



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0131603

(43) 공개일자

2012년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 6/04 (2006.01)

A61K 6/02 (2006.01)

A61K 47/48 (2006.01)

A61K 47/30 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2011-0049886

(22) 출원일자

2011년05월26일

심사청구일자

2011년05월26일

(71) 출원인

(주) 베리콤

강원도 춘천시 퇴계동 861-8

오명환

서울특별시 송파구 방이동 217번지 대림가락아파트 2동 1301호

(72) 발명자

오명환

서울특별시 송파구 양재대로 1109, 대림아파트 2동 1301호 (방이동)

김원호

인천광역시 남구 용현5동 627-40호 38통 3반 금호타운 11동 1506호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손창규

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **결정화 글라스-세라믹이 함유된 치과용 복합체 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 치과용 복합체 조성물로서, 결정화 글라스-세라믹, 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머, 중합을 개시하기 위한 중합 개시제, 및 나노 사이즈 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

황재연

경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 66, 벽산
아파트 201동 101호 (죽전동)

김영주

서울특별시 서초구 효령로 84, 102동 701호 (방배
동, 대우효령아파트)

김윤기

경기도 화성시 반송동 140번지 동탄솔빛마을 서해
그랑블아파트 414동 601호

특허청구의 범위

청구항 1

치과용 복합체 조성물로서, 결정화 글라스-세라믹, 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머, 중합을 개시하기 위한 중합 개시제, 및 나노 사이즈 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 결정화 글라스-세라믹은 루사이트 글라스-세라믹 및 리튬 디실리케이트 글라스-세라믹으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 결정화 글라스-세라믹은 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 결정화 글라스-세라믹은 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 5 내지 10 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 결정화 글라스-세라믹은 실란 처리를 한 상태로 포함되는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 결정화 글라스-세라믹 입자의 평균 입경은 0.2 내지 4 μm 범위인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 불포화 이중결합을 포함하는 단량체는 메틸메타크릴레이트(MMA)계 단량체인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 MMA계 단량체는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (EGDMA), 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA), 에톡실레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트 (Bis-EMA), 우레탄 디메타크릴레이트 (UDMA), 디펜타에릴트리톨 펜타아크릴레이트 모노포스페이트(dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate, PENTA), 2-하이드로질에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 폴리알케노익산(polyalkenic acid), 비페닐 디메타크릴레이트(biphenyl dimethacrylate, BPDM), 글리세롤 포스페이트 디메타크릴레이트(glycerol phosphate dimethacrylate, GPDM), 무수 4-메타크릴옥시에틸트리멜리테이트(methacryloxyethyl trimellitate, META), 필로메리틱 디메타크릴레이트(Pyromellitic dimethacrylate, PMDM) 및 메타아크릴로일옥시데실 디하이드로젠 포스페이트(Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, MDP)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 MMA계 단량체는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(Bis-GMA) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)의 혼합물인 것을 특징으로 치과용 복합체 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 혼합물은 Bis-GMA : TEGDMA = 1 : 1 내지 4 : 1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 중합 개시제는 광중합 및/또는 열중합 개시제인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 필러는 무기 필러 및/또는 유기 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 무기 필러는 비정질 합성 실리카, 결정성 천연 실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트, 카올린, 탈크, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 산 반응성 충전제, 나노 지르코니아 충전제 및 불소를 방출하는 플루오로알루미늄실리케이트 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머는 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 10 내지 55 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 필러는 조성물 전체 중량을 기준으로 40 내지 90 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 치과용 복합체 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 치과용 복합체 조성물로서, 결정화 글라스-세라믹, 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머, 중합을 개시하기 위한 중합 개시제, 및 나노 사이즈 필러를 포함하는 치과용 복합체 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 치아가 우식이나 파절에 의한 손상 또는 결손 등으로 상실되면 발음, 저작, 심미성에 큰 장애가 발생한다. 또한, 치아가 없는 빈 공간으로 인접치아들이 이동함으로써 치아의 정상적인 배열이 어긋나기 시작하면, 치아 사이에 음식물이 끼게 되어 충치나 풍치가 발생하고 입 냄새가 나게 된다. 특히, 어금니의 손상 또는 결손은 식사를 제대로 하지 못하기 때문에 영양부족 현상이 발생하기도 한다. 앞니의 손상 또는 결손은 심미적인 문제를 야기하게 된다. 뿐만 아니라, 손상 또는 결손된 부분으로 2차 우식이 발생할 확률이 급격하게 높아지게 된다.

