(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
A61K 8/25 (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0129288
(43) 공개일자 2006년12월15일

(21) 출원번호 10-2006-7014796
(22) 출원일자 2006년07월21일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/014614
국제출원일자 2004년12월22일
(87) 국제공개번호 WO 2005/060921
국제공개일자 2005년07월07일

(30) 우선권주장 03 029 538.0 2003년12월22일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 3엠 에에스페에 악티엔 게젤샤프트
독일 제펠트 에에스페에 플라츠(우:데-82229)

(72) 발명자 회쉘러, 스테판
독일 82211 헤르슁 필젠제에스트라쎄 9아
알브레흐트, 디르크
독일 82211 헤르슁 리씽스트라쎄 11
스티프쉴트, 안드레아
독일 86899 란트스베르크 아호르날레에 169
데데, 카르스텐
독일 86899 란트스베르크 카르벤델스트라쎄 29

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 유리 충전 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 평균 입도가 0.1 내지 20 ㎛인 유리 충전 재료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 유리 충전 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 유리 충전 재료는 이산화규소 (SiO_2) 65 내지 99.95 몰%, 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 15 몰%, 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 0 내지 30 몰%, 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 4 몰%, 및 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 25 몰%를 포함한다. 유리 충전 재료는 알칼리 이온을 저 농도로 함유하고, 양이온 경화 특성을 갖는 복합재 및 치과용 복합재와 치과용 보철 재료용으로 사용된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 이산화규소 (SiO_2) 65 내지 99.95 몰%,

b) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 15 몰%,

c) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 0 내지 30 몰%,

d) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 4 몰%, 및

e) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 25 몰%

를 포함하며, 유리 충전재 입자의 평균 입도가 0.1 내지 20 ㎛이고, 상기 입자가 내부 대역 및 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 가지며, 내부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도에 대한 외부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도의 비율이 10% 이하이고, 내부 대역의 알칼리 이온이 외부 대역으로 유의하게 이동하지 않는, 치과용 복합재 및 치과용 보철재에 사용하기 위한 유리 충전 재료.

청구항 2.

f) 이산화규소 (SiO_2) 75 내지 96.95 몰%,

g) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 10 몰%,

h) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 3 내지 30 몰%,

i) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 3 몰%, 및

j) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 15 몰%

를 포함하며, 유리 충전재 입자가 내부 대역 및 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 가지고, 내부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도에 대한 외부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도의 비율이 10% 이하이며, 내부 대역의 알칼리 이온이 건조 공정에 의해 입자 중에 고정된, 치과용 복합재 및 치과용 보철재에 사용되는 유리 충전 재료.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

f) 이산화규소 (SiO_2) 75 내지 96.95 몰%,

g) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 5 몰%,

h) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 3 내지 30 몰%,

i) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 2 몰%, 및

j) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 5 몰%

를 포함하는 유리 충전 재료.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, e) 알칼리 금속 산화물의 농도가 2 몰% 이하, 바람직하게는 1 몰% 이하인 유리 충전 재료.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 충전재 입자의 평균 입도가 0.5 내지 3 ㎛, 바람직하게는 0.5 내지 1 ㎛인 유리 충전 재료.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 최대 입도가 100 ㎛ 이하, 바람직하게는 5 ㎛ 이하인 유리 충전 재료.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 충전 재료의 굴절률 n_D가 1.49 내지 1.55의 범위인 유리 충전 재료.

청구항 8.

g) SiO_2 54 내지 91 몰%, Al_2O_3 및(또는) B_2O_3 0 내지 13.6 몰%, ZrO_2 및(또는) TiO_2 및(또는) HfO_2 및(또는) Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) Ce_2O_3 및(또는) 다른 란탄족 산화물 0 내지 27.3 몰%, 알칼리 금속 산화물 9 내지 20 몰%, 및 알칼리 토금속 산화물 0 내지 22.7 몰%의 조성물을 1200 내지 1800 ℃의 온도에서 30 분 이상 용융시키고,

h) 냉수 중으로 또는 금속 롤러 상에 옮김으로써 용융된 유리를 파쇄하고,

i) b)에 의해 얻어진 유리 과립을 평균 입도 d_{50} 0.1 내지 20 ㎛로 분쇄하고,

j) 유리 분말을 과량의 탈알칼리제로 탈알칼리화하고,

k) 탈알칼리제를 제거하고, 여액이 중성이 될 때까지 극성 용매로 유리 분말을 세척하고,

l) 유리 분말을 200 내지 1100 ℃의 온도에서 30 분 이상 동안 건조하는 것을 포함하는, 평균 입도가 0.1 내지 20 ㎛인 치과용 복합재 및 치과용 보철재에 사용되는 유리 충전 재료의 제조 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 용융 온도가 1400 내지 1700 ℃, 바람직하게는 1450 내지 1550 ℃인 방법.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 탈알칼리제가 산성 조성물인 방법.

청구항 11.

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 탈알칼리제가 무기산 또는 유기산, 바람직하게는 HCl, HJ, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, $HClO_4$, CH_3COOH, COOH-COOH, H-COOH, 시트르산, 타르타르산 또는 폴리카르복실산인 방법.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 극성 용매가 물 또는 물과 다른 극성 용매, 바람직하게는 에탄올 또는 아세톤과의 혼합물로 구성되는 것인 방법.

청구항 13.

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 탈알칼리화를 50 내지 200 ℃의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 14.

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 분말 대 탈알칼리제의 비율이 1:5 내지 1:1000, 바람직하게는 1:10, 더욱 바람직하게는 1:20인 방법.

청구항 15.

a) 이산화규소 (SiO_2) 75 내지 96.95 몰%,

b) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 10 몰%,

c) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 3 내지 30 몰%,

d) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 3 몰%, 및

e) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 15 몰%

를 포함하며, 유리 충전 재료의 입자가 제8항 내지 제14항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 치과용 복합재 및 치과용 보철재에 사용되는 유리 충전 재료.

