



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0103051
(43) 공개일자 2021년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/00 (2006.01) A61C 7/30 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 75/08 (2006.01)
B29K 75/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/005 (2021.05)
A61C 7/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0017290

(22) 출원일자 2020년02월13일

심사청구일자 2020년02월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

위정재

경기도 부천시 소사로170번길 81, 104동 1301호

원수경

경기도 광명시 가림일로 55, 102동 601호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한윤호

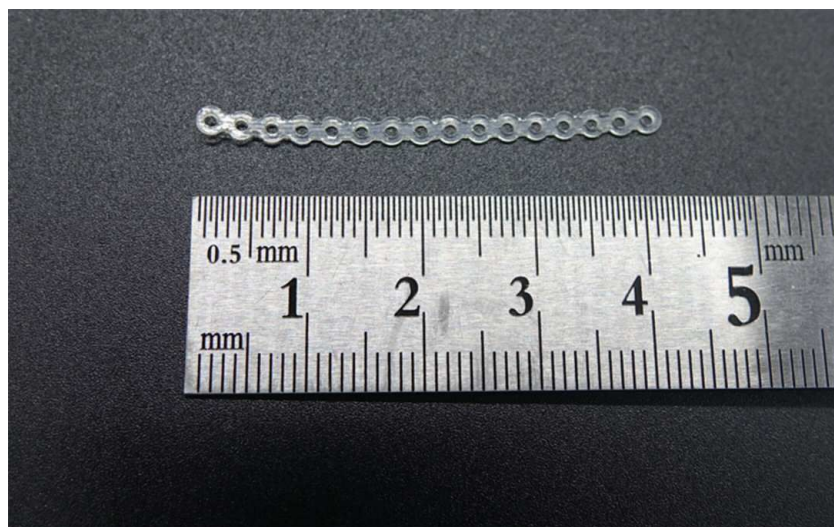
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 치열 교정 파워체인용 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 치열 교정 파워체인용 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 전체 중량 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 나노크기의 실리카 입자가 함유된 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재를 포함하며, 상기 실리카 입자가 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재 내부에 분산된, 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 및 압출공정을 활용한 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

A61C 7/303 (2013.01)
B29B 9/10 (2013.01)
B29C 48/022 (2019.02)
C08G 18/48 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 75/08 (2013.01)
B29K 2075/00 (2019.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

(72) 발명자

김용주

경기도 의정부시 오목로 73, 104동 1002호

윤혁준

인천광역시 미추홀구 낙섬서로 7-21, 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	C0636006
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	맞춤형 기술파트너 지원사업
연구과제명	치과용 의료교정기에 필요한 파워제인의 국산화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교산학협력단
연구기간	2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

전체 기준으로 0.2 내지 5.0 중량%의 나노크기의 실리카 입자가 함유된 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄 기재를 포함하며, 상기 실리카 입자가 상기 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄 기재 내부에 분산된, 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리카는 직경이 100 내지 990 nm인 나노입자인, 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄 기재는 디이소사이아네이트, 폴리알킬렌옥사이드, 1,4-부타디엔, 황제, 산화방지제 및 가수분해제가 전체의 폴리우레탄 중량 대비 0.03% 이하로 포함되는, 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리카 입자를 상기 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄 기재 내에 분산시키기 위해 압출공정을 통해 제조되는, 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재를 성형하여 제조되는 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름.

청구항 6

제5항에 있어서,

인장강도가 51 MPa 이상이고 인장탄성률은 15.1 MPa 이상인, 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재를 가공하여 제조되는 치아교정용 파워체인.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재를 성형함으로써 제조되는, 치아교정용 파워체인.

청구항 9

제6항의 열가소성 폴리에테르 게열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름을 가공하여 제조되는, 치아교정용 파워체인.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름을 절단성형함으로써 제조되는, 치아교정용 파워체인.

청구항 11

일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및

상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 실리카 입자:상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄의 일정 중량비는 0.2:99.8 내지 5:95의 비율인, 제조방법.

청구항 13

일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및

상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재 펠렛을 회수하는 단계;

상기 복합재 펠렛을 필름으로 가공하는 필름 가공단계; 및

상기 필름을 치아 교정용 파워체인 형태로 성형하는 필름 성형단계를 포함하는, 제1항의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 이용한 치아 교정용 파워체인의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재에 관한 것으로서, 더 상세하게는 치열 교정 파워체인용 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 치아 교정에 사용되는 탄성체로는 주로 교정용 고무줄, 파워체인, 그리고 니켈-티타늄 코일 스프링이 있다.

