(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0051623
(43) 공개일자 2020년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/50 (2006.01) *A61C 13/00* (2017.01)
A61C 13/08 (2006.01) *A61C 13/087* (2006.01)
A61K 6/17 (2020.01) *A61K 6/62* (2020.01)
A61K 6/65 (2020.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08K 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/50 (2013.01)
A61C 13/0013 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006822
(22) 출원일자(국제) 2018년08월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/056371
(87) 국제공개번호 WO 2019/048963
국제공개일자 2019년03월14일
(30) 우선권주장
62/556,649 2017년09월11일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
파카 제바
미국 미네소타주 55125 우드버리 벨몬트 드라이브 1350
한센 제임스 디
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

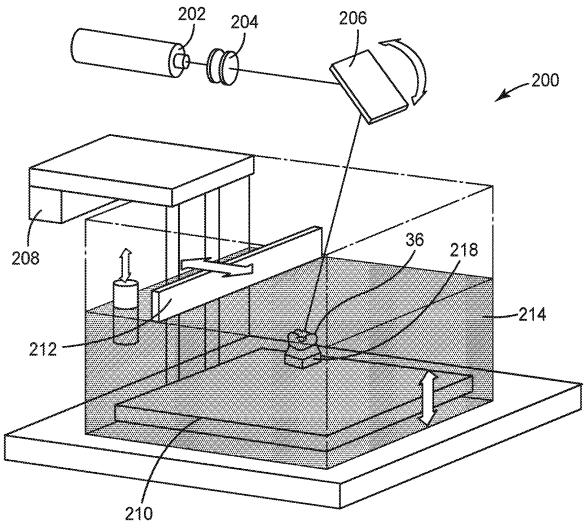
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **적층 제조 공정을 사용하여 제조된 방사선 경화성 조성물 및 복합 물품**

(57) 요 약

적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하는 방사선 경화성 조성물. 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 이상의 중위 직경(D50)을 나타내고, 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 이하의 점도를 나타낸다. 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 것에 의해, 바람직하게는 스테레오포토리소그래피와 같은 적층 제조 공정에 의해 복합 물품을 생성하는 방법, 방치, 및 시스템이 또한 기술된다. 복합 물품은 복합 치과용 수복재를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
A61C 13/082 (2013.01)
A61C 13/087 (2013.01)
A61K 6/17 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01)
A61K 6/65 (2020.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 22/10 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 9/00 (2013.01)

(72) 발명자
우 티엔위
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
프랭크 카스텐
미국 미네소타주 55104 세인트 폴 라폰드 애비뉴 1152
던바 티모시 디
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
코부센 그레고리 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
아부엘야만 아메드 에스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
크레이그 브래들리 디
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 방사선 경질화성(hardenable) 성분;

광개시제; 및

인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료

를 포함하는 방사선 경화성 조성물로서,

상기 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위(median) 직경(D50)을 나타내고, 추가로 상기 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 상기 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 에틸렌계-불포화된, 방사선 경화성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 이량체, 삼량체, 올리고머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 선택적으로 상기 방사선 경화성 조성물에는 중합성 단량체가 실질적으로 없는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 광개시제는 양이온성 광개시제가 아닌, 방사선 경화성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 광개시제는 광-라디칼 광개시제인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 충전제 재료는 무기 미립자를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 무기 미립자는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 탄소, 및 이들의 조합을 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 무기 미립자는 표면 처리된, 방사선 경화성 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 미립자 집단은 나노-충전제를 포함하고, 선택적으로 상기 나노-충전제는 나노-클러스터를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 용매, 단량체, (공)중합체, 유화제, 중합 억제제, 흡수 개질제, 감광제, 착색제, 섬유 보강 재료, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는 방사선 경화성 조성물.

청구항 11

복합 물품의 제조 방법으로서,

(a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 방사선 경화성 조성물은

적어도 하나의 방사선 경질화성 성분;

광개시제; 및

인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료

를 포함하며,

상기 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 상기 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 상기 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및

(b) 상기 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 상기 방사선 경화성 조성물의 상기 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계

를 포함하며,

단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형(near net-shape) 복합 물품을 형성하도록 반복되는, 복합 물품의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 방사선 경화성 조성물을 가열하는 단계, 미경화된 방사선 경화성 조성물을 상기 준정형 복합 물품으로부터 제거하는 단계, 상기 준정형 복합 물품을 용매로 세척하는 단계, 또는 상기 준정형 복합 물품을 가열하는 단계 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 복합 물품의 제조 방법.

청구항 13

제11항의 방법에 따라 제조된 복합 물품으로서, 상기 복합 물품은 치과용 수복재(restoration)인, 복합 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 치과용 수복재는 크라운(crown), 브릿지(bridge), 인레이(inlay), 온레이(onlay), 베니어(veneer), 의치(pontic) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 복합 물품.

청구항 15

치과용 수복재의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및

사용자에 의해 선택된 상기 3D 모델에 응답하여, 적층 제조 장치가 적층 제조 방법을 사용하여 준정형 복합 치과용 수복재를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서

를 포함하는 시스템으로서,

상기 적층 제조 방법은

(a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 방사선 경화성 조성물은

적어도 하나의 방사선 경질화성 성분;

광개시제; 및

인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료

를 추가로 포함하며,

상기 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 상기 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 상기 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계;

및

(b) 상기 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 상기 방사선 경화성 조성물의 상기 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계

를 포함하며,

단계 (a) 및 단계 (b)는 상기 준정형 복합 치과용 수복재를 형성하도록 순차적으로 또는 연속적으로 반복되는, 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합 물품, 및 방사선 경화성 조성물을 선택적으로 경화시킴으로써 그러한 복합 물품을 제조하는 적층 제조(additive manufacturing) 공정에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 공정은 복합 치과용 수복재를 형성하기 위해 적층 제조 장치를 사용하여 방사선 경화성 조성물을 선택적으로 경화시킨다.

배 경 기 술

[0002] 다양한 치과용 수복재, 예를 들어, 크라운(crown), 브릿지(bridge), 인레이(inlay), 온레이(onlay), 베니어(veneer), 및 의치(pontic)가 치과 진료에 사용된다. 사전형성된 치과용 수복재, 예를 들어 치과용 크라운은 공장에서 제조되고, 키트로 치과 의사에게 배송되고, 맞춤 치과용 수복재를 생성하도록 치과 의자 옆에서(chairside) 형상화되거나 달리 구성될 수 있다. 스테인리스 강 및 알루미늄과 같은 금속은 강하면서도 가단성이기 때문에, 그러한 수복재를 위해 유리한 재료였다. 벽 두께가 150 내지 200 마이크로미터인 얇은 벽의 스테인리스 강 크라운은 저비용으로 대량 생산될 수 있고, 치아 구조의 최소한의 제거를 필요로 하며, 치과 의사에 의해 치과 의자 옆에서 트리밍되고 구부러질 수 있어서 꼭 맞고 내구성이 있는 수복재를 생성할 수 있다. 불행하게도, 스테인리스 강을 사용하면 치아-유사 미관이 보통 가능하지 않으며, 금속을 폴리카르보네이트와 같은 (공)중합체로 대체하려는 시도는 강 크라운보다 실질적으로 더 작은 내구성을 갖는 크라운을 산출하였다.

[0003] 지르코니아와 같은 세라믹이 대안적으로 더 미적인 치과용 수복재의 제작에 사용될 수 있으며, 치아 색과 일치하도록 염색되거나 착색될 수 있다. 이들 재료는 전형적으로 양호한 내구성, 높은 강도를 나타내며, 지르코니아의 경우에, 취성 파괴의 위험을 감소시키기 위해 변형 강인화(transformation toughening)를 겪도록 가공될 수 있다. 세라믹 재료는 일반적으로 낮은 연성 및 높은 경도를 갖기 때문에, 수복재의 형상은 바람직하게는 개별 환자의 생치(dentition)에 정확하게 일치하도록 맞춤 생성된다.

[0004] 중합체-세라믹 복합재는 치아를 수복하기 위한 대안적인 재료이다. 이 재료는 치과 실험실에서 사전-형상화되거나, 환자의 구강 내에서의 수복재의 형상화 및 경화를 가능하게 하는 형태로 치과 의사에게 전달될 수 있다. 이 재료의 경화된 형태는 본래의 치아 범랑질보다 낮은 강도를 제공하지만, 다량의 세라믹 충전제의 혼입에 의해 자연 치아 구조에 필적하는 내마모성을 나타내는 수복재를 생성할 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본 기술은 치과용 수복재를 생성하기 위한 새로운 방법 및 재료를 계속하여 탐색한다. 따라서, 새로운 유형의 (공)중합체-세라믹 재료뿐만 아니라 그러한 재료를 치과용 수복재로 가공하는 새로운 방법에 대한 필요성이 존재한다.

[0006] 간략하게는, 일 태양에서, 본 발명은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하는 방사선 경화성 조성물을 기술한다. 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다.

[0007] 다른 태양에서, 본 발명은 복합 물품의 제조 방법을 기술하며, 이 방법은 (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(예를 들어, 방사선 경질화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을

나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함하며, 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형(near net-shape) 복합 물품을 형성하도록 반복된다. 복합 물품은 복합 치과용 수복재, 예를 들어 치과용 크라운, 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 의치, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0008] 추가의 태양에서, 본 발명은 치과용 크라운의 제조 방법을 기술하며, 이 방법은 (a) 하부 에지를 갖는 벽, 및 하부 에지 반대편에서 벽과 결합된 교합부(occlusal portion)를 갖는 치과용 크라운을 위한 설계를 입수하는 단계로서, 벽 및 교합부는 내부 표면 및 반대편의 외부 표면을 형성하며, 벽 및 교합부 둘 모두는 적층 제조가능 재료를 포함하는, 단계; 및 (b) 적층 제조 방법을 사용하여 치과용 크라운을 제조하는 단계를 포함한다. 적층 제조 방법은 (i) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(즉, 광경화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내는, 단계; 및 (ii) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 (i) 및 단계 (ii)는 준정형 복합 물품으로서 치과용 크라운을 형성하도록 반복된다. 선택적으로, 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매 및/또는 중합성 단량체가 실질적으로 없다.

[0009] 또 다른 태양에서, 본 발명은 스테레오-포토리소그래피(stereo-photolithography) 장치를 기술하는데, 이 장치는 배트(vat); 배트 내의 방사선 경화성 조성물, 배트 내의 방사선 경화성 조성물 중에 적어도 부분적으로 침지된 이동가능 스테이지, 및 화학 방사선의 공급원을 포함하며, 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하도록 구성된다. 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다. 선택적으로, 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매 및/또는 중합성 단량체가 실질적으로 없다.

[0010] 또 다른 태양에서, 본 발명은 치과용 수복재의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 사용자에 의해 선택된 3D 모델에 응답하여, 적층 제조 장치가 적층 제조 방법을 사용하여 준정형 복합 치과용 수복재를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함하는 시스템을 기술한다. 적층 제조 방법은 (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계, 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형 복합 치과용 수복재를 형성하도록 순차적으로 또는 연속적으로 반복된다. 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(예를 들어, 방사선 경질화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다.

[0011] 임의의 전술한 태양에서, 방사선 경화성 조성물에는 바람직하게는 유기 용매 및/또는 중합성 단량체가 실질적으로 없다. 바람직하게는, 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 에틸렌계 불포화 재료이며, 이는 더욱 바람직하게는 이량체, 삼량체, 올리고머 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 바람직하게는, 광개시제는 광-라디칼 광개시제이며 양이온성 광개시제가 아니다. 바람직하게는, 충전제 재료는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 탄소, 및 이들의 조합을 포함할 수 있는 무기 미립자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 무기 미립자는 표면 처리된다.

[0012] 다양한 예상치 못한 결과 및 이점이 본 발명의 예시적인 실시 형태에서 얻어진다. 예시적인 실시 형태에서, 본 조성물은 광범위한 적층 제조 공정에서의 그의 사용을 가능하게 하기에 충분히 낮은 점도를 갖는다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 유기 용매 또는 중합성 단량체와 같은 휘발성 성분을 적게 함유하거나 함유하지 않는다. 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 조성물은 충전제 재료의 상분리 및/또는 침강에 저항하며, 따라서 본 조성물은 22℃에서 심지어 4개월 이상의 기간 동안 양호한 저장 수명 및 저장 안정성을 나타낸

다.

[0013] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 원래의 3D 모델에 대한 높은 충실도(fidelity)를 갖는 복합 물품의 신속한 생성을 가능하게 하는 공정을 제공한다. 바람직하게는 치과용 수복재일 수 있는 생성된 복합 물품은 유기 용매 및 단량체와 같은 휘발성 성분의 실질적인 부재로 인해 실질적인 수축 또는 공극 형성 없이 준정형으로 형성될 수 있다. 생성된 복합 물품은 또한 굴곡 강도(Flexural Strength) 시험을 받을 때 높은 굴곡 강도(예를 들어, 80 MPa 이상)를 나타낼 수 있다. 이들 및 다른 예상치 못한 결과 및 이점이 하기의 예시적인 실시 형태의 범주 내에 있다.

[0014] 예시적인 실시 형태의 목록

[0015] 1. 방사선 경화성 조성물로서, 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 이상의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 이하의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 방사선 경화성 조성물.

[0016] 2. 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 에틸렌계-불포화된, 실시 형태 1의 방사선 경화성 조성물.

[0017] 3. 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 이량체, 삼량체, 올리고머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 중합성 단량체가 실질적으로 없는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 방사선 경화성 조성물.

[0018] 4. 광개시제는 양이온성 광개시제가 아닌, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0019] 5. 광개시제는 광-라디칼 광개시제인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0020] 6. 충전제 재료는 무기 미립자를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0021] 7. 무기 미립자는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 탄소, 및 이들의 조합을 포함하는, 실시 형태 6의 방사선 경화성 조성물.

[0022] 8. 무기 미립자는 표면 처리된, 실시 형태 6 또는 실시 형태 7의 방사선 경화성 조성물.

[0023] 9. 미립자 집단은 나노-충전제를 포함하고, 선택적으로 나노-충전제는 나노-클러스터를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0024] 10. 용매, 단량체, (공)중합체, 유화제, 중합 억제제, 흡수 개질제, 감광제, 착색제, 섬유 보강 재료, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 9 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0025] 11. 방사선 경화성 조성물은 22℃에서 4개월 후에 미립자 집단의 침강 또는 상분리를 겪지 않는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 10 중 임의의 실시 형태의 방사선 경화성 조성물.

[0026] 12. 복합 물품의 제조 방법으로서, (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료를 추가로 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 이상의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 이하의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함하며, 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형 복합 물품을 형성하도록 반복되는, 복합 물품의 제조 방법.

[0027] 13. 방사선 경화성 조성물을 가열하는 단계, 미경화된 방사선 경화성 조성물을 준정형 복합 물품으로부터 제거하는 단계, 준정형 복합 물품을 용매로 세척하는 단계, 또는 준정형 복합 물품을 가열하는 단계 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 실시 형태 12의 방법.

[0028] 14. 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 방법에 따라 제조되는 복합 필름.

[0029] 15. 복합 물품은 80 GPa 이상의 굴곡 강도를 나타내는, 실시 형태 14의 복합 물품.

[0030] 16. 복합 물품은 크라운, 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 의치 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 치과용 수복재인, 실시 형태 14 및 실시 형태 15의 복합 물품.

[0031] 17. 준정형 복합 치과용 크라운의 제조 방법으로서, (a) 하부 에지를 갖는 벽, 및 하부 에지 반대편에서 벽과 결합된 교합부를 포함하는 치과용 크라운을 위한 설계를 입수하는 단계로서, 벽 및 교합부는 내부 표면 및 반대편의 외부 표면을 형성하는 단계; 및 (b) 적층 제조 방법을 사용하여 복합 치과용 크라운을 제조하는 단계를 포함하며, 본 방법은 (i) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 추가로 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및 (ii) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 단계 (i) 및 단계 (ii)는 준정형 복합 치과용 크라운을 형성하도록 반복되는, 준정형 복합 치과용 크라운의 제조 방법.

[0032] 18. 스테레오-포토리소그래피 장치로서, 배트; 배트 내의 방사선 경화성 조성물로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료를 추가로 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 방사선 경화성 조성물; 배트 내의 방사선 경화성 조성물 중에 적어도 부분적으로 침지된 이동가능 스테이지, 및 화학 방사선의 공급원을 포함하며, 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하도록 구성된, 스테레오-포토리소그래피 장치.

[0033] 19. 시스템으로서, 치과용 수복재의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 사용자에 의해 선택된 3D 모델에 응답하여, 적층 제조 장치가 적층 제조 방법을 사용하여 준정형 복합 치과용 수복재를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함하며, 적층 제조 방법은 (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료를 추가로 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함하며, 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형 복합 치과용 수복재를 형성하도록 순차적으로 또는 연속적으로 반복되는, 시스템.

[0034] 본 발명의 예시적인 실시 형태의 다양한 태양 및 이점이 요약되었다. 상기의 '발명의 내용'은 본 개시의, 각각의 예시된 실시 형태 또는 본 소정의 예시적인 실시 형태의 모든 구현 형태를 기술하고자 하는 것은 아니다. 하기의 '도면' 및 '발명을 실시하기 위한 구체적인 내용'은 본 명세서에 개시된 원리를 이용하는 소정의 바람직한 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 첨부 도면과 관련하여 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 고찰할 때 본 발명이 더 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 본 발명에 따른 적층 제조를 사용하여 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재를 제조하는 방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 스테레오-포토리소그래피를 사용하여 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재를 제조하기

는 적층 제조 장치의 다이어그램이다.

도 3은 적층 제조 공정을 사용하여 제조된 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 크라운의 이미지의 첫 번째 도면이다.

도 4는 적층 제조 공정을 사용하여 제조된 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 크라운의 이미지의 두 번째 도면이다.

도 5는 적층 제조 공정을 사용하여 제조된 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 크라운의 이미지의 세 번째 도면이다.

도 6은 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재의 적층 제조를 위한 일반화된 시스템의 블록도이다.

도 7은 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재에 대한 일반화된 제조 공정의 블록도이다.

도 8은 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재에 대한 예시적인 제조 공정의 고수준 블록도이다.

도 9는 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재에 대한 예시적인 적층 제조 공정의 고수준 블록도이다.

도 10은 적층 제조 공정을 사용하여 복합 (공)중합체-세라믹 치과용 수복재를 생성하는 데 유용한 예시적인 컴퓨팅 장치의 개략 정면도이다.

도면에서, 동일한 도면 부호는 동일한 요소를 지시한다. 일정한 축척으로 작성된 것이 아닐 수 있는 전술된 도면이 본 개시의 다양한 실시 형태를 제시하지만, '발명을 실시하기 위한 구체적인 내용'에 언급된 바와 같이, 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에, 본 개시는 현재 개시되는 개시 내용을 명백한 제한으로서가 아니라 예시적인 실시 형태의 표현으로서 기술한다. 본 발명의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태가 당업자에 의해 고안될 수 있는 것이 이해되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 정의된 용어에 대한 하기의 용어 설명의 경우, 청구범위 또는 본 명세서의 어딘가 다른 곳에서 상이한 정의가 제공되지 않는 한, 이러한 정의가 전체 출원에 적용되어야 한다.

