	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0132694 (43) 공개일자 2014년11월18일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) A61K 6/027 (2006.01) A61K 6/02 (2006.01) A61K 6/10 (2006.01)	(71) 출원인 헤레우스 클치 게엠베하 독일연방공화국, 63450 하나우, 그윈너 베그 11	
(21) 출원번호 10-2014-0054797	(72) 발명자 루페르트, 클라우스 독일연방공화국, 63477 마인탈, 뷔허르탈스트라쎄 16	
(22) 출원일자 2014년05월08일 심사청구일자 없음	호만, 알프레드 독일연방공화국, 61389 슈미텐, 부르크베그 5	
(30) 우선권주장 10 2013 007 894.6 2013년05월08일 독일(DE)	(74) 대리인 한양특허법인	

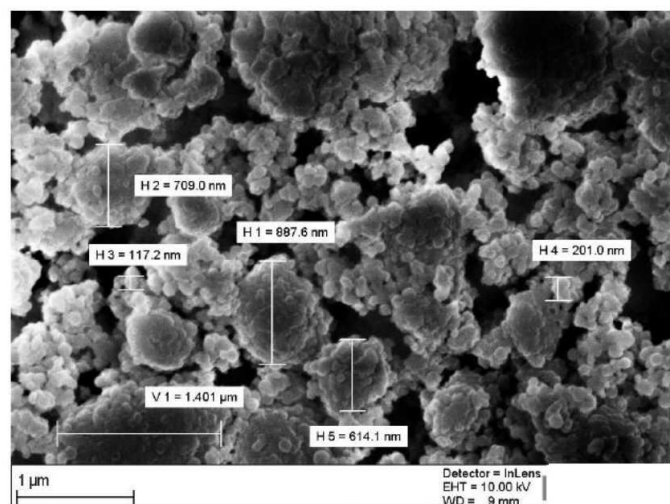
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 개선된 투명성을 갖는 내구성 치과용 재료

### (57) 요약

본 발명은 (a) 적어도 하나의 경화성 모노머(curable monomer) 및/또는 폴리머 성분 및 (b) 응집된 산화물 입자를 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분을 포함하는 치과용 재료를 개시하며, 상기 응집된 산화물 입자는 매트릭스 및 도핑 성분을 포함하며, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하며, 상기 응집된 산화물 입자는 치과용 재료의 경화성 폴리머 매트릭스에 통합되고 마모 동안 치과용 재료의 폴리머 매트릭스와 함께 오직 층별로 마모되되 개별적인 온전한 입자로서 벗겨지지 않는다. 더욱이, 상기 경화성 치과용 재료는 높은 투명도를 갖는다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 적어도 하나의 경화성 모노머(curable monomer) 및/또는 폴리머 성분 및 (b) 적어도 하나의 충전제 성분을 포함하는 치과용 재료로서, (b) 상기 적어도 하나의 충전제 성분은 응집된 산화물 입자를 포함하고, 상기 산화물 입자는 매트릭스 및 도핑 성분을 포함하며, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 지르코늄 이산화물로 도핑된 실리콘 이산화물 1차 입자(primary particle)의 응집체를 포함하고, 상기 응집체는 0.1 $\mu$ m 이상 내지 12 $\mu$ m 이하의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 산화물 입자는 4nm 내지 7nm의 미세 결정 도메인을 포함하는 실리콘 이산화물 함유 1차 입자이고, 특히, 상기 산화물 입자는 미세 결정 지르코늄 이산화물 함유 도메인을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 매트릭스와 상기 도핑 성분을 포함하는 상기 응집된 산화물 입자는 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물로부터 선택된 금속 이산화물의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 그 총 조성물에 대해 1 중량% 내지 25 중량%의 지르코늄 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 그 총 조성물에 대해 75 중량% 내지 80 중량%의 실리콘 이산화물 및 20 중량% 내지 25 중량%의 지르코늄 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 1:9의, 특히 1:8에서 1:6의 몰 비(molar ratio)로 실리콘 이산화물 및 지르코늄 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자의 굴절률은 1.49와 1.55 사이인 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 충전제 성분이 응집된 산화물 입자를 포함하고, 상기 응집된 산화물 입자는 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물로 구성된 1차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 응집체가 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m의 입자 크기( $d_{50}$ )를 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

### 청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 유기 관능성 실란에 의한 표면 접

유(surface occupation)를 통한 표면 변형, 특히 소수성 표면 변형을 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 메타크릴록시알킬렌트리알콕시실란(methacryloxyalkylenetrialkoxysilane), 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) 및/또는 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란(3-methacryloxypropyltriethoxysilane)의, 바람직하게는 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란의 전환 산물(conversion product)에 의해 표면 변형되는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는  $12\mu\text{m}$  이하의 결정(grain) 크기 분포( $d_{90}$ ) 및 대략  $2.4\mu\text{m}$  내지  $3.0\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기( $d_{50}$ )를 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 상기 치과용 재료의 총 조성물에 대하여 80 중량%까지 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%로 존재하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 재료는:

- (a) 적어도 하나의 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분,
- (b) 매트릭스 및 도핑 성분을 갖는 (b.1) 적어도 응집된 산화물 입자 - 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함함 - 및 (b.2) 유리 및/또는 상기 충전제 성분 중 적어도 2 개의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분, 및, 선택적으로,
- (c) 적어도 하나의 개시제(initiator)를 함유하는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서, 응집된 산화물 입자를 포함하는 상기 충전제 성분은 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물의 1차 입자의 응집체를 함유하고, 상기 1차 입자는 적어도 대략 3nm 내지 70nm, 특히, 10nm 내지 50nm(나노미터)의 평균 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서, (a) 상기 응집된 산화물 입자, (b) 상기 응집된 및 집합된 산화물 입자 및/또는 (c) 표면 변형 응집된 산화물 입자는, 각각의 경우에 (a), (b) 또는 (c)가 치과용 재료의 제조 동안 발생하는 높은 전단력(shear force)에 의해 1차 입자로 쪼개지지(cleaved) 않는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 0.6 내지 0.7의 결정화도의 지수(index of crystallinity)를 갖는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 18

청구항 1 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 재료는 충전 복합체, 베니어(veneer) 복합체, 인공 치아의 압분체(green compact), 베니어의 압분체, 인레이(inlay)의 압분체, 임플란트의 압분체, 약제학적 활성 물질(pharmaceutically active substances)의 국부적인 릴리스를 위한 캐리어 물질의 압분체, 국부적인 항생제 치료(local antibiotics therapy)를 위한 캐리어 물질의 압분체 또는 CAD/CAM 기법에 따른 치아 보철물이나 상기 치과용 물질의 적어도 일부의 제조를 위한 커팅 블록의 압분체인 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 19

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 치과용 재료를 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 적어도 하나의 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분 및

(b) 적어도 하나의 충전제 성분 - 매트릭스와 도핑 성분을 갖는 (b.1) 적어도 응집된 산화물 입자를 포함하고, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함함 - 이 혼합되는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 20

청구항 19에 있어서, (b)충전제 성분으로서, (b.2) 유리 및/또는 상기 충전제 성분 중 적어도 2개의 혼합물과 선택적으로 (c) 개시제가 또한 혼합되는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 21

청구항 19 또는 청구항 20에 있어서, 상기 치과용 재료가 (1) 형성되고 (2) 선택적으로 중합되는(polymerised) 것을 특징으로 하는, 치과용 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 22

청구항 19 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 기재된 치과용 재료의 중합에 의해 얻어질 수 있거나, 청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 치과용 재료를 혼합하고 선택적으로 형성하고 중합함으로써 얻어질 수 있는, 경화성 치과용 재료.

#### 청구항 23

중합에 의해 얻어질 수 있고, 58을 초과하는 투명도(조명: 8 분 팔라트레이(Palatrax) CU, 양측, 하이라이트(HiLite) 파워 180 초, 양측), 칫솔 마모 이후 45 이하의 광택 레벨 차이(1000/2500/4000-그리트(grit) 마모지까지 마모된 표면, 다이아몬드 서스펜션 황/적/백, 칫솔 마모 시뮬레이션 Willytec/SD-Mechatronik, 칫솔 Hager & Werken, Odol-med-3, 10,000 사이클, 톱니 프로파일, 대략 3개월 내지 6개월의 칫솔질에 해당함), 포피(poppy) 마모 이후 깊이 30 $\mu$ m 미만의 거칠기, 부피 0.3500mm<sup>3</sup> 이하의 거칠기를 갖는 및/또는 칫솔 마모 이후에 결정된 바와 같은 2.5%를 초과하는 반사도를 갖는 또는 상기 파라미터 중 적어도 2개를 포함하는, 청구항 1 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 기재된, 치과용 재료.

#### 청구항 24

중합에 의해 얻어질 수 있는, 청구항 1 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 기재된, 또는 청구항 22 또는 청구항 23에 기재된 치과용 재료로서, 상기 응집된 그리고 선택적으로 집합된 산화물 입자가 상기 치과용 재료의 폴리머 매트릭스로 통합되고 마모 공정 동안, 개별적인 완전한 입자로서 벗겨지는 것보다는 상기 치과용 재료의 폴리머 매트릭스와 함께 층별로 제거되는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 25

청구항 22 내지 청구항 24 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 재료는 인공 치아, 베니어, 인레이, 임플란트, 약제학적 활성 물질의 국부적인 릴리스를 위한 캐리어 물질, 국부적인 항생제 치료를 위한 캐리어 물질 또는 CAD/CAM 기법에 따른 치아 보철물이나 상기 치과용 재료 중 적어도 일부의 제조를 위한 커팅 블록인 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

#### 청구항 26

매트릭스 및 도핑 성분을 갖는 응집된 산화물 입자를 포함하는 충전제 성분으로서, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하며 상기 응집된 산화물 입자는 유기 관능성 실란에 의해 표면 변형되는, 충전제 성분.

#### 청구항 27

청구항 26에 있어서, 상기 응집된 산화물 입자는 올레핀 알콕시실란(olefinic alkoxysilanes), 특히, 3-메타크릴록시트리메톡시실란(3-methacryloxytrimethoxysilane) 및/또는 3-메타크릴록시트리에톡시실란(3-

methacryloxytriethoxysilane)의 전환 산물에 의해 표면 변형되는 것을 특징으로 하는, 충전제 성분.

