



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0082570
 (43) 공개일자 2015년07월15일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. C1.)
<i>A61K 6/083</i> (2006.01) <i>A61K 6/00</i> (2006.01) | (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로페티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터 |
| (52) CPC특허분류
<i>A61K 6/083</i> (2013.01)
<i>A61K 6/0023</i> (2013.01) | (72) 발명자
졸리 가이 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터 |
| (21) 출원번호 10-2015-7015131 | 아부엘리아만 아흐메드 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속) |
| (22) 출원일자(국제) 2013년10월31일
심사청구일자 없음 | (74) 대리인
유미특허법인 |
| (85) 번역문제출일자 2015년06월08일 | |
| (86) 국제출원번호 PCT/US2013/067638 | |
| (87) 국제공개번호 WO 2014/074373
국제공개일자 2014년05월15일 | |
| (30) 우선권주장
61/725,077 2012년11월12일 미국(US) | |

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **부가-단편화제를 포함하는 치과용 조성물**

(57) 요 약

부가-단편화제 및 치과용 경화성 수지를 포함하는 치과용 경화성 조성물이 개시된다.

(52) CPC특허분류

A61K 6/0835 (2013.01)

(72) 발명자

포노프 앤 알.

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

크레이그 브래들리 디.

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

크렙스키 래리 알.

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

모저 월리엄 에이치.

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

여트 세르칸

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

옥스만 조엘 디.

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

팔사피 아프신

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

명세서

청구범위

청구항 1

치과용 경화성 조성물로서,

- a) 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 하나 이상의 치과용 수지;
- b) 1) 불안정성 부가-단편화(addition-fragmentation) 기, 및
- 3) 2개 이상의 표면-결합 작용기를 포함하는 부가-단편화제; 및
- c) 선택적으로, 무기 산화물 충전제를 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 부가-단편화제는 하기 화학식으로 표시되는, 치과용 경화성 수지:



상기 식에서,

AF는 부가-단편화 기이며;

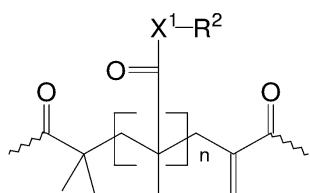
R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 $Y_p-Q'-$, (해테로)알킬 기 또는 (해테로)아릴 기이며, 단, 상기 부가-단편화제는 2개 이상의 Y 기를 가지며, Q' 는 공유 결합 또는 $p+1$ 가를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며; Y는 표면-결합 유기 작용기임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 부가-단편화 기 AF는 1,5-다이아실-2,2-다이메틸-4-메틸렌, 다이티오에스테르, 트라이티오카르바메이트, 트라이티오카르보네이트, 티우람 디아세파이드, 잔테이트 비닐 에테르, 알릴 셀파이드, 알릴 셀폰, 알릴 셀폭사이드, 알릴 포스포네이트 및 알릴 퍼옥사이드로부터 선택되는, 치과용 경화성 수지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부가-단편화 기 1)은 하기 화학식으로 표시되는, 치과용 경화성 조성물:



상기 식에서,

R^2 는 $Y_p-Q'-$, (해테로)알킬 기 또는 (해테로)아릴 기이며;

Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이고;

Y는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결부되는 표면-결합 유기 작용기이며;

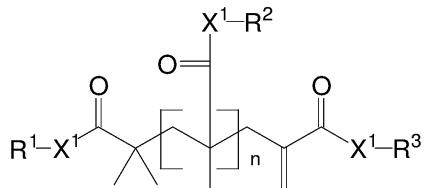
p 는 2 이상이고;

n 은 0 또는 1임.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부가-단편화제는 하기 화학식 I로 표시되는, 치과용 경화성 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 $Y-Q'-$, (헵테로)알킬 기 또는 (헵테로)아릴 기이되, 단, R^1 , R^2 및 R^3 중 둘 이상은 $Y_p-Q'-$ 이며;

Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기 (헵테로)하이드로카르빌 연결기이고;

Y 는 표면-결합 유기 작용기이며;

p 는 1 또는 2이고;

X^1 은 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이며;

n 은 0 또는 1임.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 , R^2 및 R^3 중 둘 이상은 $Y_p-Q'-$ 를 함유하며;

Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 (헵테로)하이드로카르빌 연결기이고;

p 는 1 또는 2이며;

Y 는 표면-결합 작용기인, 부가-단편화제.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q' 는 $-O-$, $-S-$, $-N(R^4)-$, $-SO_2-$, $-PO_2-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-R^6-$, $-N(R^4)-CO-N(R^4)-$, $-N(R^4)-CO-O-$, $-N(R^4)-CO-N(R^4)-CO-O-R^6-$, $-CO-N(R^4)-R^6-$, $-R^6-CO-O-R^6-$, $-O-R^6-$, $-S-R^6-$, $-N(R^4)-R^6-$, $-SO_2-R^6-$, $-PO_2-R^6-$, $-CO-R^6-$, $-OCO-R^6-$, $-N(R^4)-CO-R^6-$, $-N(R^4)-R^6-CO-O-$ 및 $-N(R^4)-CO-N(R^4)-$ 로부터 선택되며,

각각의 R^4 는 수소, C_1 내지 C_4 알킬 기 또는 아릴 기이고, 각각의 R^6 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5- 또는 6-원의 사이클로알킬렌 기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 아릴렌 기이되, 단, $Q-Z$ 는 퍼옥사이드 연결체(lingkage)를 함유하지 않는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 8

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q' 는 알킬렌인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 9

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q' 는 하기 화학식으로 표시되는 알킬렌인, 치과용 경화성 조성물:

$-C_rH_{2r}-$

상기 식에서, r은 1 내지 10임.

청구항 10

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q'는 하이드록실-치환된 알킬렌인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 11

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q'는 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 12

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q'는 아릴옥시-치환된 알킬렌인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 13

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Q'는 알콕시-치환된 알킬렌인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 수지의 상기 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴레이트 기인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 수지는 굴절률이 1.50 이상인 방향족 단량체를 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 수지는 저 체적 수축성 수지(low volume shrinkage resin)인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 수지는 아이소시아누레이트 수지, 트라이사이클로데칸 수지, 환형 알릴릭 셀파이드 수지, 메틸렌 다이티에판 실란 수지, 및 폴리(메트)아크릴로일-함유 수지, 또는 이들의 혼합물인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 경질화된 상기 치과용 조성물은 2.0, 또는 1.8, 또는 1.6, 또는 1.4, 또는 1.2, 또는 1.0, 또는 0.8, 또는 0.6 이하의 응력 변형(stress deflection)을 나타내는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치과용 조성물은 에톡실화(ethoxylated) 비스페놀 A 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 다이글리시딜 다이메타크릴레이트, 우레탄 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 디아메타크릴레이트, 글리세롤 디아메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아메타크릴레이트 (NPGDMA), 폴리에틸렌글리콜 디아메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 다른 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 산화물 충전체는 나노입자를 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 무기 산화물 나노입자는 실리카, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 무기 산화물 나노입자는 나노클러스터(nanocluster)의 형태로 되어 있는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 개질된 무기 산화물 충전제를 포함하는, 치과용 경화성 조성물.

청구항 24

치아 표면을 처리하는 방법으로서,

- a) 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 치과용 경화성 수지를 제공하는 단계;
- b) 상기 치과용 조성물을 대상의 구강 내의 치아 표면 상에 배치하는 단계; 및
- c) 상기 치과용 경질화가능 조성물을 경질화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 치과용 조성물은 치과용 수복 조성물인, 방법.

청구항 26

적어도 부분적으로 경화된 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 치과용 경화성 조성물을 포함하는, 치과 용품.

청구항 27

치아 표면을 처리하는 방법으로서,

제26항에 따른 적어도 부분적으로 경질화된 치과 용품을 제공하는 단계; 및

상기 치과 용품을 대상의 구강 내의 치아 표면 상에 접착시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 28

- a) 2개 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 치과용 경화성 수지 15 내지 30 중량%;
- b) 무기 충전제, 바람직하게는 표면 개질된 충전제 70 내지 85 중량%;
- c) a) 및 b) 100 중량부에 대하여, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 따른 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부를 포함하며;

상기 경화성 조성물은 개시제 및

2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함하는, 범용 치과용 수복재.

청구항 29

- a) 2개 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 치과용 경화성 수지 25 내지 50 중량%;
- b) 무기 충전제 50 내지 75 중량%;
- c) a) 및 b) 100 중량부에 대하여, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부;
- d) 개시제;
- e) 2% 미만의 안정제 및 안료; 및

- f) 선택적으로, 산-작용기를 갖는 단량체 5 내지 60 중량%와;
 g) 개시제를 포함하는, 유동성 수복 복합재.

청구항 30

- a) 부분적 (메트)아크릴레이트화((meth)acrylated) 폴리(메트) 아크릴산 10 내지 25 중량%;
 b) 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 5 내지 20%;
 c) 플루오로알루미노실리케이트 (FAS) 산 반응성 유리 30 내지 60%;
 d) 바람직하게는 표면-처리된, 비-산 반응성 충전제 0 내지 20%;
 e) 물 10 내지 20%; 및
 f) a) 및 b) 100 중량부에 대하여, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량%와;
 g) 개시제를 포함하는, 수지-개질된 유리-이오노마 접착제.

청구항 31

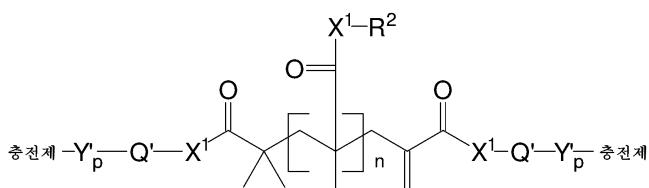
제30항에 있어서, 상기 플루오로알루미노실리케이트는 실란 메타크릴레이트 표면-처리된 플루오로알루미노실리케이트인, 수지-개질된 유리-이오노마 접착제.

청구항 32

- a) 모노 (메트)아크릴레이트 단량체 30 내지 8- 중량%;
 b) 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 1 내지 10 중량%;
 c) (포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 셀론산을 포함하는) 산-작용기를 갖는 단량체 5 내지 60 중량%;
 d) 폴리(메트)아크릴산 메타크릴레이트 단량체 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%;
 e) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량%;
 f) 개시제;
 g) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 표면 개질된, 무기 충전제 0 내지 30 중량%;
 h) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 용매 0 내지 25 중량%;
 i) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 물 0 내지 25 중량%; 및
 2% 미만의 안정제 및 안료를 포함하는, 치과용 접착제.

청구항 33

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 표면-개질된 무기 충전제를 추가로 포함하는, 치과용 경화성 조성물:



상기 식에서,

충전제는 무기 충전제 입자이며;

R^2 는 $Y_p-Q'-$, (헵테로)알킬 기 또는 (헵테로)아릴 기이고;

Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기(해테로)하이드로카르빌 연결기이며;

Y' 는 표면-결합 작용기 Y 의 잔기이고;

p 는 1 또는 2이며;

X^1 은 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

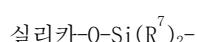
n 은 0 또는 1임.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 충전체는 실리카인, 치과용 경화성 조성물.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서, 충전체- Y'_{p-} 기는 하기 화학식으로 표시되는, 치과용 경화성 조성물:



상기 식에서, 각각의 R^7 기는 알록시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 독립적으로 선택됨.

청구항 36

제2항에 있어서, 상기 AF기는 트라이티오카르보네이트 기인, 치과용 경화성 조성물.

발명의 설명

배경기술

[0001] 경화성 중합체성 재료는 수복재, 시멘트, 접착제 등을 비롯한 매우 다양한 치과 응용에서 사용된다. 흔히, 그 러한 재료는 경화 시에 수축된다. 이것은 상기 재료가 예를 들어 치과용 충전체 또는 수복재에서와 같이 제약된 환경에 있을 때 특히 문제가 된다. 제약된 환경에 있는 동안 수축 시에 치수가 변화되면 상기 재료 내에서 스트레인(strain)이 발생될 수 있는데, 이는 전형적으로 주변 환경(예를 들어, 치아) 상의 응력으로 전환된다. 그러한 힘은 치아와 중합체 재료 사이의 계면 파괴로 이어져서, 물리적 갭(gap) 및 치아 충치 구멍 내로의 후속적인 미세누출로 이어질 수 있다. 대안적으로, 그러한 힘은 치아 및/또는 복합재 내에서의 파손(fracture)에 이르게 될 수 있다.

[0002] 일반적으로, 중합체성 치과용 재료의 종래의 경화 방법은 복합재가 접착제에 의해 구강 표면 상에 적소에 유지되는 것을 포함하며, 상기 접착제를 경화시키고 그 후 후속적으로 복합 재료를 경화시키는 것을 포함한다. 더 구체적으로, 종래의 방법은 하기 단계들 중 하나 이상을 이용한다: 치아의 표면 처리(예를 들어, 에칭(etching), 프라이밍(priming)), 치아 표면에의 경화성 접착제의 적용, 상기 접착제의 경화, 경화된 접착제 상에의 복합 재료(예를 들어, 수복재)의 배치, 및 상기 복합 재료의 경화. 경화 동안 또는 경화 후에 치과용 재료 및 주변 환경에 가해지는 응력의 양을 감소시키는 치과용 재료, 예를 들어 치과용 접착제 및 치과용 복합재에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0003] 다양한 치과용 경화성 조성물이 기재되어 왔지만, 산업계에서는 충분한 기계적 특성 및 경화의 깊이를 유지하면서 응력 변형(stress deflection)의 감소 및/또는 수축성의 감소와 같은 개선된 특성을 갖는 조성물에서 이점을 찾을 것이다.

[0004] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 자가-접착성이고, 별도의 에칭제 또는 에칭 단계를 필요로 하지 않는 치과용 경화성 조성물을 제공한다.

[0005] 충치, 썩은 상아질 또는 썩은 법랑질을 포함하는 치아 구조의 수복은 흔히 치과용 접착제와, 그에 이은 치과용 재료(예를 들어, 수복 재료)를 관련 치아 구조에 순차적으로 적용함으로써 성취된다. 이와 유사하게, 접착제는 또한 치과용 재료(예를 들어, 전형적으로 치과교정용 접착제를 이용하는 치과교정 장치(orthodontic

appliance))를 치아 구조에 접착시키는 데 이용된다. 흔히 상아질 또는 법랑질에의 치과용 접착제의 접합을 촉진하기 위하여 다양한 사전 처리 과정이 이용된다. 전형적으로, 그러한 사전 처리 단계는 치아 구조와 위에 놓이는 접착제 사이의 접합을 개선하기 위하여 예를 들어 무기 또는 유기 산을 이용한 에칭과, 이어지는 프라이밍을 포함한다.

[0006] 치과용 수복재 (예를 들어, 경화 또는 비경화 복합재, 예를 들어, 수지-개질된 유리 이오노머 등; 충전재; 실란트(sealant); 인레이(inlay); 온레이(onlay); 치관(crown); 브리지(bridge); 등)의 적용을 위해서든지 또는 치아 구조 표면에의 치과교정 장치를 위해서든지 간에, 에칭제, 프라이머, 및 접착제는 전형적으로 단계적 방식으로 적용된다. 하나 이상의 행굼 단계 및 견조 단계가 사용될 수 있다. 그 결과, 치과적 수복 및 치과교정 장치의 적용은 전형적으로 다단계 절차를 수반한다.

[0007] 예를 들어, 통상적인 수복 및/또는 치과교정 절차를 단순화하기 위하여, 에칭 및 프라이밍 둘 모두를 달성하는 단일 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 따라서, 기재 표면 (예를 들어, 치아 구조, 예를 들어 상아질, 법랑질, 뼈, 또는 다른 경조직)에의 접착제 (예를 들어, 치과용 접착제)의 접합성의 개선을 위하여 자가-에칭 프라이머, 특히 자가-에칭 치과용 프라이머에 대한 필요성이 있는데, 이는 종래의 에칭 후 행굼 및 견조 단계를 없앨 수 있다. 더욱이, 자가-에칭 접착제로서의 역할을 할 수 있는 새로운 조성물, 즉, 단일 사전 처리 단계에서 적용될 수 있는 프라이밍 및 에칭 특성을 갖는 치과용 조성물에 대한 필요성이 여전히 있다. 또 다른 치과 절차 및 치과교정 절차에서, 비처리된 치아 구조 (즉, 에칭제, 프라이머 또는 접착제로 사전 처리되지 않은 구조)에 접합될 수 있는 자가-접착제 조성물 (즉, 바람직하게는 1-부분, 보판-안정성 조성물)로서의 역할을 할 수 있는 수복 조성물 (예를 들어, 충전 재료 및 치과교정 접착제)에 대한 필요성이 있다. 본 발명의 바람직한 실시 형태는 이를 필요성을 충족시킨다.

