエン及び水添ポリジエン等のポリマー構造などのポリマー骨格を有するポリオールと、イソシアネート基（－NCO）を有する化合物と、水酸基（－OH）を有する（メタ）アクリル化合物とを付加反応させることにより、容易に合成することができる。また、水酸基を有する（メタ）アクリル化合物に、ラクトン又はアルキレンオキシドを開環付加反応させた後、得られた片末端に水酸基を有する化合物を、イソシアネート基を有する化合物に付加反応させることによっても、容易に合成することができる。

[0036] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰ－Ⅰは、1分子内に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0037] 前記構造において、例えば、ポリエステルとしては、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数2～18の脂肪族ジオールとの共重合体、

ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数2～18の脂肪族ジオールとの共重合体、 β -プロピオラク톤の重合体、 γ -ブチロラク톤の重合体、 δ -バレロラク톤重合体、 ϵ -カプロラク톤重合体及びこれらの共重合体などが挙げられ、ジカルボン酸（好適には、芳香族ジカルボン酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数2～12の脂肪族ジオールとの共重合体、ジカルボン酸（好適には、飽和脂肪族ジカルボン酸）と炭素数2～12の脂肪族グリコールとの共重合体が好ましい。

ポリカーボネートとしては、炭素数2～18の脂肪族ジオールから誘導されるポリカーボネート、ビスフェノールAから誘導されるポリカーボネート、及び炭素数2～18の脂肪族ジオールとビスフェノールAから誘導されるポリカーボネートなどが挙げられ、炭素数2～12の脂肪族ジオールから誘導されるポリカーボネート、ビスフェノールAから誘導されるポリカーボネート、及び炭素数2～12の脂肪族ジオールとビスフェノールAから誘導されるポリカーボネートが好ましい。

ポリウレタンとしては、炭素数2～18の脂肪族ジオールと炭素数1～18のジイソシアネートの重合体などが挙げられ、炭素数2～12の脂肪族ジオールと炭素数1～12のジイソシアネートの重合体が好ましい。

ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリ（1-メチルブチレングリコール）などが挙げられる。

ポリ共役ジエン及び水添ポリ共役ジエンとしては、1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（ブタジエン-イソプレン）、ポリ（ブタジエン-スチレン）、ポリ（イソプレン-スチレン）、ポリファルネセン、及びこれらの水添物が挙げられる。これらの中でも、靱性及び耐水性に優れる点で、ポリエステルが好ましい。

[0038] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-1-1は、靱性及び耐水性により優れる点から、1分子内に、分岐構造を有する炭素

数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリオール部分を含有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

前記ポリエステルとしては、分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造と、分岐構造を有しない炭素数4～18の脂肪族鎖状ジカルボン酸及び／又は芳香族ジカルボン酸単位に由来する構造とを有する共重合体などが挙げられる。

前記ポリカーボネートとしては、分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造と、分岐構造を有しない炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造とを有する共重合体などが挙げられる。

前記ポリウレタンとしては、分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造及びジイソシアネート化合物の重縮合体などが挙げられる。

前記ポリエーテルとしては、分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエーテル、分岐構造を有しない炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエーテルが挙げられる。

前記ポリ共役ジエンとしては、共役ジエン単量体の単独重合体又は共重合体が挙げられる。前記共役ジエン単量体としては、1，3－ブタジエン、イソプレン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペタンジエン、1，3－ヘキサジエン等が挙げられる。

前記水添ポリ共役ジエンとしては、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリイソブチレンなどが挙げられる。

これらの中でも、靱性及び耐水性に優れる点で、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種の構造をポリマー骨格として含有することが好ましく、ポリ

エステル、ポリカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の構造をポリマー骨格として含有することがより好ましく、ポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の構造をポリマー骨格として含有することがさらに好ましい。

[0039] 前記分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族鎖状ジオール単位を構成するジオールとしては、例えば、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 10-デカンジオール、2, 9-ジメチル-1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 11-ウンデカンジオール、2, 10-ジメチル-1, 11-ウンデカンジオール、2-メチル-1, 12-ドデカンジオール、2, 11-ジメチル-1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 13-トリデカンジオール、2, 12-ジメチル-1, 13-トリデカンジオール、2-メチル-1, 14-テトラデカンジオール、2, 13-ジメチル-1, 14-テトラデカンジオール、2-メチル-1, 15-ペンタデカンジオール、2, 14-ジメチル-1, 15-ペンタデカンジオール、2-メチル-1, 16-ヘキサデカンジオール、2, 15-ジメチル-1, 16-ヘキサデカンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、歯科用重合性組成物が硬化性に優れ、低粘度である観点から、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数5～12の脂肪族ジオールをポリオールとして使用することが好ましく、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール

ール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオールがより好ましく、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールがさらに好ましい。

[0040] イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMHMDI)、トリシクロデカンジイソシアネート (TCDDI)、及びアダマンタンジイソシアネート (ADI) 等が挙げられる。

[0041] 水酸基を有する(メタ)アクリル化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス〔4-(2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル〕プロパン、1, 2-ビス〔3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ〕エタン、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのトリ又はテトラ(メタ)アクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物；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)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシ(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。

目的の多官能性ウレタン化(メタ)アクリル系重合性化合物(A)-1-1が、(メタ)アクリレート化合物である場合は、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物を選択することで製造できる。

[0042] イソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する（メタ）アクリル化合物との付加反応は、公知の方法及び条件を使用することができ、特に限定されない。

[0043] 1分子内にポリマー構造を含有しない多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－Ⅰの例としては、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等が挙げられる。

[0044] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－Ⅰの分子量は、1000以上であることが必要であり、強度及び靱性の観点から、1500～5000が好ましく、2000～3000がより好ましい。

[0045] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠとして、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられる。

[0046] また、ある好適な実施形態においては、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－Ⅰの含有量は、重合性化合物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、1～70質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることがさらに好ましく、20～40質量%であることが特に好ましい。

また、他のある好適な実施形態においては、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－Ⅰの含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、10～75質量%であることが好ましく、15～70質量%であることがより好ましく、20～65質量%であることが

