(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월20일
(11) 등록번호 10-1931454
(24) 등록일자 2018년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 291/12 (2006.01) *A61C 13/00* (2017.01)
A61C 5/00 (2017.01) *A61K 6/08* (2006.01)
B33Y 70/00 (2015.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C08F 2/50 (2006.01) *C08F 220/32* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 291/12 (2013.01)
A61C 13/0019 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0184766
(22) 출원일자 2017년12월29일
심사청구일자 2017년12월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016525150 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
박성원
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58 , 101동 1502호(송도동, 송도자이하버뷰1단지)
(72) 발명자
박성원
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58 , 101동 1502호(송도동, 송도자이하버뷰1단지)
(74) 대리인
특허법인성암

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **광경화성 조성물 및 이를 이용하여 제조된 성형품**

(57) 요 약

본 발명은 광경화성 조성물 및 이를 이용하여 제조된 치과용 성형품에 대한 것으로, 상기 광경화성 조성물은 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산 및 광중합 개시제를 포함한다.

(52) CPC특허분류
A61C 5/00 (2013.01)
A61K 6/08 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
B33Y 80/00 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
C08F 220/32 (2013.01)
C08F 290/147 (2013.01)
C08F 290/148 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020150065659 A
JP2000007916 A
KR1020160087151 A
JP6076475 B2
JP2004503477 A
JP2015086363 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머 20 내지 40 중량%,

(메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 15 내지 45 중량%,

비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 10 내지 45 중량%,

알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머 5 내지 35 중량%,

폴리카르보실록산 5 내지 35 중량% 및

광중합 개시제 1 내지 5 중량%

를 포함하는 광경화성 조성물.

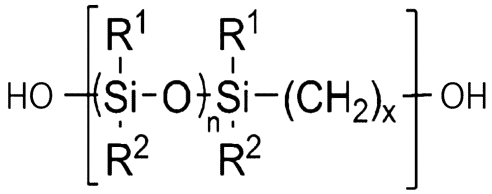
청구항 2

제1항에 있어서, 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머를 더 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리카르보실록산은 하기 화학식 4로 표시되는 광경화성 조성물:

[화학식 4]



식 중,

R1 및 R2는 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고,

n 및 x는 동일 또는 상이한 4 내지 16의 정수임.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리카르보실록산이 폴리실릴알킬렌실록산, 폴리실록산 및 폴리실릴아릴실록산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 광경화성 조성물.

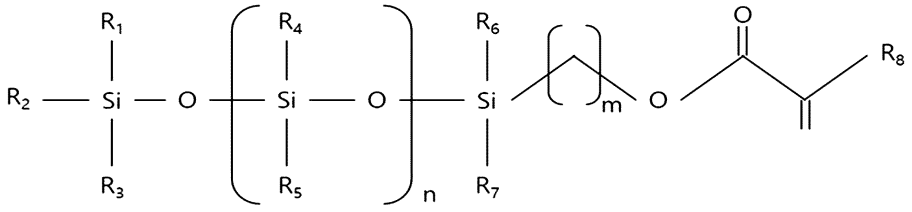
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 중량평균분자량이 300 내지 1,000 g/mol이고, 25℃에서의 점도가 8,000 내지 9,000 cps인 광경화성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 광경화성 조성물:

[화학식 1]



식 중,

R_1 내지 R_8은 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알케닐기이고,

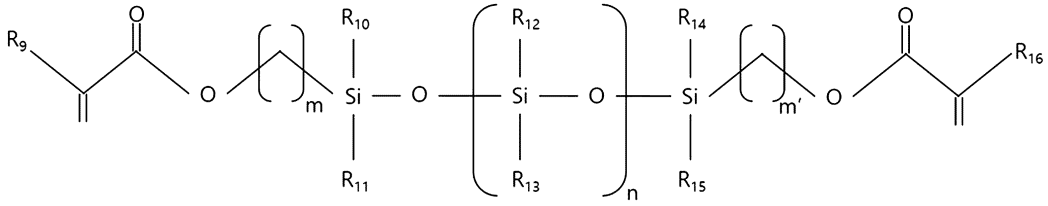
m은 0 내지 5의 정수이고,

n은 0 내지 100의 정수임.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지는 하기 화학식 2로 표시되는 광경화성 조성물:

[화학식 2]



식 중,

R_9 내지 R_{16}은 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알케닐기이고,

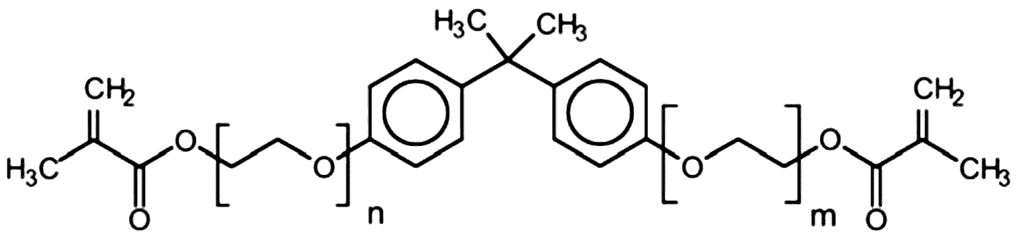
m 및 m'는 동일 또는 상이한 0 내지 5의 정수이고,

n은 0 내지 100의 정수임.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 하기 화학식 3으로 표시되는 광경화성 조성물:

[화학식 3]



식 중,

m 및 n은 동일 또는 상이한 0 내지 20의 정수이고,

0 < m+n ≤ 20임.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머의 중량평균분자량이 100 내지 500 g/mol이고, 25 ℃에서의 점도가 5 내지 12 cps인 광경화성 조성물.

