



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0031455  
A61K 6/093 (2006.01) (43) 공개일자 2007년03월19일

(21) 출원번호 10-2007-7003436  
(22) 출원일자 2007년02월13일  
심사청구일자 없음  
번역문 제출일자 2007년02월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007783 (87) 국제공개번호 WO 2006/005366  
국제출원일자 2004년07월14일 국제공개일자 2006년01월19일

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

(72) 발명자 비신게르, 페터  
독일 86911 디에센 보르홀저스트라쎄 10  
에케르트, 아드리안  
독일 80636 뮌헨 아르틸레리스트라쎄 20  
헥트, 라인홀트  
독일 86916 카우페링 암 바이단게르 6  
호헤이젤, 우베  
독일 82299 튀르켄펠트 반호프스트라쎄 11

(74) 대리인 장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) S i -H 관능성 카르보실란 성분을 함유하는 치과용조성물

(57) 요약

본 발명은 a) - 하나 이상의 Si-아릴 결합,  
- 하나 이상의 규소 원자,  
- 2 이상의 Si-H 관능성 잔기를 포함하며,  
- Si-산소 결합을 포함하지 않는 카르보실란 함유 성분 (A),  
b) 불포화 성분 (B1), 및/또는 에폭시 성분 (B2),  
c) 개시제 (C),  
d) 임의로 충전제 (D), 및

e) 임의로 개질제, 염료, 안료, 텍소트로픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 성분 (E)를 포함하는 치과용 조성물에 관한 것이다.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

- a) - 하나 이상의 Si-아릴 결합,
  - 하나 이상의 규소 원자,
  - 2 이상의 Si-H 관능성 잔기를 포함하며,
  - Si-산소 결합을 포함하지 않는 카르보실란 함유 성분 (A),
- b) 불포화 성분 (B1), 및/또는 에폭시 성분 (B2),
- c) 개시제 (C),
- d) 임의로 충전제 (D), 및
- e) 임의로 개질제, 염료, 안료, 텍소트로픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 성분 (E)를 포함하는 치과용 조성물.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서,

- 성분 (A)가 약 1.510 이상의 굴절률을 갖는 요건,
- 성분 (A)가 약 0.1Pa\*s 이상의 점도를 갖는 요건,
- 성분 (A)가 약 400 이상의 분자량을 갖는 요건,
- 경화된 조성물의 불투명도가 약 10% 이상인 요건,
- 경화된 조성물의 압축 강도가 약 150MPa 이상인 요건, 및
- 경화된 조성물의 굴곡 강도가 약 50MPa 이상인 요건

중 하나 이상을 만족하는 치과용 조성물.

#### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 전체 조성물에 대해

- a) 카르보실란 함유 성분 (A)가 적어도 1중량%의 양으로 존재하며,
- b) 불포화 성분 (B1) 및/또는 에폭시 성분 (B2)가 적어도 1중량%의 양으로 존재하며,

- c) 개시제 (C)가 원소 금속으로 계산하여 적어도 0.00005중량%의 양으로 존재하며,  
 d) 임의 충전제 (D)가 적어도 3중량%의 양으로 존재하며,  
 e) 임의 성분 (E)가 25중량% 미만의 양으로 존재하는 치과용 조성물.

#### 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 함유 성분 (A)가 하기 화학식 A로 표시되는 것인 치과용 조성물.

<화학식 A>



식 중,

A = 지방족 또는 지환족 잔기 ( $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_6$ ) 또는 방향족 잔기 ( $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{14}$ );

Br = 브롬 원자;

C = 탄소 원자;

Cl = 염소 원자;

H = 수소 원자;

O = 산소 원자;

Si = 규소 원자;

아릴 = 방향족 잔기 ( $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{14}$ );

$a + b = 3$ ;

$a = 0, 1$  또는  $2$ ;

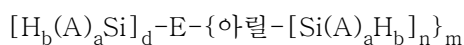
$b = 1, 2$  또는  $3$ ;

$n = 1, 2, 3, 4, 5$  또는  $6$ 으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

#### 청구항 5.

제4항에 있어서, 카르보실란 함유 성분 (A)가 하기 화학식 I, II, III 또는 IV 중 하나로 표시되는 것인 치과용 조성물.

<화학식 I>



식 중,

$$m = 1;$$

$$n = 1;$$

$$d \geq 1;$$

E = (시클로)지방족 잔기 ( $C_2$  내지  $C_{13}$ 의 알카디일) (여기서, C 및/또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되며;

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 II>



식 중,

$$m = 1;$$

$n = 2, 3, 4, 5$  또는 6으로부터 서로 독립적으로 선택되며,

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 III>



식 중,

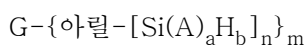
$$m = 2, 3 \text{ 또는 } 4;$$

$$n = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ 또는 } 6;$$

F = (시클로)지방족 잔기 ( $C_0$  내지  $C_{25}$ 의 알카디일) (여기서, C 및/또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되며;

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 IV>



식 중,

$$m = 2, 3, 4;$$

$$n = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ 또는 } 6;$$

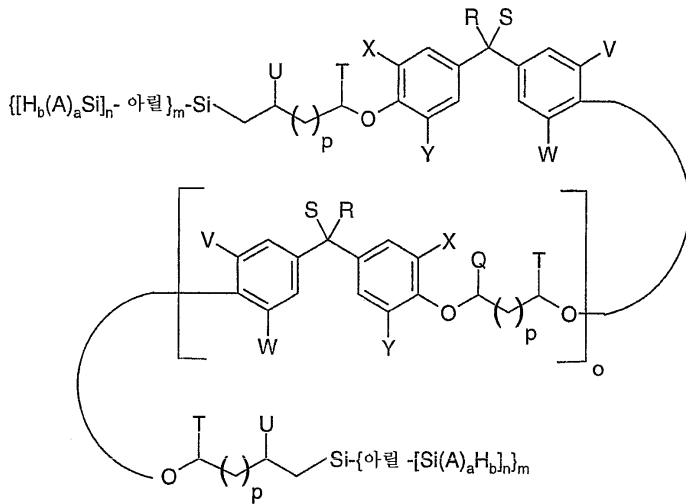
G = (시클로)지방족 또는 방향족 또는 (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기 ( $C_1$  내지  $C_{100}$ 의 디일) (여기서, C 및/또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되며;

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

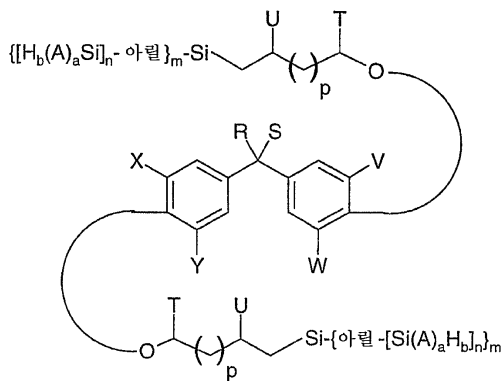
## 청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 함유 성분 (A)가 하기 화학식 IVa 또는 IVb 중 하나로 표시되는 것인 치과용 조성물.

<화학식 IVa>



<화학식 IVb>



식 중,

p = 0, 1, 2, 3 또는 4;

o = 0, 1, 2, 3, 4 또는 5;

Q = H 또는 CH<sub>3</sub>;

R, S = H, CH<sub>3</sub>, 페닐 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알카디일;

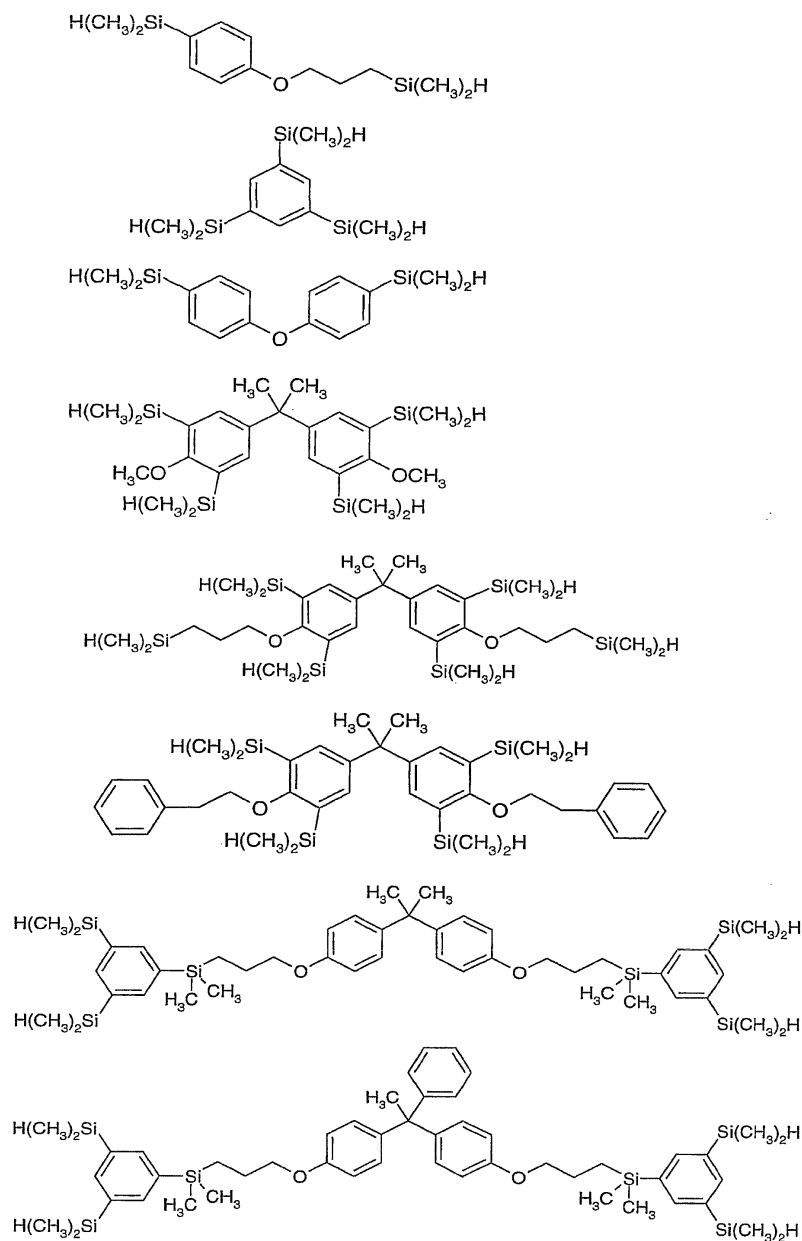
T, U = H 또는 CH<sub>3</sub>;

V, W, X, Y = H, Br 또는 Cl로부터 서로 독립적으로 선택되며,

나머지 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

## 청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 함유 성분 (A)가 하기로부터 선택되는 것인 치과용 조성물.



## 청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 불포화 성분 (B1)이 올레핀기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 카르보실란 유도된 화합물, 및 올레핀기를 갖는 기타 구조 무함유 화합물로부터 선택되며, 에폭시 성분 (B2)가 에폭시기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 카르보실란 유도된 화합물, 및 에폭시기를 갖는 기타 구조 무함유 화합물로부터 선택되는 것인 치과용 조성물.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제 (C)가 광 경화 개시제 또는 화학적 경화 개시제 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 치과용 조성물.

## 청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제 (D)가 강화성 또는 비강화성 충전제 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 치과용 조성물.

## 청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 용기 또는 카트리지 내에 충전된 치과용 조성물.

## 청구항 12.

카르보실란 함유 성분 (A), 불포화 성분 (B1) 및/또는 에폭시 성분 (B2), 및 충전제 (D)를 포함하는 베이스 파트 (I), 및 개시제 (C)를 포함하는 촉매 파트 (II)를 포함하며, 성분 (E)가 베이스 파트 또는 촉매 파트 또는 베이스 파트와 촉매 파트 모두에 존재하는 것인, 파트들로 이루어진 키트.

## 청구항 13.

a) 성분 (A), (B1) 및/또는 (B2), (C), 임의로 (D) 및 임의로 (E)를 제공하는 단계, 및

b) 단계 a)의 성분들을 혼합하는 단계를 포함하며,

성분 (A)가 그리냐르 반응 또는 제자리 그리냐르 반응에 의해 수득가능하거나, 또는 성분 (A)가 히드로실릴화 반응에 의해 수득가능한 것인,

경화가능한 치과용 조성물의 제조 방법.

