



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009907
(43) 공개일자 2017년01월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 A61K 6/027 (2006.01) A61K 6/00 (2006.01)
 A61K 6/02 (2006.01) B29C 67/00 (2017.01)
 B29L 31/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 A61K 6/0276 (2013.01)
 A61K 6/0008 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7035052</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년05월22일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년12월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/061409</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/177348
 국제공개일자 2015년11월26일</p> <p>(30) 우선권주장
 102014107330.4 2014년05월23일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
 헤레우스 클치 게엠베하
 독일연방공화국, 63450 하나우, 그윈너 베그 11</p> <p>(72) 발명자
 뵘, 우베
 독일연방공화국, 63456 하나우, 뤼첸베그 30베
 바이엘, 마리오
 독일연방공화국, 61350 바트 홈부르크, 가르텐펠
 드슈트라세 26
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 한양특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 **치과용 보철물의 부품을 제조하기 위한 인쇄 가능 및 소결 가능 치과용 조성물, 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 주제는 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 둘 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 분말 성분의 주입 가능한 세라믹 분말로 구성된 치과용 조성물뿐만 아니라 치과용 인쇄 잉크 및 치과용 보철 형성물의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류

A61K 6/024 (2013.01)

A61K 6/0273 (2013.01)

B29C 67/0059 (2013.01)

B29L 2031/7536 (2013.01)

(72) 발명자

지글러, 이본

독일연방공화국, 63466 하나우, 손보른슈트라세 85

슈타이들, 위르겐

독일연방공화국, 61206 뵐스타트, 슈테텐슈트라세 8

명세서

청구범위

청구항 1

분말이 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 둘 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 분말 성분을 함유하며, 분말 성분의 입자 크기는 2nm 내지 200 μ m의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 인쇄를 위한 분말 베드의 제조에 적합한 유동성 치과용 세라믹 분말의 치과용 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

분말 성분은 이산화지르코늄, 이산화규소, 이산화지르코늄과 이산화규소의 혼합 산화물, 침강 규산, 치과용 유리, 예를 들어 알루미늄실리케이트 유리 또는 플루오로알루미늄실리케이트 유리, 바륨알루미늄실리케이트, 스트론튬실리케이트, 스트론튬보로실리케이트, 리튬실리케이트, 리튬디실리케이트, 리튬알루미늄실리케이트, 층상 실리케이트/필로실리케이트, 산화칼슘, 산화세륨, 산화칼륨, 산화나트륨, 이테르븀, 산화이테르븀, 플루오르화 이테르븀, 보로실리케이트, 보로실리케이트 유리, 제올라이트 또는 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

분말 성분은 100마이크로미터(μ m) 이하의 d_{90} 의 입자 크기를 가지며, 바람직하게는 입자 크기 d_{90} 은 50 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 치과용 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

조성물은 0.4g/cm³ 이상, 특히 0.75g/cm³ 이상, 특히 바람직하게는 0.80g/cm³ 이상의 부피 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 치과용 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

조성물은 60° 이하, 특히 55° 미만, 바람직하게는 50° 미만의 안식각(angle of repose)을 갖는 것을 특징으로 하는 치과용 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

분말 베드로서 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

부형제를 하나 이상 함유하며, 부형제는 유동 첨가제(flow additive), 윤활제, 정전기 방지제, 분산제 및/또는 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

잉크가

- 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 둘

이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 하나 이상의 치과용 분말 성분,

- 하나 이상의 액체 성분, 및, 임의로,

- 하나 이상의 부형제를 포함하며, 부형제는 바람직하게는 분산제, 항건조 첨가제, 유동 첨가제, 해교제(peptising agent), 결합제 및/또는 표면장력 조절을 위한 부형제를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 가능 액체 치과용 잉크.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

a) 1 내지 50mPa·s, 특히 5 내지 30mPa·s의 점도, 및/또는

b) 50mN/m 이하의 표면장력을 가지며, 및/또는

c) 분말 성분의 함량이 0.01 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

- 1 내지 50중량%의 분말 성분

- 액체 성분이

a) 1 내지 90중량%의 물, 및

b) 액체 성분의 총 조성물 중에 0 내지 70중량%의 하나 이상의 수혼화성(water-miscible) 유기 희석제를 포함하는 1 내지 90중량%의 액체 성분, 및

- 0.001 내지 10중량%의 하나 이상의 부형제, 예를 들어 분산제를 포함하며,

잉크의 총 조성이 100중량%까지 첨가되는 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

분말 성분은 5 μ m 이하의 입자 크기를 가지며, 바람직하게는 d₅₀은 1 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 12

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

무기 안료, 특히 무기 착색 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 13

청구항 8 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

10 내지 100 μ m의 직경, 특히 바람직하게는 40 내지 70 μ m의 직경을 갖는 액적으로 살포될 수 있는 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

액체 성분이 하나 이상의 유기 희석제를 함유하며, 및/또는 하나 이상의 항건조 첨가제, 예를 들어 폴리에테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, EO/PO 폴리에테르, 에틸렌글리콜 및/또는 글리신을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

0.2 내지 5의 직경 2에 대한 직경 1의 어스펙트비를 갖는 잉크로부터 액적이 생성될 수 있으며, 직경 1 및 직경 2가 서로에 대하여 대략 90°의 각도로 배열되고, 특히 어스펙트비가 2 이하 내지 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 치과용 잉크.

청구항 16

적어도 치과용 보철물의 부품을 제조하기에 적합한 3차원 형성물(form body)의 인쇄 방법으로서,

- (i) 하나 이상의 액체 성분 및 하나 이상의 치과용 분말 성분을 포함하는 치과용 잉크를,
 - (ii) 치과용 세라믹 분말 층의 적어도 일부에 접촉시키는 단계,
 - (iii) 이에 의해 상기 접촉이 적어도 상기 분말층의 적어도 접촉점에서 또는 상기 접촉점의 영역에서 치과용 세라믹 분말이 고형화되는 것을 야기하는 단계,
 - (iv) 유동성 치과용 세라믹 분말의 또 다른 층을,
- 특히 (ii)의 층 상에 도포하는 단계,
- (v) 단계 (i)과 (ii), (iii), 및 (iv)를 적어도 1회 행하는 단계를 포함하는 공정 섹션 (A)를 포함하는 3차원 형성물의 인쇄 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

반복적으로 단계 (i) 내지 (v)를 행한 후의 공정 섹션 (A) 후, 하나 이상의 3차원 형성물, 특히 치과용 보철 수복물의 부품의 블랭크에 적어도 부분적으로 대응하는 치과용 3차원 형성물이 얻어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

- (I) 형성물로부터 녹색 형성물(green body)을 형성하는 단계,
- (II) 녹색 형성물을 노출하는 단계를 포함하는 공정 섹션 (B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

청구항 16 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 있어서,

- (I) 임의로, 녹색 형성물로부터 결합제를 제거하는 단계,
- (II) 녹색 형성물을 소결하는 단계,
- (III) 적어도 치과용 보철 수복물의 부품에 대응하는 3차원 치과용 형성물을 얻는 단계를 포함하는 공정 섹션 (C)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

청구항 16 또는 청구항 17에 있어서,

0.1 μ m 내지 100 μ m의 층 두께를 갖는 한 층 이상의 치과용 세라믹 분말은, 특히 1 μ m 내지 30 μ m의 층 두께로 도포되거나 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

청구항 16 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 있어서,

- (iv) 유동성 세라믹 분말, 특히 분말 성분의 층의 도포는, 기존층 상에, 개구, 바람직하게는 가늘고 긴 개구가 바닥층에 제공된 진동 벌크컵으로부터 세라믹 분말을 분배함으로써 또는 오버플로우 엣지를 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

청구항 13 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

벌크킵으로부터의 유동성 치과용 세라믹 분말, 특히 분말 성분의 도포 후, 또는 벌크킵으로부터의 치과용 세라믹 분말의 도포 동안에, 장치가 치과용 세라믹 분말을 압축하여 이것을 층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

적어도 치과용 보철물의 부품을 3차원 인쇄하기 위한 출발 물질을 포함하는 키트로서, 상기 키트는, 분리된 성분으로서, (A) 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 유동성 치과용 세라믹 분말의 치과용 조성물 및, 성분 (B)로서, 청구항 8 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 기재된 인쇄 가능 액체 치과용 잉크를 포함하는, 키트.

청구항 24

청구항 16 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있는 보철 부품의 형성물을 포함하는 분말 베드.

청구항 25

청구항 16 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있는 치과용 3차원 녹색 형성물.

청구항 26

청구항 8 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있는 치과용 보철물의 부품 또는 치과용 보철물.

청구항 27

적어도 치과용 보철 수복물의 부품, 특히 치과용 보철물, 가공의치(bridge), 치관(crown), 베니어, 인공 치아, 치과용 베니어, 임플란트, 임플란트 포스트, 지대치(abutment), 치과용 스페이서, 상부 구조물, 하부 구조물, 텔레스코픽 치관, 온레이 및/또는 인레이, 의료 기술 보철물, 예를 들어 사지(limb), 뼈 대체물, 발굽의 일부, 발굽, 뼈 부분, 척추체, 얼굴뼈 부분, 특히 턱뼈 부분의 블랭크를 제조하기 위한 분말 치과용 세라믹 조성물 및, 임의로, 인쇄 가능 치과용 잉크를 인쇄하기 위한 3차원 프린터의 사용.

청구항 28

세라믹 치과용 조성물을 인쇄하기 위한 3차원 프린터의 사용.