[0037] **용어**

[0038] 대부분은 잘 알려져 있지만 어떤 설명을 필요로 할 수 있는 소정의 용어가 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐 사용되고 있다. 이들 용어는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 하기와 같이 이해되어야 한다.

[0039] 용어 "적층 제조"는 재료의 부가에 의해 3차원 물품을 제조하는 데 사용되는 공정을 의미한다. 적층 제조 기법의 예는 재료의 연속적인 층들을 컴퓨터 제어 하에서 축적하고 후속하여 방사선에 의해 경화시키는 스테레오-포토리소그래피(SPLA)이다. 물품은 거의 모든 형상 또는 기하학적 형태를 가질 수 있으며, 3차원 모델 또는 다른 전자적 데이터 소스(source)로부터 생성된다. 적층 제조 공정 또는 기법의 다른 예는 3d 인쇄를 포함한다.

[0040] 특정 층 또는 구조적 특징부와 관련하여 용어 "서로 접한(adjoining)"은, 2개의 층이 서로의 옆에서(즉, 서로 인접하여) 직접 접촉해 있거나, 서로 근접하지만 직접 접촉해 있지는 않은(즉, 층들 사이에 개재하는 하나 이상의 추가적 층이 있는) 위치에서, 다른 층과 연결되거나 다른 층에 부착된 것을 의미한다.

[0041] 복수의 입자를 포함하는 집단과 관련하여 용어 "회합된"(associated)은 집합된 및/또는 응집된 둘 이상의 일차 입자의 집단화(grouping)를 지칭한다. 유사하게, 복수의 입자를 포함하는 집단과 관련하여 용어 "회합되지 않은"은 집합 및/또는 응집이 없거나 실질적으로 없는 둘 이상의 일차 입자를 지칭한다.

[0042] 복수의 입자를 포함하는 집단과 관련하여 용어 "응집된"은 전하 또는 극성에 의해 일반적으로 결합되는 입자들의 약한 회합을 설명하는 것이며, 더 작은 실체(entity)로 분해될 수 있다. 응집된 충전제는 예를 들어 데구사(Degussa), 카보트 코포레이션(Cabot Corp) 또는 와커(Wacker)로부터 제품명 에어로실(Aerosil)™, 캡-오-실(CAB-O-SIL)™ 및 HDK로 구매가능하다. 유사하게, "비-응집된 충전제"는 충전제 입자들이 이산된(discrete) 회합되지 않은 (즉, 비-응집되고 비-집합된(non-aggregated)) 상태로 수지 중에 존재함을 의미한다. 원한다면, 이것은 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 입증될 수 있다. 비-응집된 나노-크기 실리카는, 예를 들어 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코 콜로이달 실리카스(NALCO COLLOIDAL SILICAS), 예를 들어 날코 제품 번호 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329로 구매가능하다. 비-응집된 충전제가 사용되며, 이는 예를 들어 유럽 특허 EP 2 167 013 B1호(3M)에 기재되어 있다. 이러한 참고

문헌의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0043] 복수의 입자를 포함하는 집단과 관련하여 용어 "집합된"은, 예를 들어 잔류 화학 물질 처리 또는 부분적인 소결에 의해 종종 함께 결합되는 입자들의 강한 회합을 설명하는 것이다. 집합된 입자들의 비표면(specific surface)은 집합체를 구성하는 일차 입자들의 비표면보다 전형적으로 더 작다(문헌[DIN 53206; 1972] 참조). 더 작은 실체로의 집합체의 추가의 분해는, 집합된 입자들을 수지 중에 분산시키는 동안이 아니라 집합된 충전제를 함유하는 조성물의 표면에 적용되는 폴리싱 단계 동안 일어날 수 있다. 집합된 충전제 및 이의 제조 방법 및 표면 처리는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 01/30304호 및 미국 특허 제6,730,156호(3M)에 기재되어 있다. 이들 참조 문헌의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0044] 용어 "(공)중합체" 또는 "(공)중합체들"은 단일중합체 및 공중합체뿐만 아니라, 예를 들어 공압출에 의해, 또는 예를 들어 에스테르 교환반응을 비롯한 반응에 의해 혼화성 블렌드로 형성될 수 있는 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 용어 "공중합체"는 랜덤, 블록 및 성상(star)(예컨대, 수지상) 공중합체를 포함한다.

[0045] 용어 "경화"는 임의의 메커니즘에 의한, 예를 들어 열, 광, 방사선, e-빔, 마이크로파, 화학 반응, 또는 이들의 조합에 의한 조성물의 경질화 또는 부분 경질화를 의미한다.

[0046] 용어 "경화된"은 경화에 의해 경질화 또는 부분 경질화된 (예를 들어, (공)중합된 또는 가교결합된) 재료 또는 조성물을 지칭한다.

[0047] 용어 "유리"는 열역학적으로 과냉각 및 냉동된 용융물인 무기 비금속 무정형 재료를 의미한다. 유리는 경질이고, 취성이며, 투명한 고체를 지칭한다. 전형적인 예에는 소다-석회 유리 및 붕규산염 유리가 포함된다. 유리는 결정화 없이 강성 상태로 냉각된 융합 무기 생성물이다. 대부분의 유리는 그의 주성분으로서의 실리카 및 소정량의 유리 형성제를 함유한다. 본 명세서에 기재된 충전제 재료 또는 복합 물품은 전형적으로 유리를 함유하지 않는다.

[0048] 용어 "유리-세라믹"은 재료가 유리 재료 및 세라믹 재료를 조합물 또는 혼합물로 포함하도록 하나 이상의 결정질 상이 유리질 상에 의해 둘러싸여 있는 무기 비금속 재료를 의미한다. 따라서, 유리 세라믹은 유리 및 더 전통적인 결정질 세라믹 둘 모두와 다수의 특성을 공유하는 재료이다. 이는 유리로서 형성되고, 이어서 열처리에 의해 부분적으로 결정화될 수 있다. 유리 세라믹은 산화리튬, 산화규소 및 산화알루미늄의 혼합물을 지칭할 수 있다.

[0049] 용어 "경질화성"은, 예를 들어 (공)중합 또는 가교결합, 더욱 특히 방사선-유도 (공)중합 또는 가교결합 등을 야기함으로써 경화 또는 고화될 수 있는 재료를 지칭한다.

[0050] 용어 "중위 입자 크기"는, 하기에서 본 명세서에 정의된 바와 같이, 레이저 회절 입자 크기 분석을 사용하는 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때, D50 직경보다 입자의 50%는 더 크고 입자의 50%는 더 작은, 부피 평균 기준으로 플롯된, 누적 입자 직경 곡선 상의 점을 의미한다.

[0051] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합에 대한 약칭이고, "(메트)아크릴"은 아크릴, 메타크릴, 또는 이들의 조합에 대한 약칭이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(메트)아크릴레이트-작용성 화합물"은 특히 (메트)아크릴레이트 모이어티(moiety)를 포함하는 화합물이다.

[0052] 용어 "단량체"는, 올리고머 또는 중합체를 형성하도록 중합될 수 있고 그에 의해 분자량을 증가시킬 수 있는 ((메트)아크릴레이트 기를 포함하는) 중합성 기를 갖는, 화학식에 의해 특징지어질 수 있는 임의의 화학 물질이다. 단량체의 분자량은 주어진 화학식에 기초하여 보통 간단히 계산될 수 있다.

[0053] 용어 "나노-충전제"는, 개별 입자의 크기가 수 나노미터 정도이며, 예를 들어, 평균 입자 직경이 약 200 nm 미만 또는 약 100 nm 미만 또는 약 50 nm 미만인 충전제를 의미한다. 유용한 예가 미국 특허 제6,899,948호(장(Zhang) 등) 및 미국 특허 제6,572,693호(우(Wu) 등)에 주어져 있다. 나노-크기의 실리카 입자에 관한 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 나노-입자의 크기의 측정은 바람직하게는 집단(population)을 분석하여 평균 입자 직경을 얻는 TEM(투과 전자 현미경) 방법에 기초한다. 입자 직경을 측정하는 데 바람직한 방법은 하기와 같이 기술될 수 있다: 80 nm을 초과하지 않는 두께를 갖는 샘플을, 탄소 안정화 폼바 기재(formvar substrate)를 갖는 200 메시 구리 그리드(에스피아이 서플라이즈(SPI Supplies) - 미국 펜실베이니아주 웨스터 체스터 소재의 스트럭쳐 프로브, 인크.(Structure Probe, Inc.)의 지사) 상에 놓는다. 200 KV에서 제올(JEOL) 200CX(일본 아키시마 소재의 제올, 리미티드(JEOL, Ltd.) 및 제올 유에스에이, 인크(JEOL USA, Inc.)에 의해 판매됨)를 사용하여 투과 전자 현미경 사진(TEM)을 촬영한다. 약 50 내지 100개 입자의 집단 크기를 측정할 수 있으며 평균

직경을 결정한다.

[0054] 용어 "비-가교결합성"은 화학 방사선 또는 상승된 열에 노출될 때 가교결합을 겪지 않는 중합체를 지칭한다. 전형적으로, 비-가교결합성 (공)중합체는 가교결합에 참여할 작용기가 결여되도록 비작용화된 (공)중합체이다.

[0055] 용어 "비반응성 용매"는 방사선 경화성 조성물에서 (공)중합되지 않는 용매이다. 용매는 비반응성이기 때문에, 예를 들어 고점도 방사선 경질화성 성분의 재료 특성에 해로운 영향을 주지 않고서 하기에 논의된 방법에 따라 인쇄된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재로부터 추출될 수 있다. 일반적으로, 비반응성 용매는 유기 용매이도록 선택된다.

[0056] 용어 "교합측"(occlusal)은 환자의 치아의 외측 선단(outer tip)을 향하는 방향을 의미한다. "안면측"(facial)은 환자의 입술 또는 볼을 향하는 방향을 의미하고; "설측"(lingual)은 환자의 혀를 향하는 방향을 의미한다.

[0057] 용어 "입자" 또는 "미립자"는 기하학적으로 결정될 수 있는 형상을 갖는 고체인 물질을 의미한다. 형상은 규칙적이거나 불규칙적일 수 있다. 입자는 전형적으로, 예를 들어 입자 크기 및 입자 크기 분포에 대해 분석될 수 있다. 입자는 하나 이상의 결정자(crystallite)를 포함할 수 있다. 따라서, 입자는 하나 이상의 결정상을 포함할 수 있다.

[0058] 용어 "광개시제"는 방사선(예를 들어, 350 내지 600 nm 또는 350 내지 420 nm의 파장)에 노출될 때에 (공)중합성 조성물의 경화 과정을 시작하거나 개시할 수 있는 화학 물질을 기술하는 데 사용된다.

[0059] 용어 "분말"은 흔들거나 기울일 때 자유롭게 유동할 수 있는 많은 수의 미세한 입자로 구성된 건조한 벌크 재료를 의미한다.

[0060] 용어 "일차 입자 크기"는, 일차 입자인 것으로 간주되는, 회합되지 않은 단일 결정 입자의 크기를 지칭한다. 일차 입자 크기를 측정하기 위해 X-선 회절(XRD) 또는 투과 전자 현미경법(TEM)이 전형적으로 사용된다.

[0061] 용어 "인쇄가능"은 경화(즉, 경질화) 전에 경화성(즉, 경질화성) 조성물이 하나 이상의 적층 제조 공정 또는 시스템의 요건 및 파라미터에 부합하는 점도 프로파일을 가짐을 의미한다.

[0062] 용어 "방사선 경화성" 및 "방사선 경질화성"은 동의어로 사용되며, 본 명세서에서의 참고 목적을 위해, 전자기 방사선의 공급원에 대한 노출에 의해 적어도 부분적으로 경화(예를 들어, (공)중합 또는 가교결합)되어 복합 물품을 제공할 수 있는 경화성 또는 경질화성 조성물 또는 성분을 의미한다.

[0063] 용어 "수지"는 경화성 조성물에 존재하는 모든 방사선 경질화성 성분(단량체, 올리고머 및/또는 (공)중합체)을 포함한다. 수지는 단지 하나의 방사선 경질화성 성분 화합물 또는 상이한 (공)중합성 화합물들의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0064] 용어 "수지 개질된 유리 이오노머 시멘트"는 산-반응성 유리, 폴리산, 물, 중합성 성분들 및 개시제를 포함하는 경질화성 치과용 재료를 의미한다. 수지 개질된 유리 이오노머 시멘트는 이중(twofold) 경화 반응, 유리 이오노머 산 염기 기반 시멘트 반응 및 전형적으로 (메타크릴레이트) 아크릴레이트 기반 단량체의 중합을 거친다.

[0065] 용어 "졸"은 액체 내의 콜로이드성(즉, 1 마이크로미터 미만의 입자 직경) 고체 입자의 분산물을 의미한다.

[0066] 용어 "열가소성"은 유리 전이점을 초과하여 충분히 가열될 때 유동하고 냉각될 때 고체로 되는 (공)중합체를 지칭한다.

[0067] 용어 "열경화성"은 경화 시에 영구적으로 굳어지게 되고 후속 가열 시에 유동하지 않게 되는 (공)중합체를 지칭한다. 열경화성 (공)중합체는 전형적으로 가교결합된 (공)중합체이다.

[0068] 수치값 또는 형상과 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"은 수치값 또는 특성 또는 특징의 +/- 5%를 의미하지만, 정확한 수치값을 명확히 포함한다. 예를 들어, "약" 1 Pa-sec의 점도는 0.95 내지 1.05 Pa-sec의 점도를 말하지만, 정확하게 1 Pa-sec의 점도를 또한 명확히 포함한다. 유사하게, "실질적으로 정사각형"인 주연부(perimeter)는, 각각의 측면 에지가 임의의 다른 측면 에지의 길이의 95% 내지 105%인 길이를 갖는 4개의 측면 에지를 갖는 기하학적 형상을 기술하려는 것이지만, 각각의 측면 에지가 정확하게 동일한 길이를 갖는 기하학적 형상을 또한 포함한다.

[0069] 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정 상황 하에서 소정의 이익을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 실시

형태를 본 발명의 범주로부터 배제하도록 의도되지 않는다.

[0070] 특성 또는 특징과 관련하여 용어 "실질적으로"는 특성 또는 특징이, 그러한 특성 또는 특징과 정반대의 것이 나타나는 것보다 더 큰 정도로 나타난다는 것을 의미한다. 예를 들어, "실질적으로" 투명한 기재는 투과시키지 못하는 (예를 들어, 흡수하고 반사하는) 것보다 더 많은 방사선(예를 들어, 가시광)을 투과시키는 기재를 지칭한다. 따라서, 그것의 표면에 입사하는 가시광의 50% 초과를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명하지만, 그것의 표면에 입사하는 가시광의 50% 이하를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명하지 않다.

[0071] 개시된 코팅된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재에서 다양한 요소들의 위치에 대해 "상부에"(atop), "상에"(on), "위에"(over), "덮는"(covering), "최상부에"(uppermost), "아래에 놓인"(underlying) 등과 같은 배향 용어를 사용함으로써, 수평으로 배치되고 위쪽으로 향해 있는 기재에 대한 요소의 상대적 위치를 지칭한다. 그러나, 달리 지시되지 않는 한, 기재 또는 (공)중합체-세라믹 복합 수복재가 제조 동안에 또는 제조 후에 공간 내에서 임의의 특정 배향을 가져야만 하는 것으로 의도되지 않는다.

[0072] 본 발명의 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 기재 또는 다른 요소에 대한 층의 위치를 기술하는 데 용어 "오버코팅된"(overcoated)을 사용함으로써, 기재 또는 다른 요소의 상부에 있지만 그러한 기재 또는 다른 요소에 반드시 근접할 필요는 없는 층을 지칭한다.

[0073] 층의 위치를 다른 층들에 대해 기술하기 위해 용어 "~에 의해 분리된"을 사용함으로써, 2개의 다른 층들 사이에 위치되지만 어느 쪽의 층에도 반드시 이웃하거나 인접해 있지 않는 층을 지칭한다.

[0074] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "화합물"을 함유하는 미세 섬유에 대한 언급은 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함한다.

[0075] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다.

[0076] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함함).

[0077] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시 형태에 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 기술된 수치 파라미터는 본 발명의 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한으로, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 보고된 유효 숫자의 수의 관점에서 그리고 통상의 반올림 기법을 적용함으로써 적어도 해석되어야 한다.

[0078] 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 수정 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태가 하기에 기술된 예시적인 실시 형태로 한정되지 않고 청구범위 및 임의의 그 등가물에 기재된 제한에 의해 규제되어야 한다는 것을 이해하여야 한다.

[0079] 이제 본 개시의 다양한 예시적인 실시 형태가 특히 도면을 참조하여 기술될 것이다. 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 수정 및 변경을 취할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태가 하기에 기술된 예시적인 실시 형태로 한정되어서는 안 되고 청구범위 및 임의의 그 등가물에 기재된 제한에 의해 좌우되어야 한다는 것이 이해되어야 한다.

[0080] **방사선 경화성 조성물**

[0081] 본 발명은, 하기에 추가로 기술된 바와 같이, 적층 제조 장치 공정(예를 들어, 스테레오-포토리소그래피)을 사용하여 준정형 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 수복재를 생성하는 데 유용한 방사선 경화성 조성물을 기술한다. 따라서, 하나의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하는 방사선 경화성 조성물을 기술한다. 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다.

[0082] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 공지된 기법에 의해 혼합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를

들어, 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물의 제조 방법은 방사선 경화성 조성물의 모든 또는 실질적으로 모든 성분을 혼합하는 단계, 혼합물을 가열하는 단계, 및 선택적으로, 가열된 혼합물을 여과하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 혼합물을 연화(softening)시키는 것은 약 30℃ 내지 약 85℃, 더욱 바람직하게는 약 35 내지 50℃ 또는 심지어 35 내지 40℃ 범위의 온도에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 조성물의 모든 또는 실질적으로 모든 성분을 반응 용기 내에 넣고, 생성된 혼합물을 교반하면서 약 30℃ 내지 약 85℃, 더욱 바람직하게는 약 35℃ 내지 약 50℃ 또는 심지어 35 내지 40℃ 범위의 온도로 가열함으로써 생성된다. 혼합물이 실질적으로 균질화된 상태를 달성할 때까지 가열 및 교반은 계속된다.

[0083] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 또한 미경화 상태로, 생소지(green body)로서, 그리고 후경화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재로서 다양한 바람직한 특성을 나타낼 수 있다. 미경화 시에, 방사선 경화성 조성물은 유리하게는, 하기에 추가로 기술되는 바와 같은 하나 이상의 적층 제조 시스템의 요건 및 파라미터에 부합하는 점도 프로파일을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 방사선 경화성 조성물은 양호한 저장 안정성을 나타내며, 22℃에서 4개월 후에도 미립자 집단의 침강 또는 상분리를 겪지 않는다.

[0084] 방사선 경질화성 성분

[0085] 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분 또는 방사선 경화성 성분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 방사선 경화는 (공)중합 또는 가교결합 반응을 개시하기에 충분한 에너지를 갖는 화학 방사선의 공급원으로 방사선 경질화성 성분을 선택적으로 조사하는 것을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 자외(UV) 방사선, e-빔 방사선, 또는 둘 모두가 화학 방사선의 공급원으로서 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 감마선이 방사선 공급원으로서 사용될 수 있다.

