



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0031458  
A61K 6/093 (2006.01) (43) 공개일자 2007년03월19일

(21) 출원번호 10-2007-7003487  
(22) 출원일자 2007년02월13일  
심사청구일자 없음  
번역문 제출일자 2007년02월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007791 (87) 국제공개번호 WO 2006/005369  
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  
데데, 카르스텐  
독일 86899 란트스베르크 카르벤델스트라쎄 29  
클레트케, 토마스  
독일 86911 디에센 그라프-베르치톨트-스트라쎄 1아  
(74) 대리인 장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 에폭시 관능성 카르보실란 화합물을 함유하는 치과용 조성물

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 Si-아릴 결합, 하나 이상의 규소 원자, 하나 이상의 지방족 에폭시 잔기를 포함하며, Si-산소 결합을 포함하지 않는 하나 이상의 카르보실란 화합물 (여기서, 카르보실란 화합물은 글리시딜 에테르 잔기를 갖지 않음); 및 개시제, 임의로 충전제, 및 임의로 개질제, 안정화제, 염료, 안료, 텍소트로픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 부가 성분을 포함하는 치과용 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 하나 이상의 Si-아릴 결합,

하나 이상의 규소 원자, 및

하나 이상의 지방족 에폭시 잔기를 포함하며,

Si-산소 결합을 포함하지 않는 하나 이상의 카르보실란 화합물 (여기서, 카르보실란 화합물은 글리시딜 에테르 잔기를 갖지 않음);

b) 개시제,

c) 임의로 충전제, 및

d) 임의로 개질제, 안정화제, 염료, 안료, 텍소트로픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 부가 성분을 포함하는 경화가능한 치과용 조성물.

## 청구항 2.

제1항에 있어서,

a) 카르보실란 화합물이 1.500 초과, 바람직하게는 1.510 초과, 더욱 바람직하게는 1.520 초과,의 굴절률을 갖는 요건,

b) 카르보실란 화합물이 40Pas 미만, 바람직하게는 20Pas 미만, 더욱 바람직하게는 5Pas 미만의 점도를 갖는 요건,

c) 카르보실란 화합물이 300 내지 10,000g/mol, 바람직하게는 800 내지 10,000g/mol, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 5,000g/mol의 평균 분자량을 갖는 요건, 및

d) 경화된 치과용 조성물의 불투명도가 93% 미만, 바람직하게는 91% 미만, 더욱 바람직하게는 89% 미만인 요건

중 하나 이상을 만족하는 치과용 조성물.

## 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 전체 조성물에 대해

a) 카르보실란 화합물 1종 또는 이들의 혼합물 1 내지 90중량%, 바람직하게는 3 내지 65중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30중량%,

b) 개시제 0.01 내지 25중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3중량%,

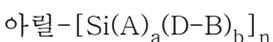
c) 충전제 0 내지 90중량%, 바람직하게는 25 내지 80중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 75중량%, 및

d) 부가 성분 0 내지 25중량%를 포함하는 치과용 조성물.

## 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 화합물이 하나 이상의 하기 화학식 A의 기를 포함하며, 글리시딜 에테르 잔기를 함유하지 않는 것인 치과용 조성물.

<화학식 A>



식 중,

A는 각각 독립적으로, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기, 또는 8 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 지방족 방향족 또는 방향족 지방족 잔기를 나타내며;

B는 각각 독립적으로, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 에폭시 잔기, 바람직하게는 말단 C<sub>2</sub> 기재 잔기를 나타내며,

D는 각각 독립적으로, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 방향족 지방족 잔기 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음)를 나타내며;

아틸은 각각 독립적으로 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 방향족 잔기를 나타내며,

a는 0, 1 또는 2이며;

b는 1, 2 또는 3이며;

a + b = 3이며;

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

### 청구항 5.

제4항에 있어서, 카르보실란 화합물이 하나 이상의 하기 화학식 A의 기를 포함하며, 글리시딜 에테르 잔기를 함유하지 않는 것인 치과용 조성물.

<화학식 A>



식 중,

A는 각각 독립적으로, 메틸, 페닐 또는 2-페닐에틸을 나타내며,

B는 각각 독립적으로, 2,3-에폭시프로필을 나타내며,

D는 각각 독립적으로, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 또는 7개의 탄소 원자를 갖는 방향족 지방족 잔기, 바람직하게는 Si에 부착된 페닐 고리 및 지방족 에폭시 잔기 B에 부착된 메틸렌기를 갖는 α,3- 또는 α,4-톨루엔 디일 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si로 대체될 수 있음)을 나타내며;

아틸은 각각 독립적으로, 벤젠, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 나프탈렌, 알콕시벤젠, 알콕시 나프탈렌, 비스페놀 A 에테르 또는 비스페놀 F 에테르를 나타내며,

a는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 2이며,

b는 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1이며,

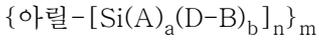
a + b = 3이며,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

**청구항 6.**

제4항 또는 제5항에 있어서, 카르보실란 화합물이 하기 화학식 Ia, Ib, II, IIIa, IIIb 또는 IV 중 하나로 표시되는 것인 치과용 조성물.

<화학식 Ia>



식 중,

$$m = 1;$$

$$n = 1 \text{이며,}$$

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 Ib>



식 중,

$$m = 1;$$

$$n = 1 \text{이며;}$$

E는 5 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음),

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 II>



식 중,

$$m = 1,$$

$$n = 2, 3, 4, 5 \text{ 또는 } 6 \text{이며,}$$

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 IIIa>



식 중,

$$m = 2, 3 \text{ 또는 } 4;$$

$n = 1, 2, 3, 4, 5$  또는 6이며;

F는 0 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 또는 0 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음),

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 IIIb>



식 중,

아릴은 (2,3-에폭시프로필)벤젠을 나타내며,

A는 각각 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 방향족 잔기를 나타내며,

B는 각각 독립적으로 말단  $\text{C}_2$  기재 에폭시 잔기를 나타내며,

D는 각각 독립적으로 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 지방족 잔기, 바람직하게는  $\alpha,3$ - 또는  $\alpha,4$ -톨루엔디일을 나타내며,

a는 0, 1 또는 2이며,

b는 1, 2 또는 3이며,

n은 1이며,

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

<화학식 IV>



식 중,

G는 1 내지 200개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 방향족, (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si로 대체될 수 있음)이며,

m은 2, 3 또는 4이며;

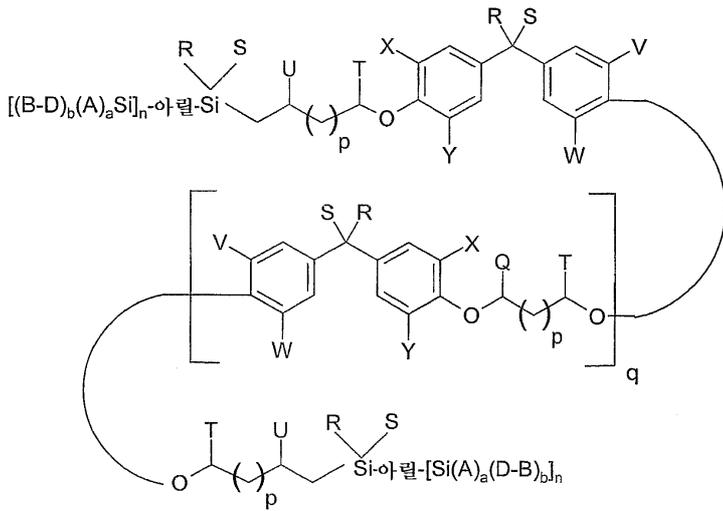
n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이며;

기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

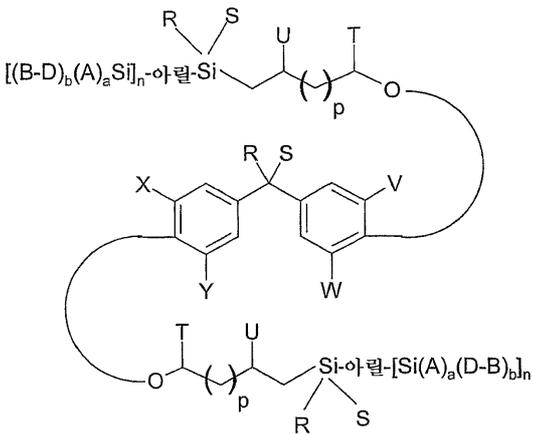
## 청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 화합물이 하기 화학식 IVa 및 IVb 중 하나로 표시되는 것인 치과용 조성물.

<화학식 IVa>



<화학식 IVb>



식 중,

Q는 각각 독립적으로 H 또는 메틸을 나타내며,

R, S는 각각 독립적으로, H, 페닐 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 잔기를 나타내며 (여기서, R 및 S는 함께 지환족 고리를 형성할 수 있음),

T, U는 각각 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸을 나타내며,

V, W, X, Y는 각각 독립적으로 H, Br, Cl 또는 F를 나타내며,

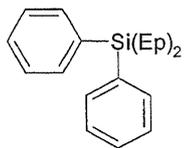
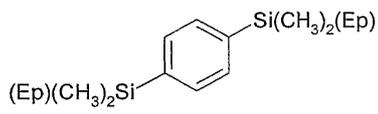
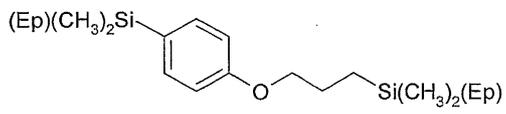
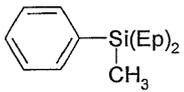
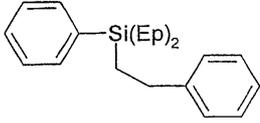
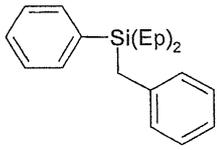
p는 0, 1, 2, 3 또는 4이며,

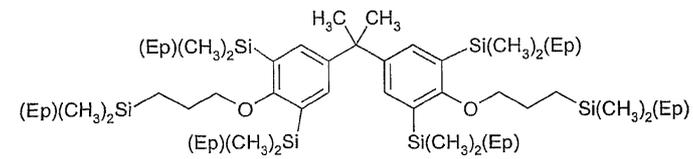
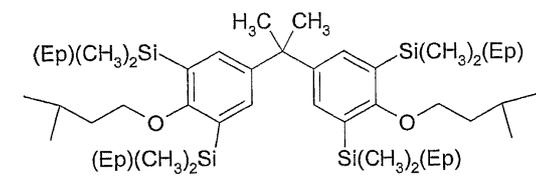
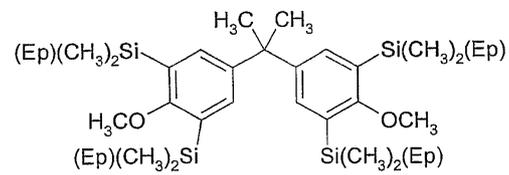
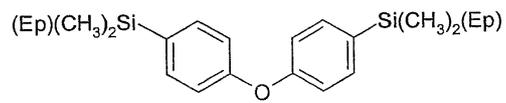
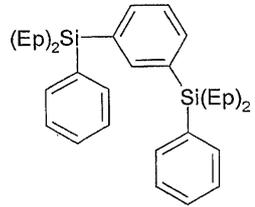
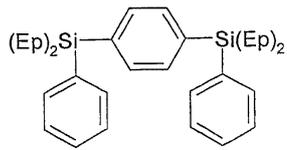
q는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이며,

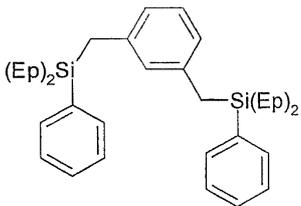
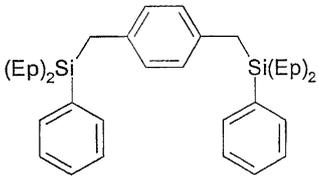
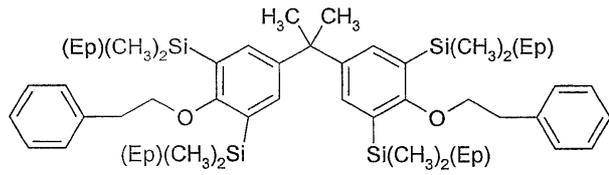
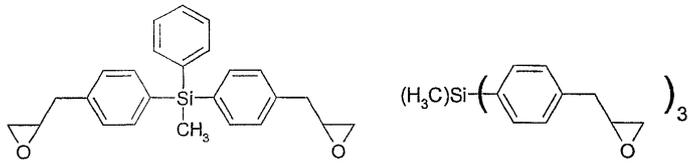
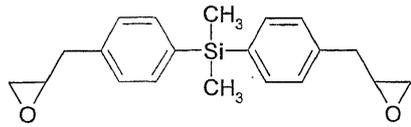
기타 지수는 제4항에 정의된 바와 같다.