발명의 설명

발명의 내용

- [0001] 본 발명의 목적은 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 2개 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 분말 성분의 유동성 세라믹 분말의 치과용 조성물뿐만 아니라, 인쇄 가능 치과용 잉크, 치과용 보철 형성물(form body)의 제조 방법이다.
- [0002] 차감 절차(subtractive procedure)를 사용하여 소위 블랭크로부터 치과용 세라믹 보철물을 제조하는 것은 통상적이다. 이러한 목적으로, 보철 수복물, 예를 들어 코핑, 치관(crown), 및 가공의치(bridge)는 블랭킷의 밖에서 밀링(milling)되고 특정 소성 곡선을 갖는 방법으로 소결된다. 공지의 방법은 재료를 광범위하게 소비하는 단점과 연관된다. 또한, 밀링을 위해 매우 고가의 3 내지 5축 밀링머신을 입수할 필요가 있다. 이러한 이유로, 중앙 밀링 센터가 설립되어, 치과 기공사의 작업을 처리하고 밀링된 보철물의 부품을 다시 치과 기공사에게 보낸다.
- [0003] 상기 명시된 이유로, 추가 방식으로 작업하는 치과용 보철 수복물의 제조 절차에 대한 요구가 있다. 또한, 보철 수복물의 분산 제조가 가능해진다.
- [0004] 본 발명의 목적은 밀링 없이 치과용 보철 수복물을 제조할 수 있는 방법 및 상기 방법을 위한 조성물을 개발하는 것이었다. 바람직하게는, 연마에 의한 약간의 후처리가 이루어져야 한다. 본 발명의 또 다른 목적은 보철물

의 치수를 추가적으로 조정하는 일 없이 환자의 구강 내에 끼울 수 있는 보철물을 제조하는 것이었다. 본 발명의 또 다른 목적은 소결로 등의, 치과 기공사의 기존 기기 및 장비의 사용을 적어도 부분적으로 가능하게 하는 방법을 제공하는 것이었다. 또한, 분산 방식으로 보철물 또는 보철물의 부품의 제조를 가능하게 하는 방법을 제공하는 것이었다.

- [0005] 청구항 1에 따른 치과용 세라믹 분말의 유동성 조성물, 청구항 8에 따른 치과용 세라믹 분말 성분의 충전제 함량을 갖는 인쇄 가능 치과용 잉크, 및 치과용 보철물의 부품 또는 치과용 보철물의 제조에 적합한 치과용 형성물의 인쇄 방법에 의해 상기 목적이 충족된다.
- [0006] 현재, 본 발명에 따른 치과용 보철물은 치과 분야에서의 모든 보철 수복물 또는 보철 수복물의 부품을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명에 따른 치과용 보철물 또는 치과용 보철물의 부품은 가철성(removable) 의치의 부품 및 임플란트 유래(implant-born) 의치의 부품 양방을 포함한다. 본 발명에 따른 치과용 보철물은 또한 치과용 보철 형성물을 포함한다.
- [0007] 놀랍게도, 분말 베드(powder bed)로서 존재하는 치과용 세라믹 분말과, 증가된 충전제 함량을 갖는 치과용 인쇄 가능 잉크를 특히 외부 본체가 층층이 인쇄될 수 있는 인쇄된 치과용 형성물에 접촉시키는, 치과용 세라믹스의 인쇄 방법을 제공하는 것이 실현 가능하였다. 형성물은 치과용 보철 수복물의 블랭크로서 부가 방법에 의해 인쇄된다. 이와 같이 인쇄된 3차원 형성물은 규정된 조건하에서 건조되고, 녹색 형성물이 얻어진다. 그 후, 결합제가 제거되고, 녹색 형성물이 소결된다. 치과용 보철 수복물은 소결 후에 얻어진다.
- [0008] 본 발명의 목적은 분말이 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 2개 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 분말 성분을 함유하고, 분말 성분의 입자 크기, 특히 1차 입자의 입자 크기는 2nm 내지 200 μ m, 바람직하게는 2nm 내지 150 μ m, 1nm 내지 100 μ m, 1nm 내지 15 μ m의 범위에 있는, 인쇄를 위한 분말 베드의 제조에 특히 적합한, 유동성 치과용 조성물, 특히 유동성 치과용 세라믹 분말이다. 입자 크기 d_{90} 이 500nm 이하인 것이 특히 바람직하다. 2nm 내지 100 μ m, 바람직하게는 2nm 내지 50 μ m, 특히 바람직하게는 10nm 내지 80 μ m의 입자 크기 또한 적합하며, 바람직하게는 d_{50} 이 700nm 이하이다.
- [0009] 바람직하게는, 세라믹 분말은 총 굴절률로서, 분말 성분 중에 1.48 내지 1.60의 굴절률, 특히 1.49 내지 1.56의 굴절률, 특히 바람직하게는 1.49 내지 1.55, 보다 바람직하게는 1.49 내지 1.51, 바람직하게는 1.5 내지 1.51의 굴절률을 포함한다.
- [0010] 본 발명에 따라, 분말 성분은 진동 벌크업으로부터 이송되는 동안에 분리되는 것을 방지하고, 균일한 인쇄 베드 및/또는 분말 베드를 제조할 수 있도록 매우 좁은 입자 크기 분포를 갖는다. 이와 관련해서, 인쇄 베드 내에서의 균열의 형성을 촉진할 수 있기 때문에 입자 크기는 너무 작지 않아야 한다.
- [0011] 특히 바람직하게는, 분말 성분은 하기 입자 크기 프로파일을 포함한다: $d_{50} = 5.0\mu$ m 이하, 특히 1.0 μ m 이하, 특히 0.9 μ m 이하, 바람직하게는 0.7 μ m 이하, 특히 바람직하게는 0.6 μ m 이하, 및, 임의로, $d_{90} = 11.0\mu$ m 이하, 특히 2.0 μ m 이하, 특히 1.8 μ m 이하, 바람직하게는 1.4 μ m 이하, 특히 바람직하게는 1.0 μ m 이하, 및, 임의로, $d_{99} =$ 바람직하게는 12 μ m 이하, 특히 10 μ m 이하, 특히 5.0 μ m 이하, 바람직하게는 3.5 μ m 이하, 바람직하게는 2.0 μ m 이하. 분말 성분의 상기 좁은 입자 크기 프로파일은 매우 균일한 분말 베드가 제조되는 것을 가능하게 한다. 또한, 투명한 치과용 보철물은 상기 분말 성분 함유 잉크 및 분말 베드에 의해 얻을 수 있었다. 또한, 무기 안료는 상술한 입자 크기 분포 프로파일을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0012] 주입 가능한, 특히 유동성인, 치과용 세라믹 분말의 본 발명에 따른 치과용 조성물은 기공, 이물질, 빈 공간 및/또는 덩어리(clumps)가 형성되는 일 없이 조성물이 인쇄 베드로 도입되는 것을 가능하게 하는 하나 이상의 부형제를 포함하는 것이 바람직하다. 그러므로 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 특히 낮은 안식각, 및 바람직하게는 특별히 규정된, 바람직하게는 높은, 부피 밀도를 갖는다. 상술한 이유로, 조성물의 유동성 및 균일성은 녹색 형성물의 품질에 직접적인 영향을 주며, 따라서 소결된 형성물의 품질에도 영향을 준다. 반투명한 유리 세라믹스 제품의 제조를 위한 통상적인 공정에서, 유리 제품은 용융 상태로 형성된다. 본 발명에 따른 조성물은 외부 압력의 적용 없이 3D 인쇄 절차를 사용하여 제조되고, 그 후 형성물의 최종 형상을 얻기 위한 추가적인 성형 공정(forming process) 없이 건조, 결합제 제거 및 소결된다.
- [0013] 특히, 바람직하게는 규정된 굴절률 조건을 만족시키고 및/또는 방사선 비투과체로서 사용되는, 치과 분야에서

사용할 수 있는 치과용 유리, 치과용 세라믹스, 및 금속 산화물은 치과용 분말, 치과용 고형물로 간주된다.

