

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 5월 25일 (25.05.2023)



(10) 국제공개번호  
**WO 2023/090779 A1**

(51) 국제특허분류:  
*C08F 265/06* (2006.01)      *A01N 43/84* (2006.01)  
*C08F 2/50* (2006.01)        *A61C 13/00* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01)        *B33Y 80/00* (2015.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)       *B33Y 70/10* (2020.01)

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/017841

(22) 국제출원일: 2022년 11월 14일 (14.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:  
10-2021-0160409 2021년 11월 19일 (19.11.2021)KR  
10-2022-0150129 2022년 11월 11일 (11.11.2022)KR

(71) 출원인: (주) 베리콤 (VERICOM CO., LTD.) [KR/KR]; 24427 강원도 춘천시 퇴계공단1길 48, Gangwon-do (KR).

(72) 발명자: 오명환 (OH, Myung Hwan); 05275 서울특별시 강동구 상일로 55, 113동 2001호, Seoul (KR). 김도현 (KIM, Do Hyun); 14977 경기도 시흥시 하상로 36, 308동 902호, Gyeonggi-do (KR). 배나래찬 (BAE, Naracchan); 14922 경기도 시흥시 은계중앙로 8, 802동 1202호, Gyeonggi-do (KR). 유현철 (YOO, Hyun Chul); 16627 경기도 수원시 권선구 호매실로 103, 2105동 103호, Gyeonggi-do (KR). 김윤기 (KIM, Yun Ki); 14040 경기도 안양시 동안구 경수대로797번길 5, 104동 2402호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 누리 (NURY PATENT LAW FIRM); 06131 서울특별시 강남구 테헤란로25길 15-5, 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: ANTIMICROBIAL 3D PRINTING COMPOSITION AND ANTIMICROBIAL 3D-PRINTED DENTAL PRODUCT USING SAME

(54) 발명의 명칭: 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품

(57) Abstract: The present invention relates to: an antimicrobial 3D printing composition which, by comprising a nitrogen-containing aliphatic heterocyclic derivative, can improve the antimicrobial activity of the composition, and which has a level of viscosity (5,500-7,000 cps at 25 °C) that is applicable to general photocurable 3D printers, and thus can be used as a 3D printing composition; and an antimicrobial 3D-printed dental product using same.

(57) 요약서: 본 발명은 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함함으로써 조성물의 항균성을 향상시킬 수 있으며, 일반 광경화형 3D 프린터에 적용가능한 수준의 점도(25°C에서 5,500 내지 7,000 cps)를 가짐으로써 3D 프린팅 조성물로서 이용될 수 있는 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품에 관한 것이다.



