



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월24일

(11) 등록번호 10-1366911

(24) 등록일자 2014년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/34 (2006.01) A61Q 19/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7013654

(22) 출원일자(국제) 2005년11월07일

심사청구일자 2010년10월12일

(85) 번역문제출일자 2007년06월15일

(65) 공개번호 10-2007-0086321

(43) 공개일자 2007년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/040343

(87) 국제공개번호 WO 2006/055329

국제공개일자 2006년05월26일

(30) 우선권주장

10/989,779 2004년11월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2003052164 A1

US20026426114 A1

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

루신, 리차드, 피.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

미트라, 수미타, 비.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

커밍스, 케빈, 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 인-함유 표면 처리제를 포함하는 치과용 충전제, 및 그의조성물 및 방법

(57) 요약

본원은 인 및 2가 양이온을 포함하는 처리된 표면을 포함하는 치과용 충전제, 및 상기 치과용 충전제를 제조하고 사용하는 방법을 제공한다. 상기 치과용 충전제를 포함하는 치과용 조성물은 이온을 구강 환경으로 전달하기 위해 유용할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

인, 및 Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 양이온을 포함하는 표면과, 플루오로알루미노실리케이트 유리를 포함하는 치과용 충전제.

청구항 2

삭제

청구항 3

치과용 충전제의 표면을 인 전구체, 및 Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 양이온에 대한 전구체로 처리하는 것을 포함하고,

상기 처리가

인 전구체 및 2가 양이온에 대한 전구체를 산성 또는 염기성 수성 용액에 용해시키거나 분산시키거나 현탁시키고;

산성 또는 염기성 수성 용액을 치과용 충전제와 합하고;

산성 또는 염기성 수성 용액을 제거하여 처리된 표면을 제공하고;

치과용 충전제를 가열하는 것을 포함하며,

상기 처리된 표면이 비정질이고,

상기 인 전구체가 인산 및 그의 염, 파이로인산 및 그의 염, 모노플루오로인산 및 그의 염, 헥사플루오로인산 및 그의 염, 포스페이트 에스테르, 글리세로포스페이트, 카제이네이트, 인 산화물, 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이고,

상기 2가 양이온에 대한 전구체가 니트레이트, 할라이드 및 이들의 조합물에서 선택되는 음이온을 포함하는 것인

표면을 포함하는 제1항에 따른 치과용 충전제를 제조하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 따른 치과용 충전제를 포함하는 치과용 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 경화가능 수지를 추가로 포함하며, 상기 경화가능 수지는 에틸렌계 불포화 화합물인 치과용 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 화합물이 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트인 치과용 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 수분산성의 중합체 필름 형성제를 추가로 포함하고,

상기 수분산성의 중합체 필름 형성제가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 반복단위를 포함하는 것인, 치과용 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

명세서

배경기술

- [0001] 치아 구조물의 탈회현상은 대개 예를 들어 치과용 수복재를 사용한 치료를 필요로 하는 상태인 충치 (우식된 상아질, 시멘트질 및/또는 법랑질)를 유발하는 것으로 잘 알려져 있다. 상기 상태는 보통 치과용 수복재를 사용하여 적절하게 치료될 수 있지만, 수복된 치아 구조물은 종종 보철의 가장자리 주위에서 추가로 우식되기 쉬울 수 있다.
- [0002] 구강 환경 내로의 이온 (예, 칼슘, 및 바람직하게는 칼슘 및 인)의 방출은 치아 구조물의 자연 재석회화 능력을 향상시키는 것으로 공지되어 있다. 향상된 재석회화는 전통적인 치과 수복 방법에 대한 유용한 보충, 또는 심지어 대안일 수 있는 것으로 생각된다. 그러나, 칼슘 및 인을 구강 환경 내로 방출하는 공지의 조성물 (예, 인산칼슘 함유 조성물)은 종종 예를 들어 지속 방출 능력을 포함한 바람직한 특성이 결여되어 있다.
- [0003] 따라서, 이온 (예, 인 및 다른 이온)을 구강 환경 내로 방출할 수 있는 신규한 조성물이 필요하다.
- [0004] <발명의 개요>
- [0005] 본 발명은 처리된 표면을 포함하는 치과용 충전제, 및 처리된 표면을 포함하는 상기 치과용 충전제를 제조하는 방법을 제공한다. 처리된 표면은 인, 및 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 양이온을 포함한다. 그러한 치과용 충전제를 포함하는 치과용 조성물, 및 상기 치과용 조성물을 사용하

는 방법을 또한 제공한다.

- [0006] 본원에 개시된 치과용 충전제 및 조성물은 바람직하게는 치아 구조물의 재석회화를 향상시키고, 이는 예를 들어 법랑질 및/또는 상아질 병변부를 재석회화하고; 과민성을 유발시키는 노출된 상아질 및/또는 시멘트질 세관을 메우고; 마모된 및/또는 부식된 (etched) 법랑질 표면을 원상회복시키고; 계면에서 미세누출 구역을 재밀봉하고; 접촉하는 이웃 치아 구조물의 산 공격에 대한 저항성을 증가시키는 능력을 포함한 잠재적인 이익을 제공할 수 있다.
- [0007] <정의>
- [0008] 본원에서 사용되는 "접착제" 또는 "치과용 접착제"는 "치과용 재료" (예, "수복재", 치과교정 장치 (예, 브라켓 (bracket)), 또는 "치과교정용 접착제")를 치아 구조물에 접착시키기 위해 치아 구조물 (예, 치아) 상에 전처리제로서 사용되는 조성물을 나타낸다. "치과교정용 접착제"는 치과교정 장치를 치아 구조물 (예, 치아) 표면에 접착시키기 위해 사용되는 고도 (일반적으로 40 중량% 초과) 충전된 조성물 ("치과용 접착제"보다는 "수복재료"에 더 유사함)을 나타낸다. 일반적으로, 치아 구조물 표면은 "치과교정용 접착제"의 치아 구조물 표면에 대한 접착을 향상시키기 위해 부식하고/하거나, 프라이밍하고/하거나 접착제를 도포함으로써 전처리된다.
- [0009] 본원에서 사용되는 "비-수성" 조성물 (예, 접착제)은 물이 한 성분으로서 첨가되지 않은 조성물을 의미한다. 그러나, 조성물의 다른 성분 내에 물이 의도하지 않게 존재할 수 있지만, 물의 총량은 비-수성 조성물의 안정성 (예, 저장 수명)에 불리한 영향을 미치지 않는다. 비-수성 조성물은 바람직하게는 비-수성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 물을 포함한다.
- [0010] 본원에서 사용되는 "자가 (self)-부식" 조성물은 치아 구조물 표면을 부식제로 전처리하지 않고 치아 구조물 표면에 결합하는 조성물을 나타낸다. 바람직하게는, 또한 자가-부식 조성물은 별도의 부식제 또는 프라이머 (primer)를 사용하지 않는 자가-프라이머로서 기능할 수 있다.
- [0011] 본원에서 사용되는 "자가-접착" 조성물은 치아 구조물 표면을 프라이머 또는 결합제로 전처리하지 않고 치아 구조물 표면에 결합할 수 있는 조성물을 나타낸다. 바람직하게는, 또한 자가-접착 조성물은 별도의 부식제를 사용하지 않는 자가-부식 조성물이다.
- [0012] 본원에서 사용되는 조성물을 "경화 (hardening)" 또는 "경화 (curing)"는 상호교환가능하게 사용되고, 예를 들어 경화할 수 있는 하나 이상의 화합물이 관련된 광중합화 반응 및 화학 중합화 기술 (예, 에틸렌계 불포화 화합물을 중화시키기 위해 효과적인 라디칼을 형성하는 이온 반응 또는 화학 반응)을 포함하는 중합화 및/또는 가교결합 반응을 나타낸다.
- [0013] 본원에서 사용되는 "치과 구조물 표면"은 치아 구조물 (예, 법랑질, 상아질, 및 시멘트질) 및 뼈를 나타낸다.
- [0014] 본원에서 사용되는 "치과용 재료"는 치아 구조물 표면에 결합될 수 있는 재료를 나타내고, 예를 들어 치과용 수복재, 치과교정 장치, 및/또는 치과교정용 접착제를 포함한다.
- [0015] 본원에서 사용되는 "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 칭하는 단축 용어이다. 예를 들어, "(메트)아크릴옥시"기는 아크릴옥시기 (즉, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-$) 및/또는 메타크릴옥시기 (즉, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-$)를 나타내는 단축 용어이다.
- [0016] 본원에서 사용되는 "비정질" 물질은 식별가능한 x-선 분말 회절 패턴을 생성시키지 않는 물질이다. "적어도 부분적으로 결정질"인 물질은 식별가능한 x-선 분말 회절 패턴을 생성시키는 물질이다.
- [0017] 본원에서 사용되는 주기율표의 "족"은 문헌 [IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990]에 정의된 제1-18족을 나타내고 이를 포함한다.
- [0018] 본원에서 명사가 단수형으로 표현된 경우 달리 나타내지 않으면 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"의 해당 명사를 의미한다.

발명의 상세한 설명

- [0019] 본 발명은 인 및 2가 양이온을 포함하는 치과용 충전제 및/또는 조성물을 제공한다. 일부 실시태양에서, 인 및 2가 양이온을 포함하는 처리된 표면을 포함하는 치과용 충전제를 제공한다. 일부 실시태양에서, 상기 치과용 충전제를 포함하는 치과용 조성물을 제공한다. 일부 실시태양에서, 인 및 2가 양이온, 및 경화가능 수지 및/또

는 수분산성의 중합체 필름 형성제를 포함하는 치과용 조성물을 제공한다. 상기 치과용 충전제 및/또는 조성물을 제조하고 사용하는 방법을 또한 제공한다.

[0020] 인 및 2가 양이온 전구체

[0021] 인 전구체 및 2가 양이온 전구체는 치과용 충전제를 표면 처리하기 위해 사용될 수 있다. 인 전구체는 2가 양이온 전구체와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 2가 양이온 전구체는 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, 또는 이들의 조합물을 2가 양이온으로서 포함한다.

[0022] 인에 대해 적합한 전구체는 예를 들어 인산 및 그의 염 (예, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산칼슘, 인산마그네슘 등), 파이로인산 및 그의 염 (예, 사나트륨 파이로포스페이트, 칼슘 파이로포스페이트), 모노플루오로인산 및 그의 염, 헥사플루오로인산 및 그의 염, 포스페이트 에스테르 (예, 트리에틸포스페이트), 글리세로포스페이트 (예, 칼슘 글리세로포스페이트, 아연 글리세로포스페이트, 마그네슘 글리세로포스페이트, 스트론튬 글리세로포스페이트, 주석 글리세로포스페이트, 지르코늄 글리세로포스페이트, 및 은 글리세로포스페이트), 카제이네이트 (예, 인산칼슘 착화된 카제이네이트), 인 산화물 (예, P_2O_5), 인 옥시할라이드 (예, $POCl_3$), 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0023] 2가 양이온에 대해 적합한 전구체는 양이온의 음이온과의 유기 및 무기 염, 및 그의 염기성 또는 옥시염을 포함한다. 예시적인 음이온은 예를 들어 니트레이트, 할라이드 (예, 클로라이드, 플루오라이드 등), 수산화 이온, 알콕시드, 카제이네이트, 카르복실레이트 (예, 포르메이트, 아세테이트, 포르모아세테이트), 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0024] 또한, 다른 양이온 (예, 3가 양이온) 및/또는 음이온 (예, 플루오라이드 이온)에 대한 전구체가 임의로 치과용 충전제를 표면 처리하기 위해 사용될 수 있다.

[0025] 예를 들어, 3가 양이온 (예, 알루미늄, 란탄, 또는 이들의 조합물)에 대한 적합한 전구체는 양이온의 음이온과의 유기 및 무기 염, 및 그의 염기성 또는 옥시염을 포함한다. 예시적인 음이온은 예를 들어, 니트레이트, 할라이드 (예, 클로라이드, 플루오라이드 등), 수산화 이온, 알콕시드, 카제이네이트, 카르복실레이트 (예, 포르메이트, 아세테이트, 포르모아세테이트), 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0026] 또한, 플루오라이드 이온에 대한 적합한 전구체는 예를 들어 암모늄 플루오라이드, 암모늄 수소 디플루오라이드, 헥사플루오로규산 및 그의 염, 모노플루오로인산 및 그의 염, 헥사플루오로인산 및 그의 염, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0027] 치과용 충전제의 표면 처리

[0028] 바람직하게는, 치과용 충전제는 예를 들어 미국 특허 5,332,429 (Mitra et al.)에 설명된 것과 유사한 방법으로 표면 처리된다. 간단히 설명하면, 본원에 기재된 치과용 충전제는 충전제를 본원에 설명된 인 전구체 및 2가 양이온 전구체가 용해되거나 분산되거나 현탁되어 있는 하나 이상의 액체와 혼합함으로써 표면 처리할 수 있다. 상기 하나 이상의 액체 또는 추가의 액체는 임의로 추가의 표면 처리제 (예, 플루오라이드 이온 전구체, 실란, 티타네이트 등)를 포함할 수 있다. 임의로, 하나 이상의 액체는 물을 포함하고, 수성 액체가 사용되면 이는 산성 또는 염기성일 수 있다. 일단 처리된 후, 임의의 편리한 기술 (예, 스프레이 건조, 오븐 건조, 갭 (gap) 건조, 동결건조, 및 이들의 조합)을 이용하여 표면 처리된 치과용 충전제로부터 하나 이상의 액체의 적어도 일부를 제거할 수 있다. 갭 건조에 대한 설명은 예를 들어 미국 특허 5,980,697 (Kolb et al.)을 참조한다. 한 실시태양에서, 처리된 충전제는 대개 약 30°C 내지 약 100°C의 건조 온도에서 예를 들어 철야로 오븐 건조될 수 있다. 표면 처리된 충전제는 원하는 경우 추가로 가열될 수 있다. 이어서, 처리되고 건조된 치과용 충전제는 응집체를 깨기 위해 체질하거나 가볍게 분쇄할 수 있다. 생성되는 표면 처리된 치과용 충전제는 예를 들어 치과용 페이스트 내에 포함시킬 수 있다.

