



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월19일
(11) 등록번호 10-1166941
(24) 등록일자 2012년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 6/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7026536
(22) 출원일자(국제) 2005년03월25일
심사청구일자 2010년03월12일
(85) 번역문제출일자 2006년12월15일
(65) 공개번호 10-2007-0013332
(43) 공개일자 2007년01월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/010119
(87) 국제공개번호 WO 2005/117805
국제공개일자 2005년12월15일
(30) 우선권주장
10/847,781 2004년05월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02003086328 A1*
W02001030307 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
강가스, 라니 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트
오피스박스 33427
뷔, 호아 티.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트
오피스박스 33427
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 김은영

(54) 발명의 명칭 나노충전재 함유 치과용 조성물 및 관련 방법

(57) 요약

본 발명은 나노충전재를 함유하는 이오노머 조성물을 특징으로 한다. 상기 조성물은 다양한 치과용 및 치과교정 용도, 예를 들어 접착제, 시멘트, 수복물, 코팅제 및 실란트로 사용될 수 있다.

(72) 발명자

탈락커, 제이슨 피.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427

콜브, 브랜트 유.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427

옥스만, 조엘 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427

롤프, 재클린 씨.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427

미트라, 수미타 비.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 폴리산;
 - (b) 산-반응성 충전제;
 - (c) 평균 입도가 200 nm 이하인 나노충전제 또는 그의 조합물 10 중량% 이상; 및
 - (d) 물
- 을 포함하는 경질화성 치과용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노크기 입자로 충전된 경질화성 치과용 및 치과교정용 조성물에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 나노충전재를 함유하는 이오노머 및 수지 개질된 이오노머 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 다양한 용도, 예를 들어 접착제, 시멘트, 수복물, 코팅제 및 실란트로 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 충치, 우식된 상아질 또는 우식된 에나멜질을 비롯한 우식치아의 수복은 종종 치과용 접착제 및 이어서 치과용 재료 (예를 들어, 수복 재료)를 적합한 치아에 순차적으로 사용하여 수행된다. 유사한 조성물들이 치과교정용 장치를 치아에 결합하는 데 사용된다 (일반적으로 치과교정용 접착제를 사용함). 종종 다양한 사전처리 방법이 상아질 또는 에나멜질에 대한 접착제의 결합을 촉진시키기 위해 이용된다. 전형적으로, 이러한 전처리 단계는, 예를 들어 무기산 또는 유기산으로 에칭한 후 프라이밍하여 치아와 그 위에 놓이는 접착제 사이의 결합을 개선시키는 것을 포함한다.

[0003] 다양한 치과용 및 치과교정용 접착제, 시멘트 및 수복물이 현재 이용가능하다. 플루오로알루미노실리케이트 유리 충전재를 포함하는 조성물 (유리 이오노머 또는 "GI" 조성물로도 공지됨)이 가장 광범위하게 사용되는 치과용 재료 유형이다. 이들 조성물은 충치 병변의 충전 및 수복; 예를 들어, 치관, 인레이, 가공의치 또는 치과교정 밴드 등; 충치 라이닝; 코어 재구성; 및 구멍 및 틈새 봉합과 같이 광범위한 용도를 갖는다.

[0004] 현재 2개의 주요 부류의 유리 이오노머가 있다. 통상적인 유리 이오노머로 공지된 제1 부류는 일반적으로 주 성분으로서 α, β -불포화 카르복실산의 단일중합체 또는 공중합체, 플루오로알루미노실리케이트 ("FAS") 유리, 물 및 임의로 킬레이트제, 예컨대 타르타르산을 함유한다. 이들 통상적인 유리 이오노머는 전형적으로 분말/액체 제제로 공급되어 사용 직전에 혼합된다. 상기 혼합물은 폴리카르복실산의 산성 반복 단위 및 염기성 유리로부터 침출된 양이온의 이온성 산-염기 반응으로 인해 암실에서 자기-경질화된다.

[0005] 유리 이오노머의 제2 주요 부류는 혼성 유리 이오노머 또는 수지-개질된 유리 이오노머 ("RMGI")로 공지되어 있다. 통상적인 유리 이오노머와 같이, RMGI는 FAS 유리를 사용한다. RMGI 또한 α, β -불포화 카르복실산의 단일중합체 또는 공중합체, FAS 유리 및 물을 함유하지만, RMGI의 유기 부분은 상이하다. RMGI의 한 유형에서, 폴리산은 경화성 펜던트기를 갖는 산성 반복 단위의 일부로 치환되거나 말단 캡핑되어 개질되고, 광개시제를 첨가하여 제2 경화 메커니즘을 제공한다. 전형적으로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트기를 경화성 펜던트기로 사용한다. RMGI의 또다른 유형에서, 조성물은 폴리카르복실산, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트-관능성 단량체 또는 중합체, 및 광개시제를 포함한다. 폴리산은 임의로 경화성 펜던트기를 갖는 산성 반복

단위의 일부로 치환되거나 말단 캡핑되어 개질될 수 있다. 산화-환원 또는 기타 화학적 경화 시스템을 광개시제 시스템 대신에 또는 이에 추가로 사용할 수 있다. RMGI 조성물은 일반적으로 분말/액체 또는 페이스트/페이스트 시스템으로 제제화되고, 혼합 및 도포시 물을 함유한다. 이는, 폴리카르복실산의 산성 반복 단위 및 유리로부터 침출된 양이온의 이온성 반응으로 인해 암실에서 일부 또는 전부 경질화될 수 있고, 시판되는 RMGI 제품은 또한 전형적으로 치과용 경화 램프의 빛에 시멘트의 노출시 경화한다.

[0006] 유리 이오노머 조성물은 중요한 많은 이점을 제공한다. 예를 들어, 유리 이오노머로부터의 플루오라이드 유리가 치과용 조성물의 다른 부류, 예컨대 산화금속 시멘트, 컴포머 시멘트 또는 플루오라이드화 복합물보다 많은 경향이 있으므로, 유리 이오노머는 향상된 충치발생억제 보호를 제공하는 것으로 생각된다. 유리 이오노머 재료의 또다른 이점은 치아에 이러한 시멘트의 임상 접착이 매우 양호하여, 유지력이 높은 수복물을 제공한다. 통상적인 유리 이오노머는 외부 경화 개시 모드가 필요하지 않으므로, 일반적으로 두꺼운 수복물 내에 충상화할 필요 없이 충전 재료로서 벌크로 놓일 수 있다.

[0007] 통상적인 유리 이오노머의 결점 중 하나는 이들 조성물을 수동으로 혼합하는 경우, 기술적으로 다소 민감하다는 것이다. 이들은 전형적으로 분말 성분 및 액체 성분으로부터 제조되므로, 사용 전에 칭량 및 혼합 작업이 필요하다. 이러한 작업의 정확성은 일부 작업자의 기술 및 능력에 따라 좌우된다. 수동 혼합시, 분말 성분 및 액체 성분을 일반적으로 스펙툴라를 사용하여 종이 위에서 혼합한다. 혼합 작업은 단시간 내에 수행되어야 하고, 재료가 목적하는 특성을 완전히 나타내도록 하기 위해 숙련된 기술이 요구된다 (즉, 시멘트의 성능은 혼합비, 혼합방식 및 혼합의 완전성에 따라 좌우될 수 있다). 별법으로, 적합한 분율의 분말 및 액체 성분을 함유하는 분말 액체 캡슐 분산 시스템을 사용하여 이러한 불편함 및 기술적 민감성의 일부가 개선되었다. 캡슐은 적합한 분율의 분말 및 액체 성분을 제공하지만, 상기 2 성분을 합한 후 치과용 분쇄기에서 기계적으로 혼합하는 캡슐 활성화 단계가 여전히 필요하다.

[0008] 통상적인 유리 이오노머는 또한 비교적 낮은 굴곡 강도로 증명된 바와 같이 상당히 취성일 수 있다. 따라서, 통상적인 유리 이오노머로부터 제조된 수복물은 부하를 가하는 상황에서 잘 부러지는 경향이 있다. 또한, 유리 이오노머는 특히 초기 경질화 단계에서 물과 접촉시, 종종 높은 시각적 불투명성 (즉, 흐림)으로 인해 비교적 불량한 미관을 초래한다는 특징이 있다.

[0009] 통상적인 유리 이오노머에 비해 전형적으로, 경화 RMGI는 증가된 강도 특성 (예를 들어, 굴곡 강도)을 가지며, 기계적 분쇄가 덜 한 경향이 있고, 전형적으로 적합한 치아 접착을 위해 프라이머 또는 컨디셔너를 필요로 한다.

[0010] <발명의 개요>

[0011] 본 발명은 이전의 이오노머 조성물에 비해 개선된 특성을 갖는 조성물을 제공하는 나노충전재를 함유하는 안정한 이오노머 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 본 발명은 폴리산; 산-반응성 충전재; 평균 입도가 20 nm 이하인 나노충전재 또는 각각의 나노충전재의 조합물 10 중량% 이상; 및 물을 포함하는 경질화성 치과용 조성물을 특징으로 한다. 또다른 실시양태에서, 상기 조성물은 중합가능한 성분을 추가로 포함한다. 일반적으로, 중합가능한 성분은 임의로 산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이다.

[0012] 조성물의 폴리산 성분은 전형적으로 다수의 산성 반복 기를 갖는 중합체를 포함한다. 상기 중합체는 중합가능한 기가 실질적으로 없거나, 또는 달리 다수의 중합가능한 기를 포함할 수 있다.

[0013] 산-반응성 충전재는 일반적으로 산화금속, 유리, 금속염 및 이들의 조합물로부터 선택된다. 전형적으로, 산-반응성 충전재는 FAS 유리를 포함한다. 본 발명의 이점 중 하나는 경질화성 조성물이 이전의 GI 및 RMGI 조성물보다 적은 산-반응성 충전재로 제조될 수 있다는 점이다. 따라서, 한 실시양태에서 본 발명의 조성물은 산-반응성 충전재, 전형적으로 FAS 유리를 50 중량% 미만으로 포함한다.

[0014] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 산-반응성 충전재는 전형적으로 나노 구조인, 예를 들어 나노입자 형태를 제공하는 옥시플루오라이드 물질을 포함한다. 일반적으로, 산-반응성 옥시플루오라이드 물질은 비-융합되고, 1종 이상의 3가 금속 (예를 들어, 알루미늄, 란타늄 등), 산소, 불소 및 1종 이상의 알칼리 토금속 (예를 들어, 스트론튬, 칼슘, 바륨 등)을 포함한다. 옥시플루오라이드 물질은 입자 또는 나노입자, 예컨대 산화금속 입자 (예를 들어, 실리카) 상의 코팅 형태일 수 있다.

[0015] 산-반응성 충전재 뿐만 아니라, 본 발명의 조성물은 또한 산 반응성 또는 산 비반응성일 수 있는 하나 이상의 나노충전재를 포함한다. 전형적으로, 나노충전재는 실리카; 지르코니아; 티탄, 알루미늄, 세륨, 주석, 이트륨, 스트론튬, 바륨, 란타늄, 아연, 이테르븀, 비스무스, 철 및 안티몬의 산화물; 및 이들의 조합물로부터 선

택된 나노입자를 포함한다. 종종 나노충전재 표면의 일부를 실란으로 처리하거나 또는 화학적으로 처리하여, 하나 이상의 목적하는 물리적 특성을 제공한다.

[0016] 본 발명의 조성물은 또한 1종 이상의 임의 첨가제, 예를 들어 기타 충전재, 발열성 충전재, 플루오라이드 공급원, 미백제, 충치예방제 (예를 들어, 자일리톨), 무기성분 보급제(rem mineralizing agent) (예를 들어, 인산 칼슘 화합물), 효소, 구강 청정제(breath freshener), 마취제, 응고제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 개질제, 의약, 지시제, 염료, 안료, 습윤화제, 타르타르산, 킬레이트제, 계면활성제, 완충제, 점성 개질제, 요변제(thixotrope), 폴리올, 향균제, 소염제, 향곰팡이제, 안정화제, 구강건조증 치료제, 탈감작제 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 조성물은 광개시제 시스템 및/또는 산화-환원 반응 경화 시스템을 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 조성물은 다양한 성분이 2 이상의 별도의 파트로 나누어진 멀티-파트 시스템의 형태로 제공될 수 있다. 전형적으로, 상기 조성물은 2-파트 시스템, 예컨대 페이스트-페이스트 조성물, 페이스트-액체 조성물, 페이스트-분말 조성물 또는 분말-액체 조성물이다.