## 청구항 28

청구항 1 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 기재된 또는 청구항 19에 따라 제조되는 치과용 물질의 용도로서, 충전 복합체, 베니어 복합체, 베니어, 인공 치아, 인레이, 시멘트, 치아 보철물을 제조하고, 국부적인 항생제 치료를 위한 캐리어 물질, 또는 약제학적 활성 물질의 국부적인 릴리스를 위한 캐리어 물질로서, CAD/CAM 기법에 따른 치아 보철물을 제조하는 커팅 블록을 제조하기 위한, 치과용 재료의 용도.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 (a) 적어도 하나의 경화성 모노머(curable monomer) 및/또는 (b) 폴리머 성분을 포함하는 치과용 재료 및 매트릭스 및 도핑 성분을 갖는 응집된 산화물 입자를 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분을 포함하는 치과용 재료를 개시하고, 그것에 의하여, 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하고, 그렇게 함으로써 응집된 산화물 입자가 치과용 재료의 경화 폴리머 행렬로 통합되고 마모 공정 동안 치과용 재료의 폴리머 매트릭스와 함께 층별로 함께 마모되되 개별적인 온전한 입자로서 벗겨지지 않는다. 더욱이, 경화성 치과용 재료는 높은 투명성을 갖는다.

### 배경기술

[0002] 높은 심미적 요건을 충족시키기 위하여, 충전 복합체 또는 베니어 복합체와 같은 치과용 복합체가 높은 투명도를 가질 필요가 있다. 상기 투명도는 일반적으로 충전제 및 폴리머 매트릭스의 굴절률의 최적 적응을 통해 얻어진다. 그러나, 충전제와 모노머 양쪽의 선택에 대한 제한은 다수의 물리적이고 화학적인 제약으로 인하여 이러한 맥락에서 다소 좁아진다.

[0003] 유리 충전제는 통상적으로 1.50 내지 1.54의 굴절률을 갖는다. 또한, 치과용 재료를 위한 다수의 적절한 모노머가 이러한 범위 내의 굴절률을 갖는다. 그러나, 단순한 유리 충전제를 포함하는 복합체는 바람직하지 않은 취급 특성이 있다. 이러한 이유로, 발열성 규산("에어로실")과 같은 유동성 개질제(rheology-modifier)가 상기 제조에 추가되는 것이 관례이다. 발열성 규산이 1.46의 굴절률을 가짐에도 불구하고 이것은 치과용 재료의 최적 굴절률(>1.50)과는 다소 멀다. 그러므로, 상기 유동성 개질제를 더하는 것은 이것으로부터 만들어지는 치과용 재료의 투명도를 낮춘다.

[0004] EP 1227 781 B1은 레진 및 적어도 하나의 중금속 산화물에 분포된 실리콘 이산화물 입자를 갖는 경화성 레진의 치과용 재료를 개시하고, 실리콘 이산화물 입자는 200nm 미만의 평균 직경을 갖고 치과용 재료의 무게를 기초로, 40 중량%를 초과하는 양으로 존재한다. 중금속 산화물은 별도의 졸(sol)로서 추가된다. EP 1225867 B1은 300nm 미만의 평균 직경을 갖는 비중금속(non-heavy metal) 산화물 입자와 경화성 레진의 산-변성 중금속 산화물을 갖는 치과용 재료를 개시한다. EP 1229886 B1은 치과용 재료에 대한 다른 충전 재료를 개시한다. 충전 물질은 0.1 미만의 결정도의 비결정질 클러스터 - 100nm 이하의 직경을 갖는 입자 형태의 비중금속 산화물과 비결정질 중금속 산화물을 포함함 - 이다. EP 0518454 A2는 1 $\mu$ m 이상의 입자 크기의 지르코늄 이산화물을 갖는 치과용 재료가 충분하지 않은 불투명도를 갖는 것을 논의한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 자신으로부터 만들어진 복합체의 투명도를 악화시키는 유동성 개질제 - 실리콘에 의한 경우로 알려짐 - 를 고안할 목적을 기초로 한다. 더욱이, 충분한 불투명도가 요구되어서, 유동성 개질제로서 원하는 투명도와 특정 레벨의 불투명도의 균형을 제공하는 재료가 제공된다. 그로부터 만들어지는 치과용 복합체의 마모 특성에 대한 유익한 효과를 갖는 유동성 개질제를 고안하는 것이 또 다른 목적이다. 유익하다는 의미는, 마모로 생성된 깊이 프로파일이 가능한 작아서, 즉, 가능한 한 최소한의 양이 마모되고, 경화 이후 치과용 재료의 거칠기(roughness)가 마모로 인하여 완전히 낮아지고 가능한 한 적게 증가하고 및/또는 반사도가 가능한 적게 변하는 것을 의미하도록 해석되어야 한다. 낮은 거칠기는 치태(plaque)에 대한 친화도(affinity)를 최소화한다. 반사

도는 상당한 변형을 위한 노광 이후에도 장기간 동안 전혀 변하지 않거나 아주 약간만 변화해야 한다. 마찬가지로, 경화성 치과용 재료의 광택 안정성, 즉, 마모 실험의 전 후의 광택 레벨의 차이가 상당히 개선되어야 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명에 따르면, 목적은 충전제 성분의 유동성 개질제로서 특정한  $ZrO_2$ -도핑 규산의 사용을 통해 충족된다. 충전제 성분의 유동성 개질제의 산화물 혼합의  $ZrO_2$  함량은 굴절률을 조절하도록 대략 5 중량% 내지 25 중량%의  $ZrO_2$ 의 범위로 이러한 맥락에서 조절된다.
- [0007] 본 발명의 목적은 본 발명의 청구항 1뿐만 아니라 청구항 19 및 청구항 22에 따라 충족된다. 선호되는 실시예가 종속항 및 상세한 설명에서 자세하게 기재된다.
- [0008] 상기 목적은 약  $1\mu m$  내지  $10\mu m$ 의 평균 응집 결정 크기를 갖는 응집된 1차 입자를 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분의 사용을 통해 본 발명에 따라 충족된다. 상기 충전제는 마모 동안 온전한 입자로서 폴리머 매트릭스로부터 벗겨지지 않되, 특히, 응집체로서 벗겨지는 것이 아니라 그보다는 층별로 마모된다. 따라서, 이것은 표면 거칠기의 증가, 감소한 광택 및 증가한 플라크 친화도를 초래하지 않는다.
- [0009] 본 발명에 따르면, 목적은 예컨대 제품 ZirkonSil 520 및 ZirkonSil 535을 통해 충족된다. 실리콘 이산화물 및 지르코늄 이산화물을 포함하는 응집된 산화물 입자가 중합에 의해 통합될 수 있는 유기 관능성 실란에 의해 표면상에서 기능화되는 것이 특히 유리하다. 이러한 맥락에서, 유기 모노머 및 폴리머, 바람직하게는 메타크릴록시-기능화된 또는 비닐-기능 알콕시실란과 같은 올레핀 알콕시실란(olefinic alkoxysilanes)이 선호된다. 실란화는 치과용 재료의 제조 동안 또는 개별 단계 이전에 제자리에서 진행될 수 있다. 후자의 경우에, 본 발명의 응집된 산화물 입자는 별도의 단계에서 유기 관능성 실란에 의해 표면 변형된다. 그러므로, 응집된 산화물 입자는 충전제 성분에서 유동성 개질제로서 치과용 재료에 더해질 수 있다.
- [0010] 본 발명의 목적은, 치과용 재료, 특히 (a) 적어도 하나의 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분 및 (b) 응집된 산화물 입자를 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분을 포함하는 중합가능한/경화성 치과용 재료이며, 여기서 산화물 입자는 매트릭스 및 도핑 성분을 포함하며, 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함한다. 응집된 산화물 입자(응집체)는 충전제 성분에서의 유동성 개질제로 추가된다.
- [0011] 더욱이, 지르코늄 이산화물 도핑 물질이 적어도 하나의 도메인, 즉, 산화물 입자의 적어도 하나의 영역에 존재하는 것이 본 발명에 따라 선호된다. 더욱이, 도핑 성분은 결정형으로, 적어도 부분적으로 실리콘 이산화물 매트릭스에 존재하는 것이 선호될 수 있다. 더욱이, 도핑 성분은 실리콘 이산화물 매트릭스에 적어도 부분으로 임베드될 수 있다. 바람직하게는, 도핑 성분이 1차 입자 내의 적어도 하나의 결정 도메인을 형성한다.
- [0012] 응집된 산화물 입자는 특히 실리콘 이산화물로 구성된 매트릭스를 갖는 필수적으로 응집된 1차 입자를 포함한다. 산화물 입자, 특히, 1차 입자는 지르코늄 이산화물 도핑되고, 바람직하게는, 미세 결정 지르코늄 이산화물 도핑된다. 바람직하게, 도핑 성분은 적어도 하나의 도메인, 특히 적어도 하나의 결정 도메인으로서 존재한다.
- [0013] 응집된 산화물 입자가 지르코늄 이산화물로 도핑된 실리콘 이산화물 1차 입자의 응집체를 포함하고, 응집체가  $0.1\mu m$  이상 내지  $12\mu m$ 이하의, 특히  $0.6\mu m$  내지  $12\mu m$  입자 크기를 갖고, 바람직하게는 응집체의 평균 입자 직경이 에어로졸 분산의 질량 분포(부피-가중)에 의해 측정된  $2.6\mu m$  내지  $3.5\mu m$ 인 치과용 재료가 선호된다. 응집체는 지르코늄 이산화물로 도핑된 실리콘 이산화물의 산화물 입자로 만들어진 1차 입자를 포함한다.
- [0014] 응집된 산화물 입자의 굴절률이 1.49 내지 1.55이므로 본 발명에 따른 치과용 재료는 미관상 특히 만족스럽고 특히 자연스러워 보인다. 그러므로, 특별히 선호되는 응집된 산화물 입자는 1.49 및 1.55의 굴절률, 특히, 1.50 내지 1.53, 특히 바람직하게는 1.51 내지 1.53, 더욱 바람직하게는 1.516 내지 1.524의 굴절률을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 본 발명은 본 발명의 권리 범위를 한정하지 않고 이하에 제시된 예시들을 통해 더욱 상세하게 설명된다.
- 도 1은 실리콘 이산화물 매트릭스 및 지르코늄 이산화물 도핑 성분을 갖는 응집된 산화물 입자를  $1\mu m$ 의 해상도로 도시한다.