## 청구항 14.

제13항에 있어서, 그리냐르 반응 또는 제자리 그리냐르 반응이 (폴리)유기금속 관능성 성분 또는 (폴리)할로젠화 전구체를 반응시키는 것을 포함하며, 히드로실릴화 반응이 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 및 규소 무함유 디올레핀 전구체를 반응시키는 것을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 15.

치과용 충전 물질, 치관 및 치교 물질, 베니어 물질, 인레이(inlay), 온레이(onlay)로서 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 치과용 조성물을 사용하는 방법.

## 청구항 16.

- a) 카르보실란 함유 성분 (A)를 포함하는 치과용 조성물을 제공하는 단계,
- b) 치과용 조성물을 표면에 적용하는 단계, 및
- c) 치과용 조성물을 경화하는 단계를 포함하는 방법에서, 치과용 물질을 제조하기 위한 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 카르보실란 함유 성분 (A)의 용도.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 Si-H 관능성 카르보실란 성분을 함유하는 경화가능한 치과용 조성물에 관한 것이다. 조성물은 향상된 특성을 가지며, 예컨대 치과용 충전 물질로서 사용될 수 있다.

### 배경기술

시판 치과용 충전 물질은 일반적으로 복합체인 수지 개질된 유리 이오노머 시멘트 및 유리 이오노머 시멘트 (GIZ)로 분리될 수 있다. 복합체는 통상적으로 불포화 성분, 특히 (메트)아크릴레이트의 광 유도된 라디칼 중합에 의해 경화된다. 유리 이오노머 시멘트는 시멘트 경화 반응에 의해 경화되는 반면, 수지 개질된 유리 이오노머 시멘트는 양 메카니즘 모두를 사용하여 경화된다.

특히 경화가 충치를 충전하는 데 특히 유용한, 유리 이오노머 시멘트에 비해 매우 경질인 물질을 생성하는 치과용 복합체가 중요하다. 그러나, 시판 치과용 복합체의 공지된 단점은 조성물이 경화시 수축한다는 것이다. 또다른 단점은 치과용 복합체 성분의 일부가 가수분해에 그다지 안정적이지 않으며/않거나 비교적 친수성이고, 따라서 바람직하지 못한 물질이 경화된 조성물로부터 수년에 걸쳐 유출될 수 있다는 것이다.

상기 언급된 문제를 해결하고자 하는 시도가 이루어졌다.

이와 관련하여, U.S. 특허 제6,653,375 B2호에는 1,3-비스(1-이소시아나토-1-1메틸에틸)벤젠의 우레탄 디(메트)아크릴레이트 유도체가 기재되어 있다. 이는 단량체가 통상적인 치과용 충전 물질과 상용성인 굴절률을 가지며, 변색하는 경향이 없으며, 물질의 기계적 특성을 손상시키지 않고 치과용 물질에서 비스-GMA를 대체할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

U.S. 특허 제6,624,236 B1호는 시클로실록산 기재 가교결합성 단량체, 그의 제조, 및 중합가능한 물질에서 그의 용도, 특히 졸-겔-축합가능한 시클로실록산 (메트)아크릴레이트로부터의 폴리실록산, 및 수지성 조성물에 관한 것이다.

U.S. 특허 제6,566,413 B1호는 치과용 조성물에 유용한 경화가능한 실록산 화합물 기재의 중합가능한 물질에 관한 것이다. 이는 사용된 실록산 화합물이 낮은 점도를 나타내며, 높은 충전제 흡수를 허용하며, 낮은 중합 수축을 갖는 조성물을 생성함을 기재하고 있다.

WO 01/92271 A1호에는 폴리시클릭 또는 방향족 단편을 갖는 예비중합체 (메트)아크릴레이트가 치과용 물질의 제조에 유용한 것으로 기재되어 있다. 이는 실록산 단량체가 높은 분자량 (예, 600g/mol 초과)을 가지며, 높은 (메트)아크릴레이트 관능성 및 낮은 점도를 갖는 것으로 기재되어 있다.

WO 2001095862 A1호는 디- 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알콕실화 비스페놀 디메타크릴레이트, 중합가능한 단량체, 중합 개시제 및/또는 감광제, 안정화제 및 충전제의 혼합물을 포함하는 낮은 수축성 중합가능한 치과용 물질에 관한 것이다. 여기에는, 중합 동안 부피 수축이 2부피% 미만인 것으로 언급되어 있다.

EP 0 451 709 A2호에는 (메트)아크릴레이트 잔기를 함유하는 기를 포함할 수 있는 특정 화학식의 실란이 기재되어 있다. 이는 실란이 그 자체로, 또는 코팅 조성물을 위한 첨가제, 벌크 물질, 접착제 및 사출 성형을 위한 조성물로서 사용될 수 있음을 기재하고 있다.

그러나, 상기 기재된 해결책은 완전히 만족스럽지 못하다.

따라서, 대안에 대한 요구가 존재한다. 특히 향상된 특성을 갖는 대안 물질에 대한 요구가 존재한다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급한 하나 이상의 문제를 경감시키는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 치과 분야에서 유용한 미적 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 친지질성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 향상된 특성을 갖는 조성물, 특히 낮은 수축 값을 갖는 조성물을 제공할 수 있는 조성물을 제공하는 것이다.

상기 언급한 목적의 하나 이상이 하기 명세서에 기재된 조성물을 제공함으로써 성취될 수 있음이 밝혀졌다.

### 발명의 상세한 설명

놀랍게도, Si-H 관능성 기를 포함하며, 카르보실록산 구조를 함유하지 않는 카르보실란 화합물을 사용하는 것이 향상된 특성을 갖는 경화가능한 치과용 조성물을 제공할 수 있음이 밝혀졌다.

즉, 본 발명은

a) - 하나 이상의 Si-아릴 결합,

- 하나 이상의 규소 원자,

- 2 이상의 Si-H 관능성 잔기 (여기서, 하나의 규소 원자가 하나 초과 수소 원자를 함유할 수 있음)를 포함하며,

- Si-산소 결합을 포함하지 않는 카르보실란 함유 성분 (A),

b) 불포화 성분 (B1), 및/또는 에폭시 성분 (B2),

c) 개시제 (C),

d) 임의로 충전제 (D), 및

e) 임의로 개질제, 염료, 안료, 텍스처로픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 성분 (E)를 포함하는 치과용 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 하기 명세서에 기재된 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은 하기 명세서에 기재된 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

카르보실란 함유 성분 (A)는 단독으로, 또는 필요하다면 기타 반응성 및/또는 비반응성 성분을 또한 함유할 수 있는 치과용 물질 중 반응성 화합물로서 기타 Si-H 관능성 화합물과의 혼합물로 사용될 수 있다.

본 발명은 향상된 특성을 갖는 치과용 조성물을 제공하기 위한 방법을 제안한다. 카르보실란 함유 성분 (A)는, 제공된 치과용 조성물이 우수한 불투명도를 가지며, 따라서 매우 미적하도록, 비교적 낮은 점도와 함께 비교적 높은 굴절률을 나타낸다. 또한, 조성물은 기타 시판 치과용 조성물에 비해, 경화후 비교적 낮은 수축성 뿐만 아니라, 수분 및/또는 (예, 커피, 차, 레드 와인으로부터의) 수용성 염료의 낮은 흡수성을 나타낸다.

본 발명의 취지 내에서 용어 "포함하는" 및 "함유하는"은 특징부의 비배타적인 목록을 말한다. 마찬가지로, 용어 "하나 (one 또는 a)"는 "하나 이상"의 의미로 이해된다.

본 발명에 따른 용어 "치과용 조성물"은 통상적으로 수 g의 소량으로 상이한 목적을 위해 치과 분야에서 사용될 경화가능한 조성물이다.

본 발명에 따른 용어 "불포화 성분"은 분자 내에 하나 이상의 올레핀기를 각각 함유하는 물질 또는 물질의 혼합물을 말한다.

본 발명에 따른 용어 "에폭시 성분"은 분자 내에 하나 이상의 에폭시기를 각각 함유하는 물질 또는 물질의 혼합물을 말한다.

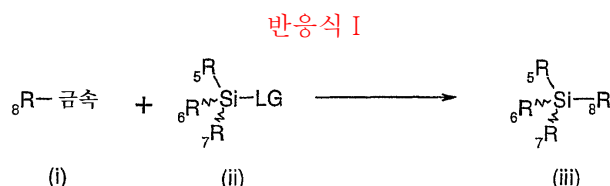
본 발명에 따른 용어 "개시제"는 경화 반응, 바람직하게는 히드로실릴화 경화 반응 및/또는 에폭시의 금속 유도된 양이온성 개환 중합 반응을 개시할 수 있는 물질 또는 물질의 혼합물이다.

본 발명에 따른 용어 "Si-H 관능성 잔기"는 바람직하게는 Si-H 관능기를 포함하는, 특히 히드로실릴화 반응 및/또는 에폭시의 금속 유도된 양이온성 개환 중합 반응을 통해 중합가능한 잔기를 말한다.

본 발명에 따른 용어 "아릴"은 방향족 잔기, 예컨대 페닐 또는 나프틸을 말한다. 부착된 Si 원자 외에, 아릴 잔기는 1 또는 2 개의 치환체, 바람직하게는 알킬 및/또는 아릴 에테르기 (예, C<sub>1-8</sub> 알킬, C<sub>2-10</sub> 알케닐, C<sub>3-6</sub> 시클로알킬, C<sub>4-6</sub> 시클로알케닐, C<sub>6-10</sub> 아릴)를 가질 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)는 예를 들어, 그리냐르 반응 (문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume XIII/2a, p47ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, 4.ed.] 참조)에 의해, 또는 히드로실릴화 반응 (문헌 [Marciniec, B., Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford, 1992] 참조)에 의해, (폴리)유기금속 관능성 성분 (i)을 규소 함유 성분 (ii)와 반응시킴으로써 반응식 I에 따라 합성될 수 있다.

그리냐르 반응은 금속 유기 화합물 (i)이, 예컨대 규소 함유 화합물 (ii)의 이탈기 (LG)를 치환하여, 새로운 Si-C 단일 결합을 형성하고, 규소 함유 화합물 (iii)을 생성하는 친핵성 치환 반응이다.



식 중,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> = H 또는 (시클로)지방족 또는 방향족 또는 (시클로)지방족 방향족 또는 방향족(시클로)지방족 잔기 (여기서, C 및/또는 H 원자는 예컨대 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있으며, 또한 올레핀기를 함유할 수 있음)이다.

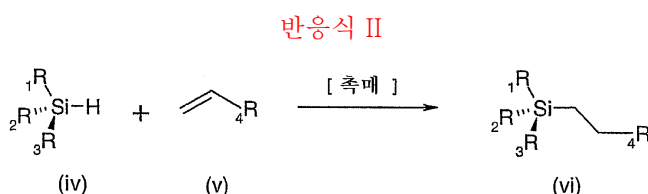
금속 유기 화합물 (i)은 반응식 I에 따라, 예를 들어 U.S. 특허 제4,788,268호 (컬럼 6 내지 17의 제조예 1, 2, 4, 5, 6 및 7)에 실록산 기재 화합물에 대해 기재된 바와 같이, 또는 예를 들어, 문헌 [Beck, H., N., Chaffee, R., G., J. Chem. Eng. Data 1963, 8(3), 453-454]에 1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠 및 2,4,6-트리스(디메틸실릴)아니솔과 같은 기타 카르보실란에 대해 기재된 바와 같이 제자리 그리냐르 반응을 통한 할로젠화 전구체로부터 출발하는 제자리 그리냐르 반응의 중간체로서 사용될 수 있다.

1,3,5-트리브로모-벤젠 및 2,4,6-트리브로모-아니솔과 같은 (폴리)할로젠화 전구체는 상업적으로 구입가능하거나, 또는 예를 들어, 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume VI/3, p57 (제1 제조예) 또는 p56 (제1 제조예), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4.ed.]의 알릴-페닐-에테르 또는 부트-2-에닐-(2-메톡시-페닐)-에테르와 같은 유사한 아릴 알킬 에테르 화합물에 대해 기재된 바와 같이 1,5-비스(3,5-디클로로-페녹시)펜탄 또는 2,2-비스[3,5-디브로모-4-(3-메틸부틸옥시)페닐]프로판과 같이, 또는 문헌 [Tarbell, D., S., Wilson, J., W., J. Am. Chem. Soc. 1942, 64(5), 1066-1070]에 기재된 알릴-(2-클로로-페닐)-에테르와 같이 합성될 수 있다.

클로로-디메틸-실란, 클로로-메틸-페닐-실란, 클로로-디페닐-실란, 클로로-메틸-실란, 클로로-페닐-실란 또는 클로로-실란과 같은 규소 함유 성분 (ii)는 상업적으로 구입가능하다.