청구항 10

3D 프린터를 이용하여, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 조성물을 프린팅하고 경화하여 형성된 치과용 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린터를 이용할 수 있는 치과용 광경화성 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조된 치과용 성형품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 구강 내 치아가 손상된 경우, 손상된 치아를 치료하기 위해 금속, 도재(세라믹스), 고분자 재료 등을 이용하여 제조된 치아 수복물을 사용하는데, 이 중에서도 심미성을 고려하여 도재 수복물을 주로 사용한다.

[0003] 상기 도재 수복물의 제조방법으로는 금속관 위에 도재를 치관 모양으로 축성하고 소성하는 방법, 세라믹 코어 상에 도재를 축성하고 소성하거나 가압 성형하는 방법, 세라믹 블록을 CAD/CAM(Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) 시스템으로 가공하여 성형체를 얻고 이를 소성하는 방법 등이 있다. 특히, 세라믹 블록을 CAD/CAM 시스템을 통해 가공하고 소성하는 방법(예컨대, 대한민국 등록특허공보 제10-0506417호)은 다른 제조방법에 비해 생산성이 높고, 정교하고, 심미성 및 기계적 특성이 우수한 지르코니아(Zirconia)와 같은 소재를 사용할 수 있기 때문에, 최근 각광을 받고 있다. 그러나, 종래기술은 제조 과정에서 세라믹 블록의 손실율이 높고, 수복물 제조에 소요되는 시간이 비해 제조되는 수복물의 수량이 적을 뿐만 아니라, 제조 과정에서 사용되는 절삭 도구들의 소모량이 많다는 문제점이 있다.

[0004] 이에, 최근 3D 프린터를 이용하여 치과용 수복물을 제조하는 방법이 각광을 받고 있다. 상기 제조 방법은 작업 모형을 스캔하여 얻은 자료를 CAD 프로그램을 이용하여 설계 및 보정한 다음, 고분자나 금속 분말 소재를 얇은 층으로 프린팅하고 고형화(solidification)시키는 과정을 반복하여 성형체를 얻는다. 이와 같이 3D 프린터를 이용할 경우, 대량의 다양한 수복물을 빠른 시간에 제조할 수 있다. 그러나, 종래 치과용 조성물은 느린 경화속도와 높은 점도로 인해서 3D 프린터를 이용하기 어려웠다.

[0005] 한편, 점도 및 경화 특성을 개선하기 위해, 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, 실리콘 (메타)아크릴레이트 올리고머 및 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머를 사용하는 광경화성 조성물에 대한 개발이 지속적으로 이루어지고 있지만, 아직까지 만족할 수준의 심미성(황변 개선) 및 기계적 물성(인성 등)에 도달하지 못한 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 저점도 및 고경화속도를 가지며, 우수한 심미성 및 기계적 물성을 발휘할 수 있는 치과용 광경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 3D 프린터를 통해 상기 치과용 광경화성 조성물을 3차원 형상으로 경화한 치과용 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산(polycarbosiloxane) 및 광중합 개시제를 포함하는, 3D 프린터를 이용할 수

있는 치과용 광경화성 조성물을 제공한다.

[0009] 본 발명은 3D 프린터를 이용하여, 전술한 치과용 광경화성 조성물을 프린팅하고 경화하여 제조된 치과용 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 치과용 광경화성 조성물은 저점도 및 고경화속도로 인해 3D 프린터를 이용할 수 있기 때문에, 치과용 성형품의 제조 시 작업성 및 생산성이 우수할 뿐만 아니라, 심미성 및 기계적 물성이 우수한 치과용 성형품을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성 요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] <광경화성 조성물>

[0013] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 치과 치료에 이용 가능한 3차원의 성형품을 3D 프린터를 통해 제조할 수 있는 조성물로, 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산 및 광중합 개시제를 포함한다. 본 명세서에서 (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.

[0014] 이하, 상기 광경화성 조성물의 각 성분에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0015] 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머

[0016] 본 발명에서, 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머는 광반응성 모노머인 (메타)아크릴레이트계 반응성 모노머와 가교구조를 형성하여 경화된 수지의 물성(예, 경도, 밀착력, 유연성 등)을 제어하는 성분으로, 3D 프린터에 의한 성형품의 제조 시 성형 가공성, 탄성 및 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머로서 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트와 히드록시 (메타)아크릴레이트 모노머의 반응 생성물을 사용할 수 있다. 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지는 예를 들어, 우레탄 디(메타)아크릴레이트 수지, 우레탄 트리(메타)아크릴레이트 수지, 우레탄 테트라(메타)아크릴레이트 수지, 우레탄 헥사(메타)아크릴레이트 수지일 수 있다.

[0018] 상기 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트의 예로는 1,4-부틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 시클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 시클로헥센-1,4-디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트), 2,2-디페닐프로판-4,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 1,4-나프틸렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐디이소시아네이트, 아조벤젠-4,4'-디이소시아네이트, m- 또는 p-테트라메틸자일렌디이소시아네이트, 1-클로로벤젠-2,4-디이소시아네이트 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0019] 또, 상기 히드록시 (메타)아크릴레이트 모노머는 당해 기술분야에서 자명하게 공지된 것이면 제한되지 않으며, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2히드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트와 2-히드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬렌(탄소수 2-4)글리콜(메타)아크릴레이트 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0020] 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머의 중량평균분자량은 일례로 약 300 내지 1,000 g/mol 범위이며, 다른 예로는 약 400 내지 600 g/mol 범위일 수 있다. 또, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머의 25 ℃에서의 점도는 예컨대 약 8,000 내지 9,000 cps 범위일 수 있다. 전술한 점도와 분자량 범위에서 경화물의 제조 시 성형 가공성이 우수하고, 탄성 및 접착성 등이 우수하다.