도 2는 가교결합된 치과용 재료에 공유 결합으로 통합되는, 응집되고 바람직하게는 집합된 산화물 입자를 마모된 표면으로서 1 $\mu$ m의 해상도로 도시한다.

도 3은 더 높은 해상도인 것을 제외하고 도 2와 일치한다.

도 4는 실리콘 이산화물 매트릭스와 지르코늄 이산화물 도메인을 함유하는 1차 입자를 포함하는 응집된 산화물 입자를 200nm의 해상도로 도시한다.

도 2 및 도 3은 감소하는 입자 크기(4,000 그리트까지)의 마모지로 마모되고 폴리싱되는 표면의, 메타아크릴레이트 매트릭스로 통합되는 ZrO<sub>2</sub>-도핑 규산 충전제의 SEM 이미지를 도시하며, 도 3에서, 충전제의 내부 구조와 마모/폴리싱에 의한 층별 입자 제거는 상당히 명백해진다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 선호되는 치과용 재료 및 충전제 성분은 실리콘 이산화물 함유 1차 입자의 응집된 산화물 입자이고, 상기 1차 입자는 지르코늄 이산화물 도메인을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 특별히 선호되는 치과용 재료 및 충전제 성분은 실리콘 이산화물 함유 1차 입자의 응집된 산화물 입자이며, 상기 1차 입자는 4nm 내지 7nm의 미세 결정 도메인(도메인과 동의어)을 포함한다. 바람직하게, 산화물 집자는 미세 결정 지르코늄 이산화물 함유 도메인, 바람직하게는 지르코늄 이산화물로 구성된 도메인, 특히 바람직하게는 지르코늄 이산화물로 구성된 미세 결정 도메인을 포함한다. 더욱이, 1차 입자의 응집된 산화물 입자가 5m<sup>2</sup>/g 내지 10m<sup>2</sup>/g의 특정 표면 영역을 포함하는 것이 선호된다.
- [0017] 다른 실시예에 따르면, 매트릭스와 도핑 성분을 포함하는 응집된 산화물 입자의 치과용 재료 또는 충전제 성분이 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물로부터 선택되는 금속 이산화물의 혼합물에 해당하는 것이 선호된다.
- [0018] 더욱이, 응집된 산화물 입자가 총 조성물에 대해 1 중량% 내지 25 중량%의 지르코늄 이산화물을 포함할 경우, 즉, 산화물 입자의 도핑 성분이 총 조성물에 대해 10 중량% 내지 25 중량%이 될 수 있을 경우, 바람직하게는, 지르코늄 이산화물 함량이 1 중량% 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 총 조성물(100 중량%)에 비해 10 중량% 내지 25 중량%가 될 수 있을 경우, 치과용 재료 또는 충전제 성분이 투명도 요건, 낮은 마모도 및 낮은 거칠기와 같은 본 발명의 목적을 제대로 충족시키는 것이 명백해진다.
- [0019] 특별히 선호되는 응집된 산화물 입자는 총 조성물에 대해 85 중량% 내지 90 중량%의 실리콘 이산화물 및 10 중량% 내지 15 중량%의 지르코늄 이산화물을 포함하고, 응집된 산화물 입자의 1차 입자는 4nm 내지 7nm의 미세 결정 도메인을 포함하는 것이 또한 선호되며 결정화도가 0.6 내지 0.7인 것이 유리하고 - 윈디시 외의 방법(WO 01/30306A)에 의해 결정되는 바와 같음 - 응집된 산화물 입자가 적어도 하나의 모노머 및/또는 폴리머에 반응하는 적어도 하나의 유기 관능성 실란에 의해 표면 변형되는 형태에서 존재하는 것이 유리하다. 본 발명에 따라 처리된 상기 응집된 산화물 입자는 마모 측정에서의 우수한 특성, 광택 레벨에 관련하여, 우수한 투명도, 및 칫솔 테스트 이후 반사 및 거칠기의 측정에서의 상당히 탁월한 점수를 얻는다.
- [0020] 또한, 선호되는 것은 응집된 산화물 입자를 포함하는 적어도 하나의 충전제 성분 또는 충전제 성분을 포함하는 치과용 재료이며, 응집된 산화물 입자는 총 조성물에 대해, 80 중량 %까지, 특히, 5 중량% 내지 80 중량%, 유리하게는 50 중량%, 20 중량%까지, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%으로 존재한다. 대안으로, 바람직하게, 선호되는 것은 5 중량% 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는, 5 중량% 내지 30 중량%, 심지어 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%, 15 중량% 내지 25 중량%, 20 중량% 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%, 더욱 특별히 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%, 대안으로 대략 20 중량% 이다(+/- 2.5 중량%의 변동 범위). 따라서, 본 발명의 대상물은, ZrO<sub>2</sub>-도핑 규산의 응집된 산화물 입자를 포함하는, 특히, 치과용 재료에서 최대 80 중량%, 특히 최대 50 중량%, 유리하게는 최대 20 중량%의 농도의 치과용 재료 및/또는 충전제 성분이다. 치과용 재료의 10 중량% 내지 25 중량%의 함량의 응집된 산화물 입자에 의해 우수한 결과가 얻어진다. 코팅 또는 지르코늄 이산화물에 의한 단순한 혼합에 비해 도핑의 명백한 장점은, 칫솔 테스트 이후 낮은 거칠기뿐만 아니라 높은 투명도 및 우수한 반사도로 나타난다. 제품, JE 340과 같은 지르코늄 이산화물로 코팅된 규산은 칫솔 테스트 이후 투명도, 반사도 및 거칠기에 대한 상당히 좋지 않은 결과를 보여준다.
- [0021] 더욱이, 충전제 성분 또는 실리콘 이산화물 및 지르코늄 이산화물의 1 : 9의 몰 비, 특히, 1:8 및 1:6의 몰 비의 응집된 산화물 입자를 포함하는 충전제 성분을 포함하는 치과용 재료가 선호된다.

- [0022] 또한, 선호되는 것은 충전제 성분 또는 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물로 구성된 1차 입자를 포함하는 응집된 산화물 입자를 포함하는 충전제 성분을 갖는 치과용 재료이며, 응집체는 0.5 $\mu\text{m}$  내지 12 $\mu\text{m}$ 의, 0.5 $\mu\text{m}$  다시 10 $\mu\text{m}$ , 특히 1 $\mu\text{m}$  또는 약 9 $\mu\text{m}$ 의 입자 크기( $d_{50}$ )를 갖고, 특히  $d_{50}$ 는 1.5 $\mu\text{m}$  내지 5 $\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 바람직하게는  $d_{50}$ 는 2 $\mu\text{m}$  내지 4 $\mu\text{m}$ 의 범위에 있으며, 특히 바람직하게는, 2.6 $\mu\text{m}$  내지 3.5 $\mu\text{m}$ 의 범위에 있다. 더욱이, 충전제 성분의 응집된 산화물 입자는 12 $\mu\text{m}$  이하의 결정 크기 분포( $d_{90}$ ) 및 대략 2.4 $\mu\text{m}$  내지 3.0 $\mu\text{m}$ 의 중간 입자 크기( $d_{50}$ )를 갖는 것이 선호된다.
- [0023] 더욱이, 응집된 산화물 입자, 특히, 응집체, 더욱 바람직하게는 응집된 1차 입자가 유기 관능성 실란에 의해 표면 변형되는 것이 선호되고, 유리하게 필수적인 모든 1차 입자는 중합에 의해 적어도 부분적으로 경화성 치과용 재료로 통합되어 존재하고, 특히, 주변의 폴리머에 공유 결합되어 다양하게 결합된다. 제조 방법에 따라, 응집된 산화물 입자는 골재(aggregate)로서 존재할 수 있다. 본 발명에 따라 사용된 산화물 입자의 하나의 장점은 이 산화물 입자들이 예컨대 제조 공정 동안 높은 전단력에 의해 1차 입자로 쪼개지지 않는 것이다. 특히, 그리고 서로 독립되어서, (a) 응집된 산화물 입자, (b) 응집된 그리고 집합된 산화물 입자 및/또는 (c) 표면 변형된 응집된 산화물 입자, 특히, 유기 관능성 실란의 전환 산물에 의해 변형된 1차 입자는 치과용 재료의 제조 동안 발생하는 높은 전단력에 의해 1차 입자로 쪼개지지 않는다.
- [0024] 특히, 상기 높은 전단력은 삼중 롤러 밀, 원심 혼합기, 유성 혼합기 또는 용해기 등에서 발생하고, 이들은 예컨대 복합체와 같은 치과용 재료의 생산 동안 습관적으로 사용된다. 따라서, 또한, 본 발명에 따른 응집된 산화물 입자는 응집된 산화물 입자로서 유리하게 존재하고, 1차 입자의 집합은 산화물 입자의 제조 동안 산화 본드(oxidic bond)에 의해 및/또는 실란화에 의해 조절될 수 있다.
- [0025] 특히, 쪼개짐은 환자에 의한 장기간 사용되는 경화성 치과용 재료에서의 층별 마모를 통해서만 오직 발생할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 대상물은 유기 관능성 실란에 의해 표면 점유를 통해 유리하게 표면 변형, 특히, 소수성 표면 변형을 갖는 응집된 산화물 입자를 포함하는 치과용 재료 또는 충전제 성분이다. 선호되는 실란은, 올레핀 기능화된 알콕시실란(olefinic-functionalised alkoxysilanes)과 같은, 선형인, 분지된(branched) 및/또는 고리형 알케닐-, (메트)아크릴레이트-. 특히, (메트)아크릴레이트알킬렌- 또는 우레탄-기능화된 알콕시실란 또는 가수 분해 및/또는 이들의 축합 생성물과 같이, 모노머 및/또는 폴리머 성분 및 산화물 입자와 반응하는 유기 관능성 실란이다. 알콕시실란의 유기 관능성기는 유리하게 2C atom 내지 20C atom, 특히 2 C atom 내지 10C atom를 포함하고, 이는 해테로 원소에 의해 방해되거나 대체될 수 있다.
- [0027] 선호되는 유기 관능성 알콕시실란 또는 그의 전환 산물, 특히, 가수분해 및/또는 그의 축합 생성물 - 응집된 산화물 입자, 바람직하게는, 1차 입자는 표면 변형된 - 은 메타크릴록시알킬렌트리알콕시실란을 포함하며, 2원 기능 알킬렌기는 1C atom 내지 8C atom, 3-메타크릴록시트리메톡시실란(3-methacryloxytrimethoxysilane), 3-메타크릴록시트리에톡시실란(3-methacryloxytriethoxysilane), 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane), 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltriethoxysilane), 알파-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(alpha-methacryloxypropyltrimethoxysilane)를 포함한다.
- [0028] 본 발명의 대상물은 치과용 재료, 특히, (a) 적어도 하나의 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분, (b.1) 유동성 개질제로서, 매트릭스 및 도핑 성분을 갖는 적어도 하나의 응집된 산화물 입자를 포함하는 (b) 적어도 하나의 충전제 성분을 포함하는 경화성 치과용 재료이며, 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하고, 특히, 이는, (b.1) 최대 80 중량%를 차지하고, (b.2) 30 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량%를 차지하는 유리, 특히, 치과용 유리 및 선택적으로 (b.3) 0 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 1 중량%를 차지하는 규산, 실리콘 이산화물, 발열성(pyrogenic) 규산 및 상기 기재된 충전제 성분들 중 적어도 2개의 혼합물과 같이 종종 충전제로서 포함되는 추가 유동성 개질제, 및 선택적으로 (c) 총 조성물에 대하여 최대 1 중량%, 유리하게는 0.0001 중량% 내지 1 중량%, 의 적어도 하나의 개시제 및 (d), 선택적으로, 최대 1 중량%, 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 0.1 중량%를 차지하는 적어도 하나의 피그먼트(pigment)를 포함한다.
- [0029] 유리하게, 충전제 성분은 치과용 재료의 총 조성물에 대해 성분(b.1, b.2, b.3)의 최대 80 중량%, 특히 유리하게 50 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는, 55 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는, 60 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는, 65 중량% 내지 80 중량%, 특별히 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%를 포함하고,