본 발명의 카르보실란 함유 성분 (A)는 예를 들어, 문헌 [Marciniec, B., Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, p107ff., Pergamon Press, Oxford, 1992] 또는 U.S. 특허 제6,245,828호 (컬럼 19의 제2 내지 3의 합성 제1 단계)에 실록산 기재 화합물에 대해 기재된 바와 같이, 촉매로서 통상적인 귀금속 화합물을 사용하여, 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (iv)를 비규소 함유 디올레핀 전구체 (v)와 반응시킴으로써 반응식 II에 따른 히드로실릴화 반응을 통해 수득될 수 있다.

히드로실릴화 반응은, 반응식 II에 나타난 바와 같이 촉매의 존재 하에, Si-H 관능성 화합물 (iv)를 올레핀 관능성 화합물 (v)에 부가하여 새로운 Si-C 단일 결합을 형성하고, 규소 함유 화합물 (vi)을 생성하는 부가 반응이다.



식 중,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H 또는 (시클로)지방족 또는 방향족 또는 (시클로)지방족 방향족 또는 방향족(시클로)지방족 잔기 (여기서, C 및/또는 H 원자는 예컨대 O, Br, Cl 및 Si 원자에 의해 치환될 수 있으며, 올레핀기와 같은 관능기를 함유할 수 있음)이다.

1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠 및 2,4,6-트리스(디메틸실릴)아니솔과 같은 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (iv)는 예컨대 문헌 [Beck, H., N., Chaffee, R., G., J. Chem. Eng. Data 1963, 8(3), 453-454]에 기재된 바와 같이 제자리 그리냐르 반응에 의해 합성될 수 있다.

비스페놀 A 디알릴에테르 또는 테트라브로모 비스페놀 A 디알릴에테르와 같은 규소 무함유 디올레핀 전구체 (v)는 상업적으로 구입가능하거나, 또는 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume VI/3, p57 (제1 제조예) 또는 p56 (제1 제조예), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4.ed.]에 알릴-페닐-에테르 또는 부트-2-에닐-(2-메톡시-페닐)-에테르와 같은 아릴 알킬 에테르 화합물에 대해 기재된 바와 같이 2,2-비스[3,5-디브로모-4-(4-펜테닐옥시)-페닐]-프로판처럼, 또는 문헌 [Tarbell, D., S., Wilson, J., W., J. Am. Chem. Soc. 1942, 64(5), 1066-1070]에 기재된 바와 같이 알릴-(2-클로로-페닐)-에테르처럼 합성될 수 있다.

본 발명의 조성물의 카르보실란 함유 성분 (A)는 바람직하게는 하기 화학 잔기를 포함한다.

- Si-아릴 결합: 적어도 1, 2, 3 또는 4개;
- 규소 원자: 적어도 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개, 바람직하게는 2 내지 4개;
- Si-H 관능성 잔기: 적어도 2, 3, 4, 5 또는 6개, 바람직하게는 2 내지 4개;
- Si-산소 결합: 없음;
- 방향족 잔기: 적어도 1, 2, 3 또는 4개;
- 임의로, 비스페놀 유도된 스페이서 잔기.

카르보실란 함유 성분 (A)의 양은 경화된 조성물에 대해 최저 약 1중량%, 약 3중량%, 또는 약 10중량% 정도일 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 양은 경화된 조성물에 대해 최대 약 90중량%, 약 65중량%, 또는 약 30중량% 정도일 수 있다.

불포화 성분 (B1)의 양은 경화된 조성물에 대해 최저 약 1중량%, 약 3중량%, 또는 약 10중량% 정도일 수 있다.

불포화 성분 (B1)의 양은 경화된 조성물에 대해 최대 약 90중량%, 약 65중량%, 또는 약 30중량% 정도일 수 있다.

에폭시 성분 (B2)의 양은 경화된 조성물에 대해 최저 약 1중량%, 약 3중량%, 또는 약 10중량% 정도일 수 있다.

에폭시 성분 (B2)의 양은 경화된 조성물에 대해 최대 약 90중량%, 약 65중량%, 또는 약 30중량% 정도일 수 있다.

개시제 (C)의 양은 경화된 조성물에 대해 최저 약 0.00005중량%, 약 0.0002중량%, 또는 약 0.002중량% 정도일 수 있으며, 원소 금속으로서 계산되며, 성분 (A) 내지 (E)의 존재하는 물질의 전체 양과 관련된다.

개시제 (C)의 양은 경화된 조성물에 대해 최대 약 1.0중량%, 약 0.5중량%, 또는 약 0.1중량% 정도일 수 있으며, 원소 금속으로서 계산되며, 성분 (A) 내지 (E)의 존재하는 물질의 전체 중량과 관련된다.

충전제 (D)의 양은 경화된 조성물에 대해 최저 약 3중량%, 약 25중량%, 또는 약 50중량% 정도일 수 있다.

충전제 (D)의 양은 경화된 조성물에 대해 최대 약 90중량%, 약 80중량%, 또는 약 75중량% 정도일 수 있다.

임의 성분 (E)는 경화된 조성물에 대해 약 25중량% 이하, 약 15중량% 이하, 또는 약 3중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 치과용 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 하기 파라미터를 만족한다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 점도는 약 0.1Pa\*s 이상, 약 1Pa\*s 이상, 약 2Pa\*s 이상일 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 점도는 통상적으로 약 40Pa\*s 이하, 약 20Pa\*s 이하, 또는 약 5Pa\*s 이하일 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 굴절률은 통상적으로 약 1.510 이상, 약 1.520 이상, 또는 약 1.530 이상일 수 있다.

굴절률은 통상적으로 약 1.600 이하, 약 1.580 이하, 또는 약 1.560 이하일 수 있다.

경화된 치과용 조성물의 불투명도는 약 10% 이상, 약 40% 이상, 또는 약 70% 이상일 수 있다.

불투명도는 통상적으로 약 92% 이하, 약 90% 이하, 또는 약 88% 이하일 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 분자량 ( $M_w$ )는 약 400 이상, 약 600 이상, 또는 약 800 이상일 수 있다.

분자량 ( $M_w$ )는 통상적으로 약 10,000 이하, 약 5,000 이하, 또는 약 2,000 이하일 수 있다.

압축 강도는 약 150MPa 이상, 약 200MPa 이상, 또는 약 250MPa 이상일 수 있다.

굴곡 강도는 약 50MPa 이상, 바람직하게는 약 65MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 80MPa 이상일 수 있다.

따로 지시하지 않는 경우, 측정은 하기 기재된 방법에 따라 표준 온도 및 압력 ("STP", 즉 23°C 및 1023hPa)에서 행해졌다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 굴절률은 크루에스(Krueess) AR 4D 장치 (아베(Abbe) 측정 원리에 따른 굴절계)로 측정될 수 있다. 굴절률은 20.0°C에서 측정된다. 굴절률은 589nm의 파장에서 측정된다.

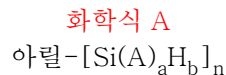
카르보실란 함유 성분 (A)의 점도는 하케 로토비스코(Haake RotoVisco) RV1 장치 (고정자 P61과 함께, 8000mPa\*s 이하의 점도의 경우 회전자 C60/1, 또는 8000mPa\*s 초과인 점도의 경우 회전자 C20/1)로 측정될 수 있다. 점도는 2개의 편평한 평행 플레이트 (즉, 고정자 및 회전자) 사이에서 23.0℃에서 측정된다. 시스템의 활성화 및 정류 후, 적절한 회전자가 설치된다. 이어서, 회전자를 낮추고, 고정자와 회전자 간의 거리가 점도 측정을 위해 0.052mm로 조정된다 (소프트웨어 레오윈 프로 잡 매니저 소프트웨어 버전 2.94 (Software RheoWin Pro Job Manager Software Version 2.94) 사용). 이어서, 회전자를 들어올리고, 측정될 물질을 고정자 위에 둔다 (회전자 C60/1로 1.0ml, 또는 회전자 C20/1로 0.04ml). 지나친 지연 없이, 회전자를 다시 예비 조정된 측정 위치로 낮춘다. 측정될 물질을 23.0℃로 조정한다. 측정을 위한 전단 속도는 5000μNm 이상의 토크를 생성하는 값으로 조정한다 (따라서, 통상적으로 100, 200, 500 또는 1000s<sup>-1</sup>의 전단 속도가 측정될 물질의 점도에 따라 사용됨). 측정을 개시하며 60초간 수행한다. 점도값 (Pa\*s)를 측정 개시 20초 후 기록하고, 기록된 값의 평균값을 점도로서 제공한다.

카르보실란 함유 성분 (A)의 분자량 (Mw)은 GPC로 측정된다. 적절한 방법은 당업자에게 공지된다. 또한, 분자량의 측정은 핵 자기 공명 분광학 (말단기 측정)을 사용하는 것도 가능하다.

경화된 치과용 조성물의 불투명도는 3.6(+/-0.1)mm의 한정된 높이 및 20(+/-0.1)mm 직경의 시험편에 의해 측정된다. 이들은 측정될 물질을 균일하며 기포가 없는, 적절한 높이의 고리로 충전하고, 이를 편평하며 투명한 실리콘 오일 처리된 유리 슬라이드 사이에서 표준 온도 또는 50℃에서 밤새 저장함으로써 화학적으로 경화함으로써 실시된다. 이어서, 불투명도를 헌터 랩 어소시에이츠 래보라토리 인크., USA의 색상 측정 장치 "헌터랩 랩스캔 스펙트럼 색도계(HunterLab LabScan Spectralcolorimeter)" (소프트웨어 스펙웨어 소프트웨어 버전(Software SpecWare Software Version) 1.01)로 측정하고, % 값으로 장치에 의해 제공한다.

압축 강도 및 굴곡 강도는 각각 ISO 4049에 따라 ISO 9917과 유사하게 측정될 수 있다. 압축 강도의 측정을 위해, 각 물질의 10개 시험편 (3×3×5mm)을 제조자의 권장사항에 따라 제조하고, 보편적인 시험 기계 (즈윅(Zwick) Z 010, 크로스헤드 속도 4mm/분)를 사용하여 ISO 9917과 유사하게 측정을 실시한다. 압축 강도는 MPa로 주어진다. 굴곡 강도의 측정은 보편적인 시험 기계 (즈윅 Z 010, 크로스헤드 속도 2mm/분)를 사용하여 ISO 4049에 따라 행한다. 굴곡 강도는 MPa로 주어진다.

본 발명의 조성물의 카르보실란 함유 성분 (A)는 하기 화학식 A로 나타낼 수 있다:



식 중,

A = (시클로)지방족 잔기 (C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>, 바람직하게는, C<sub>1</sub>), 방향족 잔기 (C<sub>6</sub> 내지 C<sub>14</sub>, 바람직하게는 페닐);

Br = 브롬 원자;

C = 탄소 원자;

Cl = 염소 원자;

H = 수소 원자;

O = 산소 원자;

Si = 규소 원자;

아릴 = 방향족 잔기 (C<sub>6</sub> 내지 C<sub>14</sub>), 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 알콕시벤젠, 알콕시 나프탈렌, 비스페놀 A 에테르 또는 비스페놀 F 에테르;

$a + b = 3$ ;

$a = 0, 1$  또는  $2$  (바람직하게는  $a = 2$ );

$b = 1, 2$  또는  $3$  (바람직하게는  $b = 1$ );

$n = 1, 2, 3, 4, 5$  또는  $6$  (바람직하게는  $n = 2$  내지  $4$ )로부터 서로 독립적으로 선택된다.

본 발명의 조성물의 카르보실란 함유 성분 (A)는 따라서, 바람직하게는 비교적 낮은 점도, 비교적 높은 친지질성 및 비교적 높은 분자량과 함께, 통상적으로 비교적 높은 굴절률을 갖는다.

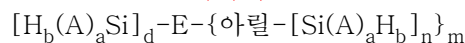
임의의 특정 메카니즘에 한정되기를 바라지 않고, 카르보실란 함유 성분 (A) 내의 방향족 잔기의 존재로 인해, 굴절률 및 친지질성이 비교적 높은데, 이는 물 및/또는 (예컨대 커피, 차, 레드 와인으로부터의) 수용성 염료의 흡수로 인한 착색 및/또는 팽윤을 피하는 것은 물론 적절한 미적 외관을 성취하기 위해 치과용 물질에 있어서 중요할 수 있다고 생각된다.

