(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
A61K 6/08

(45) 공고일자 2005년10월06일
(11) 등록번호 10-0518998
(24) 등록일자 2005년09월27일

(21) 출원번호 10-2003-0060180
(22) 출원일자 2003년08월29일

(65) 공개번호 10-2005-0023109
(43) 공개일자 2005년03월09일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

주식회사 덴키스트
경기도 군포시 당정동 265

(72) 발명자 박광수
서울특별시 노원구 상계8동 주공11단지아파트 1112-408

박상순
서울특별시 서초구 반포본동 반포주공아파트 18-501

백규현
경기도 고양시 덕양구 행신동 햇빛마을 2416동 901호

김민성
서울특별시 성북구 상월곡동 동아아파트 114-805

한동근
서울특별시 노원구 상계동 694 임광아파트 1-701

(74) 대리인 장수길
주성민

심사관 : 정세준

(54) 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물

요약

본 발명은 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성이 개선된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (이하 "Bis-GMA로 칭함)과 Bis-GMA에 존재하는 히드록시기 (-OH)가 메타크릴레이트기로 치환된 멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머를 혼합한 프리폴리머 혼합물, 희석제, 접착 단량체, 중합개시제, 중합금지제, 광안정제, 산화방지제, 무기 안료 및 무기 충전재가 혼합된 페이스트(paste) A 조성물과, 상기 페이스트 A 조성물의 프리폴리머 혼합물과 동일한 프리폴리머 혼합물, 희석제, 접착 단량체, 환원제, 중합금지제, 광안정제, 산화방지제, 무기 안료 및 무기 충전재가 혼합된 페이스트 B 조성물로 구성된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물에 관한 것이다.

발명의 치과용 자가중합형 레진시멘트는 종래의 자가중합형 레진시멘트보다 우수한 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성을 나타내며, 연고-연고형 시스템으로서 사용이 간편하다.

색인어

레진시멘트, 자가중합, 프리폴리머, 접착 단량체, 무기 충전재

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성이 개선된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (이하 "Bis-GMA로 칭함)과 Bis-GMA에 존재하는 히드록시기 (-OH)가 메타크릴레이트기로 치환된 멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머를 혼합한 프리폴리머 혼합물, 희석제, 접착 단량체, 중합개시제, 중합금지제, 광안정제, 산화방지제, 무기 안료 및 무기 충전재가 혼합된 페이스트(paste) A 조성물과, 상기 페이스트 A 조성물의 프리폴리머 혼합물과 동일한 프리폴리머 혼합물, 희석제, 접착 단량체, 환원제, 중합금지제, 광안정제, 산화방지제, 무기 안료 및 무기 충전재가 혼합된 페이스트 B 조성물로 구성된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물에 관한 것이다.

자가중합형 레진시멘트는 소량 충진된 메틸메타크릴레이트의 성분으로 1950년대에 소개되었으나, 초기에는 큰 중합수축과 변연누출, 치수자극 성향 및 조악한 취급 특성 때문에 거의 사용되지 않았다. 그후, 향상된 성질, 법랑질 부식 기법, 및 상아질에 결합하는 잠재력을 갖는 분자 등의 특성을 가지는 직접 충전용 복합레진의 발달로 인해 많은 종류의 자가중합형 레진시멘트가 상품화되고 있다.

레진시멘트는 높은 압축 강도 및 인장 강도 및 낮은 마멸성과 같은 우수한 물성을 가져, 물 흡수도가 커서 접착 후 물을 흡수하고 팽창하게 되어 파절되는 수용성 시멘트가 사용되지 못하는 심미수복재, 특히 세라믹 비니어 (ceramic veneer) 및 세라믹 크라운 (ceramic crown) 등의 적용시 접착제로 주로 사용되고 있으며, 심미성을 위해서 여러 가지 색조를 갖추고 있는 심미성 레진시멘트의 이용이 늘어나고 있는 추세이다.