[0029] 표면 처리에 적합한 치과용 충전제는 치과 용도로 사용되는 조성물 내에 포함시키기에 적합한 하나 이상의 매우 다양한 물질, 예를 들어 치과용 수복재 조성물에 현재 사용되는 충전제 중에서 선택할 수 있다. 바람직하게는, 치과용 충전제는 다공성 입자 및/또는 입자의 다공성 응집체를 포함한다. 바람직한 치과용 충전제는 나노입자 및/또는 나노입자의 응집체를 포함한다. 바람직한 종류의 충전제는 금속 산화물, 금속 플루오라이드, 금속 옥시플루오라이드, 및 이들의 조합물을 포함하고, 여기서 금속은 중금속 또는 비-중금속일 수 있다.

[0030] 바람직한 실시태양에서, 치과용 충전제는 제2-5족 원소, 제12-15족 원소, 란타네 원소, 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 원소의 산화물, 플루오라이드, 또는 옥시플루오라이드이다. 보다 바람직하게는, 원

소는 Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr, Ta, Zn, B, Al, Si, Sn, P, 및 이들의 조합물로 이루어진 군 중에서 선택된다. 치과용 충전제는 유리, 비정질 물질 또는 결정질 물질일 수 있다. 임의로, 치과용 충전제는 플루오라이드 이온원을 포함할 수 있다. 상기 치과용 충전제는 예를 들어 플루오로알루미늄실리케이트 유리를 포함한다.

[0031] 충전제는 바람직하게는 미분된다. 충전제는 단일모드 또는 다중모드 (예, 이중모드) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 바람직하게는, 충전제의 최대 입자 크기 (입자의 최대 치수, 대개, 직경)는 20 마이크로미터 미만, 보다 바람직하게는 10 마이크로미터 미만, 가장 바람직하게는 5 마이크로미터 미만이다. 바람직하게는, 충전제의 평균 입자 크기는 2 마이크로미터 미만, 보다 바람직하게는 0.1 마이크로미터 미만, 가장 바람직하게는 0.075 마이크로미터 미만이다.

[0032] 충전제는 무기 물질일 수 있다. 또한 충전제는 수지 시스템에 불용성인 가교결합된 유기 물질일 수 있고, 임의로 무기 충전제로 충전된다. 충전제는 어떠한 경우에도 무독성이고 입 안에 사용하기에 적합해야 한다. 충전제는 방사선불투과성 또는 방사선투과성일 수 있다. 충전제는 대개 물에 실질적으로 불용성이다.

[0033] 적합한 무기 충전제의 예는 석영; 질화물 (예, 질화규소); 예를 들어 Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn, 및 Al로부터 유래된 유리; 장식; 보로실리케이트 유리; 카올린; 활석; 티타니아; 낮은 모스 (Mohs) 경도 충전제, 예를 들어 미국 특허 4,695,251 (Randklev)에 기재된 것; 및 서브미크론 실리카 입자 (예, 발열성 실리카, 예를 들어 데구사 코퍼레이션 (Degussa Corp., 미국 오하이오주 아크론)으로부터 "OX 50", "130", "150" 및 "200" 실리카를 포함한 상표 AEROSIL로 입수가능한 것, 및 캐보트 코퍼레이션 (Cabot Corp., 미국 일리노이주 투스콜라)로부터의 CAB-O-SIL M5 실리카)를 포함하고 이로 제한되지 않는 천연 또는 합성 물질이다. 적합한 유기 충전제 입자의 예는 충전된 또는 충전되지 않은 분쇄된 폴리카르보네이트, 폴리에폭시드 등을 포함한다.

[0034] 바람직한 비-산-반응성 충전제 입자는 석영, 서브미크론 실리카, 및 미국 특허 4,503,169 (Randklev)에 기재된 종류의 비-유리질 마이크로입자이다. 이들 비-산-반응성 충전제의 혼합물과 유기 및 무기 물질로부터 제조된 조합 충전제가 또한 고려된다. 실란-처리된 지르코니아-실리카 (Zr-Si) 충전제가 특정 실시태양에서 특히 바람직하다.

[0035] 충전제는 또한 산-반응성 충전제일 수 있다. 적합한 산-반응성 충전제는 금속 산화물, 유리, 및 금속염을 포함한다. 대표적인 금속 산화물은 바륨 산화물, 칼슘 산화물, 마그네슘 산화물, 및 아연 산화물을 포함한다. 대표적인 유리는 보레이트 유리, 포스페이트 유리, 및 플루오로알루미늄실리케이트 ("FAS") 유리를 포함한다. FAS 유리가 특히 바람직하다. FAS 유리는 대개 충분한 용출가능한 양이온을 함유하여, 유리가 경화가능 조성물의 성분과 혼합될 때 경화된 치과용 조성물이 형성할 것이다. 유리는 또한 대개 충분한 용출가능한 플루오라이드 이온을 함유하여, 경화된 조성물은 충치발생 억제 특성을 가질 것이다. 유리는 FAS 유리제조업계의 숙련인에게 친숙한 기술을 이용하여 플루오라이드, 알루미늄, 및 다른 유리-형성 성분을 함유하는 용융물로부터 제조할 수 있다. FAS 유리는 대개 충분히 미분된 입자 형태로 존재하여, 다른 시멘트 성분과 편리하게 혼합될 수 있고 생성되는 혼합물이 입 안에서 사용될 때 잘 작용할 것이다.

[0036] 일반적으로, FAS 유리에 대한 평균 입자 크기 (대개, 직경)는 예를 들어 침강 분석기를 사용하여 측정할 때 약 12 마이크로미터 이하, 일반적으로 10 마이크로미터 이하, 보다 일반적으로는 5 마이크로미터 이하이다. 적합한 FAS 유리는 당업자에게 친숙한 것이고, 매우 다양한 시판 회사로부터 입수가능하고, 많은 것은 현재 이용가능한 유리 이오노머 시멘트, 예를 들어 상표명 VITREMER, VITREBOND, RELY X LUTING CEMENT, RELY X LUTING PLUS CEMENT, PHOTAC-FIL QUICK, KETAC-MOLAR, 및 KETAC-FIL PLUS (쓰리엠 이에스피이 덴탈 프러덕츠 (3M ESPE Dental Products, 미국 미네소타주 세인트폴)), FUJI II LC 및 FUJI IX (지-씨 덴탈 인더스트리얼 코퍼레이션 (G-C Dental Industrial Corp., 일본 도쿄)) 및 CHEMFIL Superior (덴트스플라이 인터내셔널 (Dentsply International, 미국 펜실베이니아주 요크))로 상업적으로 입수가능한 것에서 발견된다. 원하는 경우 충전제의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0037] 다른 적합한 충전제는 예를 들어 미국 특허 6,306,926 (Bretscher et al.), 6,387,981 (Zhang et al.), 6,572,693 (Wu et al.), 및 6,730,156 (Windisch et al.)과 국제 특허 출원 공개 WO 01/30307 (Zhang et al.) 및 WO 03/063804 (Wu et al.)에 개시되어 있다. 이들 참조문에 기재된 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 이들의 조합물을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 출원 10/847,781; 10/847,782; 및 10/847,803 (3건 모두 2004년 5월 17일자 출원됨)에 설명되어 있다.

[0038] 표면 처리된 치과용 충전제는 바람직하게는 치과용 충전제의 총 건조 중량 (즉, 처리에 사용된 액체를

배제하고)을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 0.05 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 카제이네이트를 포함한다. 표면 처리된 치과용 충전제는 바람직하게는 치과용 충전제의 총 건조 중량 (즉, 처리에 사용된 액체를 배제하고)을 기준으로 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 30 중량% 이하, 가장 바람직하게는 20 중량% 이하의 카제이네이트를 포함한다.

[0039] 표면 처리된 치과용 충전제를 포함하는 본 발명의 일부 실시태양 (예, 치과용 접착 조성물)에 있어서, 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 2 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 5 중량%의 표면 처리된 치과용 충전제를 포함한다. 상기 실시태양에 있어서, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 보다 바람직하게는 20 중량% 이하, 가장 바람직하게는 15 중량% 이하의 표면 처리된 치과용 충전제를 포함한다.

[0040] 다른 실시태양에 있어서 (예를 들어, 조성물이 치과용 수복재 또는 치과교정용 접착제임), 본 발명의 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 40 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 45 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 50 중량%의 표면 처리된 치과용 충전제를 포함한다. 상기 실시태양에 있어서, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 90 중량% 이하, 보다 바람직하게는 80 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 70 중량% 이하, 가장 바람직하게는 50 중량% 이하의 표면 처리된 치과용 충전제를 포함한다.

[0041] 임의로, 치과용 충전제의 처리된 표면은 실란 (예를 들어, 미국 특허 5,332,429 (Mitra et al.)에 기재된 것), 향균제 (예, 클로르헥시딘; 4급 암모늄염; 금속 함유 화합물, 예를 들어 Ag, Sn 또는 Zn 함유 화합물; 및 이들의 조합물), 및/또는 플루오라이드 이온원 (예, 플루오라이드 염, 플루오라이드 함유 유리, 플루오라이드 함유 화합물, 및 이들의 조합물)을 추가로 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 치과용 조성물은 또한 본원에서 하기 설명하는 바와 같은 선택적인 첨가제를 포함할 수 있다.

[0043] 본원에 설명된 치과용 조성물은 치과용 프라이머, 치과용 접착제, 치수강 (cavity) 라이너, 치수강 세정제, 시멘트, 코팅, 바니시, 치과교정용 접착제, 수복재, 실란트, 지각과민처리제, 및 이들의 조합물로서 유용할 수 있다.

[0044] 경화가능 수지를 포함하는 치과용 조성물

[0045] 본 발명의 치과용 조성물은 단단한 표면, 바람직하게는 경조직, 예를 들어 상아질, 법랑질, 및 뼈를 치료하기 위해 유용하다. 상기 치과용 조성물은 수성 또는 비-수성일 수 있다. 일부 실시태양에서, 조성물은 치과용 재료를 적용하기에 앞서 경화될 수 있다 (예를 들어, 통상적인 광중합화 및/또는 화학 중합화 기술에 의해 중합된). 다른 실시태양에서, 조성물은 치과용 재료를 적용한 후 경화될 수 있다 (예를 들어, 통상적인 광중합화 및/또는 화학 중합화 기술에 의해 중합된).

[0046] 본 발명의 방법에서 치과용 재료 및 치과용 접착 조성물로서 사용할 수 있는 적합한 광중합성 조성물은 에폭시 수지 (이는 양이온 활성 에폭시기를 함유한다), 비닐 에테르 수지 (이는 양이온 활성 비닐 에테르기를 함유한다), 에틸렌계 불포화 화합물 (이는 유리 라디칼 활성 불포화기, 예를 들어 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 함유한다), 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 단일 화합물 내에 양이온 활성 관능기 및 유리 라디칼 활성 관능기를 모두 함유하는 중합성 물질이 또한 적합하다. 그 예로는 에폭시-관능성 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0047] 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물

[0048] 본원에 사용되는 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물은 에틸렌계 불포화 및 산 및/또는 산-전구체 관능기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함하는 것을 의미한다. 산-전구체 관능기는 예를 들어 무수물, 산 할라이드, 및 파이로소스페이트를 포함한다.

[0049] 예를 들어 α, β -불포화 산성 화합물, 예를 들어 글리세롤 포스페이트 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 포스페이트 디(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 (예, HEMA) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시에틸) 포스페이트, ((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시)프로필옥시 포스페이트, (메트)아크릴옥시헥실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시헥실) 포스페이트, (메트)아크릴옥시옥틸 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시옥틸) 포스페이트, (메트)아크릴옥시데실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시데실) 포스페이트, 카프로락톤 메타크릴레이트 포스페이트, 시트르산 디- 또는 트리-메타크릴레이트, 폴리(메트)아크릴화 올리고말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴화 폴리카르복실-폴리포스포산, 폴리(메트)아크릴화 폴리클로로인산,

폴리(메트)아크릴화 폴리술포네이트, 폴리(메트)아크릴화 폴리붕산 등을 포함하는 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물이 경화가능 수지 시스템에서 성분으로서 사용될 수 있다. 불포화 탄산의 단량체, 올리고머, 및 중합체, 예를 들어 (메트)아크릴산, 방향족 (메트)아크릴화 산 (예, 메타크릴화 트리멜리트산), 및 그의 무수물이 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 특정 바람직한 조성물은 적어도 하나의 P-OH 잔기를 갖는 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다.

