



- (51) 국제특허분류:
A61K 8/72 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) C08F 20/68 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013916
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 30일 (30.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0169315 2015년 11월 30일 (30.11.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 (안암동 5가), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서지훈 (SEO, Ji Hun); 04569 서울시 중구 퇴계로 75길 7, Seoul (KR). 이명진 (LEE, Myoung Jin); 21568 인천시 남동구 문화서로 4번길 55-29, Incheon (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 06106 서울시 강남구 논현로 120길 7, 4층 402호, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

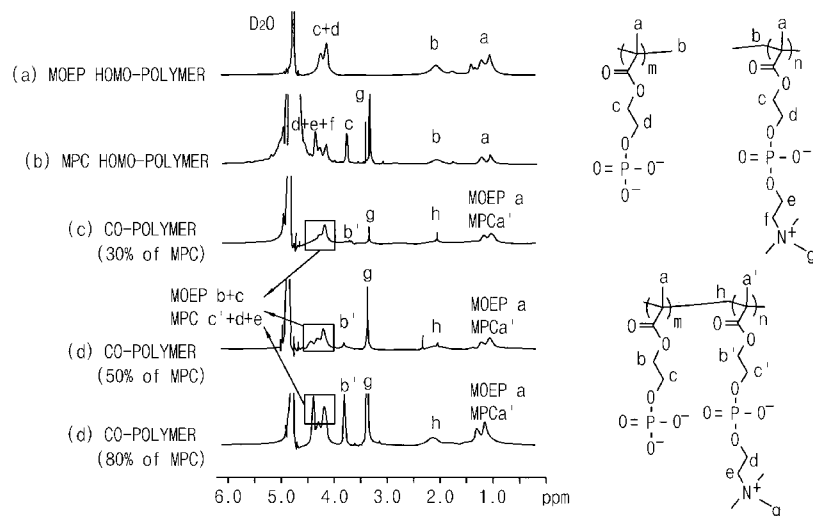
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: POLYMER COMPOUND FOR TOOTH PRESERVATION

(54) 발명의 명칭: 치아 보존용 고분자 화합물



(57) Abstract: In a polymer compound for tooth preservation, a zwitterionic component and a calcium binding moiety are bound to an acrylic skeleton. Therefore, the polymer compound can not only fundamentally prevent the adsorption of proteins and the adhesion of microorganisms, but can also be stably fixed on the tooth surface.

(57) 요약서: 치아 보존용 고분자 화합물은 아크릴계 골격에 쌍성 이온성 성분 및 칼슘 결합 잔기가 결합된다. 이로써, 단백질의 흡착 및 미생물의 접착을 근본적으로 차단할 수 있을 뿐만 아니라, 치아 표면에 안정적으로 고정될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 치아 보존용 고분자 화합물

기술분야

- [1] 본 발명은 치아 보존용 고분자 화합물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 치아 표면에서의 이물질 흡착을 간편하고 효과적으로 방지할 수 있으며, 특히, 치석형성, 단백질, 박테리아 등 구강 내에 존재할 수 있는 이물질 및 미생물의 치아표면과의 상호작용을 원천적으로 차단할 수 있는 치아 보존용 고분자 화합물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 치과 교정용 접착 레진에 세포막 모방성분인 포스포릴콜린(phosphorylcholine)을 도입함으로써 교정부위에의 세균침착을 억제하는 기술이 개시되어 있다. 특히, 대한민국 등록특허 제10-1370658호에 자세한 내용이 기술되어 있다.
- [3] 여기서, 쌍성 이온성 성분인 포스포릴콜린은 단백질의 흡착 및 미생물 접착을 근본적으로 차단할 수 있는 특성을 지닌 물질로서, 세균 침착을 억제할 수 있는 우수한 특성을 가진다. 하지만, 상기 포스포릴콜린은 극단적인 친수성 특성으로 인해 타액이 존재하는 구강내 환경에서 안정적으로 치아표면에 코팅되기 어려운 문제가 있다.
- [4] 따라서, 상기 포스포릴콜린을 가글과 같은 용액에 첨가하여 상기 용액을 이용한 치아 표면을 코팅하여 치아의 오염을 억제하는 치아 보존용 용액으로 적용하는 데 어려움이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은, 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 차단할 수 있도록 가글 등의 간단한 접촉만으로도 치아 표면을 전체적으로 코팅할 수 있는 치아 보존용 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 실시예에 따른 치아 보존용 고분자 화합물은 아크릴계 골격에 쌍성 이온성 성분 및 칼슘 결합 잔기가 결합된다.
- [7] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 골격은 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 포함한다.
- [8] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 쌍성 이온성 성분은 포스포릴콜린(phosphorylcholine)을 포함할 수 있다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 칼슘 결합 잔기는 포스포모노에스터(phosphomonoester)와 같은 인산기 유도체를 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 쌍성 이온성 성분 및 칼슘 결합 잔기