WO 2023/090779 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함함으로써 항균성을 향상시킬 수 있는 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 현재 3D 프린팅 의료기술은 맞춤형 의료기기를 제작할 수 있다는 장점이 두드러져 치과, 정형외과, 성형외과 의료 제품을 중심으로 발전하고 있다. 특히, 치과 보철물의 경우 스캐너를 활용한 3D 스캔 기술을 통해 기존 주조방식보다 더 빠르고 정교한 치과 보철물 제작이 가능하다. 이를 통해 생산비용 감소는 물론 치아 모델제작까지 걸리는 시간이 단축되었으며, 다양한 특허 출현과 산업군으로 확대되고 있다.
- [3] 치과용 3D 프린팅 재료는 금속, 고분자, 세라믹 소재를 프린팅하여 인공지체 형태를 제작하는 방식을 택하고 있으며, 향후 바이오 프린팅으로 대변되는 세포 및 단백질을 포함하는 바이오 잉크에 대한 연구가 지속적으로 연구되고 있다.
- [4] 가장 많이 활용되는 프린팅기법은 광경화성 방법으로 광경화성 수지 형태의 고분자에 광원을 조사하여 순간적으로 광경화 시킨 후 적층하여 3차원의 복잡한 형상을 제작하는 방식으로, 레이저 조사를 통한 광경화방식의 특성상 형상 정밀도가 매우 우수하여 정밀한 치과 보철물 제작이 가장 최적화 되어있다. 그러나 광경화성 소재의 특성상 체내 이식형 소재 활용은 어려우며, 구강내 사용 역시 폴리머의 독성 및 생체 적합성의 한계가 존재하며, 그밖에 강도/내구성의 문제로 인해 이를 응용한 세라믹 프린팅이나 다른 시도들도 활발히 일어나고 있다.
- [5] 현재 치과 보철물 제작방식으로서 가장 현실적인 방법인 광경화성 기반 3D 프린팅 재료의 개발은 많은 연구가 진행중이나, 이와 더불어 인지해야 될 사항은 구강내환경은 기본적으로 세균이 서식하는 환경으로 이에 대한 대비책으로 항균성을 함유한 재료 사용이 필수적이며, 이를 통해 수복된 치아의 재우식을 방지하는 노력이 매우 필요하다.
- [6] 항균이란 사전적으로 물건의 표면에 미생물의 번식이나 생성을 막는 것을 의미하며, 즉 바이러스를 죽이는 것이 아닌 증식을 억제하는 것이다. 치과 보철물에 세포 및 바이러스의 부착은 필수적이며, 이를 억제하기 위해서는 항균성 있는 재료의 표면 성분을 이용하여 해당 표면에 이온 성분이 세포 표면에 달라붙어 세포벽을 제거하거나 에너지 대사를 저해하는 방식으로 세균 성장을 억제시킨다.

- [7] 이와 관련하여, 일본공개특허 제1998-025218호에서는 유기 복합 필러로 항균성을 부여하고 있지만, 구강 내에서의 장기적인 효과에 대해서는 불명하다 하고, 유기 필러 안의 유기 성분을 늘리게 되기 때문에, 컴포지트 레진 등의 경화물로 했을 때에는, 기계적 강도 저하를 일으킨다고 하는 문제가 있었다.
- [8] 따라서, 치과용 제품의 요구 물성을 만족하는 동시에 생물학적 안정성과 항균성을 보유하고, 3D 프린팅을 이용하여 치과용 제품을 제조할 수 있는 항균성 3D 프린팅 조성물이 필요한 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 모노머를 포함함으로써 항균성이 향상되는 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용하여 세균 및 박테리아에 의해 우식되는 것을 방지하여 장기간 물성을 유지할 수 있는 치과용 항균성 3D 프린팅 제품을 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [11] 본 발명은 일실시예에서, 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 올리고머; 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 제1 모노머; 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머; 광개시제; 및, 세라믹 필러를 포함하는 항균성 3D 프린팅 조성물을 제공한다.
- [12] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여, 상기 올리고머 10 내지 30 중량부; 상기 제1 모노머 5 내지 15 중량부; 상기 제2 모노머 5 내지 15 중량부; 상기 광개시제 0.1 내지 10 중량부; 및, 상기 세라믹 필러 40 내지 85 중량부를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머는 항균성을 가지는 것일 수 있다.
- [14] 상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체는 모르폴린(Morpholine), 티오모르핀(Thiomorphine), 피페라진(Piperazine), 트리아지난(Triazinane), 1,3,5-옥사디아지난(1,3,5-Oxadiazinane), 1,3,5-디옥사지난(1,3,5-dioxazinane), 1,3,5-티아디아지난(1,3,5-Thiadiazinane), 피롤리딘(Pyrrolidine), 아제티딘(Azetidine), 아지리딘(Aziridine) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [15] 상기 광개시제는 비스-아실포스핀옥사이드(Bis-acylphosphine oxide), 페닐포스핀옥사이드(Phenylphosphineoxide), 및 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [16] 상기 세라믹 필러는 바륨 실리케이트(barium silicate), 바륨보로실리케이트(barium borosilicate), 바륨 플루오로알루미노보로실리케이트(barium fluoroaluminoborosilicate), 바륨 알루미노보로실리케이트(barium aluminoborosilicate), 알루미노실리케이트(alumino silicate), 지르코니아(zirconia), 산화 알루미늄(aluminium oxide), 및 산화 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [17] 상기 세라믹 필러의 평균 입자 크기는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [18] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물은 첨가제로 억제제 및 안료를 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 상기 안료는 무기안료 또는 유기안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물의 25°C에서 점도가 5,500 내지 7,000 cps인 것일 수 있다.
- [21] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 항균성 3D 프린팅 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품을 제공한다.
- [22] 상기 치과용 항균성 3D 프린팅 제품의 굴곡강도가 170 내지 180 MPa 이고, 굴곡계수는 7.5 내지 8.5 GPa인 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [23] 본 발명에 따른 항균성 3D 프린팅 조성물은 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함함으로써 조성물의 항균성을 향상시킬 수 있으며, 일반 광경화형 3D 프린터에 적용가능한 수준의 점도(25°C에서 5,500 내지 7,000 cps)를 가짐으로써 3D 프린팅 조성물로서 이용할 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명의 항균성 3D 프린팅 조성물을 이용하여 치과용 항균성 3D 프린팅 제품의 제조가 가능하고, 제조된 제품은 굴곡강도가 170 내지 180 MPa 이고, 굴곡계수는 7.5 내지 8.5 GPa인 특징이 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [26] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [27] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [28] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