[0050] 특정 이들 화합물은 예를 들어 이소시아나토알킬 (메트)아크릴레이트와 카르복실산 사이의 반응 생성물로서 얻어진다. 산-관능기 및 에틸렌계 불포화 성분을 모두 갖는 상기 종류의 추가의 화합물은 미국 특허 4,872,936 (Engelbrecht) 및 5,130,347 (Mitra)에 기재되어 있다. 에틸렌계 불포화 및 산 잔기를 모두 함유하는 매우 다양한 상기 화합물을 사용할 수 있다. 원하는 경우 상기 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0051] 산 관능기를 갖는 추가의 에틸렌계 불포화 화합물은 예를 들어 미국 특허 가출원 60/437,106 (2002년 12월 30일자 출원)에 개시된 중합성 비스포스폰산; AA:ITA:IEM (예를 들어, 미국 특허 5,130,347 (Mitra)의 실시예 11에 설명된 바와 같이 AA:ITA 공중합체를 충분한 2-이소시아나토에틸 메타크릴레이트와 반응시켜 공중합체의 산기의 일부를 펜던트 메타크릴레이트기로 전환시킴으로써 제조된 펜던트 메타크릴레이트를 갖는 아크릴산:이타콘산의 공중합체); 및 미국 특허 4,259,075 (Yamauchi et al.), 4,499,251 (Omura et al.), 4,537,940 (Omura et al.), 4,539,382 (Omura et al.), 5,530,038 (Yamamoto et al.), 6,458,868 (Okada et al.), 및 유럽 특허 출원 공개 EP 712,622 (Tokuyama Corp.) 및 EP 1,051,961 (Kuraray Co., Ltd.)에 인용된 것을 포함한다.

[0052] 또한, 본 발명의 조성물은 예를 들어 미국 특허 가출원 60/600,658 (2004년 8월 11일자 출원)에 기재된 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물의 조합물을 포함할 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 비충전된 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 1 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 3 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 5 중량%의 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 비충전된 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 70 중량% 이하, 가장 바람직하게는 60 중량% 이하의 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다.

[0054] 산 관능기를 갖지 않는 에틸렌계 불포화 화합물

[0055] 본 발명의 조성물은 또한 산 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 외에 하나 이상의 중합성 성분을 포함하여, 경화가능 조성물을 형성할 수 있다. 중합성 성분은 단량체, 올리고머, 또는 중합체일 수 있다.

[0056] 특정 실시태양에서, 조성물은 광중합성이고, 즉, 조성물은 화학 방사선 조사시 조성물의 중합화 (또는 경화)를 개시시키는 광중합성 성분 및 광개시제 (즉, 광개시제 시스템)를 함유한다. 상기 광중합성 조성물은 유리 라디칼 중합성일 수 있다.

[0057] 특정 실시태양에서, 조성물은 화학 중합성이고, 즉, 조성물은 화학 방사선 조사에 의존하지 않고 조성물을 중합화시키거나, 경화시키거나 달리 경화시킬 수 있는 화학 중합성 성분 및 화학 개시제 (즉, 개시제 시스템)를 함유한다. 상기 화학 중합성 조성물은 때때로 "자가-경화" 조성물로서 칭하고, 유리 이오노머 시멘트, 수지-변형 유리 이오노머 시멘트, 산화환원 경화 시스템, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 비충전된 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 5 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 10 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 15 중량%의 산 관능기를 갖지 않는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 비충전된 조성물의 총 중량을 기준으로 95 중량% 이하, 보다 바람직하게는 90 중량% 이하, 가장 바람직하게는 80 중량% 이하의 산 관능기를 갖지 않는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다.

[0059] 광중합성 조성물

[0060] 적합한 광중합성 조성물은 에틸렌계 불포화 화합물 (이는 유리 라디칼 활성 불포화기를 함유한다)을 포함하는 광중합성 성분 (예, 화합물)을 포함할 수 있다. 유용한 에틸렌계 불포화 화합물의 예는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 히드록시-관능성 아크릴산 에스테르, 히드록시-관능성 메타크릴산 에스테르, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0061] 광중합성 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함할 수 있는 유리 라디칼 활성 관능기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하고, 부가 중합반응할 수 있다. 상기 유리 라디칼 중합성 화합물은 모노-, 디- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트,

이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 트리 아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 테트라히드포푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄, 에톡실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 및 트리스히드록시에틸-이소시아누레이트 트리메타크릴레이트; (메트)아크릴아미드 (즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드, 및 디아세톤 (메트)아크릴아미드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 (바람직하게는 분자량 200-500)의 비스-(메트)아크릴레이트, 아크릴화 단량체의 공중합성 혼합물, 예를 들어 미국 특허 4,652,274 (Boettcher et al.)에 기재된 것, 아크릴화 올리고머, 예를 들어 미국 특허 4,642,126 (Zador et al.)에 기재된 것, 및 폴리(에틸렌계 불포화) 카르바모일 이소시아누레이트, 예를 들어 미국 특허 4,648,843 (Mittra)에 개시된 것; 및 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트를 포함한다. 다른 적합한 유리 라디칼 중합성 화합물은 예를 들어 WO-00/38619 (Guggenberger et al.), WO-01/92271 (Weinmann et al.), WO-01/07444 (Guggenberger et al.), WO-00/42092 (Guggenberger et al.)에 개시된 것과 같은 실록산-관능성 (메트)아크릴레이트, 및 예를 들어 미국 특허 5,076,844 (Fock et al.), 미국 특허 4,356,296 (Griffith et al.), EP-0373 384 (Wagenknecht et al.), EP-0201 031 (Reiners et al.), 및 EP-0201 778 (Reiners et al.)에 개시된 것과 같은 플루오로중합체-관능성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 원하는 경우, 2종 이상의 유리 라디칼 중합성 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0062] 중합성 성분은 또한 단일 분자 내에 히드록실기 및 유리 라디칼 활성 관능기를 함유할 수 있다. 상기 물질의 예는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트; 펜타에리쓰리톨 모노-, 디- 및 트리-(메트)아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (bisGMA)를 포함한다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 또한 매우 다양한 시판 회사, 예를 들어 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich, 미국 미주리주 세인트루이스)로부터 입수가 가능하다. 원하는 경우 에틸렌계 불포화 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0063] 특정 실시태양에서, 광중합성 성분은 PEGDMA (분자량 약 400의 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트), bisGMA, UDMA (우레탄 디메타크릴레이트), GDMA (글리세롤 디메타크릴레이트), TEGDMA (트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트), 미국 특허 6,030,606 (Holmes)에 기재된 바와 같은 bisEMA6, 및 NPGDMA (네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트)를 포함한다. 원하는 경우 중합성 성분의 다양한 조합물을 사용할 수 있다.

[0064] 유리 라디칼 광중합성 조성물을 중합시키기 위한 적합한 광개시제 (즉, 하나 이상의 화합물을 포함하는 광개시제 시스템)는 2성분 및 3성분 시스템을 포함한다. 대표적인 3성분 광개시제는 요오도늄 염, 광감작제, 및 미국 특허 5,545,676 (Palazzotto et al.)에 기재된 바와 같은 전자 공여체 화합물을 포함한다. 바람직한 요오도늄 염은 디아릴 요오도늄 염, 예, 디페닐요오도늄 클로라이드, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트, 및 툴릴쿠밀요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다. 바람직한 광감작제는 400 nm 내지 520 nm (바람직하게는, 450 nm 내지 500 nm) 범위 내의 일부 빛을 흡수하는 모노케톤 및 디케톤이다. 보다 바람직한 화합물은 400 nm 내지 520 nm (훨씬 더 바람직하게는, 450 내지 500 nm) 범위 내의 일부 빛을 흡수하는 알파 디케톤이다. 바람직한 화합물은 캄포르퀴논, 벤질, 푸릴, 3,3,6,6-테트라메틸시클로헥산디온, 페난트라퀴논, 1-페닐-1,2-프로판디온 및 다른 1-아릴-2-알킬-1,2-에탄디온, 및 시클릭 알파 디케톤이다. 캄포르퀴논이 가장 바람직하다. 바람직한 전자 공여체 화합물은 치환 아민, 예를 들어 에틸 디메틸아미노벤조에이트를 포함한다. 양이온 중합성 수지를 광중합시키기 위해 유용한 다른 적합한 3성분 광개시제 시스템은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 2003/0166737 (Dede et al.)에 설명되어 있다.

[0065] 유리 라디칼 광중합성 조성물을 중합시키기 위한 다른 적합한 광개시제는 대개 관능성 파장 범위가 380 nm 내지 1200 nm인 포스핀 옥시드의 종류를 포함한다. 관능성 파장 범위가 380 nm 내지 450 nm인 바람직한 포스핀 옥시드 유리 라디칼 개시제는 아실 및 비스아실 포스핀 옥시드, 예를 들어 미국 특허 4,298,738 (Lechtken et al.), 4,324,744 (Lechtken et al.), 4,385,109 (Lechtken et al.), 4,710,523 (Lechtken et al.), 4,737,593 (Ellrich et al.), 6,251,963 (Kohler et al.); 및 EP 출원 0 173 567 A2 (Ying)에 기재된 것이다.

[0066] 380 nm 초과 내지 450 nm의 파장 범위에서 조사될 때 유리 라디칼 개시반응을 할 수 있는 상업적으로 입수가 가능

한 포스핀 옥시드 광개시제는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥시드 (IRGACURE 819, 시바 스페셜티 케미칼스 (Ciba Specialty Chemicals, 미국 뉴욕주 태리타운)), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸) 포스핀 옥시드 (CGI 403, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥시드와 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 25:75 혼합물 (중량 기준) (IRGACURE 1700, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥시드와 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 1:1 혼합물 (중량 기준) (DAROCUR 4265, 시바 스페셜티 케미칼스), 및 에틸 2,4,6-트리메틸벤질페닐 포스피네이트 (LUCIRIN LR8893X, 바스프 코퍼레이션 (BASF Corp., 미국 노쓰캐롤라니아주 샬럿))를 포함한다.

[0067] 전형적으로, 포스핀 옥시드 개시제는 광중합성 조성물 내에 촉매적 유효량으로, 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5.0 중량%로 존재한다.

[0068] 3급 아민 환원제가 아실포스핀 옥시드와 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 예시적인 3급 아민은 에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 존재할 때, 아민 환원제는 광중합성 조성물 내에 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 존재한다. 다른 개시제의 유용한 양은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0069] 화학 중합성 조성물

[0070] 화학 중합성 조성물은 중합성 성분 (예, 에틸렌계 불포화 중합성 성분), 및 산화제 및 환원제를 포함하는 산화 환원제를 포함하는 산화환원 경화 시스템을 포함할 수 있다. 본 발명에서 유용한 적합한 중합성 성분, 산화환원제, 선택적인 산-관능기 성분, 및 선택적인 충전제는 미국 특허 출원 공개 2003/0166740 (Mitra et al.) 및 2003/0195273 (Mitra et al.)에 기재되어 있다.

[0071] 환원제 및 산화제는 수지 시스템 (예, 에틸렌계 불포화 성분)의 중합반응을 개시할 수 있는 유리 라디칼을 생산하기 위해 서로 반응하거나 달리 서로 협동해야 한다. 상기 종류의 경화는 암반응이고, 즉, 빛의 존재에 의존하지 않고 빛의 부재 하에 진행할 수 있다. 환원제 및 산화제는 바람직하게는 전형적인 치과 조건 하에 저장 및 사용을 허용하도록 충분히 저장-안정성이고 바람직하지 않은 착색이 없다. 이들은 중합성 조성물의 다른 성분 내에 신속한 해리를 허용하도록 (및 그로부터 분리를 방해하도록) 수지 시스템과 충분히 혼화성이어야 한다 (바람직하게는 수용성이어야 한다).

[0072] 유용한 환원제는 아스코르브산, 아스코르브산 유도체, 및 미국 특허 5,501,727 (Wang et al.)에 기재된 것과 같은 금속 착화된 아스코르브산 화합물; 아민, 특히 3급 아민, 예를 들어 4-tert-부틸 디메틸아닐린; 방향족 술폰산염, 예를 들어 p-톨루엔술폰산염 및 벤젠술폰산염; 티오우레아, 예를 들어 1-에틸-2-티오우레아, 테트라에틸 티오우레아, 테트라메틸 티오우레아, 1,1-디부틸 티오우레아, 및 1,3-디부틸 티오우레아; 및 그의 혼합물을 포함한다. 다른 2차 환원제는 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철, 히드라진, 히드록실아민 (산화제의 선택에 따라), 디티오나이트 또는 술파이트 음이온의 염, 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 환원제는 아민이다.