- [0014] 분말 성분 중에 1.48 내지 1.60의 굴절률, 특히 1.49 내지 1.56의 굴절률, 특히 바람직하게는 1.49 내지 1.55, 보다 바람직하게는 1.49 내지 1.51, 바람직하게는 1.5 내지 1.51의 굴절률을 각각 갖는 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 혼합 산화물이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 범위 밖의 굴절률을 갖는 다른 분말 성분은 낮은 함량, 특히 총 조성물 중 5중량% 이하에서만 사용된다. 투명한 치과용 보철물의 제조를 위하여, 사용되는 모든 분말 성분의 굴절률은 바람직하게는, 1.49 내지 1.51과 같은 동일한 좁은 범위 내에 있다.
- [0015] 상술한 이유로, 분말 베드가 또한, 충전제 함유 잉크에 의해 침투될 수 있어야 할 필요가 있는, 인쇄 공정을 위한 특별히 균일하며 고밀도인 분말 베드를 제조할 필요가 있다. 이러한 타입의 분말 베드를 제조할 수 있는 조성물만이 세라믹 3D 인쇄 공정에 적합하다.
- [0016] 또한, 치과용 세라믹 분말뿐만 아니라 충전제, 잉크 및 인쇄 베드의 치과용 분말 성분의 물성에 의해 충족되는 특정한 굴절률 요건이 있다. 1.48 내지 1.55의 굴절률을 갖는 치과용 세라믹 분말이 특히 바람직하다.
- [0017] 이에 의해 세라믹 형성물은 소결 후에 1.40 내지 1.60, 특히 1.49 내지 1.56의 굴절률을 갖는다. 형성물의 제조를 위한 특히 바람직한 분말 성분, 예를 들어 치과용 유리 또는 금속 산화물은 1.49 +/- 0.5의 굴절률을 포함한다. 본 발명에 따른 분말 성분은 치과용 유리 세라믹스, 치과용 유리, 산화물 세라믹스, 및 금속 산화물로부터 선택될 수 있다.
- [0018] 특히 적합한 조성물 및 잉크의 치과용 분말 성분은, 각각 독립적으로 침강 규산, 치과용 유리, 예를 들어 알루미노실리케이트 유리 또는 플루오로알루미노실리케이트 유리, 바륨알루미늄 실리케이트, 스트론튬 실리케이트, 스트론튬 보로실리케이트, 리튬 실리케이트, 리튬 디실리케이트, 리튬알루미늄 실리케이트, 층상 실리케이트/필로실리케이트, 산화칼슘, 산화세륨, 산화칼륨, 산화나트륨, 보로실리케이트, 보로실리케이트 유리, 제올라이트, 이테르븀 함유 치과용 유리, 플루오르화이트르븀 함유 치과용 유리, 산화물 또는 혼합 산화물, 특히 SiO₂ 및 ZrO₂의 혼합 산화물 기재의 무정형 구형 충전제, 유리 섬유를 포함한다. 이에 의해 상술한 성분은 또한 탄소 섬유, 및 상기 분말 성분을 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0019] 이산화지르코늄 및 산화이트르븀 또는 이산화지르코늄 및 산화이트르븀 및/또는 플루오르화 이테르븀를 포함하는 치과용 분말 성분이 특히 바람직하다. 대안적인 바람직한 치과용 분말 성분은
- [0020] a) 이산화규소, 이산화지르코늄 및 이산화규소의 혼합 산화물 또는 침강 규산, 및, 임의로,
- [0021] b) 치과용 유리, 예를 들어 알루미노실리케이트 유리 또는 플루오로알루미노실리케이트 유리, 바륨알루미늄 실리케이트, 스트론튬 실리케이트, 스트론튬 보로실리케이트, 리튬 실리케이트, 리튬 디실리케이트, 리튬알루미늄 실리케이트, 보로실리케이트 및/또는 보로실리케이트 유리, 및, 임의로,
- [0022] c) 산화칼슘, 산화세륨, 산화칼륨, 산화나트륨, 및, 임의로
- [0023] d) 이테르븀, 산화이트르븀, 플루오르화 이테르븀, 또는 a) + b), 또는 a), b) 및 c), 또는 a) 및 c), 또는 a) 및 d), 또는 a), b), c) 및 d)의 혼합물을 포함한다. 이에 의해 치과용 분말 성분은 분말 베드 및/또는 잉크에서 사용된다.
- [0024] 본 발명에 따른 조성물 및 충전제 함유 잉크는 부가 인쇄 공정으로부터 보철물의 부품 또는 전체 보철물의 3차원 블랭크를 제조하는데 사용된다. 이와 관련하여, 건조 및 소결 공정에서의 수축은 인쇄 공정에서 고려되며 적절하게 더 큰 치수의 성형부가 인쇄된다.
- [0025] 바람직한 분말 성분은 La₂O₃ + La₂O₂ 0.1 내지 7.0 중량% 및 MgO 및 ZnO 0.1 내지 9.0 중량%를 갖는, 특히 하기 조성 SiO₂ 57.0 내지 80.0 중량%, Al₂O₃ 0 내지 5.0 중량%, La₂O₃ 0.1 내지 6.0 중량%, MgO 0 내지 5.0 중량%, ZnO 0 내지 8.0 중량%, Li₂O 11.0 내지 19.1 중량%의 리튬 디실리케이트 유리 세라믹스를 포함할 수 있다. 또한, 리튬 디실리케이트는 ZrO₂ 0 내지 10.0 중량%, K₂O 0 내지 13.5 중량%, P₂O₅ 0 내지 11.0 중량%, 착색 및 형광 성분 0 내지 8.0 중량% 및 추가 성분 0 내지 6.0 중량%의 플루오르화 이테르븀를 포함할 수 있다.
- [0026] 또한, 바람직한 치과용 분말 성분은, 중량%로, SiO₂ 57-80; Li₂O 11-19; K₂O 0.001-13; P₂O₅ 0.001-11; ZrO₂ 0.001-8; ZnO 0.001-8; 다른 산화물 및 세라믹 안료 0-10을 포함할 수 있다.
- [0027] 마찬가지로, 바람직한 치과용 유리는 금속 산화물, 예를 들어 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, K₂O, Cs₂O, Na₂O+K₂O+Cs₂O,

CaO, BaO, SrO, ZnO, ZrO₂, La₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, Nb₂O₅, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃, Li₂O뿐만 아니라 P₂O₅, 플루오르, YF₃, CerO₂, TiO₂, SnO₂, MgO, Sb₂O₃를 포함한다.

[0028] 마찬가지로, 분말 성분은 바람직하게는 산화물 또는 혼합 산화물, 특히 SiO₂ 및 ZrO₂의 혼합 산화물, 유리 섬유 기재의, 치과용 잉크 중의 아모르퍼스 구형 충전제를, 특히 분말 성분으로서 포함할 수 있다. 일반적으로, 분말 성분으로서 구형 입자를 갖는 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 하기 구형으로서 정의된 바와 같이 어스펙트비를 갖는 입자를 고려하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 입자의 어스펙트비는 1.4 이하이다.

[0029] 분말 베드(인쇄 베드와 동의어)의 제조를 위하여, 100마이크로미터(μm) 이하의 입자 크기 d_{90} 을 갖는 분말 성분을 사용하는 것이 바람직하며, 바람직하게는 입자 크기 d_{50} 은 $50\mu\text{m}$ 이하, 특히 0.001 내지 $50\mu\text{m}$, 특히 $30\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하이며, 특히 바람직하게는 d_{50} 은 0.1 내지 $35\mu\text{m}$ 이하이다. 특히 바람직하게는, 입자 크기 d_{90} 은 $2.5\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.5\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, d_{50} 은 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.8\mu\text{m}$ 이하이다. 본 발명에 따라 d_{90} 은 $1.3\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$, 특히 $\pm 0.2\mu\text{m}$ 이며, d_{50} 은 $0.7\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$, 특히 $\pm 0.2\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 480nm 이하의 입자 크기 d_{99} 를 갖는 분말 성분을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 150nm 이하의 입자 크기 d_{50} 및 460nm 이하의 d_{99} 가 특히 바람직하다.

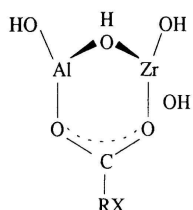
[0030] 480nm 이하의 입자 크기 d_{99} 를 갖는 이산화지르코늄, 이산화규소, 이산화지르코늄 및 이산화규소의 혼합 산화물, 리튬 디실리케이트를 포함하는 분말 성분을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 150nm 이하의 입자 크기 d_{50} 및 460nm 이하의 d_{99} 가 특히 바람직하다. 상기 입자 크기는 바람직하게는 하나 이상의 부분으로서 분말 베드 및/또는 치과용 잉크에서 사용될 수 있다. 이와 관련해서, 480nm 이하의 입자 크기 d_{99} 를 갖는 상기 분말 성분을 사용하는 것이 바람직하며, 150nm 이하의 입자 크기 d_{50} 및 460nm 이하의 d_{99} 가 특히 바람직하고, 임의로, $5.0\mu\text{m}$ 이하, 특히 $1.0\mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.9\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.7\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.6\mu\text{m}$ 이하 및 500nm 이상의 입자 크기 d_{50} , 및, 임의로, $11.0\mu\text{m}$ 이하, 특히 $2.0\mu\text{m}$ 이하, 특히 $1.8\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $1.4\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이하 및, 각각 독립적으로, 500nm 이상의 d_{90} 의 치과용 분말 성분에 대해 0.01:50:1의 중량비에서, 임의로, d_{99} 는 바람직하게는 $12\mu\text{m}$ 이하, 특히 $10\mu\text{m}$ 이하, 특히 $5.0\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $3.5\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 이하 및, 각각 독립적으로, 500nm 이상인 것이 바람직하다.

[0031] 치과용 조성물이 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 특히 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 특히 바람직하게는 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 부피 밀도를 갖는 경우에 인쇄 공정에서 투명성 및/또는 반투명성에 관한 가장 우수한 결과를 얻을 수 있는 것이 명백해졌다. 바람직하게는, 치과용 조성물은 60° 이하, 특히 55° 미만, 바람직하게는 50° 미만, 보다 바람직하게는 45° 이하의 안식각을, 특히 상기 명시된 부피 밀도와 조함으로 포함한다.

[0032] 또한, 잉크의 색소 침착에 의해 필요에 따라 색상을 추가로 조정할 수 있는 보철물 또는 보철물의 부품의 기본 채색(colouring)을 조정하기 위하여 치과용 조성물에 안료를 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 안료는 분말 베드의 균일성이 손상되지 않도록 분말 성분으로서 유사한 입자 크기를 포함한다. 특히, 분말이 진동 벌크업으로부터 이송될 때 분리는 일어나지 않는다. 그러나 안료는 일반적으로 $20\mu\text{m}$ 이하 내지 $15\mu\text{m}$ 미만 및 또한 $10\mu\text{m}$ 미만의 입자 크기 d_{90} 을 포함한다. 통상적으로, d_{50} 은 대략 0.001 내지 $10\mu\text{m}$ 이다. 그러므로 이들의 입자 크기를 분말 성분의 입자 크기로 조정하기 위하여 분말 베드의 제조를 위한 안료를 제형하는 것이 이점이 될 수 있다. 이는 분말 성분 및/또는 결합제와 함께, 예를 들어 과립화에 의해 이들을 제형화함으로써 실현 가능하다.

[0033] 분말 베드의 형태로 존재하는 조성물뿐만 아니라 3D 인쇄 공정을 위한 분말 베드의 제조를 위한 조성물의 사용 또한 본 발명의 목적이다. 특히, 조성물은 특히 바람직하게는 a) $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 부피 밀도, 특히 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 특히 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 내지 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$, 보다 바람직하게는 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 의 부피 밀도 및/또는 b) $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 특히 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 보다 바람직하게는 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 (DIN 51916), 바람직하게는 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, $7.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, $8.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 탭핑 밀도를 갖는 평면 분말 베드로서 존재한다. 인쇄를 위한 분말 베드로서 압축되어 존재하는 치과용 조성물이 본 발명의 목적이다.