[0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "치과용 조성물"은 구강 표면에 접착되거나 또는 접합될 수 있는, 선택적으로 충전제를 포함하는 물질을 말한다. 치과용 경화성 조성물은 치과 용품을 치아 구조에 접합시키는 데 사용되거나, 치아 표면 상에 코팅을 형성하거나 (예를 들어, 실란트 또는 바니시(varnish)), 직접적으로 입 내에 배치되어 원위치에서 경화되는 수복재로서 사용되거나, 또는 대안적으로, 입 외부의 보철물로서 후속적으로 입 내에 접착되는 보철물을 제작하는 데 사용될 수 있다.

[0009] 치과용 경화성 조성물은 예를 들어 접착제 (예를 들어, 치과용 및/또는 치과교정용 접착제), 시멘트 (예를 들어, 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트 및/또는 치과교정용 시멘트), 프라이머 (예를 들어, 치과교정용 프라이머), 라이너 (치아 민감성을 감소시키기 위하여 구멍의 베이스에 적용됨), 코팅, 예를 들어 실란트 (예를 들어, 피트(pit) 및 열구(fissure)), 및 바니시; 및 수지 수복재 (직접적 복합재로도 칭해짐), 예를 들어 치과용 충전재와, 치관, 브리지 및 치과용 임플란트를 위한 용품을 포함한다. 고충전형(highly filled) 치과용 조성물은 밀 블랭크(mill blank)용으로도 사용되며, 상기 밀 블랭크로부터 치관이 밀링될(milled) 수 있다. 복합재는 치아 구조 내의 상당한 결함을 충전시키는 데 적합하도록 설계된 고충전형 페이스트이다. 치과용 시멘트는 복합재보다 다소 덜 충전되고 덜 점성인 재료이며, 전형적으로, 추가의 재료, 예를 들어 인레이, 온레이 등을 위한 접착제로서 작용하거나 또는 층 형태로 적용되어 경화될 경우 충전 재료 그 자체로서 작용한다. 치과용 시멘트는 또한 치과용 수복재, 예를 들어 치관 또는 브리지를 치아 표면 또는 임플란트 지대주(abutment)에 영구적으로 접합시키는 데 사용된다.

[0010] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이:

[0011] "치과 용품"은 치아 구조 또는 치과용 임플란트에 접착될(예를 들어, 접합될) 수 있는 용품을 말한다. 치과 용품에는 예를 들어 치관, 브리지, 베이너(veneer), 인레이, 온레이, 충전재, 치과교정 장치 및 기구가 포함된다.

[0012] "치과교정 장치"는 치과교정용 브라켓(bracket), 협면 관(buccal tube), 보정 장치(lingual retainer), 치과교정용 밴드(band), 바이트 오프너(bite opener), 버튼(button), 및 클리트(cleat)를 포함하지만 이에 한정되지 않는, 치아 구조에 접합시키고자 하는 임의의 기구를 말한다. 치과교정 장치는 접착제를 수용하기 위한 베이스를 가지며, 이것은 금속, 플라스틱, 세라믹 또는 이들의 조합으로 만들어진 플랜지(flange)일 수 있다. 대안적으로, 베이스는 경화된 접착제 층(들) (즉, 단층 또는 다층 접착제)으로 형성된 주문제작 베이스일 수 있다.

[0013] "구강 표면"은 구강 환경 내의 연질 또는 경질 표면을 말한다. 전형적으로 경질 표면은, 예를 들어 천연 및 인공 치아 표면, 뼈 등을 포함하는 치아 구조를 포함한다.

[0014] "경화성"은 중합 및/또는 가교결합을 유도하도록 화학 방사선으로 조사함에 의한 것과 같이 자유-라디칼 수단에 의해 중합되거나 또는 가교결합될 수 있는 물질 또는 조성물을 설명하는 것이며; "경질화된"은 경화된(예를 들

어, 중합되거나 또는 가교결합된) 물질 또는 조성물을 말한다.

[0015] "개시제"는 수지의 경화를 개시하는 어떤 것을 말한다. 개시제는, 예를 들어 중합 개시제 시스템, 광개시제 시스템, 열개시제 및/또는 산화환원 개시제 시스템을 포함할 수 있다.

[0016] "자가-에칭" 조성물은 에칭제로 치아 구조 표면을 사전 처리하지 않고서도 치아 구조 표면에 접합되는 조성물을 말한다. 바람직하게는, 자가-에칭 조성물은 또한 자가-프라이머로서의 기능을 할 수 있으며, 여기서, 별도의 에칭제 또는 프라이머는 사용되지 않는다.

[0017] "자가-접착" 조성물은 프라이머 또는 접합제로 치아 구조 표면을 사전 처리하지 않고서도 치아 구조 표면에 접합될 수 있는 조성물을 말한다. 바람직하게는, 자가-접착 조성물은 또한 자가-에칭 조성물이며, 여기서, 별도의 에칭제는 사용되지 않는다.

[0018] "치아 구조 표면"은 치아 구조(예를 들어, 법랑질, 상아질, 및 백악질) 및 뼈를 말한다.

[0019] "비절삭" 치아 구조 표면은 절삭, 연마, 드릴링(drilling) 등에 의해 준비된 것이 아닌 치아 구조 표면을 말한다.

[0020] "비처리된" 치아 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착 조성물의 적용 이전에 에칭제, 프라이머 또는 접합제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 말한다.

[0021] "비에칭된" 치아 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착 조성물의 적용 이전에 에칭제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 말한다.

[0022] "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합을 약칭하여 언급하는 것이며; "(메트)아크릴릭"은 아크릴릭, 메타크릴릭 또는 이들의 조합을 약칭하여 언급하는 것이다; "(메트)아크릴"은 아크릴, 메타크릴 또는 이들의 조합을 약칭하여 언급하는 것이다.

[0023] "아크릴로일"은 일반적인 의미로 사용되고, 각각 아크릴산의 유도체뿐만 아니라 아민 및 알코올 유도체도 의미 하며;

[0024] "(메트)아크릴로일"은 아크릴로일 기 및 메트아크릴로일 기 둘 모두를 포함하는데; 즉, 에스테르 및 아미드 둘 모두를 포함한다.

[0025] "알킬"은 직쇄형, 분지형 및 사이클로알킬 기를 포함하며, 비치환 알킬 기 및 치환 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가, 즉, 1가 알킬 또는 다가 알킬렌일 수 있다.

[0026] "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형 및 환형 알킬 기 둘 모두를 포함하며 이때 비치환 및 치환 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 후술되는 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유한 하이드로카르빌"의 하위세트(subset)이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로포시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬기는 1가 또는 다가, 즉, 1가 헤테로알킬 또는 다가 헤테로알킬렌일 수 있다.

[0027] "아릴"은 5 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 임의의 융합된 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 폐닐, 나프탈, 바이페닐, 폐난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예로는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이 있다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴기는 1가 또는 다가, 즉, 1가 아릴 또는 다가 아릴렌일 수 있다.

[0028] "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기와, 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하고, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary)(사슬 내(in-chain)) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르

보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 이러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것에 더하여, 메톡시, 애톡시, 프로포시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0029] 표면-결합 작용기의 맥락에서 "결합"은 부가-단편화제와 기재 사이의 공유 결합 또는 이온 결합의 형성을 말한다. 또한, 결합은 표면-결합 작용기에 의한 기재의 에칭, 예를 들어, 산성 기에 의한 치과용 기재의 에칭을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 치과용 조성물, 치과 용품 및 사용 방법이 현재 개시된다. 본 치과용 조성물은 하기 작용기를 갖는 하나 이상의 부가-단편화제를 포함한다: 1) 스트레이인을 완화하도록 절단되고 재형성될 수 있는 불안정성 부가-단편화 기, 및 2) 공유 결합 또는 이온 결합을 형성함으로써 기재 (예를 들어, 치아 구조 또는 치과 용품)의 표면과 접합되는 2개 이상의 표면-결합 작용기. 산성 작용기에 의한 상아질의 에칭과 같이, 치아 구조 또는 치과 용품을 에칭하는 것이 표면-결합 기 내에 포함된다.

[0031] 부가-단편화제는 불안정성이고 자유-라디칼 절단성이다. 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 자가-접착성이며, 즉, 치아 구조에의 치과용 조성물의 접합을 촉진하기 위한 산에 의한 별도의 에칭 단계를 필요로 하지 않는다.

[0032] 부가-단편화제는 하기 일반 화학식으로 표시된다:



[0034] 상기 식에서,

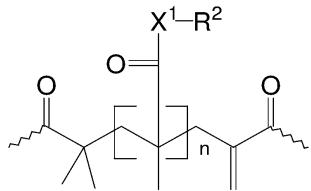
[0035] AF는 부가-단편화 기이며;

[0036] R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 $\text{Y}_p\text{-Q}'-$, (헤테로)알킬 기 또는 (헤테로)아릴 기이되, 단, 상기 부가-단편화제는 2개 이상의 Y 기를 가지며, Q'는 공유 결합 또는 $p+1$ 가를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이며; Y는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결부되는 표면-결합 유기 작용기이다.

[0037] 부가-단편화 기 "AF"는 단편을 부가할 수 있고 이를 다시 중합체 사슬에 부가하여 성장 중인 중합체에 대한 응력을 감소시킬 수 있는 불안정성 기이다. 유용한 부가-단편화 기에는 1,5-다이아실, 2,2-다이메틸-4-메틸렌 (즉, 2,2-다이메틸-4-메틸렌글루타르산의 유도체), 디아티오에스테르, 디아티오카르바메이트, 트라이티오카르보네이트, 티우람 디아설파이드, 잔테이트 비닐 에테르, 알릴 설파이드, 알릴 설플론, 알릴 설포사이드, 알릴 포스포네이트, 및 알릴 페옥사이드가 포함된다.

[0038] 본 발명에서 사용하기에 적합한 부가-단편화 작용체 또는 부가-단편화제는 통상적인 가역적 부가-단편화 사슬 전달제(reversible addition-fragmentation chain transfer(RAFT) agent)의 특징적인 작용기를 또한 포함한다. RAFT제는 당업자에게 공지되어 있으며, 문헌[G. Moad et al., Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polymer*, Vol. 49, No. 5. (03 March 2008), pp. 1079-1131]에 기재되어 있다. RAFT제의 예는 미국 특허 제6,153,705호, 미국 특허 제7,250,479호 (모드(Moad)), 미국 특허 제6,812,291호 (코파트(Corpart) 등), 미국 특허 제6,747,111호 (모드 등) 및 미국 특허 제6,153,705호에 주어져 있다. 알릴릭 설파이드 사슬 전달 기는 문헌[Meijs et al., *Macromolecules*, 21(10), 3122-3124, 1998]에 기재되어 있다. 적합한 부가-단편화 사슬 전달제는 트라이티오카르보네이트 또는 알릴 설파이드 작용체를 포함한다.

[0039] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 부가 단편화 기는 하기 화학식으로 표시되는 1,5-다이아실, 2,2-다이메틸-4-메틸렌이다:



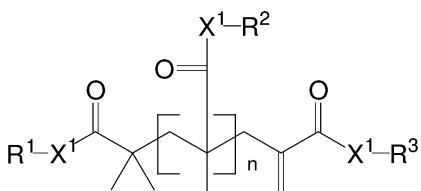
[0040]

상기 식에서,

[0042] R^2 는 $Y_pQ'-$, (해테로)알킬 기 또는 (해테로)아릴 기이며;[0043] Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;[0044] Y 는 표면-결합 유기 작용기이며;[0045] p 는 2 이상이며;[0046] n 은 0 또는 1이다.

[0047] 부가-단편화제는 바람직하게는 하기 화학식 I로 표시되는 2,2-다이메틸-4-메틸렌글루타르산의 유도체이다:

[0048] [화학식 I]



[0049]

상기 식에서,

[0051] R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 $Y-Q'-$, (해테로)알킬 기 또는 (해테로)아릴 기이되, 단, R^1 , R^2 및 R^3 중 둘 이상은 $Y_pQ'-$ 이며;[0052] Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기 (해테로)하이드로카르빌 연결기이며;[0053] Y 는 표면-결합 유기 작용기이며;[0054] p 는 1 또는 2이며;[0055] X^1 은 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이며;[0056] n 은 0 또는 1이다. R^1 , R^2 및 R^3 각각은 하나 초과의 $Y-Q'-$ 기를 함유할 수 있음이 추가로 이해될 것이다.

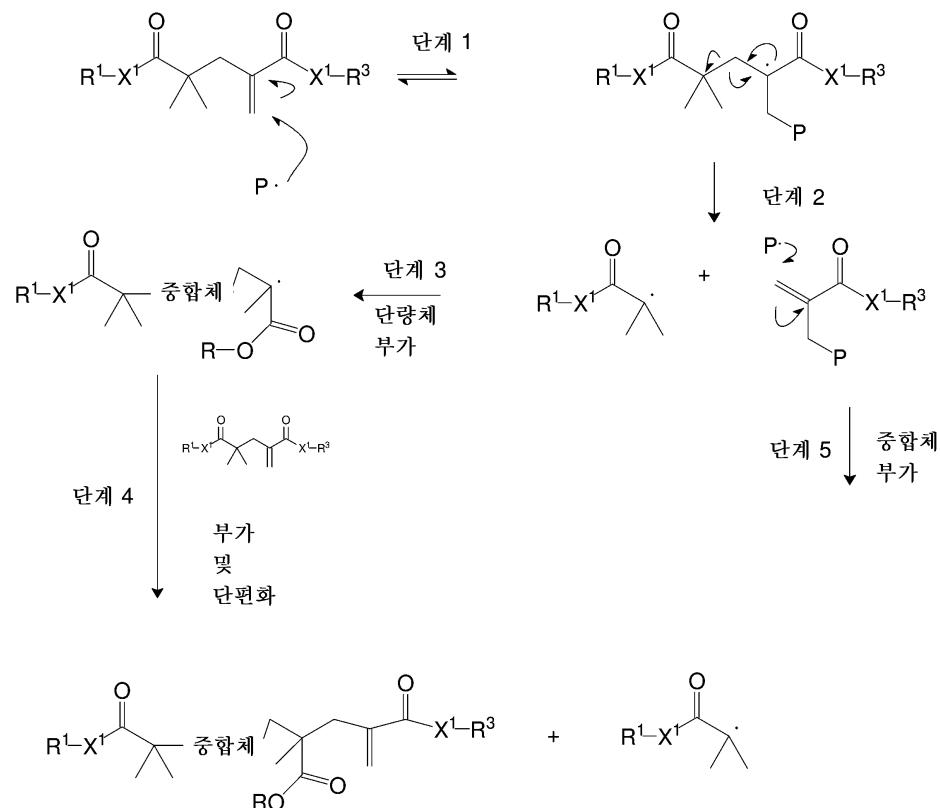
[0057] 화학식 I에 따른 부가-단편화제는 2012년 11월 12일자로 본 출원과 동시에 출원된 미국 가출원 제61/725061호 (대리인 관리 번호: 71111US002)에 기재되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0058] 유리한 실시 형태에서, 화학식 R^1-AF-R^3 으로 표시되는 부가-단편화 물질 ("AFM"), 또는 화학식 I로 표시되는 것은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 또는 올리고머를 포함하는 치과용 조성물에 첨가될 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없어, 그러한 부가-단편화 물질의 포함은 2012년 11월 12일자로 본 출원과 동시에 출원된 미국 가출원 제61/725061호 (대리인 관리 번호: 71111US002)에 기재된 기작에 의한 것과 같이, 중합-유도된 응력을 감소시키는 것으로 추측되는데, 상기 미국 가출원은 본 명세서에 참고로 포함된다.[0059] 부가-단편화제는 하기 반응식 1에 나타내어진 바와 같은 부가-단편화 경로를 따르는 것으로 믿어진다. 이 반응식에서, n 이 0인 화학식 I로 표시되는 부가-단편화 기/부가-단편화제가 나타나 있다. 단계 1에서, 자유 라디칼 화학종 P · 가 부가-단편화제에 부가된다. 그 후, 부가-단편화제는 단계 2에 나타내어진 바와 같이 단편화되어 안정한 α -카르보닐 3차 라디칼 및 자유 라디칼 화학종 P ·의 잔기를 보유한 α , β -불포화 에스테르를 형성한다. 이러한 α , β -불포화 에스테르는 단계 5에 나타내어진 바와 같이 라디칼 부가를 겪을 수 있다. 라디

칼 부가는 개시제 또는 중합체 라디칼에 의해서 개시될 수 있다.

[0060] 동시에 α -카르보닐 3차 라디칼은 단계 3에 나타내어진 바와 같이 단량체의 중합을 개시할 수 있다. 설명을 위해서, 메타크릴레이트 단량체가 예시되어 있다. 단량체 부가 시, 메타크릴레이트-말단 라디칼 중간체가 생성된다. 화학식 1로 표시되는 부가-단편화제의 존재 하에서 (단계 4에 나타내어진 바와 같이) 3차 라디칼을 생성하는 부가 및 단편화 둘 모두가 발생한다. 단계 4로부터 생성된 중합체는 추가로 단편화되고 재조합되거나 또는 추가의 단량체(들)가 부가될 수 있다.