さらに好ましく、25～60質量%であることが特に好ましい。

また、別の他のある好適な実施形態においては、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－1の含有量は、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、1～70質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることがさらに好ましく、20～40質量%であることが特に好ましい。

[0047] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－1の含有量は、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠの総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点及びウレタン結合が水素供与性構造としても作用し、硬化性をより向上させ、硬化物からの溶出物をより少なくできる点から、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。

また、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ中、多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－1の含有量が100質量%であってもよい。

[0048] ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－2としては、二官能性（メタ）アクリル系重合性化合物、及び三官能性以上の（メタ）アクリル系重合性化合物が挙げられる。

[0049] ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ－2の例としては、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（例えば、エトキシ基の平均付加モル数：25以上）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0050] 本発明の歯科用重合性組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠの含有量は、重合性化合物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、1～80質量%であることが好ましく、5～70質量%であることがより好ましく、10～60質量%であることがさらに好ましく、20～50質量%であることが特に好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠ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。

また、本発明の歯科用重合性組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠの含有量は、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、10～60質量%であることが好ましく、15～65質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましく、25～45質量%であることが特に好ましい。

[0051] 本発明の歯科用重合性組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－Ⅰと多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－ⅠⅠの質量比は、硬化物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、（A）－Ⅰ：（A）－ⅠⅠ＝5：95～95：5であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましく、20：80～80：20であることがさらに好ましい。

[0052] 本発明の歯科用重合性組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）の含有量は、重合性化合物の総量100質量%中、10～95質量%であることが好ましく、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、耐水性及び耐衝撃性により優れる点から、20～92質量%であることがより好ましく、30～90質量%であることがさらに好ましく、40～85質量%であることが特に好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）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。

また、本発明の歯科用重合性組成物における多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）の含有量は、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性、及び耐水性により優れる点から、10～95質量%であることが好ましく、20～92質量%であることがより好ましく、30～90質量%であることがさらに好ましく、40～85質量%であることが特に好ましい。

[0053] [単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）]

ある好適な実施形態としては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）をさらに含有する、歯科用重合性組成物が挙げられる。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）は、本発明の歯科用重合性組成物において、歯科用重合性組成物の粘度を低減し、硬化物により高い耐水性を付与するために用いられる。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）としては、環状構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－Ⅰ、環状構造を含有しない単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－ⅠⅠが挙げられ、歯科用重合性組成物の硬化性、及び硬化物の耐水性により優れる点から、環状構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－Ⅰが好ましい。

環状構造を構成する環としては、芳香環、脂環、複素環（例えば、含窒素複素環など）が挙げられる。

環状構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－Ⅰが有する環（例えば、芳香環）の数は、1個以上であり、複数（2個以上）が好ましい。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－Ⅰとしては、芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物、脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物、窒素原子含有の環状（メタ）アクリル酸エステル化合物、環状（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

環状構造を含有しない単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－

IIとしては、鎖状（メタ）アクリル酸エステル化合物等が挙げられる。

環状構造を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）－Iとしては、歯科用重合性組成物の硬化性、及び硬化物の耐水性の観点から、芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物、及び脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物が好ましく、臭気を発生しにくい観点から、1個以上の芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物がより好ましく、歯科用重合性組成物の硬化性、及び硬化物の耐水性により優れる点から、複数の芳香環を含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物がさらに好ましい。

[0054] 芳香環を1個含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、4-メチルフェニル（メタ）アクリレート、4-n-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、4-t-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、4-ノニルフェニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-*o*-2-プロペニルフェニル、ベンズヒドロール（メタ）アクリレート、クミルフェノール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0055] 芳香環を2個含有する（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、*o*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、*m*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化-*o*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化-*m*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシ化-*p*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化-*o*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化-*m*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、エトキシ化-*p*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化-*o*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化-

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

[0056] 脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸2-（1-アダマンチル）プロピル、（メタ）アクリル酸2-メチルアダマンチル-2-イル、（メタ）アクリル酸2-エチルアダマンチル-2-イル、（メタ）アクリル酸2-n-プロピルアダマンチル-2-イル、（メタ）アクリル酸2-イソプロピルアダマンチル-2-イル、（メタ）アクリル酸1-（アダマンタン-1-イル）-1-メチルエチル、（メタ）アクリル酸1-（アダマンタン-1-イル）-1-エチルエチル、（メタ）アクリル酸1-（アダマンタン-1-イル）-1-メチルプロピル、（メタ）アクリル酸1-（アダマンタン-1-イル）-1-エチルプロピル等が挙げられる。

[0057] 窒素原子含有の環状（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば

、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、4-（ピリミジン-2-イル）ピペラジン-1-イル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] 環状（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-（メタ）アクリロイルピペリジン、N-（メタ）アクリロイル-2-メチルピペリジン、N-（メタ）アクリロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

[0059] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）としては、これらの中でも、本発明の歯科用重合性組成物の硬化物の靱性及び耐水性が優れる観点から、o-フェノキシベンジルアクリレート、m-フェノキシベンジルアクリレート、p-フェノキシベンジルアクリレート、2-（o-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、2-（m-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、2-（p-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、4-ビフェニリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸1-ナフチル、（メタ）アクリル酸2-ナフチルが好ましく、o-フェノキシベンジルアクリレート、m-フェノキシベンジルアクリレート、p-フェノキシベンジルアクリレート、2-（o-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、2-（m-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、2-（p-フェノキシフェニル）エチルアクリレートがより好ましく、o-フェノキシベンジルアクリレート、m-フェノキシベンジルアクリレート、2-（o-フェノキシフェニル）エチルアクリレート、2-（m-フェノキシフェニル）エチルアクリレートがさらに好ましい。

[0060] 本発明の歯科用重合性組成物における単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量は、重合性化合物の総量100質量%中、1.0～60質量%が好ましく、他の成分と組み合わせた際に強度、靱性及び耐水性を損なうことなく、歯科用重合性組成物を低粘度にでき、硬化物の靱性及び耐水性に優れる観点から、5.0～50質量%であることがより好ましく、1

0～40質量%であることがさらに好ましく、15～30質量%であることが特に好ましい。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）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。