청구항 16.

a) 1종 이상의 양이온 및(또는) 라디칼 경화성 단량체 3 내지 80 중량%,

b) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 유리 충전 재료 3 내지 90 중량%,

c) 1종 이상의 방사선 불투과성 충전재 0 내지 90 중량%,

d) 개시제, 지연제 및(또는) 촉진제 0.01 내지 25 중량%, 및

e) 보조제 0 내지 25 중량%

를 함유하는 중합가능한 치과용 재료.

청구항 17.

제16항에 있어서, 경화성 단량체가 에폭시드 단량체인 중합가능한 치과용 재료.

청구항 18.

치과용 충전 재료, 치과용 접합제, 치과용 결합 재료, 치과용 보철 재료에서의, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 유리 충전 재료의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 유리 충전 재료에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 양이온 경화 특성을 갖는 복합재 및 치과용 복합 재료용 유리 충전 재료를 개시한다.

배경기술

본 발명의 유리 충전 재료는 복합재의 경화 특성에 영향을 주지 않고, 경화된 가소성 중합체의 기계적 특성 (즉, 치아 충전)을 열화시키지 않으며, 복합재의 저장 수명 안정성을 감소시키지 않는다.

이는 유리 충전 재료의 입자가 내부 대역과 외부 대역을 갖되, 외부 대역은 알칼리 금속 산화물을 거의 함유하지 않고, 내부 대역의 알칼리 금속 산화물이 외부 대역으로 유의하게 이동하지 않는 유리 충전 재료에 의해 달성될 수 있다.

본 발명은 또한 복합재의 경화 특성에 영향을 주지 않고, 경화된 가소성 중합체의 기계적 특성을 열화시키지 않으며, 복합재의 저장 수명 안정성을 감소시키지 않는 유리 충전 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 양이온 경화 특성을 갖는 복합재, 더욱 구체적으로는 치과용 복합재용 유리 충전 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

"중합가능한 수지"란 용어는 인접 개시에 의해 중합되는 단량체 또는 단량체들의 혼합물을 의미한다. 중합가능한 수지는 단량체들을 기재로 하는 예비중합된 올리고머 및(또는) 중합체 소정량을 함유할 수 있다.

중합가능한 수지는 종종 미경화 물질의 특성을 향상시키기 위해 충전 재료와 혼합된다. 하기에서는, 이 재료를 "복합재" 또는 "복합 재료", 즉 치과용 복합 재료이라 부른다.

본 발명에서, "가소성 중합체"란 용어는 단량체를 전혀 함유하지 않거나 또는 단지 소량만 함유하는, 중합 후 경화된 물질을 의미한다. 충전재를 중합가능한 수지에 첨가함으로써, 적절한 경화 후에 얻어진 가소성 중합체에서도 개선된 특성을 나타낸다.

경화성 복합재용의 유리 충전 재료는 수많은 문헌에 개시되어 있다.

EP 제716 049 A2호는 산화물에 대한 중량을 기준으로 실리카 50 내지 75 중량%, 지르코니아 5 내지 30 중량%, 산화리튬 0 내지 5 중량%, 산화나트륨 0 내지 25 중량%, 산화칼륨 0 내지 25 중량% 및 알칼리 금속 산화물 0 내지 25 중량%를 포함하는, X선 흡수 특성이 양호한 바륨 무함유 치과용 유리를 개시하고 있다.

EP 제634 373호는 실리카 45 내지 65 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량%, 산화알루미늄 5 내지 20 중량%, 산화칼슘 0 내지 10 중량%, 산화스트론튬 15 내지 35 중량% 및 불소 0 내지 2 중량%를 포함하는, X선 흡수 특성이 양호한 바륨 무함유 치과용 유리를 개시하고 있다.

EP 제0 102 199호는 개선된 기계적 특성 및 가수분해 안정성을 갖는 치과용 보철재 조성물에 관한 것이다. 이 문헌에 개시된 충전재는 SiO_2, BaO, B_2O_3 및 Al_2O_3의 공융 조성물이다. 따라서, 이는 소정의 비교적 다량의 BaO, B_2O_3 및 Al_2O_3를 함유한다.

US 제6,270,562 B1호는 섬유상 물질 및 표면-개질 입자의 하나 이상의 형태를 포함하는 치과용 복합재 및 치과용 보철재에 사용되는 충전 재료에 관한 것이다. 표면-개질 입자를 섬유 물질에 결합시켜 섬유 물질의 표면적을 증가시키고 섬유 물질의 결합 특성을 개선시켜 치과용 복합재에서 섬유 물질이 수지 매트릭스 물질에 더 잘 결합되게 한다.

WO 제99/20225호는 유리 섬유 충전재를 포함하는 치과용 복합 재료를 형성하기 위한 조성물의 제조 방법을 기재하고 있다. 이러한 섬유는 실질적으로 유리 섬유의 연화점 미만의 온도에서 유리 섬유를 가열함으로써 치밀화 및 취화된 유리 섬유를 연마함으로써 얻어진다.

US 제6,022,819호는 SiO_2 50 내지 85 중량%, Al_2O_3 2 내지 18 중량% 및 플럭스(flux) 2 내지 23 중량%를 포함하는 자기 조성물에 관한 것이다. 플럭스는 K_2O, Na_2O, Li_2O, CaO, P_2O_5, F, BaO, B_2O_3 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

EP 제997 132 A1호는 이산화규소 20 내지 45 중량%, 산화알루미늄 5 내지 35 중량%, 산화아연 2 내지 20 중량%, 산화지르코늄 2 내지 10 중량%, 불소 2 내지 10 중량% 및 산화나트륨 1 내지 10 중량%를 포함하는, X선 불투과성의 바륨 무함유 치과용 유리를 개시하고 있다.

DE 제198 46 556호는 결합제로서의 중합가능한 단량체, 에폭시드, 개질된 유기 폴리실록산, 액체 결정 단량체, 옥세탄, 스피로-오르토 에스테르 또는 카르보네이트, 고온-, 저온- 또는 광-중합을 위한 촉매, 무기 충전재 (A) 20 내지 70 중량%, 다른 충전재 (B) 0 내지 60 중량% 및 통상적인 첨가제 0 내지 2 중량%를 기재로 하는 치과용 재료를 기재하고 있다. 무기 충전재 (A)는 임의로 중합된 형태의 결합제로 충전된 마이크로- 및(또는) 메조-포어를 갖는 다공성 유리 세라믹으로 구성된다.