하지만, 여전히 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성이 개선된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성이 보다 개선된 치과용 자가중합형 레진시멘트의 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 일반적으로 레진시멘트의 프리폴리머로서 가장 많이 사용되고 있는 Bis-GMA 이외에, Bis-GMA의 히드록시기를 메타크릴레이트기로 치환한 멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머 1종 이상을 기재로 사용하고, 희석재, 무기 충전재, 접착 단량체, 중합개시제 및 기타 첨가제를 적당량 혼합할 경우 물리적, 기계적 특성 및 생체 적합성이 개선된 자가중합형 레진시멘트 조성물이 제조되는 것을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

특히, Bis-GMA의 히드록시기를 메타크릴레이트기로 치환한 다관능성 프리폴리머는 분자량이 크기 때문에 중합 수축이 감소하고, 친수성 부분인 히드록시기가 1 내지 2개가 메타크릴레이트기로 치환되기 때문에 2작용성 메타크릴레이트인 Bis-GMA에 비해 가교 반응에 참여할 수 있는 확률이 높을 뿐만 아니라 미반응 단량체라 할지라도 분자량이 커서 용출 가능성이 낮아, 이를 프리폴리머로서 사용할 경우 물 흡수도와 물 용해도의 감소에 유리하며, 또한 수소 결합이 가능한 부분이 감소하여 점도가 낮아지고 따라서 많은 양의 무기 충전재가 혼합될 수 있음을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

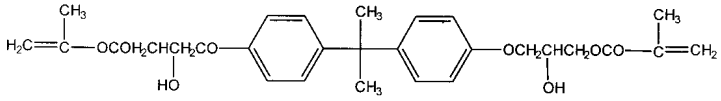
이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물은

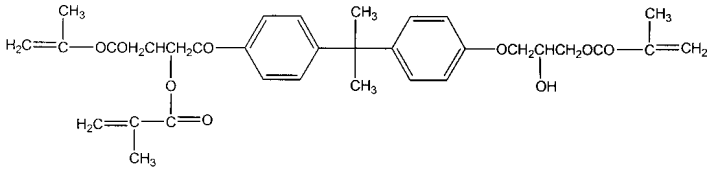
하기 화학식 1의 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (Bis-GMA)과 하기 화학식 2의 삼관능성 메타크릴레이트 (Tri-GMA) 혼합물, Bis-GMA와 하기 화학식 3의 사관능성 메타크릴레이트 (Tetra-GMA) 혼합물, 및 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 프리폴리머 혼합물 1 내지 25 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 접착 단량체 0.1 내지 15 중량%, 중합개시제 0.1 내지 3 중량%, 중합금지제 0.1 내지 3 중량%, 광안정제 0.1 내지 2 중량%, 산화방지제 0.1 내지 2 중량%, 무기 안료 0.005 내지 1 중량% 및 100 중량%을 이루는 나머지 양의 무기 충전재가 혼합된 페이스트(paste) A 조성물과

상기 페이스트 A 조성물의 프리폴리머 혼합물과 동일한 조성의 프리폴리머 혼합물 1 내지 25 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 접착 단량체 0.1 내지 15 중량%, 환원제 0.1 내지 3 중량%, 중합금지제 0.1 내지 3 중량%, 광안정제 0.1 내지 2 중량%, 산화방지제 0.1 내지 2 중량%, 무기 안료 0.005 내지 1 중량% 및 100 중량%을 이루는 나머지 양의 무기 충전재가 혼합된 페이스트 B 조성물로 구성된 연고-연고형 시스템의 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물이다.