[0086] 적합한 방사선 경질화성 성분은 바람직하게는 에틸렌계 불포화되며, 즉, 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하고, 부가 또는 자유 라디칼 (공)중합을 겪을 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분은 이량체, 삼량체, 올리고머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 방사선 경화성 조성물에는 단량체가 실질적으로 없다.

[0087] 소정 실시 형태에서, 방사선 경질화성 성분은 분자량이 10,000 그램/몰 이하, 9,000 g/몰 이하, 8,000 g/몰 이하, 7,000 g/몰 이하, 6,000 g/몰 이하, 또는 5,000 g/몰 이하이다. 그러한 분자량을 갖는 방사선 경질화성 성분을 포함하는 것은 배트 (공)중합 방법과 함께 사용하기에 충분히 낮은 점도를 갖는 방사선 경화성 조성물을 제공하는 데 도움이 될 수 있다. 더욱이, 분자량이 낮은 방사선 경질화성 성분(예를 들어, 단량체 및/또는 올리고머)을 사용하는 것은, 방사선 경질화성 성분이 용액 중의 (공)중합체에 상호침투할 수 있는 용이성을 증가시켜 방사선 경질화성 성분의 (공)중합 시에 일체형 (공)중합체-세라믹 복합 수복재를 제공한다. 또한, 선택된 실시 형태에서, 방사선 경질화성 성분은 물에 용해가능하거나 분산가능하다.

[0088] 방사선 경질화성 성분은 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 50 중량% 미만, 예를 들어 5 내지 25 중량%(종점 포함)의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다. 전형적으로, 방사선 경질화성 성분은 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 7 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 12 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다.

[0089] 광개시제

[0090] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 광개시제를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 광개시제는 양이온성 광개시제가 아니다. 더욱 바람직하게는, 광개시제는 광-라디칼 광개시제이다. 광개시제는 전형적으로 0.1 내지 5 중량% 또는 0.2 내지 4 중량% 또는 0.5 내지 3 중량%의 양으로 존재한다.

[0091] 소정 실시 형태에서, 광개시제(들)는 하기 파라미터들 중 적어도 하나 이상, 때때로 전부를 특징으로 할 수 있다:

[0092] - 200 내지 500 nm 또는 300 내지 450 nm 범위 내의 방사선 흡수 대역을 나타냄;

[0093] - 약간 노르스름한 색임.

[0094] 광개시제는 경화성 조성물에 존재하는 방사선 경화성 성분(들)의 경화 또는 경질화 반응을 시작하거나 개시할 수 있어야 한다. 광개시제는 전형적으로 300 내지 450 nm의 파장 범위, 바람직하게는 350 내지 420 nm의 파장 범위의 광 흡수 대역을 나타낸다.

[0095] 적합한 광개시제는 바스프(BASF)(독일 루트비히스하펜 소재)로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 및 다로큐르(DAROCUR)로 입수가능한 것들이며, 이들에는 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(이르가큐어 184), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(이르가큐어 651), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드(이르가큐어 819), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(이르가큐어 2959), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논(이르가큐어 369), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(이르가큐어 907), 올리고[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로파논] 에사큐어(ESACURE) ONE(이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스.피.에이.(Lamberti S.p.A.)), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(다로큐르 1173), 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(이르가큐어 TPO), 및 2,4,6-트라이메틸벤조일페닐 포스피네이트(이르가큐어 TPO-L)가 포함된다.

[0096] 추가적인 적합한 광개시제에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 벤질 다이메틸 케탈, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 아이소프로필 에테르, 아니소인 메틸 에테르, 방향족 설포닐 클로라이드, 광활성 옥심, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0097] 일부 예시적인 실시 형태에서, 포스핀 옥사이드 모이어티를 포함하는 광개시제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 광개시제의 예에는, 예를 들어 미국 특허 제4,737,593호에 기재된 바와 같은 아실포스핀 옥사이드의 부류가 포함된다. 그러한 아실포스핀 옥사이드는 하기 일반식을 갖는다:

[0098] $(R^9)_2 - P(=O) - C(=O)-R^{10}$

[0099] 상기 식에서, 각각의 R^9는 개별적으로 하이드로카르빌 기, 예를 들어 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 및 아르알킬일 수 있고, 이들 중 임의의 것은 할로-, 알킬- 또는 알콕시-기로 치환될 수 있거나, 또는 2개의 R^9 기가 연결되어 인 원자와 함께 고리를 형성할 수 있고, R^{10}은 하이드로카르빌 기, S-, O-, 또는 N-함유 5원 또는 6원 복소환식 기, 또는 $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ 기이고, Z는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 페닐렌과 같은 2가 하이드로카르빌 기를 나타낸다.

[0100] 바람직한 아실포스핀 옥사이드는 R^9 및 R^{10} 기가 페닐 또는 저급 알킬- 또는 저급 알콕시-치환된 페닐인 것들이다. "저급 알킬" 및 "저급 알콕시"란, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 그러한 기를 의미한다. 가장 바람직하게는, 아실포스핀 옥사이드는 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드 (이르가큐어™ 819, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))이다.

[0101] 3차 아민 환원제가 아실포스핀 옥사이드와 조합하여 사용될 수 있다. 예시적인 3차 아민에는 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 포함된다.

[0102] 400 nm 초과 내지 1,200 nm의 파장에서 조사 시에 자유 라디칼 개시가 가능한 구매가능한 포스핀 옥사이드 광개시제에는 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 중량 기준 25:75 혼합물(이르가큐어™ 1700, 시바 스페셜티 케미칼스), 2-벤질-2-(N,N-다이메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논(이르가큐어™ 369, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(η5-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)-비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐) 티타늄(이르가큐어™ 784 DC, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 중량 기준 1:1 혼합물(다로큐르™ 4265, 시바 스페셜티 케미칼스), 및 에틸-2,4,6-트라이메틸벤질페닐 포스피네이트(루시린(LUCIRIN)™ LR8893X, 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)), 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐-포스핀 옥사이드(루시린™ TPO)가 포함된다.

[0103] 광개시제는 적층 제조 공정의 특정 제약에 따라 임의의 양으로 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광개시제는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 이하의 양으로 방사선 경화성 조성물에 존재한다. 일부 경우에, 광개시제는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 광개시제(들)는 전형적으로 하기의 양으로 존재한다:

[0104] - 하한 양: 0.01 중량% 이상 또는 0.05 중량% 이상 또는 0.1 중량% 이상;

[0105] - 상한 양: 3 중량% 이하 또는 2 중량% 이하 또는 1.5 중량% 이하;

[0106] - 범위: 0.01 내지 3 중량% 또는 0.05 내지 2 중량% 또는 0.1 내지 1.5 중량%;

[0107] 중량%는 전체 조성물의 중량에 대한 것이다.

[0108] 충전제 재료

[0109] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 포함하는 충전제 재료를 추가로 포함한다. 미립자 집단은, 본 명세서에서 하기에 기재되는 바와 같이, 레이저 회절 입자 크기 분석을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 1 마이크로미터 이상의 중위 직경(D50)을 나타낸다. 방사선 경화성 조성물에 사용되는 충전제의 양 및 중위 직경은 경화성 조성물의 점도, 경화된 조성물의 내마모성 또는 둘 모두에 영향을 줄 수 있다.

[0110] 미립자 집단은 전형적으로 하기의 양 중 어느 하나로 존재한다:

[0111] - 하한 양: 인쇄가능 조성물의 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 또는 심지어 70 중량% 이상;

[0112] - 상한 양: 인쇄가능 조성물의 80 중량%, 75 중량%, 70 중량%, 또는 심지어 65 중량% 또는 55 중량% 이하;

[0113] - 범위: 인쇄가능 조성물의 50 중량% 내지 80 중량%(종점 포함), 50 중량% 내지 75 중량%(종점 포함), 또는 50 중량% 내지 65 중량%(종점 포함).

[0114] 현재 바람직한 실시 형태에서, 충전제 재료는 무기 미립자를 포함하거나 무기 미립자로 전적으로 구성될 수 있다. 무기 미립자는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 탄소, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 무기 미립자의 적어도 일부분은, 하기에 추가로 기재되는 바와 같이, 유리하게는 표면 처리될 수 있다.

[0115] 일부 예시적인 실시 형태에서, 무기 충전제 재료는 건식 실리카를 포함할 수 있다. 소수성 건식 실리카의 비표면은 전형적으로 100 내지 300 m^2/g 또는 150 내지 250 m^2/g이다. 원한다면, 상이한 건식 실리카의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 표면이 소수성 표면 처리제로 처리된 건식 실리카와 표면이 친수성 표면 처리제로 처리된 건식 실리카의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0116] 적합한 소수성 표면 처리제에는 $-OSiR_3$이 포함되며, 여기서, R은 C_{1-4} 알킬, 바람직하게는 메틸 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 소수성 건식 실리카는 또한 상표명 HDK, 특히 HDK-H™ 2000(와커), 또는 에어로실™ R812(에보닉(Evonik))로 구매가능하다.

[0117] (메트)아크릴실란과 같은, 표면이 중합성 모이어티를 포함하는 표면 처리제로 처리된 건식 실리카를 사용하는 것은 때때로 경화성 조성물의 바람직하지 않은 증점화로 이어질 수 있으며, 이는 경화성 조성물을 적층 제조 공정에서의 가공 재료로서 덜 적합하게 만들 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0118] 그러나, 예시적인 일 실시 형태에 따르면, 경화성 조성물은 전형적으로 (메트)아크릴실란과 같은, 중합성 모이어티를 포함하는 표면 처리제로 표면 처리된 건식 실리카를 2 중량% 초과 또는 1.5 중량% 초과 또는 1 중량% 초과의 양으로 함유하지 않는다.

[0119] 존재하는 경우, 건식 실리카는 전형적으로 하기의 양 중 어느 하나로 존재한다.

[0120] - 하한 양: 0.5 중량% 이상 또는 1 중량% 이상 또는 1.5 중량% 이상;

[0121] - 상한 양: 8 중량% 이하 또는 7 중량% 이하 또는 5 중량% 이하;

[0122] - 범위: 0.5 내지 8 중량% 또는 1 내지 7 중량% 또는 1.5 내지 5 중량%;

[0123] 중량%는 전체 경화성 조성물의 중량에 대한 것이다.

[0124] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 미립자 집단은 나노-충전제를 포함할 수 있다. 선택적으로, 나노-충전제는 나노-클러스터(들)를 포함한다. 하나 이상의 상이한 종류의 나노-클러스터(들)가 존재할 수 있다. 다른 충전제들과 비교하여 나노-클러스터(들)를 사용하는 것이 유익할 수 있는데, 이는 충전제 로딩량(load)이 높은 조성물의 제형화를 가능하게 하여 더 우수한 기계적 특성, 예를 들어 폴리싱성(polishability) 또는 마모도과 더 높은 미감을 야기하기 때문이라는 것이 밝혀졌다. 나노-클러스터는, 존재하는 경우, 전형적으로 하기 특징들 중 적어도 하나 또는 전부를 특징으로 할 수 있다:

[0125] - 비표면적: 30 내지 400 m^2/g 또는 60 내지 300 m^2/g 또는 80 내지 250 m^2/g,

[0126] - SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 및 이들의 혼합물의 입자를 포함함.

[0127] 원한다면, 나노-클러스터의 비표면적은 콴타크롬 인스트루먼츠(Quantachrome Instruments)(미국 플로리다주 보인톤 비치 소재)로부터 입수가능한 측정 장치(예를 들어, 모노소르브(Monosorb)™)를 사용하여, 브루나우어, 에메트 및 텔러(BET)의 방법에 따라 결정될 수 있다.

[0128] 집합된 나노-크기 입자를 포함하는 적합한 나노-충전제는, 예를 들어 미국 특허 제6,730,156호(제조예 A)에 기재된 공정에 따라 생성될 수 있다. 집합된 나노-크기 입자를 포함하는 유용한 나노-충전제는 적합한 졸 및 하나 이상의 산소 함유 중금속 화합물 용액(들) 전구체로부터 제조될 수 있고, 이들은 염, 졸, 용액 또는 나노-크기 입자일 수 있으며; 이들 중, 졸이 바람직하다.

[0129] 고체 입자는 전형적으로 주변 액체보다 밀도가 더 크고, 분산력이 중력보다 더 크도록 충분히 작다. 또한, 입자는 일반적으로 가시광을 굴절시키지 않도록 충분히 작은 크기를 갖는다. 전구체 졸을 적절히 선택함으로써 원하는 정도의 시각적 불투명도, 강도 등이 얻어진다.

[0130] 졸의 선택에 지침이 될 요인들은 하기 특성들의 조합에 따라 좌우된다: a) 개별 입자들의 평균 크기는 바람직하게는 직경이 100 nm 미만이고, b) 산성도: 졸의 pH는 바람직하게는 6 미만 더욱 바람직하게는 4 미만이어야 하고, c) 분무 건조 또는 하소와 같은 후속 단계 동안, 개별 이산된 입자가 (충전제 제조 공정 동안의) 용이하게 분산되거나 분쇄될 수 없는 더 큰 크기의 입자로 과도하게 응집되는 것을 유발하며 따라서 그러한 나노입자를 포함하는 복합재로 제조된 치과용 수복재의 반투명성 및 폴리싱 특성을 감소시키는 불순물이 졸에는 없어야 한다.

[0131] 출발 졸이 염기성인 경우, 예를 들어 질산 또는 다른 적합한 산을 첨가하여 산성화시켜서 pH를 감소시켜야 한다. 그러나, 염기성 출발 졸을 선택하는 것은 덜 바람직한데, 이는 추가 단계를 필요로 하고 바람직하지 않은 불순물의 도입으로 이어질 수 있기 때문이다. 바람직하게는 회피되는 전형적인 불순물은 금속 염, 특히 알칼리 금속, 예를 들어 나트륨의 염이다.

[0132] 비-중금속 졸 및 중금속 산화물 전구체는 바람직하게 경질화성 수지의 굴절률을 정합시키는 몰 비로 함께 혼합된다. 이는 낮고 바람직한 시각적 불투명도를 부여한다. 바람직하게는, 비-HMO:HMO로 표시되는, 비-중금속 산화물("비-HMO") 대 중금속 산화물("HMO")의 몰 비 범위는 0.5:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 9:1, 가장 바람직하게는 4:1 내지 7:1이다.

[0133] 집합된 나노-크기 입자가 실리카 및 지르코늄 함유 화합물을 함유하는 예시적인 일 실시 형태에서, 제조 방법은 약 5.5:1 몰 비의 실리카 졸과 지르코닐 아세테이트의 혼합물에서 시작한다. 비-중금속 산화물 졸과 중금속 산화물 전구체를 혼합하기 전에, 바람직하게는 비-중금속 산화물 졸의 pH를 감소시켜 pH가 1.5 내지 4.0인 산성 용액을 제공한다. 이어서, 비-중금속 산화물 졸을, 중금속 산화물 전구체를 함유하는 용액과 천천히 혼합하고 격렬히 교반한다. 강한 교반을 바람직하게는 블렌딩 공정 내내 수행한다. 이어서, 용액을 건조시켜 물 및 다른 휘발성 성분들을 제거한다. 건조는, 예를 들어, 트레이 건조, 유동층 및 분무 건조를 포함하는 다양한 방식으로 달성될 수 있다. 지르코닐 아세테이트가 사용되는 바람직한 방법에서, 건조는 분무 건조에 의한 것이다.

[0134] 생성되는 건조된 재료는 바람직하게는 실질적으로 구형인 작은 입자뿐만 아니라 부서진 중공 구체로 구성된다. 이러한 단편들을 이어서 배치식(batch)으로 하소시켜 잔류 유기물을 추가로 제거한다. 잔류 유기물의 제거는 충전제가 더 취성으로 되게 하며, 이는 더 효율적인 입자 크기 감소를 가져온다. 하소 동안, 침지(soak) 온도는 바람직하게는 200℃ 내지 800℃, 더욱 바람직하게는 300℃ 내지 600℃로 설정된다. 침지는 하소되는 재료의 양에 따라 0.5시간 내지 8시간 동안 수행된다. 하소 단계의 침지 시간은 평탄한(plateaued) 표면 영역이 얻어지도록 하는 것이 일반적으로 바람직하다. 시각적 검사에 의해 결정할 때, 생성되는 충전제가 백색으로 되며 흑색, 회색, 또는 호박색 입자가 없도록 시간 및 온도가 선택되는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0135] 이어서, 세디그래프(Sedigraph) 5100(미국 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메트릭스(Micrometrics))을 사용하여 결정할 수 있는 바와 같이, 하소된 재료를 바람직하게는 (체적 기준으로) 5 μm 미만, 바람직하게는 2 μm 미만의 중위 입자 크기로 밀링한다. 입자 크기 결정은, 애큐러시(Accuracy) 1330 비중계(미국 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메트릭스)를 사용하여 충전제의 비밀도(specific density)를 우선 얻음으로써 수행될 수 있다. 밀링은, 예를 들어 교반 밀링, 진동 밀링, 유체 에너지 밀링, 제트 밀링 및 볼 밀링을 포함하는 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 볼 밀링이 일반적으로 바람직한 방법이다.

[0136] 생성되는 충전제는 집합된 나노-크기 입자를 포함하거나, 함유하거나, 그로 본질적으로 이루어지거나 또는 그로

이루어진다. 원한다면, 이것은 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 입증될 수 있다. 원한다면, 충전제 입자의 표면은 표면 처리될 수 있다. 표면-처리는 미국 특허 제6,730,156호(윈디쉬(Windisch) 등) 또는 미국 특허 제6,730,156호(우 등)에 기재된 바와 같은 공정에 따라 달성될 수 있다. 이들 참조 문헌의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0137] 일단 수지 중에 분산되면, 충전제는 집합된 상태로 유지된다. 즉, 분산 단계 동안 입자는 이산된 (즉, 개별적인) 그리고 회합되지 않은 (즉, 비-집합된) 입자로 분해되지 않는다.

[0138] 존재하는 경우, 나노-클러스터(들)는 전형적으로 하기의 양 중 어느 하나로 존재한다.

[0139] - 하한 양: 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상 또는 15 중량% 이상;

[0140] - 상한 양: 40 중량% 이하 또는 38 중량% 이하 또는 35 중량% 이하;

[0141] - 범위: 5 내지 40 중량% 또는 10 내지 38 중량% 또는 15 내지 35 중량%;

[0142] 중량%는 전체 경화성 조성물의 중량에 대한 것이다.

[0143] 경화성 조성물은, 일부 예시적인 실시 형태에서, 또한 x-선 가시적 입자를 포함할 수 있다. x-선 가시적 입자를 치과용 조성물에 첨가하는 것은, 의사가 환자의 입 안에 배치된 경우의 재료를 더 잘 확인할 수 있게 하고 건강한 치아 구조와 인공 재료를 구별할 수 있게 한다는 점에서 유익하다. 재료는 방사선비투과성(radiopaque)이다.

[0144] 적합한 x-선 가시적 입자에는 금속 산화물 및 금속 플루오라이드의 입자가 포함된다. 원자 번호가 약 28보다 큰 중금속의 산화물 또는 플루오라이드가 바람직할 수 있다. 중금속 산화물 또는 플루오라이드는, 그것이 분산되는 경질화된 수지에 바람직하지 않은 색 또는 음영이 부여되지 않도록 선택되어야 한다. 예를 들어, 철 및 코발트는 치과용 재료의 중간 치아 색에 어둡고 대비되는 색을 부여하기 때문에 유리하지 않을 것이다.