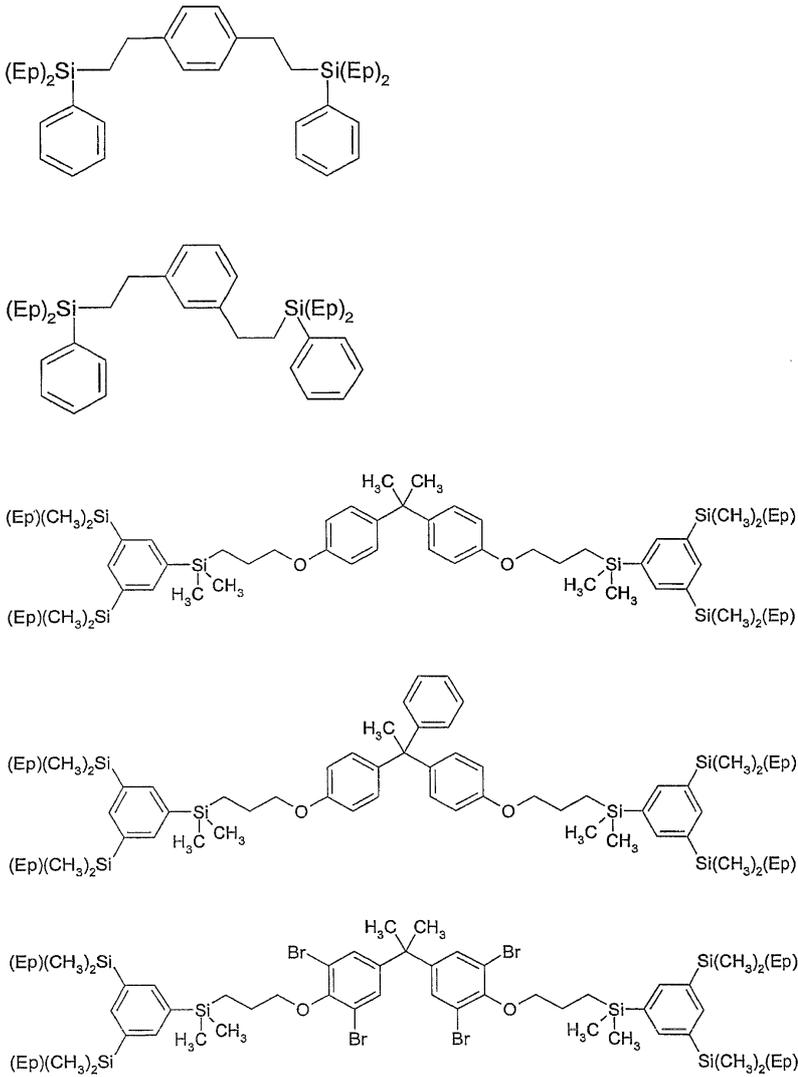
청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보실란 화합물이 하기로부터 선택되는 것인 치과용 조성물.









식 중, Ep는 또는 또는 이다.

**청구항 9.**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제가 광 경화 개시제 또는 레독스 경화 개시제 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 치과용 조성물.

**청구항 10.**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제가 강화성 및/또는 비강화성 충전제를 포함하는 것인 치과용 조성물.

**청구항 11.**

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

## 청구항 12.

카르보실란 화합물 1종 또는 이들의 혼합물을 포함하는 베이스 파트 (i), 및 개시제를 포함하는 촉매 파트 (ii)를 포함하며, 충전제 및 부가 성분이 임의로 베이스 파트, 또는 촉매 파트, 또는 베이스 파트와 촉매 파트 모두에 존재하는 것인, 파트들로 이루어진 키트.

## 청구항 13.

a) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 카르보실란 화합물, 개시제, 임의로 충전제, 및 임의로 부가 성분을 제공하는 단계, 및

b) 단계 a)의 성분들을 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 카르보실란 화합물은 히드로실릴화 반응 및/또는 에폭시화 반응에 의해 수득가능한 것인,

치과용 조성물의 제조 방법.

## 청구항 14.

제13항에 있어서, 히드로실릴화 반응이 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 화합물과 올레핀 치환된 지방족 에폭시 잔기 함유 성분을 반응시키는 것을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 15.

제13항에 있어서, 에폭시화 반응이 지방족 올레핀계 전구체 화합물과 유기 과산을 반응시키는 것을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 16.

치과용 충전 물질, 치관 및 치교 물질, 베니어 물질, 인레이(inlay) 또는 온레이(onlay)로서 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 치과용 조성물을 사용하는 방법.

## 청구항 17.

a) 카르보실란 화합물 및 개시제를 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 제8항 중 어느 한 항에 기재된 카르보실란 화합물의 용도.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 에폭시 관능성 카르보실란 화합물을 함유하는 경화가능한 치과용 조성물에 관한 것이다. 조성물은 향상된 특성을 가지며, 예컨대 치과용 충전 물질로서 사용될 수 있다.

### 배경기술

복합재는 시판되고 있는 공지된 치과용 복원 물질이다. 그러나, 오늘날 대부분의 유기 기재 치과용 복원물은 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트 화학제 기재이다. 옥시란 화학제 기재의 신규 물질이 낮은 중합 수축 및 낮은 응력을 나타낼 것으로 가정된다.

WO 98/47046호에는 에폭시 수지 및 광개시제 시스템을 함유하는 경화가능한, 부가 중합가능한 조성물이 기재되어 있다. 에폭시 수지는 글리시딜 에테르 단량체를 포함한다.

WO 00/19967호에는 실리콘 올리고머 또는 중합체를 포함하는 치과용 복원물 또는 치과용 보철물의 제조에 유용한 치과용 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 에폭시 반응성기를 가지며, 양이온성 경화 공정을 통해 중합가능하다.

WO 98/22521호에는 에폭시드, 또는 에폭시드, 충전제 물질, 개시제, 억제제 및/또는 촉진제의 혼합물을 함유하는 중합가능한 물질이 기재되어 있다. 물질은 비교적 높은 점도를 갖는 지환족 에폭시 관능기를 포함한다.

WO 01/51540호에는 규소를 함유하는 에폭시 기재의 중합가능한 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 지환족 에폭시 관능기를 갖는 실란 화합물 기재이다. 이들 지환족 에폭시 관능기 함유 화합물은 비교적 높은 점도를 갖는다. 이는 한편으로는, 감소된 양의 충전제가 치과용 조성물 제조에 사용되어야 하기 때문에 불량한 기계적 특성 및 불량한 취급 특성을 초래한다.

시판 치과용 복합재의 단점은 에폭시 관능성 중합가능한 수지가 치과용 조성물 제조에 통상적으로 사용되는 충전제와 유사한 굴절률을 갖지 않는다는 것이다. 이는 경화된 물질의 불량한 미적 특성을 초래하는 복합재의 불투명도 증가를 초래한다. 시판 에폭시 관능성 치과용 복합재 일부의 추가의 단점은 이들이 가수분해에 그다지 안정적이지 않은 성분을 함유하며, 입에서 분해하여 수년에 걸쳐 바람직하지 못한 물질을 유출할 수 있다는 것이다.

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

본 발명의 또다른 목적은 향상된 특성을 갖는 조성물, 특히 치과 분야에 사용하기 위한 미적 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 경화가능한 수지의 굴절률이, 사용된 충전제의 굴절률과 유사한 조성물을 제공하는 것이다.

#### 발명의 요약

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.

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

놀랍게도, 카르보실록산 또는 글리시딜 에테르기를 함유하지 않는, 지방족 에폭시와 같은 중합가능한기를 포함하는 카르보실란 화합물을 사용하는 것이, 향상된 특성을 갖는 경화가능한 치과용 조성물을 제공함이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은

a) 하나 이상의 Si-아릴 결합,

하나 이상의 규소 원자, 및

하나 이상의 지방족 에폭시 잔기를 포함하며,

Si-산소 결합을 포함하지 않는 하나 이상의 카르보실란 화합물 (여기서, 카르보실란 화합물은 글리시딜 에테르 잔기를 갖지 않음);

b) 개시제,

c) 임의로 충전제, 및

d) 임의로 개질제, 안정화제, 염료, 안료, 텍스토티픽제, 유동성 개질제, 중합체 증점제, 계면활성제, 방향 물질, 희석제(들) 및 향료로부터 선택된 부가 성분을 포함하는 경화가능한 치과용 조성물에 관한 것이다.

카르보실란 화합물의 필수적인 Si-아릴 결합의 아릴은 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 방향족 잔기이다. 이는 본 발명의 작용을 간섭하지 않는 임의의 원자 또는 임의의 잔기로 치환될 수 있다. 방향족 잔기의 예는 페닐, 나프틸, 알콕시페닐, 알콕시 나프틸, 비스페놀 A 에테르 및/또는 비스페놀 F 에테르로부터 선택된 치환 또는 비치환 기이다.

하나 이상의 카르보실란 화합물은 단독으로, 또는 본 발명의 범주 내에서 치과용 물질을 제공하기 위해, 반응성 화합물로서 지방족 에폭시 및/또는 지환족 에폭시 관능기를 포함하는 기타 성분 및/또는 에폭시 외의 기타 관능기의 중합가능한 화합물과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 원한다면, 기타 반응성 및/또는 비반응성 성분을 함유할 수 있다.

본 발명은 또한 하기 기재된 치과용 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은 하기 기재된 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 카르보실란 화합물은 낮은 점도와 함께 높은 굴절률을 나타낸다. 높은 굴절률은 통상적으로 사용된 충전제의 굴절률과 유사하다. 따라서, 우수한 불투명도 및 높은 미적 특성을 나타내는 치과용 조성물이 본 발명의 카르보실란 화합물을 사용함으로써 성취될 수 있다.

본 발명에 기재된 치과용 조성물의 또다른 장점은 그들의 적절한 친지질성이다.

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.

놀랍게도, 본 발명의 카르보실란 화합물이 지환족 에폭시 화합물과 공중합할 수 있음이 밝혀졌다. 이는 통상적인 에폭시, 예컨대 글리시딜 에테르 함유 지방족 에폭시가 지환족 에폭시 화합물과 적절히 공중합하지 않는다는 것이 공지되어 있기 때문에, 예상하지 못한 것이었다.

카르보실란 화합물은 바람직하게는 1.500 내지 1.600, 더욱 바람직하게는 1.510 내지 1.580, 가장 바람직하게는 1.520 내지 1.560의 굴절률을 갖는다.

카르보실란 화합물의 점도는 바람직하게는 0.01 내지 40Pas, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20Pas, 가장 바람직하게는 1 내지 5Pas이다.

카르보실란 화합물은 바람직하게는 300 내지 10,000g/mol, 더욱 바람직하게는 800 내지 10,000g/mol, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 5,000g/mol의 평균 분자량을 갖는다.

본 발명의 치과용 조성물은 하나 이상의 카르보실란 화합물을 1중량% 내지 90중량%, 바람직하게는 3중량% 내지 65중량%, 더욱 바람직하게는 10중량% 내지 30중량% 포함한다.

개시제의 양은 바람직하게는 경화가능한 조성물의 0.01 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다.

치과용 조성물에 충전제가 존재하면, 이는 0 내지 90중량%, 바람직하게는 25 내지 80중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 75중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

하나 이상의 부가 성분이 경화가능한 조성물에 존재하면, 이들은 경화가능한 치과용 조성물의 적용에 따라, 0 내지 25중량%, 바람직하게는 0 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 3중량%의 전체 양으로 존재한다.

상기 언급한 모든 범위는 경화가능한 조성물의 중량%로서 계산된다.

바람직하게는, 본 발명의 경화가능한 치과용 조성물은 경화된 상태로 하기 특성의 하나 이상을 갖는다.

경화된 치과용 조성물의 불투명도는 바람직하게는 10% 내지 93%이다. 더욱 바람직하게는 40% 내지 91%, 가장 바람직하게는 70% 내지 89%이다.

경화된 치과용 조성물의 압축 강도는 바람직하게는, 약 150MPa 초과, 더욱 바람직하게는 약 200MPa 초과, 가장 바람직하게는 약 250MPa 초과이다.

경화된 치과용 조성물의 굴곡 강도는 바람직하게는, 50MPa 초과, 더욱 바람직하게는 65MPa 초과, 가장 바람직하게는 80MPa 초과이다.

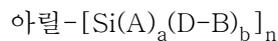
본 발명의 조성물의 카르보실란 화합물은

- 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상, 더욱 바람직하게는 2 내지 4개의 Si-아릴 결합,
- 하나 이상, 바람직하게는 2 내지 6개, 더욱 바람직하게는 2 내지 4개의 규소 원자,
- 하나 이상, 바람직하게는 2 내지 6개, 더욱 바람직하게는 2 내지 4개의 지방족 에폭시 잔기,
- 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상, 더욱 바람직하게는 4개 이상의 방향족 잔기,
- 임의로 비스페놀 유도된 스페이서 잔기를 포함하며,
- Si-산소 결합을 포함하지 않으며,

상기 카르보실란 화합물은 글리시딜 에테르 잔기를 갖지 않는다.