[0061] また、ある実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量は、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、他の成分と組み合わせた際に硬化物の靱性及び耐水性により優れる点から、1.0～60質量%であることが好ましく、5.0～50質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることがさらに好ましく、15～30質量%であることが特に好ましい。

[0062] 他の好適な実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）の含有量との質量比は、 $(A)/(C) > 1$ であることが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）の含有量が単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量より多いことで、他の成分と組み合わせた際に造形物の強度、靱性及び耐水性により優れる。

別の他の好適な実施形態においては、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量と、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I及び多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－IIの合計含有量との質量比は、 $((A) - I + (A) - II)/(C) > 1$ であることが好ましい。多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I及び多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－IIの合計含有量が官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）の含有量より多いことで、硬化物の強度、靱性、及び耐水性により優れる。

前記質量比 $((A) - I + (A) - II)/(C)$ は、1.2以上であることがより好ましく、2以上であることがさらに好ましく、3以上であることが特に好ましい。

前記質量比 $((A) - I + (A) - II)/(C)$ は、20以下であるこ

とが好ましく、15以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。

[0063] 本発明の歯科用重合性組成物において、ある実施形態としては、重合性化合物として、(メタ)アクリルアミド基含有化合物を実質的に含まないものであってもよい。

「(メタ)アクリルアミド基含有化合物を実質的に含まない」とは、(メタ)アクリルアミド基含有化合物の含有量が、歯科用重合性組成物において1質量%未満であり、好ましくは0.1質量%未満であり、より好ましくは、0.01質量%未満であり、さらに好ましくは0質量%であることを意味する。

[0064] [ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤(B)]

ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤(B)（単に、「光重合開始剤(B)」とも称する。）は、本発明の歯科用重合性組成物において、歯科用重合性組成物に所望の硬化性を付与するために用いられ、硬化物からの溶出物の観点から、ホスフィンオキシド骨格を含有しないことが必要である。光重合開始剤(B)は、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも硬化物からの溶出物の観点から、ノリッシュII型光重合開始剤を含有することが好ましい。

本明細書において、「ノリッシュII型光重合開始剤」は水素引抜型のラジカル機構によりラジカルを発生させることができる光重合開始剤を意味する。

[0065] 光重合開始剤(B)としては、 α -アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物、チオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩、ベンゾフェノン類、オキシフェニル酢酸エステル系化合物、 α -ジケトン類、ケタール類、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等が挙げられる。

光重合開始剤(B)は、1種を単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0066] これらの光重合開始剤（B）は、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、 α -アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物、チオキサントン類及びチオキサントン類の第4級アンモニウム塩類からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、 α -アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物、及びチオキサントン類からなる群より選択される少なくとも1種を含有することがより好ましく、 α -アミノケトン系化合物、及び／又はオキシムエステル系化合物を含有することがさらに好ましい。

光重合開始剤（B）により、紫外領域及び可視光域での光硬化性に優れ、レーザー、ハロゲンランプ、発光ダイオード（LED）、及びキセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す歯科用重合性組成物が得られ、硬化物からの光重合開始剤の分解物の溶出を抑制することができる。

また、ある実施形態においては、光重合開始剤（B）の中でも、硬化性に優れる点から、芳香環を1個以上有する化合物が好ましく、芳香環を2個以上有する化合物がより好ましい。

他の好適な実施形態においては、光重合開始剤（B）が、構造の末端に重合性基を含有しない化合物である、歯科用重合性組成物が挙げられる。

前記重合性基としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基等、ビニルシクロアルキル基（例えば、ビニルシクロプロピル基等）等が挙げられる。

[0067] 上記光重合開始剤として用いられる α -アミノケトン系化合物の例としては、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルホリノブチロフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等が挙げられる。

[0068] 上記光重合開始剤として用いられるオキシムエステル系化合物の例としては、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-, 2-(*o*-ベンゾイルオキシム)（別名：1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1, 2-ジオン=2-(*O*-ベンゾイルオキシム)）、エ

タノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(o-アセチルオキシム) (別名: Irgacure OXE-02) 等が挙げられる。

[0069] 上記光重合開始剤として用いられるチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1,3,4-トリメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドなどが使用できる。

[0070] 前記チオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩の中でも、特に好適なチオキサントン類は、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、2-クロロチオキサントンである。特に好適なチオキサントン類の第4級アンモニウム塩は、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドである。

[0071] 上記光重合開始剤として用いられる α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファークノン、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等が挙げられる。

- [0072] 上記光重合開始剤として用いられるケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。
- [0073] 上記光重合開始剤として用いられるクマリン化合物の例としては、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-チエノイルクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、3-ベンゾイルクマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3, 5-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3-ベンゾイル-6-ブロモクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、3-カルボキシクマリン、3-カルボキシ-7-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-8-メトキシクマリン、3-アセチルベンゾ[f]クマリン、3-ベンゾイル-6-ニトロクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノ)クマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-(4-ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、3-(4-エトキシシンナモイル)-7-メトキシクマリン、3-(4-ジメチルアミノシンナモイル)クマリン、3-(4-ジフェニルアミノシンナモイル)クマリン、3-[(3-ジメチルベンゾチアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3-[(1-メチルナフト[1, 2-d]チアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3, 3'-カルボニルビス(6-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジ

ブチルアミノ) クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-(ジエチルアミノ) クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジオクチルアミノ) クマリン、3-アセチル-7-(ジメチルアミノ) クマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニル-7-ジエチルアミノクマリン-7'-ビス(ブトキシエチル) アミノクマリン、10-[3-[4-(ジメチルアミノ) フェニル]-1-オキソ-2-プロペニル]-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1] ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij] キノリジン-11-オン、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1] ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij] キノリジン-11-オン等の特開平9-3109号公報、特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0074] 上記光重合開始剤として用いられるアントラキノンの例としては、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1-ブロモアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

[0075] 上記光重合開始剤として用いられるベンゾインアルキルエーテル類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

[0076] これらの中でも、硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルホリノブチロフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ) フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ) フェニル]-, 2-(o-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-

(α -アセチルオキシム)、2-クロロチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドが好適である。