[0061] [반응식 1]



[0062]

[0063] 응력 완화는 또한 부가-단편화제의 존재 하에서 약화된 반응 속도(더 느린 경화 속도)의 결과일 수 있다. 부가-단편화제에의 라디칼의 부가는 잠재적으로 긴 수명의 3차 라디칼 (단계 1의 생성물, 반응식 1)을 생성한다. 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 출발 물질로 다시 되돌아가거나, 단량체에 부가되거나 또는 단편화될 수 있다. 단편화, 레트로(retro)-부가 및 단량체 부가가 부가에 비해서 느리면, 중간체 3차 라디칼은 비교적 긴 수명일 것이다. 이어서, 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 라디칼 저장소로서 작용할 것이고, 이것은 전체 중합 공정을 느리게 할 것이다. 약화된 경화 속도는 점성 물질로부터 탄성 또는 점탄성 고체로의 물질의 전이를 지연시켜서, 겔화점을 지연시킬 수 있다. 겔화 후 수축(post-gel shrinkage)은 응력 전개에 매우 중요한 인자이기 때문에; 약간이라도 겔화점을 지연시키는 것은 경화 공정 동안 추가의 시간에 물질이 유동하게 함으로써 응력 완화를 유발할 수 있다. 따라서 심지어 화학식 I로 표시되는 화합물을 사용하여 중합 응력을 감소시킬 수 있다.

[0064] 추가로 화학식 I과 관련하여, 자가-접착하거나 또는 자가-에칭할 수 있는 유용한 Y-Q' 기 (R^1-X^1- 기 및 선택적으로 R^2-X- 및 R^3-X^1- 기)는 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 하이드록산, 카르복실산 및 아세토아세테이트, 무수물, 아이소니트릴 기, 실릴, 다이설파이드, 티올, 아미노, 셀핀산, 셀폰산, 포스핀, 페놀(카테콜 및 1,2,3-트라이하이드록시 벤젠 유도체 포함) 또는 복소환식 방향족 기를 포함한다. 치아 구조에 결합하거나, 치아 구조를 에칭하거나, 또는 달리 치아 구조와 결부될 수 있는 Y 기가 치과 응용에서 특히 관심대상이다. 바람직한 Y 기는 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 및 카르복실산을 포함한다. Q' 기는 $-O-$, $-S-$, $-N(R^4)-$, $-SO_2-$, $-PO_2-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-R^6-$, $-N(R^4)-CO-$, $-N(R^4)-CO-O-$, $-N(R^4)-CO-NR^4-$, $-CO-O-R^6-$,

$-CO-N(R^4)-R^6-$, $-R^6-CO-O-R^6-$, $-O-R^6-$, $-S-R^6-$, $-N(R^4)-R^6-$, $-SO_2-R^6-$, $-PO_2-R^6-$, $-CO-R^6-$, $-OCO-R^6-$, $-N(R^4)-CO-R^6-$, $N(R^4)-R^6-CO-O-$, 및 $-N(R^4)-CO-N(R^4)-$ 로부터 선택되며, 여기서, 각각의 R^4 는 수소, C_1 내지 C_4 알킬 기, 또는 아릴 기이고, 각각의 R^6 은 (헤테로)하이드로카르빌 기인데, 이는 상기 Q 기에 대하여 기재된 바와 같다.

[0065] 다른 실시 형태에서, Y는 화학식 $-SiR_3^7$ 으로 표시되는 실릴 기이며, 여기서, 각각의 R^7 기는 독립적으로 알콕시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 선택된다. 그러한 실릴-작용성 부가-단편화제는 치과용 기구 및 조성물의 실리카 충전제 또는 다른 세라믹 재료에 접합될 수 있다.

[0066] 비충전형 치과용 경화성 조성물의 중합성 수지 부분 중 부가-단편화제(들)의 총 양은 전형적으로 15 중량% 이하이다. 부가-단편화 단량체의 농도가 증가함에 따라, 응력 변형 및 와츠 수축성(Watts Shrinkage)은 전형적으로 감소한다. 그러나, 부가-단편화제의 양이 최적의 양을 초과할 때, 기계적 특성, 예를 들어 간접 인장 강도(Diametral tensile strength) 및/또는 바콜 경도(Barcol hardness), 또는 경화 깊이가 불충분할 수 있다.

[0067] 본 명세서에 개시된 치과용 경화성 조성물의 중합성 수지 부분은 0.1 중량% 이상의 부가-단편화제(들)를 포함한다. 일반적으로, 부가-단편화제의 양은 비충전형 치과용 조성물의 중합성 부분의 약 0.5 내지 10 중량%이다.

[0068] 본 명세서에 개시된 충전형 치과용 경화성 조성물은 전형적으로 0.1 중량% 이상의 부가-단편화제(들)를 포함한다. 충전형 치과용 경화성 조성물 중 부가-단편화제(들)의 총 양은 전형적으로 5 중량% 이하이다.

[0069] 경화 시에 높은 종합 응력을 갖는 물질은 치아 구조 내에 스트레인을 발생시킨다. 그러한 응력의 하나의 임상 결과는 수복재의 수명의 감소일 수 있다. 복합재 내에 존재하는 응력은 접착 계면을 지나 치아 구조까지 통과하여 주변 상아질 및 법랑질에서 교두 변형 및 균열을 발생시키며, 이것은 수술 후 민감성(postoperative sensitivity)에 이르게 될 수 있는데, 이는 문헌[R. R. Cara et al, Particulate Science and Technology 28; 191-206 (2010)]에 기재된 바와 같다. 본 명세서에 개시된 (충전재 및 치관과 같은 수복재에 유용한) 바람직한 (예를 들어, 충전형) 치과용 조성물은 전형적으로 2.0, 또는 1.8, 또는 1.6, 또는 1.4, 또는 1.2 또는 1.0 또는 0.8 또는 0.6 마이크로미터 이하의 응력 변형을 나타낸다.

[0070] 화학식 I의 화합물은 치환(substitution), 교환(displacement) 또는 축합 반응에 의해서 (메트)아크릴레이트 이량체 및 삼량체로부터 제조될 수 있다. 출발 (메트)아크릴레이트 이량체 및 삼량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,547,323호의 방법을 사용하여, 자유 라디칼 개시제 및 코발트(II) 착물 축매의 존재 하에서 (메트)아크릴로일 단량체의 자유 라디칼 부가에 의해서 제조될 수 있다. 대안적으로, (메트)아크릴로일 이량체 및 삼량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,886,861호 (자노워즈(Janowicz)) 또는 미국 특허 제5,324,879호 (호토른(Hawthorne))의 방법을 사용하여 코발트 킬레이트 착물을 사용하여 제조될 수 있다. 두 공정에서, 반응 혼합물은 이량체, 삼량체, 더 고급의 올리고머 및 중합체의 착물 혼합물을 함유할 수 있고, 원하는 이량체 또는 삼량체는 종류에 의해서 혼합물로부터 분리될 수 있다. 그러한 합성은 2012년 11월 12일자로 본 출원과 동시에 출원되고, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 가출원 제61/725061호 (대리인 관리 번호: 71111US002) 및 다음 실시예에 추가로 기재되어 있다.

[0071] 본 명세서에 개시된 경화성 조성물은 부가-단편화제와 조합된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 수지 단량체 또는 올리고머를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 프라이머와 같이, 에틸렌계 불포화 단량체는 1작용성으로서, 단일 (예를 들어, 말단) 에틸렌계 불포화 기를 가질 수 있다. 다른 실시 형태에서, 치과용 수복재와 같이, 에틸렌계 불포화 단량체는 다작용성이다. "다작용성 에틸렌계 불포화"라는 어구는 단량체들 각각이 2개 이상의 에틸렌계 불포화 중합성 기 (예를 들어, 자유 라디칼 중합성 기), 예를 들어 (메트)아크릴레이트 기를 포함함을 의미한다.

[0072] 치과용 조성물 중 경화성 수지의 양은 원하는 최종 용도 (접착제, 시멘트, 수복재 등)의 함수이며, 치과용 조성물의 (즉, 비충전형) 중합성 수지 부분에 대하여 표현될 수 있다. 조성물이 충전제를 추가로 포함하는 유리한 실시 형태에 있어서, 단량체의 농도는 또한 전체 (즉, 충전형) 조성물에 대하여 표현될 수 있다. 조성물에 충전제가 부재할 때, 중합성 수지 부분은 전체 조성물과 동일하다.

[0073] 유리한 실시 형태에서, 치과용 경화성 수지의 그러한 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴로일, 예를 들어 (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 다른 에틸렌계 불포화 중합성 기는 비닐 및 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌계 불포화 말단 중합성 기(들)는 특히 화학 (예를 들어, UV 및 가시) 방사선에의 노출에 의해 경질화되는 조성물에 있어서, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 기이다. 또한, 전형적으로 메타크릴레이

트 작용체는 치과용 경화성 조성물에서 아크릴레이트 작용체에 비하여 바람직하다. 에틸렌계 불포화 단량체는 치과용 조성물에서 사용하기 위한, 본 기술 분야에 공지된 다양한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

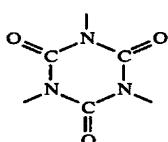
[0074] 유리한 실시 형태에서, (예를 들어, 치과용) 조성물은 저 체적 수축성(volume shrinkage) 단량체를 갖는 하나 이상의 치과용 수지를 포함한다. 바람직한 (예를 들어, 충전형) 치과용 경화성 조성물 (충전재 및 치관과 같은 수복재에 유용함)은, 조성물이 약 2% 미만, 바람직하게는 1.80% 이하, 더 바람직하게는 1.60% 이하의 와츠 수축률(Watts Shrinkage)을 나타내도록 하나 이상의 저 체적 수축성 수지를 포함한다. 유리한 실시 형태에서, 상기 와츠 수축률은 1.50% 이하, 또는 1.40% 이하, 또는 1.30% 이하, 그리고 일부 실시 형태에서, 1.25% 이하, 또는 1.20% 이하, 또는 1.15% 이하, 또는 1.10% 이하이다.

[0075] 바람직한 저 체적 수축성 단량체는 아이소시아누레이트 수지, 예를 들어 미국 특허 공개 제2011/027523호 (아부 엘리아멘(Abuelyaman) 등)에 기재된 것; 트라이사이클로데칸 수지, 예를 들어 미국 특허 공개 제2011/041736호에 기재된 것; 하나 이상의 환형 알릴릭 셀파이드 모이어티(moiety)를 갖는 중합성 수지, 예를 들어 미국 특허 제7,888,400호 (아부엘리아멘 등)에 기재된 것; 미국 특허 제6,794,520호 (모스즈너(Moszner) 등)에 기재된 메틸렌 디아이티에판 실란 수지; 및 다이-, 트라이- 및/또는 테트라-(메트)아크릴로일-함유 수지, 예를 들어 미국 특허 공개 제2010/021869호 (아부엘리아멘 등)에 기재된 것을 포함하며; 상기 미국 특허 공개 및 미국 특허 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0076] 유리한 실시 형태에서, 대다수의 (예를 들어, 비충전형) 중합성 수지 조성물은 하나 이상의 저 체적 수축성 단량체 ("저 수축성 단량체")를 포함한다. 예를 들어, 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 이상의 (예를 들어, 비충전형) 중합성 수지가 저 체적 수축성 단량체(들)를 포함할 수 있다.

[0077] 일 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하나 이상의 아이소시아누레이트 수지를 포함한다. 아이소시아누레이트 수지는 3가 아이소시아누르산 고리를 아이소시아누레이트 코어 구조로서 포함하며, (예를 들어, 2가) 연결기를 통하여 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자들 중 2개 이상에 결합된 2개 이상의 에틸렌계 불포화 중합성 (예를 들어, 자유 라디칼 중합성) 기를 포함한다. 상기 연결기는 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자와 말단 에틸렌계 불포화 기 사이의 원자들의 전체 사슬이다. 에틸렌계 불포화 중합성 (예를 들어, 자유 라디칼 중합성) 기는 일반적으로 (예를 들어, 2가) 연결기를 통하여 코어 또는 골격 단위에 결합된다.

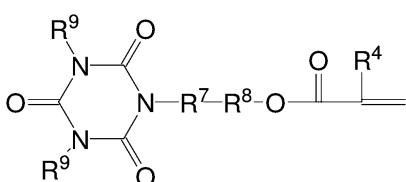
[0078] 3가 아이소시아누레이트 코어 구조는 일반적으로 하기 화학식을 갖는다:



[0079]

[0080] 2가 연결기는 하나 이상의 질소, 산소 또는 황 원자를 포함한다. 그러한 질소, 산소 또는 황 원자는 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르 또는 티오에테르 연결체(linkage)를 형성한다. 에테르, 그리고 특히 에스테르 연결체는 수축성의 감소, 및/또는 기계적 특성, 예를 들어 간접 인장 강도(DTS)의 증가와 같은 개선된 특성을 제공함에 있어서 우레탄 연결체를 포함하는 아이소시아누레이트 수지에 비하여 유익할 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 아이소시아누레이트 수지의 2가 연결기에는 우레탄 결합이 부재한다. 일부 유리한 실시 형태에서, 2가 연결기는 에스테르 연결체, 예를 들어 지방족 또는 방향족 다이에스테르 연결체를 포함한다.

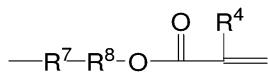
[0081] 전형적으로 아이소시아누레이트 단량체는 하기 일반 구조를 갖는다:



[0082]

[0083] 상기 식에서, R⁷은 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌, 아릴렌, 또는 알코아릴렌을 포함하고, 선택적으로 헤테로원자 (예를 들어 산소, 질소 또는 황)를 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기이며; R⁴는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고; R⁸은 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르, 또는 티오에테르, 및 그러한 모이어티들의 조합으로부

터 선택되는 하나 이상의 모이어티를 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 또는 알크아릴렌 연결기를 포함하는 헤테로하이드로카르발 기이며; R⁹ 기들 중 하나 이상은 하기 기이다:



[0085] 전형적으로 R⁷은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는, 선택적으로 헤테로원자를 포함하는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌이다. 일부 유리한 실시 형태에서, R⁷은 8개 이하, 6개 이하, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일부 유리한 실시 형태에서, R⁷은 하나 이상의 하이드록실 모이어티를 포함한다.

[0086] 일부 실시 형태에서, R⁸은 지방족 또는 방향족 에스테르 연결체, 예를 들어 다이에스테르 연결체를 포함한다.

[0087] 일부 실시 형태에서, R⁸은 하나 이상의 에테르 모이어티를 추가로 포함한다. 따라서, 상기 연결기는 하나 이상의 에테르 모이어티와, 에스테르 또는 다이에스테르 모이어티들의 조합을 포함할 수 있다.

[0088] 아이소시아누레이트 단량체가 다이(메트)아크릴레이트 단량체인 실시 형태에 있어서, R⁹는 수소, 알킬, 아릴, 또는 알크아릴로서, 이는 선택적으로 헤�테로원자를 포함한다.

[0089] 본 명세서에 개시된 경화성 비충전형 치과용 조성물의 중합성 수지 부분은 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함할 수 있다. 아이소시아누레이트 수지는 2가지 이상의 아이소시아누레이트 수지의 블렌드(blend) 또는 단일 단량체를 포함할 수 있다. 치과용 경화성 조성물의 비충전형 중합성 수지 부분 중 아이소시아누레이트 수지(들)의 총 양은 전형적으로 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 또는 75 중량% 이하이다.

[0090] 본 명세서에 개시된 충전형 치과용 경화성 조성물은

[0091] 전형적으로 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 또는 9 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함한다. 충전형 경질화성 (즉, 중합성) 치과용 조성물의 아이소시아누레이트 수지(들)의 총 양은 전형적으로 20 중량% 이하, 또는 19 중량% 이하, 또는 18 중량% 이하, 또는 17 중량% 이하, 또는 16 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하이다.

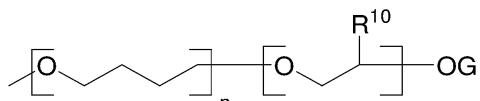
[0092] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하나 이상의 트라이사이클로데칸 수지를 포함한다. 트라이사이클로데칸 수지는 2가지 이상의 트라이사이클로데칸 수지의 블렌드 또는 단일 단량체를 포함할 수 있다. 상기 (즉, 비충전형) 중합성 수지 부분 또는 충전형 경질화성 (즉, 중합성) 조성물 중 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체의 농도는 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 단량체에 대하여 방금 기재된 것과 동일한 것일 수 있다.