[0145] 더욱 바람직하게는, 중금속 산화물 또는 플루오라이드는 원자 번호가 30보다 큰 금속의 산화물 또는 플루오라이드이다. 적합한 금속 산화물은 이트륨, 스트론튬, 바륨, 지르코늄, 하프늄, 니오븀, 탄탈럼, 텅스텐, 비스무트, 몰리브덴, 주석, 아연, 란타넘족 원소(즉, 원자 번호가 57 내지 71의 범위인 원소), 세륨 및 이들의 조합의 산화물이다.

[0146] 적합한 금속 플루오라이드는 예를 들어 이트륨 트라이플루오라이드 및 이터븀 트라이플루오라이드이다. 가장 바람직하게는, 원자 번호가 30보다 크지만 72보다 작은 중금속의 산화물 및 플루오라이드가 선택적으로 본 발명의 재료에 포함된다. 특히 바람직한 방사선비투과성 금속 산화물에는 산화란타넘, 산화지르코늄, 산화이트륨, 산화이터븀, 산화바륨, 산화스트론튬, 산화세륨, 및 이들의 조합이 포함된다. 방사선비투과성을 증가시키기 위한 다른 적합한 충전제는 바륨 및 스트론튬의 염, 특히 스트론튬 설페이트 및 바륨 설페이트이다.

[0147] 존재한다면, x-선 가시적 입자는 전체 조성물의 중량에 대해 0.1 내지 20 중량% 또는 1 내지 15 중량% 또는 2 내지 10 중량%의 양으로 전형적으로 존재한다.

[0148] 선택적인 성분

[0149] 다양한 추가 성분이 선택적으로 방사선 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 따라서, 일부 예시적인 실시 형태에서, 방사선 경화성 조성물은 용매, 단량체, (공)중합체, 유화제, 중합 억제제, 흡수 개질제, 감광제, 착색제, 섬유 보강 재료, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 포함한다.

[0150] 일부 예시적인 실시 형태에서, 중금속 산화물 또는 금속 플루오라이드 입자는 표면 처리될 수 있다.

[0151] *선택적인 용매(들)*

[0152] 현재 바람직하지는 않지만, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 선택적으로 적어도 하나의 용매, 바람직하게는 비반응성 유기 용매를 포함할 수 있다. 방사선 경질화성 성분의 점도는 성분을 비반응성 용매와 같은 용매 중에 희석시킴으로써 상당히 감소될 수 있다. 본 발명에 유용한 비반응성 용매는 본 명세서에서 임시 용매로 지칭된다.

[0153] 소정 실시 형태에서, 임시 용매는 유리하게는 물이며, 이는 저렴하며 환경 친화적인 용매이다. 대안적으로, 임시 용매는 비점이 50℃ 이상인 유기 용매일 수 있다. 비점은 종종 100℃ 이상, 200℃ 이상, 그리고 전형적으로 300℃ 이하이다. 적합한 임시 용매는 전형적으로 주위 온도(20 내지 25℃)에서 비휘발성이며, 증기압이 20℃에서 약 150.0 hPa 미만(바람직하게는, 20℃에서 약 15.0 hPa 미만; 더욱 바람직하게는, 20℃ 에서 약 1.5 hPa

미만; 가장 바람직하게는, 20℃ 에서 약 0.15 hPa 미만)이다. 상기 특성을 나타내는 임시 용매는 승온에서도 인쇄 공정 동안 전형적으로 방사선 경화성 조성물 내에 보유될 수 있지만, 여전히, 진공 보조 증발과 같은 통상적인 기법을 사용하여 인쇄된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재로부터 제거될 수 있다.

[0154] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 임시 용매는 물, 프로필렌 카르보네이트, 메탄올, 아이소프로필 알코올, 및 트라이프로필렌 글리콜 메틸 에테르(TPM), 에탄올, 아세톤, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0155] 임시 용매는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량%(종점 포함), 예를 들어 25 내지 60 중량%(종점 포함)의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다. 전형적으로, 방사선 경질화성 성분은 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상, 12 중량% 이상, 15 중량% 이상, 17 중량% 이상, 20 중량% 이상, 22 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다. 소정 조건 하에서, 10 중량% 미만의 임시 용매를 갖는 방사선 경화성 조성물은, 방사선 경질화성 성분의 점도가 적절하게 감소되지 않는다는 점에서, 배트 (공)중합에 적합한 점도를 갖지 않을 수 있다. 대조적으로, 80 중량% 초과의 임시 용매를 포함하는 방사선 경화성 조성물은, 소정 조건 하에서, 불충분한 생강도를 갖는 생소지를 생성할 수 있고 인쇄된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재로부터 임시 용매를 적절하게 제거하는 데 어려움을 초래할 수 있다.

[0156] *선택적인 단량체(들)*

[0157] 현재 바람직하지는 않지만, 하나 이상의 단량체가 선택적으로 그러한 자유-라디칼 (공)중합성 재료 내에 포함될 수 있으며, 이는 모노-, 다이-, 트라이-, 또는 다른 폴리-아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 다이아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)와 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(TMDI)의 반응 생성물인, UDMA(이성체들의 혼합물, 예를 들어, 뢈 플렉스(Röhm Plex) 6661-0)로 불리는 다이우레탄 다이메타크릴레이트, 글리세롤 트라이아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이메타크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시-페닐-다이메틸메탄, 및 트리스하이드록시에틸-아이소시아누레이트 트라이메타크릴레이트; 분자량 200 내지 500의 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트, 아크릴화 단량체의 공중합성 혼합물, 예를 들어 미국 특허 제4,652,274호(뵈트처(Boettcher) 등)의 것들, 및 아크릴화 올리고머, 예를 들어 미국 특허 제4,642,126호(자도르(Zador) 등)의 것들; 우레탄 기, 우레아 기 또는 아미드 기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 유럽 특허 제2008636호(헤치트(Hecht) 등)의 것들을 포함한다. 방사선 경질화성 성분은 선택적으로 우레탄 기, 에폭시 기, 또는 둘 모두를 포함한다. 방사선 경질화성 성분은 또한 실리콘 아크릴레이트 올리고머, 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머 또는 염소화 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 알릴 올리고머 및 (메트)아크릴 올리고머를 포함할 수 있다. 필요하다면, 둘 이상의 이들 자유 라디칼 (공)중합성 재료의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0158] 방사선 경질화성 성분은 바람직하게는 하나 이상의 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 2작용성, 3작용성, 4작용성, 또는 5작용성 단량체성 또는 올리고머성 지방족, 지환족 또는 방향족 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함한다. 예를 들어, 방사선 경질화성 성분은 다작용성 우레탄 아크릴레이트 또는 우레탄 메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 이들 우레탄 (메트)아크릴레이트는 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들어 하이드록실-종결된 폴리우레탄을 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시키거나, 또는 아이소시아네이트-종결된 예비(공)중합체를 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 우레탄 (메트)아크릴레이트를 수득함으로써, 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 적합한 공정은, 특히 미국 특허 제8,329,776호(헤치트 등) 및 제9,295,617호(쿠브(Cub) 등)에 개시되어 있다. 적합한 우레탄 메타크릴레이트는 PEGDMA(분자량이 대략 400인 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트), 지방족 우레탄 메타크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 우레탄 메타크릴레이트, 지방족 폴리에스테르 트라이우레탄 아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0159] 분자 내에 2개 초과의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 적합한 지방족 폴리(메트)아크릴레이트의 예는 헥산-2,4,6-트라이올의 트라이아크릴레이트 및 트라이메타크릴레이트; 글리세롤 또는 1,1,1-트라이메틸올프로판; 에

톡실화 또는 프로폭실화 글리세롤 또는 1,1,1-트라이메틸올프로판; 및 트라이에폭사이드 화합물, 예를 들어 상기 트라이올의 트라이글리시딜 에테르를 (메트)아크릴산과 반응시켜 얻어지는 하이드록실-함유 트라이(메트)아크릴레이트이다. 예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비스트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노하이드록시트라이아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트, 또는 다이펜타에리트리톨 모노하이드록시펜타아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0160] 자유 라디칼 중합성 화합물의 다른 적합한 부류는 방향족 다이(메트)아크릴레이트 화합물 및 3작용성 또는 더 고차 작용성의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한다. 3작용성 또는 더 고차 작용성의 메트(아크릴레이트)는 3작용성, 4작용성 또는 5작용성 단량체성 또는 올리고머성 지방족, 지환족 또는 방향족 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트일 수 있다.

[0161] 적합한 지방족 3작용성, 4작용성 또는 5작용성 (메트)아크릴레이트의 예는 헥산-2,4,6-트라이올의 트라이아크릴레이트 및 트라이메타크릴레이트; 글리세롤 또는 1,1,1-트라이메틸올프로판; 에톡실화 또는 프로폭실화 글리세롤 또는 1,1,1-트라이메틸올프로판; 및 트라이에폭사이드 화합물, 예를 들어 상기 트라이올의 트라이글리시딜 에테르를 (메트)아크릴산과 반응시켜 얻어지는 하이드록실-함유 트라이(메트)아크릴레이트이다. 예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비스트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노하이드록시트라이아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트, 또는 다이펜타에리트리톨 모노하이드록시펜타아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트를 사용하는 것이 또한 가능하다. 일부 실시 형태에서, 트라이(메트)아크릴레이트는 1,1-트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에톡실화 또는 프로폭실화 1,1,1-트라이메틸올프로판트라이아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에톡실화 또는 프로폭실화 글리세롤 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노하이드록시 트라이아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 트리스(2-하이드록시 에틸) 아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트를 포함한다. 적합한 방향족 트라이(메트)아크릴레이트의 추가의 예는 3개의 하이드록실 기를 함유하는 트라이하이드록시 벤젠 및 페놀 또는 크레졸 노볼락의 트라이글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응 생성물이다.

[0162] 일부 경우에, 방사선 경질화성 성분은 1,3- 또는 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산다이올, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 에톡실화 또는 프로폭실화 네오펜틸 글리콜, 1,4-다이하이드록시메틸사이클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판 또는 비스(4-하이드록시사이클로헥실)메탄, 하이드로퀴논, 4,4'-다이하이드록시바이페닐, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 에톡실화 또는 프로폭실화 비스페놀 A, 에톡실화 또는 프로폭실화 비스페놀 F 또는 에톡실화 또는 프로폭실화 비스페놀 S를 포함하는, 지방족, 지환족 또는 방향족 다이올의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트 에스테르를 포함한다. 일부 경우에, 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물의 방사선 경질화성 성분은 하나 이상의 더 고차 작용성의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 다이펜타에리트리톨 모노하이드록시 펜타아크릴레이트 또는 비스(트라이메틸올프로판)테트라아크릴레이트를 포함한다.

[0163] *선택적인 (공)중합체(들)*

[0164] 현재 바람직하지는 않지만, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 선택적으로 적어도 하나의 (공)중합체를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 (공)중합체는 최종 (공)중합체-세라믹 복합 수복재에 가요성(예를 들어, 적어도 최소 파단 연신율)을 제공할 수 있다. 일부 실시 형태에서, (공)중합체는 비-가교결합성 (공)중합체를 포함한다. 비-가교결합성 (공)중합체의 포함은 유리할 수 있는데, 그 이유는 방사선 경화성 조성물이 화학 방사선에 노출되어 방사선 경질화성 성분을 (공)중합시킬 때, 이러한 (공)중합체는 가교결합되지 않고 그의 연신 능력을 감소시키기 때문이다.

[0165] 대안적으로, 일부 실시 형태에서, (공)중합체는 하이드록실 기, 카르복실 기, 아미노 기, 및 실록산 기로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함한다. 이들 작용기는 인쇄 동안 방사선 경화성 조성물의 다른 성분, 예를 들어 (공)중합성 조성물과 반응성일 수 있다. 적어도 하나의 작용기를 갖는 (공)중합체의 포함이 유리할 수 있는데, 그 이유는 (공)중합체를 방사선 경질화성 성분에 부착하여 인쇄 후에 그들의 상호침투를 유지하는 데 도움을 주는 것이 바람직할 수 있기 때문이다. 일부 실시 형태에서, (공)중합체는 열가소성 (공)중합체를 포함한다. 열가소성 (공)중합체의 포함은 유리할 수 있는데, 그 이유는 (공)중합체가 열에 의해 연화 또는 용융될 수 있으며 (공)중합체 사슬을 손상시키지 않고서 상이한 형상으로 형성될 수 있기 때문이다.

[0166] 전형적으로, (공)중합체는 중량 평균 분자량이 5,000 그램/몰 이상이고 20,000 그램/몰(g/몰), 15,000 g/몰 10,000 g/몰, 7,500 g/몰, 또는 심지어 6,000 g/몰 이하이다. 중량 평균 분자량은 공지된 분자량을 갖는 표준물의 사용에 의존함이 없이 절대 분자량을 제공하는 광 산란 검출기를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에

의해 측정될 수 있다. 중량 평균 분자량이 20,000 g/몰 이하인 (공)중합체의 사용은 적어도 소정의 바람직한 최소 파단 연신율을 갖는 최종 (공)중합체-세라믹 복합 수복재를 제공하는 경향이 있을 수 있다.

[0167] 적합한 (공)중합체에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 폴리에틸렌(PE), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 설포폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 열가소성 플루오로(공)중합체, 및 이들의 조합이 포함된다. 선택된 실시 형태에서, (공)중합체는 폴리(메트)아크릴레이트(예를 들어, 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA))를 포함한다.

[0168] 더 구체적으로, 적합한 (공)중합체에는 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌(예컨대, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 및 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)), 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 에틸렌 공중합체(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)), 프로필렌 공중합체, 부틸렌 공중합체, 및 이들 (공)중합체의 공중합체 및 블렌드)이 포함된다. 폴리프로필렌이 사용될 때, 폴리프로필렌은 알파 및/또는 베타 상 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. PET는 테레프탈산 또는 그 에스테르로부터 형성된 카르복실레이트 하위단위 및 에틸렌 글리콜을 사용하여 형성된 글리콜 하위단위를 포함한다. 폴리카르보네이트는 카르보네이트 기를 함유하는 폴리에스테르 (공)중합체를 설명하기 위해 사용되는 일반 용어이며, 포스겐과 비스페놀 A의 반응에 의해 생성될 수 있다.

[0169] 폴리우레탄은 다작용성 아이소시아네이트와 다작용성 알코올을 반응시켜 우레탄 결합을 형성함으로써 제조된 (공)중합체를 설명하기 위해 사용되는 일반 용어이다. 용어 "폴리우레탄"은 또한 다작용성 알코올, 아민, 및 메르캅탄을 포함하는 임의의 폴리활성 수소 화합물과 폴리아이소시아네이트의 반응 생성물을 지칭하기 위해 더욱 일반적으로 사용되어 왔다. 폴리우레탄 (공)중합체는 안정화 기를 그의 골격 내에 혼입시킴으로써 물 중에 분산될 수 있다. 음이온성, 양이온성, 및 비이온성 분산물 안정화 기가 사용되어 왔다. 다양한 수성 폴리우레탄 분산물이 당업자에 의해 제조되어 왔다(예를 들어, 미국 특허 제3,479,310호(디에테리치(Dieterich) 등) 및 미국 특허 제 4,307,219호(라슨(Larson))). 구매가능한 폴리우레탄 에멀젼의 예에는 디에스엠(DSM)으로부터 네오레즈(NeoRez) R-620, 네오레즈 R-961 및 네오레즈 R-966으로 입수가능한 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼이 포함된다. 적합한 구매가능한 (공)중합체 분산물에는, 예를 들어 지방족 폴리카르보네이트/폴리우레탄 분산물, 지방족 폴리카르보네이트 폴리우레탄의 수성 음이온성 분산물, UV-경화성 폴리우레탄/아크릴 공중합체 분산물, 및 UV-경화성 폴리우레탄 분산물이 포함되며, 이들 각각은 알베르딩크 볼레이(Alberdingk Boley)(미국 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재)로부터 입수가능하다.

[0170] 적합한 플루오로(공)중합체에는 하나 이상의 유형의 플루오르화 또는 부분 플루오르화 단량체를 (공)중합하여 얻어지는 열가소성 플루오로(공)중합체가 포함된다. 이 경우에, 플루오로(공)중합체의 특정 미세구조는 플루오로(공)중합체의 소정 정도의 결정화도를 가능하게 하여, 열가소성 특성을 제공한다. 일반적으로, 열가소성 플루오로(공)중합체는 적어도 공중합체이지만, 심지어 4개 이상의 상이한 공중합성 단량체를 함유하는 삼원공중합체 또는 열가소성 플루오로(공)중합체일 수 있다. 공중합은, 본 발명의 감압 접착제 조성물에 유리하게 사용될 수 있는 불소계 단일중합체에 비하여 결정화도의 감소를 가능하게 한다. 열가소성 플루오로(공)중합체의 가교결합은 일반적으로 퍼옥사이드, 폴리올 또는 폴리아민을 사용하여 수행될 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 플루오로(공)중합체는 화학적으로 상이한 열가소성 플루오로(공)중합체들의 혼합물뿐만 아니라 화학적으로 상이한 플루오로탄성중합체들의 혼합물 및 열가소성 플루오로(공)중합체와 플루오로탄성중합체의 혼합물일 수 있다.

[0171] 예를 들어, 적합한 열가소성 플루오로(공)중합체에는 테트라플루오로에텐(TFE)과 퍼플루오르화, 부분 플루오르화 또는 비-플루오르화 공단량체의 공중합체가 포함되며, 공단량체 함량은 1 중량% 이상, 3 중량% 이상이고 30 중량% 이하일 수 있다(달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 상기 및 하기에서 사용되는 바와 같이 중량 백분율은 (공)중합체의 총 중량을 기준으로 한다). 예에는 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP)(예를 들어, TFE, 헥사플루오로프로필렌(HFP), 및 다른 선택적인 양의 퍼플루오르화 비닐 에테르의 공중합체); THV(예를 들어, TFE, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 HFP의 공중합체), 퍼플루오로 알콕시(PFA)(예를 들어, TFE와 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 및/또는 퍼플루오로 알킬 알릴 에테르의 공중합체); VDF의 단일중합체 및 공중합체(예를 들어, PVDF); 및 클로로트라이플루오로에틸렌(CTFE)의 단일중합체 및 공중합체, 및 TFE와 에틸렌의 공중합체(예를 들어, ETFE)가 포함된다. 열가소성 플루오로(공)중합체(때때로 플루오로써모플라스트 또는 플루오로써모플라스틱으로 지칭됨)는, 예를 들어, 문헌["Fluoro(co)polymer, Organic" in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemisty, 7th edition, 2013, Wiley-VCH Verlag Chemie, Weinheim, Germany]에 기재되어 있다. 바람직한 플루오로써모플라스틱에는 융점이 260 내지 315℃, 바람직하게는 280℃ 내지 315℃인 플루오로(공)중합체가 포함된다.

