



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0137015
(43) 공개일자 2021년11월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 6/76 (2020.01) A61K 6/16 (2020.01)
A61K 6/17 (2020.01) A61K 6/62 (2020.01)
A61K 6/66 (2020.01) A61K 6/78 (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01) B33Y 70/10 (2020.01)
C08L 33/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A61K 6/76 (2020.01)
A61K 6/16 (2020.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7028120
(22) 출원일자(국제) 2020년03월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2021년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/000056
(87) 국제공개번호 WO 2020/177921
국제공개일자 2020년09월10일
- (30) 우선권주장
10 2019 105 816.3 2019년03월07일 독일(DE)
- (71) 출원인
필바우어 테크놀로지 게엠베하
독일 함부르크 22547 엘브가우스트라쎄 248
- (72) 발명자
트래거, 젠스
독일, 헤틀링겐 25491 하퍼랜드 3
- (74) 대리인
네프젠, 스테판
독일, 피네베르크 25421 아이크혼센베크 1
- (74) 특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광중합성 복합 수지 조성물로부터 스테레오리소그래피식으로 제조되는 치과용 성형물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 치과용 성형물을 스테레오리소그래피 방식으로 제조하기 위한, 나노규모의 유기 표면 개질 충전제를 포함하는 유동성 광중합성 복합 수지 조성물의 용도, 및 상응하는 치과용 성형물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 특히 간단하고, 빠르고, 신뢰할 수 있고, 저렴하다. 이를 통해 개선된 치과용 성형물, 특히 개선된 브릿지 및 크라운을 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

A61K 6/17 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01)
A61K 6/66 (2020.01)
A61K 6/78 (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C08L 33/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바람직하게는 50 Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 측정되는 동점도가 23℃에서 5 Pa·s 미만, 바람직하게는 23℃에서 3 Pa·s 미만, 더 바람직하게는 23℃에서 0.5~2.5 Pa·s, 더 바람직하게는 23℃에서 1.0~2.0 Pa·s인 유동성 광중합성 복합 수지 조성물을, 상기 복합 수지 조성물을 기반으로 하는 치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운의 스테레오리소그래피식 제조에 사용하는 용도로서, 상기 조성물은

- a) 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 라디칼 광중합성 단량체 및 올리고머의 혼합물,
 - b) 복합 수지 조성물에 혼입되는, 유기적으로 표면 개질되고 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제로서,
 - 충전제의 1차 입자가 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 더 바람직하게는 60 nm 미만, 특히 바람직하게는 40 nm 미만의 1차 입자 크기를 가지며,
 - 상기 충전제는 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하고, 이들은
 - 40 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 및
 - 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 더 바람직하게는 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 150 nm 미만, 예를 들어, 40 내지 1000 nm, 바람직하게는 40 내지 800 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 600 nm 범위의 직경을 갖는 것인 나노크기 충전제,
 - c) 적어도 하나의 광개시제,
 - d) 임의로 안정화제,
 - e) 임의로 안료 입자, 및
 - f) 임의로 안정화된 라디칼
- 을 포함하는, 용도.

청구항 2

제1항에 있어서, 분산될 유기적으로 표면 개질된 나노크기 충전제 입자 및 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제 입자가, 하기 단계:

- i) 복합 수지 조성물의 성분 a)에 따른 상기 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머를 혼합하여 복합 수지 조성물을 제공하는 단계,
- ii) 상기 혼합물에 실란 가수분해물을 첨가하는 단계,
- iii) 성분 b)에 따른 상기 나노크기 충전제 입자, 바람직하게는 발열성 실리카를 분산시키는 단계

에 의해 표면 개질된 것이고, 여기서, 단계 iii)에서 분산될 응집된 입자의 입자 표면적에 대한 실란 가수분해물의 비가, 충전제의 단위 표면적당 사용된 실란의 물질량을 기준으로 각각 바람직하게는 0.005 mmol/m² 내지 0.08 mmol/m² 또는 0.01 mmol/m² 내지 0.02 mmol/m² 의 범위인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 복합 수지 조성물에 혼입될 나노크기 충전제 입자는 BET 방법에 의해 결정된 비표면적이 200 m²/g 미만, 바람직하게는 100 m²/g 미만, 특히 바람직하게는 60 m²/g 미만이며, 발열성 실리카, 예를 들어 Aerosil®130, Aerosil®90, Aerosil®Ox50, Aerosil® R7200, HDK®S13, HDK®C10 및 HDK®D05를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합 수지 조성물은 총 조성물 100 중량%를 기준으로 하기와 같은 성분 a)-e):

- a) 90~55 중량%, 바람직하게는 80~55 중량%, 더 바람직하게는 75~60 중량%의 라디칼 중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 라디칼 중합성 단량체 및 올리고머의 혼합물,
- b) 복합 수지 조성물에 혼입되는, 5~60 중량%, 바람직하게는 10~45 중량%, 더 바람직하게는 20~45 중량%, 더 바람직하게는 25~40 중량%의 유기적으로 표면 개질되고 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제로서,
 - 충전제의 1차 입자가 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 더 바람직하게는 60 nm 미만, 특히 바람직하게는 40 nm 미만의 1차 입자 크기를 가지며,
 - 상기 충전제가 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하고,
 - 40 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 및
 - 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 더 바람직하게는 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 150 nm 미만, 예를 들어, 40 내지 1000 nm, 바람직하게는 40 내지 800 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 600 nm 범위의 직경을 갖는 것인 나노크기 충전제,
- c) 0.01~5 중량%의 광개시제,
- d) 0.001~5 중량%의 안정화제,
- e) 0~5 중량%, 바람직하게는 0.01~5 중량%의 안료 입자,
- f) 0~5 중량%, 바람직하게는 0.0025~0.05 중량%의 안정화된 라디칼

을 포함하고, 여기서 광중합성 복합 수지는 a) 및 b)를 합계 85 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상 함유하며,

상기 복합 수지 조성물은

바람직하게는

- a) 75~60 중량%의 라디칼 중합성 (메트)아크릴레이트,
- b) 분산물에 존재하는 개개의 입자 및/또는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체의 입자 크기가 90 내지 500 nm이고, 평균 입자 크기(동적 광산란의 z-평균)가 150 내지 350 nm인, 25~40 중량%의 실란화된 나노크기 충전제 입자,
- c) 0.1~2 중량%의 광개시제,
- d) 0.1~1 중량%의 안정화제,
- e) 0.01~1 중량%의 안료

를 포함하고, 여기서 광중합성 복합 수지는 a) 및 b)를 합계 96 중량% 이상 99.89 중량%까지 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 수지 조성물이 안료를 포함하고, 복합 수지 조성물내 상기 안료의 침전 없이 3 개월 이상, 바람직하게는 6 개월 이상, 더 바람직하게는 12 개월 이상에 걸쳐 저장 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운의 제조 방법으로서,

- i) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 성분 a)-c) 및 임의로 성분 d) 및 e)를 포함하는, 바람직하게는 50

Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 측정되는 동점도가 23℃에서 5 Pa·s 미만, 바람직하게는 23℃에서 3 Pa·s 미만, 더 바람직하게는 23℃에서 0.5~2.5 Pa·s, 더 바람직하게는 23℃에서 1.0~2.0 Pa·s인 유동성 광중합성 복합 수지 조성물을 제공하는 단계, 및

ii) 상기 복합 수지 조성물로 채워진 베스에서 유동성 광중합성 복합 수지 조성물로부터 치과용 성형물을 스테레오리소그래피식으로 층별 빌드업하는 단계

를 포함하는, 치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운으로서, 상기 치과용 성형물은 바람직하게는

- 적어도 100 MPa, 바람직하게는 적어도 130 MPa의 굽힘 강도, 및/또는
- ISO 4049:2009에 따라 측정된, 적어도 3 GPa, 바람직하게는 적어도 4 GPa의 굽힘 계수를 갖는 것인 치과용 성형물.

청구항 8

나노크기 충전제가 하기 중에서 선택된 적어도 하나의 특징을 갖는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 용도, 제6항에 따른 방법 또는 제7항에 따른 치과용 성형물:

- 나노크기 충전제는 실질적으로 발열성 실리카의 제조에서 생성되는 1차 입자의 집합체로 이루어진다;
- 나노크기 충전제 입자의 형상은 실질적으로 이상적인 구형이 아니고 특히 집합체에서 불규칙하다;
- 나노크기 충전제 입자는 실질적으로 1000 nm 미만의 직경을 갖는 작은 응집체로서 또는 집합 및/또는 응집되지 않은 형태로 분산물에 존재한다;
- 분산물 중의 입자는 연속적으로 적어도 약 40 nm 내지 1000 nm 이하, 바람직하게는 600 nm 이하의 크기 범위에 걸쳐 분포된다;
- 분산물에 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체 및/또는 집합되지 않은/응집되지 않은 충전제 입자를 포함하는 나노크기 충전제 입자의 평균 입자 크기 직경이 동적 광산란 z-평균으로서 측정하여 90 내지 500 nm, 바람직하게는 150 내지 350 nm이다.

