(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0129755
(43) 공개일자 2023년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 6/60 (2020.01) *A61K 6/62* (2020.01)
A61K 6/80 (2020.01)
(52) CPC특허분류
A61K 6/60 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01)
(21) 출원번호 10-2022-0026743
(22) 출원일자 2022년03월02일
심사청구일자 2022년03월02일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
고영학
서울특별시 강남구 개포로 264 (개포동, 개포래미안포레스트), 128동 904호
이윤희
서울특별시 송파구 동남로 193 (가락동 가락쌍용아파트) 201동 1307호
(74) 대리인
위병갑

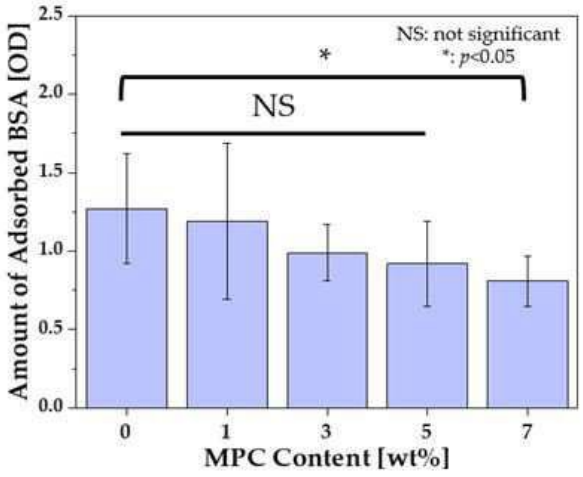
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물은 3D 프린팅을 위한 흐름성을 만족하면서, 광경화후(고상) 굴곡강도가 ISO 기준을 상회하며, 항균 방오 기능성이 우수한 효과가 있다.

대 표 도 - 도11



MPC content	0 wt%	1 wt%	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Observed OD [at 480nm]	1.27 ± 0.35	1.19 ± 0.50	0.99 ± 0.18	0.92 ± 0.27	0.81 ± 0.16

(52) CPC특허분류
A61K 6/80 (2020.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 9991006993
과제번호 KMDF_PR_20200901_0002-2021-09
부처명 과기정통부, 복지부, 산업부
과제관리(전문)기관명 범부처전주기의료기기연구개발사업단
연구사업명 범부처전주기의료기기연구개발사업
연구과제명 인간 지향 지능형 체어사이드 K덴탈 솔루션 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

항균·방오 기능성 첨가제로서 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine);

레진 매트릭스로서 UDMA (Diurethane dimethacrylate), TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate) 및 HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate); 및

광개시제;를 포함하는,

3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 HEMA는 MPC의 용해 기능성 모노머인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 레진 매트릭스에서 UDMA, TEGDMA 및 HEMA는 5:1.9-2.1:2.9-3.1 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 MPC 및 레진 매트릭스로 이루어진 조성물에서 MPC의 함량은 3-10 중량%인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 MPC 및 레진 매트릭스로 이루어진 조성물에서 MPC의 함량은 5-7 중량%인 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

치과용 레진 조성물 총 중량에서 광개시제는 0.25-0.75 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

치과용 레진 조성물 총 중량에서 광개시제는 0.45-0.55 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

바륨 보로실리케이트(barium borosilicate), 지르코니아(zirconia) 및 실리카(silica) 중 1종 이상의 무기 필러(inorganic filler)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물.

청구항 9

HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)에 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)를 용해한 제1용액을 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 제1용액에 UDMA (Diurethane dimethacrylate) 및 TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate)를 첨가하고 혼합한 제2용액을 준비하는 단계(단계 2);를 포함하는,

3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 식립형 치과용 소재의 경우 구강 내 세균 등 다양한 micromolecule의 소재 표면 흡착에 의한 biofilm의 형성에 의한 위험이 있다. 이 경우 biofilm은 미생물의 식립형 소재의 표면 부착에 의한 부식, 치은염과 충치 등의 구강 질환, 임플란트의 이식 실패 등 사람의 건강과 비용에 연관된 질환을 초래한다.

[0005] 이런 이유로 micromoelcule의 초기 부착을 방지하기 표면 패터닝, 거칠기, 습윤성(wettability), 표면 전하(surface charge)를 제어하는 표면 개질법들이 사용된다.

[0007] 최근 범용 DLP (Direct Light Processing) 프린팅 기술의 급속한 발전으로 UV빔을 조사하여 고화되는 광경화성 고분자 재료를 사용하여 비용 효율적인(cost-effective) 방식으로 환자 맞춤형 보철물의 생산이 가능해졌다. 이 기술을 이용하여 매우 높은 수준의 보철물 출력이 쉬워졌지만, 여전히 biofilm 형성과 연관된 문제는 해결되지 않았다. 따라서, 구강 환경에서 biofilm의 형성을 제어할 수 있는 기능성 수지 개발에 대한 수요가 높아졌다.

[0009] MPC (2-mathacyloyloxyethyl phosphorylcholine)는 기능성 폴리머로 단백질 흡착 및 세균 부착을 저해하는 기능이 있어 여러 의료 기기 (인공 혈관, 인공 심장 및 인공 폐 등)에 사용된 예시가 보고된 바 있다. 하지만, 현재까지 범용 DLP에 적용 가능한 MPC를 탑재한 기능성 복합 치과용 레진의 개발에 대한 보고는 없었다.