[0073] 적합한 산화제는 또한 당업자가 잘 알 것이고, 과황산 및 그의 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘, 및 알킬 암모늄염을 포함하고 이로 제한되지 않는다. 추가의 산화제는 과산화물, 예를 들어 벤조일 과산화물, 히드로과산화물, 예를 들어 쿠밀 히드로과산화물, t-부틸 히드로과산화물, 및 아밀 히드로과산화물, 및 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트(III) 및 염화제2철, 황산세륨(IV), 과붕산 및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0074] 하나 초과와 산화제 또는 하나 초과와 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 소량의 전이 금속 화합물이 또한 산화환원 경화의 속도를 가속시키기 위해 첨가될 수 있다. 일부 실시태양에서, 미국 특허 출원 공개 2003/0195273 (Mitra et al.)에 설명된 바와 같이 중합성 조성물의 안정성을 향상시키기 위해 2차 이온염을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

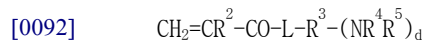
[0075] 환원제 및 산화제는 적절한 유리 라디칼 반응 속도를 허용하기에 충분한 양으로 존재한다. 이는 선택적인 충전제를 제외한 중합성 조성물의 모든 성분을 합하고, 경화된 질량이 얻어지는지 아닌지 여부를 관찰함으로써 평가할 수 있다.

[0076] 바람직하게는, 환원제는 중합성 조성물의 성분들의 총 중량 (물 포함)을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 환원제는 중합성 조성물의 성분들의 총 중량 (물 포함)을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다.

- [0077] 바람직하게는, 산화제는 중합성 조성물의 성분들의 총 중량 (물 포함)을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 0.10 중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 산화제는 중합성 조성물의 성분들의 총 중량 (물 포함)을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0078] 환원제 또는 산화제는 미국 특허 5,154,762 (Mitra et al.)에 설명된 바와 같이 미세캡슐화될 수 있다. 이는 일반적으로 중합성 조성물의 저장 안정성을 향상시킬 것이고, 필요한 경우 환원제 및 산화제를 함께 포장하는 것을 허용한다. 예를 들어, 캡슐화제의 적절한 선택을 통해, 산화제 및 환원제는 산-관능기 성분 및 선택적인 충전제와 합해지고 저장시 안정한 상태로 유지될 수 있다. 마찬가지로, 수-불용성 캡슐화제의 적절한 선택을 통해, 환원제 및 산화제는 FAS 유리 및 물과 합해지고 저장시 안정한 상태로 유지될 수 있다.
- [0079] 산화환원 경화 시스템은 다른 경화 시스템, 예를 들어 미국 특허 5,154,762 (Mitra et al.)에 설명된 것과 같은 광중합성 조성물과 합해질 수 있다.
- [0080] 일부 실시태양에서, 경화가능 수지를 포함하는 본 발명의 치과용 조성물은 경화시켜 크라운 (crown), 충전물 (filling), 밀 블랭크 (mill blank), 치과교정 장치, 및 보철물 (prostheses)로 이루어진 군 중에서 선택되는 치과 용품을 제작할 수 있다.
- [0081] 수분산성 중합체 필름 형성제
- [0082] 일부 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 본원에서 하기 설명하는 바와 같은 극성 또는 분극성기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 특정 실시태양에서, 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 본원에서 하기 설명하는 바와 같은 플루오라이드 방출기를 포함하는 반복 단위, 소수성 탄화수소기를 포함하는 반복 단위, 그래프트 폴리실록산 사슬을 포함하는 반복 단위, 소수성 불소 함유기를 포함하는 반복 단위, 수식기 (modulating group)를 포함하는 반복 단위, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 실시태양에서, 중합체는 임의로 반응성기 (예, 에틸렌계 불포화기, 에폭시기, 또는 축합 반응할 수 있는 실란 잔기)를 포함한다. 예시적인 수분산성 중합체 필름 형성제는 예를 들어 미국 특허 5,468,477 (Kumar et al.), 5,525,648 (Aasen et al.), 5,607,663 (Rozzi et al.), 5,662,887 (Rozzi et al.), 5,725,882 (Kumar et al.), 5,866,630 (Mitra et al.), 5,876,208 (Mitra et al.), 5,888,491 (Mitra et al.), 및 6,312,668 (Mitra et al.)에 개시되어 있다.
- [0083] 극성 또는 분극성기를 포함하는 반복 단위는 비닐계 단량체, 예를 들어 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 크로토네이트, 이타코네이트 등으로부터 유래된다. 극성기는 산성, 염기성 또는 염일 수 있다. 이들 기는 또한 이온성 또는 중성일 수 있다.
- [0084] 극성 또는 분극성기의 예는 중성기, 예를 들어 히드록시, 티오, 치환 및 비치환 아미도, 시클릭 에테르 (예를 들어 옥산, 옥세탄, 푸란 및 피란), 염기성 기 (예를 들어 포스핀 및 아민, 예를 들어 1급, 2급, 3급 아민), 산성 기 (예를 들어 C, S, P, B의 옥시산 및 티오옥시산), 이온성 기 (예를 들어 4급 암모늄, 카르복실레이트 염, 술폰산 염 등), 및 이들 기의 전구체 및 보호된 형태를 포함한다. 추가로, 극성 또는 분극성기는 마크로모노머일 수 있다. 상기 기의 보다 구체적인 예는 다음과 같다.
- [0085] 극성 또는 분극성기는 다음 일반식으로 표시되는 분자를 함유하는 일관능성 또는 다관능성 카르복실기로부터 유래될 수 있다:
- [0086]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{G}-(\text{COOH})_d$$
- [0087] 여기서, $\text{R}^2 = \text{H}$, 메틸, 에틸, 시아노, 카르복시 또는 카르복시메틸이고, $d = 1-5$ 이고, G는 결합, 또는 원자가 $d+1$ 의 1-12개의 탄소 원자를 함유하고 임의로 치환 또는 비치환 헤테로원자 (예를 들어 O, S, N 및 P)로 치환되고/되거나 개재되는 히드로카르빌 라디칼 연결기이다. 임의로, 상기 단위는 그의 염 형태로 제공될 수 있다. 상기 클래스의 바람직한 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 N-아크릴로일 글라이신이다.
- [0088] 극성 또는 분극성기는 예를 들어 다음 일반식으로 표시되는 분자를 함유하는 일관능성 또는 다관능성 히드록시기로부터 유래될 수 있다:
- [0089]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{CO}-\text{L}-\text{R}^3-(\text{OH})_d$$
- [0090] 여기서, $\text{R}^2 = \text{H}$, 메틸, 에틸, 시아노, 카르복시 또는 카르복시알킬이고, $\text{L} = \text{O}$, NH 이고, $d = 1-5$ 이고, R^3 은 1-12개의 탄소 원자를 함유하는 원자가 $d+1$ 의 히드로카르빌 라디칼이다. 상기 클래스의 바람직한 단량체는 히드

록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 트리스(히드록시메틸)에탄 모노아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 모노(메트)아크릴레이트, N-히드록시메틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 및 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드이다.

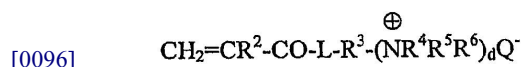
[0091] 극성 또는 분극성기는 별법으로 다음 일반식의 분자를 함유하는 일관능성 또는 다관능성 아미노기로부터 유래될 수 있다:



[0093] 여기서, R^2 , L , R^3 및 d 는 상기 정의한 바와 같고, R^4 및 R^5 는 H 또는 1-12개 탄소 원자의 알킬기이거나, 이들은 함께 탄소환 또는 헤테로환기를 구성한다. 상기 클래스의 바람직한 단량체는 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N-이소프로필아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 및 4-메틸-1-아크릴로일-피페라진이다.

[0094] 극성 또는 분극성기는 또한 알콕시 치환 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드, 예를 들어 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 또는 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트로부터 유래될 수 있다.

[0095] 극성 또는 분극성기 단위는 하기 일반식의 치환 또는 비치환 암모늄 단량체로부터 유래될 수 있다:



[0097] 여기서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , L 및 d 는 상기 정의한 바와 같고, R^6 은 H 또는 1-12개 탄소 원자의 알킬이고, Q^+ 는 유기 또는 무기 음이온이다. 상기 단량체의 바람직한 예는 2-N,N,N-트리메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-N,N,N-트리에틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-N,N,N-트리메틸암모늄 프로필 (메트)아크릴레이트, N(2-N',N',N'-트리메틸암모늄) 에틸 (메트)아크릴아미드, N-(디메틸 히드록시에틸 암모늄) 프로필 (메트)아크릴아미드, 또는 이들의 조합물을 포함하고, 여기서 카운터이온은 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아세테이트, 프로피오네이트, 라우레이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 단량체는 또한 한 유기 또는 무기 카운터이온의 N,N-디메틸 디알릴 암모늄염일 수 있다.

[0098] 암모늄기 함유 중합체는 또한 극성 또는 분극성기로서 상기한 임의의 아미노기 함유 단량체를 사용하고, 생성되는 중합체를 유기 또는 무기산을 사용하여 펜던트 아미노기가 실질적으로 양성자화되는 pH로 산성화시킴으로써 제조할 수 있다. 완전 치환 암모늄기 함유 중합체는 상기한 아미노 중합체를 알킬화기로 알킬화시킴으로써 제조할 수 있고, 그 방법은 멘슈트킨 (Menschutkin) 반응으로서 당업계에 일반적으로 공지되어 있다.

[0099] 극성 또는 분극성기는 또한 술폰산기 함유 단량체, 예를 들어 비닐 술폰산, 스티렌 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 술폰산, 알릴옥시벤젠 술폰산 등으로부터 유래될 수 있다. 별법으로, 극성 또는 분극성기는 아인산 또는 보론산기-함유 단량체로부터 유래될 수 있다. 이들 단량체는 단량체로서 양성자화된 산 형태로 사용될 수 있고, 얻어진 상응하는 중합체는 중합체의 염 형태를 제공하도록 유기 또는 무기 염기를 사용하여 중화될 수 있다.

[0100] 극성 또는 분극성기의 바람직한 반복 단위는 아크릴산, 이타콘산, N-이소프로필아크릴아미드, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0101] 특정 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 플루오라이드 방출기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 바람직한 플루오라이드 방출기는 예를 들어 미국 특허 4,871,786 (Aasen et al.)에 개시된 바와 같이 테트라플루오로보레이트 음이온을 포함한다. 플루오라이드 방출기의 바람직한 반복 단위는 트리메틸 암모늄메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0102] 특정 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 소수성 탄화수소기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 예시적인 소수성 탄화수소기는 중량 평균 분자량이 160을 초과하는, 예비형성된 에틸렌계 불포화 탄화수소 잔기로부터 유래된다. 바람직하게는, 탄화수소 잔기는 분자량이 적어도 160이다. 바람직하게는, 탄화수소 잔기는 분자량이 100,000 이하, 보다 바람직하게는 20,000 이하이다. 탄화수소 잔기는 특성상 방향족

또는 비-방향족일 수 있고, 임의로 부분 또는 완전 포화 고리를 함유할 수 있다. 바람직한 소수성 탄화수소 잔기는 도데실 및 옥타데실 아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 다른 바람직한 소수성 탄화수소 잔기는 중합성 탄화수소, 예를 들어 에틸렌, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐톨루엔, 및 메틸 메타크릴레이트로부터 제조된 목적하는 분자량의 마크로모노머를 포함한다.

[0103] 특정 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 소수성 불소 함유기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 소수성 불소 함유기의 예시적인 반복 단위는 1,1-디히드로퍼플루오로알칸올 및 유사체 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ 및 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ (여기서, x 는 0 내지 20이고, y 는 적어도 1 내지 10 이하임); ω -히드로퍼플루오로알칸올 ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y\text{OH}$) (여기서, x 는 0 내지 20이고, y 는 적어도 1 내지 10 이하임); 플루오로알킬술폰아미도 알코올; 시클릭 플루오로알킬 알코올; 및 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ (여기서, q 는 2 내지 20이고 x 보다 더 크고, x 는 0 내지 20이고, y 는 적어도 1 내지 10 이하임)의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르를 포함한다.

[0104] 소수성 불소 함유기의 바람직한 반복 단위는 2-(메틸(노나플루오로부틸)술폰닐)아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(메틸(노나플루오로부틸)술폰닐)아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0105] 특정 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 그래프트 폴리실록산 사슬을 포함하는 반복 단위를 포함한다. 그래프트 폴리실록산 사슬은 예비형성된 에틸렌계 불포화 오가노실록산 사슬로부터 유래된다. 상기 단위의 분자량은 일반적으로 500을 초과한다. 그래프트 폴리실록산 사슬의 바람직한 반복 단위는 실리콘 마크로머를 포함한다.

[0106] 본 발명의 그래프트 폴리실록산 사슬을 제공하기 위해 사용된 단량체는 단일 관능기 (비닐, 에틸렌계 불포화, 아크릴로일, 또는 메타크릴로일기)를 갖는 말단 관능성 중합체이고, 때때로 마크로모노머 또는 "마크로머"로 칭한다. 상기 단량체는 공지되어 있고, 예를 들어 미국 특허 3,786,116 (Milkovich et al.) 및 3,842,059 (Milkovich et al.)에 개시된 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리디메틸실록산 마크로모노머의 제조 및 후속적인 비닐 단량체와의 공중합은 문헌 [Y. Yamashita et al., Polymer J. 14, 913 (1982); ACS Polymer Preprints 25 (1), 245 (1984); Makromol. Chem. 185, 9 (1984)]에 수 페이지에 걸쳐 설명되어 있다.