[0021] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머의 함량은 광경화성 조성물의 전체 중량을

기준으로 약 20 내지 40 중량% 범위이다. 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머의 함량이 전술한 범위보다 작을 경우 최종 치과용 성형품의 굽힘강도가 저하될 수 있고, 상기 함량이 전술한 범위보다 클 경우 최종 치과용 성형품의 굴곡탄성율이 저하될 수 있다.

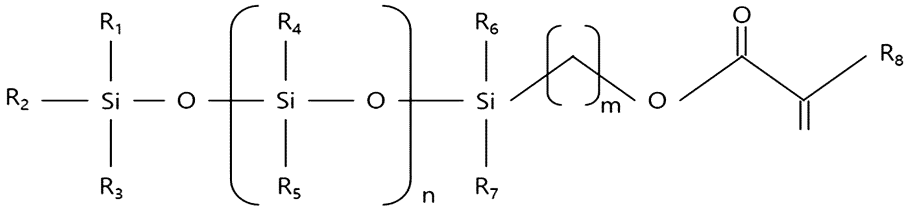
[0022] (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지

[0023] 본 발명에서, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지는 광경화성 조성물의 황변을 방지하고 인장강도 향상에 기여한다.

[0024] 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산은 (메타)아크릴레이트기를 갖는 실록산 화합물이고, 실록산의 한쪽 말단(single-end) 또는 양쪽 말단(dual-end)에 (메타)아크릴레이트기가 결합된 화합물을 사용할 수 있다.

[0025] 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시될 수 있다.

화학식 1

[0026] 

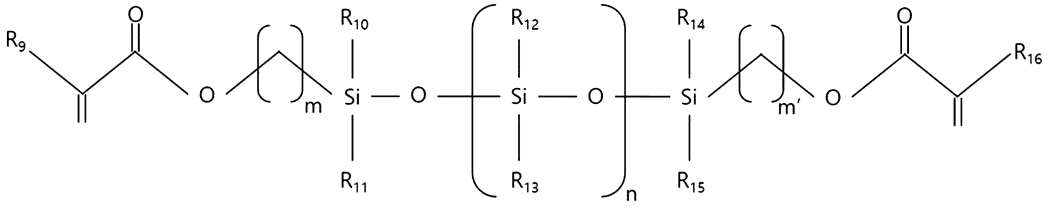
[0027] 식 중,

[0028] R_1 내지 R_8은 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알케닐기이고,

[0029] m은 0 내지 5의 정수이고,

[0030] n은 0 내지 100의 정수이다.

화학식 2

[0031] 

[0032] 식 중,

[0033] R_9 내지 R_{16}은 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알케닐기이고,

[0034] m 및 m'는 동일 또는 상이한 0 내지 5의 정수이고,

[0035] n은 0 내지 100의 정수이다.

[0036] 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산으로 (메타)아크릴레이트 변성 폴리디알킬실록산을 사용할 수 있고, 비제한적인 예로, (메타)아크릴레이트 변성 폴리디메틸실록산(PDMS), 예컨대 모노-(메타)아크릴옥시알킬 말단 폴리디메틸실록산 또는 (메타)아크릴옥시알킬 말단 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0037] 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 5,000일 수 있고, 점도는 10 내지

100 cP일 수 있다. 또한, 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산 내 (메타)아크릴레이트의 함량은 0.25 내지 0.85 mmol/g일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산의 함량은 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 15 내지 45 중량% 범위이다. 상기 (메타)아크릴레이트 변성 실록산의 함량이 전술한 범위보다 작을 경우 최종 치과용 성형품의 굽힘강도 및 굴곡탄성율이 저하될 수 있고, 상기 함량이 전술한 범위보다 클 경우 최종 치과용 성형품의 쇼어 D 경도가 저하될 수 있다.

[0039] 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머

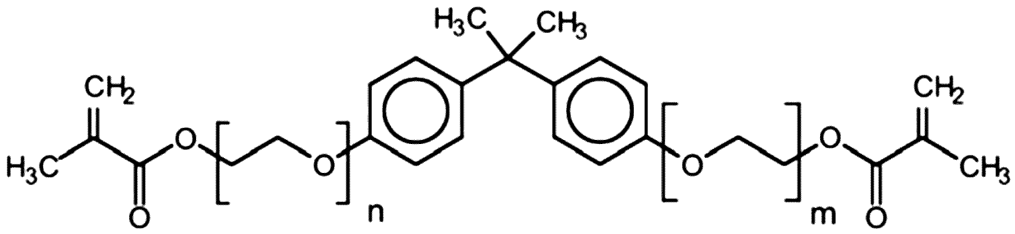
[0040] 본 발명에서, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머는 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머의 혼합물을 포함한다. 이들을 혼용함으로써, 수지 조성물의 점도 및 가교밀도를 용이하게 조절하면서, 최종 치과용 성형품의 내수성, 경도 등의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0041] 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 성형품의 내수성이나 접착성 등을 좌우하고, 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머는 조성물의 점도를 제어할 수 있으며, 고분자 간의 가교밀도를 조절하는 역할을 한다. 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머의 함량이 너무 작을 경우 굽힘강도 및 굴곡탄성율이 저하될 수 있고, 이의 함량이 너무 많을 경우 굽힘강도가 저하될 수 있다. 또한, 상기 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트가 너무 소량 사용될 경우 쇼어 D 강도나 굽힘강도가 저하될 수 있다.