[0019] 상기에 개시된 바와 같이, 본 발명의 특징 중 하나는 통상적인 유리 이오노머보다 산-반응성 충전재를 적게 사용하면서 경질화성 이오노머 조성물을 제공한다는 점이다. 이러한 시스템은, 예를 들어 분말-액체 시스템과 비교하여 혼합 및 분산이 용이하여, 2-파트 페이스트-페이스트 조성물의 제조를 용이하게 한다.

[0020] 본 발명에 따른 조성물은 치과용 수복물, 치과용 접착제, 치과용 시멘트, 충치 라이너, 치과교정용 접착제, 치과용 실란트 및 치과용 코팅제를 비롯한 다양한 치과용 및 치과교정 용도에 유용하다. 상기 조성물을, 예를 들어 치과용 밀 블랭크(mill blank), 치과용 치관, 치과용 충전물, 치과용 보철물 및 치과교정용 장치를 형성하기 위해 경질화함으로써 치과용 물품을 제조하는 데 사용할 수 있다.

[0021] 본 발명의 이오노머 조성물은 일반적으로 양호한 심미성, 낮은 시각적 불투명성 (본원에 기재된 시각적 불투명도 (맥베스 값(MacBeth Values)) 시험 방법으로 측정시 일반적으로 경질화시 약 0.50 이하임), 방사선 불투과성, 내구성, 우수한 연마성, 연마 유지력 (본원에 기재된 연마 유지력 시험 방법으로 측정한 결과 일반적으로 10% 이상임), 양호한 마모 특성, 및 기계적 강도, 예를 들어 굴곡 강도, 간접 인장 강도 및 압축 강도, 및 치아에 대한 접착 강도를 비롯한 양호한 물리적 특성을 나타낸다. 또한, 상기 조성물은 프라이머, 에칭제 또는 프리컨디셔너가 필요 없이 상아질 및 에나멜질 모두에 접착될 수 있다. 또한, 본 발명은 페이스트-페이스트 조성물의 형성으로 용이한 혼합 및 편리한 분산 작업을 가능하게 한다.

[0022] 본 발명의 기타 특징 및 이점은 하기 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

[0023] **정의**

[0024] "경질화성"은 조성물이, 예를 들어 가열, 화학적 교차-결합, 방사선-유도 중합 또는 교차결합 등에 의해 경화되거나 응고될 수 있는 것을 의미한다.

[0025] "충전재"는 구강 환경에서 사용하기에 적합한 미립자 물질을 의미한다. 치과용 충전물의 평균 입도는 일반적으로 100 μm 이하이다.

[0026] "나노충전재"는 평균 제1 입도가 100 nm 이하인 충전재를 의미한다. 나노충전재 성분은 단일 나노충전재 또는 나노충전재의 조합물일 수 있다. 전형적으로, 나노충전재는 비-발열성 나노입자 또는 나노클러스터를 포함한다.

[0027] "페이스트"는 액체 중에 분산된 연질의 점성 고체 덩어리를 의미한다.

[0028] "산-반응성 충전재"는 산성 성분의 존재하에 화학적으로 반응하는 충전재를 의미한다.

[0029] "옥시플루오라이드"는 산소 및 불소 원자가 동일한 원자 (예를 들어, 알루미늄 옥시플루오라이드에서는 알루미늄)에 결합된 물질을 의미한다. 일반적으로, 옥시플루오라이드 물질에서 불소 원자의 50% 이상이 산소 원자를 함유하는 원자에 결합된다.

[0030] "나노구조화된"은 하나 이상의 치수가 평균 200 nm 이하인 형태의 물질을 의미한다 (예를 들어, 나노크기 입자). 따라서, 나노구조화된 물질은, 예를 들어 하기에 정의된 나노입자; 나노입자의 응집체; 입자 상에 200 nm 이하의 평균 두께로 코팅된 물질; 입자의 응집체 상에 200 nm 이하의 평균 두께로 코팅된 물질; 200 nm 이

하의 평균 기공 크기를 갖는 다공성 구조에 침투된 물질; 및 이들의 조합물을 비롯한 물질을 나타낸다. 다공성 구조로는, 예를 들어 다공성 입자, 입자의 다공성 응집체, 다공성 코팅제 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

[0031] 본원에 사용된 "나노입자"는 "나노크기화된 입자"와 동의어로 사용되고, 평균 입도가 200 nm 이하인 입자를 나타낸다. 구형 입자에 대해 본원에서 사용된 "크기"는 입자의 직경을 나타낸다. 비구형 입자에 대해 본원에서 사용된 "크기"는 입자의 가장 긴 치수를 나타낸다.

[0032] "나노클러스터"는 함께 모아지게 하는, 즉 응집을 일으키는 비교적 약한 분자간 힘으로 서로를 끌어 당기고 있는 나노입자 응집체를 의미한다. 전형적으로, 나노클러스터의 평균 크기는 10 μ m 이하이다.

[0033] "산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물"이라는 용어는 에틸렌성 불포화 및 산 및/또는 산-전구체 관능성을 갖는 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함하는 것을 의미한다. 산-전구체 관능성으로는 예를 들어 무수화물, 산 할라이드 및 피로포스페이트를 들 수 있다.

[0034] "치과용 조성물 및 치과용 물품"은 치과교정용 조성물 (예를 들어, 치과교정용 접착제) 및 치과교정용 장치 (예를 들어, 치과교정용 장치, 예컨대 유지장치(retainer), 야간 교합장치(night guard), 브래킷(bracket), 협면관(buccal tube), 밴드(band), 클리트(cleat), 버튼(button), 혀 유지장치(lingual retainer), 교합권상기(bite opener), 포지셔너(positioner) 등)를 포함하는 것을 의미한다.

[0035] <발명의 상세한 설명>

[0036] 본 발명은 충전재 성분 (즉, 1종 이상의 나노충전재)을 함유하는 치과용 (치과교정용 포함) 조성물, 특히 이오노머 조성물, 예를 들어 유리 이오노머 조성물에 관한 것이다. 이러한 경질화성 조성물은 폴리산, 산-반응성 충전재, 임의의 중합가능한 성분 및 물을 추가로 포함한다. 하나 이상의 나노충전재를 조성물로 혼입함으로써 이전에 공지된 유리 이오노머 조성물과 비교하여 향상된 심미성 (예를 들어, 낮은 시각적 불투명성) 및 연마 유지력을 비롯한 개선된 특성을 제공한다.

[0037] 중합가능한 성분

[0038] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 경질화성 치과용 조성물은 중합가능한 성분을 임의로 포함한다. 상기 중합가능한 성분은 임의로 산 관능성을 갖거나 갖지 않는 에틸렌성 불포화 화합물일 수 있다.

[0039] 본 발명의 중합가능한 성분은 경질화성 수지의 일부일 수 있다. 이러한 수지는 일반적으로 경질화되어 중합체 망상구조를 형성할 수 있는 열경화성 물질이고, 예를 들어 아크릴레이트-관능성 물질, 메타크릴레이트-관능성 물질, 에폭시-관능성 물질, 비닐-관능성 물질 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 전형적으로, 경질화성 수지는 1종 이상의 매트릭스-형성 올리고머, 단량체, 중합체 또는 이들의 혼합물로부터 제조된다.

[0040] 본 발명에 개시된 치과용 조성물이 치과용 복합물인 특정 실시양태에서, 사용하기에 적합한 중합가능한 재료로는 충분한 강도, 가수분해 안정성 및 구강 환경에 사용하기에 적합한 무독성의 경질화성 유기 재료가 포함된다. 이러한 물질의 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 우레탄, 카르바모일이소시아누레이트, 에폭시, 및 이들의 혼합물 및 유도체를 들 수 있다.

[0041] 바람직한 경질화성 재료의 한 부류로는 자유 라디칼 활성 관능기를 갖는 중합가능한 성분을 포함하는 재료를 들 수 있다. 이러한 재료의 예로는 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체, 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머, 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합체 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

[0042] 자유 라디칼 활성 관능기를 갖는 경질화성 수지의 부류에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 중합가능한 성분은 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 함유하여 부가 중합을 할 수 있다. 이러한 자유 라디칼 에틸렌성 불포화 화합물로는, 예를 들어 모노-, 디- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사크릴레이트, 테트라히드로프루피릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄, 에톡실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 및 트리스(히드록시메틸)-이소시아누레이트 트리메타크릴레이트; (메트)아크릴아미드 (즉, 아크릴아미드 및 메타아크릴아미드), 예컨대 (메트)아크릴아미드, 메틸

렌 비스-(메트)아크릴아키드 및 다아세톤 (메트)아크릴아키드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜의 비스-(메트)아크릴레이트 (바람직하게는 분자량 200 내지 500); 아크릴화 단량체의 공중합가능한 혼합물, 예컨대 미국 특허 제4,652,274호(Boettcher et al.)의 혼합물; 아크릴화 올리고머, 예컨대 미국 특허 제4,642,126호(Zador et al.)의 올리고머; 및 비닐 화합물, 예컨대 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트를 들 수 있다. 기타 적합한 유리 라디칼 중합가능한 화합물로는, 예를 들어 WO-00/38619호(Guggenberger et al.), WO-01/92271호(Weinmann et al.), WO-01/07444호(Guggenberger et al.), WO-00/42092호(Guggenberger et al.)에 개시된 실록산-관능성 (메트) 아크릴레이트, 및 예를 들어 미국 특허 제5,076,844호(Fock et al.), 동 제4,356,296호(Griffith et al.), EP-0 373 384호(Wagenknecht et al.), EP-0 201 031호(Reiners et al.) 및 EP-0 201 778호(Reiners et al.)에 개시된 플루오로중합체-관능성 (메트) 아크릴레이트를 들 수 있다. 원한다면, 2종 이상의 유리 라디칼 중합가능한 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0043] 중합가능한 성분은 또한 단일 분자 내에 히드록실기 및 자유 라디칼 활성 관능기를 함유할 수 있다. 이러한 물질의 예로는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 모노- 또는 디-(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노-, 디- 및 트리-(메트) 아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (비스GMA)을 들 수 있다. 적합한 에틸렌성 불포화 화합물은 또한 다양한 공급처, 예컨대 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich; 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 시판된다. 원한다면, 에틸렌성 불포화 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0044] 산 관능성을 갖는 중합가능한 성분

[0045] 중합가능한 성분이 존재하는 경우, 이는 임의로 산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 산 관능성은 탄소, 황, 인 또는 붕소의 옥시산 (즉, 산소-함유 산)을 포함한다.

[0046] 이러한 화합물로는, 예를 들어 α, β -불포화 산성 화합물, 예컨대 글리세롤 포스페이트 모노메타크릴레이트, 글리세롤 포스페이트 디메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트, 시트르산 디- 또는 트리-메타크릴레이트, 폴리(메트)아크릴화 올리고말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴화 폴리카르복실-폴리포스폰산, 폴리(메트)아크릴화 폴리클로로인산, 폴리(메트)아크릴화 폴리술폰산, 폴리(메트)아크릴화 폴리붕산 등을 들 수 있고, 경질화성 수지 시스템에서의 성분으로 사용될 수 있다.

[0047] 상기 화합물 중 일부는, 예를 들어 이소시아나토알킬 (메트)아크릴레이트와 카르복실산의 반응 생성물로서 수득된다. 산-관능성 및 에틸렌성 불포화 성분을 모두 갖는 이러한 유형의 추가 화합물은 미국 특허 제4,872,936호(Engelbrecht) 및 동 제5,130,347호(Mitra)에 기재되어 있다. 에틸렌성 불포화 잔기 및 산 잔기 모두를 함유하는 이러한 다양한 화합물을 사용할 수 있다. 원한다면, 이러한 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0048] 산 관능성을 갖는 추가의 에틸렌성 불포화 화합물로는, 예를 들어 U.S.S.N. 10/729,497호에 개시된 중합가능한 비스포스폰산; AA:ITA:IEM (예를 들어, 미국 특허 제5,130,347호(Mitra)의 실시예 11에 기재된 바와 같이, AA:ITA 공중합체와 충분한 2-이소시아나토에틸 메타크릴레이트의 반응으로 상기 공중합체의 산 기의 일부가 펜던트 메타크릴레이트기로 전환하여 생성되는, 펜던트 메타크릴레이트를 갖는 아크릴산:이타콘산의 공중합체); 및 미국 특허 제4,259,075호(Yamauchi et al.), 동 제4,499,251호(Omura et al.), 동 제4,537,940호(Omura et al.), 동 제4,539,382호(Omura et al.), 동 제5,530,038호(Yamamoto et al.), 동 제6,458,868호(Okada et al.), 및 유럽 특허 출원 공보 제712,622호(Tokuyama Corp.) 및 동 제1,051,961호(Kuraray Co., Ltd.)에서 언급된 화합물을 들 수 있다.

