



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월16일
(11) 등록번호 10-2302708
(24) 등록일자 2021년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) A61C 7/00 (2006.01)
A61C 7/08 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/067 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7030787
(22) 출원일자(국제) 2019년05월21일
심사청구일자 2020년10월27일
(85) 번역문제출일자 2020년10월26일
(65) 공개번호 10-2020-0129161
(43) 공개일자 2020년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/033252
(87) 국제공개번호 WO 2020/005413
국제공개일자 2020년01월02일
(30) 우선권주장
62/692,456 2018년06월29일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
클론 토마스 피
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스33427 쓰리엠 센터
파카 제바
미국 조지아주 30066 마리에타 크리크웨이 코트
208
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

(56) 선행기술조사문헌
US04255243 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

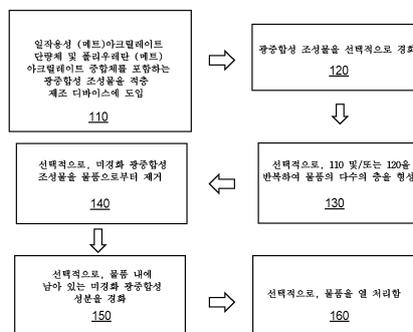
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 폴리카르보네이트 다이올을 사용하여 제조된 치과교정용 물품, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 치과교정용 물품을 제공한다. 상기 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 유리 전이 온도가 90℃ 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 상기 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



-을; 3) 폴리카르보네이트 다이올; 및 4) 촉매를 포함한다. 또한, 본 발명은 치과교정용 물품의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 광중합성 조성물을 얻는 단계 및 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시켜 치과교정용 물품을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 디바이스에 의해, 치과교정용 물품을 특정하는 데이터를 포함하는 디지털 객체를 수신하는 단계; 및 적층 제조 공정에 의해 제조 디바이스를 사용하여, 디지털 객체에 기초하여 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 치과교정용 물품의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 사용자에게 의해 선택된 3D 모델에 응답하여, 3D 프린터가 치과교정용 물품의 물리적 객체를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함하는 시스템이 또한 제공된다.

(52) CPC특허분류

- C08G 18/227 (2013.01)
- C08G 18/246 (2013.01)
- C08G 18/44 (2013.01)
- C08G 18/672 (2013.01)
- C08G 18/755 (2013.01)
- C08G 18/758 (2013.01)
- C08G 18/765 (2013.01)
- C08G 18/7671 (2013.01)
- C08G 18/8116 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

- KR1020000065218 A
- WO2018119026 A1*
- WO1996015179 A2
- US20170007362 A1
- US20160167301 A1
- US20150072083 A1*
- US20150044623 A1
- US20120046376 A1
- JP61021117 A

(72) 발명자

리에드셀 존 엠

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

포코르니 리차드 제이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

암 채드 엠

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

쿤스 벤자민 알

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

클로프 로버트 에스

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

우 티엔위

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

차크라보르티 사스와타

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

루 용상

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

맥 머레이 벤자민 씨

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

대일리 이안

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

울슨 데이비드 비

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(30) 우선권주장

- 62/736,031 2018년09월25일 미국(US)
- 62/769,421 2018년11월19일 미국(US)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

a) 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물

을 포함하는 치과교정용 물품으로서, 상기 광중합성 조성물은

i) 광중합성 조성물 100 중량부 기준으로, 40 내지 60 중량부의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

ii) 광개시제; 및

iii) 성분들의 중합 반응 생성물

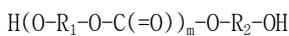
을 포함하며,

상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 경화된 단일중합체(homopolymer)는 90℃ 이상, 100℃ 이상, 170℃ 이상, 또는 180℃ 이상의 T_g를 갖고, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 임의적으로 3 초과, 2 초과, 또는 1 초과와 옥탄올/물 분배 계수의 로그 값(log P)을 가지며,

상기 성분들은 1) 아이소시아네이트, 2) (메트)아크릴레이트 모노-올, 3) 하기 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올, 및 4) 촉매를 포함하고,

상기 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 상기 치과교정용 물품의 형상을 갖는, 치과교정용 물품:

[화학식 I]

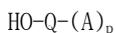


(상기 식에서, 각각의 (O-R₁-O-C(=O)) 반복 단위 내의 각각의 R₁, 및 각각의 R₂는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R₁ 및 R₂ 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23임).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올은 하기 화학식 II를 갖는, 치과교정용 물품:

[화학식 II]

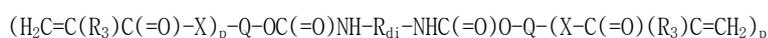


(상기 식에서, Q는 다가 유기 연결기이고, A는 화학식 -XC(=O)C(R₃)=CH₂의 (메트)아크릴 작용기이며, 여기서 X는 O, S, 또는 NR₄이고, R₄는 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬이고, R₃은 1 내지 4개의 탄소 원자의 저급 알킬 또는 H이고, p는 1 또는 2임).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 하기 화학식 III의 화합물을 추가로 포함하는, 치과교정용 물품:

[화학식 III]

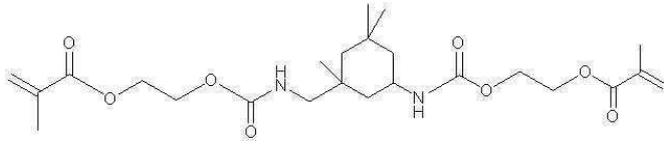


(상기 식에서, X, Q, p, 및 R₃은 청구항 2의 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_{di}는 다이아이소시아네이트의 잔기임).

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 하기 화학식 IV의 화합물인, 치과교정용 물품:

[화학식 IV]



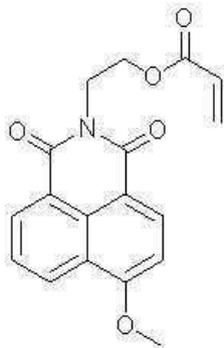
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 양의 광학 증백제(optical brightener)를 포함하는 UV 흡수제를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 광학 증백제는 하기 화학식 V의 화합물을 포함하는, 치과교정용 물품:

[화학식 V]



청구항 7

제1항에 있어서,

37℃에서 2% 변형률로 측정될 때 100 메가파스칼(MPa) 이상의 초기 완화 모듈러스(relaxation modulus),

70% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)로서, 초기 완화 모듈러스를 37℃ 및 2% 변형률에서의 완화 모듈러스와 대비함으로써 결정되는, 완화 모듈러스 손실(%),

100 MPa 이상의 30분 완화 모듈러스,

20% 이상의 인쇄된 물품의 파단 신율, 및

14 MPa 이상의 항복 인장 강도

로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2가지 특성을 나타내는, 치과교정용 물품.

청구항 8

제1항에 있어서, 20℃ 이하의 손실 모듈러스 피크 및 80℃ 이상의 tan 델타 피크를 나타내는, 치과교정용 물품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 1 중량%의 양의 억제제를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품.

청구항 10

- a) 광중합성 조성물을 얻는 단계;
- b) 상기 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시키는 단계; 및

c) 단계 a) 및 단계 b)를 반복하여, 다수의 층을 형성하고 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함하는 치과교정용 물품의 제조 방법으로서,
 상기 광중합성 조성물은

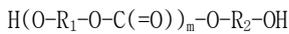
i) 광중합성 조성물 100 중량부 기준으로, 40 내지 60 중량부의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로서, 이의 경화된 단일중합체의 T_g 가 90℃ 이상인, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

ii) 광개시제; 및

iii) 성분들의 중합 반응 생성물

을 포함하며, 상기 성분들은 1) 아이소시아네이트, 2) (메트)아크릴레이트 모노-올, 3) 하기 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올, 및 4) 촉매를 포함하는, 방법:

[화학식 I]



(상기 식에서, 각각의 (O-R₁-O-C(=O)) 반복 단위 내의 각각의 R₁, 및 각각의 R₂는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R₁ 및 R₂ 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23임).

청구항 11

치과교정용 물품의 3차원 모델을 나타내는 데이터를 포함하는 비밀시적 기계 판독가능 매체로서,

3D 프린터와 인터페이싱하는 하나 이상의 프로세서에 의해 액세스될 때, 상기 3D 프린터가 치과교정용 물품을 생성하게 하고, 상기 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하며,

상기 광중합성 조성물은

a) 광중합성 조성물 100 중량부 기준으로, 40 내지 60 중량부의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로서, 이의 경화된 단일중합체의 T_g 가 90℃ 이상인, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

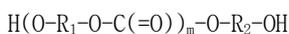
b) 광개시제; 및

c) 성분들의 중합 반응 생성물

의 블렌드를 포함하며,

상기 성분들은 i) 아이소시아네이트, ii) (메트)아크릴레이트 모노-올, iii) 하기 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올, 및 iv) 촉매를 포함하는, 비밀시적 기계 판독가능 매체:

[화학식 I]



(상기 식에서, 각각의 (O-R₁-O-C(=O)) 반복 단위 내의 각각의 R₁, 및 각각의 R₂는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R₁ 및 R₂ 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23임).

청구항 12

a) 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 디바이스에 의해, 치과교정용 물품의 복수의 층을 특정하는 데이터를 포함하는 디지털 객체를 수신하는 단계; 및

b) 적층 제조 공정에 의해 상기 제조 디바이스를 사용하여, 상기 디지털 객체에 기초한 상기 치과교정용 물품을 생성하는 단계

를 포함하는 방법으로서,

상기 초과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하며, 상기 광중합성 조성물은

i) 광중합성 조성물 100 중량부 기준으로, 40 내지 60 중량부의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로서, 이의 경화된 단일중합체의 T_g 가 90℃ 이상인, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

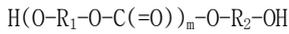
ii) 광개시제; 및

iii) 성분들의 중합 반응 생성물

의 블렌드를 포함하며,

상기 성분들은 i) 아이소시아네이트, ii) (메트)아크릴레이트 모노-올, iii) 하기 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올, 및 iv) 촉매를 포함하는, 방법:

[화학식 I]



(상기 식에서, 각각의 (O-R₁-O-C(=O)) 반복 단위 내의 각각의 R₁, 및 각각의 R₂는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R₁ 및 R₂ 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23임).

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 치과교정용 물품 및 치과교정용 물품의 제조 방법, 예컨대 적층 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3차원 물품을 생성하기 위한 스테레오리소그래피(stereolithography) 및 잉크젯 인쇄의 사용은 비교적 장시간 동안 알려져 왔고, 이러한 방법은 일반적으로 이른바 3D 인쇄(또는 적층 제조)의 방법으로 알려져 있다. 배트(vat) 중합 기법(이들 중 스테레오리소그래피가 하나의 유형임)에서는, 원하는 3D 물품이 2개의 단계의 반복하여 교번하는 시퀀스의 도움으로 액체 경화성 조성물로부터 구축되는데, 제1 단계에서는, 액체 경화성 조성물의 층 - 이의 하나의 경계가 조성물의 표면임 - 이, 이러한 층의 높이에서, 형성되는 형상화된 물품의 원하는 단면적에 상응하는 표면 영역 내에서 적절한 방사선의 도움으로 경화되고, 제2 단계에서는, 경화된 층이 액체 경화성 조성물의 새로운 층으로 커버되고, 단계들의 시퀀스는 원하는 형상의 이른바 생소지(green body)(즉 겔화된 물품)가 완성될 때까지 반복된다. 이러한 생소지는 종종 아직 완전히 경화되어 있지 않으며, 보통, 후경화를 거쳐야 한다. 생강도(green strength)로 달리 알려진, 경화 직후의 생소지의 기계적 강도는 인쇄된 물품의 추가의 처리와 관련된다.

[0003] 다른 3D 인쇄 기법은 액체로서 인쇄 헤드를 통하여 분사되는 잉크를 사용하여 다양한 3차원 물품을 형성한다. 작동 시에, 인쇄 헤드는 경화성 광중합체를 적층(layer-by-layer) 방식으로 침착할 수 있다. 일부 분사 프린터는 지지 재료 또는 접합제와 함께 중합체를 침착한다. 일부 경우에, 구축 재료는 주위 온도에서 고체이고, 승온 분사 온도에서 액체로 전환된다. 다른 경우에, 구축 재료는 주위 온도에서 액체이다.

발명의 내용

[0004] 기존의 인쇄가능/중합성 수지는 얼라이너(aligner)와 같은 탄성 구강 기구를 위해서는 너무 취성(예를 들어, 낮은 신율, 단쇄 가교결합된 접합, 열경화성 조성물, 및/또는 높은 유리 전이 온도)인 경향이 있다. 그러한 수지로부터 제조된 얼라이너 또는 다른 기구는 치료 동안 환자 구강 내에서 쉽게 파손되어, 재료 파편을 만들어내고, 이것은 노출된 조직에 찰과상을 입히거나 그것을 천공하거나 또는 이것은 삼켜질 수 있다. 이들 파편은 최소한 치료를 방해하고, 환자에 대해 건강상 심각한 영향을 끼칠 수 있다. 따라서, 3D 인쇄(예를 들어 적층 제조) 방법을 사용하는 탄성 물품의 생성에 맞추어지고 그에 매우 적합한 경화성 액체 수지 조성물에 대한 필요성이 있다. 바람직하게는, 배트 중합 3D 인쇄 공정에 사용될 경화성 액체 수지 조성물은 최종의 경화된 물품에서 저점도, 적절한 경화 속도, 및 탁월한 기계적 특성을 갖는다. 대조적으로, 잉크젯 인쇄 공정을 위한 조성물은 노즐을 통해 분사될 수 있도록 훨씬 더 낮은 점성일 필요가 있는데, 대부분의 배트 중합 수지의 경우는 그렇지 않다.

[0005] 제1 태양에서, 치과교정용 물품이 제공된다. 상기 치과교정용 물품은 a) 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. iii)의 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0006] [화학식 I]

[0007] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23(의 정수)이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0008] 제2 태양에서, 치과교정용 물품의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 a) 제1 태양에 따른 광중합성 조성물을

연는 단계; b) 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시키는 단계; 및 c) 단계 a) 및 단계 b)를 반복하여, 다수의 층을 형성하고 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함한다.

[0009] 제3 태양에서, 비밀시적 기계 관독가능 매체가 제공된다. 상기 비밀시적 기계 관독가능 매체는 치과교정용 물품의 3차원 모델을 나타내는 데이터를 포함하며, 3D 프린터와 인터페이스하는 하나 이상의 프로세서에 의해 액세스될 때, 3D 프린터가 치과교정용 물품을 생성하게 하며, 치과교정용 물품은 제1 태양에 따른 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

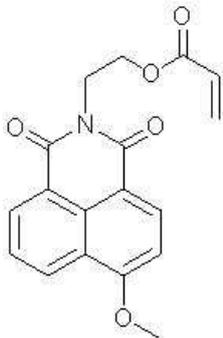
[0010] 제4 태양에서, 방법이 제공된다. 상기 방법은 a) 비밀시적 기계 관독가능 매체로부터, 물품의 3D 모델을 나타내는 데이터를 검색하는 단계; b) 하나 이상의 프로세서에 의해, 데이터를 사용하여 제조 디바이스와 인터페이스하는 3D 인쇄 애플리케이션을 실행하는 단계; 및 c) 제조 디바이스에 의해, 치과교정용 물품의 물리적 객체를 생성하는 단계를 포함한다. 치과교정용 물품은 제1 태양에 따른 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

[0011] 제5 태양에서, 다른 방법이 제공된다. 상기 방법은 a) 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 디바이스에 의해, 치과교정용 물품의 복수의 층을 특징하는 데이터를 포함하는 디지털 객체를 수신하는 단계; 및 b) 적층 제조 공정에 의해 제조 디바이스를 사용하여, 디지털 객체에 기초하여 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함한다. 치과교정용 물품은 제1 태양에 따른 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

[0012] 제6 태양에서, 시스템이 제공된다. 상기 시스템은 a) 치과교정용 물품의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 b) 사용자에게 의해 선택된 3D 모델에 응답하여, 3D 프린터가 치과교정용 물품의 물리적 객체를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함한다. 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

[0013] 제7 태양에서, 화합물이 제공된다. 상기 화합물은 화학식 V의 화합물이다:

[0014] [화학식 V]



[0015] 제7 태양의 화합물은 유리하게는 제1 태양 내지 제5 태양에 따른 치과교정용 물품 및 방법에서 UV 흡수제로서 사용될 수 있다.

[0017] 본 발명의 적어도 소정의 실시 형태에 따라 제조된 클리어 트레이 얼라이너(clear tray aligner) 및 인장 바(bar)는 낮은 취성, 우수한 내수성, 및 우수한 인성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0018] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예의 목록을 통해 지침이 제공되며, 이러한 예는 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 언급된 목록은 단지 대표적인 균으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 명세서에 개시된 광중합성 조성물을 사용하여 물품을 구축하기 위한 방법의 흐름도이다.
- 도 2는 스테레오리소그래피 장치의 일반화된 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 인쇄된 클리어 트레이 얼라이너의 등각도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 인쇄된 치과교정용 기구를 제조하기 위한 방법의 흐름도이다.
- 도 5는 방사선이 용기를 통해 지향되는 장치의 일반화된 개략도이다.

도 6은 물품의 적층 제조를 위한 일반화된 시스템(600)의 블록도이다.

도 7은 물품에 대한 일반화된 제조 공정의 블록도이다.

도 8은 예시적인 물품 제조 공정의 고레벨 흐름도이다.

도 9는 예시적인 물품 적층 제조 공정의 고레벨 흐름도이다.

도 10은 예시적인 컴퓨팅 디바이스(1000)의 개략 정면도이다.

전술된 도면들은 본 발명의 몇몇 실시 형태를 기술하지만, 본 명세서에 기재된 바와 같이 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 도면은 반드시 일정한 축척으로 그려진 것은 아니다. 모든 경우에, 본 개시내용은 본 발명을 제한이 아닌 설명으로서 제시한다. 본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태가 당업자에 의해 창안될 수 있음을 이해해야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "지방족 기"는 포화 또는 불포화된 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소 기를 의미한다. 이 용어는, 예를 들어 알킬, 알케닐, 및 알키닐 기를 포함하도록 사용된다.
- [0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"은 1 내지 32개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 1가 탄화수소, 예를 들어 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 펜틸 등을 의미한다.
- [0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬렌"은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형의 포화 2가 탄화수소 또는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형의 포화 2가 탄화수소 라디칼, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌 등을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 선형 또는 분지형 불포화 지방족 기, 예를 들어 비닐을 지칭한다. 달리 나타내지 않는 한, 알케닐 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴렌"은, 카르보사이클릭이고 방향족인 2가 기를 지칭한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 또는 이들의 조합인 1 내지 5개의 고리를 갖는다. 다른 고리는 방향족, 비방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌 기는 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리 또는 1개의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.
- [0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아르알킬렌"은 아릴 기로 치환된 알킬렌 기 또는 아릴렌 기에 부착된 알킬렌 기인 2가 기를 지칭한다. 용어 "알크아릴렌"은 알킬 기로 치환된 아릴렌 기 또는 알킬렌 기에 부착된 아릴렌 기인 2가 기를 지칭한다. 달리 나타내지 않는다면, 두 기 모두에 대해, 알킬 또는 알킬렌 부분은 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 달리 나타내지 않는다면, 두 기 모두에 대해, 아릴 또는 아릴렌 부분은 전형적으로 6 내지 20개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 6 내지 16개의 탄소 원자, 또는 6 내지 12개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 조성물과 관련하여 성분이 본질적으로 없다는 것인 용어 "본질적으로 없는"은 조성물이 그 성분을 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량%(wt%) 미만, 0.5 중량% 이하, 0.25 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.001 중량% 이하, 또는 0.0001 중량% 이하로 함유함을 지칭한다.
- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 중합체의 "유리 전이 온도"(T_g)라는 용어는 유리질 상태에서 고무질 상태로의 중합체의 전이를 지칭하며, 시차 주사 열량측정법(DSC)을 사용하여, 예를 들어 질소 스트림 내에서 10°C/분의 가열 속도로 측정될 수 있다. 단량체의 T_g 가 언급될 때, 이는 그 단량체의 단일중합체의 T_g 이다. 분자량을 제한값으로 증가시키기에 따라 단일중합체의 T_g 가 증가할 것으로 일반적으로 인식되는 바와 같이, 단일중합체는 T_g 가 제한값에 도달하도록 하기에 충분히 높은 분자량이어야 한다. 단일중합체는 또한 T_g 에 영향을 줄 수 있는 수분, 잔류 단량체, 용매, 및 다른 오염물이 실질적으로 없는 것으로 이해된다. 적합한 DSC 방법 및 분석 모드가 문헌[Matsumoto, A. et. al., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. 1993, 31, 2531-2539]에 기재되어 있다.
- [0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "경질화성(hardenable)"은, 예를 들어, 가열하여 용매를 제거함으로써, 가열하여 중합을 야기함으로써, 화학적 가교결합에 의해, 방사선-유도 중합 또는 가교결합 등에 의해 경화 또는

고화될 수 있는 재료를 지칭한다.

- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "경화"는 임의의 메커니즘에 의한, 예를 들어 열, 광, 방사선, e-빔, 마이크로파, 화학 반응, 또는 이들의 조합에 의한 조성물의 경질화 또는 부분 경질화를 의미한다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "경화된"은 경화에 의해 경질화 또는 부분 경질화된(예를 들어, 중합된 또는 가교결합된) 재료 또는 조성물을 지칭한다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "일체형"은 동시에 제조되거나, 하나 이상의 (일체형) 부품을 손상시키지 않고서 분리될 수 없음을 지칭한다.
- [0032] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합에 대한 약칭이고, "(메트)아크릴"은 아크릴, 메타크릴, 또는 이들의 조합에 대한 약칭이고, "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 기에 대한 약칭이다. "아크릴"은 아크릴산의 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 및 메타크릴아미드를 지칭한다. "(메트)아크릴"이란, 적어도 하나의 아크릴 또는 메타크릴 기를 갖고 2개 이상의 기를 함유하는 경우 지방족 세그먼트에 의해 연결된 단량체 또는 올리고머를 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(메트)아크릴레이트-작용성 화합물"은 특히 (메트)아크릴레이트 모이어티(moiety)를 포함하는 화합물이다.
- [0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "중합성 조성물"은 개시(예를 들어, 자유 라디칼 중합 개시) 시에 중합을 겪을 수 있는 경질화성 조성물을 의미한다. 전형적으로, 중합(예를 들어, 경질화) 전에, 중합성 조성물은 하나 이상의 3D 인쇄 시스템의 요건 및 파라미터와 일치하는 점도 프로파일을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 경질화는 중합 또는 가교결합 반응을 개시하기에 충분한 에너지를 갖는 화학 방사선에 의한 조사를 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 자외(UV) 방사선, e-빔 방사선, 또는 둘 모두가 사용될 수 있다. 화학 방사선이 사용될 수 있는 경우, 중합성 조성물은 "광중합성 조성물"로 지칭된다.
- [0034] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "수지"는 경질화성 조성물에 존재하는 모든 중합성 성분(단량체, 올리고머 및 /또는 중합체)을 함유한다. 수지는 단지 하나의 중합성 성분 화합물 또는 상이한 중합성 화합물들의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0035] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "다이아이소시아네이트의 잔기"는 -NCO 기가 제거된 후의 다이아이소시아네이트의 구조이다. 예를 들어, 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트는 구조 $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{-NCO}$ 를 가지며, 아이소시아네이트 기의 제거 후의 이의 잔기, R_{4i} 는 $-(\text{CH}_2)_6-$ 이다.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "폴리카르보네이트 폴리올의 잔기"는 -OH 기가 제거된 후의 폴리카르보네이트 폴리올의 구조이다. 예를 들어, 구조 $\text{H}(\text{O}-R_1-\text{O}-\text{C}(=\text{O}))_m-\text{O}-R_2-\text{OH}$ 를 갖는 폴리카르보네이트 다이올은 말단 -OH 기의 제거 후에 $-\text{R}_1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\text{C}(=\text{O}))_{m-1}-\text{O}-\text{R}_2-$ 의 잔기, R_{4OH} 를 가지며, 여기서 각각의 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, m 은 2 내지 23이다. R_1 및 R_2 기의 예에는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_9-$, 및 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 이 포함된다.
- [0037] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "열가소성"은 유리 전이점을 초과하여 충분히 가열될 때 유동하고, 냉각될 때 고체로 되는 중합체를 지칭한다.
- [0038] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "열경화성"은 경화 시에 영구적으로 세팅되고 후속 가열 시에 유동하지 않는 중합체를 지칭한다. 열경화성 중합체는 전형적으로 가교결합된 중합체이다.
- [0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "교합측(occlusal)"은 환자의 치아의 외측 팁(outer tip)을 향하는 방향을 의미한다. "안면측(facial)"은 환자의 입술 또는 볼을 향하는 방향을 의미하고; "설측(lingual)"은 환자의 혀를 향하는 방향을 의미한다.
- [0040] "바람직한" 및 "바람직하게는"이라는 단어는 소정의 상황 하에서 소정의 이익을 줄 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 실시 형태를 본 발명의 범주로부터 배제하도록 의도되지 않는다.
- [0041] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 용어 부정관사

및 정관사는 용어 "적어도 하나"와 상호교환 가능하게 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구, "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.

- [0042] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로, 명백하게 그 내용이 달리 언급되지 않는 한, "및/또는"을 포함하는 통상적인 의미로 사용된다.
- [0043] 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 전부, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.
- [0044] 또한 본 명세서에서, 모든 숫자는 용어 "약"에 의해, 그리고 바람직하게는 용어 "정확하게는"에 의해 수식되는 것으로 가정된다. 측정량과 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은, 그 측정의 목적 및 사용되는 측정 장비의 정확도에 상응하여 측정을 실시하고 소정 수준으로 주의를 기울이는 당업자에 의해 예측될 수 있는 바와 같은, 측정량에서의 변동을 지칭한다. 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 인 용은 종점들과 더불어 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).
- [0045] 특성 또는 속성에 대한 수식어로서 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "대체로"는 달리 구체적으로 정의되지 않는 한, 특성 또는 속성이 절대적인 정밀도 또는 완벽한 일치로 요구함이 없이 당업자에 의해 용이하게 인식가능할 (예컨대, 정량화가능한 특성에 대해 +/- 20% 이내의) 것이라는 것을 의미한다. 용어 "실질적으로"는, 달리 구체적으로 정의되지 않는 한, 역시 절대적인 정밀도 또는 완벽한 일치로 요구함이 없이 높은 정도의 근사 (예컨대, 정량화가능한 특성에 대해 +/- 10% 이내)를 의미한다. 동일한, 같은, 균일한, 일정한, 엄밀하게 등과 같은 용어는 절대적인 정밀도 또는 완벽한 일치로 요구하기보다는 특정 상황에 적용가능한 통상의 공차 또는 측정 오차 내에 있는 것으로 이해된다.
- [0046] 제1 태양에서, 본 발명은 치과교정용 물품을 제공한다. 상기 치과교정용 물품은
- [0047] a) 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물을 포함하며, 상기 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은
- [0048] i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;
- [0049] ii) 광개시제; 및
- [0050] iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함하며, 상기 성분들은
- [0051] 1) 아이소시아네이트;
- [0052] 2) (메트)아크릴레이트 모노-올;
- [0053] 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:
- [0054] [화학식 I]
- [0055] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$
- [0056] (상기 식에서, 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23임); 및
- [0057] 4) 촉매를 포함하며,
- [0058] 상기 중합된 반응 생성물은 상기 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.
- [0059] 성분 (i) 내지 성분 (iii)(및 성분 1) 내지 성분 4))은 하기에 상세히 논의된다.
- [0060] 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체
- [0061] 임의의 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 높은 유리 전이 온도(T_g)를 갖는, 즉 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화된 단일중합체의 T_g 가 100°C 이상, 110°C 이상, 120°C 이상, 125°C 이상, 130°C 이상, 135°C 이상, 140°C 이상, 145°C 이상, 150°C 이상, 155°C 이상, 160°C 이상, 165°C 이상, 170°C 이상, 175°C 이상, 180°C 이상, 185°C 이상, 190°C 이상, 또는 십

지어 195℃ 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 존재한다. 선택된 실시 형태에서, 경화된 단일중합체의 T_g 가 150℃ 이상, 170℃ 이상, 또는 180℃ 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 존재한다. 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 단일중합체의 T_g 는 전형적으로 약 260℃ 이하이다. 예를 들어, 1-아다만틸 메타크릴레이트는 약 260℃에서 분해된다. 일부 실시 형태에서, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 단일중합체의 T_g 는 255℃, 250℃, 245℃, 240℃, 235℃, 230℃, 225℃, 220℃, 215℃, 210℃, 205℃ 또는 200℃ 이하이다. 경화된 단일중합체의 T_g 가 90℃ 이상인 하나 이상의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 광중합성 조성물 내에 포함시키는 것은 탈이온수 중에 침지된 후에 측정될 때 조성물의 광중합 반응 생성물의 완화 모듈러스(relaxation modulus)를 증가시키는 데 기여한다. 종종, 단량체의 단일중합체의 T_g 는 하기 표 1에서와 같은 문헌에서 찾아볼 수 있다. 표 1은 다수의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 단일중합체의 보고된 T_g 및 이러한 보고된 T_g 의 문헌 소스를 포함한다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 지환족 일작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 적합한 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 다이사이클로펜타다이에닐 아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 아크릴레이트, 다이메틸-1-아다만틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, *tert*-부틸 메타크릴레이트), 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸-사이클로헥실메타크릴레이트(예를 들어, 시스-4-*tert*-부틸-사이클로헥실메타크릴레이트, 73/27 트랜스/시스-4-*tert*-부틸사이클로헥실메타크릴레이트, 또는 트랜스-4-*tert*-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트), 2-데카하이드로나프틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜타다이에닐 메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d, l*-아이소보르닐 메타크릴레이트), 다이메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트, 보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d, l*-보르닐 메타크릴레이트), 3-테트라사이클로[4.4.0.1.1]도데실 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 또는 이들의 조합이 포함된다. 일 실시 형태에서, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 아이소보르닐 메타크릴레이트를 포함한다.