[0077] 本発明の歯科用重合性組成物における光重合開始剤(B)の含有量は特に限定されないが、得られる歯科用重合性組成物の硬化性等の観点から、重合性化合物の総量100質量部に対し、光重合開始剤(B)が0.01~20質量部が好ましい。光重合開始剤(B)の含有量が0.01質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、成形品が得られないおそれがある。光重合開始剤(B)の含有量は、前記総量100質量部に対し、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、0.5質量部以上が特に好ましい。一方、光重合開始剤(B)の含有量が20質量部を超える場合、重合開始剤自体が光を遮蔽し、歯科用重合性組成物の硬化性が不十分となる。光重合開始剤(B)の含有量は、前記総量100質量部に対し、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、5.0質量部以下が特に好ましい。

[0078] 本発明の歯科用重合性組成物は、光硬化性の調整等を目的として、ホスフィンオキシド骨格を含有する光重合開始剤を配合することができる。

ホスフィンオキシド骨格を含有する光重合開始剤の含有量は、硬化物からの溶出性の観点から、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、0質量%であること(含有しないこと)が特に好ましい。

[0079] 本発明の歯科用重合性組成物は、光硬化性の調整等を目的として、ノリッシュⅠ型の光重合開始剤を配合することができる。

ノリッシュⅠ型(分子内開裂型)の光重合開始剤の含有量は、硬化物からの溶出性の観点から、歯科用重合性組成物中、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、0質量%であること(含有しないこと)が

特に好ましい。

[0080] 本発明の歯科用重合性組成物は、上記の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、及び光重合開始剤（B）を含有していれば特に限定はなく、例えば、これ以外の成分を含んでいてもよい。本発明の歯科用重合性組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の歯科用重合性組成物の製造方法に準じて本発明の歯科用重合性組成物を製造できる。

[0081] 本発明の歯科用重合性組成物は、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、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、歯科用重合性組成物に優れた硬化性を付与する観点及び硬化物からの溶出物をより少なくできる観点から、4-（N，N-ジメチルアミノ）安息香酸エチル、4-（N，N-ジメチルアミノ）安息香酸n-ブトキシエチル、及び4-（N，N-ジメチルアミノ）ベンゾフェノンからなる群より選択される少なくとも1つが好ましい。

[0082] 本発明の歯科用重合性組成物には、ペースト性状を調整するために、又は、歯科用重合性組成物の造形物の機械的強度を高めるために、フィラーがさらに配合されていてもよい。フィラーとして、例えば、有機フィラー、無機フィラー、有機-無機複合フィラー等が挙げられる。フィラーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0083] 有機フィラーの材料としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン

、クロロプレングム、ニトリルゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用できる。

[0084] 無機フィラーの材料としては、例えば、石英、シリカ、アルミナ、シリカーチタニア、シリカーチタニアー酸化バリウム、シリカージルコニア、シリカーアルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスが挙げられる。これらもまた、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。無機フィラーの形状は特に限定されず、不定形フィラー又は球状フィラー等を適宜選択して使用できる。

有機ー無機複合フィラーとしては、前記有機フィラー及び無機フィラーを用いて公知の方法で製造したものを使用できる。

[0085] 本発明の歯科用重合性組成物には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、柔軟性、流動性等の改質を目的として重合体を添加することができる。例えば、天然ゴム、合成ポリイソプレングム、液状ポリイソプレングム及びその水素添加物、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレングム、エチレンープロピレングム、アクリルゴム、イソプレナーイソブチレングム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、又はスチレン系エラストマーを添加することができる。添加可能な他の重合体の具体例としては、ポリスチレンーポリイソプレナーポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチ

レンブロック共重合体、ポリ（ α -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ α -メチルスチレン）ブロック共重合体、ポリ（ p -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ p -メチルスチレン）ブロック共重合体、又はこれらの水素添加物等が挙げられる。

[0086] 本発明の歯科用重合性組成物は、必要に応じて、軟化剤を含有していてもよい。軟化剤としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル等の石油系軟化剤、及び、パラフィン、落花生油、ロジン等の植物油系軟化剤が挙げられる。これらの軟化剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。軟化剤の含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、重合性化合物の総量100質量部に対して200質量部以下であり、好ましくは100質量部以下である。

前記した重合体、軟化剤の含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に限定されないが、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、5質量%未満、1質量%未満、0.1質量%未満、又は0質量%であってもよい。

[0087] また、本発明の歯科用重合性組成物には、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。前記安定剤としては、例えば、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤が挙げられる。前記安定剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0088] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノンモノメチルエーテル、4-*t*-ブチルカテコール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンが挙げられる。重合禁止剤の含有量は、色調及び硬化性の観点から、重合性化合物の総量100質量部に対し、0.001~5.0質量部が好ましく、0.01~1.0質量部がより好ましい。

[0089] また、本発明の歯科用重合性組成物には、色調の調整又はペースト性状の調整を目的として、公知の添加剤を配合することができる。前記添加剤としては、例えば、着色剤（顔料、染料）、有機溶媒、増粘剤が挙げられる。前

記添加剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記添加剤（例えば、有機溶媒）の含有量は、本発明の趣旨を損なわない限り特に限定されないが、歯科用重合性組成物の総量100質量%中、5質量%未満、1質量%未満、0.1質量%未満、又は0質量%であってもよい。

[0090] 本発明の歯科用重合性組成物は、硬化性に加えて、硬化物の強度、靱性及び耐水性に優れ、溶出物が少ない。従って、本発明の歯科用重合性組成物は、このような利点が生かされる用途に適用でき、口腔内用途に適用できる。

口腔内用途としては、例えば、歯科用接着材、歯科用セメント、歯科用充填修復材、義歯床材料、歯科用咬合スプリント等の歯科材料；睡眠障害治療用材料（特に睡眠時無呼吸症候群用治療具）が挙げられる。本発明の歯科用重合性組成物は光造形用材料として好適であり、特に、光造形で作製される歯科用咬合スプリント、義歯床材料及び睡眠時無呼吸症候群用治療具に最適である。