청구항 9

복합 수지 조성물이 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 마이크로충전제를 포함하고, 특히 바람직하게는 마이크로충전제를 포함하지 않으며, 상기 마이크로충전제는 바람직하게는 밀링된 충전제 또는 구형 충전제이고, 1 내지 50 μm 범위의 입자 크기를 가지며, 성분 b)에 따른 나노크기 충전제와 형태 및 크기가 다른 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 용도, 제6항에 따른 방법 또는 제7항 및 제8항에 따른 치과용 성형물.

청구항 10

복합 수지 조성물이

- 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 요변성 유도제를 포함하고, 특히 바람직하게는 요변성 유도제를 포함하지 않으며, 및/또는
- 형광 염료를 포함하는 추가의 치과용 첨가제를 포함하는

것을 특징으로 하는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 용도, 제6항에 따른 방법 또는 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 치과용 성형물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광중합성 복합 수지 조성물을 사용하여 성형물을 제조하기 위한 스테레오리소그래피식 프린팅 방법(이하 "3D 프린팅 방법"이라고도 함)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명에 따른 방법은 특히 간단하고, 빠르고, 신뢰할 수 있고, 저렴하다. 이를 통해 개선된 성형물, 특히 브릿지 및 크라운과 같은 개선된 치과용 보철물의 제조가 가능하다.

[0003] 공지된 3D 프린팅 방법은 예를 들어 스테레오리소그래피 SLA 및 DLP와 같은 배스-기반 광중합(bath-based photopolymerization)이다. 여기서 성형물은 컴퓨터 지원 설계(CAD)를 기반으로 컴퓨터로 제어되어 층별로 제조된다(CAM). 여기서는, 액체 광중합성 복합 수지의 박층의 소정 영역이 층별로 조명되고, 그 결과 조명된 영역에서 각각 중합, 즉 경화가 일어난다.

[0004] SLA 및 DLP와 같은 3D 프린팅 방법에는, 중합된 층이 다음의 얇은 수지층으로 최대한 빠르고 확실하게 코팅될 수 있도록, 특히 이러한 수지층이 스테레오리소그래피 장치의 닥터 블레이드와 같은 추가의 분배 요소를 통해 형성되어야 할 필요가 없도록, 충분히 유동성인 광중합성 수지가 필요하다. 따라서, 바람직한 수지는 실온(23℃)에서 약 5 Pa·s 미만의 동적 점도를 가진다.

[0005] 3D 프린팅 방법과 연관된 어려움은 특히 프린팅 속도, 세 공간 방향 모두에서의 치수 정확성, 특히 층의 적층 방향(z 방향)에서의 중합 수축, 성형물의 기계적 강도 및 이의 색상 배합 및 안정성이다.

[0006] 용도에 따라 성형물은 다양한 요건을 충족해야 한다. 치과용 보철물은 맞춤 정확성, 경도, 마모, 강도, 특히 굽힘 강도 및 굽힘 계수, 파괴 인성, 치아 색상 및 생체 적합성과 관련하여 특히 까다로운 요건을 충족해야 한다. 또한, 치과용 보철물은 특히 임시 조치로서만 사용되는 경우 저렴하게 제조될 수 있어야 한다.

[0007] 복합 수지, 특히 임시 크라운과 브릿지로 이루어지는 치과용 보철물은 현재 여전히 대부분 치과 의사에 의해 치아 각인, 치아(잔존치근) 모델링 및 중합성 복합 수지를 이용하여 복잡한 방법으로 제조된다. 해당 방법은 예를 들어 EP1901676B1호로부터 공지되어 있고, 해당 재료는 예를 들어 EP2034946B1호, EP2070506B1호, EP2198824B1호 및 EP2512400B1호에 기재되어 있다. 임시 크라운 및 브릿지용 복합 수지는 뚜렷한 항복점을 가지는데, 즉, 정지 상태에서는 사실상 전혀 유동하지 않지만 전단 응력이 가해지면 유동한다.

[0008] 특히 크라운 및 브릿지의 원하는 기계적 특성을 달성하기 위해서, 임시 크라운 및 브릿지 재료는 라디칼 중합성 단량체, 올리고머 및 중합체 외에도 통상적으로 특히 극미세 무기 충전제 혼합물을 포함한다.

[0009] W02005/084611호는 결합제, 나노크기 충전제 및 마이크로충전제를 함유하는 충전된 중합가능한 치과용 재료를 개시하고 있다. 이 재료는 임시 크라운 및 브릿지 재료로서도 사용될 수 있다. 실시예의 치과용 재료는 70 내지 85 중량%의 충전제 입자를 함유한다. 나노크기 충전제는 시판되는 집합된-응집된 나노충전제의 유기 표면 개질에 의해 얻어지며 결합제에 분산된다. 이렇게 얻어진 결합제와 개질된 나노충전제의 혼합물은, 중합 수축률이 높고 기계 강도가 낮기 때문에 치과용 재료로서 일반적으로 사용하기에 적합하지 않은 것으로 판단된다. 이러한 단점은 마이크로충전제와의 혼합에 의해서 비로소 감소된다. 실시예의 치과용 재료는 유동성이 아니어서 3D 프린터에 사용하기에 적합하지 않다. 광중합된 시험편은 굽힘 강도가 최대 130 MPa이다.

[0010] W02009/121337A2호는 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 표면 개질된 나노입자를 함유하는 수지 제형을 기반으로 하는 의공학 성형물, 특히 이어 몰드의 스테레오리소그래피식 제조 방법을 개시하고 있다. 입자는 바람직하게는 100 nm 미만의 입자 크기를 가진다. 상표명 Highlink로 Clariant사에 의해 시판되는 분산물이 적합한 입자로 기재되어 있다. 이것은 모든 입자가 거의 같은 크기를 갖는 단분산 SiO₂ 졸이다. 이러한 졸은 제조 비용이 많이 들어 고가이다. 실시예에서, 수지 제형은 9.6 중량%의 실란화된 SiO₂를 함유하였다. 굽힘 강도는 135 MPa이고 E 모듈러스는 2810 MPa이었다.

[0011] W02013/153183호는 복합 수지를 기반으로 하는 치과용 성형물, 특히 인레이, 온레이, 크라운 및 브릿지 형태의 치과용 부품의 스테레오리소그래피식 제조 방법을 개시하고 있다. 복합 수지는 바람직하게는 40 내지 90 중량%의 충전제를 함유한다고 한다. 실시예의 복합 수지는 각각 3:2:1 중량비의 발열성 실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트 유리 분말 및 이테르븀 플루오라이드로 이루어지는 충전제 혼합물을 60 중량% 초과로 함유한다. 복합 수지는 유의적으로 5 Pa·s를 초과하는 점도를 가진다. 광중합된 시험편은 굽힘 강도가 최대 84 MPa이고 굽힘 계수가 최대 2.5 GPa이다.

[0012] EP3040046A1호는 복합 수지를 기반으로 하는 인공 치아의 스테레오리소그래피식 제조 방법을 개시하고 있다. 복

합 수지는 바람직하게는 평균 입자 직경이 0.01 내지 50 μm 인 구형 충전제를 5 내지 70 중량% 함유한다고 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 과제는, 스테레오리소그래피에 의해 치과용 성형물을, 특히 크라운 및 브릿지를 저렴하게 그리고 개선된 기계적 특성을 갖고, 또는 적어도 종래의 제조 방법과 동등한 기계적 특성을 갖고 제조하는 것이다. 추가의 과제는, 스테레오리소그래피 인쇄 방법의 이용에 있어서 기술 장치 비용을 가능한 한 낮게 유지하는 것, 특히 사용되는 복합 수지 조성물을 위한 분배 요소(닥터 블레이드)를 생략하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 이들 과제를 독립항에 기재된 발명 대상에 의해 해결하며, 본 발명의 바람직한 실시에는 종속항에 기재되어 있다.

[0015] 본 발명의 과정에서,

[0016] - 한편으로, 스테레오리소그래피 방법에서 사용하기 위한 기본 전제 조건으로서 광중합성 복합 수지의 유동성, 및

[0017] - 다른 한편으로, 맞춤 정확성, 경도, 마모, 강도, 특히 굽힘 강도와 굽힘 계수, 및 파괴 인성에 대해 서두에서 언급한 요건과 같은 충분한 기계적 강도

[0018] 의 목표 상충을 어떻게 극복할 것인가라는 과제가 제기된다.