[0172] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리에스테르"는 단일의 다이카복실레이트 단량체 및 단일의 다이올 단량체로부터 제조된 폴리에스테르, 그리고 또한 하나 초과의 다이카복실레이트 단량체 및/또는 하나 초과의 다이올 단량체로부터 제조된 코폴리에스테르를 지칭한다. 일반적으로, 폴리에스테르는 다이카복실레이트 단량체의 카복실레이트 기와 다이올 단량체의 하이드록실 기의 축합에 의해 제조된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "다이카르복실레이트" 및 "다이카르복실산"은 상호교환적으로 사용되고, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 에스테르를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 다이올 단량체는 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 단량체, 예를 들어, 다이올, 트라이올, 테트라올, 및 펜타올을 포함한다. 일반적으로, 유용한 설폰화 폴리에스테르에는 수용성인 것들 및 수분산성인 것들이 포함된다. 약 8000 내지 약 50000의 분자량이 유용할 수 있다. 미국 특허 제4,480,085호(라슨)에 기재된 무정형 설포폴리에스테르가 유용할 수 있다. 미국 특허 제5,427,835호(모리슨(Morrison) 등)에 기재된 설포폴리에스테르가 또한 유용할 수 있다.

[0173] 설포폴리에스테르는 하나 이상의 펜던트 설포네이트 기를 갖는 적어도 하나의 다이카르복실레이트 단량체를 포함한다. 펜던트 설포네이트 기는 폴리에스테르의 주요 골격을 형성하는 (공)중합 반응에 참여하지 않는 기이다. 설폰화 다이카르복실레이트 단량체의 예에는, 나프탈렌다이카르복실산; 테레프탈산; 프탈산; 아이소프탈산; 말레산; 이타콘산; 아젤라인산; 아디프산; 세박산; 석신산; 글루탐산; 노르보르넨다이카르복실산; 바이사이클로옥탄다이카르복실산; 1,6-사이클로헥산다이카르복실산; t-부틸아이소프탈산; 트라이-멜리트산; 4,4'-바이페닐다이카르복실산; 안트라센다이카르복실산; 및 테트라데칸다이카르복실산의 설폰화 유도체가 포함된다.

[0174] 임의의 설폰화 다이카르복실레이트 단량체는, 분자량이 약 80 미만이고 (공)중합 반응에서 불활성인 기에 의해 치환될 수 있다. 불활성 펜던트 기의 예에는, 할로겐, 시아노, 니트로, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 및 알콕시기, 및 페닐기가 포함된다. 추가의 다이카르복실레이트 단량체는 라슨에 기재되어 있다. 펜던트 설포네이트 기는 이를 폴리에스테르의 측쇄 상에 그래프팅하거나, 폴리에스테르의 말단기로서 캡핑(capping)하거나, 또는 폴리에스테르를 형성하는 (공)중합 동안 펜던트 설폰화된 기를 갖는 단량체를 포함함으로써 도입될 수 있다. 유용한 설포폴리에스테르는 전형적으로 적어도 2개의 다이카르복실레이트 단량체: 즉 상기에 기재된 바와 같이 설폰화된 것 및 설폰화되지 않은 것을 포함한다. 사용될 수 있는 비설폰화된 다이카르복실레이트 단량체에는 설폰화된 유도체에 대해 상기에 기재된 것들 중 임의의 것이 포함된다.

[0175] 적합한 폴리(메트)아크릴레이트 (공)중합체에는 바람직하게는 쯔비터이온성 공중합체 또는 양이온성 공중합체가 포함된다. 쯔비터이온성 공중합체에는 아크릴산, 메타크릴산, 이들의 염, 또는 이들의 블렌드인 음이온성 단량체의 (공)중합된 생성물; 8 내지 12개의 탄소를 갖는 알코올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르; 및 알킬암모늄 작용기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르인 양이온성 단량체가 포함된다. 선택적으로, 하나 이상의 추가적인 단량체가 쯔비터이온성 공중합체에 포함된다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산이며, 산은 (공)중합 전에 또는 후에 중화에 의해 상응하는 카르복실레이트 염으로 전환된다. 양이온성 공중합체는 8 내지 12개의 탄소를 갖는 알코올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 적어도 포함하는 (공)중합성 단량체와, 알킬암모늄 작용기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르인 양이온성 단량체의 (공)중합된 생성물을 포함한다. 선택적으로, 하나 이상의 추가적인 단량체가 본 발명의 양이온성 (공)중합체에 포함된다. 일부 실시 형태에서, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 둘 이상의 그러한 에스테르의 혼합물이며; 일부 실시 형태에서, 양이온성 단량체는 둘 이상의 그러한 양이온성 단량체의 혼합물이다.

[0176] 8 내지 12개의 탄소를 갖는 알코올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 선형, 분지형, 또는 환형 알코올(예를 들어, 옥틸, 아이소옥틸, 노닐, 아이소노닐, 데실, 운데실, 및 도데실 알코올)의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함할 수 있다. 8 내지 12개의 탄소를 갖는 알코올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르의 (공)중합된 생성물은 (공)중합체의 총 중량의 약 50 중량% 내지 95 중량%로, 또는 (공)중합체의 총 중량의 약 60 중량% 내지 90 중량%, 또는 (공)중합체의 총 중량의 약 75 중량% 내지 85 중량%로 양이온성 (공)중합체에 존재한다.

[0177] 종종, 양이온성 단량체는 알킬암모늄 작용기, 예를 들어 2-(트라이알킬 암모늄)에틸 아크릴레이트 또는 2-(트라이알킬암모늄)에틸 메타크릴레이트를 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다. 적합한 단량체에는 예를 들어 바스프(독일 루드비히스하펜 소재)로부터 상표명 아게플렉스(AGEFLEX) FA1Q80MC로 입수가능한 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 쿼터너리를 포함한다. 양이온성 단량체의 암모늄 작용기와 관련된 음이온은 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 음이온은 할라이드 음이온(예를 들어, 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드, 또는 요오다이드), BF_4, $N(SO_2CF_3)_2$, O_3SCF_3, 또는 $O_3SC_4F_9$, 메틸 설페이트, 및/

또는 하이드록사이드이다.

[0178] 하나 이상의 추가적인 단량체의 (공)중합된 생성물은 양이온성 (공)중합체에 포함될 수 있다. 그러한 추가적인 단량체는 구조에 의해 특별히 제한되지 않지만, 음이온성 작용기를 갖는 단량체를 배제한다. 추가적인 단량체의 비제한적인 예는 N-비닐 피롤리돈, 아이소부틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 아이소프로필(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 다이메틸 아크릴아미드, N-(하이드록시메틸)-아크릴아미드, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리다이메틸실록산(메트)아크릴레이트, KF 2001(메르캅토 개질된 다이메틸실록산), 퍼플루오로부틸 설폰아미도 n-메틸 에틸 아크릴레이트, 및 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 올리고머 아미돌(메트)아크릴레이트이다.

[0179] 유사하게, 실시 형태에서, 하나 이상의 추가적인 단량체의 (공)중합된 생성물은 본 발명의 쯔비터이온성 (공)중합체에 포함된다. 그러한 추가적인 단량체는 구조에 의해 특별히 제한되지 않으며, 일부 실시 형태에서, 음이온성 작용성 단량체를 포함한다. 추가적인 단량체의 비제한적인 예는 아이소부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 아크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, N-비닐 피롤리돈, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트이다. 일부 실시 형태에서, 추가적인 단량체는 이들 단량체 중 둘 이상의 혼합물이다. 일부 그러한 실시 형태에서, 추가적인 단량체는 비닐 아세테이트, N-비닐 피롤리돈, 아이소부틸 아크릴레이트, 비닐 아세테이트와 N-비닐 피롤리돈의 혼합물, 비닐 아세테이트와 아이소부틸 아크릴레이트의 혼합물, 또는 아이소부틸 아크릴레이트와 N-비닐 피롤리돈의 혼합물이다.

[0180] 일부 실시 형태에서, 추가적인 단량체는 2개 이상의 (공)중합성 작용기를 가지며; 이러한 단량체는 가교결합제로 지칭된다. 양이온성 또는 쯔비터이온성 (공)중합체를 형성하는 데 유용한 가교결합제에는, 제한 없이, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 헥산다이올 다이아크릴레이트, 및 트라이프로필렌글리콜 다이아크릴레이트와 같은 다이아크릴레이트; 글리세롤 트라이아크릴레이트 및 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트와 같은 트라이아크릴레이트; 및 에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트와 같은 테트라아크릴레이트; 다이비닐 벤젠 및 그 유도체 등이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 가교결합제는 광활성 가교결합제이다. 광활성 가교결합제에는, 예를 들어, 벤즈알데하이드, 아세트알데하이드, 안트라퀴논, 치환된 안트라퀴논, 다양한 벤조페논 유형 화합물 및 소정 발색단-치환된 비닐할로메틸-s-트라이아진, 예컨대 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트라이아진이 포함된다. (공)중합체는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%(종점 포함), 예를 들어 25 내지 50 중량%(종점 포함)의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다. 전형적으로, (공)중합체는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 7 중량% 이상, 10 중량% 이상, 12 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하의 양으로 방사선 경화성 조성물에 포함된다.

[0181] *선택적인 유화제(들)*

[0182] 소정 실시 형태에서, 방사선 경질화성 성분 및 임의의 선택적인 성분을 함유하는 에멀젼이 형성될 수 있다.

[0183] . 에멀젼은 유중수 또는 수중유 에멀젼이다. 일부 그러한 실시 형태에서, 에멀젼은, 하나 이상의 유화제(예를 들어, 계면활성제)를 이용하여 (공)중합체 및/또는 방사선 경질화성 성분이 벌크 수상 중에 안정화된 수중유 에멀젼이다. 다양한 실시 형태에서, 유화제는 속성이 양이온성, 음이온성, 쯔비터이온성, 또는 비이온성이며, 이의 구조는 달리 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 유화제는 단량체이고, 방사선 경질화성 성분으로부터 형성된 (공)중합체 분자 내에 혼입된다. 다른 실시 형태에서, 유화제는 (공)중합 반응 용기 내에 존재하지만, (공)중합 반응의 결과로서 (공)중합체 분자 내에 혼입되지 않는다.

[0184] 수중유 에멀젼을 형성하는 데 유용한 음이온성 유화제의 비제한적인 예에는 라우릴 설폰산의 암모늄, 나트륨, 리튬, 또는 칼륨 염, 다이옥틸 소듐 설포석신산, 퍼플루오로부탄설폰산의 암모늄, 나트륨, 리튬, 또는 칼륨 염, 퍼플루오로옥탄설폰산의 암모늄, 나트륨, 리튬, 또는 칼륨 염, 퍼플루오로옥탄산의 암모늄, 나트륨, 리튬, 또는 칼륨 염, 소듐 도데실 설페이트, 소듐 도데실벤젠설포네이트, 소듐 라우레스 설페이트, 소듐 라우로일 사르코시네이트, 소듐 미레스 설페이트, 소듐 파레스 설페이트, 스테아르산의 암모늄, 나트륨, 리튬, 또는 칼륨 염, 및 이들의 하나 이상의 조합이 포함된다.

[0185] 수중유 에멀젼을 형성하는 데 유용한 비이온성 유화제의 비제한적인 예에는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체, 예를 들어 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 바스프 코포레이션에 의해 상표명 플루로닉(PLURONIC), 콜리포르(KOLLIPHOR), 또는 테트로닉(TETRONIC)으로 판매되는 것들; 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)에 의해 상표명 트리톤(TRITON)으로 판매되는 것들을 포함하는, 에틸렌 옥사이드와 지방 알코올, 노닐페놀, 도데실 알코올 등의 반응에 의해 형성되는 에톡실레이트; 올레일 알코올; 소르비탄 에스테르; 알킬폴리글리코사이드, 예를 들어 데실 글루코사이드; 소르비탄 트라이스테아레이트; 및 이들 중 하나 이상의 조합이 포함된다. 선택된 실시 형태에서, 적합한 유화제는 에톡실화 알코올, 에톡실화 아민, 아민 옥사이드, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 비이온성 유화제를 포함한다.

[0186] 수중유 에멀젼을 형성하는 데 유용한 양이온성 유화제의 비제한적인 예에는 벤즈알코늄 클로라이드, 세트리모늄 브로마이드, 데메틸다이옥타데실암모늄 클로라이드, 라우릴 메틸 글루세스-10 하이드록시프로필 다이암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 모노알킬트라이메틸암모늄 클로라이드, 모노알킬다이메틸벤질암모늄 클로라이드, 다이알킬에틸메틸암모늄 에토설페이트, 트라이알킬메틸암모늄 클로라이드, 폴리옥시에틸렌모노알킬메틸암모늄 클로라이드, 및 다이4차암모늄 클로라이드; 네덜란드 암스테르담 소재의 악조 노벨 엔. 브이(Akzo Nobel N.V.)에 의해 상표명 에토콰드(ETHOQUAD), 아쿠아드(ARQUAD) 및 듀오콰드(DUOQUAD)로 판매되는 암모늄 작용성 유화제; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 에토콰드 계면활성제, 예를 들어 에토콰드 C/12, C/25, C/12-75 등이 수중유 에멀젼을 형성하는 데 사용된다.

[0187] 양이온성 유화제가 수중유 에멀젼 (공)중합 반응에 이용되는 경우, 이는 단량체의 총 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 내지 6.0 중량%, 또는 단량체의 약 2.0 중량% 내지 4.0 중량%, 또는 다양한 중간 수준, 예를 들어 1.1 중량%, 1.2 중량%, 1.3 중량%, 1.4 중량%, 1.5 중량%, 1.6 중량%, 1.7 중량%, 1.8 중량%, 1.9 중량%, 2.1 중량%, 2.2 중량%, 그리고 1.0 내지 6.0 중량%에서 0.1 중량% 증분에 의해 표시되는 모든 다른 그러한 개별 값, 그리고 0.1 중량% 증분의 이들 개별 값들 사이에 걸친 임의의 범위, 예를 들어 2.3 중량% 내지 4.6 중량%, 4.5 중량% 내지 4.7 중량% 등의 양으로 이용된다.

[0188] *선택적인 증감제(들)*

[0189] 게다가, 본 명세서에 기재된 바와 같은 방사선 경화성 조성물은, 또한 존재할 수 있는 하나 이상의 광개시제의 유효성을 증가시키기 위하여 하나 이상의 증감제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 증감제는 아이소프로필티옥산톤(ITX) 또는 2-클로로티옥산톤(CTX)을 포함한다. 다른 증감제가 또한 사용될 수 있다. 방사선 경화성 조성물에 사용되는 경우, 증감제는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 또는 약 1 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0190] *선택적인 (공)중합 억제제(들)*

[0191] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 (공)중합 억제제 또는 안정제를 또한 포함한다. (공)중합 억제제는 조성물에 추가의 열 안정성을 제공하기 위하여 방사선 경화성 조성물에 종종 첨가된다. 안정제는, 일부 경우에, 하나 이상의 산화방지제를 포함한다. 본 발명의 목적과 불일치하지 않는 어떠한 산화방지제도 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 적합한 산화방지제에는 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT)을 포함하는 다양한 아릴 화합물이 포함되는데, 이는 또한 본 명세서에 기재된 실시 형태에서 (공)중합 억제제로서 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로서, (공)중합 억제제는 메톡시하이드로퀴논(MEHQ)을 포함한다.

[0192] 일부 실시 형태에서, (공)중합 억제제는, 사용되는 경우, 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 2 중량%, 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. 또한, 사용되는 경우, 안정제는 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%, 약 0.5 내지 4 중량%, 또는 약 1 내지 3 중량%의 양으로 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물에 존재한다.

[0193] *선택적인 흡수 개질제(들)*

[0194] 본 명세서에 기재된 바와 같은 방사선 경화성 조성물은 화학 방사선의 침투 깊이를 제어하기 위하여 하나 이상의 흡수 개질제(예를 들어, 염료, 광학 증백제, 안료, 미립자 충전제 등)를 또한 포함할 수 있다. 하나의 특히 적합한 흡수 개질제는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 입수가능한, 벤즈옥사졸, 2,2'-(2,5-티오펜다이일)비스[5-(1,1-다이메틸에틸)]인 티노팔(Tinopal) OB이다. 흡수 개질제는, 사용되는 경우, 방사선 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 5 중량%, 약 0.01 내지 1 중량%, 약 0.1 내지 3 중량%, 또는 약 0.1 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0195] *선택적인 착색제(들)*

[0196] 본 명세서에 기재된 바와 같은 방사선 경화성 조성물은 또한 염료, 안료, 및 안료 염료와 같은 하나 이상의 착색제를 포함할 수 있다. 적합한 착색제는 미국 특허 제5,981,621호(클락(Clark) 등)에 기재되어 있으며, 예를 들어 1-하이드록시-4-[4-메틸페닐아미노]-9,10-안트라센다이온(FD&C 자색 2호); 6-하이드록시-5-[(4-설포페닐)옥소]-2-나프탈렌설폰산의 다이소듐 염(FD&C 황색 6호); 9-(o-카르복시페닐)-6-하이드록시-2,4,5,7-테트라요오도-3H-잔텐-3-온, 다이소듐 염, 일수화물(FD&C 적색 3호) 등을 포함한다.

[0197] 유용한 안료의 예에는 제한 없이 하기가 포함된다: 백색 안료, 예컨대 이산화티타늄, 인산아연, 황화아연, 산화아연 및 리소폰; 적색 및 적색-주황색(red-orange) 안료, 예컨대 산화철(고동색, 적색, 담적색), 철/크롬 산화물, 황셀렌화카드뮴 및 수은카드뮴(고동색, 적색, 주황색); 울트라마린(청색, 분홍색 및 자색), 크롬-주석(분홍색), 망간(자색), 코발트(자색); 주황색, 황색 및 담황색(buff) 안료, 예컨대 티탄산바륨, 황화카드뮴(황색), 크롬(주황색, 황색), 몰리브덴산염(주황색), 크롬산아연(황색), 티탄산니켈(황색), 산화철(황색), 니켈 텅스텐 티타늄, 아연 페라이트 및 티탄산크롬; 갈색 안료, 예컨대 산화철(담황색, 갈색), 망간/안티몬/티타늄 산화물, 티탄산망간, 천연 시에나토(sienna)(암갈색), 티타늄 텅스텐 망간; 청록색 안료, 예컨대 알루민산크롬(청색), 크롬 코발트-알루미나(터키옥색), 아이언 블루(청색), 망간(청색), 크롬 및 산화크롬(녹색) 및 티타늄 그린; 뿐만 아니라 흑색 안료, 예컨대 산화철 블랙 및 카본 블랙. 경화된 조성물에서 원하는 색조를 달성하기 위하여 안료의 조합이 일반적으로 사용된다.

[0198] 형광 염료 및 안료의 사용은 또한 인쇄된 조성물이 블랙-라이트(black-light) 하에서 관찰될 수 있게 하는 데 유익할 수 있다. 특히 유용한 탄화수소 가용성 형광 염료는 2,5-비스(5-tert-부틸-2-벤즈옥사졸릴)-1-티오펜이다. 로다민과 같은 형광 염료가 또한 양이온성 (공)중합체에 결합되어 수지의 일부로서 혼입될 수 있다.