[0049] 산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이 존재하는 경우, 본 발명의 조성물은 전형적으로 비충전된 조성물의 총량을 기준으로 산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 1 중량% 이상, 보다 전형적으로 3 중량% 이상, 가장 전형적으로 5 중량% 이상 포함한다. 전형적으로, 본 발명의 조성물은 비충전된 조성물의 총량을 기준으로 산 관능성을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 50 중량% 이하, 보다 전형적으로 40 중량% 이하, 가장 전형적으로 30 중량% 이하 포함한다.

[0050] 조성물의 일부 또는 완전 경질화는 산-반응성 충전재/폴리산 반응 (즉, 산/염기 반응)을 통해 수행될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 또한 화학선 방사로 조사시 조성물의 중합 (또는 경질화)가 개시되

는 광개시제 시스템을 함유한다. 이러한 광중합성 조성물은 자유 라디칼 중합성일 수 있다.

[0051] 자유 라디칼 개시 시스템

[0052] 자유 라디칼 중합 (예를 들어, 경질화)를 위해, 개시 시스템은 방사, 열 또는 산화-환원/자기-경화 화학 반응을 통해 중합을 개시하는 시스템으로부터 선택될 수 있다. 자유 라디칼 활성 관능기의 중합을 개시할 수 있는 개시제의 부류로는 임의로 광감작제 또는 가속화제와 함께 자유 라디칼-발생 광개시제를 들 수 있다. 이러한 개시제는 전형적으로 200 내지 800 nm의 파장을 갖는 빛 에너지에 노출시 추가 중합을 위한 유리 라디칼을 발생할 수 있다.

[0053] 자유 라디칼 광중합성 조성물을 중합하기에 적합한 광개시제 (즉, 1종 이상의 화합물을 포함하는 광개시제 시스템)으로는 2성분계 및 3성분계를 들 수 있다. 전형적인 3성분 광개시제로는 미국 특허 제5,545,676호 (Palazzotto et al.)에 기재된 바와 같은 요오도늄 염, 광감작제 및 전자 공여 화합물을 들 수 있다. 바람직한 요오도늄 염은 디아릴 요오도늄 염, 예를 들어 디페닐요오도늄 클로라이드, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트 및 톨릴쿠릴요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 들 수 있다. 바람직한 광감작제는 약 400 nm 내지 520 nm (바람직하게는, 450 nm 내지 500 nm) 범위 내의 일부 빛을 흡수하는 모노케톤 및 디케톤이다. 보다 바람직한 화합물은 약 400 nm 내지 520 nm (바람직하게는, 450 nm 내지 500 nm) 범위 내의 일부 빛을 흡수하는 알파 디케톤이다. 바람직한 화합물은 캄포르퀴논, 벤질, 푸릴, 3,3,6,6-테트라메틸시클로헥산디온, 페난트라퀴논, 1-페닐-1,2-프로판디온 및 기타 1-아릴-2-알킬-1,2-에탄디온 및 시클릭 알파 디케톤이다. 캄포르퀴논이 가장 바람직하다. 바람직한 전자 공여 화합물로는 치환된 아민, 예를 들어 에틸 디메틸아미노벤조에이트를 들 수 있다. 양이온성 중합가능한 수지를 광중합하는 데 유용한 기타 적합한 3성분계 광개시제는, 예를 들어 미국 특허 공보 제2003/0166737호(Dede et al.)에 기재되어 있다.

[0054] 유리 라디칼 광중합성 조성물을 중합하기에 적합한 다른 광개시제로는 전형적으로 380 nm 내지 1200 nm의 관능성 파장 범위를 갖는 포스핀 산화물의 부류를 들 수 있다. 380 nm 내지 450 nm의 관능성 파장 범위를 갖는 바람직한 포스핀 산화물 자유 라디칼 개시제는 아실 및 비스아실 포스핀 산화물, 예컨대 미국 특허 제 4,298,738호(Lechtken et al.), 동 제4,324,744호(Lechtken et al.), 동 제4,385,109호(Lechtken et al.), 동 제4,710,523호(Lechtken et al.) 및 동 제4,737,593호(Ellrich et al.), 동 제6,251,963호(Kohler et al.); 및 유럽 출원 제0 173 567 A2호(Ying)에 기재된 화합물이다.

[0055] 380 nm 초과 내지 450 nm의 파장 범위에서 조사시 자유-라디칼 개시가 가능한 시판되는 포스핀 산화물 광개시제로는, 예를 들어 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals; 미국 뉴욕주 태리타운 소재)로부터 상품명 이르가큐어(IRGACURE) 819로 시판되는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드; 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 상품명 CGI 403으로 시판되는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 산화물; 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 상품명 이르가큐어 1700으로 시판되는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 산화물 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 25:75 혼합물; 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 상품명 다로쿠르(DAROCUR) 4265로 시판되는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 1:1 혼합물; 및 바스프사(BASF Corp.; 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 상품명 루시린(LUCIRIN) LR8893X로 시판되는 에틸 2,4,6-트리메틸벤질페닐 포스피네이트를 들 수 있다.

[0056] 전형적으로, 포스핀 산화물 개시제는 광중합성 조성물 중 촉매 유효량, 예컨대 조성물의 총량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다.

[0057] 3차 아민 환원제는 아실포스핀 산화물과 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 3차 아민의 예로는 에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트 및 N, N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다. 광중합성 조성물에 아민 환원제가 존재하는 경우, 이는 조성물의 총량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 기타 개시제의 유용한 양은 당업자에게 공지되어 있다.

[0058] 본 발명의 치과용 재료로 다르게 사용될 수 있는 또다른 자유-라디칼 개시제 시스템으로는 봉산염 음이온 및 상보적인 양이온성 염료를 포함하는 이온성 염료-반대이온 착물의 부류를 들 수 있다. 봉산염 광개시제는, 예를 들어 미국 특허 제4,772,530호(Gottschalk et al.), 동 제4,954,414호(Adair et al.), 동 제4,874,450호(Gottschalk), 동 제5,055,372호(Shanklin et al.) 및 동 제5,057,393호(Shanklin et al.)에 기재되어 있다.

[0059] 본 발명의 경질화성 수지로는 중합가능한 성분 (예를 들어, 에틸렌성 불포화 중합가능한 성분), 및 산화제 및 환원제를 포함한 산화-환원제를 포함하는 산화-환원 경화 시스템을 들 수 있다. 본 발명에 유용한 적합한 중

합가능한 성분 및 산화-환원제는 미국 특허 출원 공보 제2003/0166740호(Mitra et al.) 및 동 제2003/0195273호(Mitra et al.)에 기재되어 있다.

- [0060] 환원제 및 산화제는 서로 반응하거나 또는 협력하여 수지 시스템 (예를 들어, 에틸렌성 불포화 성분)의 중합을 개시할 수 있는 자유-라디칼을 생성한다. 이러한 경화 유형은 암반응이기 때문에, 빛의 존재 여부에 상관 없으며, 빛이 없어도 수행될 수 있다. 환원제 및 산화제는 바람직하게는 충분히 상온에서 안정적이고, 바람직하지 않은 착색이 없어 전형적인 치아 조건에서 저장 및 사용이 가능하다. 이는 중합가능한 조성물의 기타 성분에 용이하게 용해되기 위해 수지 시스템과 충분히 혼화성 (및 바람직하게는 수용성)이어야 한다.
- [0061] 유용한 환원제로는, 예를 들어 미국 특허 제5,501,727호(Wang et al.)에 기재된 바와 같이 아스코르브산, 아스코르브산 유도체 및 금속 착화된 아스코르브산 화합물; 아민, 특히 3차 아민, 예컨대 4-tert-부틸 디메틸아닐린; 방향족 술폰산염, 예컨대 p-톨루엔술폰산 염 및 벤젠술폰산 염; 티오우레아, 예컨대 1-에틸-2-티오우레아, 테트라에틸 티오우레아, 테트라메틸 티오우레아, 1,1-디부틸 티오우레아 및 1,3-디부틸 티오우레아; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 다른 2차 환원제로는 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철, 히드라진, 히드록실아민 (산화제의 선택에 따라 좌우됨), 디티오나이트 또는 술파이트 음이온의 염, 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 바람직한 환원제는 아민이다.
- [0062] 적합한 산화제는 또한 당업자에게 공지되어 있을 것이며, 예를 들어 과황산 및 그의 염, 예컨대 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염을 들 수 있다. 추가 산화제로는, 예를 들어 과산화물, 예컨대 과산화벤조일, 히드로퍼옥시드, 예컨대 쿠밀 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드 및 아밀 히드로퍼옥시드, 및 또한 전이금속염, 예컨대 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철(IV), 과붕산 및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염, 및 이들의 조합물을 들 수 있다.
- [0063] 1종 이상의 산화제 또는 1종 이상의 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 소량의 전이금속 화합물을 첨가하여 산화-환원 경화 속도를 가속화할 수 있다. 일부 실시양태에서, 예를 들어 미국 특허 공보 제2003/0195273호(Mitra et al.)에 기재된 바와 같이 2차 이온성 염을 포함하여 경질화성 조성물의 안정성을 향상시키는 것이 바람직할 수 있다.
- [0064] 환원제 및 산화제는 적합한 자유-라디칼 반응 속도를 가능하게 하는 충분한 양으로 존재한다. 이는, 충전제를 제외한 경질화성 조성물의 모든 성분을 합하고, 경질화된 덩어리가 수득되는 여부를 관찰하여 평가될 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 환원제는 경질화성 조성물의 성분들의 총량 (물 포함)을 기준으로 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.10 중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 환원제는 중합가능한 조성물의 성분들의 총량 (물 포함)을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0066] 바람직하게는, 산화제는 중합가능한 조성물의 성분들의 총량 (물 포함)을 기준으로 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.10 중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 산화제는 경질화성 조성물의 성분들의 총량 (물 포함)을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0067] 환원제 또는 산화제는, 예를 들어 미국 특허 제5,154,762호(Mitra et al.)에 기재된 바와 같이 마이크로캡슐화될 수 있다. 이는 일반적으로 중합가능한 조성물의 저장-안정성을 향상시키고, 필요한 경우 환원제 및 산화제를 함께 포장하는 것을 가능하게 할 것이다. 예를 들어, 캡슐화제의 적절한 선택을 통해 산화제 및 환원제를 산-관능성 성분 및 임의의 충전제와 합하여, 저장-안정성 상태로 둘 수 있다. 또한, 수-불용성 캡슐화제의 적절한 선택을 통해 환원제 및 산화제를 FAS 유리 및 물과 합하여, 저장-안정성 상태로 둘 수 있다.
- [0068] 또 다르게는, 가열하여 유리 라디칼 활성화 기의 경질화 또는 중합을 개시할 수 있다. 본 발명의 치과용 재료에 적합한 열 공급원의 예로는 전도, 대류 및 복사를 들 수 있다. 열 공급원은 정압 또는 승압하 40 °C 이상 및 150 °C 이하의 온도를 발생시킬 수 있어야 한다. 상기 방법은 구강 환경의 외부에서 발생하는 재료 중합을 개시하기에 바람직하다.
- [0069] 또한, 경질화성 수지 중 유리 라디칼 활성화 관능성 기의 중합을 개시할 수 있는 또다른 부류의 개시제는 자유 라디칼-발생 열 개시제를 포함하는 것이다. 예로 과산화물 (예를 들어, 과산화벤조일 및 과산화라우릴) 및 아조 화합물 (예를 들어, 2,2-아조비스-이소부티로니트릴 (AIBN))을 들 수 있다.
- [0070] 광개시제 화합물은 바람직하게는 수지 시스템의 경화 또는 경질화를 개시하거나 또는 그의 속도를 향상시키는 데 효과적인 양으로 본원에 개시된 치과용 조성물에 제공된다. 유용한 광중합성 조성물은 상기에 기재된 바와 같이 무해한 명 조건하에서 성분들을 간단히 혼합하여 제조된다. 원한다면, 상기 혼합물의 제조시 적합한

불활성 용매를 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물의 성분과 명백히 반응하지 않는 임의 용매를 사용할 수 있다. 적합한 용매의 예로는 아세톤, 디클로로메탄 및 아세토니트릴을 들 수 있다.