[0063] 소정 실시 형태에서, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 대 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량비는 60:40 내지 40:60, 55:45 내지 45:55, 또는 50:50이다. 종종, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 총 광중합성 조성물 100 중량부당 40 중량부 이상, 45 중량부 이상, 46 중량부 이상, 47 중량부 이상, 48 중량부 이상, 49 중량부 이상, 또는 50 중량부 이상; 및 총 광중합성 조성물 100 중량부당 65 중량부 이하, 64 중량부 이하, 63 중량부 이하, 62 중량부 이하, 61 중량부 이하, 60 중량부 이하, 59 중량부 이하, 58 중량부 이하, 57 중량부 이하, 56 중량부 이하, 또는 55 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0064] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 경화된 재료는 수성 환경과 접촉 상태에 있을 것이다. 그러한 경우에는, 물에 대해 낮은 친화성을 갖는 재료를 이용하는 것이 유리하다. 소정의 (메트)아크릴레이트 단량체의 물에 대한 친화성은 물과 비혼화성 용매, 예컨대 옥탄올 사이의 분배 계수(P)의 계산에 의해 추정될 수 있다. 이는 친수성 또는 친유성의 정량적 기술자로서의 역할을 할 수 있다. 옥탄올/물 분배 계수는 옥탄올/물 분배 계수의 로그(log P) 모듈을 사용하여 ACD 토크스케치(ChemSketch)(캐나다 토론토 소재의 어드밴스드 케미스트리 디벨롭먼트, 인크.(Advanced Chemistry Development, Inc.))와 같은 소프트웨어 프로그램에 의해 계산될 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, 계산된 log P 값은 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 또는 4 초과이다. 계산된 log P 값은 전형적으로 12.5 이하이다. 일부 실시 형태에서, 계산된 log P 값은 12, 11.5, 11, 10.5, 10, 9.5, 9, 8.5, 8, 7.5, 7, 6.5, 6, 또는 5.5 이하이다. 더욱이, 일부 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 log P 값이 3 미만, 2 미만, 또는 1 미만인 임의의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 본질적으로 없다는 것에 의해 상당한 양의 친수성 (메트)아크릴레이트 단량체의 존재를 배제한다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하, 예컨대 23 중량%, 21 중량%, 20 중량%, 19 중량%, 17 중량%, 15 중량%, 13 중량%, 또는 11 중량% 이하의 친수성 성분; 및 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 7 중량%, 9 중량%, 또는 10 중량% 이상의 친수성 성분, 예를 들어 1 중량% 내지 25 중량%의 양에서, log P 값이 3 미만, 2 미만, 또는 1 미만인 친수성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 중합체(예를 들어, 친수성 우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체)를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 경화된 단일중합체의 T_g 가 150℃ 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및 친수성 성분의 조합은 물품에 유리한 특성을 부여할 수 있으며, 예를 들어, 1 중량% 내지 25 중량%의 친수성 성분이 존재할 때, 경화된 단일중합체의 T_g 가 150℃인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 20 중

량% 이상, 22 중량%, 25 중량%, 27 중량%, 30 중량%, 32 중량%, 35 중량%, 37 중량%, 40 중량%, 42 중량%, 45 중량%, 47 중량%, 또는 50 중량% 이상으로 도입될 수 있으며, 이때 각각은 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0066]

[표 1]

일차용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 단일중합체의 보고된 유리 전이 온도(T_g) 및 계산된 log P(옥탄올/물 분배 계수의 로그).

단량체	T_g (°C)	T_g 참고문헌	계산된 log P
3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트	15	Hopfinger et. al.; J. Polym. Sci. B., Polym. Phys. 1988, 26, 2007	4.38
<i>d,l</i> -아이소보르닐 아크릴레이트	94	Jakubowski et. al. Polymer, 2008, 49, 1567	4.22
다이사이클로펜타닐 아크릴레이트	103	미국 특허 제4,591,626호	3.69
3,5-다이메틸-1-아다만틸 아크릴레이트	105	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1991, 24, 4017	4.63
사이클로헥실 메타크릴레이트	107	Wilson, P.S., Simha, R.; Macromolecules, 1973, 95, 3, 902	3.41
<i>tert</i> -부틸 메타크릴레이트	113	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1991, 24, 4017	2.57
3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트	125	Hopfinger et. al.; J. Polym. Sci. B., Polym. Phys. 1988, 26, 2007	4.93
시스-4- <i>tert</i> -부틸-사이클로헥실메타크릴레이트	132	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1993, 26, 7, 1659	5.13
2-테카하이드로나프틸 메타크릴레이트	145	Matsumoto, A. et. al., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. 1993, 31, 2531	4.95
1-아다만틸 아크릴레이트	153	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1991, 24, 4017	3.68
73% 트랜스-4- <i>tert</i> -부틸사이클로헥실메타크릴레이트/27% 시스-4- <i>tert</i> -부틸사이클로헥실메타크릴레이트의 혼합물	163	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1993, 26, 7, 1659	5.13
다이사이클로펜타닐 메타크릴레이트	173	미국 특허 제4,591,626호	4.24
트랜스-4- <i>tert</i> -부틸사이클로헥실 메타크릴레이트	178	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1993, 26, 7, 1659	5.13
<i>d,l</i> -아이소보르닐 메타크릴레이트	191	Matsumoto, A. et. al., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. 1993, 31, 2531	4.77
3,5-다이메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트	194	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1991, 24, 4017	5.19
<i>d,l</i> -보르닐 메타크릴레이트	194	Matsumoto, A. et. al., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. 1993, 31, 2531	4.77
3-테트라사이클로[4.4.0.1.1]도데실 메타크릴레이트	199	Matsumoto, A. et. al., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. 1993, 31, 2531	4.66
1-아다만틸 메타크릴레이트	>253	Matsumoto, A. et.al. Macromolecules 1991, 24, 4017	4.23
2-에틸헥실 메타크릴레이트	-10	Fleischhaker et. al., Macromol. Chem. Phys. 2014, 215, 1192.	4.88
테트라하이드로푸루푸릴 메타크릴레이트	60	E.I. du Pont de Nemours & Co., Ind. Eng. Chem., 1936, 28, 1160,	1.38
2-페녹시에틸 메타크릴레이트	47	Song et. al.; J. Phys. Chem. B 2010, 114, 7172	3.26
<i>N</i> -비닐 피롤리돈	180	Turner et. al; Polymer, 1985, 26, 757	0.37
카르복시에틸 아크릴레이트	<30	Fang et. al.; Int. J. Adhes. and Adhes. 84 (2018) 387-393	0.60
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트	105	Russell et. al.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1980, 18, 1271	0.50
아크릴로일 모르폴린	147	Elles, J.; Chimie Moderne, 1959, 4, 26, 53	-0.94

[0067]

[0068]

광개시제

[0069]

본 발명의 광중합성 조성물은 적어도 하나의 광개시제를 포함한다. 적합한 예시적인 광개시제는 아이지엠 레진즈(IGM Resins)(네덜란드 발베이크 소재)로부터 상표명 옴니라드(OMNIRAD)로 입수가능한 것들이며, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(옴니라드 184), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(옴니라드 651), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드(옴니라드 819), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(옴니라드 2959), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논(옴니라드 369), 2-다이메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(옴니라드 379), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(옴니라드 907), 올리고[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판] 에사큐어(ESACURE) ONE(이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스.피.에이.(Lamberti S.p.A.)), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(다로큐르 1173), 2, 4, 6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(옴니라드 TPO), 및 2, 4, 6-트라이메틸벤조일페닐 포스피네이트(옴니라드 TPO-L)를 포함한다. 추가의 적합한 광개시제에는, 예를 들어

그리고 제한 없이, 벤질 다이메틸 케탈, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 아이소프로필 에테르, 아니소인 메틸 에테르, 방향족 설포닐 클로라이드, 광활성 옥심, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0070] 일부 실시 형태에서, 광개시제는 광중합성 조성물 내의 중합성 성분들의 총 중량을 기준으로 최대 약 5 중량%의 양으로 광중합성 조성물에 존재한다. 일부 경우에, 광개시제는 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 0.6 중량% 이상, 0.7 중량% 이상, 0.8 중량% 이상, 0.9 중량% 이상, 1.0 중량% 이상, 1.25 중량% 이상, 또는 1.5 중량% 이상; 및 5 중량% 이하, 4.8 중량% 이하, 4.6 중량% 이하, 4.4 중량% 이하, 4.2 중량% 이하, 4.0 중량% 이하, 3.8 중량% 이하, 3.6 중량% 이하, 3.4 중량% 이하, 3.2 중량% 이하, 3.0 중량% 이하, 2.8 중량% 이하, 2.6 중량% 이하, 2.4 중량% 이하, 2.2 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.8 중량% 이하, 또는 1.6 중량% 이하의 양으로 존재한다. 달리 말하면, 광개시제는 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%, 0.2 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0071] 또한, 열개시제가 선택적으로 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열개시제는 광중합성 조성물 내의 중합성 성분들의 총 중량을 기준으로 최대 약 5 중량%의 양으로 광중합성 조성물에 존재한다. 일부 경우에, 열개시제는 광중합성 조성물 내의 광중합성 성분들의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 적합한 열개시제에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 피옥사이드, 예컨대 벤조일 피옥사이드, 다이벤조일 피옥사이드, 다이라우릴 피옥사이드, 사이클로헥산 피옥사이드, 메틸 에틸 케톤 피옥사이드, 하이드로피옥사이드, 예를 들어 *tert*-부틸 하이드로피옥사이드 및 쿠멘 하이드로피옥사이드, 다이사이클로헥실 피옥사이드, 다이카르보네이트, 2,2,-아조-비스(아이소부티로니트릴), 및 *t*-부틸 페벤조에이트가 포함된다. 구매가능한 열개시제의 예에는 바조(VAZO) 67(2,2'-아조-비스(2-메틸부티로니트릴)), 바조 64(2,2'-아조-비스(아이소부티로니트릴)) 및 바조 52(2,2'-아조-비스(2,2-다이메틸발레로니트릴))를 비롯하여 바조 상표명으로 듀폰 스페셜티 케미칼(DuPont Specialty Chemical)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수가 가능한 개시제, 및 엘프 아토켄 노스 아메리카(Elf Atochem North America)(미국 켈리포니아주 필라델피아 소재)로부터 루시돌(LUCIDOL) 70으로 입수가 가능한 개시제가 포함된다.

[0072] 소정 태양에서, 하나 초과 개시제의 사용은 중합성 성분들의 반응 생성물 내로 혼입되는 단량체의 백분율을 증가시키는 데 도움을 주며, 이에 따라 미경화 상태로 남아 있는 단량체의 백분율을 감소시킨다.

[0073] 성분들

[0074] 본 발명에 따른 치과교정용 물품은 성분들의 중합된 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 적어도 하나의 아이소시아네이트, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모노-올, 적어도 하나의 폴리카르보네이트 다이올, 및 적어도 하나의 촉매를 포함한다. 이들 성분 각각은 하기에 더 상세히 논의된다.

[0075] 성분들에 존재하는 아이소시아네이트, (메트)아크릴레이트 모노-올, 및 폴리카르보네이트 다이올 각각에 대한 적합한 양은 이들 성분 각각 대 나머지 다른 성분들의 몰비에 기초한다. 예를 들어, 아이소시아네이트(예를 들어, 아이소시아네이트 화합물 1 몰당 2 당량의 아이소시아네이트를 갖는 다이아이소시아네이트) 대 폴리카르보네이트 다이올의 비는 전형적으로 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 내지 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올의 범위이다. 달리 말하면, 아이소시아네이트(예를 들어, 다이아이소시아네이트) 대 폴리카르보네이트 다이올의 비는 전형적으로 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 내지 1.3 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올의 범위이다. 선택된 실시 형태에서, 아이소시아네이트 대 폴리카르보네이트 다이올의 비는 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올이거나, 또는 달리 말하면, 2 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올이다. 아이소시아네이트 대 폴리카르보네이트 다이올의 비가 1 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올에 가까울수록, 성분들의 중합 반응 생성물에서 생성되어 얻어지는 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량 평균 분자량은 더 높아진다.

[0076] 아이소시아네이트(예를 들어, 다이아이소시아네이트) 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 전형적으로 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위이다. 달리 말하면, 아이소시아네이트(예를 들어, 다이아이소시아네이트) 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 전형적으로 1.3 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위이다. 선택된 실시 형태에서, 아이소시아네이트 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올, 또는 달리 말하면 2 몰 당량의 아이소시아네이트 대

1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올이다.

[0077] 폴리카르보네이트 다이올 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 전형적으로 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 3 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 3 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올 대 1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위이다. 달리 말하면, 폴리카르보네이트 다이올 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 전형적으로 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 3 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 0.3 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위이다. 선택된 실시 형태에서, 폴리카르보네이트 다이올 대 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 1 몰 당량의 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 1 몰 당량의 (메트)아크릴레이트 모노-올이다.

[0078] 아이소시아네이트

[0079] (예를 들어, 성분들의 중합 반응 생성물 내에 포함된) 성분들은 적어도 하나의 아이소시아네이트를 포함한다. 성분들에 이용될 수 있는 폴리아이소시아네이트는 적어도 2개의 유리 아이소시아네이트 기를 갖는 임의의 유기 아이소시아네이트일 수 있다. 지방족, 지환족, 방향족 및 방향지방족(araliphatic) 아이소시아네이트가 포함된다. 알킬 및 알킬렌 폴리아이소시아네이트, 사이클로알킬 및 사이클로알킬렌 폴리아이소시아네이트와 같은 공지의 폴리아이소시아네이트 중 임의의 것, 및 알킬렌 및 사이클로알킬렌 폴리아이소시아네이트와 같은 조합이 이용될 수 있다.

[0080] 일부 실시 형태에서, 화학식 $R_{di}(NCO)_2$ 를 갖는 다이아이소시아네이트가 사용될 수 있으며, 이때 R_{di} 는 상기에 정의된 바와 같다.

[0081] 적합한 다이아이소시아네이트의 구체적인 예에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트(TDI), 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트(H12MDI), 3-아이소시아네이트메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트(IPDI), 1,6-다이아이소시아네이트헥산(HDI), 테트라메틸-m-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아이소시아네이트헥산(TMIXDI)의 혼합물, 트랜스-1,4-수소화 자일릴렌 다이아이소시아네이트(H6XDI), 사이클로헥실-1,4-다이아이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트, 2,4'-메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트 및 2,4'-메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트의 혼합물, 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트, 2,6- 및 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 다이아이소시아네이트, 2,4' 및 4,4' -다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 펜타메틸렌 다이아이소시아네이트, 도데카메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,3-사이클로펜탄 다이아이소시아네이트, 1,3-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 메틸 2,4-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 메틸-2,6-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 1,4-비스(아이소시아네이트메틸) 사이클로헥산, 1,3-비스(아이소시아네이트메틸) 사이클로헥산, 4,4'-톨루이딘 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐 에테르 다이아이소시아네이트, 1,3- 또는 1,4-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 라이신 다이아이소시아네이트 메틸 에스테르, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 3,3'-다이메틸-페닐렌 다이아이소시아네이트, 2,5-비스(아이소시아네이트 메틸)-바이사이클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(아이소시아네이트 메틸)-바이사이클로[2.2.1]헵탄, 비스(2-아이소시아네이트 에틸) 푸마레이트, 4-다이페닐프로판 다이아이소시아네이트, 트랜스-사이클로헥산-1,4-다이아이소시아네이트수소화 이량체 산 다이아이소시아네이트, 노르보르넨 다이아이소시아네이트, 메틸렌비스 6-아이소프로필-1,3-페닐 다이아이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합이 포함된다. 선택된 실시 형태에서, 다이아이소시아네이트는 IPDI를 포함한다.

[0082] 폴리우레탄 화학 분야로부터 공지된 더 고작용성의 폴리아이소시아네이트 또는 예를 들어 카르보다이이미드 기, 알로파네이트 기, 아이소시아누레이트 기 및/또는 바이우레트 기를 함유하는 다른 개질된 폴리아이소시아네이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0083] (메트)아크릴레이트 모노-올

[0084] (예를 들어, 성분들의 중합 반응 생성물 내에 포함된) 성분들은 (메트)아크릴레이트 모노-올을 포함한다. 전형적으로, (메트)아크릴레이트 모노-올은 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다:

[0085] [화학식 II]

[0086] HO-Q-(A)_p

- [0087] (상기 식에서, Q는 다가 유기 연결기이고, A는 화학식 $-XC(=O)C(R_3)=CH_2$ 의 (메트)아크릴 작용기이며, 여기서 X는 O, S, 또는 NR_4 이고, R_4 는 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬이고, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 저급 알킬 또는 H이고, p는 1 또는 2임).
- [0088] Q는 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리-함유 연결 기일 수 있다. Q는 공유 결합, 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌, 알크아릴렌을 포함할 수 있다. Q는 선택적으로 헤테로원자, 예를 들어 O, N 및 S, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. Q는 또한 선택적으로 헤테로원자-함유 작용기, 예를 들어 카르보닐 또는 설포닐, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, Q는 아릴렌, 아르알킬렌, 및 알크아릴렌으로부터 선택되는 직쇄, 분지쇄, 또는 고리-함유 연결기이다. 또 다른 실시 형태에서, Q는 O, N, 및 S와 같은 헤테로원자를 함유하는 직쇄, 분지쇄, 또는 고리-함유 연결기, 및/또는 헤테로원자-함유 작용기, 예컨대 카르보닐 및 설포닐이다. 다른 실시 형태에서, Q는 O, N, S로부터 선택되는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 분지형 또는 고리-함유 알킬렌 기, 및/또는 헤테로원자-함유 작용기, 예컨대 카르보닐 및 설포닐이다.
- [0089] 일부 실시 형태에서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q는 알킬렌 기이고, p는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A에서, X는 O이고, R_2 는 메틸 또는 H이다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q는 알킬렌 기이고, p는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A에서, X는 O이고, R_2 는 메틸이다.
- [0090] 적합한 예시적인 (메트)아크릴레이트 모노-올에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트(모든 이성질체), 하이드록시부틸 아크릴레이트(모든 이성질체), 폴리(e-카프로락톤) 모노[2-(메트)아크릴옥시 에틸] 에스테르, 예컨대 사토머 유에스에이(Sartomer USA)(아르케마 그룹(Arkema Group))(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 상표명 "SR-495"로 입수가 가능한 카프로락톤 모노아크릴레이트, 글리세롤 다이메타크릴레이트, 1-(아크릴옥시)-3-(메타크릴옥시)-2-프로판올, 2-하이드록시-3-페닐옥시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시알킬 (메트)아크릴로일 포스페이트, 4-하이드록시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에탄 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 모노(메트)아크릴레이트, 네오헥틸 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-알킬옥시(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드-개질된 프탈산 (메트)아크릴레이트, 및 4-하이드록시사이클로헥실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0091] *폴리카르보네이트 다이올*
- [0092] (예를 들어, 성분들의 중합 반응 생성물 내에 포함된) 성분들은 폴리카르보네이트 다이올을 포함하며, 이것은 물과의 접촉 동안에 폴리에테르와 같은 교번하는 연결기를 갖는 폴리우레탄을 함유하는 치과교정용 물품보다 더 적은 물이 흡수되게 하는 것에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 치과교정용 물품이 환자 구강의 수분-풍부 환경에서 사용되기 때문에, 물 흡수의 정도는 치과교정용 물품의 조성과 관련된다. 선택된 물품은 37°C에서 7일 동안 탈이온수 중에 침지될 때 3% 미만, 2.5% 미만, 2% 미만, 1.5% 미만, 또는 심지어 1% 미만의 물을 흡수한다. 폴리카르보네이트 다이올은 화학식 I을 갖는다:
- [0093] [화학식 I]
- [0094] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$
- [0095] (상기 식에서, 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23(의 정수)임). 달리 말하면, R_1 및/또는 R_2 의 일부 반복 단위의 탄소수가 4 미만(예를 들어, 2 또는 3)일 수 있지만, 충분한 반복 단위가, 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올 내의 R_1 및 R_2 의 모든 반복 단위의 탄소수가 평균될 때, 그 평균은 4 내지 10, 또는 4 내지 6, 4 내지 7, 4 내지 8, 4 내지 9, 5 내지 7, 5 내지 8, 5 내지 9, 5 내지 10, 6 내지 8, 6 내지 9, 6 내지 10, 7 내지 9, 7 내지 10, 또는 8 내지 10 중 어느 하나의 범위 내에 속하기에 충분히 높은 탄소수를 갖는다. 선택된 실시 형태에서, R_1 또는 R_2 중 적어도 하나는 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_6-$, 또는 $-(CH_2)_4-$, 그리고 바람직하게는 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 및 $-(CH_2)_6-$ 의 조합이다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 어느 폴리카르보네이트 다이올도 수평균 분자량(Mn)이 1,000 그램/몰(g/mol) 초과이거나, 성분들 내에 존재하는 모든 폴리카르보네이트 다이올의 가중 평균 Mn이 1,000 g/mol 초과이며, 여기서 Mn은 OH 가(OH value)에 의해 결정된다. 달리 말하면, 성분들이 화학식 I의 단일 폴리카르보네이트 다이올을 함유할 때, 폴리카르보네이트 다이올의 Mn은 1,000 g/mol 초과이다. 성분들이 2가지 이상의 폴리카르보네이트 다이올을 함유할 때(예를 들어, 하나 이상이 화학식 I을 가짐), 2가지 이상의 폴리카르보네이트 다이올의 모든 Mn 값의 가중 평균이 1,000 g/mol 초과라면, 폴리카르보네이트 다이올 중 적어도 하나의 Mn은 1,000 g/mol 이하일 수 있다. 예를 들어, 2가지 폴리카르보네이트 다이올을 함유하는 성분들은 Mn이 약 500 g/mol인 1 몰의 제1 폴리카르보네이트 다이올 대 Mn이 약 1,500 g/mol인 2 몰의 제2 폴리카르보네이트 다이올의 몰비를 포함하여, 그 결과 1,167 g/mol의 가중 평균 Mn이 얻어질 수 있다. 소정 실시 형태에서, 폴리카르보네이트 다이올(또는 성분들 내에 존재하는 모든 폴리카르보네이트 다이올의 가중 평균)은 1,500 g/mol 이상의 수평균 분자량을 갖는다.

[0097] 일부 실시 형태에서, Mn이 450 그램/몰(g/mol) 이상, 500 g/mol 이상, 550 g/mol 이상, 600 g/mol 이상, 650 g/mol 이상, 700 g/mol 이상, 750 g/mol 이상, 800 g/mol 이상, 850 g/mol 이상, 900 g/mol 이상, 950 g/mol 이상, 또는 1,000 g/mol 이상; 및 3,200 g/mol 이하, 3,100 g/mol 이하, 3,000 g/mol 이하, 2,900 g/mol 이하, 2,800 g/mol 이하, 2,700 g/mol 이하, 2,600 g/mol 이하, 2,500 g/mol 이하, 2,400 g/mol 이하, 2,300 g/mol 이하, 2,200 g/mol 이하, 2,100 g/mol 이하, 2,000 g/mol 이하, 1,900 g/mol 이하, 1,800 g/mol 이하, 또는 1,700 g/mol 이하인 하나 이상의 폴리카르보네이트 다이올이 존재한다. 달리 말하면, 폴리카르보네이트 다이올은 Mn이 450 g/mol 내지 3,200 g/mol, 800 g/mol 내지 3,200 g/mol, 1,000 g/mol 내지 3,200 g/mol, 1,500 g/mol 내지 3,200 g/mol, 1,800 g/mol 내지 3,200 g/mol, 450 g/mol 내지 2,200 g/mol, 800 g/mol 내지 2,200 g/mol, 1,000 g/mol 내지 2,200 g/mol, 1,500 g/mol 내지 2,200 g/mol, 또는 1,800 g/mol 내지 2,200 g/mol일 수 있다. 한편, Mn이 3,200 g/mol 초과인 폴리카르보네이트 다이올의 포함은 광중합 반응 생성물의 탄성중합체 성 특징을 증가시킴으로써 광중합 조성물의 광중합 반응 생성물의 강성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 선택된 실시 형태에서, 광중합성 조성물에는, 성분들 내에 존재하는 하나 이상의 폴리카르보네이트 다이올보다 낮은 Mn을 갖는 어떠한 다이올도 본질적으로 없다.

[0098] 성분들에 사용하기에 적합한 폴리카르보네이트 다이올에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 쿠라레이 컴퍼니 리미티드(Kuraray Co. Ltd.)(일본 도쿄 소재)로부터 상표명 "쿠라레이 폴리올(KURARAY POLYOL)" - 예를 들어, 구체적으로, 각각의 쿠라레이 폴리올 C 시리즈: C-590, C-1090, C-2050, C-2090, 및 C-3090 - 로; 코베스트로 엘엘씨(Covestro LLC)(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)로부터 상표명 "데스모펜(DESMOPHEN)" - 예를 들어, 구체적으로, 각각의 데스모펜 C 시리즈: C-2100, C-2200, 및 C XP-2613 - 으로 구매가능한 것들이 포함된다.

[0099] 촉매

[0100] (예를 들어, 성분들의 중합 반응 생성물 내에 포함되는) 성분들은 적어도 하나의 아이소시아네이트, 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모노-올, 및 적어도 하나의 폴리카르보네이트 다이올의 반응을 촉매하기 위한 촉매를 포함한다. 전형적으로, 촉매는 중합성 성분들의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양으로 포함된다.

[0101] 적합한 촉매의 예에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 다이옥틸 다이라우레이트(DOTDL), 제1 주석 옥토에이트, 다이부틸주석 다이아세테이트, 다이부틸주석 다이라우레이트, 다이부틸주석 메르캡타이드, 다이부틸주석 티오카르복실레이트, 다이부틸주석 다이말레에이트, 다이옥틸주석 메르캡타이드, 다이옥틸주석 티오카르복실레이트, 납 2-에틸헥사노에이트, 테트라-알킬 티타네이트, 예컨대 테트라부틸 티타네이트(TBT), 트라이에틸아민, N, N-다이메틸사이클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N, N-다이메틸-p-톨루이딘, 베타-(다이메틸아미노) 프로피오니트릴, N-메틸피롤리돈, N, N-다이사이클로헥실메틸아민, 다이메틸아미노에탄올, 다이메틸아미노-에톡시에탄올, 트라이에틸렌다이아민, N, N, N'-트라이메틸 아미노에틸 에탄올 아민, N, N, N', N'-테트라메틸에틸렌다이아민, N, N, N', N'-테트라메틸-1,3-다이아민, N, N, N', N'-테트라메틸-1,6-헥산다이올-다이아민, 비스(N, N-다이메틸아미노에틸) 에테르, N'-사이클로헥실-N, N-다이메틸-포름아미딘, N, N'-다이메틸피페라진, 트라이메틸 피페라진, 비스(아미노프로필) 피페라진, N-(N, N'-다이메틸아미노에틸) 모르폴린, 비스(모르폴리노에틸) 에테르, 1,2-다이메틸 이미다졸, N-메틸이미다졸, 1,4-다이아미딘, 다이아자바이사이클로-[2.2.2]-옥탄(DABCO), 1,4-다이아자바이사이클로 [3.3.0]-옥트-4-엔(DBN), 1,8-다이아자바이사이클로-[4.3.0]-논-5-엔(DBN), 1,8-다이아자바이사이클로-[5.4.0]-운데크-7-엔(DBU), 및 페놀 염, 염, 예컨대 옥틸 산 염, N, N, N', N"-펜타메틸다이에틸렌트라이아민, N, N, N', N"-펜타메틸 다이프로필렌트라이아민, 테트라메틸 구아니딘, N-사이클로헥실-N', N', N", N"-테트라메틸 구아니딘, N-메틸-N'-(2-다이메틸 아미노 에틸)

피페라진, 1,3,5-트리스 (N, N- 다이메틸-프로필)-헥사하이드로-1,3,5-트리아진이 포함된다.

[0102] 임의의 실시 형태에서, 촉매는 아연, 아민, 주석, 지르코늄, 또는 비스무트를 포함한다. 촉매는 주석, 예컨대 다이부틸주석 다이아크릴레이트를 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 촉매에는 주석이 없는데, 그 이유는, 주석 촉매는 환자 구강과 접촉 상태에 있을 치과교정용 물품 내에 포함시키는 것이 바람직하지 않을 수 있기 때문이다.

[0103] 촉매는 2-에틸헥실 카르복실레이트 및 2-에틸헥산산이 없는 유기금속 아연 착물, 예컨대 킹 인더스트리즈, 인크.(King Industries, Inc.)(미국 코네티컷주 노워크 소재)로부터 상표명 K-KAT XK-672로 구매가능한 아연 촉매, 및/또는 킹 인더스트리즈로부터 입수가 가능한 다른 아연 촉매, 예컨대 K-KAT XK-661, 및 K-KAT XK-635로 입수가 가능한 다른 아연 촉매를 포함할 수 있다. 다른 적합한 촉매는, 예를 들어 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 구매가능한 비스무트 네오데카노에이트뿐만 아니라, 킹 인더스트리즈로부터 상표명 K-KAT XK-651 및 K-KAT 348로 입수가 가능한 비스무트 촉매이다. 이용가능한 알루미늄계 촉매는 킹 인더스트리즈로부터의 K-KAT 5218을 포함한다. 또한, 지르코늄계 촉매는 킹 인더스트리즈로부터 입수가 가능한 K-KAT 4205 및 K-KAT 6212를 포함한다.

[0104] 성분들의 중합된 반응 생성물

[0105] 본 발명에 따른 치과교정용 물품은 성분들의 중합된 반응 생성물을 포함하며, 성분들은 전술되어 있다. 성분들의 중합된 반응 생성물은 적어도 하나의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체를 함유한다. 우레탄은 아이소시아네이트와 알코올의 반응에 의해 카르바메이트 결합을 형성함으로써 제조된다. 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 전형적으로 최종 치과교정용 물품에 인성(예를 들어, 적어도 최소 인장 강도 및/또는 모듈러스 및 가요성(예를 들어, 적어도 최소 과단 신율))을 제공한다. 우레탄 작용기에 더하여, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 폴리카르보네이트 연결기를 추가로 포함한다. 연결기는 2개 이상의 우레탄 기를 연결하는 작용기이며, 2가, 3가, 또는 4가, 그리고 바람직하게는 2가일 수 있다. 게다가, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 선택적으로, 하이드록실 기, 카르복실 기, 아미노 기, 및 실록산 기로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 추가로 포함한다. 이들 작용기는 중합 동안 광중합성 조성물의 다른 성분과 반응성일 수 있다. 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 바람직하게는 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 g/mol 이상, 4,000 g/mol 이상, 5,000 g/mol 이상, 6,000 g/mol 이상, 6,000 g/mol 이상, 7,000 g/mol 이상, 8,000 g/mol 이상, 9,000 g/mol 이상, 10,000 g/mol 이상, 11,000 g/mol 이상, 또는 12,000 g/mol 이상; 및 50,000 g/mol 이하, 45,000 g/mol 이하, 40,000 g/mol 이하, 35,000 g/mol 이하, 32,000 g/mol 이하, 30,000 g/mol 이하, 28,000 g/mol 이하, 25,000 g/mol 이하, 23,000 g/mol 이하, 20,000 g/mol 이하, 또는 18,000 g/mol 이하이다. 달리 말하면, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 Mw가 3,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 6,000 g/mol 내지 40,000 g/mol, 6,000 g/mol 내지 18,000 g/mol, 6,000 g/mol 내지 35,000 g/mol, 또는 8,000 g/mol 내지 32,000 g/mol일 수 있다. 중량 평균 분자량은, 예를 들어 하기 실시예에 기재된 방법을 사용하여, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정될 수 있다. 더 높은 분자량의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트는 비견되는 조성 및 로딩량을 가지면서 더 높은 점도의 수지 체형을 생성할 것이며, 이는 이들을 덜 유동성이 되게 하고; 더 낮은 분자량의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트는 경화된 치과교정용 물품에 대한 이들의 강인화 효과를 감소시킬 것이다.