[0019] 이것은 특히, 특히 크라운 및 브릿지의 경우 원하는 기계적 특성을 보장하기 위해 복합 수지 조성물에 나노크기 충전제에 더하여 마이크로충전제가 첨가된다는 상기 언급된 배경하에 그러하다. 그러나, 이러한 마이크로충전제의 혼입으로 인해, 스테레오리소그래피 방법에서의 사용이 거의 불가능해 보일 정도로 유동성이 손상된다. 이것은, 특히 복합 수지 조성물을 위한 추가의 분배 요소(닥터 블레이드)가 스테레오리소그래피 장치에서 생략되는 경우, 즉 기술적 장치 비용이 낮게 유지되어야 하는 경우에 더 그러하다.

[0020] 상기한 목표 상충 및 위에서 언급한 종래 기술의 단점 및 문제에 대한 해결 수단을 찾는 과정에서 놀랍게도 우연하게도 W02005/084611호에 기술된 바와 같은 나노산물을 본 발명에 따라 사용하면 다른 충전제, 특히 마이크로충전제가 포함되지 않은 상태에서 동등하거나 심지어 개선된 특성, 특히 기계적 특성을 갖는 성형물이 얻어진다는 것이 확인되었다.

[0021] 이것은, 마이크로충전제가 기계적 특성, 특히 원하는 굽힘 계수 및 굽힘 강도를 달성하는 데 상당한 중요성을 갖는다고 추가로 기재되어 있기 때문에, 당업자는 이 성분의 생략을 고려하지 않을 것이므로 특히 놀라운 것이다. 본 출원인은 마이크로충전제 성분이 없는 경우에도 특정의 표면 개질된 나노크기 충전제 성분(청구범위에 따르면 성분 "b")의 사용이 치과용 재료의 원하는 기계적 특성을 보장하기에 충분하다는 것에 의해 이 현상을 설명한다. 이로써, 청구항에 따라 23°C에서 5 Pa·s 미만이어야 하는 동적 점도를 통해 정의되는, 스테레오리소그래피 방법에서 사용하기 위한 기본적인 전제 조건으로서의 복합 수지 조성물의 유동성이 보장된다. 다시 말해서, 상기 언급된 본 발명의 과제는 약 5 Pa·s 미만, 바람직하게는 약 3 Pa·s 미만의 점도를 갖고 청구항에 따른 성분을 포함하는 광중합성 복합 수지를 사용하여 스테레오리소그래피 방법("3D 프린팅 방법", 특히 SLA 또는 DLP 방법)에 의해 해결되었다.

[0022] 따라서, 본 발명의 대상은, 바람직하게는 50 Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 측정되는 동점도가 23°C에서 5 Pa·s 미만, 바람직하게는 23°C에서 3 Pa·s 미만, 더 바람직하게는 23°C에서 0.5~2.5 Pa·s, 더 바람직하게는 23°C에서 1.0~2.0 Pa·s인 유동성 광중합성 복합 수지 조성물의, 상기 복합 수지 조성물을 기반으로 하는 치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운의 스테레오리소그래피식 제조를 위해 사용하는 용도로서, 상기 조성물은

[0023] a) 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 라디칼 광중합성 단량체 및 올리고머의 혼합물,

[0024] b) 복합 수지 조성물에 혼입되는, 유기적으로 표면 개질되고 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제로서,

[0025] - 충전제의 1차 입자가 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 더 바람직하게는 60 nm 미만, 특히 바람직하게

는 40 nm 미만의 1차 입자 크기를 가지며,

- [0026] - 상기 충전제가 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하고, 바람직하게는 적어도 95 부피%, 더 바람직하게는 적어도 98 부피%, 더 바람직하게는 적어도 99 부피%의 상기 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하며, 이들은
- [0027] - 40 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 및
- [0028] - 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 더 바람직하게는 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 150 nm 미만, 예를 들어, 40 내지 1000 nm, 바람직하게는 40 내지 800 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 600 nm 범위의 직경을 갖는 것인 나노크기 충전제,
- [0029] c) 적어도 하나의 광개시제,
- [0030] d) 임의로 안정화제,
- [0031] e) 임의로 안료 입자, 및
- [0032] f) 임의로 안정화된 라디칼
- [0033] 을 포함한다.
- [0034] 본 발명에 따르면, 특징 b)에 따른 나노크기 충전제는 경우에 따라 여전히 부분적으로 응집되고 집합되는데, 즉 나노입자의 일부는 2개 이상의 1차 입자가 강한 힘에 의해 결합되고(집합체) 약한 힘에 의해 부분적으로 다른 집합체와 결합된(응집체) 집합-응집된 입자이다.
- [0035] 그 결과, (예컨대 졸-겔 공정에 의한) 1차 입자만으로 이루어진 나노충전제의 고비용 제조가 생략될 수 있고, 특히 강한 집합력(특히 소결 결합) 뿐만 아니라 약한 응집력에 의해서도 더 큰 집합체 및/또는 응집체로 함께 유지되는, 나노크기 1차 입자를 포함하는 예컨대 화염 열분해로 얻어지는 이산화규소와 같은 더 저렴한 대안에 의존할 수 있다. 응집체 결합은 이러한 충전제를 본 발명에 따른 복합 수지 조성물에 기계적으로 포함시키는 것에 의해 크게 소실될 수 있다. 청구범위에 따른 나노크기 충전제 성분 b)의 유기 표면 개질은, 이것이 복합 수지에 분산될 수 있고 복합 수지로 도입된 후 1차 입자 또는 집합체/응집체가 점도 증가와 더불어 더 큰 회합체로 새로이 응집되는 것이 중지된다는 효과가 있다. 이러한 유기 표면 개질은 특히 실란화일 수 있다. 바람직하게는 유기 표면 개질은 복합 수지와 화학적으로 반응할 수 있거나 이 복합 수지에 대해 높은 친화성을 가질 수 있는 기를 나노크기 충전제의 표면에 도입한다.
- [0036] 유동성 중합성 복합 조성물은 특히 바람직하게는 주파수 스윕 시험에서 10^{-2} Hz 내지 10^{-4} Hz 사이에 G' 곡선과 G'' 곡선 사이의 교차점($G' =$ 저장 모듈러스, $G'' =$ 손실 계수, 각각 주파수의 함수로 표시됨)을 가지며, G' 곡선과 G'' 곡선의 교차점에서의 주파수보다 높은 주파수에서 $G'' > G'$ 이다. 측정은 23°C에서, 예컨대 0.1 mm의 갭에서 25 mm의 상부 플레이트 직경 및 10 Hz부터 10^{-4} Hz까지 1%의 변형을 갖는 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 수행된다. 정의에 대해서는 문헌(Thomas G. Metzger, Das Rheologie Handbuch, 4판, Vincentz Network, 2012) 참조.
- [0037] 상기 복합 수지 조성물은 특히 405 nm 또는 385 nm의 파장에서 이용될 광중합에 대해 최적화된 광학 밀도를 갖는다. 이로써 특히 치과용 성형물의 높은 치수 정확도가 달성되고, 특히 z 방향으로의 후경화(z-과경화)가 감소된다.
- [0038] 마찬가지로, 놀랍게도 본 발명에 따른 안료-함유 복합 수지 조성물을 이용한 저장 시험에서, 착색을 위해 혼입된 안료가 3개월 이상(심지어 12개월 이상)에 걸친 저장 동안 침전되지 않는다는 것이 발견되었다. 이것은 (사용되는 안료에서와 같이) 크기가 증가하는 입자, 특히 나노크기 범위를 초과하여 크기가 증가하는 입자는 3D 프린팅용으로 제공된 복합 수지 조성물에서 침전되는 경향이 있다고 가정해야 했기 때문에 놀라운 일이었다. 이러한 이유로, 종래의 착색된 복합 수지는 최적의 결과를 얻기 위해 스테레오리소그래피 장치에서의 사용 전에 균질화되어야 한다. 그러나, 본 발명에 따르면 놀랍게도 저장 안정성의 균질한 복합 수지가 제공될 수 있다. 복합 수지는 3 개월, 6 개월 또는 12 개월의 저장 시간 후에도 기계적 특성 또는 인쇄된 성형체의 치아 색상에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 침전을 나타내지 않는다. 특히, 본 발명에 따르면, 포함되어 있는 미립자도 보관 동안 침전되지 않는 광중합성 복합 수지가 얻어졌다.