[0011] 이에, 본 발명자는 제1항 구성의 조성물(액상)이 3D 프린팅을 위한 흐름성을 만족하면서, 광경화후(고상) 굴곡

강도가 ISO 기준을 상회하며, 항균 방오 기능성이 우수함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2018-0072079호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0018] 본 발명은 항균·방오 기능성 첨가제로서 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine);

[0019] 레진 매트릭스로서 UDMA (Diurethane dimethacrylate), TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate) 및 HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate); 및

[0020] 광개시제;를 포함하는,

[0021] 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)에 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)를 용해한 제1용액을 준비하는 단계(단계 1); 및

[0024] 상기 제1용액에 UDMA (Diurethane dimethacrylate) 및 TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate)를 첨가하고 혼합한 제2용액을 준비하는 단계(단계 2);를 포함하는,

[0025] 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물은 3D 프린팅을 위한 흐름성을 만족하면서, 광경화후(고상) 굴곡강도가 ISO 기준을 상회하며, 항균 방오 기능성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 소수성 모노머 3종 및 친수성 모노머 4종 각각에 대한 MPC의 용해도를 육안으로 확인한 사진이다.

도 2은 HEMA에 10, 20, 30, 40, 50 wt%의 MPC를 상온에서 용해한 조성물을 육안으로 확인한 사진이다.

도 3은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 조성물에서 MPC의 용해가 잘 이루어졌는지 육안으로 확인한 사진이다.

도 4는 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 조성물의 점도를 측정한 그래프이다.

도 5는 실시예 4의 조성에서 광개시제 함량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 달리 제조한 시편의 후경화 시간에 따

른 황변 정도를 육안으로 확인한 사진이다.

도 6은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에서 경화율을 측정한 그래프이다.

도 7은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편의 굴곡강도 및 굴곡모듈러스를 측정한 그래프이다.

도 8은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편의 접촉각을 측정한 그래프이다.

도 9는 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에 E.Coli 및 S.Aureus를 각각 접종한 후, CFU를 확인하여 항균성을 평가한 사진이다.

도 10은 도 9의 결과를 정량화한 그래프와 수치를 정리한 표이다.

도 11은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에 단백질 흡착 정도를 정량화한 그래프와 수치를 정리한 표이다.

도 12는 2종 모노머 구성으로서 [TEGDMA 및 HEMA], [UDMA 및 HEMA]로 각각 조성물을 준비하여, 3D 프린팅을 실시한 것을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] **3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물**

[0033] 본 발명은 항균·방오 기능성 첨가제로서 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine);

[0034] 레진 매트릭스로서 UDMA (Diurethane dimethacrylate), TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate) 및 HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate); 및

[0035] 광개시제;를 포함하는,

[0036] 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물을 제공한다.

[0038] 상기 HEMA는 MPC의 용해 기능성 모노머로 사용할 수 있고,

[0039] 상기 UDMA는 레진 조성물 광경화후 굴곡강도 강화 기능성 모노머로 사용할 수 있으며,

[0040] 상기 TEGDMA는 레진 조성물에 3D 프린팅 가능한 흐름성(점도)을 부여하기 위한 희석 기능성 모노머로 사용할 수 있다.

[0042] 바람직하게, 상기 레진 매트릭스에서 UDMA, TEGDMA 및 HEMA는 5:1.9-2.1:2.9-3.1 중량비로 사용할 수 있다. 만약, 본 중량비를 벗어날 경우 광경화후 굴곡강도를 충족하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 또한 MPC가 조성물에 충분히 용해되지 못하는 문제가 있을 수도 있으며, 나아가 3D 프린팅을 위한 흐름성을 확보하지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[0044] 상기 MPC 및 레진 매트릭스로 이루어진 조성물(광개시제 제외)에서 MPC의 함량은 3-10 중량%, 바람직하게는 5-7 중량% 사용할 수 있다. 만약, MPC 함량이 3 중량% 미만일 경우 항균·방오 기능성이 미미한 문제가 있을 수 있고, 10 중량%를 초과할 경우 흐름성을 확보하지 못하여 3D 프린팅이 불가한 문제가 있을 수 있다.

[0046] 상기 치과용 레진 조성물 총 중량에서 광개시제는 0.25-0.75 중량%, 바람직하게는 0.45-0.55 중량% 사용할 수 있다. 만약, 광개시제 함량이 0.25 중량% 미만일 경우 광경화가 충분히 일어나지 않는 문제가 있을 수 있고, 0.75 중량%를 초과할 경우 황변 현상이 발생하는 문제가 있을 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물은 기계적 강도 보강 기능성 무기 필러(inorganic filler)를 더 포함할 수 있다. 무기 필러의 예로는, 바륨 보로실리케이트(barium borosilicate), 지르코니아(zirconia), 실리카(silica) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0050] **제조방법**

[0051] 본 발명은 HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)에 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)를 용해한 제1용액을 준비하는 단계(단계 1); 및

[0052] 상기 제1용액에 UDMA (Diurethane dimethacrylate) 및 TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate)를 첨가하고 혼합한 제2용액을 준비하는 단계(단계 2);를 포함하는,

[0053] 3D 프린팅용 항균·방오 기능성 치과용 레진 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0055] 만약, MPC를 UDMA 또는 TEGDMA와 먼저 혼합할 경우 충분한 용해가 일어나지 않아 조성물 액상에 헤이즈(haze)가 발생하는 문제가 있을 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0059] **<실험예 1> 방오기능성 첨가제인 MPC의 용해 가능한 모노머 평가**

[0060] 3D 프린팅 가능한 치과용 레진에 항균·방오 기능성 첨가제인 MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)를 첨가하기 위하여, 용해 가능한 모노머를 탐색하기 위하여 실험하였다.