[0107] 특정 실시태양에서, 본원에 개시된 수분산성 중합체 필름 형성제는 또한 수식기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 예시적인 수식기는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 다른 비닐 중합성 출발 단량체로부터 유래되고, 임의로 유리 전이 온도, 담체 매질 내의 용해도, 친수성-소수성 균형 등과 같은 특성을 조정하는 관능기를 함유한다.

[0108] 수식기의 예는 1-12개 탄소의 직쇄, 분지쇄 또는 환식 알코올의 저급 내지 중급 메타크릴산 에스테르를 포함한다. 다른 수식기의 예는 스티렌, 비닐 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로일 단량체 등을 포함한다.

[0109] 바람직한 필름 형성제는 아크릴레이트계 공중합체 및 우레탄 중합체, 예를 들어 AVALURE 시리즈의 화합물 (예, AC-315 및 UR-450), 및 카르보머계 중합체, 예를 들어 CARBOPOL 시리즈의 중합체 (예, 940NF) (모두 노베온, 인크. (Noveon, Inc., 미국 오하이오주 클리블랜드)로부터 입수가능함)이다.

[0110] 선택적인 첨가제

[0111] 임의로, 본 발명의 조성물은 용매 (예, 알코올 (예, 프로판올, 에탄올), 케톤 (예, 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 에스테르 (예, 에틸 아세테이트), 다른 비수성 용매 (예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰시드, 1-메틸-2-피롤리돈)), 및 물을 함유할 수 있다.

[0112] 원하는 경우, 본 발명의 조성물은 첨가제, 예를 들어 인디케이터, 염료, 안료, 억제제, 가속화제, 점도 조절제, 습윤제, 타르타르산, 킬레이팅제, 완충제, 안정화제, 및 당업자에게 명백할 다른 유사한 성분을 함유할 수 있다. 추가로, 의약 또는 다른 치료 물질이 임의로 치과용 조성물에 첨가될 수 있다. 그 예는 치과용 조성물에 종종 사용되는 종류의 플루오라이드원, 미백제, 충치방지제 (예, 자일리톨), 칼슘원, 인원, 재석회화제 (예, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강 청정제, 마취제, 응고제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 텍스토프 (thixotrope), 폴리올, 소염제, 항생제, 항진균제, 구강건조증 치료제, 지각과민처리제 등을 포함하고 이로 제한되지 않는다. 상기 첨가제의 임의의 조합물이 또한 사용될 수 있다. 과도한 실험 없이 목적하는 결과를 달성하기 위해 임의의 하나의 상기 첨가제의 선택 및 양은 당업자가 선택할 수 있다.

[0113] 사용 방법

[0114] 본 발명의 조성물을 사용하는 예시적인 방법을 실시예에서 설명한다. 본 발명의 일부 실시태양에서, 본 발명의 치과용 조성물은 치아 구조물을 치료하기 위해 치아 구조와 접촉될 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 발명에 따른 치과용 조성물을 구강 환경 내에 놓는 것은 재석회화, 과민성의 감소, 및/또는 치아 구조물의 보호를 달성할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 치과용 조성물을 구강 환경 내에 위치시키면 이온 (예, 칼슘, 인, 및/또는 불소 함유 이온)이 구강 환경으로 전달된다.

[0115] 본 발명의 목적 및 잇점은 하기 실시예에 의해 더욱 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그의 양과 다른 조건 및 상세 내역은 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 나타내지 않으면, 모든 부 및 백분율은 중량에 기초하고, 모든 물은 탈이온수이고, 모든 분자량은 중량 평균 분자량이다.

실시예

[0116] 시험 방법

[0117] 압축 강도 (CS) 시험 방법

[0118] 시험 샘플의 압축 강도를 ANSI/ASA 명세 No. 27 (1993)에 따라 측정하였다. 샘플을 4-mm (내경) 유리관 내에 채우고; 시험관을 실리콘 고무 플러그 (plug)로 두경을 막은 다음; 시험관을 약 0.28 MPa에서 5분 동안 축방향으로 압축하였다. 이어서, 샘플을 2개의 마주보게 배치된 VISILUX Model 2500 블루 라이트 건 (light gun) (쓰리엠 컴퍼니)에 노출시킨 후, 180초 동안 Dentacolor XS 유닛 (쿨저 인크. (Kulzer, Inc., 독일))에서 광을 조사함으로써 90초 동안 광 경화시켰다. 경화된 샘플을 다이아몬드 톱으로 절단하여 압축 강도의 측정을 위한 8-mm 길이 원통형 플러그를 형성하였다. 플러그를 시험하기 전에 24시간 동안 37°C에서 증류수 중에 보관하였다. 측정은 1 mm/분의 크로스헤드 속도에서 10 킬로뉴턴 (kN) 로드 셀을 갖는 Instron 시험기 (Instron 4505, 인스트론 코퍼레이션 (Instron Corp., 미국 매사추세츠주 캔톤))에서 수행하였다. 경화된 샘플의 5개 원통형을 제조하고 측정하여, 결과를 5개 측정치의 평균으로서 MPa 단위로 기록하였다.

[0119] 직경 인장 강도 (DTS) 시험 방법

[0120] 시험 샘플의 직경 인장 강도는 ANSI/ASA 명세 No. 27 (1993)에 따라 측정하였다. 샘플은 CS 시험 방법에 대해 설명된 바와 같이 제조하되, 경화된 샘플을 이어서 DTS의 측정을 위해 2.2-mm 두께 디스크로 절단하였다. 디스크를 상기 설명한 바와 같이 물 중에 보관하고, 1 mm/분의 크로스헤드 속도에서 10 (kN) 로드 셀을 갖는 Instron 시험기 (Instron 4505, 인스트론 코퍼레이션)를 사용하여 측정하였다. 경화된 샘플의 5개의 디스크를 제조하고 측정하여, 결과를 5개 측정치의 평균으로서 MPa 단위로 기록하였다.

[0121] 작업 시간 (WT) 시험 방법

[0122] 혼합된 시멘트가 응고되는 작업 시간을 다음 절차에 따라 측정하였다. 도구 및 페이스트는 사용하기 전에 일정 온도 및 습도 실험실 (22°C 및 50% RH) 내에 보관하고, 절차를 동일한 실험실에서 실행하였다. 선택된 양의 A 및 B 페이스트를 25초 (sec) 동안 패드 위에서 스파츨라로 혼합하고, 생성되는 혼합된 조성물 샘플을 8-cm x 10-cm 플라스틱 블록의 반-원통형 홈통 (trough) 구역 (8-cm 길이, 1-cm 폭 및 3-mm 깊이) 내로 옮겼다. 1:00 min에서, 볼 포인트 (ball point) (1-mm 직경) 그루브 메이커를 사용하여 홈통을 가로질러 30초마다 수직 그루브 (groove)를 제조하고; 2:00 min에서, 그루브를 15초마다 제조하고; 작업 시간 끝에 더 가까워질 때, 그루브를 10초마다 제조하였다. 작업 시간의 끝은 시멘트 샘플 덩어리가 그루브 메이커와 함께 이동될 때 결정하였다. 작업 시간은 2 또는 3개 측정치의 평균으로서 기록하였다.

[0123] 시각적 불투명도 (MacBeth 값) 시험 방법

[0124] 디스크 형상의 (1-mm 두께 x 15-mm 직경) 페이스트 샘플을 이들을 VISILUX 2 광중합기 (curing light) (쓰리엠 컴퍼니 (3M Company, 미국 미네소타주 세인트폴))로부터의 조사광에 60초 동안 디스크의 각 측면 상에 6 mm의 거리에서 노출시킴으로써 경화시켰다. 경화된 샘플을 맥베쓰 (MacBeth (미국 뉴욕주 뉴버그))로부터 입수가 가능한 가시광 필터가 장치된 MacBeth 투과 농도계 Model TD-903을 사용하여 디스크의 두께를 통한 광의 투과를 측정함으로써 직접 광 투과에 대해 측정하였다. 보다 낮은 MacBeth 값은 물질의 보다 낮은 시각적 불투명도 및 보다 큰 반투명성을 나타낸다. 기록된 값은 3개 측정치의 평균이다.

[0125] 분광 (spectral) 불투명도 (S0) 시험 방법

[0126] 두께 약 1.0 mm의 치과용 재료에 대한 분광 불투명도를 측정하기 위해 ASTM-D2805-95를 변형시켰다. 디스크 형상의 1-mm 두께 x 20-mm 직경 샘플을 3M Visilux-2 치과용 광중합기로부터의 조사광에 60초 동안 디스크의 각 측면 상에 6 mm의 거리에서 노출시킴으로써 경화시켰다. 별도의 백색 및 흑색 배경을 사용하여 3/8 인치 구경을 갖는 Ultrascan XE 색채계 (헌터 어소시에이트 랩스 (Hunter Associates Labs, 미국 버지니아주 레스턴))에서 디스크에 대한 Y-삼자극치를 측정하였다. 모든 측정에 대해 필터를 사용하지 않고 D65 발광자를 사용하였다. 10-도 시야각을 사용하였다. 백색 및 흑색 기관에 대한 Y-삼자극치는 각각 85.28 및 5.35이었다. 분광 불투명도는 흑색 기관 상의 물질의 반사율 대 백색 기관 상의 동일 물질의 반사율의 비로서 계산한다. 반사율은 Y-삼자극치와 동일한 것으로 정의된다. 따라서, 분광 불투명도 = R_b/R_w 이다 (여기서, R_b = 흑색 기관 상의 디스크의 반사율이고, R_w = 백색 기관 상의 동일한 디스크의 반사율임). 분광 불투명도는 단위가 없다. 보다 낮은 분광 불투명도 값은 물질의 보다 낮은 시각적 불투명도 및 보다 큰 반투명성을 나타낸다.

[0127] 상아질 (AD) 및 법랑질 (AE)에 대한 부착 시험 방법

[0128] 상아질에 대한 부착 및 법랑질에 대한 부착은 미국 특허 6,613,812 (Bui et al.)에 설명된 절차에 따라 측정되, 20초의 광 경화 노출 시간을 사용하고, 3M ESPE Filtek Z250 복합재를 3M Z100 Restorative 대신 사용하였다.

[0129] X-선 회절 (XRD) 시험 방법

[0130] 시험 샘플을 탄화붕소 모르타르에서 뿜고 에탄올 슬러리로써 제로 배경 시료 홀더 (석영 삽입체를 갖는 알루미늄 홀더)에 적용하였다. 반사 기하학 데이터는 Philips 수직형 회절분석기, 구리 K α 방사선, 및 산란 방사선의 비례적 검출기 레지스트리 (registry)를 사용하는 서베이 (survey) 스캔의 형태로 수집하였다. 존재하는 결정상에 대한 미결정 크기 (D)는 α_1/α_2 분리의 원인인, Pearson VII 피크 형태 모델을 사용하여 기기 확장성에 대해 최대치의 1/2에서 전체 폭으로서 교정한 후, 관찰된 피크 폭으로부터 계산하였다.

[0131] 칼슘 및 인 이온 방출 (CIR) 시험 방법

[0132] 디스크 형상의 1-mm 두께 x 20-mm 직경 샘플을 3M XL3000 치과용 광중합기로부터의 조사광에 60초 동안 디스크의 각 측면 상에 6 mm의 거리에서 노출시킴으로써 경화시켰다. 디스크는 37°C에서 HEPES-완충 용액 중에 보관하고; 용액을 주기적으로 교환하고, 이온 함량을 Perkin-Elmer 3300DV Optima ICP 유니트에서 유도 결합 플라즈마 분광학 (ICP)을 통해, 또는 칼슘-선택적 전극을 통해 측정하였다. 버퍼 용액의 조성은 1000 g 탈이온수, 3.38 g NaCl, 및 15.61 g HEPES (N-2-히드록시에틸피페라진-N'-2-에탄술포산)이었다. 이온 방출 속도 (마이크로그램 (이온)/g(디스크)/일)은 용액의 총 이온 함량 (농도 x 용액의 부피)를 초기 디스크 중량으로 나누고 버퍼 용액의 마지막 교환으로부터의 시간 (일)으로 나누어 계산하였다.

[0133] 상아질 재석회화 시험 방법

[0134] 본 방법은 다음을 제외하고는 "Surface Modulation of Dental Hard Tissues" (D. Tantbirojn, Ph.D. thesis, University of Minnesota, 1998)에 설명된 바와 같이 수행하였다. 상아질을 법랑질 대신 사용하고; 탈회화 용액은 NaF로부터의 0.1 ppm F⁻, CaCl₂로부터의 1.5 mM Ca⁺², KH₂PO₄로부터의 0.9 mM PO₄⁻³, 50 mM 아세트산 (1M KOH로 pH=5.0으로 조정)이고; 미세방사선사진의 정량적 영상 분석에 의해 측정하였다.