WO 제02/055028 A2호는 충전 재료를 갖는 중합가능한 치과용 재료를 기재하고 있다. 충전 재료는 용융법에 의해 제조되며, 굴절률 n_D가 1.49 내지 1.54가 되도록 선택되어, 20 내지 25 ℃ 범위의 온도에서 9 개월 이상 저장된 후의 중합가능한 치과용 재료의 점도가 중합가능한 치과용 재료이 제조된지 24 시간 후에 측정한 초기값의 +/- 50%의 값이 되도록 하며, 이에 따라 중합가능한 치과용 재료은 일단 중합이 개시되면 치과용 재료에 의해 생성된 최대 열 플럭스의 양이 0.8 mW/mg 이상이 되는 방식의 반응성을 가지게 되고, 상기 최대 열 플럭스는 60 초 이하의 시간 동안에 달성된다.

EP 제023 013 B1호는 평균 입도가 0.5 ㎛ 이상인 칼슘 알루미늄 플루오로실리케이트 유리 분말에 관한 것이며, 이 분말 입자는 표면에 칼슘이 없도록 하여 분말 입자의 표면에서의 Si/Ca 원자비에 대한 코어 영역에서의 Si/Ca 원자비의 비율이 2.0 이상이다. 이 문헌은 또한 입자 표면으로부터 깊이 약 50 nm 이하에서 이러한 이온을 제거하는 방법을 기재하고 있다. 이 칼슘 알루미늄 플루오로실리케이트 유리 분말은 유리 이오너머 접합제로 사용된다.

EP 제819 103호에는 유리 기재의 제조 방법이 개시되어 있다. 한 단계에서, 실리카-소다-라임 유리 기재의 표면을 충분한 제1의 시간 및 제1의 온도에서 제1의 깊이까지 이온 교환 처리하여 강화된 표면을 갖는 이온 교환 처리된 유리를 제공한다. 다음 단계에서, 이온 교환 처리된 유리의 표면을 충분한 제2의 시간 및 제2의 온도에서 제2의 깊이 (제2의 깊이는 제1의 깊이보다 작음)까지 탈알칼리화 처리하여 유리 표면으로부터 알칼리 이온을 제거한다. 본 문헌에서, 탈알칼리화의 방

법은 1 ㎛ 미만의 깊이까지 이온을 제거하는 데에만 유용하다. 추가로 이 방법에은 100 ℃를 초과하는 온도가 요구된다. 탈알칼리화는 $AlCl_3$ 또는 $(NH_4)_2SO_4$를 사용하여 수행한다. 이러한 시약으로 처리된 충전재는 본원에 기재된 복합재용으로 사용할 수 없는데, 이는 충전된 복합재에서 짧은 저장 수명 등의 다른 문제점을 야기하기 때문이다. 탈알칼리화는 디스크 등의 경질 표면에 대해서만 기재되어 있고, 분말 입자에 대해서는 기재되어 있지 않다.

DE 제37 41 031 A1호에는 탈알칼리화 유리를 제조하는 또 다른 방법이 개시되어 있다. 유리를 탈알칼리 매질의 산성 기체와 접촉시킨다. 이는 거울 등의 코팅된 유리 부위를 갖는 제품에 특히 유용하다.

유리 충전 재료는 가소성 중합체의 기계적 특성을 증진시키기 위해 사용된다. 유리 충전 재료를 중합가능한 수지에 첨가하여 얻어진 복합 재료는 성형성이며 취급 도구에 부착되지 않는 등의 양호한 취급 특성을 나타낸다. 이러한 충전된 복합 재료의 경화된 가소성 중합체는 그 밖에도 개선된 강도, 탄성 계수, 경도 및 내마모성을 나타낸다. 이러한 복합재는 전자 공학, 정밀 작업 기술, 하우징의 제조, 가재 (household) 및 의료적 용도, 예컨대 조인트 임플란트 또는 치과용 재료에서 사용된다.

치과용 복합 재료에서의 충전재는 X선 불투과성, 유전 특성, 생체혼화성 및 특정 굴절률과 같은 추가의 요구사항을 충족해야만 한다. 가시광선에 대해 목적하는 반투명성을 갖는 치과용 재료을 얻기 위해, 상기 굴절률은 중합가능한 수지의 굴절률과 유사해야 한다.

중합가능한 수지 조성물에는 추가로 충전재의 특정한 화학적 특성이 요구된다. 이는 충전재가 중합 반응에 영향을 주지 않아야 하고 개시제계와 반응하지 않아야 한다는 것을 의미한다. 중합은 예를 들어 수지의 기재부를 수지 일부를 함유하는 개시제와 혼합하거나 (2성분계) 또는 감광성 개시제계를 함유하는 수지를 노광하는 등의 여러가지 방법으로 개시된다. 당업계에서 사용되는 개시제계는 라디칼성 또는 이온성, 바람직하게는 양이온성으로 반응된다. 따라서, 이들은 물, 염기성 물질 또는 산의 존재에 민감하다.

주로 사용되는 충전 재료는 석영 또는 유리이다. 석영 물질은 정해져 있는 화학적 조성으로 인해 굴절률 n_D가 1.55이다. 상이한 굴절률을 갖는 다양한 중합가능한 수지에 대해 이러한 굴절률을 갖는 충전재는 반투명성 복합재가 얻어질 수 없기 때문에 별로 적합하지 못하다. 유리 충전재의 경우는, 충전재의 적당한 굴절률을 유리의 인접한 조성에 의해 조절할 수 있다.

유리 충전 재료를 얻기 위해, 주 성분인 SiO_2, B_2O_3, P_2O_5를 다른 1족 또는 2족 원소, 전이 원소 또는 란탄족 원소의 산화물, 수산화물 또는 탄산염과 함께 혼합한다. 혼합물을 1250 내지 1650 ℃의 온도에서 유리로 용융시킨다. 성분들이 용융 온도 및 용융된 유리의 점도를 크게 감소시키는 1족 원소 (Li, Na, K, Rb, Cs)를 갖는 것이 중요하다. 예를 들어, 당업계에 공지된 유리 충전 재료에서, 이들 원소의 양은 보통 5 내지 40 몰%의 범위이다.