[0061] 구체적으로, 치과용 재료로 널리 사용되고 있는 소수성 모노머 3종과 친수성 모노머 4종을 MPC 용해 목적의 모노머로서 각각 실험을 진행하였고, MPC 농도는 5 wt%로 하였다. 본 실험결과를 도 1에 나타내었다.

[0063] - 소수성 모노머 3종

[0064] UDMA (Diurethane dimethacrylate)

[0065] HDDA (1,6-Hexanediol diacrylate)

[0066] TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate)

[0068] -친수성 모노머 4종

[0069] PEGDA (Polyethylene glycol diacrylate) (제조사: 시그마알드리치, 모델명: 437441, M_n 575)

[0070] PEGDMA (Polyethylene glycol dimethacrylate) (제조사: 시그마알드리치, 모델명: 409510, M_n 550)

[0071] HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)

[0072] ACMO (4-Acryloylmorpholine)

[0074] 도 1은 소수성 모노머 3종 및 친수성 모노머 4종 각각에 대한 MPC의 용해도를 육안으로 확인한 사진이다.

[0076] 도 1에 나타난 바와 같이, 친수성 모노머 중에서 HEMA에만 선택적으로 MPC가 용해됨을 확인할 수 있었다. 다른

모노머에서는 액상 헤이즈(haze)가 발생되거나, MPC 파우더가 녹지 않고 분산된 형태를 나타내었다.

[0078] **<실험예 2> HEMA에 용해 가능한 MPC 최대 농도 평가**

[0079] HEMA에 용해 가능한 MPC 최대 농도 측정을 통해, 항균·방오 기능성 효과를 극대화할 수 있는 최종 조성을 확립하기 위하여 평가하였다.

[0080] 구체적으로, HEMA에 10, 20, 30, 40, 50 wt%의 MPC를 상온에서 용해함으로써 본 평가를 진행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0082] 도 2은 HEMA에 10, 20, 30, 40, 50 wt%의 MPC를 상온에서 용해한 조성물을 육안으로 확인한 사진이다.

[0084] 도 2에 나타난 바와 같이, 40 wt% 이하의 MPC는 HEMA에 잘 용해되는 것을 확인할 수 있었다. 50 wt%의 MPC는 일부 용해되지 않은 파우더로 인해 헤이즈가 발생하였음을 확인하였다.

[0086] **<실험예 3> 3D 프린팅을 위한 치과용 레진 조성물의 제조**

[0087] 2종 모노머 구성으로서 [TEGDMA 및 HEMA], [UDMA 및 HEMA]로 각각 조성물을 준비하여, 점도 측정 및 3D 프린팅을 실시하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0089] 도 12는 2종 모노머 구성으로서 [TEGDMA 및 HEMA], [UDMA 및 HEMA]로 각각 조성물을 준비하여, 3D 프린팅을 실시한 것을 촬영한 사진이다.

[0091] 도 12에 나타난 바와 같이,

[0092] [TEGDMA 및 HEMA]의 경우 TEGDMA양을 증가시켜도 프린팅이 어렵고, 형태 구현도가 떨어지며 기계적 강도가 약한 것으로 확인되었고,

[0093] [UDMA 및 HEMA]의 경우 UDMA의 양이 높으면 프린팅은 가능하나, 점도가 높아 후에 기계적 강도 보강을 위한 무기 필러(inorganic filler) 탑재가 불가한 것으로 확인되었으며, UDMA 및 HEMA 5:5의 경우 점도는 낮으나 기계적 강도가 약한 것을 확인하였다.

[0095] 이에, HEMA 외에 반응기가 2개인 TEGDMA를 희석제로서 추가 사용하여, HEMA 단독 사용예 보다 기계적 강도는 높이고, 점도는 낮추는 것을 목표로 조성물의 구성요소를 탐색하였다.

[0097] HEMA에 MPC만 첨가해서는 중합경화율이 낮고, 광경화 후에 기계적 강도 또한 매우 낮아 치과용 레진의 ISO 기준에서 요구하는 굴곡강도를 충족하지 못하는 문제가 있다. 이에, 기계적 강도 보강을 위해 UDMA 및 TEGDMA를 추가로 사용하였다.

[0098] 이때, 이 건 발명은 치과 임상에서 환자에게 직접 사용하는 치과용 레진과는 달리 3D 프린터에 사용하기 위한 치과용 레진 조성물을 제공하기 위한 것으로 3D 프린팅에 적용하기 위해 조성물의 흐름성(낮은 점도) 역시 확보하여야 한다.

[0099] 아래 표 1에 제조한 샘플의 조성을 기재하였고, 상온에서 먼저 HEMA에 MPC를 충분히 용해시킨 다음, UDMA 및 TEGDMA를 첨가하고 혼합하여 3D 프린팅을 위한 치과용 레진 조성물을 제조하였다.