[0135] 상아질에서 탈회현상에 대한 저항성 시험 방법

[0136] 본 방법은 다음을 제외하고는 "Surface Modulation of Dental Hard Tissues" (D. Tantbirojn, Ph.D. thesis, University of Minnesota, 1998)에 설명된 바와 같이 수행하였다. 상아질을 법랑질 대신 사용하고; 탈회화 용액은 NaF로부터의 0.1 ppm F⁻, CaCl₂로부터의 1.5 mM Ca⁺², KH₂PO₄로부터의 0.9 mM PO₄⁻³, 50 mM 아세트산 (1M KOH로 pH=5.0으로 조정)이고; 샘플에 인접한 산 부식의 정도는 미세방사선사진으로부터 정성적으로 분류하였다.

[0137] 약어, 설명, 및 재료 공급처

약어	설명 및 재료 공급처
BisEMA6	에폭실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 (사르토머 (Sartomer, 미국 펜실베이니아주 엑스턴))
BisGMA	2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐]프로판 Cas No. 1565-94-2
TEGDMA	트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (시그마-알드리치)
HEMA	2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (시그마-알드리치)

AA:ITA	미국 특허 5,130,347 (Mitra)의 실시예 3에 따라 제조된 아크릴산:이타콘산의 4:1 몰비로부터 제조된 공중합체, MW (평균) = 106,000; 다분산성 $\rho=4.64$
IEM	2-이소시아나토에틸 메타크릴레이트 (시그마-알드리치)
VBP	미국 특허 5,130,347의 실시예 11의 건조 중합체 제조에 따라, AA:ITA 공중합체를 충분한 IEM과 반응시켜 공중합체의 산 기의 16 몰%를 펜던트 메타크릴레이트기로 전환시킴으로써 제조된 중합체
PM-2	KAYAMER PM-2; 비스(메타크릴옥시에틸) 포스페이트 (니뽀ن 기야꾸 (Nippon Kiyaku, 일본))
MHP	메타크릴로일옥시헥실 포스페이트 (하기한 제조 방법 참조)
CPQ	캄포르퀴논 (시그마-알드리치)
EDMAB	에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트 (시그마-알드리치)
DPIHFP	디페닐 요오도늄 헥사플루오로포스페이트 (존슨 매트헤이, 알파 애사르 디비전 (Johnson Matthey, Alpha Aesar Division, 미국 뉴저지주 워드 힐))
BHT	2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 (시그마-알드리치)
Nalco 1042	산성 콜로이드성 실리카 졸 (날코 코퍼레이션 (Nalco Corp., 미국 일리노이주 네이퍼빌))
Nalco 2329	수산화나트륨 안정화된 콜로이드성 실리카 졸 (날코 코퍼레이션)
A174	γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (오에스아이 스페셜티즈 (OSI Specialties, 미국 커넥티컷주 덴버리))

[0139]

충전제 A	실리카 클러스터로서 느슨하게 응집된 나노크기의 실리카 입자를 미국 특허 공개 2003/0181541 (Wu et al.)의 실시예 1A에 대한 절차 (별도의 소성 단계 없이)에 따라 자유 유동 건조 분말 형태로 제조하되, Nalco 1042 콜로이드성 실리카를 사용하고 충전제를 실란-처리하지 않았다.
충전제 B	실질적인 비정질 클러스터로서 느슨하게 응집된 나노크기의 실리카 및 지르코니아 입자를 미국 특허 6,572,693 (Wu et al.)의 컬럼 22에서 "클러스터 particles filler"에 대한 절차에 따라 건조 분말 충전제 형태로 제조하되; 충전제를 실란-처리하지 않고, 분쇄 후 추가의 화염 단계 (4시간 동안 550°C)가 있었다.
충전제 C	미국 특허 공개 2003/0198914 (Brennan et al.)에서 충전제 B에 설명된 바와 같이 제조된 실란-처리된 플루오로알루미노실리케이트 유리 충전제
충전제 D	실질적인 비정질 클러스터로서 느슨하게 응집된 나노크기의 실리카 및 지르코니아 입자를 미국 특허 6,572,693 (Wu et al.)의 컬럼 22에서 "클러스터 particles filler"에 대한 절차에 따라 건조 분말 충전제 형태로 제조하되; 충전제를 실란-처리하지 않았다.
PHOSCAL	카제인 인단백질-인산칼슘 착물을 포함하는 카제이네이트 물질 (엔에스아이 덴탈 (NSI Dental), 오스트레일리아)
Vitrebond 분말	VITREBOND Light Cure Glass Ionomer Liner/Base의 분말 성분 (쓰리엠 컴퍼니)
Vitrebond 액체/수지	VITREBOND Light Cure Glass Ionomer Liner/Base의 액체 성분 (쓰리엠 컴퍼니)
Vitremer 액체/수지	VITREMER Restorative의 액체 성분 (쓰리엠 컴퍼니)
AC-315	AVALURE 아크릴레이트계 중합체 (노베온, 인크.)

[0140]

출발 물질 제조

[0141]

6-메타크릴로일옥시헥실 포스페이트 (MHP)

[0142]

6-히드록시헥실 메타크릴레이트 합성: 1,6-헥산디올 (1000.00 g, 8.46 mol, 시그마-알드리치)을 기계 교반기 및 플라스크 내로 건조 공기를 취입하는 좁은 튜브가 장치된 1-리터 3구 플라스크에 넣었다. 고체 디올을 90°C로 가열하였고, 이 온도에서 모든 고체가 용융하였다. 계속 교반하면서, p-톨루엔술포산 결정 (18.95 g, 0.11 mol), 이어서 BHT (2.42 g, 0.011 mol) 및 메타크릴산 (728.49.02 g, 8.46 mol)을 첨가하였다. 5시간 동안 계속 90°C에서 교반하면서 가열하였고, 이 동안 각각의 30분 반응 시간 후 5-10분 동안 수돗물 흡인기를 사용하여 진공을 인가하였다. 가열기를 끄고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 점성 액체를 10% 수성 탄산나트륨으로 2회 (2 x 240 ml) 세척한 후, 물 (2 x 240 ml)로 세척하고, 마지막으로 100 ml의 포화 NaCl 수용액으로 세척하였다. 얻어진 오일을 무수 Na_2SO_4 를 사용하여 건조시킨 후, 진공 여과에 의해 단리하여 1067 g (67.70 %)의 6-히드록시헥실 메타크릴레이트를 황색 오일로서 얻었다. 상기 목적 생성물은 15-18%의 1,6-비스(메타크릴로일옥시헥산)과 함께 형성되었다. NMR 분석에 의해 화학 특성화하였다.

[0143] 6-메타크릴로일옥시헥실 포스페이트 (MHP) 합성: P_4O_{10} (178.66 g, 0.63 mol) 및 메틸렌 클로라이드 (500 ml)을 N_2 분위기 하에 기계 교반기가 장치된 1-리터 플라스크에서 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 플라스크를 얼음조 (0-5℃) 내에서 15분 동안 냉각시켰다. 계속 교반하면서, 6-히드록시헥실 메타크릴레이트 (962.82 g, 이는 3.78 mol의 모노-메타크릴레이트를 상기한 바와 같이 그의 디메타크릴레이트 부산물과 함께 함유하였다)를 플라스크에 2시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 첨가 완료 후, 혼합물을 얼음조에서 1시간, 이어서 실온에서 2시간 동안 교반하였다. BHT (500 mg)을 첨가한 후, 온도를 45분 동안 환류 (40-41℃)로 상승시켰다. 가열기를 끄고, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 진공 하에 용매를 제거하여 1085 g (95.5%)의 6-메타크릴로일옥시헥실 포스페이트 (MHP)를 황색 오일로서 수득하였다. NMR 분석에 의해 화학 특성화하였다.

[0144] 수지 A, B, C 및 D

[0145] 표 1에 나타난 성분들을 합하여 수지 A, B, C 및 D를 제조하였다.

표 1

[0146] 수지 A, B, C 및 D의 조성

성분 (중량%)	수지 A	수지 B	수지 C	수지 D
VBP	43.43	43.00	0	0
HEMA	22.27	22.05	17.00	0
BisEMA6	0	0	0	32.00
BisGMA	0	0	27	0
TEGDMA	0	0	38	32.00
MHP	0	0	14.34	0
PM-2	0	0	0	33.15
물	34.04	33.70	0	0
CPQ	0.30	0.30	0.32	0.3
DPIHFP	0	1.00	0.53	0
BHT	0.05	0.05	0.39	0.15
EDMAB	0	0	2.42	2.4
총	100	100	100	100

[0147] 실시예 1A 및 1B

[0148] 재석회화제로 처리된 실리카 나노클러스터 충전제

[0149] 실시예 1A. 충전제 A (나노클러스터 실리카) (20 g)를 탈이온수 (33.5 g)와 혼합하여 균질한 크림상 슬립 (slip)을 형성하였다. 별도로, 트리에틸 포스페이트 (2.24 g)을 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (4.82 g)에 첨가한 후 충전제 A 슬립과 완전히 혼합하였다. 산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:P = 5:3인 10 중량% CaO 및 P_2O_5 인 것으로 계산되었다. 생성되는 물질을 겹 건조시킨 후 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프 (ramp)로 300℃/2hr까지, 2hr 램프로 550℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 생성되는 분말 (실시예 1A로 지정됨)은 순백색이고, 분말의 X-선 회절 (XRD)은 $d = 5.4 \text{ \AA}$ 및 $d = 2.7 \text{ \AA}$ 에서 미량 나노결정질 피크를 갖는 실질적인 비정질 상 ($d = 4.11 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크)을 보여주었다.

[0150] 실시예 1B. 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (4.80 g)을 에탄올 중 P_2O_5 의 21% 용액 (4.19 g)과 혼합하였다. 생성되는 용액에 충전제 A (22 g) 및 에탄올 (8.58 g)을 일부씩 첨가하여 부을 수 있는 균질한 슬립을 형성하였다 (산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:P = 5:3인 10 중량% CaO 및 P_2O_5 인 것으로 계산되었다). 생성되는 물질을 유리 트레이에서 80℃에서 밤새 건조시킨 후, 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프로 300℃/2hr까지, 2hr 램프로 550℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 생성되는 분말 (실시예 1B로 지정됨)은 순백색이고, 분말의 XRD는 $d = 2.07 \text{ \AA}$ 및 $d = 1.60 \text{ \AA}$ 에서 미량 나노결정질 피크를 갖는 $d = 4.07 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상)를 보여주었다.

[0151] 실시예 1C. 트리에틸 포스페이트 (2.33 g)를 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (4.82 g)에 교반하면서 첨가한 후, 에탄올 (9.93 g), 이어서 충전제 A (나노클러스터 실리카) (20 g)를 첨가하여 균질한 크림상 슬립을

수득하였다. 생성되는 물질을 80℃에서 건조시킨 후, 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프로 350℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 생성되는 분말 (실시에 1C로 지정됨)은 순백색이었다. 산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:P = 5:3인 10 중량% CaO 및 P₂O₅인 것으로 계산되었다. 분말의 회절 (XRD)는 비정질 상 (d = 3.97 Å에서 넓은 피크)만을 보여주었다.

[0152] 실시예 1D - 1G

[0153] 재석회화제로 처리된 실리카 나노입자 충전제

[0154] 실시예 1D. 탈이온수 중 CaCl₂의 41 wt% 용액 (100.5 g)을 Nalco 1042 콜로이드성 실리카 졸 (52.5 g)에 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 탈이온수 중 K₂HPO₄ · H₂O의 44 wt% 용액 (154 g)을 첨가하였고, 그 후 졸은 상당히 점조해졌다. 졸을 캡 건조시키고, 유리 트레이에서 125℃에서 12시간 동안 더욱 건조시킨 후, 막자 사발로 분쇄하였다. 생성되는 백색 분말 (실시에 1C)의 XRD는 KCl 나노결정립 (D = >1500 Å) 및 CaPO₃(OH) (모네타이트 (monetite)) (D = 1275 Å)를 보여주었다.

[0155] 실시예 1E. 탈이온수 중 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O의 67 wt% 용액 (76.1 g)을 Nalco 1042 콜로이드성 실리카 졸 (221.5 g)에 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 탈이온수 중 NH₄PF₆의 50 wt% 용액 (27.2 g)을 첨가하였다. 졸을 캡 건조시킨 후 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프로 300℃/1hr까지, 2hr 램프로 550℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 분말을 8 hr 동안 볼-분쇄하였다. 생성되는 백색 분말 (실시에 1D)의 XRD는 나노결정질 CaF₂ (D = 255 Å), 및 나노결정질 Ca(PO₄)₃(OH,F) (히드록시- 및/또는 플루오로-아파타이트) (D = 165 Å)를 보여주었다.

[0156] 실시예 1F. 탈이온수 중 CaCl₂ · 2H₂O의 46 wt% 용액 (64.4 g)을 Nalco 2329 콜로이드성 실리카 졸 (429.3 g)에 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 탈이온수 중 Na₂FPO₃의 16 wt% 용액 (188.8 g)을 첨가하여 묽은 엷은 백색 졸을 수득하였다. 졸을 캡 건조시켰다. 생성되는 백색 분말 (실시에 1E)의 XRD는 d = 3.86 Å에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 NaCl 나노결정립 (D ≥ 1500 Å)을 보여주었다.