본 발명의 하나의 양태에서, 치과용 조성물은 하기 화학식 A의 하나 이상의 기를 포함하는 카르보실란 화합물 또는 상이한 카르보실란 화합물의 혼합물을 포함하며, 상기 카르보실란 화합물은 글리시딜 에테르 잔기를 함유하지 않는다.

**화학식 A**



식 중,

각 A는 독립적으로, 1 내지 6개의 탄소 원자 (바람직하게는 1개의 탄소 원자)를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기 (바람직하게는 페닐), 또는 8 내지 16개의 탄소 원자 (바람직하게는 8개의 탄소 원자, 예, 2-페닐에틸)를 갖는 지방족 방향족 또는 방향족 지방족 잔기를 나타내며;

각 B는 독립적으로, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 에폭시 잔기, 바람직하게는 말단 C<sub>2</sub> 기재 에폭시 잔기를 나타내며,

각 D는 독립적으로, 2 내지 10개의 탄소 원자 (바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자)를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 방향족 지방족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음);

각 아릴은 독립적으로 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 방향족 잔기를 나타내며,

a는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 2이며;

b는 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1이며;

a + b = 3이며;

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 2이다.

본 발명의 일부 실시양태에서, 7개의 탄소 원자를 갖는 치환체 D, 즉 Si에 부착된 페닐 고리 및 지방족 에폭시 잔기 B에 부착된 메틸렌기를 갖는 α,3- 또는 α,4-톨루엔디일이 바람직하다.

아릴은 치환 또는 비치환된 방향족 잔기를 나타낸다. 방향족 잔기는 6 내지 14개의 탄소 원자를 포함한다. 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기의 상기 치환체는 분지화 또는 비분지화될 수 있으며, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있다.

화학식 A에 있어서, Si-원자에 부착된 하나 이상 외에, 방향족 잔기 (아릴)은 바람직하게는 상기 언급한 것과 같은 1 또는 2개의 치환체, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 알킬 에테르 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) 및/또는 (2,3-에폭시프로필)기에 의해 치환될 수 있다.

아릴의 예는 벤젠, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 나프탈렌, 알콕시벤젠, 알콕시 나프탈렌, 비스페놀 A 에테르 및/또는 비스페놀 F 에테르이다.

에폭시 관능성 잔기 B는 스페이서 D 상에 부착된다. 상기 스페이서 D는 동일한 분자 내에서 유사하고/하거나 유사하지 않은 화학적 구조의 상이한 유형의 스페이서의 혼합물일 수 있다. 동일한 분자 내에 상이한 유형의 스페이서 D의 혼합물을 사용하는 것은 강성과 같은 경화된 치과용 조성물의 특성 뿐만 아니라, 카르보실란 화합물의 점도 및/또는 반응성 및/또는 극성 및/또는 굴절률을 맞추어 조정하는 것과 관련하여 중요할 수 있다.

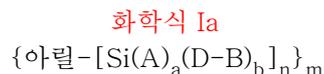
본 발명의 조성물의 카르보실란 화합물은 비교적 낮은 점도와 함께 비교적 높은 굴절률을 갖는다. 카르보실란 화합물은 또한 비교적 높은 친지질성 및 비교적 높은 분자량을 나타낸다.

굴절률 및 친지질성이 높은 것이, 치과용 물질이 물 및/또는 (예컨대 커피, 차, 레드 와인으로부터의) 수용성 염료의 흡수로 인한 착색 및/또는 팽윤을 피하는 것은 물론 적절한 미적 외관을 성취하기 위해 중요할 수 있다.

특히 스페이서 D의 화학적 구조, 또는 스페이서 D의 상이한 유형의 혼합물의 화학적 구조에 따라, 카르보실란 화합물의 비교적 낮은 점도가 조정되는 것이, 치과용 물질이 적절한 취급 특성을 성취하기 위해 중요할 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 카르보실란 화합물의 분자 구조, 및 카르보실란 화합물의 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub>의 수 m에 따라 화학식 I 내지 IV 중 하나로 나타낼 수 있다.

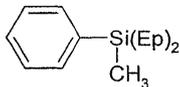
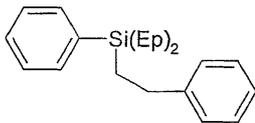
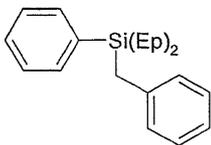
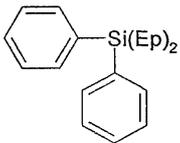
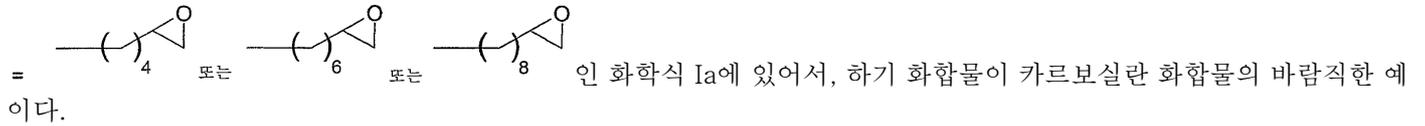
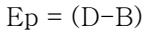
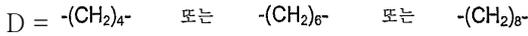
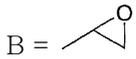
바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 단지 하나의 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub> (즉, m = 1), 및 단지 하나의 아릴-Si 결합 (즉, n = 1)을 포함하며, 화학식 Ia로 나타낼 수 있다.



식 중,

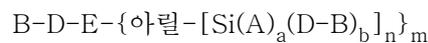
m은 1이며;

n은 1이다.



또다른 바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 단지 하나의 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub> (즉, m = 1), 및 단지 하나의 아릴-Si 결합 (즉, n = 1)을 포함하며, 화학식 Ib로 나타낼 수 있다.

**화학식 Ib**



식 중,

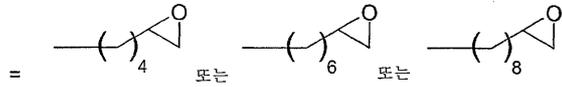
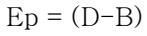
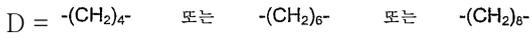
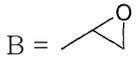
m은 1이며;

n은 1이며;

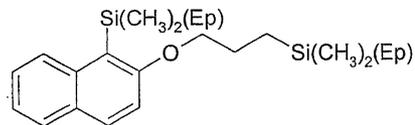
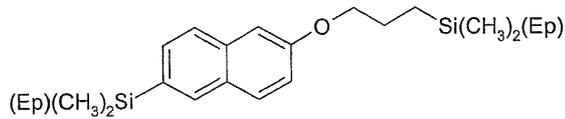
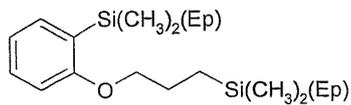
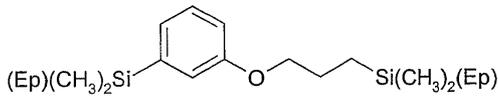
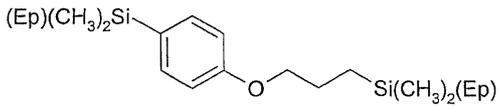
E는 5 내지 11개의 탄소 원자, 바람직하게는 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음),

기타 지수는 상기 정의된 바와 같다.

E가 5 내지 11개, 바람직하게는 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기를 나타내는 것 (여기서, 하나 이상의 C 원자는 Si 원자로 대체되어야 하며, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음)이 더욱 바람직하다.

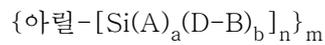


이다.



추가 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 단지 하나의 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub> (즉, m = 1), 및 하나 초과  
의 아릴-Si 결합 (즉, n ≥ 2)을 포함하며, 화학식 II로 나타낼 수 있다.

화학식 II

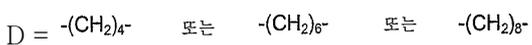
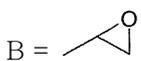


식 중,

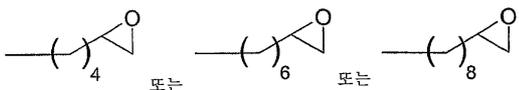
m은 1이며,

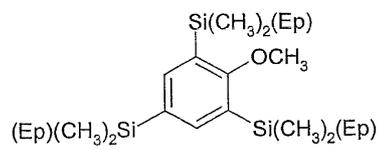
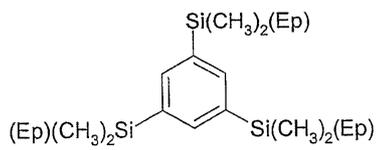
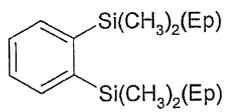
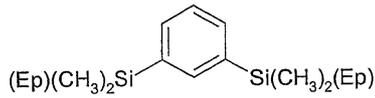
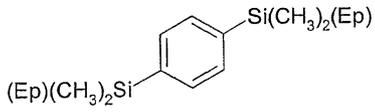
n은 2, 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 2 또는 3이며,

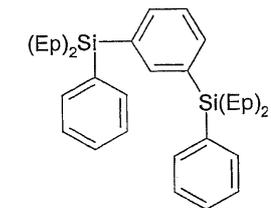
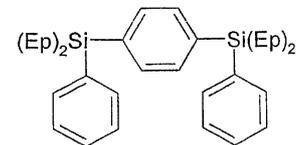
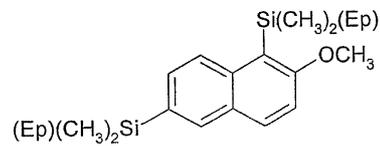
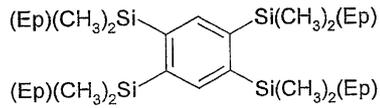
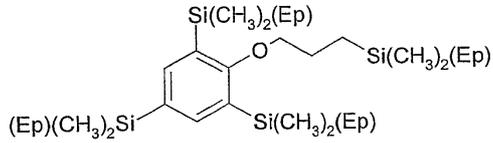
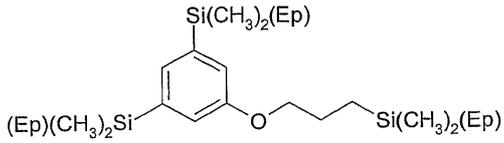
기타 지수는 상기 정의된 바와 같다.



Ep = (D-B)

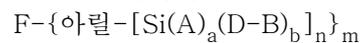
=  인 화학식 II에 있어서, 하기가 카르보실란 화합물의 바람직한 예이다.





추가 바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 하나 이상의 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>}<sub>m</sub>, 및 하나 초과 의 아릴-Si 결합 (즉, 방향족 잔기는 항상 규소 원자에 부착됨)을 포함하며, m에 따라 (즉, m ≥ 2이거나 m = 1임), 화학식 IIIa 및 IIIb로 나타낼 수 있다.

**화학식 IIIa**



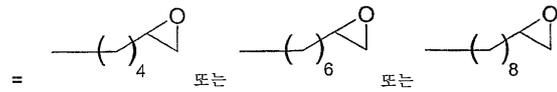
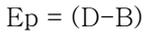
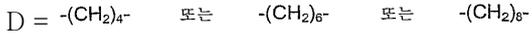
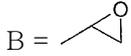
식 중,

m는 2, 3 또는 4, 바람직하게는 2이며;

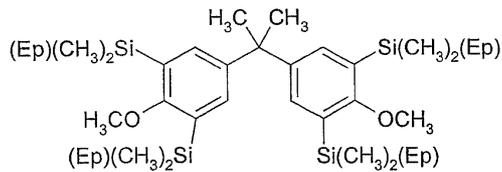
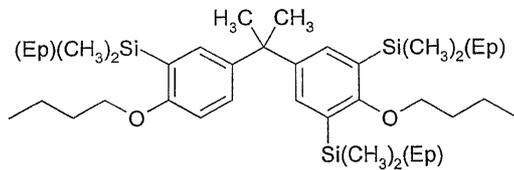
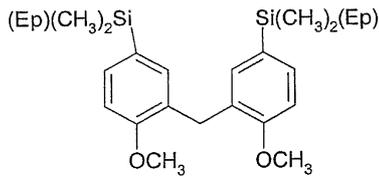
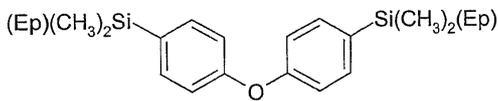
n는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 2이며;