[0093] 일반적으로 트라이사이클로데칸 단량체는 하기 코어 구조 (즉, 골격 단위 (U))를 갖는다:



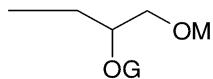
[0095] 전형적으로, 트라이사이클로데칸 수지 중 골격 단위 (U)는 에테르 연결체를 통하여 골격 단위 (U)에 결합된 하나 또는 2개의 스페이서(spacer) 단위(들) (S)를 포함한다. 하나 이상의 스페이서 단위 (S)는 CH(R10)-OG 사슬을 포함하며, 여기서, 각각의 기 G는 (메트)아크릴레이트 모이어티를 포함하고, R10은 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, R10은 수소, 메틸, 폐닐, 폐녹시메틸, 및 이들의 조합이다. G는 우레탄 모이어티를 통하여 스페이서 단위(들) (S)에 결합될 수 있다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 스페이서 단위(들) (S)는 전형적으로



[0097] 를 포함하며, 상기 식에서, m 은 1 내지 3이고; n 은 1 내지 3이며; R^{10} 은 수소, 메틸, 페닐, 페녹시메틸이다.

[0098] 다른 실시 형태에서, 스페이서 단위(들) (S)는 전형적으로



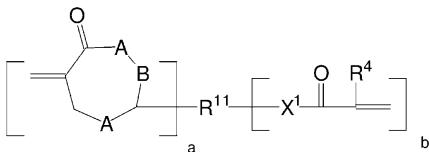
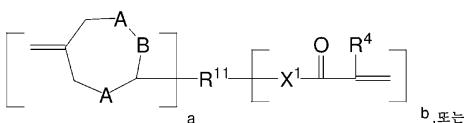
[0099] 를 포함하며, 상기 식에서, M = 아릴이다.

[0100] 일부 실시 형태에서, 조성물은 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아노레이트 단량체 및 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체를 약 1.5:1 내지 1:1.5의 범위의 중량비로 포함한다.

[0101] 일부 실시 형태에서, 치과용 경화성 조성물은 하나 이상의 환형 알릴릭 설파이드 모이어티를 하나 이상의 (메트)아크릴로일 모이어티와 함께 갖는 중합성 수지를 포함한다.

[0102] 환형 알릴릭 설파이드 모이어티는 전형적으로 고리 내에 2개의 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 7원 또는 8원 고리를 포함하며, 상기 헤테로원자 중 하나는 황이다. 가장 전형적으로, 상기 헤테로원자 둘 모두는 황이며, 이는 선택적으로 SO , SO_2 , 또는 $S-S$ 모이어티의 일부로서 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고리는 고리 내에 황 원자에 더하여 산소 또는 질소와 같은 제2의 상이한 헤테로원자를 포함할 수 있다. 게다가, 환형 알릴릭 모이어티는 다수의 고리 구조를 포함할 수 있으며, 즉, 2개 이상의 환형 알릴릭 설파이드 모이어티를 가질 수 있다. (메트)아크릴로일 모이어티는 바람직하게는 (메트)아크릴로일옥시 (즉, (메트)아크릴레이트 모이어티) 또는 (메트)아크릴로일아미노 (즉, (메트)아크릴아미드 모이어티)이다.

[0103] 일 실시 형태에서, 저 수축성 수지는 하기 화학식으로 표시되는 것을 포함한다:



[0104]

[0105] 상기 식에서, 각각의 A는 독립적으로 S , O , N , C (예를 들어, 각각의 R^{10} 이 독립적으로 H 또는 유기 기인 $C(R^{10})_2$, SO , SO_2 , N -알킬, N -아실, NH , N -아릴, 카르복실 또는 카르보닐 기로부터 선택될 수 있되, 단, 하나 이상의 X는 S 또는 S 를 포함하는 기이다. 바람직하게는, 각각의 A는 황이다.

[0106] B는 아실, 카르보닐 또는 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 알킬렌 (예를 들어, 메틸렌, 에틸렌 등)이거나; 또는 부재하며, 이로써, 고리의 크기, 전형적으로 7원 내지 10원 고리를 나타내지만, 더 큰 고리도 고려된다. 바람직하게는, 고리는 Y를 포함하는 7원 또는 8원 고리인데, 이에 따라 Y는 각각 부재하거나 또는 메틸렌이다. 일부 실시 형태에서, Y는 부재하거나 또는 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 C_1 내지 C_3 알킬렌, 카르보닐, 아실 또는 이들의 조합이다.

[0107] X^1 은 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^4-$ 이며, 여기서, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이다.

[0108] R^{11} 기는 알킬렌 (전형적으로 하나 초과의 탄소 원자를 가짐, 즉, 메틸렌은 제외됨), 헤테로원자 (예를 들어, O , N , S , $S-S$, SO , SO_2)를 선택적으로 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 지환족, 카르보닐, 실록산, 아미도 ($-CO-NH-$), 아실 ($-CO-O-$), 우레탄 ($-O-CO-NH-$), 및 우레아 ($-NH-CO-NH-$) 기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 링커 (linker)를 나타낸다. 소정 실시 형태에서, R' 는 알킬렌 기, 전형적으로 메틸렌 또는 더 긴 기를 포함하며, 이

는 직쇄 또는 분지형 중 어느 하나일 수 있고, 비치환되거나 또는 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴, 알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기, 우레아 기, 환형 알릴릭 설파이드 모이어티, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

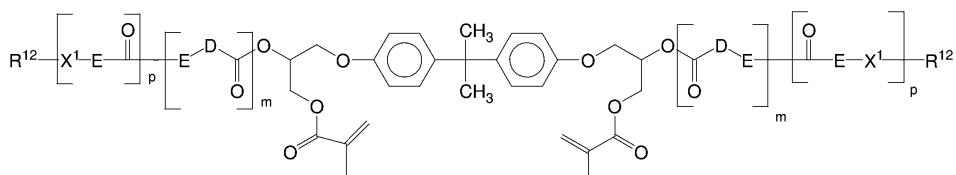
[0109] R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이며, "a" 및 "b"는 독립적으로 1 내지 3이다.

[0110] 선택적으로, 환형 알릴릭 설파이드 모이어티는 고리 상에서 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴, 알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기 및 우레아 기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 추가로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 선택된 치환체는 경질화 반응을 간섭하지 않는다. 비치환된 메틸렌 구성을 포함하는 환형 알릴릭 설파이드 구조가 바람직하다.

[0111] 전형적인 저 수축성 단량체는 고리 내에 2개의 황 원자를 갖는 그리고 아실 기를 갖는 고리 (즉, 고리-OC(O)-)의 3-위치에 직접적으로 부착된 링커를 갖는 8원 환형 알릴릭 설파이드 모이어티를 포함할 수 있다. 전형적으로, 하이브리드(hybrid) 단량체의 중량 평균 분자량(MW)은 약 400 내지 약 900의 범위이며, 일부 실시 형태에서 250 이상, 더 전형적으로 500 이상, 그리고 가장 전형적으로 800 이상이다.

[0112] 하나 이상의 환형 알릴릭 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 화합물의 포함은 높은 간접 인장 강도와 조합된 저 체적 수축성의 상승 작용적 조합으로 이어질 수 있다.

[0113] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하기 일반 화학식을 갖는 하나 이상의 다이-, 트라이- 및/또는 테트라(메트)아크릴로일-함유 수지를 포함하는 저 수축성 수지를 포함한다:

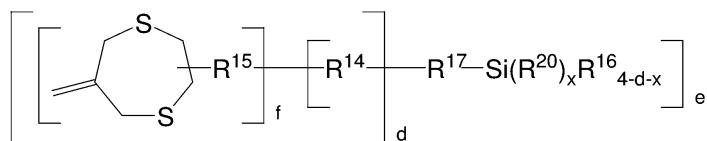


[0114]

[0115] 상기 식에서, 각각의 X^1 은 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

[0116] D 및 E는 각각 독립적으로 유기 기를 나타내며, R^{12} 는 $-C(O)C(CH_3)=CH_2$ 를 나타내고/나타내거나 (ii) $q = 0$ 이고, R^2 는 $-H$, $-C(O)CH=CH_2$, 또는 $-C(O)C(CH_3)=CH_2$ 를 나타내되, 단, 하나 이상의 R^{12} 는 (메트)아크릴레이트이며; 각각의 m 은 1 내지 5이고; p 및 q는 독립적으로 0 또는 1이다. 이 물질은 비스페놀 A의 유도체이지만, 다른 저 체적 수축성 단량체, 예를 들어 아이소시아누레이트 및/또는 트라이사이클로데칸 단량체가 이용될 때, 치과용 조성물에는 비스페놀 A로부터 유도된 (메트)아크릴레이트 단량체가 부재한다.

[0117] 다른 실시 형태에서, 저 수축성 치과용 수지는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,794,520호 (모스즈너 (Moszner) 등)에 기재된 메틸렌 디아티에판 실란 수지로부터 선택될 수 있다. 그러한 수지는 하기 일반 화학식을 갖는다:



[0118]

[0119] 상기 식에서, R^{14} 는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자가 개재될 수 있고 하나 이상의 에스테르, 카르보닐, 아미드 및/또는 우레탄 기를 함유할 수 있는, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 라디칼이거나, 또는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이며, 상기 탄화수소 라디칼들은 치환되거나 또는 비치환될 수 있고; R^{15} 는 R^{14} 에 대하여 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하며; R^{16} 은 R^{14} 에 대하여 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하고; R^{17} 은 $-(CHR^{19})_n-$, $-W-CO-NH-(CHR^{19})_n-$, $-Y-CO-NH-R^{18}-$, $-(CHR^{19})_n$, $-SR^{18}-$, $-CO-O-R^{18}-$ 이거나 또는 부재하며, n은 1 내지 4이고, R^{19}

는 수소, C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴이며, R¹⁸은 R¹⁴에 대하여 주어진 의미들 중 하나를 갖고, W는 0 또는 S 원자를 나타내거나 또는 부재하며; R¹⁸ 및 R¹⁹는 치환되거나 또는 비치환될 수 있고; R²⁰은 가수분해성 기이며; d, e, f 및 x는 각각 서로와 독립적으로 1, 2 또는 3이고; d+x의 합계=2 내지 4이다.

[0120] 다작용성 저 수축성 수지는 약 25°C에서 점성 액체 (예를 들어, 고점성 액체) 이지만, 유동가능하다. 2010년 7월 2일자로 출원된 유럽 특허 출원 제10168240.9호에 기재된 바와 같이 하케 로토비스코(Haake RotoVisco) RV1 기구를 이용하여 측정될 수 있는 점도는 전형적으로 300, 또는 400, 또는 500 파스칼-초 (Pa*s) 이상, 그리고 10,000 Pa*s 이하이다. 일부 실시 형태에서, 상기 점도는 5000 또는 2500 Pa*s 이하이다.

[0121] 본 치과용 조성물의 에틸렌계 불포화 수지는 약 25°C에서 전형적으로 안정한 액체이며, 이는 30일, 60일, 또는 90일 이상의 전형적인 보관 기간 동안 실온 (약 25°C)에서 보관될 때 상기 수지가 실질적으로 중합되지 않거나, 결정화되지 않거나, 또는 달리 고형화되지 않음을 의미한다. 상기 수지의 점도는 전형적으로 초기 점도의 10% 초과만큼은 변화하지 (예를 들어, 증가하지) 않는다.

[0122] 특히 치과용 수복 조성물에 있어서, 일반적으로 에틸렌계 불포화 수지의 굴절률은 1.50 이상이다. 일부 실시 형태에서, 상기 굴절률은 적어도 1.51, 1.52, 1.53이거나 또는 이보다 더 크다. 황 원자의 포함 및/또는 하나 이상의 방향족 모이어티의 존재는 (그러한 치환체가 결여된 동일 분자량의 수지에 비하여) 굴절률을 상승시킬 수 있다.

[0123] 일부 실시 형태에서, (비충전형) 중합성 수지는 부가-단편화제(들)와 조합된 하나 이상의 저 수축성 수지만을 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, (비충전형) 중합성 수지는 작은 농도의 기타 단량체(들)를 포함한다. "기타"라는 것은 저 체적 수축성 단량체가 아닌 (메트)아크릴레이트 단량체와 같은 에틸렌계 불포화 단량체를 의미한다.

[0124] 그러한 기타 단량체(들)의 농도는 전형적으로 (비충전형) 중합성 수지 부분의 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하이다. 전형적으로, 그러한 기타 단량체의 농도는 충전형 중합성 치과용 조성물의 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하이다.

[0125] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물의 "기타 단량체"는 저 점도 반응성 (즉, 중합성) 희석제를 포함한다. 전형적으로 반응성 희석제는 2010년 7월 2일자로 출원된 유럽 특허 출원 제10168240.9호에 기재된 바와 같이 하케 로토비스코 RV1 기구를 이용하여 측정될 수 있는 점도가 300 Pa*s 이하, 그리고 바람직하게는 100 Pa*s 이하, 또는 50 Pa*s 이하, 또는 10 Pa*s 이하이다. 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 1 또는 0.5 Pa*s 이하의 점도를 갖는다. 전형적으로 반응성 희석제는 분자량이 상대적으로 낮으며, 이는 600 g/몰 미만, 또는 550 g/몰 미만, 또는 500 g/몰 미만의 분자량을 갖는다. 전형적으로 반응성 희석제는 모노(메트)아크릴레이트 또는 다이(메트)아크릴레이트 단량체의 경우에서와 같이 하나 또는 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함한다.

[0126] 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 아이소시아누레이트 또는 트라이사이클로데칸 단량체이다. 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는 이전에 기재된 것과 동일한 일반 구조를 가질 수 있다. 유리한 실시 형태에서, 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 공개 제2011/041736호 (에커트(Eckert) 등)에 기재된 것과 같이, 에테르 연결체를 통하여 골격 단위 (U)에 연결된 하나 또는 2개의 스페이서 단위(들) (S)를 포함한다.

[0127] 저 체적 수축성 조성물 중 부가-단편화제의 포함은 전형적으로 최저 응력 및/또는 최저 수축성을 제공하지만, 본 명세서에 기재된 부가-단편화제는 통상적인 경질화성 (메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들어 에톡실화 비스 페놀 A 다이메타크릴레이트 (BisEMA6), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA), 비스페놀 A 다이클리시딜 다이메타크릴레이트 (bisGMA), 우레탄 다이메타크릴레이트 (UDMA), 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 (TEGDMA), 글리세롤 다이메타크릴레이트 (GDMA), 에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이메타크릴레이트 (NPGDMA), 및 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트 (PEGDMA)를 포함하는 치과용 조성물의 응력을 또한 감소시킬 수 있다.

[0128] 본 치과용 경화성 조성물의 경화성 성분은 매우 다양한 "기타" 에틸렌계 불포화 화합물 (산 작용체를 갖거나 또는 갖지 않음), 에폭시-작용성 (메트)아크릴레이트 수지, 비닐 에테르 등을 포함할 수 있다.

[0129] (예를 들어, 광중합성) 치과용 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 자유 라디칼 중합성 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하며 부가 중합을 겪을 수 있다. 유용한 에틸렌계 불포화 화합물의 예는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 하이

드록시-작용성 아크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 메타크릴산 에스테르, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0130] 그러한 자유 라디칼 중합성 화합물은 모노-, 다이- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예를 들어 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥스(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르포릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로포시페닐다이메틸메탄, 에톡실화 비스페놀A 다이(메트)아크릴레이트, 및 트리스하이드록시에틸-아이소시아우레이트 트라이(메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드(즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드, 및 다이아세톤 (메트)아크릴아미드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜의 비스-(메트)아크릴레이트 (바람직하게는 분자량 200 내지 500의 것); 및 비닐화합물, 예를 들어 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트를 포함한다. 다른 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 원할 경우 둘 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0131] 본 치과용 경화성 조성물은 "기타 단량체"의 예로서, 하이드록실 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체를 또한 함유할 수 있다. 그러한 물질의 예는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 트라이메틸올프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로포시)페닐]프로판 (bisGMA)을 포함한다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 미국 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)와 같은 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수 가능하다.

[0132] 본 치과용 경화성 조성물은 비충전형 조성물의 총 중량을 기준으로, 하이드록실 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상을 포함할 수 있다. 본 조성물은 하이드록실 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하를 포함할 수 있다.

[0133] 본 명세서에 개시된 치과용 조성물은 "기타" 단량체의 예로서, 산 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물의 형태의 하나 이상의 경화성 성분을 포함할 수 있다. 존재할 때, 중합성 성분은 산 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 선택적으로 포함한다. 바람직하게는, 산 작용체는 탄소, 황, 인 또는 봉소의 산소산 (즉, 산소-함유 산)을 포함한다. 그러한 산-작용성 "기타" 단량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 공개 제 2005/017966호 (팔사피(Falsafi) 등)에 기재된 바와 같이 치과용 조성물의 자가-접착 또는 자가-에칭에 기여한다.