표 1

[0100]

	MPC 함량 (wt%)	Resin Matrix (g)	쯔비터이온 재료 (g)	광개시제 (g)
		UDMA:TEGDMA:HEMA = 5:2:3 중량비	MPC	TPO
비교예 1	0	20	0	0.1
실시예 1	1	19.8	0.2	0.1
실시예 2	3	19.4	0.6	0.1
실시예 3	5	19.0	1.0	0.1
실시예 4	7	19.6	1.4	0.1

[0101] * TPO: Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide

[0102] * 'MPC 함량'은 광개시제를 제외한 Resin Matrix 및 쯔비터이온 재료의 중량을 반영하여 산출하였다.

[0104] 또한, 비교예로서 상온에서 먼저 HEMA에 MPC를 충분히 용해시킨 다음, Bis-GMA (bisphenol A-glycidyl methacrylate) 및 TEGDMA를 첨가하고 혼합하여 3D 프린팅을 위한 치과용 레진 조성물을 제조하였고, 이를 하기 표 2에 나타내었다. 참조로, 표 1 및 표 2의 조성물은 모노머 종류 중에 UDMA를 Bis-GMA로 변경한 차이점이 있다.

표 2

[0105]

	MPC 함량 (wt%)	Resin Matrix (g)	쯔비터이온 재료 (g)	광개시제 (g)
		Bis-GMA:TEGDMA:HEMA = 5:2:3 중량비	MPC	TPO
비교예 2	0	20	0	0.1
비교예 3	1	19.8	0.2	0.1
비교예 4	3	19.4	0.6	0.1
비교예 5	5	19.0	1.0	0.1

[0107] 도 3은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 조성물에서 MPC의 용해가 잘 이루어졌는지 육안으로 확인한 사진이다.

[0108] 도 4는 비교예 1 내지 5 및 실시예 1 내지 4의 조성물의 점도를 측정한 그래프이다.

[0110] 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 조성물은 모두 MPC가 잘 용해된 것을 확인할 수 있었다.

[0111] 도 4에 나타난 바와 같이, MPC 함량이 증가할수록 조성물의 점도는 상승하는 경향을 확인할 수 있었다. 표 1의 실시예 조성물은 점도가 낮아 3D 프린팅에 유리한 점을 확인할 수 있는 반면에, 표 2의 비교예 조성물은 점도가 높아 3D 프린팅이 어려움을 확인할 수 있었다. 특히, 기계적 강도 보강을 위한 무기 필러(inorganic filler)를 추가로 사용할 경우 점도가 더욱 올라가게 된다는 점에서, 실시예의 조성물은 무기 필러를 보충하여도 3D 프린팅이 가능할 만큼 충분히 낮은 점도인 반면에, 비교예 조성물은 무기 필러를 첨가하지 않아도 점도가 높아 무기 필러를 보충할 수 없다는 점을 확인하고, 후술할 실험예에서는 실시예 조성의 모노머 구성을 확정하여 실험을 진행하였다.

[0113] **<실험예 4> 후경화(post-curing)에 따른 황변 정도 평가**

[0114] 황변현상이 일어나는 근본적인 문제점을 해결하며 광경화 조건을 확립하기 위하여 포함된 광경화제의 양이 다른 4종의 시료를 이용하여 시편 제조 후 후경화 (post-curing)에 따른 황변 정도를 평가하였고, 그 결과를 도 5에

나타내었다.

[0116] 구체적으로, 4종의 시료는 비교예 1의 조성에서 광개시제 함량을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g으로 달리하여 제조하였고, 각 시료 조성물 총 중량 대비 광개시제의 함량은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%이다. 시편의 크기는 1.2 cm, 높이 2mm로 동일하게 제조하였고, 후경화는 UV chamber(제조사: XYZ Printing, 모델명: XYZ UV Curing Chamber)를 이용하여 각 군에 대하여 0, 5, 10, 20분씩 진행하였다.

[0118] 도 5는 실시예 4의 조성에서 광개시제 함량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 달리 제조한 시편의 후경화 시간에 따른 황변 정도를 육안으로 확인한 사진이다.

[0120] 도 5에 나타난 바와 같이, 광개시제의 함량이 높을수록 후경화 시간이 늘어남에 따라 황변 현상이 심하게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 0.5 wt%의 광경화제를 포함한 시편의 경우 후경화 20분 후에도 황변 현상이 육안으로 확인되지 않을 정도의 수준임을 확인하고, 조성물에 포함할 광경화제의 함량을 0.5 wt%로 확정하였다.

[0122] **<실험예 5> MPC 첨가에 따른 광경화 거동 평가**

[0123] 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 Cubicon社의 FullHD Lux201 장비를 이용하여 프린팅 (적층두께: 50㎛, 광량: 9.25 mW/cm^2로 층별 5초 경화) 후 xyz UV chamber를 이용하여 5분의 후경화를 진행하였다.

[0124] 경화율은 FT-IR을 이용하여 경화 전 액상의 레진과 경화 후의 고체의 시편에서 C=C의 감소비를 이용하여 계산하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0126] 도 6은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에서 경화율을 측정한 그래프이다.

[0128] 도 6에 나타난 바와 같이, MPC를 포함한 시편(실시예 1 내지 4)은 레진으로만 구성된 시편(비교예 1)에 비해 경화율이 소폭 증가하는 것처럼 보였으나 One-way ANOVA 통계 분석 결과 유의미한 차이가 없음을 확인하였다. 결론적으로 조성물에 첨가된 MPC는 광경화 거동에 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

[0130] **<실험예 6> 굴곡강도(Flexural Strength) 평가**

[0131] 치과용 레진을 후경화한 시편은 가이드라인(ISO 10477:2018 Dentistry - Polymer-based crown and veneering materials)에 따라 굴곡강도 50 MPa을 충족하여야 한다.