また、歯科用接着材の好適な実施形態の一例を示す。

好適な歯科用接着材の実施形態としては、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、光重合開始剤（B）、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）、任意成分として水、エタノールやアセトン等の水溶性有機溶媒、重合促進剤、無機フィラーを含有する歯科用重合性組成物が挙げられる。

多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）としては、2，2-ビス〔4-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称「Bis-GMA」）、グリセロールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）としては、酸性基を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性単量体、水酸基を含有する単官能性（メタ）アクリル系重合性単量体が挙げられる。

歯科用接着材においては、歯科用接着材の総量中、多官能性（メタ）アク

リル系重合性化合物（A）を10～90質量%、光重合開始剤（B）を0.001～10質量%、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）を1.0～50質量%、水を0～50質量%、水溶性有機溶媒を0～50質量%含むものが好ましく、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）を20～80質量%、光重合開始剤（B）を0.01～5.0質量%、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）を5.0～40質量%、水を5～40質量%、水溶性有機溶媒を5～40質量%含むものがより好ましく、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）を30～70質量%、光重合開始剤（B）を0.1～1.0質量%、単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）を10～30質量%、水を10～30質量%、水溶性有機溶媒を10～30質量%含むものがさらに好ましい。

[0091] 本発明の歯科用重合性組成物を用いる硬化物の形状は、各用途に応じて変更することができる。また、本発明の歯科用重合性組成物は、必要に応じて、歯科用咬合スプリント、義歯床材料及び睡眠時無呼吸症候群用治療具等の用途毎に、多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、及び光重合開始剤（B）、並びに各種任意の成分（単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）、重合促進剤、フィラー、重合体、軟化剤、安定剤、添加剤等）の種類及び含有量を調整することができる。

[0092] 本発明の歯科用重合性組成物は、その特性、光で硬化した際に、体積収縮率が小さく、寸法精度に優れ、しかも硬化物の強度、靱性及び耐水性に優れる成形品あるいは立体造形物、さらにはその他の造形物が得られるという特性を活かして種々の用途に使用することができ、例えば、光学的立体造形法による立体造形物の製造、流延成形法や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る。

[0093] そのうちでも、本発明の歯科用重合性組成物は、上記した光学的立体造形法で用いるのに適しており、その場合には、光硬化時の体積収縮率を小さく保ちながら、寸法精度に優れ、且つ靱性及び力学的特性に優れる立体造形物を円滑に製造することができる。

- [0094] 本発明の歯科用重合性組成物は、強度、靱性及び耐水性に優れ、力学的特性が高すぎず、適度な柔軟性を有し、溶出物が少ないため、口腔内用途としての使用の中でも、歯列及び／又は顎位を矯正することを目的とした歯科矯正用マウスピース或いはアライナー、又はスポーツ用マウスガード等の歯科用軟質スプリントとしての使用に特に好適である。
- [0095] 本発明の他の実施形態としては、前記したいずれかの歯科用重合性組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法が挙げられる。光学的立体造形法は、特に限定されず、レーザー方式 S L A (Stereolithography Apparatus)、D L P (digital light processing) 方式 S L A 等の液槽光重合法を使用できる。S L A としては、L F S (Low Force Stereolithography) など也可以使用できる。
- [0096] 本発明の歯科用重合性組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、公知の光学的立体造形法及び装置（例えば、DWS社製 D I G I T A L W A X（登録商標） O 2 8 J - P l u s 等の光造形機）のいずれも使用できる。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、高周波などのような歯科用重合性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レーザーなどのレーザー；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、蛍光灯などの照明などが挙げられ、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。
- [0097] 上記したように、本発明の歯科用重合性組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、公知の方法及び公知の光造形システム装置のいずれを使用してもよく、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、所望のパターンを有する硬化層が得られるように、歯科用重合性組成物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歯科用重合性組成物を供給し、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さら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使用するようにしてもよい。

[0098] 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。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、電気部品、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が挙げられ、特に歯科用重合性組成物の造形物の強度、靱性に優れるという特性を活かして、構造物（例えば、建築構造物）中の複雑な形状をしたクッション材、真空成形用金型等の用途に極めて有効に使用することができる。

実施例

[0099] 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、多くの変更が本発明の技術的思想の範囲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。

[0100] 実施例又は比較例に係る歯科用重合性組成物に用いた各成分を略号とともに以下に説明する。

[0101] [多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I－1]

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

U4TH : N, N' - (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン) ビス [2- (アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テトラメタクリレート (共栄社化学株式会社製 分子量 : 673)

[0102] [ウレタン結合を含有しない多官能性 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - I - 2]

D2.6E : 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 (エトキシ基の平均付加モル数 : 2.6、新中村化学工業株式会社製「BPE-100」、分子量 : 約478)

[0103] [多官能性ウレタン化 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - III - 1]
<合成例1> [多官能性ウレタン化 (メタ) アクリル系重合性化合物 (A) - III - 1 - a の製造]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積5 Lの四つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート250 g、及びジラウリル酸ジエーニブチルスズ0.15 gを添加して、攪拌下に70℃に加熱した。

(2) 一方、ポリエステルポリオール (株式会社クラレ製「クラレポリオール (登録商標) P-2050」; セバシン酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールからなるポリオール、重量平均分子量Mw : 2000) 2500 gを側管付きの滴下漏斗に添加し、この滴下漏斗の液を、上記(1)のフラスコ中に滴下した。なお、上記(1)のフラスコ中の溶液を攪拌しつつ、フラスコの内温を65～75℃に保持しながら4時間かけて等速で滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して反応させた。

(3) 次いで、別の滴下漏斗に添加した2-ヒドロキシエチルアクリレート150 gとヒドロキノンモノメチルエーテル0.4 gとを均一に溶解させた液をフラスコの内温を55～65℃に保持しながら2時間かけて上記(2)のフラスコ中に等速で滴下した後、フラスコ内の溶液の温度を70～80℃

に保持しながら4時間反応させることにより、ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I I－1－aを得た。GPC分析による多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I I－1－aの重量平均分子量M_wは2600であった。

[0104] 上記で合成した化合物の重量平均分子量M_wは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0105] 多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I I－1－b：ポリエーテル系ウレタンアクリレート、分子量：1600、新中村化学工業株式会社製「NKオリゴ UA－160TM」