각각은 상기 아크릴계 골격에 아미드 결합 또는 에스테르 결합을 이룰 수 있다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따르면, 치아 보존형 고분자 화합물이 쌍성이온성 물질 및 칼슘 결합 잔기를 포함함으로써, 상기 쌍성이온성 물질이 치아에 견고하게 결합하여 단백질의 흡착 및 미생물의 접착을 근본적으로 차단할 수 있는 특성을 가짐에 따라 치아 보존형 고분자 화합물이 개선된 생체 적합성 및 항균 특성을 가질 수 있다.
- [12] 일반적으로 쌍성이온성 물질은 높은 친수성을 지니고 있어, 침과 같은 타액이 존재하는 환경에서는 안정적으로 치아표면에 고정시키기 어려운 반면에, 상기 치아 보존형 고분자 화합물이 칼슘 결합 잔기를 더 포함함에 따라, 상기 칼슘 결합 잔기가 치아표면인 법랑질(enamel질)의 주성분인 hydroxyapatite 내에 존재하는 칼슘 이온과 강한 상호작용을 할 수 있음으로써, 상기 치아 보존형 고분자 화합물이 안정적으로 치아표면에 고정될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼 및 구조식이다.
- [14] 도 2는 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 표면 접촉각을 나타내는 그래프이다.
- [15] 도 3은 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 XPS 분석 그래프이다.
- [16] 도 4는 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 단백질 흡착 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- [17] 도 5는 실시예2의 농도 변화에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 박테리아 흡착 상태를 나타내는 주사 전자 현미경 사진들이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.
- [19] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

- [20] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [21] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

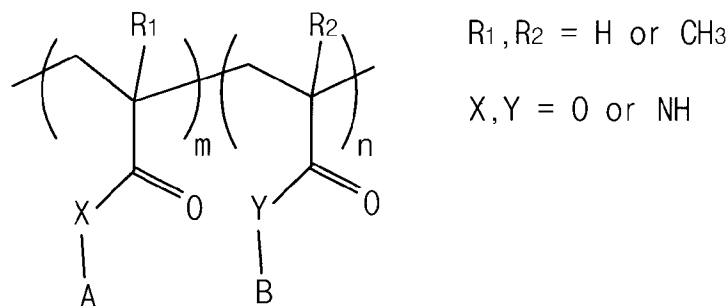
[22]

[23] 치아 보존형 고분자 화합물

- [24] 본 발명의 실시예들에 따른 치아 보존형 고분자 화합물은 아크릴계 골격에 쌍성 이온성 성분 및 인산기가 결합된 구조를 가진다. 예를 들면, 상기 치아 보존형 고분자 화합물은 아래의 구조식1을 갖는 물질을 포함할 수 있다.

[25] 구조식1

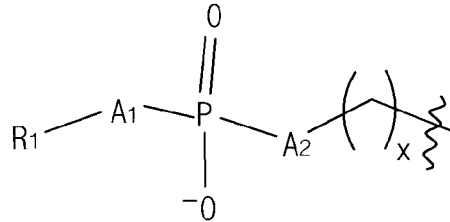
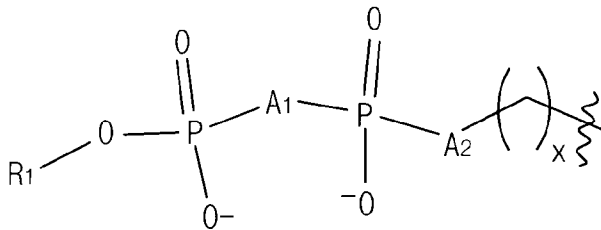
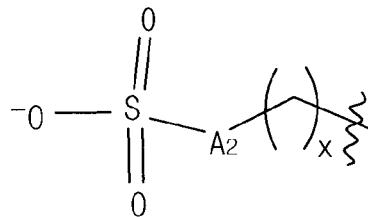
[26]



- [27] 여기서, 성분(component) A는 쌍성 이온성 성분을 포함한다. 한편, 성분(component) B는 칼슘 결합 잔기를 포함한다. 또한, a 및 b는 각각 2이상의 정수이다.
- [28] 상기 아크릴계 골격은 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 포함할 수 있다. 상기 아크릴레이트 골격은 복수의 아크릴계 단량체들이 중합된 형태를 가질 수 있다.
- [29] 상기 쌍성 이온성 성분은 상기 아크릴계 골격에 결합된다. 상기 쌍성 이온성 성분은 상기 아크릴계 골격에 에스테르 결합 또는 아미드 결합을 이룰 수 있다.
- [30] 상기 쌍성 이온성 성분은 그 내부에 음전하 및 양전하를 동시에 가짐에 따라 단백질의 흡착 또는 미생물의 흡착을 차단함으로써 상기 미생물의 증식에 의한

[36] 구조식들3

[37]


 $R_1, = C_nH_{2n+1} (n = 0, 1, 2, \dots, 6)$
 $x = 0, 1, 2, \dots, 6$
 $A_1, A_2 = C \text{ or } O$

 $R_1, = C_nH_{2n+1} (n = 0, 1, 2, \dots, 6)$
 $x = 0, 1, 2, \dots, 6$
 $A_1, A_2 = C \text{ or } O$

 $x = 0, 1, 2, \dots, 6$
 $A_1, A_2 = C \text{ or } O$

[38]

[39] 실시예

[40] 칼슘 결합 잔기로서 인산기 및 쌍성이온성 물질로서 포스포릴콜린을 포함하는 치아 보전용 고분자 화합물을 합성하였다. 특히 포스포릴콜린 물질로서 2-메타이크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC)이 이용되었다. 이에 대하여는 아래에 보다 구체적인 합성예로서 설명하기로 한다.