[0106] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트는 화학식 VI을 갖는다.

[0107] [화학식 VI]

[0108] $(A)_p-Q-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)-[O-R_{doh}-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)]_r-O-Q-(A)_p$

[0109] (상기 식에서, A는 화학식 $-OC(=O)C(R_3)=CH_2$ (여기서, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬(예를 들어, 메틸) 또는 H임)이고, p는 1 또는 2이고, Q는 전술된 바와 같은 다가 유기 연결기이고, R_{di} 는 다이아이스시아네이트의 잔기이고, R_{doh} 는 폴리카르보네이트 폴리올의 잔기이고, r은 평균적으로 1 내지 15임). 일부 실시 형태에서, r은 15, 14, 13, 12, 11, 또는 10 이하이다. 일부 실시 형태에서, r은 평균적으로 적어도 2, 3, 4, 또는 5이다. 일부 실시 형태에서, A는 메타크릴 작용기, 예컨대 메타크릴레이트이다.

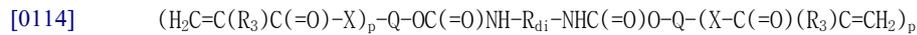
[0110] 일부 실시 형태에서, 성분들의 중합된 반응 생성물은 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체에 더하여 하나 이상의 부반응 생성물을 추가로 포함한다. 촉매의 선택성 및/또는 성분들의 중량비에 따라, 반응물질들의 올리고머가 생성될 수 있다. 광중합성 조성물을 제조하는 데 있어서의 성분들의 첨가 순서는 광중합된 반응 생성물

내에서 생성되는 중합체와 올리고머의 상대량에 영향을 준다. 예를 들어, 아이소시아네이트를 먼저 폴리카르보네이트 다이올에 첨가한 후, 일작용성 (메트)아크릴레이트를 첨가하는 것은, 이 대신 일작용성 (메트)아크릴레이트를 먼저 아이소시아네이트에 첨가한 후, 폴리카르보네이트 다이올을 첨가하는 것보다 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체 대 부산물, 예컨대 올리고머의 비가 더 높아지게 한다.

[0111] 소정 실시 형태에서, 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체-아이소시아네이트-일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조를 갖는 올리고머는 성분들의 중합 반응의 부산물인 것으로 밝혀졌다. 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체를 정제하여 그러한 부산물을 제거하는 것이 가능하다. 대안적으로, 추가의 부산물, 예컨대 올리고머가 중합된 반응 생성물에 첨가될 수 있으며, 이는 특히, 특정 반응이 소량의 하나 이상의 부산물을 발생시킬 때 그러하다. 일부 부산물 성분들은 광중합성 조성물이 경화된 후에 모듈러스 또는 가교결합 정도 증 적어도 하나를 개선할 수 있음을 알아내었다.

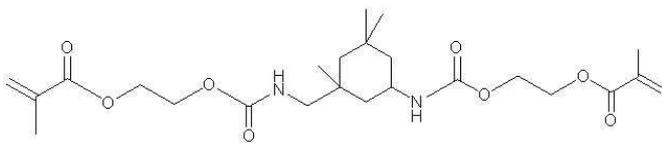
[0112] 예를 들어, 광중합성 조성물은 선택적으로 화학식 III의 화합물을 포함한다:

[0113] [화학식 III]



[0115] (상기 식에서, X, Q, p, 및 R₃은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_{di}는 상기에 정의된 바와 같은 다이아이소시아네이트의 잔기임). 전형적으로, 화학식 III의 화합물은 전술된 바와 같이 성분들의 중합 동안 생성된다. 성분들의 특정 제형은 성분들의 중합 동안 화학식 III의 화합물이 얼마나 많이 제조되는지에 영향을 줄 것이다. 예를 들어, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 형성을 촉매하는 것에 대한 촉매의 특이성은 성분들의 중합 동안 생성되는 화학식 III의 화합물의 양에 영향을 줄 수 있다. 소정 실시 형태에서, 화학식 III의 화합물은 광중합성 조성물에 첨가되는데, 이는 특히, 성분들의 중합에 의해 원하는 것보다 더 작은 양의 화학식 III의 화합물이 생성될 때 그러하다. 임의의 실시 형태에서, 이 화합물은 유리하게는 광중합 반응 동안 가교결합을 개선하거나, 광중합 반응 생성물의 모듈러스를 증가시키거나, 또는 둘 모두를 가져올 수 있다. 성분들의 중합 동안 화학식 III의 화합물이 형성되는지, 광중합 조성물에 별도로 첨가되는지, 또는 둘 모두인지에 관계없이, 일부 실시 형태에서 화학식 III의 화합물은 중합성 조성물의 중량을 기준으로 0.05 중량%(wt%) 이상, 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 2.5 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 또는 9 중량% 이상; 및 중합성 조성물의 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 18 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 12 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 존재한다. 달리 말하면, 화학식 III의 화합물은 중합성 조성물의 중량을 기준으로 0.05 내지 20 중량%(wt%), 1.5 내지 12 중량%, 2.5 내지 12 중량%, 5 내지 15 중량%, 5 내지 12 중량%, 7 내지 15 중량%, 7 내지 12 중량%, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 광중합성 조성물에 존재할 수 있다. 선택적으로, 화학식 III의 화합물에서 X는 0이다. 선택된 실시 형태에서, 화학식 III의 화합물은 화학식 IV의 화합물이다:

[0116] [화학식 IV]



[0117] 성분들의 제2 중합 반응 생성물:

[0119] 임의의 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 성분들의 제2 중합 반응 생성물을 추가로 포함한다. 제2 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 사용은 광중합성 조성물에 단일 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체를 사용하는 것과는 다소 상이한 기계적 특성을 치과교정용 물품에 제공할 수 있다. 제2 중합 반응 생성물의 성분들은

[0120] 1) 화학식 VII의 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트 화합물:

[0121] [화학식 VII]



[0123] (상기 식에서, A, p, 및 Q는 화학식 II에 대해 정의된 바와 같음);

[0124] 2) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0125] [화학식 I]

[0126] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$

[0127] (상기 식에서, 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23임); 및

[0128] 3) 촉매를 포함한다.

[0129] 제2 중합 반응 생성물은 제1 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체와 상이한 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체를 포함한다. 선택된 실시 형태에서, 제2 중합 반응 생성물은 화학식 VIII의 화합물을 포함한다:

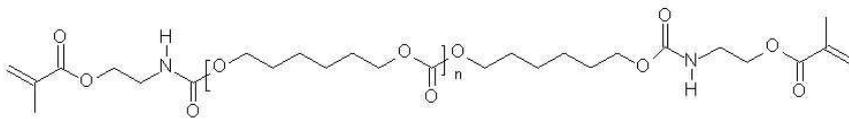
[0130] [화학식 VIII]

[0131] $(H_2C=C(R_3)C(=O)-O)_p-Q-NH-C(=O)-(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-O-C(=O)NH-Q-(O-C(=O)(R_3)C=CH_2)_p$

[0132] (상기 식에서, Q , p , 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_1 및 R_2 는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같음).

[0133] 화학식 VIII의 화합물은 전형적으로, 촉매의 존재 하에서 폴리카르보네이트 다이올과 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트 화합물의 반응에 의해 얻어진다. 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 아이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 아이소시아네이트에톡시에틸 메타크릴레이트, 아이소시아네이트에틸 아크릴레이트, 및 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸) 에틸 아이소시아네이트가 포함되며, 이들은, 예를 들어 쇼와 덴코 (Showa Denko)(일본 도쿄 소재)로부터 구매가능하다. 한 예로서, 선택된 실시 형태에서, 화학식 VIII의 화합물은 화학식 IX의 화합물일 수 있다:

[0134] [화학식 IX]

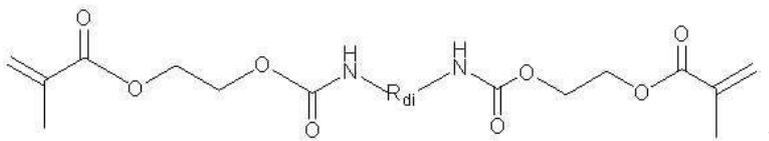


[0135]

[0136] 화학식 IX에서, n 은 핵산 다이올에 기반한 1000 분자량 폴리카르보네이트 다이올에 대해 약 6.7이다.

[0137] 일부 실시 형태에서, 제2 중합 반응 생성물은 화학식 XII의 화합물을 포함한다:

[0138] [화학식 XII]



[0139]

[0140] (상기 식에서, R_{di} 는 상기에 정의된 바와 같은 다이아이소시아네이트의 잔기임). 다이아이소시아네이트가 비대칭인 실시 형태에서, 중합 동안, 카르바메이트 결합의 질소 원자에 대한 다이아이소시아네이트의 잔기의 부착의 배향은 달라질 것이며, 이에 따라, 중합된 반응 생성물은 다수의 폴리우레탄 메타크릴레이트 구조를 함유할 것이다.

[0141] 이작용성 성분

[0142] 본 발명의 광중합성 조성물은 선택적으로 적어도 하나의 이작용성 성분, 예컨대 이작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머를 포함한다. 광중합성 조성물에 존재하는 이작용성 성분은 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체와 공반응할 수 있다(예를 들어, 부가 중합을 거칠 수 있다).

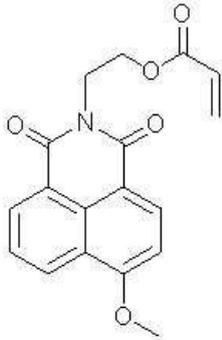
[0143] 이작용성 성분(예를 들어, 단량체)은 선택적으로, 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 15 중량%, 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 12 중량%, 최대 10 중량%, 또는 최대 8 중량%의 양으로 존재한다. 15 중량% 초과 이작용성 성분을 포함하는 것은 원하는 것보다 더 많은 가교결합으로 이어지게 하고 치과교정용

물품의 신율을 감소시킬 수 있다.

- [0144] 적합한 이작용성 단량체에는, 예를 들어 그리고 제한 없이, 화학식 X을 갖는 화합물:
- [0145] [화학식 X]
- [0146] $H_2C=C(R_3)C(=O)X-Q-O-C(=O)NH-R_{d1}-NHC(=O)-O-Q-XC(=O)C(R_3)=CH_2$
- [0147] (상기 식에서, R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같으며, R_{d1} 는 다이아이소시아네이트의 잔기임), 또는 화학식 XI을 갖는 화합물이 포함된다:
- [0148] [화학식 XI]
- [0149] $H_2C=C(R_3)C(=O)-O-Q-NH-C(=O)-(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-O-C(=O)NH-Q-O-C(=O)C(R_3)=CH_2$
- [0150] (상기 식에서, Q, X, 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같으며, R_1 및 R_2 는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같음). 추가의 적합한 이작용성 단량체는 테레프탈산의 하이드록시에틸 메타크릴레이트 다이에스테르, 1,12-도데칸다이올 다이메타크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 추가의 적합한 이작용성 단량체는 상기에 열거된 다이아크릴레이트 각각의 다이메타크릴레이트를 포함한다.
- [0151] 전형적으로, 광중합성 조성물에는 3가 알코올이 본질적으로 없으며, 이때 3가 알코올은 3개의 하이드록실기를 갖는 알코올이다. 이는 그러한 알코올은 광중합성 조성물의 친수성을 증가시키기 때문인데, 이러한 친수성은 광중합성 조성물로부터 제조된 치과교정용 물품의 사용 동안 바람직하지 않게 높은 수분 흡수를 야기할 수 있다.
- [0152] *첨가제*
- [0153] 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은, 일부 경우에, 하나 이상의 첨가제, 예를 들어 억제제, 안정제, 증감제, 흡수 개질제, 충전제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다.
- [0154] 게다가, 본 명세서에 기재된 광중합성 재료 조성물은, 또한 존재할 수 있는 하나 이상의 광개시제의 유효성을 증가시키기 위하여 하나 이상의 증감제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 증감제는 아이소프로필티옥산톤(ITX) 또는 2-클로로티옥산톤(CTX)을 포함한다. 다른 증감제가 또한 사용될 수 있다. 광중합성 조성물에 사용되는 경우, 증감제는 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 또는 약 1 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0155] 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 중합 억제제 또는 안정제를 또한 포함한다. 중합 억제제는 조성물에 추가의 열 안정성을 제공하기 위하여 광중합성 조성물에 종종 첨가된다. 안정제는, 일부 경우에, 하나 이상의 산화방지제를 포함한다. 본 발명의 목적과 불일치하지 않는 어떠한 산화방지제도 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 적합한 산화방지제는 다양한 아릴 화합물을 포함하며, 이에에는 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT)이 포함되는데, 이는 또한 본 명세서에 기재된 실시 형태에서 중합 억제제로서 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로서, 중합 억제제는 메톡시하이드로퀴논(MEHQ)을 포함한다.
- [0156] 일부 실시 형태에서, 중합 억제제는, 사용되는 경우, 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 2 중량%, 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. 또한, 사용되는 경우, 안정제는 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%, 약 0.5 내지 4 중량%, 또는 약 1 내지 3 중량%의 양으로 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물에 존재한다.

[0157] 본 명세서에 기재된 바와 같은 광중합성 조성물은 화학 방사선의 침투 깊이를 제어하기 위하여, 염료, 광학 증백제(optical brightener), 안료, 미립자 충전제 등을 포함한 하나 이상의 UV 흡수제를 또한 포함할 수 있다. 특히 적합한 하나의 UV 흡수제는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)으로부터 입수되는 티누빈(Tinuvin) 326(2-(5-클로로-2H-벤조트리아아졸-2-일)-6-(1,1-다이메틸에틸)-4-메틸페놀)이다. 특히 적합한 다른 UV 흡수제는 바스프 코퍼레이션으로부터 또한 입수가 가능한, 티노팔(Tinopal) OB, 벤족사졸, 2,2'-(2,5-티오펜다이일)비스[5-(1,1-다이메틸에틸)]인 광학 증백제이다. 다른 적합한 UV 흡수제는 화학식 V의 화합물을 포함하는 광학 증백제이다:

[0158] [화학식 V]



[0159]

[0160] 화학식 V의 화합물은 하기 실시예에 상세히 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.

[0161] UV 흡수제는, 사용되는 경우, 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 5 중량%, 약 0.01 내지 1 중량%, 약 0.1 내지 3 중량%, 또는 약 0.1 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0162] 광중합성 조성물은 충전제를 포함할 수 있으며, 이러한 충전제에는 나노규모 충전제가 포함된다. 적합한 충전제의 예는 천연 발생 또는 합성 재료이며, 이에는 하기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다: 실리카(SiO₂(예를 들어, 석영)); 알루미늄(Al₂O₃); 지르코니아; 질화물(예를 들어, 질화규소); 예를 들어 Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn, 및 Al로부터 유래된 충전제 및 유리; 장식; 붕규산염 유리; 카올린(중국 점토); 활석; 지르코니아; 티타니아; 및 서브마이크로미터 실리카 입자(예를 들어, 미국 오하이오주 아크론 소재의 데구사 코퍼레이션(Degussa Corp.)으로부터 상표명 에어로실(AEROSIL) - "OX 50", "130", "150" 및 "200" 실리카를 포함함 - 로, 그리고 미국 일리노이주 투스콜라 소재의 카보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 캡-오-실(CAB-O-SIL) M5 및 TS-720 실리카로 입수가 가능한 것들과 같은 발열성 실리카). 중합체 재료로부터 제조된 유기 충전제가 또한 가능한데, 이들은, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 W009/045752호(칼거트카(Kalgitkar) 등)에 개시되어 있는 것들이다.

[0163] 조성물은 섬유질 보강제 및 착색제, 예컨대 염료, 안료, 및 안료성 염료를 추가로 함유할 수 있다. 적합한 섬유질 보강제의 예에는 PGA 미세섬유(microfibril), 콜라겐 미세섬유, 및 미국 특허 제6,183,593호(나랑(Narang) 등)에 기재된 바와 같은 다른 것들이 포함된다. 미국 특허 제5,981,621호(클라크(Clark) 등)에 기재된 바와 같은 적합한 착색제의 예에는 1-하이드록시-4-[4-메틸페닐아미노]-9,10-안트라센다이온(FD&C 자색 2호); 6-하이드록시-5-[(4-설포페닐)옥소]-2-나프탈렌설포닉산의 다이소듐 염(FD&C 황색 6호); 9-(o-카르복시페닐)-6-하이드록시-2,4,5,7-테트라요오도-3H-잔텐-3-온, 다이소듐 염, 일수화물(FD&C 적색 3호) 등이 포함된다.

[0164] 탄소, 세라믹, 유리, 또는 이들의 조합을 포함하는 섬유와 같은 불연속 섬유가 또한 적합한 충전제이다 적합한 불연속 섬유는 세라믹 섬유와 같은 다양한 조성을 가질 수 있다. 세라믹 섬유는 연속 길이를 생성될 수 있으며, 이는 초핑(chopping)되거나 전단되어 불연속 세라믹 섬유를 제공한다. 세라믹 섬유는 다양한 구매가능한 세라믹 필라멘트로부터 생성될 수 있다. 세라믹 섬유를 형성하는 데 유용한 필라멘트의 예에는 상표명 넥스텔(NEXTEL)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company))로 판매되는 세라믹 산화물 섬유가 포함된다. 넥스텔은 작동 온도에서 낮은 신율 및 수축률을 갖는 연속 필라멘트 세라믹 산화물 섬유이며, 우수한 내화학성, 낮은 열 전도성, 내열충격성, 및 낮은 다공성을 제공한다. 넥스텔 섬유의 구체적인 예에는 넥스텔 312, 넥스텔 440, 넥스텔 550, 넥스텔 610 및 넥스텔 720이 포함된다. 넥스텔 312 및 넥스텔 440은 Al₂O₃, SiO₂ 및 B₂O₃를 포함하는 내화성 알루미늄붕규산염이다. 넥스텔 550 및 넥스텔 720은 알루미늄실리카이고 넥스텔 610은 알루미늄이다. 제조 동안, 넥스텔 필라멘트는 텍스타일 처리에서 보조제로서 역할을 하는 유기 사이

징(sizing) 또는 마감제(finish)로 코팅된다. 사이징은 보호 및 취급 보조를 위해 전분, 오일, 왁스 또는 필라멘트 스트랜드에 도포되는 다른 유기 성분의 사용을 포함할 수 있다. 사이징은 필라멘트 또는 세라믹 섬유를 700°C의 온도로 1 내지 4시간 동안 가열 세정함으로써 세라믹 필라멘트로부터 제거될 수 있다.

[0165] 세라믹 섬유는 비교적 균일한 길이를 제공하도록 절단, 밀링, 또는 초핑될 수 있으며, 이는 다른 절단 작업 중에서도 기계적 절단 작업 또는 레이저 절단 작업에서 세라믹 재료의 연속 필라멘트를 절단함으로써 달성될 수 있다. 소정 절단 작업의 고도로 제어된 속성을 감안하면, 세라믹 섬유의 크기 분포는 매우 좁으며 복합재 특성을 제어하는 것을 가능하게 한다. 세라믹 섬유의 길이는, 예를 들어 CCD 카메라(올림푸스(Olympus) DP72, 일본 도쿄 소재) 및 분석 소프트웨어(올림푸스 스트림 에센셜즈(Olympus Stream Essentials), 일본 도쿄 소재)가 구비된 광학 현미경(올림푸스 MX61, 일본 도쿄 소재)을 사용하여 결정될 수 있다. 샘플은 유리 슬라이드 상에 세라믹 섬유의 대표적인 샘플링을 스프레딩하고 10X 배율에서 200개 이상의 세라믹 섬유의 길이를 측정함으로써 준비될 수 있다.

[0166] 적합한 섬유에는, 예를 들어 넥스텔 312, 440, 610 및 720과 같이 상표명 넥스텔(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함)로 입수가능한 세라믹 섬유가 포함된다. 한 가지 현재 바람직한 세라믹 섬유는 다결정질 α - Al_2O_3 를 포함한다. 적합한 알루미늄 섬유는, 예를 들어 미국 특허 제4,954,462호(우드(Wood) 등) 및 미국 특허 제5,185,299호(우드 등)에 기재되어 있다. 예시적인 알파 알루미늄 섬유는 상표명 넥스텔 610(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)으로 시판된다. 일부 실시 형태에서, 알루미늄 섬유는 다결정질 알파 알루미늄 섬유이고, 이온적인 산화물에 기초하여, 알루미늄 섬유의 총 중량을 기준으로 99 중량% 초과 Al_2O_3 및 0.2 내지 0.5 중량%의 SiO_2 를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 일부 바람직한 다결정질 알파 알루미늄 섬유는 평균 입도(grain size)가 1 마이크로미터 미만(또는, 일부 실시 형태에서, 심지어 0.5 마이크로미터 미만)인 알파 알루미늄을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다결정질 알파 알루미늄 섬유는 평균 인장 강도가 적어도 1.6 GPa(일부 실시 형태에서, 적어도 2.1 GPa, 또는 심지어 적어도 2.8 GPa)이다. 적합한 알루미늄노규산염 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제4,047,965호(카스트(Karst) 등)에 기재되어 있다. 예시적인 알루미늄노규산염 섬유는 쓰리엠 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에 의해 상표명 넥스텔 440 및 넥스텔 720으로 시판된다. 알루미늄노규산염 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제3,795,524호(사우먼(Sowman))에 기재되어 있다. 예시적인 알루미늄노규산염 섬유는 쓰리엠 컴퍼니에 의해 상표명 넥스텔 312로 시판된다. 질화붕소 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제3,429,722호(이코노미(Economy)) 및 제5,780,154호(오카노(Okano) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0167] 세라믹 섬유는 또한 다른 적합한 세라믹 산화물 필라멘트로부터 형성될 수 있다. 그러한 세라믹 산화물 필라멘트의 예에는 센트럴 글래스 파이버 컴퍼니, 리미티드(Central Glass Fiber Co., Ltd.)로부터 입수가능한 것들(예를 들어, EFH75-01, EFH150-31)이 포함된다. 약 2% 미만의 알칼리를 함유하거나 알칼리가 실질적으로 없는 알루미늄노규산염 유리 섬유(즉, "E-유리" 섬유)가 또한 바람직하다. E-유리 섬유는 수많은 상업적 공급처로부터 입수가능하다.

[0168] 유용한 안료의 예에는 제한 없이 하기가 포함된다: 백색 안료, 예컨대 산화티타늄, 인산아연, 황화아연, 산화아연 및 리소폰; 적색 및 적주황색(red-orange) 안료, 예컨대 산화철(고동색, 적색, 담적색), 철/크롬 산화물, 황셀렌화카드뮴 및 수은카드뮴(고동색, 적색, 주황색); 울트라마린(청색, 분홍색 및 자색), 크롬-주석(분홍색), 망간(자색), 코발트(자색); 주황색, 황색 및 담황색(buff) 안료, 예컨대 티탄산바륨, 황화카드뮴(황색), 크롬(주황색, 황색), 폴리브덴산염(주황색), 크롬산아연(황색), 티탄산니켈(황색), 산화철(황색), 니켈 텅스텐 티타늄, 아연 페라이트 및 티탄산크롬; 갈색 안료, 예컨대 산화철(담황색, 갈색), 망간/안티몬/티타늄 산화물, 티탄산망간, 천연 시에나토(siena)(암갈색), 티타늄 텅스텐 망간; 청록색 안료, 예컨대 알루미늄산크롬(청색), 크롬 코발트-알루미늄(터키옥색), 아이언 블루(청색), 망간(청색), 크롬 및 산화크롬(녹색) 및 티타늄 그린; 이뿐만 아니라 흑색 안료, 예컨대 산화철 블랙 및 카본 블랙. 경화된 조성물에서 원하는 색조를 달성하기 위하여 안료의 조합이 일반적으로 사용된다.

[0169] 형광 염료 및 안료의 사용은 또한 인쇄된 조성물이 블랙-라이트(black-light) 하에서 관찰될 수 있게 하는 데 유익할 수 있다. 특히 유용한 탄화수소 가용성 형광 염료는 2,5-비스(5-tert-부틸-2-벤즈옥사졸릴) 1 티오펜이다. 로다민과 같은 형광 염료가 또한 양이온성 중합체에 결합되어 수지의 일부로서 혼입될 수 있다.

[0170] 필요하다면, 본 발명의 조성물은 지시약, 가속제, 계면활성제, 습윤제, 산화방지제, 타르타르산, 킬레이트제, 완충제, 및 당업자에게 자명할 기타 유사 성분과 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 추가적으로, 약제 또는 다른 치료 물질이 선택적으로 광중합성 조성물에 첨가될 수 있다. 예에는, 치과용 조성물에 종종 사용되는 유

형의 불화물 공급원, 미백제, 우식 방지제(예를 들어, 자일리톨), 재광화제(예를 들어, 인산칼슘 화합물 및 다른 칼슘 공급원 및 인산염 공급원), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 요변성제(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제, 항진균제, 구강건조증 치료제, 탈감작제(desensitizer) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0171] 또한, 임의의 상기 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 그러한 첨가제들 중 임의의 하나의 선택 및 그의 양은 과도한 실험 없이 원하는 결과가 달성되도록 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0172] 본 명세서에서의 광중합성 조성물 재료는 또한 미경화된 물품, 경화된 물품, 그리고 후경화된 물품으로서 다양한 바람직한 특성을 나타낼 수 있다. 광중합성 조성물은, 미경화 시에, 하나 이상의 적층 제조 디바이스(예를 들어, 3D 인쇄 시스템)의 요건 및 파라미터에 부합하는 점도 프로파일을 갖는다. 유리하게는, 많은 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 최소량의 용매를 함유한다. 예를 들어, 조성물은 95% 내지 100% 고형물, 바람직하게는 100% 고형물을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 미경화 시에, 40°C에서 그리고 0.1 1/s의 전단률에서 40 mm 콘-플레이트 측정 시스템을 사용하는 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) AR-G2 자기 베어링 레오미터를 사용하여, 약 0.1 내지 1,000 Pa·s, 약 0.1 내지 100 Pa·s, 또는 약 1 내지 10 Pa·s의 역학 점도를 나타낸다. 일부 경우에, 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 미경화 시에, 약 10 Pa·s 미만의 역학 점도를 나타낸다.

[0173] *치과교정용 물품*

[0174] 상기 개시내용에 따른 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 포함한다. 본 발명의 광중합성 조성물로부터 제조된 경화된 치과교정용 물품의 순응성(conformability) 및 내구성은 표준 인장, 모듈러스, 및/또는 신율 시험에 의해 부분적으로 결정될 수 있다. 광중합성 조성물은 전형적으로 경질화 후에 하기 파라미터들 중 적어도 하나에 의해 특성화될 수 있다.

[0175] 치과교정용 물품은 바람직하게는 적어도 하나의 바람직한 물리적 특성을 나타낸다. 이들 물리적 특성은 하기를 포함한다: 초기 완화 모듈러스, 파단 신율, 인장 강도, 30분에서의 완화 모듈러스, 완화 모듈러스 손실(%), 추출가능한 성분의 중량%, 및 큰 온도 분리를 동반하는 손실 모듈러스 피크 및 tan 델타 피크, 및 물 흡수율의 중량%. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 적어도 2가지의 상이한 바람직한 물리적 특성, 더 바람직하게는 적어도 3가지의 상이한 바람직한 물리적 특성, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 초기 완화 모듈러스, 파단 신율, 및 인장 강도를 나타낸다. 이들 상이한 물리적 특성의 값이 하기에 기재되어 있다.

[0176] 치과교정용 물품은 선택적으로, 실온(즉, 22 내지 25°C)에서 48시간 동안 탈이온수 중에서 치과교정용 물품의 재료의 샘플을 컨디셔닝(즉, 침지(soaking))("물 컨디셔닝")한 후에, 동적 기계 분석(DMA)에 의해 결정될 때, 37°C 및 2% 변형률로 측정된 초기 완화 모듈러스가 100 메가파스칼(MPa) 이상을 나타낸다. DMA 절차는 하기 실시예에 상세히 기재되어 있다. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 200 MPa 이상, 300 MPa 이상, 400 MPa 이상, 500 MPa 이상, 600 MPa 이상, 700 MPa 이상, 800 MPa 이상, 900 MPa 이상, 1,000 MPa 이상, 1,100 MPa 이상, 또는 심지어 1,200 MPa 이상의 초기 완화 모듈러스를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 초기 완화 모듈러스는 약 3000, 2500, 2000 또는 1500 MPa 이하이다.

[0177] 치과교정용 물품은 선택적으로, 2% 변형률 하에서 37°C에서 물 중에 30분 동안 침지시킨 후 DMA에 의해 결정될 때 100 MPa 이상의 (예를 들어, 30분) 완화 모듈러스를 나타낸다. 완화 모듈러스에 대한 DMA 절차는 하기 실시예에 상세히 기재되어 있으며, 물 컨디셔닝 및 초기 완화 모듈러스 시험 후에 치과교정용 물품의 재료의 샘플에 대해 수행된다. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 200 MPa 이상, 300 MPa 이상, 400 MPa 이상, 500 MPa 이상, 600 MPa 이상, 700 MPa 이상, 800 MPa 이상, 900 MPa 이상, 또는 심지어 1,000 MPa 이상의 (예를 들어, 30분) 완화 모듈러스를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 30분) 완화 모듈러스는 약 1500, 1200, 1000 또는 800 MPa 이하이다.

[0178] 치과교정용 물품은 선택적으로, DMA에 의해 결정될 때 70% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)을 나타낸다. 이러한 손실은 초기 완화 모듈러스를 37°C 및 2% 변형률에서의 (예를 들어, 30분) 완화 모듈러스와 대비함으로써 결정된다. 본 발명의 적어도 소정의 실시 형태에 따른 치과교정용 물품은 물에 대한 노출 후에, 상이한 재료들로 제조된 물품보다 더 작은 완화 모듈러스 손실을 나타낸다는 것을 알아내었다. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 65% 이하, 60% 이하, 55% 이하, 50% 이하, 45% 이하 40% 이하, 또는 심지어 35% 이하의 완화 모듈러스 손실을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 완화 모듈러스 손실은 10%, 15%, 또는 20% 또는 그 이상이다.

[0179] 치과교정용 물품은 선택적으로, 37°C의 온도에서 24시간 동안 pH 7.4의 인산염-완충 식염수 중에서 치과교정용

물품의 재료의 샘플을 컨디셔닝(즉, 침지)("PBS 컨디셔닝")한 후에, 하기 실시예 섹션에 따라 결정될 때, 인쇄된 물품의 파단 신율이 20% 이상을 나타낸다. 높은 파단 신율은 치과교정용 물품이 환자에 의해 사용되는 동안에 너무 취성이고 잠재적으로 파단되는 것을 방지하는 데 도움이 된다. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 100% 이상, 110% 이상, 또는 심지어 120% 이상의 파단 신율을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 파단 신율은 250%, 240%, 230%, 220%, 210%, 200%, 190%, 180%, 170%, 160%, 150%, 또는 140% 이하이다.