[0003] 이 중, 파워체인(power chain)은 고분자 물질로 만들어진 고무체인으로써 치아 위에 부착된 브라켓 사이를 연결하기 때문에 치아를 원하는 방향으로 이동시킬 목적으로 사용된다. 파워체인은 주로 라텍스나 폴리우레탄과 같은 탄성 소재를 이용하여 제조가 되며, 현재 국내에서는 생산이 되지 않고 전량 수입이 되고 있는 실정이고, 시간이 경과하면 탄성력이 급격하게 줄어드는 단점이 있어서, 일부 치과의사들은 이의 사용을 회피하는 경향이 있다.

[0004] 파워체인과 관련된 선행기술들을 살펴보면, 실리콘 또는 합성고무로 성형된 치열 교정용 탄성체에 관한 대한민국 등록실용신안 제20-0437951호가 존재한다.

[0005] 통상적으로 파워체인용 고분자로는 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane)을 사용하는데, 상기 열가소성 폴리우레탄은 투명한 광학적 특성을 갖고 있어 치아 교정용 소재로서의 심미성을 충족하며, 인체에 무해하고 가공성이 용이하다. 그러나 이러한 탄성체(elastomer)는 높은 연신율(elongation)의 특징이 있지만, 다른 고분자 재료에 비해 낮은 영률(Young's modulus)을 갖고 있기 때문에 보강재를 첨가하여 기계적 물성을 향상시켜야 한다.

[0006] 특히 치열 교정에 적합한 파워체인용 복합재를 제조하기 위해서는 기계적 물성이 충족되어야 하며 적합한 색상 및 사이즈의 보강재 첨가가 필요하다. 심미적 요소를 고려하였을 때 광학적 특성이 유지되면서 적합한 기계적 물성을 함유하는 최적 조성비의 복합재를 제조하여야 한다.

[0007] 이러한 폴리우레탄의 연결 세그먼트의 종류는 크게 폴리에스터(polyester) 계열과 폴리에테르(polyether) 계열의 2 가지로 나뉘며 폴리에스터 타입의 고분자는 가수분해에 대한 저항성이 높은 장점이 있으나 화학적 물리적 저항성이 떨어져 황변현상을 야기한다. 이와 반대로 폴리에테르 계열의 폴리우레탄의 경우 좋은 물성과 화학적 내성을 그 장점으로 하여 황변현상을 줄일 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 문제점을 포함한 여러가지 문제점들을 해결할 수 있는 것으로서, 보다 우수한 물성을 갖는 파워체인용 유무기 복합재 및 그를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 상세한 설명:

[0010] 본 발명의 일 관점에 따르면, 전체 중량 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 나노크기의 실리카 입자가 함유된 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄을 포함하며, 상기 실리카 입자가 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 내부에 분산된, 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재가 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 성형하여 제조되는 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름이 제공된다.

[0012] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름을 가공하여 제조되는 치아 교정용 파워체인이 제공된다.

[0013] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및

[0014] 상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조방법이 제공된다.

[0015] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및

[0016] 상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재 펠렛을 회수하는 단계;

[0017] 상기 복합재 펠렛을 필름으로 가공하는 필름 가공단계; 및

[0018] 상기 필름을 치아 교정용 파워체인 형태로 성형하는 필름 성형단계를 포함하는, 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 이용한 치아 교정용 파워체인의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0019] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 물성이 종래의 파워체인에 비하여 다양한 물성이 개선된 파워체인용 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조가 가능하다. 그러나, 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 압출을 통해 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 농도의 실리카를 함유하는 폴리에스터(상단) 또는 폴리에테르(하단) 계열 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU) 복합재 펠렛을 촬영한 일련의 사진들이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄 복합재의 인장강도(상단) 및 인장탄성률(하단)을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄 타입 복합재의 응력완화 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄 복합재의 파단면 분석 결과 주사전자 현미경(SEM) 촬영 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄 복합재의 기공률 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6는 현재 시판중인 세 종류의 파워체인과 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리에스테르 계열 및 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄을 이용한 파워체인의 열안정성을 비교하기 위해 실시된 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 압출을 통해 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재 필름을 절단하여 치열교정용 파워체인 형태로 제조한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

용어의 정의:

본 문서에서 사용되는 용어 "열가소성(Thermoplastic)"은 열을 가할 시 녹지 않고 분해되는 소재인 열경화성(thermoset)과 반대되는 개념으로 열을 가할 시 녹아 유동성 있는 물질로 변하는 성질이며 열 공정을 통해 성형이 가능한 물질의 특성이다.