- [0034] 바람직하게는, 유동성 조성물은 분산제, 유동 첨가제, 해교제(peptising agent), 결합제, 고체의 표면장력을 조절하기 위한 부형제, 윤활제, 정전기의 축적에 저항하는 첨가제(정전기 방지제)를 포함하는 하나 이상의 부형제를 함유한다. 약제학적 분말은 일반적으로 100마이크로미터 미만의 입자 크기를 갖기 때문에, 조성물에 있어서 약제학적 품질의 부형제, 바람직하게는 분말의 제조에 적합한 부형제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 정전기 방지제는, 예를 들어 양이온 계면활성제, 예를 들어 4급 암모늄 화합물로부터 선택될 수 있다.
- [0035] 충분한 퍼짐성 또는 주입성(pourability)을 갖는 분말의 제조를 위한 전형적인 무기 윤활제는 활석, 산화아연, 백토(Bolus alba), 이산화티탄, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 규소 및 고분산 이산화 규소, 예를 들어 Aerosil 200(굴절률 $n=1.452$)일 수 있다. 반투명성에 따라, 부품은 바람직하게는 조성물 중에서 사용될 수 있다. 스테아레이트, 진분, 변성 진분, 및 락토오스를 유기 윤활제로서 고려할 수 있다.
- [0036] 공지의 유동 첨가제는 침강 규산을 포함한다. 유동성 조성물의 제조를 위해 고려할 수 있는 결합제로는 바람직하게는 실온에서 고체 및 비점착성이며, 조성물의 벌크성을 손상시키지 않고 오히려 향상시키는 결합제를 들 수 있다. 대안적으로, 결합제는 분무 건조에 의해 유동 첨가제와 같은 추가의 부형제와 함께 적용할 수 있으면 분말 성분 상에 제형화될 수 있다. 가능한 고체 결합제는 폴리비닐알코올, 설탕, 폴리아크릴산, 셀룰로오스, 예를 들어 하기에 명시되는 셀룰로오스 에테르 또는, 마찬가지로 TEOS를 포함한다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 목적은 부형제가, 특히 유동 첨가제(특히 100nm 이하의 1차 입자 크기를 갖는 이산화규소, 예를 들어 Sipernat, Aerosil, 20nm 이하의 1차 입자를 포함하는 침강 규산, 결합제, 예를 들어 아라비아 검, 고무, 셀룰로오스 에테르, 예를 들어 메틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스(낮은 표면장력), 히드록시프로필셀룰로오스, PEG, 젤라틴, 알기네이트, 전분, 트래거캔스, 설탕, 사카라이드, 텍스트린, 벤토나이트, 특히 철을 함유하지 않는(iron-free) 벤토나이트(혈소판 크기: 두께 5-10nm, 길이 0.1-2 μ m), 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 가능하게는 수지, 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴레이트, 우레탄을 포함하며, 부형제는 바람직하게는 1 중량% 미만의 불순물 함량을 갖는 약제학적 품질인 하나 이상의 부형제를 함유하는 조성물이다.
- [0038] 추가의 실시형태에 따라, 본 발명의 목적은
- [0039] - 분말 성분의 굴절률이 바람직하게는 1.48 내지 1.60의 범위이며, 특히, 분말 성분이 적어도 부분적으로 실란화 및/또는 금속 산 에스테르에 의해 작용화되는, 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 둘 이상의 특정 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 하나 이상의 치과용 분말 성분(충진제라고도 칭함); 및
- [0040] - 하나 이상의 액체 성분 및, 임의로,
- [0041] - 하나 이상의 부형제, 특히 구체적으로는 분산제, 특히 하나의 분산제, 고분자 분산제, 유동 첨가제, 해교제, 예를 들어 시트레이트, 타르트레이트, 옥살레이트 또는 비스포스포네이트, 실라노레이트 등의 카르복실산의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속 염; 결합제, 정전기 방지제 및/또는 표면장력을 조절하기 위한 부형제를 포함하는 하나 이상의 부형제를 포함하는 인쇄 가능 액체 치과용 잉크, 특히 인쇄 가능 조성물이다.
- [0042] 본 발명의 특히 바람직한 대안에 따라, 분말 성분은 실란화되며, 바람직하게는 잉크는 8 미만, 바람직하게는 5 미만, 특히 바람직하게는 4 미만의 pH값으로 조정된다. 특히 바람직한 잉크는 분말 성분으로서 이산화지르코늄 및, 임의로, 추가의 분말 성분을 포함하고, 이산화지르코늄 및, 임의로, 실란화되거나 또는 금속 에스테르로 처리된 추가의 성분을 갖는 것이 보다 바람직하고, 8 이하의 pH로 조정된 잉크의 pH값을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 추가의 대안에 따라, 분말 성분, 바람직하게는 산화지르코늄은 유기 커플링 시약과 함께 제공된다. 적합한 커플링 시약은 금속 산 에스테르, 예를 들어 하기 구조의 지르코늄알루미늄에이트를 포함한다:



- [0044]
- [0045] (식중 X = -NH₂, -COOH, -COO', 히드록시페닐-, 메타크릴-, 카르복시페닐-, 알킬-, 메르캅토-, 페닐-, -H, 비닐

-, 스티릴-, 멜라민-, 에폭시- 또는 아릴-이고, $R = (CH_2)_n$ -이며, 여기에서 $n = 0$ 내지 12이다). 하기 카르복실산 기재의 지르코늄알루미늄네이트가 특히 적합하다: $HOOC-(CH_2)_4-COOH$; $HOOC-(CH_2)_4-NH_2$, 올레핀 카르복실산, X가 1 내지 12개의 C 원자를 갖는 알킬인 것이 특히 바람직하다.

[0046] 하나 이상의 무기 안료뿐만 아니라, 바람직하게는, 1 내지 30중량%의 치과용 분말 성분을 포함하는 충전제 함유 인쇄 가능 액체 치과용 잉크가 특히 바람직하다. 하나 이상의 무기 착색 안료 또는 무기 착색 안료의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] 통상의 무기 안료가 무기 안료로서 사용될 수 있다. 치과용 잉크의 제조를 위한 적합한 안료는 소성 공정 동안 온도 내성이 있어야 한다. 이에 따라, 약 850°C 이하, 바람직하게는 1,200°C 이하에서 필수적으로 색상 안정성이 있는 무기 안료가 적합하다. 이에 따라, 본 발명의 하나의 목적은 850°C 초과, 특히 850 내지 1,050°C, 바람직하게는 900 내지 930°C에서 색상 안정성을 갖는 하나 이상의 무기 안료를 포함하는 치과용 잉크이다. 선택된 안료는 세라믹 분말 및 매트릭스 성분의 화학 조성에 따라 선택된다.

[0048] 통상의 무기 안료는 바람직하게는, 지르코늄 및/또는 철을 포함하는 안료 등의 전이 금속의 산화물, 수산화물, 황화물, 황산염, 탄산염, 및 규산염을 필수적으로 포함한다. 공지의 안료는 규산 지르코늄, 규산철, 산화철, 산화망간, 산화크롬, $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4/Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 를 포함한다. 또한, 무기 안료는 착색 안료, 광택 안료, 금속 효과 안료, 특히 혈소판 또는 스케일 형상 금속 입자를 갖는 광택 안료, 예를 들어 산화철 레드, 스트론튬 옐로우, 알루미늄 브론즈 또는 실버 브론즈, 진주광택 안료 또는 골드 브론즈, 알루미늄 브론즈를 포함할 수 있다.

[0049] 특히 바람직한 무기 착색 안료는 산화철, 지르코늄-프라세오디뮴 실리케이트(Zr,Pr) SiO_4 (CAS 번호: 68187-15-5), 지르코늄-철 실리케이트($Zr,Fe(SiO_4)$), (CAS 번호: 68412-79-3), 아연-철-크롬-브라운-스피넬(Zn,Fe)(Fe,Cr) $_2O_4$, (CAS 번호: 68186-88-9), 크롬-주석-핑크-스핀(sphene) $CaO:SnO_2:SiO_2:Cr_2O_3$, (CAS 번호: 68187-12-2)를 포함한다.

[0050] 액체 성분은 실온에서 액체인 화합물(액체)로부터 선택될 수 있다. 물, 수산화성 용매, 예를 들어 알코올, 에탄올, 이소프로판올, 폴리에틸렌, 에스테르, 케톤, 에테르, 에틸 에스테르가 바람직하다. 이어지는 소결 공정 및 수축을 최소화하고자 하는 요망으로 인하여, 실질적으로 잔류하지 않으며 낮은 부피 수축으로 건조 공정에서 조기에 제거될 수 있는 액체 성분으로서의 액체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 잉크는 부형제가 유동 첨가제, 예를 들어 이산화규소, 특히 고도로 분산된 100nm 이하의 1차 입자 크기를 갖는 이산화규소, 예를 들어 Sipernat, Aerosil, 20nm 이하의 1차 입자를 포함하는 침강 규산, 액화제, 습윤제, 결합제, 예를 들어 아라비아 검, 고무, 셀룰로오스 에테르, 예를 들어 메틸셀룰로오스, 에틸히드록시메틸셀룰로오스(낮은 표면장력), 히드록시프로필셀룰로오스, PEG, 젤라틴, 알기네이트, 전분, 트래거캔스, 설탕, 사카라이드, 텍스트린, 벤토나이트, 특히 철을 함유하지 않는 벤토나이트(혈소판 크기: 두께 5-10nm, 길이 0.1-2 μm), 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 가능하게는 수지, 에폭시 수지, 우레탄, 폴리아크릴산을 포함하며, 부형제는 바람직하게는 1 중량% 미만의 불순물 함량을 포함하는, 하나 이상의 부형제를 함유하는 것이 바람직하다. 상술한 해교제는 카르복실산의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속 염, 예를 들어 시트레이트, 타르트레이트, 옥살레이트, 염화주석(II)뿐만 아니라 비스포스포네이트, 실라놀레이트를 포함할 수 있다. 유동성 조성물 및 잉크의 분말 성분 양자에 존재하는 부형제의 입자 크기는 바람직하게는 상기 개시된 분말 성분과 동일한 범위에 있다.