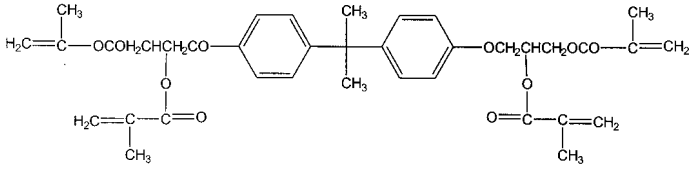
화학식 1



화학식 2

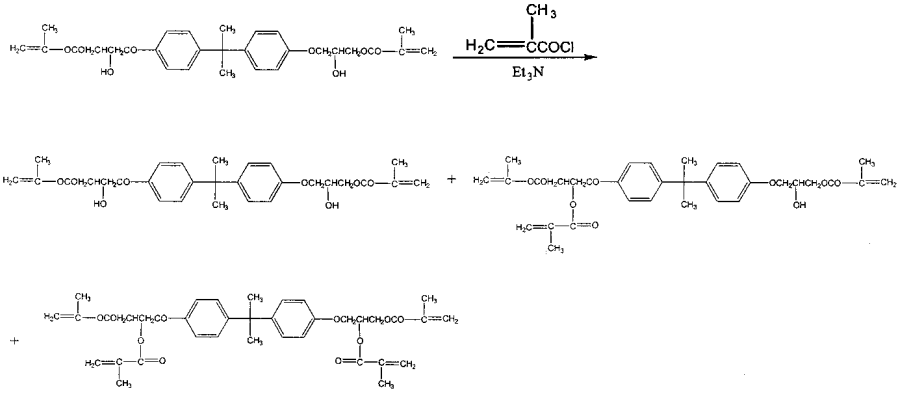


화학식 3



본 발명의 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물에서 기재로 사용되는 프리폴리머 혼합물을 구성하는 화학식 2의 Tri-GMA 및 화학식 3의 Tetra-GMA 프리폴리머는 반응식 1에 따라, 화학식 1의 Bis-GMA 분자 중에 존재하는 2개의 히드록시기 중 적어도 하나의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환함으로써 합성할 수 있다. 즉, Tri-GMA 및 Tetra-GMA는 반응식 1에서 보는 바와 같이, Bis-GMA를 유기 아민, 예를 들면 트리에틸아민의 존재하에 메타크릴로일클로라이드와 반응시켜 정량적으로 합성할 수 있다. 이 혼합물은 컬럼에 에틸아세테이트와 노말헥산의 부피 비를 1 : 1로 하는 전개액을 통과시켜 각각의 프리폴리머로 분리될 수 있다. 이렇게 분리된 각 프리폴리머를 본 발명에 따라 다시 혼합하여 사용할 수 있으며, 또한 각 프리폴리머의 목적하는 비율에 따라 반응 조건 및 Bis-GMA에 대한 메타크릴로일클로라이드의 몰비를 조절하여 반응시킴으로써 생성된 생성물을 분리 과정없이 본 발명에서 바로 사용할 수 있다.

반응식 1



이러한 프리폴리머 혼합물은 조성물의 총중량의 1 내지 25 중량%의 함량으로 본 발명에 따른 자가중합형 레진시멘트 조성물에 사용된다.

본 발명의 프리폴리머 혼합물은 Bis-GMA와 Tri-GMA 혼합물, Bis-GMA와 Tetra-GMA 혼합물, 또는 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물일 수 있다. Bis-GMA와 Tri-GMA 혼합물을 본 발명의 프리폴리머 혼합물로 사용할 경우 Bis-GMA와 Tri-GMA를 95 내지 5 중량% 대 5 내지 95 중량% 비율로 사용한다. Bis-GMA와 Tetra-GMA 혼합물을 본 발명의 프리폴리머 혼합물로 사용할 경우는 Bis-GMA와 Tetra-GMA를 95 내지 5 중량% 대 5 내지 95 중량% 비율로 사용하며, Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물을 본 발명의 프리폴리머 혼합물로 사용할 경우는 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA를 90 내지 5 중량% 대 90 내지 5 중량% 대 90 내지 5 중량%의 비율로 사용한다.

본 발명의 조성물에는 프리폴리머 혼합물의 점도를 감소시키기 위해서 희석제가 사용된다. 희석제로는 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(DEGDMA), 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트 등이 적합하며, 조성물 총중량의 1 내지 20 중량%의 양으로 함유된다.

본 발명의 조성물에는 레진시멘트의 기계적 물성을 향상시키고 또한 엑스선에 대해 불투과성을 주기 위해서 무기 충전재가 사용된다. 무기 충전재는 실란 커플링제로 표면처리된 입도 0.005 내지 20 ㎛의 석영, 바륨 글래스, 바륨 글래스/실리카, 바륨 글래스 혼합물, 석영/바륨 글래스, 실리카, 지르코니아/실리카, 실리카 혼합물, 알루미노 실리케이트, 리튬 알루미노 실리케이트 또는 바륨 알루미노 실리케이트 등이 바람직하며, 전체 조성물 중량의 40 내지 85 중량%의 양으로 첨가된다.