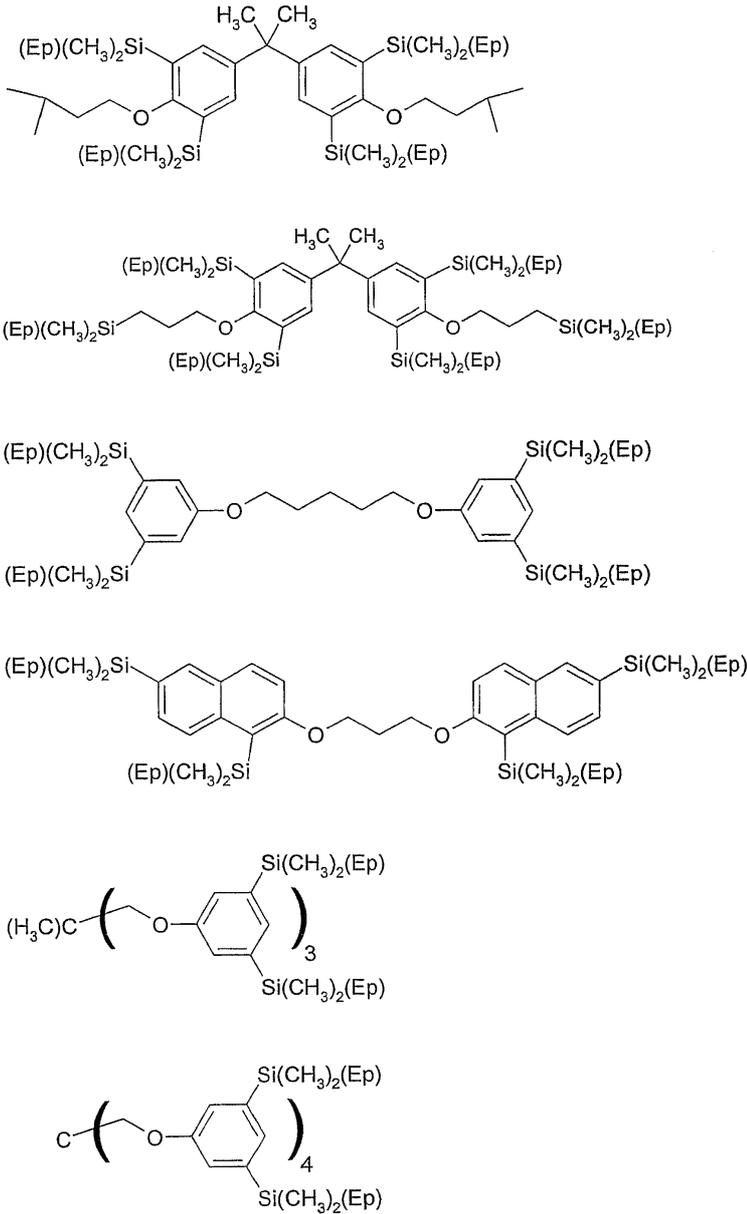
F는 0 내지 25개의 탄소 원자 (바람직하게는 0 내지 9개의 탄소 원자)를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 또는 0 내지 20개의 탄소 원자 (바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자)를 갖는 방향족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 또는 Si로 대체될 수 있음),

기타 지수는 상기 정의된 바와 같다.



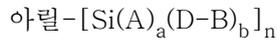
인 화학식 IIIa에 있어서, 하기가 바람직한 카르보실란 화합물의 예이다.





바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 구조 요소 {아릴-[Si(A)<sub>a</sub>(D-B)<sub>b</sub>]<sub>n</sub>의 분자 내에 규소 원자에 각각 부착된 하나 초과 방향족 잔기, 및 단지 하나의 규소 원자를 포함하며 (즉, n = 1, b ≥ 1임), 화학식 IIIb로 나타낼 수 있다.

**화학식 IIIb**



식 중,

아릴은 (2,3-에폭시프로필)벤젠을 나타내며,

각 A는 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자 (바람직하게는 C<sub>1</sub>)를 갖는 지방족 또는 지환족 잔기, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자 (바람직하게는 8개의 탄소 원자)를 갖는 방향족 또는 지방족 방향족 잔기 (예, 2-페닐-에틸)를 나타내며,

각 B는 독립적으로 말단 C<sub>2</sub> 기재 에폭시 잔기를 나타내며,

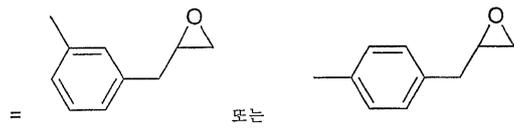
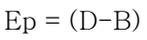
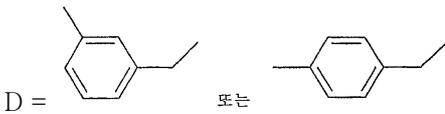
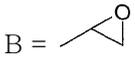
각 D는 독립적으로 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 지방족 잔기, 바람직하게는 Si에 부착된 페닐 고리 및 지방족 에폭시 잔기 B에 부착된 메틸렌기를 갖는  $\alpha,3$ - 또는  $\alpha,4$ -톨루엔디일을 나타내며,

a는 0, 1 또는 2이며,

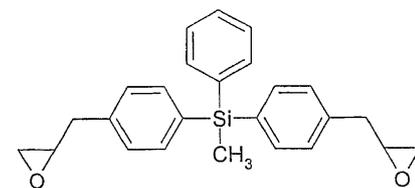
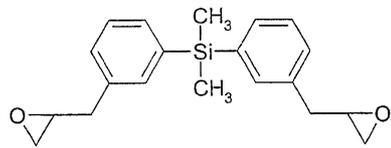
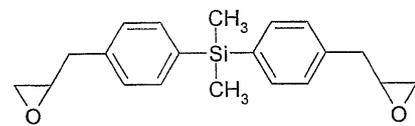
b는 1, 2 또는 3이며,

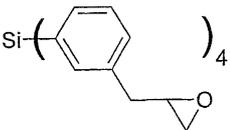
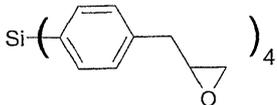
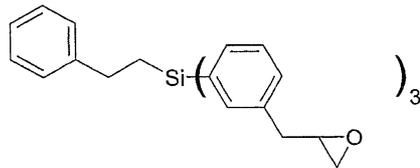
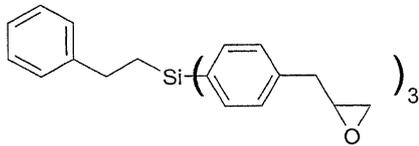
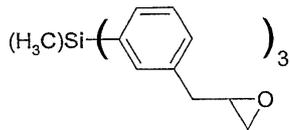
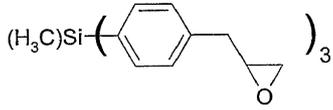
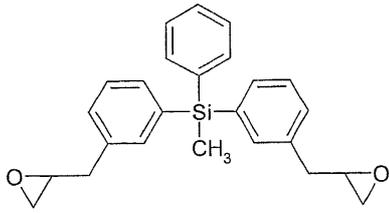
n은 1이며,

기타 지수는 상기 정의된 바와 같다.



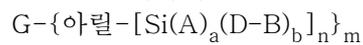
인 화학식 IIIb에 있어서, 하기가 바람직한 카르보실란 화합물의 예이다.





바람직한 실시양태에서, 카르보실란 화합물은 구조 요소 {아릴- $[Si(A)_a(D-B)_b]_n$ }<sub>m</sub> 분자 내에 하나 초과 방향족 잔기를 포함하며 (즉, 방향족 잔기는 항상 규소 원자에 부착된 것은 아님), 화학식 IV로 나타낼 수 있다.

**화학식 IV**



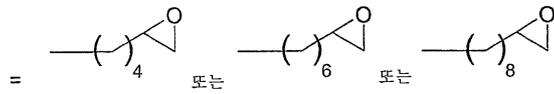
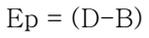
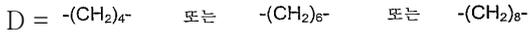
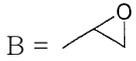
식 중,

G는 1 내지 200개의 탄소 원자 (바람직하게는 3 내지 63개의 탄소 원자)를 갖는 지방족, 지환족, 방향족, (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기를 나타내며 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si로 대체될 수 있음),

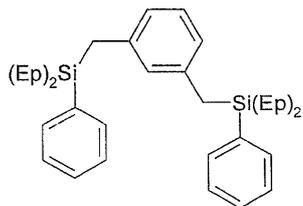
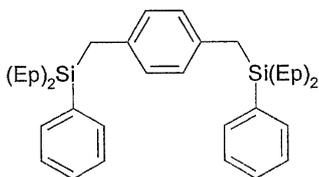
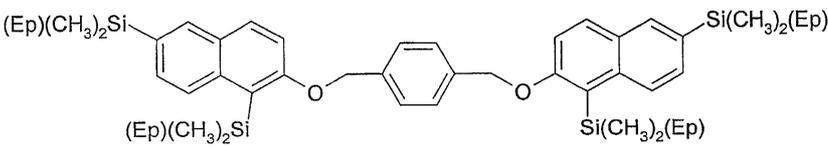
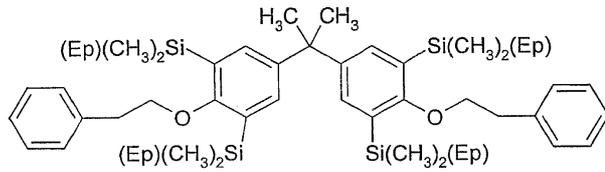
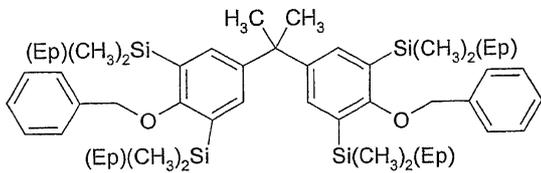
m은 2, 3 또는 4, 바람직하게는 2이며;

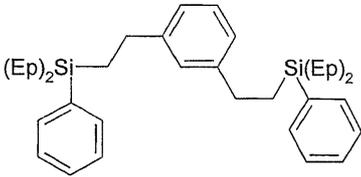
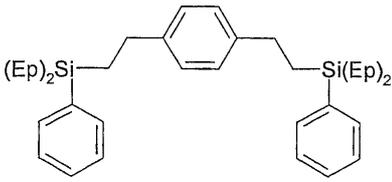
n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 2이며;

기타 지수는 상기 정의한 바와 같다.



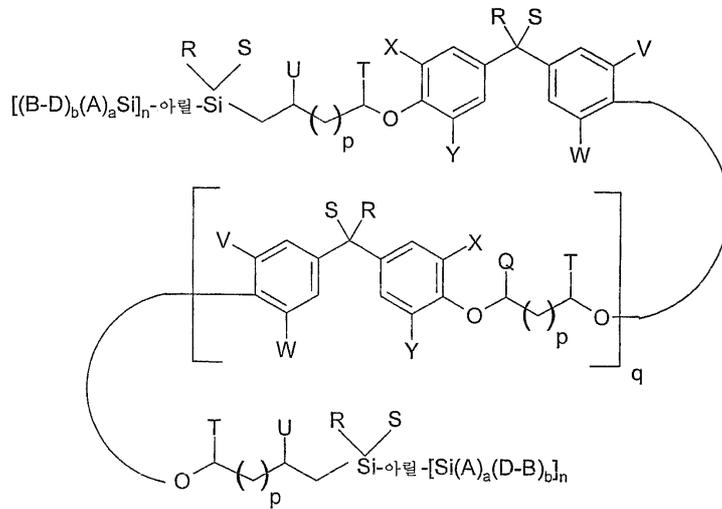
인 화학식 IV에 있어서, 하기가 카르보실란 화합물의 바람직한 예이다.





m = 2인 화학식 IV의 더욱 바람직한 실시양태에서, 화학식 IV에 따른 카르보실란 화합물은 화학식 IVa로 나타낼 수 있다.

화학식 IVa



식 중,

각 Q는 독립적으로 H 또는 메틸을 나타내며,

각 R, S는 독립적으로, H, 페닐 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지화 또는 비분지화 알킬 잔기를 나타내며 (여기서, R 및 S는 함께 지환족 고리를 형성할 수 있음),

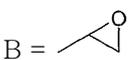
각 T, U는 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸을 나타내며,

각 V, W, X, Y는 독립적으로 H, Br, Cl 또는 F를 나타내며,

p = 0, 1, 2, 3 또는 4이며,

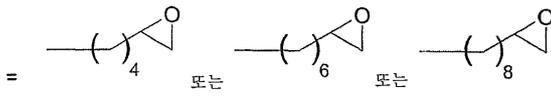
q = 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이며,

기타 지수는 상기 정의된 바와 같다.