- [29] 치아 내에 장시간 위치하는 치과용 레진은 치아에 존재하는 세균 및 박테리아에 의해 우식되는 것을 방지하여 장기간 물성을 유지하기 위해 항균성을 가지면 좋다. 그러나, 현재 출시된 3D 프린팅 치과용 레진은 이러한 항균성을 부여하고 있는 제품은 출시된 것이 없다.
- [30] 이에, 항균성을 부여하는 방법으로 기존에 알려진 항균성 소재들이 아닌, 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체(N-contained aliphatic heterocycle derivatives) 물질을 사용하여 항균성이 향상된 항균성 3D 프린팅 조성물을 제공한다.
- [31] 구체적으로, 본 발명의 항균성 3D 프린팅 조성물은 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 올리고머; 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 제1 모노머; 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머; 광개시제; 및, 세라믹 필러를 포함한다.
- [32] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물은 상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여, 상기 올리고머 10 내지 30 중량부; 상기 제1 모노머 5 내지 15 중량부; 상기 제2 모노머 5 내지 15 중량부; 상기 광개시제 0.1 내지 10 중량부; 및, 상기 세라믹 필러 40 내지 85 중량부를 포함할 수 있다.
- [33] 예를 들어, 상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여, 상기 올리고머 20 내지 30 중량부; 상기 제1 모노머 5 내지 10 중량부; 상기 제2 모노머 5 내지 10 중량부; 상기 광개시제 0.1 내지 1 중량부; 및, 상기 세라믹 필러 50 내지 70 중량부를 포함할 수 있다.
- [34] 상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머는 항균성을 가지는 것일 수 있다. 상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함함으로써, 3D 프린팅을 위한 조성물의 요구 물성을 만족하는 동시에 생물학적 안정성과 항균성을 보유할 수 있다.
- [35] 상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체는 모르폴린(Morpholine), 티오모르핀(Thiomorphine), 피페라진(Piperazine), 트리아지난(Triazinane), 1,3,5-옥사디아지난(1,3,5-Oxadiazinane), 1,3,5-디옥사지난(1,3,5-dioxazinane), 1,3,5-티아디아지난(1,3,5-Thiadiazinane), 피롤리딘(Pyrrolidine), 아제티딘(Azetidine), 아지리딘(Aziridine) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [36] 상기 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 올리고머 또는 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 제1 모노머는, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, n-데실메타크릴레이트, n-도데실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2- 또는 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 2- 또는 3-에톡시프로필 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트,