[0180] 치과교정용 물품은 선택적으로, PBS 컨디셔닝 후에, 시험 시편 V를 사용하여, ASTM-D638-14에 따라 결정될 때 항복 인장 강도(또는 최대 인장 강도)가 14 MPa 이상을 나타낸다. 항복 강도(즉, 항복 시 강도)는 재료가 영구적으로 변형되기 전에 취급할 수 있는 최대 인장 응력으로서 정의된다. 파단 인장 강도는 응력-변형률 곡선 상에서 재료가 파단되는 지점을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 항복하는 샘플은 응력-변형률 곡선에서 구별되는 피크를 갖는다. 그러나, 취성 재료에 대한 응력-변형률 곡선은 항복점을 갖지 않으며, 종종 전체 변형률 범위에 걸쳐 선형이며, 결국 상당한 플라스틱 유동 없이 최대 인장 강도에서 파괴로 종결된다. 높은 인장 강도는 환자 구강에서 사용되는 동안 탄성이 되기에 충분한 강도를 갖는 치과교정용 물품에 기여한다. 바람직하게는, 치과교정용 물품은 15 MPa 이상, 17 MPa 이상, 20 MPa 이상, 25 MPa 이상, 30 MPa 이상, 35 MPa 이상, 40 MPa 이상, 45 MPa 이상, 50 MPa 이상, 또는 심지어 55 MPa 이상의 인장 강도를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 인장 강도는 100 MPa, 95 MPa, 90 MPa, 85 MPa, 80 MPa, 75 MPa, 또는 70 MPa 이하이다.

[0181] 선택된 실시 형태에서, 치과교정용 물품은 100 MPa의 초기 완화 모듈러스, 20% 이상의 파단 신율, 및 14 MPa 이상의 인장 강도를 나타낸다. 유사하게, 물품은 초기 완화 모듈러스, 파단 신율, 및 항복 인장 강도 각각의, 전술된 바람직한 값들의 임의의 조합을 나타낼 수 있다. 예기치 않게도, 적어도 소정의 실시 형태에 따른 광중합성 조성물은 이들 3가지 물리적 특성 모두를 동시에 갖는 물품을 형성할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0182] 선택된 실시 형태에서, 물품의 동적 기계 분석은 높은 30분 완화 모듈러스와 함께 높은 신율을 제공하는 특정 유형의 응답을 나타내었다. -40°C 미만에서 200°C 초과까지 1 Hz의 주파수 및 2°C/분의 온도 가열 램프 속도(ramp rate)로 측정될 때, 본 발명에 따른 일부 실시 형태는 20°C 미만, 더 바람직하게는 15°C 미만, 가장 바람직하게는 10°C 미만의 손실 모듈러스 피크를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 피크 손실 모듈러스 온도는 적어도 -70°C, -60°C, 또는 -50°C이다. 용어 피크는 반드시 손실 모듈러스의 전역 최대값을 의미하는 것은 아니고, 국소 최대값, 또는 더 큰 피크 상의 어깨부(shoulder)일 수 있다. 이들 물품은 높은 수준의 파단 신율을 나타내는 경향이 있다. 다른 실시 형태에서, 물품은 60°C 초과, 80°C 초과, 더 바람직하게는 100°C 초과, 가장 바람직하게는 110°C 초과, tan 델타 피크를 나타낼 수 있다. 일부 실시 형태에서, 피크 tan 델타 온도는 150°C, 140°C, 135°C, 또는 130°C 이하이다. 높은 30분 완화 모듈러스를 나타내는 물품은 60°C 초과, tan 델타 피크를 나타내었다. 높은 신율 및 높은 30분 완화 모듈러스 둘 모두를 나타내는 물품은 20°C 미만의 손실 모듈러스 피크 및 60°C 초과, tan 델타 피크를 나타내었다. 손실 모듈러스 및 tan 델타는, 예를 들어 문헌[Sepe, M.P. (1998 Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering. William Andrew Publishing/Plastics Design Library)]에 설명되어 있다.

[0183] 본 발명의 치과교정용 물품의 적어도 소정의 실시 형태에서, 물품은 유리하게도 상이한 더 친수성인 성분들로부터 제조된 물품보다 오염에 대해 더 저항성이다. 예를 들어, 음료 내의 염료 및 다른 착색된 물질은 전형적으로 친수성이며, 이에 따라 이들은 더 소수성인 조성물보다 더 친수성인 조성물에 대해 더 큰 친화성을 가질 것이다.

[0184] 소정 실시 형태에서, 치과교정용 물품은 물품의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이하의 추출가능한 성분, 1 중량% 이하, 0.75 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 또는 심지어 0.1% 이하의 추출가능한 성분을 포함한다. 하기 실시예에 상세히 기재된 바와 같이, 유기 용매 또는 물 중 어느 것도 성분을 추출하는 데 사용될 수 있다. 낮은 추출가능한 성분-함유 물품을 달성하는 데 도움을 주기 위한 치과교정용 물품의 후처리가 하기에 더 상세히 논의된다.

[0185] 상기 기계적 특성들은, 적절한 마모 강도 및 낮은 흡습성과 함께, 탄성 및 가요성을 필요로 하는 치과교정용 물품에 특히 매우 적합하다.

[0186] 방법

[0187] 제2 태양에서, 본 발명은 치과교정용 물품의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은

- [0188] a) 광중합성 조성물을 얻는 단계;
- [0189] b) 상기 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시키는 단계; 및
- [0190] c) 단계 a) 및 단계 b)를 반복하여, 다수의 층을 형성하고 상기 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함하고,
- [0191] 상기 광중합성 조성물은
- [0192] i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;
- [0193] ii) 광개시제;
- [0194] 및
- [0195] iii) 성분들의 중합 반응 생성물
- [0196] 을 포함하며, 상기 성분들은
- [0197] 1) 아이소시아네이트;
- [0198] 2) (메트)아크릴레이트 모노-올;
- [0199] 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:
- [0200] [화학식 I]
- [0201] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$
- [0202] (상기 식에서, 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23임); 및
- [0203] 4) 촉매를 포함한다.
- [0204] 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 공지된 기법에 의해 혼합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물의 제조 방법은 광중합성 조성물의 모든 또는 실질적으로 모든 성분을 혼합하는 단계, 혼합물을 가열하는 단계, 및 선택적으로, 가열된 혼합물을 여과하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 혼합물을 연화(softening)시키는 단계는 약 50°C의 온도에서 또는 약 50°C 내지 약 85°C의 범위에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 조성물의 모든 또는 실질적으로 모든 성분을 반응 용기 내에 넣고, 생성된 혼합물을 교반하면서 약 50°C 내지 약 85°C 범위의 온도로 가열함으로써 생성된다. 혼합물이 실질적으로 균질화된 상태를 달성할 때까지 가열 및 교반은 계속된다.
- [0205] 많은 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 하기에 상세히 논의되는 바와 같이 배트 중합된다.
- [0206] 물품의 형상은 제한되지 않으며, 전형적으로 형상화된 일체형 물품을 포함하는데, 여기서 하나 초과와 치수 변동이 단일 일체형 물품에 의해 제공된다. 예를 들어, 물품은 하나 이상의 채널, 하나 이상의 언더컷(undercut), 하나 이상의 천공부, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그러한 특징부는 전형적으로 통상적인 성형 방법을 사용하여 일체형 물품에 제공하는 것이 가능하지 않다. 특정 치과교정용 물품이 하기에 추가로 상세히 기재된다.
- [0207] 광중합성 조성물의 성분들은 상기에 상세히 논의된 바와 같다. 많은 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 UV 방사선, e-빔 방사선, 가시 방사선, 또는 이들의 조합을 포함하는 화학 방사선을 사용하여 경화된다. 더욱이, 상기 방법은 선택적으로, 화학 방사선을 사용하여 치과교정용 물품을 후경화시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0208] 소정 실시 형태에서, 상기 방법은 광중합성 조성물의 배트 중합을 포함한다. 배트 중합이 이용될 때, 방사선은 광중합성 조성물을 보유하는 용기(예를 들어, 배트)의 벽, 예를 들어 측벽 또는 하부벽을 통해 지향될 수 있다.
- [0209] 일부 실시 형태에서, 경화된 상태의 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물은 하나 이상의 원하는 특성을 나타낼 수 있다. "경화된" 상태의 광중합성 조성물은 적어도 부분적으로 중합 및/또는 가교결합된 중합성 성분을 포함하는 광중합성 조성물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에, 경화 물품은 적어도 약 10% 중합 또는 가교결합되거나 또는 적어도 약 30% 중합 또는 가교결합된다. 일부 경우에, 경화된 광중합성 조성물은 적어도 약

50%, 적어도 약 70%, 적어도 약 80%, 또는 적어도 약 90% 중합 또는 가교결합된다. 경화된 광중합성 조성물은 또한 약 10% 내지 약 99% 중합 또는 가교결합될 수 있다.

[0210] 치과교정용 물품의 제작

[0211] 일단 상기에 기재된 바와 같이 제조되면, 본 발명의 광중합성 조성물은 다수의 적층 제조 공정에 사용되어 다양한, 예를 들어 치과교정용 물품을 생성할 수 있다. 3차원 물품을 생성하기 위한 일반화된 방법(100)이 도 1에 예시되어 있다. 상기 방법에서의 각각의 단계가 하기에 더 상세히 논의될 것이다. 먼저, 단계(110)에서, 원하는 광중합성 조성물(예를 들어, 적어도 하나의 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체를 포함함)을 제공하고, 적층 제조 디바이스에 의해 또는 적층 제조 디바이스 내에서 사용하기 위한 저장소, 카트리지, 또는 다른 적합한 용기 내로 도입한다. 적층 제조 디바이스는 단계(120)에서 일련의 컴퓨터화된 설계 명령어에 따라 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시킨다. 단계(130)에서, 단계(110) 및/또는 단계(120)를 반복하여 다수의 층을 형성하여 3차원 구조를 포함하는 물품(즉, 치과교정용 물품)을 생성한다. 선택적으로, 단계(140)에서 미경화 광중합성 조성물을 물품으로부터 제거하고, 추가로 선택적으로, 단계(150)에서 물품을 추가로 경화시켜 물품 내에 남아 있는 미경화 광중합성 성분을 중합하고, 또 추가로 선택적으로, 단계(160)에서 물품을 열 처리한다.

[0212] 본 명세서에 기재된 3차원 물품 또는 물체를 인쇄하는 방법은 적층 방식으로 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물의 복수의 층으로부터 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 구축 재료 조성물의 층들은 컴퓨터 판독가능 포맷의 3차원 물품의 이미지에 따라 침착될 수 있다. 일부 또는 모든 실시 형태에서, 광중합성 조성물은 미리 선택된 컴퓨터 이용 설계(CAD) 파라미터에 따라 침착된다.

[0213] 추가적으로, 본 명세서에 기재된 3D 물품을 제조하는 방법은 소위 "스테레오리소그래피/베트 중합" 3D 인쇄 방법을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 3차원 제조를 위한 다른 기법이 알려져 있으며, 본 명세서에 기재된 응용에 사용하기에 적합하게 구성될 수 있다. 더 일반적으로, 3차원 제작 기법은 계속 이용가능하게 된다. 특정 물품 특성에 대해 양립가능한 제작 점도 및 해상도를 제공한다면, 모든 그러한 기법은 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물과 함께 사용하도록 구성될 수 있다. 특정 인쇄 또는 다른 제작 기술에 맞게 필요에 따라 구성되거나 아니면 재포맷될 수 있는, 3차원 물체를 나타내는 데이터를 사용하여, 본 명세서에 기재된 임의의 제작 기술을 단독으로 또는 다양한 조합으로 사용하여 제작이 수행될 수 있다.

[0214] 베트 중합(예를 들어, 스테레오리소그래피)을 사용하여 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물로부터 3D 물품을 형성하는 것이 전적으로 가능하다. 예를 들어, 일부 경우에, 3D 물품을 인쇄하는 방법은 유체 상태의 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물을 용기 내에 보유하는 단계 및 용기 내의 광중합성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하여 광중합성 조성물의 유체 층의 적어도 일부분을 고화함으로써, 3D 물품의 단면을 한정하는 경질화된 층을 형성하는 단계를 포함한다. 추가적으로, 본 명세서에 기재된 방법은 광중합성 조성물의 경질화된 층을 높이거나 낮추어서, 용기 내의 유체의 표면에 미경질화 광중합성 조성물의 새로운 또는 제2 유체 층을 제공하는 단계, 이후에 다시 용기 내의 광중합성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하여 광중합성 조성물의 새로운 또는 제2 유체 층의 적어도 일부분을 고화하여, 3D 물품의 제2 단면을 한정하는 제2 고화된 층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 3D 물품의 제1 및 제2 단면은 광중합성 조성물을 고화하기 위한 에너지의 인가에 의해 z-방향(또는 상기에 언급된 높이거나 낮추는 방향에 상응하는 구축 방향)으로 서로 접합 또는 접촉될 수 있다. 더욱이, 용기 내의 광중합성 조성물에 에너지를 선택적으로 인가하는 단계는 광중합성 조성물을 경화시키는 데 충분한 에너지를 갖는, 화학 방사선, 예를 들어 UV 방사선, 가시 방사선 또는 e-빔 방사선을 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기재된 방법은 엘리베이터 플랫폼을 높이거나 낮춤으로써 제공되는 유체 광중합성 조성물의 새로운 층을 평탄화(planarizing)하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 그러한 평탄화는, 일부 경우에, 와이퍼 또는 롤러 또는 리코터(recoater)를 이용함으로써 수행될 수 있다. 평탄화는, 분배된 재료를 평평하게 하여 과량의 재료를 제거하고 프린터의 지지 플랫폼 상에 균일하게 평활한 상태로 노출된 또는 편평한 위로 향하는 표면을 생성함으로써, 재료를 경화시키기 전에 하나 이상의 층의 두께를 보정한다.

[0215] 또한, 전술된 공정은 3D 물품을 제공하기 위하여 선택된 횟수로 반복될 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 일부 경우에, 이 공정은 "n"회 반복될 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 방법의 하나 이상의 단계, 예를 들어 광중합성 조성물의 층에 에너지를 선택적으로 인가하는 단계는 컴퓨터-판독가능 포맷의 3D 물품의 이미지에 따라 수행될 수 있음이 이해되어야 한다. 적합한 스테레오리소그래피 프린터는 미국 사우스 캐롤라이나주 록힐 소재의 쓰리디 시스템즈(3D Systems)로부터 입수가능한 비퍼 프로(Viper Pro) SLA 및 미국 캘리포니아주 애너하임 힐즈 소재의 아시가 유에스에이(Asiga USA)로부터 입수가능한 아시가 피코 플러스 39(Asiga PICO PLUS 39)를 포함한다.

- [0216] 도 2는 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물 및 방법과 함께 사용될 수 있는 예시적인 스테레오리소그래피 장치("SLA")를 나타낸다. 일반적으로, SLA(200)는 레이저(202), 광학체(204), 스티어링 렌즈(steering lens)(206), 엘리베이터(208), 플랫폼(210), 및 스트레이트 에지(straight edge)(212)를 포함할 수 있으며, 배트(214) 내에는 광중합성 조성물이 충전되어 있다. 작동 시에, 레이저(202)는 광중합성 조성물의 표면을 가로질러 스티어링되어 광중합성 조성물의 단면을 경화시키고, 그 후에, 엘리베이터(208)가 플랫폼(210)을 약간 낮추고, 다른 단면이 경화된다. 스트레이트 에지(212)는 층들 사이의 경화된 조성물의 표면을 스유펙하여, 새로운 층의 추가 전에 표면을 평활하게 하고 정상화할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 배트(214)는 액체 수지로 서서히 충전될 수 있으며, 이 동안에 물품이 광중합성 조성물의 상부 표면 상에 적층식으로 드로잉된다(drawn).
- [0217] 관련 기술에서는, 디지털 광원 처리("DLP")에 의한 배트 중합이 또한 경화성 중합체(예를 들어, 광중합성 조성물)의 용기를 사용한다. 그러나, DLP 기반 시스템에서는, 2차원 단면이 경화성 재료 상에 투영되어, 전체 평면의 원하는 섹션을 투영된 빔에 대해 횡방향으로 한 번에 경화시킨다. 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물과 함께 사용하도록 구성될 수 있는 바와 같은 모든 그러한 경화성 중합체 시스템은 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "배트 중합 시스템"의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 소정 실시 형태에서, 예를 들어, 미국 특허 제9,205,601호 및 제9,360,757호(둘 모두 데시몬(DeSimone) 등)에 기재된 바와 같이, 카본 3D, 인크.(Carbon 3D, Inc., 미국 캘리포니아주 레드우드 시티 소재)로부터 구매가능한 장치와 같이, 연속 모드로 사용되도록 구성된 장치가 이용될 수 있다.
- [0218] 도 5를 참조하면, 본 명세서에 기재된 광중합성 조성물 및 방법과 함께 사용될 수 있는 다른 SLA 장치의 일반적인 개략도가 제공된다. 일반적으로, 장치(500)는 레이저(502), 광학체(504), 스티어링 렌즈(506), 엘리베이터(508) 및 플랫폼(510)을 포함할 수 있으며, 배트(514) 내에는 광중합성 조성물(519)이 충전되어 있다. 작동 시에, 레이저(502)는 배트(514)의 벽(520)(예컨대, 바닥)을 통해 광중합성 조성물 내로 스티어링되어 광중합성 조성물(519)의 단면을 경화시켜 물품(517)을 형성하고, 그 후에 엘리베이터(508)가 플랫폼(510)을 약간 높이고 다른 단면이 경화된다.
- [0219] 더 일반적으로, 광중합성 조성물은 전형적으로 UV 방사선, e-빔 방사선, 가시 방사선, 또는 이들의 임의의 조합과 같은 화학 방사선을 사용하여 경화된다. 숙련된 전문가는 과도한 실험 없이 특정 응용에 적합한 방사선 공급원 및 파장 범위를 선택할 수 있다.
- [0220] 3D 물품이 형성된 후에, 3D 물품을 전형적으로 적층 제조 장치로부터 꺼내고 용매 중에서 행구는데(예를 들어, 초음파, 또는 버블링, 또는 분무 행균), 이는 미경화 광중합성 조성물의 일부분을 용해시킬 것이나 경화된 고체 상태 물품(예를 들어 생소지)은 용해시키지 않을 것이다. 물품을 세정하고 물품 표면에 있는 미경화 재료를 제거하기 위한 임의의 다른 통상적인 방법이 또한 이용될 수 있다. 이 단계에서, 3차원 물품은 전형적으로 방법(100)의 나머지 선택적인 단계에서의 취급을 위해 충분한 생강도를 갖는다.
- [0221] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 단계(120)에서 얻어진 형성된 물품이 수축되어(즉, 부피가 감소되어), (선택적인) 단계(150) 후의 물품의 치수는 예상된 것보다 더 작을 것으로 예상된다. 예를 들어, 경화된 물품은 5 부피% 미만, 4 부피% 미만, 3 부피% 미만, 2 부피% 미만, 또는 심지어 1 부피% 미만만큼 수축할 수 있으며, 이는 선택적인 후경화 시에 약 6 내지 8 부피%만큼 수축하는 물품을 제공하는 다른 조성물과는 대조적이다. 이러한 부피% 수축량은 전형적으로 최종 물체의 형상에서 유의미한 뒤틀림(distortion)을 초래하지는 않을 것이다. 따라서, 최종 경화된 물품의 디지털 표현에 있어서의 치수가 이러한 수축을 보상하도록 전역 스케일 인자(global scale factor)에 따라 스케일이 조정될 수 있다는 것이 특히 고려된다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 디지털 물품 표현의 적어도 일부분은 인쇄되는 기구의 원하는 크기의 적어도 101%, 일부 실시 형태에서 적어도 102%, 일부 실시 형태에서 적어도 104%, 일부 실시 형태에서 적어도 105%, 그리고 일부 실시 형태에서 적어도 110%일 수 있다.
- [0222] 상기 단계(110) 및 단계(120)에 따라 보정 부분을 생성함으로써 임의의 주어진 광중합성 조성물 제형에 대하여 전역 스케일 인자를 계산할 수 있다. 보정 물품의 치수는 후경화 전에 측정될 수 있다.
- [0223] 일반적으로, 상기에 논의된 바와 같이 단계(120)에서 초기 적층 제조에 의해 형성되는 3차원 물품은 완전 경화되지 않는데, 이는, 심지어 행균 후에도, 조성물 내의 광중합성 재료의 전부가 중합된 것은 아님을 의미한다. 일부 미경화 광중합성 재료는 전형적으로 세정 공정(예를 들어 선택적인 단계(140)) 동안 인쇄 물품의 표면으로부터 제거된다. 물품 표면뿐만 아니라 벌크 물품 그 자체도 전형적으로 여전히 미경화 광중합성 재료를 보유하는데, 이는 추가 경화를 시사한다. 잔류 미경화 광중합성 조성물을 제거하는 것은 물품이 후속적으로 후경화될 때, 미경화 잔류 광중합성 조성물이 바람직하지 않게 물품 상에 직접 경화되는 것을 최소화하는 데 특히 유용하

다.

[0224] 추가 경화는 화학 방사선 조사, 가열, 또는 둘 모두를 추가로 행함으로써 달성될 수 있다. 화학 방사선에 대한 노출은 약 10분 내지 60분 초과 범위의 시간 동안 임의의 편리한 방사선원, 일반적으로 UV 방사선, 가시 방사선, 및/또는 e-빔 방사선에 의해 달성될 수 있다. 가열은 일반적으로 불활성 분위기 내에서 약 10분 내지 60분 초과 범위의 시간 동안 약 75 내지 150℃ 범위의 온도에서 수행된다. UV 방사선과 열 에너지를 조합한, 소위 후경화 오븐이 단계(150) 및/또는 단계(160)의 후경화 공정에 사용하기에 특히 매우 적합하다. 일반적으로, 후경화는 후경화되지 않은 동일한 3차원 물품에 비하여 3차원 물품의 기계적 특성 및 안정성을 개선한다.

[0225] 3D 인쇄에 대한 특히 매력적인 한 가지 가능성은 치과교정용 클리어 트레이 얼라이너(orthodontic clear tray aligner)의 직접 생성에 있다. 얼라이너 또는 중합체 또는 셸 기구(polymeric or shell appliance)로도 알려진 이들 트레이는 일련의 형태로 제공되며, 원하는 목표 배열을 향해 증분적 단계로 치아를 점차적으로 이동시키기 위하여, 수개월의 기간에 걸쳐, 연속해서 착용되는 것으로 의도된다. 일부 유형의 클리어 트레이 얼라이너는 환자의 치열공의 각각의 치아를 수용하기 위한 일련의 치아-형상 리셉터클들을 가지며, 리셉터클들은 중합체 재료의 탄성 특성에 의해 각각의 치아를 그의 원하는 목표 위치를 향해 증분적으로 밀어내기 위하여 하나의 기구로부터 그 다음 기구까지 약간 상이한 위치들에 배향된다. 클리어 트레이 얼라이너 및 다른 탄성 기구를 제조하기 위한 다양한 방법이 과거에 제안되어 왔다. 전형적으로, 전술된 스테레오리소그래피와 같은 적층 제조 방법을 사용하여 각각의 치열공에 대하여 양각 치열공 모델이 제작된다. 후속으로, 중합체 재료의 시트가 치열공 모델 각각 위에 배치되고, 각각의 모델 치열공의 모델 치아에 순응하도록 열, 압력 및/또는 진공 하에서 형성된다. 형성된 시트는 세정되고 필요에 따라 트리밍되고, 생성된 치열공-형상화된 기구는 원하는 수의 다른 기구와 함께 치료 전문의에게 운송된다.

[0226] 3D 인쇄에 의해 직접 생성된 얼라이너 또는 다른 탄성 기구는, 치열공의 몰드를 인쇄하고 추가로 기구를 열성형하는 것에 대한 필요성을 없앨 것이다. 또한, 새로운 얼라이너 설계를 가능하게 하고 치료 계획에서 더 많은 자유도를 제공할 것이다. 클리어 트레이 얼라이너 및 다른 탄성 치과교정용 장치를 직접 인쇄하는 예시적인 방법이 국제특허 공개 W02016/109660호(라비(Raby) 등), W02016/148960호(시나더(Cinader) 등) 및 W02016/149007호(오다(Oda) 등)뿐만 아니라, 미국 특허 출원 공개 제2011/0091832호(김(Kim) 등) 및 미국 특허 출원 공개 제2013/0095446호(키칭(Kitching))에 기술되어 있다.

[0227] 하기는 인쇄된 기구(300)로서 클리어 트레이 얼라이너를 생성하기 위한 일반적인 방법을 기술한다. 그러나, 유사한 기법 및 본 발명의 광중합성 조성물을 사용하여 다른 치과용 및 치과교정용 물품이 생성될 수 있다. 대표적인 예에는 국제특허 공개 W02016/109660호(라비 등)에 기재된 교합창(occlusal window)을 갖는 제거가능한 기구, 미국 특허 출원 공개 제2014/0356799호(시나더 등)에 기재된 구개 플레이트(palatal plate)를 갖는 제거가능한 기구; 및 국제특허 공개 W02016/148960호 및 W02016/149007호(오다 등)뿐만 아니라 미국 특허 출원 공개 제2008/0248442호(시나더 등)에 기재된 탄성 중합체성 아치 부재가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 더욱이, 광중합성 조성물은 간접 접합 트레이, 예를 들어 국제특허 공개 W02015/094842호(파엘(Paehl) 등) 및 미국 특허 출원 공개 제2011/0091832호(김 등)에 기재된 것들, 및 크라운, 브리지, 베니어, 인레이(inlay), 온레이(onlay), 충전재, 및 보철(예를 들어, 부분 또는 완전 의치)을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다른 치과용 물품의 생성에 사용될 수 있다. 다른 치과교정용 기구 및 디바이스에는 치과교정용 브래킷, 협면관(buccal tube), 설측 유지 장치(lingual retainer), 치과교정용 밴드, 클래스 II 및 클래스 III 교정기, 수면 무호흡증 디바이스, 바이트 오프너(bite opener), 버튼, 클리트(cleat), 및 다른 부착 디바이스가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0228] 광중합성 조성물에 의한 치과교정용 기구의 제작

[0229] 물품의 특히 관심 있는 일 구현 형태가 도 3에 대체로 도시되어 있다. 적층 제조된 물품(300)은 클리어 트레이 얼라이너이고, 환자 치아의 일부 또는 전부에 걸쳐 제거가능하게 위치설정 가능하다. 일부 실시 형태에서, 기구(300)는 복수의 증분적 조정 기구들 중 하나이다. 기구(300)는 내부 공동(cavity)을 갖는 셸을 포함할 수 있다. 내부 공동은, 치아를 수용하고 하나의 치아 배열로부터 연속적인 치아 배열로 탄성적으로 재위치설정하도록 형상화된다. 내부 공동은 복수의 리셉터클을 포함할 수 있으며, 이들 각각은 환자 치열공의 각각의 치아에 연결되고 그를 수용하도록 구성된다. 리셉터클들은 공동의 길이를 따라 서로 이격되어 있지만, 인접한 리셉터클들의 접한 영역들이 서로 연통 상태에 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 셸은 상악 또는 하악에 존재하는 모든 치아에 걸쳐 끼워 맞추어진다. 전형적으로, 치아들 중 단지 소정의 하나(여러 개)가 재위치설정될 것이며, 한편 다른 치아들은 치과용 기구를 정위치에 유지하기 위한 기부 또는 앵커 영역을 제공할 것인데, 그

것은 치료되는 치아 또는 치아들에 대해 재위치설정 탄성력을 인가하기 때문이다.