[0071] 폴리산

[0072] 본 발명의 조성물은 비-경화가능한 또는 비-중합가능한 폴리산, 또는 경화가능한 또는 중합가능한 폴리산 (예를 들어, 수지-개질된 폴리산)일 수 있는 1종 이상의 폴리산을 포함한다. 전형적으로, 폴리산은 다수의 산성 반복 단위 및 다수의 중합가능한 기를 갖는 중합체이다. 다른 실시양태에서, 폴리산은 실질적으로 중합가능한 기가 없을 수 있다. 폴리산은 전체적으로 수용성일 필요는 없지만, 다른 수성 성분과 혼합할 때 상당량의 침전이 일어나지 않도록 적어도 충분히 수-혼화성이어야 한다. 적합한 폴리산은 미국 특허 제4,209,434호 (Wilson et al.) 제2칼럼 제62행 내지 제3칼럼 제6행에 열거되어 있다. 폴리산은 양호한 저장성, 취급성 및 혼합성을 제공하기에 충분한 분자량을 가져야 한다. 전형적인 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 폴리스티렌 표준에 대해 측정된 결과 5,000 내지 100,000이다.

[0073] 한 실시양태에서, 폴리산은 경화가능하거나 또는 중합가능한 수지이다. 즉, 이는 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유한다. 적합한 에틸렌성 불포화 폴리산은, 예를 들어 미국 특허 제4,872,936호(Engelbrecht) 제3 및 4칼럼, 및 EP 제323 120 B1호(Mitra) 제3면 제55행 내지 제5면 제8행에 기재되어 있다. 전형적으로, 산성기 및 에틸렌성 불포화기의 수를 조정하여 치과용 조성물에 적절히 균형잡힌 특성을 제공한다. 산성기가 10% 내지 70%인 폴리산을 에틸렌성 불포화기로 치환하는 것이 바람직하다.

[0074] 다른 실시양태에서, 폴리산은 예를 들어 산-반응성 충전제 및 물의 존재하에 경질화가능하지만, 에틸렌성 불포화기를 함유하지 않는다. 즉, 이는 불포화 산의 올리고머 또는 중합체이다. 전형적으로, 불포화 산은 탄소, 황, 인 또는 붕소의 옥시산 (즉, 산소 함유 산)이다. 보다 전형적으로, 이는 탄소의 옥시산이다. 이러한 폴리산으로는, 예를 들어 폴리알켄산, 예컨대 불포화 모노-, 디- 또는 트리카르복실산의 단일중합체 및 공중합체를 들 수 있다. 폴리알켄산은 불포화 지방족 카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 2-클로르아크릴산, 3-클로르아크릴산, 2-브로모아크릴산, 3-브로모아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 글루타콘산, 아코니틴산, 시트라콘산, 메사콘산, 푸마르산 및 티글산의 단일중합 및 공중합으로 제조될 수 있다. 불포화 지방족 카르복실산과 함께 공중합 할 수 있는 적합한 단량체로는, 예를 들어 불포화 지방족 화합물, 예컨대 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 염화알릴, 비닐 아세테이트 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다. 원한다면, 삼원공중합체 및 그 이상의 중합체를 사용할 수 있다. 아크릴산의 단일중합체 및 공중합체가 특히 바람직하다. 폴리알켄산은 중합되지 않은 단량체가 실질적으로 없어야 한다.

[0075] 폴리산의 양은 산-반응성 충전제와 반응하고, 바람직한 경화 특성을 갖는 이오노머 조성물을 제공하기에 충분해야 한다. 전형적으로, 폴리산은 비충전된 조성물의 총량을 기준으로 1 중량% 이상, 보다 전형적으로 3 중량% 이상, 가장 전형적으로 5 중량% 이상을 나타낸다. 전형적으로, 폴리산은 비충전된 조성물의 총량을 기준으로 90 중량% 이하, 보다 전형적으로 60 중량% 이하, 가장 전형적으로 30 중량% 이하를 나타낸다.

[0076] 산-반응성 충전제

[0077] 적합한 산-반응성 충전제는 산화금속, 유리 및 금속염을 포함한다. 전형적인 산화금속은 산화바륨, 산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화아연을 들 수 있다. 전형적인 유리로는 붕산염 유리, 인산염 유리 및 플루오로알루미노실리케이트 ("FAS") 유리를 들 수 있다. FAS 유리가 특히 바람직하다. FAS 유리는 전형적으로 유리와 경질화성 조성물 성분의 혼합시 경질화된 치과용 조성물이 형성될 수 있도록 충분히 용출가능한 양이온을 함유한다. 유리는 또한 전형적으로 경질화된 조성물이 충치 발생 억제 특성을 가질 수 있도록 충분히 용출가능한 플루오라이드 이온을 함유한다. 유리는 FAS 유리 제조 분야의 당업자에게 공지된 기술을 이용하여 플루오라이드, 알루미늄 및 기타 유리-형성 성분을 함유하는 용융물로부터 제조될 수 있다. FAS 유리는 전형적으로 다른 시멘트 성분과 편리하게 혼합될 수 있고, 얻어진 혼합물을 구강에 사용할 때 잘 수행될 수 있도록 충분히 미세하게 나누어진 입자 형태이다.

[0078] 일반적으로, FAS 유리에 대한 평균 입도 (전형적으로 직경)는, 예를 들어 침전 분석기를 사용하여 측정시 약 12 μm 이하, 전형적으로 10 μm 이하, 보다 전형적으로 5 μm 이하이다. 적합한 FAS 유리는 당업자에게 공지되어 있을 것이며, 다양한 공급처로부터 시판되고, 현재 이용가능한 유리 이오노머 시멘트, 예컨대 상품명 비트레머(VITREMER), 비트레본드(VITREBOND), 릴리 X 루팅(RELY X LUTING) 시멘트, 릴리 X 루팅 플러스(PLUS) 시멘트, 포텍-필 퀵(PHOTAC-FIL QUICK), 케택 모랄(KETAC MOLAR) 및 케택-필 플러스(KETAC-FIL PLUS) (3M ESPE 덴탈 프로덕츠(3M ESPE Dental Products; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재), 후지(FUJI) II LC 및 후지 IX (G-C 덴탈 인더스트리얼 코퍼레이션(Dental Industrial Corp.; 일본 도쿄 소재) 및 챔필 슈퍼리어(CHEMFIL

Superior) (덴츠플라이 인터내셔널(Dentsply International; 미국 펜실베이니아주 요크 소재)로 시판되는 시멘트가 많이 발견된다. 원한다면, 충전재 혼합물을 사용할 수 있다.

[0079] FAS 유리는 임의로 표면 처리될 수 있다. 적합한 표면 처리로는 산 세척 (예를 들어, 인산으로 처리), 포스페이트로 처리, 킬레이트제, 예컨대 타르타르산으로 처리, 실란, 또는 산성 또는 염기성 실라놀 용액으로 처리를 들 수 있고, 여기에만 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 처리 용액 또는 처리된 유리의 pH는 경질화성 조성물의 저장 안정성을 증가시킬 수 있는 중성 또는 거의-중성으로 조정된다.

[0080] 또다른 실시양태에서, 산-반응성 충전재는 비-융합된 옥시플루오라이드 물질을 포함한다. 옥시플루오라이드 물질은 3가 금속, 산소, 불소 및 알칼리 토금속을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 3가 금속은 알루미늄, 란타늄 또는 이들의 조합물이다. 보다 바람직하게는, 3가 금속은 알루미늄이다. 바람직하게는, 알칼리 토금속은 스트론튬, 칼슘, 바륨 또는 이들의 조합물이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 옥시플루오라이드 물질은 규소 및/또는 중금속 (예를 들어, 지르코늄, 란타늄, 니오븀, 이트륨 또는 탄탈), 보다 특히 이들의 산화물, 플루오라이드 및/또는 옥시플루오라이드를 추가로 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일부 실시양태에서, 옥시플루오라이드 물질의 적어도 일부는 나노구조이다. 이러한 나노구조 재료로는, 예를 들어 나노 입자, 입자 상의 코팅제, 입자 응집체 상의 코팅제, 다공성 구조 중의 침투제 및 이들의 조합물 형태의 옥시플루오라이드 물질을 들 수 있다. 옥시플루오라이드 물질의 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 98 중량% 이상이 나노구조이다.

[0082] 적합한 옥시플루오라이드 물질 및 치과용 조성물에서 그의 용도에 대한 기재는 2004년 5월 17일에 출원한 미국 특허 출원 "산 반응성 치과용 충전물, 조성물 및 방법(Acid Reactive Dental Fillers, Compositions, and Methods)" (변호사 도켓 번호 58618US002)에서 제공된다.

[0083] 산-반응성 충전재의 양은, 경질화 전에 바람직한 혼합 및 취급 특성을 갖고, 경질화 후에 양호한 물리적 및 시각적 특성을 갖는 이오노머 조성물을 제공하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 반응성 충전재는 조성물의 총량의 약 85% 미만으로 나타난다. 전형적으로, 산-반응성 충전재는 조성물의 총량을 기준으로 10 중량% 이상, 보다 전형적으로 20 중량% 이상을 나타낸다. 전형적으로, 산-반응성 충전재는 조성물의 총량을 기준으로 75 중량% 이하, 보다 전형적으로 50 중량% 이하를 나타낸다.

[0084] 나노충전재

[0085] 본 발명의 조성물을 산 반응성 또는 산 비반응성일 수 있는 1종 이상의 나노충전재를 함유한다. 상기 나노충전재의 평균 입도는 전형적으로 200 nm 이하, 보다 전형적으로 100 nm 이하이다. 상기 나노충전재의 평균 입도는 전형적으로 2 nm 이상, 보다 전형적으로 5 nm 이상이다. 전형적으로, 나노충전재는 실리카; 지르코니아; 티탄, 알루미늄, 세륨, 주석, 이트륨, 스트론튬, 바륨, 란타늄, 아연, 이테르븀, 비스무스, 철 및 안티몬의 산화물; 및 이들의 조합물로부터 선택되는 나노입자를 포함한다. 보다 전형적으로, 나노충전재는 실리카; 지르코니아; 티탄 산화물; 및 이들의 조합물로부터 선택되는 나노입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 나노충전재는 나노클러스터, 전형적으로 80 중량% 이상의 나노클러스터 형태이다. 보다 전형적으로, 나노클러스터는 실리카 클러스터, 실리카-지르코니아 클러스터 및 이들의 조합물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 나노충전재는 나노입자와 나노클러스터의 조합물 형태이다. 종종 나노충전재 표면의 일부를 실란 처리하거나 화학적으로 처리하여 하나 이상의 목적하는 물질적 특성을 제공한다.

[0086] 적합한 나노충전재는 미국 특허 제6,387,981호(Zhang et al.) 및 동 제6,572,693호(Wu et al.), 및 국제 공보 제W001/30305호(Zhang et al.), 동 제W001/30306호(Windisch et al.), 동 제W0 01/30307호(Zhang et al.) 및 동 제W0 03/063804호(Wu et al.)에 개시되어 있다. 상기 문헌에 기재된 충전재 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 산화금속 입자 및 이들의 조합물을 포함한다. 나노충전재는 또한 2004년 5월 17일에 출원한 미국 특허 출원 "나노지르코니아 충전재 함유 치과용 조성물(Dental Compositions Containing Nanozirconia Fillers)" (변호사 도켓 번호 59609US002) 및 미국 특허 출원 "치과용 조성물의 굴절률 조절을 위한 나노입자의 용도(Use of Nanoparticles to Adjust Refractive Index of Dental Compositions)" (변호사 도켓 번호 59611US002)에 기재되어 있다.

[0087] 전형적으로, 본 발명의 나노충전재는 비-발열성 충전재이지만, 발열성 충전재를 치과용 조성물에 대한 임의 첨가제로서 첨가할 수 있다.

[0088] 적어도 부분적으로 나노구조화된, 상기에 기재된 산-반응성 비-융합된 옥시플루오라이드 물질을 본 발명에서 나노충전재로서 사용할 수 있다.