[0157] 실시예 1G. 탈이온수 중 CaCl₂ · 2H₂O의 46 wt% 용액 (64.5 g)을 Nalco 1042 콜로이드성 실리카 졸 (355.8 g)에 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 탈이온수 중 Na₂FPO₃의 16 wt% 용액 (189 g)을 첨가하여 묽은 약간 탁한 졸을 수득하였다. 졸을 캡 건조시켰다. 생성되는 백색 분말 (실시에 1F)의 XRD는 d = 3.96 Å에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 NaCl 나노결정립 (D ≥ 1500 Å)을 보여주었다.

[0158] 실시예 2A - 2Q

[0159] 재석회화제로 처리된 지르코니아-실리카 나노클러스터 충전제

[0160] 실시예 2A. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (100 g)를 탈이온수 (70.2 g)와 혼합하여 균질한 크림 상 슬립을 수득하였다. 별도로, 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (2.29 g)을 탈이온수 중 NH₄PF₆의 50% 용액 (4.01 g)과 혼합한 후, 충전제 B 슬립 내로 혼합하였다. 이론적 최종 조성물은 Ca:PF₆ = 1:2인 2 중량%의 Ca(PF₆)_n인 것으로 계산되었다. 생성되는 물질을 캡 건조시킨 후 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프로 300℃/2hr까지, 2hr 램프로 550℃/4hr까지, 2hr 주변 온도로. 생성되는 분말 (실시에 2A로 지정됨)은 순백색이고, 분말의 XRD는 비정질 부분으로 인해 d = 3.86 Å에서 넓은 피크, 및 미결정 크기 D = 65 Å인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.

[0161] 실시예 2B. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (50.3 g)를 탈이온수 (42 g)와 혼합하여 균질한 부드러운 슬립을 수득하였다. 별도로, 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (3.26 g)을 트리에틸 포스페이트 (3.87 g)와 혼합한 후 충전제 B 슬립 내로 혼합하였다. 칼슘-포스페이트 블렌드의 첨가시 슬립은 눈에 띄게 점조해졌다 (산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:P = 5:3인 4 중량% CaO 및 P₂O₅인 것으로 계산되었다). 생성되는 물질을 캡 건조시킨 후 다음과 같이 소성시켰다: 2hr 램프로 300℃/2hr까지, 2hr 램프로 550℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 생성되는 분말 (실시에 2B로 지정됨)은 순백색이고, 분말의 XRD는 d = 3.92 Å에서 넓은 피크 (비정질 상), 및 미결정 크기 D = 55 Å인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.

[0162] 실시예 2C. 탈이온수 (290.1 g)을 Na₂HPO₄ (47.5 g), Na₄P₂O₇ (3.1 g), 및 1M NaOH (335 g)와 혼합하여 인산나트륨 용액을 제조하였다. 별도로, 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (80 g)를 탈이온수 (22.7 g), 및

탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (53.3 g)과 혼합하였다. 생성되는 슬립을 인산나트륨 용액 (67.6 g)에 첨가하여 묽은 딜레이턴트 (dilatent) 슬립을 형성하고, 이를 진공 하에 10분 동안 놓은 후 오븐 내에서 60℃에서 3시간 동안 건조시켰다. 생성되는 분말 (실시에 2C로 지정됨)의 XRD는 $d = 3.87 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), 및 미결정 크기 $D = 65 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.

[0163] 실시예 2D 및 2E. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200 g)를 탈이온수 (206 g), 및 Na_2FPO_3 (10.44 g)와 격렬하게 교반하면서 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하였다. 이어서, 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (23.1 g)을 눈에 띄게 점조해진 슬러리에 첨가하였다 (이론적 최종 조성물은 $\text{Ca:FPO}_3 = 1:1$ 인 5 중량%의 $\text{Ca(FPO}_3)_n$ 인 것으로 계산되었다). 생성되는 물질을 겹 건조시켜 미세한 백색 분말을 수득하였다. 분말 (실시에 2D로 지정됨)의 XRD는 $d = 3.93 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), 미결정 크기 $D = 45 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정, 및 NaCl 나노결정립 ($D = 45 \text{ \AA}$)을 보여주었다. 분말의 샘플을 150℃에서 6시간 동안 더욱 가열하여 새로운 분말 (실시에 2E로 지정됨)을 제공하였고, 그에 대한 XRD는 $d = 3.86 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), 기본적으로 변하지 않은 NaCl 나노결정립, 및 미결정 크기가 $D = 30 \text{ \AA}$ 로 약간 감소된 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.

[0164] 실시예 2F. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200 g)를 탈이온수 (130.4 g), 및 탈이온수 중 염화칼슘 2수화물의 46% 용액 (69.1 g)과 격렬하게 교반하면서 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 이어서, 탈이온수 중 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 50% 용액 (110.9 g)을 슬러리에 첨가하였다 (산화물로서 이론적 최종 조성물은 $\text{Ca:P} = 2:1$ 인 6.1 중량% CaO 및 3.9 중량% P_2O_5 인 것으로 계산되었다). 생성되는 물질을 겹 건조시켜 미세한 백색 분말을 수득하고, 이를 125℃에서 12시간 동안 더욱 가열하였다. 생성되는 분말 (실시에 2F로 지정됨)의 XRD는 $d = 3.95 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), 미결정 크기 $D = 70 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정, 및 NaCl 나노결정립 ($D \geq 1500 \text{ \AA}$)을 보여주었다.

[0165] 실시예 2G. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200.5 g)를 탈이온수 (152.7 g), 및 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (55.8 g)과 격렬하게 교반하면서 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 이어서, 탈이온수 중 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 50% 용액 (147.3 g)을 슬러리에 첨가하였다. 슬러리 중량의 6%에 동일한 양의 폴리(N-비닐피롤리돈)을 슬러리 내로 혼합하였다. 산화물로서 이론적 최종 조성물은 $\text{Ca:P} = 1:1$ 인 4.4 중량% CaO 및 5.6 중량% P_2O_5 인 것으로 계산되었다. 생성되는 물질을 겹 건조시켜 부드러운 플레이크를 수득하고, 이를 다음과 같이 소성시켰다: 3℃/min 램프로 300℃/2hr까지, 2℃/min 램프로 550℃/6hr까지, 5℃/hr으로 주변 온도까지. 생성되는 분말 (실시에 2G로 지정됨)의 XRD는 $d = 3.81 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($D = 340 \text{ \AA}$), 미결정 크기 $D = 70 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정, 및 NaCl 나노결정립 ($D \geq 1500 \text{ \AA}$)을 보여주었다.

[0166] 실시예 2H. 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (109.7 g)을 에탄올 (48 g) 및 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (180 g)와 혼합하여 균질한 부드러운 슬립을 형성하였다. 이어서, 트리에틸 포스페이트 (25.8 g)를 첨가하였다 (산화물로서 이론적 최종 조성물은 $\text{Ca:P} = 1:1$ 인 10 중량% CaO 및 P_2O_5 인 것으로 계산되었다). 생성되는 물질을 겹 건조시킨 후 다음과 같이 소성시켰다: 3hr 램프로 400℃/4hr까지, 2hr 주변 온도까지. 생성되는 순백색 분말 (실시에 2H로 지정됨)의 XRD는 $d = 3.92 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상), 및 미결정 크기 $D = 55 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.

[0167] 실시예 2I. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (45.1 g)를 탈이온수 (59.4 g) 및 PHOSCAL (5.2 g)과 혼합하여 묽은 부드러운 균질 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 동일한 날에 겹 건조시켜 분말로 쉽게 분쇄되는 얇고 무른 플레이크를 수득하였다. 최종 분말 (실시에 2I로 지정됨)은 10% PHOSCAL 및 90% 충전제 B를 함유하였다.

[0168] 실시예 2J 및 2K. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200 g)를 에탄올 (105 g), 및 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (167.1 g)과 혼합하였다. 이어서, 에탄올 중 21% P_2O_5 의 용액 (14.6 g)을 첨가하여 묽은 균질 슬러리를 수득하고, 이를 동일한 날에 겹 건조시켜 분말로 쉽게 분쇄되는 부드러운 과립을 수득하였다 (실시에 2J로 지정됨). (산화물로서 이론적 최종 조성물은 $\text{Ca:P} = 5:1$ 인 10 중량% CaO 및 P_2O_5 인 것으로 계산되었다). 분말의 샘플을 150℃에서 16시간 동안 가열하여 새로운 분말 (실시에 2K로 지정됨)을 제공하였다. 2가지 분말의 XRD는 $d = 3.8\text{--}4.0 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 미결정 크기 $D = 35\text{--}40 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 갖는 결정 구조에서 실질적으로 동일하였다.

- [0169] 실시예 2L 및 2M. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (150.8 g)를 에탄올 (14 g), 및 에탄올 중 질산칼슘 4수화물의 30% 용액 (133.8 g)과 혼합하였다. 이어서, 에탄올 중 21% P_2O_5 의 용액 (34.6 g)을 첨가하여 균질 슬러리를 획득하고, 이를 5일 후 겹 건조시켜 분말 (실시예 2L로 지정됨)을 획득하였다 (산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:P = 5:3인 10 중량% CaO 및 P_2O_5 인 것으로 계산되었다). 분말의 샘플을 150℃에서 16시간 동안 가열하여 새로운 분말 (실시예 2M으로 지정됨)을 제공하였다. 분말의 XRD는 $d = 3.85 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 미결정 크기 $D = 40 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.
- [0170] 실시예 2N. 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (11.1 g)을 탈이온수 (191 g)와 혼합한 후 탈이온수 중 NH_4PF_6 의 50% 용액 (19.8 g)을 첨가하여 투명한 용액을 형성하였다. 이어서, 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200 g)를 첨가하여 부드럽고 균질한 부을 수 있는 슬러리를 획득하고, 이를 동일한 날에 겹 건조시켰다 (이론적 최종 조성물은 Ca:PF₆ = 1:2인 5 중량% $Ca(PF_6)_n$ 인 것으로 계산되었다). 생성되는 분말을 다음과 같이 소성시켜 순백색의 무른 분말 (실시예 2N으로 지정됨)을 획득하였다: 3hr 400℃/6hr까지, 2hr 주변 온도까지. 분말의 XRD는 $d = 3.94 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 미결정 크기 $D = 50 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.
- [0171] 실시예 2O. 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (21.6 g)을 탈이온수 (158.5 g)와 혼합한 후 탈이온수 중 NH_4PF_6 의 50% 용액 (39.7 g)을 첨가하여 투명한 용액을 형성하였다. 이어서, 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (200 g)를 첨가하여 부드럽고 균질한 부을 수 있는 슬러리를 획득하고, 이를 동일한 날에 겹 건조시켰다 (이론적 최종 조성물은 Ca:PF₆ = 1:2인 10 중량% $Ca(PF_6)_n$ 인 것으로 계산되었다). 생성되는 분말을 400℃/6hr로 3hr, 주변로 2hr 소성시켜 순백색의 무른 분말 (실시예 2O로 지정됨)을 획득하였다. 분말의 XRD는 $d = 3.97 \text{ \AA}$ 에서 넓은 피크 (비정질 상) 및 미결정 크기 $D = 55 \text{ \AA}$ 인 단사정계 지르코니아 나노결정을 보여주었다.
- [0172] 실시예 2P. 탈이온수 중 질산칼슘 4수화물의 67% 용액 (10.8 g)을 탈이온수 (180 g) 및 충전제 D (270 g)와 혼합하여 균질한 크림상 슬립을 형성하였다. 이어서, 탈이온수 중 NH_4PF_6 의 50% 용액 (20 g)을 격렬하게 교반하면서 첨가하여 슬립을 획득하고 이를 겹 건조시켜 순백색 분말 (실시예 2P로 지정됨)을 획득하였다. 산화물로서 이론적 최종 조성물은 Ca:PF₆ = 1:2인 5 중량% $Ca(PF_6)_n$ 인 것으로 계산되었다.
- [0173] 실시예 2Q. 충전제 B (나노클러스터 지르코니아-실리카) (60.5 g)를 탈이온수 (125.5 g) 중에 슬러리화한 후, 여기에 탈이온수 중 트리플루오로아세트산의 10% 용액 (1.43 g), 이어서 A-174 (4.50 g)를 첨가하였다. 생성되는 묽은 슬러리를 2 hr 동안 격렬하게 교반하면서 반응시켰다. 이어서, 탈이온수 중 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 의 46 wt% 용액 (14.1 g)에 이어 탈이온수 중 Na_2FPO_3 의 16 wt% 용액 (10.44 g)을 첨가하였다. 생성되는 슬러리를 유리 트레이에서 80℃에서 9 hr 동안 건조시켰다.
- [0174] 실시예 2AA - 2JJ
- [0175] 재석회화제로 처리된 충전제를 함유하는 경화가능 수지
- [0176] 실시예 2AA. 실시예 2G 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2AA로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0177] 실시예 2BB. 실시예 2A 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2BB로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0178] 실시예 2CC. 실시예 1G 충전제 (55%)를 Vitremer 수지에 첨가하여 실시예 2CC로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0179] 실시예 2DD. 실시예 1F 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2DD로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0180] 실시예 2EE. 실시예 1D 충전제 (55%)를 Vitremer 수지에 첨가하여 실시예 2EE로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0181] 실시예 2FF. 실시예 1D 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2FF로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0182] 실시예 2GG. 실시예 1E 충전제 (55%)를 Vitremer 수지에 첨가하여 실시예 2GG로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0183] 실시예 2HH. 실시예 1E 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2HH로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0184] 실시예 2II. 실시예 1F 충전제 (55%)를 Vitremer 수지에 첨가하여 실시예 2II로 지정된 페이스트를 획득하였다.
- [0185] 실시예 2JJ. 실시예 2Q 충전제의 일부 (3.5 g)를 수지 D (2.4 g)와 혼합하여 묽은 유동가능 페이스트 (실시예 2JJ)를 획득하였다. 페이스트의 광 경화된 1-mm 두께 디스크는 Macbeth 농도계에서 시각적 불투명도가 0.347이

었다.

