(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0077650
(43) 공개일자 2009년07월15일

(51) Int. Cl.
C03C 3/04 (2006.01) *C03C 3/062* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0069723
(22) 출원일자 2008년07월17일
심사청구일자 2008년07월17일
(30) 우선권주장
1020080003257 2008년01월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지
(72) 발명자
홍국선
서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 11동 1502호
류현승
경기도 안양시 동안구 비산1동 삼성래미안아파트 136동 903호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양문옥

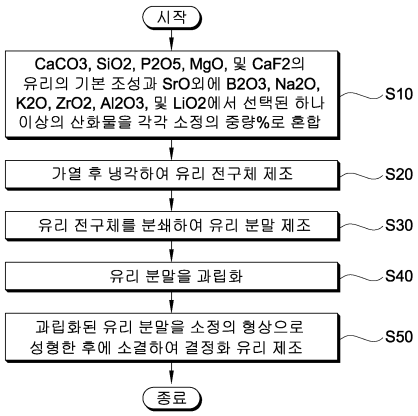
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 생체활성 유리 조성물 및 이를 이용한 결정화 유리의제조방법

(57) 요 약

강도, 생체활성, 유리 전이 온도, 및/또는 열팽창 계수와 관련된 물질적 특성이 우수한 생체활성 유리 조성물과 이를 이용한 결정화 유리 제조방법에 대하여 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은 30~45 중량%의 산화칼슘(CaO), 30~40 중량%의 실리카(SiO_2), 5~15 중량%의 오산화인(P_2O_5), 4~7 중량%의 산화마그네슘(MgO), 및 1~3 중량%의 불화칼슘(CaF_2)을 기본 조성으로 포함하며, 첨가제로써 0.1 내지 5 중량%의 산화스트론튬(SrO)를 포함한다. 산화스트론튬은 뼈로부터 칼슘이 빠져나가는 것을 방지하고 또한 파골세포가 뼈로 재흡수되는 것을 방지하는 등 생체 활성에서 우수한 효과가 있다. 그리고 본 발명의 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은 첨가제로써 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3), 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 1 내지 5 중량%의 범위로 더 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

임동균

서울특별시 관악구 봉천11동 196-280

조인선

서울특별시 동대문구 전농우성아파트 1동 203호

노준홍

서울특별시 구로구 구로6동 136-55

이상욱

서울특별시 양천구 신정4동 1010-4 조흥빌라 202호

김진영

서울특별시 서초구 방배본동 753-29 세종빌딩 5층

특허청구의 범위

청구항 1

산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF_2)을 기본 조성으로 포함하며,

상기 기본 조성에 산화스트론튬(SrO)를 제1 첨가제로써 더 포함하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 생체활성 유리 조성물은 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3), 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 제2 첨가제로써 더 포함하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 생체활성 유리 조성물은 상기 제2 첨가제는 Al_2O_3와 Na_2O 중에서 선택된 하나 또는 모두를 포함하는 것을 특징으로 하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 생체활성 유리 조성물은 5~15 중량%의 오산화인(P_2O_5)을 상기 기본 조성으로 포함하는 것을 특징으로 하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 생체활성 유리 조성물은 30~45 중량%의 산화칼슘(CaO), 30~40 중량%의 실리카(SiO_2), 5~15 중량%의 오산화인(P_2O_5), 4~7 중량%의 산화마그네슘(MgO), 및 1~3 중량%의 불화칼슘(CaF_2)을 포함하며,

산화스트론튬(SrO) 외에 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼슘(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3), 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 1 내지 5 중량%의 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 생체활성 유리 조성물은 산화스트론튬(SrO) 외에 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼슘(K_2O), 및 산화리튬(LiO) 중에서 선택한 하나 또는 그 이상의 산화물, 지르코니아(ZrO_2) 및 알루미나(Al_2O_3)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 각각 0.1 내지 3 중량%의 범위에서 포함하는 것을 특징으로 하는 생체활성 유리 조성물.