본 문서에서 사용되는 용어 "고분자 복합재(polymer composite)"는 고분자에 다른 유기 및/또는 무기 물질을 블렌딩하여 고분자의 물리적 특성을 증가시키거나 전기적 특성을 부여한 물질을 의미한다.

본 문서에서 사용되는 용어 "폴리우레탄(polyurethane)"은 고분자의 주쇄에 우레탄 결합이 반복적으로 포함되어 있는 고분자 화합물의 의미하며 연성 단편(soft segment)과 경성 단편(hard segment)의 반복구조로 이루어져 있다. 폴리우레탄은 양 말단에 수산기(-OH)를 갖는 폴리에스테르 디올, 폴리카프로락톤 디올, 폴리카보네이트 디올 등과 같은 폴리올에 TDI(tolene diisocyanate), MDI(methylene diphenyl diisocyanate) 그리고 NDI(naphthalene diisocyanate)와 같은 디이소시아네이트를 중합하여 말단에 이소시아네이트기(-N=C=O)를 갖는 프리폴리머를 만든 후 아민이나 디올과 같은 사슬 연장제로 부가중합 함으로써 만들어진다. 이때 폴리올 부분이 연결 단편을 구성하고, 이소시아네이트와 아민 또는 수산기와 반응으로 이루어진 우레탄, 우레아 결합과 미반응 부분 등이 경질 단편을 구성한다. 연결 단편과 경질 단편의 원료 조성을 달리함으로써 고무상의 엘라스토머에서 높은 강성을 가지는 열경화성 엔지니어링 플라스틱까지 다양한 설계가 가능하다. 상기 폴리올은 다시 폴리에스테르 계열 폴리올과 폴리에테르 계열 폴리올로 나뉘는데 폴리에스테르 계열 폴리올을 이용하여 제조된 폴리우레탄은 폴리에스테르 계열 폴리우레탄으로 폴리에테르 계열 폴리올을 이용하여 제조된 폴리우레탄을 폴리에테르 계열 폴리우레탄이라고 지칭한다.

발명의 상세한 설명:

본 발명의 일 관점에 따르면, 전체 중량 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 나노크기의 실리카 입자가 함유된 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재를 포함하며, 상기 실리카 입자가 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재 내부에 분산된, 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재가 제공된다.

상기 복합재에 있어서, 상기 실리카는 직경이 100 내지 990 nm인 나노입자일 수 있고, 200 내지 900 nm일 수 있으며, 300 내지 850 nm일 수 있고, 400 내지 800 nm일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

상기 복합재에 있어서, 상기 실리카는 0.2 내지 5.0, 0.3 내지 4.0 또는 0.5 내지 3.0 중량%로 포함될 수 있다.

상기 복합재에 있어서, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재는 디이소시아네이트, 폴리알킬렌옥사이드, 1,4-부타디엔, 황제, 산화방지제 및 가수분해제가 전체의 폴리우레탄 중량 대비 0.03% 이하로 포함된 것일 수 있다.

상기 복합재는 상기 실리카 입자를 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄 기재 내에 분산시키기 위해 압출 공정을 통해 제조될 수 있다.

본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 성형하여 제조

되는 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름이 제공된다.