치과용 유리는 총 조성물에 대해 30 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 55 중량%을 차지한다. 치과용 재료의 총 조성물은 최대 100 중량%로 추가된다.

[0030] 본 발명에 따르면, 변형되지 않은 규산, 실리콘 이산화물 및/또는 발열성 규산과 같은 충전제로서 종종 지칭되는 일반적인 유동성 개질제를 사용하지 않는 것이 선호된다. 본 발명에 따르면, 유동성 개질제와 같은 치과용 재료의 도핑 성분과 같은 실리콘 이산화물 매트릭스 및 지르코늄 이산화물을 갖는 본 발명에 따른 응집된 산화물 입자를 충전제 성분으로서 독점적으로 사용하는 것이 바람직하게는 충분하다. 변형되지 않은 규산, 실리콘 이산화물 및/또는 발열성 규산을 포함하는 일반적인 유동성 개질제는 최소, 0 중량% 내지 2.8 중량%, 바람직하게는, 0.001 중량% 내지 1.75 중량%의 소량으로 사용된다. 따라서, 치과용 재료에서 (b.1) 및 (b.2)의 혼합물 또는 선택적으로 (b.1), (b.2) 및 (b.3)의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 특히, 함량은 치과용 조성물에 대해 최대 80 중량%가 되고, 성분(b.1), (b.2) 및/또는 (b.3)은 임의의 예상가능한 조성물에서 존재할 수 있다. 유리하게, 성분(b.1), (b.2) 및 (b.3)은 각각 서로 독립적으로 실란화되어 존재한다.

[0031] 본 발명의 추가 목적은, 응집된 산화물 입자 - 특히 매트릭스 도핑 성분을 가짐 - 와 상기 응집된 산화물 입자를 포함하는 충전제 성분을 갖는 치과용 재료를 포함하고, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하고 상기 응집된 산화물 입자는 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물을 함유하는 1차 입자의 응집체를 포함하고, 1차 입자는 적어도 대략 3nm 내지 70nm, 특히, 10nm 내지 50nm(나노미터)의 평균 입자 직경을 갖는다. 본 발명에 있어서, 도핑 성분은 실리콘 이산화물 매트릭스의 적어도 하나의 도메인의 형태에 존재한다. 단순히 실리콘 이산화물과 지르코늄 이산화물의 혼합물 또는 외부 지르코늄 이산화물 코팅을 갖는 실리콘 이산화물은 예시를 기초로 증명된 바와 같이 본 발명에 따라 얻어진 특성을 갖지 않는다.  $ZrO_2$ -도핑 충전제 성분은 바람직하게는 약 10nm 내지 50nm(나노미터)의 1차 입자 직경을 갖는 응집된 1차 입자로 구성된다. 더욱이, 본 발명에 따른 응집된 산화물 입자의 결정화도는 윈디쉬 외의 WO 01/30306, US 7,030,049, EP 1229886B1에 따라 결정된 바와 같이 0.6 내지 0.7이다.

[0032] 본 발명에 따른 치과용 재료는 충전 복합체, 베니어(veneer) 복합체, 인공 치아의 압분체(green compact), 베니어의 압분체, 인레이(inlay)의 압분체, 임플란트의 압분체, 약제학적 활성 물질(pharmaceutically active substances)의 국부적인 릴리스를 위한 캐리어 물질의 압분체, 국부적인 항생제 치료를 위한 캐리어 물질의 압분체 또는 CAD/CAM 기법에 따른 치아 보철물이나 상기 치과용 물질의 제조를 위한 커팅 블록의 압분체가 될 수 있다. 이러한 맥락에서, 압분체는 미리형성된 그리고 비경화성 또는 불완전한 경화성 치과용 재료를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 치과용 재료로부터 미리 형성된 베니어의 압분체는 요구에 따라 기계적인 수단에 의해 추가 처리되기 위하여 실질적으로 완전히 경화성이 될 수 있다.

[0033] 본 발명의 추가 실시예에 따라, 본 발명의 다른 대상물은 매트릭스와 도핑 성분을 갖는 응집된 산화물 입자를 포함하는 충전제 성분이고, 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하고 응집된 산화물 입자는 유기 관능성 실란, 특히, 실란의 전환 산물에 의해 표면 변형된다. 유기 관능성 실란은 산화물 입자의 표면상 전환 산물뿐만 아니라 상기 실란이 되는 것이 이해되어야 한다. 바람직하게, 응집된 산화물 입자는 올레핀 알콕시실란의, 특히, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 및/또는 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란의 전환 산물에 의해 표면 변형된다.

[0034] 본 발명에 따르면, 치과용 재료는 (b.1) 10 중량% 내지 35 중량%, 특히 10 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%, 특히 10 중량% 내지 15 중량%, 15 중량% 내지 20 중량% 또는, 바람직하게는, 20 중량% 내지 25 중량%를 포함하는 응집된 산화물 입자 - 특히 실란화된 산화물 입자는 실리콘 이산화물 매트릭스 및 지르코늄 이산화물을 0.6 내지 0.7의 결정화도를 갖는 도핑 성분으로서 가짐 - 을 포함하고 및/또는 (b.2) 0중량% 내지 75 중량%, 특히 10 중량% 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%, 45중량 % 내지 50 중량% 또는 50 중량% 내지 65 중량%를 차지하는 적어도 하나의 치과용 유리 - 1:4 내지 1:30의 거친 유리 대 미세한 유리의 중간 입자 크기( $d_{50}$  값)에 대한 크기 비를 갖는 50% 내지 90 %의 거친 치과용 유리 및 10% 내지 50 %의 미세한 치과용 유리로 만들어진 치과용 유리의 혼합물을 사용하는 것이 선호됨 - 및 선택적으로 (b.3) 1nm 내지 50nm의 입자 크기의 0.5 중량% 내지 10 중량%의 비응집 나노 충전제를 포함하는 (b) 20 중량% 내지 98 중량%, 특히 70 중량% 내지 95 중량%의 충전제 성분의 총 충전제 함량을 포함할 수 있다.

[0035] 모노머 혼합물 (i), (ii), 및 (iii)로부터 하나 이상의 모노머를 치과용 재료를 위한 모노머 및/또는 폴리머 성분으로서 선택하는 것이 선호된다:

- [0036] (i) 전체 조성물에 대해, 5 중량% 내지 20 중량%, 특히 9 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 17 중량%를 차지하는, 비스글리시디아크릴레이트(bisglycidylacrylate), 알콕시레이트 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트(alkoxylated pentaerythritoltetraacrylate), TCD-di-HEMA 또는 TCD-di-HEA의 기로부터의 적어도 하나의 모노머, 및
- [0037] (ii) 적어도 5% 내지 20%의 다기능 가교제 UDMA(디우레탄디메타크릴레이트; diurethanedimethacrylate) (총 조성물에 대해, 특히 10 중량% 내지 15 중량%), 및
- [0038] (iii) 총 조성물에 대해 0 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 3 중량% 이하의 선택적으로 잔여 TEDMA(트라이메틸렌글리콜디메타크릴레이트; trimethyleneglycoldimethacrylate) 및/또는 추가 다기능 가교제 - (i), (ii), 및 (iii)는 치과용 재료의 5 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량% 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 35 중량%의 총량을 차지함 - ,
- [0039] c) 최대 1% 개시제(들) 및
- [0040] (b.2) 선택적으로, 충전제 성분 내의, 거칠고 정교한 치과용 유리와는 상이한 입자 크기의 적어도 하나의 추가 치과용 유리((i) 모노머에 의해 차지되는 총 조성물의 분획은 9 중량% 또는 10 중량% 내지 17 중량%).
- [0041] 불용집된 나노 충전제가 일반적으로 알려지고 예시로서 SiO<sub>2</sub>를 사용하여 WO 0130305 A1 또한 DE 196 17 931 A1에서 기재된다. 이 충전제는 바람직하게는 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기로부터 선택될 수 있고 이러한 물질들 중 적어도 2개의 혼합물이 될 수 있다. 이 충전제는 유기 용매에서 분산될 수 있고 - DE 196 17 931 A1에서 기재됨 - 또는 이것은 물 또는 물을 함유한 용매 혼합물에 추가될 수 있다.
- [0042] 치과용 유리와 마찬가지로, 바륨 유리 파우더, 바람직하게는 바륨 유리-알루미늄-붕규산 유리 및/또는 스트론튬 유리 파우더가 특별히 적절하다. 거친 치과용 유리의 중간 입자 크기는 바람직하게는 5[microm] 내지 10[microm], 특히 대략 7[microm]이며, 정교한 치과용 유리의 중간 입자 크기는 0.5[microm] 내지 2[microm], 특히 1[microm]이다. 선택적으로 존재할 수 있는 추가 치과용 유리는 예컨대 2μm [microm] 내지 5μm [microm] 또는 10μm [microm] 내지 50μm [microm]인 중간 결정 크기를 갖는다.
- [0043] 따라서, 충전제 성분은 총 3개 이상의 결정 분획을 갖는 치과용 유리를 포함할 수 있다. 또한, 이것은 또한 석영 세라믹, 유리 세라믹 또는 그의 혼합물과 같이 치과 영역에서 일반적인 종래의 충전제를 더 포함할 수 있다. 더욱이, 복합체는 상응된 방사선 불투과성(radiopacity)을 얻기 위한 충전제를 포함할 수 있다. 방사선 불투과성 충전제의 중간 입자 크기는 바람직하게는 100nm 내지 300 nm, 특히 180nm 내지 300 nm의 범위에 있다. 예컨대, 희토류 금속의 플루오르화물, 즉, DE 35 02 594 A1에 기재된 원자번호 57 내지 71의 3불화물이 방사선 불투과성 충전제로서 적절하다. 이테르븀 3불화물이 특히 바람직하게 사용되는 충전제이며, 특히, 이테르븀 3불화물은 대략 300nm의 중간 입자 크기를 갖는다. 방사선 불투과성 충전제의 양은 바람직하게는 치과용 재료의 전체 충전제 함량(b)에 대한, 10 중량% 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%이다. 본 발명에 따라, 도핑 물질로서 실리콘 이산화물 매트릭스 및 지르코늄 이산화물을 갖는 응집된 산화물 입자 외에 종래의 충전제, 특히, 소수성인 실란화된 규산을 5 중량% 미만의, 바람직하게는 2.5 중량% 미만의, 더욱 바람직하게는 1.5 중량% 미만의 작은 함량만으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 치과용 재료는 바람직하게는 경화성 모노머 및/또는 폴리머로서 이하의 모노머 또는 폴리머를 포함한다:
- [0045] 치과 영역에서 일반적인 모노머가 모노머로서 예상가능하다: 예시는 모노(메트)아크릴레이트(mono(meth)acrylates), 메틸-, 에틸-, 부틸-, 벤질-, 플루릴- 또는 페닐(메트)-아크릴레이트(phenyl(meth)-acrylate)와 같은 라디칼 중합을 위한 단기능 모노머, 다기능 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와 같은, 예컨대 비스페놀-에이-디(메트)아크릴레이트(bisphenol-A-di(meth)acrylate), 비스-GMA (메타크릴 산 및 미스페놀-에이- 디글리시딜에테르의 추가 산물), UDMA (우레탄디메타크릴레이트), 예컨대 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-hydroxyethylmethacrylate)의 추가 산물 및 2,2,4-헥사메틸렌디아이소시아네이트(2,2,4-hexamethylenediisocyanate), 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트(tetraethyleneglycoldi(meth)acrylate), 데칸다이올디(메트)아크릴레이트(decanedioldi(meth)acrylate), 도데칸다이올디(메트)아크릴레이트(dodecanedioldi(meth)acrylate), 헥실데칸다이올디(메트)아크릴레이트(hexyldecanedioldi(meth)acrylate), 트리메틸올 프로판트리(메트)아크릴레이트(trimethylolpropanetri(meth)acrylate), 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트(pentaerythritoltetra(meth)acrylate) 뿐만 아니라 부탄다이올디(메트)아크릴레이트(butanedioldi(meth)acrylate)와 같은 다기능 모노머를 포함한다.

Bis-GMA, TEDMA (트리틸렌글리콜디메타크릴레이트; triethyleneglycoldimethacrylate), UDMA (우레탄디메타크릴레이트), 특히 1,6-비스(메타크릴록시-2-에톡시카보닐라미노)-2,4,4-트리메틸헥산(UDMA), TCD-di-HEMA(비스-(메타크릴록시메틸)트라이시클로-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸) 및 TCD-di-HEA (비스-(크릴로이록시메틸)트라이시클로-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 데칸)이 특히 선호된다.

[0046]

하기의 모노머 또는 그의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 모노머는 선호되는 가교제 모노머로서 사용된다: 2,2-비스-4-(3-메타크릴록시-2-하이드록시프로필)-페닐프로펜 (비스-GMA), 즉, 글리시딜메타크릴레이트 및 비스페놀-에이(OH 기-함유)의 전환 산물, 및 7,7,9-트리메틸-4,13-다이옥소-3,14-다이옥사-5,12-디아자헥사데칸-1,16-다일디메타크릴레이트 (UDMA), 즉, 2 몰 2- 하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 및 1 몰 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아소사이어네이트(우레탄기-함유)로부터의 우레탄디메타크릴레이트(HEMA). 더욱이, 예컨대, 비스페놀-B(2,2'-비스-(4-하이드록시페닐)-부탄), 비스페놀-F(2,2'-메틸렌디페놀) 개시제는 4,4'-디하이드록시디페닐과 같은 글리시딜메타크릴레이트 및 기타 비스페놀의 전환 산물뿐만 아니라, 예컨대, 헥사메틸렌디아소사이어네이트, m-자일릴렌디아소사이어네이트(m-xylylenediisocyanate) 또는 톨루일렌디아소사이어네이트(toluylenediisocyanate)와 같은 2 몰 HEMA 또는 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 특히 1 몰 알려진 디아소사이어네이트의 전환 산물이 가교제(cross-linker)로서 적절하다.

[0047]

하기의 다기능 가교제는 TEDMA 및 UDMA를 제외하고 예상가능하다: 디에틸렌글리콜-디(메트)아크릴레이트(diethyleneglycol-di(meth)acrylate), 데칸다이올디(메트)아크릴레이트(decanedioldi(meth)acrylate), 트리메틸로프로판트리(메트)아크릴레이트(trimethylolpropanetri(meth)acrylate), 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트(pentaerythritoltetra(meth)acrylate)뿐만 아니라 부탄다이올디(메트)아크릴레이트(butanedioldi(meth)acrylate), 1,10-데칸다이올디(메트)아크릴레이트(1,10-decanedioldi(meth)acrylate), 1,12-데칸다이올디(메트)아크릴레이트.

[0048]

치과용 재료는 바람직하게는 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분 - 산 작용기를 갖거나 이것이 없는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물 - 으로서 하기의 모노머 및/또는 폴리머를 포함한다. 예컨대, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 하이드록시 작용성 아크릴산 에스테르, 하이드록시 작용성 메타크릴산 에스테르 및 그 결합물. 뿐만 아니라, 메틸(메트)아크릴레이트(methyl(meth)acrylate), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate), 이소프로필메타크릴레이트(isopropylmethacrylate), n-헥실아크릴레이트(n-hexylacrylate), 스테아크릴레이트(stearylacrylate), 알릴아크릴레이트(allylacrylate), 글리세롤트리아크릴레이트(glyceroltriacylate), 에틸렌글리콜디아크릴레이트(ethyleneglycoldiacrylate), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate), 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(triethyleneglycoldimethacrylate), 1,3-프로페디올(메트)아크릴레이트(1,3-propanediol(meth)acrylate), 트리메틸로프로판-트리아크릴레이트(trimethylolpropane-triacrylate), 1,2,4-부탄트리올트리메타크릴레이트(1,2,4-butanetrioltrimethacrylate), 1,4-사이클로헥산다이올디아크릴레이트(1,4-cyclohexanediol-diacrylate), 펜타에리스리톨-테트라(메트)아크릴레이트(pentaerythritol-tetra(meth)acrylates), 솔비톨헥사크릴레이트(sorbitolhexacrylates), 테트라하이드로퍼푸릴(메트)-아크릴레이트(tetrahydrofurfuryl(meth)-acrylate), 비스[1-(2-아크릴록시)]-피-에톡시페닐디메틸메탄(bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethane), 비스[1-(3-아크릴록시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄(bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethane), 에톡시레이티드 비스페놀 A-디(메트)아크릴레이트(ethoxylated bisphenol A-di(meth)acrylate) 및 트리스하이드록시에틸아아소시아누레이트-아이소시아누레이트 트리메타크릴레이트(trishydroxyethylisocyanurate-isocyanurate trimethacrylate)와 같은 모노-, 디- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트, 즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드((meth)acrylamide), 메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드(methylene-bis-(meth)acrylamide) 및 다이아세톤 (메트) 아크릴아미드(diacetone (meth)acrylamide); 우레탄(메트)아크릴레이트(urethane(meth)acrylates)와 같은 (메트)아크릴아미드(즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), (바람직하게 200 내지 500의 분자량을 갖는) 폴리에틸렌 글리콜의 비스-(메트)아크릴레이트, 아크릴레이트 모노머의 공동-중합가능한 혼합물, 및 스티렌, 디알릴프탈레이트(diallylphthalate), 디비닐석시네이트(divinylsuccinate), 디비닐아디페이트(divinyladipate) 및 디비닐프탈레이트(divinylphthalate)와 같은 비닐 화합물. 라디컬 중합을 위한 기타 적절한 화합물은 실록산 기능성(메트)아크릴레이트 및 플루오로폴리머-기능성 (메트)아크릴레이트를 포함하거나 라디컬 중합을 위한 하나 이상의 화합물의 혼합물이 필요에 따라 사용될 수 있다.