[0003] 현재 치아의 손상 또는 결손에 의해 발생하는 환자에게 치아 대체 치료인 치과용 수복 또는 보철 기술을 통해, 저작 및 심미적 치료를 실시하고 있다. 또한, 시술방법에 따라 치과용 수복은 직접 수복식과 간접 수복식으로 크게 나눌 수 있다. 직접 수복식은 구강 내 수복이 가능한 작은 부위에 사용되며, 경화방식도 화학경화 및 광경화를 사용하고 있다. 간접 수복식의 대표적인 보철물 제작은 다양한 재료와 경화방식을 사용할 수 있다.

[0004] 치과용 수복시술은 치아의 우식이나 파절에 의한 부분적 손상 등의 원인으로 발생한 시술이 필요한 치아의 환부를 도려내고 형성된 와동에 치아 대체 재료로 밀봉하는 것을 수복이라고 하며, 이때 사용하는 치아 대체 재료가 치과용 수복재료이다.

[0005] 치과용 수복재료는 치아의 우식이나 파절 등으로 인해 생긴 치아 파손 부위 및 치관 전체를 수복하거나 동요치를 고정시키는 일반적인 치과 시술 이외에도, 치아 교정이나 심미적 치과 치료 등 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되고 있는 핵심적인 치과 재료 중 하나이다.

[0006] 이러한 치과용 수복재료는 구강 내의 특수한 환경으로 인해 일반 재료와는 다르게 여러 가지 특성들이 요구된다. 즉, 상대습도가 100%에 가까운 습윤한 환경, 저작 시에 발생하는 높은 교합압, 급격한 온도 변화,

생체 조직과의 긴밀한 접촉, 과민 반응과 같은 부작용의 빈발 및 무수한 세균 종의 구강 내 상주 등 여러 가지 인자를 감안하여 제조되어야 한다. 또한, 최근 대중 매체의 발달에 의한 개개인의 높은 심미적 욕구 등을 반영하여, 치질과의 색 조화 등도 고려해야 한다.

- [0007] 이러한 심미적 요구는 세라믹 재질의 보철물의 합착에 사용되는 치과용 시멘트에 까지 적용되고 있다. 즉, 심미적 요구를 만족시키기 위해 치아와 유사한 색상의 시멘트를 사용하는 것이 요구되고 있다.
- [0008] 상기와 같은 색 조화를 위하여, 일반적으로 산화물을 첨가하여 사용하고 있다. 하지만, 산화물을 포함하는 복합체 조성물은 색소 산화물에 의해 낮은 빛투과도, 낮은 물성 안정성 및 낮은 보관 성능을 가질 뿐만 아니라, 구강 내에 사용 시 타액 등에 의하여 산화물이 변색되거나, 분해되는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 종래 기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 이에 본 출원은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 결정화 글라스-세라믹 및 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머를 기반으로 하는 치과용 복합체 조성물의 기계적 강도, 심미성 및 마모성이 우수한 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 치과용 복합체 조성물로서, 결정화 글라스-세라믹, 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머, 중합을 위한 중합 개시제, 및 나노 사이즈 필러를 포함하는 치과용 복합체 조성물을 제공한다.