- [0032] 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름은 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 프레스, 또는 필름 압출하여 제조될 수 있다.
- [0033] 상기 복합재 필름은 인장강도가 51 MPa 이상이고 인장탄성률은 15.1 MPa 이상일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 또는 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재필름은 치아 교정용 파워체인용 복합 소재로 제공될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및
- [0036] 상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 상기 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조방법이 제공된다.
- [0037] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 일정 중량비의 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄(thermoplastic polyether type polyurethane) 및 나노크기의 실리카 입자(silica particle)를 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 및
- [0038] 상기 압출기를 가동하고 상기 압출기의 인출구로부터 압출성형된 복합재 펠렛을 회수하는 단계;
- [0039] 상기 복합재 펠렛을 필름으로 가공하는 필름 가공단계; 및
- [0040] 상기 필름을 치아 교정용 파워체인 형태로 성형하는 필름 성형단계를 포함하는, 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재를 이용한 치아 교정용 파워체인의 제조방법이 제공된다.
- [0041] 열가소성 폴리우레탄의 우레탄기와 실리카의 수산기가 상호작용하여 수소결합을 형성할 수 있다. 이에, 본 발명자들은 열가소성 폴리우레탄의 극성을 띄는 작용기와 상호작용을 통해 기계적 물성을 강화시키기 위하여 말단기가 수산기(-OH)가 있는 실리카 입자를 첨가함으로써 열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성의 증가가 가능한지 조사하였다. 본 발명자들은 상기 복합재의 기계적 특성과 광학적 특성 및 열적 특성을 분석하기 위해 인장강도, 인장탄성률, 주사전자현미경, 동적기계분석, 열중량 분석, 시차주사열량측정, 수은기공측정 분석을 수행하여 물질의 구조에 따른 기계적, 열적 특성 상관관계를 조사하였다. 아울러, 폴리에스터 계열과 폴리에테르 계열 폴리우레탄 중 어떤 것이 더 적합한지 비교분석을 수행하였다. 그 결과, 폴리에스터 계열의 폴리우레탄을 사용하여 컴파운딩할 경우, 황변현상이 나타남을 확인하였고, 이를 에테르 계열의 열가소성 폴리우레탄으로 치환한 결과, 황변현상이 억제되어 심미감이 매우 중요한 요소 중의 하나인 치아교정용 파워체인에 적합한 복합재의 투명성을 확보하였다.
- [0042] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 합성예, 실시예 및 실험예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 합성예, 실시예 및 실험예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0043] **실시예: 파워체인용 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재의 제조**
- [0044] 열가소성 폴리우레탄은 코오롱 인더스트리에서 구입한 K-492A(폴리에스터 타입), K-395AB(폴리에테르 타입) 두 제품이며 실리카 입자는 아주산업에서 구입한 MUS-5 제품으로 압출 전 4시간 건조하여 사용하였다.
- [0045] 복합재 생산을 위해, 공동-회전 2축 스크류 압출기(SM-PLATEK, TEK-25, L/D=40, 25 mm)를 사용하였다. 열가소성 폴리우레탄과 실리카 입자를 계량한 후 혼합한 뒤 혼합물을 주 피더에 삽입하였다. 배럴의 온도는 호퍼에서 다이까지 170℃부터 215℃까지 순차적으로 온도 구배를 설정하였다. K-492A는 연질 세그먼트가 폴리에스터 계열이며 K-395AB는 폴리에테르 계열이다. 표 1에서 확인되는 바와 같이, K-492A 열가소성 폴리우레탄 사용 시 복합재 내 실리카 입자 함량은 0, 1, 2, 5, 10 중량%의 총 5가지로 제조하였다. 그런데 폴리에스터 계열 폴리우레탄을 이용하여 펠렛을 제조할 경우, 실리카 함량이 증가함에 따라 황변화 현상이 강화됨을 확인하였다. 치아교정용 파워체인 복합소재는 심미감이 중요한 요소인 만큼 소재 자체에 황변화 현상이 발생할 경우 아무리 그 기계적 물성이 좋다고 하더라도 파워체인으로 사용하기에는 부적합하다고 할 수 있다. 이에, 본 출원인들은 상기 폴리에스터 계열 폴리우레탄 복합재 시료들의 기계적 물성 분석을 토대로 K-395AB 열가소성 폴리우레탄과 실리카 입자의 복합재 제조 시 함량을 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 중량%의 세분화 된 함량 비의 복합재를 제조하였다.

표 1

본 발명의 다양한 실시예에 따른 배합비

실시예	폴리우레탄 종류	폴리우레탄 함량(중량%)	실리카 함량(중량%)
1	폴리에스터 타입	100	0
2		99.0	1.0
3		98.0	2.0
4		95.0	5.0
5		90.0	10.0
6	폴리에테르 타입	100	0
7		99.5	0.5
8		99.0	1.0
9		98.5	1.5
10		98.0	2.0
11		95.0	5.0

[0047] 제조된 펠렛의 색상 및 형태는 도 1에 도시하였으며 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 폴리에테르 계열 폴리우레탄 복합재 펠렛은 80℃에서 12시간 건조시킨 후 고온 가압 프레스를 이용하여 60 ~ 80 μm의 필름으로 성형하였다. 또한 현재 시판 중인Ormco(미국), American orthodontics(미국), Xcelident(중국)사의 파워체인 제품은 프레싱하여 동일한 두께의 필름으로 제조하여 복합재 물성을 비교하였다.

[0048] **실험예 1: 기계적 물성의 분석**

[0049] 본 발명자들은 이어, 상기 실시예 1 내지 11에 따라서 제조된 총 11종의 열가소성 폴리우레탄 복합재 시편 내의 실리카와 폴리우레탄 사이의 상호작용이 복합재의 기계적 물성에 미치는 영향을 분석하고 파워체인의 국산 생산의 적합성을 판단하기 위해 인장강도, 파단신도 및 인장 탄성률을 측정하는 실험을 수행하였다.