[0052] 본 발명에 따라 특히 바람직한 잉크는 하기의 개별 성질 또는 성질의 조합을 포함한다:

[0053] a) 1 내지 50mPa·s, 특히 5 내지 30mPa·s, 바람직하게는 10 내지 25mPa·s, 특히 바람직하게는 0.1 내지 15mPa·s, 5 내지 15mPa·s의 범위 내의 점도, 및/또는

[0054] b) 50mN/m 이하, 35.1mN/m, 40mN/m 미만, 35mN/m, 30mN/m, 특히 바람직하게는 20mN/m 이하, 예를 들어 0.01 내지 50mN/m의 표면장력, 및/또는

[0055] c) 0.01 내지 50중량%, 특히 1 내지 30중량%, 2중량% 내지 30중량%, 특히 0.01 내지 5중량%, 예를 들어 대략 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15중량%, 바람직하게는 대략 10중량%의 분말 성분의 함량(고체 함량). 특히 바람직한 분말 성분은 그 굴절률이 인쇄 베드의 제조를 위한 조성물의 분말 성분의 굴절률에 대응하는 분말 성분이다. 소결 동안 수축을 최소화하기 위하여 잉크 중에서의 높은 고체 함량 또는 충전제 함량을

위해 노력하는 것이 바람직하다. 동시에, 잉크 중의 분말 성분은 소결된 형성물에 비투과성을 부여하지 않는다. 일반적으로, 매우 반투명한 형성물 및 보철물이 요구된다. 바람직하게는, 잉크는 특히 바람직하게는 5 내지 30mPa·s, 40mN/m 이하, 특히 30mN/m 이하의 성질 a, b, 및 c, 및 1 내지 30중량% 범위의 분말 성분 함량을 포함한다. 치과용 잉크 중의 분말 성분의 특히 바람직한 함량은 1 내지 35중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 35중량%, 10 내지 25중량%, 대안적으로 바람직하게는 12 내지 35중량%의 범위이다.

- [0056] 잉크가 50mN/m 이하의 표면장력을 갖는 것 또한 바람직하며, 바람직하게는 표면장력은 40mN/m 이하, 30mN/m 이하, 바람직하게는 20mN/m 이하이다.
- [0057] 또한 바람직하게는, 잉크는 각각 독립적으로, 보철물 부품의 규정된 색상 프로파일이 인쇄 공정에서 인쇄될 수 있는 착색 잉크를 제조하기 위한 하나 이상의 안료를 포함한다.
- [0058] 또한, 본 발명의 목적은 하기를 포함하는 잉크이다:
- [0059] - 1 내지 50중량%의 분말 성분, 특히 적어도 부분적으로 실란화된 분말 성분,
- [0060] - 1 내지 90중량%의 액체 성분, 여기에서 액체 성분은, 차례로,
- [0061] (a) 1 내지 90중량%, 특히 15 내지 60중량%, 바람직하게는 15 내지 55중량%의 물, 및
- [0062] b) 0 내지 70중량%의 하나 이상의 수산화성 유기 희석제를 포함하며, 여기에서, a) 및 b)는 함께 잉크의 1 내지 90중량%를 차지할 수 있다. 바람직한 수산화성 희석제 b)는 b.1) 모노히드록시 작용성 알코올, 예를 들어 에탄올, 이소프로판올, 및, 임의로, b.2) 제2 성분으로서 액체 디- 및/또는 트리- 내지 다작용성 알코올 및/또는 폴리에테르, 예를 들어 디올, 트리올, 특히 에틸렌글리콜, 글리세롤, PEG를 포함하며,
- [0063] 여기에서 성분 b.1) 및 b.2)의 합 b)는 0 내지 70중량%를 포함한다:
- [0064] b.1) 0 내지 70중량%의 모노히드록시알코올, 특히 5 내지 40중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%,
- [0065] b.2) 0 내지 70중량%의 디올, 트리올, 다가 알코올, 특히 5 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 35중량%(여기에서 액체 성분의 총 조성은 100중량%이다), 및
- [0066] - 0.001 내지 10중량%의 하나 이상의 부형제, 예를 들어 분산제, 바람직하게는 0.001 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 2중량%(여기에서 총 조성은 100중량%로 존재하며, 잉크의 총 조성은 100중량%까지 첨가된다).
- [0067] 또한 수산화성 희석제 및/또는 유기 용매는 에스테르, 케톤, 에테르, 에틸 에스테르, 부틸 에스테르를 포함할 수 있다. 그리고 추가의 용매는 당업자에게 공지되어 있다. 극성 유기 용매, 예를 들어 비양성자성 또는 양성자성 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0068] 또한, 잉크는 바람직하게는 하나 이상의 안료, 바람직하게는 하나의 무기 안료를 포함하며, 여기에서 0 내지 5중량%, 특히 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2중량%의 하나 이상의 안료가 잉크 중에 존재하고, 여기에서 총 조성은 100중량%까지 첨가된다.
- [0069] 잉크 중의 분말 성분의 바람직한 입자 크기는 바람직하게는 인쇄 베드로의 잉크의 양호한 침투를 가능하게 하기 위해 조성물의 입자 크기보다 현저하게 작다. 그러므로, 잉크 중의 분말 성분의 입자 크기는 바람직하게는 25 μ m 이하, 특히 20 μ m 이하, 특히 바람직하게는 5 μ m 이하이며, 특히 4.5 μ m 이하, 특히 바람직하게는 2 μ m 이하의 d_{50} 이고, 특히 2 μ m 이하의 d_{90} 이고, 바람직하게는 1 μ m 이하의 d_{50} 이다. 입자는 바람직하게는 구형이다.
- [0070] 잉크 중의 분말 성분의 pH값은 바람직하게는 1 내지 9이다.
- [0071] 본 발명에 따라, 잉크의 pH값은 5 이하의 pH, 특히 바람직하게는 4 이하의 pH로 조정된다. 조정은 예를 들어 4급 암모늄 화합물을 첨가함으로써 종료될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 또 다른 목적은 착색 및/또는 백색 안료 또는 안료의 혼합물을 포함하는 치과용 잉크이며, 여기에서 안료는 특히, 20 μ m 이하, 바람직하게는 15 μ m 이하, 특히 바람직하게는 10 μ m 이하의 입자 크기 d_{90} 을 가지며, 보다 바람직하게는 d_{50} 이 대략 0.001 내지 10 μ m이고, 특히 바람직하게는 잉크가 안료로서 상술한 무기 안료를 포함한다. 본 발명에 따라, 안료는 분말 성분에 관한 본 명세서 4페이지의 개시 내용에 따른 입자 크기 프로파일을 포함한다.
- [0073] 10 내지 100 μ m의 직경, 특히 40 내지 80 μ m, 특히 바람직하게는 40 내지 70 μ m, 40 내지 60 μ m, 바람직하게는 대략

50 μ m +/- 5 μ m의 액적 크기를 갖는 액적으로 살포될 수 있는 치과용 잉크 또한 바람직하다. 이와 관련해서, 기본적으로 일정한 액적 크기로 30분, 바람직하게는 1 내지 24시간, 더욱 바람직하게는 1주까지의 연장된 기간에 걸쳐 잉크가 인쇄 가능해지는 것이 바람직하다.

- [0074] 본 발명의 또 다른 목적은 직경 2에 대한 직경 1의 어스펙트비가 0.2 내지 5, 특히 2 이하 내지 0.5 이상, 특히 1.4 내지 0.7인 액적이 생성되는 치과용 잉크이며, 여기에서 직경 1 및 직경 2는 서로에 대하여 대략 90°의 각도로 배열된다. 특히 바람직하게는, 대략 구형의 액적이 잉크로부터 생성될 수 있다. 바람직한 액적 크기는 상술하였으며, 적합한 인쇄 헤드의 선택을 통해 20 μ m 이하, 바람직하게는 10 μ m 이하, 특히 5 μ m 이하의 액적을 생성할 수 있게 되는 것이 특히 바람직하다.
- [0075] 인쇄 노즐로부터의 배출 후에 액적이 대략 구형으로 유지되는 치과용 잉크가 특히 바람직하다. 바람직하게는, 액적은 분말 베드에 충돌할 때까지 대략 구형으로 유지된다. 바람직하게는 상기 규정된 어스펙트비, 특히 1.4 내지 0.7의 어스펙트비를 갖는다.
- [0076] 인쇄 가능 치과용 잉크의 제조는 성분을 서로 혼합하고, 바람직하게는, 특히 응집체를 바람직하게는 10 내지 200nm 크기의 개별 입자로 전환시키고 조성물을 균일화시키기 위해 초음파로 후처리하는 것을 포함한다. 어떠한 분말 입자의 응집도 방지되어야 한다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 목적은 모노-히드록시-작용성 알코올 또는 케톤, 예를 들어 아세톤(b.1) 및/또는 하나 이상의 항건조 첨가제, 예를 들어 각각 독립적으로, 하나 이상의 폴리에테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, EO/PO 폴리에테르와 같은 액체 성분 중의 유기 희석제를 포함하는 치과용 잉크이며, 폴리에테르는 100 내지 6,000g/몰, 바람직하게는 150 내지 3,000g/몰의 분자량 Mw를 갖는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 항건조제는 에틸렌글리콜 및/또는 글리세린을 포함한다. 에틸렌글리콜 및/또는 글리세린이 특히 바람직하다.
- [0078] 이와 관련해서, 항건조제는 성분 b.2)로 분류되며, 바람직하게는 0.001 내지 50 중량%, 특히 0.001 내지 30중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 35중량%의 함량으로 존재한다.
- [0079] 본 발명의 추가의 대안에 따라, 본 발명의 목적은 바람직하게는 적어도 치과용 보철물의 부품을 제조하기에 적합한 3차원 형성물의 인쇄 방법뿐만 아니라 상기 방법에 따라 얻을 수 있는 3차원 형성물이며, 그 방법은 하기 단계:
- [0080] (i) 하나 이상의 액체 성분 및 하나 이상의 분말 성분, 특히 하나 이상의 무기 미립자 치과용 고체를 포함하는 치과용 잉크, 특히 분산액을,
- [0081] (ii) 하나 이상의 치과용 유리, 유리 세라믹스, 금속 산화물, 금속 산화물로부터 선택되는 혼합 산화물 및/또는 둘 이상의 상기 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 분말 성분의 치과용 세라믹 분말을 포함하는 조성물의 층, 특히 평면층의 적어도 일부에, 바람직하게는 유동 첨가제 및/또는 결합제와 같은 하나 이상의 부형제를 포함하는 분말 성분과 함께 접촉시키는 단계,
- [0082] (iii) 이에 의해 상기 접촉시키는 단계는 적어도 치과용 세라믹 분말의 상기 층 중의 접촉점에서, 또는 특히 분말 성분의 접촉점 영역에서 분말 성분을 포함하는 치과용 세라믹 분말이 고형화되는 것을 야기하는 단계,
- [0083] (iv) 분말 성분을 포함하는 치과용 세라믹 분말의 또 다른 층을 특히 (ii)의 층 및/또는 (iii)에 도포하는 단계, 및
- [0084] (v) 단계 (i)과 (ii), (iii), 및 (iv)를 적어도 1회 행하는 단계, 바람직하게는 (v) 반복적으로 단계 (i)과 (ii), (iii), 및 (iv)를 행하는 단계를 포함하는 공정 섹션 (A)를 포함한다.
- [0085] 본 발명에 따라, 단계 (i) 내지 (v)는 적절한 횟수 동안 행해져 보철 성형품의 블랭크의 하나 이상의 성형품이 분말 베드 내에 형성되고, 바람직하게는 복수의 블랭크의 성형품이 형성된다. 바람직하게는 핀은 소결 동안 형성물의 수축을 최소화하기 위하여 성형품에 제공될 수 있다. 여전히 결합제를 함유할 수도 있는 인쇄된 성형품은 보철 성형품의 블랭크로 간주된다. 녹색 형성물은 결합제를 제거함으로써 상기 블랭크로부터 제조될 수 있다.
- [0086] 단계 (i) 및 (iii) 및 (iv)에서 분말 성분은 바람직하게는 분말 베드, 인쇄 베드로서 존재하거나 또는 분말 베드로 형성된다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 목적은 치과용 보철 수복물의 부품의 블랭크에 적어도 부분적으로 대응하는, 특히 치과용 3차원 형성물이 단계 (i) 내지 (v)를 반복적으로 행한 후의 공정 섹션 (A) 후에 3차원 형성물을 얻는 방법이다.