[0134] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 산 작용기를 포함하는 에틸렌계 불포화 화합물은 에틸렌계 불포화체 및 산 및 /또는 산-전구체 작용기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함하고자 하는 것이다. 산-전구체 작용기는 예를 들어, 무수물, 산 할라이드, 및 파이로포스페이트를 포함한다. 산 작용체는 카르복실산 작용체, 인산 작용체, 포스fon산 작용체, 설플산 작용체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0135] 산 작용기를 포함하는 에틸렌계 불포화 화합물은 예를 들어, α, β-불포화 산성 화합물, 예컨대 글리세롤 포스페이트 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 포스페이트 다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, HEMA) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시에틸) 포스페이트, ((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시)프로필옥시 포스페이트, (메트)아크릴옥시핵실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시핵실) 포스페이트, (메트)아크릴옥시옥틸 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시옥틸) 포스페이트, (메트)아크릴옥시테일 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시데실) 포스페이트, 카프로락톤 메타크릴레이트 포스페이트, 시트르산 다이- 또는 트라이-메타크릴레이트, 폴리(메트)아크릴레이트화 올리고말레산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리말레산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리카르복실-폴리포스폰산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리클로로인산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리설포네이트, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리붕산(polyboric acid) 등을 포함하며, 성분으로 이용될 수도 있다. 또한, 불포화 탄산, 예를 들어 (메트)아크릴산, 방향족 (메트)아크릴레이트화 산 (예를 들어, 메타크릴레이트화 트라이멜리트산), 및 이들의 무수물의 단량체, 올리고머 및 중합체가 사용될 수 있다.

[0136]

본 치과용 조성물은 하나 이상의 P-OH 모이어티를 갖는 산 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 자가-접착성이고, 비-수성이다. 예를 들어, 그러한 조성물은 하나 이상의 (메트)아크릴옥시 기 및 하나 이상의 -O-P(0)(OH)_x 기 (여기서, x=1 또는 2이며, 상기 하나 이상의 -O-P(0)(OH)_x 기 및 상기 하나 이상의 (메트)아크릴옥시 기는 C₁-C₄ 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨)를 포함하는 제1 화합물; 하나 이상의 (메트)아크릴옥시 기 및 하나 이상의 -O-P(0)(OH)_x 기 (여기서, x=1 또는 2이며, 상기 하나 이상의 -O-P(0)(OH)_x 기 및 상기 하나 이상의 (메트)아크릴옥시 기는 C₅-C₁₂ 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨)를 포함하는 제2 화합물; 산 작용체를 갖지 않는 에틸렌계 불포화 화합물; 개시제 시스템; 및 충전체를 포함할 수 있다.

[0137]

본 치과용 경화성 조성물은 비충전형 조성물의 총 중량을 기준으로, 산 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상을 포함할 수 있다. 본 조성물은 산 작용체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하를 포함할 수 있다.

[0138]

본 치과용 경화성 조성물은 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트, 예를 들어 미국 특허 제5,130,347호 (미트라 (Mitra)), 미국 특허 제5,154,762호 (미트라), 미국 특허 제5,925,715호 (미트라 등) 및 미국 특허 제5,962,550호 (아카한(Akahane))에 기재된 것을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 분말-액체, 페이스트-액체 또는 페이스트-페이스트 시스템일 수 있다. 대안적으로, 공중합체 제형, 예를 들어 미국 특허 제6,126,922호 (로지(Rozzi))에 기재된 것이 본 발명의 범주에 포함된다.

[0139]

전형적으로, 개시제는 중합성 성분들 (즉, 경화성 수지 및 AFM)의 혼합물에 첨가된다. 개시제는 중합성 조성물에 쉽게 용해되는 것을 가능하게 하도록 (중합성 조성물로부터 분리되지 않도록) 수지 시스템과 충분히 혼화성이다. 전형적으로, 개시제는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%와 같이 조성물에 유효량으로 존재한다.

[0140]

부가-단편화제는 일반적으로 자유 라디칼 절단성이다. 광중합이 자유 라디칼 생성에 대한 하나의 기작이지만, 다른 경화 기작도 자유 라디칼을 생성한다. 따라서, 부가-단편화제는 경화 동안 응력의 감소를 제공하기 위하여 화학 방사선으로 조사하는 것 (예를 들어, 광경화)을 필요로 하지 않는다.

[0141]

일부 실시 형태에서, 수지들의 혼합물은 광중합성이며, 조성물은 화학 방사선의 조사 시에 조성물의 중합 (또는 경질화)을 개시하는 광개시제 (즉, 광개시제 시스템)를 함유한다. 그러한 광중합성 조성물은 자유 라디칼 중합성일 수 있다. 전형적으로, 광개시제는 약 250 nm 내지 약 800 nm의 작용성 파장 범위를 갖는다.

[0142]

자유 라디칼 광중합성 조성물의 중합에 적합한 광개시제 (즉, 하나 이상의 화합물을 포함하는 광개시제 시스템)는 2성분 시스템 및 3성분 시스템을 포함한다. 미국 특허 제5,545,676호 (팔라조토(Palazzotto) 등)에 기재된 바와 같이 전형적인 3성분 광개시제는 요오도늄 염, 감광제, 및 전자 공여 화합물을 포함한다. 요오도늄 염은 다이아릴 요오도늄 염, 예를 들어, 다이페닐요오도늄 클로라이드, 다이페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 및 다이페닐요오도늄 테트라플루오로보아레이트를 포함한다. 일부 바람직한 감광제는 캄포르퀴논, 벤질, 푸릴, 3,3,6,6-테트라메틸사이클로헥산다이온, 폐난트라퀴논 및 다른 환형 알파 다이케톤과 같은, 약 300 nm 내지 약 800 nm (바람직하게는, 약 400 nm 내지 약 500 nm)의 범위 내의 일부 광을 흡수하는 모노케톤 및 다이케톤 (예를 들어, 알파 다이케톤)을 포함할 수 있다. 이들 중, 전형적으로 캄포르퀴논이 바람직하다. 바람직한 전자 공여 화합물은 치환 아민, 예를 들어, 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트를 포함한다.

[0143]

자유 라디칼 광중합성 조성물을 중합시키는 데 적합한 다른 광개시제는 전형적으로 약 380 nm 내지 약 1200 nm의 작용성 파장 범위를 갖는 포스핀 옥사이드 부류를 포함한다. 약 380 nm 내지 약 450 nm의 작용성 파장 범위를 갖는 바람직한 포스핀 옥사이드 자유 라디칼 개시제는 아실 및 비스아실 포스핀 옥사이드이다.

[0144]

약 380 nm 초과 내지 약 450 nm의 파장 범위에서 조사될 때 자유 라디칼 개시가 가능한 구매가능한 포스핀 옥사이드 광개시제는 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드 (이르가큐어(IRGACURE) 819, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-(2,4,4-트라이메틸펜틸) 포스핀 옥사이드 (CGI 403, 시바 스페셜티 케미칼스), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(이르가큐어 1700, 시바 스페셜티 케미칼스)의 25:75 혼합물 - 중량 기준 -, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(다로큐르(DAROCUR) 4265, 시바 스페셜티 케미칼스)의 1:1 혼합물 - 중량 기준 -, 및 에틸 2,4,6-트라이메틸벤질페닐 포스피네이트(루시린(LUCIRIN) LR8893X, 미국 노스캐롤라이나주 샬로트 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.))를 포함한다.

- [0145] 3차 아민 환원제는 아실포스핀 옥사이드와 조합하여 사용될 수 있다. 예시적인 3차 아민에는 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 포함된다. 존재할 때, 아민 환원제는 조성물의 총 중량을 기준으로 광중합성 조성물 중에 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 본 치과용 경화성 조성물은 자외선 (UV ray)으로 조사될 수 있다. 이 실시 형태에 있어서, 적합한 광개시제는 상표명 이르가큐어 및 다로큐르로 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션으로부터 입수가능한 것을 포함하며, 1-하이드록시 사이클로헥실 폐닐 케톤 (이르가큐어 184), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온 (이르가큐어 651), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 (이르가큐어 819), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (이르가큐어 2959), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논 (이르가큐어 369), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (이르가큐어 907), 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온 (다로큐르 1173)을 포함한다.
- [0146] 또한 광개시제는 자유 라디칼 중합성 기 및 광개시제 기를 갖는 중합성 광개시제일 수 있다. 그러한 중합성 광개시제는 4-벤조일페닐 아크릴레이트, 2-(4-벤조일페녹시)에틸 아크릴레이트 및 2-[4-(2-하이드록시)-2-메틸프로파노일]페녹시]에틸-N-아크릴로일-2-메틸알리네이트를 포함하며, 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제 7,838,110호 (주(Zhu) 등) 및 미국 특허 제5,506,279호 (바부(Babu) 등)와, 또한 문헌[Temel et al. "Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators for free radical polymerization", Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 219 (2011), pp. 26-31]에 기재되어 있다.
- [0147] 개시제는 부가-단편화 가교결합제에 대한 자유 라디칼 부가를 촉진시키기에 유효한 양으로 사용되며 그 양은 예를 들어, 개시제의 유형 및 중합체 분자량 및 원하는 작용화 정도에 따라서 달라질 것이다. 개시제는 총 단량체 100부를 기준으로 약 0.001 중량부 내지 약 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- [0148] 전형적으로 광중합성 조성물은 이 조성물의 다양한 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 광중합성 조성물이 공기의 존재 하에서 경화되지 않는 실시 형태에 있어서, 광개시제는 "안전광" 조건 (즉, 조성물의 조기 경질화를 야기하지 않는 조건) 하에서 배합된다. 이 혼합물을 제조할 때 원활 경우 적합한 불활성 용매가 이용될 수 있다.
- [0149] 방사선원, 바람직하게는 가시광원에의 조성물의 노출에 의해 경화가 영향을 받는다. 250 nm 내지 800 nm의 화학 방사선 광 (특히, 380 내지 520 nm의 파장의 청색광)을 방출하는 광원, 예를 들어 석영 할로겐 램프, 텅스텐-할로겐 램프, 수은 아크, 탄소 아크, 저압, 중압 및 고압 수은 램프, 플라즈마 아크, 발광 다이오드 및 레이저를 이용하는 것이 편리하다. 일반적으로, 유용한 광원은 0.200 내지 1000 W/cm²의 범위의 강도를 갖는다. 그러한 조성물의 경질화를 위한 다양한 통상적인 광이 이용될 수 있다.
- [0150] 노출은 몇몇 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들어, 중합성 조성물은 전체 경질화 공정 전체에 걸쳐 (예를 들어, 약 2초 내지 약 60초) 방사선에 계속 노출될 수 있다. 조성물을 단일 선량의 방사선에 노출시키고, 그 후 방사선원을 제거하고, 이럼으로써 중합이 일어나게 하는 것이 또한 가능하다. 일부의 경우에, 재료들은 저강도로부터 고 강도까지 증대되는 광원이 가해질 수 있다. 이중 노출이 이용되는 경우, 각각의 조사량의 강도는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 이와 유사하게, 각각의 노출의 총 에너지는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0151] 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 치과용 조성물은 화학 경화성일 수 있으며, 즉, 이 조성물은 화학 방사선으로 조사하는 것에 의존하지 않고서도 조성물을 중합시키거나, 경화시키거나, 또는 달리 경질화시킬 수 있는 화학 개시제 (즉, 개시제 시스템)를 함유한다. 그러한 화학 경화성 (예를 들어, 중합성 또는 경화성) 조성물은 때때로 "자가-경화" 조성물로 칭해지며, 산화환원 경화 시스템, 열적 경화 시스템 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 중합성 조성물은 상이한 개시제들의 조합을 포함할 수 있으며, 이를 종 하나 이상은 자유 라디칼 중합의 개시에 적합하다.
- [0152] 화학 경질화성 조성물은 중합성 성분(예를 들어, 에틸렌계 불포화 중합성 성분) 및 산화제와 환원제를 포함하는 산화환원 제제(agent)를 포함하는 산화환원 경화 시스템을 함유할 수도 있다.
- [0153] 환원제 및 산화제는 서로 반응하거나 이와 달리 함께 작용하여 수지 시스템(예를 들어, 에틸렌계 불포화 성분)의 중합을 개시할 수 있는 자유-라디칼을 생성한다. 이러한 유형의 경화는 암반응이며, 즉, 광의 존재에 의존적이지 않으며 광의 부재 하에 진행될 수 있다. 환원제와 산화제는 전형적인 조건 하에서 보관 및 사용을 가능하게 하기 위하여 충분한 저장-안정성이 있으며 바람직하지 않은 착색이 없는 것이 바람직하다.
- [0154] 유용한 환원제는 아스코르브산, 아스코르브산 유도체, 및 미국 특허 제5,501,727호(왕(Wang) 등)에 개시된 금속

착물화 아스코르브산 화합물; 아민, 특히 3차 아민, 예를 들어 4-tert-부틸 다이메틸아닐린; p-톨루엔설판산 염 및 벤젠설판산 염과 같은 방향족 설판산 염; 티오우레아, 예를 들어 1-에틸-2-티오우레아, 테트라에틸 티오우레아, 테트라메틸 티오우레아, 1,1-다이부틸 티오우레아, 및 1,3-다이부틸 티오우레아; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 2차 환원제는 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철, 하이드라진, 하이드록실아민 (선택된 산화제에 따라서), 디아티오헴아민 또는 설판화트 음이온의 염, 및 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 환원제는 아민이다.

[0155] 적합한 산화제가 또한 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 이는 과황산 및 이의 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 추가의 산화제는 페옥사이드, 예를 들어 벤조일 페옥사이드, 하이드로페옥사이드, 예를 들어 쿠밀 하이드로페옥사이드, t-부틸 하이드로페옥사이드, 및 아밀 하이드로페옥사이드와, 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트 (III) 및 염화제2철, 황산세륨 (IV), 과붕산 및 이의 염, 과망간산 및 이의 염, 과인산 및 이의 염과 이들의 혼합물을 포함한다.

[0156] 하나 초파의 산화제 또는 하나 초파의 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 또한, 소량의 전이 금속 화합물을 첨가하여 산화환원 경화의 속도를 빠르게 할 수도 있다. 환원제 또는 산화제는 미국 특허 제 5,154,762호(미트라 등)에 기재된 바와 같이 미세캡슐화될 수 있다. 이것에 의해 중합성 조성물의 보관 안정성이 일반적으로 향상될 것이며, 필요할 경우 환원제 및 산화제를 함께 포장하는 것이 가능해질 것이다. 예를 들어, 캡슐화제(encapsulant)를 적절하게 선택함으로써, 산화제 및 환원제를 산-작용성 성분 및 선택적인 충전제와 조합할 수 있고 보관-안정 상태에서 유지할 수 있다.

[0157] 또한 치과용 경화성 조성물은 열적 또는 열 활성화 자유 라디칼 개시제로 경화될 수 있다. 전형적인 열개시제는 과산화물, 예를 들어 벤조일 페옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들어 아조비스아이소부티로니트릴파, 디아쿠 밀 페옥사이드 - 밀 블랭크에 유리함 - 를 포함한다.

[0158] 치과용 조성물이 치과용 수복재 (예를 들어, 치과용 충전재 또는 치관) 또는 치과교정용 시멘트로서 이용될 때와 같은 유리한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 전형적으로 인지가능한 양의 (예를 들어, 나노입자) 충전제를 포함한다. 그러한 충전제의 양은 본 명세서에 추가로 기재된 바와 같이 최종 용도의 함수이다. 바람직하게는 그러한 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로, 40 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 45 중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 50 중량% 이상의 충전제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 충전제의 총 양은 90 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하, 및 더욱 바람직하게는 75 중량% 이하의 충전제이다.

[0159] 상기 (예를 들어, 충전형) 치과용 복합 재료는 전형적으로 약 70, 75, 또는 80 MPa 이상의 간접 인장 강도 (DTS) 및/또는 약 60, 또는 65, 또는 70 이상의 바콜 경도를 나타낸다. 경화 깊이는 약 4 내지 약 5의 범위이며, 이는 수복에 적합한 구매가능한 (예를 들어, 충전형) 치과용 조성물에 비견된다.

[0160] 치과용 접착제로서 사용하기에 적합한 치과용 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상의 양의 충전제를 선택적으로 또한 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에 있어서, 충전제의 총 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 충전제 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 충전제이다.

[0161] 충전제는 치과적 수복용 조성물 등에 현재 사용되고 있는 충전제와 같은, 치과적 용도에 사용되는 조성물에 혼입하기에 적합한 하나 이상의 매우 다양한 물질들로부터 선택될 수도 있다.

[0162] 충전제는 무기 물질일 수 있다. 충전제는 또한 중합성 수지에 불용성이며 선택적으로 무기 충전제로 충전되는 가교결합된 유기 물질일 수 있다. 일반적으로, 충전제는 비독성이며 입에 사용하기에 적합하다. 충전제는 방사선 불투과성(radiopaque), 방사선 반투과성(radiolucent), 또는 방사선 투과성(nonradiopaque)일 수 있다. 치과적 응용에서 사용되는 충전제는 전형적으로 사실상 세라믹이다.