또한, 임의의 특정 메카니즘에 한정되기를 바라지 않고, 카르보실란 함유 성분 (A)의 비교적 높은 분자량 및/또는 카르보실란 함유 성분 (A) 내의 Si-H 관능성 잔기  $\text{Si(A)}_a\text{H}_b$ 의 상이한 반응성으로 인해, 유도된 치과용 조성물의 부피 수축이 종래의 (메트)아크릴레이트 복합체에 비해 감소된 것으로 생각된다.

바람직한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 카르보실란 함유 성분 (A)의 분자 구조, 및 카르보실란 함유 성분 (A)의 구조 요소 {아릴- $[\text{Si(A)}_a\text{H}_b]_n$ }의 수  $m$ 에 따라 화학식 I 내지 IV로 나타낼 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 구조 요소 {아릴- $[\text{Si(A)}_a\text{H}_b]_n$ }의 분자 내에 단지 하나의 방향족 잔기 (즉,  $m = 1$ ), 및 단지 하나의 아릴-Si 결합 (즉,  $n = 1$ )을 포함하며, 화학식 I로 나타낼 수 있으며, 그 지수는 상기 정의된 바와 같다.

#### 화학식 I



식 중,

$m = 1$ ;

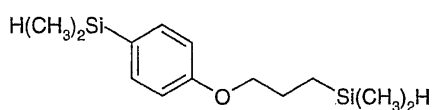
$n = 1$ ;

$d \geq 1$ ;

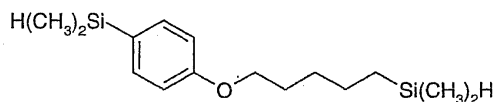
$\text{E} =$  (시클로)지방족 잔기 ( $\text{C}_2$  내지  $\text{C}_{13}$ , 바람직하게는  $\text{C}_4$  및  $\text{C}_6$ 의 알카디일) (여기서, C 및/또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있음)이며;

지수는 상기 정의된 바와 같다.

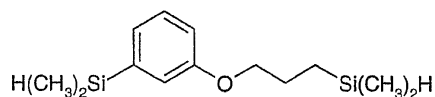
화학식 I에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



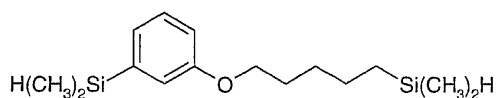
(여기서,  $\text{A} = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $\text{E} = \text{C}$ 가 O 및 Si로 부분적으로 치환된  $\text{C}_4$ , 아릴 = 페닐임)



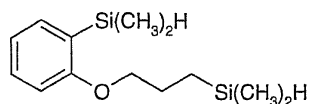
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>6</sub>, 아릴 = 페닐임)



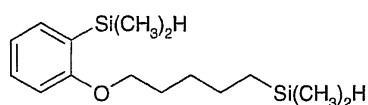
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>4</sub>, 아릴 = 페닐임)



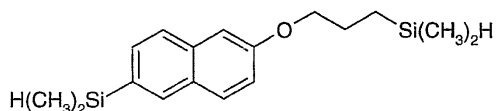
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>6</sub>, 아릴 = 페닐임)



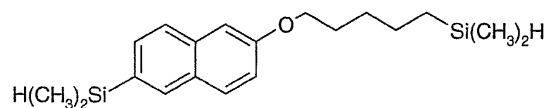
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>4</sub>, 아릴 = 페닐임)



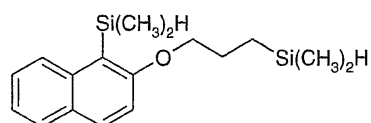
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>6</sub>, 아릴 = 페닐임)



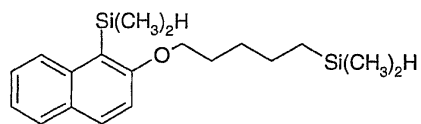
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>4</sub>, 아릴 = 나프틸임)



(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>6</sub>, 아릴 = 나프틸임)

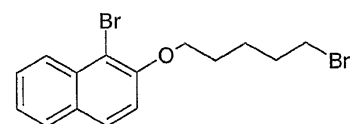
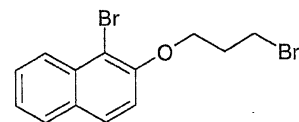
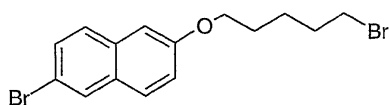
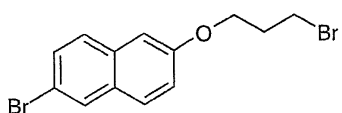
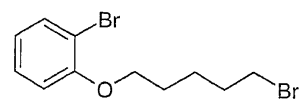
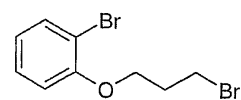
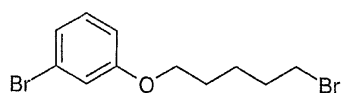
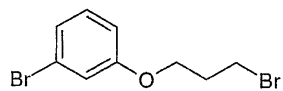
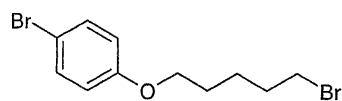
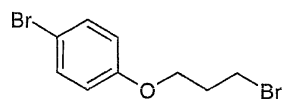


(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>4</sub>, 아릴 = 나프틸임)

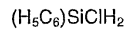
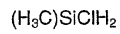
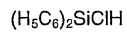
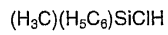
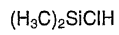


(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, E = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>6</sub>, 아릴 = 나프틸임)

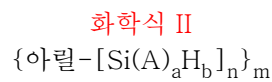
하기 화합물은 화학식 I에 따른 요건을 만족하는 제자리 그리나르 반응을 통한 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 금속 유기 성분의 바람직한 폴리할로젠화 전구체 (i)의 예이다.



하기 화합물은 화학식 I에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 바람직한 규소 함유 성분 (ii)의 예이다.



추가 바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물 (A)는 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>H<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub>의 분자 내에 단지 하나의 방향족 잔기 (즉, m = 1), 및 하나 초과 아릴-Si 결합 (즉, n ≥ 2)을 포함하며, 화학식 II로 나타낼 수 있으며, 그 지수는 상기 정의된 바와 같다.

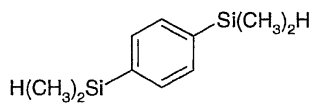


식 중,

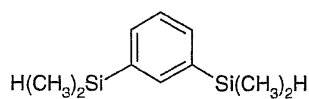
$$m = 1,$$

n = 2, 3, 4, 5 또는 6 (바람직하게는 2 및 3)으로부터 서로 독립적으로 선택되며, 지수는 상기 정의된 바와 같다.

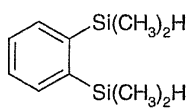
화학식 II에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



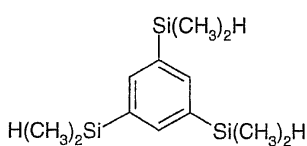
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, n = 2, 아릴 = 페닐임)



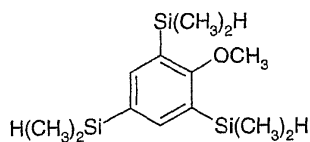
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, n = 2, 아릴 = 페닐임)



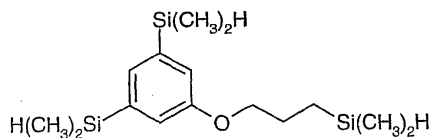
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, n = 2, 아릴 = 페닐임)



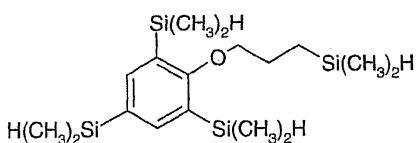
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, n = 3, 아릴 = 페닐임)



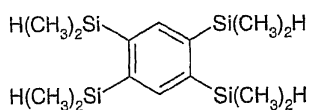
(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 3$ , 아릴 = 페닐임)



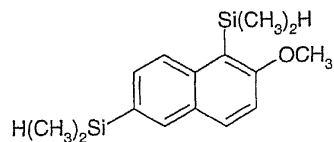
(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 2$ , 아릴 = 페닐임)



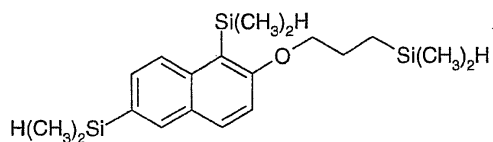
(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 3$ , 아릴 = 페닐임)



(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 4$ , 아릴 = 페닐임)

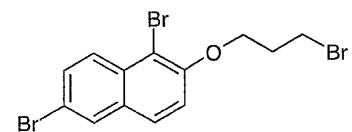
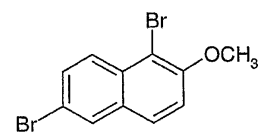
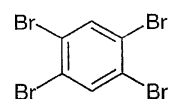
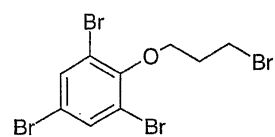
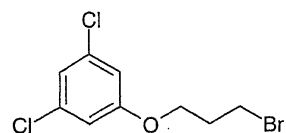
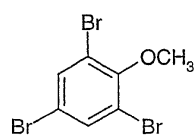
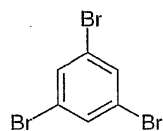
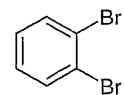
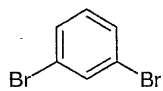
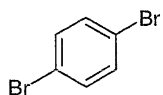


(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 2$ , 아릴 = 나프틸임)

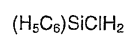
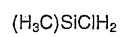
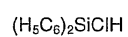
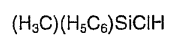
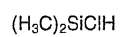


(여기서,  $A = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $n = 2$ , 아릴 = 나프틸임)

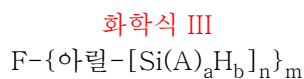
하기 화합물은 화학식 II에 따른 요건을 만족하는 제자리 그리냐르 반응을 통한 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 바람직한 금속 유기 성분의 폴리할로젠화 전구체 (i)의 예이다.



하기 화합물은 화학식 II의 요건을 만족하는 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 바람직한 규소 함유 성분 (ii)의 예이다.



추가 바람직한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 구조 요소  $\{\text{아릴}-[\text{Si}(\text{A})_a\text{H}_b]_n\}_m$ 의 분자 내에 하나 초과와 방향족 잔기 (즉,  $m \geq 2$ )를 포함하며, 하기 화학식 III으로 나타낼 수 있으며, 그 지수는 상기 정의된 바와 같다.



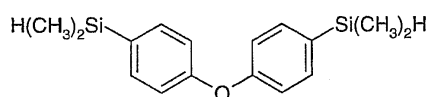
식 중,

$m = 2, 3$  또는  $4$  (바람직하게는  $2$ );

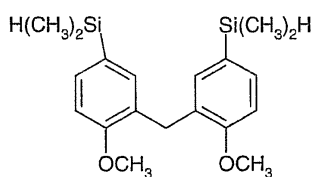
$n = 1, 2, 3, 4, 5$  또는  $6$  (바람직하게는  $2$  내지  $4$ );

$\text{F}$  = (시클로)지방족 잔기 ( $\text{C}_0$  내지  $\text{C}_{25}$ , 바람직하게는  $\text{C}_0$  내지  $\text{C}_9$ 의 알카디일) (여기서,  $\text{C}$  및/또는  $\text{H}$  원자는 또한  $\text{O}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$  및  $\text{Si}$  원자로 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되며, 지수는 상기 정의된 바와 같다.