[41]

[42] 메타이크릴로일옥시에틸 포스페이트(MOEP) 단량체의 합성예

[43] 메타이크릴로일옥시에틸 포스페이트(MOEP)는 종래 보고된 방법의 약간의 변경을 통하여 합성하였다. 간단히 설명하면, 디메틸 클로로포스페이트(Dimethyl chlorophosphate; DCP)를 피리딘(0.040 몰)을 포함하는 클로로포름 15 mL에 용해시켰다. 15 mL의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate; HEMA) 수용액 (0.010 몰) 내에 DCP 용액을 혼합하였다. 반응 혼합물을 얼음 위에서 2 시간 동안 교반하여, 추가로 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 0.01 M 염산 (5 x)로 세척하고, 유기막을 회전 기화기를 사용하여 증발시켰다. 디메틸 메타크시로일티에틸 포스페이트(Dimethyl methacryloyloxyethyl phosphate; DMOEP)가 무색 오일로서 수득되었다. DMOEP (1.3 mmol)을 무수 클로로포름 (40 mL)에 용해시키고, 브로모트리메틸실란(Bromotrimethylsilane; TMSBr) (5.2

mmol)을 천천히 용액에 첨가하였다. 불활성 분위기 하에 얼음에서 3시간 동안 교반한 후, 용매를 증발시켜 제거하였다. 그 다음, H_2O / 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF (v/v = 1/7) 100 mL를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 밤새도록 교반 하였다. 추가의 정제 공정없이 기화 후 디메틸화된 MOEP가 끈적하고 투명한 오일로서 수득 하였다. 총 수율은 90.0 %였다.

[44]

[45] PMPC, PMOEP 및 PMPC-ran-MOEP (PMP)의 합성에[46] 다양한 MPC 및 MOEP를 함유하는 랜덤 공중합체는 자유 라디칼 중합에 의해 합성되었다. MPC 및 MOEP 단량체는 0.5 M α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN) (1.0 몰 %)의 단량체 농도로 에탄올에 용해되었다. 중합 반응이 아르곤 분위기 하에서 60°C에서 3시간 동안 진행되었다. 그 결과 고분자 용액이 멤브레인을 통해 탈이온수에 대하여 투석됨으로써 불순물을 제거하였다. 동결 건조 후, 중합체를 백색 분말로서 수득하였다. 수율은 일반적으로 60 % 이상이었다.[47] 이때, 1H -NMR 스펙트럼을 이용하여 치아 보전용 고분자 화합물을 구조를 확인하였다.[48] 도 1은 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 1H -NMR 스펙트럼 및 구조식이다.

[49] 비교예1의 경우, 쌍성 이온 물질 없이 칼슘 결합 잔기인 포스포모노에스터 잔기만이 결합된 고분자 화합물에 해당하며, 비교예2의 포스포릴콜린 물질로서 2-메타이크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC)이 결합되고 칼슘 결합 잔기가 결합되지 않은 고분자 화합물에 해당한다.

[50] 한편, 실시예1 내지 3의 경우, 포스포릴콜린 물질로서 2-메타이크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC) 및 칼슘 결합 잔기인 포스포모노에스터 잔기가 결합된 고분자 화합물에 해당한다. 이때, 포스포모노에스터 잔기 및 MPC의 전체 조성 대비 MPC의 조성비가 30%, 50% 및 80%로 각각 조절되었다.

[51]

[52] 치아 보존형 고분자 화합물의 평가

[53] HA 디스크는 방전 플라즈마 소결법(SPS)에 의해 제조하였다. HA 분말을 그라파이트 몰드에 장입하고, 612 kg/f(60 MPa)압력으로, 진공 조건에서 10분 동안 1,100°C에서 방전 플라즈마 장비에서 가압하였다. 냉각 후, 디스크는 30분 동안 물에서 초음파 처리하여 세척하였다. 건조 후, 12mm의 직경 2mm의 두께를 갖는 백색 HA 디스크를 얻었다.

[54] 치아표면의 모델로서 hydroxyapatite 디스크(HA 디스크) 표면에 수용액(0.01 wt%)상태에서 10분간 접촉시킨 후, 충분히 세척하였다. 이후, hydroxyapatite 표면에 대한 친수성 특성 및 원소 분석, 단백질 흡착특성을 각각 평가하였다.