무기 충전재의 표면 처리에는 실란 계통의 커플링제가 주로 사용된다. 대표적인 예로 감마-메타크릴옥시 프로필트리메톡시 실란(γ-MPS), 비닐 트리에톡시 실란, 디메틸 디클로로 실란, 헥사메틸렌 디실리잔, 디메틸 폴리실록산 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물에서 치아 및 금속과 레진시멘트간의 결합력을 향상시키기 위해 접착 단량체가 사용된다. 접착 단량체로는 메타크릴산, 말레인산, p-비닐벤조산, 11-메타크릴옥시-1,1-운데칸디카르복실산(MAC-10), 1,4-디메타크릴옥시에틸피로멜리트산, 6-메타크릴옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산, 4-메타크릴옥시메틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-메타크릴옥시에틸트리멜리트산(4-MET) 및 그 무수물(4-META), 4-메타크릴옥시부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-[2-히드록시-3-메타크릴옥시]부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 2,3-비스(3,4-디카르복시벤조일록시)프로필메타크릴레이트, 2-,3- 또는 4-메타크릴옥시벤조산, N-o-디메타크릴옥시티로진, o-메타크릴옥시티로진, N-메타크릴옥시티로진, N-메타크릴옥시페닐알라닌, N-메타크릴로일-p-아미노벤조산, N-메타크릴로일-o-아미노벤조산, 글리시딜메타크릴레이트와 N-페닐글리신 또는 N-톨릴글리신의 부가물, 4-[(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필)아미노]프탈산, 3- 또는 4-(N-메틸-N-2-하이드록시-3-메타크릴옥시아미노)프탈산, 메타크릴로일아미노살리실산 및 메타크릴옥시살리실산, 3,3,4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 무수물(BTDA) 또는 3,3,4,4-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 1몰의 첨가 반응물 및 2-(3,4-디카르복실벤조일록시)1,3-디메타크릴옥시프로판, 2-메타크릴옥시에틸아시드 포스페이트, 2- 및 3-메타크릴옥시프로필아시드 포스페이트, 4-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 6-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 8-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 10-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 12-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 비스(2-메타크릴옥시에틸)아시드 포스페이트, 2-메타크릴옥시에틸페닐아시드 포스페이트, 2-메타크릴옥시에틸

p-메톡시페닐아시드 포스페이트, 2-설포에틸메타크릴레이트, 2-또는 1-설포-1 또는 2-프로필메타크릴레이트, 1-또는 3-설포-2-부틸 메타크릴레이트, 3-브로모-2-설포-2-프로필메타크릴레이트, 3-메톡시-1-설포-2-프로필메타크릴레이트, 1,1-디메틸-2-설포에틸메타크릴아미드 프로판설폰산 및 2-메틸-2-메타크릴아미드 프로판설폰산을 조성물 총중량의 0.1 내지 15 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

본 발명의 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물은 중합개시제와 촉매가 혼합되면 라디칼을 형성시키고, 생성된 라디칼이 단량체의 중합 반응을 개시하여 경화된다. 중합 반응은 주로 개시제와 아민계 촉매를 사용한다. 개시제는 BPO와 아조비스아이소뷰틸로니트릴(AIBN)이 있으며 조성물 총중량을 기준으로 0.1 내지 3 중량%로 첨가되며 개시제에 의해 수소를 빼앗기면 실제로 중합을 개시하는 환원제로서는 N,N-디히드록시메틸-p-톨루이딘, N,N-디히드록시에틸-p-톨루이딘 등을 조성물 총중량의 0.1 내지 3 중량%의 양으로 첨가할 수 있다.