- [0089] 나노충전재의 양은, 경질화 전에 바람직한 혼합 및 취급 특성을 갖고, 혼합 후에 양호한 물질적 및 광학 특성을 갖는 이오노머 조성물을 제공하기에 충분해야 한다. 전형적으로, 나노충전재는 조성물의 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상, 보다 전형적으로 10 중량% 이상, 가장 전형적으로 20 중량% 이상을 나타낸다. 전형적으로, 나노충전재는 조성물의 총량을 기준으로 80 중량% 이하, 보다 전형적으로 70 중량% 이하, 가장 전형적으로 60 중량% 이하를 나타낸다.
- [0090] 기타 충전재
- [0091] 산-반응성 충전재 및 나노충전재 성분 뿐만 아니라, 본 발명의 조성물은 또한 임의로 1종 이상의 기타 충전재를 포함할 수 있다. 이러한 충전재는 치과용 및/또는 치과교정용 조성물에 사용하기에 적합한 1종 이상의 다양한 재료로부터 선택될 수 있다.
- [0092] 기타 충전재는 무기 재료일 수 있다. 이는 또한 조성물의 수지 성분에 불용성인 가교결합된 유기 재료일 수 있고, 임의로 무기 충전재로 충전된다. 충전재는 항상 무독성이고, 구강에 사용하기에 적합해야 한다. 충전재는 방사선 불투과성 또는 방사선 투과성일 수 있다. 전형적으로, 충전재는 실질적으로 수불용성이다.
- [0093] 적합한 무기 충전재의 예는 석영; 질화물 (예를 들어, 질화규소); 예를 들어, Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn 및 Al로부터 유도된 유리; 장식; 붕규산 유리; 카올린; 활석; 이산화티탄; 미국 특허 제4,695,251호(Randklev)에 기재된 바와 같은 낮은 모즈 경도 충전재; 및 실리카 입자 (예를 들어, 데구사 아게(Degussa AG; 독일 하나우 소재)의 "OX 50", "130", "150" 및 "200" 실리카를 비롯한 상품명 에어로실(AEROSIL), 및 캐보트사(Cabot Corp.; 미국 일리노이주 투스콜라 소재)의 CAB-O-SIL M5 실리카와 같은 초미세 발열성 실리카)를 비롯한 자연 발생 또는 합성 재료이고, 여기에만 제한되지는 않는다. 적합한 유기 충전재 입자의 예는 충전된 또는 비충전된 분쇄 폴리카르보네이트, 폴리에폭시드 등을 들 수 있다.
- [0094] 적합한 비-산-반응성 충전재 입자는 미국 특허 제4,503,169호(Randklev)에 기재된 유형의 석영, 초미세 실리카 및 비-유리질 미세입자이다. 유기 및 무기 재료로 제조된 조합 충전재 뿐만 아니라, 이들 비-산-반응성 충전재의 혼합물이 또한 고려된다.
- [0095] 또한, 충전재 입자의 표면을 결합제로 처리하여 충전재와 수지 사이의 결합을 향상시킬 수 있다. 사용되는 적합한 충전재로는 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트리메톡시실란, 감마-아미노 프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 유용한 실란 커플링제의 예는 크롬프트 코포레이션(Crompton Corporation; 미국 코네티컷주 노가툽 소재)으로부터 실퀘스트(SILQUEST) A-174 및 실퀘스트 A-1230로 시판된다.
- [0096] 기타 충전재 (예를 들어, 치과용 수복 조성물)를 포함하는 본 발명의 일부 실시양태에서, 조성물은 조성물의 총량을 기준으로 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 2 중량% 이상, 가장 바람직하게는 5 중량% 이상의 기타 충전재를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 조성물의 총량을 기준으로 바람직하게는 40 중량% 이하, 보다 바람직하게는 20 중량% 이하, 가장 바람직하게는 15 중량% 이하의 기타 충전재를 포함한다.
- [0097] 물
- [0098] 본 발명의 조성물은 물을 함유한다. 물은 증류수, 탈이온수 또는 수돗물일 수 있다. 전형적으로, 탈이온수를 사용한다.
- [0099] 물의 양은 충분한 취급 및 혼합 특성을 제공하고, 특히 충전재-산 반응에서 이온의 이동을 가능하게 하기에 충분해야 한다. 바람직하게는, 물은 조성물을 형성하기 위해 사용되는 성분의 총량의 2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상을 나타낸다. 바람직하게는, 물은 조성물을 형성하기 위해 사용되는 성분의 총량의 90 중량% 이하, 보다 바람직하게는 80 중량% 이하를 나타낸다.
- [0100] 임의 첨가제
- [0101] 임의로, 경질화성 조성물은 용매, 공용매 (예를 들어, 알코올) 또는 희석제를 함유할 수 있다. 원한다면, 본 발명의 경질화성 조성물은 지시제, 염료, 안료, 억제제, 가속화제, 점성 개질제, 습윤화제, 타르타르산, 킬레이트제, 계면활성제, 완충제, 안정화제, 및 당업자들에게 명백한 기타 유사 성분을 함유할 수 있다. 또한, 의약 또는 기타 치료 물질을 치과용 조성물에 임의로 첨가할 수 있다. 치과용 조성물에서 종종 사용되는 유형의 예로는 플루오라이드 공급원, 미백제, 충치예방제 (예를 들어, 자일리톨), 무기성분 보강제 (예를 들어, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강 청정제, 마취제, 응고제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 개질제, 요변제,

폴리올, 소염제, 항균제, 항곰팡이제, 구강건조증 치료제, 탈감작제 등을 들 수 있고, 여기에만 제한되지는 않는다. 상기 임의 첨가제의 조합물을 사용할 수 있다. 상기 임의 첨가제의 선택 및 양은 과도한 실험 없이 목적하는 결과를 달성하기 위해 당업자가 선택할 수 있다.

[0102] 조성물의 제조 및 용도

[0103] 본 발명의 경질화성 치과용 조성물은 통상적인 혼합 기술을 이용하여 다양한 모든 성분을 조합하여 제조할 수 있다. 상기에 개시된 바와 같이, 조성물은 산-반응성 충전제 및 폴리산 사이의 이온 반응으로 일부 또는 전부 경질화될 수 있다. 임의로, 조성물은 중합가능한 성분 및 광개시제를 함유하여 광개시에 의해 경질화될 수 있거나, 또는 예를 들어 산화제 및 환원제를 비롯한 자유-라디칼 개시제 시스템을 함유하는 조성물에서 산화-환원 경화 시스템과 같은 화학 중합으로 일부 또는 전부 경질화될 수 있다. 다르게는, 경질화성 조성물이 여러 가지 개시제 시스템을 함유하여 이온성 경질화성 조성물 뿐만 아니라 광중합가능하고 화학적으로 중합가능한 조성물일 수 있다.

[0104] 본 발명의 경질화성 조성물은 1-파트 시스템 및 멀티-파트 시스템, 예를 들어 2-파트 분말/액체, 페이스트/액체, 페이스트/분말 및 페이스트/페이스트 시스템을 비롯한 다양한 형태로 공급될 수 있다. 각각의 부가 분말, 액체, 겔 또는 페이스트의 형태인 멀티-파트 조합물 (즉, 2-파트 이상의 조합물)을 사용하는 기타 형태도 가능하다. 조성물의 다양한 성분을 원하는 방식으로 격리부로 나눌 수 있다. 그러나, 폴리산, 산-반응성 충전제 및 물은 일반적으로 모두 동일한 부에 존재하는 것이 아니라, 이들 중 임의의 2종을 임의의 기타 성분과 조합하여 동일한 부에서 함께 그룹화할 수 있다. 또한, 산화-환원 멀티-파트 시스템에서, 하나의 부는 전형적으로 산화제를 함유하고, 또다른 부는 전형적으로 환원제를 함유한다. 그러나, 성분들이 예를 들어 마이크로캡슐화를 통해 분리 저장된 경우, 환원제 및 산화제는 시스템의 동일한 부에서 혼합될 수 있다.

[0105] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물을 2-파트 페이스트-페이스트 시스템으로 제공한다. 제1 파트 페이스트 A는 전형적으로 물, 환원제, 광 경화 촉매, FAS 유리, 비-산-반응성 나노충전제 및 방사선 불투과성 나노충전제를 함유한다. 임의 성분, 예컨대 반응성 나노충전제, 나노클러스터 충전제, 용화성 반응성 회석제 및 수지를 페이스트 A에 첨가할 수 있다. 제2 파트 페이스트 B는 전형적으로 소수의 메타크릴레이트 펜던트기를 갖도록 개질된 폴리카르복실산을 함유한다 (예를 들어, 미국 특허 제4,872,936호 및 동 제5,130,347호 참고). 페이스트 B는 또한 산성 단량체 성분, 비반응성 나노충전제 및/또는 나노클러스터 충전제, 산화제 및 광 경화 촉매를 함유할 수 있다. 페이스트 A 및 페이스트 B에 대한 임의 성분으로는 다관능성 메타크릴레이트 수지 첨가제, 안정화제 및 착색제를 들 수 있다. 페이스트 A 및 페이스트 B의 성분의 조합은 일반적으로 상아질 및 에나멜질에 대해 프라이머 없이 접착, x-선 진단에 대해 방사선 불투과성 및 개선된 심미성을 갖는 안정한 RMGI 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 특히 편리하게 1-단계의 용이한 직접 혼합 수복법에 의한 치아 수복물의 다량 충전에 유용하다.

[0106] 일부 실시양태에서, 본 발명의 2-파트 치과용 조성물을 제1 용기 및 제2 용기를 갖는 이중 용기 시린지에 제공할 수 있고, 여기서 A부는 제1 용기에 존재하고, B부는 제2 용기에 존재한다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 2-파트 치과용 조성물은 단위-투여 캡슐에 제공될 수 있다. 일부 실시양태에서, 멀티-파트 치과용 시스템의 각각의 부는 정적 혼합기를 사용하여 함께 혼합될 수 있다.

[0107] 경질화성 조성물의 성분은 필요시 성분의 저장을 위해 조성물의 내용물을 포장하는 키트에 포함될 수 있다.

[0108] 치과용 조성물로 사용시, 경질화성 조성물의 성분을 통상적인 기술을 이용하여 혼합 및 임상적으로 도포할 수 있다. 광중합기는 일반적으로 광중합성 조성물의 개시를 위해 요구된다. 조성물은 상아질 및/또는 에나멜질에 매우 잘 접착되는 복합물 또는 수복물의 형태일 수 있다. 임의로, 프라이머 층은 경질화성 조성물이 사용되는 치아 조직에 사용될 수 있다. 예를 들어, FAS 유리 또는 기타 플루오라이드-유리 재료를 함유하는 조성물은 또한 매우 장기간 동안 플루오라이드를 유리시킬 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태는 빛 또는 기타 외부 경화 에너지의 사용 없이 다량으로 경화될 수 있고, 전처리가 필요 없으며, 개선된 굴곡 강도를 비롯하여 개선된 물리적 특성을 갖고, 충치 발생 억제 효과를 위한 많은 플루오라이드가 유리되는 유리 이오노머 시멘트 또는 접착제를 제공할 수 있다.

[0109] 본 발명의 경질화성 치과용 조성물은 특히 다양한 치과용 재료의 형태에 사용되기 위해 개조된다. 이는 보철 시멘트에 사용될 수 있고, 전형적으로 충전된 조성물 (바람직하게는 약 25 중량% 초과 약 60 중량% 이하를 함유함)이다. 이는 수복물에 사용될 수 있고, 치아에 인접하게 노출된 후 중합되는 전형적으로 충전된 조성물 (바람직하게는 약 10 중량% 초과 약 85 중량% 이하를 함유함)인 복합물, 예컨대 충전 재료를 포함한다. 이는 치아에 인접하게 노출되기 전 최종 사용을 위해 성형 및 경질화되는 보철물 (예를 들어, 치관,

가공의치, 배니어, 인레이, 온레이 등)에 사용될 수 있다. 이러한 미리 형성된 물품을 치과 의사 또는 다른 사용자가 분쇄하거나 또는 고객-맞춤 형태로 형성할 수 있다. 경질화성 치과용 조성물은 임의의 다양한 물질일 수 있지만, 바람직하게는 상기 조성물은 표면 전처리된 물질 (예를 들어, 에칭제, 프라이머, 결합제)이 아니다. 오히려, 바람직하게는, 경질화성 치과용 조성물은 수복물 (예를 들어, 복합물, 충전 재료 또는 인공 보철), 시멘트, 실란트, 코팅제 또는 치과교정용 접착제이다.

[0110] 본 발명의 특징 및 이점은 하기 실시예에서 추가로 설명되지만, 이로 제한하고자 하는 것은 아니다. 하기 실시예에서 언급한 특정 물질 및 그의 양 뿐만 아니라 조건 및 세부 사항은 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 분율은 중량 기준이고, 모든 물은 탈이온수이며, 모든 분자량은 평균 분자량이다.