- [0012] 상기와 같이, 색소 산화물을 대신하여 색상을 구현하는 결정화 글라스-세라믹을 사용하는 경우, 가공의 용이성 등의 장점은 그대로 유지하면서, 심미적 성능을 월등히 향상시킬 수 있고, 물성 안정성 및 보관 특성도 우수하다.
- [0013] 상기 결정화 글라스-세라믹은 그 제조방법에 있어 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 용융 상태의 유리를 급냉하여 얻어진 유리 성형체를 분쇄하고, 재용융, 핵 생성 및 결정화시킨 후 재분쇄하여 제조할 수 있다.
- [0014] 상기 결정화 글라스-세라믹은, 예를 들어, 루사이트 글라스-세라믹 및 리튬 디실리케이트 글라스-세라믹으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 루사이트 기반의 글라스-세라믹(leucite-based glass-ceramics)은 화학구조 $K[AlSi_3O_6]$ 이고, 높은 생체친화성을 가진다. 루사이트 글라스-세라믹은 화학적, 물리적 및 기계적으로 우수할 뿐만 아니라 CAM으로 가공도 용이하다. 루사이트 글라스-세라믹은 모유리(base glass)의 핵생성(nucleation)과 결정화(crystallization) 방법의 조절을 통해 제조될 수 있다. 모유리는 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 시스템, 핵생성 및 결정화를 제어하는 중요한 첨가제로 구성된다. 또한, 미세 분쇄(fine grinding)와 추가적인 열처리를 통하여 모유리의 조절된 표면활성화로 루사이트 결정(leucite crystals)이 생성될 수 있다.
- [0016] 상기 리튬 디실리케이트 기반의 글라스-세라믹(lithium disilicate-based glass ceramics)은 루사이트 글라스-세라믹보다 높은 강도(strength)와 파괴인성(fracture toughness)을 가진다. 리튬 디실리케이트 글라스-세라믹은 $SiO_2-Li_2O-K_2O-ZnO-P_2O_5-Al_2O_3$ system에서 체적 핵생성과 결정화의 조절을 통해 루사이트 글라스-세라믹보다 높은 결정화도(crystal content, 약 70 vol % 이상)를 가지고 있다. 리튬 디실리케이트는 높은 결정화도와 결정 결합율(degree of interlocking crystals)에 의해 약 350 MPa 강도와 $2.5 MPa \cdot m^{1/2}$ 파괴인성을 가진다. 상기와 같은 이유로, 본 발명의 복합체 조성물은 리튬 디실리케이트 기반의 글라스-세라믹을 포함하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0017] 상기 리튬 디실리케이트 형태의 글라스-세라믹은 모유리로 사용하기에는 너무 단단하여 다이아몬드 툴(diamond tool)을 가진 CAD/CAM으로는 가공하기가 어렵다. 따라서, 이를 해결하기 위해서 $SiO_2-Li_2O-K_2O-P_2O_5-Al_2O_3-ZrO_2$ system의 열처리공정(heat treatment process)을 조절하여 적절한 기계적인 물성을 가진 리튬 메타실리케이트(lithium metasilicate)라는 중간상(intermediate phase)이 생성된다. 상기 리튬 메타실리케이트는 푸른 빛의