[0049]

이러한 물질의 예시는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트(2-hydroxyethyl(meth)acrylate) 및 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트(2-hydroxypropyl(meth)acrylate); 글리세롤-모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트

(glycerol-mono- 개시제는 di-(meth)acrylate); 트리메틸올프로판 모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트(trimethylolpropane mono- 개시제는 di-(meth)acrylate); 펜타에리트리톨 모노-, 디- 및 트리-(메트)아크릴레이트(pentaerythritol mono-, di- 및 tri-(meth)acrylate); 소비톨 모노-, 디-, 테트라- 또는 펜타-(메트)아크릴레이트(sorbitol mono-, di-, tri-, tetra- 또는 penta-(meth)acrylate) 및 2,2-비스 [4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판(BisGMA)(2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (BisGMA))과 같은 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(hydroxyalkyl(meth)acrylates) 또는 에틸렌성 불포화 화합물의 혼합물을 포함한다. 경화가능한 또는 중합가능한 화합물은 PEGDMA (대략 400의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(polyethyleneglycoldimethacrylate)), GDMA (글리세롤디메타크릴레이트; glyceroldimethacrylate), TEGDMA (트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; triethyleneglycoldimethacrylate) 및/또는 NPGDMA (네오펜틸글리콜디메타크릴레이트; neopentylglycoldimethacrylate)뿐만 아니라 이들을 함유한 혼합물을 포함할 수 있다.

[0050] 중합의 개시를 위하여, 복합체는 중합 개시제, 예컨대 라디칼 중합을 위한 개시제를 포함한다. 사용된 개시제의 형태에 따라, 혼합물은 방사선에 의해 냉각 가교될 수 있으며 즉, UV-가교될 수 있고, 또한 열의 공급을 통해 중합가능할 수 있다.

[0051] 디벤조일페록사이드, 디라우로일페록사이드, tert.-부틸페록토에이트 또는 tert.-부틸퍼벤조에이트와 같은 알려진 페록사이드이되 또한 알파, 알파'아조-비스(이소부티로에틸에스테르), 벤즈피나콜 및 2,2-디메틸벤즈피나콜이 온도 유도 중합을 위한 개시제로서 사용될 수 있다.

[0052] 예컨대 벤조인알킬에스테르 또는 -에스테르 벤질모노케탈, 아실포스피녹사이드 또는 예컨대 2,2-디에톡시아세토페논, 9,10-페난스렌논, 다이아세틸, 퓨릴, 아니실, 4,4'-디클로로벤질 및 4,4'-다이알콕시벤질 또는 캄포르퀴논과 같은 알리파틱 및 아로마틱 1,2-디케토컴파운드는 예상가능한 광개시제이다. 광개시제는 바람직하게는 환원제와 함께 사용된다. 환원제의 예시는 알리파틱 또는 아로마틱 터티아리 아민, 예컨대, N,N-디마틸-피-톨루이딘 또는 트리에탄올아민, 사이아노에틸메틸아닐린, 트리에틸아민, N,N-디메틸아닐린, N- 메틸디페닐아민, N,N-디메틸-심.-자일리딘, N,N-3,5-테트라메틸아닐린 및 4-디메틸아미노벤조익 에시드 에틸에스테르 또는 유기 포스파이트와 같은 아민을 포함한다. 일반적인 광개시제 시스템은 예컨대 캄포르퀴논에 에틸-4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트, 2-(에틸헥실)-4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트 또는 N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트를 더 포함한다.

[0053] 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스피녹사이드(2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxide)는 UV광-유도된 중합을 위한 개시제로서 특히 적절하다. UV 광개시제는 가시광을 위한 개시제, 냉경화를 위한 개시제 및/또는 온도 유도성 경화를 위한 개시제와 결합하여 단독으로 사용될 수 있다.

[0054] 예컨대 벤졸- 및/또는 라우로일페록사이드(lauroylperoxide)와 같은 라디칼 형성 시스템은 냉 중합을 위한 개시제로서, N,N-디메틸-심.-자일리딘(N,N-dimethyl-sym.-xylidine) 또는 N,N-디메틸-피-톨루이딘(N,N-dimethyl-ptoluidine)과 같은 아민과 결합하여 사용된다. 이중 경화 시스템은 예컨대 아민 및 퍼옥사이드(peroxide)와 결합하는 광개시제와 같이 양호하게 사용될 수 있다. 개시제는 바람직하게는 혼합물의 총 질량에 대해 0.01 중량% 내지 1 중량%의 양으로 이용된다. 복합체 재료가 냉 중합에서 경화를 위해 혼합되도록 유도되는 2개의 성분으로 세분화되는 것이 편리할 수 있다. 또한, 재료를 적절하게 제공하는 것 또한 실현 가능하여 이것은 VIS 및/또는 UV광에 의해 그리고 2개의 성분의 혼합에 의해 경화될 수 있다.

[0055] 본 발명의 대상물은 또한 본 발명에 따른 치과용 재료를 제조하기 위한 방법 및 상기 방법에 따라 얻어질 수 있는 치과용 재료이며, 여기서, (a) 적어도 하나의 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분 및 (b) 적어도 하나의 충전제 성분 - 매트릭스와 도핑 성분을 갖는 (b.1) 적어도 응집된 산화물 입자를 포함하고, 상기 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 상기 도핑 성분은 지르코늄 이산화물을 포함하며 하고 상기 응집된 산화물 입자는 최대 80 중량%를 차지함 - , 및 선택적으로 (b.2) 유리, (b.3) 유동성 개질제 및/또는 상기 충전제 성분의 적어도 2개의 혼합물 및, 선택적으로(c) 개시제 및 선택적으로 (d) 적어도 하나의 피그먼트가 혼합된다.

[0056] 이후에, 치과용 재료는 단계(1)에서 먼저 유리하게 형성될 수 있고 추가 단계(2)에서 선택적으로 중합될 수 있으며 선택적으로 추가 단계(3)에서 기계적으로 래커되고(lacquered) 및/또는 처리될 수 있다.

[0057] 특히 중합을 통해 얻어질 수 있는 본 발명에 따라 경화성이 될 수 있는 치과용 재료는 중합에 의해 얻어질 수 있고, 55% 이상의, 바람직하게는 58% 이상의, 58.5% 이상의, 59.5% 이상의, 더욱 바람직하게는 60%이상의, 특히 바람직하게는 62% 이상의 투명도 (조명: 8 분 팔라트레이(Palatrax) CU, 양측, 하이라이트 파워 180 초,



양측), 칫솔 마모 이후 80 이하의 특히 60 이하의, 바람직하게는 55 이하의, 특히 바람직하게는 50 이하의, 본 발명에 따르면 45 이하의, 최대 40 이하 광택 레벨 차이(1000/2500/4000-그리트(grit) 마모지까지 마모된 표면, 다이아몬드 서스펜션 황/적/백, 칫솔 마모 시뮬레이션 Willytec/SD-Mechatronik, 칫솔 Hager & Werken, Odol-med-3, 10,000 사이클, 톱니 프로파일, 대략 3개월 내지 6개월의 칫솔질에 해당함)를 갖는다. 더욱이, 본 발명에 따른 경화성 치과용 재료는 하나 이상의 또는 모든 상기 파라미터를 포함한다. 본 발명에 따라 경화되고 특히 중합을 통해 얻어질 수 있는 치과용 재료는 상응하는 예시적인 실시예를 따라 하기에서 결정된 바와 같이 포피(poppy) 마모 이후  $35\mu\text{m}$  이하의 깊이, 특히  $30\mu\text{m}$  이하의 깊이, 특히 바람직하게는  $25\mu\text{m}$  이하의 깊이의 거칠기를 유리하게 갖는다. 이에 더하여 또는 대안으로, 경화성 치과용 재료는 포피 씨드(seed) 마모 테스트 이후 결정된 바와 같이 표면 텍스처의 부피에 있어서,  $0.4000\text{ mm}^3$  이하의 부피, 바람직하게는  $0.3500\text{ mm}^3$  이하의 부피, 바람직하게는  $0.3000\text{ mm}^3$  이하의 부피, 특별히 바람직하게는  $0.2500\text{ mm}^3$  부피를 갖는 거칠기를 갖는다.

[0058] 본 발명에 따라 경화성이 될 수 있고 특히 중합을 통해 얻어질 수 있는 치과용 재료는 특히 칫솔 마모 후에 결정되는, 1.5%를 초과하는, 특히 2.0%를 초과하는, 바람직하게는 2.5%를 초과하는, 특히 바람직하게는 3%를 초과하는, 더욱 특히 바람직하게는 4.0%를 초과하는, 더욱 특히 바람직하게는 4.5%를 초과하는 반사도를 유리하게 갖는다. 본 발명에 따라 선호되는 경화성 치과용 재료는 상기 파라미터 중 적어도 2개 내지 모든 파라미터를 포함한다.

[0059] 본 발명에 다른 충전제 성분은 유리하게 정위치에서 제조되며, 매트릭스 및 도핑 성분을 갖는 응집된 산화물 입자 - 매트릭스는 실리콘 이산화물을 포함하고 도핑 성분은 지르코늄을 포함함 - 를 포함하는 충전제 성분이 에틸렌성 불포화 유기 관능성 실란과 같은 유기 관능성 실란으로 표면 변형된다. 선호되는 충전제 성분은 올레핀 알콕시실란, 특히, 3-메타크릴록시트리메톡시실란 및/또는 3-메타크릴록시트리에톡시실란, 보다 선호되는 3-메타크릴록시알킬렌트리메톡시실란(3-methacryloxyalkylanetriethoxysilane) 및/또는 3-메타크릴록시알킬렌트리메톡시-실란(3-methacryloxyalkylanetriethoxy-silane) 및/또는 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) 및/또는 3-메타크릴록시-프로필트리에톡시-실란(3-methacryloxy-propyltriethoxy-silane)의 전환 산물에 의해 표면 변형되는 응집된 산화물 입자를 포함한다.