B_2O_3 또는 P_2O_5와 같은 다른 산성 성분 또한 유리 혼합물의 용융 온도을 감소시킨다는 것도 공지되어 있다.

산성, 양쪽성 또는 염기성 산화물의 존재는 충전재에 있어서 단점이 되는데, 이는 이들 유리 충전 재료이 요구되는 화학적 특성을 갖지 않기 때문이다. 중합가능한 수지의 충전재로서 사용되는 경우, 산성, 양쪽성 또는 염기성 산화물은 단량체 또는 개시제계와 반응하지 않는다. 복합재 중 1족 원소를 상기 농도로 함유하는 유리 충전 재료를 사용하면 경화된 가소성 중합체의 기계적 특성이 저하된다. 당업계에 공지된 산성 또는 양쪽성 산화물을 소정량 사용하면 복합재의 저장 수명이 단축된다. 특히 양이온 경화성 단량체를 갖는 복합재에서 저장 수명이 감소된다.

이러한 1족 원소 또는 산성 성분을 갖지 않는 유리 물질이 요망되는 경우, 용융 공정은 매우 고온에서 수행되어야 한다. 이 고온 용융법은 시간이 많이 소모되고 매우 고가이다. 얻어진 유리 재료는 치과용 재료에 사용되는 충전재에서 허용되지 않는 결정화 경향을 갖는다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급된 하나 이상의 문제점을 피하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 복합 재료용의 신규 유리 충전 재료를 제공하고, 개선된 특성을 갖는 유리 충전 재료를 제공하는 것이다. 또 다른 추가의 목적은 적합한 온도에서 유리 충전 재료이 용융되게 함과 동시에 복합 재료이 경화된 가소성 중합체의 양호한 중합 특성 및 양호한 기계적 특성을 갖도록 하는 농도의 알칼리 금속 산화물을 갖는 유리 충전 재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 이러한 유리 충전 재료의 제조 방법을 제공하는 것이다. 다른 추가의 목적은 상기 유리 충전 재료를 함유하는 치과용 조성물을 제공하는 것이다.

하기에 기재한 바와 같은 유리 충전 재료를 제공함으로써 하나 이상의 목적을 달성할 수 있다.

본 발명에 따르면, 유리 충전 재료는

a) 이산화규소 (SiO_2) 65 내지 99.95 몰%,

b) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 15 몰%,

c) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 0 내지 30 몰%,

d) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 4 몰%, 및

e) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 25 몰%

를 포함한다.

바람직하게는, 유리 충전 재료는

a) 이산화규소 (SiO_2) 75 내지 96.95 몰%,

b) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 10 몰%,

c) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 3 내지 30 몰%,

d) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 3 몰%, 및

e) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 15 몰%

를 포함한다.

또 다른 바람직한 실시양태에서, 유리 충전 재료는

a) 이산화규소 (SiO_2) 75 내지 96.95 몰%,

b) 산화알루미늄 및(또는) 산화붕소 (Al_2O_3, B_2O_3) 0 내지 5 몰%,

c) 산화지르코늄 및(또는) 산화티탄 및(또는) 산화하프늄 (ZrO_2, TiO_2, HfO_2), Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) CeO_2 및(또는) 다른 란탄족 산화물 3 내지 30 몰%,

d) 알칼리 금속 산화물 (Na_2O, Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) 0.05 내지 2 몰%, 및

e) 알칼리 토금속 산화물 (MgO, CaO, SrO, BaO) 0 내지 5 몰%

를 포함한다.

본 발명의 유리 충전 재료의 입자는 내부 대역과 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 가지며, 내부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도에 대한 외부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도의 비율은 10% 이하이고, 내부 대역의 알칼리 이온은 외부 대역으로 유의하게 이동하지 않는다.

본 발명의 유리 충전 재료의 입자의 내부 또는 외부 대역 중의 알칼리 이온의 농도는 대부분 구배를 따른다. 보통, 알칼리 이온의 농도는 입자의 표면에서 중심으로 갈수록 증가한다. 따라서, 본원에 기재된 알칼리 이온의 평균 농도는 구배와 관계없이 내부 또는 외부 대역 전체에 존재하는 알칼리 이온의 평균 농도를 의미한다.

본 발명의 유리 충전 재료에 의해 알칼리 이온의 이동이 회피되기 때문에, 산성, 양쪽성 또는 염기성 산화물을 갖는 유리 충전 재료를 이러한 산화물을 갖지 않는 유리 충전 재료와 동일한 방법으로 사용할 수 있게 된다.

상기 산화물이 방출되지 않는 충전재는 높은 저장 수명 안정성을 갖게 하기 때문에 치과용 복합재, 특히 양이온 경화성 치과용 복합재에서 특히 유용하다. 본 발명의 유리 충전 재료는 중합가능한 수지의 중합 반응에 영향을 주지 않고 이러한 치과용 복합재의 개시제계와 반응하지 않는다.

유리 충전재 입자는 0.1 내지 20 ㎛의 평균 입도를 갖고, 바람직한 평균 입도는 0.5 내지 3 ㎛이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 ㎛이다. 이러한 바람직한 입도 내에서, 본 발명의 입자는 내부 대역과 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 갖는다. 몇몇 경우에, 외부 대역의 두께는 심지어 약 2 ㎛ 이상일 수 있다.

본 발명에서는 입자의 층 깊이에 대한 알칼리 이온 또는 심지어 알칼리 산화물의 농도의 프로파일에 의해 입자의 내부 대역과 외부 대역을 구별하려는 것이다.

이 프로파일은 입자의 표면의 알칼리 농도를 적합한 방법으로 분석함으로써 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용된 방법은 광전자 분광법 (ESCA)이다. 이 분석 방법은 문헌 [R.S. Swingle II and W.M. Riggs in "Critical review in Analytical Chemistry" (Volume 5, Issue 3, pages 267-321, 1975] 및 문헌 [K. Levsen in "Chemie unserer Zeit" (10^{th} annual, 1976, no. 2, pages 48-53]에 기재되어 있다.