[0050] 도 2에 도시된 바와 같이 제조된 함량 비 별 복합재 샘플을 필름으로 제조하여 기계적 물성 측정을 진행하였다. 비교군으로 중국산 Xcelident 파워체인 제품을 필름으로 프레스 가공한 후 함께 측정하였다. 인장강도와 인장탄성률은 만능시험기(UTM, Instron, 3343)를 사용하여 500 mm/min의 속도로 측정하였으며, 인장강도와 인장탄성률은 기계적 물성의 측정 오차범위를 줄이기 위해 각 실시예 별로 최소 7개의 샘플을 사용하여 측정하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 폴리에테르 계열 폴리우레탄-실리카 복합재 필름과 시판 제품의 필름 물성을 비교한 결과, 본 발명의 실시예 9 및 11에서 각각 제조된 1.5, 5 중량% 실리카 함유 폴리우레탄 복합재에서 높은 인장강도를 나타냈으며 특히 3종의 파워체인 중 가장 기계적 물성이 좋았던 Xcelident 샘플보다 1.5 중량% 복합재가 더 우수한 인장탄성률을 나타냈다.

[0051] 도 3에 도시된 바와 같이 동적기계분석기(DMA, TA Instrument, Q800)를 이용하여 시간에 대한 응력(MPa)을 측정하였다. 도 2의 인장실험에서 가장 물성이 우수한 함량 비 1.5 및 5 중량% 복합재 2가지를 선별하여 진행하였으며, 외국산 파워체인 3종의 파워체인 제품은 필름으로 프레스 가공한 후 진행하였다. 응력 완화 시험은 초기 길이의 1% 변형률을 가한 상태에서 1시간 동안의 탄성력을 측정하였다. 그 결과, 실리카 함량 1.5 및 5 중량%에서 모두 기존 상용화 제품보다 높은 응력수치를 기록하였다. 이는 본 발명의 실리카-폴리우레탄 복합재 필름을 파워체인으로 사용할 경우 더 강한 힘으로 치열을 이동시킬 수 있음을 의미한다.

[0052] 이러한 결과는, 열가소성 폴리우레탄과 실리카 입자 사이의 상호작용과 열가소성 폴리우레탄의 경질 단편 비율에 의해 나타난 결과로 추정된다.

[0053] **실험예 2: 파단면 분석**

[0054] 이어, 본 발명자들은 복합재의 분산도에 따른 기계적 물성을 분석하기 위해 우수한 인장강도를 나타낸 실시예 6, 9 및 11에서 제조된 폴리에테르 계열 폴리우레탄 복합재(실리카 함량 0, 1.5 및 5 중량%)의 파단면을 주사전자현미경으로 촬영하여 분석하였다. 파단면은 히타치사의 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4300SE)을 사용하여 촬영하였다. 그 결과 도 4에 나타난 바와 같이, 1.5 및 5 중량% 실리카 함유 열가소성 폴리우레탄 복합재의 파단면은 열가소성 폴리우레탄 내부에 실리카 입자가 분산되어 있으며, 수소 결합에 의해 실리카 입자가 폴리우레탄 기재와 상호작용하고 있음을 알 수 있었다.

[0055] **실험예 3: 밀도 및 기공률 측정**

[0056] 이어, 본 발명자들은 상기 폴리에테르 계열 폴리우레탄 복합재 2종의 밀도 및 기공률을 다양한 압력에서의 수은 기공측정기(Micrometrics, AutoPore IV, USA)를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 도 5에서 도시된 바와 같이 실리카 입자가 첨가되지 않은 폴리우레탄 필름에 비해 실리카 입자가 첨가된 폴리우레탄 복합재 필름에서 더 높은 밀도와 낮은 기공률을 나타냈다. 자세한 수치는 표 2에 나타냈으며 기공률의 감소는 유의미하게 나타났다. 이와 같은 현상이 나타난 이유는 고분자 매트릭스와 보강재인 실리카 입자 사이의 수소결합을 통한 상호작용으로 인해 기공의 크기가 작아지며 고분자 복합재의 밀도를 증가시켰다고 판단할 수 있다.

표 2

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 및 폴리우레탄-실리카 복합재의 밀도 및 기공

측정항목	단위	실시예 6	실시예 9
부피밀도	g/cm ³	1.14	1.15
골격밀도	g/cm ³	1.21	1.22
기공률	%	6.17	5.89
기공 크기 중간값(체적)	nm ³	8.0	7.9
기공 크기 중간값(면적)	nm ²	4.8	4.8
평균 기공 크기(4V/A)	nm	7.2	7.2