- [0039] 3D 프린팅 방법으로, 특히 이하의 주요 성분:
- [0040] a) 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 라디칼 광중합성 단량체 및 올리고머의 혼합물,
- [0041] b) 복합 수지 조성물에 혼입되는, 유기적으로 표면 개질되고 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제로서,
- [0042] - 충전제의 1차 입자가 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 더 바람직하게는 60 nm 미만, 특히 바람직하게는 40 nm 미만의 1차 입자 크기를 가지며,
- [0043] - 상기 충전제는 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하고, 바람직하게는 적어도 95 부피%, 더 바람직하게는 적어도 98 부피%, 더 바람직하게는 적어도 99 부피%의 상기 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하며, 이들은
- [0044] - 40 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 및
- [0045] - 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 더 바람직하게는 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 150 nm 미만, 예를 들어, 40 내지 1000 nm, 바람직하게는 40 내지 800 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 600 nm 범위의 직경을 갖는 것인 나노크기 충전제,
- [0046] c) 광개시제
- [0047] 를 포함하는 개선된 치과용 성형물이 광중합성 복합 수지를 사용하여 제조될 수 있으며, 여기서 23℃에서의 광중합성 복합 수지의 동점도는 바람직하게는 50 Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용해서 측정하여 5 Pa·s 미만이다.
- [0048] 본 발명에 따른 복합 수지 조성물에 포함되는 나노크기 충전제 입자는 이하에 간략하게 요약된 일련의 특징을 가질 수 있다.
- [0049] 입자 b)는 실질적으로 발열성 실리카의 제조 동안 전형적으로 생성되는 1차 입자의 집합체로 이루어진다. 1차 입자의 크기는 예를 들어 투과 전자 현미경으로 측정할 수 있다. 입자 b)의 형상은 실질적으로 이상적인 구형이 아니고 특히 집합체에서 불규칙하다. 입자 b)는 실질적으로 1000 nm 미만의 직경을 갖는 작은 응집체로 또는 응집되지 않은 상태로 분산물 중에 존재한다. 입자 b)는 이중 분산 크기 분포를 갖는다.
- [0050] 분산물 중의 입자 크기는 연속적으로 적어도 약 40 nm 내지 1000 nm 이하, 바람직하게는 600 nm 이하의 입자 크기 범위에 걸쳐 분포된다. 입자 크기 분포는 당업자에게 공지된 다양한 방법에 의해, 예를 들어 동적 광산란에 의해 결정될 수 있다.
- [0051] 분산물에 존재하는 충전제 집합체 또는 충전제 응집체 및/또는 개별 입자의 평균 입자 크기 직경(동적 광산란의 z-평균)은 바람직하게는 90 내지 500 nm, 더 바람직하게는 150 내지 350 nm 범위이다. 분산물에 존재하는 충전제 집합체 또는 충전제 응집체 및/또는 개별 입자의 평균 입자 크기 직경(동적 광산란의 z-평균)은 예를 들어 2-부타논 또는 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머(성분 a)의 혼합물에서 동적 광산란에 의해 결정될 수 있다. z-평균이란 산란광 강도에 따라 가중된 측정된 평균 입자 직경을 의미한다. 분산물에 존재하는 충전제(충전제 집합체 또는 충전제 응집체 및 집합/응집되지 않은 충전제 입자)의 개별 입자 크기는 "측정값 및 측정 방법" 섹션에 기재된 방법에 의해 동적 광산란의 측정 데이터로부터 결정된다.
- [0052] 큰 입자(예컨대 안료 또는 마이크로충전제)가 존재하는 경우에도 입자 크기 분포를 정량적으로 결정하는 한 가지 가능한 방법은 유동장-유동 분류(Flow Field-Flow Fractionation / 유동 FFF)를 기반으로 하는 분석 시스템이다. 이러한 시스템은 예를 들어 독일 Landsberg 소재 Postnova Analytics GmbH사에서 모델명 "AF2000 AT"로 입수할 수 있다. 분리 범위는 1 nm - 100 μm의 입자 크기 범위에 걸쳐 있다. 예를 들어 HPLC 또는 GPC로부터 당업자에게 공지된 바와 같이 정지상 없는 개방 유동 채널에서 상이한 크기의 입자의 상이한 확산 계수로 인해 입자 크기에 따라 온건한 샘플의 분획이 일어난다. 적합한 매질은 광산란 측정에 대해 이미 언급한 용매 또는 분산 매질이다. 측정 및 평가 소프트웨어를 사용하면 FFF 이론 뿐만 아니라 적절한 크기의 입자 크기 표준을 사용한 보정을 기반으로 절대 입자 크기를 계산할 수 있다. 이러한 입자 크기 표준은 예를 들어 미국 캘리포니아주 프리몬트 소재의 Thermo Fisher Scientific사에서 "NIST 추적 가능한 크기 표준"이라는 명칭으로 입수할 수 있다. 입자 크기 분포의 정성적 및 정량적 결정은 분별기를 적합한 검출기와 결합하여 수행할 수 있다.
- [0053] 분산물을 2개의 입자 크기 분획으로 분리하는 것은 또한 적합한 기공 크기를 갖는 멤브레인에 의해서도 수행할

수 있다. 이어서, 유지되거나 막을 통과한 입자의 양을 중량 측정으로 결정한다. 예를 들어, 적합한 기공 크기를 갖는 테플론 멤브레인(예컨대, 독일 바트 츠비체난 소재 Pieper Filter GmbH사에서 "지지체 상의 PTFE, 타입 TM"이라는 명칭으로 다양한 크기로 입수할 수 있는 1 μm 의 기공 크기를 갖는 멤브레인 필터)이 적합하다. 특정 멤브레인의 분리 성능은 샘플 분석 전에 위에서 언급한 크기 표준을 사용하여 결정할 수 있다. 이때, 멤브레인의 기공 크기보다 큰 크기의 표준과 멤브레인의 기공 크기보다 작은 크기의 표준을 선택하여 이것이 완전히 유지되는지 또는 멤브레인을 완전히 통과하는지 여부를 검사한다.

- [0054] 서두에서 이미 언급한 바와 같이, 복합 수지 조성물에 혼입되는 나노크기 충전제, 즉, 본 발명에 따른 성분 "b)"는 WO 2005/084611호에 기본적으로 이미 기재된 바와 같이 유기적으로 표면 개질된다. 따라서, 분산된 유기적으로 표면 개질된 나노크기 충전제 입자 및 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제 입자는 바람직하게는 실란을 사용하여 분산 공정 전에 유기적으로 표면 처리될 수 있거나 또는 유기적으로 표면 처리되지 않거나 및/또는 이하의 단계:
- [0055] i) 앞서 기재한 복합 수지 조성물의 성분 a)에 따른 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머를 혼합하여 복합 수지 조성물을 제공하는 단계,
- [0056] ii) 상기 혼합물에 실란 가수분해물을 첨가하는 단계,
- [0057] iii) 성분 b)에 따른 나노크기 충전제 입자, 바람직하게는 발열성 실리카를 상기 혼합물에 분산시키는 단계
- [0058] 를 통해 표면 개질될 수 있고, 여기서, 단계 iii)에서 분산되는 응집된 입자의 입자 표면적에 대한 실란 가수분해물의 비는 각각 충전제의 단위 표면적당 사용된 실란의 물질량을 기준으로 바람직하게는 각각 0.005 mmol/m² 내지 0.08 mmol/m² 또는 0.01 mmol/m² 내지 0.02 mmol/m²의 범위이다.
- [0059] 강하게 표면 처리된, 바람직하게는 실란화된 출발 분말의 경우에 사용될 수 있는, 분산된 유기적으로 표면 개질된 나노크기 충전제 입자 및 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제 입자를 위한 추가의 적합한 제조 방법은 이하의 단계를 포함한다:
- [0060] i) 앞서 기재한 복합 수지 조성물의 성분 a)에 따른 라디칼 광중합성 단량체 및/또는 올리고머를 혼합하여 복합 수지 조성물을 제공하는 단계,
- [0061] ii) 성분 b)에 따른 나노크기 충전제 입자, 바람직하게는 발열성 실리카를 상기 혼합물에 분산시키는 단계.
- [0062] 이 방법은 면적 기준 탄소 함량이 $4.5 \times 10^{-4} \text{ g(탄소)/m}^2$ (충전제 표면적) 초과, 바람직하게는 $7.0 \times 10^{-4} \text{ g(탄소)/m}^2$ (충전제 표면적), 특히 바람직하게는 $12.0 \times 10^{-4} \text{ g(탄소)/m}^2$ (충전제 표면적) 초과인 실란화된 발열성 실리카의 경우에 특히 바람직할 수 있으며, 여기서 충전제 표면적은 BET 방법에 의해 결정된다.
- [0063] 단계 iii) 또는 ii)에서 분산되는 응집된 입자는 바람직하게는 (DIN 66131 또는 DIN ISO 9277에 따른) BET 방법에 의해 측정된 비표면적이 200 m²/g 미만, 바람직하게는 100 m²/g 미만이다. 특히 바람직하게는 60 m²/g 미만이다. 적합한 발열성 실리카, 예를 들어 Aerosil®130, Aerosil®90, Aerosil®Ox50(각각 독일 에센 소재의 Evonik Industries사), HDK®S13, HDK®C10 및 HDK®D05(각각 독일 뮌헨 소재의 Wacker Chemie사)는 시판된다. 추가의 실시양태에서, 분산될 응집된 입자는 이미 분산 공정 전에, 예를 들어 실란으로 표면 처리된다. 실란으로 전처리된 응집 입자는 예를 들어 Aerosil®R202, Aerosil®R805, Aerosil®R972(독일 에센 소재의 Evonik Industries사)이다. 특정 실시양태에서, 분산될 응집된 입자는 이미 분산 공정 전에 적어도 하나의 라디칼 중합성기를 함유하는 일정량의 실란으로 표면 개질된다. 이렇게 표면 개질된 적합한 발열성 실리카는 예를 들어 Aerosil® R7200(독일 에센 소재의 Evonik Industries사)이라는 명칭으로 입수할 수 있다.
- [0064] 단계 iii)에서 분산되는 응집된 입자의 입자 표면적에 대한 실란화제(단계 ii))의 비는 바람직하게는 0.005 mmol/m² 내지 0.08 mmol/m² 또는 0.01 mmol/m² 내지 0.02 mmol/m² 범위이다.
- [0065] 치과용 성형물의 층별 빌드업을 위한 스테레오리소그래피 방법(예컨대 SLA, DLP)에 사용하기 위한 본 발명에 따른 바람직한 광중합성 복합 수지 조성물은 100 중량%의 전체 조성물을 기준으로 하여 하기와 같이 성분 a)-e):
- [0066] a) 90~55 중량%, 바람직하게는 80~55 중량%, 더 바람직하게는 75~60 중량%의 라디칼 중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 라디칼 중합성 단량체 및 올리고머의 혼합물,
- [0067] b) 5~60 중량%, 바람직하게는 10~45 중량%, 더 바람직하게는 20~45 중량%, 더 바람직하게는 25~40 중량%의,