[0060] 추가 대상물에 따라, 본 발명은 상기 치과용 재료의 중합에 의해 얻어지거나 상기 치과용 재료를 혼합하고 선택적으로 형성하고 중합함으로써 얻어질 수 있는 경화성 치과용 재료를 개시한다.

[0061] 더욱이, 본 발명에 따른 대상물은 선택적인 혼합 및 형성뿐만 아니라 중합을 통해 얻어질 수 있는 치과용 재료이며, 응집된 산화물 입자, 특히 응집된 그리고 집합된 산화물 입자가 치과용 재료의 폴리머 매트릭스로 통합되어서 얻어지고 마모 공정 동안, 개별적인 완전한 입자로서 벗겨지는 것보다는 상기 치과용 재료의 폴리머 매트릭스와 함께 층별로 제거된다.

[0062] 더욱이, 본 발명의 대상물은 중합에 의해 얻어질 수 있는 치과용 재료, 특히 경화성 치과용 재료이며, 응집된 및/또는 집합된 산화물 입자, 바람직하게는 응집된 산화물 입자는 치과용 재료의 폴리머 매트릭스로 중합에 의해 공유 결합으로 통합되어 존재하며, 바람직하게는, 산화물 입자는 응집되어 존재하고 및/또는 폴리머 매트릭스로 공유 결합되어 통합되며 개별적인 온전한 입자로서 벗겨지는 것보다는 마모 공정 동안 치과용 재료의 폴리머 행렬과 함께 층별로 제거된다. 치과용 재료는 중합을 통해 얻어질 수 있고, 응집된 산화물 입자는 치과용 재료의 폴리머 매트릭스에 응집되어 존재하고 바람직하게는 폴리머 매트릭스 내에 공유 결합되어 통합된다. 치과용 재료는 중합을 통해 얻어질 수 있고, 응집된 산화물 입자는 치과용 재료의 폴리머 매트릭스에 선택적으로 응집되어 존재하고 폴리머 매트릭스 내에 공유 결합되어 통합된다.

[0063] 바람직하게는, 경화성 치과용 재료는 아래에 명시된 치과용 제품 중 하나이거나 그의 제조를 위해 사용된다: 인공 치아, 베니어, 인레이, 약제학적 활성 물질의 국부적인 릴리스를 위한 캐리어 물질, 국부적인 항생제 기법을 위한 캐리어 물질 또는 치아 보철물의 제조를 위한 커팅 블록, 치아, 전체 틀니, 브릿지, 특히 2개 내지 9개의 유닛의 브릿지, 또는 CAD/CAM 기법에 따른 치아 보철물이나 상기 치과용 재료 중 적어도 일부의 제조를 위한 커팅 블록.

[0064] 치과용 재료는 경화를 통한 치과용 제품 내에, 예컨대 치아 충전물, 치과용 블랭크, 치아 크라운 및 브릿지, 치과용 보철물, 치열 교정 장치 등으로 처리될 수 있다.

[0065] 치과용 재료는 또한 예컨대 접착제(예컨대 치과용 및/또는 교정용 접착제), 시멘트(예컨대 유리 아이노머 시멘트, 레진 변형 유리 아이노머 시멘트 및/또는 교정용 시멘트), 프라이머(예컨대, 교정용 프라이머), 리페어 하



합물, 보강제(예컨대, 회복성 충전 재료), 라이닝, 실링 화합물(예컨대, 교정용 실란트) 및 코팅을 포함한다.

[0066] 경화성 모노머 및/또는 폴리머 성분을 갖는 치과용 재료는 치과용 제품을 형성하기 위하여 경화되는 페이스트 또는 성형가능한 매스(shapable mass)의 형태로 양호하게 존재할 수 있다. 치과용 제품은 또한 복원된 틀니 또는 그 일부를 포함할 수 있다. 적절한 예시는 충전 재료, 인공 치아, 인공치아, 인레이, 온레이, 베니어, 완전한 그리고 부분적인 크라운, 브릿지, 임플란트, 임플란트 어버트먼트, 코핑, 전치 충전물, 캐비티 인서트, 베이스 라이너, 라이닝 물질, 실란트(치아를 위한 고팅), 치과용 보철물, 브릿지 인프라구조 및 기타 브릿지 구조뿐만 아니라 그의 부분 또는 교정용 기기 및 장치 및 보철물(예컨대 부분 또는 완전한 치아 보철물)을 포함한다.

[0067] 마모성의 측정

[0068] 치과용 재료의 마모 특성은 Willytec/SD-Mechatronik에 의해 만들어진 테스트 기기를 사용하여 결정된다. 일반적으로, in-vivo 마모에 의한 자연적인 치아 또는 치과용 재료의 마모 및 인열(wear and tear)은 안타고니스트 치아(antagonist tooth)를 통한 저작된 음식의 마모 입자로 인한 마모 및/또는 칫솔 및/또는 치약에 의한 세적으로 인한 마모와 같이 다양한 메커니즘으로 인해 발생할 수 있다. 마모 및 인열의 상기 메커니즘은 다수의 시뮬레이션 방법에 의해 실험실 조건 하에서 시뮬레이션될 수 있다.

[0069] 저작된 음식으로 인한 마모의 시뮬레이션을 위한 3 - 미디어 마모(ACTA - 방법): 실험된 물질은 12개의 챔버를 갖는 회전하는 휠에 위치되고 이 휠은 강으로 만들어진 안타고니스트 휠( $240\text{min}^{-1}$ )로부터 반대 방향으로  $180\text{min}^{-1}$ 로 나아간다. 양쪽 휠은 물과 포피 씨드의 서스펜션에서의 베어링에서 지지된다(포피 씨드 마모, MA) (110 g 포피 : 200 g 물). 안타고니스트 휠은 20N의 힘으로 테스트 바디 휠을 향하여 밀린다. 포피 씨드는 테스트 바디 휠과 안타고니스트 휠에 의해 형성된 갭을 통해 이동할 수 있고 이것은 복합체 표면상의 표면 손상을 야기한다. 테스트 기기 3-미디어 마모/제조자: Willytec/SD-Mechatronik 마모 테스트: 테스트 바디 휠의 2 x 150,000 회전(대략 3년간 환자의 입에서 사용된 기간에 해당) 이후, 포피 씨드에 의해 유발된 복합체에 대한 손상이 각각의 챔버에서 측정되고 결정되고 레이저 스캐너에 의해 깊이 및 질량에 있어서 분석된다. 깊이 프로파일의 감지는 비접촉이며,  $\text{mm}^3$ 의 질량 및  $\mu\text{m}$ (마이크로미터)의 중간 깊이가 측정된다.

[0070] 칫솔 마모의 목적은 칫솔 및 치약에 의한 브러싱에 의해 발생하는 마모를 시뮬레이션 하기 위한 것이다: 칫솔(패키지당 총 8개)은 2N의 힘에 의해 테스트 바디 표면에 밀착되고 톱니 패턴의 테스트 바디 표면에 걸쳐 이동된다. 치약-물 혼합물은 마모 매체로서 역할을 한다(Odol-med 3, 2:1). 그러므로, 10,000 사이클 이후(약 3달 내지 6달의 사용 기간을 시뮬레이션함), 복합체의 표면의 변화는 거칠기(독일어, 거칠기(Rauigkeit), 현재는 Rauheit, 이전에는 Rauhigkeit, Rauheit: 표면의 높이의 요철을 나타내는 표면 물리학 영역으로부터의 용어) 및 반사도에 대하여 측정되고 분석된다. 칫솔 마모 테스트 장치: 제조업자: Willytec/SD-Mechatronik.

[0071] 부하(mastication) 시뮬레이션(CoCoM 방법, CoCoM 방법/컴퓨터 제어 부하)은 부하 동작 동안 안타고니스트로 인한 마모를 시뮬레이션한다. 이러한 맥락으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 만들어진 세라믹 비드는 50N의 힘에 의한 테스트 바디 표면에 작용하도록 만들어진다. 상기 비드가 테스트 바디 표면을 접촉하면 테스트 바디는 0.8mm씩 옆으로 이동하고 이 비드는 테스트 바디 표면을 마모시킨다. 더욱이, 테스트 바디는 테스트 전의 온도 부하 변화의 대상이 된다( $5^\circ$  (1분) 내지  $55^\circ\text{C}$  (1분) 대략 5,000 사이클) 총 16개의 테스트 바디가 각각의 물질에 대해 테스트된다. 200,000 사이클 이후에(대략 5년의 사용 기간을 시뮬레이션), 복합체에 유도된 손상이 측정되고 그 깊이 및 부피가 분석된다. 부하 시뮬레이션 테스트 장치: 제조업자: Willytec/SD-Mechatronik;  $\text{mm}^3$ 의 질량 및  $\mu\text{m}$ (마이크로미터)의 중간 깊이가 측정된다.

[0072] 광택 레벨:Byk-가드너 광택 측정 장치 Tri-Gloss, 측정 각도  $60^\circ$

[0073] 이하에서, 본 발명에 따른 유리한 특성은 본 발명에 따른 예시 1 내지 예시 4 대 참조 예시(VG1, VG2, VG3, VG4)를 기초로 증명된다. 동일한 성분 또는 화합물을 포함하는 표에 요약된 예시는 동일한 성분 또는 조성물의 동일한 양을 필수적으로 사용하여 각각 행해진다. 조성물의 성분은 항상 100 중량%(총 조성물)에 대한 것이다.