[0199] *선택적인 섬유질 보강 재료(들)*

[0200] 본 명세서에 기재된 바와 같은 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 섬유질 강화재를 또한 포함할 수 있으며, 적합한 섬유질 강화재의 예에는 PGA 마이크로피브릴, 콜라겐 마이크로피브릴, 및 미국 특허 제6,183,593호(나랑(Narang) 등)에 기재된 바와 같은 다른 것들이 포함된다. 탄소, 세라믹, 유리, 또는 이들의 조합을 포함하는 섬유와 같은 불연속 섬유가 또한 적합한 충전제이다 적합한 불연속 섬유는 세라믹 섬유와 같은 다양한 조성을 가질 수 있다. 세라믹 섬유는 연속 길이로 생성될 수 있으며, 이는 쵸핑(chopping)되거나 전단되어 불연속 세라믹 섬유를 제공한다. 세라믹 섬유는 다양한 구매가능한 세라믹 필라멘트로부터 생성될 수 있다.

[0201] 세라믹 섬유를 형성하는 데 유용한 필라멘트의 예에는 상표명 넥스텔(NEXTEL)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠(3M) 컴퍼니)로 판매되는 세라믹 산화물 섬유가 포함된다. 넥스텔은 작동 온도에서 낮은 연신율 및 수축률을 갖는 연속 필라멘트 세라믹 산화물 섬유이며, 우수한 내화학성, 낮은 열 전도성, 내열충격성, 및 낮은 다공성을 제공한다. 넥스텔 섬유의 구체적인 예에는 넥스텔 312, 넥스텔 440, 넥스텔 550, 넥스텔 610 및 넥스텔 720이 포함된다. 넥스텔 312 및 넥스텔 440은 Al_2O_3, SiO_2 및 B_2O_3을 포함하는 내화성 알루미노보로실리케이트이다. 넥스텔 550 및 넥스텔 720은 알루미노실리카이고 넥스텔 610은 알루미나이다.

[0202] 제조 동안, 넥스텔 필라멘트는 텍스타일(textile) 가공에서 보조제로서 역할을 하는 유기 사이징(sizing) 또는 마감제(finish)로 종종 코팅된다. 사이징은 보호 및 취급 보조를 위해 전분, 오일, 왁스 또는 필라멘트 스트랜드에 도포되는 다른 유기 성분의 사용을 포함할 수 있다. 사이징은 필라멘트 또는 세라믹 섬유를 700℃의 온도로 1 내지 4시간 동안 가열 세정함으로써 세라믹 필라멘트로부터 제거될 수 있다.

[0203] 세라믹 섬유는 비교적 균일한 길이를 제공하도록 절단, 밀링, 또는 쵸핑될 수 있으며, 이는 다른 절단 작업 중에서도 기계적 전단 작업 또는 레이저 절단 작업에서 세라믹 재료의 연속 필라멘트를 절단함으로써 달성될 수 있다. 소정 절단 작업의 고도로 제어된 속성을 감안하면, 세라믹 섬유의 크기 분포는 매우 좁으며 복합재 특성을 제어하는 것을 가능하게 한다. 세라믹 섬유의 길이는, 예를 들어 CCD 카메라(올림푸스(Olympus) DP72, 일본 도쿄 소재) 및 분석 소프트웨어(올림푸스 스트림 에센셜즈(Olympus Stream Essentials), 일본 도쿄 소재)가 구비된 광학 현미경(올림푸스 MX61, 일본 도쿄 소재)을 사용하여 결정될 수 있다. 샘플은 유리 슬라이드 상에 세라믹 섬유의 대표적인 샘플링을 스프레딩하고 10X 배율에서 200개 이상의 세라믹 섬유의 길이를 측정함으로써 준비될 수 있다.

[0204] 적합한 섬유에는 예를 들어 넥스텔 312, 440, 610 및 720과 같이 상표명 넥스텔(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함)로 입수가능한 세라믹 섬유가 포함된다. 한 가지 현재 바람직한 세라믹

섬유는 다결정질 α-Al_2O_3을 포함한다. 적합한 알루미나 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제4,954,462호(우드(Wood) 등) 및 미국 특허 제5,185,299호(우드 등)에 기재되어 있다. 예시적인 알파 알루미나 섬유는 상표명 넥스텔 610(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)으로 시판된다. 일부 실시 형태에서, 알루미나 섬유는 다결정질 알파 알루미나 섬유이고, 이론적인 산화물에 기초하여, 알루미나 섬유의 총 중량을 기준으로 99 중량% 초과의 Al_2O_3 및 0.2 내지 0.5 중량%의 SiO_2를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 일부 바람직한 다결정질 알파 알루미나 섬유는 평균 입도(grain size)가 1 마이크로미터 미만 (또는, 일부 실시 형태에서, 심지어 0.5 마이크로미터 미만)인 알파 알루미나를 포함한다.

[0205] 일부 실시 형태에서, 다결정질 알파 알루미나 섬유는 평균 인장 강도가 1.6 GPa 이상(일부 실시 형태에서, 2.1 GPa 이상, 또는 심지어 2.8 GPa 이상)이다. 적합한 알루미노실리케이트 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제4,047,965호(카스트(Karst) 등)에 기재되어 있다. 예시적인 알루미노실리케이트 섬유는 쓰리엠 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에 의해 상표명 넥스텔 440 및 넥스텔 720으로 시판된다. 알루미노보로실리케이트 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제3,795,524호(사우맨(Sowman))에 기재되어 있다. 예시적인 알루미노보로실리케이트 섬유는 쓰리엠 컴퍼니에 의해 상표명 넥스텔 312로 시판된다. 질화붕소 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제3,429,722호(이코노미(Economy)) 및 제5,780,154호(오카노(Okano) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0206] 세라믹 섬유는 또한 다른 적합한 세라믹 산화물 필라멘트로부터 형성될 수 있다. 그러한 세라믹 산화물 필라멘트의 예에는 센트럴 글래스 파이버 컴퍼니, 리미티드(Central Glass Fiber Co., Ltd.)로부터 입수가능한 것들(예를 들어, EFH75-01, EFH150-31)이 포함된다. 약 2% 미만의 알칼리를 함유하거나 알칼리가 실질적으로 없는 알루미노보로실리케이트 유리 섬유(즉, "E-유리" 섬유)가 또한 바람직하다. E-유리 섬유는 수많은 상업적 공급처로부터 입수가능하다.

[0207] *선택적인 첨가제(들)*

[0208] 필요하다면, 본 발명의 조성물은 지시약, 가속제, 계면활성제, 습윤제, 산화방지제, 타르타르산, 킬레이트화제, 완충제, 및 당업자에게 자명할 기타 유사 성분과 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 추가적으로, 약제 또는 다른 치료적 물질이 인쇄된 조성물에 임의로 첨가될 수 있다. 예에는, 치과용 조성물에 종종 사용되는 유형의 불화물 공급원, 미백제, 우식 방지제 (예를 들어, 자일리톨), 재광화제 (예를 들어, 인산칼슘 화합물 및 다른 칼슘 공급원 및 인산염 공급원), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 요변성제(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제, 항진균제, 구강건조증 치료제, 탈감작제(desensitizer) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0209] 또한, 임의의 상기 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 그러한 첨가제들 중 임의의 하나의 선택 및 그의 양은 과도한 실험 없이 원하는 결과가 달성되도록 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0210] **적층 제조 방법**

[0211] 본 발명은 또한 방사선 경화성 조성물을 준정형 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 수복재로 가공하는 데 유용한 적층 제조 공정을 기술한다. 따라서, 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 복합 물품의 제조 방법을 기술하며, 이 방법은 (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(예를 들어, 방사선 경질화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내고, 선택적으로 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매가 실질적으로 없는, 단계; 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함하고, 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형 복합 물품을 형성하도록 반복된다.

[0212] 소정 실시 형태에서, 적층 제조 공정은 방사선 경화성 조성물을 가열하는 단계, 미경화된 방사선 경화성 조성물을 준정형 복합 물품으로부터 제거하는 단계, 준정형 복합 물품을 용매로 세척하는 단계, 또는 준정형 복합 물품을 가열하는 단계 중 적어도 하나를 포함한다.

[0213] 복합 물품은 복합 치과용 수복재, 예를 들어 치과용 크라운, 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 의치, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복합 물품은, 본 명세서에 정의된 굴곡 강도 시험에 따라, 80 MPa 이상, 90 MPa 이상, 100 MPa 이상, 110 MPa 이상, 또는 심지어 120 MPS 이상의 굴곡 강도를 나타낸다. 소

정의 그러한 실시 형태에서, 본 명세서에 정의된 굴곡 강도 시험에 따른 굴곡 강도는 200 MPa, 175 MPa, 160 MPa, 150 MPa, 또는 심지어 140 MPa 이하이다.

[0214] 다른 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 치과용 크라운의 제조 방법을 기술하며, 이 방법은 (a) 하부 에지를 갖는 벽, 및 하부 에지 반대편에서 벽과 결합된 교합부를 갖는 치과용 크라운을 위한 설계를 입수하는 단계로서, 벽 및 교합부는 내부 표면 및 반대편의 외부 표면을 형성하며, 벽 및 교합부 둘 모두는 적층 제조가능 재료를 포함하는, 단계; 및 (b) 적층 제조 방법을 사용하여 치과용 크라운을 제조하는 단계를 포함한다. 적층 제조 방법은 (i) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계로서, 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(즉, 광경화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타내는, 단계; 및 (ii) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 (i) 및 단계 (ii)는 준정형 복합 물품으로서 치과용 크라운을 형성하도록 반복된다. 선택적으로, 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매 및/또는 중합성 단량체가 실질적으로 없다.

[0215] 이제 도면을 참조하면, 도 1은 적층 제조 장치를 사용하여 치과용 크라운과 같은 (공)중합체-세라믹 복합 치과용 수복재를 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다.

[0216] 일단 상기에 기술된 바와 같이 제조되면, 본 발명의 방사선 경화성 조성물은 다수의 적층 제조 공정에 사용되어, 상기에 언급된 바와 같이 필름을 캐스팅하는 것을 비롯하여 다양한 물품을 생성할 수 있다. 3차원 물품을 생성하기 위한 일반화된 방법이 도 1에 예시되어 있다. 상기 방법에서의 각각의 단계가 하기에 더 상세히 논의될 것이다. 먼저, **단계(110)**에서, 원하는 방사선 경화성 조성물이 제공되고, 3D 프린터에 의해 또는 프린터 내에서 사용하기 위한 저장소, 카트리지, 또는 다른 적합한 용기 내로 도입된다. 3D 프린터는 **단계(120)**에서 일련의 컴퓨터화된 설계 명령어에 따라 인쇄된 조성물을 선택적으로 경화시켜 원하는 물품을 나타내는 겔화된 물품을 생성한다. 일단 초기 경화 공정이 완료되면, 가열, 용매 추출, 또는 당업계에 알려진 용매를 제거하기 위한 다른 방법을 통해 **단계(130)**에서 임시 용매가 경화된 물품으로부터 제거된다. **단계(130)**의 용매 제거 공정 후에는, **단계(140)**에서, 겔화된 물품이 추가의 경화를 거치게 되어, 겔화된 물품 내에 남아 있는 미경화된 방사선 경질화성 성분을 (공)중합한다.

[0217] 본 명세서에 기재된 3차원 물품 또는 물체를 인쇄하는 방법은 층상(layer-by-layer) 방식으로 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물의 복수의 층으로부터 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 구축 재료 조성물의 층들은 컴퓨터 판독가능 포맷의 3차원 물품의 이미지에 따라 침착될 수 있다. 일부 또는 모든 실시 형태에서, 방사선 경화성 조성물은 미리 선택된 컴퓨터 보조 설계(CAD) 파라미터에 따라 침착된다.

[0218] 또한, 본 명세서에 기재된 적층 제조 방법은 소위 "스테레오-포토리소그래피"("배트 (공)중합"으로도 알려져 있음) 적층 제조 방법을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 3차원 물품 제조를 위한 다른 기법이 알려져 있으며, 본 명세서에 기재된 응용에 사용하기에 적합하게 구성될 수 있다. 더 일반적으로, 3차원 제작 기법은 계속 이용가능하게 된다. 특정 물품 특성에 대해 양립가능한 제작 점도 및 해상도를 제공한다면, 모든 그러한 기법은 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물과 함께 사용하도록 구성될 수 있다. 특정 인쇄 또는 다른 제작 기술에 맞게 필요에 따라 조정되거나 아니면 재포맷될 수 있는, 3차원 물체를 나타내는 데이터를 사용하여, 본 명세서에 기재된 임의의 제작 기술을 단독으로 또는 다양한 조합으로 사용하여 제작이 수행될 수 있다.

[0219] 스테레오-포토리소그래피(예를 들어, 배트 (공)중합)를 사용하여 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물로부터 3D 물품을 형성하는 것이 전적으로 가능하다. 예를 들어, 일부 경우에, 3D 물품을 인쇄하는 방법은 유체 상태의 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물을 용기 내에 보유하는 단계 및 용기 내의 방사선 경화성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하여 방사선 경화성 조성물의 유체 층의 적어도 일부분을 고화함으로써, 3D 물품의 단면을 한정하는 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0220] 추가적으로, 본 명세서에 기재된 방법은 방사선 경화성 조성물의 경질화된 층을 높이거나 낮추어서, 용기 내의 유체의 표면에 미경질화 방사선 경화성 조성물의 새로운 또는 제2 유체 층을 제공하는 단계, 이후에 다시 용기 내의 방사선 경화성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하여 방사선 경화성 조성물의 새로운 또는 제2 유체 층의 적어도 일부분을 고화하여, 3D 물품의 제2 단면을 한정하는 제2 고화된 층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0221] 또한, 3D 물품의 제1 및 제2 단면은 방사선 경화성 조성물을 고화하기 위한 에너지의 인가에 의해 z-방향(또는 상기에 언급된 높이거나 낮추는 방향에 상응하는 구축 방향)으로 서로 접합 또는 접착될 수 있다. 더욱이, 용기 내의 방사선 경화성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하는 단계는 방사선 경화성 조성물을 경화시키기에 충분한 에너지를 갖는, 화학 방사선, 예를 들어 UV 방사선, 가시 방사선 또는 e-빔 방사선을 인가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0222] 본 명세서에 기재된 방법은 엘리베이터 플랫폼(platform)을 높이거나 낮춤으로써 제공되는 유체 방사선 경화성 조성물의 새로운 층을 평탄화(planarizing)하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 그러한 평탄화는, 일부 경우에, 와이퍼 또는 롤러 또는 리코터 비드(recoater bead)를 이용함으로써 수행될 수 있다. 평탄화는, 분배된 재료를 평평하게 하여 과량의 재료를 제거하고 프린터의 지지 플랫폼 상에 균일하게 평활한 상태로 노출된 또는 편평한 위로 향하는 표면을 생성함으로써, 재료를 경화시키기 전에 하나 이상의 층의 두께를 보정한다.

[0223] 또한, 전술된 공정은 3D 물품을 제공하기 위하여 선택된 횟수로 반복될 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 일부 경우에, 이 공정은 "n"회 반복될 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 방법의 하나 이상의 단계, 예를 들어 방사선 경화성 조성물의 층에 에너지를 선택적으로 인가하는 단계는 컴퓨터-판독가능 포맷의 3D 물품의 이미지에 따라 수행될 수 있음이 이해되어야 한다. 적합한 스테레오-포토리소그래피 프린터는 미국 사우스 캐롤라이나주 록힐 소재의 쓰리디 시스템즈(3D Systems)로부터 입수가능한 바이퍼 프로(Viper Pro) SLA 및 미국 캘리포니아주 애너하임 힐즈 소재의 아시가 유에스에이(Asiga USA)로부터 입수가능한 아시가 피코 플러스 39(Asiga Pico Plus39)를 포함한다.

[0224] 따라서, 또 다른 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 배트; 배트 내의 방사선 경화성 조성물, 배트 내의 방사선 경화성 조성물 중에 적어도 부분적으로 침지된 이동가능 스테이지, 및 화학 방사선의 공급원을 포함하며, 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하도록 구성된 스테레오-포토리소그래피 장치를 기술한다. 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경질화성 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다. 선택적으로, 방사선 경화성 조성물에는 유기 용매 및/또는 중합성 단량체가 실질적으로 없다.

[0225] 도 2는 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물 및 방법과 함께 사용될 수 있는 예시적인 스테레오-포토리소그래피 장치("SPLA")를 나타낸다. 일반적으로, SPLA(200)는 레이저(202), 광학체(204), 조향 렌즈(steering lens)(206), 엘리베이터(208), 플랫폼(210), 및 스트레이트 에지(straight edge)(212)를 포함할 수 있으며, 배트(214) 내에는 방사선 경화성 조성물이 충전되어 있다. 작동 시에, 레이저(202)는 방사선 경화성 조성물의 표면을 가로질러 조향되어 방사선 경화성 조성물의 단면을 경화시켜 치과용 수복재(36)의 일부분을 형성하고, 그 후에, 엘리베이터(208)가 플랫폼(210)을 약간 낮추고, 다른 단면이 경화된다. 스트레이트 에지(212)는 층들 사이의 경화된 조성물의 표면을 스위핑하여, 새로운 층의 추가 전에 표면을 평활하게 하고 정상화할 수 있다. 선택적인 스캐폴드 또는 지지체(218)가, 일부 예시적인 실시 형태에서, 유리하게는 치과용 수복재(36)를 형성하는 데 도움을 주기 위해 사용될 수 있다.

[0226] 다른 실시 형태에서, 배트(214)는 방사선 경화성 조성물로 서서히 충전될 수 있으며, 이 동안에 치과용 수복재가 방사선 경화성 조성물의 상부 표면 상에 적층식으로 드로잉된다(drawn).

[0227] 관련 기술에서는, 디지털 광 프로세싱("DLP")에 의한 배트 (공)중합이 또한 경화성 (공)중합체(예를 들어, 방사선 경화성 조성물)의 용기를 사용한다. 그러나, DLP 기반 시스템에서는, 2차원 단면이 경화성 재료 상에 투영되어, 전체 평면의 원하는 섹션을 투영된 빔에 대해 횡방향으로 한 번에 경화시킨다. 배트 중합의 층상 스테레오리소그래피 및 DLP 방법에 더하여, 예를 들어, 추가적인 액체 재료가 중합 공정 동안 구축 영역 내로 드로잉되도록, 구축 플랫폼을 중합되는 액체의 표면으로부터 멀어지게 연속적으로 전진시킴으로써, 이러한 기본 프린터 구성을 갖는 기계에서의 연속 인쇄가 또한 가능하다.

[0228] 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물과 함께 사용하도록 구성될 수 있는 바와 같은 모든 그러한 경화성 (공)중합체 시스템은 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "스테레오-포토리소그래피 시스템"의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다.

[0229] 더 일반적으로, 방사선 경화성 조성물은 전형적으로 UV 방사선, e-빔 방사선, 가시 방사선, 또는 이들의 임의의

조합과 같은 화학 방사선을 사용하여 경화된다. 숙련된 전문가는 과도한 실험 없이 특정 응용에 적합한 방사선 공급원 및 파장 범위를 선택할 수 있다.

[0230] 3D 물품이 형성된 후에, 3D 물품을 전형적으로 스테레오-포토리소그래피 적층 제조 장치로부터 꺼내고 (방사선 경화성 조성물 내의 임시 용매와 동일할 수 있거나 상이할 수 있는) 용매 중에서 헹구는데(예를 들어, 초음파, 또는 버블링, 또는 분무 헹굼), 이는 미경화 방사선 경화성 조성물의 일부분을 용해시킬 것이나 경화된 고체 상태 물품(예를 들어, 생소지)은 용해시키지 않을 것이다. 물품을 세정하고 물품 표면에 있는 미경화 재료를 제거하기 위한 임의의 다른 통상적인 방법이 또한 이용될 수 있다. 이 단계에서, 3차원 물품은 전형적으로 방법의 나머지 단계들에서의 취급을 위해 충분한 생강도를 갖는다.