[0042] 일례에 따르면, 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 10 내지 45 중량%의 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 5 내지 35 중량%의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머가 혼합되어 사용된다. 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머의 함량이 10 중량% 미만인 경우 굽힘강도 및 굴곡탄성율이 저하될 수 있고, 45 중량%를 초과할 경우 굽힘강도가 저하될 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용되는 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 분자 내 에틸렌옥사이드기를 포함하며, 말단에 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물로, 당 분야에 공지된 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 3



[0044]

[0045] 식 중,

[0046] m 및 n은 동일 또는 상이한 0 내지 20의 정수이고,

[0047] $0 < m+n \leq 20$ 이다.

[0048] 이러한 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는, 분자 내 에틸렌옥사이드기[EO, $-(O-CH_2-CH_2)_n-$), $-(O-CH_2-CH_2)_m-$)]의 몰수(n+m)에 따라 조성물의 물성(예, 내수성, 접착성 등)을 조절할 수 있다.

[0049] 일례에 따르면, 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 몰수가 상이한 2종 이상의 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 혼용할 수 있다. 예를 들어, 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머는 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 0 내지 6 범위인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 7 내지 20 범위인 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다. 다른 예로, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 0 내지 6 범위인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 2종 이상 포함하거나, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 7 내지 20 범위인 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 2종 이상 포함할

수도 있다.

[0050] 예컨대, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 2인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 4인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함하거나, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 6인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 8인 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함하거나, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 4인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 8인 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함하거나, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 4인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 6인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함하거나, 에틸렌옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 2인 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 에틸렌 옥사이드(EO)의 몰수(n+m)가 8인 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다.

[0051] 이때, 상기 제1 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머와 제2 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머의 혼합 비율은 예를 들어 1 : 1 내지 2 중량비율이며, 또 다른 예로 1 : 1.1 내지 1.5 중량비율일 수 있다.

[0052] 상기 비스페놀A 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머의 중량평균분자량은 예컨대 300 내지 800 g/mol 일 수 있으며, 다른 예로 약 400 내지 600 g/mol 범위일 수 있다. 또, 상기 에톡실레이트 디(메타)아크릴레이트 모노머의 점도(약 25 ℃)는 약 1,300 내지 2,500 cps 범위일 수 있다.

[0053] 본 발명에서 사용되는 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머는 분자 내 (메타)아크릴레이트기와 알킬렌 구조를 갖는 당 분야에 공지된 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0054] 사용 가능한 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 비제한적인 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA), 헥산디올디아크릴레이트 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

[0055] 이러한 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머는 중량평균분자량이 일례로 약 100 내지 500 g/mol 범위일 수 있고, 다른 예로 약 200 내지 400 g/mol일 수 있다. 상기 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머의 점도(약 25 ℃)는 약 5 내지 12 cps 범위일 수 있다. 전술한 분자량 및 점도 범위에서 최종 성형품의 점도 및 가교밀도를 용이하게 조절할 수 있다.

[0056] 필요에 따라, 상기 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머는 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머를 더 포함할 수 있다.

[0057] 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머는 최종 성형품의 경도 등의 기계적 물성을 좌우한다. 상기 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머가 너무 소량 사용될 경우 쇼어 D 경도, 굽힘강도 및 굴곡탄성율이 저하될 수 있고, 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머가 너무 과량 사용될 경우 굽힘강도 및 굴곡탄성율이 저하될 수 있다. 일례에 따르면, 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%의 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머가 혼합되어 사용된다.

[0058] 본 발명에서 사용되는 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머는 중량평균분자량이 예컨대 약 400 내지 600 g/mol 범위일 수 있다. 또, 상기 비스페놀A 글리콜 디(메타)아크릴레이트 모노머의 점도(약 65 ℃)는 예컨대 약 1,400 내지 2,000 cps 범위일 수 있다.

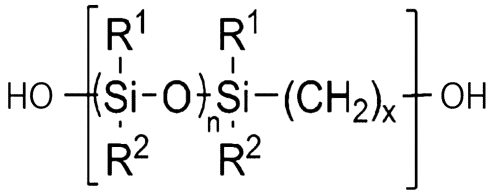
[0059] 폴리카르보실록산

[0060] 본 발명에서, 폴리카르보실록산은 광경화성 조성물의 황변을 방지하고 인장강도 향상에 기여한다.

[0061] 상기 폴리카르보실록산으로는 실라놀의 축합반응에 의해 생성된 것, 또는 올레핀, 디엔 또는 디하이드로기 함유 올리고실록산의 하이드로실릴화 반응에 의해 생성된 것을 사용할 수 있다. 상기 폴리카르보실록산의 비제한적인 예로는 폴리실릴알킬렌실록산, 폴리실록산, 폴리실릴아릴실록산 등이 있다.

[0062] 상기 폴리카르보실록산은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

화학식 4



[0063]

[0064] 식 중,

[0065] R1 및 R2는 동일 또는 상이한 기로서 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고,

[0066] n 및 x는 동일 또는 상이한 4 내지 16의 정수이다.