입자 프로파일은 0 nm에서 시작하는 x축 상의 입자 표면으로부터의 층 깊이 [nm]에 대한 y축 상의 Na^+ 또는 다른 알칼리 이온의 농도 [몰%]를 나타낸다. 보통, 상기 프로파일은 입자의 직경 정도 또는 그보다 작은 깊이까지 검출된다. 일반적으로, 입자의 외부 대역으로부터 내부 대역으로 진입할 때 알칼리 이온 농도가 급격하게 증가한다. 농도 대 층 깊이의 1차 미분값 (f' = d(conc)/d(depth))이 최대가 되는 층 깊이가 외부 대역의 두께를 나타낸다. 상기 최대값은 동일한 깊이에서 2차 미분값이 0이 되는 (f" = 0) 것으로 특성화된다.

약 850 nm의 외부 대역을 갖는 직경이 4 ㎛ 이상인 입자의 일반적인 프로파일을 도 1에 나타내었다.

입자의 외부 대역의 깊이는 더 큰 입자에서라도 약 1.5 ㎛인 것이 바람직하다. 어떤 알칼리 이온이 유리 충전 재료 중에 존재하느냐에 따라 상기 깊이가 더 커질 수 있다.

직경이 3 ㎛ 미만인 이러한 입자에서는, 입자의 거의 대부분이 외부 대역으로 이루어지고, 내부 대역은 ESCA 방법에 의해 검출되지 않는다.

본 발명에 따른 입자에서, 내부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도에 대한 외부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도의 비율은 10% 이하이고, 내부 대역의 알칼리 이온은 외부 대역으로 유의하게 이동하지 않는다. 입자의 알칼리 금속 산화물의 농도를 산화물 기준으로 계산하든 양이온 기준으로 계산하든 본 발명에서는 상관없다. 그러나, 충전 재료 중의 이동 과정에 있어서, 산화물의 이온성 부분만이 임의의 검출가능한 이동을 일으키므로 양이온만 관심이 있다는 것이 매우 명백하다.

알칼리 이온이 "유의하게" 이동하지 않는다는 제한은 이온의 임의의 거동, 특히 이들 거동이 매우 제한적이고 적은 경우 이를 완전히 배제하는 것은 불가능하다는 사실을 기초로 한다. 그러나, 본 발명의 중요한 특징은 이동이 거의 일어나지 않는다는 점이다. 이는 예를 들어 25 ℃의 온도에서 9 개월 동안 충전 재료를 저장한 후에 내부 대역의 알칼리 이온의 단지 0.5% 만이 이동한다는 것을 의미한다. 상기 저장 조건 하에서 알칼리 이온의 단지 0.1% 만이 외부 대역으로 이동하는 것이 가장 바람직하다.

특히, 본 발명은 알칼리 이온이 건조 공정에 의해 입자 중에 고정되는 것을 포함한다. 건조 공정을 하기에 더욱 상세히 기재한다.

양호한 기계적 특성 및 적합한 저장 특성을 갖는 복합재를 생성하는 유리 충전 재료를 제공하기 위해서는 충전 재료이 0.05 내지 2 몰% 양의 알칼리 금속 산화물을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 충전 재료 중의 알칼리 금속 산화물의 농도는 1 몰%를 초과하지 않는다. 청구하는 알칼리 금속 산화물 양은 입자의 내부 또는 외부 대역의 농도가 상이한 것과 관계없이 입자 중의 전체량을 뜻한다.

유리 충전 재료의 최대 입도는 100 ㎛이다. 최대 입도가 5 ㎛인 것이 더욱 바람직하다. 유리 충전 재료이 치과용 접합제의 충전재로서 사용된 경우에 최대 입도는 25 ㎛, 바람직하게는 20 ㎛이다. 경화된 가소성 중합체의 우수한 기계적 특성을 달성하기 위해, 입도의 통계적 분포가 좁지 않아야 한다. 공지된 분쇄 공정 및 조대한 입자 분획의 분리에 의해 이러한 적절한 분포가 가능케 된다.

본 발명의 충전 재료는 1.49 내지 1.55의 굴절률 (n_D)을 갖는다. 굴절률은 중합가능한 수지의 굴절률에 근접하도록 선택된다.

본 발명의 유리 충전 재료는 치과용 보철재 분야에서 사용되며, 특히 충전재, 결합재, 치과용 접합제, 구멍 (pit) 및 틈 (fissure) 실란트, 충치 라이닝, 코어 형성용 복합재 제형에 사용된다.

추가로, 충전재는 일시적인 크라운 및 브릿지용 재료, 루트 충전재, 서브 충전재, 인레이(inlay), 온레이(onlay), 크라운, 브릿지 등의 치과용 프로테제(prothese) 재료 및 틀니 재료용으로서 사용될 수 있다.

이들의 가장 바람직한 용도는 중합가능한 물질 및 특히 양이온 경화 특성을 갖는 복합재에서의 용도이다.

이들은 심지어 기타 치과용 재료, 예컨대 유리 이오노머 접합제, 컴포머(compomer), 크라운 또는 브릿지용 블렌딩 재료, 또는 세라믹으로서 유용할 수 있다.

상기 기재한 유리 충전 재료는 하기 방법으로 제조할 수 있다.

a) SiO_2 54 내지 91 몰%, Al_2O_3 및(또는) B_2O_3 0 내지 13.6 몰%, ZrO_2 및(또는) TiO_2 및(또는) HfO_2 및(또는) Y_2O_3 및(또는) Sc_2O_3 및(또는) La_2O_3 및(또는) Ce_2O_3 및(또는) 다른 란탄족 산화물 0 내지 27.3 몰%, 알칼리 금속 산화물 9 내지 20 몰%, 및 알칼리 토금속 산화물 0 내지 22.7 몰%의 조성물을 1200 내지 1800 ℃의 온도에서 30 분 이상 용융시키고,

b) 냉수 중으로 또는 금속 롤러 상에 옮김으로써 용융된 유리를 파쇄하고,

c) b)에 의해 얻어진 유리 과립을 평균 입도 d_{50} 0.1 내지 20 ㎛로 분쇄하고,

d) 유리 분말을 과량의 탈알칼리제로 탈알칼리화하고,

e) 탈알칼리제를 제거하고, 여액이 중성이 될 때까지 극성 용매로 유리 분말을 세척하고,

f) 유리 분말을 200 내지 1100 ℃의 온도에서 30 분 이상 동안 건조한다.