[0163] 적합한 무기 충전제 입자는 석영 (즉, 실리카), 서브마이크론의 실리카, 지르코니아, 서브마이크론의 지르코니아 및 미국 특허 제4,503,169호 (란드클레브(Randklev))에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자를 포함한다.

[0164] 또한, 충전제는 산-반응성 충전제일 수 있다. 적합한 산-반응성 충전제는 금속 산화물, 유리, 및 금속 염을 포함한다. 전형적인 금속 산화물은 산화바륨, 산화칼슘, 산화마그네슘, 및 산화아연을 포함한다. 전형적인 유리는 보레이트 유리, 포스페이트 유리, 및 플루오로알루미노실리케이트("FAS") 유리를 포함한다. FAS 유리는, 유리가 경질화성 조성물의 성분들과 혼합될 때 경질화된 치과용 조성물이 형성되도록 전형적으로 충분한 용출성 양이온을 포함한다. 경질화된 조성물이 우식 억제 특성을 가지고록 유리는 또한 전형적으로 충분한 용출성 플루오라이드 이온을 포함한다. 유리는 FAS 유리 제조 업계의 숙련자에게 잘 알려진 기술을 사용하여 플루오라이

드, 알루미나, 및 다른 유리-형성 성분들을 함유하는 용융물로부터 제조할 수 있다. FAS 유리는 전형적으로 충분하게 미분화된 입자 형태여서, 다른 시멘트 성분과 편리하게 혼합될 수 있고, 생성된 혼합물은 입에서 사용될 때 잘 작용할 것이다.

[0165] 일반적으로, FAS 유리의 평균 입자 크기(전형적으로, 직경)는, 예를 들어 침강 입자 크기 분석기를 사용하여 측정할 때 12 마이크로미터 이하, 전형적으로 10 마이크로미터 이하, 더 전형적으로 5 마이크로미터 이하이다. 적합한 FAS 유리는 당업자에게 친숙할 것이며, 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수 가능하고, 많은 것은 현재 입수 가능한 유리 이오노머 시멘트, 예를 들어 상표명 비트레머(VITREMER), 비트레본드(VITREBOND), 릴라이 엑스 루팅 플러스 시멘트(RELY X LUTING CEMENT), 릴라이 엑스 루팅 플러스 시멘트(RELY X LUTING PLUS CEMENT), 포탁-필 퀵(PHOTAC-FIL QUICK), 케탁-몰라르(KETAC-MOLAR), 및 케탁-필 플러스(KETAC-FIL PLUS) (미국 미네소타 주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 이에스피(3M ESPE Dental Products)), 후지(FUJI) II LC 및 후지 IX (일본 토쿄 소재의 지-씨 덴탈 인더스트리얼 코포레이션(G-C Dental Industrial Corp.)) 및 챔菲尔 슈퍼리어 (CHEMFIL Superior) (미국 펜실베이니아주 요크 소재의 덴츠플라이 인터내셔널(Dentsply International))로 구매 가능한 것에서 발견된다. 원활 경우, 충전제들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0166] 다른 적합한 충전제가 미국 특허 제6,387,981호 (장(Zhang) 등) 및 미국 특허 제6,572,693호 (우(Wu) 등)와, 국제특허 공개 WO 01/30305호 (장 등), 미국 특허 제6,730,156호 (윈디쉬(Windisch) 등), 국제특허 공개 WO 01/30307호 (장 등), 및 국제특허 공개 WO 03/063804호 (우 등)에 개시되어 있다. 이들 참고문헌에 개시된 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 그 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호 (크레이그(Craig) 등), 미국 특허 제7,090,722호 (부드(Budd) 등), 및 미국 특허 제7,156,911호; 및 미국 특허 제7,649,029호 (콜브(Kolb) 등)에 기재되어 있다.

[0167] 적합한 유기 충전제 입자의 예에는 충전형 또는 비충전형 분쇄 폴리카르보네이트, 폴리에폭사이드, 폴리(메트) 아크릴레이트 등이 포함된다. 일반적으로 이용되는 치과용 충전제 입자로는 석영, 서브마이크론 실리카, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자가 있다.

[0168] 이들 충전제의 혼합물과, 유기 및 무기 물질로 제조된 조합형 충전제가 또한 사용될 수 있다.

[0169] 충전제는 자연 상태에서 입자형이거나 섬유형일 수 있다. 입자형 충전제는 일반적으로, 20:1 또는 그 미만, 및 더욱 보편적으로는 10:1 또는 그 미만의 길이 대 폭 비, 또는 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 섬유는 20:1 초과, 또는 더욱 보편적으로는 100:1 초과의 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 입자의 모양은 구형에서 타원형까지, 또는 플레이크나 디스크와 같이 더욱 평면형까지 다양할 수 있다. 거시적인 특성은 충전제 입자의 모양, 특히 모양의 균일성에 크게 좌우할 수 있다.

[0170] 마이크로미터-크기 입자는 경화 후 마모 특성의 개선에 특히 효과적이다. 이와는 대조적으로, 나노스코픽(nanoscopic) 충전제는 일반적으로 점도 및 요변성(thixotropy) 조절제로서 사용된다. 이들 재료는, 그들의 작은 크기, 큰 표면적, 및 결부된 수소 결합으로 인하여, 응집된 네트워크로 조립되는 것으로 공지되어 있다.

[0171] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 바람직하게는 약 0.100 마이크로미터 (즉, 미크론) 미만, 및 더욱 바람직하게는 0.075 미크론 미만의 평균 일차 입자 크기를 갖는 나노스코픽 미립자형 충전제 (즉, 나노입자를 포함하는 충전제)를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "일차 입자 크기"는 결부되지 않은(non-associated) 단일 입자의 크기를 말한다. 평균 일차 입자 크기는 경질화된 치과용 조성물의 얇은 샘플을 자르고 300,000배의 배율에서 투과 전자 현미경 사진을 사용해 약 50 내지 100개의 입자의 입자 직경을 측정하고 그 평균을 계산하여 결정될 수 있다. 충전제는 단일모드 또는 다중모드 (예를 들어, 이중모드) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 나노스코픽 입자형 물질은 전형적으로 약 2 나노미터 (nm) 이상, 및 바람직하게는 약 7 nm 이상의 평균 일차 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 나노스코픽 입자형 물질은 약 50 nm 이하 및 더욱 바람직하게는 약 20 nm 이하의 크기의 평균 일차 입자 크기를 갖는다. 그러한 충전제의 평균 표면적은 바람직하게는 그 램당 약 20 제곱미터 (m^2/g) 이상, 더욱 바람직하게는 약 50 m^2/g 이상, 및 가장 바람직하게는 약 100 m^2/g 이상이다.

[0172] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 실리카 나노입자를 포함한다. 적합한 나노-크기의 실리카는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.) (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코 콜로이달 실리카즈(NALCO COLLOIDAL SILICAS)로 구매 가능하다. 예를 들어, 바람직한 실리카 입자는 날코 제품 1040, 1041, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329를 사용하여 수득될 수 있다.

[0173] 실리카 입자는 바람직하게는 실리카의 수성 콜로이드성 분산물 (즉, 줄 또는 아쿠아졸(aquasol))로 만들어진다.

전형적으로 콜로이드성 실리카는 실리카 콜loid 중 약 1 내지 50 중량%의 농도로 있다. 사용될 수 있는 콜로이드성 실리카 콜loid들은 구매가능하며, 이는 상이한 콜로이드 크기들을 갖는데, 문현[Surface & Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973]을 참조한다. 충전제의 제조에 사용하기에 바람직한 실리카 콜loid은 수성 매질 중 무정형 실리카의 분산물 (예를 들어, 날코 캐미칼 컴퍼니에 의해 제조된 날코 콜로이드성 실리카) 및 나트륨 농도가 낮고 적합한 산을 포함하는 혼합물에 의해 산성화될 수 있는 것 (예를 들어 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Dupont de Nemours & Co.)에 의해 제조된 루독스(Ludox) 콜로이드성 실리카 또는 날코 캐미칼 컴퍼니로부터의 날코 2326)으로서 공급된다.

[0174] 바람직하게는, 콜loid에서의 실리카 입자는 평균 입자 직경이 약 5 내지 100 nm, 더 바람직하게는 10 내지 50 nm, 그리고 가장 바람직하게는 12 내지 40 nm이다. 특히 바람직한 실리카 콜loid는 날코TM 1042 또는 2327이다.

[0175] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 지르코니아 나노입자를 포함한다.

[0176] 적합한 나노-크기의 지르코니아 나노입자는 미국 특허 제7,241,437호 (데이비슨(Davidson) 등)에 기재된 바와 같이 수열 기술(hydrothermal technology)을 이용하여 제조될 수 있다.

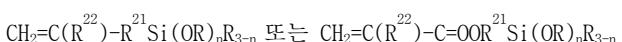
[0177] 일부 실시 형태에서, 더 낮은 굴절률 (예를 들어, 실리카)의 나노입자는, 중합성 수지의 굴절률에 충전제를 (0.02 이내의 굴절률로) 굴절률 정합시키기 위하여, 고 굴절률 (예를 들어, 지르코니아) 나노입자와 조합되어 이용된다.

[0178] 일부 실시 형태에서, 나노입자는 나노클러스터(nanocluster), 즉, 심지어 경질화성 수지 중에 분산된 때에도, 입자들이 함께 덩어리를 이루게 하는 상대적으로 약한 분자간 힘에 의해 결부된 2개 이상의 입자의 군의 형태로 존재한다.

[0179] 바람직한 나노클러스터는 비-중질(non-heavy) (예를 들어, 실리카) 입자 및 무정형 중질 금속 산화물 (즉, 원자 번호가 28 초과임) 입자, 예를 들어 지르코니아의 실질적으로 무정형인 클러스터를 포함할 수 있다. 나노클러스터의 일차 입자는 바람직하게는 약 100 nm의 평균 직경을 갖는다. 적합한 나노클러스터 충전제는 미국 특허 제6,730,156호 (윈디쉬 등)에 기재되어 있으며, 상기 미국 특허는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0180] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 충전제와 수지 사이의 결합을 강화시키기 위하여 유기금속 커플링제로 처리된 나노입자 및/또는 나노클러스터 표면을 포함한다. 유기금속 커플링제는 반응성 경화성 기, 예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐기 등으로 작용화될 수 있으며, 실란, 지르코네이트 또는 타이타네이트 커플링제를 포함할 수 있다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-머캅토프로필트라이메톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

[0181] 적합한 공중합성 또는 반응성 유기금속 화합물을 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:



[0183] 상기 식에서, R은 C₁-C₄ 알킬이며, R²¹은 2가 유기 헤테로하이드로카르빌 연결기, 바람직하게는 알킬렌이고; R²²은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이며; n은 1 내지 3이다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-머캅토프로필트라이메톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

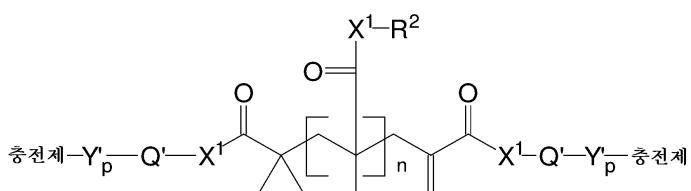
[0184] 예를 들어, 나노입자(예를 들어, 분말 또는 콜로이드성 분산물 형태)에 표면-개질제를 첨가하고 표면-개질제가 나노입자와 반응하도록 하는 단계를 포함하여, 나노입자의 표면 개질을 위한 다양한 방법이 가능하다. 다른 유용한 표면-개질 과정은 예를 들어, 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제2,801,185호(아일러(Iller)), 미국 특허 제4,522,958호(다스(Das) 등), 미국 특허 제6,586,483호(콜브 등)에 기재되어 있다.

[0185] 표면-개질 기는 표면-개질제로부터 유래될 수 있다. 개략적으로, 표면-개질제는 화학식 A-B로 표시될 수 있으며, 여기서 A 기는 입자의 표면(즉, 실리카 입자의 실라돌 기)에 부착될 수 있고, B 기는 반응성 또는 비-반응성 작용기이다. 비-반응성 작용기는 시스템 내의 다른 성분(예를 들어, 기재)과 반응하지 않는 것이다 비-반응성 작용기는 입자가 상대적으로 더 극성이 되게 하거나, 상대적으로 덜 극성이 되게 하거나 또는 상대적으로 비극성이 되게 하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비-반응성 작용기 "B"는 친수성 기, 예를 들어, 산기(카르복실레이트, 설포네이트 및 포스포네이트 기 포함), 암모늄 기 또는 폴리(옥시에틸렌) 기 또는 하이드록실 기이다. 다른 실시 형태에서, "B"는 중합성 수지 또는 단량체와 자유 라디칼 중합할 수 있는 반응성 작용기, 예를 들어, 비닐, 알릴, 비닐옥시, 알릴옥시 및 (메트)아크릴로일을 포함하는 에틸렌계 불포화 중합성

기일 수 있다.

이러한 선택적 표면-개질제는, 실리카 나노입자의 표면 작용기(Si-OH 기)의 0 내지 100%, 일반적으로 1 내지 90%(존재할 경우)가 작용화되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 작용기의 수는 실험적으로 결정되며, 여기서, 모든 이용가능한 반응성 부위가 표면 개질제로 작용화되도록 소정량의 나노입자를 과량의 표면 개질제와 반응시킨다. 그러면 더 작은 백분율의 작용화가 그 결과로부터 계산될 수 있다. 일반적으로 표면 개질제의 양은, 무기 나노입자의 중량에 대해 동일한 중량의 표면 개질제의 최대 2배를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 표면-개질 실리카 나노입자가 요망되는 경우, 코팅 조성물로의 혼입 전에 나노입자를 개질시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 양은 특정 충전제, 이의 크기 및 원하는 작용화 정도에 의해 달라질 것이다. 표면-개질 실리카 나노입자가 요망되는 경우, 코팅 조성물로의 혼입 전에 나노입자를 개질시키는 것이 바람직하다.

바람직한 일부 실시 형태에서, 충전제, 특히 실리카 충전제는 화학식 I의 부가-단편화제로 표면 개질될 수 있다. 따라서, 본 발명은 부가 단편화 단량체-개질 충전제 입자를 제공한다. 이를 표면 개질 충전제 입자는 중합성 혼합물과 배합될 수 있으며, 본 명세서에 기재된 바와 같이 경화될 수 있고, 그 결과 충전제 입자는 경화된 조성물에 흡수된다. 화학식 I과 관련하여 표면-개질 입자 충전제는 하기와 같이 예시될 수 있다:



상기 실에서

충전제는 무기 충전제 입자이고;

R^2 는 $Y_p - Q'$ 을, (헤테로)알킬 기 또는 (헤테로)아릴 기이며;

Q' 는 공유 결합 또는 연결기, 바람직하게는 $p+1$ 가를 갖는 유기(혜테로)하이드로카르빌 연결기이며;

Y'는 부가-단편화제가 배치되는 기재와 결부되는 표면-결합 유기 작용기의 잔기이며;

p 는 1 또는 2이며;

X^1 은 독립적으로 $-0-$ 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이며;

n 은 0 또는 1이다.

상기 화학식에서, 화학식 I의 R^1 및 R^3 기는 "Y-Q'-" 표면 결합 기를 갖는 것이 선택되었으며, R^2 는 그렇게 예시될 수 있었음이 이해될 것이다. R^1 , R^2 및 R^3 각각은 Y_pQ' -기를 함유할 수 있으며, 각각은 하나 이상의 Y기를 함유할 수 있음이 추가로 이해될 것이다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "잔기"는 작용기와 무기 미립자의 표면의 반응 후 잔존하는 작용기의 부분을 정의하기 위해 사용된다. 예를 들어, 화학식 $-SiR_3^7$ 의 실란 작용기의 "잔기"는 $-O-Si(R^7)_2$ -일 것이다.

추가의 예시를 위하여, 특정 충전제는 실리카(또는 실리카 복합재)로부터 선택될 수 있으며, 표면-결합 유기 작용기 "Y"는 화학식 $-SiR_3^7$ 의 실릴 기로부터 선택될 수 있으며, 여기서, 각각의 R^7 기는 알콕시, 아세톡시 및 할라이드의 군으로부터 독립적으로 선택된다. 이는 실리카-O-Si(R^7)₂-연결에 의해 예시되는 실리카 입자와 부가-단편화제 사이의 공유 결합을 야기할 것이다. 실릴 모이어티가, 실리카 입자와 하나(예시된 바와 같음) 또는 그 이상의 실록산 결합을 형성하거나 또는 다른 실릴 기와 실록산 결합을 형성할 수 있음이 이해될 것이다. 화학식 I과 관련하여, 고 굴절 코팅/필름 및 치과용 복합재에 사용되는 충전제인, 지르코니아에 결합될 수 있는 Y= 하이드록삼산 또는 N-하이드록시우레아를 선택할 수 있으며, 알루미나 충전제에 대해서는 Y= 포스페이트 및 포스포네이트 및 글리에 대해서는 Y= 티올도 또한 유용할 것이다.