[0106] [ウレタン結合を含有しない多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）－I I－2]

A－BPE－30：2，2－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：30、新中村化学工業株式会社製「A－BPE－30」、分子量：約1656）

[0107] [単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）]

POBA：m－フェノキシベンジルアクリレート（共栄社化学株式会社製）

A－LEN－10：エトキシ化－o－フェニルフェノールアクリレート（新中村化学工業株式会社製）

[0108] [ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）]

AK1：2－ベンジル－2－（ジメチルアミノ）－4’－モルホリノブチロフェノン（IGM Resin B. V. 社製（NL）OmniRad 369）

OX1：1，2－オクタンジオン，1－[4－（フェニルチオ）フェニル]－，2－（o－ベンゾイルオキシム）（BASFジャパン株式会社 Irgacure OXE－01）

CT1：2－クロロチオキサントン（東京化成工業株式会社製）

[0109] [ホスフィンオキシド骨格を含有する光重合開始剤]

T P O : ジフェニル (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド

B A P O : フェニルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド

[0110] [重合禁止剤]

B H T : 3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン

[0111] [実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 2]

表 1 及び表 2 に示す分量 (質量部) で各成分を常温 (2 0 ° C ± 1 5 ° C 、 J I S (日本工業規格) Z 8 7 0 3 : 1 9 8 3) 下で混合して、実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 2 に係る歯科用重合性組成物を調製した。

[0112] 得られた歯科用重合性組成物について、光造形機 (D W S 社製 D I G I T A L W A X (登録商標) O 2 0 D) を用いて、J D M A S 2 5 3 : 2 0 2 0 (歯科用硬質スプリント用 3 D プリント用光重合レジン) 6 . 4 に記載の寸法の試験片 (長さ 6 4 . 0 m m 、幅 1 0 . 0 m m 、厚さ 3 . 3 m m) の造形を行った。この試験片を歯科用重合性組成物の硬化物として、各種試験を行った。

[0113] < 強度 (曲げ弾性率、曲げ強さ) 、靱性 (曲げ破断点変位) >

各実施例及び各比較例に係る歯科用重合性組成物の硬化物について、空气中で 1 日保管後、強度 (曲げ弾性率、曲げ強さ) 、靱性 (曲げ破断点変位) の測定を行った。測定においては、J D M A S 2 5 3 : 2 0 2 0 (歯科用硬質スプリント用 3 D プリント用光重合レジン) 6 . 4 に準拠して曲げ強さ試験により万能試験機 (株式会社島津製作所製、オートグラフ A G - 1 1 0 0 k N) を用いて、支点間距離 5 0 m m 、クロスヘッドスピード 5 m m / m i n で各測定を実施した (n = 5) 。測定値の平均値を表 1 、 2 に示す。

曲げ弾性率としては、歯科用咬合スプリントとして特に好適に使用できる点から、3 0 0 M P a 以上 2 0 0 0 M P a 未満の範囲が好ましく、4 0 0 M P a 以上 1 5 0 0 M P a 以下の範囲がより好ましく、5 0 0 M P a 以上 1 0

00MPa以下の範囲がさらに好ましい。

曲げ強さ（3点曲げ強さ）としては、10MPa以上が好ましく、15MPa以上がより好ましく、20MPa以上がさらに好ましい。

破断点変位としては、破断しないことが好ましい。

破断点変位について、以下の基準で評価し、「A」（靱性が良好）と「B」（靱性が中程度）を合格とした。

<評価基準>

A：変位15mm以上で硬化物が破断した。

B：変位10mm超15mm未満で硬化物が破断した。

C：変位10mm以下で硬化物が破断した。

[0114] <耐水性>

各実施例及び各比較例に係る歯科用重合性組成物の硬化物について、37℃の水中に168時間浸漬後、上記曲げ強さ試験と同様に、曲げ強さを測定した（n=5）。測定値の平均値を表1、2に示す。上記曲げ強さ試験における曲げ強さの測定結果（単位：MPa）を「初期の曲げ強さ」としたとき、空气中で1日保管後からさらに37℃の水中に168時間浸漬後の曲げ強さについて、以下に示す曲げ強さの変化率（低下率）が20%以下であれば耐水性に優れる。表1及び2において、37℃の水中に168時間浸漬後の曲げ強さを「浸漬後の曲げ強さ」と表記する。

曲げ強さの変化率（低下率）（%）＝〔{初期の曲げ強さ（MPa）－37℃の水中に168時間浸漬後の曲げ強さ（MPa）}／初期の曲げ強さ（MPa）〕×100

[0115] <溶出性>

得られた歯科用重合性組成物について、光造形機（DWS社製 DIGITALWAX（登録商標） 020D）を用いて、直径15mm、厚さ1.0mmの円板の造形を行った。得られた円板1枚を10mlのガラス瓶中で、エタノール2.0mlに50℃72時間浸漬したのち、円板を取り除き、エタノールを留去して、抽出物の質量を測定した（n=1）。

得られた抽出物は、THFで溶解し、GC-MS（装置：株式会社島津製作所製 GCMS-QP2010 Ultra、カラム：フロンティア・ラボ製 Ultra ALLOY-1 内径0.25mm、長さ15m、膜厚0.15 μ m）を用いて、主成分の同定を試みた。

[0116]

[表1]

成分 (質量部)		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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
原料	UDMA	45	45	45	45	45	35	55	45	40		45	45	45
	U4TH									5				
	D26E										45			
	多官能性カルゲン化(メ)アクリル系単量体(A)-II-1-a	35	35	35	35	35	40	30	35	35	35	35		35
	多官能性カルゲン化(メ)アクリル系単量体(A)-II-1-b													
	A-BPE-30											35		
	POBA	20	20	20	20	20	25	15		20	20	20	20	20
	A-LEN-10								20					
	AK1	2.0	1.0	3.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	OX1				2.0									
特性	CT1					2.0								
	TPO													0.09
	B-HT	0.5	0.1	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	強度	28	28	27	27	27	23	32	29	33	30	31	27	28
	曲げ弾性率	(MPa)												
	曲げ弾性率	(MPa)	750	740	770	740	670	840	780	860	780	820	760	760
	特性	破断点変位	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A
	耐水性	浸漬後の曲げ弾さ	(MPa)	27	26	26	21	31	27	32	26	29	23	28
	低下率	(%)	3.6	3.6	3.7	3.7	8.7	3.1	6.9	3.0	13.0	6.5	15.0	0.0
	溶出量	mg	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.3	0.1	0.4	0.2	0.5	0.6