최적의 용융 온도는 상이한 성분들의 양에 좌우된다. 특히, Al_2O_3, B_2O_3 및 알칼리 금속 산화물은 혼합물의 용융 온도를 감소시키는 것을 돕는다. 바람직한 용융 온도는 1400 내지 1700 ℃이고, 더욱 바람직하게는 1450 내지 1550 ℃이다.

용융된 유리를 파쇄한다. 파쇄는 용융된 유리를 냉수 중으로 또는 금속 롤러 상에 옮김으로써 수행할 수 있다. 이와 동시에, 유리 용융물이 냉각된다. 용융 및 파쇄 과정 전체를 비연속식 또는 연속식 방법으로 수행할 수 있다. 사용가능한 용융 도가니는 백금 도가니이다.

용융물을 파쇄한 후에 얻어진 유리 과립을 평균 입도 d_{50} 0.1 내지 20 ㎛로 분쇄한다. 파쇄된 유리를 입도 약 300 ㎛로 예비 분쇄하기 위해, 아게이트 디스크 분쇄기 (agate disc mill)를 사용할 수 있다. 평균 입도가 300 ㎛ 이하인 미세 분쇄 입자를 d_{50} < 20 ㎛의 범위로 분쇄하는 바람직한 방법은 볼 분쇄기를 사용하는 것이다. 이러한 분쇄기에서, 바람직한 볼은 직경이 0.8 mm인 이트륨-안정화 ZrO_2 볼이다. 이러한 볼 분쇄기의 분쇄 용기는 Al_2O_3로 코팅될 수 있다.

탈알칼리제는 알칼리 이온을 용해시킬 수 있는 산성 조성물이어야 한다. 탈알칼리제는 예를 들어 무기산 또는 유기산, 예컨대 HCl, HJ, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, $HClO_4$, CH_3COOH, COOH-COOH, H-COOH, 시트르산, 타르타르산 또는 폴리카르복실산이다. 이러한 산은 물 중에 10 내지 30%의 산 농도로 사용된다. 바람직한 예는 10% CH_3COOH, 10% HCOOH, 30% HCl 또는 15% HNO_3이다. 기재된 산들의 혼합물도 마찬가지로 사용될 수 있다. 탈알칼리화 단계는 50 내지 200 ℃의 온도에서 수행한다. 가장 바람직하게는 100 내지 120 ℃의 온도에서 수행한다. 탈알칼리제는 과량으로 사용한다. 탈알칼리화될 유리 분말에 대한 탈알칼리제의 초과 비율이 본 발명에 있어서 중요하다. 특히, 이 비율은 1:5 이상 내지 1:1000이다.

유리 분말 대 탈알칼리제의 비율이 1:1 내지 1:1000인 것이 본 발명의 특징이다. 바람직하게는 이 비율은 1:10이고, 더욱 바람직하게는 1:20이다.

놀랍게도, 상기 탈알칼리화 단계에 의해, 거의 알칼리 이온을 함유하지 않는 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 갖는 유리 충전 재료이 얻어진다. 종래의 공지된 세척 방법으로는 입자 표면의 극히 일부의 층에서 특정 이온, 예컨대 Ca^{++} (US 제 4,376,835호) 또는 Ba^{++} 또는 Sr^{++} (EP 제0 102 199호)만을 제거할 수 있었다. 이온이 제거된 표면은 약 50 nm의 층 두께로 제한되었었다. 따라서, 본 발명의 방법은 1.5 ㎛ 이하의 매우 넓은 외부 대역에 거의 알칼리 이온이 함유되지 않는다는 잇점을 나타낸다.

내부 대역의 알칼리 이온이 외부 대역으로 유의하게 이동하지 않는다는 것도 예측하지 못했던 사실이다. 상이한 농도들 간의 평형의 원리에 의하면, 높은 농도 대역에서 낮은 농도 대역으로 이동이 발생할 것으로 추측될 것이다. 그러나, 이들 두 대역 간에는 유의한 이동이 발생하지 않는다.

탈알칼리화된 유리 분말을 세척하기 위한 극성 용매는 물 또는 물과 다른 극성 용매, 바람직하게는 에탄올 또는 아세톤과의 혼합물로 구성된다. 세척 단계는 극성 용매에 따라 상이한 온도에서 수행할 수 있다. 실온에서 수행하는 것이 바람직하다.

유리 분말의 건조는 200 내지 1100 ℃의 온도에서 0.5 시간 이상 동안 수행할 수 있다. 입자의 소결을 피하기 위해, 상기 온도는 명백하게 유리 조성물의 소결 온도 미만이어야 한다. 이 온도는 유리의 상이한 조성에 따라 변경된다. 온도 500 내지 1000 ℃가 대부분의 유리 조성물에 유용하고, 온도 800 내지 1000 ℃가 바람직하다.

입자의 조대 분획물을 제거하기 위해 건조 후에 체질 공정을 추가할 수 있다. 예를 들어 200 ㎛의 메쉬 체를 사용할 수 있다. 이 체질 단계가 필수적인 것은 아니다.

기재된 방법에 의해 얻어진 입자는 평균 입도 d_{50}이 0.1 내지 20 ㎛이다. 바람직하게는, 이들은 평균 입도 d_{50}이 0.5 내지 3 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 ㎛이다.

이들 유리 충전 재료로부터

a) 1종 이상의 양이온 및(또는) 라디칼 경화성 단량체 3 내지 80 중량%,

b) 본 발명의 유리 충전 재료 3 내지 90 중량%,

c) 1종 이상의 방사선 불투과성 충전재 0 내지 90 중량%,

d) 개시제, 지연제 및(또는) 촉진제 0.01 내지 25 중량%, 및

e) 보조제 0 내지 25 중량%

를 함유하는 중합가능한 치과용 재료을 얻을 수 있다.