[0186] 실시예 2KK. 실시예 1G 충전제 (55%)를 Vitremer 수지에 첨가하여 실시예 2KK로 지정된 페이스트를 수득하였다.

[0187] 실시예 2LL. 실시예 1F 충전제 (55%)를 수지 C에 첨가하여 실시예 2LL로 지정된 페이스트를 수득하였다.

[0188] 실시예 3-8 및 비교예 1-2

[0189] 재석회화제로 처리된 나노클러스터 충전제를 함유하는 RMGI 조성물

[0190] 재석회화제로 처리된 나노충전제 클러스터 충전제 (분말 2 - 실시예 1A, 1C, 2J, 2A, 및 2I)를 Vitrebond 분말 (분말 1)과 혼합한 후, 다양한 액체 수지와 혼합하여 각각 실시예 3-8로 지정된 균질 RMGI 페이스트를 수득하였다. 이들 페이스트를 압축 강도 (CS), 직경 인장 강도 (DTS), 작업 시간, 분광 불투명도, 및 상아질 (AD) 및 법랑질 (AE)에 대한 부착에 대해 본원에 기재된 시험 방법에 따라 평가하고 결과를 시판 VITREBOND (VB) Light Cure Glass Ionomer Liner/Base 제품 (비교예 (CE) 1 및 2)로부터의 결과에 비교하였다 (이들 물질의 AD 및 AE 시험을 위해, 추가의 단계를 수행하였다: 치과용 접착제 (3M ESPE Singlebond Plus 치과용 접착제)를 경화된 물질 상에 브러싱한 다음, 10초 동안 광 경화시킨 후 복합재를 적용하였다). 페이스트 조성을 표 2A에 제공하고, 평가 결과를 표 2B에 제공한다.

표 2A

실시예	분말 1	분말 2	액체 수지	P1/P2/L
3	Vitrebond	실시예 1A	Vitremer	0.5/0.5/1
4	Vitrebond	실시예 1C	수지 B	1.08/0.12/1
5	Vitrebond	실시예 1C	수지 B	1.14/0.06/1
6	Vitrebond	실시예 2J	수지 B	1.14/0.06/1
7	Vitrebond	실시예 2A	Vitremer	0.5/0.5/1
8	Vitrebond	실시예 2I	수지 B	0.5/0.5/1
CE 1	Vitrebond	없음	Vitrebond	1.4/0/1
CE 2	Vitrebond	없음	Vitrebond	1.2/0/1

표 2B

실시예	분광 불투명도	CS MPa (SD)	DTS MPa (SD)	작업 시간 분:초	상아질 부착 MPa (SD)	법랑질 부착 MPa (SD)
3	65.7	40 (1.84)	7.38 (0.60)	4:55	0.00 (0.00)	NT
4	NT*	92 (6.53)	19.39 (1.60)	NT	10.18 (3.22)	8.77 (2.03)
5	NT	117 (5.19)	20.42 (1.93)	5:05	9.05(0.99)	8.94 (4.12)
6	NT	92 (10.42)	15.46 (1.12)	NT	5.85 (1.88)	12.01 (1.55)
7	68.4	104 (5.11)	18.63 (1.87)	NT	5.22 (1.66)	9.19 (2.99)
8	74.2	86 (7.38)	15.80 (1.63)	NT	6.90 (1.56)	NT
CE 1	77.2	113 (9.50)	25.32 (1.73)	4:55	6.86 (5.59)	12.94 (1.03)
CE 2	NT	108 (6.55)	21.60 (0.89)	NT	NT	NT
*NT- 시험되지 않음						

[0193] 실시예 9-14

[0194] 재석회화제로 처리된 나노클러스터 충전제를 함유하는 산성 수지 조성물

[0195] 재석회화제로 처리된 나노클러스터 충전제를 함유하는 산성 수지 조성물 (실시예 9-14)을 표 3에 나타난 성분을 혼합함으로써 제조하였다. 생성되는 페이스트 조성물을 압축 강도 (CS), 직경 인장 강도 (DTS), 분광 불투명도, 및 상아질 및 법랑질에 대한 부착에 대해 본원에 기재된 시험 방법에 따라 평가하고 결과를 표 3에 제공한다 (이들 물질의 AD 및 AE 시험을 위해, 얇은 층의 물질을 도포하고 30초 동안 정치시킨 후 30초 동안 광 경화시켰다). 조성물은 뛰어난 강도 및 치아 구조에 대한 부착을 보였다.

표 3

[0196]

실시예	조성물 (수치는 중량%임)	분광 불투명도	CS MPa (SD)	DTS MPa (SD)	상아질 부착 MPa (SD)	법랑질 부착 MPa (SD)
9	실시예 2D - 55 수지 C - 45	28.9	244 (41)	45 (5.3)	5.23 (0.94)	23.60 (8.20)
10	실시예 2H - 55 수지 C - 45	40.3	263 (50)	35 (19.9)	1.42 (1.99)	25.30 (12.86)
11	실시예 2F - 55 수지 C - 45	49.9	162 (31)	24 (3.1)	8.45 (1.18)	8.11 (2.95)
12	실시예 2J - 55 수지 C - 45	29.7	93 (26)	11 (0.3)	3.52 (1.25)	6.40 (1.35)
13	실시예 2I - 40 수지 D - 45 충전제 C - 15	45.7	180 (52)	28 (8.7)	NT	NT
14	실시예 2D - 55 수지 D - 45	35.8	237 (30)	35 (3.6)	7.29 (1.16)	1.37 (0.66)

[0197]

실시예 15

[0198]

재석회화제로 처리된 나노클러스터 충전제를 함유하는 치아 코팅 조성물

[0199]

실시예 2P (1.6 g)를 에탄올 중 25% AVALURE AC-315 중합체의 용액 (1.5 g)과 블렌딩하여 실시예 15로 지정된 탁한 분산액을 형성하였다. 분산액은 유리 슬라이드 상에 도포하고 건조시킨 후 단단한 흐린 코팅 (즉, 필름)을 형성하였다. 상기 분산액으로 부분적으로 코팅되고 건조된 유리 슬라이드를 탈이온수 내에서 62시간 동안 주변 조건 하에 유지시켰다. 필름은 시각적으로 무손상으로 유지되고, 중량 손실을 나타내지 않았다.

[0200]

칼슘 이온 방출 평가

[0201]

충전제 실시예 1A, 1B, 2A, 2B, 2C, 2D, 2F, 2G, 2H, 2N; RMGI 실시예 3, 7, 및 8; 충전제 + 산 수지 실시예 9 및 10; 및 충전제 + 경화가능 수지 실시예 2AA-2II를 시간에 따른 칼슘 및 인 방출에 대해 본원에 기재된 시험 방법에 따라 평가하였다. ICP 방법 (유도 결합 플라즈마 분광학을 통한 칼슘 및 인 이온) 및 칼슘-선택적 전극 (Ca-E) 방법 (칼슘 이온만)에 대해 결과를 기록하고 표 4에 제공한다.

표 4

[0202]

시간에 따른 칼슘 및 인 이온의 방출 (모든 값은 마이크로그램 (이온)/g (디스크)/일 단위임)

실시예	7일			30일			60일			180일		
	ICP		Ca-E	ICP		Ca-E	ICP		Ca-E	ICP		Ca-E
	Ca	P	Ca	Ca	P	Ca	Ca	P	Ca	Ca	P	Ca
2C	385.9	630.6	NT	72.21	41.95	NT	41.05	8.88	NT	NT	NT	8.83
2G	202.0	362.2	NT	43.79	48.80	NT	24.94	30.00	NT	NT	NT	7.52
2F	NT	411.4	NT	91.26	27.02	NT	44.73	11.47	NT	NT	NT	9.70
2B	71.42	127.4	NT	15.46	31.00	NT	9.48	15.50	NT	NT	NT	1.35
1B	336.0	971.2	NT	38.42	35.13	NT	23.76	8.63	NT	NT	NT	3.97
1A	299.1	650.7	NT	53.95	33.00	NT	25.30	5.36	NT	NT	NT	3.40
2H	545.5	94.14	NT	81.02	12.05	NT	48.31	4.60	NT	NT	NT	9.52
2A	28.2	49.30	NT	8.15	27.81	NT	6.31	6.25	NT	NT	NT	1.33
2N	117.1	150.8	NT	20.35	27.40	NT	11.14	12.31	NT	NT	NT	2.73
2D	493.0	449.8	NT	49.83	27.47	NT	NT	NT	28.09	NT	NT	3.19

[0203]

3	NT	NT	4.34	NT	NT	8.55	NT	NT	5.77	NT	NT	NT
7	NT	NT	4.07	NT	NT	4.52	NT	NT	3.22	NT	NT	NT
8	NT	NT	1.87	NT	NT	2.72	NT	NT	3.92	NT	NT	3.17
9	NT	NT	58.93	NT	NT	7.52	NT	NT	6.56	NT	NT	4.20

10	NT	NT	50.96	NT	NT	38.81	NT	NT	22.17	NT	NT	15.20
2AA	46.71	60.22	NT	16.88	19.86	NT	5.86	11.87	NT	NT	NT	1.75
2BB	18.73	91.45	NT	6.45	8.03	NT	6.16	3.68	NT	NT	NT	NT
2CC	2053	2852	NT	352.7	523.8	NT	240.5	268.5	NT	NT	NT	71.87
2DD	713.1	768.7	NT	338.9	309.6	NT	165.4	125.2	NT	NT	NT	NT
2EE	132.5	295.1	NT	63.43	55.63	NT	59.47	32.72	NT	NT	NT	17.18
2FF	111.7	281.2	NT	19.41	50.55	NT	16.11	14.90	NT	NT	NT	NT
2GG	1552	2641	NT	145.7	93.96	NT	NT	NT	73.65	NT	NT	12.85
2HH	NT	NT	192.2	NT	NT	41.43	NT	NT	32.70	NT	NT	20.70
2II	2276	2541	NT	178.6	91.74	NT	NT	NT	76.27	NT	NT	11.49

[0204] 상아질 재석회화 평가

[0205] 실시예 3 (분말 성분이 칼슘 및 포스페이트제로 처리된 나노클러스터 실리카를 포함하는 RMGI 조성물)을 상아질 재석회화에 대해 본원에 기재된 시험 방법에 따라 평가하였고, 이는 노출된 병변부 영역에서 적용된 시멘트 인접하게 3주 후 우수한 재석회화를 보여주었다.

[0206] 상아질 평가에서 탈회현상에 대한 저항성

[0207] RMGI 실시예 6, 7, 및 8; 및 비교예 1 및 5 (VITREBOND Light Cure Glass Ionomer Liner/Base 및 FILTEK Z250 Universal Restorative 시스템)을 상아질에서 탈회현상에 대한 저항성에 대해 본원에 기재된 시험 방법에 따라 평가하였다. 생성되는 미세방사선사진 및 관련 데이터 (표 5)는 플루오라이드 방출 또는 재석회화 가능성을 갖지 않는 물질에 대해 예상되는 바와 같이 모든 FILTEK Z250 샘플이 완전 병변부를 가졌음을 보여주었다. VITREBOND 제품은 FILTEK Z250에 대한 산 공격에 대한 저항성을 향상시켰고, 실시예 6-8은 모두 저항성을 훨씬 더 향상시켰고, 보다 적은 샘플이 "완전 병변부"에 존재하고, 보다 많은 샘플이 적용된 시멘트 부근에 존재하는 광물을 가졌다.

표 5

[0208] 각각의 병변부 카테고리 내의 샘플의 %

병변부 카테고리	VITREBOND	Z250	실시예 6	실시예 7	실시예 8
완전 병변부	27.3	100.0	18.2	9.5	10.5
물질 부근에 보다 얇은 병변부	33.3	0.0	13.6	47.6	31.6
물질 부근의 무손상 상아질, 병변부는 보다 멀리 떨어져짐	39.4	0.0	68.2	42.9	57.9
식별가능한 병변부 없음	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0209] 본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범위와 취지를 벗어나지 않으면서 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명은 본원에 기재된 예시적인 실시태양 및 실시예에 의해 과도하게 제한되는 것으로 의도되지 않고, 상기 실시예 및 실시태양은 단지 예로서 제시되고, 본 발명의 범위는 다음과 같이 본원에 기재된 청구의 범위에 의해 서만 제한되는 것으로 의도됨을 이해해야 한다.