[0067] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 폴리카르보실록산의 함량은 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 35 중량% 범위이다.

[0068] 광중합 개시제

[0069] 본 발명에서, 광중합 개시제는 자외선(UV)이나 가시광선 등에 의해 여기되어 광중합을 유도하는 역할을 하는 성분으로, 당 분야에서 통상적으로 알려진 광중합 개시제라면 제한없이 사용될 수 있다.

[0070] 상기 광중합 개시제로는 캠퍼 퀴논(camphor quinone)과 같은 α-디케톤계의 카르보닐 화합물 광중합 개시제와 아실포스파인 옥사이드계 광중합 개시제 등이 있다. 이러한 광중합 개시제는 통상적으로 조촉매로서 수소 공여체를 사용하며, 주로 3급 아민계 촉매가 함께 작용할 수 있다.

[0071] 사용 가능한 광중합 개시제의 비제한적인 예를 들면, 3차 아민 개시제, 또는 디페닐요오도늄 클로라이드, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트, 톨릴쿠밀요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 아실 및 비스아실 포스핀 산화물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 산화물, 에틸2,4,6-트리메틸벤질페닐 포스피네이트, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

[0072] 이러한 광중합 개시제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 5 중량% 범위, 다른 예로 약 1 내지 3 중량% 범위일 수 있다. 상기 광중합 개시제의 함량이 전술한 범위보다 작을 경우 경화성 저하와 미경화로 인해 외관 불량 및 물성 저하를 초래할 수 있으며, 상기 함량이 전술한 범위보다 클 경우 미반응된 광중합 개시제로 인한 오염, 저중합도에 의한 부착성 저하, 크랙을 유발할 수 있다.

[0073] 상기 광중합 개시제의 중량평균분자량은 예컨대 약 200 내지 600 g/mol 범위, 다른 예로 약 300 내지 450 g/mol 범위일 수 있다.

[0074] 첨가제

[0075] 본 발명의 광경화성 조성물은 전술한 성분들 이외에, 당해 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 당 분야에서 통상적으로 알려진 첨가제를 더 포함할 수 있다. 사용 가능한 첨가제의 예로는 중합 금지제, 안료, 커플링제, 보강제, 아크릴수지 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0076] 중합 금지제는 조성물의 중합을 제어하면서 조성물의 저장 안정성을 향상시키기 위해 사용된다. 이러한 중합 금지제로는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 부틸레이티드 히드록시톨루엔(butylated hydroxytoluene), 하이드로퀴논(hydroquinone, HQ), 메틸하이드로퀴논(methylhydroquinone, MQ), 하이드로퀴논모노 메틸에테르(hydroquinone monomethyl ether), 2,2-메틸렌-비스(4-메틸-6-터셔리부틸페놀), 페노티아진(phenothiazine), 4-메톡시페놀, 피로가롤, 카테콜, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2-나프톨, p-벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다

[0077] 상기 중합 금지제의 함량은 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 0.5 중량% 범위, 다

른 예로 약 0.05 내지 0.3 중량% 범위일 수 있다.

[0078] 안료는 최종 치과용 성형품의 다양한 치아 색상(예, 백색, 유색 등)을 발현하기 위해 사용된다. 본 발명에서 사용 가능한 안료는 치과용 수복 재료에 통상적으로 사용되는 안료라면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 황색, 감색 및 적색의 산화철계 안료, 티타늄디옥사이드(titaniumdioxide) 등의 무기안료 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0079] 이러한 안료의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.005 내지 0.5 중량% 범위, 다른 예로 약 0.01 내지 0.5 중량% 범위일 수 있다.

[0080] 커플링제는 소수성인 디(메타)아크릴레이트와 친수성 물질(예, 실리카 등의 무기 필러) 간의 혼화성을 향상시키면서, 최종 치과용 성형품의 탄성 및 강도를 향상시키기 위해 사용된다. 본 발명에서 사용 가능한 커플링제로는 당 분야에 알려진 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 실란계 커플링제, 티타네이트(titanate)계 커플링제, 지르코네이트(zirconate)계 커플링제 등이 있는데, 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0081] 상기 실란계 커플링제의 구체적인 예로는 2-(3,4 에폭시사이클로헥실) 에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-2(아미노에틸)-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0082] 상기 티타네이트(titanate)계 커플링제의 구체적인 예로는, 사이클로디옥틸파이로포스페이토 디옥틸 티타네이트(cyclo(dioctyl)pyrophosphate dioctyl titanate), 디사이클로디옥틸파이로포스페이토 디옥틸 티타네이트(dicyclo(dioctyl)pyrophosphate dioctyl titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리네오데칸올 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy trineodecanoyl titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리도데실벤젠설포닐 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dodecyl)benzene-sulfonyl titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리디옥틸포스포테이트 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dioctyl)phosphato titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리디옥틸프로포스포테이트 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dioctyl)pyro-phosphato titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리(n-에틸렌디아미노)에틸 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(N-ethylenediamino)ethyl titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리(m-아미노)페닐 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(m-amino)phenyl titanate), 네오펜틸디알릴옥시-트리하이드록시 카프롤 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy trihydroxy caproyl titanate) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0083] 상기 지르코네이트(zirconate)계 커플링제의 구체적인 예로는, 네오펜틸디알릴옥시-트리네오데칸올 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy trineodecanoyl zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리도데실벤젠설포닐 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dodecyl)benzene-sulfonyl zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리디옥틸포스포테이트 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dioctyl)phosphato zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리디옥틸프로포스포테이트 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dioctyl)pyro-phosphato zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리(n-에틸렌디아미노)에틸 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(N-ethylenediamino)ethyl zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리(m-아미노)페닐 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(m-amino)phenyl zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리메타크릴 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy trimethacryl zirconate), 네오펜틸디알릴옥시-트리아크릴 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy triacryl zirconate), 디네오펜틸디알릴옥시-디파라아미노 벤조올 지르코네이트(dineopentyl(diallyl)oxy diparamino zirconate), 디네오펜틸디알릴옥시-(디(3-메르캅토)프로포닉 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy di(3-mercapto)propionic zirconate) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0084] 이러한 커플링제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 5 중량% 범위, 다른 예로 약 0.1 내지 3 중량% 범위일 수 있다.