청구항 7

산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF_2)이 각각 소정의 중량%로 혼합된 기본 조성에 산화스트론튬(SrO)과 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3), 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 첨가제로써 더 혼합하는 단계;

상기 혼합된 조성물을 가열한 후에 냉각하여 유리 전구체를 형성하는 단계;

상기 유리 전구체를 분쇄하여 유리 분말을 제조하는 단계;

상기 유리 분말을 과립화하는 단계; 및

상기 유리 분말을 소정의 형상으로 성형한 후에 소결하여 결정화 유리를 제조하는 단계를 포함하는 생체활성 유리 조성물을 이용한 결정화 유리의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 결정화 유리의 제조 단계에서는 700 내지 900℃ 범위의 온도에서 소결하는 것을 특징으로 하는 생체활성 유리 조성물을 이용한 결정화 유리의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 유리 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 체내에 직접 주입되는 의료용 기기의 재료로 이용되거나 또는 체내로 주입되는 다른 의료용 기기를 위한 표면 코팅(Coating), 패킹(Packing) 또는 실링(Sealing)을 위한 물질층으로 사용될 수 있는 생체활성 유리 조성물과 상기 생체활성 유리 조성물을 이용한 결정화 유리의 제조방법에 관한 것이다.

<2>

배 경 기 술

<3> 의료용으로 널리 사용되고 있는 인공뼈와 인공치아 등의 재료로 종래에는 스테인레스 강, 크롬-코발트 강 등과 같이 기계적 성질이 우수한 금속 재료가 주로 사용되어 왔다. 그러나 금속은 부식성이 강한 체액으로 인하여 표면에 부식이 발생하여 인체에 해를 끼치고 또한 생체 비친화적 특성으로 인하여 주위의 뼈와 결합하지 못하는 문제점이 있다. 이러한 금속 재료의 사용에 따른 문제점을 해결하기 위한 방안으로 세라믹 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 세라믹 중에서 기계적 특성이 우수한 알루미나(Al_2O_3)와 지르코니아(ZrO_2)가 주로 많이 연구되었다. 세라믹 재료는 인체에 무해하고 부식의 문제가 발생하지는 않지만, 금속 재료와 마찬가지로 뼈와 직접 결합하지 못하고 계면에서 섬유성 피막이 형성되는 문제가 있다.

<4> 한편, 최근에 뼈와 직접 결합하는 생체 세라믹이 개발되었는데, 산화칼슘-실리카($CaO-SiO_2$)계 생체활성 유리와 뼈의 무기성분인 아파타이트를 포함하는 인산칼슘화합물이 그것이다. 상기 물질들은 계면에서 뼈와 직접 결합하고 염증 반응이나 생체이물반응이 일어나지 않으나, 기계적 강도가 낮다는 단점이 있다.

<5> 현재 가장 널리 사용되고 있는 생체활성 결정화 유리는 일본공개특허공보 평03-131263호에 개시되어 있는 Cerabone-AW이다. 이 결정화 유리는 중량비(%)로 MgO 4.6, CaO 44.7, SiO_2 34.0, P_2O_5 16.2, 및 CaF_2 0.5로 조성되고, 상대적으로 낮은 온도인 830℃ 부근에서 치밀화되며 870℃ 부근에서 옥시플로오르아파타이트($Ca_{10}(PO_4)_6(O,F)_2$)와 월라스토나이트($CaSiO_3$)가 연속적으로 결정화된다. 그리고 Cerabone-AW는 압축 강도 1080 MPa, 경도 680 Hv, 굽힘강도 215 MPa, 파괴인성 2.0 MPa$\circ$m$^{1/2}$ 으로 기계적 특성이 우수하기 때문에, 직접 응력이 가해지는 인공척추제, 인공장골 등으로 널리 사용되고 있다. 이러한 Cerabone-AW는 상대적으로 낮은 융점과 낮은 결정화 온도를 갖기 때문에 생체 활성을 위한 의료 제품 표면에의 코팅은 어렵지 않다. 그러나 Cerabone-AW는 열팽창계수 값이 1.2 ppm/℃로 너무 낮아서 알루미나(8.4 ppm/℃)나 티타늄 합금(~10 ppm/℃) 표면에 코팅하여 사용할 경우에는 이들 물질간의 열팽창 계수값의 차이로 인해 부착성이 좋지 않은 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 의료용 임플란트 재료 표면에 부착성이 좋은 코팅용 결정화 유리와 체내 삽입용 의료기기의 코팅, 패킹, 또는 실링용 결정화 유리는, 고강도를 유지해야 하고 제조 공정이 어렵지 않아야 할 뿐만 아니라 생체 친화도는 높고 생체 용해도가 적어서 체내에서도 안전해야 한다. 아울러, 코팅, 패킹 및/또는 실링용 생체활성 결정화 유리는 체내로 삽입되는 임플란트 물질이나 의료 기기와 뛰어난 부착성을 갖고 있어야 한다.