복합 수지 조성물에 혼입되는 유기적으로 표면 개질되고 임의로 부분적으로 집합 및/또는 응집된 나노크기 충전제로서,

- [0068] - 충전제의 1차 입자가 100 nm 미만, 바람직하게는 80 nm 미만, 더 바람직하게는 60 nm 미만, 특히 바람직하게는 40 nm 미만의 1차 입자 크기를 가지며,
- [0069] - 상기 충전제는 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하고, 바람직하게는 적어도 95 부피%, 더 바람직하게는 적어도 98 부피%, 더 바람직하게는 적어도 99 부피%의 상기 분산물에 분산된 충전제 1차 입자 및 임의로 존재하는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체를 포함하며,
- [0070] - 40 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 및
- [0071] - 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 더 바람직하게는 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 150 nm 미만, 예를 들어, 40 내지 1000 nm, 바람직하게는 40 내지 800 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 600 nm 범위의 직경을 갖는 것인 나노크기 충전제,
- [0072] c) 0.01~5 중량%의 광개시제,
- [0073] d) 0.001~5 중량%의 안정화제,
- [0074] e) 0~5 중량%, 바람직하게는 0.01~5 중량%의 안료 입자,
- [0075] f) 0~5 중량%, 바람직하게는 0.0025~0.05 중량%의 안정화된 라디칼
- [0076] 을 함유하고, 여기서 광중합성 복합 수지는 a) 및 b)를 합계로 85 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상 함유한다.
- [0077] 치과용 성형물의 층별 빌드업을 위한 스테레오리소그래피 방법(예컨대 SLA, DLP)에 사용하기 위한 본 발명에 따른 특히 바람직한 광중합성 복합 수지 조성물은 100 중량%의 전체 조성물을 기준으로 하여 하기와 같이 성분 a)-e):
- [0078] a) 75~60 중량%의 라디칼 중합성 (메트)아크릴레이트,
- [0079] b) 분산물에 존재하는 개개의 입자 및/또는 충전제 집합체 및/또는 충전제 응집체의 입자 크기(동적 광산란 z-평균)가 90 내지 500 nm이고, 더 바람직하게는 150 내지 350 nm인, 25~40 중량%의 실란화된 나노크기 충전제 입자,
- [0080] c) 0.1~2 중량%의 광개시제,
- [0081] d) 0.1~1 중량%의 안정화제,
- [0082] e) 0.01~1 중량%의 안료
- [0083] 를 함유하고, 여기서 광중합성 복합 수지는 a) 및 b)를 합계 96 중량% 이상 99.89 중량%까지 포함한다.
- [0084] 본 발명의 대상은 또한
- [0085] i) 앞서 복합 수지 조성물에 대해 기재한 바와 같은 성분 a)-c) 및 임의로 성분 d) 및 e)를 포함하는, 바람직하게는 50 Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 측정되는 동점도가 23℃에서 5 Pa·s 미만, 바람직하게는 23℃에서 3 Pa·s 미만, 더 바람직하게는 23℃에서 0.5~2.5 Pa·s, 더 바람직하게는 23℃에서 1.0~2.0 Pa·s인 유동성 광중합성 복합 수지 조성물을 제공하는 단계, 및
- [0086] ii) 상기 복합 수지 조성물로 채워진 배스에서 유동성 광중합성 복합 수지 조성물로부터 치과 재료를 스테레오 리소그래피식으로 층별 빌드업하는 단계
- [0087] 를 포함하는, 치과용 성형물, 특히 브릿지 및 크라운의 제조 방법이다.
- [0088] 본 발명의 대상은 또한 이 개시된 방법으로 얻을 수 있는 치과용 성형물, 특히 브릿지 또는 크라운이다. 이렇게 얻어진 치과용 성형물은 바람직하게는 ISO 4049: 2009에 따라 측정할 때 적어도 100 MPa, 바람직하게는 적어도 130 MPa의 굽힘 강도 및/또는 적어도 3 GPa, 바람직하게는 적어도 4 GPa의 굽힘 계수를 가진다. 언급된 브릿지 및 크라운 외에도, 보철, 보존 및 예방 치의학에 사용되는 다른 부품도 치과용 성형물로 고려된다. 전부 언급하는 것은 아니나, 치과용 충전재, 인레이, 온레이, 잔존 치근 빌드업, 인공 치아 및 폐이싱과 같은 몇 가지 대표

적인 적용 예를 언급할 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 광중합성 복합 수지 조성물의 적합한 성분 a), b), c), d), e) 및 f)는 종래 기술로부터 당업자에게 공지되어 있다. 완벽을 기하기 위해, 이들은 이하에서 예로서 개시될 것이다.

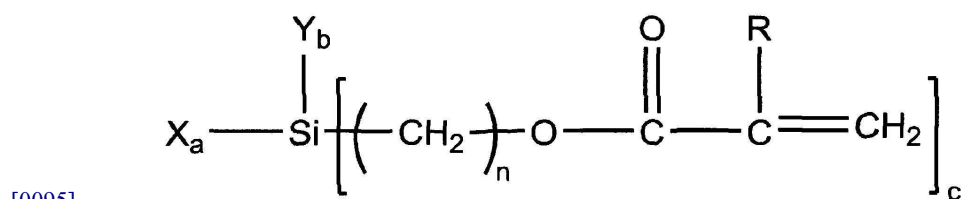
[0090] **성분 a)**

[0091] 라디칼 중합성 단량체 및/또는 올리고머, 바람직하게는 단량체 및 올리고머의 혼합물을 포함하는 성분 a)는, 바람직하게는 50 Pa의 전단 응력에서 상부 플레이트 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 레오미터를 사용하여 측정되는 동점도가 23℃에서 0.05~0.5 Pa·s, 바람직하게는 0.1~3 Pa·s이다. 별법으로, 상기 점도는 DIN 53019에 개시된 바와 같이 동축 실린더 시스템 C25를 사용하여 측정될 수도 있다. 바람직한 단량체, 올리고머 및 중합체는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 더 바람직하게는 이들의 혼합물이다. 메틸, 에틸, 2-히드록시에틸, 부틸, 벤질, 테트라히드로푸르푸릴 또는 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, p-쿠밀페녹시에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 비스페놀-A-디(메트)아크릴레이트, 비스-GMA, 3개의 에폭시기를 갖는 에폭실화 또는 프로폭실화 비스페놀-A-디메타크릴레이트(예컨대 SR-348c(Sartomer)) 또는 2,2-비스[4-(2-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판, 우레탄 디메타크릴레이트 UDMA(2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트의 부가 생성물), 디에틸렌, 트리에틸렌 또는 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 및 또한 글리세릴 디메타크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메트)아크릴레이트 또는 1,12-도데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올 디메타크릴레이트에서 선택되는 단량체 및 올리고머가 적합하다. 바람직한 (메트)아크릴레이트 단량체는 벤질, 테트라히드로푸르푸릴 또는 이소보르닐 메타크릴레이트, p-쿠밀페녹시에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 2,2-비스[4-(2-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판, 비스-GMA, UDMA, SR-348c이다. 예컨대 N-에틸-아크릴아미드 또는 N,N-디메타크릴아미드와 같은 N-일치환 또는 N-이치환 아크릴아미드 또는 예컨대 N,N'-디에틸-1,3-비스(아크릴아미도)프로판, 1,3-비스(메타크릴아미도)프로판, 1,4-비스(아크릴아미도)부탄 또는 1,4-비스(아크릴로일)피페라진과 같은 비스아크릴아미드도 라디칼 중합성 단량체로서 사용할 수 있다. 상기 언급된 단량체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0092] **성분 b)**

[0093] 입자 b)의 제조에 적합한 입자는 발열성 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물이다. 발열성 이산화규소(발열성 실리카) 또는 규소의 발열성 혼합 산화물, 바람직하게는 규소와 알루미늄, 지르코늄 및/또는 아연의 발열성 혼합 산화물이 바람직하다.