- [0088] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 방법에 따라 얻을 수 있는 보철 부품, 특히 의료 기술 부품, 바람직하게는 치과용 성형품의 형성물을 포함하는 분말 베드이다. 형성물은 녹색 형성물의 제조에 적합하다.
- [0089] 이에 따라, 본 발명의 목적은 치과용 보철물, 치과용 보철물의 부품, 발굽의 부품, 의료용 보철물, 베니어링, 치관, 가공의치, 인레이, 온레이, 베니어(veneer), 상부 구조물, 하부 구조물, 임플란트 포스트, 지대치(abutment), 스페이서, 핀, 턱뼈 또는 다른 뼈의 부분과 같은 뼈 대체물의 블랭크 형태의 치과용 세라믹 분말을 포함하는 인쇄된 형성물이다. 본 발명의 또 다른 목적은 형성물이 소결 동안 핀을 통해 프레임워크에 연결되어 유지될 수 있도록 형성물에 대한 세라믹 프레임워크의 인쇄이다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 목적은 (I) 형성물로부터, 바람직하게는 블랭크로부터, 특히 하나 이상의 휘발성 화합물을 제거함으로써, 바람직하게는 100℃ 초과에서, 특히 대략 110℃ 이상에서, 바람직하게는 1 내지 36시간, 일반적으로 24시간의 건조 시간 동안 건조시킴으로써 녹색 형성물을 형성하는 단계, 및
- [0091] (II) 녹색 형성물을 노출하는 단계를 포함하는 공정 섹션 (B)를 포함하는 방법이다.
- [0092] 녹색 형성물의 노출은 고화되지 않은 분말 베드를 제거함으로써 발생할 수 있으며; 가변 강도의 압축 공기가 이 목적을 위해 부가적으로 사용될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 분말 베드는 느슨한 분말 베드를 제거하기 위해 진동하도록 만들어질 수 있다.
- [0093] 특히 바람직하게는, 상기 방법은 특히 미관적으로 만족스러우며 자연 치아의 색상 프로파일 및 미관을 특히 잘 모방하는 치과용 보철물을 제조하기 위하여 단일 내지 다색 인쇄 절차, 예를 들어 3색 인쇄로 행할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 또 다른 목적은 (I) 임의로, 녹색 형성물로부터 결합제를 제거하는 단계, (II) 녹색 형성물을 소결하는 단계, (III) 적어도 치과용 보철 수복물의 부품에 대응하는 3차원 치과용 형성물을 얻는 단계를 포함하는 공정 섹션 (C)를 포함하는 방법이다. 특히 바람직하게는, 소결된 형성물은, 예를 들어 연마에 의해 표면적으로 후처리될 필요만 있으며, 색상 도포는 예를 들어 페인팅에 의해 수행되고, 적용 가능한 경우, 화이트가 보장된다.
- [0095] 결합제 제거라고도 불리우는 결합제의 제거는 소결 전, 특히 50K/h 이하, 특히 50K/h의 가열 속도로 500℃에서 일어나며, 온도는 대략 약 5분 내지 4시간 동안, 특히 30분 동안 유지된다. 실온으로의 냉각은 바람직하게는 100K/h 이하에서 급속하게 진행된다.
- [0096] (II) 소결, 특히 유리 세라믹스, 예를 들어 실리케이트 조성물의 소결은, 바람직하게는 30K/h 이하의 가열 속도에서 700 내지 1,200℃, 특히 850 내지 1,050℃, 바람직하게는 850 내지 950℃로 진행하고, 가능하게는 이어서 실온으로 냉각시킨다. 바람직하게는, 700℃ 초과, 바람직하게는 850℃ 초과의 온도에서의 소결은, 10초 내지 2시간 동안 발생하며, 바람직하게는 소결은 대략 40초 내지 2분 동안 발생한다.
- [0097] (II) 소결, 특히 이산화지르코늄(ZrO_2) 조성물의 소결은, 바람직하게는 30K/h의 가열 속도에서 300 내지 600℃/h로 700 내지 1,800℃, 특히 최대 1,450 또는 1,500℃, 바람직하게는 1,450 내지 1,500℃로 발생하고, 가능하게는 이어서 실온으로 냉각시킨다. 바람직하게는, 1,000℃ 초과, 바람직하게는 1,350℃ 초과의 온도에서의 소결은, 10초 내지 2시간 동안 발생하며, 바람직하게는 소결은 대략 40초 내지 2분 동안 발생한다.
- [0098] (II) 소결, 특히 산화알루미늄(Al_2O_3) 조성물의 소결은, 바람직하게는 30K/h, 또는 300 내지 600℃/h의 가열 속도에서 700 내지 1,900℃, 특히 최대 1,450 또는 1,530℃, 바람직하게는 1,450 내지 1,530℃로 발생하고, 가능하게는 이어서 실온으로 냉각시킨다. 바람직하게는, 1,100℃ 초과, 바람직하게는 1,400℃ 초과의 온도에서의 소결은 10초 내지 2시간 동안 발생하며, 바람직하게는 소결은 대략 40초 내지 2분 동안 발생한다.
- [0099] 본 방법의 또 다른 목적은 0.1 μm 내지 100 μm 의 층 두께; 특히 1 내지 30 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 25 μm , 5 내지 20 μm , 특히 바람직하게는 5 내지 15 μm , 바람직하게는 10 μm ($\pm 5\mu m$ (마이크로미터)), $\pm 2\mu m$ 의 층 두께를 갖는 치과용 세라믹 분말의 하나 이상의 층의 도포이다. 본 발명에 따라, 상술한 층 두께를 갖는 다수의 층이 특히 단계 (iv)에서 도포된다. 본 발명의 목적은 공정 섹션 (A), (B), 및 (C)를 포함하는 방법이다.
- [0100] 본 발명의 또 다른 목적은 하기 소성 곡선을 갖는 단계를 포함하는 방법이며, 소성 곡선은 임의로 150 내지 500℃ 범위, 특히 1 내지 48시간, 바람직하게는 1 내지 24시간 범위의 제1 온도상(결합제 제거), 및 550℃ 내지 1,100℃, 특히 830℃ 내지 1,100℃, 바람직하게는 880℃ 내지 1,100℃, 바람직하게는 대략 900℃ 내지 1,050℃ $\pm 10^\circ C$ 범위의 제2 온도상(소결)을 가지며, 온도는 제2 상이 도달될 때 까지 바람직하게는 5℃/분, 특히 10℃/분, 바람직하게는 20℃/분, 특히 바람직하게는 30℃/분의 속도로 증가한다. 제2 상의 온도는 바람직하게는 1분 이상, 60분까지, 특히 0.25 내지 5분, 바람직하게는 대략 1 내지 2분 동안 유지된다.