실시예

[0111] 시험 방법

[0112] 입도 결정 시험 방법

[0113] 입도 분석기에 의한 평균 입도: 입도 (클러스터 크기 포함) 분포 (부피% 기준)를 쿨터(Coulter) LS 230 입도 분석기 (쿨터 코포레이션(Coulter Corporation; 미국 플로리다주 하이얼리어 소재)를 사용하여 측정하였다. 분석기는 편극 강도 시차 주사 (PIDS) 소프트웨어를 구비하였다. 충전제 샘플 300 mg을 충분한 마이크로(MICRO)-90 계면활성제 (콜-파머(Cole-Parmer; 미국 뉴욕주 버논 힐즈 소재)를 갖는 유리 바이알에 첨가하여 충전제를 모두 습윤하게 하였다. 칼곤(Calgon) 용액 (불화나트륨 0.20 g, 피로인산나트륨 4.00 g, 헥사메타인산나트륨 40.00 g, 마이크로-90 계면활성제 8.00 g 및 탈이온수 3948 ml를 철저히 혼합하여 제조)의 분취액 30 ml를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 15 분 동안 진탕하고, 탐침 초음파 분해기 (모델 W-225 초음파 분해기, 히트-시스템즈 울트라소닉스(Heat Systems-Ultrasonics; 미국 뉴욕주 파밍데일 소재))로 9의 출력 조절 노브 설정에서 6 분 동안 초음파 분해하였다. 입자 분석을 쿨터 LS 230 입자 특성화 소프트웨어 버전 3.01을 이용하여 수행하였다. 시험 조건은 수행 시간이 90 초, 대기 시간이 0 초였고, PIDS 판독이 45% 내지 55%일 때까지 시험 샘플을 샘플 오리피스로 적가하였다. 샘플당 3 개의 데이터를 평균내어 평균 입도를 얻었다.

[0114] TEM (투과전자현미경법)에 의한 평균 입도: 약 80 nm 두께의 샘플을 탄소 안정화 폼바(FORMVAR) 기질(SPI 서플라이즈, 어 디비전 오브 스트럭처 프로브, 인크.(SPI Supplies, a division of Structure Probe, Inc.; 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재))로 200-메쉬의 구리 격자에 위치시켰다. 제올(JEOL) 200CX 장치(제올사(JEOL, Ltd.; 일본 아끼시마 소재, 제올 USA사(JEOL USA, Inc.)가 매각))를 사용하여 200 Kv에서 투과전자현미경 사진(TEM)을 얻었다. 모집단 크기로 약 50 내지 100개 입자를 계량하였고, 평균 입도를 측정하였다.

[0115] 상아질에 대한 접착 시험 방법

[0116] 상아질 접착 (DA): 상아질의 임의 예비처리 및 20 초의 광 중합기 노출을 하지 않은 것을 제외하고는, 미국 특허 제5,154,762호(Mitra et al.)에 기재된 방법에 따라 상아질 접착을 측정하였다. 추가로, 상기 샘플을 20 분 동안 습기 챔버에서 37 °C 및 90% 상대 습도로 조절하고, 이어서 24 시간 동안 37 °C의 탈이온수에 저장하였다.

[0117] 에나멜질에 대한 접착 시험 방법

[0118] 에나멜질 접착 (EA): 상기 상아질 접착에서 기재한 동일한 경화 시간 및 순서 조건과 함께, 미국 특허 제5,154,762호(Mitra et al.)에 기재된 방법에 따라 에나멜질 접착을 측정하였다.

[0119] 압축 강도 (CS) 시험 방법

[0120] 먼저, 혼합된 페이스트-페이스트 시험 샘플을 내부 직경이 4 mm인 유리 튜브에 주입하여 압축 강도를 추산하였다. 유리 튜브의 말단을 실리콘 마개로 막았다. 충전된 튜브에 0.275 MPa의 압력을 5 분 동안 가하고, XL 1500 광중합기 (3M사)로 60 초 동안 조사하고, 쿨저 유니XS(KULZER UniXS, 쿨저사(Kulzer, Inc., 독일 소재)) 라이트 박스에 90 초 동안 두었다. 이러한 경화된 샘플 5개를 8 mm 길이로 자르고, 37 °C의 물에 1 일 동안 두었다. 분당 1 mm의 크로스헤드 속도로 작동하는 인스트론(INSTRON) 범용 시험기 (인스트론사(Instron Corp., 미국 메사추세츠주 칸톤 소재))를 사용하여 ISO 표준 7489에 따라 압축 강도를 측정하였다. 5회 반복 값의 평균을 결과로 기록하였다.

[0121] 간접 인장 강도(DTS) 시험 방법

[0122] 상기에 기재된 CS 방법을 이용하여 간접 인장 강도를 측정하되, 2 mm 길이로 전단된 샘플을 사용하였다. 7회 반복값의 평균을 결과로 기록하였다.

[0123] 플루오라이드 유리 (FR) 시험 방법

[0124] 혼합된 페이스트-페이스트 시험 샘플을 준비하고, 정압하 C-클램프를 이용하여 죄어진 2개의 플라스틱 시트로 캡핑된 직경 20 mm x 높이 1 mm의 원통형 몰드에 둬으로써, 플루오라이드 유리를 시험관내에서 추산하였다. 각 면에 60 초 동안 XL 1500 광증합기 (3M사)를 사용하여 샘플을 광 중합하고, 이어서 1 시간 동안 37 °C 및 90% 상대 습도의 습기 챔버에 저장하였다. 상기 샘플을 챔버로부터 제거하고, 각 샘플을 다양한 시간 동안 37 °C의 오픈 내 탈이온수 25 ml를 함유한 표본 바이알에 분리 침지시켰다. 각 측정 간격에 표본 바이알을 오픈으로부터 제거하고, 표본 바이알로부터 물 10 ml를 측정하여 제거하고, 티셉(TISAB) II 이온 강도 조정 완충액 (시그마 알드리치사) 10 ml를 합하였다. 얻어진 용액을 교반하고, 플루오라이드 이온 선택 전극을 이용하여, 적절한 측정 기간 동안 시험 샘플 1 g 당 용해된 플루오라이드의 누적 μg 을 샘플 3개의 평균값으로 결정하였다. 표본 바이알을 신선한 탈이온수로 재충전하고, 다음 측정 기간까지 오픈에 다시 두었다.

[0125] 시각적 불투명도 (맥베스 값) 시험 방법

[0126] 원반형 (두께 1 mm x 직경 15 mm)의 페이스트 샘플을 6 mm 떨어진 원반의 각 면 상에 60 초 동안 비실룩스 (VISILUX) 2 광증합기 (3M사 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재))의 조명에 노출시켜 경화하였다. 가시광선 필터가 장착된 맥베스 투과 농도계 모델 TD-903 (맥베스사(MacBeth; 미국 뉴욕주 뉴버그 소재))을 사용하여 원반의 두께를 투과하는 빛의 투과도를 측정함으로써, 경질화된 샘플의 직접 광 투과도를 측정하였다. 맥베스 값이 작아질수록 재료의 시각적 불투명도는 낮아지고, 반투명도는 높아진다는 것이 나타났다. 기록된 값은 3회 측정값의 평균이다.

[0127] 방사선 불투과도 시험 방법

[0128] 원반형 (두께 1 mm x 직경 15 mm) 페이스트 시험 샘플을 6 mm 떨어진 원반의 각 면 상에 60 초 동안 비실룩스 2 광증합기 (3M사)의 조명에 노출시켜 경화하였다. 이어서, 경화된 샘플의 방사선 불투과도를 하기와 같이 추산하였다.

[0129] 방사선 불투과도를 추산하기 위해, 하기의 ISO-시험 방법 4049 (1988)을 이용하였다. 특히, 젠덱스(Gendex) GX-770 치과용 X-선 (미국 위스콘신주 밀워키 소재) 장치를 사용하여 약 400 mm의 거리에서 7 mA 및 70 kV 최대 전압으로 0.73 초 동안 경화된 복합 샘플을 방사능에 노출시켰다. 노출하는 동안 알루미늄 계단 췌기를 X-선 필름 상의 경화된 원반 옆에 위치시켰다. 에어 테크닉스 페리-프로(Air Techniques Peri-Pro) 자동 필름 현상기 (미국 뉴욕주 히스빌 소재)를 사용하여 X-선 음화를 현상하였다. 맥베스 농도계를 사용하여 샘플 원반의 광학 밀도를 알루미늄 계단 췌기의 광학 밀도와 비교 측정하였다. 광학 밀도 (즉, 방사선 불투과도)의 기록값은 3회 측정값의 평균이다.

[0130] 연마 유지력 시험 방법

[0131] 경질화된 샘플의 연마 유지력을 하기 방법으로 측정하였다. 직사각형의 혼합된 페이스트-페이스트 샘플 (길이 20 mm x 폭 9 mm x 두께 3 mm)을 60 초 동안 비실룩스(VISILUX) 2 장치 (3M사)로 경화시켰다. 광 경화된 샘플을 즉시 37 °C 및 90% 상대 습도의 습기 챔버에 1 시간 동안 두었다. 이어서, 상기 샘플을 24 시간 동안 37 °C의 오픈 내 탈이온수에 두었다. 상기 샘플을 양면 접착 테이프 (스카치 브랜드 테이프(Scotch Brand Tape), 코어(Core) 시리즈 2-1300, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로 홀더에 고정시키고, 하기 표 1에서 나타난 바와 같이 순차적으로 수행하는 일련의 단계에 따라 연마하였다. 오토메트(AUTOMET) 2 연마 헤드를 갖는 뵐러(Buehler) 에코메트(ECOMET) 4 연마기를 시계 방향으로 회전시켰다.

표 1

[0132]

단계별 연마 순서						
단계	방법	(연마제-석질)	윤활제	RPM	샘플 당 하중 (kg)	시간 (초)
1	연마	SiC-320	물	150	1.8	15
2	세정		물			
3	연마	SiC-600	물	150	1.8	60
4	세정		물			

5	주(master) 연마	주연마용 연마제	물	120	1.8	60
6	세정		물			

[0133] 마이크로-트리-광택 기기 (BYK 가드너(Gardner; 미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재)를 사용하여, 연마 및 칫솔질 후 샘플 표면으로부터 정반사성 광의 광전자 양을 수집하였다. 60 ° 각도에서 이루어진 측정을 위해, 정반사 광택에 대한 ASTM D 523-89 (1994년 재인가) 표준 시험 방법에 기재된 방법을 하기와 같이 변형하여 수행하였다. 연마 후 초기 광택 (G_1)을 초기 샘플에 대해 측정하였다 (60 ° 각도에서 연마 후 초기 광택값은 전형적으로 80 내지 86임). 2000 회 칫솔질 후 최종 광택 (G_F)을 측정하였다. 직사각형 샘플 상에서 무작위로 선택된 영역의 초기 및 최종 광택을 측정하였다. 각각의 샘플을 크레스트(CREST) 보통 향 치약 (프록터 앤드 갬블(Proctor & Gamble; 미국 오하이오주 신시내티 소재)을 사용한 오랄(ORAL) B 40 중간 직모 칫솔 (오랄 비래버러토리즈(Oral B Laboratories; 미국 캘리포니아주 벨몬트 소재)로 총 2000회 브러싱하였다. 한 조작자가 모든 샘플을 유사한 칫솔질 힘으로 브러싱하였다. 각 샘플을 동일한 칫솔로 브러싱하였다. 칫솔질 1회는 전후 움직임 1회이다. 연마 유지력%는 (G_F) x 100/(G_1)로 기록되었고, 3회 반복값의 평균이다.

[0134] 3개의 주요부 마모 시험 방법

[0135] 경화된 페이스트-페이스트 시험 샘플의 마모 속도를 데이비드슨(Davidson) 마모 시험기 모델 2 (ACTA, 네덜란드 암스테르담 소재) 장치를 이용하여 시험관내에서 3-주요부 마모 시험으로 측정하였다. 마모 트랙이 바퀴면에 수직이되도록 데이비드슨 마모 시험기를 조정하였다. 비경화된 혼합 페이스트-페이스트 샘플 (제1 주요부를 구성)을 데이비드슨 마모 시험기의 직경 47.75 mm 마모 바퀴 상의 10 mm x 4 mm 슬롯으로 적하하였다. 상기 샘플을, 비실룩스 2 광중합기 (3M사)를 사용하여 60 초 동안 경화하였다. 경화된 샘플이 탑재된 마모 바퀴의 직경은 50.80 내지 53.34 mm로 측정되었다. 마모 바퀴 상의 경화된 샘플을 카터 다이아몬드 툴(Carter Diamond Tool) 장치 (S-2192 SYN, 카터 다이아몬드 툴사(Carter Diamond Tool Corp.; 미국 오하이오주 윌로비 소재)를 사용하여 900 rpm에서 원활하게 기계화하였다. 바퀴를 물에 잠기게 하여, 기계화 공정 동안 먼지를 제어하고 열을 방산하였다. 기계화하는 동안 마모 바퀴를 가능한 습윤하게 유지하였다.