기타 첨가제로는 중합 금지제, 광안정제, 산화안정제 및 레진시멘트의 색조를 맞추기 위한 안료 등이 사용될 수 있다. 중합 금지제로는 히드로퀴논(HQ), 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 히드로퀴논 모노에틸 에테르 등을 조성물 총중량의 0.01 내지 3 중량%의 양으로, 광안정제로서는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 옥틸-p-메톡시시나메이트, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 디소듐-2,2-디히드록시-4,4-디메톡시벤조페논-5,5-디설퍼네이트, 티누빈을 조성물 총중량의 0.01 내지 2 중량%의 양으로, 산화방지제로서는 N-옥타데실-3-(3,5-디테트라부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 사이클릭 네오펜타테르라리 비스(옥타데실 포스페이트), 4,4-부틸아이딘비스(3-메틸-6-테트라-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 트리(2,4-디테트라부틸페닐)포스파이트, 2,6-디터셔리부틸-4-메틸페놀 부틸레이티드 히드록시 톨루엔(BHT)을 조성물 총중량의 0.01 내지 3 중량%의 양으로, 그리고 안료로서는 산화철계 및 티타늄 디옥시드 무기 안료를 조성물 총중량의 0.005 내지 1 중량%의 양으로 첨가할 수 있다.

본 치과용 자가중합형 레진시멘트의 제조 공정은 진공 혼합기를 사용하며, 혼합 및 탈포를 쉽게 할 수 있다.

제조된 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물의 물성은 하기 방법에 따라 평가하였다.

1) 중합 수축율

원통 모양의 시편(6.0 x 3.3 mm)을 주형에 넣은 후 3분간 경화시킨다. 경화전·후 시료의 밀도 (d)를 비중병을 이용하여 측정하여 다음 식에 따라 중합 수축율을 계산한다.

$$\text{중합 수축율}(\%) = \left(1 - \frac{d_{\text{중합후}}}{d_{\text{중합전}}}\right) \times 100$$

2) 물 흡수도와 물 용해도

레진시멘트 조성물을 직경이 약 6 mm, 두께가 약 3 mm인 시편을 만들어 경화시킨 후, 경화된 시편의 중량을 측정하고, 37℃로 유지되는 증류수에 담가 24시간 또는 48시간마다 꺼내어 표면의 수분을 제거한 다음, 중량을 측정하여 다음 식에 따라 물 흡수도를 계산한다.

$$\text{물 흡수도}(\%) = \frac{\text{침수후의 중량} - \text{경화후 침수전의 중량}}{\text{경화후 침수전의 중량}} \times 100$$

물 용해도는 시료를 물에서 꺼내 수분을 제거한 후 건조기에서 다시 건조시켜 일정한 무게를 나타낼 때 무게를 측정한 후 다음 식에 따라 용해도를 계산한다.

$$\text{물 용해도}(\%) = \frac{\text{경화후 침수전의 중량} - \text{침수후 완전 건조된 시료의 중량}}{\text{경화후 침수전의 중량}} \times 100$$

3) 피막도

피막도 측정 기구 위에 접촉 면적이 200±5 ㎟ 되고 두께가 5 mm 이상 되는 유리판 두 개를 놓은 후, ±1.25 ㎛ 의 오차한계로 총두께를 측정하여 그 두께를 A라 하고, 위의 유리판을 제거하고 0.1±0.05 ㎖의 혼합한 시멘트를 아래 유리판의

중앙에 피막도 측정 기구의 앞벽봉 하단에 오도록 놓고, 위의 유리판을 원래의 위치에 올려놓는다. 제조자가 제시한 작업 시간 만료 10초전 150±N의 힘을 가한 후 전체의 두께를 측정하여 그 두께를 B라 하여 A와 B의 차이를 기록한 값을 피막도로 한다.

4) 경화시간

23±1℃의 조건하에 금속 몰드를 배치하고, 알루미늄 호일을 깔고 혼합한 시멘트 시료를 수평면이 되게 채운다. 혼합이 끝난 60초 이후에, 주의 깊게 압흔기의 하부를 시멘트의 표면위에 수직으로 놓고 5초간 방치한다. 각 시료의 경화시간을 측정하기 전, 2배 확대해서 관찰하였을 때, 바늘이 시멘트에 완전한 둥근 압흔을 만들기에 실패할 때까지 30초 간격으로 압흔표시를 반복하는 시험 주행을 실시하여 대략적인 경화시간을 결정한다. 이와 같이 대략적인 경화시간을 결정한 후 대략적인 경화시간의 30초 이전에 압흔표시를 상기와 같이 시작하고, 10초 간격으로 압흔을 만든다. 혼합이 끝난 시간부터 바늘이 시멘트에 완전한 둥근 압흔을 만들기에 실패할 때까지의 시간을 기록한다. 이 시험을 3회 반복하여 얻은 결과의 평균값을 경화시간을 기록한다.