[0231] 다시 한번 도 1을 참조하면, **단계(120)**에서 얻어진 적층-제조된 생 (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 수축(즉, 부피 감소)되어 **단계(130)** 후의 물품의 치수는 예상된 것보다 작을 것이다. 예를 들어, 적층 제조된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 용매 제거 시에 부피가 약 6 내지 8% 수축될 수 있지만, 이것은 전형적으로 최종 물체의 형상에 있어서 상당한 변형을 초래하지는 않을 것이다. 따라서, 최종 경화 물품의 디지털 표현에 있어서의 치수가 이러한 수축을 보상하도록 전역 스케일 인자(global scale factor)에 따라 스케일이 조정될 수 있다는 것이 특히 고려된다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 디지털 물품 표현의 적어도 일부분은 인쇄되는 기구의 원하는 크기의 101% 이상, 일부 실시 형태에서 102% 이상, 일부 실시 형태에서 105% 이상, 일부 실시 형태에서 110% 이상, 그리고 일부 실시 형태에서 120% 이상일 수 있다.

[0232] 상기 **단계(110)** 및 **단계(120)**에 따라 보정 부분을 생성함으로써 임의의 주어진 방사선 경화성 조성물 제형에 대하여 전역 스케일 인자를 계산할 수 있다. 보정 물품의 치수는 **단계(130)**의 용매 제거 그리고 **단계(140)**의 후경화 전에 측정될 수 있다.

[0233] 일반적으로, 상기에 논의된 바와 같이 **단계(120)**에서 초기 스테레오-포토리소그래피 적층 제조에 의해 형성되는 3차원 물품은 완전 경화되지 않는데, 이는, 심지어 헹굼 및 용매 제거 후에도, 조성물 내의 (공)중합성 재료의 전부가 (공)중합된 것은 아님을 의미한다. 일부 미경화된 (공)중합성 재료는 전형적으로 **단계(130)**의 임시 용매 제거에 앞선 세정 공정 동안 적층 제조된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 표면으로부터 제거된다. 물품 표면뿐만 아니라 벌크 물품 그 자체도 전형적으로 여전히 미경화 (공)중합성 재료를 보유하는데, 이는 추가 경화를 시사한다. 잔류 미경화 방사선 경화성 조성물을 제거하는 것은 겔화된 물품이 후속적으로 후경화될 때, 미경화 잔류 방사선 경화성 조성물이 바람직하지 않게 겔화된 물품 상에 직접 경화되는 것을 최소화하는 데 특히 유용하다.

[0234] 추가 경화는 화학 방사선 조사, 가열, 또는 둘 모두를 추가로 행함으로써 달성될 수 있다. 화학 방사선에 대한 노출은 약 10분 내지 60분 초과의 범위의 시간 동안 임의의 편리한 방사선원, 일반적으로 UV 방사선, 가시 방사선, 및/또는 e-빔 방사선에 의해 달성될 수 있다. 가열은 일반적으로 불활성 분위기 내에서 약 10분 내지 60분 초과의 범위의 시간 동안 약 75 내지 150℃ 범위의 온도에서 수행된다. UV 방사선 및 열 에너지를 조합한, 소위 후경화 오븐이 **단계(140)**의 후경화 공정에 사용하기에 특히 매우 적합하다. 일반적으로, 후경화는 겔화된 물품에 비하여 3차원 물품의 기계적 특성 및 안정성을 개선한다.

[0235] 선택된 실시 형태에서, 본 방법은 선택적으로 5분 이상의 시간 동안 제2 (공)중합체의 유리 전이 온도(T_g)의 10℃ 범위 이내로 가열하는 단계를 포함한다. 겔화된 물품의 그러한 가열은 물품 내의 (공)중합체 사슬을 이완시켜, 겔화된 물품의 인쇄된 형상의 손실 없이 내부 변형을 감소시킨다는 것이 예상외로 발견되었다.

[0236] 선택적인 후처리 단계(140)는 선택적으로 후경화, 지지체 제거, 추출, 및/또는 번 아웃(burn out), 및 이어서 적층 제조된 수복재의 소결 및 마무리를 포함할 수 있다.

[0237] **복합 치과용 수복재**

[0238] 다양한 치과용 수복재(예컨대, 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같은 치과용 크라운)는 전술된 예시적인 방사선 경화성 조성물 및 적층 제조 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0239] 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같이, 적층 제조된 치과용 크라운은 일반적으로 하부 에지(**34**)를 갖는 벽(**32**), 및 하부 에지(34) 반대편에서 벽(**32**)과 결합된 교합부(**36**)를 갖는다. 벽(32) 및 교합부(36)는 내부 표면 및 반대편의 외부 표면을 형성한다.

[0240] (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 형상은 제한되지 않으며, 필름 또는 형상화된 일체형 (공)중합체-세라믹 복합 수복재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 태양에 따른 방사선 경화성 조성물을 캐스팅하고, 이어서 캐스팅된

조성물을 화학 방사선에 노출시켜 (공)중합성 조성물을 (공)중합함으로써 필름이 용이하게 제조될 수 있다. 많은 실시 형태에서, (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 형상화된 일체형 (공)중합체-세라믹 복합 수복재를 포함하며, 여기서, 단일의 일체형 (공)중합체-세라믹 복합 수복재에 의해 하나 초과의 치수 변화가 제공된다.

[0241] 예를 들어, (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 하나 이상의 채널, 하나 이상의 언더컷(undercut), 하나 이상의 천공부, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그러한 특징부는 통상적인 성형 방법을 사용하여 일체형 (공)중합체-세라믹 복합 수복재에 제공하는 것이 가능하지 않다.

[0242] 스테레오-포토리소그래피 또는 배트 (공)중합과 같은 적층 제조 공정을 이용하는 것의 이점은 (공)중합체-세라믹 복합 수복재가 비교적 낮은 공극 함량(예를 들어, (공)중합체 재료 내에 배치된 빈 공간)으로 형성될 수 있다는 것이다. 일부 실시 형태에서, (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 0.1 내지 1.5%(종점 포함)의 범위, 또는 2.0 내지 5.5%(종점 포함)의 범위의 공극 함량을 포함한다. 그러한 낮은 공극 함량은 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 굴곡 및/또는 인장 강도에 대한 이점을 제공할 수 있다.

[0243] 일부 실시 형태에서, 경화된 상태의 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 원하는 특성을 나타낼 수 있다. "경화된" 상태의 방사선 경화성 조성물은 적어도 부분적으로 (공)중합 및/또는 가교결합된 방사선 경질화성 성분을 포함하는 방사선 경화성 조성물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에, 경화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 약 10% 이상 (공)중합 또는 가교결합되거나 또는 약 30% 이상 (공)중합 또는 가교결합된다. 일부 경우에, 경화된 방사선 경화성 조성물은 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상 (공)중합 또는 가교결합된다. 경화된 방사선 경화성 조성물은 또한 약 10% 내지 약 99% (공)중합 또는 가교결합될 수 있다.

[0244] 본 발명의 방사선 경화성 조성물로부터 제조된 실질적으로 경화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 순응성(conformability) 및 내구성은 표준 굴곡, 인장 및/또는 연신율 시험에 의해 부분적으로 결정될 수 있다. 방사선 경화성 조성물은 전형적으로 경질화 후에 하기 파라미터들 중 적어도 하나에 의해 특성화될 수 있다. 파단 연신율은 전형적으로 40% 이상, 50% 이상, 75% 이상, 100% 이상, 125% 이상, 150% 이상 또는 200% 이상; 600% 이하, 500% 이하, 400% 이하, 300% 이하, 또는 250% 이하이다. 달리 말하면, 경화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 파단 연신율은 40% 내지 600%의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 파단 연신율은 50% 이상 500% 이하이다.

[0245] 하기의 굴곡 강도 시험 방법을 사용하여 결정할 때 본 발명의 방사선 경화성 조성물로부터 제조된 실질적으로 경화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 굴곡 강도는 전형적으로 50 MPa, 75 MPa, 100 MPa, 125 MPa, 또는 심지어 140 MPa 이상이다. 굴곡 인장 강도는 전형적으로 200 MPa, 175 MPa, 150 MPa, 또는 심지어 140 MPa 이하이다.

[0246] 상기 기계적 특성은, 적절한 마모 강도 및 낮은 흡습성과 함께, 탄력성 및 가요성을 필요로 하는 중합체-세라믹 복합 수복재에 특히 매우 적합하다.

[0247] **중합체-세라믹 복합 치과용 수복재의 적층 제조를 위한 시스템**

[0248] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 치과용 수복재의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 사용자에 의해 선택된 3D 모델에 응답하여, 적층 제조 장치가 적층 제조 방법을 사용하여 준정형 복합 치과용 수복재를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함하는 시스템을 기술한다. 적층 제조 방법은 (a) 방사선 경화성 조성물을 제공하는 단계, 및 (b) 방사선 경화성 조성물의 일부분을 화학 방사선의 공급원에 선택적으로 노출시켜 방사선 경화성 조성물의 노출된 부분을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 (a) 및 단계 (b)는 준정형 복합 치과용 수복재를 형성하도록 반복된다. 방사선 경화성 조성물은 적어도 하나의 방사선 경화성(예를 들어, 방사선 경질화성) 성분, 광개시제, 및 인쇄가능 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 미립자 집단을 갖는 충전제 재료를 포함하며, 미립자 집단은 입자 크기 시험 방법을 사용하여 결정할 때 부피-평균 기준으로 0.3 마이크로미터 초과의 중위 직경(D50)을 나타내고, 추가로 방사선 경화성 조성물은 점도 시험 방법을 사용하여 측정할 때 150 Pa·s 미만의 점도를 나타낸다.

[0249] 본 발명의 적층 제조 시스템은 3차원(3D) (공)중합체-세라믹 복합 (공)중합체-세라믹 복합 수복재를 생성하기 위한 적층 제조 장치 및 공정을 이용한다. 한 가지 특히 바람직한 적층 제조 공정은 스테레오-포토리소그래피이다. 스테레오-포토리소그래피에서, 원하는 3D (공)중합체-세라믹 복합 수복재는 임의의 횟수로 반복될 수 있는 2가지 단계의 교번하는 시퀀스의 도움으로 액체 광경화성 조성물로부터 구축된다.

[0250] 제1 단계에서는, 액체 광경화성 조성물의 층 - 이의 하나의 경계가 조성물의 표면임 - 이, 이러한 층의 높이에

서, 형성되는 형상화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 원하는 단면적에 상응하는 표면 영역 내에서 적절한 방사선의 도움으로 경화되고, 제2 단계에서는, 경화된 층이 액체 경화성 조성물의 새로운 층으로 덮이고, 단계들의 시퀀스는 원하는 형상의 소위 생소지(즉 겔화된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재)가 완성될 때까지 반복된다. 이러한 생소지는 대체적으로 아직 완전 경화되지 않고, 통상 후경화를 거쳐야 한다. 생강도로 달리 알려진, 경화 직후의 생소지의 기계적 강도는 인쇄된 (공)중합체-세라믹 복합 수복재의 추가의 처리와 관련된다.

[0251] 이제 도 6을 참조하면, 소정 실시 형태에서, 본 발명은 시스템(600)을 제공한다. 시스템(600)은 치과용 수복재(예컨대, 도 10의 디스플레이 상에 나타나 있는 바와 같은, 개인의 치아(1130)의 3D 표현에서의 위치에 상응하는 치과용 크라운(36))의 3D 모델(610)을 디스플레이하는 디스플레이(620); 및 사용자에 의해 선택된 3D 모델(610)에 응답하여, 적층 제조 장치(650)가 수복재(660)의 물리적 물체를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서(630)를 포함한다. 종종, 특히 사용자가 3D 모델(610)을 선택하기 위해, 입력 장치(640)(예를 들어, 키보드 및/또는 마우스)가 디스플레이(620) 및 적어도 하나의 프로세서(630)와 함께 이용된다. 물품(660)은 8 내지 50 중량%(종점 포함)의 열경화성 (공)중합체, 및 열경화성 (공)중합체와 와는 상이한 30 내지 90 중량%(종점 포함)의 제2 (공)중합체를 포함하며, 여기서 중량%는 물품의 총 중량을 기준으로 한다.

[0252] 도 7을 참조하면, 프로세서(720)(또는 하나 초과의 프로세서)는 기계 판독가능 매체(710)(예를 들어, 비일시적 매체), 3D 프린터/적층 제조 장치(740), 및 선택적으로, 사용자에 의한 관찰을 위한 디스플레이(730)의 각각과 통신한다. 적층 제조 장치(740)는 복합 수복재(760)(예를 들어, 도 10의 디스플레이(1100) 상에 나타나 있는 바와 같은, 개인의 치아(1130)의 3D 표현에 기초한 치과용 크라운(36))의 3D 모델을 나타내는 데이터를 기계 판독가능 매체(710)로부터 제공하는 프로세서(720)로부터의 명령어에 기초하여 하나 이상의 치과용 수복재(750)를 제조하도록 구성된다.

[0253] 예시된 도 8을 참조하면, 예를 들어 그리고 제한 없이, 적층 제조 방법은 (예를 들어, 비일시적) 기계 판독가능 매체로부터, 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태에 따른 치과용 수복재의 3D 모델을 나타내는 데이터를 검색하는 단계(810)를 포함한다. 본 방법은, 하나 이상의 프로세서에 의해, 데이터를 사용하여 제조 장치와 인터페이싱하는 적층 제조 애플리케이션을 실행하는 단계(820); 및 제조 장치에 의해, 물품의 물리적 물체를 생성하는 단계(830)를 추가로 포함한다. 적층 제조 장비는 방사선 경화성 조성물을 선택적으로 경화시켜 적어도 부분적으로 경화되거나 겔화된 수복재를 형성할 수 있다. 하나 이상의 다양한 선택적 후처리 단계(840)가 수행될 수 있다. 전형적으로, 다음으로 임의의 선택적인 임시 용매의 적어도 일부분이 겔화된 물품으로부터 제거되고, 선택적으로, 임의의 임시 용매를 제거하기 전에 또는 제거한 후에, 남아 있는 임의의 미반응 방사선 경질화성 성분이 이어서 경화되어 실질적으로 경화된 복합 치과용 수복재를 형성할 수 있다.

[0254] 부가적으로, 도 9를 참조하면, 치과용 수복재를 제조하는 방법은, 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 장치에 의해, 치과용 수복재의 복수의 층을 특정하는 데이터를 포함하는 디지털 물체를 수신하는 단계(910); 및 적층 제조 공정에 의해 제조 장치를 사용하여, 디지털 물체에 기초하여 물품을 생성하는 단계(920)를 포함한다. 복합 치과용 수복재는 하나 이상의 선택적인 후처리(930) 단계, 예를 들어, 방사선 경화성 조성물을 가열하는 단계, 미경화된 방사선 경화성 조성물을 준정형 복합 물품으로부터 제거하는 단계, 준정형 복합 물품을 용매로 세척하는 단계, 또는 준정형 복합 물품을 가열하는 단계 중 적어도 하나를 거칠 수 있다.

[0255] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 복합 치과용 수복재는 복합 조성물을 실질적으로 완전히 경화시키거나 복수의 미립자의 소결을 야기하는 온도에서 가열되는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 온도는 약 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 125℃, 또는 심지어 130℃ 이상일 수 있으나; 바람직하게는 약 250℃, 225℃, 200℃, 175℃, 또는 심지어 150℃ 이하일 수 있다.

[0256] 본 발명의 실시가 이하의 상세한 실시예들과 관련하여 추가로 기술될 것이다. 이들 실시예는 다양한 구체적이고 바람직한 실시 형태 및 기술을 추가로 예시하기 위해 제공된다. 그러나, 본 발명의 범주 내에 남아 있는 채로 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0257] **실시예**

[0258] 이들 실시예는 단지 예시를 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범주에 대해 과도하게 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 본 발명의 넓은 범주를 기술하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 기술된 수치값은 가능한 한 정확하게 기록된다. 그러나, 임의의 수치값은 본질적으로 그의 각자의 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 유래하는 소정의 오차를 포함한다. 최소한으로, 그리고 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자

의 개수의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0259] **재료의 요약**

[0260] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준(중량%)이다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 물은 탈이온수이고, 모든 분자량은 평균 분자량이다. 달리 명시되지 않는 한, 재료는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수할 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 3D 인쇄 예는 미국 캘리포니아주 애너하임 힐즈 소재의 아시가 유에스에이로부터 입수가능한 배트 (공)중합 3D 프린터인 아시가 피코 2를 이용하였다.

[0261] [표 1A]

재료

재료	설명	공급처
SR-348	에톡실화 (2) 비스페놀 A 다이메타크릴레이트	사토머(Sartomer, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재)
UDMA	우레탄 다이메타크릴레이트	에스테크, 인크.(Esstech Inc., 미국 펜실베이니아주 에싱턴 소재)
프로크릴라트(Procrylat)	2,2-비스-4-(3-메타크릴옥시프로폭시)페닐)프로판 다이메타크릴레이트, 미국 특허 제 8389599 호에 추가로 기재된 바와 같음.	쓰리엠 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)
TEGDMA	트라이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트	시그마-알드리치(미국 미주리주 세인트루이스 소재)
DDDMA	1,12-도데칸다이올 다이메타크릴레이트	사토머(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재)
BisGMA	비스페놀 A-글리시딜 메타크릴레이트	쓰리엠 컴퍼니
PGT-IEM	국제특허 공개 WO2015126666A1 호에 기술된 바와 같은 실시예 1	쓰리엠 컴퍼니
이르가큐어 TPO	2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드 (광개시제)	바스프(미국 미시간주 와이언도트 소재)
BHT	2,6-다이-tert-부틸-4-메틸-페놀 (부틸화 하이드록시톨루엔, BHT)	플루카 애널리티칼(Fluka Analytical, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)
티노팔 OB	2,5-티오펜다이일비스(5-tert-부틸-1,3-벤즈옥사졸) (광학 증백제)	바스프(미국 미시간주 와이언도트 소재)
1-메톡시-2-프로판올	1-메톡시-2-프로판올	시그마-알드리치

[0262]

[0263] [표 1B]

재료-충전제

재료	설명	공급처
S/T 실리카/지르코니아 클러스터	대체적으로 미국 특허 제 6,730,156 호의 컬럼 25, 50 행 내지 63 행(제조예 A) 및 컬럼 25, 64 행 내지 컬럼 26, 40 행(제조예 B)에 기재된 바와 같이 제조되지만, (트라이플루오로아세트산을 사용하여 pH 3 내지 3.3 으로 조정하는 대신) NH_4OH 수용액을 사용하여 약 pH 8.8 로 조정된 (물 대신) 1-메톡시-2-프로판올 중에서 실란화를 수행하고, (분무 건조 대신) 갭 건조(gap drying)에 의해 나노-클로스터 충전제를 수득하는 것을 비롯한, 약간의 변형을 가하여 제조된, 실란-처리된 실리카-지르코니아 나노-클로스터 충전제.	쓰리엠 컴퍼니
S/T 지르코니아/실리카	하기 방식으로 실란-처리된 (미국 특허 제 6,624,211 호의 컬럼 15, 60 행 내지 컬럼 16, 28 행에 기재된 바와 같이 제조될 수 있는) 지르코니아-실리카 충전제. 100 부의 충전제(평균 입자 크기 0.6 내지 0.9 마이크로미터)를 20 내지 30°C 사이의 용액 온도에서 탈이온수와 혼합하고, 트라이플루오로아세트산(0.278 부)을 사용하여 pH 를 3 내지 3.3 으로 조정하였다. 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란(독일 뮌헨 소재의 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG)로부터 입수가능함)을 7 부의 양으로 슬러리에 첨가하고, 블렌드를 2 시간 동안 혼합하였다. 2 시간 종료 시에, pH 를 수산화칼슘으로 중화시켰다. 충전제를 건조하고, 분쇄하고, 74 마이크로미터 스크린으로 스크리닝하였다.	쓰리엠 컴퍼니
S/T 20 nm 실리카	대체적으로 미국 특허 제 6,572,693 호의 컬럼 21, 63 행 내지 67 행에 기재된 바와 같이 제조된, 공칭 입자 크기가 대략 20 나노미터인 실란-처리된 실리카 나노입자 충전제(나노크기 입자 충전제, 타입 #2).	쓰리엠 컴퍼니
S/T 75 nm 실리카	대체적으로 미국 특허 제 6,899,948 호의 컬럼 31, 30 행 내지 40 행에 기재된 바와 같이 제조된, 공칭 입자 크기가 대략 75 나노미터인 실란-처리된 실리카 나노입자 충전제(충전제 C: 나노크기 실리카).	쓰리엠 컴퍼니

[0264]

[0265] **충전되지 않은 수지의 제조**

[0266] 성분들을 하룻밤 롤러 혼합하여 철저한 혼합을 보장함으로써, 하기 표 1에 열거된 제형에 따라 충전되지 않은 수지를 제조하였다.