[0117] [表2]

成分（質量部）				比較例1	比較例2
原料	(A)-I	UDMA		45	35
		U4TH			
		D2.6E			
	(A)-II	多官能性メタクリ化(メタ)アクリル系単量体(A)-II-1-a		35	35
		多官能性メタクリ化(メタ)アクリル系単量体(A)-II-1-b			
		A-BPE-30			
	(C)	POBA		20	25
		A-LEN-10			
	(B)	AK1			
		OX1			
CT1					
	TPO		2.0		
	BAPO			2.0	
	BHT		0.5	0.5	
特性	強度	曲げ強さ	(MPa)	28	27
		曲げ弾性率	(MPa)	760	780
	靱性	破断点変位		A	A
	耐水性	浸漬後の曲げ強さ	(MPa)	27	26
		低下率	(%)	3.6	3.6
	溶出量		mg	2.8	3.1

[0118] 表 1 及び表 2 に示す通り、実施例 1 ～ 1 3 における歯科用重合性組成物の造形物は、強度、靱性、及び耐水性に優れ、比較例 1 及び 2 の歯科用重合性組成物の造形物と比較して、溶出物が少なかった。

また、実施例 1 ～ 1 3 の歯科用重合性組成物の造形物からの溶出物を GC-MS で分析した結果、検出量が小さく、成分の同定は困難であった。

一方、比較例 1 及び 2 の歯科用重合性組成物の造形物からの溶出物は、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、ジフェニルホスフィン誘導体が検出された。これにより、比較例 1 及び 2 と比べて、実施例 1 ～ 1 3 の歯科用重合性組成物は溶出物が極めて少なく、安全性がより高いことが確認された。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の歯科用重合性組成物は、硬化物の強度、靱性及び耐水性に優れ、硬化物からの溶出物が少ないため、各種歯科材料（特に光造形で作製される歯科用咬合スプリント、義歯床材料）又は各種睡眠障害治療用材料（特に睡眠時無呼吸症候群用治療具）等の口腔内用途に最適である。

請求の範囲

- [請求項1] 多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）、及びホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）を含有する、歯科用重合性組成物。
- [請求項2] 前記ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）が、ノリッシュII型光重合開始剤を含有する、請求項1に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項3] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）が、分子量1000未満の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I、及び／又は分子量1000以上の多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-IIを含有する、請求項1又は2に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項4] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）が、ウレタン結合を含有する分子量1000未満の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1、及び／又はウレタン結合を含有する分子量1000以上の多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1を含有する、請求項3に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項5] 前記多官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-I-1が、1分子内に、ポリマー構造を含有しない（メタ）アクリレートを含む、請求項4に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項6] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1が、1分子内に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含有する（メタ）アクリレートを含む、請求項4に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項7] 前記多官能性ウレタン化（メタ）アクリル系重合性化合物（A）-II-1が、1分子内に、分岐構造を有する炭素数4～18の脂肪族

鎖状ジオール単位に由来する構造を有するポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリ共役ジエン、及び水添ポリ共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリオール部分を含有する（メタ）アクリレートを含む、請求項4に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項8] 前記ホスフィンオキシド骨格を含有しない光重合開始剤（B）が、 α -アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物、及びチオキサントン類からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項9] 単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）をさらに含む、請求項1又は2に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項10] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）が、環状構造を含む単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）-Iを含む、請求項9に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項11] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）-Iが、1個以上の芳香環を含む、請求項10に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項12] 前記単官能性（メタ）アクリル系重合性化合物（C）-Iが、複数の芳香環を含む、請求項10に記載の歯科用重合性組成物。

[請求項13] 請求項1又は2に記載の歯科用重合性組成物からなる、光造形用材料。

[請求項14] 請求項13に記載の光造形用材料の硬化物からなる、義歯床材料。

[請求項15] 請求項13に記載の光造形用材料の硬化物からなる、歯科用咬合スプリント。

[請求項16] 請求項13に記載の光造形用材料の硬化物からなる、睡眠障害治療用材料。

[請求項17] 請求項1又は2に記載の歯科用重合性組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する立体造形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/60(2020.01)i; **A61K 6/62**(2020.01)i; **A61K 6/887**(2020.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08F 290/06**(2006.01)i
FI: A61K6/60; A61K6/62; A61K6/887; C08F2/44 Z; C08F290/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K6/60; A61K6/62; A61K6/887; C08F2/44; C08F290/06

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2020/153269 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 July 2020 (2020-07-30)	1-5, 8, 9, 14
Y	Claims 1, 3, 5, 8, 15, paragraphs [0073]-[0075], [0104], examples 1-14, table 1	1-17
X	JP 60-149603 A (KURARAY CO., LTD.) 07 August 1985 (1985-08-07)	1-5, 9
Y	Claim 1, page 3, upper left column, line 12 to lower right column, 7th line from the bottom, page 6, right column, lines 2-9, examples 1-10	1-17
X	US 2005/0020696 A1 (MONTGOMERY, R. E.) 27 January 2005 (2005-01-27)	1-4, 6, 8, 9
Y	Claim 1, paragraphs [0048]-[0058], example II	1-17
X	JP 2008-081446 A (GC DENTAL PRODUCTS CORPORATION) 10 April 2008 (2008-04-10)	1-5, 8-10
Y	Claims 1, 4, paragraphs [0020]-[0022], examples 1-9	1-17