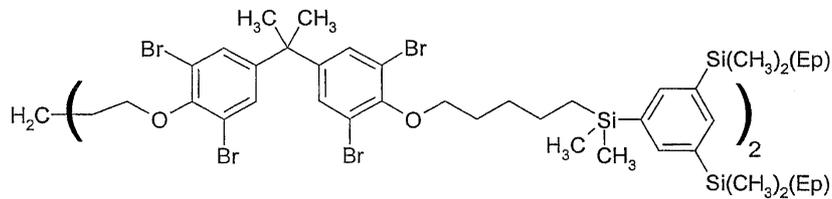
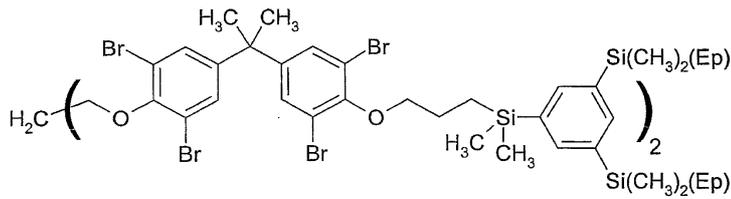
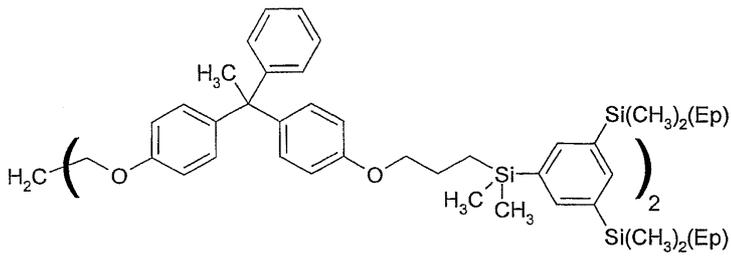
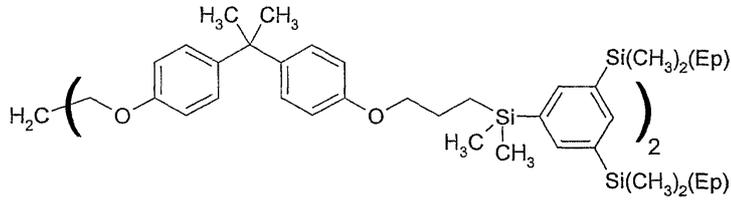


D =  $-(CH_2)_4-$  또는  $-(CH_2)_6-$  또는  $-(CH_2)_8-$

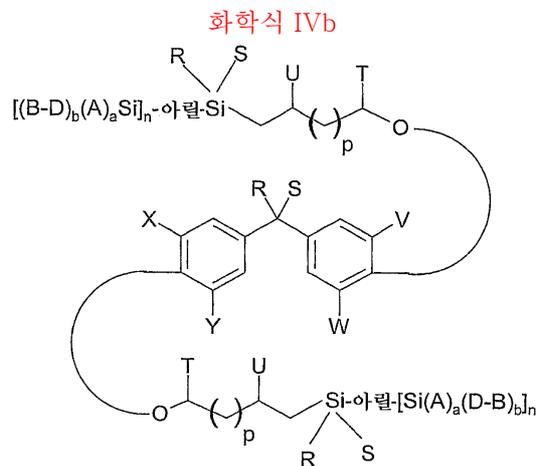
$$Ep = (D-B)$$



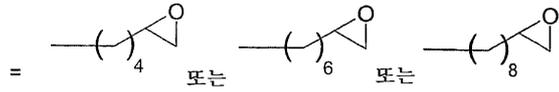
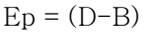
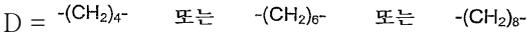
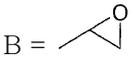
인 화학식 IVa에 있어서, 하기가 카르보실란 화합물의 바람직한 예이다.



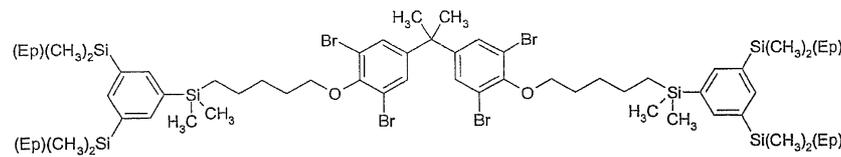
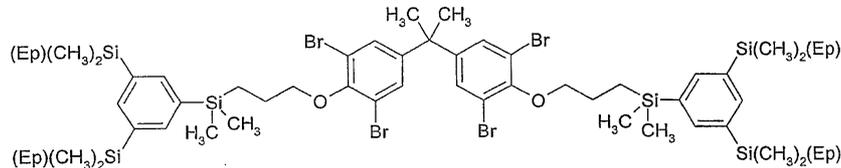
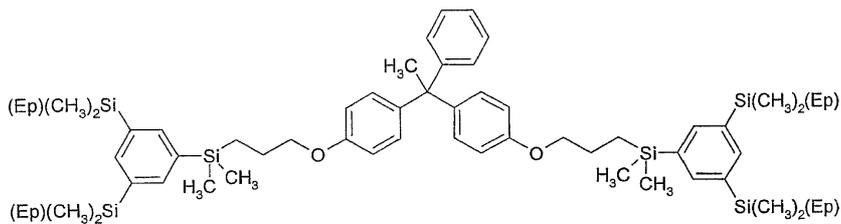
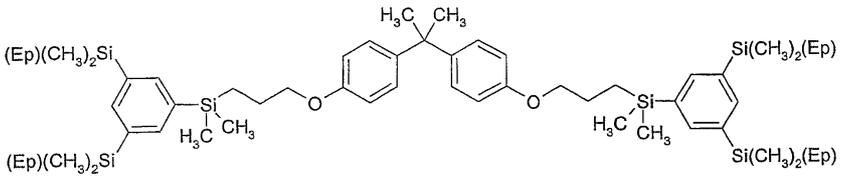
q = 0인 경우, m = 2인 화학식 IV의 또다른 더욱 바람직한 실시양태에서, 화학식 IV에 따른 카르보실란 화합물은 화학식 IVb로 나타낼 수 있다.



식 중, 지수는 상기 정의된 바와 같다.



인 화학식 IVb에 있어서, 하기가 카르보실란 화합물의 바람직한 예이다.



유용한 개시제는 조성물의 카르보실란 화합물의 경화를 개시할 수 있다. 상기 개시제는 광 경화 또는 화학적 경화 또는 레독스 경화 개시제일 수 있다. 모든 유형의 개시제가 당업자에게 공지되어 있다.

상기 개시제의 예는 예를 들어, 루이스 또는 브론스테드산, 또는 상기 산을 유리시키고 중합을 개시하는 화합물, 예를 들어,  $BF_3$  또는 그의 에테르 부가물 (예,  $BF_3 \cdot THF$ ,  $BF_3 \cdot Et_2O$  등),  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $HPF_6$ ,  $HAsF_6$ ,  $HSbF_6$  또는  $HBF_4$  또는 열 및/또는 압력에 의해 또는 UV 또는 가시광에 의해 조사 후 중합을 개시하는 물질, 예컨대 (에타-6-쿠멘)(에타-5-시클로펜타디에닐)철 헥사플루오로포스페이트, (에타-6-쿠멘)(에타-5-시클로펜타디에닐)철 테트라플루오로보레이트, (에타-6-쿠멘)(에타-5-시클로펜타디에닐)철 헥사플루오로안티모네이트, 치환된 디아릴요도늄 염 및 트리아릴술포늄 염을 포함한다. 사용될 수 있는 촉진제의 예는 퍼에스테르의 퍼옥시 화합물, 디아실 퍼옥시드, 퍼옥시디카르보네이트 및 히드로퍼옥시드계를 포함한다. 히드로퍼옥시드가 바람직하게 사용되며, 쿠멘의 대략 70 내지 90% 용액 중의 쿠멘 히드로퍼옥시드가 특히 바람직한 촉진제로서 사용된다. 광개시제 대 쿠멘 히드로퍼옥시드의 비율은 광범위한 범위, 예컨대 1:0.001 내지

1:10으로 변할 수 있으나, 사용된 비율은 바람직하게는 1:0.1 내지 1:6, 특히 바람직하게는 1:0.5 내지 1:4이다. 착화제, 예컨대 옥살산, 8-히드록시퀴놀린, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 방향족 폴리히드록시 화합물의 사용이 또한 가능하다.

마찬가지로, 상이한 성분으로 이루어진 개시제 시스템이 예를 들어, EP 0 897 710 A1호, WO 98/47046호, 또는 WO 98/47047호에 기재된 바와 같이 사용될 수 있다. 1,2-디케톤 (예, 캄페르퀴논), 약한 배위 음이온을 갖는 요오도늄 염 (예, 톨릴쿠밀요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 톨릴쿠밀요오도늄 테트라키스(3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐)보레이트)와 함께, 3차 방향족 아민 (예, 2-부톡시에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트, 에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트와 같은 벤조에이트) 및/또는 적절한 중축합 방향족 화합물 (예, 안트라센)을 포함하는 시스템이 바람직한 개시제 시스템으로서 사용된다.

본 발명의 조성물은 또한 치과용 충전제일 수 있는 하나 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 석영, 미분 유리, 실리카겔과 같은 무기 충전제, 및 발열성 규산 및 침전 규산 또는 이들의 과립이 사용된다. 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)로 구성될 수 있다. 중합체 매트릭스로의 보다 우수한 혼입을 위해, 무기 충전제를 소수화하는 것이 유리하다. 전형적인 소수화 제제는 실란, 예컨대 3-(글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란 또는 [2-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸]트리메톡시실란을 포함한다. 충전제는 바람직하게는 <math> < 20\mu\text{m}</math>, 특히 <math> < 5\mu\text{m}</math>, 더욱 특히 <math> < 2\mu\text{m}</math>의 평균 입자 크기, 및 <math> 150\mu\text{m}</math>, 특히 <math> 70\mu\text{m}</math>, 더욱 특히 <math> 25\mu\text{m}</math>의 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.

기타 적절한 충전제는 U.S. 특허 제6,387,981호 및 U.S. 특허 제6,572,693호, 및 WO 01/30305호, WO 01/30306호, WO 01/30307호 및 WO 03/063804호에 개시되어 있다. 이들 참고문헌에 기재된 충전제 성분은 나노크기 실리카 입자, 나노크기 금속 옥시드 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한, 모두 2004년 5월 17일 출원된 발명의 명칭이 "나노지르코니아 충전제 함유 치과용 조성물 (Dental Compositions Containing Nanozirconia Fillers)" (변리사 서류 번호 59609US002); "나노충전제 함유 치과용 조성물 및 관련 방법 (Dental Compositions Containing Nanofillers and Related Methods)" (변리사 서류 번호 59610US002) 및 "치과용 조성물의 굴절률을 조정하기 위한 나노입자의 용도 (Use of Nanoparticles to Adjust Refractive Index of Dental Compositions)" (변리사 서류 번호 59611US002)인 U.S. 특허 출원에 기재되어 있다.

비강화성 충전제, 예컨대 석영, 크리스토팔라이트, 칼슘 실리케이트, 규조토, 지르코늄 실리케이트, 몬모릴론석, 예컨대 벤토나이트, 제올라이트, 및 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 사용될 수 있다.

적절한 충전제는 또한 강화성 충전제, 예컨대 발열성 또는 침전된 규산 및 실리카 알루미늄 혼합된 옥시드이다. 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 경화가 가능한 조성물의 약 1 내지 약 10중량%, 특히 약 2 내지 약 5중량%이다.

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 충전제의 경우에 기재된 바와 동일한 방법으로 행해질 수 있다.

안정화제, 개질제, 염료, 안료, 텍소트로픽제, 유동성 개질제, 용제, 중합체 증점제, 계면활성제 및 희석제(들)과 같은 임의 부가 성분이 단독으로 또는 혼합물로 첨가될 수 있다.

상기 기재된 카르보실란 화합물은 바람직하게는 에폭시기의 양이온성 개환 중합을 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), 구멍 및 균열 밀봉제 또는 결합 물질을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 치과용 조성물은 1부분 혼합물 또는 다중부분 혼합물로서 제공될 수 있다. 이는 통상적으로 사용된 개시제에 의존한다. 개시제가 광 경화 개시제이면, 치과용 조성물은 1부분 혼합물로서 제공될 수 있고, 개시제가 레독스 경화 개시제이면, 치과용 조성물은 다중부분 혼합물로서 제공되어야 한다.

따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 카르보실란 성분 및 충전제를 포함하는 베이스 파트 (i), 및 개시제를 포함하는 촉매 파트 (ii)를 포함하며, 임의 부가 성분은 베이스 파트, 또는 촉매 파트, 또는 양자 모두에 존재할 수 있는 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) 카르보실란 화합물, 개시제, 임의로 충전제, 및 임의로 부가 성분을 제공하고,

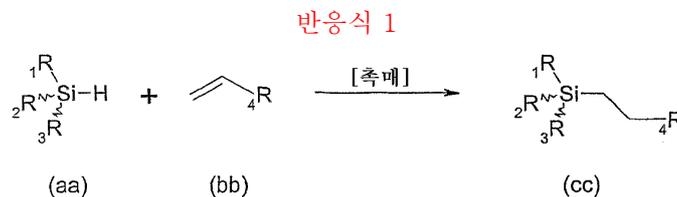
b) 단계 a)의 성분들을 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 카르보실란 화합물은 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (aa) 및 올레핀 치환된 지방족 에폭시 잔기 함유 성분 (bb)를 반응시키는 것을 포함하는 히드로실릴화 반응을 통해 수득될 수 있거나, 또는

상기 카르보실란 화합물은 지방족 올레핀계 전구체 (dd) 및 유기 과산 (ee)를 반응시키는 것을 포함하는 에폭시화 반응에 의해 수득될 수 있는 것인, 경화가능한 치과용 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 카르보실란 화합물은 히드로실릴화 반응 (예컨대 문헌 [Marciniec, B., Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford, 1992]에 기재된 것) 또는 에폭시화 반응 (예컨대 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume VI/3, p385ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4.ed.]에 기재된 것)을 통해 합성될 수 있다.