5) 압축강도

압축강도를 측정하기 위한 장치는 크로스헤드 속도 0.75 ±0.30 mm/min로 가동한다.

혼합이 끝난 후, 잘려지는 틀에 약간 넘치도록 60초 이내로 시멘트를 채운다. 아래판 위에 압축강도 시험을 위한 시료 제작에 사용되는 틀과 클램프 약간의 압력을 가한다. 덩어리로 성형되어진 시멘트를 꺼내고 상부 금속판을 틀 위에 놓고 함께 압착한다. 나사달린 클램프 안에 틀과 판을 넣고 튼튼하게 조인다. 혼합이 끝난 이후, 120초 이내에 캐비닛으로 전체 구성물을 옮긴다. 혼합이 끝난 후 1시간이 경과하면, 판을 제거하고, 시편의 종단부를 그것의 장축에 수직이 되도록 연마한다. 젖은 실리콘카바이드 종이(400등급)를 이용하면, 이를 쉽게 할 수 있는데, 연마재는 결이 거칠어서는 안된다. 표면을 다듬는 것이 끝나면 틀에서 시편을 제거하고, 공기로 생긴 공극 또는 깨진 가장자리가 있는지를 확대경 없이 육안으로 검사한다. 5개의 시료를 준비하는데, 각각의 시료가 준비되는 즉시, 그것을 국제규격의 3급에 해당하는 물에 담근다. 서로 수직이 되도록 정확도 ±0.01 mm의 범위에서 2번 측정하여 그 평균으로 시료의 직경을 계산한다.

혼합이 끝난 24시간 이후에, 물성시험기의 압축판 사이에 가장자리를 편평하게 다듬은 시료를 위치시키고, 시료의 장축에 압축하중을 가한다. 시료가 부러졌을 때, 가해진 하중을 기록하고, 다음 식에 따라 압축강도를 계산한다.

$$C = \frac{4\rho}{\pi S d^2}$$

상기 식에서, ρ는 최대하중 (N)이고, d는 시편의 직경 (mm)이다.

6) 접착강도 (치아-레진시멘트, 금속-레진시멘트)

치아시편 또는 금속을 마이크로톰으로 교합면에 평행하게 일정한 두께로 자른 후 여기에 레진시멘트를 함유한 튜브를 붙여서 인장시험기로 접착강도를 측정한다.

이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 단지 본 발명의 최선의 실시 형태를 예시하기 위하여 주어진 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

각각 45 : 45 : 10 중량%의 Bis-GMA, Tri-GMA 및 Tetra-GMA로 이루어진 프리폴리머 혼합물 10 중량%, TEGDMA 5 중량%, 4-META 5 중량%, BPO 1.0 중량%, HQ 0.5 중량%, 티누빈 0.5 중량%, BHT 0.5 중량%, 산화철 0.01 중량% 및 100 중량%를 이루는 나머지 양의 실리카 겔을 혼합하여 페이스트 A 조성물을 제조하고, 각각 45 : 45 : 10 중량%의 Bis-GMA, Tri-GMA 및 Tetra-GMA로 이루어진 프리폴리머 혼합물 10 중량%, TEGDMA 5 중량%, 4-META 5 중량%, N,N-디히드록시메틸-p-톨루이딘 1.0 중량%, HQ 0.5 중량%, 티누빈 0.5 중량%, BHT 0.5 중량%, 산화철 0.01 중량% 및 100 중량%를 이루는 나머지 양의 실리카 겔을 혼합하여 페이스트 B 조성물을 제조함으로써 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

<실시예 2>

페이스트 A 및 B 조성물의 프리폴리머로서 50:50 중량%의 Bis-GMA와 Tri-GMA 혼합물 10 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

<실시예 3>

페이스트 A 및 B 조성물의 프리폴리머로서 50:50 중량%의 Bis-GMA와 Tetra-GMA 혼합물 10 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

<비교예 1>

페이스트 A 및 B 조성물의 프리폴리머로서 Bis-GMA 10 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

<비교예 2>

페이스트 A 및 B 조성물의 프리폴리머로서 Tri-GMA 10 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

<비교예 3>

페이스트 A 및 B 조성물의 프리폴리머로서 Tetra-GMA 10 중량%를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 자가중합형 레진시멘트 조성물을 제조하였다.