[0200] 일반적으로, 무기 충전체 입자의 표면 작용기 전부 또는 일부는 화학식 I의 부가-단편화제에 의해 개질될 수 있다. 충전체는 비개질되거나, 또는 표면-개질제, 화학식 I의 표면-개질제 또는 표면-개질제와 화학식 I의 표면-개질제의 혼합물에 의해 표면 개질될 수 있다. 바람직하게는, 부가-단편화제는 충전체 입자의 중량에 대하여 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 양으로 사용된다.

[0201] 일부 실시 형태에서, 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있으며, 여기서 이들 제제 중 하나 이상은 경화성 수지와 공중합성인 작용기를 갖는다. 일반적으로 경화성 수지와 반응하지 않는 다른 표면 개질제는 분산성 또는 유동학적 특성을 향상시키기 위하여 포함될 수 있다. 이러한 유형의 실란의 예에는 예를 들어, 아릴 폴리에테르, 알킬, 하이드록시 알킬, 하이드록시 아릴, 또는 아미노 알킬 작용성 실란이 포함된다.

[0202] 표면 개질은 단량체들과의 혼합에 이어서 또는 그 혼합 후에 행해질 수 있다. 수지로 혼입하기 전에 유기실란 표면 처리제 화합물과 나노입자를 조합하는 것이 전형적으로 바람직하다. 표면 개질제의 필요한 양은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 몇몇 요인에 좌우된다. 일부 실시 형태에서, 단층의 개질제가 입자의 표면에 부착된다.

[0203] 표면 개질된 나노입자는 실질적으로 완전히 결정성일 수 있다. 완전 결정성 나노입자 (실리카는 제외)는 전형적으로 결정도 (단리된 금속 산화물 입자로서 측정됨)가 55% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 더 바람직하게는 70% 초과이다. 예를 들어, 결정도는 최대 약 86% 이상의 범위일 수 있다. 결정도는 X선 회절 기술로 결정될 수 있다. 결정성(예를 들어, 지르코니아) 나노입자는 고굴절률을 가지며, 반면 비결정성 나노입자는 전형적으로 보다 낮은 굴절률을 갖는다.

[0204] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 범용 수복 복합재를 제공하며, 이는

a) 2개 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 치과용 경화성 수지 15 내지 30 중량%;

b) 무기 충전체, 바람직하게는 표면 개질된 충전체 70 내지 85 중량%;

c) a)와 b) 100 중량부에 대하여 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부를 포함하고, 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0208] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 유동성 수복 (유동성) 복합재를 제공하며, 이는

a) 2개 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 치과용 경화성 수지 25 내지 50 중량%;

b) 무기 충전체, 바람직하게는 표면 개질된 충전체 50 내지 75중량%;

c) a)와 b) 100 중량부에 대하여 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량부를 포함하고, 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 개시제, 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0212] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 수지 개질된 유리-이오노머 접착제를 제공하며, 이는

a) 부분적 (메트)아크릴레이트화((meth)acrylated) 폴리(메트) 아크릴산 10 내지 25 중량%;

b) 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 5 내지 20%;

c) 플루오로알루미노실리케이트 (FAS) 산 반응성 유리 30 내지 60%;

d) 바람직하게는 표면-처리된 비-산 반응성 충전체 0 내지 20%;

e) 물 10 내지 20%; 및

f) a) 및 b) 100 중량부에 대하여, 부가-단편화제 0.1 내지 10 중량%를 포함하며;

g) 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0220] 바람직하게는, 상기 플루오로알루미노실리케이트는 실란 메타크릴레이트 표면-처리된 플루오로알루미노실리케이트이다.

[0221] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 치과용 접착제를 제공하며, 이는

a) 모노 (메트)아크릴레이트 단량체 30 내지 8- 중량%;

b) 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 1 내지 10 중량%;

c) (포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 셀론산을 포함하는) 산-작용기를 갖는 단량체 5 내지 60 중량

%;

[0225] d) 폴리(메트)아크릴산 메타크렐레이트 단량체 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%;

[0226] e) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여 부기-단편화제 0.1 내지 10 중량%;

[0227] f) 개시제;

[0228] g) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 표면 개질된 무기 충전제 0 내지 30 중량%;

[0229] h) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 용매 0 내지 25 중량%;

[0230] i) a) 내지 d) 100 중량부에 대하여, 물 0 내지 25 중량%; 및

[0231] 2% 미만의 안정제, 안료 등을 포함한다.

[0232] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 경화된 치아 구조와 상이한 초기 색을 가질 수 있다. 색은 광탈색성(photobleachable) 또는 열변성(thermochromic) 염료의 사용을 통하여 조성물에 부여될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "광탈색성"은 화학 방사선에의 노출 시에 색을 상실함을 말한다. 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 이상의 광탈색성 또는 열변성 염료, 그리고 전형적으로 0.002 중량% 이상의 광탈색성 또는 열변성 염료를 포함할 수 있다. 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1중량% 이하의 광탈색성 또는 열변성 염료, 그리고 더 전형적으로 0.1 중량% 이하의 광탈색성 또는 열변성 염료를 포함한다. 광탈색성 및/또는 열변성 염료의 양은 그의 흡광 계수, 초기 색을 식별하는 인간의 눈의 능력, 및 원하는 색 변화에 따라 달라질 수 있다. 적합한 열변성 염료는 예를 들어 미국 특허 제6,670,436 (부르가트(Burgath) 등)호에 개시되어 있다.

[0233] 광탈색성 염료를 포함하는 실시 형태에 있어서, 광탈색성 염료의 색 형성 및 탈색 특성은 예를 들어 산 강도, 유전 상수, 극성, 산소의 양 및 대기 중 수분의 함량을 포함하는 다양한 요인에 따라 달라진다. 그러나, 염료의 탈색 특성은 조성물을 조사하고, 색 변화를 평가함으로써 쉽게 결정될 수 있다. 일반적으로 광탈색성 염료는 경질화성 수지에 적어도 부분적으로 용해성이다.

[0234] 광탈색성 염료는 예를 들어 로즈 벵갈(Rose Bengal), 메틸렌 바이올렛(Methylene Violet), 메틸렌 블루(Methylene Blue), 플루오레세인(Fluorescein), 에오신 엘로우(Eosin Yellow), 에오신 Y, 에틸 에오신, 푸르스름한 에오신, 에오신 B, 에리트로신(Erythrosin) B, 에리트로신 엘로우위시 블렌드(Erythrosin Yellowish Blend), 툴루이딘 블루(Toluidine Blue), 4',5'-다이브로모플루오레세인 및 이들의 조합을 포함한다.

[0235] 색 변화는 충분한 양의 시간 동안 가시광 또는 근적외광 (near IR light)을 방출하는 치과용 경화 광에 의해 제 공되는 것과 같은 화학 방사선에 의해 개시될 수 있다. 조성물의 색 변화를 개시하는 기작은 수지를 경질화하는 경질화 기작과 별개일 수 있거나 또는 실질적으로 동시적일 수 있다. 예를 들어, 조성물은 중합이 화학적으로 (예를 들어, 산화환원적 개시) 또는 열적으로 개시될 때 경질화될 수 있으며, 초기 색으로부터 최종 색으로의 색 변화는 화학 방사선에의 노출 시의 경질화 공정 후에 일어날 수 있다.

[0236] 선택적으로, 조성물은 용매 (예를 들어, 알코올 (예를 들어, 프로판올, 에탄올), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 에스테르 (예를 들어, 에틸 아세테이트), 다른 비수성 용매 (예를 들어, 다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸설폐사이드, 1-메틸-2-파롤리딘온)), 및 물을 함유할 수 있다.

[0237] 원활 경우, 조성물은 첨가제, 예컨대 지시약, 염료, 안료, 억제제, 촉진제, 점도 조절제, 습윤제, 완충제, 라디칼 및 양이온성 안정화제 (예를 들어, BHT), 및 당업자에게 자명한 다른 유사한 성분들을 함유할 수 있다.

[0238] 추가적으로, 의약품 또는 다른 치료용 물질이 치과용 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 예에는, 치과용 조성물에 흔히 사용되는 유형의 플루오라이드 공급원, 미백제, 항우식제(예를 들어, 자일리톨), 칼슘 공급원, 인 공급원, 재광화제(mineralizing agent)(예를 들어, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 틱소트로프(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제(항미생물성 지질 성분 이외), 항진균제, 구강건조증 치료제, 감감작제(desensitizer) 등이 포함되지만, 이로 한정되는 것은 아니다. 임의의 상기 첨가제들의 조합도 이용될 수 있다. 그러한 첨가제 중 임의의 하나의 선택 및 그 양은 과도한 실험 없이 원하는 결과가 달성되도록 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0239] 치과용 경화성 조성물은 당업계에 공지된 바와 같이 치아와 같은 구강 표면을 처리하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 치과용 조성물을 도포한 후에 경화시킴으로써 단단해질 수 있다. 예를 들어, 치과

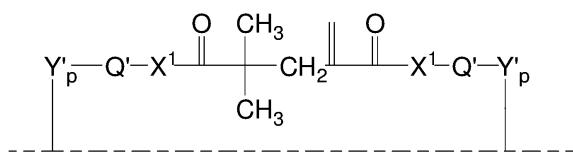
용 경화성 조성물이 치과용 충전재와 같은 수복재로서 사용될 때, 이 방법은 일반적으로 경화성 조성물을 구강 표면(예를 들어, 구멍)에 적용하고; 조성물을 경화시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 치과용 접착제는 본 명세서에 기재된 치과용 경화성 수복 재료의 적용 전에 적용될 수 있다. 전형적으로 치과용 접착제도 고충전형 치과용 수복 조성물의 경화와 동시에 경화시킴으로써 경질화된다. 구강 표면을 처리하는 방법은 치과 용품을 제공하고 이 치과 용품을 구강(예를 들어, 치아) 표면에 접착시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0240] 다른 실시 형태에서, 조성물은 적용 전에 치과 용품으로 경화될 수 있다. 예를 들어, 치관과 같은 치과 용품은 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 조성물로부터 예비-형성될 수 있다. 치과용 복합재(예를 들어, 치관)용품은 경화성 조성물을 몰드와 접촉해서 캐스팅시키고 조성물을 경화시킴으로써 본 명세서에서 기재된 경화성 조성물로부터 만들어질 수 있다. 대안적으로, 치과용 복합재 또는 치과 용품(예를 들어, 치관)은 먼저 조성물을 경화시켜 밀 블랭크를 형성하고, 그 후 상기 조성물을 원하는 용품으로 기계적으로 밀링(milling)시킴으로써 만들어질 수 있다.

[0241] 치아 표면을 처리하는 다른 방법은 본 명세서에서 기재된 바와 같은, 조성물이 제1의 반쯤 완성된(semi-finished) 모양을 갖는(부분적으로 경화된) 경화성, 자가-지지성(self-supporting), 가단성 구조물(malleable structure)의 형태인 치과용 조성물을 제공하는 단계; 치과용 경화성 조성물을 대상의 입 안의 치아 표면 상에 배치하는 단계; 치과용 경화성 조성물의 모양을 맞추는 단계; 및 치과용 경화성 조성물을 경질화시키는 단계를 포함한다. 맞춤(customization) 단계는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,674,850 호(카림(Karim 등))에 기재된 바와 같이, 환자의 입 내에서 또는 환자 입 외부의 모델에서 일어날 수 있다.

[0242] 일부 실시 형태에서 부가-단편화제(AFM) 그 자체는 상기 제제가 치아 구조 표면에 적용되고 이 표면에 결합하는 프라이머로서의 역할을 할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 화학식 I의 AFM의 박층은 치아 구조 표면에 적용될 수 있으며, 그 후 치과용 수지의 추가의 층이 AFM-프라이밍된 치아 구조 표면에 적용될 수 있다. 특정 결합기Y는 자가-접착하거나 또는 자가-에칭할 수 있는 것으로부터 선택되며, 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산, 하이드록산산, 카르복실산 및 아세토아세테이트, 무수물, 아이소나트릴 기, 실릴, 다이설파이드, 티올, 아미노, 셀핀산, 셀폰산, 포스핀, 페놀(카테콜 및 1,2,3-트라이하이드록시 벤젠 유도체 포함) 또는 복소환식 방향족 기를 포함한다. 바람직한 Y기는 모노포스페이트, 포스포네이트, 포스폰산 및 카르복실산을 포함한다.

[0243] 치아 구조 표면에 결합된 AFM은 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0244]

[0245] 상기 식에서, 파선은 치아 구조의 표면을 나타내며, 기재와 결합기Y' 사이의 결합은 공유 결합 또는 이온 결합일 수 있고, 이는 상기에 기재된 바와 같다. 잔존 기는 표면-개질된 충전제 입자에 대하여 이전에 기재된 바와 같다. 알 수 있는 바와 같이, 그러한 치아 구조 표면에는 치과용 수지와 공중합될 수 있는α,β-에틸렌계 불포화기가 제공된다. 특히, AFM 표면 개질된 치아 구조는 후속적으로, AFM을 함유하는 치과용 수지로 코팅되고 경화될 수 있다. 에틸렌계 불포화기는 경화 동안 중합성 조성물 내에 혼입되어 기재와 코팅 사이에 단단한 결합(secure bond)을 제공할 것으로 믿어진다.

[0246] 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 표시되지 않는다면, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

실시예

[0248] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 달리 특정되지 않으면, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 부가 단편화제는 실시예에서 부가 단편화 리간드(addition fragmentation ligand; AFL)로서 칭해진다. 모든 상업적 재료를 판매사로부터 획득한 대로 사용하였다. 달리 특정되지 않으면, 재료를 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치로부터 획득할 수 있다.

시험 방법

간접 인장 강도(Diametral tensile strength) (DTS) 시험 방법

[0251] 경화된 조성물의 간접 인장 강도를 이러한 시험에서 측정하였다. 경화되지 않은 시험 샘플 조성물을 4-mm (내경) 유리 투브에 주입하였고 투브를 실리콘 고무 플러그로 캡핑하였다. 투브를 대략 2.88 kg/cm² 압력으로 5분 동안 축방향으로 눌렀다. 이어서, 샘플을 XL 1500 치과용 경화 광(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 이에스피이)에의 노출에 의해 80초 동안 광 경화시키고, 이어서 쿨저 유니엑스에스(Kulzer UniXS) 경화 박스(curing box)(독일 소재의 헤라우스 쿨저 게엠베하(Heraeus Kulzer GmbH)) 내에서 90초 동안 조사하였다. 시험 샘플을 다이아몬드 톱으로 절단하여 약 2 mm 두께의 디스크를 형성하였고, 시험 전에 이것을 37°C에서 약 24시간 동안 증류수 중에 보관하였다. ISO 표준 7489 (또는 미국 치과 협회(American Dental Association) (ADA) 표준 넘버 27)에 따라서 인스트론 시험기(Instron tester) (인스트론 4505, 인스트론 코포레이션 (Instron Corp.) (미국 메사추세츠주 켄톤 소재))에서 10 킬로뉴톤 (kN) 로드셀(load cell)을 사용하여 1 mm/분의 크로스헤드 속도에서 측정을 수행하였다. 시험 결과를 다중의 측정의 평균으로서 MPa (메가파스칼)로 기록하였다.

응력 시험 방법 (교두 변형)

[0253] 응력 시험 방법은 시험 샘플 조성물의 경화 과정 동안의 응력 발생을 측정한다. 직사각형 15 × 8 × 8 mm 알루미늄 블록에서 8 × 2.5 × 2 mm 슬롯을 기계 가공하여, 각 시험 시료를 위한 시험 핀스쳐(test fixture)를 형성하였다. 슬롯을 가장자리를 따라 2 mm에 위치시켜, 2 mm 폭의 알루미늄 교두를, 시험될 조성물을 함유하는 2 mm 폭의 캐비티(cavity)에 인접하고 이에 평행하게 형성하였다. 선형 가변성 변위계(linear variable displacement transducer)(모델 GT 1000, E309 아날로그 증폭기와 함께 사용, 모두 영국 소재의 RDP 일렉트로닉스(RDP Electronics) 제품)를 위치시켜서 조성물이 실온에서 광경화됨에 따라 교두 텁의 변위를 측정하였다. 시험 전에, 알루미늄 블록 내의 슬롯을 로케이텍 플러스 스페셜 서페이스 코팅 블라스팅 머티어리얼(Rocatec Plus Special Surface Coating Blasting Material)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 이에스피이)을 사용하여 샌드블라스팅(sandblasting)시키고, 텔라이엑스 세라믹 프라이머(RelyX Ceramic Primer)(쓰리엠 이에스피이)로 처리하고, 최종으로는 치과용 접착제, 애드퍼 이지 본드(Adper Easy Bond)(쓰리엠 이에스피이)로 처리하였다. 슬롯을 대략 100 mg의 시료 조성물로 완전히 패킹시켰다. 이 물질을 슬롯 내의 물질과 거의 접촉하게 (1 mm 미만으로) 위치된 치과용 경화 램프(엘리파르(Elipar) S-10, 쓰리엠 이에스피이)로 1분 동안 조사하고, 이어서, 램프를 끄고 9분 후에 교두 변위(마이크로미터 단위)를 기록하였다.