[0132] MPC가 탑재되지 않은 레진 (control군 = 비교예 1)과 MPC가 분량별로 탑재된 시편(실시예 1 내지 4)을 cubicon社의 FullHD Lux 201를 이용하여 2.4±0.1mm(폭) x 2.0±0.1mm(높이)로 제조 후 UTM (universial testing machine)을 이용하여 파절될 때까지 1mm/min으로 균일하게 하중을 가하여 굴곡강도, 굴곡모듈러스를 평가하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0134] 도 7은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편의 굴곡강도 및 굴곡모듈러스를 측정한 그래프이다.

[0136] 도 7에 나타난 바와 같이, One-way ANOVA 통계 분석결과 실시예 1 내지 4의 시편들 모두 가이드라인(ISO 10477:2018 Dentistry - Polymer-based crown and veneering materials)에 명시된 50 MPa를 충분히 상회하는 결과를 확인하였다.

[0138] **<실험예 7> 접촉각 평가**

[0139] 치과용 레진에 MPC를 첨가함에 따라서 레진을 경화한 시편 표면은 친수성이 되고, 이에 따라 항균·방오 기능성을 나타낸다.

[0140] 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에 2μL의 물방울에 대한 접촉각을 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0142] 도 8은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편의 접촉각을 측정한 그래프이다.

[0144] 도 8에 나타난 바와 같이, MPC 함량이 증가할수록 접촉각이 감소하여 친수성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 시편 표면에 MPC의 포스포릴콜린 작용기의 ionic hydration이 증가함에 따른 결과로 예상된다.

[0146] **<실험예 8> 항균성 평가**

[0147] 비교예 1(Control) 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편을 12mm(지름) x 2.0mm(높이)로 제조하고, 시편 표면에 E.Coli(ATCC PTA-5073, Rockvilee, USA) 및 S.Aureus (ATCC 6538, Rockville, USA)를 접종한 다음 colony-forming-unit(CFU)을 확인하여 항균성을 평가하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0148] - 배양 배지 및 시간

[0149] 액체 배지: BD DIFCO社 LB(Luria-Bertani) broth, miller

[0150] 고체 배지: BD DIFCO社 LB(Luria-Bertani) agar, miller

[0151] 배양 시간: 24시간

[0153] 도 9는 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에 E.Coli 및 S.Aureus를 각각 접종한 후, CFU를 확인하여 항균성을 평가한 사진이다.

[0154] 도 10은 도 9의 결과를 정량화한 그래프와 수치를 정리한 표이다.

[0156] 도 9 및 10에 나타난 바와 같이, 치과용 레진 조성물에 포함된 MPC의 함량이 증가함에 따라서, E.Coli의 경우 최대 97.4%의 정균 감소율을 나타내고, S.Aureus의 경우 약 86.5%의 정균 감소율을 나타내었다.

[0158] **<실험예 9> 단백질 흡착을 이용한 방오성 평가**

[0159] BSA(Bovine Serum Albumin) 용액 2mg/ml을 PBS(Phosphate-buffered saline)을 이용하여 제조 후 이를 24-well에 보관된 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 시편에 각각 1 mL씩 도포 후 4시간동안 인큐베이터(37℃)에 보관하였다. 다음으로, 4시간 후 BSA를 파이펫을 이용하여 제거 후 BCA(bicinchoninic acid) assay 용액을 각각 1 mL씩 도포 후 5분 방치하며, 각 시편의 부착된 protein의 양에 따른 용액의 색상 변화를 microplate reader를 이용하여 480 nm에서의 흡광도 평가(optical density)를 측정함으로써 단백질 흡착 정도를 평가하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

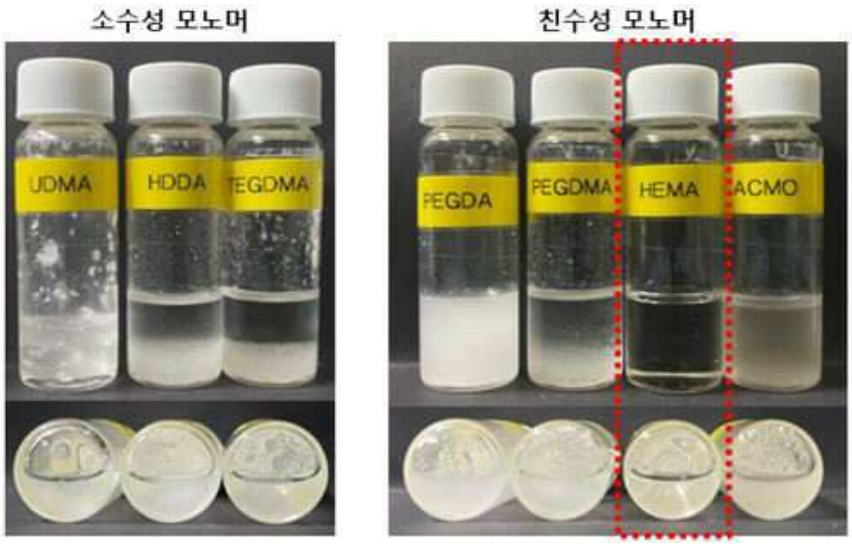
[0161] 도 11은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조한 조성물을 광경화한 시편에 단백질 흡착 정도를 정량화한 그래프와 수치를 정리한 표이다.