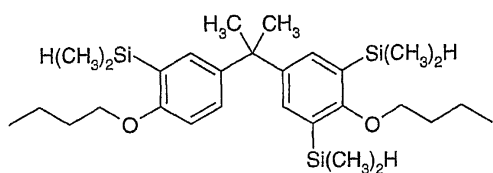
화학식 III에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



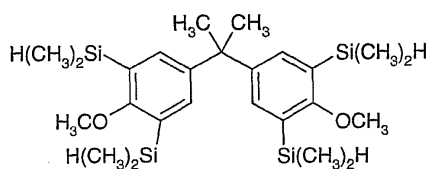
(여기서,  $\text{A} = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 1$ ,  $\text{F} = \text{C}$ 가  $\text{O}$ 로 치환된  $\text{C}_1$ , 아릴 = 페닐임)



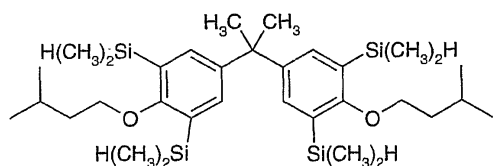
(여기서,  $\text{A} = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 1$ ,  $\text{F} = \text{C}_1$ , 아릴 = 페닐임)



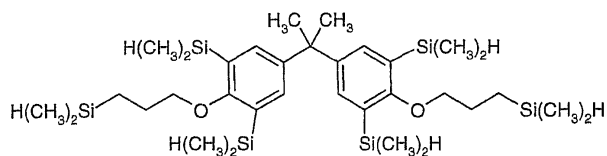
(여기서,  $\text{A} = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 1, 2$ ,  $\text{F} = \text{C}_3$ , 아릴 = 페닐임)



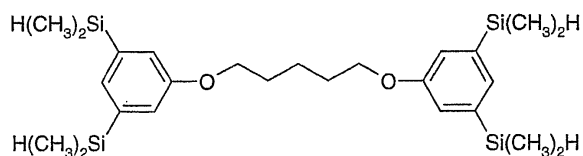
(여기서,  $\text{A} = \text{C}_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 2$ ,  $\text{F} = \text{C}_3$ , 아릴 = 페닐임)



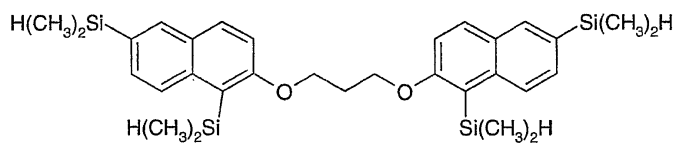
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, F = C<sub>3</sub>, 아릴 = 페닐임)



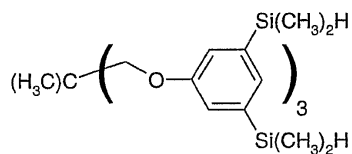
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, F = C<sub>3</sub>, 아릴 = 페닐임)



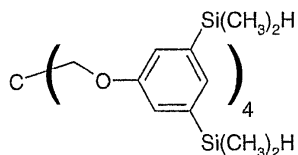
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, F = C가 O로 부분적으로 치환된 C<sub>7</sub>, 아릴 = 페닐임)



(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, F = C가 O로 부분적으로 치환된 C<sub>5</sub>, 아릴 = 나프틸임)

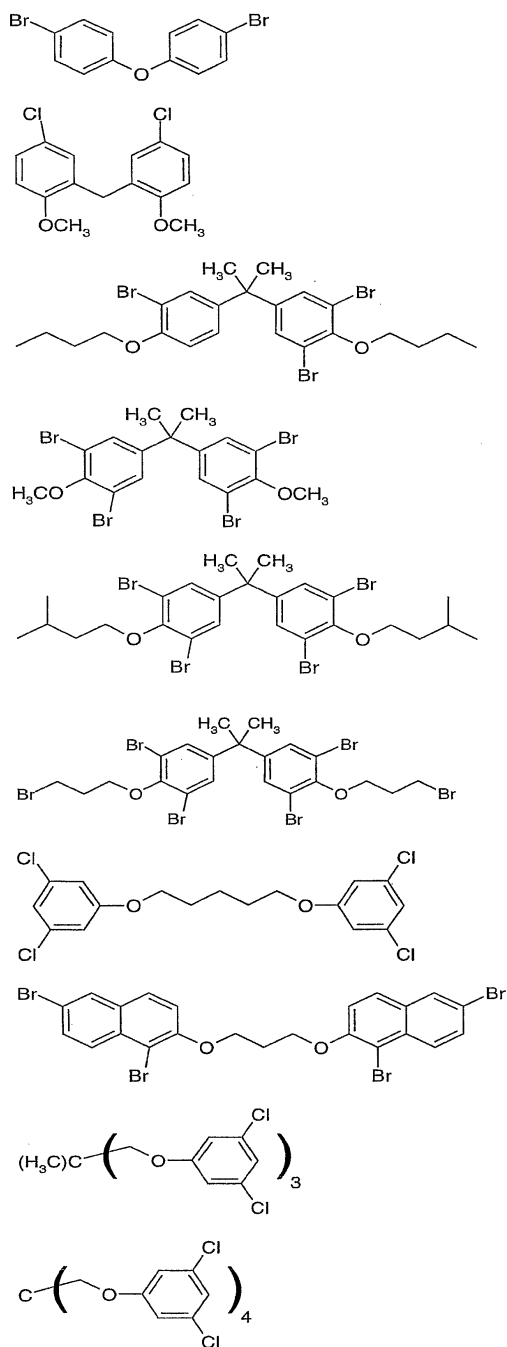


(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 3, n = 2, F = C가 O로 부분적으로 치환된 C<sub>8</sub>, 아릴 = 페닐임)

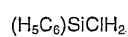
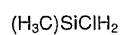
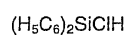
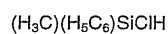
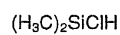


(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 4, n = 2, F = C가 O로 부분적으로 치환된 C<sub>9</sub>, 아릴 = 페닐임)

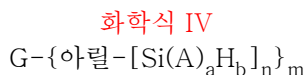
하기 화합물은 화학식 III에 따른 요건을 만족하는 제자리 그리냐르 반응을 통한 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 금속 유기 성분의 바람직한 폴리할로겐화 전구체 (i)의 예이다.



하기 화합물은 화학식 III에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 함유 성분(A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 바람직한 규소 함유 성분 (ii)의 예이다.



추가 바람직한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>H<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub> 분자 내에 하나 초과와 방향족 잔기를 포함하며, 화학식 IV로 나타낼 수 있으며, 그 지수는 상기 정의된 바와 같다.



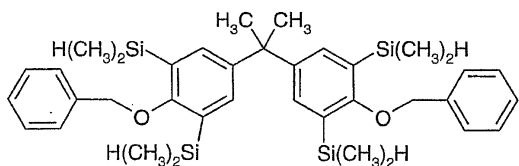
식 중,

$m = 2, 3$  또는  $4$  (바람직하게는  $2$ );

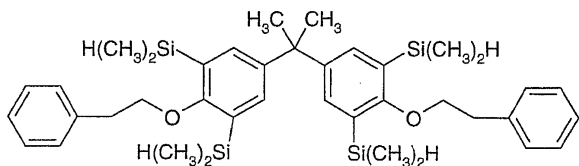
$n = 1, 2, 3, 4, 5$  또는  $6$  (바람직하게는  $2$  내지  $4$ );

$G =$  (시클로)지방족 또는 방향족 또는 (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기 ( $C_1$  내지  $C_{100}$ , 바람직하게는  $C_3$  내지  $C_{63}$ 의 디일) (여기서, C 및/또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되며, 지수는 상기 정의한 바와 같다.

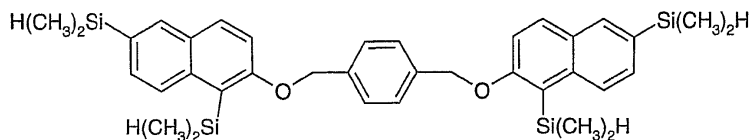
화학식 IV에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



(여기서,  $A = C_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 2$ ,  $G = C_3$ , 아릴 = 페닐임)

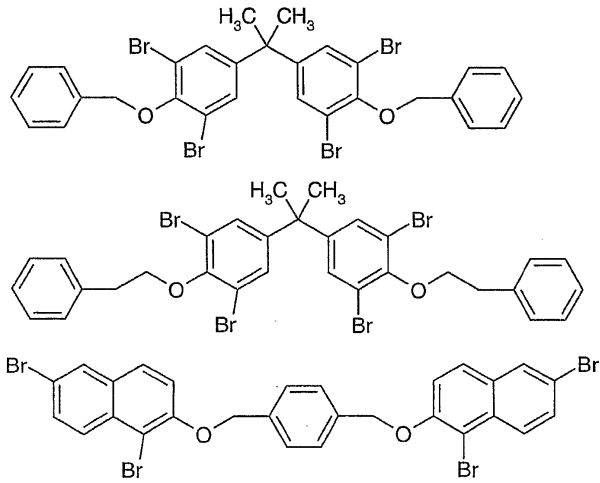


(여기서,  $A = C_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 2$ ,  $G = C_3$ , 아릴 = 페닐임)

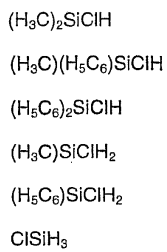


(여기서,  $A = C_1$ ,  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $m = 2$ ,  $n = 2$ ,  $G = C$ 가 O로 부분적으로 치환된  $C_{10}$ , 아릴 = 나프틸임)

하기 화합물은 화학식 IV에 따른 요건을 만족하는 제자리 그리냐르 반응을 통한 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 바람직한 금속 유기 성분의 폴리할로젠화 전구체 (i)의 예이다.

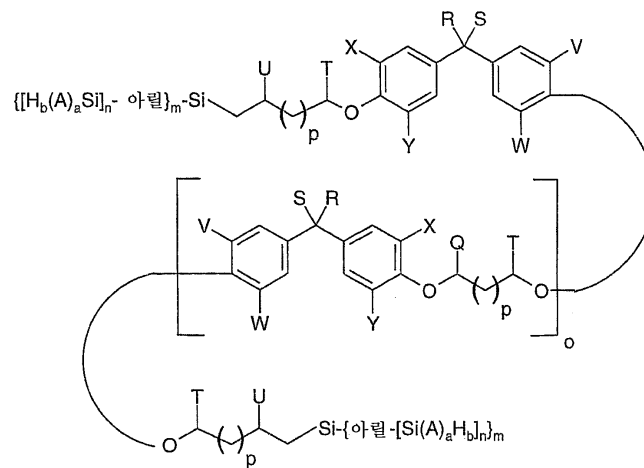


하기 화합물은 화학식 IV에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 I에 따라 사용된 규소 함유 성분 (ii)의 바람직한 예이다.



화학식 IV의 더욱 상세한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 화학식 IVa로 나타낼 수 있으며, 그 지수는 상기 정의된 바와 같다.

화학식 IVa



식 중,

$p = 0, 1, 2, 3$  또는  $4$ ;

$o = 0, 1, 2, 3, 4$  또는  $5$ ;

$\text{Q} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;

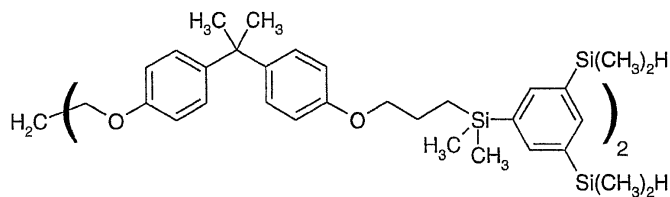
R,S = H, CH<sub>3</sub>, 페닐 또는 C<sub>5-9</sub> 알카디일 (예, R + S = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 또는 CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>);

T,U = H 또는 CH<sub>3</sub>;

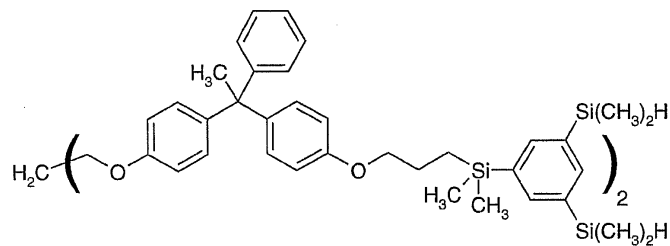
V,W,X,Y = H, Br 또는 Cl로부터 서로 독립적으로 선택되며,

지수는 상기 정의된 바와 같다.