[0136] 제1 주요부 마모 바퀴의 최종 직경은 48.26 mm \pm 0.254 내지 0.381 mm였다. 시험하는 동안, 제1 주요부를 상반되는 첨점으로서 작동하는 또다른 바퀴 (제2 주요부를 구성)와 접촉시켰다. 접촉하는 동안, 2개의 바퀴를 분쇄 및 정제된 새 모이 (와일드 버드 믹스(Wild Bird Mix), 그라이프 브로스사(Greif Bros. Corporation; 미국 미네소타주 로즈마운트 소재) 150 g, 폴리(메틸 메타크릴레이트) (퀵마운트(QuickMOUNT) 분말 성분, 풀톤 메탈루르지칼 프로덕츠사(Fulton Metallurgical Products Corp.; 미국 펜실베이니아주 발렌시아 소재) 25 g 및 물 275 ml를 갖는 슬러리 (제3 주요부를 구성)에 침지시켰다. 상기 2개의 바퀴를 166,000회 동안 서로 반대 방향으로 회전시켰다. 이러한 회전 동안 손실된 치수를 페르토미터(Perthometer) PRK 종단측정기 (파인프루프사(Feinpruef Corp.; 미국 노스캐롤라이나주 소재)로 경화 및 기계화된 복합물의 10 mm 면을 따라 매 39,000회마다 측정하였다. 데이터를 웨어 버전(Wear Version) 3 소프트웨어 (ACTA; 네덜란드 암스테르담 소재)에서 수집하였다. 상기 데이터를 직선 회귀를 이용하여 플롯팅하고, 샘플에 대한 마모 속도를 직선의 경사를 계산하여 측정하였다. 각 샘플에 대한 마모 속도를 회전 수 당 단위 길이의 변화 (예를 들어, mm/회)로 기록하고, 이어서 Z250 복합물 (3M사)로 선택된 표준 물질의 마모 속도로 표준화하였다. 따라서, 기록된 마모 저항성 (3회 반복값의 평균)은 무차원값이다.

[0137]

재료의 약어, 설명 및 공급처	
약어	재료의 설명 및 공급처
HEMA	2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (시그마-알드리치사)
비스GMA	2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시-프로폭시)페닐]프로판; CAS 번호 1565-94-2
PEGDMA-400	폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (사르토머(Sartomer) 603; MW 약 570; 사르토머사 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)
AA:ITA	미국 특허 제5,130,347호(Mitra)의 실시예 3에 따라 몰비 4:1의 아크릴산:이타콘산으로부터 제조된 공중합체, MW (평균) = 106,000; 다분산도 $p = 4.64$.
IEM	2-이소시아나토에틸 메타크릴레이트 (시그마-알드리치사)

VBCP	미국 특허 제5,130,347호의 실시예 11의 건조 중합체의 제조에 따라, AA:ITA 공중합체의 산기 16 몰%를 펜던트 메타크릴레이트기로 전환시키기에 충분한 IEM과 상기 공중합체를 반응시켜 제조된 중합체
GDMA	글리세롤 디메타크릴레이트 (롬 앤드 테크사(Rhom and Tech, Inc.; 독일 다름슈타트 소재))
카야머(Kayamer)) PM-2	비스(메타크릴옥시에틸)포스페이트 (닛폰 가야꾸(Nippon Kayaku; 일본 소재))
에베크릴 (Ebecryl) 1830	폴리에스테르 헥사아크릴레이트 수지 (UCB-래드큐어 스페셜티즈사(UCB-Radcure Specialties; 벨기에 브뤼셀 소재))
DMAPE	4-디메틸아미노펜에탄올 (시그마 알드리치사)
EDMAB	에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트 (시그마 알드리치사)
BHT	부틸화 히드록시톨루엔 (시그마-알드리치사)
DPIPF6	디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 (존슨 매티, 알파 에이사르 디비전(Johnson Matthey, Alpha Aesar Division; 미국 뉴저지주 와드 힐 소재))
CPQ	캅포르퀴논 (시그마-알드리치사)
ATU	알릴티오우레아 (시그마-알드리치사)
KPS	과황산칼륨 (시그마-알드리치사)
KH ₂ PO ₄	인산이수소칼륨 (EM 사이언스(EM Science; 미국 뉴저지주 김스타운 소재))
K ₂ SO ₄	황산칼륨 (J. T. 베이커(J. T. Baker; 미국 뉴저지주 필립스버그 소재))
MEEAA	2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산 (시그마-알드리치사)
지르코니아 졸	미국 특허 제5,037,579호(Matchette)에 기재된 바와 같이 제조된, 고체 23%를 함유한 수성 지르코니아 졸. 평균 제1 입도는 미국 특허 제6,387,981호(Zhang et al.)에 기재된 미결정 입도 및 결정 형태 함량 시험 방법에 기초하여 5 nm로 측정되었고, 평균 응집 입도는 미국 특허 제6,387,981호(Zhang et al.)에 기재된 광자 상관 분광법에 기초하여 50 내지 60 nm로 측정되었다.
지르코니아 분말	지르코니아 분말, 빌러(Buhler) Z-W4 (빌러사; 스위스 우즈빌 소재). 평균 입도는 제조업자에 의해 10 nm 내지 40 nm로 기록되었다.
실케스트(SILQUEST) A-174	충전재의 실란 처리를 위해 사용된 γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (크롬프톤사(Crompton Corporation; 미국 코네티컷주 노가텍 소재))
실케스트 A-1230	충전재의 실란 처리를 위해 사용된 PEG 실란 (크롬프톤사)
에어로실(AEROSIL) R812S	흡드(fumed) 실리카 충전재 (데구사(Degussa; 독일 소재))
충전재 A (FAS 유리)	쇼트(Schott) 유리 (제품 번호 G 018-117; 평균 입도 1.0 μm; 쇼트 일렉트로닉 패키징 게엠베하(Schott Electronic Packaging, GmbH; 독일 란트슈트 소재)). 상기 충전재를 미국 특허 공보 제2003/0166740호(Mitra et al.) 중 충전재 FAS VI에 대해 기재된 바와 같이 실란-처리하였다.
충전재 B (FAS 유리)	미국 특허 제5,154,762호(Mitra et al.)의 실시예 1에 기재된 바와 같고, 후속적으로 미국 특허 공보 제2003/0166740호(Mitra et al.) 중 충전재 FAS I에 대해 기재된 바와 같이 실란-처리된 "대조 유리". 평균 입도는 본원에 기재된 입도 분석 시험 방법에 의한 평균 입도를 기준으로 3.0 μm로 추산되었다.
충전재 C (FAS 유리)	본원에 기재된 입도 분석 방법에 의한 평균 입도를 기준으로 1.0 μm의 평균 입도로 추가 습윤 분쇄한 것을 제외하고는, 충전재 B와 동일
충전재 D (FAS 유리)	충전재 B (50 중량%) 및 충전재 C (50 중량%)의 이성분 FAS 충전재 혼합물.
충전재 E (나노충전재)	미국 특허 공보 제2003/0181541호(Wu et al.) 중 충전재 A에 대한 방법에 따라 건조 분말의 형태 중 실란-처리된 비-응집 나노크기 실리카 입자를 제조하였다. 충전재 E의 평균 입도는 출발 날코(Nalco) 2329 실리카 졸과 동일하게, 즉, 약 75 nm로 나타났다.
충전재 F (나노충전재)	날코 2329 대신 날코 2327을 사용한 것을 제외하고는, 미국 특허 공보 제2003/0181541호(Wu et al.) 중 충전재 A에 대한 방법에 따라 건조 분말의 형태 중 실란-처리된 비-응집 나노크기 실리카 입자를 제조하였다. 충전재 F의 평균 입도는 출발 날코 2327 실리카 졸과 동일하게, 즉, 약 20 nm로 나타났다.
충전재 G (나노충전재)	미국 특허 공보 제2003/0181541호(Wu et al.) 중 실시예 1A에 대한 방법에 따라 자유 유동 건조 분말의 형태 중 실리카 클러스터로서 느슨하게 응집된 실란-처리된 나노크기 실리카 입자를 제조하였다. 실리카 클러스터를 구성하는 제1 실리카 입자의 평균 입도는 출발 날코 2329 실리카 졸과 동일하게, 즉, 약 75 nm로 나타났다.

충전재 H (나노충전재)	미국 특허 공보 제2003/0181541호(Wu et al.) 중 충전재 B에 대한 방법에 따라 건조 분말의 형태 중 실질적으로 무정형인 클러스터로서 느슨하게 응집된 실란-처리된 나노크기 실리카 및 지르코니아 입자를 제조하였다. 실리카/지르코니아 클러스터를 구성하는 제1 실리카 입자의 평균 입도는 출발 날코 1042 실리카 졸과 동일하게, 즉, 약 20 nm로 나타났다.
충전재 I (준비 실시예 1A) (나노지르코니아)	본원에 기재된 준비 실시예 1A에 따라 제조된 실란-처리된 나노크기 지르코니아 충전재
충전재 J	미국 특허 제4,503,169호(Randklev)에 기재된 바와 같이 제조된 방사선 불투과성 지르코니아-실리카 충전재
충전재 K (준비 실시예 1B)	본원에 기재된 준비 실시예 1B에 따라 제조된 실란-처리된 나노크기 지르코니아 충전재

[0138]

출발 물질의 제조

[0139]

준비 실시예 1A: 실란-처리된 나노지르코니아

[0140]

지르코니아 졸 (800.0 g; 지르코니아 184 g) 및 MEEAA (72.08 g)를 1 L 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 회전 증발로 물 및 산을 제거하여 분말 (291.36 g)을 수득하고, 강제 통풍식 오븐 (90 °C)에서 추가로 건조하여 건조 분말 (282.49 g)을 수득하였다. 탈이온수 (DI) (501.0 g)를 첨가하여 분말을 재분산하였다. 얻어진 분산액을 2 L 비커에 충전한 후, 1-메톡시-2-프로판올 (783 g; 시그마-알드리치사), 실케스트 A-174 (83.7 g) 및 실케스트 A-1230 (56.3 g)을 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하고, 약 1.9 L (2 qt) 병으로 분리하고, 밀봉하였다. 상기 병을 4 시간 동안 90 °C로 가열하고, 내용물을 회전 증발로 농축하여 액체 농축물 (621 g)을 수득하였다.

[0141]

탈이온수 (2400 g) 및 농축된 암모니아/물 (80.0 g; NH₃ 29%)을 4 L 비커에 충전한 후, 액체 농축물을 약 5 분에 걸쳐 첨가하여 백색 침전물을 수득하였다. 상기 침전물을 진공 여과로 회수하고, 탈이온수로 세척하였다. 얻어진 습윤 케이크를 1-메톡시-2-프로판올 (661 g)에 분산시켜 지르코니아 15.33 중량%를 함유하는 분산액을 수득하였다. 상기 실란-처리된 지르코니아 충전재를 준비 실시예 1A (충전재 I)라 하였다.

[0142]

상기 분산액 (1183 g)을 수지 A [HEMA (24.06 g) 및 PEGDMA-400 (39.59 g)]와 합하고, 물 및 알코올을 회전 증발로 제거하여 실란-처리된 나노지르코니아 충전재 80 중량%를 함유하는 반투명 페이스트를 수득하였다.

[0143]

준비 실시예 1B: 실란-처리된 나노지르코니아

[0144]

지르코니아 분말 (50 g)을 스크류 마개를 갖는 약 0.95 L (1 qt) 병에 충전하였다. 탈이온수 (DI) (67.2 g) 및 1-메톡시-2-프로판올 (99.5 g)을 첨가하여 분말을 재분산하였다. 실케스트 A-174 (10.23 g) 및 실케스트 A-1230 (6.87 g)을 얻어진 분산액에 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 10 분 동안 교반하고, 이어서 상기 병을 밀봉하였다. 상기 병을 90 °C로 4 시간 동안 가열하였다.

[0145]

탈이온수 (652 g) 및 농축 암모니아/물 (21.9 g; 29% NH₃)을 2 L 비커에 충전한 후, 액체 분산액을 약 5 분에 걸쳐 첨가하여 백색 침전물을 수득하였다. 상기 침전물을 진공 여과로 회수하고, 탈이온수로 세척하였다. 얻어진 습윤 케이크를 트레이에 두고, 90 °C로 4 시간 동안 가열하였다. 얻어진 건조된 여과 케이크를 분쇄하여 건조 나노지르코니아 분말을 수득하고, 이를 충전재 K라 하였다. 상기 분말은 본원에 기재된 다양한 조성물의 액체 성분에 바로 분산될 수 있다.

[0146]

준비 실시예 2: 페이스트 A 조성물

[0147]

9개의 제1 페이스트 조성물 (A1 내지 A9와 같이 문자 A로 나타냄)을 하기 표 2A 및 2B에 열거된 성분들 (중량부로 나타냄)을 합하여 제조하였다. 충전재 I (나노지르코니아)를 수지 A (HEMA 및 PEGDMA-400; 준비 실시예 1A 참조) 중의 80% 나노지르코니아로 구성된 페이스트로서 조성물에 첨가하고, 건조 중량을 기준으로 하기 표에 기록하였다. 수지 A 성분은 HEMA 및 PEGDMA-400 성분의 일부로서 하기 표에 포함된다.