<7> 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기존의 생체활성 결정화 유리의 기계적 특성과 동일하거나 또는 더 우수한 기계적 특성을 보일 뿐만 아니라 높은 생체 활성도와 안전도를 보이며, 또한 체내로 삽입되는 임플란트 물질이나 의료 기기와 부착성이 뛰어난 생체활성 유리 조성물과 상기 유리 조성물을 이용한 결정화 유리의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<8> 상기한 해결 과제를 달성하기 위한 본 발명의 실시예1에 따른 생체 활성 유리 조성물은 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF_2)을 기본 조성으로 포함하며, 상기 기본 조성에 산화스트론튬(SrO)을 첨가제로써 더 포함한다. 일반적으로, 성인의 뼈의 표면에서는 뼈의 흡수(파괴)와 형성 과정이 반복적으로 죽는 날까지 일어나는데, 골흡수 억제제는 이러한 과정에서 뼈로 부터 칼슘이 빠져나가는 것을 억제하고 골량의 감소를 개선시키며 동시에 골절을 방지하고 요통을 개선해 준다. 뼈의 파괴 과정에서 생성되는 파골세포는 골 재흡수를 통해 뼈조직 손실을 가져온다. 이 때 스트론튬(Sr)이 파골세포 표면에 활성화 되어 뼈의 기질에서 파골세포가 산과 라이소자임, 엔자임을 분비하여 콜라겐을 녹이는 주름지역을 만드는 것을 막아 활동력을 떨어뜨려 골의 재흡수를 억제한다. 또한 Sr은 골형성도 증가시킨다.

<9> 그리고 본 발명의 실시예에 의하면, 상기 생체 활성 유리 조성물은 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화카륨(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 첨가제로써 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, Al_2O_3와 Na_2O 중에서 선택된 하나 또는 모두를 더 포함할 수도 있다.

<10> 본 실시예의 다른 측면에 의하면, 상기 생체활성 유리 조성물의 상기 기본 조성은 30~45 중량%의 산화칼슘(CaO), 30~40 중량%의 실리카(SiO_2), 5~15 중량%의 오산화인(P_2O_5), 4~7 중량%의 산화마그네슘(MgO), 및 1~3 중량%의 불화칼슘(CaF_2)을 기본 조성으로 포함하며, 첨가제로써 (SrO)과 함께 B_2O_3, Na_2O, K_2O, 및 Li_2O에서 선택된 적어도 하나의 산화물과 ZrO_2와 Al_2O_3 중에서 선택된 적어도 하나의 산화물이 1 내지 5 중량%의 범위로 포함할 수 있다. 여기서, SrO는 생체 활성에 우수한 특성이 있으며, B_2O_3, Na_2O, K_2O, 및 Li_2O는 융점을 낮추거나 유리 전이 온도를 낮추고 열팽창율을 증가시키는 특성이 있으며, ZrO_2와 Al_2O_3는 강도를 증가시키는 기능을 한다.