- [0101] 분말 성분에 따라 860° 의 온도는 반투명한 샘플의 제조를 위해 너무 낮을 수 있고; 이 경우, 각각의 치과용 재료에 대하여 특이적인 반투명 샘플의 제조를 위한 온도를 구하기 위해 온도는 1,250℃까지 점진적으로 높일 수 있다.
- [0102] 본 발명의 또 다른 목적은 기존층 상에, 바닥층에 제공된 하나의 이상의 개구, 바람직하게는 가늘고 긴 개구가 있는 진동 벌크컵으로부터 세라믹 분말을 분산시킴으로써 또는 오버플로우 엣지를 통해 유동성 세라믹 분말의 층, 특히 분말 성분의 층을 도포하는 단계 (iv)를 포함하는 방법이다.
- [0103] 바람직하게는, 진동 벌크컵(깔대기)은 유동성 세라믹 분말의 치과용 조성물을 도포하기 위하여 사용되며; 바람직하게는, 벌크컵은 분말 성분의 균일한 층을 도포하기 위해 규정된 주파수에서 진동한다. 또한, 벌크컵은 회전 진동기에 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 벌크컵은 보다 연질의 고무 완충제에 배치되는 것이 바람직하다.
- [0104] 이에 적합한, 장치, 특히 닥터 블레이드, 롤러, 정전기 방지 롤러가 층을 균일화하고 임의로 압축하기 위하여 도포된 층 상에서 롤오버된다.
- [0105] 바람직하게는, 진동 벌크컵은 최대 450Hz, 바람직하게는 300Hz 이하, 바람직하게는 100 내지 300Hz의 주파수에서 작동한다. 벌크컵이 층 위에서 진동하는 속도는, 바람직하게는, 10mm/s 내지 500mm/s, 바람직하게는 50 내지 400mm/s, 바람직하게는 대략 200mm/s +/- 20mm/s이다.
- [0106] 본 발명의 또 다른 목적은 벌크컵으로부터 주입 가능한, 특히 유동성 치과용 세라믹 분말, 특히 분말 성분의 도포 후, 또는 벌크컵으로부터 치과용 세라믹 분말의 도포 동안, 장치가 치과용 세라믹 분말을 압축하고 바람직하게는 치과용 잉크의 액적에 의해 침투될 수 있는 층에, 특히 인쇄를 위한 평면 층에 이것을 형성하는 단계를 포함하는 방법이다.
- [0107] 장치는 닥터 블레이드, 롤러를 포함할 수 있으며, 롤러는 10 내지 30mm, 바람직하게는 10 내지 25mm, 대략 20mm 또는 대략 15mm, 18mm, 10mm의 직경을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 또 다른 목적은 규정된 선두 신호(leading signal)가 인쇄 공정에서 층당 인쇄 패턴 이외에 설정될 수 있는 수단에 의해 치과용 보철 수복물을 제조하기 위한 소프트웨어이다. 바람직한 선두 신호는 CAD 데이터에 대응하는 좌표에서 정확히 분말 베드 내에 액적을 위치시키기 위하여 대략 -1.375mm로 설정될 수 있다. 목표는 인쇄 베드에서 동일한 x, y 데이터와 중첩된 z 데이터의 액적 오프셋을 갖지 않는 것이다. 그러나 정확한 선두 신호는 잉크의 점도, 프린터의 디자인 및 인쇄 헤드에 의존하며 이에 따라 개별적으로 설정하여야 한다. 또한, 보철 수복물의 제작을 위한 소프트웨어는 액적 크기, 라인 거리 및/또는 액적 거리를 단지 자유롭게 선택 가능한 방식으로 설정하기 위하여 사용될 수 있다. 따라서, 소프트웨어 설정은 액적이 CAD 데이터 세트에 대응하는 위치에서 정확하게 분말 베드에 접촉하도록 하기 위하여 사용될 수 있다. 이와 관련해서 사용된 인쇄 헤드의 정확도는 대략 하기이다 : (x, y, z축): +/- 3 μ m, 인쇄 플랫폼의 높이 설정의 정확도는 +/- 5 μ m이고 층 두께의 정확도는 25 μ m, 15 μ m, 바람직하게는 10 μ m이다. 이 소프트웨어는 인쇄 처리를 위해 보철 성형품의 CAD 데이터 세트를 변형할 수 있다.
- [0109] 추가의 대안에 따라, 본 발명의 한 목적은 세라믹 보철물, 예를 들어 적어도 치과용 보철물의 부품을 3차원 인쇄하기 위한, 또는 치과용 보철물을 인쇄하기 위한 출발 물질을 포함하는 키트로서, 키트는 분리된 성분 (A)로서, 상술한 타입의 유동성 치과용 세라믹 분말의 치과용 조성물 및, 성분 (B)로서, 상술한 타입의 인쇄 가능 액체 치과용 잉크를 포함한다.
- [0110] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 치과용 3차원 녹색 형성물, 특히 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 착색된 녹색 형성물이다.
- [0111] 본 발명에 따른 방법에 따라 얻을 수 있는 치과용 보철물의 부품 또는 치과용 보철물도 또한 본 발명의 목적이다. 특히 바람직하게는, 착색된 보철물은 본 방법에 따라 얻을 수 있으며, 보다 바람직하게는 착색된, 반투명한 보철물, 바람직하게는 치과용 보철물, 치과용 보철물의 부품은 본 방법에 따라 얻을 수 있다. 보철물은 그라인딩, 연마, 착색과 같은 통상의 후처리를 통해 추가로 적합하게 될 수 있다. 바람직하게는, 오로지 소결 핀만이 보철물로부터 제거되며, 보철물은 그 후 환자에게 고정시킬 수 있다.
- [0112] 본 발명에 따라, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는, 적어도 치과용 보철물의 부품 또는 치과용 보철물, 예를 들어 베니어, 전치(front tooth), 베니어링, 특히 완전 해부학적 목적을 위한 보철물의 반투명도는 5% 이상[상대 반투명도], 특히 8 이상 내지 20%, 특히 바람직하게는 10 내지 18%[상대 반투명도] 이다. 반투명도는 어두운 챔버(광원: 150W 할로젠 램프)에서 디지털 광 복사계를 사용한 직사 광 투과에 의해 측정하였다. 대안적

으로 반투명도는 SF-600 Datacolor로 측정할 수 있다.

- [0113] 본 발명의 또 다른 목적은 분말 치과용 세라믹 조성물을 인쇄하기 위한 3D 프린터의 사용이다. 본 발명의 또 다른 목적은 적어도 치과용 보철 수복물의 부품, 특히 치과용 보철물, 가공의치, 치관, 베니어, 인공 치아, 치과용 베니어, 임플란트, 임플란트 포스트, 지대치, 치과용 스페이서, 상부 구조물, 하부 구조물, 텔레스코픽 치관, 온레이 및/또는 인레이, 또는 의료 기술 보철물, 예를 들어 팔다리 부분, 발굽 부분, 발굽, 뼈 부분, 척추체, 얼굴뼈 부분의 제조를 위하여 분말 치과용 조성물 및 인쇄 가능 치과용 잉크를 특히 프린터의 조합에 의해, 블랭크를 제조하는 인쇄 가능 치과용 잉크를 인쇄하기 위한 3D 프린터의 사용이다.
- [0114] 유동성 세라믹 분말, 특히 분말 성분의 하나 이상의 층을 기존 층에 도포하기 위해 또는 오버플로우 엣지를 통해 발생하는 도포를 위해 하나 이상의 저부면 개구, 바람직하게는 저부면의 가늘고 긴 개구가 있는 진동 벌크컵을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 또 다른 목적은 진동 벌크컵으로부터 평면의 세라믹 분말의 기존 층에 도포된 세라믹 분말의 추가의 층을 평면으로 만들기 위하여 및 특히 균일화 및 임의로 층을 압축하기 위하여 사용되는 제공된 프린터 내의 롤러의 사용이다.
- [0115] ZPrinter® 프린터 예를 들어 Z150, Z250, Z350, Z450, Z650뿐만 아니라 프린터 또는 임의의 다른 3D 프린터의 특별히 개조된 변형물이 바람직한 프린터로서 사용될 수 있는, 베니어링, 치과용 코핑, 치관, 가공의치, 임플란트 포스트, 지대치, 스페이서를 인쇄하기 위한 3D 프린터의 사용이 특히 바람직하다. 인쇄 가능 조성물의 분배를 위해 바람직하게는 50 내지 200 μ m, 바람직하게는 50 내지 150 μ m, 바람직하게는 대략 100 μ m의 직경을 갖는 개구가 있는 프린터 내의 인쇄 헤드를 사용하는 것이 바람직하다. 가열 가능한 노즐을 갖는 인쇄 헤드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 또 다른 목적은 세라믹 치과용 조성물을 인쇄하기 위한 3D 프린터의 사용이다.
- [0116] 본 발명은 주어진 실시예로 본 발명을 제한하지 않고 하기 실시예에 기초하여 더욱 상세히 설명된다.
- [0117] **실시예**
- [0118] **실시예 1 내지 8 - 잉크:**
- [0119] 잉크: 잉크는 성분 (i), (ii), 및 (iii)을 서로 혼합함으로써 함께 100중량 %까지 첨가하여 제조하였다. 균일한 분산액을 제조하기 위해, 샘플은 초음파 배스에서 후처리하였다.
- [0120] (i) 잉크 중의 충전제:
- [0121] a) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 15중량%(실시예 1)
- [0122] b) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 20중량%(실시예 2)
- [0123] c) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 25중량%(실시예 3)
- [0124] d) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 30중량%(실시예 4)
- [0125] e) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 35중량%(실시예 5)
- [0126] f) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 40중량%(실시예 6)
- [0127] g) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 45중량%(실시예 7)
- [0128] h) 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 이산화지르코늄; 5중량%(실시예 8)
- [0129] 입자 크기: a) 대략 0.7 μ m, d_{90} = 1.3 μ m, d_{99} < 1.9 μ m
- [0130] b) 내지 f) d_{50} 500nm 이하, d_{90} 1.0 μ m 이하
- [0131] g) d_{50} = 560nm, d_{90} 1.0 μ m 이하
- [0132] 샘플 a) 내지 g)의 점도 40 내지 15 mPa · s
- [0133] (ii) 액체 성분:

- [0134] 물: 20 내지 55중량%
- [0135] 에탄올: 10 내지 30중량%
- [0136] 에틸렌글리콜: 5 내지 40중량%
- [0137] (iii) 부형제 분산제/액화제: 0.2중량% Dolapix CE 64.
- [0138] 실시예 9 및 10 - 잉크