히드로실릴화 반응은, 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 촉매의 존재 하에 Si-H 관능성 화합물 (aa)를 올레핀 관능성 화합물 (bb)에 부가하여, 새로운 Si-C 단일 결합을 형성하며, 규소 함유 화합물 (cc)를 생성하는 부가 반응이다.



식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 지방족, 지환족, 방향족, (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기 (여기서, 하나 이상의 C 및 H 원자는 히드로실릴화 반응 또는 카르보실란 화합물의 경화를 간섭하지 않는 치환체, 예컨대 O, Br, Cl 및 Si 원자에 의해 대체될 수 있으며, 에폭시기와 같은 관능기를 함유할 수 있음)로부터 선택될 수 있으며, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 Si 원자에 결합된 방향족 고리를 갖는 방향족 잔기를 나타낸다.

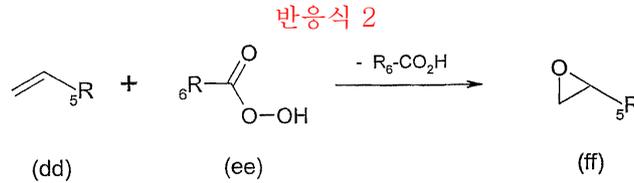
즉, 본 발명의 카르보실란 화합물은 예를 들어, WO 98/22521호 (예를 들어, pp 19-20의 제조예 2 및 3 참조)의 유사한 실록산 기재 화합물에 대해 기재된 바와 같이, 촉매로서 예를 들어, 통상적인 귀금속 화합물을 사용하여, 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (aa)를 올레핀 치환된 지방족 에폭시 잔기 함유 성분 (bb)와 반응시킴으로써, 반응식 1에 따른 히드로실릴화 반응에 의해 수득될 수 있다.

1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠 및 2,4,6-트리스(디메틸실릴)아니솔과 같은 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (aa)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.

올레핀 치환된 지방족 에폭시 잔기 함유 성분 (bb), 예컨대 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-7-옥텐 및 1,2-에폭시-9-데센이 상업적으로 구입가능하다.

기타 전구체가 또한 예를 들어, 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume VI/3, p385ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4.ed.]에 기재된 바와 같이 올레핀계 전구체의 에폭시화 반응을 통해 카르보실란 화합물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

에폭시화 반응은 반응식 2에 나타난 바와 같이, 예컨대 유기 과산 R<sub>6</sub>-CO<sub>3</sub>H (ee)를 사용하여, 올레핀계 전구체 (dd)의 탄소:탄소 이중 결합을 3원 시클릭 에테르 (ff)로 변형하는 산화 반응이다.



식 중,

R<sub>5</sub>는 지방족, 지환족, 방향족 (시클로)지방족 방향족 또는 방향족 (시클로)지방족 잔기 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 O, Br, Cl 및 Si 원자로 대체될 수 있음)를 나타내며,

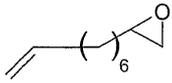
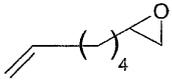
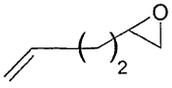
R<sub>6</sub>은 지방족 또는 방향족 잔기 (여기서, 하나 이상의 C 또는 H 원자는 Br, Cl, F 원자로 대체될 수 있음)를 나타낸다.

즉, 본 발명의 카르보실란 화합물은 예를 들어, U.S. 특허 제4,788,268호 (컬럼 6 내지 17의 제조예 1, 2, 4, 5, 6 및 7)에 유사한 실록산 기재 화합물에 대해 기재된 바와 같이, 지방족 올레핀계 전구체 (dd)를 유기 과산 (ee)와 반응시킴으로써 반응식 2에 따른 에폭시화 반응에 의해 수득될 수 있다.

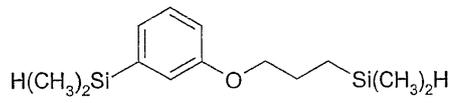
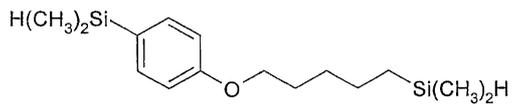
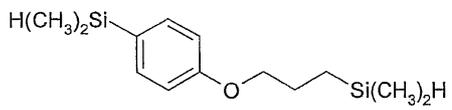
비스[4-알릴-페닐]-디메틸실란과 같은 바람직한 지방족 올레핀계 전구체 (dd)는 예를 들어, U.S. 특허 제4,788,268호 (컬럼 6 내지 17의 제조예 1, 2, 4, 5, 6 및 7)의 유사한 실록산 기재 화합물에 대해 기재된 바와 같이 그리냐르 반응을 통해, 또는 문헌 [Beck, H., N., Chaffee, R., G., J. Chem. Eng. Data 1963, 8(3), 453-454]에 기타 카르보실란 화합물에 대해 기재된 바와 같이 제자리 그리냐르 반응에 의해 합성될 수 있다.

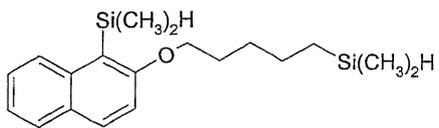
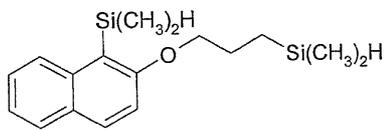
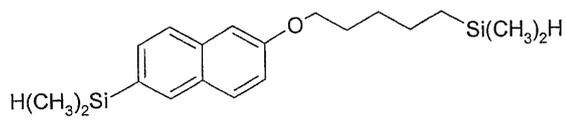
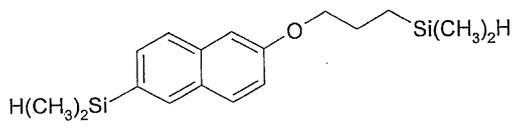
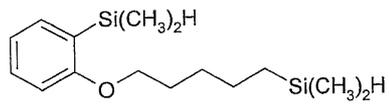
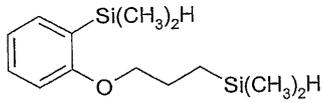
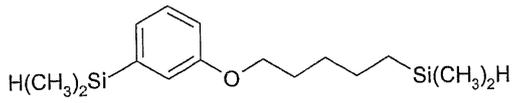
하기 화합물은 화학식 Ia에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해, 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다: 디페닐실란, 벤질-페닐-실란, (2-페닐에틸)-페닐-실란, 메틸-페닐-실란.

하기 화합물은 화학식 Ia, Ib, II, IIIa, IV, IVa 및 IVb에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해, 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 올레핀 치환된 지방족 에폭시 잔기 함유 성분 (bb)의 예이다.

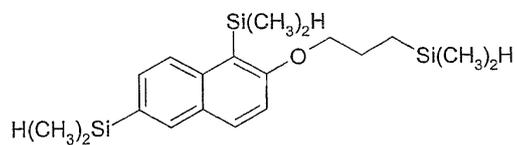
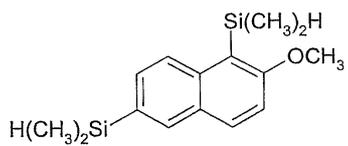
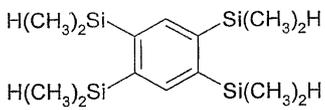
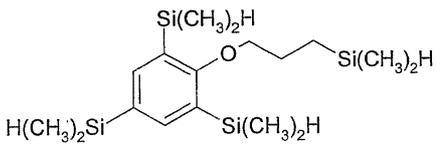
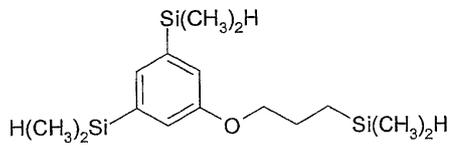
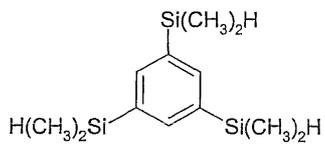
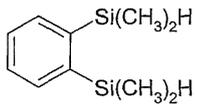
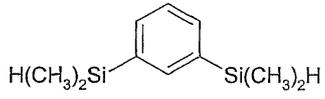
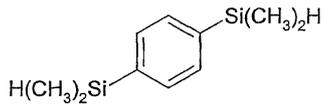


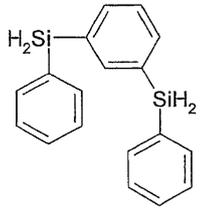
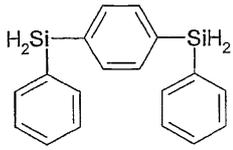
하기 화합물은 화학식 Ib에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용될 수 있는 바람직한 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다.



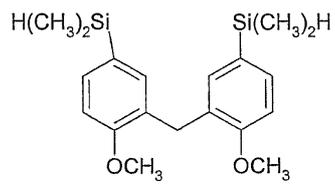
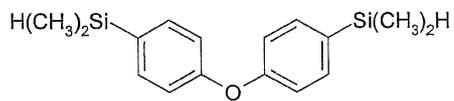


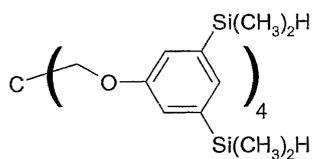
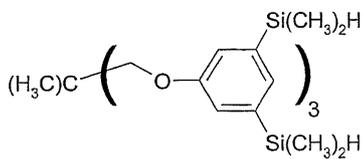
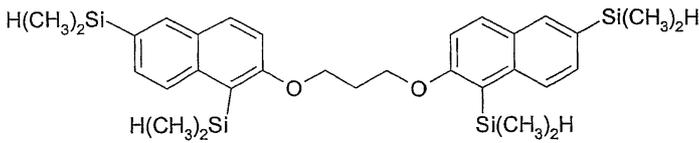
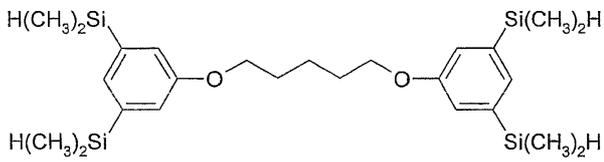
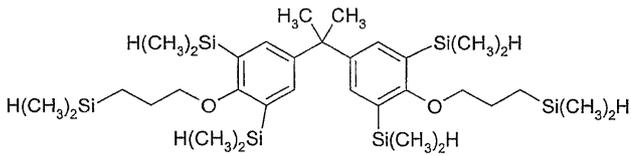
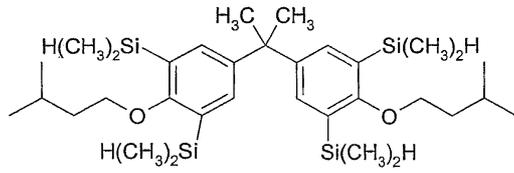
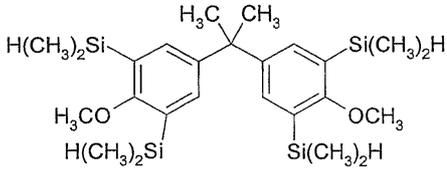
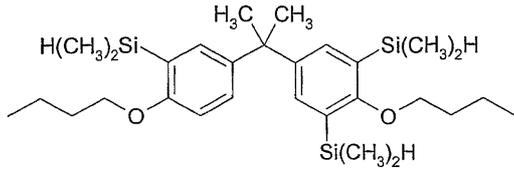
하기 화합물은 화학식 II에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다.



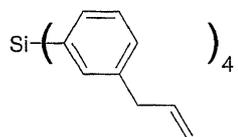
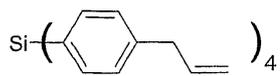
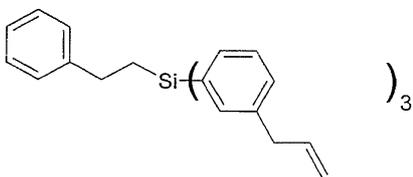
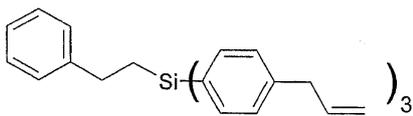
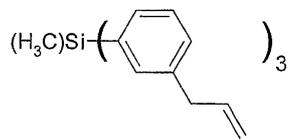
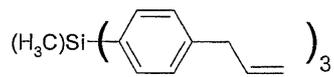
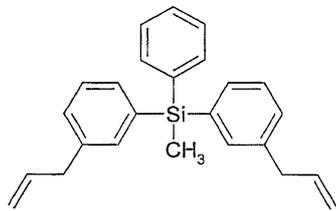
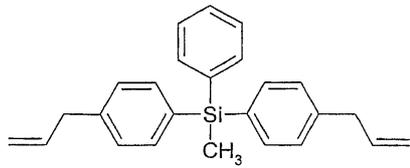
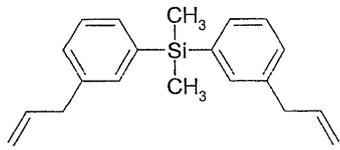
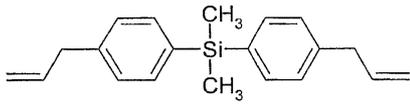


하기 화합물은 화학식 IIIa에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다.