<11> 상기한 해결 과제를 달성하기 위한 본 발명의 실시예1에 따른 생체활성 유리 조성물을 이용한 결정화 유리의 제조방법은 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF_2)이 각각 소정의 중량%로 혼합된 기본 조성에 SrO를 제1 첨가제로써 혼합하고, 필요한 경우에 B_2O_3, Na_2O, K_2O, SrO, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 제2 첨가제로써 더 혼합하는 단계, 상기 혼합된 조성물을 가열한 후에 냉각하여 유리 전구체를 형성하는 단계, 상기 유리 전구체를 분쇄하여 유리 분말을 제조하는 단계, 상기 유리 분말을 과립화하는 단계, 및 상기 유리 분말을 소정의 형상으로 성형한 후에 소결하여 결정화 유리를 제조하는 단계를 포함한다. 이 경우에, 상기 결정화 유리의 제조 단계에서는 700 내지 900℃ 범위의 온도에서 소결할 수 있다.

효 과

<12> 이와 같이, 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF_2)을 기본 조성으로 하고, SrO를 제1 첨가제로써 포함하거나 또는 B_2O_3, Na_2O, K_2O, SrO, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물이 첨가제로 더 포함되는 본 발명의 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은, 상기 첨가제의 종류 및 양을 조절함으로써 생체활성, 굽힘 강도, 유리 전이 온도, 및/또는 열팽창 계수를 필요에 따라서 적절하게 제어할 수가 있다. 즉, 이러한 본 발명의 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은 기존의 생체활성 유리 조성물과 비교해서 기계적 특성과 생체활성도는 그대로 유지시키거나 개선시킬 뿐만 아니라, 유리 전이 온도를 낮추어서 보다 낮은 온도에서 치밀한 조직을 갖는 물질층을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 열팽창 계수를 조절함으로써 다른 체내 투입용 물질이나 기기와의 부착성을 향상시킬 수가 있다. 특히, 본 발명이 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은 열팽창 계수를 알루미나나 티타늄 합금 등의 물질과 유사하게 되도록 제어할 수 있기 때문에, 상기 물질로 만들어지는 임플란트 재료의 코팅용, 실링용, 및 패킹용 물질층으로 적합하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<13> 이하에서는, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명한다. 후술하는 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적이므로, 본 발명의 기술적 사상은 이 실시예에 의하여 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실시예에 대한 설명 및 도면에서 각각의 구성요소에 부가된 참조 부호는 단지 설

명의 편의를 위하여 기재된 것일 뿐이다.

<14> 본 발명에 따른 생체활성 유리 조성물은 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 불화칼슘(CaF_2), 산화붕소(B_2O_3) 및 산화나트륨(Na_2O)을 기본 조성으로 하며, 상기 기본 조성에 산화 스트론튬(SrO)을 제1 첨가제로써 더 포함한다. 일반적으로, 성인의 뼈의 표면에서는 뼈의 흡수(파괴)와 형성 과정이 반복적으로 죽는 날까지 일어나는데, 골흡수 억제제로써는 이러한 과정에서 뼈로부터 칼슘이 빠져나가는 것을 억제하고 골량의 감소를 개선시키며 동시에 골절을 방지하고 요통을 개선해 준다. 그런데, 뼈의 파괴 과정에서 생성되는 파골세포는 골 재흡수를 통해 골조직의 손실을 가져 온다. 이 때, 스트론튬이 파골세포 표면에 활성화되어 뼈의 기질에서 파골세포가 산과 라임소자임, 엔자임을 분비하여 콜라겐을 녹이는 주름지역을 만드는 것을 막아 활동력을 떨어뜨려 골의 재흡수를 억제한다. 또한, 스트론튬은 골형성도 증가시킨다. 이와 같이, SrO는 생체활성도와 열팽창 계수의 제어에서 상당히 유리한 특성을 보이기 때문에, 특히 SrO가 첨가될 경우에는 기존의 Cerabone-AW에 비하여 임플란트용 재료나 체내 삽입용 의료기기 등과의 부착성이 우수하다.