[0085] 보강제는 치과용 성형품의 강도 및 내마모성을 향상시키기 위해 사용된다. 본 발명에서 사용 가능한 보강제로는 당 분야에 알려진 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 알루미나, 실리카, 지르코니아, 이산화티타늄, 카본 등의 무기 입자 또는 상기 무기 입자가 분산된 수지 등이 있다.

[0086] 상기 무기 입자가 분산된 수지에서, 무기 입자의 크기는 예컨대 약 10 내지100 ㎚ 범위, 다른 예로 약 10 내지

50 ㎚ 범위일 수 있다. 또, 상기 무기 입자를 분산하기 위해 사용되는 수지로는 예를 들어 열가소성 아크릴수지를 사용할 수 있다.

[0087] 본 발명에서 보강제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 20 중량% 범위, 다른 예로 약 5 내지 10 중량% 범위일 수 있다.

[0088] 아크릴계 수지는 치과용 성형품의 탄성을 향상시키기 위해 사용된다. 본 발명에서, 상기 아크릴계 수지는 C_1-C_{14}의 알킬기를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르계 모노머를 중합시켜 얻은 것으로, 하나 이상의 아크릴계 반복단위를 포함하는 고분자이다.

[0089] 상기 C_1-C_{14}의 알킬기를 함유하는 (메타)아크릴산 에스테르계 모노머의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트(allyl(meth)acrylte), 글리세롤디(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리세롤디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라(메타)아크릴레이트 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0090] 본 발명에서 아크릴계 수지의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 10 중량% 범위, 다른 예로 약 3 내지 7 중량% 범위일 수 있다.

[0091] 추가적으로, 의약품 또는 다른 치료용 물질이 치과용 광경화성 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 일례로, 치과용 광경화성 조성물에 사용되는 유형의 플루오라이드 공급원, 미백제, 항우식제(예를 들어, 자일리톨), 칼슘 공급원, 인 공급원, 재광화제(remineralizing agent) (예를 들어, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 틱소트로프(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제 (항미생물성 지질 성분 이외), 항진균제, 구강건조증 치료제, 감감작제(desensitizer) 등이 포함될 수 있다.

[0092] 상기 첨가제의 함량은 당 분야에 공지된 범위 내에서 적절히 조절할 수 있으며, 일례로 광경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 각각 0.001 내지 5 중량%일 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은, 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산, 광중합 개시제 및 필요에 따라 중합 금지제, 안료, 커플링제, 보강제, 아크릴계 수지, 그 밖의 첨가제를 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 혼합 및 교반하여 제조될 수 있다.

[0094] 일례로, 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산, 광중합 개시제, 중합 금지제, 커플링제, 보강제, 아크릴계 수지 등을 고속 교반기를 사용하여 0.5 내지 60분간 교반한 후, 여기에 안료를 투입하여 1,000 내지 3,000 rpm의 속도로 0.5 내지 60분간 교반하여 광경화성 조성물을 제조될 수 있다.

[0095] 전술한 바와 같이 구성되는 본 발명의 광경화성 조성물은, 희석제나 용제를 포함하지 않음에도 낮은 점도를 유지할 수 있으므로, 치과용 성형품을 제조함에 있어 3D 프린터를 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 희석제 사용에 따른 높은 중합수축율 문제를 개선할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물은 3D 프린터를 이용하여 성형품을 제조하기 때문에, 세라믹 블록을 이용하는 종래 도재 수복물의 제조에 비해 작업성 및 생산성이 우수하다. 또, 본 발명의 조성물은 우수한 심미성 및 기계적 물성(예, 굽힘강도, 굴곡탄성율, 쇼어 강도 등)을 발현시킬 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 경화성 조성물은 25℃에서의 점도가 약 500 cps 이하일 수 있다.

[0097] 전술한 바와 같이 구성되는 경화성 조성물은, 치과 분야에서 적용 가능한 다양한 용도에 적용 가능하다. 일례로, 치과용 수복재 또는 충전재에 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로 치과용 접착제, 치열 교정용 접착제, 복합재, 임시 수복재, 간접 수복재, 치과용 시멘트, 치열 교정용 시멘트, 실란트, 코팅, 인상 재료, 충전 재료 또는 이들의 조합으로서 사용될 수 있다.

[0098] <치과용 성형품>

[0099] 본 발명은 3D 프린터를 이용하여 전술한 광경화성 수지 조성물을 3차원 형상으로 프린팅하여 형성된 치과용 성형품(예, 인공 치아, 의치 등의 수복재)을 제공한다. 이러한 치과용 성형품은 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 디(메타)아크릴레이트 모노머 및 폴리카르보실록산 간의 혼합 비

율을 조절한 광경화성 조성물을 이용함으로써, 우수한 심미성 및 기계적 물성(예, 굽힘강도, 굴곡탄성율, 쇼어 D 경도 등)을 갖는다.