[0163] 도 11에 나타난 바와 같이, MPC의 함량 증가에 따라 OD값이 감소함을 확인 하였으며, 이는 MPC의 함량이 증가함에 따라 시편의 표면에 부착되는 단백질의 양이 감소함을 나타낸다. 5개의 시편 중에서는 MPC 함량이 가장 많은 실시예 4의 시편에서 단백질 흡착 정도가 가장 낮음을 확인할 수 있다.

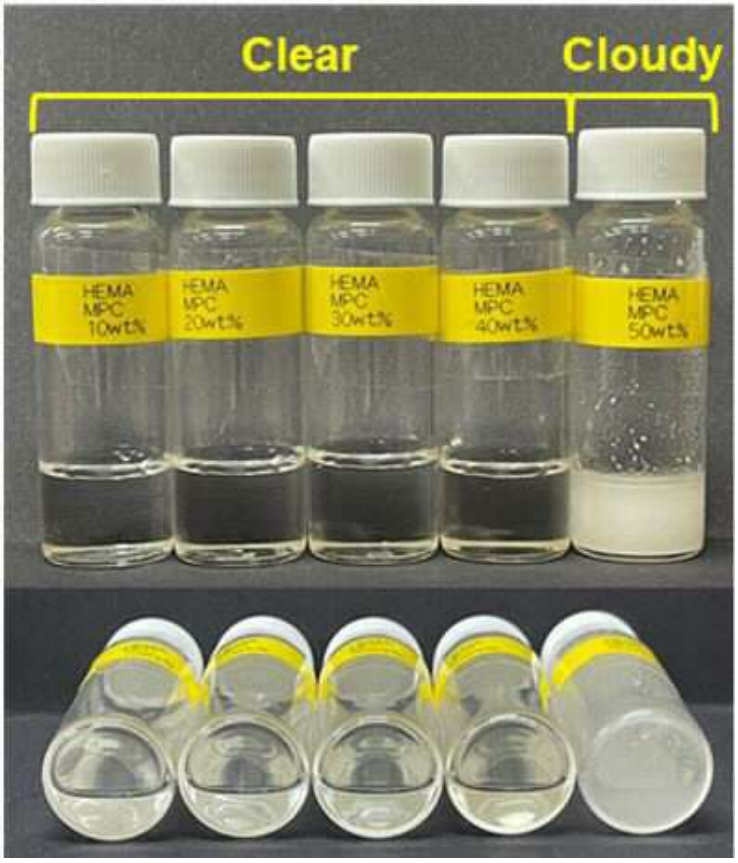
[0165] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특히 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

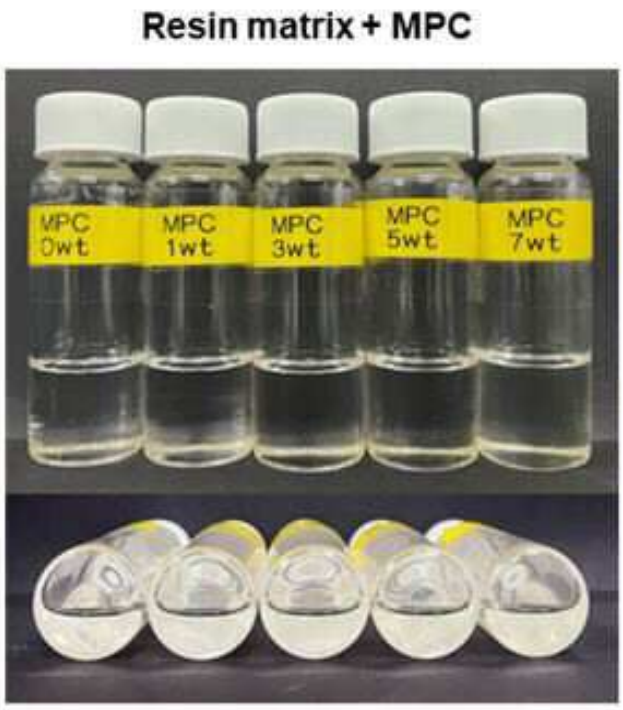
도면1



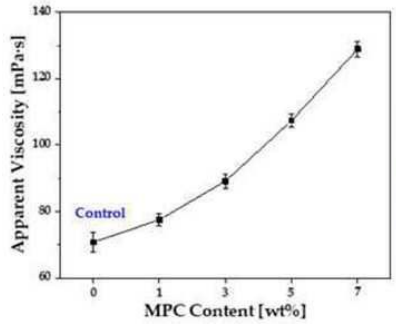
도면2


Clear
Cloudy
HEMA MPC 10wt%
HEMA MPC 20wt%
HEMA MPC 30wt%
HEMA MPC 40wt%
HEMA MPC 50wt%

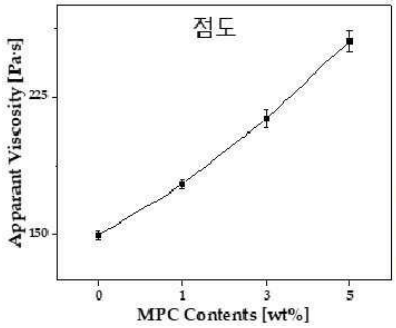
도면3


Resin matrix + MPC
MPC 0wt
MPC 1wt
MPC 3wt
MPC 5wt
MPC 7wt

도면4



		Trial 1	Trial 2	Trial 3	Ave.
비교예 1	0 wt% (Control)	67.4	72.4	72.7	70.8 (±3.0)
실시예 1	1 wt%	75.6	78.4	78.9	77.6 (±1.8)
실시예 2	3 wt%	86.9	90.0	90.7	89.2 (±2.1)
실시예 3	5 wt%	105.2	108.1	108.8	107.4 (±1.9)
실시예 4	7 wt%	126.2	130.0	130.6	128.9 (±2.4)