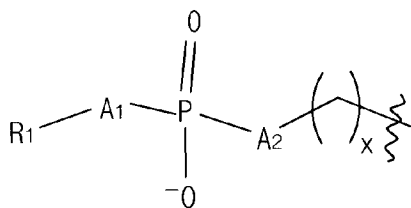
- [55] 도 2는 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 표면 접촉각을 나타내는 그래프이다.
- [56] 도 2를 참조하면, 특정 조성의 고분자 화합물(50% MPC, 실시예2)가 코팅표면에서 hydroxyapatite 표면에 대한 접촉각이 감소하여 친수성 특성이 크게 증가됨을 알 수 있다. 반면에, 쌍성이온 물질(MPC)만으로 이루어진 고분자 화합물(비교예2) 혹은 칼슘 결합 잔기만으로 이루어진 고분자 화합물(PMPA, 비교예1)의 경우, 실시예2와 비교할 때 접촉각의 감소가 상대적으로 적음을 알 수 있음에 따라 친수성 특성이 상대적으로 적게 증가됨을 알 수 있다.
- [57] 이는, hydroxyapatite 표면에서의 친수성 쌍성 이온의 코팅에 있어서, 칼슘 결합 잔기인 포스포모노에스터 잔기와 쌍성 이온이 동시에 도입된 고분자 화합물이 가장 효과적임을 알 수 있다.
- [58] 도 3은 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 XPS 분석 그래프이다.
- [59] 도 3을 참조하면, 각 코팅 표면에 존재하는 원소를 XPS를 통해 분석한 결과, 특정 조성의 고분자 화합물(50% MPC; 실시예2)로 코팅된 표면에서, 쌍성 이온 물질의 존재를 나타내는 특이적 신호인 N1s의 피크가 가장 크게 검출된다. 따라서, 도 2를 참고로 분석한 실시예2의 친수성 증가는 hydroxyapatite 표면에 쌍성이온이 안정적으로 코팅된 결과임을 알 수 있다.
- [60] 도 4는 비교예1 및 2와 실시예1 내지 3에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 단백질 흡착 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- [61] 박테리아 흡착 등 각종 생체오염의 시발점이 되는 표면에서의 단백질 흡착 방지 특성을 확인하기 위해, 각각의 고분자로 코팅된 hydroxyapatite의 표면에 bovine serum albumin (BSA)의 흡착 실험을 실시하였다.
- [62] 도 4를 참고하면, 실시예2 (50% MPC)에 따른 고분자 화합물의 경우, $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 단백질 흡착량이 확인된다. 이 경우, 가장 표면코팅 효과가 뛰어난 고분자 조성에 대해 가장 적은 양의 단백질 흡착 결과가 얻어졌으며, 이와 같은 흡착 정도는 단백질 흡착이 거의 이루어지지 않았음을 의미한다.
- [63] 도 5는 실시예2의 농도 변화에 따른 치아 보존형 고분자 화합물에 대한 박테리아 흡착 상태를 나타내는 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [64] 코팅되지 않은 hydroxyapatite 표면 (왼쪽) 및 0.1wt% 농도의 50%MPC 고분자 처리된 표면(가운데), 그리고 0.4wt% 농도의 50%MPC 고분자 처리된 표면 (오른쪽)에서의 S. Mutans 박테리아 흡착 실험 결과를 나타낸다.
- [65] 고분자 표면코팅 후의 박테리아 흡착 억제특성을 평가하기 위해, 코팅되지 않은 hydroxyapatite 표면, 0.1wt% 농도의 50%MPC 고분자 화합물로 코팅된 표면, 및 0.4wt% 농도의 50%MPC 고분자 화합물로 코팅된 표면에서의 S. Mutans 박테리아 흡착실험을 실시한 결과를 나타낸다.
- [66] 0.4wt% 농도에서 코팅된 hydroxyapatite의 표면에서 박테리아 흡착이 완벽하게 억제되었음을 확인된다. 이는 합성된 쌍성이온 및 칼슘 결합 잔기로 구성된

고분자 화합물이 수용액 상태에서 치아조직과 흡사한 hydroxyapatite 표면에 안정적으로 코팅되어, 박테리아 흡착을 완벽하게 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

- [67] 본 발명의 실시예들에 따른 치아 보존용 고분자 화합물은 가글, 치약 등과 같이 치약 보존용 화합물로서 응용될 수 있다.
- [68] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 이하의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

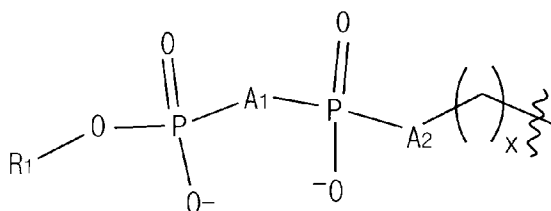
[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 칼슘 결합 잔기는 아래의 구조식들 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 치아 보존형 고분자 화합물.