[0094] 성분 b)의 입자의 표면 개질에 적합한 실란은 하기 일반식에 해당한다:



[0096] 여기서, R은 수소 원자 또는 알킬기이고, X는 가수분해성 기(예컨대 Cl 또는 OCH₃)이며, Y는 탄화수소 라디칼이고, n은 1 내지 약 20의 정수이며, a는 1 내지 3의 정수이고, b는 0, 1 또는 2이며, c는 1과 3 사이의 정수이고, a + b + c = 4이다.

[0097] **성분 c)**

[0098] 여기서 사용될 수 있는 광개시제는 300 nm 내지 700 nm, 바람직하게는 350 nm 내지 600 nm, 특히 바람직하게는 380 nm 내지 500 nm의 파장 범위에서의 광의 흡수에 의해 그리고 임의로 하나 이상의 광개시제와의 추가 반응에 의해 물질의 경화에 영향을 미칠 수 있음을 특징으로 한다. 포스핀 옥사이드, 벤조인, 벤질 케탈, 아세토페논, 벤조페논, 티오크산톤 및 이들의 혼합물이 광개시제로서 특히 적합하다. 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 또는 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드와 같은 아실포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 옥사이드가 특히 적합하다. 가능한 제2 광중합 개시제로서는 디케톤, 아실게르마늄 화합물, 메탈로센 및 이들의 혼합물이 특히 적합하다.

[0099]

성분 d)

[0100]

적합한 안정화제는 특히 벤조트리아졸, 트리아진, 벤조페논, 시아노아크릴레이트, 살리실산 유도체, 힌더드 아민 광안정화제(HALS) 및 이들의 혼합물이다. *o*-히드록시페닐벤조트리아졸, 예컨대 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸페놀, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-*tert*-부틸-페놀, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-*tert*-부틸-페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-*tert*-펜틸-페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-도데실-페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스-(1-메틸-1-페닐에틸)-페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-*tert*-부틸-4-히드록시-벤젠프로판산 에스테르, *o*-히드록시페닐트리아진, 예컨대 2-(2-히드록시-4-헥실옥시-페닐)-4,6-디페닐, 1,3,5-트리아진 또는 2-(2-히드록시-4-[2-히드록시-3-도데실옥시-프로필옥시]-페닐)-4,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, *o*-히드록시-벤조페논, 예컨대 2-히드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 시아노아크릴레이트, 예컨대 에틸-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 또는 테트라키스-[(2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일)옥시메틸]메탄, 힌더드 아민 광안정화제(HALS), 예컨대 N,N'-비스포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트 또는 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트, 살리실산 에스테르 및 이들의 혼합물이 특히 적합하다.

[0101]

성분 e)

[0102]

바람직한 안료는 예를 들어 상표명 Sicovit으로 시판되는 안료이다. 바람직한 안료는 1 내지 20 μm 의 입자 크기 D50을 가진다.

[0103]

성분 f)

[0104]

적합한 안정화된 라디칼은 특히 2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥실(TEMPO)과 같은 라디칼, 특히 바람직하게는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐-1-옥실)-세바케이트이다. 안정화된 라디칼은 특히 바람직하게는 0.005~0.01 중량%의 양으로 광중합성 복합 수지 조성물에 함유된다.

[0105]

추가 성분

[0106]

성분 a), b), c), d), e) 및 f) 이외에, 광중합성 복합 수지 조성물은 추가의 첨가제, 특히 치과에서 통상적인 첨가제, 예를 들어 형광 염료를 함유할 수 있다.

[0107]

서두에서 이미 언급한 목표 상충(한편으로는 스테레오리소그래피 방법에서 사용하기 위한 기본 전제 조건으로서 광중합성 복합 수지의 유동성과, 다른 한편으로는 충분히 높은 굽힘 강도 및 굽힘 계수와 같은 충분한 기계적 특성)의 해결이 놀랍게도 청구범위에 정의된 바와 같은 본 출원에 따른 복합 수지 조성물을 사용할 경우 원래 우수한 기계적 특성을 담당하는 것으로 생각되는 마이크로충전제를 대부분 생략해도 달성될 수 있었음을 여기서 다시 한번 명시적으로 언급해 둔다.

[0108]

이러한 배경에 비추어, 본 발명의 바람직한 실시양태에서 광중합성 복합 수지는 실질적으로 마이크로충전제를 함유하지 않거나 또는 이러한 충전제의 최대 비율이 5 중량%, 1 중량% 또는 바람직하게는 0.5 중량%이다. 상기 마이크로충전제는 특히 1 내지 50 μm 범위의 입자 크기를 갖는 밀링 충전제 또는 구형 충전제이고; 이들은 본 발명에 따른 복합 수지 조성물의 성분 b)에 따른 응집 입자의 형태와 유의적으로 상이한 특징적인 입자 형태를 가진다. 또한, 광중합성 복합 수지 조성물은 바람직하게는 임의의 요변성 유도제, 특히 (응집된) 발열성 실리카, 즉, 본 개시된 방법에 따라 표면 개질되지 않은 발열성 실리카를 함유하지 않는다. 요변성 유도제가 포함되는 경우, 그의 비율은 바람직하게는 최대 0.5 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.01 중량%여야 한다.

[0109]

성분 e)의 안료 또는 다른 추가의 첨가제가 1000 nm 초과 입자 크기를 갖는 경우, 광중합성 복합 수지는 1000 nm 초과 입자 크기를 갖는 입자를 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.0 중량% 미만으로 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0110]

이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 설명한다. 먼저, 선행 기술, 예를 들어 WO 2005/084611호에 이미 포괄적으로 기재된 바와 같은 사용된 다양한 측정 방법 및 시험 방법을 설명하고, 이어서 본 발명에 따른 실시예가 이어진다.

[0111] I. 측정 값 및 측정 방법

[0112] 1. 입도 및 입도 분포

[0113] 나노 입자의 입도는 동적 광산란에 의해 결정되었다. 이를 위해 Malvern Instruments Ltd사의 Zetasizer Nano ZS가 사용되었다. 후방 산란 레이저광의 측정은 레이저의 광축에 대해 175°의 각도에서 소위 후방 산란 장치로 수행되었다. 상관기로부터 얻어진 정보의 평가는 PC의 Zetasizer 소프트웨어에 의해 수행되었다. 분석 모델로서 "범용(일반 분해능)"이 선택되었다. 본 발명에 따라 제조된 나노분산물은 각각 사용된 수지 혼합물 또는 2-부타논을 사용하여 사용된 실리카의 양을 기준으로 약 0.5 중량%의 고체 농도로 희석되었다. 수지 혼합물의 희석 측정은 층 깊이가 10 mm인 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)로 제조된 일회용 큐벳(LABSOLUTE®, Th. Geyer GmbH & Co. KG사 제조, 카탈로그 번호 7697102)에서 수행되었다. 2-부타논의 희석 측정은 층 깊이가 10 mm인 석영 유리 큐벳(110QS, Hellma사 제조)에서 수행되었다.

[0114] 2. 동점도(전단율)

[0115] 동점도는 Malvern Instruments Ltd사의 Kinexus DSR을 사용하여 측정되었다. 여기서, 25 mm의 상부 플레이트 직경을 갖는 플레이트-플레이트 형상이 사용되었다. 측정은 1 Pa부터 50 Pa까지의 전단 응력 범위에서 수행되었다. 전단 응력 50 Pa의 값을 평가에 사용하였다. 측정은 23℃의 일정한 샘플 온도에서 수행되었으며, 이 온도는 기기의 내부 온도 제어에 의해 모니터링되고 일정하게 유지되었다.

[0116] 3. 굽힘 강도 및 굽힘 계수

[0117] 굽힘 강도 및 굽힘 계수는 ISO 4049:2009와 유사한 방법으로 결정되었다. 이를 위해 구축 공간의 x 또는 y 방향으로 그 세로축을 갖는 40 mm × 2 mm × 2 mm 크기의 막대를 구축 플랫폼에 평평하게 프린팅하였다(x 및 y 축은 구축 플랫폼 또는 이에 평행하게 탱크 바닥이 있는 평면에 걸쳐 있고 z축은 x축 및 y축에 수직으로 연장된다). 부착된 수지 잔류물을 에탄올로 제거한 후, 시험편을 후노광하였다(Heraeus Kulzer사의 Heraflash). 후노광은 180초 동안 그리고 추가로 180초 동안 종축을 중심으로 시험편을 180° 회전시킨 후 수행되었다.