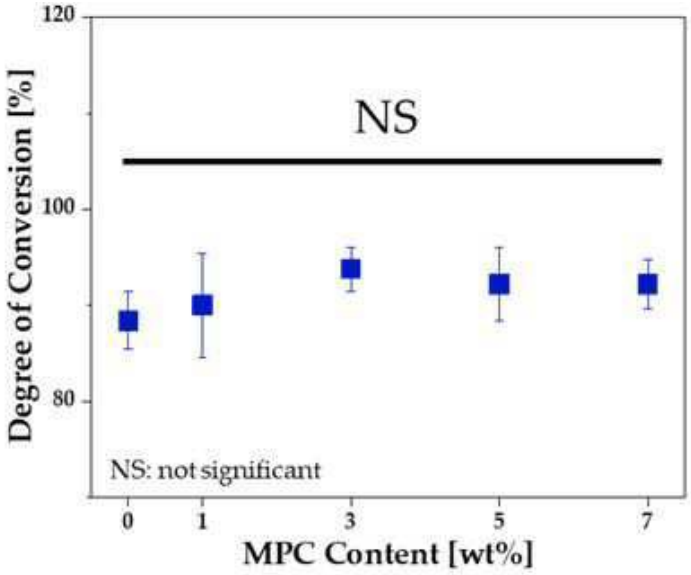


	MPC contents [wt%]	Apparent Viscosity [mPa·s]
비교예 2	0 (Control)	150.6 ± 2.3
비교예 3	1	177.3 ± 2.3
비교예 4	3	213.8 ± 5.1
비교예 5	5	255.5 ± 5.7

도면5

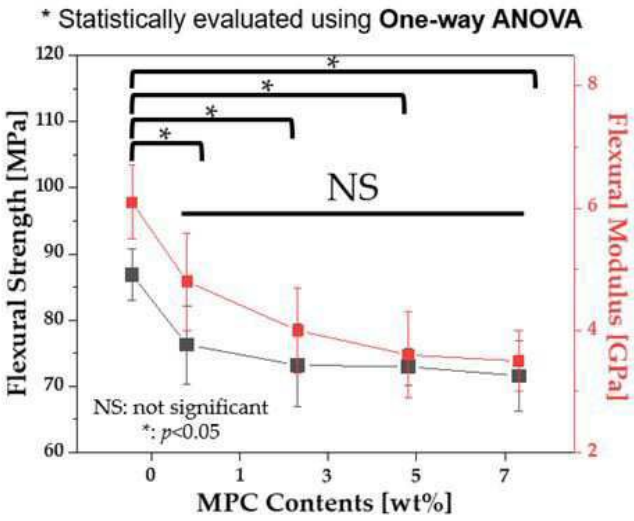
	Photo-initiator Content			
Post-curing time [min]	0.5 wt%	1.0 wt%	1.5 wt%	2.0 wt%
0				
5				
10				
20				

도면6



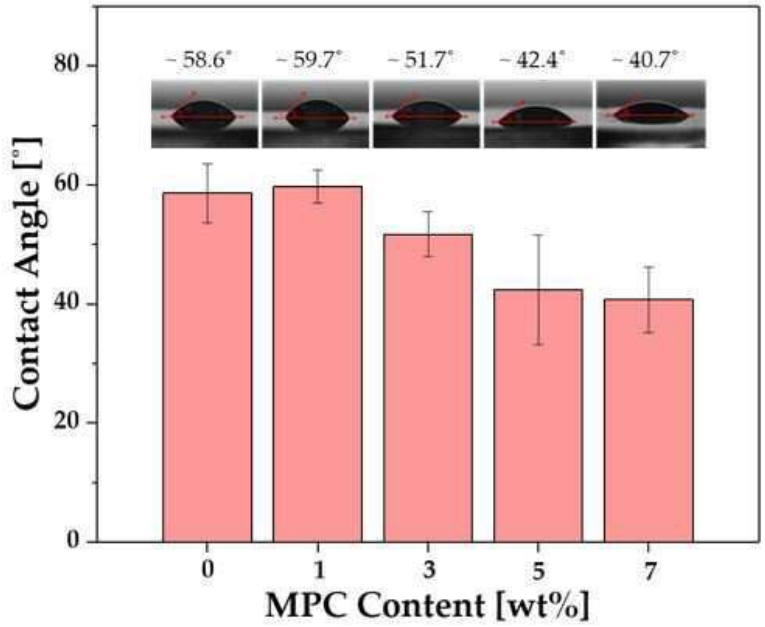
MPC content	0 wt% (control)	1 wt%	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Degree of conversion [%]	88.4 (± 3.0)	90.0 (± 5.4)	93.8 (± 2.3)	92.2 (± 3.8)	92.2 (± 2.5)