구조식들

$$R_1, = C_nH_{2n+1} (n = 0, 1, 2, \dots, 6)$$

$$x = 0, 1, 2, \dots, 6$$

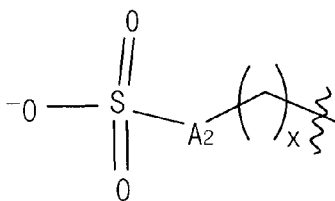
$$A_1, A_2 = C \text{ or } O$$



$$R_1, = C_nH_{2n+1} (n = 0, 1, 2, \dots, 6)$$

$$x = 0, 1, 2, \dots, 6$$

$$A_1, A_2 = C \text{ or } O$$

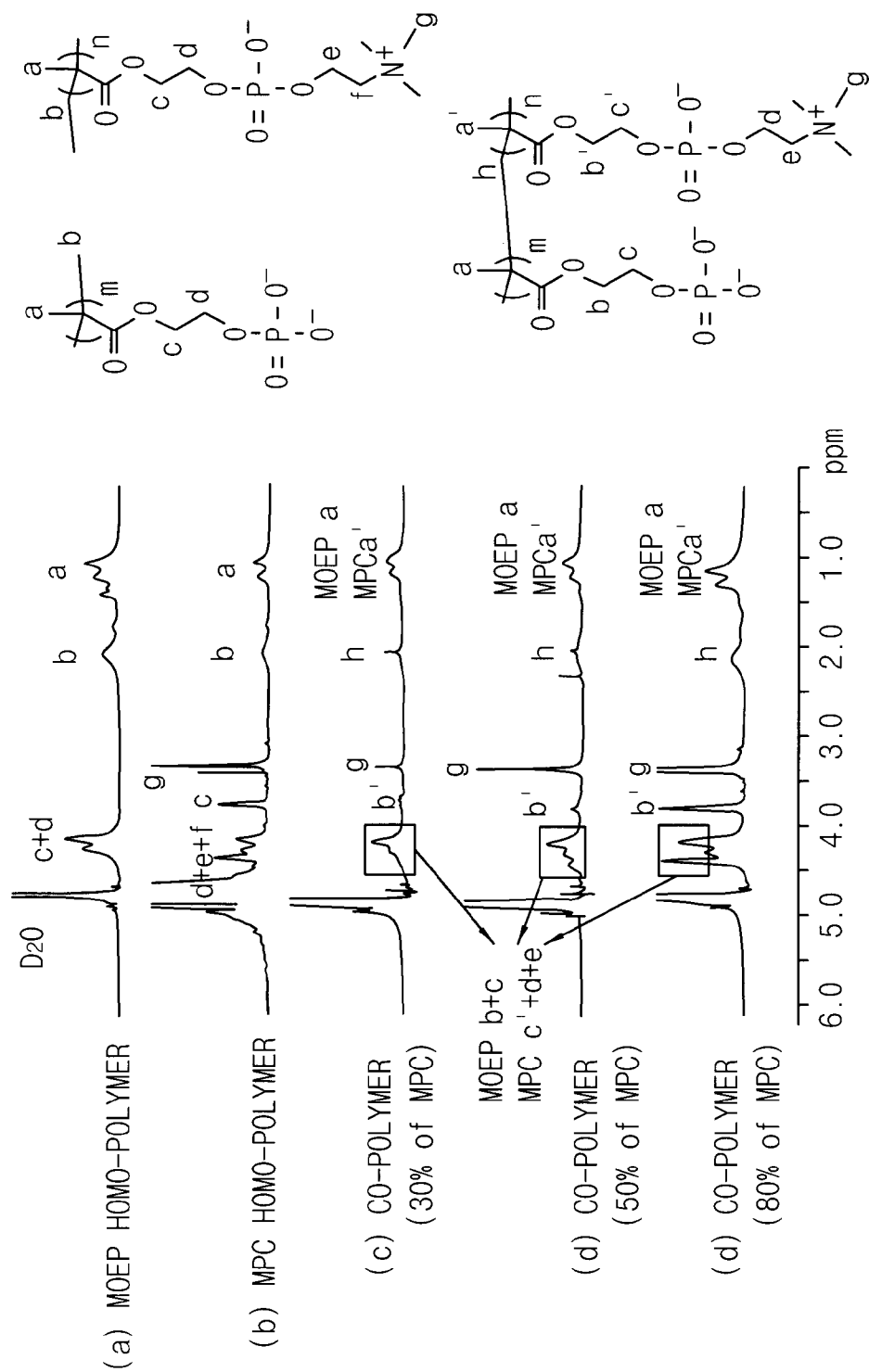


$$x = 0, 1, 2, \dots, 6$$

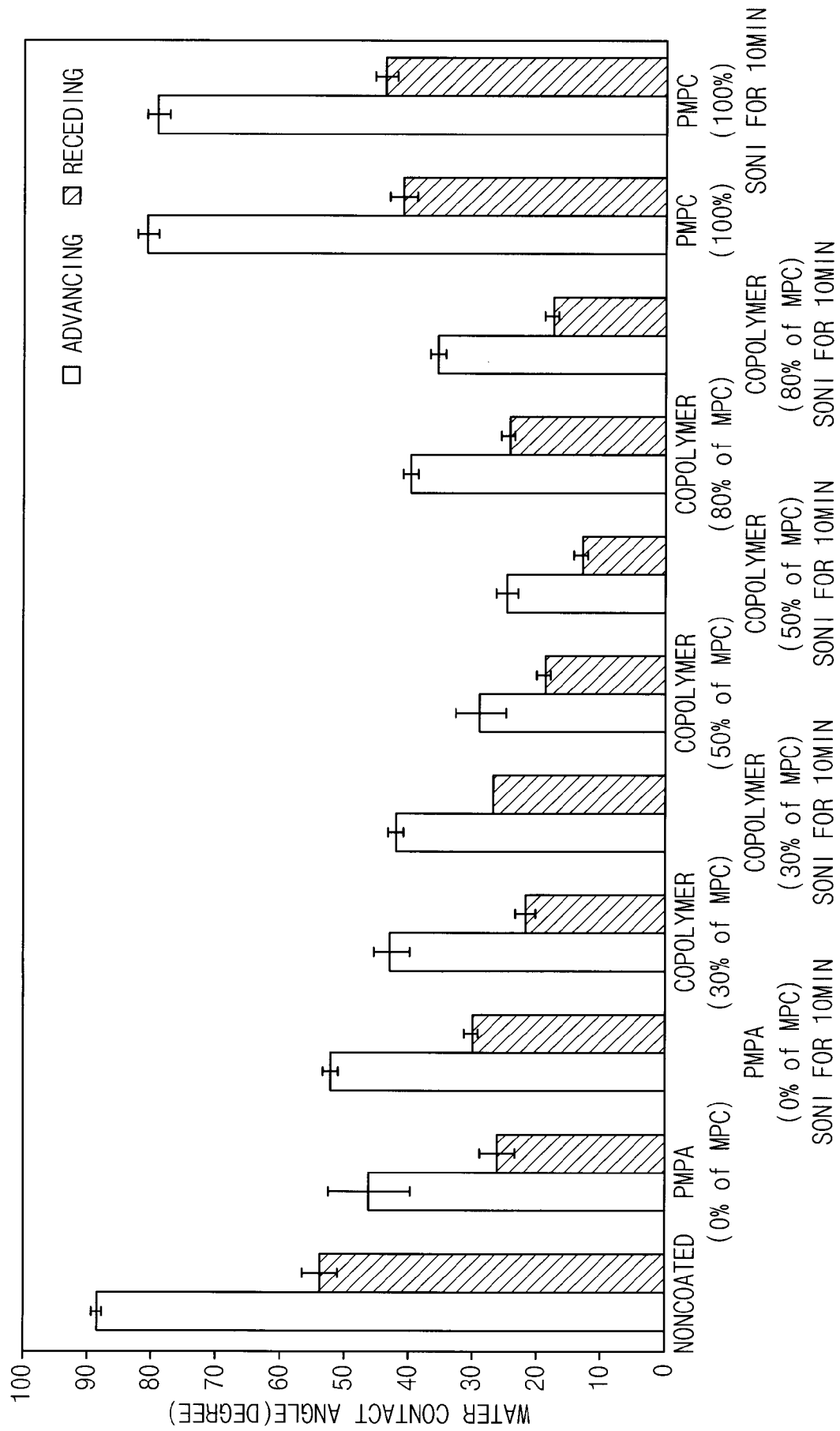
$$A_1, A_2 = C \text{ or } O$$

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 쌍성 이온성 성분 및 상기 칼슘 결합 잔기 각각은 상기 아크릴계 골격에 아미드 결합 또는 에스테르 결합을 이루는 것을 특징으로 하는 치아 보존용 고분자 화합물.