[0074] [표 1]:

예시적인 실시예: 기본 질량

		VG1	1
모노머	비스글리시디아크릴레이트(Bisglycidylacrylate)	3-7	3-7
	우레탄디메타크릴레이트(Urethanedimethacrylate:UDMA)	10 - 15	10 - 15
	알콕시레이트 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (alkoxylated pentaerythritol tetraacrylate)	7 - 10	7 - 10
	트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 (triethyleneglycoldimethacrylate:TEDMA)	< 3	< 3
개시제	부틸히드록시톨루엔(Butylhydroxytoluene)	< 1	<1
	디엘-캄포퀴논(DL-Camphorquinone)	<1	<1
	벤질디메틸케탈(Benzildimethylketal)	< 1	< 1
	터트.아민(tert. amine)	< 0.5	<0.5
유동성 개질제	필로실리식 एसि드(Phyllosilicic acid)	14 - 18	X
	나노입자 실리식 एसि드(trimethylsilyloxymodified)	X	< 2
	(d50: 2.6 μm) ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (d50: 2.6 μm)	X	20 - 25
	감마-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란 (Gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilane)	< 3	< 3
충전재	글라스 파우더 먼-실 (바륨-알루미늄 붕규산 유리)	50 - 60	X
	글라스 파우더 실 (바륨-알루미늄 붕규산 유리)	X	45-50

[0075]

[0076] [표 2]

내마모도의 개선: DA3		VG2	2
모노머	비스글리시다이아크릴레이트(Bisglycidylacrylate)	3 - 7	3 - 7
	우레탄디메타크릴레이트(Urethanedimethacrylate:UDMA)	10 - 15	10 - 15
	알콕시레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(alkoxylated pentaerythritol tetraacrylate)	7 - 10	7-10
	트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(triethyleneglycoldimethacrylate:TEDMA)	< 3	< 3
개시제	부틸히드록시톨루엔(Butylhydroxytoluene)	< 1	< 1
	디엘-캄포퀴논(DL-Camphorquinone)	< 1	< 1
	벤질디메틸케탈(Benzildimethylketal)	< 1	< 1
	터트.아민(tert. amine)	< 1	< 1
유동성 개질제	필로실리식 एसि드(Phyllosilicic acid)	14 - 18	X
	나노입자 실리식 एसि드(trimethylsilyloxymodified)	X	< 2
	ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (d <sub>50</sub> 2.6 μm)	X	20 - 25
	감마-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란(Gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilane)	< 3	< 3
충전재	글라스 파우더 먼-실(바륨-알루미늄 붕규산 유리)	50 - 60	X
	글라스 파우더 실(바륨-알루미늄 붕규산 유리)	X	45 - 50
	피그먼트(전체)	< 1	< 1

[0077]

[0078] 본 발명에 따른 충전제의 사용은 칫솔 마모(ZB), 포피 마모(MA) 및 부하 마모(KM)에서의 뚜렷한 개선을 야기한다.

[0079] [표 3]

마모 측정	ZB, depth (μm, micrometre)	1.29	1.04
	ZB, Repl (%)	2.6	4.6
	광택 레벨(전-후 차이)	87.9	39.5
	MA, depth (μm, micrometre)	42.6	24.1
	MA, Vol (mm <sup>3</sup> )	0.4294	0.2213
	KM new, depth (μm)	151.7	134.3
	KM new, Vol (mm <sup>3</sup> )	0.2108	0.1623

[0080]

[0081] [표 4]:

	VG3	3	4	VG4
비스글리시다이아크릴레이트(Bisglycidylacrylate)	3 - 7	3 - 7	3 - 7	3 - 7
우레탄디메타크릴레이트(Urethanedimethacrylate;UDMA)	10 - 15	10 - 15	10 - 15	10 - 15
알콕시레이트 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (alkoxyated pentaerythritol tetraacrylate)	6 - 10	6 - 10	6 - 10	6 - 10
TEDMA	< 3	< 3	< 3	< 3
디엘-캄포퀴논(DL-Camphorquinone)	< 1	< 1	< 1	< 1
부틸히드록시톨루엔(Butylhydroxytoluene)	< 1	< 1	< 1	< 1
벤질디메틸케탈(Benzildimethylketal)	< 1	< 1	< 1	< 1
테르티아민(tert. amine)	< 1	< 1	< 1	< 1
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (d <sub>50</sub> 2.6 μm)		18 - 25	11 - 15	
Merck JE340 4-8 μm (micrometre)				14
감마-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란 (Gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilane)	< 3	< 3	< 3	
나노입자 실리식 에시드(trimethylsilyloxymodified)			< 2	< 2
필로실리식 에시드(Phyllosilicic acid)	14 - 18			
글라스 파우더 실 (바륨-알루미늄 붕규산 유리)	50-65	50-65	50-65	50-65
중량 %	100	100	100	100

[0082]

[0083] [표 5]

		VG3	3	4	VG4
3-지점 휨 테스트(flexural test)[MPa] 하이라이트 파워 180/90초 양측		141.2	142.4	139.1	147
		10224	10919	9024	10720.0
색상 값 (8분 팔라트레이(Palatrax) CU-양측에 조명) (하이라이트 파워 180초 양측)	L(밝기)	91.12	91.43	91.58	87.21
	a(적/녹)	-2.75	-1.01	-1.43	-1.88
	b(황/청)	13.73	6.22	6.17	10.13
	C(크로마)	14	6.3	6.34	10.3
	h(색)	101.32	99.19	103.03	100.49
	T(투명도) [%]	57.2	64.15	59.44	41.16
칫솔 반사도[%]		4.70	7.90	7.60	7.30
칫솔 거칠기[μm]		0.5200	0.38	0.49	0.54
MA 깊이[μm]		39.80		20.9	
MAVol. (mm <sup>3</sup> )		0.3886		0.1753	

[0084]

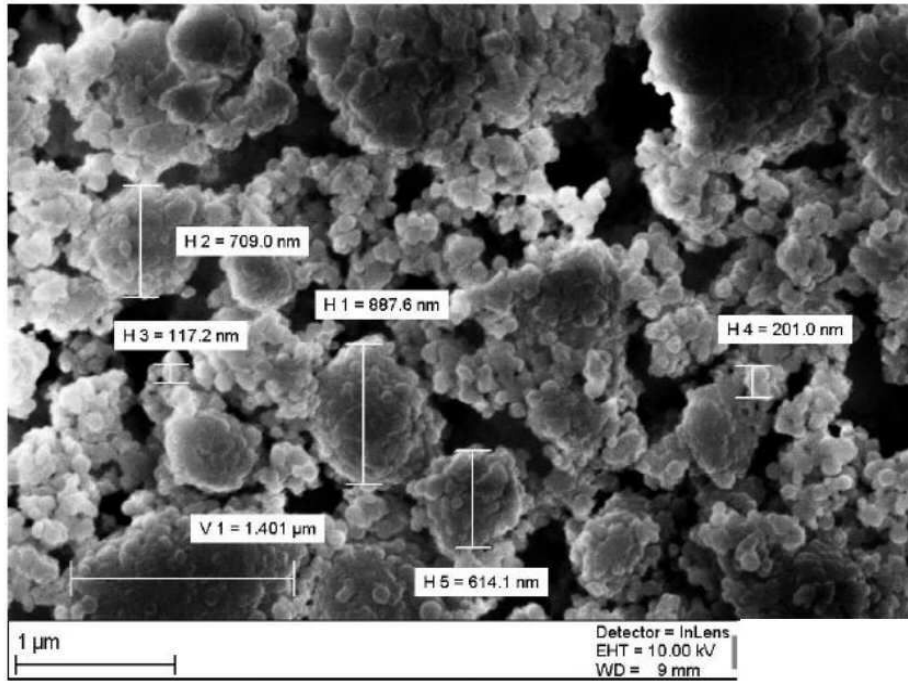
[0085] 광택 레벨:Byk-가드너 광택 측정 장치 Tri-Gloss, 측정 각도 60°

[0086] 본 발명에 따른 충전물의 사용은 염색되지 않은 베이스 메스(base mass)의 투명도의 상당한 개선을 이끌어 낸다. 다들 제조업자들의 실리콘 이산화물- 및 지르코늄 이산화물- 함유(ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) 제품은 이러한 긍정적인 효

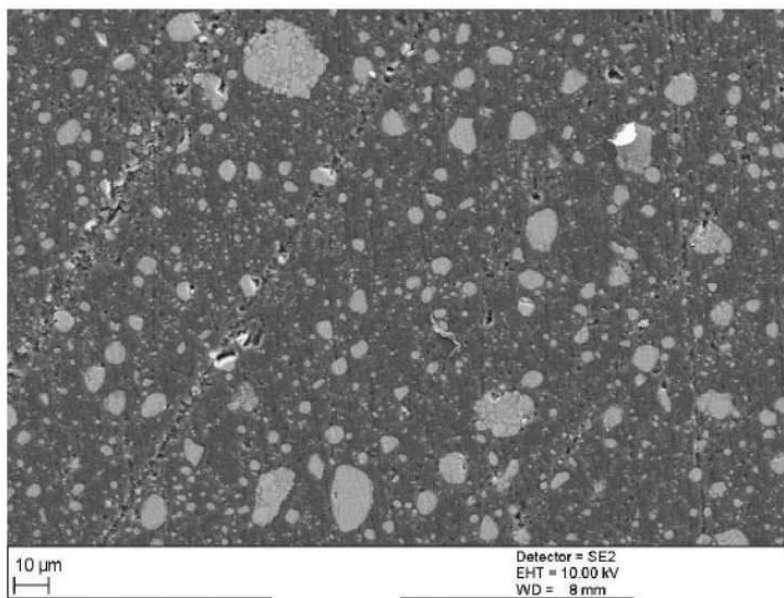
과를 보이지 않는다.

도면

도면1

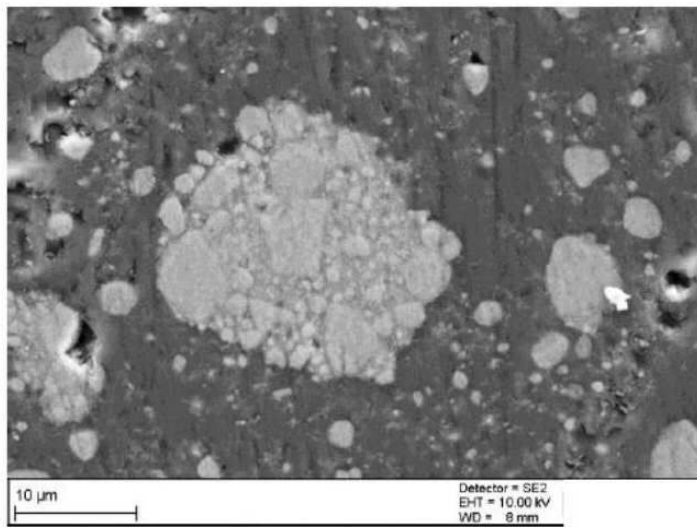


도면2





도면3



도면4