<15> 그리고 본 발명의 일 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물은 산화붕소(B_2O_3), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3), 및 산화리튬(Li_2O)에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 제2 첨가제로써 더 포함할 수도 있다. 본 발명에 의하면, 유리의 기본 조성에 여러 가지 종류의 산화물 중에서 하나 또는 그 이상의 산화물을 첨가제로써 첨가함으로써, 굽힘 강도 등과 같은 기계적 특성, 생체활성도, 유리전이온도, 및/또는 열팽창 계수 값을 다양하게 조절할 수가 있다. 여기서 '생체활성도'란 표면에 생성되는 탄산아파타이트층의 생성 여부 및 생성 정도를 나타내는 것으로서, 치아나 뼈 등과 같은 인체 물질과의 부착성을 나타낸다. 특히, 본 발명에 의하면, 기본 조성에 두 가지 이상의 산화물을 다양한 비율로 첨가함으로써, 하나의 산화물을 첨가할 경우에 나타나는 상대적 단점을 보완할 수가 있을 뿐만 아니라 원하는 특성을 갖는 생체활성 유리 조성물의 형성이 가능하다. 예를 들어, 첨가제의 종류와 양을 조절함으로써, 굽힘 강도와 같은 기계적 특성뿐만 아니라 생체활성도, 유리전이온도, 코팅 등을 위한 열팽창 계수까지 조절할 수가 있다.

<16> 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 생체 활성 유리 조성물은 첨가제로써 산화스트론튬(SrO)과 함께 B_2O_3, Na_2O, K_2O, 및 Li_2O에서 선택된 적어도 하나의 산화물과 ZrO_2와 Al_2O_3 중에서 선택된 적어도 하나의 산화물을 더 포함할 수 있다. 여기서, SrO는 생체 활성에 우수한 특성이 있으며, B_2O_3, Na_2O, K_2O, 및 Li_2O는 융점을 낮추거나 유리전이 온도를 낮추고 열팽창율을 증가시키는 특성이 있으며, ZrO_2와 Al_2O_3는 강도를 증가시키는 기능을 한다.

<17> 바람직하게는, 본 발명의 실시예1에 따른 생체활성 유리 조성물은 상기 기본 조성에 SrO와 함께 다른 하나 이상의 산화물, 예컨대 Na_2O와 Al_2O_3에서 선택된 하나 이상의 산화물을 더 포함할 수 있다. Na_2O가 더 첨가될 경우에 생체 활성이 보다 향상되고 융점 및/또는 유리전이온도를 낮추거나 열팽창율을 증가되며, Al_2O_3가 더 첨가될 경우에는 기계적 강도가 증가한다. 따라서 굽힘 강도, 생체활성도, 유리전이온도, 및 열팽창 계수의 네 가지 측면을 모두 고려했을 경우에, 유리의 기본 조성에 SrO, Na_2O, 및 Al_2O_3를 모두 첨가하면 가장 바람직한 효과를 얻을 수 있다.

<18> 본 발명의 실시예에 따른 생체활성 유리 조성물의 일례에 의하면, 기본 조성으로서 산화칼슘 30~45 중량%, 실리카 30~40 중량%, 오산화인 5~15 중량%, 산화마그네슘 4~7 중량%, 및 불화칼슘 1~3 중량%을 포함하고, 제1 첨가제로써 산화스트론튬을 0.1~5 중량% 더 포함할 수 있다. 그리고 제2 첨가제로써 B_2O_3, Na_2O, K_2O, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 각각 0 내지 5 중량%의 범위에서 더 포함할 수 있다. 이 경우에, 기본 조성이 약 95%를 차지하고, 제1 첨가제와 제2 첨가제의 총합이 약 5 중량%를 차지할 수도 있다. 예를 들어, 전술한 기본 조성물에 추가하여 제1 첨가제인 SrO와 제2 첨가제로서 B_2O_3, Na_2O, K_2O, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O 중에서 선택된 어느 하나의 산화물을 5 중량% 포함하거나 또는 상기 제2 첨가제에서 선택된 두 개 또는 세 개의 산화물을 각각 0.1~5 중량% 포함하거나 또는 B_2O_3, Na_2O, K_2O, ZrO_2, 및 Al_2O_3가 모두 일정한 중량비로 하여 총 5 중량%가 되도록 포함할 수 있다.