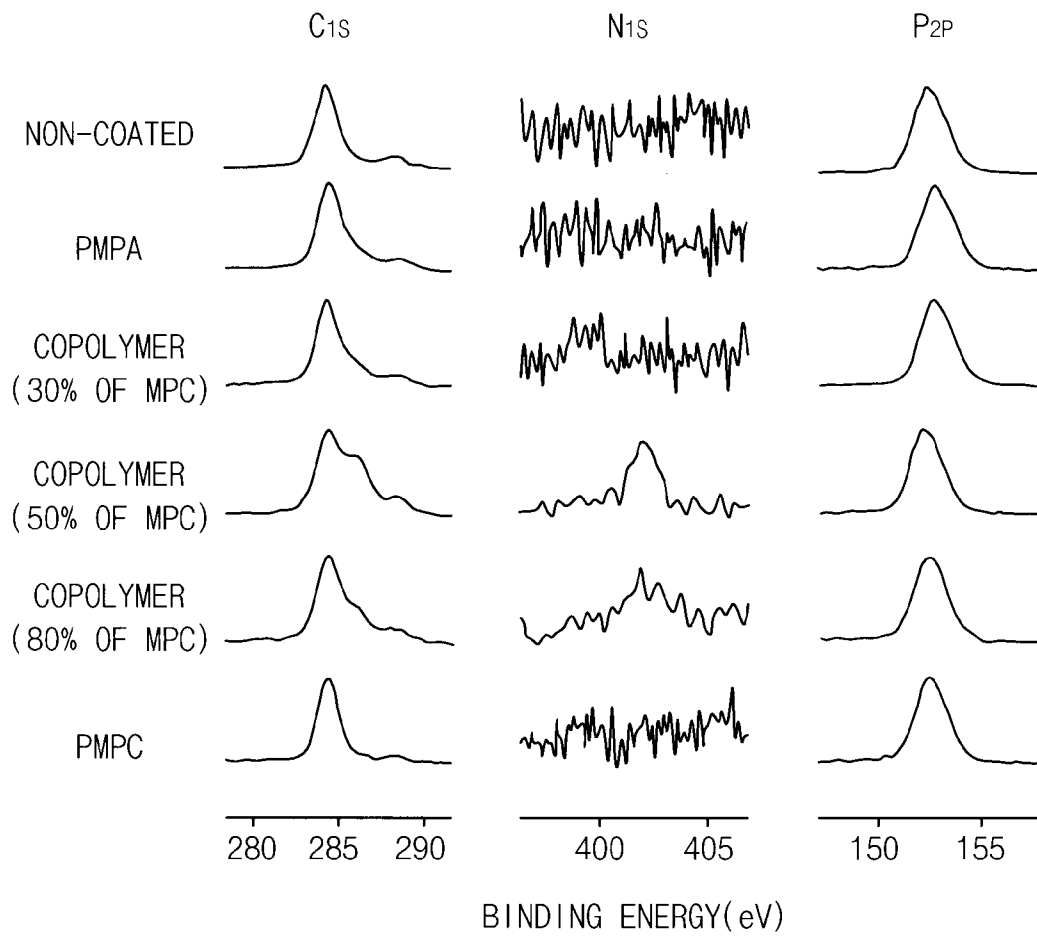
[도1]



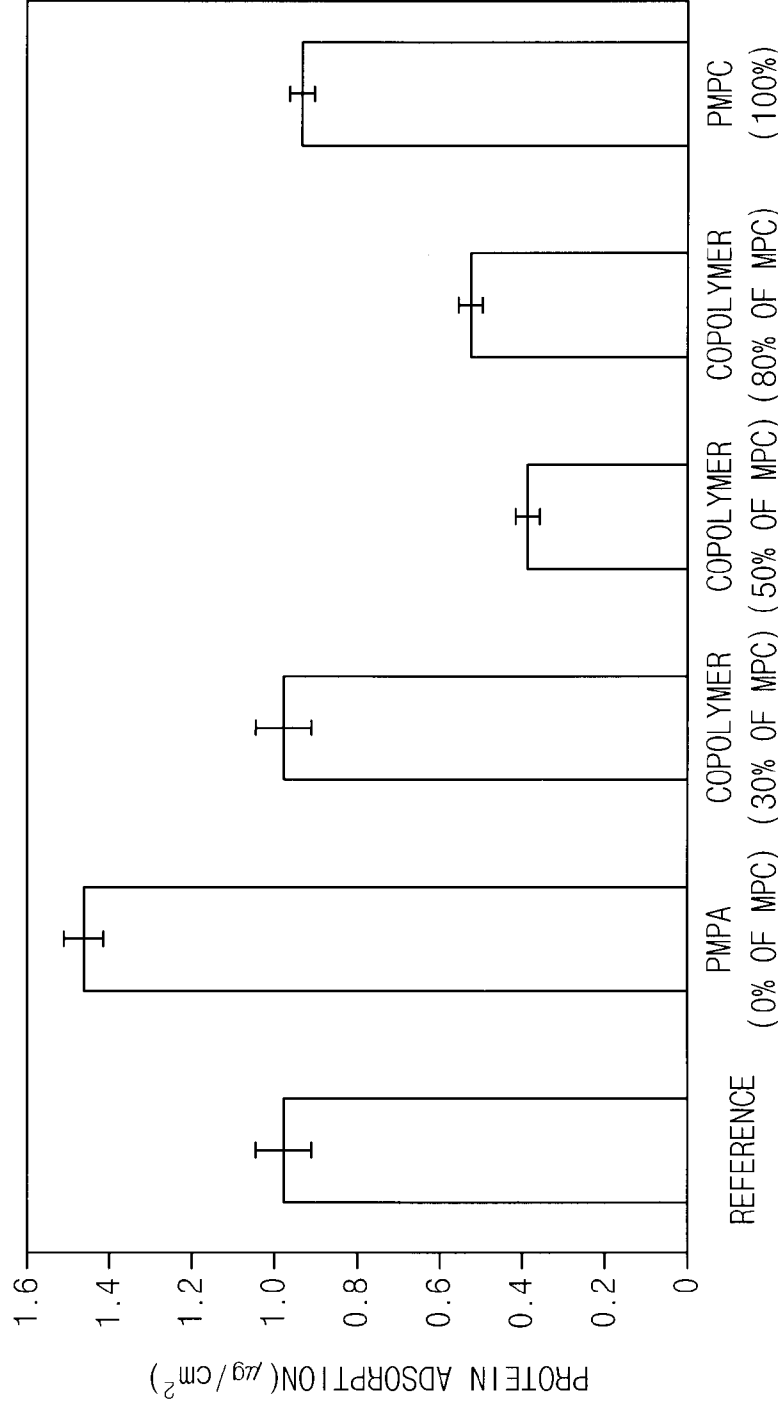
[도2]