- [0230] 환자의 치아의 위치설정을 용이하게 하기 위하여, 궁극적으로 상기 치아를 새로운 원하는 위치로 정렬하기 위해 기구(300)가 환자에 의해 착용될 때, 리셉터클들 중 적어도 하나가 환자의 상응하는 치아에 회전력 및/또는 병진력을 인가하도록 정렬될 수 있다. 일부 특정 예에서, 기구(300)는 단지 압축력 또는 선형력만을 제공하도록 구성될 수 있다. 동일한 또는 상이한 예에서, 기구(300)는 리셉터클 내의 치아들 중 하나 이상에 병진력을 인가하도록 구성될 수 있다.
- [0231] 일부 실시 형태에서, 기구(300)의 셸은 상악 또는 하악에 존재하는 일부 또는 모든 전치(anterior teeth)에 걸쳐 끼워 맞추어진다. 전형적으로, 치아들 중 단지 소정의 하나(여러 개)가 재위치설정될 것이며, 한편 다른 치아들은 기구를 정위치에 유지하기 위한 기부 또는 앵커 영역을 제공할 것인데, 그것은 재위치설정되는 치아 또는 치아들에 대해 재위치설정 탄성력을 인가하기 때문이다. 따라서, 기구(300)는 임의의 리셉터클이 치아의 현재 위치를 유지하기 위하여 특정 위치에서의 치아의 체류를 용이하게 하도록 형상화되도록 설계될 수 있다.
- [0232] 본 발명의 광중합성 조성물을 사용하여 치과교정용 기구를 생성하는 방법(400)은 도 4에 약술된 일반적인 단계들을 포함할 수 있다. 상기 방법의 개별 태양들이 하기에 더 상세히 논의된다. 상기 방법은 환자 치아를 재위치설정하기 위한 치료 계획을 작성하는 단계를 포함한다. 간략하게 말하면, 치료 계획은 환자 치아의 초기 배열을 나타내는 데이터를 획득하는 단계(단계(410))를 포함할 수 있는데, 이는 전형적으로 치료 개시 전에 환자 치아의 인상 또는 스캔을 획득하는 단계를 포함한다. 치료 계획은 원하는 바의 환자의 전치 및 후치의 최종 또는 목표 배열을 확인하는 단계(단계(420))뿐만 아니라, 초기 배열로부터, 선택된 최종 또는 목표 배열을 향해 치료 경로를 따라 적어도 전치를 이동시키기 위한 복수의 계획된 연속 또는 중간 치아 배열을 확인하는 단계(단계(430))를 또한 포함할 것이다. 치료 계획에 기초하여 하나 이상의 기구를 가상으로 설계할 수 있으며(단계(440)), 기구 설계를 나타내는 이미지 데이터를 STL 포맷으로, 또는 임의의 다른 적합한 컴퓨터 처리가능 포맷으로 적층 제조 디바이스(예를 들어, 3D 프린터 시스템)로 내보낼 수 있다(단계(450)). 적층 제조 디바이스 내에 보유된 본 발명의 광중합성 조성물을 사용하여 기구를 제조할 수 있다(단계(460)).
- [0233] 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 비밀시적) 기계 판독가능 매체가 본 발명의 적어도 소정의 태양에 따른 물품의 적층 제조에 이용된다. 데이터는 전형적으로 기계 판독가능 매체에 저장된다. 데이터는 물품의 3차원 모델을 나타내는데, 이는 적층 제조 장비(예를 들어, 3D 프린터, 제조 디바이스 등)와 인터페이스하는 적어도 하나의 컴퓨터 프로세서에 의해 액세스될 수 있다. 이 데이터는 적층 제조 장비가 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 물품을 생성하게 하는 데 사용되며, 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물의 블렌드를 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올;
- [0234] [화학식 I]
- [0235] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 측매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23(의 정수)이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다. 광중합성 조성물의 상세 사항은 상기에 기재된 바와 같다.
- [0236] 물품을 나타내는 데이터는 컴퓨터 이용 설계(CAD) 데이터와 같은 컴퓨터 모델링을 사용하여 생성될 수 있다. (예를 들어, 중합체) 물품 설계를 나타내는 이미지 데이터는 STL 포맷으로 또는 임의의 다른 적합한 컴퓨터 처리가능 포맷으로 적층 제조 장비로 내보내질 수 있다. 3차원 객체를 스캐닝하기 위한 스캐닝 방법이 또한 물품을 나타내는 데이터를 생성하는 데 이용될 수 있다. 데이터를 획득하기 위한 하나의 예시적인 기법은 디지털 스캐닝이다. X-선 방사선촬영(X-ray radiography), 레이저 스캐닝, 컴퓨터 단층촬영(computed tomography, CT), 자기 공명 영상(magnetic resonance imaging, MRI) 및 초음파 영상(ultrasound imaging)을 포함하는 임의의 다른 적합한 스캐닝 기법이 물품을 스캐닝하기 위해 사용될 수 있다. 다른 가능한 스캐닝 방법, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2007/0031791호(시나더, 주니어(Cinader, Jr.) 등)에 기재되어 있다. 스캐닝 작업으로부터의 원시 데이터, 및 원시 데이터로부터 도출된 물품을 나타내는 데이터 둘 모두를 포함할 수 있는 초기 디지털 데이터 세트는 임의의 주위 구조체(예를 들어, 물품을 위한 지지체)로부터 물품 설계를 세그먼트화하도록 처리될 수 있다. 선택된 실시 형태에서, 스캐닝 기법은, 예를 들어 환자를 위한 치과교정용 물품을 맞춤형하기 위해 환자 구강을 스캐닝하는 것을 포함할 수 있다.
- [0237] 종종, 기계 판독가능 매체는 컴퓨팅 디바이스의 일부로서 제공된다. 컴퓨팅 디바이스는 하나 이상의 프로세서,

휘발성 메모리(RAM), 기계 판독가능 매체를 판독하기 위한 디바이스, 및 디스플레이, 키보드, 및 포인팅 디바이스와 같은 입력/출력 디바이스를 가질 수 있다. 추가로, 컴퓨팅 디바이스는 운영 체제 및 기타 애플리케이션 소프트웨어와 같은, 기타 소프트웨어, 펌웨어, 또는 이들의 조합을 또한 포함할 수 있다. 컴퓨팅 디바이스는, 예를 들어, 워크스테이션, 랩톱, 개인 휴대용 정보 단말기(PDA), 서버, 메인프레임 또는 임의의 다른 범용 또는 전용 컴퓨팅 디바이스일 수 있다. 컴퓨팅 디바이스는 컴퓨터 판독가능 매체(예컨대, 하드 드라이브, CD-ROM, 또는 컴퓨터 메모리)로부터 실행가능 소프트웨어 명령어를 판독할 수 있거나, 다른 네트워크화된 컴퓨터와 같은, 컴퓨터에 논리적으로 접속된 다른 소스로부터 명령어를 수신할 수 있다. 도 10을 참조하면, 컴퓨팅 디바이스(1000)는 종종 내부 프로세서(1080), 디스플레이(1100)(예를 들어, 모니터), 및 하나 이상의 입력 디바이스, 예를 들어 키보드(1140) 및 마우스(1120)를 포함한다. 도 10에서, 얼라이너 물품(1130)이 디스플레이(1100) 상에 나타나 있다.

[0238] 도 6을 참조하면, 소정 실시 형태에서, 본 발명은 시스템(600)을 제공한다. 시스템(600)은 물품(예를 들어, 도 10의 디스플레이(1100) 상에 나타나 있는 바와 같은 얼라이너(1130))의 3D 모델(610)을 디스플레이하는 디스플레이(620); 및 사용자에게 의해 선택된 3D 모델(610)에 응답하여, 3D 프린터/적층 제조 디바이스(650)가 물품(660)의 물리적 객체를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서(630)를 포함한다. 종종, 특히 사용자가 3D 모델(610)을 선택하기 위해, 입력 디바이스(640)(예를 들어, 키보드 및/또는 마우스)가 디스플레이(620) 및 적어도 하나의 프로세서(630)와 함께 이용된다. 물품(660)은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하며, 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물의 블렌드를 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0239] [화학식 I]

[0240] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다. 광중합성 조성물의 상세 사항은 상기에 기재된 바와 같다.

[0241] 도 7을 참조하면, 프로세서(720)(또는 하나 초과)의 프로세서)는 기계 판독가능 매체(710)(예를 들어, 비밀시적 매체), 3D 프린터/적층 제조 디바이스(740), 및 선택적으로, 사용자에게 의한 관찰을 위한 디스플레이(730)의 각각과 통신한다. 3D 프린터/적층 제조 디바이스(740)는 물품(750)(예를 들어, 도 10의 디스플레이(1100) 상에 나타나 있는 바와 같은 얼라이너 물품(1130))의 3D 모델을 나타내는 데이터를 기계 판독가능 매체(710)로부터 제공하는 프로세서(720)로부터의 명령어에 기초하여 하나 이상의 물품(750)을 제조하도록 구성된다.

[0242] 도 8을 참조하면, 예를 들어 그리고 제한 없이, 적층 제조 방법은 (예를 들어, 비밀시적) 기계 판독가능 매체로부터, 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태에 따른 물품의 3D 모델을 나타내는 데이터를 검색하는 단계(810)를 포함한다. 상기 방법은, 하나 이상의 프로세서에 의해, 데이터를 사용하여 제조 디바이스와 인터페이스하는 적층 제조 애플리케이션을 실행하는 단계(820); 및 제조 디바이스에 의해, 물품의 물리적 객체를 생성하는 단계(830)를 추가로 포함한다. 적층 제조 장비는 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시켜 물품을 형성할 수 있다. 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하며, 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물의 블렌드를 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0243] [화학식 I]

[0244] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다. 광중합성 조성물의 상세 사항은 상기에 기재된 바와 같다. 하나 이상의 다양한 선택적 후처리 단계(840)가 수행될 수 있다. 전형적으로, 남아 있는 중합되지 않은 광중합성 성분이 경화될 수 있다. 물품은 치과교정용 물품을 포함한다.

[0245] 추가적으로, 도 9를 참조하면, 물품을 제조하는 방법은, 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 디바이스에 의해, 물품의 복수의 층을 특징하는 데이터를 포함하는 디지털 객체를 수신하는 단계(910); 및 적층 제조 공정에 의해

제조 디바이스를 사용하여, 디지털 객체에 기초하여 물품을 생성하는 단계(920)를 포함한다. 다시, 물품은 하나 이상의 후처리 단계(930)를 거칠 수 있다.

[0246] 본 발명의 선택된 실시 형태

[0247] 실시 형태 1은 치과교정용 물품이다. 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 a) 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0248] [화학식 I]

[0249] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0250] 실시 형태 2는, 실시 형태 1에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올은 화학식 II를 갖는, 치과교정용 물품이다:

[0251] [화학식 II]

[0252] $HO-Q-(A)_p$. Q 는 다가 유기 연결기이고, A 는 화학식 $-XC(=O)C(R_3)=CH_2$ 의 (메트)아크릴 작용기이며, 여기서 X 는 O , S , 또는 NR_4 이고, R_4 는 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬이고, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 저급 알킬 또는 H 이고, p 는 1 또는 2이다.

[0253] 실시 형태 3은, 실시 형태 2에 있어서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q 는 알킬렌 기이고, p 는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A 에서, X 는 O 이고, R_3 은 메틸 또는 H 인, 치과교정용 물품이다.

[0254] 실시 형태 4는, 실시 형태 2 또는 실시 형태 3에 있어서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q 는 알킬렌 기이고, p 는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A 에서, X 는 O 이고, R_3 은 메틸인, 치과교정용 물품이다.

[0255] 실시 형태 5는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 화학식 III의 화합물을 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다:

[0256] [화학식 III]

[0257] $(H_2C=C(R_3)C(=O)-X)_p-Q-OC(=O)NH-R_{di}-NHC(=O)O-Q-(X-C(=O)(R_3)C=CH_2)_p$. X , Q , p , 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_{di} 는 다이아이소시아네이트의 잔기이다.

[0258] 실시 형태 6은, 실시 형태 5에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 성분들의 중합 동안 생성되는, 치과교정용 물품이다.

[0259] 실시 형태 7은, 실시 형태 5 또는 실시 형태 6에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 광중합성 조성물에 첨가되는, 치과교정용 물품이다.

[0260] 실시 형태 8은, 실시 형태 5 내지 실시 형태 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 0.05 내지 20 중량%(wt%)의 양으로 존재하는, 치과교정용 물품이다.

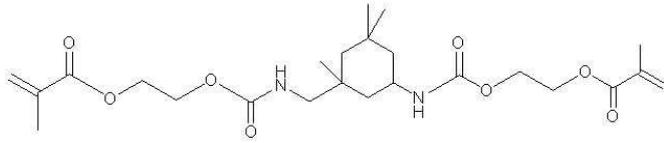
[0261] 실시 형태 9는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 1.5 내지 12 중량%의 양으로 존재하는, 치과교정용 물품이다.

[0262] 실시 형태 10은, 실시 형태 5 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 양으로 존재하는, 치과교정용 물품이다.

[0263] 실시 형태 11은, 실시 형태 5 내지 실시 형태 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물에서, X 는 O 인, 치과교정용 물품이다.

[0264] 실시 형태 12는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 화학식 IV의 화합물인, 치과교정용 물품이다:

[0265] [화학식 IV]



[0266] 실시 형태 13은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 이작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0268] 실시 형태 14는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 다이사이클로펜타다이에닐 아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 다이메틸-1-아다만틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, *tert*-부틸 메타크릴레이트), 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸-사이클로헥실메타크릴레이트(예를 들어, *시스*-4-*tert*-부틸-사이클로헥실메타크릴레이트, 73/27 트랜스/*시스*-4-*tert*-부틸사이클로헥실메타크릴레이트, 및/또는 트랜스-4-*tert*-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트) 2-데카하이드로나프틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜타다이에닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d,l*-아이소보르닐 메타크릴레이트), 다이메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트, 보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d,l*-보르닐 메타크릴레이트), 3-테트라사이클로[4.4.0.1.1]도데실 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 치과교정용 물품이다.

[0269] 실시 형태 15는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 대 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량비가 60:40 내지 40:60인, 치과교정용 물품이다.

[0270] 실시 형태 16은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 대 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량비가 55:45 내지 45:55인, 치과교정용 물품이다.

[0271] 실시 형태 17은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트는 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트(TDI), 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트(H12MDI), 3-아이소시아네이토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트(IPDI), 1,6-다이아이소시아네이토헥산(HDI), 테트라메틸-*m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아이소시아네이토헥산의 혼합물(TMIXDI), 트랜스-1,4-수소화 자일릴렌 다이아이소시아네이트(H6XDI), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이아이소시아네이트를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0272] 실시 형태 18은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트는 IPDI를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0273] 실시 형태 19는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올은 분자량이 450 그램/몰(g/mol) 내지 3,200 g/mol, 또는 1,800 g/mol 내지 3,200 g/mol인, 치과교정용 물품이다.

[0274] 실시 형태 20은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올은 분자량이 800 g/mol 내지 2,200 g/mol, 또는 1,800 g/mol 내지 2,200 g/mol인, 치과교정용 물품이다.

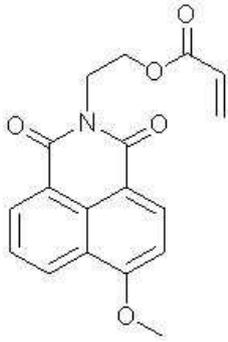
[0275] 실시 형태 21은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 20 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 95% 내지 100% 고형물의 고형물 함량을 갖는, 치과교정용 물품이다.

[0276] 실시 형태 22는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 100% 고형물의 고형물 함량을 갖는, 치과교정용 물품이다.

[0277] 실시 형태 23은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 22 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 양의 광학 증백제를 포함하는 UV 흡수제를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다.

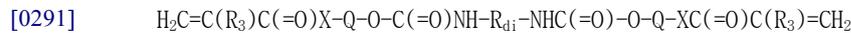
[0278] 실시 형태 24는, 실시 형태 23에 있어서, 상기 광학 증백제는 화학식 V의 화합물을 포함하는, 치과교정용 물품이다:

[0279] [화학식 V]



- [0280]
- [0281] 실시 형태 25는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 1 중량%의 양의 억제제를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다.
- [0282] 실시 형태 26은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 25 중 어느 하나에 있어서, 상기 광개시제는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 양으로 존재하는, 치과교정용 물품이다.
- [0283] 실시 형태 27은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 아연을 함유하는, 치과교정용 물품이다.
- [0284] 실시 형태 28은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 유기금속 아연 착물을 포함하고, 2-에틸헥실 카르복실레이트 및 2-에틸헥산산이 없는, 치과교정용 물품이다.
- [0285] 실시 형태 29는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 28 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매에는 주석이 없는, 치과교정용 물품이다.
- [0286] 실시 형태 30은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 29 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 비스무트를 함유하는, 치과교정용 물품이다.
- [0287] 실시 형태 31은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 30 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 중량 평균 분자량(Mw)이 6,000 g/mol 내지 35,000 g/mol인, 치과교정용 물품이다.
- [0288] 실시 형태 32는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 15 중량%의 양의 이작용성 단량체를 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다.
- [0289] 실시 형태 33은, 실시 형태 32에 있어서, 상기 이작용성 단량체는 화학식 X의 화합물을 포함하는, 치과교정용 물품이다:

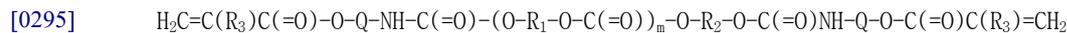
[0290] [화학식 X]



[0292] (상기 식에서, R_{di}는 다이아이소시아네이트의 잔기이고, Q, X, 및 R₃은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같음).

[0293] 실시 형태 34는, 실시 형태 32에 있어서, 상기 이작용성 단량체는 화학식 XI의 화합물을 포함하는, 치과교정용 물품이다:

[0294] [화학식 XI]



[0296] (상기 식에서, Q 및 R₃은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같으며, R₁ 및 R₂는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같음).

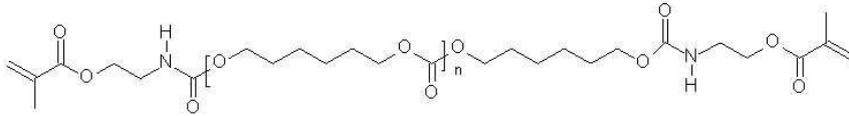
[0297] 실시 형태 35는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 34 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 폴리 카르보네이트 다이올의 비가 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 상기 폴리 카르보네이트 다이올의 알코올 내지 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 상기 폴리 카르보네이트 다이올의 알코올의

범위인, 치과교정용 물품이다.

- [0298] 실시 형태 36은, 실시 형태 35에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올의 비는 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올인, 치과교정용 물품이다.
- [0299] 실시 형태 37은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비가 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위인, 치과교정용 물품이다.
- [0300] 실시 형태 38은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 37 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올인, 치과교정용 물품이다.
- [0301] 실시 형태 39는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 38 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비가 1 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 3 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 3 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위인, 치과교정용 물품이다.
- [0302] 실시 형태 40은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 39 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 1 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올인, 치과교정용 물품이다.
- [0303] 실시 형태 41은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 40 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트는 화학식 VI을 갖는, 치과교정용 물품이다:
- [0304] [화학식 VI]
- [0305] $(A)_p-Q-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)-[O-R_{doh}-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)]_r-O-Q-(A)_p$
- [0306] (상기 식에서, A는 화학식 $-OC(=O)C(R_3)=CH_2$ (여기서, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬(예를 들어, 메틸) 또는 H임)이고, p는 1 또는 2이고, Q는 전술된 바와 같은 다가 유기 연결기이고, R_{di} 는 다이아이소시아네이트의 잔기이고, R_{doh} 는 폴리카르보네이트 폴리올의 잔기이고, r은 평균적으로 1 내지 15임).
- [0307] 실시 형태 42는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 41 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 성분들의 제2 중합 반응 생성물을 추가로 포함하는, 치과교정용 물품이다. 성분들은 1) 화학식 VII의 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트 화합물:
- [0308] [화학식 VII]
- [0309] $(A)_p-Q-NCO$
- [0310] (상기 식에서, A, p, 및 Q는 화학식 II에 대해 정의된 바와 같음); 2) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:
- [0311] [화학식 I]
- [0312] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 3) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m은 2 내지 23이다.
- [0313] 실시 형태 43은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 42 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 중합 반응 생성물은 화학식 VIII의 화합물을 포함하는, 치과교정용 물품이다:
- [0314] [화학식 VIII]
- [0315] $(H_2C=C(R_3)C(=O)-O)_p-Q-NH-C(=O)-(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-O-C(=O)NH-Q-(O-C(=O)(R_3)C=CH_2)_p$. Q, p, 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_1 및 R_2 는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같다.

[0316] 실시 형태 44는, 실시 형태 43에 있어서, 상기 화학식 VIII의 화합물은 화학식 IX의 화합물인, 치과교정용 물품이다:

[0317] [화학식 IX]



[0318] (상기 식에서, n은 헥산 다이올에 기반한 1000 분자량 폴리카르보네이트 다이올에 대해 약 6.7임).

[0320] 실시 형태 45는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 44 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 경화된 단일중합체는 T_g 가 100°C 이상인, 치과교정용 물품이다.

[0321] 실시 형태 46은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 45 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 경화된 단일중합체는 T_g 가 170°C 이상 또는 180°C 이상인, 치과교정용 물품이다.

[0322] 실시 형태 47은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 아크릴레이트 단량체는 지환족 일작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0323] 실시 형태 48은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 아크릴레이트 단량체는 아이소보르닐 메타크릴레이트를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0324] 실시 형태 49는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 48 중 어느 하나에 있어서, 37°C에서 2% 변형률로 측정될 때 100 메가파스칼(MPa) 이상의 초기 완화 모듈러스를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0325] 실시 형태 50은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 49 중 어느 하나에 있어서, 70% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)을 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0326] 실시 형태 51은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 50 중 어느 하나에 있어서, 40% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)을 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0327] 실시 형태 52는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 51 중 어느 하나에 있어서, 100 MPa 이상의 완화 모듈러스를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0328] 실시 형태 53은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 52 중 어느 하나에 있어서, 20% 이상의 인쇄된 물품의 파단 신율을 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0329] 실시 형태 54는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 53 중 어느 하나에 있어서, 70% 이상의 인쇄된 물품의 파단 신율을 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0330] 실시 형태 55는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 54 중 어느 하나에 있어서, 14 MPa 이상의 항복 인장 강도를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0331] 실시 형태 56은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 55 중 어느 하나에 있어서, 25 MPa 이상의 항복 인장 강도를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0332] 실시 형태 57은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 56 중 어느 하나에 있어서, 1 중량% 이하의 추출가능한 성분을 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0333] 실시 형태 58은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 57 중 어느 하나에 있어서, 20°C 이하의 손실 모듈러스 피크를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0334] 실시 형태 59는, 실시 형태 58에 있어서, 80°C 이상의 tan 델타 피크를 나타내는, 치과교정용 물품이다.

[0335] 실시 형태 60은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 57 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 치과용 트레이, 유지 장치, 또는 얼라이너를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

[0336] 실시 형태 61은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 58 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 얼라이너를 포함하는, 치과교정용 물품이다.

- [0337] 실시 형태 62는 치과교정용 물품의 제조 방법이다. 상기 방법은 a) 광중합성 조성물을 얻는 단계; b) 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시키는 단계; 및 c) 단계 a) 및 단계 b)를 반복하여, 다수의 층을 형성하고 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올;
- [0338] [화학식 I]
- [0339] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 기 R_1 및 R_2 의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다.
- [0340] 실시 형태 63은, 실시 형태 62에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 UV 방사선, e-빔 방사선, 가시 방사선, 또는 이들의 조합을 포함하는 화학 방사선을 사용하여 경화되는, 방법이다.
- [0341] 실시 형태 64는, 실시 형태 63에 있어서, 상기 화학 방사선은 상기 광중합성 조성물을 보유하는 용기의 벽을 통해 지향되는, 방법이다.
- [0342] 실시 형태 65는, 실시 형태 63 또는 실시 형태 64에 있어서, 상기 화학 방사선의 90% 이상이 상기 광중합성 조성물의 150 마이크로미터 거리 위에서 흡수되는, 방법이다.
- [0343] 실시 형태 66은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 65 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물을 보유하는 용기의 바닥을 통해 경화되는, 방법이다.
- [0344] 실시 형태 67은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 66 중 어느 하나에 있어서, 화학 방사선을 사용하여 상기 치과교정용 물품을 후경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0345] 실시 형태 68은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 67 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 상기 광중합성 조성물의 매트 중합을 포함하는, 방법이다.
- [0346] 실시 형태 69는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 68 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품을 열 처리하는 단계를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0347] 실시 형태 70은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 69 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 적어도 하나의 충전제를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0348] 실시 형태 71은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 70 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 및 불연속 섬유로부터 선택되는 적어도 하나의 충전제를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0349] 실시 형태 72는, 실시 형태 71에 있어서, 상기 불연속 섬유는 탄소, 세라믹, 유리, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법이다.
- [0350] 실시 형태 73은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 72 중 어느 하나에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올은 화학식 II를 갖는, 방법이다:
- [0351] [화학식 II]
- [0352] $HO-Q-(A)_p$, Q 는 다가 유기 연결기이고, A 는 화학식 $-XC(=O)C(R_3)=CH_2$ 의 (메트)아크릴 작용기이며, 여기서 X 는 O , S , 또는 NR_4 이고, R_4 는 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬이고, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 저급 알킬 또는 H 이고, p 는 1 또는 2이다.
- [0353] 실시 형태 74는, 실시 형태 73에 있어서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q 는 알킬렌 기이고, p 는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A 에서, X 는 O 이고, R_3 은 메틸 또는 H 인, 방법이다.
- [0354] 실시 형태 75는, 실시 형태 73 또는 실시 형태 74에 있어서, 화학식 II의 하이드록시 작용성 (메트)아크릴레이트에서, Q 는 알킬렌 기이고, p 는 1이고, (메트)아크릴 작용기 A 에서, X 는 O 이고, R_3 은 메틸인, 방법이다.
- [0355] 실시 형태 76은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 75 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 화학식 III의 화합물을 추가로 포함하는, 방법이다:

[0356] [화학식 III]

[0357] $(H_2C=C(R_3)C(=O)-X)_p-Q-OC(=O)NH-R_{di}-NHC(=O)O-Q-(X-C(=O)(R_3)C=CH_2)_p$. X, Q, p, 및 R₃은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_{di}는 다이아이소시아네이트의 잔기이다.

[0358] 실시 형태 77은, 실시 형태 76에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 성분들의 중합 동안 생성되는, 방법이다.

[0359] 실시 형태 78은, 실시 형태 76 또는 실시 형태 77에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 광중합성 조성물에 첨가되는, 방법이다.

[0360] 실시 형태 79는, 실시 형태 76 내지 실시 형태 78 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 0.05 내지 20 중량%(wt%)의 양으로 존재하는, 방법이다.

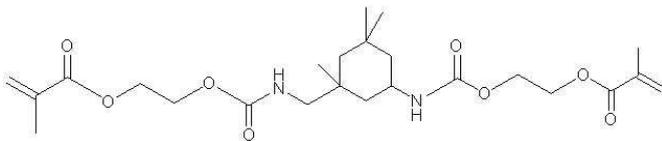
[0361] 실시 형태 80은, 실시 형태 76 내지 실시 형태 79 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 1.5 내지 12 중량%의 양으로 존재하는, 방법이다.

[0362] 실시 형태 81은, 실시 형태 76 내지 실시 형태 79 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 상기 중합성 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 양으로 존재하는, 방법이다.

[0363] 실시 형태 82는, 실시 형태 76 내지 실시 형태 81 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물에서, X는 0인, 방법이다.

[0364] 실시 형태 83은, 실시 형태 76 내지 실시 형태 82 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 화합물은 화학식 IV의 화합물인, 방법이다:

[0365] [화학식 IV]



[0366] 실시 형태 84는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 83 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 이작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머를 추가로 포함하는, 방법이다.

[0368] 실시 형태 85는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 84 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 다이사이클로펜타다이에닐 아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 다이메틸-1-아다만틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, *tert*-부틸 메타크릴레이트), 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 부틸-사이클로헥실메타크릴레이트(예를 들어, *시스*-4-*tert*-부틸-사이클로헥실메타크릴레이트, 73/27 *트랜스*/*시스*-4-*tert*-부틸사이클로헥실메타크릴레이트, 및/또는 *트랜스*-4-*tert*-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트) 2-데카하이드로나프틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜타다이에닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d,l*-아이소보르닐 메타크릴레이트), 다이메틸-1-아다만틸 메타크릴레이트, 보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, *d,l*-보르닐 메타크릴레이트), 3-테트라사이클로[4.4.0.1.1]도데실 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법이다.

[0369] 실시 형태 86은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 85 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 대 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량비가 60:40 내지 40:60인, 방법이다.

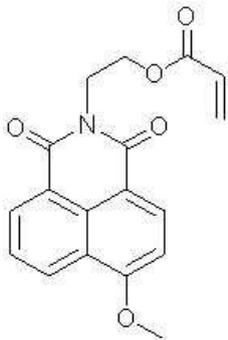
[0370] 실시 형태 87은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 86 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 대 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체의 중량비가 55:45 내지 45:55인, 방법이다.

[0371] 실시 형태 88은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 87 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트는 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트(TDI), 메틸렌다이사이클로헥실렌-4,4'-다이아이소시아네이트(H12MDI), 3-아이소시아네이트오메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트(IPDI), 1,6-다이아이소시아네이트오제산(HDI), 테트라메틸-*m*-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아이소시아네이트오제산(TMIXDI)의 혼합물, *트랜스*-1,4-수소화 자일릴렌 다이아이소시아네이트(H6XDI), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터

선택되는 다이아이소시아네이트를 포함하는, 방법이다.

- [0372] 실시 형태 89는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 88 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트는 IPDI를 포함하는, 방법이다.
- [0373] 실시 형태 90은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 89 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올은 분자량이 450 그램/몰(g/mol) 내지 3,200 g/mol, 또는 1,800 g/mol 내지 3,200 g/mol인, 방법이다.
- [0374] 실시 형태 91은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 91 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올은 분자량이 800 g/mol 내지 2,200 g/mol, 또는 1,800 g/mol 내지 2,200 g/mol인, 방법이다.
- [0375] 실시 형태 92는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 91 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 95% 내지 100% 고형물의 고형물 함량을 갖는, 방법이다.
- [0376] 실시 형태 93은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 92 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 100% 고형물의 고형물 함량을 갖는, 방법이다.
- [0377] 실시 형태 94는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 93 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 양의 광학 증백제를 포함하는 UV 흡수제를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0378] 실시 형태 95는, 실시 형태 94에 있어서, 상기 광학 증백제는 화학식 V의 화합물을 포함하는, 방법이다:

[0379] [화학식 V]



- [0380]
- [0381] 실시 형태 96은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 95 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 1 중량%의 양의 억제제를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0382] 실시 형태 97은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 96 중 어느 하나에 있어서, 상기 광개시제는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 양으로 존재하는, 방법이다.
- [0383] 실시 형태 98은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 97 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 아연을 함유하는, 방법이다.
- [0384] 실시 형태 99는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 98 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 유기금속 아연 착물을 포함하고, 2-에틸헥실 카르복실레이트 및 2-에틸헥산산이 없는, 방법이다.
- [0385] 실시 형태 100은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 99 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매에는 주석이 없는, 방법이다.
- [0386] 실시 형태 101은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 100 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매는 비스무트를 함유하는, 방법이다.
- [0387] 실시 형태 102는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 101 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 중합체는 중량 평균 분자량이 6,000 g/mol 내지 35,000 g/mol인, 방법이다.
- [0388] 실시 형태 103은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 102 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 15 중량%의 양의 이작용성 단량체를 추가로 포함하는, 방법이다.
- [0389] 실시 형태 104는, 실시 형태 103에 있어서, 상기 이작용성 단량체는 화학식 X의 화합물을 포함하는, 방법이다:

- [0390] [화학식 X]
- [0391] $H_2C=C(R_3)C(=O)X-Q-O-C(=O)NH-R_{di}-NHC(=O)-O-Q-XC(=O)(R_3)=CH_2$
- [0392] (상기 식에서, R_{di} 는 다이아이소시아네이트의 잔기이고, R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같음).
- [0393] 실시 형태 105는, 실시 형태 103에 있어서, 상기 이작용성 단량체는 화학식 XI의 화합물을 포함하는, 방법이다:
- [0394] [화학식 XI]
- [0395] $H_2C=C(R_3)C(=O)-O-Q-NH-C(=O)-(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-O-C(=O)NH-Q-O-C(=O)C(R_3)=CH_2$
- [0396] (상기 식에서, Q 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같으며, R_1 및 R_2 는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같음).
- [0397] 실시 형태 106은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 105 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 폴리카르보네이트 다이올의 비가 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 내지 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올의 범위인, 방법이다.
- [0398] 실시 형태 107은, 실시 형태 106에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 폴리카르보네이트 다이올의 비는 4 몰 당량의 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올인, 방법이다.
- [0399] 실시 형태 108은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 107 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비가 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 3 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위인, 방법이다.
- [0400] 실시 형태 109는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 108 중 어느 하나에 있어서, 상기 아이소시아네이트 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 4 몰 당량의 상기 아이소시아네이트 대 2 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올인, 방법이다.
- [0401] 실시 형태 110은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 109 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비가 1 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 3 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올 내지 3 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 범위인, 방법이다.
- [0402] 실시 형태 111은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 110 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리카르보네이트 다이올 대 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올의 비는 1 몰 당량의 상기 폴리카르보네이트 다이올의 알코올 대 1 몰 당량의 상기 (메트)아크릴레이트 모노-올인, 방법이다.
- [0403] 실시 형태 112는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 111 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트는 화학식 VI을 갖는, 방법이다:
- [0404] [화학식 VI]
- [0405] $(A)_p-Q-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)-[O-R_{dOH}-OC(O)NH-R_{di}-NH-C(O)]_r-O-Q-(A)_p$
- [0406] (상기 식에서, A는 화학식 $-OC(=O)C(R_3)=CH_2$ (여기서, R_3 은 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬(예를 들어, 메틸) 또는 H임)이고, p는 1 또는 2이고, Q는 전술된 바와 같은 다가 유기 연결기이고, R_{di} 는 다이아이소시아네이트의 잔기이고, R_{dOH} 는 폴리카르보네이트 폴리올의 잔기이고, r은 평균적으로 1 내지 15임).
- [0407] 실시 형태 113은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 112 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 성분들의 제2 중합 반응 생성물을 추가로 포함하는, 방법이다. 성분들은 1) 화학식 VII의 아이소시아네이트 작용성 (메트)아크릴레이트 화합물:
- [0408] [화학식 VII]
- [0409] $(A)_p-Q-NCO$

[0410] (상기 식에서, A, p, 및 Q는 화학식 II에 대해 정의된 바와 같음); 2) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0411] [화학식 I]

[0412] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 3) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다.