색상과 매우 낮은 화학적 내구성을 가지게 되지만, 800℃ 이상의 결정화 공정(crystallization process)을 통해 치아색상을 가진 단단한 리튬 디실리케이트로 전환된다. 이와 같이, 고체상태반응(solid state reaction)으로 치아와 유사한 광학적 성질과 화학적 내구성이 증가하게 된다.

- [0018] 상기 결정화 글라스-세라믹의 함량은 상기 효과를 나타낼 수 있는 범위이면 특별한 제한은 없지만, 예를 들어, 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%로 포함되어 있을 수 있다. 상기 결정화 글라스-세라믹이 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 5 중량% 미만으로 포함되어 있는 경우, 원하는 특성을 발현하기 어렵고, 15 중량% 초과로 포함되어 있는 경우, 굴절률의 증가로 인하여 광투과성이 낮아져 광중합이 이루어지기 어려우므로 바람직하지 않다. 상기와 같은 이유로, 상기 결정화 글라스-세라믹은 복합체 조성물 전체 중량을 기준으로 5 내지 10 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0019] 상기 결정화 글라스-세라믹은 단량체 등과의 원활한 복합체 형성을 위하여 그 표면을 실란 처리한 상태로 포함될 수 있다.
- [0020] 상기 결정화 글라스-세라믹 입자의 평균 입경은 0.2 내지 4 μm 범위일 수 있다. 평균 입경이 0.2 μm 미만인 경우, 결정화 입자의 결정상이 형성되기 어렵고, 반면에, 4 μm 보다 크면, 수복제의 조직감이 감소하여 작업성이 떨어져서 치아에 적용하기가 어렵고, 경화 후 마모에 의해 큰 입자가 상실될 경우, 윤택성이 감소하는 문제점이 있어 바람직하지 않다.
- [0021] 상기 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머는 치과용 재료로서 기계적 강도를 발휘할 수 있고, 중합 가능한 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트(MMA)계 물질을 사용할 수 있다.
- [0022] 상기 MMA계 단량체는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TGDMA), 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA), 에톡실레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트 (Bis-EMA), 우레탄 디메타크릴레이트 (UDMA), 디펜타에릴트리톨 펜타아크릴레이트 모노포스페이트 (dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate, PENTA), 2-하이드로지에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 폴리알케노익산(polyalkenic acid), 비페닐 디메타크릴레이트(biphenyl dimethacrylate, BPDMA), 글리세롤 포스페이트 디메타크릴레이트(glycerol phosphate dimethacrylate, GPDM), 무수 4-메타크릴옥시에틸트리멜리테이트(methacryloxyethyl trimellitate, META), 필로메리틱 디메타크릴레이트(Pyromellitic dimethacrylate, PMDM) 및 메타아크릴로일옥시데실 디하이드로젠 포스페이트(Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, MDP)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0023] 하나의 바람직한 예에서, 상기 치과용 복합체 조성물에서 MMA계 단량체 및/또는 올리고머는 바람직한 기계적 특성과 낮은 마모 저항성 및 우수한 조작성 등을 고려하여, 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)의 혼합물 형태일 수 있다. 상기와 같은 이유로, 상기 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)의 혼합물의 경우, Bis-GMA : TEGDMA = 1 : 1 내지 4 : 1의 비율로 혼합되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 1 : 1 비율보다 많이 TEGDMA가 혼합되는 경우, 점도가 너무 낮아져서 작업성이 저하될 수 있고, 4 : 1의 비율보다 적게 TEGDMA가 혼합되는 경우, 점도가 너무 높아져서 작업성이 저하될 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0024] 상기 중합 개시제는 중합 반응에 사용되는 촉매의 종류에 따라 양이온 형성 메카니즘, 음이온 형성 메커니즘, 라디칼 형성 메카니즘 등으로 다양하게 행해질 수 있으며, 이중 라디칼 형성 메커니즘은 가장 보편적으로 이용된다. 이들 중합 메커니즘에 따라, 상기 중합 반응은 광중합 반응, 열중합 반응 등으로 행해질 수 있다.
- [0025] 상기 광중합 반응은 가시광선에 의해 활성화되어 단량체의 중합 반응을 개시하는 광중합 개시제에 의해 실행되며, 상기 광중합 개시제는 대표적으로는 캄퍼 퀴논(camphor quinone)과 같은 α -디케톤계의 카르보닐 화합물 광중합 개시제와 아실포스파인 옥사이드계 광중합 개시제 등이 있다. 광중합 개시제는 통상적으로 조촉매로서 수소 공여체를 사용하며 주로 3급 아민계 촉매가 함께 작용한다. 상기 광중합 개시제들과 조촉매들의 구체적인 예들은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 설명은 생략한다.
- [0026] 상기 열중합 반응은, 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드를 포함하여 열에 의해서 라디칼이 형성되어 중합이 개시되게 된다.
- [0027] 이러한 중합반응을 위한 중합 개시제는 중합반응을 유도하면서 생성물의 물성에 영향을 미치지 않는 범위내에서 조성물에 포함될 수 있으므로, 이러한 함량 범위를 "촉매량"이라 정의하며, 조성물의 기타 성분들의 종류 및 함

량과 촉매의 종류에 따라 달라질 수 있다.