2-(2-에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴리이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 및 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트를 포함하는 아크릴레이트; 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 에톡시화 또는 프로폭실화 네오펜틸 글리콜, 1,4-디히드록시메틸사이클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시사이클로헥실)프로판, 비스(4-히드록시사이클로헥실)메탄, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 에톡시화 또는 프로폭실화 비스페놀 A, 에톡시화 또는 프로폭실화 비스페놀 F, 및 에톡시화 또는 프로폭실화 비스페놀 S를 포함하는 지방족, 지환족 또는 방향족 디올의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 에스테르; 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [37] 상기 광개시제는 비스-아실포스핀옥사이드(Bis-acylphosphine oxide), 페닐포스핀옥사이드(Phenylphosphineoxide), 및 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 광개시제는 포스핀옥사이드 계열 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [38] 상기 세라믹 필러는 바륨 실리케이트(barium silicate), 바륨보로실리케이트(barium borosilicate), 바륨 플루오로알루미노보로실리케이트(barium fluoroaluminoborosilicate), 바륨 알루미노보로실리케이트(barium aluminoborosilicate), 알루미노실리케이트(alumino silicate), 지르코니아(zirconia), 산화 알루미늄(aluminium oxide), 및 산화 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [39] 상기 세라믹 필러의 평균 입자 크기는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 필러의 평균 입자 크기는 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ , 0.1 내지 3  $\mu\text{m}$ , 0.1 내지 1  $\mu\text{m}$ , 1 내지 10  $\mu\text{m}$ , 3 내지 10  $\mu\text{m}$ , 5 내지 10  $\mu\text{m}$  또는 1 내지 3  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [40] 상기 세라믹 필러는 각각 크기가 다른 이종의 세라믹 필러를 포함하는 것일 수 있다. 상기 세라믹 필러의 사이로 상기 올리고머 또는 모노머들이 균일하게 침투하여 항균성 3D 프린팅 조성물 내의 불균일도가 감소하고 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [41] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물은 첨가제로 억제제 및 안료를 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [42] 상기 억제제는 메퀴놀(Mequinol), 디부틸히드록시톨루엔(Dibutyl hydroxy toluene), 이르가녹스245(Irganox 245), 이르가녹스 1076(Irganox 1076), 및 이르가포스 168(Irgafos 168)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의

폐놀계 산화방지제를 포함할 수 있다.

- [43] 상기 억제제는 주로 3D 프린팅 조성물을 이용하여 출력한 출력물의 색상 유지를 위해 포함될 수 있으며, 프린터 출력 전후 및 후경화 전후의 색상을 유지할 수 있도록 한다. 또한, 제품의 광안정성이나 유효기간에도 도움이 될 수 있다.
- [44] 상기 억제제는 상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.2 중량부를 포함할 수 있다.
- [45] 상기 안료는 상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여, 0.0001 내지 0.2 중량부를 포함할 수 있다.
- [46] 상기 안료는 무기안료 또는 유기안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [47] 상기 항균성 3D 프린팅 조성물의 25°C에서 점도가 5,500 내지 7,000 cps인 것일 수 있다. 3D 프린팅에 사용되는 조성물의 점도는 너무 높으면 출력을 할 수 없어, 7,000 cps 이하가 적절하다. 이에, 본 발명에 따른 항균성 3D 프린팅 조성물의 점도는 3D 프린팅에 사용하기에 적합할 수 있다.
- [48] 또한, 본 발명은 상기 항균성 3D 프린팅 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품을 제공한다.
- [49] 예를 들어, 상기 치과용 항균성 3D 프린팅 제품은 영구치관용 레진일 수 있다.
- [50] 상기 치과용 항균성 3D 프린팅 제품은, 상기 항균성 3D 프린팅 조성물을 3D 프린터를 통해 출력한 후 경화시키는 과정을 반복하여 층층이 쌓음으로써 원하는 모양의 제품을 제조하는 것일 수 있고, 상기 항균성 3D 프린팅 조성물은 광경화성 수지일 수 있다.
- [51] 상기 치과용 항균성 3D 프린팅 제품의 굴곡강도는 170 내지 180 MPa 이고, 굴곡계수는 7.5 내지 8.5 GPa인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 굴곡강도 및 굴곡계수는 ISO 10477에 따라 제품의 시편을 프린터로 출력하고 후경화까지 마친 후 테스트하여 수득된 물성이다.
- [52] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [53] **[실시예]**
- [54] **제조예: 항균성 3D 프린팅 조성물의 제조**
- [55] 본 실시예에서, 항균성 3D 프린팅 조성물을 제조하기 위해 하기 표 1에 나타난 물질 및 그에 따른 함량을 혼합하여 실시예 시료를 제조하였다. 비교예로는 하기 표 1의 조성에서 제2 모노머를 제외한 나머지 조건을 동일하게 하여 제조하였다.