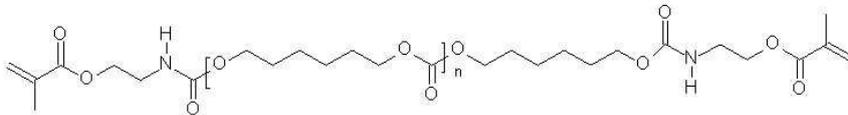
[0413] 실시 형태 114는, 실시 형태 113에 있어서, 상기 제2 중합 반응 생성물은 화학식 VIII의 화합물을 포함하는, 방법이다:

[0414] [화학식 VIII]

[0415] $(H_2C=C(R_3)C(=O)-O)_p-O-Q-NH-C(=O)-(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-O-C(=O)NH-Q-(O-C(=O)(R_3)C=CH_2)_p$. Q, p, 및 R_3 은 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고, R_1 및 R_2 는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같다.

[0416] 실시 형태 115는, 실시 형태 114에 있어서, 상기 화학식 VIII의 화합물은 화학식 IX의 화합물인, 방법이다:

[0417] [화학식 IX]



[0418]

[0419] (상기 식에서, n은 핵산 다이올에 기반한 1000 분자량 폴리카르보네이트 다이올에 대해 약 6.7임).

[0420] 실시 형태 116은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 115 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 경화된 단일중합체는 T_g 가 100°C 이상인, 방법이다.

[0421] 실시 형태 117은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 116 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 경화된 단일중합체는 T_g 가 170°C 이상 또는 180°C 이상인, 방법이다.

[0422] 실시 형태 118은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 117 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 아크릴레이트 단량체는 지환족 일작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 방법이다.

[0423] 실시 형태 119는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 118 중 어느 하나에 있어서, 상기 일작용성 아크릴레이트 단량체는 아이소보르닐 메타크릴레이트를 포함하는, 방법이다.

[0424] 실시 형태 120은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 119 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 37°C에서 2% 변형률로 측정될 때 100 메가파스칼(MPa) 이상의 초기 완화 모듈러스를 나타내는, 방법이다.

[0425] 실시 형태 121은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 120 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 70% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)을 나타내는, 방법이다.

[0426] 실시 형태 122는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 121 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 40% 이하의 완화 모듈러스 손실(%)을 나타내는, 방법이다.

[0427] 실시 형태 123은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 122 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 100 MPa 이상의 완화 모듈러스를 나타내는, 방법이다.

[0428] 실시 형태 124는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 123 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 20% 이상의 인쇄된 물품의 파단 신율을 나타내는, 방법이다.

[0429] 실시 형태 125는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 124 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 70% 이상의 인쇄된 물품의 파단 신율을 나타내는, 방법이다.

[0430] 실시 형태 126은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 125 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 14 MPa 이상의 항복 인장 강도를 나타내는, 방법이다.

[0431] 실시 형태 127은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 126 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 25 MPa 이

상의 항복 인장 강도를 나타내는, 방법이다.

[0432] 실시 형태 128은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 127 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 1 중량% 이하의 추출가능한 성분을 함유하는, 방법이다.

[0433] 실시 형태 129는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 128 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 20℃ 이하의 손실 모듈러스 피크를 나타내는, 방법이다.

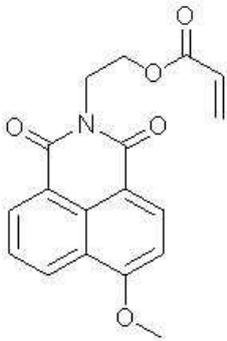
[0434] 실시 형태 130은, 실시 형태 129에 있어서, 80℃ 이상의 tan 델타 피크를 나타내는, 방법이다.

[0435] 실시 형태 131은, 실시 형태 62 내지 실시 형태 130 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 치과용 트레이, 유지 장치, 또는 얼라이너를 포함하는, 방법이다.

[0436] 실시 형태 132는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 131 중 어느 하나에 있어서, 상기 치과교정용 물품은 얼라이너를 포함하는, 방법이다.

[0437] 실시 형태 133은 화학식 V의 화합물이다:

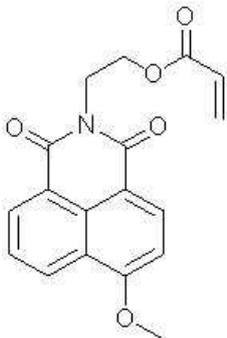
[0438] [화학식 V]



[0439]

[0440] 실시 형태 134는 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물을 포함하는 치과교정용 물품이다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90℃ 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; iii) 화학식 V의 화합물을 포함하는 UV 흡수제:

[0441] [화학식 V]



[0442] ; 및

[0443] iv) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

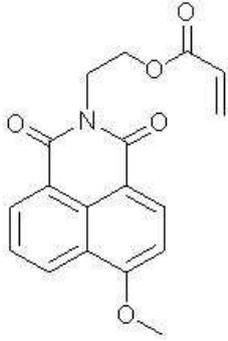
[0444] [화학식 I]

[0445] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0446] 실시 형태 135는 치과교정용 물품의 제조 방법으로서, 상기 방법은 a) 광중합성 조성물을 얻는 단계; b) 상기 광중합성 조성물을 선택적으로 경화시키는 단계; 및 c) 단계 a) 및 단계 b)를 반복하여, 다수의 층을 형성하고

상기 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; iii) 화학식 V의 화합물을 포함하는 UV 흡수제:

[0447] [화학식 V]



[0448] ; 및

[0449] iv) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0450] [화학식 I]

[0451] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0452] 실시 형태 136은 치과교정용 물품의 3차원 모델을 나타내는 데이터를 포함하는 비밀시적 기계 판독가능 매체로서, 3D 프린터와 인터페이싱하는 하나 이상의 프로세서에 의해 액세스될 때, 상기 3D 프린터가 치과교정용 물품을 생성하게 하며, 상기 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0453] [화학식 I]

[0454] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자수의 평균은 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0455] 실시 형태 137은 a) 비밀시적 기계 판독가능 매체로부터, 물품의 3D 모델을 나타내는 데이터를 검색하는 단계; b) 하나 이상의 프로세서에 의해, 상기 데이터를 사용하여 제조 디바이스와 인터페이싱하는 3D 인쇄 애플리케이션을 실행하는 단계; 및 c) 상기 제조 디바이스에 의해, 상기 치과교정용 물품의 물리적 객체를 생성하는 단계를 포함하는 방법이다. 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올:

[0456] [화학식 I]

[0457] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0458] 실시 형태 138은 a) 하나 이상의 프로세서를 갖는 제조 디바이스에 의해, 치과교정용 물품의 복수의 층을 특정

하는 데이터를 포함하는 디지털 객체를 수신하는 단계; 및 b) 적층 제조 공정에 의해 상기 제조 디바이스를 사용하여, 상기 디지털 객체에 기초하여 상기 치과교정용 물품을 생성하는 단계를 포함하는 방법이다. 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올

[0459] [화학식 I]

[0460] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0461] 실시 형태 139는 a) 치과교정용 물품의 3D 모델을 디스플레이하는 디스플레이; 및 b) 사용자에게 의해 선택된 상기 3D 모델에 응답하여, 3D 프린터가 치과교정용 물품의 물리적 객체를 생성하게 하는 하나 이상의 프로세서를 포함하는 시스템이다. 치과교정용 물품은 광중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 광중합성 조성물은 i) 경화된 단일중합체의 T_g 가 90°C 이상인 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; ii) 광개시제; 및 iii) 성분들의 중합 반응 생성물을 포함한다. 성분들은 1) 아이소시아네이트; 2) (메트)아크릴레이트 모노-올; 3) 화학식 I의 폴리카르보네이트 다이올

[0462] [화학식 I]

[0463] $H(O-R_1-O-C(=O))_m-O-R_2-OH$; 및 4) 촉매를 포함한다. 각각의 $(O-R_1-O-C(=O))$ 반복 단위 내의 각각의 R_1 , 및 각각의 R_2 는 독립적으로 지방족, 지환족, 또는 지방족/지환족 알킬렌 기이고, 모든 상기 R_1 및 R_2 기의 조합에서의 탄소 원자의 평균 개수는 4 내지 10이고, m 은 2 내지 23이다. 광중합성 조성물의 중합된 반응 생성물은 치과교정용 물품의 형상을 갖는다.

[0464] 실시 형태 140은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 61 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 $\log P$ 가 3 미만인 적어도 하나의 친수성 단량체 또는 중합체를 포함하며, 상기 친수성 단량체 또는 중합체는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 25 중량%의 양으로 존재하는, 물품이다.

[0465] 실시 형태 141은, 실시 형태 140에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 단일중합체의 T_g 가 150°C 이상인 적어도 하나의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상의 양으로 존재하는, 물품이다.

[0466] 실시 형태 142는, 실시 형태 62 내지 실시 형태 131 중 어느 하나에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 $\log P$ 가 3 미만인 적어도 하나의 친수성 단량체 또는 중합체를 포함하며, 상기 친수성 단량체 또는 중합체는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 25 중량%의 양으로 존재하는, 방법이다.

[0467] 실시 형태 143은, 실시 형태 142에 있어서, 상기 광중합성 조성물은 단일중합체의 T_g 가 150°C 이상인 적어도 하나의 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 상기 광중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상의 양으로 존재하는, 방법이다.

[0468] 실시예

[0469] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건과 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0470] 재료

[0471] 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 재료 표(하기)에 실시예에서 사용된 재료 및 이들의 공급처가 열거되어 있다.

재료 표

재료 명칭	설명
1-아다만탄올	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수됨.
212-20	사우디아라비아 다란 소재의 아람코(Aramco)로부터 "컨버지 폴리올(CONVERGE POLYOL) 212-20"으로 입수됨, CO ₂ 및 프로필렌 옥사이드로 제조된 약 1500 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
4-클로로-1,8-나프탈산 무수물	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수됨.
4-하이드록시-TEMPO	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수됨, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실.
4-tert-부틸사이클로헥산올	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카로부터 입수됨, 이성체들의 혼합물인, 4-tert-부틸사이클로헥산올.
아세토니트릴	독일 다름슈타트 소재의 메르크 카게아아(Merck KGaA)의 파트인 이엠티 밀리포어(EMD Millipore)로부터 입수됨, 옴니솔브(Omnisolv) HPLC 등급.
아크릴산	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사로부터 입수됨.
아크릴로일 클로라이드	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 입수됨.
포름산암모늄	독일 발트브룬 소재의 애질런트 테크놀로지즈(Agilent Technologies)로부터 5 M 수용액으로서 입수됨.
무수 황산마그네슘	메르크 카게아아의 파트인 이엠티 밀리포어로부터 입수됨.
BHT	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사로부터 입수됨, 2,6-다이- <i>t</i> -부틸-4-메틸페놀.
BiN	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수됨, 비스무트 네오테카노에이트.
C XP-2613	독일 레머쿠젠 소재의 코베스트로 엘엘씨.로부터 "테스모펜 C XP-2613"으로 입수됨, 약 75:25 몰비의 부탄 다이올:헥산 다이올을 갖는 것으로 여겨지는, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-1090	일본 도쿄 소재의 쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 "쿠라레이 폴리올 C-1090"으로 입수됨, 약 9:1 몰비의 3-메틸-1,5-펜탄다이올(MPD):헥산 다이올(HD)(즉, 90% MPD)로 제조된, 약 1000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-2050	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 "쿠라레이 폴리올 C-2050"으로 입수됨, 약 50%(즉, 5:5) 몰비의 (MPD):(HD)로 제조된, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-2090	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 "쿠라레이 폴리올 C-2090"으로 입수됨, 약 9:1 몰비의 (MPD):(HD)로 제조된, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-2100	코베스트로 엘엘씨.로부터 "테스모펜 C-2100"으로 입수됨, 다이올로서 HD를 사용하는 것으로 여겨지는, 약 1000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.

[0472]

C-2200	코베스트로 엘엘씨.로부터 "데스모펜 C-2200" 으로 입수된, 다이올로서 HD를 사용하는 것으로 여겨지는, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-3090	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 "쿠라레이 폴리올 C-3090"으로 입수된, 약 9:1 몰비의 (MPD):(HD)로 제조된, 약 3000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
C-590	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 "쿠라레이 폴리올 C-590"으로 입수된, 약 9:1 몰비의 (MPD):(HD)로 제조된, 약 500 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
CEA	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수된, 2-카르복시에틸 아크릴레이트.
클로로포름	독일 다름슈타트 소재의 메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
CHMA	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사로부터 입수된, 사이클로헥실 메타크릴레이트.
DBTDL	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수된, 다이부틸주석 다이아크릴레이트.
DDDMA	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 "SR262"로 입수된, 1,12-도데칸다이올 다이메타크릴레이트.
데스모두르(Desmodur) I (IPDI)	코베스트로 엘엘씨.로부터 상표명 "데스모두르 I"로 입수된, 당량 111.11, 분자량 222.22 g/mol의 아이소포론 다이아이소시아네이트.
데스모두르 W (H12MDI)	코베스트로 엘엘씨.로부터 상표명 "데스모두르 W"로 입수된, 당량 131.25, 분자량 262.5 g/mol의 수소화 메틸렌 다이아이소시아네이트.
DiCPMA	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카로부터 입수된, 다이사이클로펜타닐 메타크릴레이트.
DMAP	미국 매사추세츠주 헤이브릴 소재의 알파 에이사로부터 입수된, 4-다이메틸아미노피리딘.
EHMA	알파 에이사로부터 입수된, 2-에틸 헥실 메타크릴레이트.
에탄올	미국 뉴저지주 뉴브런즈윅 소재의 스펙트럼 케미칼스(Spectrum Chemicals)로부터 입수됨.
에탄올아민	시그마 알드리치로부터 입수됨.
에틸 아세테이트	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
엑소탄(Exothane)-10	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 에스테크 인크.(Esstech Inc.)로부터 "엑소탄-10"으로 입수된, 약 400 MW의 폴리에틸렌 옥사이드 다이올을 포함하는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머.
엑소탄-108	에스테크 인크.로부터 "엑소탄-108"로 입수된, 약 650 MW의 폴리테트라메틸렌 옥사이드 다이올을 포함하는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머.
G-AC-MAC	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카로부터 입수된, 글리세롤 아크릴레이트 메타크릴레이트(1-(아크릴로일옥시)-3-(메타크릴로일옥시)-2-프로판올, CAS 1709-71-3).
HCl	시그마 알드리치로부터 입수된, 염산.

[0473]

HDDMA	사토머로부터 입수된, 1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트(SR239).
HDI	코베스트로 엘엘씨.로부터 상표명 "테스모두르 H"로 입수가가능한, 당량 84.1, 분자량 168.2의 1,6-다이아이소시아네이토헥산.
HEA	알파 에이사로부터 입수된, 하이드록시에틸 아크릴레이트.
HEMA	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카로부터 입수된, 하이드록시에틸 메타크릴레이트.
헵탄	미국 펜실베이니아주 센터 밸리 소재의 아반토르(Avantor)로부터 입수된, 헵탄(Ultra Resi-Analyzed).
하이드로퀴논	알파 에이사로부터 입수됨.
IBOA	알파 에이사로부터 입수된, 아이소보르닐 아크릴레이트.
IBOMA	사토머로부터 "SR423A"로 입수된, 아이소보르닐 메타크릴레이트.
IEM	쇼와 덴코(Showa Denko)로부터 상표명 "카렌즈(KARENZ) MOI"로 입수가가능한, MW 155.15의 아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트.
IEM-EO	쇼와 덴코로부터 상표명 "카렌즈(KARENZ) MOI-EG"로 입수가가능한, MW 199.2의 아이소시아네이토에톡시에틸 메타크릴레이트.
iPrOH	메르크 카게아아의 파트인 이엠티 밀리포어로부터 입수된, 아이소프로필 알코올.
KOH	시그마 알드리치로부터 입수된, 수산화칼륨.
MDI	코베스트로 엘엘씨.로부터의 4,4' 및 2,4' 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트의 대략 80:20의 혼합물인, 당량 125.125, 분자량 250.25의 제품 상표명 "몬두르(MONDUR) MLQ".
MeOH	메르크 카게아아의 파트인 이엠티 밀리포어로부터 입수된, 메탄올.
메타크릴산	시그마 알드리치로부터 입수됨.
메타크릴산 무수물	시그마 알드리치로부터 입수됨.
Na ₂ CO ₃	시그마 알드리치로부터 입수된, 탄산나트륨.
NL2030B	일본 도쿄 소재의 미쯔비시 케미칼 컴퍼니(Mitsubishi Chemical Company)로부터 "NL2030B"로 입수된, 약 3:7 몰비의 네오펜틸 클리콜:부탄 다이올로 제조된, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
NL2005B	미쯔비시 케미칼 컴퍼니로부터 "NL2005B"로 입수된, 약 5:95 몰비의 네오펜틸 클리콜:부탄 다이올로 제조된, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
NL2010DB	미쯔비시 케미칼 컴퍼니로부터 "NL2010B"로 입수된, 약 10:90 몰비의 1,10-데칸 다이올:부탄 다이올로 제조된, 약 2000 MW의 폴리카르보네이트 다이올.
NVP	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 케미칼스로부터 입수된, 1-비닐-2-피롤리돈.
옵티라드 379	미국 노스 캐롤라이나주 샬럿 소재의 아이지엠 레진즈로부터 입수된 광개시제인, 2-다이메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온.

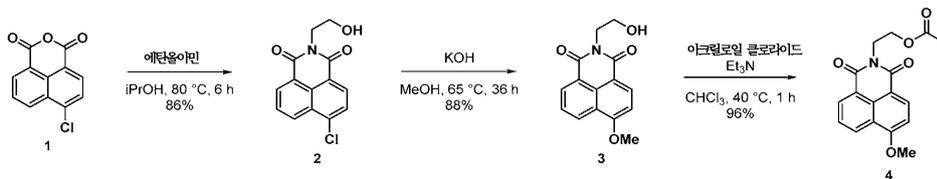
[0474]

P-1020	쿠라레이로부터 "쿠라레이 폴리올 P-1020"으로 입수된, 약 1000 MW의 3-메틸-1,5-펜탄다이올 테레프탈레이트 다이올.
PBS	알파 에이사로부터 입수된, pH = 7.4의 인산염 완충 식염수(PBS, 10X).
PEG600DMA	사토머로부터 입수된, 폴리에틸렌 글리콜 600 다이메타크릴레이트.
PEMA	사토머로부터 입수된, 2-페녹시 에틸 메타크릴레이트("SR340").
석유 에테르	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
페노티아진	티씨아이 아메리카로부터 입수됨.
프로필렌 카르보네이트	알파 에이사로부터 입수됨.
PTMO-2000	미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프로부터 "POLYTHF 1000" 폴리에테르로 입수된, 약 2000 MW의 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 다이올.
p-톨루엔설푼산	티씨아이 아메리카로부터 입수됨.
중탄산나트륨	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
황산	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
테트라하이드로푸란	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수된, 옴니솔브 HPLC 등급.
THFMA	사토머로부터 입수된, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트.
티누빈 326	바스프로부터 입수된 UV-흡수제인, 페놀, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아아졸-2-일)-6-(1,1-다이메틸에틸)-4-메틸.
TMXDI	시그마-알드리치로부터 입수된, 당량 122.15, 분자량 244.3의 1,3-비스(1-아이소시아네이트-1-메틸에틸)벤젠.
TPO	바스프로부터 "이르가큐어 TPO"로 입수된, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드 광개시제.
트라이에틸아민	메르크 카게아아의 파트인 이엠디 밀리포어로부터 입수됨.
TMCHMA	사토머로부터 입수된, 3,3,5-트라이메틸사이클로hex산메타크릴레이트.
XK-672	미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터 "K-KAT XK-672"로 입수된, Zn계 촉매.

[0475]

[0476] 예비 실시예

[0477] 나프탈이미드 아크릴레이트(NapA)의 제조



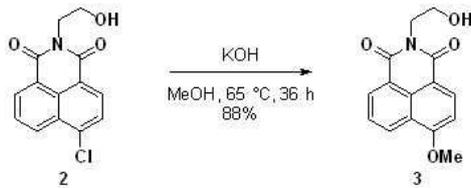
[0478]



[0479]

[0480]

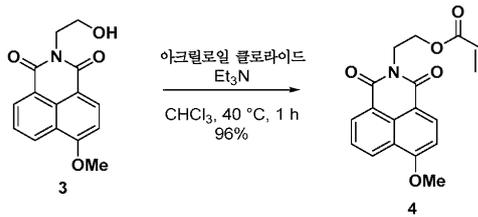
1 L 3구 둥근바닥 플라스크에 4-클로로나프탈산 무수물(100.0 g, 0.4299 몰, 1.0 당량), 에탄올아민(26.26 g, 0.4299 몰, 1.0 당량), 및 iPrOH(516.7 g)를 첨가하였다. 플라스크에 온도 프로브, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기를 장착하였다. 반응 혼합물을 6시간 동안 교반하면서 80°C로 가열하고, 이어서 빙조(ice bath)를 사용하여 10°C로 냉각시켰다. 생성된 황색 고체를 여과에 의해 수집하고, 물(300 g), iPrOH(300 g), 및 진한 HCl(10 g)의 혼합물과 함께 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고, 물/iPrOH(1:1, 500 g)로 세척하고, 공기 건조되게 하였다. 이로써 알코올(2)(102 g, 86%)을 얻었다.



[0481]

[0482]

2 L 3구 둥근바닥 플라스크에 알코올(2)(100.0 g, 0.3627 몰, 1.0 당량), KOH(40.71 g, 0.7255 몰, 2.0 당량), 및 메탄올(581 g)을 첨가하였다. 플라스크에 온도 프로브, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기를 장착하였다. 반응 혼합물을 36시간 동안 교반하면서 65°C로 가열하고, 이어서 빙조를 사용하여 10°C로 냉각시켰다. 생성된 황색 고체를 여과에 의해 수집하고, 물(300 g), MeOH(300 g), 및 진한 HCl(10 g)의 혼합물과 함께 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고, 물/MeOH(1:1, 600 g)로 세척하고, 공기 건조되게 하였다. 이로써 알코올(3)(86.5 g, 88%)을 얻었다.



[0483]

[0484]

1 L 3구 둥근바닥 플라스크에 알코올(3)(80.00 g, 0.2949 몰, 1.0 당량), 클로로포름(704 g), 및 트리에틸아민(35.81 g, 0.3539 몰, 1.2 당량)을 첨가하였다. 플라스크에 클라이젠 어댑터(Claisen adapter), 오버헤드 교반기, 및 균압 첨가 깔때기를 장착하였다. 클라이젠 어댑터에 온도 프로브 및 환류 응축기를 장착하였다. 반응 혼합물을 교반하고, 40°C로 가열하였다. 반응 온도가 45°C를 초과하여 상승하지 않도록 첨가 깔때기를 통해 아크릴로일 클로라이드(29.36 g, 0.3244 몰, 1.1 당량)를 적가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응물을 30분 동안 교반하였다. 트리에틸아민(6.00 g, 0.0593 몰, 0.2 당량)을 첨가한 후, 아크릴로일 클로라이드(5.00 g, 0.0552 몰, 0.19 당량)를 적가하였다. 반응물을 40°C에서 추가 30분 동안 교반하였다. 다음으로, 반응 플라스크에 증류 헤드, 응축기, 및 수용 플라스크를 장착하였다. 반응 혼합물을 가열하여 클로로포름의 대부분을 스트립핑(stripping)하였다. EtOH(500 g)를 첨가하고, 증류 헤드 온도가 78°C에 도달할 때까지 스트립핑을 계속 하였다. 반응 혼합물을 빙조를 사용하여 10°C로 냉각시키고, 여과하였다. 생성된 고체를 물/HCl(10:1, 500 mL), 물/ Na_2CO_3 (10:1, 500 mL), 및 물/EtOH(1:1, 500 mL)로 세척하였다. 고체를 건조되게 하여, 담황색 고체로서 생성물(4)(92.5 g, 96%)을 얻었다.

[0485]

아다만틸-1-메타크릴레이트(AdMA)의 제조

[0486]

2 L 3구 둥근바닥 플라스크에 응축기, 자기 교반 막대, 및 온도계를 구비한 딘-스타크 트랩(dean-stark trap)을 장착하였다. 1-아다만탄올(252 g 1.650 mol), 하이드로퀴논(0.3 g), 메타크릴산(455 g, 5.28 mmol), 및 메틸 사이클로헥산(400 g)을 첨가하고, 혼합물을 교반하였다. 이어서, 황산(10.5 g)을 혼합물에 첨가하고, 이어서 건조 공기를 혼합물 내로 서서히 버블링하였다. 혼합물을 26시간 동안 일정한 공기 버블링 하에서 가열 환류시켰으며, 이 시간 동안에 반응 생성물인 물을 트랩을 사용하여 제거하였다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 1000 g의 탈이온수 및 500 g의 헥산 중 350 g의 KOH(6.2 mol)의 기계적으로 교반되고 빙조 냉각된 혼합물에 서서히 첨가하였다. 첨가를 완료한 후에, 생성된 혼합물을 분액 깔때기를 사용하여 분리하고, 1 × 500 mL의 헥산으로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 포화 중탄산나트륨 수용액으로 세척하고, 이어서 20 mg의 페노티아진을 유기 상(phase)에 첨가하였다. 이어서, 이것을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켰다. 이어서, 농축물을 진공 하에서 증류하였으며(BP = 87 내지 90°C, 0.3 torr) - 여기서, 수용 플라스크에는 15 mg의 4-하이드록시-TEMPO가 담겨 있었음 -, 320 g의 액체를 얻었다. 이어서, BHT(48 mg)를 첨가하고, 건조 공기를 30초 동안 투명한 생성물 내로 버블링한 후 저장하였다. ^1H NMR: 5.99 (m, 1H), 5.45 (m, 1H), 2.14 (m, 9H), 1.87 (m, 3H), 1.64 (m, 6H). ^{13}C NMR: 168.5, 138.1, 124.3, 80.4, 41.3, 36.3, 30.9, 18.4. GC에 의한 순도 = 98.4%.

[0487]

핵 자기 공명(NMR) 분광법에 의한 상기 물질의 특성화

[0488]

브루커(Bruker)(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재)로부터의 울트라실드(Ultrashield) 500 플러스(Plus) FT NMR

기기를 사용하여 ¹H NMR(500 MHz) 및 ¹³C NMR(125 MHz) 스펙트럼을 획득하였다. 화학적 이동(δ)은 CDCl₃에 대해 ppm 단위로 보고된다. 분열 패턴에 대한 약어는 하기와 같다: s(단일선); d(이중선); t(삼중항); q(사중선); m(다중선); br(넓은); app(겉보기) 및 이들 약어의 조합.

[0489] **4-tert-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트(시스/트랜스 혼합물)(tBuCHMA)의 제조**

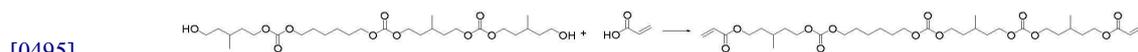
[0490] 2 L 3구 둥근바닥 플라스크에 250 mL 첨가 깔때기, 자석 교반 막대, 및 온도계를 장착하였다. 4-tert-부틸사이클로헥산올(150 g, 960 mmol), 다이클로로메탄(600 g), 트라이에틸아민(178 g, 1760 mmol), 및 DMAP(6.4 g, 52 mmol)를 플라스크에 첨가하고, 이어서 온도를 35°C 미만으로 유지하면서 메타크릴산 무수물(263 g, 1710 mmol)을 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 물을 첨가하고 하룻밤 교반하였다. 이어서, 다이클로로메탄(500 g)을 첨가하고, 유기 상을 200 mL의 물, 200 mL의 0.1 M HCl, 및 200 mL의 포화 중탄산나트륨으로 세척하였다. 유기 상을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 20 mg의 페노티아진을 첨가하였다. 이것을 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켰다. 이어서, 농축물을 진공 하에서 증류하였으며(BP = 73 내지 90°C, 0.3 torr) - 여기서, 수용 플라스크에는 7 mg의 4-하이드록시-TEMPO가 담겨 있었음 -, 170 g의 액체를 얻었다. 이어서, BHT(26 mg)를 첨가하고, 건조 공기를 30초 동안 투명한 생성물 내로 버블링한 후 저장하였다. ¹H NMR은 문헌[Macromolecules, 1993, 26, 1659-1665]에 기재된 바와 같은 72% 트랜스 이성질체 및 28%시스 이성질체의 혼합물과 일치하였다. GC 분석은 73% 트랜스/27%시스 비를 갖는 총 96%의 2가지 이성질체를 나타내었다.

[0491] **가스 크로마토그래피(GC)에 의한 상기 물질의 특성화**

[0492] 샘플 순도 및 생성물 비를 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 결정하고, 화염 이온화 검출기 및 HP G1530A 디지털 적분기를 구비한 휴렛 팩커드(Hewlett Packard)(미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재) 6890 시리즈 플러스 가스 크로마토그래프를 사용하여 수행하였다. 2 마이크로리터의 주입 부피, 250°C 온도의 주입 포트, 및 20:1의 분할비와 함께 7683 시리즈 주입기를 사용하여 샘플 주입을 행하였다. 레스텍 코포레이션(Restek Corp.)(미국 펜실베이니아주 벨레폰테 소재)으로부터 상표명 "레스텍스(RESTEX) RTX-1"로 입수된 30 m × 0.53 mm × 5 마이크로미터 컬럼을 하기의 온도 프로그램을 사용하여 캐리어 가스로서 He를 12.4 mL/분의 유량으로 이용하였다: 15°C/분으로 50°C에서 230°C까지; 50°C/분으로 230°C에서 280°C까지; 이어서 280°C에서 2분 동안 유지.