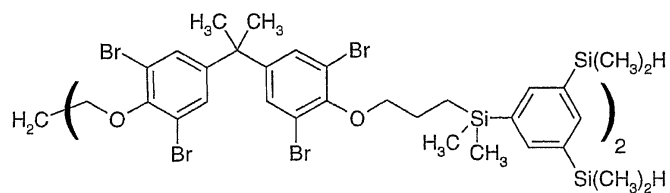
화학식 IVa에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



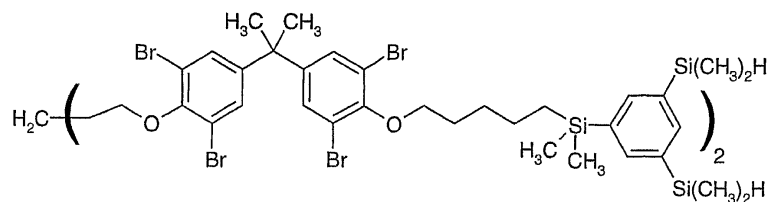
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>49</sub>, 아릴 = 페닐임)



(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>59</sub>, 아릴 = 페닐임)



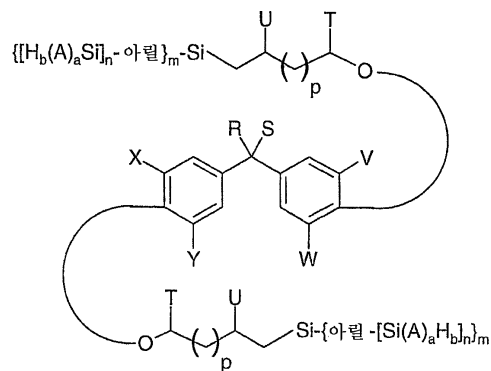
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 Br, O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>57</sub>, 아릴 = 페닐임)



(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 Br, O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>63</sub>, 아릴 = 페닐임)

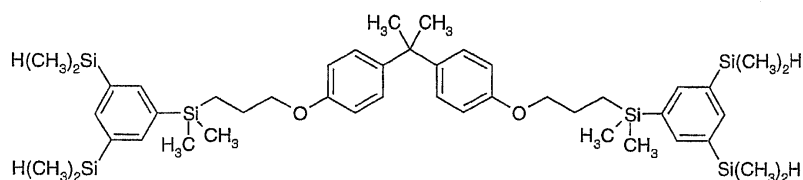
o = 0인 경우 화학식 IVa의 또다른 더욱 상세한 실시양태에서, 카르보실란 함유 성분 (A)는 화학식 IVb로 나타낼 수 있다.

화학식 IVb

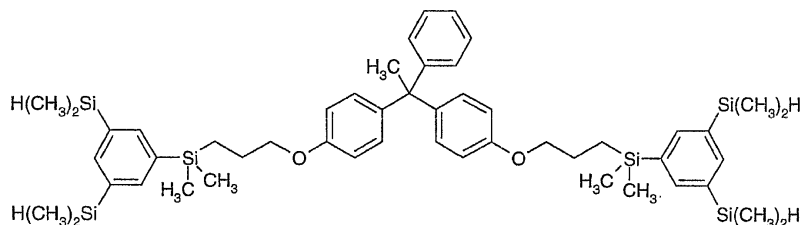


식 중, 지수는 상기 정의된 바와 같다.

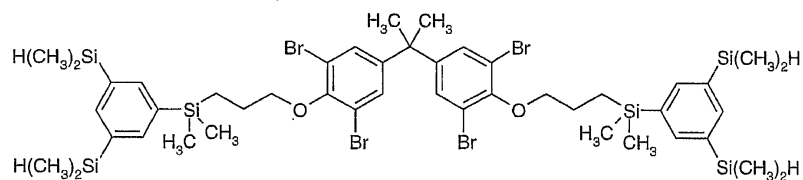
화학식 IVb에 따르면, 하기 구조식이 카르보실란 함유 성분 (A)의 바람직한 예이다.



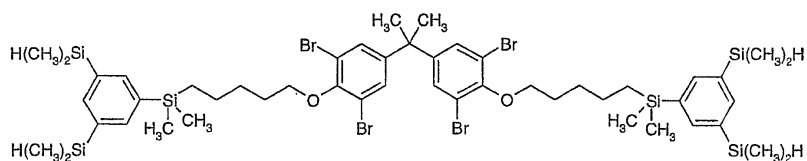
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>29</sub>, 아릴 = 페닐임)



(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>34</sub>, 아릴 = 페닐임)

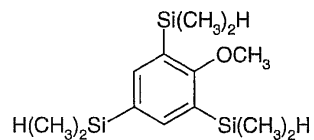
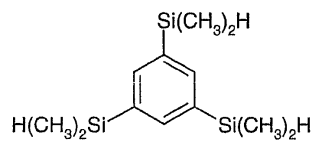


(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 Br, O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>33</sub>, 아릴 = 페닐임)

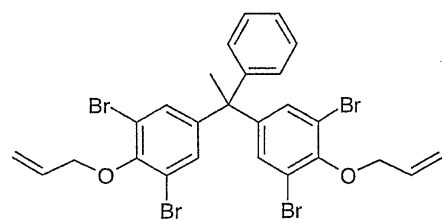
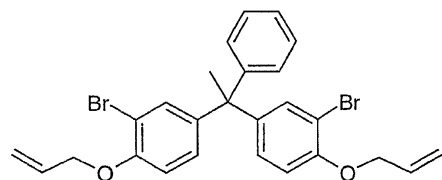
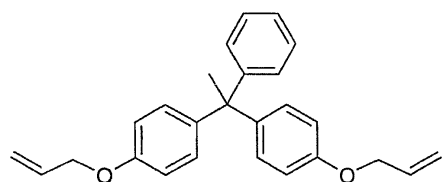
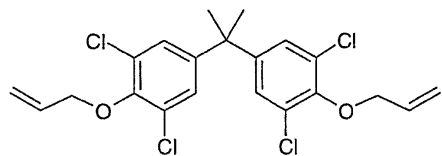
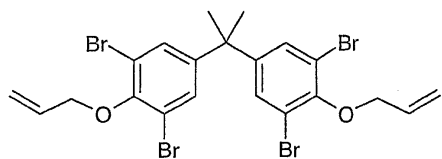
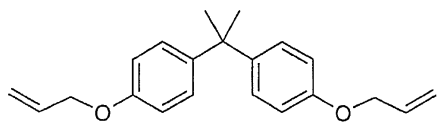
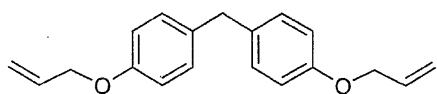


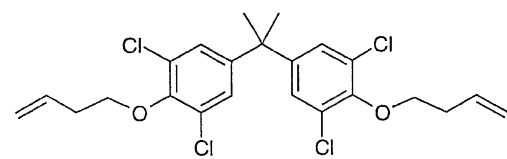
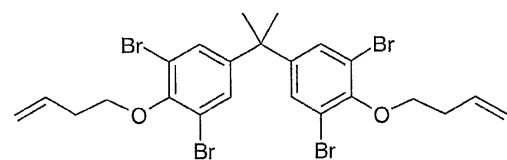
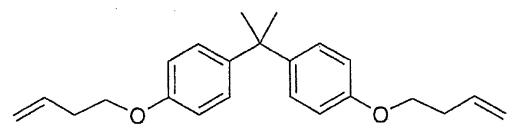
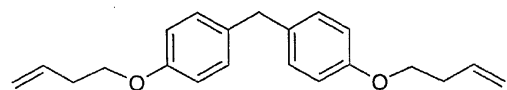
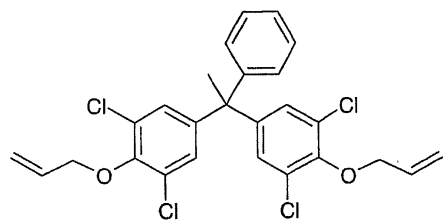
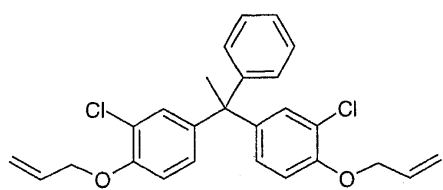
(여기서, A = C<sub>1</sub>, a = 2, b = 1, m = 2, n = 2, G = C가 Br, O 및 Si로 부분적으로 치환된 C<sub>37</sub>, 아릴 = 페닐임)

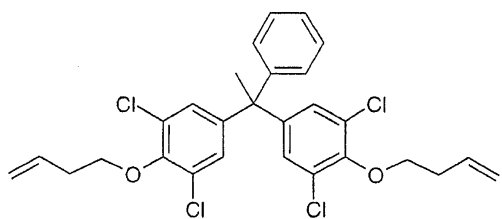
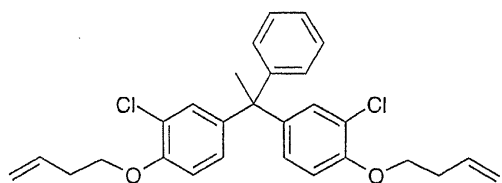
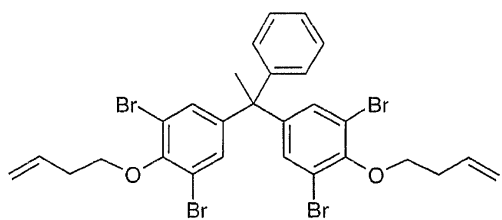
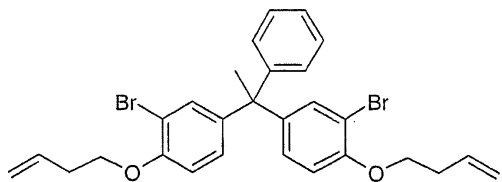
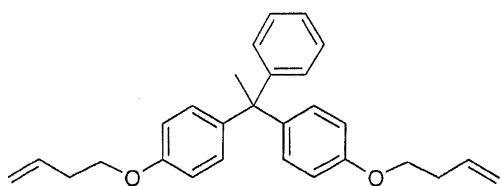
하기 화합물은 화학식 IVa 및 IVb에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 함유 성분 (A)의 합성을 위해 반응식 II에 따라 사용된 바람직한 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (iv)의 예이다.

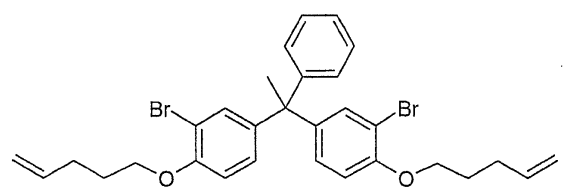
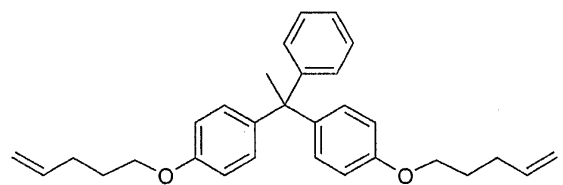
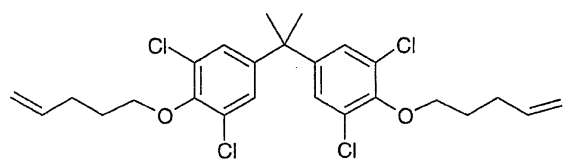
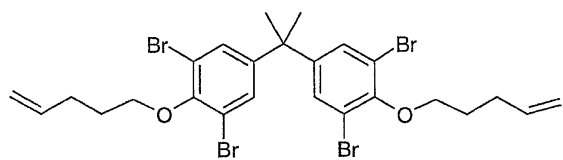
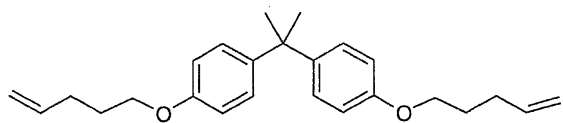
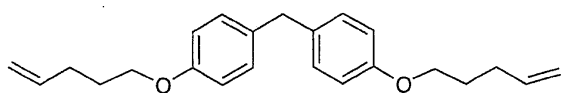


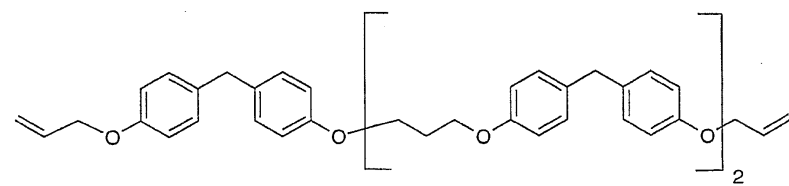
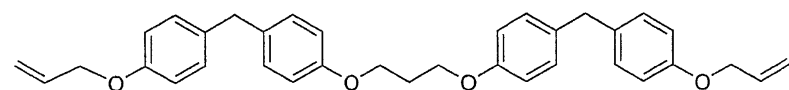
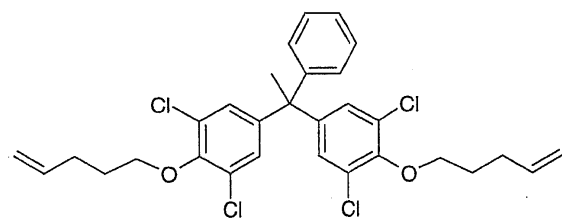
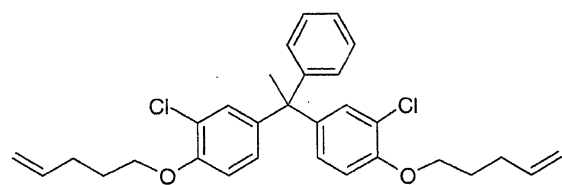
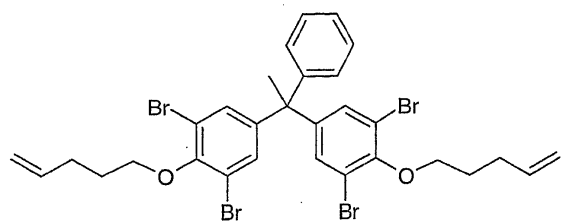
규소 무함유 디올레핀 전구체 (v)의 바람직한 예는 하기와 같다.