[0100] 일례에 따르면, 상기 치과용 성형품은 ISO 868:2003 시험법에 의한 쇼어 D 경도가 D 80 내지 90이고, ISO 10477:2003 시험법에 의한 굽힘강도가 85 MPa 이상이며, ISO 10477:2033 시험법에 의한 굴곡탄성율이 2.1 MPa 이상이다. 또한, 상기 치과용 성형품은 ASTM D638 시험법에 의한 인장강도(toughness)가 5 이상이고, 황변 현상이 발생하지 않는다.

[0101] 이러한 치과용 성형품은 3D 프린터법을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, 환자 치아를 스캔한 후, 치과용 CAD/CAM 프로그램을 이용하여 설계, 보정한 다음, 상기 설계를 기반으로 3D 프린터를 통해 상기 광경화성 치과용 수지 조성물을 얇은 층으로 프린팅(적층)하고 경화시키는 과정을 반복 수행하여 3차원 형상의 인공 치아를 제조할 수 있다. 이때, 상기 3D 프린터는 일반적으로 디지털 광학 처리(digital light process) 방법 또는 스테레오리소그래피(stereolithography) 방법에 따라 작동된다.

[0102] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0103] **[실시예 1-15]**

[0104] 1-1. 광경화성 조성물의 제조

[0105] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머, (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지, 메타크릴레이트계 반응성 모노머, 폴리카르보실록산, 광중합 개시제 및 중합 금지제를 혼합하고 45분 동안 교반한 다음, 안료를 첨가한 후 30분 동안 고속 교반하여 광경화성 조성물(25 ℃에서의 점도: 500 cps)을 제조하였다. 하기 표 1에서 조성물의 각 성분 함량 단위는 당해 조성물 전제 중량 대비 중량%이다.

[0106] 1-2. 치과용 성형품의 제조

[0107] 작업 모형을 스캔한 후, CAD/CAM 프로그램을 이용하여 설계 및 보정한 다음, 실시예 1-1에서 제조된 광경화성 조성물을 3D 프린터로 프린팅한 후 경화(고형화)시키는 과정을 반복 수행하여 3차원 형상의 성형품을 제조하였다.

[0108] **[비교예 1-4]**

[0109] 하기 표 2에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법으로 광경화성 조성물 및 성형품을 제조하였다. 하기 표 2에서 조성물의 각 성분 함량 단위는 당해 조성물 전제 중량 대비 중량%이다.

표 1

		실시예														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
UDMA		23	25	28	24	25	23	22	22	25	24	23	23.8	23	24.5	25
(메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지	1	15	-	-	-	28	-	-	-	-	-	23	37	-	25	-
	2	-	-	22	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	15	-	-	-	29	-	-	-	25	-	-	38	-	-
	4	-	-	-	22	-	-	-	34	30	-	-	-	-	-	30
반응성 모노머	Bis-EMA 1	16.1	-	11.4	-	11.3	-	11.5	11.2	9.13	10	9.3	-	9.91	13.5	10
	Bis-EMA 2	20.9	-	-	16.1	-	13.5	13.5	13.8	10.9	-	-	10	12.1	16.5	12
	Bis-EMA 3	-	15.6	13.6	-	-	16.5	-	-	-	-	10.7	11.8	-	-	-
	Bis-EMA 4	-	19.4	-	19.9	13.7	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-
	TEGDMA	16.35	16.7	16.35	10.05	10.35	10.35	10.35	10.35	10.32	8.35	10.05	8.95	8.34	10.05	10.35
폴리카르보실록산	1	7	-	7	-	10	-	6	-	13	-	22.3	-	7	-	-
	2	-	7	-	6.3	-	6	-	7	-	19	-	7	-	7	6
광중합 개시제		1.5	1.15	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.5	1.3	1.5
중합 금지제		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
안료		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
커플링제 1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
커플링제 2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
총합		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

1) UDMA: urethane dimethacrylate - 점도(25℃): 8,200 cps, MW: 470
2) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 1: 화학식 1(R1=R2=R3=R4=R5=R6=R7=R8=CH3, n=20, m=2, 점도(25℃): 30 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.28 mmol/g
3) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 2: 화학식 1(R1=R2=R3=R4=R5=R6=R7=R8=CH3, n=30, m=4), 점도(25℃): 35 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.44 mmol/g
4) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 3: 화학식 2(R9=R10=R11=R12=R13=R14=R15=R16=CH3, n=25, m=m' =3), 점도(25℃): 35 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.55 mmol/g
5) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 4: 화학식 2(R9=R10=R11=R12=R13=R14=R15=R16=CH3, n=35, m=m' =4), 점도(25℃): 65 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.75 mmol/g
6) Bis-EMA 1: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=1), 점도(25℃): 1,400 cps, MW: 452
7) Bis-EMA 2: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=2), 점도(25℃): 1,700 cps, MW: 540
8) Bis-EMA 3: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate -화학식 3(n=m=3), 점도(25℃): 2,000 cps
9) Bis-EMA 4: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=4), 점도(25℃): 2,300cps
10) TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate - 점도(25℃): 10 cps, MW: 286
11) 폴리카르보실록산 1: 화학식 4(R1=R2=CH3, X=6)
12) 폴리카르보실록산 2: 화학식 4(R1=R2=C3H7, X=10)
13) 광중합 개시제: Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide - MW: 418
14) 중합 금지제: Butylated hydroxytoluene(BHT)
15) 안료: TiO2
16) 커플링제 1: 네오펜틸디알릴옥시-트리디옥틸프로포스포테이트 티타네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(dioctyl)pyro-phosphato titanate)
17) 커플링재 2: 네오펜틸디알릴옥시-트리(n-에틸렌디아미노)에틸 지르코네이트(neopentyl(diallyl)oxy tri(N-ethylenediamino)ethyl zirconate)