경화성 단량체는 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체의 군, 예를 들어 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 수지, 바람직하게는 에폭시, 옥세탄, 비닐 에테르 및 스피로-오르토카르보네이트 수지, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 양이온성으로 중합가능한 단량체에는 에폭시 수지, 특히 규소 함유 에폭시 수지, 또는 규소 함유 에폭시 수지와 규소를 함유하지 않는 에폭시 수지의 블렌드가 포함된다.

방사선 불투과성 제형에 적합한 충전재는 EP 제0 189 540 A2호, EP 제0 238 025 B호 및 US 제6,306,926 B1호에 기재되어 있다.

개시제로서 적합한 것은 예를 들어 요오도늄염 및 감가시광제, 및 임의로 촉진제를 포함하는 계이다. 요오도늄염은 디아릴요오도늄염, 예컨대 디아릴요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 디아릴요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-옥틸옥시페닐 페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-(2-히드록시테트라딜에콕시페닐) 페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-(1-메틸에틸)페닐 4-메틸페닐요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 이들의 조합일 수 있다.

감가시광제는 케톤, 쿠마린 염료, 크산탄 염료, 플루오론 염료, 플루오레센 염료, 아미노케톤 염료, p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 감가시광제는 알파-디케톤이고; 캄포르퀴논이 특히 바람직하다.

촉진제는 폴리시클릭 방향족 화합물의 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 유리 충전 재료를 함유할 수 있는 중합가능한 치과용 재료은 예를 들어 본원에 참고로 포함되는 WO 제98/47046호, WO 제01/51540 A2호, WO 제98/22521호 및 WO 제02/055028 A2호에 기재되어 있다. 양이온 경화성 단량체를 함유하는 중합가능한 물질이 복합재로서 가장 바람직하다.

기재된 방법에 의해 얻어진 본 발명의 유리 충전 재료는 치과용 분야에서 상기에 언급된 바와 같이 사용된다. 이는 치과용 보철재 분야에서 복합재 제형, 특히 충전재, 결합재, 치과용 접합제, 구멍 및 틈 실란트, 충치 라이닝, 코어 형성용으로 바람직하게 사용된다. 가장 바람직한 이들의 용도는 중합가능한 물질 및 특히 양이온 경화 특성을 갖는 복합재에서의 용도이다.

실시예

모든 실시예에서 상응하는 원소의 산화물, 탄산염 또는 수산화물로서 유리 용융물용의 통상적인 원료 물질을 사용하였다. 하기 표 1에 나타낸 것은 용융 후 얻어진 이들 원소의 산화물로서 계산한 용융된 유리 혼합물의 조성이다 (모든 산화물은 몰%로 나타내었고, 그 양은 각 실시예에서 150.0 g 이하임).

[표 1]

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	70	75	70	74	80	75	85	85	73	73
Li_2O			20			14			5	14
Na_2O	16	11		16	12		12	15	8	
K_2O					4					
Al_2O_3	2									1
B_2O_3		4								
MgO	2								2	
SrO									2	
La_2O_3									10	
Y_2O_3		10				11				6
ZrO_2	10		5	10	4		3			6
TiO_2			5							

실시예 1 내지 10 각각에 있어서, 얻어진 유리 용융물 중 상기 언급된 몰수를 갖는 조성물 150 g을 제공하기 위한 양 및 비율의 산화물, 탄산염 및(또는) 수산화물을 함께 혼합하였다. 각 실시예의 혼합물을 1500 내지 1640 ℃의 온도에서 400 ml 백금 도가니 (PT10Rh) 중에 용융시켰다. 실험실 규모에서 이를 실시하기 위해 비연속식 방법을 사용하였다. 다량의 물질에 대해서는 연속식 방법이 더 유용하다. 1 내지 2 시간 동안 용융한 후, 용융된 유리를 10 L 증류수가 든 스테인레스 강 용기에 넣음으로써 켄칭하였다.

각 실시예의 유리 물질을 제1 단계에서 아게이트 디스크 분쇄기로 입도 d_{50}이 300 ㎛ 미만인 분말로 분쇄하였다. 제2 단계에서, 예비 분쇄한 분말을 볼 분쇄기로 미세 분쇄하였다. 다음으로, 예비 분쇄된 분말 150 g, 이소프로필 알코올 200 ml 및 이트륨-안정화 ZrO_2 볼 1100 g을 1 L 용적의 용기에 넣었다. 볼의 직경은 0.8 mm였다. 용기를 Al_2O_3로 코팅하였다. 분말의 평균 입도 d_{50}이 0.6 내지 1 ㎛가 될 때까지 분쇄 단계를 수행하였다.

분쇄 후, 실시예 1 내지 3의 분말은 15% HNO_3으로 처리하고, 실시예 4의 분말은 10% CH_3COOH로 처리하였으며, 실시예 5 내지 8의 분말은 10% CHOOH로 처리하고, 실시예 9 및 10의 분말은 30% HCl로 처리하였다. 모든 실시예의 생성물을 환류 응축기에서 16 시간 동안 가열 및 교반 하에 100 내지 120 ℃의 온도에서 언급한 산과 함께 탈알칼리화하였다. 모든 실시예에서 분말 대 유체의 비율은 1:15였다.

각 분말을 탈알칼리화한 후, 탈알칼리제를 제거하였다. 산-분말 혼합물을 0.4 ㎛ PTFE (테프론(Teflon; 등록상표)) 막을 함유하는 프릿화 디스크를 구비한 압력 여과 깔때기에서 여과하였다. 각 분말 150 g을 세척하기 위해 증류수 10 L를 사용하였다.

다음으로, 각 분말을 Al_2O_3 도가니에 넣고, 순환 오븐 중 600 ℃의 온도에서 건조시키되, 단 실시예 4의 분말은 920 ℃의 온도에서 건조시켰다.

건조된 분말을 200 ㎛ 메쉬 체를 통과시켜 체질하였다.

하기 표 2는 상기 기재한 과정을 거친 후의 실시예 1 내지 10의 유리 충전 재료의 조성을 몰%로 나타낸 것이다. ICP (프라운호퍼 게젤샤프트(Fraunhofer Gesellschaft), 독일)를 사용하여 분석을 실시하였다.