<19> 다음으로 본 발명의 실시예1에 따른 생체활성 유리 조성물 및 결정화 유리의 제조방법에 대하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 생체활성 유리조성물 및 결정화 유리의 제조방법을 보여 주는 흐름도이다. 본 발명의 실시예에 의하면, 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO_2), 오산화인(P_2O_5), 산화마그네슘(MgO), 및 불화칼슘(CaF

$_2$)를 포함하는 유리의 기본 조성물에 SrO를 첨가하여 유리 전구체를 제조하거나 또는 B_2O_3, Na_2O, K_2O, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 더 첨가하여 유리 전구체를 제조한 다음, 상기 유리 전구체를 분쇄, 과립화 및 소결하여 생체활성 결정화 유리를 제조한다.

<20> 도 1을 참조하면, 우선 유리의 기본 조성물을 각각 소정의 중량비에 따라서 칭량한다. 예컨대, 순도 99.99%의 산화칼슘(CaO)을 30~45 중량%, 순도 99.9%의 실리카(SiO_2)를 30~40 중량%, 순도 99%의 오산화인(P_2O_5)을 5~15 중량%, 순도 99.9%의 산화마그네슘(MgO) 4~7 중량%, 순도 99.9%의 불화칼슘(CaF_2) 1~3 중량%가 되도록 칭량할 수 있다. 그리고 첨가제로써 산화스트론튬(SrO)만을 0.1~5 중량%가 되도록 칭량하거나 또는 S개에 추가하여 B_2O_3, Na_2O, K_2O, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물도 소정의 중량비(기본 조성물의 중량비와의 총합이 100 중량%가 되는 중량비)에 따라서 칭량할 수 있다. 예를 들어, 전술한 예에서 첨가되는 산화물의 총합이 5 중량%가 되도록 상기 산화물을 칭량할 수 있다(S10).

<21> 그리고 단계 S10에서 칭량된 기본 조성물과 첨가 산화물을 소정의 방식대로 혼합한 다음에 이를 가열하고 냉각하여 유리 전구체를 형성한다(S20). 이러한 유리 전구체를 형성하는 방법에는 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 기본 조성물과 첨가 산화물을 건식법으로 혼합한 후에, 백금 도가니에 넣고 약 1400~1550 ℃ 범위의 온도에서 2시간 유지한 후에 이를 급랭함으로써 유리 전구체를 제조할 수 있다.

<22> 다음으로, 단계 S20에서 제조된 유리 전구체를 분쇄하여 유리 분말을 제조하는 과정을 수행한다(S30). 유리 분말을 제조하는 과정도 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 제조된 유리 전구체를 먼저 180 ㎛의 체에 통과하도록 유발로 분쇄한 후에 이를 다시 플레너터리밀에서 지르코니아 볼로 6시간 밀링을 하여 약 1~5 ㎛ 사이의 입경을 갖는 유리 분말을 제조할 수 있다.

<23> 다음으로, 제조된 유리 분말을 과립화하는 과정을 수행한다(S40). 과립화하는 과정도 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 입경 약 1~5 ㎛ 사이의 미세 유리 분말을 10~90 중량%가 되도록 칭량한 후에 다시 12시간 동안 알콜 용매에 혼합한다. 그리고 이를 완전히 건조한 후에 유리 분말에 물을 10 중량%가 되도록 혼합하여 과립화할 수 있다.

<24> 마지막으로, 과립화된 유리 분말을 제조하고자 하는 소정의 형상, 예컨대 체내로 삽입되는 임플란트 재료나 의료 기기의 코팅층이나 패킹층 또는 실링층으로 성형하거나 또는 직접 체내로 삽입될 수 있는 임플란트 재료의 형상으로 성형한 후에 소결함으로써 결정화 유리를 제조한다(S50). 본 발명의 실시예에 의하면, 소결 온도는 약 660~900℃ 사이, 바람직하게는 660~750℃의 낮은 온도를 적용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 유리 조성물은 유리 전이 온도가 낮기 때문에 낮은 온도의 열처리만으로도 치밀한 결정화 유리를 제조할 수가 있다.