[0118] 굽힘 강도를 측정하기 전에 시험편을 37℃의 물에 24시간 동안 보관하였다. 측정은 파단이 발생할 때까지 0.8 mm/min의 일정한 전진 속도로 Zwick사의 만능 시험기 Z 010 또는 Z2.5에서 수행한다. 이를 위해 사용되는 굽힘 장치는 20 mm의 축 간격으로 평행하게 적용되는 직경 2 mm의 두 개의 강철 롤러 및 두 축 사이의 중간에 장착되고 이에 평행하게 설치되는 직경 2 mm의 세 번째 롤러로 구성되므로, 세 개의 롤러가 함께 시험편의 3점 하중에 사용될 수 있다.

[0119] 굽힘 강도 σ 및 굽힘 계수 E의 계산은 공식에 따라 측정 소프트웨어에 의해 수행된다.

[0120]
$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad \text{및} \quad E = \frac{l^3 F}{4fbh^3}$$

[0121] F 시험편에 가해진 최대 힘(뉴턴)

[0122] f 0.25% 연신률에서 시험편의 구부러짐

[0123] l 지지점 사이의 거리(mm)

[0124] b 시험 전 시험편의 폭(mm)

[0125] h 시험 전 시험편의 높이(mm)

[0126] 4. 3-매체 연마

[0127] 3-매체 연마는 Willytec 3개 매체 연마기에서 측정되었다. 상대 평가를 위해, 본 발명에 따른 3D 프린팅 재료로부터 시험편을 프린팅하고 상기 "굽힘 강도"에서 기재한 바와 같이 후처리하였다. 카트리지(DMG사의 Luxatemp Automix Plus)의 기존 크라운 및 브러시 재료로 이루어진 시험편이 기준으로 사용되었다. 이 시험편은 적절한 금형에서 자동으로 혼합된 페이스트를 경화시켜 제조되었다. 모든 시험편은 측정 전 24 시간 동안 37℃의 물에 보관하였다. 화학적 경화 시멘트를 사용하여 시험편을 시험편 휠에 접착하고 시험편 사이의 틈새를 묶은 유동성 광중합 복합재로 채웠다. 이후 휠을 연마하였다. 측정은 15 N의 접촉 부하에서 50,000 사이클 이상 수행되었다. 좌측 모터는 130 min⁻¹의 회전 속도로 설정되고 우측 모터는 60 min⁻¹로 설정되었다. 연마제로서, 페이스트를 제

공하기 위해 220 g의 증류수와 혼합된 도정된 기장 150 g을 사용하였다.

[0128] 연마 공정이 끝난 후 시험 휠을 흐르는 물에 충분히 헹구고 셀룰로오스와 압축 공기를 사용하여 건조시켰다. 이어서 휠에서 시험편의 프로파일로메트릭 측정을 수행하였다(프로파일로미터 Willytec DMA MESS V 1.12).

[0129] 5. z-과경화

[0130] z-과경화를 측정하기 위해 너비 약 50 mm, 높이 약 25 mm, 두께 약 5 mm의 치수를 갖는 직육면체 시험편을 프린팅하였다. 시험편의 디지털 모델에는 직경이 10 mm, 8 mm, 5 mm, 2.5 mm 및 1 mm인 원형 구멍이 제공된다. 시험편은 원 평면의 면적 벡터가 z축에 직교하게 놓이도록 프린트된다(x 및 y 축은 구축 플랫폼 또는 이에 평행하게 탱크 바닥이 있는 평면에 걸쳐 있고 z축은 x축 및 y축에 수직으로 연장된다). 시험편을 프린팅하고 "굽힘 강도"에서 기재한 바와 같이 후세정한 후, 슬라이딩 캘리퍼를 사용하여 구멍의 직경을 측정한다. (프린팅 공정을 기준으로 하여) z축에 평행하게 그리고 이에 수직으로 여러 번 측정을 행한다. 구멍 직경의 측정값의 두 그룹으로부터 각각 평균값을 구한다. z축에 평행한 직경은 그에 수직인 직경에서 뺀다. μm 로 얻은 값이 z-과경화이다.

[0131] 6. 파괴 인성(K_{Ic} 값)

[0132] 파괴 인성을 결정하는 방법은 예비 표준 DIN CEN/TS 14425-5:2004 "V 노치가 있는 시험편 굽힘 방법(SEVNB 방법)"을 기반으로 한다. K_{Ic} 값을 결정하기 위한 시험편은 50 mm $\times$ 4 mm $\times$ 3 mm(길이 $\times$ 높이 $\times$ 너비) 치수를 갖는 막대이다. 시험편의 제작은 치수가 다른 것을 제외하고는 정확히 상기 "굽힘 강도 및 굽힘 계수"에 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0133] 이 시험편도 마찬가지로 측정 전 24 시간 동안 37°C의 물에 보관한다. 이후에 펜을 사용하여 중앙 3 mm 너비 부위에 표시하고 홀더에 고정했다. 이 홀더에서 시험편을 홈이 있는 면도날을 사용하여 1.0 $\pm$ 0.2 mm의 노치 깊이로 노치 형성하였다. 최대한 날카로운 노치 각도를 얻기 위해, 사용하지 않은 면도날을 사용하여 최종 절단을 수행하였다. 여기서 얻은 노치 각도는 약 30° 이다.

[0134] 4점 하중 장치에서 Zwick사의 만능 시험기 Z 010 또는 Z2.5 상에서 0.025 mm/min의 일정한 전진 속도로 파단시까지 노치가 있는 시험편에 하중을 가한다. 4점 굽힘 시험에서, 지지대의 간격은 40.0 mm($\pm$ 0.5 mm)이고 반경은 5.0 mm($\pm$ 0.2 mm)이다. 하중 베어링의 간격은 20.0 mm($\pm$ 0.52 mm)이고 반경은 5.0 mm($\pm$ 0.2 mm)이다. 굽힘 시험에서 균일한 응력이 짐벌(gimbal) 배열에 의해 보장된다. 하중 베어링은 중앙에 놓이고 지지대 위에 평행하게 배치된다.

[0135] 만능 시험기의 측정 결과가 나중에 특정 시험편에 명확하게 할당될 수 있도록 시험편에 번호를 매긴다.

[0136] 이어서 파단면의 현미경 검사를 수행한다. 파손된 각 시험편에 대해 절반을 검사한다. 이것은 파단면이 대물렌즈 방향으로 광학현미경 아래에 위치할 수 있을 정도로 단축된다. 2.5배 확대 대물렌즈가 선택된다. 현미경에 장착된 디지털 카메라로 촬영되는 디지털 현미경 사진을 기반으로 소프트웨어 지원에 의해 추가의 평가를 수행한다. 조사된 각 파단면에 대해 3개 지점에서 노치 깊이를 측정하고 이로부터 평균을 구한다. 시험편의 평균 노치 깊이 a 는 0.8 mm 내지 1.2 mm 사이에 있어야 한다. 시험편의 상대 노치 깊이 α 는 시험편의 평균 노치 깊이와 두께의 비율이다. 이 값은 0.2 내지 0.3 사이여야 한다. 이로부터 응력 강도-형상 계수 Y 및 파괴 인성 K_{Ic} 도 계산될 수 있다. K_{Ic} 값은 $\text{MPa m}^{1/2}$ 단위로 보고된다.