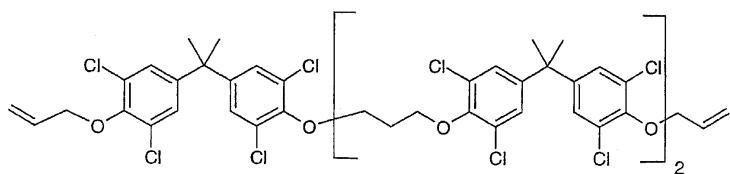
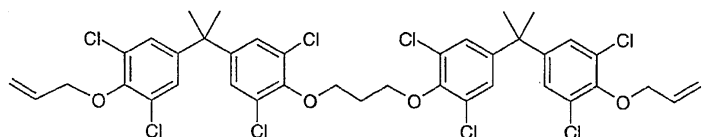
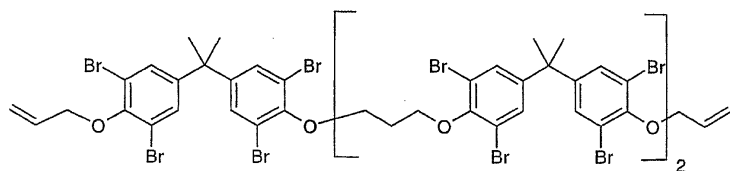
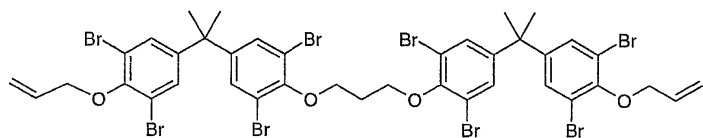
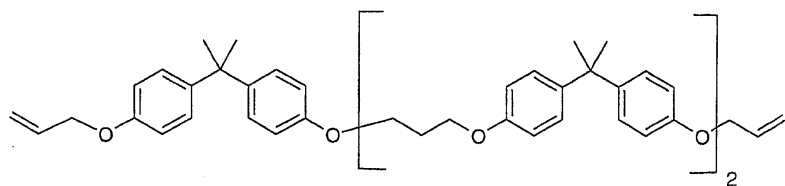
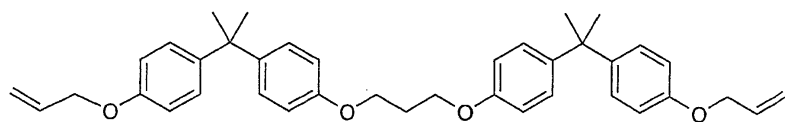


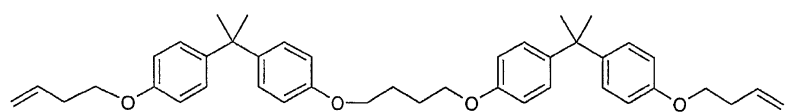
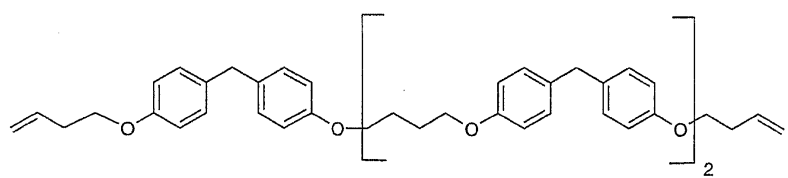
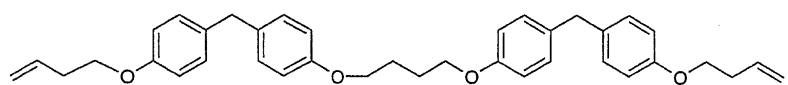
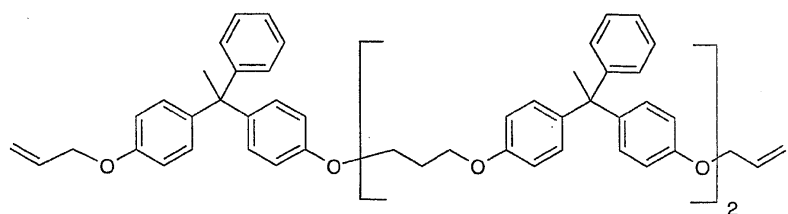
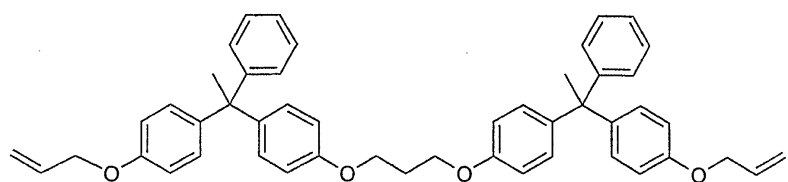


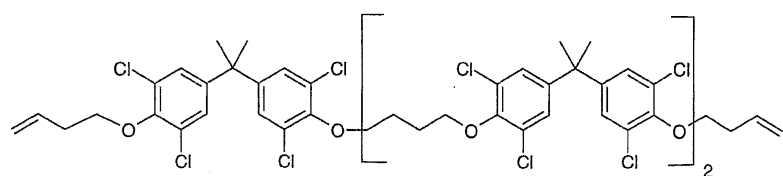
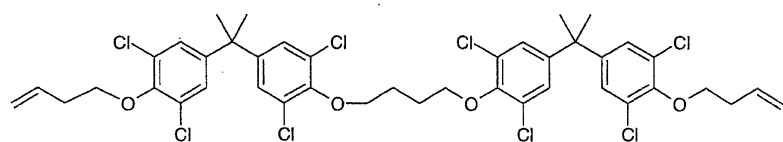
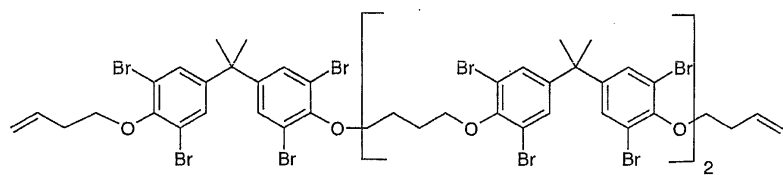
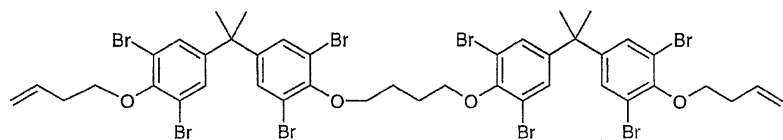
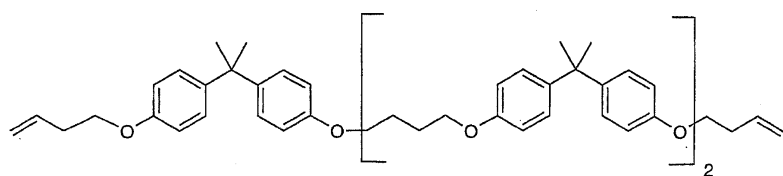


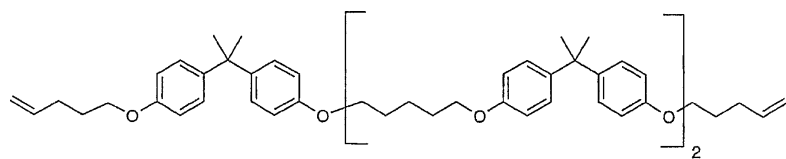
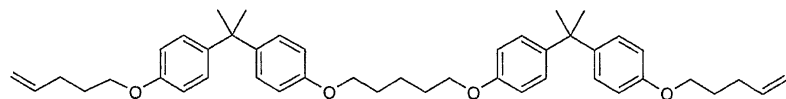
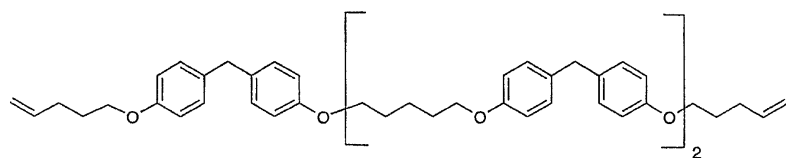
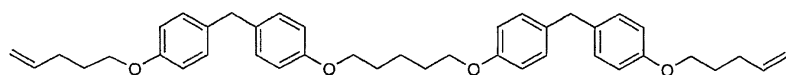
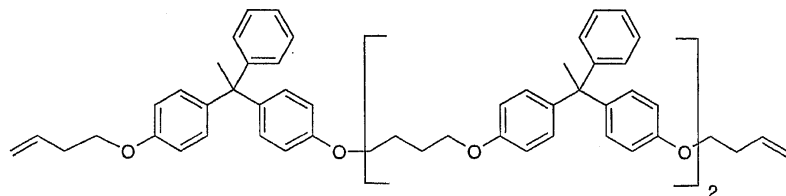
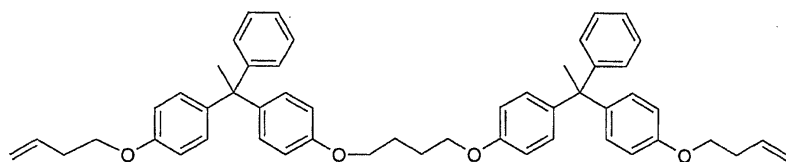


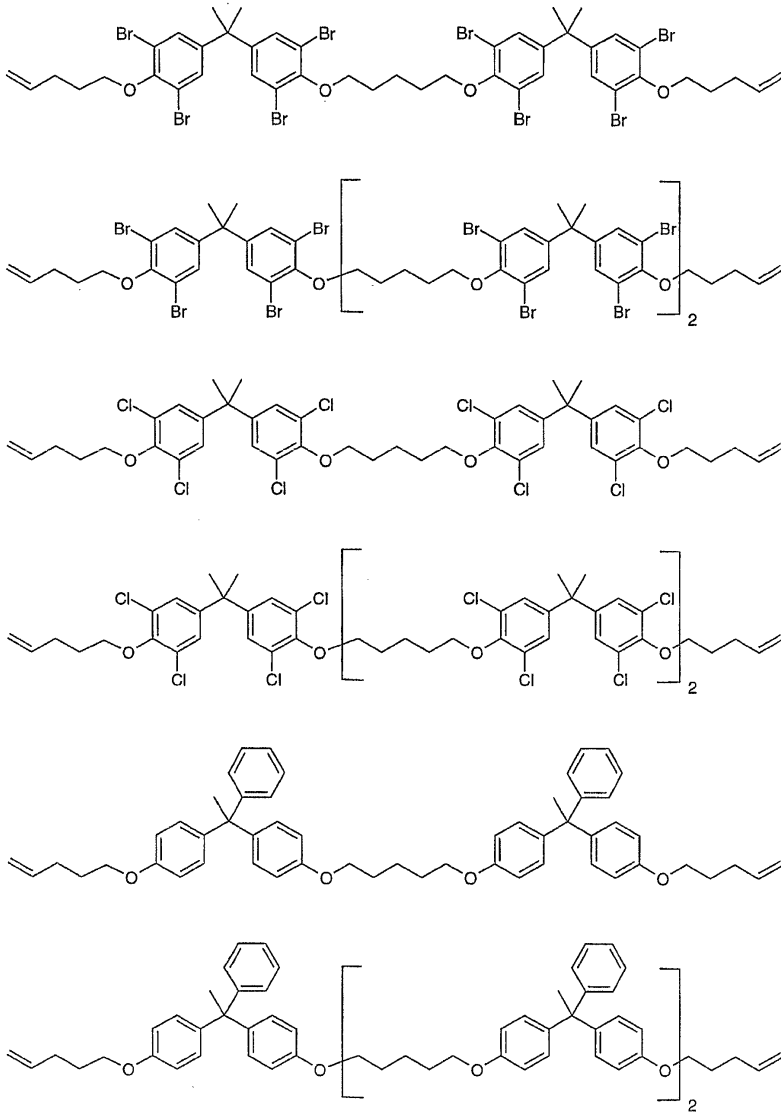












유용한 불포화 성분 (B1)은 히드로실릴화 반응을 통해 카르보실란 함유 성분 (A)와 반응할 수 있다. 상기 불포화 성분 (B1)은 올레핀기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 카르보실란 유도된 화합물, 및 올레핀기를 갖는 기타 규소 무함유 화합물을 포함한다. 불포화 성분 (B1)은 바람직하게는 분자 당 2개 이상의 올레핀기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 분자 당 2개 이상의 올레핀기를 갖는 카르보실란 및/또는 분자 당 2개 이상의 올레핀기를 갖는 규소 무함유 화합물이다.