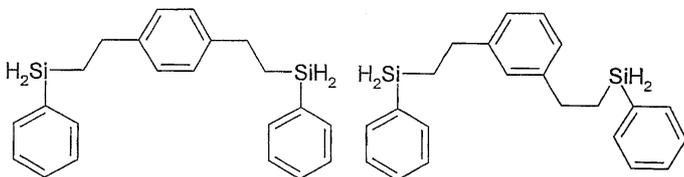
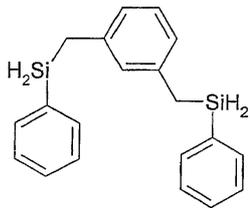
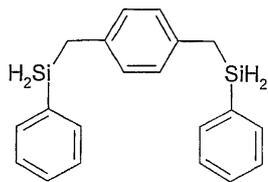
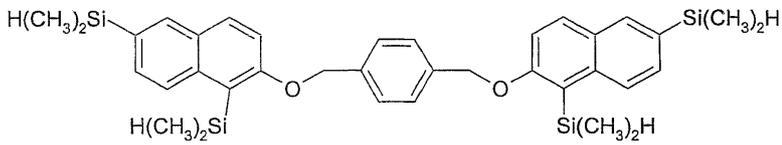
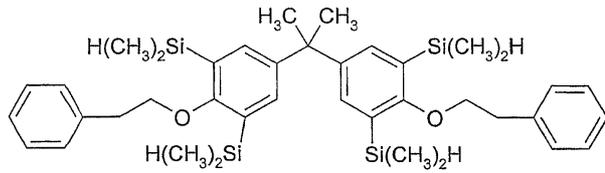
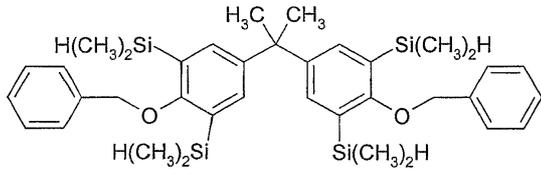




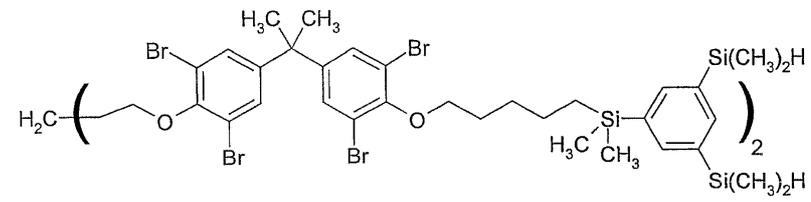
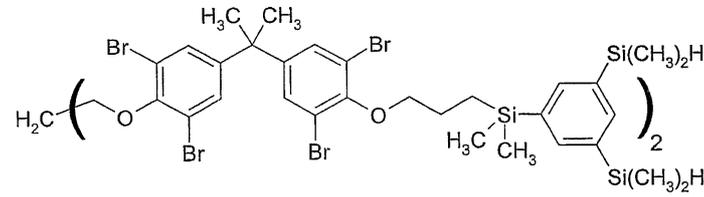
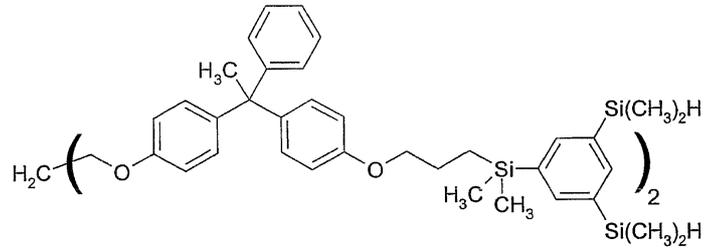
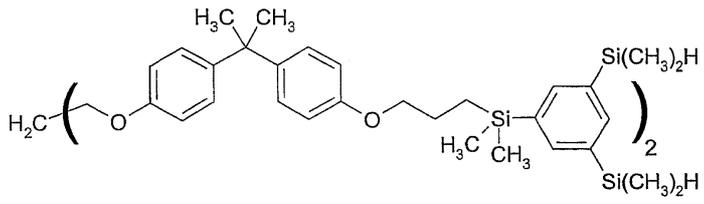
하기 화합물은 화학식 IIIb에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 2에 따라 사용된 바람직한 지방족 올레핀계 전구체 (dd)의 예이다.

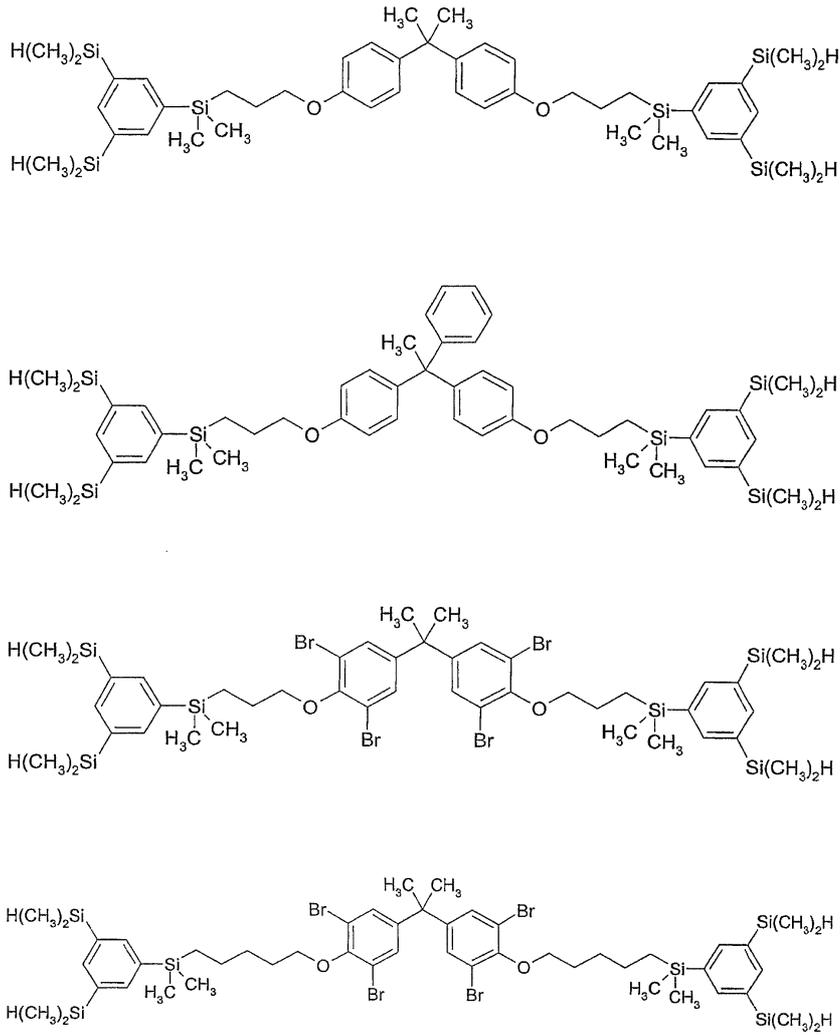


하기 화합물은 화학식 IV에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다.



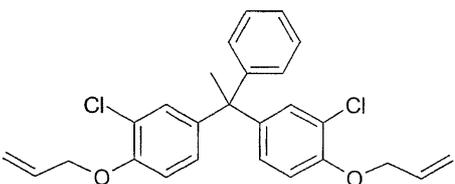
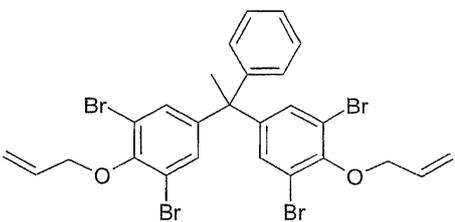
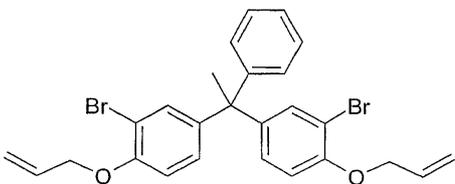
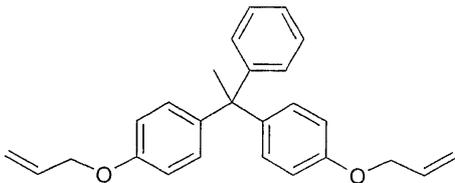
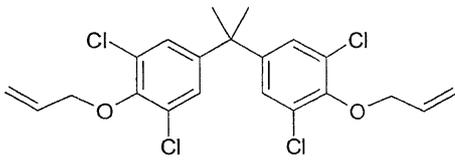
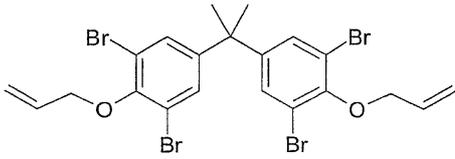
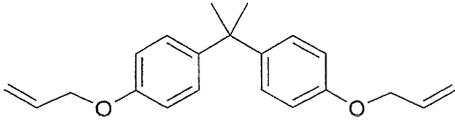
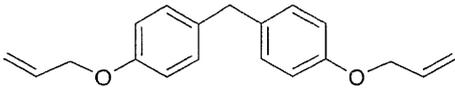
하기 화합물은 화학식 IVa 및 IVb에 따른 요건을 만족하는 카르보실란 화합물의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용된 바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)의 예이다.

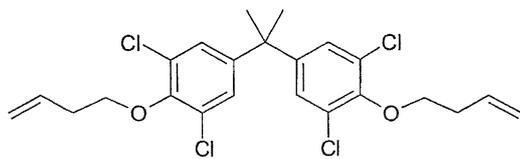
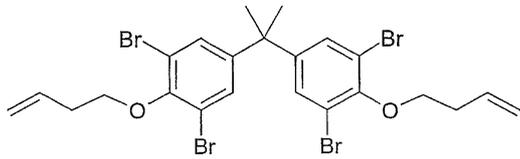
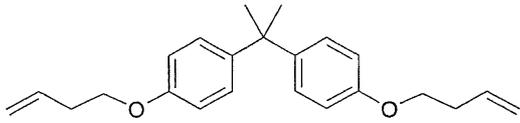
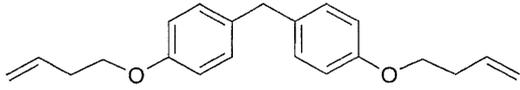
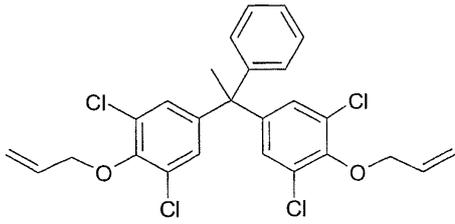


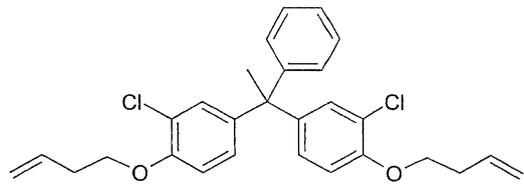
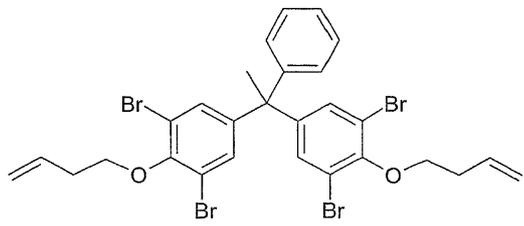
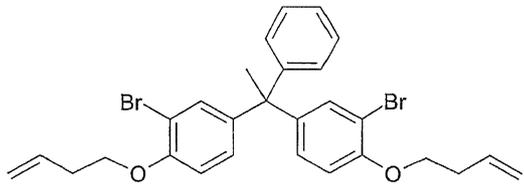
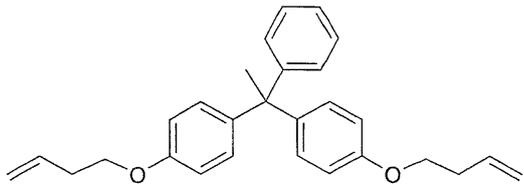