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3}$$

$$\alpha = \frac{a}{W}$$

$$Y = 1.9887 - 1.326\alpha - \frac{(3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2}$$

[0137]

$$K_{Ic} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{S_1 - S_2}{W} \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1 - \alpha)^{1.5}} Y$$

- [0138] F 시험편에 가해지는 최대 힘(MN)
- [0139] B 시험편의 폭(m)
- [0140] W 시험편의 두께(m)
- [0141] S₁지지대의 간격(m)
- [0142] S₂하중 베어링의 간격(m)
- [0143] a 평균 노치 깊이(m)
- [0144] a₁, a₂, a₃측정된 노치 깊이(m)
- [0145] α 상대 노치 깊이
- [0146] Y 응력 강도-형상 계수
- [0147] 평균 노치 깊이 또는 설정값 밖의 상대적 노치 깊이를 갖는 시험편은 고려하지 않는다. 마찬가지로 예컨대 기포와 같은 불균일성이 있는 시험편도 고려하지 않는다.
- [0148] **7. 주파수 스위프 테스트**
- [0149] 주파수 스위프는 Malvern Instruments Ltd사의 Kinexus DSR에서 수행하였다. 여기에서 상부 플레이트의 직경이 25 mm인 플레이트-플레이트 형상이 사용되었다. 샘플은 0.1 mm의 간격과 1%의 변형율로 10 Hz부터 0.0001 Hz까지의 주파수에서 진동하면서 측정되었다. 10당 5개의 측정 포인트가 기록되었다. 측정은 23℃의 일정한 샘플 온도에서 수행되었으며, 이 온도는 기기의 내부 온도 제어에 의해 모니터링되고 일정하게 유지되었다. 특히 복소 전단 계수 G*, 저장 계수 G'(복소 전단 계수의 실수부), 손실 계수 G''(복소 전단 계수의 허수부) 및 손실 계수 tan δ (G'' 및 G'의 비)가 기록되었다.
- [0150] **8. 입자 분산물의 제조**
- [0151] VMA-Getzmann GmbH사의 Dispermat®, 모델 AE04-C1을 입자 분산물의 제조에 사용하였다. 직경(D)이 70 mm이고 디스크 평면의 양면에 대략 직각으로 교대로 배열된 12개의 톱니를 갖는 톱니 디스크를, 약 100 mm의 내경 및 약 1 L의 용량을 갖는 이중벽 스테인리스 스틸 교반 용기와 함께 사용하였다. 또한, 직경(D)이 90 mm이고 디스크 평면의 양면에 대략 직각으로 교대로 배열된 12개의 톱니를 갖는 톱니 디스크를, 약 180 mm의 내경 및 약 5 L의 용량을 갖는 이중벽 스테인리스 스틸 교반 용기와 함께 사용하였다.
- [0152] 교반 용기의 내부 직경은 1.3D 내지 3D이고 교반 용기 바닥에서 고속 교반기 디스크의 주 평면까지의 거리는 0.25D 내지 0.5D이며, 여기서 D는 고속 교반기 디스크의 직경이다.
- [0153] **II. 실시예 조성물**

[0154] 사용된 성분

우레탄 디메타크릴레이트	Genomer 4297, Rahn AG사 제조
비스페놀 A 디글리시딜 에테르 메타크릴레이트	X950-0000, Esschem사 제조 (CAS 1565-94-2)
트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트	Luvomaxx® TEDMA, Lehmann & Voss & Co. KG사 제조 (CAS 109-16-0)
이소보르닐 메타크릴레이트	SR 423D, Sartomer Europe division of Arkema사 제조 (CAS 7534-94-3)
헥산디올 디메타크릴레이트	X887 7446, Esschem사 제조 (CAS 6606-59-3)
BHT	2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, Merck사 제조 (CAS 128-37-0)
티누빈 622 SF	BTC Europe GmbH사 제조 (CAS 65447-77-0)
2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 메타크릴레이트	T2324, TCI Deutschland GmbH사 제조 (CAS 31582-45-3)
TPO	2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, Omnirad TPO, IGM Resins B.V.사 제조 (CAS 75980-60-8)
Dynasilan® MEMO	3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, Evonik Resource Efficiency GmbH사 제조 (CAS 2530-85-0)
아세트산	Merck사 제조 (CAS 64-19-7)
탈이온수	CAS 7732-18-5
Aerosil® Ox50	Evonik Resource Efficiency GmbH사 제조 (CAS 112 945-52-5)
Admagine® SO-C1	Admatechs Company Limited

[0155]

[0156] 수지, 즉 라디칼 중합성 단량체와 올리고머의 혼합물을 제조하였다. 균질한 용액이 얻어질 때까지 단량체와 올리고머를 혼합하였다. 수지는 하기 조성을 가졌다:

[0157] 우레탄 디메타크릴레이트 85 중량부

[0158] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 메타크릴레이트 24 중량부

[0159] 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 40 중량부

[0160] 이소보르닐 메타크릴레이트 23 중량부

[0161] 헥산디올 디메타크릴레이트 28 중량부

[0162] Dynasilan® MEMO 100 중량부에 아세트산 1.4 중량부 및 물 10.6 중량부를 첨가하여 실란 가수분해물을 제조하였다.

[0163] 먼저 수지 혼합물(상기 표 참조)을 저속 회전($300 \sim 500 \text{ min}^{-1}$)으로 교반하였다.

[0164] 상기 수지 100 중량부에 실란 가수분해물 9 중량부를 첨가하고 약 1분 동안 400 min^{-1} 의 회전 속도로 상기 수지 혼합물에 혼합하였다.

[0165] 이어서 Aerosil® Ox50 55 중량부를 수지에 일부분씩 첨가하였다. 고속 교반기 디스크의 회전 속도는 1000 min^{-1} 부터 1800 min^{-1} 까지 변화되었다. Aerosil® Ox50의 일부를 첨가하는 동안 Aerosil의 심한 더스팅을 방지하기 위해 회전 속도를 600 min^{-1} 이상으로 잠시 낮추었다. 첨가 절차는 1.5 시간에 걸쳐 지속되었다. 이어서, 혼합물을 2 시간 15분 동안 2000 min^{-1} 의 회전 속도로 분산시켰다. 이 기간 동안 35°C 내지 37°C 범위의 온도가 설정되었다. 전체적으로, 절차의 총 시간은 4 시간이었다.

[0166] 광중합성 복합 수지, 실시예 조성물 1(표 참조)을 제조하였다. 이를 위해 개시제, 안정제 및 안료를 분산물에 첨가하고 혼합물을 몇 분 동안 다시 균질화하였다. 얻어진 광중합성 복합 수지는 하기 조성을 가졌다:

[0167] 성분 [중량%]실시예 1

[0168] 분산물 98.18

- [0169] 컬러 페이스트* 0.14
- [0170] BHT(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀) 0.08
- [0171] 티누빈 622 SF 0.2
- [0172] 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 메타크릴레이트 0.2
- [0173] TPO 1.2
- [0174] *컬러 페이스트는 Sicovit 안료 입자 50 중량%와 우레탄 디메타크릴레이트 및 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트로 구성된 수지 혼합물의 균일한 혼합물이었다.
- [0175] 광중합성 복합 수지는 1.4 Pa·s의 동점도를 가지므로 스테레오리소그래피 적용에 가장 적합하였다.
- [0176] 시험편은 이하의 기계적 특성을 가졌다:
- [0177] - 굽힘 강도는 127 ± 8 MPa(n = 6/6)였다.
- [0178] - 굽힘 계수는 4.69 ± 0.17 GPa(n = 6/6)였다.
- [0179] - 3-매체 마모는 -103.1 ± 1.1 μm (n = 6/6)(Luxatemp Automix Plus: -120.8 ± 3.2 μm (n = 6/6))였다.
- [0180] - z-과경화는 123 μm 였다.
- [0181] - 또한, 성형체는 비교적 개선된 파괴 인성(K_{IC} 값: 0.88 ± 0.12 MPa m^{1/2}), 비커스 경도(34.8 ± 0.8 HV 0.3(n = 5/5)) 및 장기 색상 안정성(ΔE 1.99(28일, 60°C))을 가졌다.
- [0182] **3D 프린팅 방법**
- [0183] 이렇게 제조된 복합 수지를 사용하여 DLP 프린터(Rapid Shape GmbH사 Generative Production Systems의 D 20 II)를 사용하여 치과용 크라운 및 브릿지를 제조하였다. 슬라이싱 소프트웨어 Autodesk Netfabb Standard 2019에서 재료로서 "DMG Luxaprint Crown"을 선택하였다.
- [0184] 크라운 및 브릿지의 임상적 적합도는 매우 양호하였다.
- [0185] 비교예
- [0186] Admafine® SO-C1을 비교 시험에 사용하였다. 이것은 실질적으로 집합되지 않은 구형 입자로 이루어진다. 제조자에 따르면, 이들 입자는 약 200 내지 400 nm의 평균 입자 크기 직경 및 약 10 내지 20 m²/g의 비표면적을 갖는다.
- [0187] 절차:
- [0188] 100 중량부의 Admafine® SO-C1을, US6890968B2호 8 페이지에 기재된 바와 같이 150 중량부의 물과 300 중량부의 메톡시프로판올로 이루어진 용매 혼합물 중에서 3.8 중량부(약 0.01 mmol/m²)의 Dynasilan® MEMO(실란 가수분해물)로 실란화하고, 이어서 건조시키고 막자사발에서 균질화하였다.
- [0189] 이어서, 본 발명에 따른 실시예에 상응하는 방식으로 분산물을 제조하였다. 이를 위해, 메타크릴레이트-실란화된 Admafine® SO-C1 55 중량부를, 본 발명에 따른 실시예와 달리 실란 수화물을 함유하지 않은 수지 109 중량부에 일부분씩 분산시켰다.
- [0190] 분산 종료 후 16 시간에 별도의 상이 형성되었다. 작은 질량 비율의 입자가 여전히 분산물을 형성했지만, 입자의 주요 부분은 이미 고체 침전물을 형성하였다. 저장 안정성을 갖는 균질한 분산물은 얻어지지 않았다.