[0058] 실험예 4: 복합재의 열안정성 분석

[0059] 본 발명자들은 실리카 입자 첨가 후 복합재의 열안정성에 변화가 없는지 여부를 조사하기 위해 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 열중량 분석의 경우, 일정한 속도로 온도를 높여주며 샘플의 중량 변화를 관찰하는 실험이다. 이를 통해 물질의 구성성분과 성분비를 파악할 수 있다. TGA 분석 전 고분자 복합재 및 상용화된 파워체인 모두 70 °C의 오븐에서 12시간 건조시킨 후 실험을 수행하였다. TGA 분석은 열중량 분석기(Q50, TA Instruments, USA)를 사용하여 질소 조건 하에서 30 내지 700°C의 온도 범위에서 10°C/min의 가열속도로 수행하였다. 그 결과, 도 6에 도시된 그래프에서, 열분해 첫 번째 미분 피크점은 열가소성 폴리우레탄의 경질 단편의 분해를 의미하며 두 번째 미분 피크점은 연질 단편의 분해를 의미한다. 상용품 3사 및 본 발명의 복합재에서 열가소성 폴리우레탄의 특징인 두 가지 경질/연질 분해온도가 모두 나타났다. 또한 표 3과 같이 폴리우레탄 내의 연질단편의 분해온도(T_{max1}) 및 경질단편의 분해온도(T_{max2})와 열중량 분석이 끝난 후 남아 있는 잔여물질을 비교하였다. 잔여물질은 고분자의 탄화 혹은 첨가제로 들어간 무기물의 실리카에 의해 나타날 수 있다. 실리카 입자를 포함하지 않은 폴리우레탄보다 폴리에테르 타입의 폴리우레탄-실리카 고분자 복합재에서 잔여물질의 함량이 훨씬 더 높게 나타났다. 이는 실리카 나노입자가 폴리우레탄 내에 분산되면서 계면접착력이 증가하여 TGA 온도 범위 내에서 열분해 되지 않은 양이 증가하거나, 또는 재, 타르가 증가한 것으로 추정된다.

표 3

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 복합재 및 상용 파워체인의 소재의 열분해 온도 및 미반응 잔류물 함량

종류	브랜드 또는 실시예 번호	측정항목		
		T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	잔류물질 함량 (중량%)
상용품	Ormco	314	374	7.1
	American orthodontics	318	391	7.2
	Xcelident	331	409	2.4
폴리에스테르 계열 복합재	실시예 1	354	408	2.3
	실시예 2	338	406	3.8
	실시예 4	346	406	8.5
폴리에테르 계열 복합재	실시예 6	355	418	5.6
	실시예 9	353	413	14.1
	실시예 11	350	415	16.0

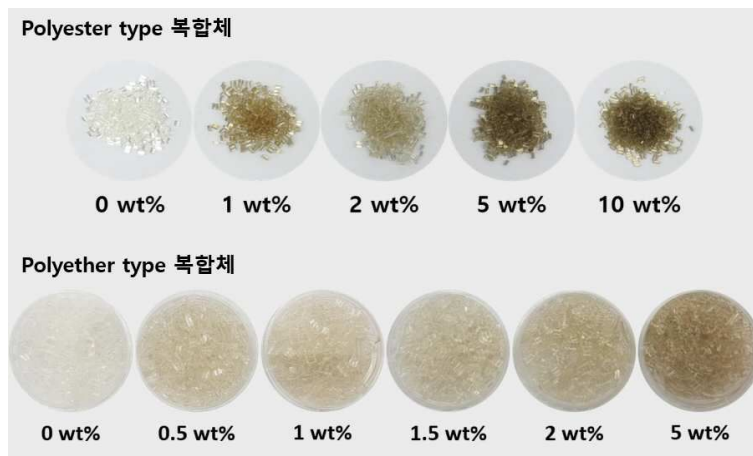
[0061] **실험예 5: 파워체인 구조체의 제작**

[0062] 이어, 본 발명자들은 상기 실시예 1에서 언급한 파워체인 구조체를 상기 폴리에테르 계열 폴리우레탄 복합재 필름으로 도 7에 도시된 바와 같이 파워체인 형태로 제조했다. 상기 실시예 1에서 제조된 폴리에테르 계열 열가소성 폴리우레탄-실리카 복합재를 고온 프레스를 사용하여 파워체인 상용품(Ormco, American orthodontics, Xcelident)의 두께와 유사한 값인 500 μm 의 두께를 갖도록 필름 성형한 후, 커팅공구를 이용하여 파워체인 형태로 제작하였다.