상기 실시예와 비교예에서 각 제조된 자가중합형 레진시멘트 조성물에 대해 기계적, 물리적 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1.

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합 수축율 (%)	5.5	6.1	5.9	6.3	5.7	5.3
물 흡수도 (%)	13	31	12	37	11	10
물 용해도 (%)	1.5	2.3	1.0	4.3	1.3	1.1
경화 시간 (초)	180	179	182	177	180	183
피막도 (㎛)	12	13	14	12	13	14
압축강도 (MPa)	310	301	291	274	301	309
결합 강도 (MPA) (치아-레진시멘트)	31	28	26	31	24	21
결합 강도 (MPA) (금속-레진시멘트)	34	31	29	35	29	28

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물 (실시예 1 내지 3)은 중합 수축율, 물 흡수도 등 모든 기계적, 물리적 특성이 우수한 반면, 본 발명에 따르지 않은 조성물 (비교예 1 내지 3)은 물 흡수도 및 물 용해도가 낮거나 또는 결합 강도가 낮다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물은 사용이 편리한 연고-연고형 시스템으로서 유기 단량체를 조절하여 흐름성이 우수하다. 또한, 본 발명의 조성물에서는 프리폴리머로서 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 프리폴리머 혼합물을 사용함으로써 중합 수축율, 물 흡수도와 물 용해도가 낮을 뿐만 아니라, 점도가 매우 낮기 때문에 희석제가 적게 첨가되고 또한 무기 충전재가 더 많이 혼합될 수 있으므로 레진시멘트의 물성이 매우 높다.

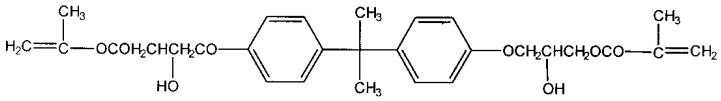
(57) 청구의 범위

청구항 1.

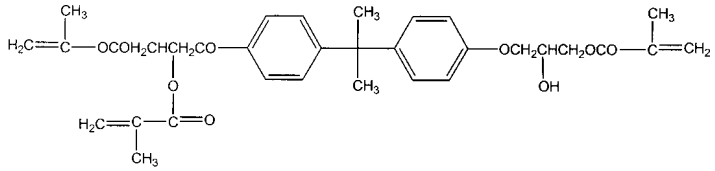
하기 화학식 1의 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판 (Bis-GMA)과 하기 화학식 2의 삼관능성 메타크릴레이트 (Tri-GMA) 혼합물, Bis-GMA와 하기 화학식 3의 사관능성 메타크릴레이트 (Tetra-GMA) 혼합물, 및 Bis-GMA, Tri-GMA와 Tetra-GMA의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 프리폴리머 혼합물 1 내지 25 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 접착 단량체 0.1 내지 15 중량%, 중합개시제 0.1 내지 3 중량%, 중합금지제 0.1 내지 3 중량%, 광안정제 0.1 내지 2 중량%, 산화방지제 0.1 내지 2 중량%, 무기 안료 0.005 내지 1 중량% 및 100 중량%을 이루는 나머지 양의 무기 충전재가 혼합된 페이스트(paste) A 조성물과

상기 페이스트 A 조성물의 프리폴리머 혼합물과 동일한 조성의 프리폴리머 혼합물 1 내지 25 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 접착 단량체 0.1 내지 15 중량%, 환원제 0.1 내지 3 중량%, 중합금지제 0.1 내지 3 중량%, 광안정제 0.1 내지 2 중량%, 산화방지제 0.1 내지 2 중량%, 무기 안료 0.005 내지 1 중량% 및 100 중량%을 이루는 나머지 양의 무기 충전재가 혼합된 페이스트 B 조성물로 구성된 연고-연고형 시스템의 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