[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013916**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***A61K 8/72(2006.01)i, A61K 8/37(2006.01)i, A61Q 11/00(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/68(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K 8/72; A61K 6/00; A61K 6/02; A61K 6/08; A61K 8/81; A61Q 11/00; C09J 4/00; A61K 6/093; A61K 8/37; C08F 20/06; C08F 20/68

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: tooth-preservative polymer compound, bipolar ion component, calcium binding residue

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-153101 A (NOF CORP.) 11 August 2011 See paragraphs [0009]-[0015], [0026]-[0028], [0038]; and claims 1-2.	1-5
Y	KR 10-2004-0078363 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 10 September 2004 See page 4, line 14-page 5, line 23; and claims 1, 5.	1-5
A	WO 2011-152571 A1 (VERICOM CO., LTD.) 08 December 2011 See paragraphs [0003], [0027]-[0028], [0048]; and claims 1-4.	1-5
A	KR 10-1370658 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 10 March 2014 See abstract; paragraphs [0016], [0031], [0051]-[0053]; claims 1, 7; and figures 3-4.	1-5
A	US 5091441 A (OMURA, Ikuro) 25 February 1992 See abstract; and claims 1-5.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“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

30 MARCH 2017 (30.03.2017)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2017 (30.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/013916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-153101 A	11/08/2011	JP 5458911 B2	02/04/2014
KR 10-2004-0078363 A	10/09/2004	KR 10-0590132 B1	15/06/2006
		US 2004-0176496 A1	09/09/2004
WO 2011-152571 A1	08/12/2011	NONE	
KR 10-1370658 B1	10/03/2014	NONE	
US 5091441 A	25/02/1992	CA 1334610 C	07/03/1995
		EP 0351076 A3	09/01/1991
		EP 0351076 B1	18/08/1993
		JP 02-025407 A	26/01/1990
		JP 06-067812 B2	31/08/1994

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/72(2006.01)i, A61K 8/37(2006.01)i, A61Q 11/00(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/68(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/72; A61K 6/00; A61K 6/02; A61K 6/08; A61K 8/81; A61Q 11/00; C09J 4/00; A61K 6/093; A61K 8/37; C08F 20/06; C08F 20/68

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: 치아 보존용 고분자 화합물, 쌍성 이온성 성분, 칼슘 결합 잔기

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2011-153101 A (NOF CORP.) 2011.08.11 단락 [0009]-[0015], [0026]-[0028], [0038]; 및 청구항 1-2 참조.	1-5
Y	KR 10-2004-0078363 A (한국과학기술연구원 등) 2004.09.10 페이지 4, 라인 14 - 페이지 5, 라인 23; 및 청구항 1, 5 참조.	1-5
A	WO 2011-152571 A1 ((주) 베리콤) 2011.12.08 단락 [0003], [0027]-[0028], [0048]; 및 청구항 1-4 참조.	1-5
A	KR 10-1370658 B1 (연세대학교 산학협력단) 2014.03.10 요약; 단락 [0016], [0031], [0051]-[0053]; 청구항 1, 7; 및 도면 3-4 참조.	1-5
A	US 5091441 A (OMURA, IKUO) 1992.02.25 요약; 및 청구항 1-5 참조.	1-5

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 30일 (30.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 30일 (30.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



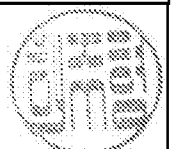
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-153101 A	2011/08/11	JP 5458911 B2	2014/04/02
KR 10-2004-0078363 A	2004/09/10	KR 10-0590132 B1 US 2004-0176496 A1	2006/06/15 2004/09/09
WO 2011-152571 A1	2011/12/08	없음	
KR 10-1370658 B1	2014/03/10	없음	
US 5091441 A	1992/02/25	CA 1334610 C EP 0351076 A3 EP 0351076 B1 JP 02-025407 A JP 06-067812 B2	1995/03/07 1991/01/09 1993/08/18 1990/01/26 1994/08/31