[56] [표1]

물질명	합량(중량부)
올리고머 (Difunctional aliphatic urethane methacrylate)	26.46
제1 모노머 (Bisphenol A ethoxylated dimethacrylate)	6.61
제2 모노머 (Acryloyl morpholine, ACMO)	6.61
개시제 (Diphenyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)Phosphine Oxide)	0.60
억제제 1 (4-methoxyphenol or mequinol)	0.06
억제제 2 [Irganox 245, (ethylene bis(oxyethylene)bis(3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionate))]	0.02
세라믹 필러 1 (Barium silicate, Aluminum oxide, Silicon oxide, Boron oxide mixture, 250nm 크기)	13.23
세라믹 필러 2 (Barium silicate, Aluminum oxide, Silicon oxide, Boron oxide mixture, 1 um 크기)	39.68
세라믹 필러 3 (Barium silicate, Aluminum oxide, Silicon oxide, Boron oxide mixture, 3 um 크기)	6.61
안료 1 (Zirconium oxide)	0.10
안료 2 (Titanium oxide)	0.01
안료 3 (Iron oxide, P21)	0.0010
안료 4 (Iron oxide, P22)	0.0001
Total	100

[57] 실험 예 1: 최소억제농도 확인

[58] 1) 시험 조건

[59] - 균주: Streptococcus mutans (KCOM 1217)

[60] - 배양조건: 37°C, 호기배양

[61] - 배지: BHI (Brain Heart Infusion)

[62] - 용액: 멸균인산완충용액 (pH 7.2)

[63] 2) 시험 규격

[64] ISO 20776-1:2019 Susceptibility testing of infectious agents and evaluation of performance of antimicrobial susceptibility test devices-Part1: Broth micro-dilution



reference method for testing the in vitro activity of antimicrobial agents against rapidly growing aerobic bacteria involved in infectious diseases.

[65] 3) 접종액 준비

[66] 시험 균주를 평판배지에서 채취하여 액체 배지에 접종한 후 37°C 120 rpm에서 배양하였다. 배양한 균주를  $1 \times 10^8$  CFU/mL가 되도록 희석하였다.

[67] 4) 시험방법 및 결과

[68] 시료(상기 실시예)의 농도가 0.38 wt%가 되도록 녹였다. 이후, 96-well plate에 연속희석법으로 시료를 처리하였다. 시료 처리 후 접종액을 접종하고 37°C에서 16~24 시간 동안 배양하였다. 배양 후 대조군과 실시예(시험균)을 현미경을 통해 관찰하여 최소억제농도를 확인하였고, 동일 실시예를 1 내지 3차로 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[69] 표 2에 나타낸 바와 같이, 현미경을 통해 균증식이 완전히 억제된 가장 낮은 농도인 최소억제농도가 1 내지 3차의 측정에서 모두 0.007 wt%로 측정되었다.

[70] [표2]

시료	1차	2차	3차
최소억제농도 (wt%)	0.007	0.007	0.007

[71] 실험예 2: 항균성 여부 평가

[72] 1) 시험 조건

[73] - 균주: *Streptococcus mutans* (KCOM 1217)

[74] - 배양조건: 37°C, 호기배양

[75] - 배지: BHI (Brain Heart Infusion)

[76] - 용액: 멸균인산완충용액 (pH 7.2)

[77] 2) 접종액 준비

[78] 시험 균주를 평판배지에서 채취하여 액체 배지에 접종한 후 37°C 120 rpm에서

배양하였다. 배양한 균주를  $3 \times 10^7$  CFU/mL가 되도록 희석하였다

[79] 3) 시험방법 및 결과

[80] 실시예(제2 모노머로 Acryloyl morpholine을 포함하는 시료)와 비교예(제2 모노머를 포함하지 않는 시료) 시료를 12-well plate에 넣고, 시편 위에 접종액을 1 mL씩 접종하여 37°C에서 72 시간 이상 배양하였다. 배양 후 crystal violet 염색을 통해 실시예와 비교예의 상대적인 염색정도를 비교하였다.