재료

[0255] ● 2-메르캅토에탄올 – 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)

[0256] ● 3-클로로-2-클로로메틸-1-프로펜 – 미국 소재의 세칸트 캐미칼즈, 인크.(Secant Chemicals, Inc.)

[0257] ● 3-트라이에톡시실릴프로필 아이소시아네이트 – 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치

[0258] ● BHT – 부틸화 하이드록시톨루엔, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치

[0259] ● 아세트산코발트(II) 4수화물 – 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0260] ● CPQ – 캄포르퀴논, 시그마-알드리치

[0261] ● DDDMA – 도데칸다이올다이메타크릴레이트, 사토머(Sartomer)

[0262] ● 다이부틸주석 디아라우레이트 – 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0263] ● 다이메틸 글라이옥сим – 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0264] ● DI수 – 탈이온수

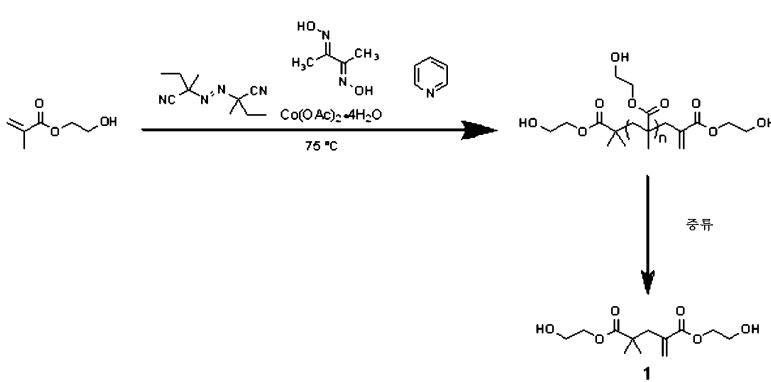
[0265] ● 다이올 2 – 미국 특허 공개 제2012/0208965호의 실시예 2 – 다이올 2를 통한 AFM-2의 제조에 기재된 바와 같이 제조한 다이올.

[0266] ● DPIHFP – 다이페닐요오도늄 혼사플루오로포스페이트 ($\geq 98\%$), 시그마-알드리치

[0267] ● ENMAP – 에틸 N-메틸-N-페닐-3-아미노프로파오네이트, CAS 번호 2003-76-1; 이는 미국 특허 공개 제2010-

0311858호(홈즈(Holmes))의 화학식 1-a의 화합물이다. 화합물은 본 명세서에 참조로 포함되는 문헌[Adamson, et al., JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1949; spl.144,152]에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

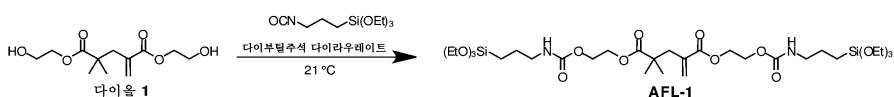
- [0268] ● ERGP-IEM – 유럽 특허 제2401998호의 실시예 섹션에 기재된 바와 같이 제조
- [0269] ● 에탄올 – 미국 코네티컷주 브룩필드 소재의 파마코(Pharmaco)-AAPER
- [0270] ● 에틸 아세테이트 – 미국 뉴저지주 집스타운 소재의 이엠디 케미칼즈 인크.(EMD Chemicals Inc.)
- [0271] ● GF-31 실란 – 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 독일 뷔헨 소재의 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG); 실퀘스트(Silquest) A-174 – 미국 뉴욕주 올버니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티어리얼즈(Momentive Performance Materials) – 를 또한 사용
- [0272] ● HEMA – 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 시그마-알드리치
- [0273] ● NH₄OH 용액 – 수산화암모늄 용액, 물 중 30% NH₄OH – 시그마 알드리치
- [0274] ● 나노지르코니아 충전제 – 실란-처리된 나노지르코니아 분말은 GF-31 실란을 실퀘스트 A-1230 대신에 사용한 것을 제외하고는 미국 특허 제7,156,911호, 제조예 1A에 기재된 바와 같이 제조하였다. GF-31 실란을 산화물 1g당 대략적으로 실란 1.2 밀리몰로 충전하였다.
- [0275] ● 나노실리카 충전제(20 nm 실리카로도 지칭) – 공칭 입자 크기가 20 nm인 실란-처리 나노실리카 분말; 미국 특허 제6,572,693호(나노크기의 입자 충전제에 대해 21단, 63 내지 67줄, 타입 #2)에 기재된 바와 같이 제조
- [0276] ● 입자 A(125 m²/g(실리카)/지르코니아 나노클러스터) – 미국 특허 제6,730,156호, 제조예 A에 일반적으로 기재된 바와 같이 제조된 응집된 입자 클러스터 물질. 이 물질은 표면적이 125 m²/g이고, 실리카/지르코니아의 중량비가 73/27임. 물질의 제조는 미국 특허 공개 제20110196062호(발명의 명칭: Fillers and Composite Materials with Zirconia and Silica Nanoparticles (브래들리(Bradley)), 단락 [0067] 내지 [0073], 출원일: 2009년 10월 9일) 및 그 안의 참조문헌(즉, 미국 특허 제6,376,590호(콜브 등, 출원일: 1999년 10월 28일) 또는 미국 특허 제7,429,422호(데이비슨 등, 출원일: 2007년 6월 7일)에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이를 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0277] ● 피리딘 – 영국 랭크 헤이샵 소재의 알파 에이사
- [0278] ● UDMA – 로하미어(Rohamere)TM 6661-0 (다이우레탄 다이메타크릴레이트, CAS 번호 41 137-60-4), 미국 매사추세츠주 말덴 소재의 롬 테크, 인크.(Rohm Tech, Inc.)
- [0279] ● YbF₃ – 플루오르화이테르븀, 100 나노미터의 입자 크기; 대한민국 석경(Sukgyung)
- [0280] 제조예 P1 – 다이올 1



[0281] 오븐-건조시킨 3구 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 가스 유입 어댑터(adapter), 및 250 mL 압력

균일화 첨가 깔때기 - 이는 고무 격막으로 캡핑됨 - 와 고무 격막을 구비하였다. 상기 장치를 질소 하에서 실온으로 냉각시켰다. HEMA (100 mL, 107.3 g, 824.5 mmol) 및 바조(Vazo)TM 67 (0.215 g, 1.12 mmol)을 상기 반응 플라스크에 첨가하고, 혼합물을 교반시켰다. 첨가 깔때기에 HEMA (200 mL, 214.6 g, 1649 mmol) 및 바조TM 67 (0.430 g, 2.24 mmol)을 충전시켰다. HEMA 중 바조TM 67의 용액에 30분 동안 질소를 살포하고, 그 후, 상기 반응물을 질소 하에 유지하였다. 그 후, 아세트산코발트(II) 4수화물 (0.104 g, 0.418 mmol), 다이메틸 글라이옥심 (0.158 g, 1.36), 및 피리딘 (0.250 mL, 0.245 g, 3.10 mmol)을 포트(pot)에 첨가하고, 오일조에서 75°C로 가열하면서 교반시켰다. HEMA 및 바조TM 67의 용액을 1.5시간에 걸쳐 포트에 적가하였다. 추가로 1시간 후, 바조TM 67 (0.0164 g, 0.0853 mmol)을 포트에 첨가하였다. 반응물을 75°C에서 추가로 18시간 동안 교반시키고, 그 후 실온으로 냉각시켰다. 이량체 생성물을 단경로 증류 장치를 이용하여 상기 반응 혼합물로부터 증류하였다. 상기 이량체를 대략 140°C에서 0.09 mmHg의 압력에서 증류시켰다. 무색 투명 점성 액체를 수득하였다 (136.2 g). 50 g의 증류된 생성물을 에틸 아세테이트 (250 mL)에 용해시키고, 탈이온수로 세척하였다 (125 mL로 3회). 에틸 아세테이트 용액을 황산나트륨에서 30분 동안 건조시키고, 그 후 진공 여과시켜 건조제를 제거하였다. 에틸 아세테이트 용액을 진공에서 동축시켜 다이올 1 (26.13 g)을 제공하였다.

[0283] 실시예 1 - AFL-1

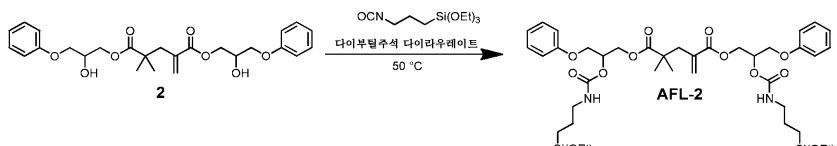


[0284]

[0285] 40 mL 갈색병에 다이올 1 (7.500 g, 28.82 mmol) 및 3-아이소시아나토프로필 트라이에톡시실란 (14.255 g, 57.63 mmol)을 충전시켰다. 자기 교반 막대를 상기 병에 부가하였다. 교반하면서 다이부틸주석 다이라우레이트 (유리 피펫의 텁으로부터 2 드롭(drop))를 첨가하고, 상기 반응물을 테플론-라이닝된(Teflon-lined) 플라스틱 뚜껑으로 밀봉하였다. 3일 후, 상기 반응물을 샘플링하였으며, ¹H NMR 분석은 원하는 생성물, AFL-1과 일치하였다. AFL-1 (21.73 g, 28.79 mmol, 99.9%)을 무색 투명 점성 물질로서 획득하였다.

[0286]

실시예 2 - AFL-2

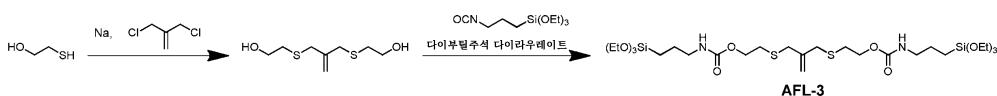


[0287]

[0288] 40 mL 갈색병에 다이올 2 (10.00 g, 21.16 mmol) 및 3-아이소시아나토프로필 트라이에톡시실란 (10.47 g, 42.33 mmol)을 충전시켰다. 자기 교반 막대를 상기 병에 부가하였다. 교반하면서 다이부틸주석 다이라우레이트 (유리 피펫의 텁으로부터 2 드롭)를 첨가하고, 상기 반응물을 테플론-라이닝된 플라스틱 뚜껑으로 밀봉하였다. 상기 반응 혼합물을 교반하면서 50°C로 가열하였다. 2일 후, 상기 반응물을 실온으로 냉각시키고, 샘플링하였다. ¹H NMR 분석은 원하는 생성물, AFL-2와 일치하였다. AFL-2 (20.33 g, 21.02 mmol, 99.3%)를 매우 옅은 황색의 투명 점성 물질로서 획득하였다.

[0289]

실시예 3 - AFL-3



[0290]

[0291] 자기 교반 막대, 응축기 및 적하 깔때기를 구비한 500 mL 2구 둥근 바닥 플라스틱에서 100 mL의 에탄올에 2-메르캅토에탄올 (25.60 g, 0.328 mol)을 용해시킴으로써 용액을 제조하였다. 격렬하게 교반하면서, 나트륨 금속 (8.20 g, 0.356 mol)을 작은 조각으로 서서히 첨가하여 첨가 동안 발열을 제어하였다. 나트륨 금속의 완전한 첨가 후, 플라스크 내용물이 실온으로 냉각될 때까지 상기 혼합물을 질소 블랭킷(blanket) 하에 교반시켰다. 3-클로로-2-클로로메틸-1-프로펜 (50 mL의 에탄올 중 (20 g, 0.16 mol))의 용액을 적하 깔때기를 이용하여 적가하여 백색의 혼탁한 혼합물을 형성하고, 그 후, 상기 디아클로로 프로펜 성분 전부의 첨가 후 백색 고형물을 포함하는 불균질 혼합물을 형성하였다. 플라스크 내용물을 45분 동안 환류시키고, 그 후 실온으로 냉각시켰다. 백색 고형물을 진공 여과에 의해 제거하고, 필터 케이크를 원래 여과액의 상부에서 과량의 에탄올로

세척하였다. 용매를 회전식 증발기에서 제거하고, 이어서 진공 펌프에서 건조시켜 무색 액체를 제공하였다. 조 생성물을 진공 (6 내지 7 토르(torr)) 및 135 내지 150 °C 하에서 증류시켜 원하는 생성물, 2-메틸렌프로판-1,3-비스(2-하이드록시에틸) 살파이드를 제공하였으며, 이때 회수율은 75 내지 80%였다.

[0292] 2-메틸렌프로판-1,3-비스(2-하이드록시에틸) 살파이드 (7.0 g, 0.034 mol), 3-트라이에톡시실릴프로필 아이소시아네이트 (16.60 g, 0.067 mol), BHT (0.016 g) 및 다이부틸주석 다이라우레이트 촉매 (3 드롭)를 100 mL 유리병(glass jar) 내에 충전시킴으로써 혼합물을 제조하였다. 상기 유리병을 수동으로 2분 동안 선회시켰으며, 그동안 상기 혼합물은 블렌딩되어 반응하기 시작하였다. 상기 혼합물은 색이 투명해지기 시작했으며, 이때 약간의 발열이 있었다. 상기 유리병을 실온으로 냉각시켰다. IR 스펙트럼은 NCO 대역 (대략 2200 내지 2400 cm⁻¹)의 완전한 소실(disappearance)을 나타냈다. NMR을 기록하였으며, AFL-3의 원하는 구조와 일치함이 밝혀졌다. 반응 수율은 정량적이었다.

실시예 4와 실시예 5, 및 대조예 C1 – 작용화된 충전제

[0294] 실시예 4에서, 10 g의 입자 A, 1.0502 g의 AFL-1, 10.64 g의 에틸 아세테이트, 및 0.21 g의 NH₄OH 용액을 혼합하고, 실온에서 하룻밤 교반시킴으로써, 작용화된 충전제를 제조하였다. 그 후, 상기 혼합물을 플래시 건조시키고(flash dried), 그 후 80°C에서 30분 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0295] 실시예 5에서, 조성이 10 g의 입자 A, 1.055 g의 AFL-3, 0.944 g의 GF-31 실란, 10.473 g의 에틸 아세테이트 및 0.203 g의 NH₄OH 용액이라는 것을 제외하고는 실시예 4에서와 같이 작용화된 충전제를 제조하였다.

[0296] 조성이 10 g의 입자 A, 2.0999 g의 GF-31 실란, 20.5632 g의 에틸 아세테이트, 및 0.4002 g의 NH₄OH 용액이라는 것을 제외하고는 실시예 4에서와 같이 대조예 C1을 제조하였다.

실시예 6과 실시예 7, 및 대조예 C2 – 수지

[0298] 표 1에 예시한 조성물을 수동 혼합하여 균일한 혼합물을 형성함으로써 수지 조성물을 제조하였다.

[0299] [표 1]

수지 조성물	
성분	중량 - 그램
UDMA 수지	2.1508
CPQ	0.0644
DPIHFP	0.0603
ENMAP	0.3028
BHT	0.0304
DDDMA	0.586
ERGP-IEM	16.9098

[0300] [0301] 실시예 6에서, 치과용 수지에 적합한 페이스트는 2.675 g의 수지 혼합물, 0.5493 g의 YbF₃, 0.2855 g의 나노실리카 충전제, 0.1536 g의 나노지르코니아 충전제, 실시예 4로부터의 충전제 0.0669 g, 및 예 C1로부터의 충전제 6.2269 g을 스피드 믹서(speed mixer)로 혼합함으로써 제조하였다.

[0302] 조성이 2.675 g의 수지, 0.5497 g의 YbF₃, 0.2862 g의 나노실리카 충전제, 0.1539 g의 나노지르코니아 충전제, 및 실시예 5로부터의 충전제 6.3361 g이라는 것을 제외하고는 실시예 6에서와 같이 실시예 7을 제조하였다.

[0303] 예 C1로부터의 충전제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7에서와 같이 대조예 C2를 제조하였다.

[0304] 상기 시험 방법에 따라 간접 인장 강도 (DTS) 및 응력 (교두 변형)에 대하여 접착제를 시험하였다. 그 결과가 표 2에 나타나 있다.

[0305]

[표 2]

예	GF-31 실란 (중량%)	AFL 실시 예 4 (중량%)	AFL 실시 예 5 (중량%)	DTS (MPa)	교우 변형 (마이크로미터)
6	90	10	0	82.32	3.13
7	90	0	10	80.73	2.54
C2	100	0	0	85.08	3.31

[0306]