[0110]

표 2

		비교예			
		1	2	3	4
UDMA		27	20	27	22
(메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지	1	-	20	13	-
	3	22	-	-	46
반응성 모노머	Bis-EMA 1	13.33	6.85	15.07	7.76
	Bis-EMA 2	16.67	8.15	17.93	9.24
	Bis-EMA 5	-	-	-	-
	TEGDMA	16.35	6.35	18.35	7.55
폴리카르보실록산 1		3	37	7	6
광중합 개시제		1.5	1.5	1.5	1.3
중합 금지제		0.1	0.1	0.1	0.1
안료		0.05	0.05	0.05	0.05
총합		100	100	100	100

1) UDMA: urethane dimethacrylate - 점도(25℃): 8,200 cps, MW: 470
2) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 1: 화학식 1(R1=R2=R3=R4=R5=R6=R7=R8=CH3, n=20, m=2), 점도(25℃): 30 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.28 mmol/g
3) (메타)아크릴레이트 변성 실록산 수지 3: 화학식 2(R9=R10=R11=R12=R13=R14=R15=R16=CH3, n=25, m=m' =3), 점도(25℃): 35 cps, 메타크릴레이트 함량: 0.55 mmol/g
4) Bis-EMA 1: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=1), 점도(25℃): 1,400 cps
5) Bis-EMA 2: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=2), 점도(25℃): 1,700 cps
6) Bis-EMA 5: ethoxylated bisphenol A glycol Dimethacrylate - 화학식 3(n=m=6), 점도(25℃): 2,600 cps
7) TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate - 점도(25℃): 10 cps, MW: 286
8) 폴리카르보실록산 1: 화학식 4(R1=R2=CH3, X=6)
9) 광중합 개시제: Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide - MW: 418
10) 중합 금지제: Butylated hydroxytoluene(BHT)
11) 안료: TiO_2

[0111]

[0112] **[실험예 1]**

[0113] 실시예 1-15 및 비교예 1-4에서 각각 제조된 성형품에 대한 기계적 물성을 하기와 같이 각각 평가하였고, 그 결과를 표 3 및 4에 각각 나타내었다.

[0114] (1) 쇼어 D 경도(Hardness Shore): ISO 868:2003 시험법에 따라 측정함

[0115] (2) 굽힘강도(Flexural strength): ISO 10477:2003 시험법에 따라 측정함

[0116] (3) 굴곡탄성율(Flexural modulus): ISO 10477:2033 시험법에 따라 측정함

[0117] (4) 인장강도: ASTM D638 시험법에 따라 측정함

[0118] (5) 황변: 시편을 QUV 시험기에 넣고, 평균 파장 313 nm인 UV 램프를 사용하여 Irradiance 0.72 W/m^2, 온도 70℃의 조건으로 100시간 동안 노출시킨 후, 색차계를 이용하여 초기와 UV 노출 후의 색차(△E)를 측정함

표 3

[0119]

	실시예														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
쇼어 D 경도	92	92	88	91	89	93	88	88	85	86	85	85	86	92	93
굽힘강도(MPa)	89	91	91	89	91	89	86	86	91	89	89	89	89	91	94
굴곡탄성율(MPa)	2.5	2.8	2.8	2.5	2.8	2.5	2.3	2.3	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.8	3.1
인장강도(MPa)	6	6	7	7	8.5	8.5	8	8	8	8.5	7	7	7	8	9
황변(△E)	2.4	2.4	2.3	2.3	2	2	2.2	2.2	2.2	2	2.3	2.3	2.3	2.1	2.1

표 4

[0120]

	비교예			
	1	2	3	4
쇼어 D 경도	84	88	81	82
굽힘강도(MPa)	86	83	83	84
굴곡탄성율(MPa)	2.3	2.1	2.2	2.2
인장강도(MPa)	3	3	4	4
황변(△E)	3.1	3.2	2.8	2.8

[0121] 실험 결과, 실시예 1-15의 성형품은 쇼어 D 경도가 85-93이고, 굽힘강도가 86-94 MPs이며, 굴곡탄성율이 2.3-3.1 MPa이며, 인장강도가 6-9 MPs이며, 황변(E)은 2-2.4로 측정되었다. 즉, 본 발명에 따른 광경화성 조성물로 제조된 성형품은 당 분야에서 요구하는 목표 물성(쇼어 D 경도: 80-95, 굽힘강도: 85 MPa 이상, 굴곡탄성율: 2.1 MPa 이상, 인장강도: 5 MPs 이상, 황변(△△E): 2.5 이하)을 모두 만족하였다. 반면, 비교예 1-4의 성형품은 모두에서 황변이 발생하였으며(△E): 2.5 초과), 굽힘강도 및 인장강도의 하나 이상에서 목표 물성을 만족하지 못하였다.