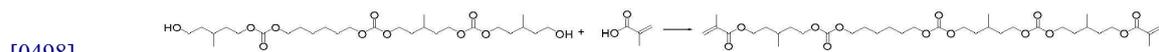
[0493] **다이올 다이아크릴레이트의 제조**

[0494] **C-590 다이올 다이아크릴레이트의 제조**



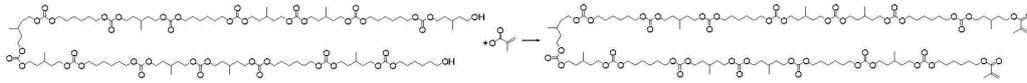
[0496] C-590 다이올(50 g, 90.79 mmol) 및 아크릴산(19.8 g, 275 mmol) 및 p-톨루엔설폰산(1.96 g, 11.3 mmol)을 자석 교반 막대, 열전쌍 및 응축기가 구비된 250 mL 3구 플라스크 내로 장입하였다. 혼합물을 85°C에서 가열하였다. 이 반응으로부터 형성된 임의의 물을 제거하기 위하여, 매 15 내지 20분마다 2분 동안 진공(15 내지 20 torr)을 인가하였다. 이것을 4시간 동안 반복하였는데, 이 시점에서는 플라스크 벽 상에 H₂O가 형성되거나 응축되는 징조가 없었다. 가열을 켜고, 실온으로 냉각시킨 후에, 혼합물을 130 mL의 에틸 아세테이트/석유 에테르 혼합물(10:3 비) 중에 용해시켰다. 혼합물을 10% NaOH 수용액(100 mL), 이어서 H₂O(200 mL)로 추출하였다. 유기 층을 (Na₂SO₄로) 건조시키고, 이어서 농축시켜 91% 수율로 투명한 액체를 얻었다.

[0497] **C-590 다이올 다이메타크릴레이트(C-590 다이올 MA)의 제조**



[0499] 아크릴산 대신에 메타크릴산을 사용한 점을 제외하고는, C-590 다이올 다이아크릴레이트의 제조에 대해 전술된 절차에 따라 이 물질을 제조하였다. 생성물을 88 내지 93% 수율로 저점도 액체로서 단리하였다.

[0500] C-2050 다이올 다이메타크릴레이트(C-2050 다이올 MA)의 제조



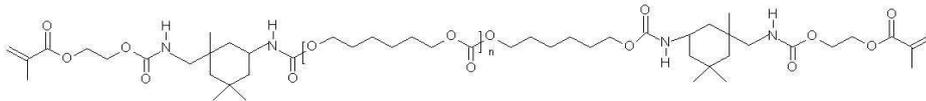
[0501]

[0502] 아크릴산 대신에 메타크릴산을 사용하고 C-590 다이올 대신에 C-2050 다이올을 사용한 점을 제외하고는, C-590 다이올 다이아크릴레이트의 제조에 대해 전술된 절차에 따라 이 물질을 제조하였다.

[0503] 폴리카르보네이트 다이올-기반 우레탄 (메트)아크릴레이트의 제조

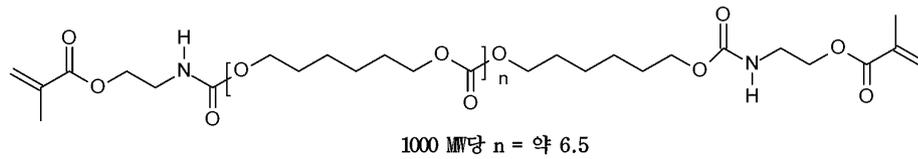
[0504] 우레탄 아크릴레이트는 하기 3가지 주요 유형을 갖는다:

[0505] 1) (메트)아크릴레이트 모노-올, 예컨대 HEA 및 HEMA로 캡핑(capping)된 다이아이소시아네이트와 반응된 폴리카르보네이트 다이올. 하기는 헥산 다이올-기반 폴리카르보네이트 다이올로 예시된, 그러한 물질의 이상적인 구조이다:



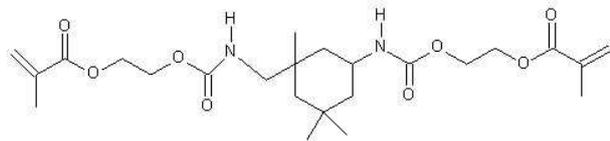
[0506]

[0507] 2) 헥산 다이올-기반 폴리카르보네이트 다이올 및 IEM으로 예시된, 아이소시아네이트-(메트)아크릴레이트로 캡핑된 폴리카르보네이트 다이올:



[0508]

[0509] 3) (메트)아크릴레이트 모노-올로 캡핑된 다이아이소시아네이트:



[0510]

[0511] 유형 1: 4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA (PE-1)

[0512] 1 L 3구 둥근바닥 플라스크에, 514.75 g의 C-2050(0.52285 당량, 984.5 하이드록사이드 당량(OH EW))을 장입하고, 약 45°C로 가열하고, 이어서 116.19 g의 IPDI(1.0457 당량), 0.280 g의 BHT(400 ppm), 및 0.175 g의 DBTDL(250 ppm)을 첨가하였다. 반응물을 건조 공기 하에서 105°C의 내부 설정점으로 가열하였다(온도는 약 20분째에 도달하였음). 1시간 20분째에, 69.06 g의 HEMA(0.5307 당량, 130.14 MW, 1.5% 과잉량)를 첨가 깔때기를 통해 1시간 10분에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 반응물을 105°C에서 약 2.5시간 동안 가열하고, 이어서 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)에 의해 분취물을 검사하여 2265 cm⁻¹에서 -NCO 피크를 갖지 않는 것으로 확인되었으며, 생성물을 투명한 점성 물질로서 단리하였다.

[0513] 유형 2: C-2050 / 2 IEM (PE-2)

[0514] 1 L 3구 둥근바닥 플라스크에 431.93 g의 C-2050(0.43873 당량, 984.5 OH EW), 0.200 g의 BHT(400 ppm), 및 0.125 g의 DBTDL(250 ppm)을 장입하고, 건조 공기 하에서 약 60°C의 내부 온도로 가열하였다. 이어서, 68.07 g의 IEM(0.43873 당량, 155.15 MW)을 첨가 깔때기를 통해 약 1시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. 1시간 30분째에, FTIR에 의해 분취물을 검사하여 2265 cm⁻¹에서 -NCO 피크를 갖지 않는 것으로 확인되었다. 1시간 38분째에, 1.32 g의 추가의 IEM을 첨가하고, FTIR에 의해 분취물을 검사하여 2265 cm⁻¹에서 -NCO 피크를 갖지 않는 것으로 확인되었다. 반응이 진행되지 4시간째에, 반응을 정지하고, 생성물을 투명한 점성 물질로서 단리하였다.

[0515] 유형 3: IPDI/HEMA (PE-3)

[0516] 1 L 3구 둥근바닥 플라스크에 319.80 g의 IPDI(2.878 당량), 0.280 g의 BHT, 및 0.175 g의 비스무트 네오데카노에이트(고형물 기준 250 ppm)를 장입하고, 건조 공기 하에서 약 55℃의 내부 온도로 가열하였다. 이어서, 380.20 g(2.921 당량)의 HEMA를 1시간 45분에 걸쳐 첨가하였으며, 이때 내부 온도는 최대 90℃로 상승하였다. 2시간 25분째에, FTIR에 의해 분취물을 검사하여 2265 cm⁻¹에서 -NCO 피크를 갖지 않는 것으로 확인되었다.

[0517] 하기 표 2의 샘플을 이 표에 나타난 재료의 양 및 유형을 사용하여, 전술된 유형 1 내지 유형 3에 따른 방법에 의해 제조하였다.

[0518] [표 2]

폴리카르보네이트 다이올-기반 폴리우레탄(메트)아크릴레이트의 예비 실시예

샘플	명칭	아이소시아네이트			다이올			(메트)아크릴레이트 모노-올		촉매		BHT
		유형	g	OH EW	유형	g	OH EW	유형	g	유형	g	
PE-4	4 IPDI / 2 P-1020 / 2 HEMA	IPDI	39.02	P-1020	87.79	500	HEMA	23.19	DBTDL	0.075	0	
PE-5	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	82.99	C-2050	367.68	984.2	HEMA	49.33	DBTDL	0.125	0.200	
PE-6	4 H12MDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	H12MDI	95.17	C-1090	356.94	984.2	HEMA	47.89	DBTDL	0.125	0.200	
PE-7	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	82.99	C-2050	367.68	984.2	HEMA	49.33	DBTDL	0.125	0.200	
PE-8	4 IPDI / 2 C-2020 / 2 HEMA	IPDI	83.81	C-2020	366.37	971.42	HEMA	49.82	DBTDL	0.125	0.200	
PE-9	C-2090/IEM	IEM	69.63	C-2090	430.37	959	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-10	C-2090/IEM-EO	IEM-EO	86.00	C-2050	414.00	959	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-11	C-2050/IEM	IEM	18.91	C-2050	120.00	984.2	-	-	DBTDL	0.035	0.056	
PE-12	C-2200/IEM	IEM	68.86	C-2200	431.14	971.42	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-13	4 IPDI / 2 C-3090 / 2 HEMA	IPDI	60.57	C-3090	403.43	1480.21	HEMA	36.00	DBTDL	0.125	0.200	
PE-14	C-3090/IEM	IEM	47.44	C-3090	452.56	1480.21	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-15	C-1090/IEM	IEM	117.78	C-1090	382.22	503.5	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-16	C-590/IEM	IEM	192.83	C-590	307.17	247.14	-	-	DBTDL	0.125	0.200	
PE-17	4 IPDI / 2 212-20 / 2 HEMA	IPDI	98.96	212-20	342.22	768.49	HEMA	58.82	DBTDL	0.125	0.200	
PE-18	4 IPDI / 2 PTMO-2000 / 2 HEMA	IPDI	82.82	PTMO-2000	367.95	997.0	HEMA	49.23	DBTDL	0.125	0.200	
PE-19	4 IPDI / 1.5 C-2050 / 2.5 HEMA	IPDI	98.70	C-2050	327.96	984.2	HEMA	73.34	DBTDL	0.125	0.200	
PE-20	4 IPDI / 2.5 C-2050 / 1.5 HEMA	IPDI	71.6	C-2050	396.49	984.2	HEMA	31.92	DBTDL	0.125	0.200	
PE-21	4 TMXDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	TMXDI	89.78	C-2050	361.68	984.2	HEMA	48.54	DBTDL	0.125	0.200	
PE-22	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	117.46	C-2050	520.24	984.2	HEMA	62.3	DBTDL	0.125	0.200	
PE-23	4 HDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	HDI	65.47	C-2050	383.11	984.2	HEMA	51.42	DBTDL	0.125	0.200	
PE-24	4 MDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	MDI	91.56	C-2050	360.11	984.2	HEMA	48.33	DBTDL	0.125	0.200	

[0519]

PE-25	4 IPDI / 2 C-1090 / 2 HEMA	IPDI	131.81	C-1090	289.85	488.67	HEMA	78.35	DBTDL	0.125	0.200
PE-26	4 IPDI / 2 C-2015N / 2 HEMA	IPDI	83.44	C-2015N	366.97	977.35	HEMA	49.60	DBTDL	0.125	0.200
PE-27	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	117.46	C-2050	520.24	984.2	HEMA	69.82	BiN	0.177	0.283
PE-28	4 IPDI / 2 XP C2613 / 2 HEMA	IPDI	82.91	XP C2613	373.11	1000	HEMA	49.29	DBTDL	0.125	0.200
PE-29	4 IPDI / 2 C 7203 / 2 HEMA	IPDI	81.08	C 7203	370.73	1016.12	HEMA	48.19	DBTDL	0.125	0.200
PE-30	4 IPDI / 1.5 C-3090 / 2.5 HEMA	IPDI	74.20	C-3090	370.67	1480.21	HEMA	55.13	DBTDL	0.125	0.200
PE-31	4 IPDI / 1 C-3090 / 3 HEMA	IPDI	95.75	C-3090	318.88	1480.21	HEMA	85.37	DBTDL	0.125	0.200
PE-32	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	265.57	C-2050	1176.6	984.2	HEMA	157.86	BiN	0.400	0.640
PE-33	IPDI/HEMA	IPDI	319.8	-	-	-	HEMA	380.20	BiN	0.175	0.280
PE-34	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	83.01	C-2050	367.65	984.2	HEMA	49.34	XK-672	0.125	0.200
PE-35	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	83.01	C-2050	367.65	984.2	HEMA	49.34	XK-672	0.125	0.200
PE-36	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	83.01	C-2050	367.65	984.2	HEMA	49.34	XK-672	0.125	0.200
PE-37	4 IPDI / 2 C-2090 / 2 HEMA	IPDI	125.16	C-2090	550.45	977.35	HEMA	74.40	XK-672	0.125	0.200
PE-38	4 IPDI / 2 C-3090 / 2 HEMA	IPDI	90.85	C-3090	605.15	1480.21	HEMA	54.00	XK-672	0.125	0.200
PE-39	4 IPDI / 2.5 C-2090 / 1.5 HEMA	IPDI	108.02	C-2090	593.83	977.35	HEMA	48.15	XK-672	0.125	0.200
PE-40	4 IPDI / 3 C-2090 / 1 HEMA	IPDI	95.00	C-2090	626.76	977.35	HEMA	28.24	XK-672	0.125	0.200
PE-41	4 IPDI / 2 C-1090 / 2 HEMA	IPDI	117.78	C-1090	262.21	494.71	HEMA	70.01	XK-672	0.113	0.180
PE-42	4 IPDI / 2.5 C-1090 / 1.5 HEMA	IPDI	106.42	C-1090	296.14	494.71	HEMA	47.44	XK-672	0.113	0.180
PE-43	4 IPDI / 3 C-1090 / 1 HEMA	IPDI	97.06	C-1090	324.10	494.71	HEMA	28.85	XK-672	0.113	0.180
PE-44	4 IPDI / 2 C-2050 / 2 HEMA	IPDI	248.55	C-2050	1100.80	984.2	HEMA	150.65	XK-672	0.375	0.600
PE-45	4 IPDI / 2 NL2030B / 2 HEMA	IPDI	97.35	NL2030B	442.80	1010.8	HEMA	59.86	XK-672	0.15	0.240
PE-46	4 IPDI / 2 NL2005B / 2 HEMA	IPDI	95.91	NL2005B	445.11	1031.25	HEMA	58.98	XK-672	0.15	0.240
PE-47	4 IPDI / 2 NL2010DB / 2 HEMA	IPDI	98.25	NL2010DB	441.34	998.22	HEMA	60.41	XK-672	0.15	0.240
PE-48	H12MDI/HEMA	H12MDI	310.25	-	-	-	HEMA	324.73	XK-672	0.159	0.254
PE-49	4 IPDI / 2 C-3090 / 1 HEMA / 1 G-AC-MAC	IPDI	71.35	C-3090	470.32	1464.75	HEMA/ G-AC-MAC	22.04/36.28	XK-672	0.159	0.254
PE-50	4 IPDI / 2 C-3090 / 2 G-AC-MAC	IPDI	69.70	C-3090	459.42	1467.75	G-AC-MAC	72.49	XK-672	0.159	0.254

[0520]

[0521] HEMA-IPDI-HEMA 올리고머 농도의 결정.

[0522] 0.5 mL/분의 유량으로 40℃에서 용리되는 애질런트 포로셸(Poroshell) 120 SB-C8 2.1 mm × 50 mm 2.7 마이크로미터 컬럼을 사용하여 애질런트 1260 인피니티 시리즈(Infinity Series) 액체 크로마토그래피 시스템(독일 발트브론 소재의 애질런트 테크놀로지스) 상에서의 액체 크로마토그래피-질량 분석(LC/MS)에 의해 HEMA-IPDI-HEMA 올리고머의 농도 결정을 수행하였다. 2 마이크로리터의 샘플을 주입하고, 하기에 기재된 바와 같이 선형 구배로 용리시켰다. 물은 메르크 카게아아의 파트인 이앰디 밀리포어로부터 입수된 옴니솔브 HPLC 등급이었다. 실험들 사이의 재평형화 시간은 5분이었다. 검출은 전기분무 이온화를 구비한 애질런트 6130 사중극자

(Quadrupole) LC/MS 검출기에 의해 수행되었다. 500.3 m/z(M-NH₄⁺)에서 검출된 크로마토그래피 피크를 적분함으로써 샘플 정량화를 행하였다. 질량 분광계 파라미터는 대기압 이온화-전기분무(atmospheric pressure ionization-electrospray, API-ES) 모드에서 하기와 같았다: 모세관 전압 4 kV, 네블라이저 가스 압력 50 psig(345 kPa 게이지), 건조 가스 유량 10 리터/분, 건조 가스 온도 300℃.

[0523] [표 3]

용매 용리 구배

용매	시간(분)
물 중 6 mM 암모늄 포르메이트	0
98% 아세토니트릴/2% 물 중 6 mM 암모늄 포르메이트	3
98% 아세토니트릴/2% 물 중 6 mM 암모늄 포르메이트	5
89% 아세토니트릴 10% 테트라하이드로푸란 1% 포름산	6
89% 아세토니트릴 10% 테트라하이드로푸란 1% 포름산	8
물 중 6 mM 암모늄 포르메이트	9

[0524]

[0525] 에틸 아세테이트를 사용하여 100 mL 메스 플라스크에서 0.1009 g의 폴리우레탄 아크릴레이트 PE-33 재료를 용해 시킴으로써 보정 샘플을 제조하였다. 이어서, 이 용액을 100 mL 메스 플라스크에서 아세토니트릴을 사용하여 1 mL로 희석시켜, 희석물 1을 생성하였다. 희석물 1을 아세토니트릴 중 약 2.02, 0.505, 0.101 및 0.0121 ppm 농도로 추가로 희석시키고, 0.22 마이크로미터 PTFE 시린지 필터(피셔 브랜드(Fisher Brand), 미국 뉴햄프셔주 햄프턴 소재의 서모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific))를 통해 여과하였다. 보정 곡선은 2.02 ppm에서 0.0121 ppm까지 선형이었다. 분석 샘플 직전에 보정을 수행하였다.

[0526]

에틸 아세테이트를 사용하여 100 mL 메스 플라스크에서 0.1 내지 0.3 g의 재료를 용해시킴으로써 분석 샘플을 제조하였다. 이어서, 이 용액을 100 mL 메스 플라스크에서 아세토니트릴을 사용하여 1 mL로 희석시켜, 희석물 1을 생성하였다. 희석물 1을 0.22 마이크로미터 PTFE 시린지 필터(피셔 브랜드)를 통해 여과하고, 상기에 논의된 바와 같이 분석하였다. 각각의 샘플에 대한 결과가 하기 표 4에 나타나 있다.

[0527] [표 4]

샘플	폴리올	촉매	IPDI:폴리올:HEMA 당량비	중합체(IBOMA 회석제가 존재하는 경우 이는 포함시키지 않음) 중 % HEMA-IDPI-HEMA
PE-13	C-3090	DBTDL	4:2:2	5.0%
PE-30	C-3090	DBTDL	4:1.5:2.5	11.1%
PE-31	C-3090	DBTDL	4:1:3	20.7%
PE-37	C-2090	XK-672	4:2:2	5.4%
PE-38	C-3090	XK-672	4:2:2	3.8%
PE-7	C-2050	DBTDL	4:2:2	5.6%
PE-9	C-2050	DBTDL	4:2:2	5.5%
PE-32	C-2050	BiN	4:2:2	5.7%
PE-25	C-1090	DBTDL	4:2:2	8.6%
PE-39	C-2090	XK-672	4:2.5:1.5	3.0%
PE-40	C-2090	XK-672	4:3:1	0.3%
PE-41	C-1090	XK-672	4:2:2	7.5%
PE-42	C-1090	XK-672	4:2.5:1.5	1.8%
PE-43	C-1090	XK-672	4:3:1	0.1%
PE-44	C-2050	XK-672	4:2:2	5.0%

[0528]

[0529] 제형 제조를 위한 일반적인 절차

[0530] 호박색 자르(jar)에서 (표 5 내지 표 17에 나타난) 성분들을 칭량한 후, 혼합될 때까지 60℃에서 롤러(상표명 "올드 미드웨이(OLDE MIDWAY) PRO18"을 갖고 올드 미드웨이에 의해 제조됨) 상에서 롤링함으로써 제형을 제조하였다.

[0531] [표 5]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4	EX-5	EX-6
PE-41	50					
PE-42		50				
PE-43			50			
PE-37				50		
PE-39					50	
PE-40						50
IBOMA	50	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2	2

[0532]

[0533] [표 6]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-7	EX-8	EX-9	EX-10	EX-11	EX-12	EX-13	EX-14
PE-19	50							
PE-7		50						
PE-22			50					
PE-20				50				
PE-21					50			
PE-23						50		
PE-24							50	
PE-6								50
IBOMA	50	50	50	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2	2	2	2
BHT		0.025						

[0534]

[0535] [표 7]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-15	EX-16	EX-17	EX-18	EX-19
PE-38	50				
PE-31		50			
PE-26			50		
PE-8				50	
PE-28					50
IBOMA	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2

[0536]

[0537] [표 8]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-20	EX-21	EX-22	EX-23	EX-24	EX-25
PE-25	25	18		10	15	
PE-13	25	32	25		35	
PE-19			25			
PE-26				40		
PE-30						40
PE-14						10
AdMA						50
IBOMA	50	50	50	50	50	
TPO	2	2	2	2	2	2

[0538]

[0539] [표 9]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-26	EX-27	EX-28	EX-29	EX-30
PE-13	45	40			
PE-30			47.5		
PE-32				47.5	
PE-33	5	10	2.5	2.5	5
PE-11					45
IBOMA	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2

[0540]

[0541] [표 10]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-31	EX-32	EX-33	EX-34	EX-35	EX-36
PE-5	40	40	40	40		
PE-7					40	40
PE-9	10					
PE-10		10				
PE-11			10			
PE-12				10		
PE-15					10	
PE-16						10
IBOMA	50	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2	2

[0542]

[0543] [표 11]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-37	EX-38	EX-39	EX-40
PE-7	40	40		
PE-5			45	
PE-32				50
C-590 다이올 MA	10			
C-2050 다이올 MA		10		
DDDMA			5	
HDDMA				10
IBOMA	50	50	50	40
TPO	2	2	2	2

[0544]

[0545] [표 12]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-41	EX-42	EX-43	EX-44	EX-45	EX-46	EX-47	EX-48	EX-49
PE-19	50								
PE-5		40	60						
PE-32				50	50	50	50		
PE-14								45	
PE-33								5	
PE-7									50
IBOMA		60	40					50	
DiCPMA	50				50				
AdMA				50					
tBuCHMA						50			
CHMA							50		
TMCHMA									50
TPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0546]

[0547] [표 13]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-50	EX-51	EX-52	EX-53	EX-54	EX-55
PE-19	50					
PE-22		50				
PE-27			50			
PE-34				50		
PE-35					50	
PE-36						50
IBOMA			50	50	50	50
IBOA	50	50				
TPO	2	2	2	2	2	2

[0548]

[0549] [표 14]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-79	EX-80	EX-81	EX-82	EX-83	EX-84	EX-85
PE-13				45			
PE-32							50
PE-45	50						
PE-46		50					
PE-47			50				
PE-48				5			
PE-49					50		
PE-50						50	
tBuCHMA							50
IBOMA	50	50	50	50	50	50	
TPO	2	2	2	2	2	2	2

[0550]

[0551] [표 15]

실시에 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	EX-87	EX-88	EX-89
엑소탄 10			10
PE-44	50	50	40
IBOMA	40	30	50
HEMA	10	20	
TPO	2	2	2

[0552]

[0553] [표 16]

비교예 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	CE-5	CE-6
PE-32	50	50	50	50		
엑소탄 10					30	50
CEA					50	
NVP					20	
IBOMA						50
EHMA				50		
PEMA	50					
PEG600DMA			50			
THFMA		50				
TPO	2	2	2	2	2	2

[0554]

[0555] [표 17]

비교예 제형 (양은 중량부 단위임)

성분	CE-7	CE-8	CE-9	CE-10	CE-11	CE-12
엑소탄 108	50					
PE-18		50				
PE-17			50			
PE-5				30	70	
PE-4						50
IBOMA	50	50	50	70	30	50
TPO	2	2	2	2	2	2
BHT		0.025		0.025	0.025	

[0556]

[0557] **중합체/올리고머 분자량 특성화 방법:**

[0558]

겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 올리고머 및 중합체의 분자량을 특성화하였다. GPC 장비는 e2695 분리 모듈 및 2414 dRI 검출기로 이루어지며, 이들 둘 모두는 워터스 코퍼레이션(Waters Corporation)(미국 매사추세츠주 밀포드 소재)으로부터 입수되었다. 이것을, 용리제로서 테트라하이드로푸란을 사용하여 0.6 mL/분의 유량으로 작동시켰다. GPC 컬럼은 워터스 코퍼레이션으로부터 또한 입수된 HSPgel HR MB-M 컬럼이었다. 컬럼 구획 및 시차 굴절률 검출기는 35°C로 설정하였다. 분자량 표준물은 애질런트 테크놀로지즈로부터 입수된 이지 바이알(EasiVial) PMMA였다(보정 곡선에 사용된 PMMA 분자량 표준물의 M_p 값은 550 D 내지 1,568,000 g/mol의 범위였다). 선택된 올리고머/중합체의 상대 수평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)은 킬로달톤(kD) 단위

로 하기 표 18에 표로 나타나 있다:

[표 18]

샘플	Mn (kD)	Mw (kD)	다분산도
PE-6	4.3	18.1	4.2
PE-7	3.5	12.1	3.4
PE-8	3.5	12.4	3.5
PE-9	3.0	7.5	2.5
PE-10	3.1	7.4	2.4
PE-11	3.1	8.1	2.6
PE-12	3.3	8.7	2.6
PE-13	4.3	17.9	4.1
PE-14	4.5	11.5	2.6
PE-17	1.6	6.3	4.1
PE-18	3.8	12.9	3.4
PE-19	2.1	8.9	4.3
PE-20	5.0	16.4	3.3
PE-21	3.7	14.3	3.9
PE-22	3.1	11.6	3.7
PE-23	3.9	17.0	4.4
PE-24	3.4	14.0	4.1
PE-25	2.0	5.6	2.8
PE-26	2.9	12.8	4.3
PE-27	3.3	14.0	4.3
PE-28	2.8	12.3	4.4
PE-29	3.6	11.5	3.2
PE-30	2.9	12.9	4.4
PE-31	2.0	9.8	4.9
PE-32	3.9	12.1	3.1
PE-33	4.1	14.4	3.5
PE-35	3.5	12.9	3.7
PE-36	3.6	12.0	3.4
PE-39	7.4	21.8	3.0
PE-40	11.3	30.5	2.7
PE-41	2.8	6.3	2.2
PE-42	3.9	9.1	2.3
PE-43	6.3	15.8	2.5
PE-44	4.6	12.8	2.8
PE-45	14.3	24.6	1.7
PE-46	15.6	25.8	1.8
PE-47	18.3	32.1	1.8

[0560]

[0561]

제형 캐스팅 및 경화의 일반적인 절차

[0562]

표 5 내지 표 17에 나타난 각각의 제형을, 인장 시편을 제조하기 위한 실리콘 도그본(dogbone) 주형(1 mm 두께의 유형 V 주형, ASTM D638-14), 및 DMA 3점 굽힘 시험 시편을 위한 치수(9.4 mm × 25.4 mm × 1 mm)의 직사각형 주형 내로 부었다. 2 밀(mil)(0.05 mm) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 이형 라이너(쓰리엠 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터 상표명 "스카치팩(SCOTCHPAK)"으로 입수됨)를 충전된 주형 상에서 롤링하고, 라이너와 함께 충전된 주형을 바인더 클립에 의해 유지된 2개의 유리판들 사이에 넣었다. 아시가 피코 플래시 후경화 챔버(미국 캘리포니아주 애너하임 힐즈 소재의 아시가 유에스에이(Asiga USA)로부터 입수됨) 아래에서 30분 동안 제형을 경화시켰다. 시편을 주형으로부터 꺼낸 후, 아시가 피코 플래시 후경화 챔버를 사용하여 30분 동안 추가 광 노출을 수행하였다. 이어서, 시편을 100℃로 설정된 오븐에 30분 동안 유지하였다. 도그본 시편을 37℃에서 24시간 동안 인산염-완충 식염수(PBS, 1X, pH = 7.4) 중에서 컨디셔닝하였다. DMA 3점 굽힘 시험 시편을 실온에서 48시간 동안 탈이온수(DI 수) 중에서 컨디셔닝하였다.

[0563]

동적 기계 분석을 사용한 손실 모듈러스 및 tan 델타의 결정을 위한 일반적인 절차

[0564]

제어된 변형 모드, 0.2% 변형률, 0.02 N 예비부하력(preload force), 125% 힘 트랙, 1 Hz에서 인장 클램프를 사용하는 티에이 인스트루먼트 모델 Q800 동적 기계 분석기(티에이 인스트루먼트(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재))를 사용하여, 경화된 직사각형 샘플(대략 25.4 mm × 9.4 mm × 1 mm) 상에서 동적 기계 분석(DMA)을 수행하였다. 온도를 -40℃에서 200℃까지 2℃/분의 속도로 스위핑하였다. 샘플을 37℃에서 적어도 24시간 동안 탈이온수 중에 침지하고, 이 시점에서 샘플을 시험 전에 물로 완전히 포화시키고 물로부터 꺼낸 직후에 시험하였다.

[0565] [표 19]

샘플의 측정된 물리적 특성

샘플	수지 1	수지 2	피크 손실 모듈러스 (°C)	피크 tan 델타 (°C)
EX-8	PE-7	IBOMA	2	121
EX-47	PE-32	CHMA	0	73
CE-12	PE-4	IBOMA	44	129
EX-44	PE-32	AdMA	5	117
CE-1	PE-32	PEMA	-7	31
CE-4	PE-32	EHMA	-21	26
EX-51	PE-22	IBOA	-14	67
CE-6	엑소탄 10	IBOMA	31	124

[0566]

[0567] 제형화된 수지의 적층 제조

[0568] 달리 언급되지 않는 한, 모든 3D-인쇄된 실시예는 미국 캘리포니아주 애너하임 힐즈 소재의 아시가 유에스에이로부터 입수가능한 배트 중합 3D 프린터인 아시가 피코 2 HD 또는 아시가 맥스(Asiga Max) 상에서 제조하였다.