<25> 본 실시예1의 측면에 의하면, 과립화된 유리 분말을 스테인레스 몰드에 붓고 약 1 ton/cm^2의 압력을 가해 성형하거나 또는 소정의 방법으로 형성하고자 하는 적절한 형상의 물질층으로 성형할 수 있다. 과립화된 유리 분말을 성형하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 이 분야에서 널리 알려진 통상적인 성형 절차를 이용할 수 있다. 그리고 제조된 유리 성형체를 약 700~900℃ 사이의 온도에서 약 2시간 동안 열처리를 수행하여, 유리 성형체를 치밀화시킴으로써 결정화 유리를 완성한다.

<26> 실시예 1 내지 12와 비교예 1

<27> 표 1에는 본 발명의 실시예에 따른 유리 조성물의 조성과 비교대상이 되는 유리 조성물(비교예 1)의 조성이 개시되어 있다. 표 1에는 또한 전술한 본 발명의 실시예에 따라서 각 실시예의 조성을 갖는 유리 조성물과 비교예 1의 조성을 갖는 유리 조성물을 처리하여 제조한 결정화 유리의 시편에 대한 굽힘 강도, 열팽창 계수, 및 유리 전이 온도가 각각 개시되어 있다. 이러한 본 발명의 실시예에서는 유리 기본조성(CaO, SiO_2, P_2O_5, MgO, CaF_2)에 B_2O_3, Na_2O, K_2O, SrO, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 첨가하여 결정화 유리를 제조하였으며, 비교예 1에서는 유리의 기본 조성물질만을 이용하여 결정화 유리를 제조하였다. 특히, 본 실시예 8 이하에서는 SrO를 필수적으로 첨가시켜서 실험을 진행하였다.

<28> 표 1에 제시된 실시예 및 비교예의 결정화 유리의 제조방법은 다음과 같다. 먼저, 각각 순도 99.99%의 산화칼슘(CaO)을 39.9 중량%, 순도 99.9%의 실리카(SiO_2)를 34.2 중량%, 순도 99%의 오산화인(P_2O_5)을 13.3 중량%, 순도 99.9%의 산화마그네슘(MgO)를 5.7 중량%, 및 순도 99.9%의 불화칼슘(CaF_2) 1.9 중량%가 되도록 칭량하고, B_2O_3,

Na_2O, K_2O, SrO, ZrO_2, Al_2O_3, 및 Li_2O에서 선택된 하나 또는 그 이상의 산화물을 5% 중량비가 되도록 칭량한다. 그리고 칭량된 기본 조성물과 첨가 산화물을 건식법으로 혼합한 다음에 백금 도가니에 넣고 1550 ℃의 온도에서 2시간 유지한 후에 이를 급랭함으로써 유리 전구체를 제조한다. 계속해서 제조된 유리 전구체를 먼저 180 ㎛의 체에 통과하도록 유발로 분쇄한 후에 이를 다시 플레너터리밀에서 지르코니아 볼로 6시간 밀링을 하여 약 1~5 ㎛ 사이의 입경을 갖는 미세 유리 분말을 제조하였다. 그리고 이 미세 유리 분말을 10~90 중량%가 되도록 칭량한 후에 다시 12시간 동안 알콜 용매에 혼합하고, 이를 완전히 건조한 후에 유리 분말에 물을 10 중량%가 되도록 혼합하여 과립화하였다. 마지막으로, 과립화된 유리 분말을 스테인레스 몰드에 붓고 약 1 ton/cm^2의 압력을 가해 성형한 후에 이 유리 성형체를 약 700~900℃ 사이의 온도에서 약 2시간 동안 열처리를 수행하였다. 그리고 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 굽힘 강도, 열팽창 계수, 및 유리 전이 온도를 측정하였다.