☒ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

02 September 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 2024

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/JP2024/023620

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-223955 A (TOKUYAMA CORPORATION) 06 September 2007 (2007-09-06) Claims 1, 3, paragraph [0024], examples 1-11	1-5, 8-10
Y		1-17
X	JP 04-366113 A (KANEBO LTD.) 18 December 1992 (1992-12-18) Claim 1, paragraphs [0001], [0010], examples 1, 2	1-3, 5, 8, 9
Y		1-17
X	JP 02-138106 A (G-C TOSHI KOGYO CORPORATION) 28 May 1990 (1990-05-28) Claims 1, 7, page 2, upper left column 3rd line from the bottom to right column, line 5, page 4, lower left column line 11 to page 5, left column, page 5, lower left column, page 6, upper right column, line 2, examples 1-18	1-3, 5, 8, 9, 14, 15
Y		1-17
Y	WO 2020/235628 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 26 November 2020 (2020-11-26) Claims, paragraphs [0004], [0018]-[0041], [0083]	1-17
Y	WO 2021/162007 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 19 August 2021 (2021-08-19) Claims, paragraphs [0003], [0016]-[0035]	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/153269	A1	30 July 2020	US 2022/0087906 A1 Claims 1, 3, 5, 8, 15, paragraphs [0141]-[0146], [0209], examples 1-14, table 1 EP 3895681 A1	
JP	60-149603	A	07 August 1985	US 4668712 A Claim 1, column 2, line 22 to column 3, line 20, column 7, lines 31-45, examples 1-10 EP 150952 A2	
US	2005/0020696	A1	27 January 2005	WO 2001/081437 A1	
JP	2008-081446	A	10 April 2008	(Family: none)	
JP	2007-223955	A	06 September 2007	(Family: none)	
JP	04-366113	A	18 December 1992	(Family: none)	
JP	02-138106	A	28 May 1990	US 5063255 A Claims 1, 7, column 1, lines 7-16, column 4, line 43 to column 5, line 17, column 5, line 60 to column 6, line 39, examples 1-18 GB 2225333 A DE 3938359 A	
WO	2020/235628	A1	26 November 2020	US 2022/0251275 A1 Claims, paragraphs [0004], [0042]-[0067], [0111] EP 3974455 A1	
WO	2021/162007	A1	19 August 2021	US 2023/0091071 A1 Claims, paragraphs [0003], [0023]-[0047] EP 4105250 A1 CN 115038730 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

A61K 6/60(2020.01)i; A61K 6/62(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; C08F 2/44(2006.01)i;
C08F 290/06(2006.01)i
FI: A61K6/60; A61K6/62; A61K6/887; C08F2/44 Z; C08F290/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
A61K6/60; A61K6/62; A61K6/887; C08F2/44; C08F290/06

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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	WO 2020/153269 A1（三井化学株式会社）30.07.2020（2020-07-30） 請求項1、3、5、8、15、[0073]～[0075]、[0104]、実 施例1～14、表1	1-5, 8, 9, 14
Y		1-17
X	JP 60-149603 A（株式会社クラレ）07.08.1985（1985-08-07） 請求項1、第3頁左上欄第12行～右下欄下から第7行、第6頁右欄第2～9 行、実施例1～10	1-5, 9
Y		1-17
X	US 2005/0020696 A1（MONTGOMERY ROBERT ERIC）27.01.2005（2005-01-27） 請求項1、[0048]～[0058]、実施例I I	1-4, 6, 8, 9
Y		1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

02.09.2024

国際調査報告の発送日

10.09.2024

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）

長谷川 茜 4C 3228

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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 2008-081446 A (株式会社ジーシーデンタルプロダクツ) 10.04.2008 (2008 - 04 - 10)	1-5, 8-10
Y	請求項 1、4、[0020] ~ [0022]、実施例 1 ~ 9	1-17
X	JP 2007-223955 A (株式会社トクヤマ) 06.09.2007 (2007 - 09 - 06)	1-5, 8-10
Y	請求項 1、3、[0024]、実施例 1 ~ 11	1-17
X	JP 04-366113 A (鐘紡株式会社) 18.12.1992 (1992 - 12 - 18)	1-3, 5, 8, 9
Y	請求項 1、[0001]、[0010]、実施例 1、2	1-17
X	JP 02-138106 A (而至陶歯工業株式会社) 28.05.1990 (1990 - 05 - 28)	1-3, 5, 8, 9, 14, 15
Y	請求項 1、7、第 2 頁左上欄下から第 3 行 ~ 右欄第 5 行、第 4 頁左下欄第 11 行 ~ 第 5 頁左欄、第 5 頁左下欄第 6 頁右上欄第 2 行、実施例 1 ~ 18	1-17
Y	WO 2020/235628 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC) 26.11.2020 (2020 - 11 - 26)	1-17
	請求の範囲、[0004]、[0018] ~ [0041]、[0083]	
Y	WO 2021/162007 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 19.08.2021 (2021 - 08 - 19)	1-17
	請求の範囲、[0003]、[0016] ~ [0035]	

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/JP2024/023620

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/153269	A1	30.07.2020	US 2022/0087906 A1 請求項 1、3、5、8、1 5、[0141]～[01 46]、[0209]、実 施例 1～14、表 1 EP 3895681 A1	
JP	60-149603	A	07.08.1985	US 4668712 A 請求項 1、第 2 欄第 2 行 ～第 3 欄第 20 行、第 7 欄 第 31～45 行、実施例 1 ～10 EP 150952 A2	
US	2005/0020696	A1	27.01.2005	WO 2001/081437 A1	
JP	2008-081446	A	10.04.2008	(ファミリーなし)	
JP	2007-223955	A	06.09.2007	(ファミリーなし)	
JP	04-366113	A	18.12.1992	(ファミリーなし)	
JP	02-138106	A	28.05.1990	US 5063255 A 請求項 1、7、第 1 欄第 7 ～16 行、第 4 欄第 43 行～第 5 欄第 17 行、第 5 欄第 60 行～第 6 欄第 39 行、実施例 1～18 GB 2225333 A DE 3938359 A	
WO	2020/235628	A1	26.11.2020	US 2022/0251275 A1 請求の範囲、[000 4]、[0042]～[0 067]、[0111] EP 3974455 A1	
WO	2021/162007	A1	19.08.2021	US 2023/0091071 A1 請求の範囲、[000 3]、[0023]～[0 047] EP 4105250 A1 CN 115038730 A	