[0267] [표 2]

충전되지 않은 수지 제형 (중량%)

충전되지 않은 수지 ID:	R1	R2	R3	R4
BisGMA	49.41	-	14.82	-
TEGDMA	49.41	-	14.82	-
UDMA	-	34.59	34.59	16.2
프로크릴라트	-	29.64	-	-
SR-348	-	34.59	34.59	-
PGT-IEM	-	-	-	75.8
DDDMA	-	-	-	8
이르가큐어 TPO	0.99	0.99	0.99	-
티노팔 OB	0.099	0.099	0.099	-
BHT	0.099	0.099	0.099	-

[0268]

[0269] **충전된 수지의 제조**

[0270] 표 3에 열거된 제형에 따라 충전된 수지(즉, 인쇄 조성물)를 제조하였는데, 이는 2000 rpm으로 1분 동안 팅키(Thinky) 유성형 혼합기 내에서 수지 및 충전제 성분을 고속 혼합함으로써 행하였다. 혼합 사이클들 사이에서 인쇄 조성물이 실온으로 냉각되게 하면서, 혼합을 4회 반복하였다.

[0271] [표 3]

충전된 수지 제형 (그램 단위의 양)

충전된 수지 ID	충전되지 않은 수지 ID	충전되지 않은 수지	S/T 실리카/지르코니아 클러스터	S/T 지르코니아/실리카	S/T 20 nm 실리카	S/T 75 nm 실리카
F1	R2	66.6	26.7	—	6.7	—
F2	R2	50	50	—	—	—
F3	R2	40	50	—	—	10
F4	R2	50	—	50	—	—
F5	R2	50	—	40	—	10
F6	R1	30	—	60	—	10
F7	R3	40	60	—	—	—
F8*	R4	24	68.8	—	—	7.2

[0272] * 국제특허 공개 WO20156666A1 호의 76 페이지의 치과용 조성물 B 와 동일함

[0273] **시험 방법**

[0274] 본 발명의 실시예 중 일부를 평가하는 데 하기 시험 방법을 사용하였다.

[0275] *입자 크기 시험 방법*

[0276] 충전된 수지의 입자 크기 분포를 하기와 같이 결정하였다. 충전된 수지를, 재순환 풀(recirculation pool) 내로 도입하기 전에, 부피 기준 1:1000로 1-메톡시-2-프로판올 중에 희석하였다. 호리바(Horiba) 입자 크기 분포 분석기, 모델 LA-950V2에서 레이저 회절 입자 크기 분석을 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였다. 각각의 충전된 수지에 대한 부피 평균 D10, D50(중위), 및 D90 값(단위: 마이크로미터, μm)이 표 4에 나타나 있다.

[0277] [표 4]

충전된 수지에 대한 마이크로미터 단위의 부피 평균 입자 크기

충전된 수지 ID	D10	D50	D90
F1	2.58	6.30	65.17
F2	0.33	1.87	4.06
F3	0.23	3.49	7.91
F4	0.15	0.38	10.01
F5	0.15	0.37	11.73
F6	0.14	0.33	3.45
F7	0.26	3.40	6.75

[0278]

[0279] *점도 시험 방법*

[0280] 40℃에서 0.1 sec^{-1}의 전단 속도로 40 mm 원추-평판(cone and plate) 측정 시스템을 사용하는 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments) AR-G2 자기 베어링 레오미터를 사용하여, 충전되지 않은 수지 및 충전된 수지의 절대 점도를 측정하였다. 2회 반복 시험을 측정하였고, 평균값을 Pa·s 단위의 점도로서 보고하였다.

[0281] [표 5]

온도의 함수로서의, Pa·s 단위의 충전되지 않은 수지 및 충전된 수지의 점도

수지 ID	40 °C 에서의 점도(Pa.S)
R1	0.09
R2	0.44
R3	0.38
F1	1.15
F2	1.39
F3	86.98
F4	27.15
F5	135.0
F6	22.4
F7	2.18
F8	51,485.0

[0282]

[0283] 침강 및 상분리 안정성 시험 방법

[0284] 충전된 수지를 실온에서 투명한 유리 바이알 내에 유지하고, 실온에서 침강/상분리에 대해 관찰하였다. 입자 침강이 검출되지 않았다는 점에서, 모든 충전된 수지 실시예 F1 내지 실시예 F7은 실온(약 22℃)에서 1개월 이상 동안 안정한 것으로 결정되었다. 4개월 후에, F1, F2, F7에 대해 바이알의 하부에서 약간의 침전물이 검출되었다. 충전된 수지 예: F3, F4, F5, 및 F6에 대해서는 침강이 검출되지 않았다.

[0285] 굴곡 강도 시험 방법

[0286] *비교예 CE-1 내지 비교예 CE-6과 실시예 EX-1 내지 실시예 EX-6*

[0287] 충전되지 않은 수지 및 충전된 수지를, 385 nm의 LED 광원 및 약 23 mW/㎠의 전력을 사용하여 아시가 피코 2 프린터에서 인쇄하였다. ISO-4049 표준에 따라 제조된 굴곡 시험 바(2 × 2 × 25 mm)를 구축 플레이트 상에서 2 × 2 면(face)을 사용하여 인쇄하였다. 프린터의 수지 조를 인쇄 전에 35 내지 40℃로 가열하여, 인쇄 가능하도록 점도를 감소시켰다. 각각의 제형의 인쇄 온도가 표 5에 열거되어 있다. 하기 설정치를 사용하였다: 슬라이스 두께 = 50 μm, 번-인(Burn-In) 층의 수 = 3, 분리 속도 = 10 mm/s, 층당 슬라이드 수 = 1, 번-인 노출 시간 = 15.0 s, 정상 노출 시간(Normal Exposure Time) = 1.5 s. 이어서, 인쇄된 바를 아이소프로필 알코올로 세척하여 여분의 미경화 수지를 제거하였다. 이어서, 시험 바를 퓨젼 램프 하에서 각각의 면에 90분 동안 후경

화시켰다. 이어서, 후경화된 시험 바를 ISO-4049 표준에 따라 3-점 굽힘 고정구에서 시험하였다. 후경화된 시험 바의 굴곡 강도 및 모듈러스가 각각 메가파스칼(MPa) 및 기가파스칼(GPa) 단위로 보고되어 있다.

[0288] [표 6]

굴곡 강도(MPa) 및 굴곡 모듈러스(GPa) 데이터 및 3D 인쇄된 시험 바에 대한 인쇄 온도

예	수지 ID	굴곡 강도 (표준 편차)	굴곡 강도 (표준 편차)	인쇄 온도 (°C)
CE-1**	FILTEK*	141.02 (15.5)	11.92 (0.9)	NA
CE-2	R2	100.8 (1.7)	2.28 (0.14)	실온
CE-3	R1	84 (25)	2.34 (0.12)	실온
CE-4	R3	98.4 (4.0)	2.45 (0.09)	실온
CE-5	F1	80.3 (11.3)	3.41 (0.13)	35
CE-6**	F8	인쇄가능하지 않음	인쇄가능하지 않음	인쇄가능하지 않음
EX-1	F2	122.9 (9.4)	5.2 (0.17)	40
EX-2	F3	108.5 (21.7)	6.81 (0.30)	40
EX-3	F4	102.9 (6.5)	4.64 (0.17)	35
EX-4	F5	126.1 (1.8)	4.67 (0.25)	35
EX-5	F6	113.1 (12.3)	7.67 (0.41)	35
EX-6	F7	87.5 (12.3)	6.69 (0.11)	35

* 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 오랄 케어(3M Oral Care)로부터 입수가능한 FILTEK 수프림 울트라 유니버셜 리스토러티브(Supreme Ultra Universal Restorative).
** 샘플은 점도가 너무 높아서 배트 (공)중합을 사용하여 인쇄할 수 없었다. CE-1 을 금속 주형 내에 캐스팅하고 광을 사용하여 경화시켜 굴곡 바를 얻었다.

[0289]

[0290] 충전되지 않은 수지 및 충전된 수지의 3D 인쇄

[0291] 상기 데이터는 치과용 크라운과 같은 영구 수복재에 바람직할 양호한 굴곡 강도 및 모듈러스를 얻기 위해 더 높은 로딩량(50 중량% 초과)의 입자가 필요함을 시사한다. 입자 로딩량이 낮은 비교예 CE-5는 낮은 강도 및 모듈러스를 나타내는 반면, EX-1 및 EX-4는 영구 수복재를 위해 사용되는 구매가능한 제품인 CE-1에 가까운 약 125 MPa에 근접하는 강도를 나타낸다. 층상 방식으로 인쇄됨에도 불구하고, EX-1 내지 EX-6은 영구 치과용 수복재에 필요한 범위의 허용가능한 특성을 나타낸다.

[0292] 치과용 크라운의 3D 인쇄

[0293] *실시예 EX-7*

[0294] 하기 설정치를 이용하여 아시가 피코 2 프린터에서 충전된 수지 F4를 사용하여 치과용 크라운을 3D 인쇄하였다: 인쇄를 위해 하기 설정치를 사용하였다: 슬라이스 두께 = 50 μm, 번-인 층의 수 = 2, 분리 속도 = 10 mm/s, 층당 슬라이드 수 = 1, 번-인 노출 시간 = 20.0 s, 정상 노출 시간 = 1.5, 배트 온도 = 35℃. 이러한 크라운을 생성하기 위해, 3D 스캔(쓰리엠 라바 스캔(3M Lava Scan))을 구매가능한 소아용 크라운(쓰리엠 스테인리스 스틸(3M Stainless Steel))으로 만들어 표면 메시 파일을 생성하였다. 이 파일을 지오매직 스튜디오(Geomagic Studio)로 가져와서, 300 마이크로미터 두께의 쉘을 생성하도록 처리하였다. STL 파일을 엑스포트하고 후처리 소프트웨어(아시가)로 보냈으며, 여기서 지지체를 추가하고 슬라이스를 생성하였다. 인쇄 후에, 치과용 크라운을 구축 플레이트로부터 꺼내고, 아이소프로필 알코올로 헹구고, 아시가 UV 챔버 내에서 90분 동안 후경화시켰다.

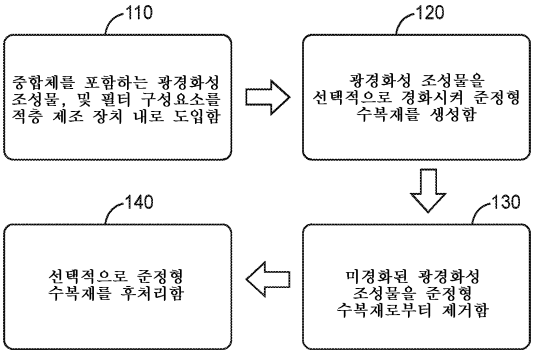
[0295] 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 실시 형태", "소정 실시 형태", "하나 이상의 실시 형태" 또는 "실시 형태"에 대한 언급은, 용어 "실시 형태"에 선행하는 용어 "예시적인"을 포함하든지 또는 포함하지 않든지 간에, 그 실시 형태와 관련하여 설명된 특정한 특징, 구조, 재료 또는 특성이 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 적어도 하나의 실시 형태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에서의 "하나 이상의 실시 형태에서", "소정 실시 형태에서", "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 동일한 실시 형태를 언급하는 것은 아니다. 더욱이, 특정한 특징, 구조, 재료, 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0296] 본 명세서가 소정의 예시적인 실시 형태를 상세히 기재하고 있지만, 당업자라면 전술한 내용을 이해할 때 이들 실시 형태에 대한 변경, 변형 및 등가물을 용이하게 안출할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 발명이 상기에 기재된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되어서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다.

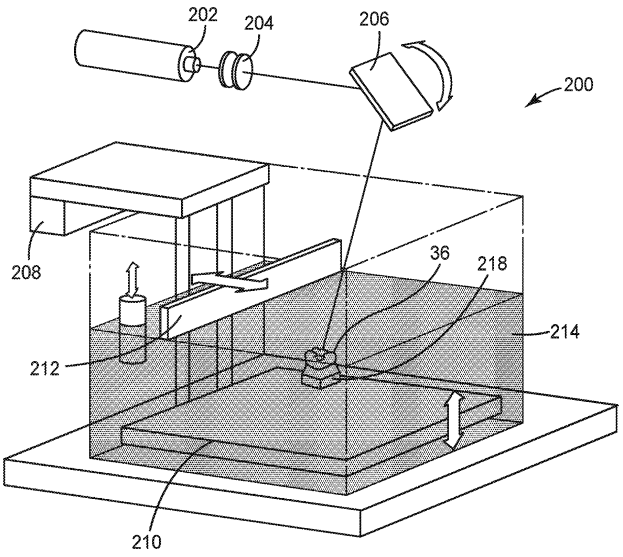
[0297] 또한, 본 명세서에서 참고된 모든 간행물 및 특허는 각각의 개별 간행물 또는 특허가 참고로 포함되는 것으로 구체적이고 개별적으로 지시된 것과 동일한 정도로 전체적으로 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시 형태를 기재하였다. 이들 및 다른 실시 형태는 하기 청구범위의 범주 내에 있다.

도면

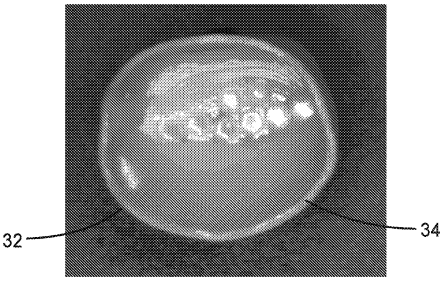
도면1



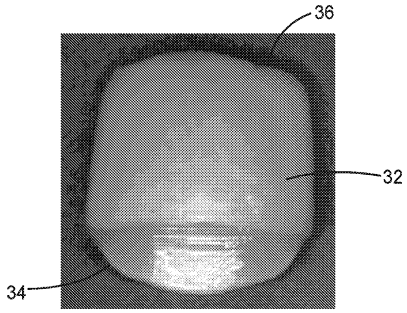
도면2



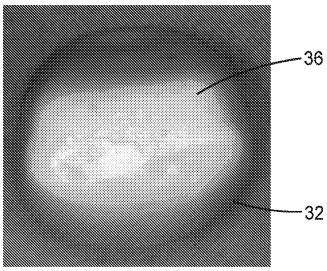
도면3



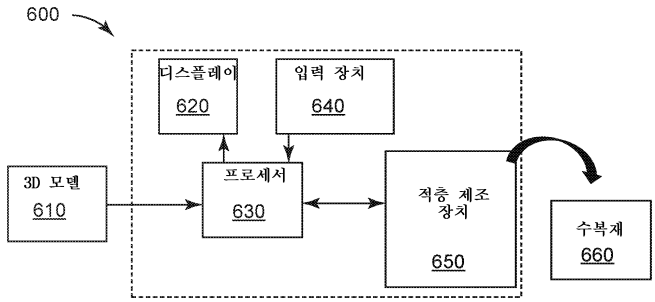
도면4



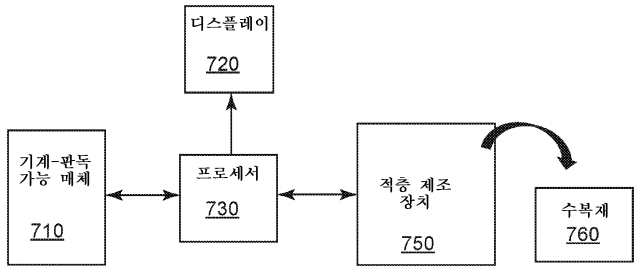
도면5



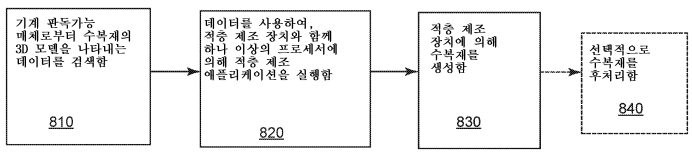
도면6



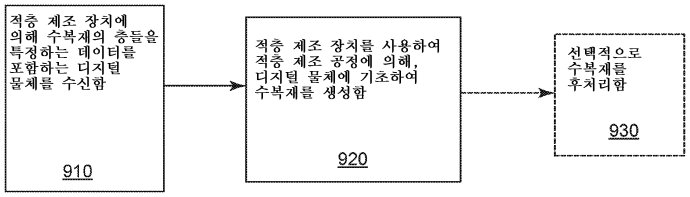
도면7



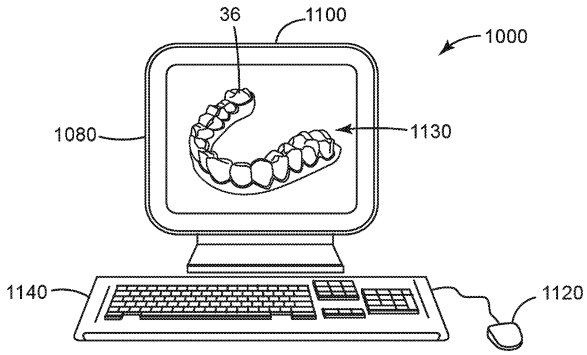
도면8



도면9


적층 제조 장치에
의해 수복재의 층들을
특정하는 데이터를
포함하는 디지털
물체를 수신함
910
적층 제조 장치를 사용하여
적층 제조 공정에 의해,
디지털 물체에 기초하여
수복재를 생성함
920
선택적으로
수복재를
후처리함
930

도면10


36
1100
1000
1080
1130
1140
1120