유용한 에폭시 성분 (B2)는 에폭시의 금속 유도된 양이온성 개환 중합 반응을 통해 카르보실란 함유 성분 (A)와 반응할 수 있다. 상기 에폭시 성분 (B2)는 에폭시기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 카르보실란 유도된 화합물, 및 에폭시기를 갖는 기타 규소 무함유 화합물일 수 있다. 에폭시 성분 (B2)는 바람직하게는 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 갖는 유기폴리실록산 및/또는 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 갖는 카르보실란 및/또는 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 갖는 규소 무함유 화합물이다. 상기 에폭시 성분의 예는 US 제6,245,828 A1호, EP 1 368 402 A1호 및 US 제2003035899 A1호에서 발견될 수 있다.

유용한 개시제 (C)는 불포화 화합물 (B1) 및/또는 에폭시 화합물 (B2)의 존재 하에 조성물의 카르보실란 함유 성분 (A)의 경화를 개시할 수 있다.

상기 개시제는 광 경화 또는 화학적 경화 개시제일 수 있다. 두 종류의 개시제 모두 당업자에게 공지되어 있다.

상기 개시제의 대표적인 예는 예를 들어, 문헌 [Marciniec, B., Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, p8ff., Pergamon Press, Oxford, 1992] 또는 U.S. 특허 제5,145,886호, 제6,046,250호, 제6,376,569호에 기재된 바와 같이, 백금 (산화 상태 0 및/또는 +2), 팔라듐 (산화 상태 0 및/또는 +2), 또는 로듐 (산화 상태 0 및/또는 +1)의 복합체를 포함한다.

개시제 (C)는 바람직하게는, 테트라메틸디비닐디실록산으로의 환원에 의해 헥사클로로백금 산으로부터 제조된 백금 복합체이다. 이들 화합물은 공지되어 있다. 부가 가교결합을 촉진할 수 있는 기타 백금 화합물이 또한 적절하다. 적절한 백금-실록산 복합체의 예는 예를 들어, U.S. 특허 제3,715,334호, 제3,775,352호 및 제3,814,730호에 기재되어 있다. 백금 촉매는 바람직하게는, 각각 원소 백금으로서 계산하여 0.00005 내지 0.5중량%, 특히 0.0002 내지 0.2중량%의 양으로 사용되고, 성분 (A) 내지 (E)의 존재하는 물질의 전체 중량과 관련있다.

반응성을 조절하기 위해, 엘라스토머에 대한 미성숙 가교결합을 예방하는 억제제를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 억제제는 공지되어 있으며, 예컨대 U.S. 특허 제3,933,880호에 기재되어 있다. 그 예는 아세틸렌 불포화 알콜, 예컨대 3-메틸-1-부틴-3-올, 1-에티닐시클로헥산-1-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 3-메틸-1-펜틴-3-올을 포함한다. 비닐 실록산 기재 억제제의 예는 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐 실록산 및 폴리-, 올리고- 및 디실록산 함유 비닐기를 포함한다.

본 발명의 조성물은 또한 충전제 (D), 바람직하게는 석영, 미분 유리, 실리카겔과 같은 무기 충전제, 및 발열성 규산 및 침전 규산 또는 이들의 과립을 포함할 수 있다. X-선 불투과 충전제가 또한 바람직하게는 적어도 부분적으로 사용된다. 이들은 예를 들어, X-선 불투과 유리, 즉 스트론튬, 바륨 또는 란타늄을 함유하는 유리 (즉, U.S. 특허 제3,971,754호에 따른 것)일 수 있다. 일부 충전제는 X-선 불투과 첨가제, 예컨대 이트륨 트리플루오라이드, 스트론튬 헥사플루오로지르코네이트 또는 희토류 금속의 플루오라이드 (예컨대 EP 0 238 025 A1호에 따른 것)를 함유할 수 있다. 중합체 매트릭스로의 보다 우수한 혼입을 위해, 무기 충전제를 소수화하는 것이 유리할 수 있다. 전형적인 소수화 제제는 실란, 예컨대 (5-헥세닐)트리메톡시실란 또는 [2-(3-시클로헥세닐)-에틸]트리메톡시실란을 포함한다. 충전제는 바람직하게는 <20 $\mu$ m, 특히 <5 $\mu$ m, 더욱 특히 <2 $\mu$ m의 평균 입자 크기, 및 150 $\mu$ m, 특히 70 $\mu$ m, 더욱 특히 25 $\mu$ m의 입자 상한을 갖는다. 상기 충전제는 조성물의 약 3 내지 약 90중량%, 특히 약 25 내지 약 80중량%, 또는 약 50 내지 약 75중량%의 양으로 존재할 수 있다.

비강화성 충전제, 예컨대 석영, 크리스토팔라이트, 칼슘 실리케이트, 규조토, 지르코늄 실리케이트, 몬모릴론석, 예컨대 벤토나이트, 제올라이트, 분자체, 예컨대 나트륨 알루미늄 실리케이트, 금속 옥시드 분말, 예컨대 산화알루미늄 또는 산화아연, 또는 이들의 혼합된 옥시드, 바륨 술페이트, 탄산칼슘, 회반죽, 유리 및 플라스틱 분말이 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

적절한 충전제는 또한 강화성 충전제, 예컨대 발열성 또는 침전된 규산 및 실리카 알루미늄 혼합된 옥시드를 포함한다. 상기 언급된 충전제는 예를 들어, 유기실란 또는 실록산으로의 처리에 의해, 또는 히드록실기의 알콕시기로의 에테르화에 의해 소수화될 수 있다. 한 종류의 충전제 또는 2종 이상의 충전제의 혼합물이 사용될 수 있다.

강화성 및 비강화성 충전제의 조합이 특히 바람직하다. 이에 관해, 강화성 충전제의 양은 약 1 내지 약 10중량%, 특히 약 2 내지 약 5중량%로 변할 수 있다.

지정된 전체 범위, 즉 약 2 내지 약 89중량%에서의 차이는 비강화성 충전제에 의한 것이다.

발열적으로 제조된 고분산 규산, 바람직하게는 표면 처리에 의해 소수화된 규산이 강화성 충전제로서 바람직하다. 표면 처리는 예를 들어, 디메틸디클로로실란, 헥사메틸디실라잔, 테트라메틸시클로테트라실록산 또는 폴리메틸실록산으로 행해질 수 있다.

특히 바람직한 비강화성 충전제는 표면 처리될 수 있는 석영, 크리스토팔라이트, 탄산칼슘 및 나트륨 알루미늄 실리케이트이다. 표면 처리는 일반적으로 강화성 충전제에 대해 기재된 바와 동일한 방법으로 행해질 수 있다.

임의로, 안정화제, 개질제, 염료, 안료, 텍스토평제, 유동성 개질제 또는 용제, 중합체 증점제, 계면활성제 및 희석제(들)과 같은 첨가제 (E)가 단독으로 또는 혼합물로 첨가될 수 있다.

상기 기재된 카르보실란 함유 성분 (A)는 바람직하게는 히드로실릴화 반응 및/또는 에폭시의 금속 유도된 양이온성 개환 중합 반응을 통해, 경화가능한 치과용 조성물 중 단량체로서 사용될 수 있다.

본 발명의 치과용 조성물은 예를 들어, 치과용 충전 물질, 치관 및 치교 물질, 베니어 물질, 인레이(inlay) 또는 온레이(onlay)로서 사용될 수 있다.

카르보실란 함유 성분 (A)는 또한

- a) 카르보실란 함유 성분 (A)를 함유하는 치과용 조성물을 제공하고;
- b) 치과용 조성물을 표면에 적용하고;
- c) 치과용 조성물을 경화하는 것을 포함하는 방법에서, 치과용 물질을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

표면은 통상적으로 치아, 치관 또는 치교의 표면이다.

본 발명의 치과용 조성물은 1부분 혼합물 또는 2부분 혼합물로서 제공될 수 있다. 이는 통상적으로 사용된 개시제에 의존한다. 개시제가 광 경화성이면, 치과용 조성물은 1부분 혼합물로서 제공될 수 있으며, 개시제가 레독스 경화성이면, 치과용 조성물은 2부분 혼합물로서 제공되어야 한다.

따라서, 본 발명은 또한 카르보실란 함유 성분 (A), 불포화 성분 (B1) 및/또는 에폭시 성분 (B2) 및 충전제 (D)를 포함하는 베이스 파트 (I), 및 개시제 (C)를 포함하는 촉매 파트 (II)를 포함하며, 성분 (E)가 베이스 파트 또는 촉매 파트 또는 베이스 파트와 촉매 파트 모두에 존재하는 것인, 파트들로 이루어진 키트에 관한 것이다.

본 발명의 치과용 조성물은 통상적으로 용기 또는 카트리지, 바람직하게는 치과용 콤팩트(compule)에 포장된다. 상기 콤팩트의 예는 U.S. 특허 제5,322,440 A1호 또는 제4,391,590호 또는 제5,165,890호에 기재되어 있다.

본 발명은 또한

- a) 상기 기재된 성분 (A), (B1) 및/또는 (B2), (C), 임의로 (D) 및 임의로 (E)를 제공하며,
- b) 단계 a)의 성분들을 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 성분 (A)는 그리냐르 반응 또는 제자리 그리냐르 반응에 의해 수득가능하거나, 히드로실릴화 반응에 의해 수득가능한 것인, 경화가능한 치과용 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

그리냐르 반응 또는 제자리 그리냐르 반응은 상기 기재된 바와 같이, (폴리)유기금속 관능성 성분 (i) 또는 (폴리)할로젠화 전구체 및 규소 함유 성분 (ii)를 반응시키는 것을 포함한다.

히드로실릴화 반응은 상기 기재된 바와 같이, 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (iv) 및 규소 무함유 디올레핀 전구체 (v)를 반응시키는 것을 포함한다.

## 실시예

본 발명을 이하에 실시예에 의해 설명한다. 실시예는 예시적인 목적일 뿐이며, 본 발명을 제한하고자 의도되는 것은 아니다.

표 1에 열거된 화합물을 상기 기재된 참고 문헌에 따라 제조하고, 그 굴절률 및 점도를 측정하였다.

**[표 1]**

| 화합물의 예                                             | 굴절률   | 점도 [mPa*s] | 분자량 [g/몰] |
|----------------------------------------------------|-------|------------|-----------|
| 참고 화합물 1:<br>1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐-시클로테트라실록산 | 1.434 | 400        | 344.7     |

|                                                                  |       |      |       |
|------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| 참고 화합물 2:<br>1,3,5,7-테트라메틸-시클로테트라실록산                             | 1.387 | 200  | 240.5 |
| 실시에 화합물 1:<br>1,5-비스[3,5-비스(디메틸실릴)페녹시]펜탄                         | 1.531 | 320  | 489.0 |
| 실시에 화합물 2:<br>2,2-비스[3,5-비스(디메틸실릴)-4-[3-디메틸실릴]프로필옥시]-<br>페닐}-프로판 | 1.527 | 1660 | 661.4 |

본 발명에 따른 카르보실란 화합물을 함유하는 치과용 조성물, 및 당업계의 참고 화합물을 함유하는 치과용 조성물을 제조하고, 그 불투명도를 측정하였다.

**[표 2]**

| 양 (중량%)                            | 치과용 조성물의 예 |       |       |
|------------------------------------|------------|-------|-------|
|                                    | 1          | 2     | 3     |
| 참고 화합물 1                           | 20.3       | 28.3  | 33.9  |
| 참고 화합물 2                           | 30.5       |       |       |
| 실시에 화합물 1                          |            | 22.6  |       |
| 실시에 화합물 2                          |            |       | 17.0  |
| (1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐)백금(0) | 1.4        | 1.4   | 1.4   |
| 석영, 평균 입자 크기 < 2 $\mu$ m           | 30.4       | 30.4  | 30.4  |
| 소수화 고분산 규산                         | 17.4       | 17.3  | 17.3  |
| 불투명도 [%]                           | 95.6       | 82.2  | 75.9  |
| 시험편의 정확한 높이 [mm]                   | (3.6)      | (3.6) | (3.6) |