표 1

표 1a: 잉크 조성

중량%	실시예 9 (A3)	실시예 10	실시예 8	실시예 6a	실시예 6b	실시예 11
에탄올	24.0	14.0	35.0	13.0	4.5	62.3
에틸렌글리콜	31.8	7.8	25.0	글리세롤; 22.0	9.0	
물 (증류수)	24.0	49.0	34.5	24.5	42	
충전제	20.0 (SiO ₂ 원료, 표 2, 4, A3 참조)	29.0 (Aerosil Ox50)	5 (h, ZrO ₂ , 3 몰% Y ₂ O ₃)	40 (ZrO ₂ , 3 몰% Y ₂ O ₃)	40 중량% (ZrO ₂ , 3 몰% Y ₂ O ₃),	37.5 (ZrO ₂ , 3 몰% Y ₂ O ₃)
분산제	0.2 Dolapix CE 64	0.2	0.5	3.48	0.4 Dolapix CE64 9.0 Byketol-PC	0.2
점도		19.28 mPa•s	13.4 mPa•s	3.48 mPa•s		3.25 mPa•s
표면장력		35.1 mN/m	55.1 mN/m	48.3		47.7

[0139]

표 1b: 잉크 조성

중량%	실시예 12	실시예 13, A3	실시예 14 (A4)
에탄올	35.0	94.5	24.0
에틸렌글리콜			31.8
물(증류수)			24.0
충전제	60 (ZrO ₂ , 3 몰% Y ₂ O ₃) ¹	5.0 (SiO ₂ 원료, A3)	20.0 (SiO ₂ 원료, 표 2, 4, A4 참조)
분산제	5.0	0.5	0.2 Dolapix CE 64
점도	6.48	13.4	
표면장력	35.1	55.1	

¹ 실시예 1 내지 8 에서와 같은 입자 크기 분포

[0140]

[0141] 잉크 및 액적은 인쇄 공정 동안 충분한 안정성을 나타내었다(도 1a 및 b; 액적 설정: 전압/펄스 길이 58/28, 대략 5분 후 주파수 500Hz, 액적 크기 대략 $48\mu\text{m}$). 잉크 중의 치과용 세라믹 충전제(분말 성분): $d_{50} = 4.6\mu\text{m}$, $d_{100} = 17\mu\text{m}$

표 2

치과용 잉크 및 분말 베드 내의 충전제(중량%) - (조성 물질 SiO_2 원료: A3, A2, A1)

SiO_2 70.45 %, Al_2O_3 11.80 %, K_2O 8.50 %, Na_2O 5.0 %, Li_2O 1.5 %, CaO 1.0 %, B_2O_3 0.30 %, F 0.6 %, CeO_2 0.85 %

[0142]

[0143] 분말 베드(표 3): 3몰% Y_2O_3 로 안정화된 유동성 치과용 세라믹 분말 이산화지르코늄.

표 3

분말 베드 샘플 1 및 2 치과용 세라믹 분말 - 이산화지르코늄

샘플	1	2 - 실란화됨
조성물	ZrO_2 , 3 몰% Y_2O_3	ZrO_2 , 3 몰% Y_2O_3
d_{50}	$0.7\mu\text{m}$	$0.7\mu\text{m}$
부피 밀도: $[\text{g}/\text{cm}^3]$	3.61	3.33
안식각 $[\circ]$	35.3	34.3
이론상 밀도: $[\text{g}/\text{cm}^3]$	6.02	
패킹 밀도 [%]	60	55

[0144]

[0145] 분말 베드(표 4): 유동성 치과용 분말 SiO_2 원료 물질 - 원료 물질 표 2

표 4

분말 베드 샘플 A1, A2, A3, 및 A4

분말	A1 (SiO_2 원료, 표 2)	A2	A3	A4	A3
조성물			+ 7 % PVA		분무 건조
d_{10}			$< 0.3\mu\text{m}$	$< 1.83\mu\text{m}$	$< 0.2\mu\text{m}$
d_{50}	< 5.0	$< 0.5\mu\text{m}$	$< 0.7\mu\text{m}$	$< 0.56\mu\text{m}$	$< 0.6\mu\text{m}$
d_{90}	< 10.8	$< 1.0\mu\text{m}$	$< 1.3\mu\text{m}$	$< 1.03\mu\text{m}$	$< 1.7\mu\text{m}$
d_{99}		$< 2.0\mu\text{m}$	$< 1.84\mu\text{m}$		
BET $[\text{m}^2/\text{g}]$	1.28				
부피 밀도 $[\text{g}/\text{cm}^3]$	0.42				
안식각 $[\circ]$	52				

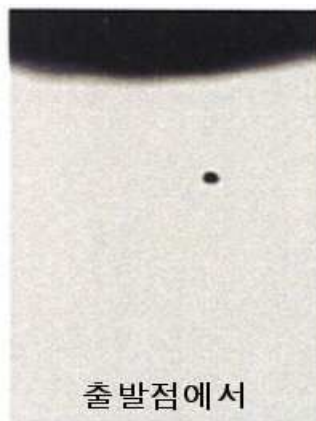
[0146]

- [0147] 3D 프린터로 인쇄된 샘플. Microdrop MD-K-140-020 100 μ m, < 20 mPa · s,
- [0148] 프린터: 서보 드라이브: x/y: 최대: 600mm/s, z 최대: 0.1 μ m, 축 해상도: 0.1 μ m, 위치 정확도 +/- 3 μ m.
- [0149] 리프팅 플로어: 처리 속도: 최대 50mm/s, 내부축 해상도: 0.1 μ m, 위치 정확도: +/- 5 μ m,
- [0150] 설치 공간: 50×50×50mm
- [0151] 인쇄 해상도: 25 μ m
- [0152] 액적 크기: 50-60 μ m
- [0153] 위치 정확도: +/- 3 μ m
- [0154] 벌크컵: 이동 속도: 최대 200mm/s
- [0155] 진동 주파수: 최대 300Hz
- [0156] 층 두께: 25 μ m
- [0157] 실시예 1 세라믹스: 선간 거리, 액적 거리 및 선간 간섭이 정의된다. 분말 베드: 샘플 A1, 잉크, 실시예 9 (A3)
- [0158] 원통형 형성물이 인쇄된다. 건조 시간 제조 녹색 형성물: 110℃, 24시간. 결합제 제거: t/T 곡선: 가열 50K/h로 500℃까지, 유지 시간 30분,
- [0159] 냉각: 100K/h로 실온까지
- [0160] 소결: a) 가열: 30K/h로 869℃까지, 유지 시간 1분(진공 중 300℃로부터),
- [0161] 냉각: 15분 이내.
- [0162] 상술한 샘플의 투명한 고밀도 형성물이 얻어졌다.
- [0163] b) 분말 베드 A(표 4) 및 잉크 실시예 9(A3)를 인쇄하여 형성물을 형성하였으며 결합제는 550℃(및 850℃, 50K/h에서 소결 공정이 일어났다)에서 제거하였다. 도 1d에 따른 투명한 샘플이 얻어졌다. 도 1c는 소결 공정 전의 형성물을 나타낸다.
- [0164] 무기 안료, 예를 들어 지르코늄-프라세오디뮴 실리케이트(Zr,Pr)SiO₄. CAS 번호: 68187-15-5, d₅₀<5 μ m을 갖는 지르코늄-철 실리케이트(Zr, Fe(SiO₄), (CAS 번호: 68412-79-3)의 첨가 및 4개의 잉크 용기가 있는 인쇄 헤드의 사용은 착색된 반투명한 형성물이 제조되도록 허용한다.
- [0165] 실시예 9에 따른 잉크를 사용하고 안료를 첨가하여, 치관의 형성물이 인쇄(계산된 수축) 및 소결되었다. 반투명한 성질을 갖는 치관은 소결 공정 후에 얻어졌다.
- [0166] 실시예 2: 분말 베드: 샘플 A3 + PVA(표 4), 잉크 실시예 9. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0167] 실시예 3: 분말 베드: 샘플 A1, 잉크, 실시예 10. 절차는 실시예 1과 유사하였다.
- [0168] 실시예 4: 분말 베드: 샘플 A3 + PVA, 잉크 실시예 10. 절차는 실시예 1과 유사하였다.
- [0169] 실시예 5: 안료 및 고형분이 첨가된 잉크(실시예 9 (A3), 0.5중량% 안료 3240 옐로우) 및 분말 베드 샘플 A3 + PVA가 실시예 1과 유사하게 인쇄 및 소결되었다.
- [0170] 실시예 6: 안료 및 고형분이 첨가된 잉크(실시예 9 (A3), 0.5중량% 안료 3240 옐로우) 및 분말 베드 샘플 A2가 실시예 1과 유사하게 인쇄 및 소결되었다.
- [0171] 실시예 7: 안료 및 고형분이 첨가된 잉크(실시예 9 (A3), 0.5중량% 안료 PS 3210(핑크)) 및 분말 베드 샘플 A3 + PVA가 실시예 1과 유사하게 인쇄 및 소결되었다.
- [0172] 실시예 8: 분말 베드: 샘플 A3 + PVA, 잉크 실시예 13. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0173] 실시예 9: 분말 베드: 샘플 A3 + PVA, 잉크 실시예 14. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.

- [0174] 실시예 10 세라믹스: 분말 베드: 표 3 샘플 1, 잉크 실시예 8. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0175] 실시예 11 세라믹스: 분말 베드: 표 3 샘플 1, 잉크 실시예 6b. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0176] 실시예 12 세라믹스: 분말 베드: 표 3 샘플 1, 잉크 실시예 12. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0177] 실시예 13 세라믹스: 분말 베드: 표 3 샘플 2, 잉크 실시예 8. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0178] 실시예 14 세라믹스: 분말 베드: 표 4 샘플 A3, 잉크 실시예 9 (A3). 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0179] 실시예 15 세라믹스: 분말 베드: 500nm 이하의 d_{99} 를 갖는 샘플 1^{*}에 대한 1:1의 중량비에서 표 3 샘플 1, 잉크 실시예 3. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다.
- [0180] 실시예 16 세라믹스: 분말 베드: 150nm 이하의 d_{99} 를 갖는 샘플 1^{*}에 대한 1:1의 중량비에서 표 3 샘플 1, 잉크 실시예 5. 절차는 실시예 1과 유사하였다. 반투명한 및 투명한 형성물이 얻어졌다. 공기의 개재는 관측되지 않았다(15% 초과 [rel. 반투명도]).

도면

도면1a



도면1b



도면1c



도면1d