표 2A

페이스트 A 조성물					
성분 (중량부)	페이스트 A1	페이스트 A2	페이스트 A3	페이스트 A4	페이스트 A5
HEMA	6.28	5.50	5.74	7.50	5.91
PEGDMA-400	7.72	6.48	6.56	0	7.27
DMAPE	0.42	0.42	0.42	0.42	0.75
CPQ	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05
EDMAB	0	0	0	0	0.10
ATU	0.42	0.42	0.42	0.42	0.75
충전재 A (FAS)	39.72	40.00	16.39	0	40.00
충전재 B (FAS)	0	0	16.39	41.05	0
충전재 D (FAS)	0	0	0	41.05	0
충전재 F (나노)	16.31	19.30	36.05	0	16.28
충전재 G (나노)	0	0	8.19	0	0
충전재 I (나노)	20.57	20.44	0	0	20.57
에어로실(AEROSIL) R812S	0	0	0	0.49	0
탈이온수	8.80	7.45	9.83	9.32	8.33
합계	100	100	100	100	100

표 2B

페이스트 A 조성물				
성분 (중량부)	페이스트 A6	페이스트 A7	페이스트 A8	페이스트 A9
HEMA	6.28	6.28	6.28	6.28
PEGDMA-400	7.73	7.73	7.73	7.73
CPQ	0.05	0.05	0.05	0.05
EDMAB	0.09	0.09	0.09	0.09
충전재 A (FAS)	77	38.5	19.3	40.0
충전재 F (나노)	0	38.5	57.7	16.3
충전재 K (나노)	0	0	0	20.7
탈이온수	8.85	8.85	8.85	8.85
합계	100	100	100	100

준비 실시예 3: 페이스트 B 조성물

9개의 제2 페이스트 조성물 (B1 내지 B9와 같이 문자 B로 나타냄)을 하기 표 3A 및 3B에 열거된 성분들 (중량부로 나타냄)을 합하여 제조하였다.

표 3A

페이스트 B 조성물						
성분 (중량부)	페이스트 B1	페이스트 B2	페이스트 B3	페이스트 B4	페이스트 B5	페이스트 B6
HEMA	20.15	18.92	18.92	5.06	23.88	20.07
VBCP	10.85	10.19	10.19	16.82	10.23	10.85
AA:ITA 폴리산 (80:20 중량-%)	0	0	0	6.80	0	0
GDMA	4.56	4.28	8.12	0	8.12	4.56
비스 GMA	2.74	2.57	4.88	0	4.88	2.74
카야머(Kayamer) PM- 2	5.17	4.85	5.00	0	0	5.17
에베크릴 (Ebecryl) 1830	0.56	0.53	1.00	0	1.00	0.56
BHT	0.0108	0.01	0.01	0	0.01	0.08
DPIPF6	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15
KPS	0.50	0.50	1.80	1.58	1.80	1.00
충전재 E (나노)	53.50	56.15	50.00	0	50.00	26.53
충전재 J	0	0	0	60.00	0	0
충전재 H (나노)	0	0	0	0	0	26.53
에어로실 R812S	1.77	1.85	0	0	0	1.77
탈이온수	0	0	0	9.74*	0	0
합계	100	100	100	100	100	100

* 탈이온수 중 KH_2PO_4 (10.72 중량%) 및 K_2SO_4 (3.32 중량%)를 함유하는 포화 염 용액

표 3B

페이스트 B 조성물			
성분 (중량부)	페이스트 B7	페이스트 B8	페이스트 B9
HEMA	20.26	20.26	20.26
VBCP	10.91	10.91	10.91
GDMA	4.58	4.58	4.58
비스 GMA	2.76	2.76	2.76
카야머 PM- 2	5.20	5.20	5.20
에베크릴 1830	0.56	0.56	0.56
BHT	0.08	0.08	0.08
DPIPF6	0.15	0.15	0.15
충전재 E (나노)	0	26.90	26.90
충전재 J	53.80	26.90	0
충전재 H (나노)	0	0	26.90
에어로실 R812S	1.70	1.70	1.70
합계	100	100	100

실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 2:

[0155]

페이스트 A - 페이스트 B 조성물

[0156]

제1 페이스트를 동량의 제2 페이스트와 함께 25 초 동안 스펙트레이팅하여 경질화성 조성물 (실시에 1 내지 9 및 비교예 1 내지 2)을 제조하였다. 상기 조성물 중 사용된 페이스트의 상대 중량부 및 성분 중량부를 하기 표 4A 및 4B에 제공하였다.

[0157]

경질화성 조성물의 압축 강도 (DS), 간접 인장 강도 (DTS), 상아질 접착 (DA), 에나멜질 접착 (EA), 시각적 불투명도, 방사선 불투과도, 플루오라이드 유리, 연마 유지력 및 3개의 주요부 마모를 본원에 기재된 시험 방법에 따라 추산하여, 결과를 하기 표 5A 및 5B에 기록하였다.

표 4A

페이스트 A+ 페이스트 B 조성물						
	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1
성분 (중량부)	페이스트 A1 + 페이스트 B1 (1.27:1 중량비)	페이스트 A2 + 페이스트 B2 (1.27:1 중량비)	페이스트 A3 + 페이스트 B3 (1.20:1 중량비)	페이스트 A3 + 페이스트 B5 (1.20:1 중량비)	페이스트 A5 + 페이스트 B6 (1.27:1 중량비)	페이스트 A4 + 페이스트 B4 (1.20:1 중량비)
HEMA	12.39	11.41	11.73	13.98	12.15	6.39
PEGDMA-400	4.32	3.62	3.58	3.58	4.07	0
VBCP	4.78	4.49	4.63	4.65	4.78	7.64
AA:ITA 폴리산 (80:20 중량-%)	0	0	0	0	0	3.09
GDMA	2.01	1.89	3.69	3.69	2.01	0
비스GMA	1.21	1.13	2.22	2.22	1.21	0
카야머 PM- 2	2.28	2.13	2.27	0	2.28	0
DMAPE	0.23	0.23	0.23	0.23	0.42	0.23
CPQ	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05
EDMAB	0	0	0	0	0.06	0
ATU	0.23	0.23	0.23	0.23	0.42	0.23
에베크릴 1830	0.25	0.23	0.45	0.45	0.25	0
BHT	0.005	0.005	0.005	0.005	0.04	0
DPIPF6	0.09	0.09	0.09	0.09	0.07	0
KPS	0.22	0.22	0.82	0.82	0.44	0.72
충전제 A (FAS)	22.22	22.38	8.94	8.94	22.38	0
충전제 B (FAS)	0	0	8.94	8.94	0	0
충전제 D (FAS)	0	0	0	0	0	44.89
충전제 E (나노)	23.57	24.74	22.73	22.73	11.69	0
충전제 F (나노)	9.12	10.80	19.66	19.66	9.11	0
충전제 G (나노)	0	0	4.47	4.47	0	0
충전제 H (나노)	0	0	0	0	11.69	0
충전제 I (나노)	11.51	11.44	0	0	11.51	0
충전제 J	0	0	0	0	0	27.27
에어로실 R812S	0.78	0.81	0	0	0.78	0.27
탈이온수	4.92	4.17	5.36	5.36	5.36	4.66
합계	100	100	100	100	100	100*

* 페이스트 B4 성분에 존재하는 KH_2PO_4 및 K_2SO_4 도 함유

[0158]

표 4B

페이스트 A+ 페이스트 B 조성물					
	비교예 2	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
성분 (중량부)	페이스트 A6 + 페이스트 B7 (1.27:1 중량비)	페이스트 A7 + 페이스트 B8 (1.27:1 중량비)	페이스트 A7 + 페이스트 B7 (1.27:1 중량비)	페이스트 A8 + 페이스트 B8 (1.27:1 중량비)	페이스트 A9 + 페이스트 B9 (1.27:1 중량비)
HEMA	12.44	12.44	12.44	12.44	12.44
PEGDMA-400	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32
VBCP	4.81	4.81	4.81	4.81	4.81
GDMA	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02
비스GMA	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
카야머 PM-2	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
CPQ	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
EDMAB	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
에베크릴 1830	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BHT	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
DPIPF6	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
충전재 A (FAS)	43.08	21.54	21.54	10.80	22.38
충전재 E (나노)	0	0	11.85	11.85	11.85
충전재 F (나노)	0	21.54	21.54	32.28	9.12
충전재 H (나노)	0	0	0	0	11.85
충전재 K (나노)	0	0	0	0	11.58
충전재 J	23.70	23.70	11.85	11.85	0
에어로실 R812S	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
탈이온수	4.95	4.17	5.36	5.36	5.36
합계	100	100	100	100	100

[0159]

표 5A

페이스트 A+ 페이스트 B 조성물 - 추산 결과						
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
시험	페이스트 A1 + 페이스트 B1 (1.27:1 중량비)	페이스트 A2 + 페이스트 B2 (1.27:1 중량비)	페이스트 A3 + 페이스트 B3 (1.27:1 중량비)	페이스트 A3 + 페이스트 B5 (1.27:1 중량비)	페이스트 A5 + 페이스트 B6 (1.27:1 중량비)	페이스트 A4 + Paste B4 (1.27:1 중량비)
압축 강도 (MPa)	290	312	272	266	289	211
간접 인장 강도 (MPa)	55	59	44	41	50	35
상아질 접착 (MPa)	6.3	4.0	7.0	6.0	5.2	3.2
에나멜질 접착 (MPa)	7.2	5.0	7.2	3.9	6.9	5.6
시각적 불투명도	0.30	0.35	0.30	0.34	0.31	0.53
방사선 불투과도	1.80	1.74	0.85	0.85	2.11	1.75
플루오라이드 유리 (24시간) ($\mu\text{gF/g}$ 샘플)	417	NT*	NT	NT	380	NT
연마 유지력 (%)	22	33.4	NT	NT	30.2	NT
3개의 주요부 마모	4.5	3.02	NT	NT	NT	NT

*NT = 시험되지 않음

표 5B

페이스트 A+ 페이스트 B 조성물 - 추산 결과					
	비교예 2	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
시험	페이스트 A6 + 페이스트 B7 (1.27:1 중량비)	페이스트 A7 + 페이스트 B8 (1.27:1 중량비)	페이스트 A7 + 페이스트 B7 (1.27:1 중량비)	페이스트 A8 + 페이스트 B8 (1.27:1 중량비)	페이스트 A9 + 페이스트 B9 (1.27:1 중량비)
나노충전재 양 (중량 %)	0	21.54	33.39	44.13	44.40
압축 강도 (MPa)	263	277	298	311	289
시각적 불투명도	0.45	0.43	0.42	0.27	0.31
방사선 불투과도	2.30	1.44	0.86	0.45	1.80
연마 유지력 (%)	7.3	26.8	29.7	40.4	30.2

상기 표 5B의 결과는 조성물 중 나노충전재 양이 증가함에 따라 압축 강도 및 연마 유지력이 개선된다는 것을 나타내고 있다. 경질화된 페이스트-페이스트 조성물의 반투명도 (시각적 불투명도) 또한 많은 양의 나노충전재로 개선되었다 (예를 들어, 실시예 8 및 9).

비교예 3:

비트레머(VITREMER) 유리 이오노머 수복물

시판되는 분말-액체 비트레머 수지 개질된 유리 이오노머 수복 제품 (3M사)을 제조업자의 지시에 따라 분산하고, 수동 혼합하고, 얻어진 물질의 압축 강도 (DS), 간접 인장 강도 (DTS), 상아질 접착 (DA), 에나멜질 접착 (EA), 시각적 불투명도, 방사선 불투과도, 플루오라이드 유리, 연마 유지력 및 3개의 주요부 마모를 본원에

기재된 시험 방법에 따라 추산하여, 결과를 하기 표 6에 기록하였다.

표 6

표 6	
시험	비트레머(VITREMER) 유리 이오노머 수복 제품
압축 강도 (MPa)	208
간접 인장 강도 (MPa)	41
상아질 접착 (MPa)	0
에나멜질 접착 (MPa)	2.2
시각적 불투명도	0.53
방사선 불투과도	1.85
플루오라이드 유리 (24 시간) ($\mu\text{gF/g}$ 샘플)	326
연마 유지력 (%) (연마 후 초기 광택은 60임)	10.4
3개의 주요부 마모	5.4

[0166]