- [0028] 본 발명에서 상기 필터는 예를 들어, 무기 필터, 유기 필터, 안정제 등을 들 수 있다.
- [0029] 상기 무기 필터는 예를 들어, 비정질 합성 실리카, 결정성 천연 실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트, 카올린, 탈크 등이나, 스트론튬 알루미늄 실리케이트와 같은 방사능 불투과성 유리 분말 등과 기타 산 반응성 충전제, 나노 지르코니아 충전제 및 불소를 방출하는 플루오로알루미늄실리케이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 경우에 따라서는, 이들의 2 또는 그 이상의 혼합물의 형태로 사용될 수도 있다.
- [0030] 일반적으로 무기 필터는 친수성이므로 소수성인 상기 MMA계 단량체와의 혼화성이 떨어지므로, 결합제 성분을 포함하거나, 실란 커플링제로 무기 필터를 표면처리하여 단량체와의 친화성을 높일 수 있다. 무기 필터의 이러한 소수성 표면처리제로서의 실란 커플링제의 구체적인 예들은 당업계에 공지되어 있으므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0031] 상기 유기 필터는, 치과용 수복재 조성물에서 중합 후 매트릭스를 구성하게 되는 단량체나 이와 상용성이 있는 단량체를 벌크 중합, 에멀전 중합, 현탁중합 등으로 합성한 후 파우더의 형태로 입자화한 것을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는, 무기 또는 유기 필터를 첨가하지 않고, 대신 상기 단량체의 경화 분자량을 증가시켜 기계적 강도를 증가시킬 수도 있다.
- [0032] 상기 안정제는 바람직하게, 페놀계 및/또는 포스페이트계 안정제일 수 있다.
- [0033] 상기 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머의 함량은 그것의 사용 분야 및 목적에 따라 다양할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 다만, 상기 단량체 및/또는 올리고머의 함량이 지나치게 적으면 소망하는 중합체를 형성하기 어렵고 무기 및/또는 유기 필터와의 혼합이 용이하지 않으며, 반대로 함량이 지나치게 많으면 흐름성의 증가로 인하여 작업성이 결여되므로 바람직하지 않다. 이를 고려하여, 상기 단량체 및/또는 올리고머의 함량은 조성물 전체 중량을 기준으로 10 ~ 55 중량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 40 중량%로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 불포화 이중결합을 포함하는 단량체 및/또는 올리고머의 조성 및 함량은 상기 치과용 복합체 조성물의 중합시 조성물의 분산도 등에 중요한 역할을 하며, 마모저항성 및 작업성을 결정짓는 중요한 인자가 된다.
- [0035] 상기 무기 필터 및/또는 유기 필터는 MMA계 단량체와의 함량관계를 고려했을 때 바람직하게는, 조성물 전체 중량을 기준으로 40 내지 90 중량%로 함유될 수 있다.
- [0036] 상기 무기 필터 및/또는 유기 필터의 평균입경은 0.005 내지 100 μm 인 것이 바람직한 바, 평균입경이 0.005 μm 보다 작으면, 입자들 상호간의 응집력으로 인해 조성물 내에서의 균일한 분산이 어려울 수 없고, 점도 상승에 의해 기포 및 작업성이 떨어진다. 반면에, 100 μm 보다 크면, 반지름 대비 높이의 비가 증가함에 따라 급격한 결합강도 및 물성의 감소(내부균열 발생)을 나타내고, 치아에 적용후 마모에 의해 큰 입자가 상실될 경우 윤택성이 감소되는 문제점이 있다.
- [0037] 본 발명의 조성물에는 발명의 효과를 저해하지 않는 범위내에서 기타 공지의 화합물들이 첨가될 수 있는바, 그러한 물질로는 중합금지제, 산화방지제, 조색제, 불소첨가제 등을 들 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 치과용 복합체 조성물은 치아색상을 구현하기 위해 산화물의 색소를 사용하지 않고 치아색상을 가진 결정화 글라스-세라믹을 도입하여 물성, 심미성 및 기계적 성질이 현저히 향상된 치과용 합착재, 직접 수복재 및 간접 수복용 블록(block) 제조가 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 제조예 1: 색상발현 리튬 디실리케이트 제조
- [0041] 하기 표 1의 조성으로, 리튬 디실리케이트 글라스-세라믹을 제조하였다. 이때 모든 유리 조성을 혼합 후 (mixing) 1450℃에서 4시간 용융(melting)한 후 물 담금질(water quenching)을 통해 프릿(frit)을 얻었다. 얻

은 프릿을 지르코니아 볼밀을 이용하여 분쇄하였으며, 이때 평균입자 크기가 약 10 μm 글라스 분말을 얻었다. 색상 발현제의 균질화를 위해 분쇄된 글라스 분말을 1450℃에서 4시간 동안 재용융한 후 예열된 흑연 틀에 부어 500℃에서 1시간 유지하고 서냉하였다. 서냉한 글라스-세라믹은 800℃에서 30분간 열처리하였다. 결정화된 치아색의 리튬 디실리케이트 글라스-세라믹을 지르코니아 볼밀을 이용하여 재분쇄하여 평균입자 크기가 약 3 μm 글라스-세라믹 필러를 얻었다. 치과용 복합체 조성물로 사용하기 위해 Dental materials, Volume 23, Pages 1181-1187에서의 방법과 같이 1 중량% r-MPS(r-methacarloxy propyl trimethoxyl silane)로 표면처리를 수행하였다.