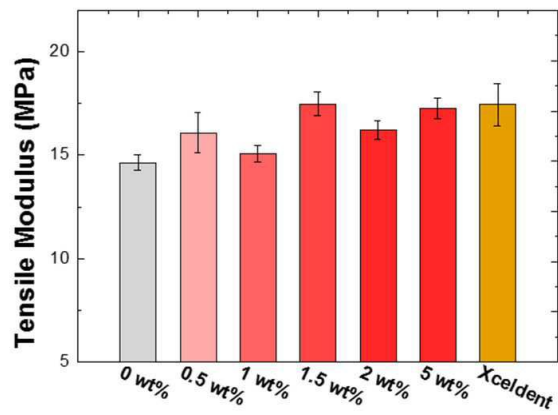
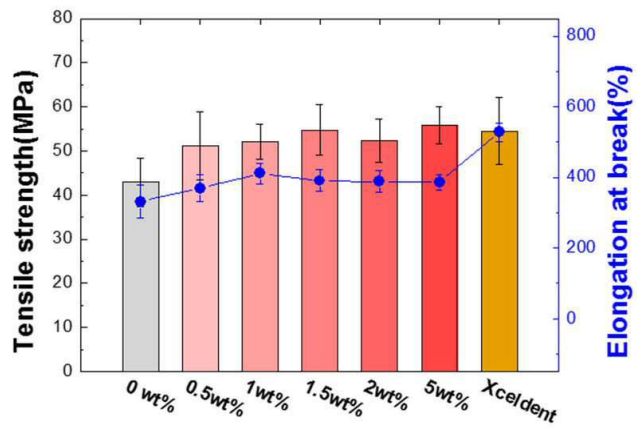
[0063] 본 발명은 상술한 실시예 및 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예 및 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