[표 2]

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	85.0	86.1	86.2	85.9	94.4	86.2	96.1	99.2	88.1	84.9
Li_2O			1.2			1.1			0.3	1.0
Na_2O	0.8	0.7		1.5	0.6		0.5	0.8	0.4	
K_2O					0.2					
Al_2O_3	1.2									1.0
B_2O_3		2.0								
MgO	1.2								1.0	
SrO									1.2	
La_2O_3									9.0	
Y_2O_3		11.2				12.7				6.1
ZrO_2	11.8		6.2	12.4	4.8		3.4			7.0
TiO_2			6.4							

표 3에 유리 충전 재료의 물성을 열거하였다. 액침법 (인프라코르(Infracor), 독일 하나우(Hanau))으로 굴절률을 측정하였다. 탈알칼리화 단계 전후의 유리 충전 재료의 pH값을 측정하였으며, 이는 외부 대역 밖으로 염기성 산화물이 이동하는 정도를 나타내었다. 이어서, 분말 1 g을 자기 교반기를 구비한 100 ml 증류수 중에 분산시켰다. H^+-전극을 이용하여 값이 일정해진 후의 pH값을 취하였다. X선 불투명도를 측정하기 위해 유리 충전 재료를 함유하는 복합 재료를 제조하였다. 다음으로,

1,3,5,7-테트라키스(2,1-에탄디일-3,4-에폭시시클로헥실)-1,3,5,7-테트라메틸-시클로테트라실록산 30 g,

톨릴쿠밀요오도늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.8 g,

2-부톡시에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트 0.2 g, 및

캄포르퀴논 0.5 g

을 노광 하에 함께 혼합하였다. 이어서, 실시예 1 내지 10에 따른 유리 충전 재료 72 g을 단량체 조성물 중으로 혼련하였다. 얻어진 복합재를 40 초 동안 엘리파 프리라이트 (Elipar Freelight; 등록상표)를 사용한 노광에 대해 경화된 물질의 원형의 시험 판형 조각 (직경 1.5 cm 및 두께 1.5 mm)을 얻었다. 얻어진 경화된 가소성 중합체 판형 조각을 ISO 4049에 따라 측정하였다.

[표 3]

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
반사율 n_D	1.53	1.52	1.53	1.54	1.50	1.52	1.49	1.47	1.52	1.52
탈알칼리화 전의 pH	11	11.5	12	10.5	11	11	11.5	11	11	11.5
탈알칼리화 후의 pH	8	8.5	8.5	7.5	7.5	7	7.5	7.0	7.5	8
X선 불투명도	200	200	150	120	190	100	80	190	200	140

실시예 1 내지 10의 모든 유리 충전 재료는 대부분의 통상의 중합가능한 수지와 반투명성의 경화된 가소성 중합체를 얻기 위한 범위인 1.47 내지 1.54의 굴절률을 나타내었다. 유리 충전재를 복합 재료에 혼입한 후에, 모든 유리 충전재는 충분한 X선 불투과도를 나타내었다.

저장 (9 개월, 25 ℃) 전후의 입자의 외부 대역 (깊이 약 2 ㎛ 이하의 표면 층) 중의 알칼리 이온 (Li^+, Na^+ 및 K^+)의 평균 몰 농도를 ESCA로 측정하였다. 입자의 내부 대역 (깊이 3 ㎛ 이상의 심층)에 대해서도 동일한 측정을 수행하였다.

ESCA를 사용하여, 입자의 소정 깊이 (nm)에서의 알칼리 이온 농도를 나타내는 농도 프로파일을 모니터링하였다. 이 프로파일로부터 내부 및 외부 대역의 경계가 쉽게 정해졌다. 프로파일을 적분하여 각 대역에서의 알칼리 이온의 평균 몰 농도를 계산하였다.

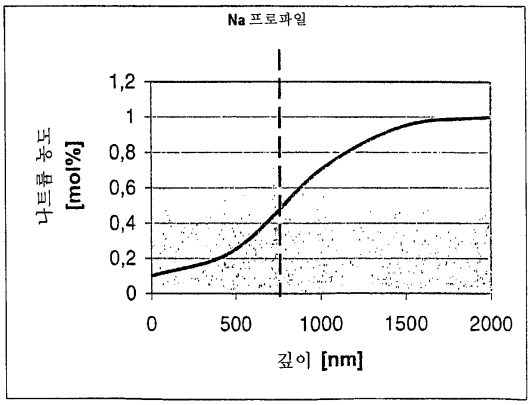
상이한 대역에서의 알칼리 이온 ($Na^+ + Li^+ + K^+$)의 평균 농도 [몰%]를 하기 표 4에 요약하였다.

[표 4]

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
외부 대역 중 알칼리 이온의 평균 몰 농도 (저장 전)	0.0	0.0	0.05	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05
내부 대역 중 알칼리 이온의 평균 몰 농도 (저장 전)	0.8	0.7	1.15	1.4	0.8	1.1	0.5	0.8	0.7	0.95
외부 대역 중 알칼리 이온의 평균 몰 농도 (저장 후)	0.0	0.0	0.06	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.06
내부 대역 중 알칼리 이온의 평균 몰 농도 (저장 후)	0.8	0.7	1.14	1.4	0.8	1.1	0.5	0.8	0.7	0.94

놀랍게도 데이타는 저장 후에 인지가능한 정도의 알칼리 이온의 이동이 발생하지 않는다는 것을 보여주었다. 또한, 데이타는 본 발명에 따른 입자의 경우 내부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도에 대한 외부 대역의 알칼리 이온의 평균 농도의 비율이 10% 이하인 것을 보여주었다. 유리 충전 재료의 상기 제조 방법에 의해 입자가 깊이 1.5 ㎛ 이하의 외부 대역을 가질 수 있다는 것은 당업계로서는 예측하지 못했던 일이다.

본 발명에 따른 충전재로 제조된 복합 재료는 양호한 취급 특성을 갖고, 이러한 복합재로 제조된 경화된 가소성 중합체는 매우 양호한 기계적 특성, 예컨대 강도, 경도, 탄성 계수 및 내마모성 등을 나타낸다. 부가적으로, 이들은 증가된 저장 수명을 갖고, 완전히 중합된다.

도면

도면1