[표 1]

성분	함량(중량%)
SiO ₂	65.0
LiO ₂	16.0
K ₂ O	3.3
P ₂ O ₅	2.8
Al ₂ O ₃	2.5
ZrO ₂	1.7
MgO	0.5
BaO	1.7
ZnO	1.0
TiO ₂	1.7
V ₂ O ₅	0.1
CeO ₂	1.6
Er ₂ O ₃	0.5
Tb ₄ O ₇	1.6
합계	100

실시예 1: 광중합형 치과용 복합체 조성물의 제조

하기 표 2의 조성으로, 광중합형 치과용 복합체 조성물을 제조하였다.

[표 2]

성분	함량(중량부)
2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA)	12.5
트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA),	11.3
바륨알루미노 실리케이트 (D50 크기: 3 μm)	61.25
제조예 1의 글라스-세라믹 (D50 크기: 3 μm)	8.75
비정질 합성 실리카	5.0
페놀계와 포스파이트계 혼합 안정제	0.1
중합금지제 (부틸히드록시 톨루엔)	0.1
캄퍼 퀴논	0.3
에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트	0.7

[0048] 비교예 1

[0049] 상기 실시예 1에서 바륨알루미노 실리케이트를 52.5 중량%, 글라스세라믹 필러를 17.5 중량% 첨가하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광중합형 치과용 복합체 조성물을 제조하였다.

[0050] 비교예 2

[0051] 상기 실시예 1에서 바륨알루미노 실리케이트를 35.0 중량%, 글라스세라믹 필러를 35.0 중량% 첨가하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광중합형 치과용 복합체 조성물을 제조하였다.

[0052] 비교예 3

[0053] 상기 실시예 1에서 바륨알루미노 실리케이트를 70.0 중량% 첨가하고 글라스세라믹 필러는 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 광중합형 치과용 복합체 조성물을 제조하였다.

[0054] 실험예 1

[0055] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 조성물에 대해 광중합을 수행하였고, 각각 얻어진 중합물들에 대해 ISO 4049 : 2009 규격에 따라 굴곡강도(flexural strength)와 중합깊이(depth of cure), ISO 9917-1 : 2007 규격에 따라 압축강도(compressive strength)를 측정하였다. 비이커 경도(Vicker hardness)는 *Journal of Biomedical Optics*, Volume 9, Pages 601-608의 방법에 따라 측정하였다. 중합수축율(polymerization shrinkage)은 *Dental Materials*, Volume 22, Pages 1071 - 1079의 방법에 따라 측정하였다. 실시예 1 및 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 총 4개의 치과용 수복재 조성물의 색상변화 평가를 하였다. 색상변화 측정법은 ISO 4047의 색안정성 평가방법과 동일하게 제작하였으며, 광조사기 (15,000 lux)을 이용하여 시편을 경화하였다. 색상변화는 동전크기의 시험편을 이용하여 측정하였다. 색상변화 평가에 사용된 시험편의 크기는 지름 15 mm, 높이 1.5 mm였다. 만들어진 시험편은 구강 조건과 유사한 조건, 37℃ 습한 곳에서 한 시간 동안 보관한 후, 색상변화 평가를 위해 색차계(color reader CR-10, Konica Minolta sensing. Inc)를 이용하였다. 색차계를 이용하여 CIE L*a*b*표색계를 측정하였다. 또한, 시편은 백색판(white background) 위에서 측정하였으며, 백색판은 L:88.5, a:0.7, b:2.2의 표색을 사용하였다.

[0056] [표 3]

분석	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
굴곡강도(MPa)	158	136	135	138
압축강도(MPa)	289	274	268	265
비이커경도(VHN)	48.0	49.2	43.4	38.8
중합수축률(Vol%)	3.69	3.64	3.97	3.64
중합깊이(mm)	3.0	2.7	1.9	3.0
L*	44.2	40.9	36.6	48.8
a*	3.5	4.7	5.3	-1.1
b*	12.8	15.4	17.8	0.6

[0057]

[0058] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 경우에는 비교예들에 비해 굴곡강도나 압축강도, 비이커경도와 같이 기계적 강도가 높았다. 중합수축율은 모든 경우에서 유사한 값을 보였다. 실시예의 중합깊이는 색소를 첨가하지 않은 비교예 3과 유사한 값을 보였다. 실시예 1의 L*a*b*표색계 값은 판매되고 있는 DenFil

A3(Vericom, 대한민국; Lot DF0911633)의 L^* 44.6, a^* 3.1, b^* 10.9 와 유사한 색상을 구현하였다. 투명도에서도 실시예 1은 색소를 첨가하지 않은 비교예 3과 유사한 투명도를 보였다.

[0059] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.