[81] 그 결과는 항균성을 갖는 실시예는 항균성을 갖지 않는 비교예에 비해 염색이 덜 되어 색이 연한 것을 확인할 수 있었다. 이는 실시예 시료의 항균성에 의해 시험균주의 양이 줄어들었기 때문에 염색되는 개체의 수가 비교예에 비해 적다는 것을 알 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

[82] 본 발명은 항균성 3D 프린팅 조성물 및 이를 이용한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품에 광범위하게 사용될 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 올리고머;  
아크릴레이트 작용기 또는 메타크릴레이트 작용기를 포함하는 제1  
모노머;  
질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머;  
광개시제; 및,  
세라믹 필러를 포함하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 항균성 3D 프린팅 조성물 100 중량부에 대하여,  
상기 올리고머 10 내지 30 중량부;  
상기 제1 모노머 5 내지 15 중량부;  
상기 제2 모노머 5 내지 15 중량부;  
상기 광개시제 0.1 내지 10 중량부; 및,  
상기 세라믹 필러 40 내지 85 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는  
항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체를 포함하는 제2 모노머는  
항균성을 가지는 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
상기 질소-함유 지방족 헤테로고리 유도체는 모르폴린(Morpholine),  
티오모르핀(Thiomorphine), 피페라진(Piperazine), 트리아지난(Triazinane),  
1,3,5-옥사디아지난(1,3,5-Oxadiazinane),  
1,3,5-디옥사지난(1,3,5-dioxazinane),  
1,3,5-티아디아지난(1,3,5-Thiadiazinane), 피롤리딘(Pyrrolidine),  
아제티딘(Azetidine), 아지리딘(Aziridine) 및 이들의 조합들로 이루어진  
군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균성 3D  
프린팅 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 광개시제는 비스-아실포스핀옥사이드(Bis-acylphosphine oxide),  
페닐포스핀옥사이드(Phenylphosphineoxide), 및  
2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐  
포스핀옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide)로  
이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는  
항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
상기 세라믹 필러는 바륨 실리케이트(barium silicate),  
바륨보로실리케이트 (barium borosilicate), 바륨

플루오로알루미노보로실리케이트(barium fluoroaluminoborosilicate), 바륨 알루미노보로실리케이트(barium aluminoborosilicate), 알루미노실리케이트(alumino silicate), 지르코니아(zirconia), 산화 알루미늄(aluminium oxide), 및 산화 지르코늄(zirconium oxide)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.

- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
상기 세라믹 필러의 평균 입자 크기는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,  
상기 항균성 3D 프린팅 조성물은 첨가제로 억제제 및 안료를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,  
상기 안료는 무기안료 또는 유기안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,  
상기 항균성 3D 프린팅 조성물의 25°C에서 점도가 5,500 내지 7,000 cps인 것을 특징으로 하는 항균성 3D 프린팅 조성물.
- [청구항 11] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 항균성 3D 프린팅 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력한 치과용 항균성 3D 프린팅 제품.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,  
상기 치과용 항균성 3D 프린팅 제품의 굴곡강도가 170 내지 180 MPa 이고, 굴곡계수는 7.5 내지 8.5 GPa인 것을 특징으로 하는 치과용 항균성 3D 프린팅 제품.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2022/017841**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08F 265/06(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; A01N 43/84(2006.01)i; A61C 13/00(2006.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 265/06(2006.01); A61K 6/62(2020.01); A61K 6/887(2020.01); B33Y 70/00(2015.01); B33Y 70/10(2020.01); C08F 2/48(2006.01); C08F 290/06(2006.01); C09D 11/00(2006.01); C09D 11/30(2014.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 3차원 프린팅(3D printing), 아크릴 레이트(acrylate), 올리고머(oligomer), 모노머(monomer), 모르폴린(morpholine), 세라믹 필러(ceramic filler), 광개시제(photo initiator)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0064191 A (DIC CORPORATION) 02 June 2021 (2021-06-02) See paragraphs [0038], [0043], [0061]-[0068], [0079], [0081], [0127] and [0132]; and table 1.	1-12
A	KR 10-2021-0065101 A (BASF SE) 03 June 2021 (2021-06-03) See entire document.	1-12
A	KR 10-2017-0100869 A (LG CHEM, LTD.) 05 September 2017 (2017-09-05) See entire document.	1-12
A	KR 10-2021-0132023 A (NAGASE CHEMTEX CORPORATION) 03 November 2021 (2021-11-03) See entire document.	1-12
A	EP 3888616 A1 (SHOFU INC.) 06 October 2021 (2021-10-06) See entire document.	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>21 February 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 February 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsang-ro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/017841**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0064191 A	02 June 2021	CN 112752772 A	04 May 2021
		EP 3858876 A1	04 August 2021
		EP 3858876 A4	22 June 2022
		TW 202022015 A	16 June 2020
		US 2021-0348009 A1	11 November 2021
		WO 2020-066736 A1	02 April 2020
KR 10-2021-0065101 A	03 June 2021	CN 112638968 A	09 April 2021
		EP 3856807 A1	04 August 2021
		JP 2022-514433 A	10 February 2022
		US 2022-0033678 A1	03 February 2022
		WO 2020-064522 A1	02 April 2020
KR 10-2017-0100869 A	05 September 2017	CN 108350297 A	31 July 2018
		CN 108350297 B	11 June 2021
		EP 3421555 A1	02 January 2019
		EP 3421555 A4	16 January 2019
		EP 3421555 B1	19 May 2021
		JP 2018-537313 A	20 December 2018
		KR 10-1942244 B1	28 January 2019
		US 11021622 B2	01 June 2021
		US 2020-0131386 A1	30 April 2020
		WO 2017-146423 A1	31 August 2017
KR 10-2021-0132023 A	03 November 2021	CN 113474385 A	01 October 2021
		EP 3929224 A1	29 December 2021
		JP 6774659 B1	28 October 2020
		TW 202045568 A	16 December 2020
		US 2022-0127386 A1	28 April 2022
		WO 2020-170990 A1	27 August 2020
EP 3888616 A1	06 October 2021	CN 113402657 A	17 September 2021
		CN 113402665 A	17 September 2021
		CN 113402666 A	17 September 2021
		CN 115068345 A	20 September 2022
		CN 115068346 A	20 September 2022
		CN 115068347 A	20 September 2022
		CN 115068348 A	20 September 2022
		EP 3881818 A1	22 September 2021
		EP 3888615 A1	06 October 2021
		EP 4056163 A1	14 September 2022
		EP 4056164 A1	14 September 2022
		EP 4062893 A1	28 September 2022
		EP 4062894 A1	28 September 2022
		EP 4062895 A1	28 September 2022
		JP 2021-147386 A	27 September 2021
		JP 2022-139579 A	26 September 2022
		JP 2022-139583 A	26 September 2022
		JP 2022-139585 A	26 September 2022
		JP 2022-139586 A	26 September 2022
		KR 10-2021-0116334 A	27 September 2021
		US 2021-0283022 A1	16 September 2021
		US 2022-0287918 A1	15 September 2022
US 2022-0287919 A1	15 September 2022		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/017841**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 2022-0287920 A1	15 September 2022
		US 2022-0287921 A1	15 September 2022
		US 2022-0387263 A1	08 December 2022
		US 2022-0387264 A1	08 December 2022
		US 2022-0401312 A1	22 December 2022