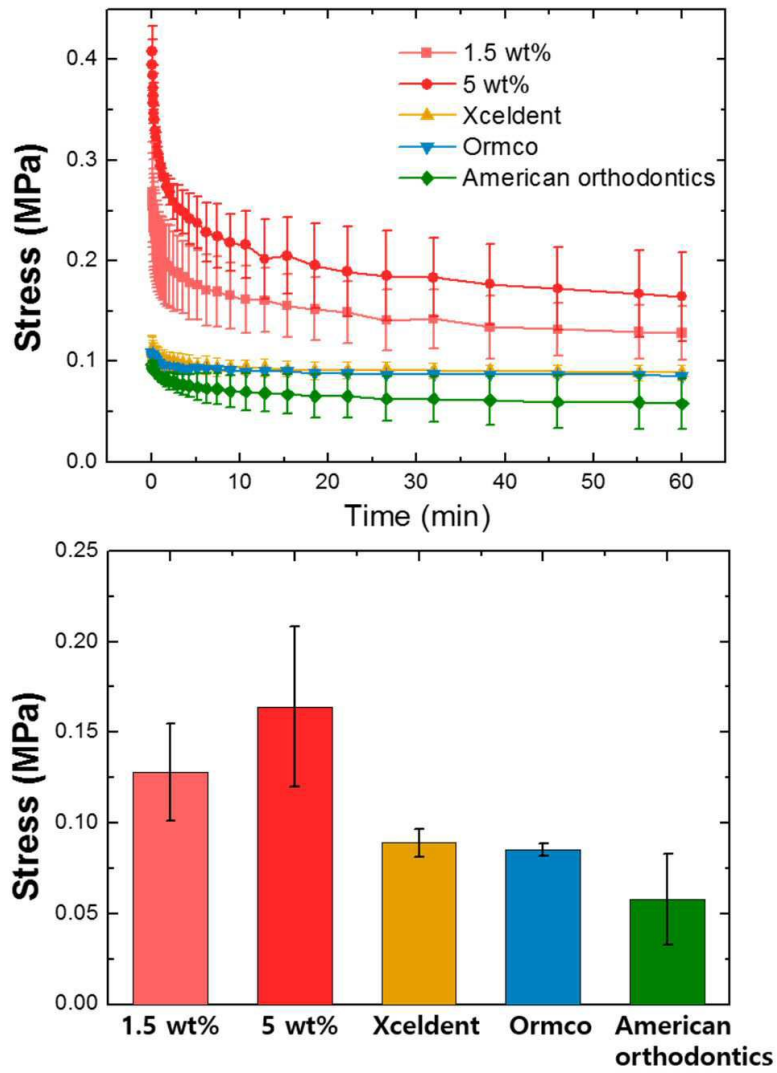
도면1



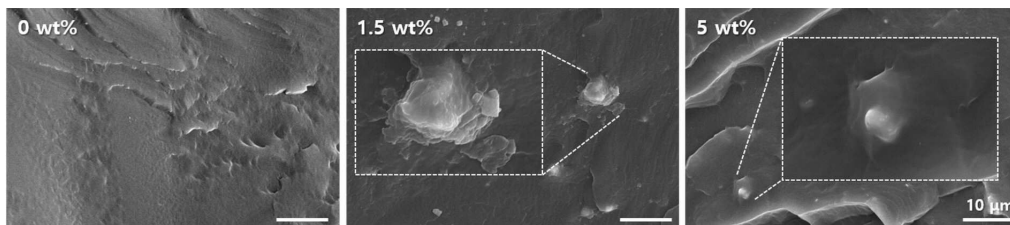
도면2



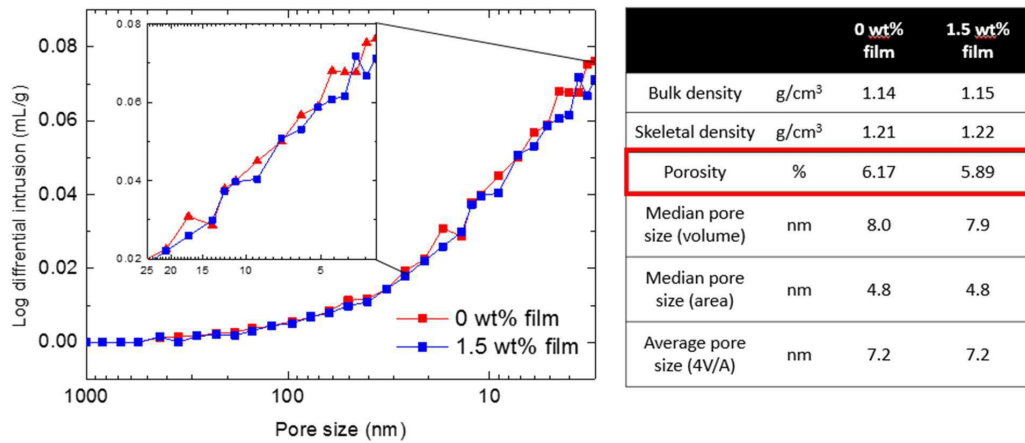
도면3



도면4

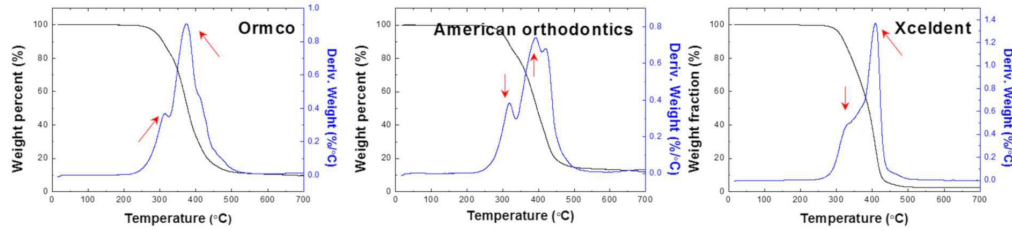


도면5

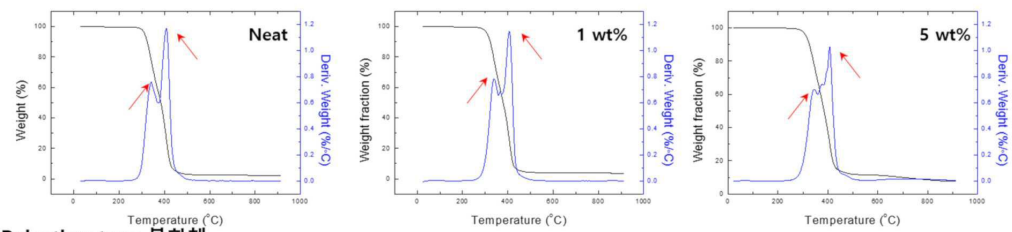


도면6

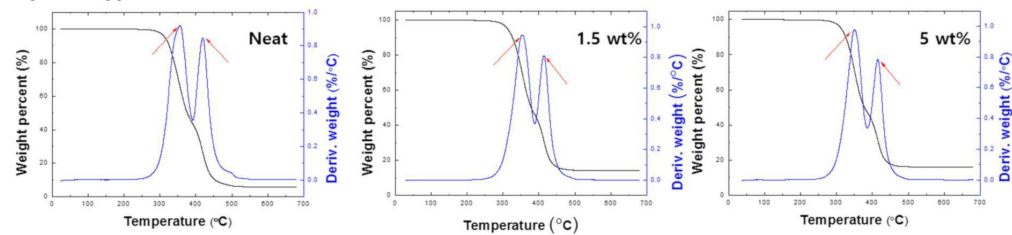
상용품



Polyester type 복합체



Polyether type 복합체



도면7