도면7

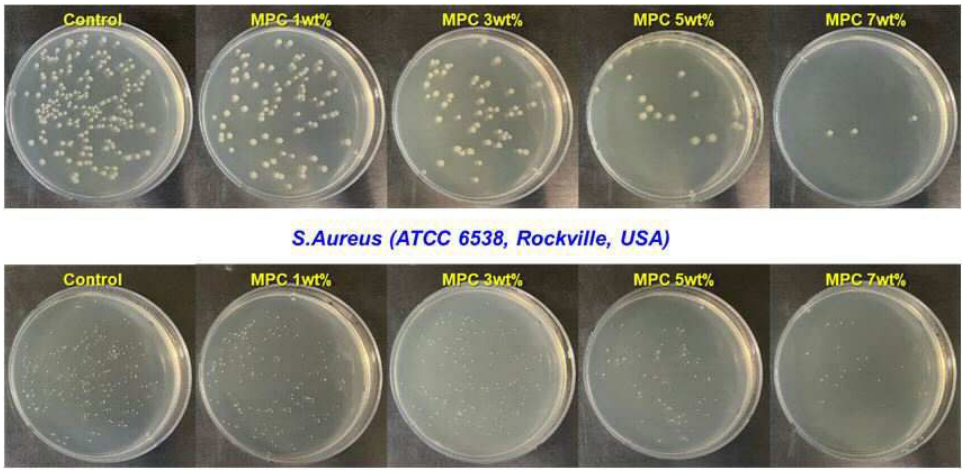


	Control	MPC 1wt%	MPC 3wt%	MPC 5wt%	MPC 7wt%
Flexural Strength [MPa]	86.9 (±3.9)	76.3 (±5.9)	73.2 (±6.2)	73.0 (±2.8)	71.6 (±5.3)
Flexural Modulus [GPa]	2.1 (±0.1)	1.8 (±0.2)	1.6 (±0.2)	1.5 (±0.1)	1.5 (±0.2)

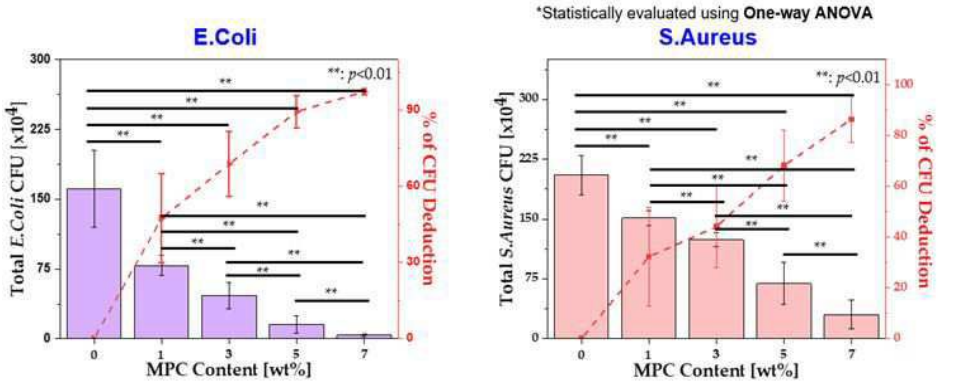
도면8


~58.6°
~59.7°
~51.7°
~42.4°
~40.7°
Contact Angle [°]
80
60
40
20
0
0
1
3
5
7
MPC Content [wt%]

도면9


Control
MPC 1wt%
MPC 3wt%
MPC 5wt%
MPC 7wt%
S.Aureus (ATCC 6538, Rockville, USA)
Control
MPC 1wt%
MPC 3wt%
MPC 5wt%
MPC 7wt%

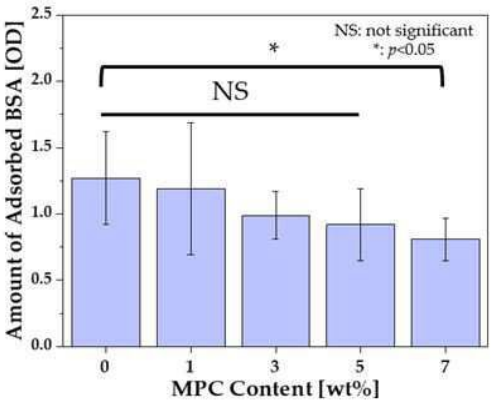
도면10



* % deduction= [(CFU# of control)-(CFU# of sample)]/(CFU# of control)*100%

MPC content		0 wt% (control)	1 wt%	3 wt%	5 wt%	7 wt%
# of CFU	E.Coli	16.1 (±4.2)	7.9 (±1.1)	4.7 (±1.4)	1.6 (±0.9)	0.4 (±0.2)
	S.Aureus	20.5 (±2.4)	15.1 (±1.0)	12.4 (±0.9)	6.9 (±2.7)	3.1 (±1.9)
% of Deduction	E.Coli	-	47.5 (±17.5)	68.9 (±12.9)	89.5 (±6.4)	97.4 (±1.2)
	S.Aureus	-	32.3 (±19.4)	44.2 (±16.0)	68.3 (±13.9)	86.5 (±9.0)

도면11



MPC content	0 wt%	1 wt%	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Observed OD [at 480nm]	1.27 ± 0.35	1.19 ± 0.50	0.99 ± 0.18	0.92 ± 0.27	0.81 ± 0.16

도면12


HEMA wt %
0
20
50
70
100
w/TEGDMA
w/UDMA
형태 구현도가 떨어짐
형태 구현도가 떨어짐
프린팅 가능/레진 점도 높음
매우 쉽게 부서짐