[0569] 표 20 내지 표 23에 열거된 각각의 제형을 385 nm의 LED 광원을 사용하여 아시가 3D 프린터 상에서 광중합하였다. ASTM D638-14(2014)에 따른 유형 V의 인장 시험 바 및 DMA 3점 굽힘 시험 시편을 제조하였다. 프린터의 수지 조(bath)를 광중합 전에 35 내지 50°C로 가열하여, 인장 시험 바를 제조할 수 있도록 점도를 감소시켰다. 인쇄를 위해 하기 설정치를 사용하였다: 슬라이스 두께 = 50 µm; 번-인(burn-in) 층의 수 = 1; 분리 속도 = 1.5 mm/s, 분리 거리 = 10 mm, 접근 속도 = 1.5 mm/s. 아시가 피코 2 HD 상에서, 층당 1개의 슬라이드를 7 mm/분의 속도로 사용하였다. 게다가, 표 24는 표 20 내지 표 23에 나타난 제형을 인쇄하는 데 사용된 프린터 유형, 및 노출 시간, 번-인 시간, 및 온도를 기술한다. 인쇄된 부품을 프로필렌 카르보네이트, 이어서 아이소프로판올을 사용하여 세척하여 미반응 수지를 제거하였다. 이어서, 인쇄된 부품을 아시가 피코 플래시 후경화 챔버를 사용하여 각각의 면 상에서 90분 동안 후경화시킨 후, 30분 동안 100°C의 오븐 내에서 가열하였다. 도그본 시편을 37°C에서 24시간 동안 인산염-완충 식염수(PBS, 1X, pH = 7.4) 중에서 컨디셔닝하였다. DMA 3점 굽힘 시험 시편을 실온에서 48시간 동안 탈이온수 중에서 컨디셔닝하였다.

[0570] [표 20]

적층 제조를 위한 실시예 제형(양은 중량부 단위임)

성분	EX-56	EX-57	EX-58	EX-59	EX-60
PE-43	50				
PE-44		50	50	50	
PE-32					50
IBOMA	50	50	50	50	50
TPO	2	2	0.5	0.5	
BHT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
옵니라드 379					0.75
NapA	0.025	0.025	0.1		0.0175
티누빈 326				0.025	

[0571]

[0572] [표 21]

적층 제조를 위한 실시예 제형(양은 중량부 단위임)

성분	EX-61	EX-62	EX-63	EX-64	EX-65	EX-66	EX-67
PE-7	47						
PE-5		44					
PE-6			50				
PE-37				50			
PE-25					25		
PE-13					25	25	20
PE-19						25	30
IBOMA	53	56	50	50	50	50	50
TPO	2	2	2	2	2	2	2
BHT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
NapA	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025

[0573]

[0574] [표 22]

적층 제조를 위한 실시예 제형(양은 중량부 단위임)

성분	EX-68	EX-69	EX-70	EX-71	EX-72	EX-73	EX-74
PE-5							
PE-19	50						
PE-44		49.42	45.22	44.69	44.16	39.96	
PE-33		5.58	9.78	7.81	5.84	10.04	5
PE-13							45
IBOMA	40	45	45	47.5	50	50	50
HDDMA	10						
TPO	0.5	2	2	2	2	2	2
BHT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
NapA	0.1	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025

[0575]

[0576] [표 23]

적층 제조를 위한 실시예 제형(양은 중량부 단위임)

성분	EX-75	EX-76	EX-77	EX-78	EX-86
PE-19	50				
PE-32		50			
PE-13			50		
PE-30				40	
PE-14				10	
PE-47					50
DiCPMA	50				
AdMA		50	50	50	
IBOMA					50
TPO	2	2	2	2	2
BHT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
NapA	0.025	0.025	0.025	0.025	
티누빈 326					0.025

[0577]

[0578] [표 24]

적층 제조 조건.

실시예	프린터	노출 시간 (초)	번-인 시간 (초)	온도 (°C)
EX-56	아시가 피코 2 HD	2.25	15	50
EX-57	아시가 맥스	3	10	40
EX-58	아시가 맥스	5	10	40
EX-59	아시가 피코 2 HD	3.75	20	50
EX-60	아시가 맥스	4.5	10	40
EX-61	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-62	아시가 피코 2 HD	2.5	8	50
EX-63	아시가 맥스	2.5	10	40
EX-64	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-65	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-66	아시가 맥스	3	10	40
EX-67	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-68	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-69	아시가 맥스	3	10	40
EX-70	아시가 맥스	3	10	40
EX-71	아시가 맥스	3	10	40
EX-72	아시가 맥스	3	10	40
EX-73	아시가 맥스	3	10	40
EX-74	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-75	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-76	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-77	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-78	아시가 피코 2 HD	2	8	50
EX-86	아시가 맥스	5	10	40

[0579]

[0580] 인장 시험을 위한 일반적인 절차

[0581] PBS 컨디셔닝된 도그본을 500 N 로드 셀(load cell)을 사용하여 인스트론(Instron) 5944(미국 매사추세츠주 노

우드 소재의 인스트론) 상에서 시험하였다. 시험 속도는 5 mm/분이었고, 초기 그립 간격은 1 인치(2.5 cm)였다. 게이지 길이는 1 인치(2.5 cm)로 설정하였다. 각각의 제형에 대해 5개의 반복 샘플을 시험하였으며, 평균값을 보고한다. 항복 인장 강도는 ASTM D638-14(2014)에 따라 결정하였으며, 하기 표 25 및 표 26에 나타나 있다. 산출되지 않은 시편의 경우, 최대 인장 강도를 결정하였다. 파단 신율은 그립들의 크로스헤드 이동으로부터 결정하였다.

[0582] 동적 기계 분석을 사용하여 완화 모듈러스를 결정하기 위한 일반적인 절차

[0583] 직사각형 시편을 22 내지 25℃의 실온에서 48시간 동안 탈이온수 중에 침지함으로써 물 컨디셔닝하고, 침수 (submersion) 3점 굽힘 클램프를 구비한 TA Q800 DMA에서 시험하였다. 물 컨디셔닝된 직사각형 시편을 물로 충전된 침수 고정구 내에 넣었다. 시편을 37℃에서 10분 동안 평형화시킨 후, 2% 변형률을 적용하였다. 티에이 어드밴티지(TA Advantage) 소프트웨어를 사용하여 30분 동안 완화 모듈러스를 측정하였으며, 표 25 및 표 26에 기록되어 있다.

[0584] [표 25]

캐스팅된 제형의 항복 강도, 신율 및 완화 모듈러스.

샘플	항복 강도 (MPa)	파단 신율 (%)	초기 완화 모듈러스 (MPa)	30 분에서의 완화 모듈러스 (MPa)	30 분 후의 완화 모듈러스 손실(%)
CE-1	9.3*	167.5	N.M1	N.M1	N.M1
CE-2	8.6*	181.1	N.M1	N.M1	N.M1
CE-3	1.3*	5.8	N.M1	N.M1	N.M1
CE-4	2.9*	87.7	N.M1	N.M1	N.M1
CE-5	1.2*	32.0	N.M2	N.M2	N.M2
CE-6	46.9	2.9	1662.0	712.5	57.1
CE-7	26.1	9.3	1027.0	265.8	74.1
CE-8	15.2	122.7	401.5	51.2	87.2
CE-9	15.7*	1.0	N.M2	N.M2	N.M2
CE-10	29.3*	1.7	N.M2	N.M2	N.M2
CE-11	25.2*	130.9	106.2	17.2	83.8
CE-12	64.8*	2.8	2829.0	1859.0	34.3
EX-1	56.2	7.6	1442.0	720.9	50.0
EX-2	42.0	12.9	798.4	313.4	60.7
EX-3	28.7	84.2	594.3	212.9	64.2
EX-4	30.7	38.9	794.8	312.4	60.7
EX-5	22.1	80.8	540.8	214.2	60.4
EX-6	17.6	113.9	498.5	198.8	60.1
EX-7	39.1	17.1	1213.0	545.1	55.1
EX-42	39.7	16.5	1096.0	557.9	49.1
EX-43	17.4	92.7	438.1	84.1	80.8
EX-9	22.2	36.4	632.3	174.3	72.4
EX-10	20.2	90.3	565.6	182.2	67.8
EX-11	22.5	70.0	740.8	219.8	70.3
EX-12	14.7	75.8	500.1	143.2	71.4
EX-13	27.7	46.3	922.2	365.7	60.3
EX-14	28.5	46.7	867.1	380.8	56.1
EX-15	23.1	90.7	655.8	258.5	60.6
EX-16	38.3	12.2	949.6	458.8	51.7
EX-50	17.2	64.1	263.4	17.6	93.3
EX-17	26.8	44.7	763.1	219.6	71.2
EX-18	21.1	65.5	498.0	147.6	70.4
EX-19	23.5	15.5	772.8	295.0	61.8
EX-20	35.5	25.1	1020.0	434.7	57.4
EX-21	33.2	30.9	977.7	391.6	59.9
EX-24	27.3	66.6	780.3	287.9	63.1
EX-23	32.9	54.9	1173.0	397.1	66.1
EX-22	30.4	48.0	859.1	368.4	57.1
EX-44	33.3	27.5	837.5	325.0	61.2
EX-45	21.5	67.9	369.7	71.9	80.6
EX-41	32.8	35.2	808.1	229.3	71.6
EX-46	16.6	66.6	345.8	73.6	78.7
EX-47	14.0	125.6	169.0	13.9	91.8
EX-29	28.4	37.8	746.3	267.7	64.1
EX-28	29.0	34.7	879.7	362.3	58.8
EX-26	30.8	47.5	824.4	366.9	55.4
EX-27	37.8	12.5	985.1	476.6	51.6
EX-31	24.1	63.7	612.6	201.5	67.1
EX-32	24.7	58.1	602.8	197.0	67.3
EX-33	26.8	53.9	691.4	246.8	64.3

[0585]

EX-34	26.3	57.1	577.6	172.8	70.1
EX-35	27.8	53.0	698.4	220.0	68.5
EX-36	34.4	28.4	882.6	327.2	62.9
EX-25	28.7	56.3	738.1	285.1	61.4
EX-30	23.3	51.0	458.0	109.0	76.2
EX-48	24.1	28.2	591.9	177.3	70.0
EX-37	30.0	29.2	691.0	251.7	63.6
EX-38	24.6	66.0	640.6	196.0	69.4
EX-39	32.8	30.5	916.3	410.2	55.2
EX-40	21.3	66.2	570.5	156.7	72.5
EX-8	26.9	54.4	765.0	264.7	65.4
EX-49	22.2*	75.5	261.1	56.1	78.5
EX-52	27.8	63.4	749.0	282.4	62.3
EX-53	25.1	53.0	636.2	236.1	62.9
EX-54	27.9	53.5	761.9	264.1	65.3
EX-55	26.1	49.9	746.3	258.6	65.3
EX-51	18.8*	101.0	121.1	20.5	83.1
EX-79	35.0	14.9	1051.0	457.8	56.4
EX-80	19.6*	28.5	486.0	190.0	60.9
EX-81	30.1	33.3	891.0	369.7	58.5
EX-82	32.7	24.2	924.5	441.3	52.3
EX-83	26.3	50.2	741.5	335.4	54.8
EX-84	29.7	30.4	649.4	311.8	52.0
EX-85	16.6	66.6	345.8	73.6	78.7
EX-87	26.6	66.6	486.2	74.5	84.7
EX-88	16.6	91.9	316.7	21.7	93.14
EX-89	36	23.3	926.9	346.3	62.64

N.M1. 이들 샘플은 매우 가요성이고 연결이었기 때문에 측정되지 않았으며, DMA 시험을 위해 성공적으로 클램핑할 수 없었음.

N.M2. 이들 시편은 매우 부서지기 쉬웠기 때문에 측정되지 않았음.

* 최대 인장 강도를 산출하지 않은 시편에 대해 기록함.

[0586]

[0587]

[표 26]

인쇄된 제형의 항복 강도, 신율 및 완화 모듈러스.

샘플	항복 강도 (MPa)	과단 신율 (%)	초기 완화 모듈러스 (MPa)	30 분에서의 완화 모듈러스 (MPa)	30 분 후의 완화 모듈러스 손실(%)
EX-56	24.1	91.2	536.0	187.6	65.0
EX-57	25.0	103.0	722.5	252.7	65.0
EX-58	21.6	83.8	666.1	227.7	65.8
EX-59	21.9	126.4	612.7	194.4	68.3
EX-60	23.8	93.2	675.7	226.5	66.5
EX-61	28.3	96.7	857.5	325.0	62.1
EX-62	36.5	24.7	1175.0	460.1	60.8
EX-63	29.0	76.4	710.8	277.7	60.9
EX-64	27.1	126.0	805.2	303.4	62.3
EX-65	31.3	70.4	978.2	383.7	60.8
EX-66	25.0	111.1	406.3	157.2	61.3
EX-67	29.4	75.0	879.5	368.8	58.1
EX-68	24.2	32.8	620.9	211.2	66.0
EX-69	26.7	65.5	696.4	249.4	64.2
EX-70	35.6	41.2	1007.0	436.1	56.7
EX-71	35.7	43.5	983.0	441.2	55.1
EX-72	36.6	42.9	925.3	413.6	55.3
EX-73	43.7	20.6	1199.0	564.8	52.9
EX-74	23.8	98.7	649.0	261.8	59.7
EX-75	28.9	74.7	800.3	249.1	68.9
EX-76	30.3	88.7	789.4	288.3	63.5
EX-77	22.7	144.9	738.1	285.1	61.4
EX-78	27.6	95.9	707.1	265.0	62.5
EX-86	28.9	28.3	715.4	322.7	54.9

[0588]

[0589]

제형화된 수지로부터의 얼라이너 물품의 적층 제조

[0590]

EX-57의 제형을 385 nm의 LED 광원을 사용하여 아시가 맥스 프린터 상에서 광중합하였다. 얼라이너의 스테레오 리소그래피 파일 포맷(STL 파일)을 아시가 컴포저(Composer) 소프트웨어에 로딩하고 지지 구조체를 생성하였다. 프린터의 수지 조를 광중합 전에 40℃로 가열하여, 물품을 제조할 수 있도록 점도를 감소시켰다. 인쇄를 위해 하기 설정치를 사용하였다: 슬라이스 두께 = 50 μm; 번-인 층의 수 = 1; 분리 속도 = 1.5 mm/분, 번-인 노출 시간 = 10초; 노출 시간 = 3초. 인쇄된 부품을 프로필렌 카르보네이트, 이어서 아이소프로판올을 사용하여 세척하여 미반응 수지를 제거하였다. 이어서, 인쇄된 시편을 아시가 피코 플래시 후경화 챔버를 사용하여 각각의 면 상에서 90분 동안 후경화시켰다. 광중합된 얼라이너는 모델에 맞으며, 이는 적층 제조 부품의 정밀성을 보여준다. 얼라이너는 허용가능한 강도 및 가요성을 가졌다.

[0591] **인쇄된 물품으로부터의 추출가능물의 중량측정 분석을 위한 시험 절차**

[0592] EX-57 및 EX-58의 제형을 사용하여 연속 5-치아 치열(5-tooth row)(30.4 mm × 9.24 mm × 8.17 mm)로서 형상화된 물품을 전술된 절차에 따라 인쇄하고 후처리하였다. 물품의 두께는 0.49 mm였다. 3 × 5-치아 물품(총 표면적 = 45 cm²)을 40 mL 유리 바이알에 넣고 칭량하였다. 15 mL의 용매(헵탄 또는 5% 에탄올/밀리-큐(Milli-Q) 워터 중 어느 하나)를 바이알에 첨가하였으며, 이때 각각의 용매에 대해 하나씩 15 mL 블랭크(물품을 갖지 않는 바이알)를 가졌다. 바이알을 테플론(TEFLON) 캡으로 덮고, 샘플을 랩라인 벤치 탑(LabLine Bench Top) 인 큐베이전된 셰이커 모델 4628에서 80 RPM으로 진탕하면서 37°C에서 24시간 동안 유지하였다. 샘플을 냉각된 후, 추출 용액을 새로운 20 mL 유리 바이알에 옮겼다. 5 mL 분취물을 미리 칭량된 8 mL 유리 바이알에 옮기고, 질소 퍼지 하에서 증발되게 세팅하였다. 일정한 중량에 도달할 때까지 일단 용매가 건조 제거되면, 바이알을 칭량하였다. % 잔류물을 하기에 나타낸 하기 식을 사용하여 계산하였다. 이 시험을 3회 반복하여 완료하였으며, 모두 동시에 실시하였으며, 제시된 결과는 3회 반복시험물의 평균이다.

$$\% \text{ 잔류물} = \left[\frac{(\text{중발 후의 바이알(g)} - \text{빈 상태의 바이알(g)}) * 15 \text{ mL 용매}}{\text{물품의 질량(g)} * \text{분석된 5 mL 용매}} \right] * 100$$

[0593]

[0594] [표 27]

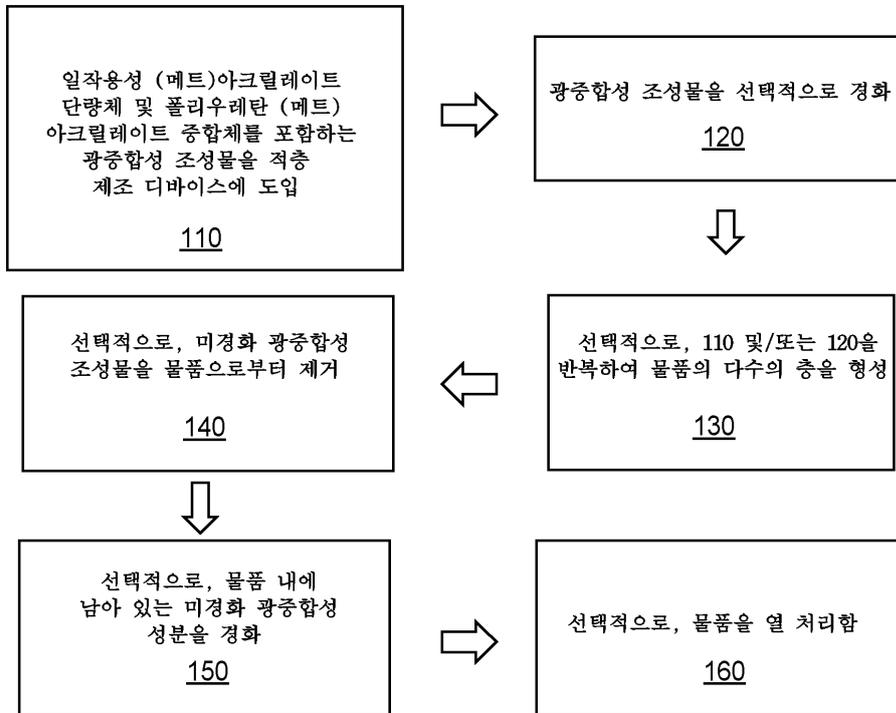
샘플	헵탄 중 추출가능물(%)	5% EtOH/H ₂ O 중 추출가능물(%)
EX-57	0.444	0.129
EX-58	0.280	0.072

[0595]

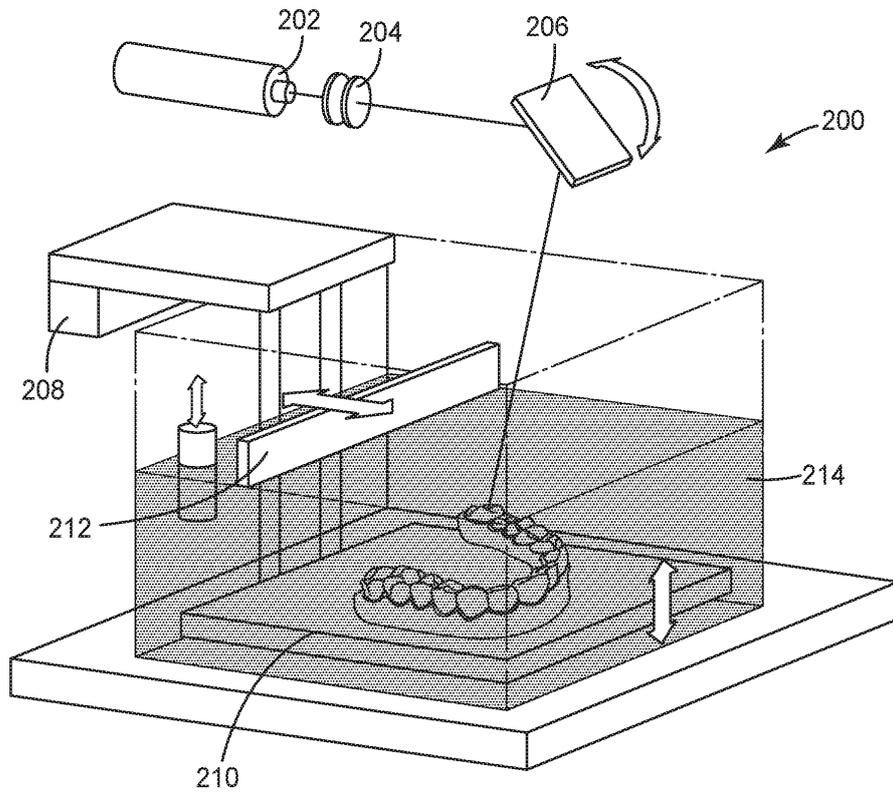
[0596] 전술된 모든 특허 및 특허 출원은 본 명세서에 명백히 참고로 포함된다. 전술된 실시 형태는 본 발명의 예시이며 다른 구성이 또한 가능하다. 따라서, 본 발명은 상기에 상세히 기재되고 첨부 도면에 도시된 실시 형태에 제한되는 것이 아니라, 대신에 하기 청구범위 및 그의 등가물의 타당한 범주에 의해서만 제한되는 것으로 간주되어야 한다.

도면

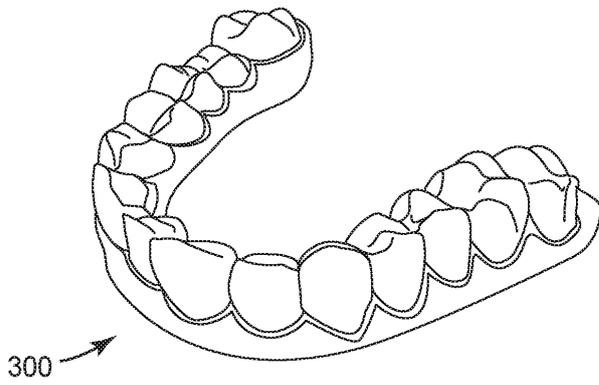
도면1



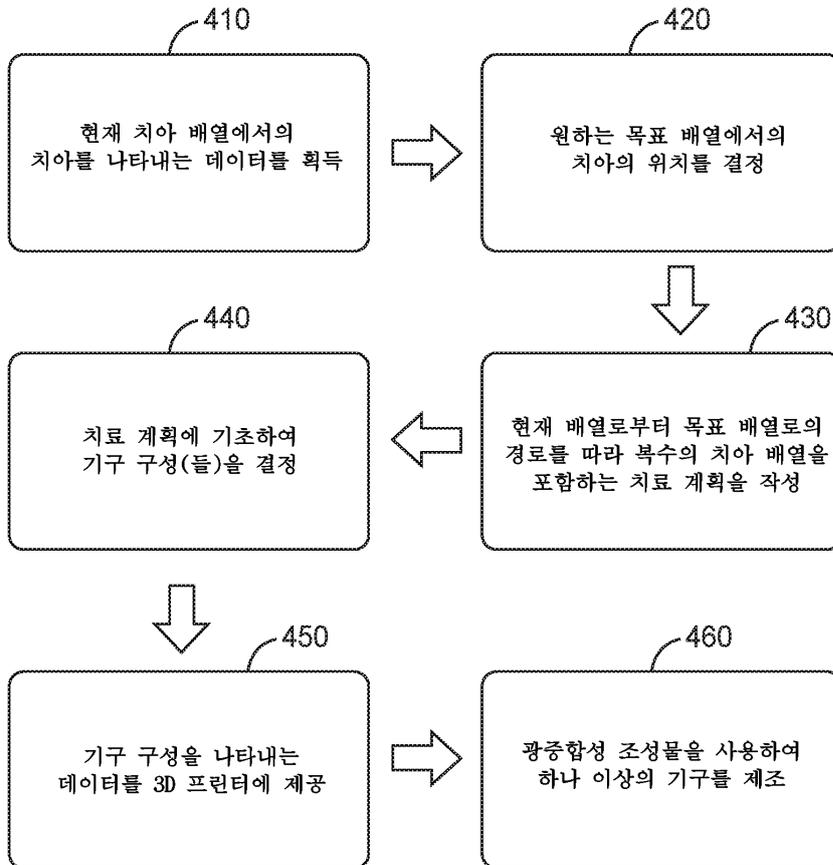
도면2



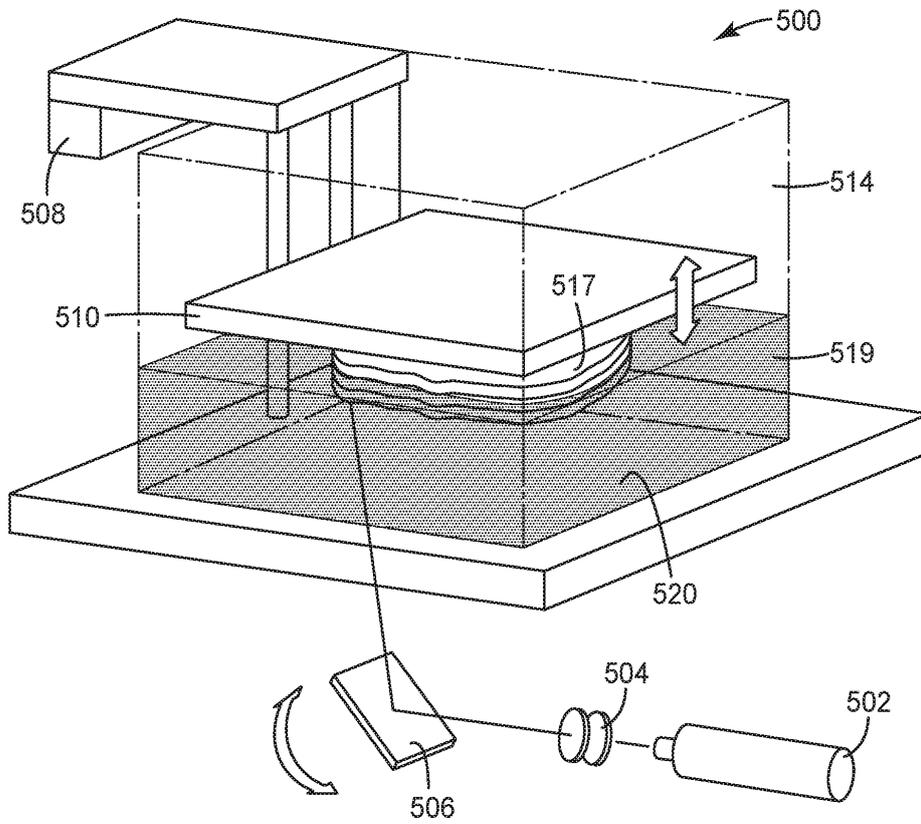
도면3



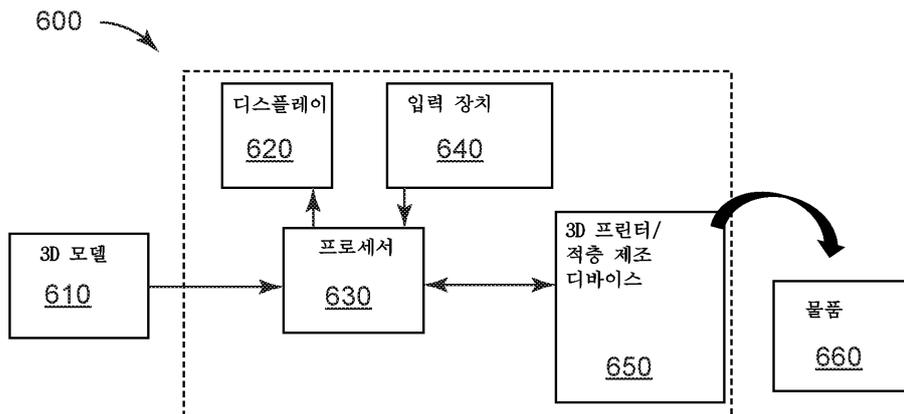
도면4



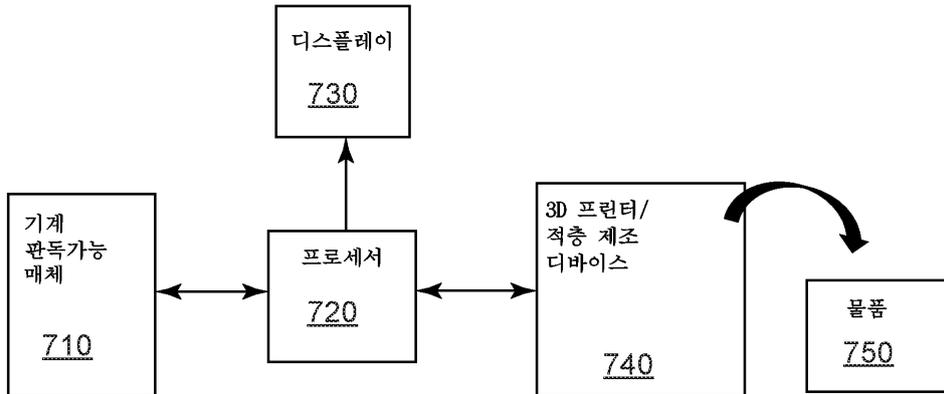
도면5



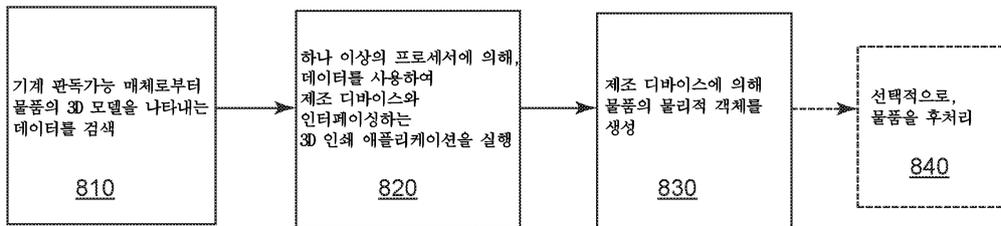
도면6



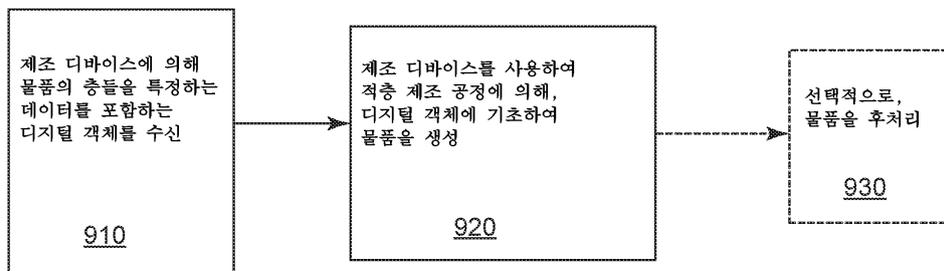
도면7



도면8



도면9



도면10