표 1

실시예	조성 (중량 %)												굽힘 강도 (MPa)	열팽창 계수 (ppm/°C)	유리전이 온도(℃)
	기본조성					첨가제									
	CaO	SiO_2	P_2O_5	MgO	CaF_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	SrO	ZrO_2	Al_2O_3	Li_2O			
비교예1	44.7	34.0	16.2	4.7	0.5	-	-	-	-	-	-	-	215	1.2	760
실시예1	39.9	34.2	13.3	5.7	1.9	5							182	10.5	695
실시예2							5						180	11.5	670
실시예3								5					172	10.7	730
실시예4									5				175	11.5	705
실시예5										5			205	8.4	695
실시예6											5		230	10.3	735
실시예7												5	150	9.6	660
실시예8							4		1				178	11.6	675
실시예9									1		4		235	11.5	710
실시예10									2		3		225	8.9	701
실시예11							0.5		3		0.5		220	9.2	680
실시예12						0.85	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83		199	11.4	703

<29>

<30> 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 의할 경우에는 열팽창 계수가 약 8 내지 12 정도로써, 아무런 첨가제가 첨가되지 않은 비교예에 비하여 상당히 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 본 발명의 실시예에 따른 결정화 유리의 열팽창 계수값은 인공척추제나 인공장골 등으로 널리 사용되는 알루미나나 티타늄 합금의 열팽창 계수와 유사하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예에 따른 결정화 유리는 알루미나나 티타늄으로 제조된 임플란트 재료나 의료용 기기 등의 표면 코팅제, 패킹제, 또는 실링제 등의 용도로 적합하다는 것을 알 수 있다.

<31> 그리고 본 발명의 실시예에 의할 경우에는 유리 전이 온도도 비교예에 비하여 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이는 비교예보다 적은 양의 CaO 와 P_2O_5 첨가를 통해 가능하며, P_2O_5 첨가량의 감소는 유리의 결정화 조건을 향상시킨다. 이와 같이 낮은 유리 전이 온도는 보다 낮은 온도에서 보다 치밀한 조직을 갖는 결정화 유리를 제조하는 것이 가능하기 때문에, 코팅제, 실링제, 또는 패킹제 등의 용도로 더욱 적합하다.

<32> 계속해서 표 1을 참조하면, 기본 조성에 Na_2O와 K_2O가 첨가제로서 첨가될 경우에 비교예1보다 굽힘 강도는 작아졌지만, 열팽창 계수값은 약간 증가하였다는 것을 알 수 있다. 첨가제로서 SrO가 첨가될 경우에는 굽힘 강도와 열팽창 계수가 모두 약간 증가하였다. 첨가제로서 ZrO_2와 Al_2O_3가 첨가될 경우에는, 두 가지 첨가제 모두 굽힘 강도가 증가하였고, 열팽창 계수값은 ZrO_2의 경우에 크게 감소한 반면에 Al_2O_3의 경우에는 약간 증가하였다. 또한, Al_2O_3와 ZrO_2가 첨가제로 첨가될 경우에는 굽힘 강도가 증가함을 알 수 있다.

<33> 한편, 생체 활성의 경우는 표면에 생성된 탄산아파타이트층의 생성으로 확인할 수 있는데, SrO와 Na_2O가 약 1~5 중량%까지 첨가될 경우에 생체 활성이 좋아진다는 것을 확인할 수 있었다.

<34> 일반적으로, 알루미나나 Ti 합금 등의 표면에 유리를 막으로 코팅할 경우에, 유리 전이 온도가 낮을수록 유리하고, 또한 유리 전이 온도가 낮을 경우에는 소결시에 치밀한 조직을 얻을 수가 있다. 위의 실시예를 통해서도 확인할 수 있듯이, Na_2O, ZrO_2, 또는 LiO_2가 첨가될 경우에는 유리 전이 온도가 크게 낮아진다는 것을 알 수 있다.

<35> 이상에서 설명한 내용을 종합할 경우에, 굽힘 강도, 유리 전이 온도, 생체 활성, 및 열팽창 계수를 모두 고려했을 경우에, SrO, Al_2O_3, 및 Na_2O가 동시에 첨가될 경우에 가장 바람직한 결과를 얻는다는 것을 알 수 있다.

<36> 이상에서 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예로 들어서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니한다. 본 발명의 실시예는 후술하는 특허청구범위에 의하여 특정되는 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면의 간단한 설명

<37> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정화 유리의 제조방법을 보여 주는 흐름도이다.

도면

도면1