<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08F 265/06(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; A01N 43/84(2006.01)i; A61C 13/00(2006.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 265/06(2006.01); A61K 6/62(2020.01); A61K 6/887(2020.01); B33Y 70/00(2015.01); B33Y 70/10(2020.01); C08F 2/48(2006.01); C08F 290/06(2006.01); C09D 11/00(2006.01); C09D 11/30(2014.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 3차원 프린팅(3D printing), 아크릴레이트(acrylate), 올리고머(oligomer), 모노머(monomer), 모르폴린(morpholine), 세라믹 필러(ceramic filler), 광개시제(photo initiator)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0064191 A (다이아씨 가부시끼가이샤) 2021.06.02 단락 [0038], [0043], [0061]-[0068], [0079], [0081], [0127], [0132]; 및 표 1 참조.	1-12
A	KR 10-2021-0065101 A (바스프 에스이) 2021.06.03 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2017-0100869 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.05 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2021-0132023 A (나가세케무텍쿠스가부시끼가이샤) 2021.11.03 전체 문헌 참조.	1-12
A	EP 3888616 A1 (SHOFU INC.) 2021.10.06 전체 문헌 참조.	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년02월21일 (21.02.2023)	2023년02월21일 (21.02.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0064191 A	2021/06/02	CN 112752772 A	2021/05/04
		EP 3858876 A1	2021/08/04
		EP 3858876 A4	2022/06/22
		TW 202022015 A	2020/06/16
		US 2021-0348009 A1	2021/11/11
		WO 2020-066736 A1	2020/04/02
KR 10-2021-0065101 A	2021/06/03	CN 112638968 A	2021/04/09
		EP 3856807 A1	2021/08/04
		JP 2022-514433 A	2022/02/10
		US 2022-0033678 A1	2022/02/03
		WO 2020-064522 A1	2020/04/02
KR 10-2017-0100869 A	2017/09/05	CN 108350297 A	2018/07/31
		CN 108350297 B	2021/06/11
		EP 3421555 A1	2019/01/02
		EP 3421555 A4	2019/01/16
		EP 3421555 B1	2021/05/19
		JP 2018-537313 A	2018/12/20
		KR 10-1942244 B1	2019/01/28
		US 11021622 B2	2021/06/01
		US 2020-0131386 A1	2020/04/30
		WO 2017-146423 A1	2017/08/31
KR 10-2021-0132023 A	2021/11/03	CN 113474385 A	2021/10/01
		EP 3929224 A1	2021/12/29
		JP 6774659 B1	2020/10/28
		TW 202045568 A	2020/12/16
		US 2022-0127386 A1	2022/04/28
		WO 2020-170990 A1	2020/08/27
EP 3888616 A1	2021/10/06	CN 113402657 A	2021/09/17
		CN 113402665 A	2021/09/17
		CN 113402666 A	2021/09/17
		CN 115068345 A	2022/09/20
		CN 115068346 A	2022/09/20
		CN 115068347 A	2022/09/20
		CN 115068348 A	2022/09/20
		EP 3881818 A1	2021/09/22
		EP 3888615 A1	2021/10/06
		EP 4056163 A1	2022/09/14
		EP 4056164 A1	2022/09/14
		EP 4062893 A1	2022/09/28
		EP 4062894 A1	2022/09/28
		EP 4062895 A1	2022/09/28
		JP 2021-147386 A	2021/09/27
		JP 2022-139579 A	2022/09/26
		JP 2022-139583 A	2022/09/26
		JP 2022-139585 A	2022/09/26
		JP 2022-139586 A	2022/09/26
		KR 10-2021-0116334 A	2021/09/27
US 2021-0283022 A1	2021/09/16		
US 2022-0287918 A1	2022/09/15		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2022-0287919 A1	2022/09/15
		US 2022-0287920 A1	2022/09/15
		US 2022-0287921 A1	2022/09/15
		US 2022-0387263 A1	2022/12/08
		US 2022-0387264 A1	2022/12/08
		US 2022-0401312 A1	2022/12/22