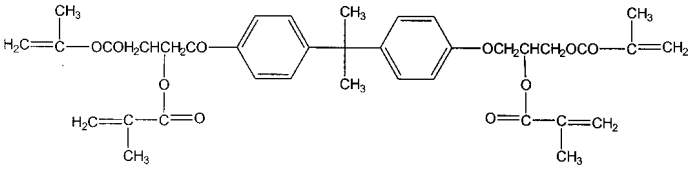
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 프리폴리머 혼합물이 95 내지 5 중량%의 Bis-GMA와 5 내지 95 중량%의 Tri-GMA의 프리폴리머 혼합물인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 프리폴리머 혼합물이 95 내지 5 중량%의 Bis-GMA와 5 내지 95 중량%의 Tetra-GMA의 프리폴리머 혼합물인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 프리폴리머 혼합물이 90 내지 5 중량%의 Bis-GMA, 90 내지 5 중량%의 Tri-GMA와 90 내지 5 중량%의 Tetra-GMA의 프리폴리머 혼합물인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 희석제가 메틸 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 접착 단량체가 메타크릴산, 말레인산, p-비닐벤조산, 11-메타크릴옥시-1,1-운데칸디카르복실산(MAC-10), 1,4-디메타크릴옥시에틸피로멜리트산, 6-메타크릴옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산, 4-메타크릴옥시메틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-메타크릴옥시에틸트리멜리트산(4-MET) 및 그 무수물(4-META), 4-메타크릴옥시부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시)부틸트리멜리트산 및 그 무수물, 2,3-비스(3,4-디카르복시벤조일록시)프로필메타크릴레이트, 2-,3- 또는 4-메타크릴옥시벤조산, N-o-디메타크릴옥시티로진, o-메타크릴옥시티로진, N-메타크릴옥시티로진, N-메타크릴옥시페닐알라닌, N-메타크릴로일-p-아미노벤조산, N-메타크릴로일-o-아미노벤조산, 글리시딜메타크릴레이트와 N-페닐글리신 또는 N-톨릴글리신의 부가물, 4-[(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필)아미노]프탈산, 3- 또는 4-(N-메틸-N-2-하이드록시-3-메타크릴옥시아미노)프탈산, 메타크릴로일아미노살리실산 및 메타크릴옥시살리실산, 3,3,4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 무수물(BTDA) 또는 3,3,4,4-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 1몰의 첨가 반응물 및 2-(3,4-디카르복실벤조일록시)1,3-디메타크릴옥시프로판, 2-메타크릴옥시에틸아시드 포스페이트, 2- 및 3-메타크릴옥시프로필아시드 포스페이트, 4-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 6-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 8-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 10-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 12-메타크릴옥시부틸아시드 포스페이트, 비스(2-메타크릴옥시에틸)아시드 포스페이트, 2-메타크릴옥시에틸페닐아시드 포스페이트, 2-메타크릴옥시에틸 p-메톡시페닐아시드 포스페이트, 2-설포에틸메타크릴레이트, 2-또는 1-설포-1 또는 2-프로필메타크릴레이트, 1-또는 3-설포-2-부틸 메타크릴레이트, 3-브로모-2-설포-2-프로필메타크릴레이트, 3-메톡시-1-설포-2-프로필메타크릴레이트, 1,1-디메틸-2-설포에틸메타크릴아미드 프로판설폰산 및 2-메틸-2-메타크릴아미드 프로판설폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 개시제가 벤조일퍼옥사이드, 아조비스아이소뷰틸로니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 환원제가 N,N-디히드록시메틸-p-톨루이딘, N,N-디히드록시에틸-p-톨루이딘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 중합금지제가 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 히드로퀴논 모노에틸 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 광안정제가 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 옥틸-파라-메톡시시나메이트, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 디소듐-2,2-디히드록시-4,4-디메톡시벤조페논-5,5-디설퍼네이트, 티누빈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 산화방지제가 N-옥타데실-3(3,5-디테트라부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 사이클릭 네오펜타테르라리 비스(옥타데실 포스페이트), 4,4-부틸아이딘비스(3-메틸-6-테트라-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 트리(2,4-디테트라부틸페닐)포스파이트, 2,6-디터셔리부틸-4-메틸페놀 부틸레이티드 하이드록시 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 무기 안료가 산화철계, 티타늄 디옥시드 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 치과용 자가중합형 레진시멘트 조성물.