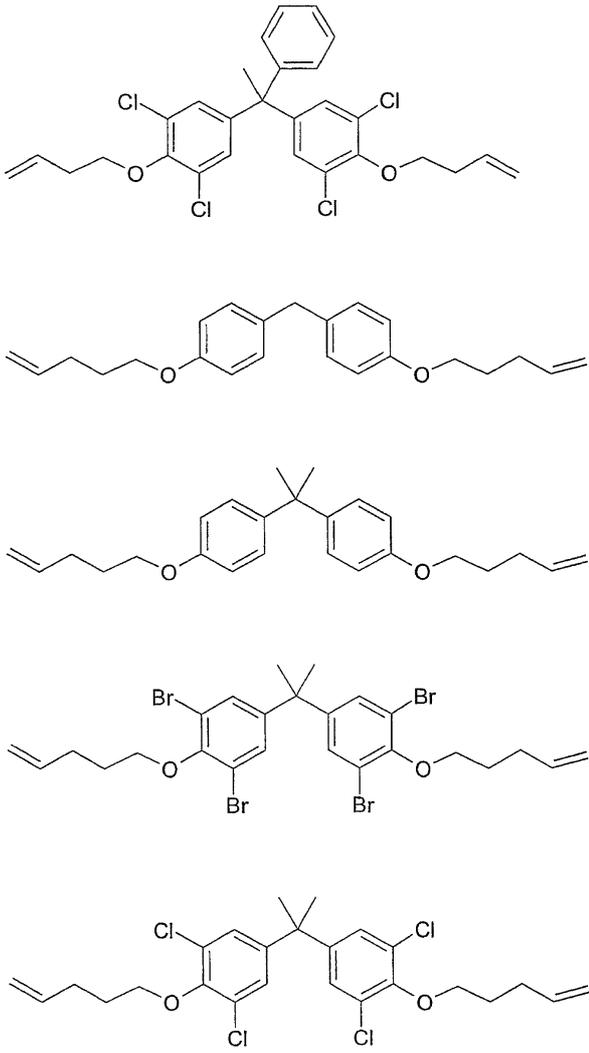
이들 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aa)는 SiH 화합물 (aa)의 합성을 위해 반응식 1에 따라 사용된 폴리 Si-H 관능성 카르보실란 성분 (aaa) 및 규소 무함유 디올레핀계 전구체 (bbb)의 히드로실릴화 반응을 통해 합성될 수 있다.

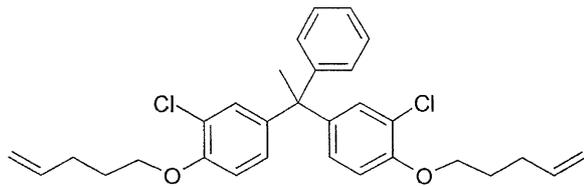
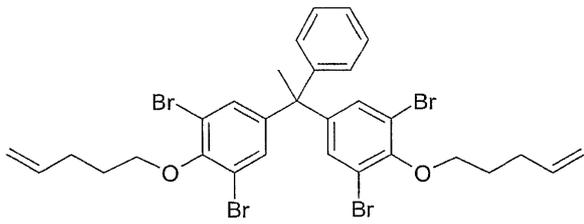
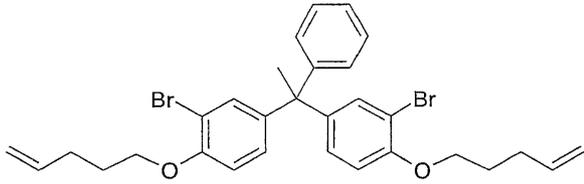
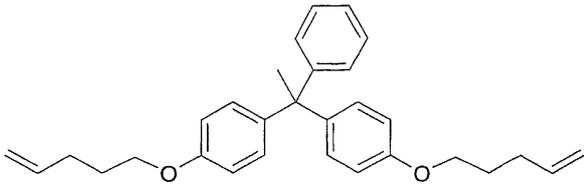
바람직한 규소 무함유 디올레핀계 전구체 (bbb)의 예는 하기와 같다.

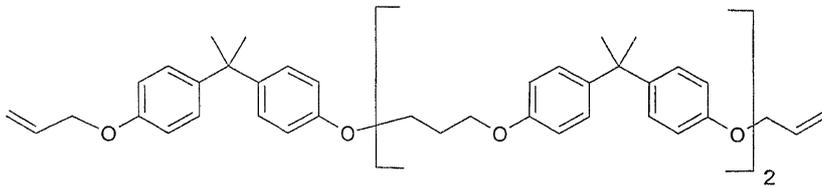
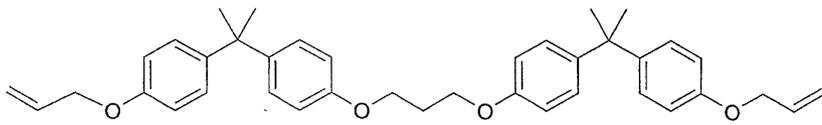
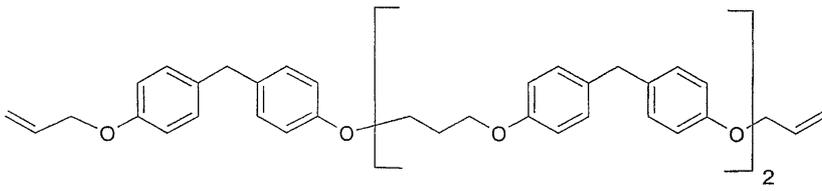
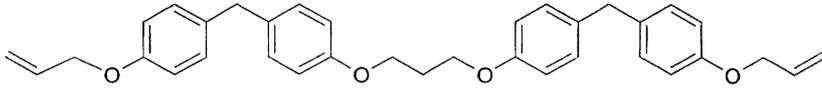
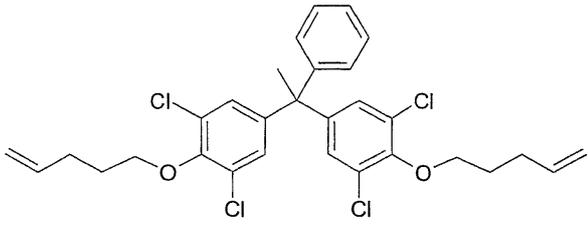


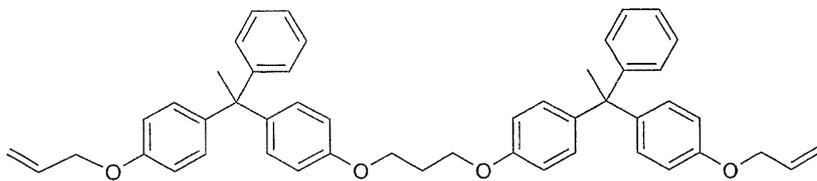
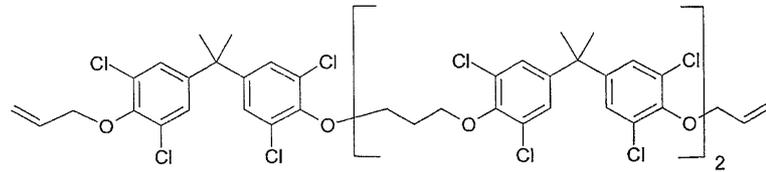
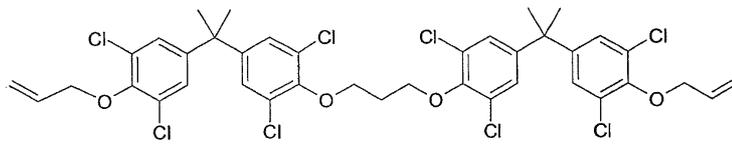
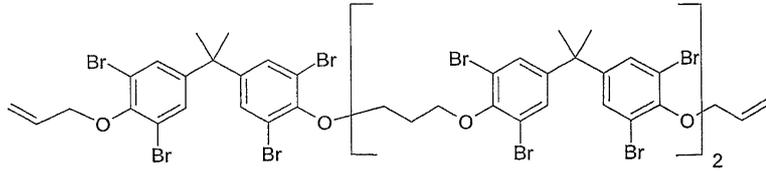
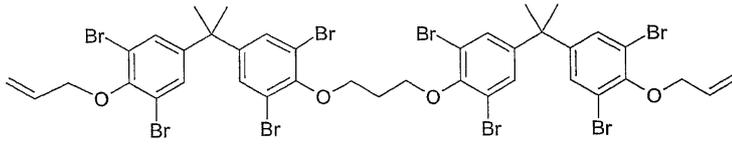


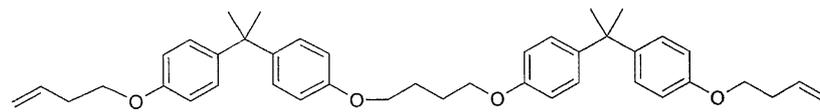
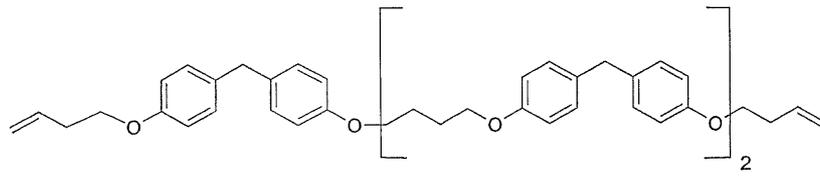
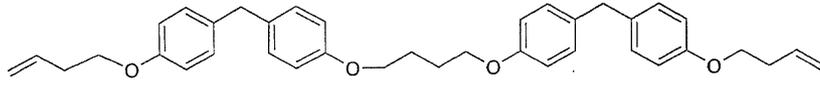
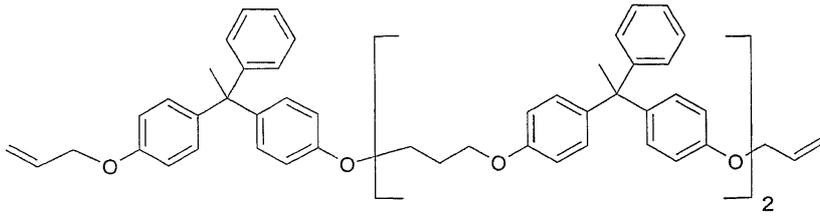


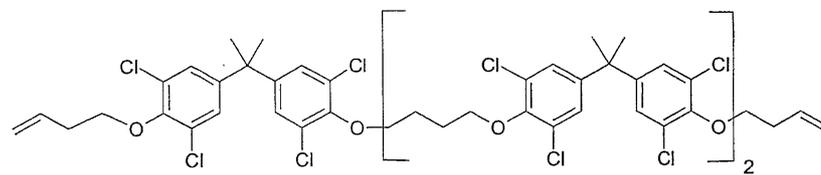
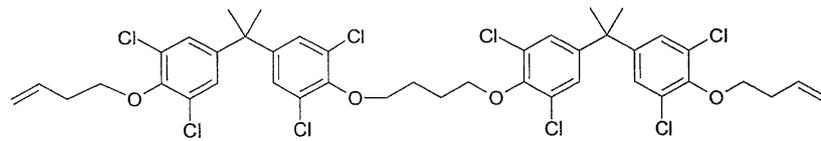
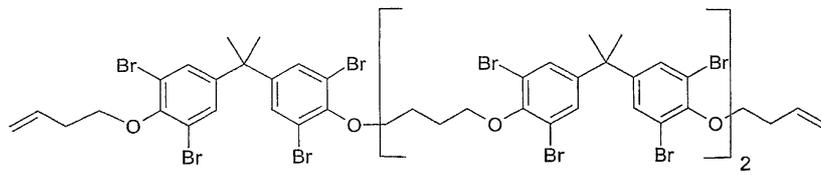
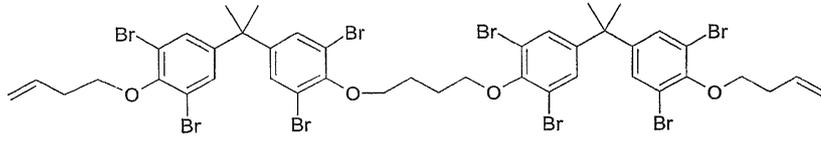
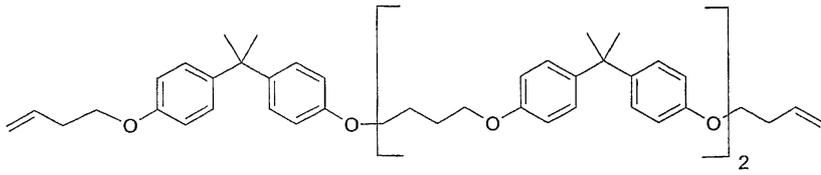


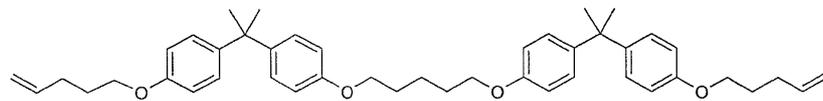
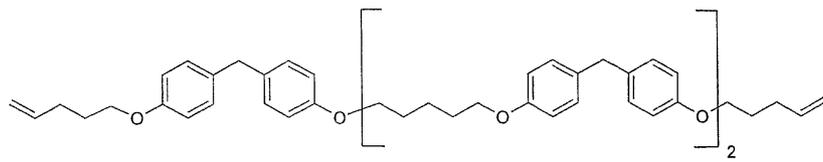
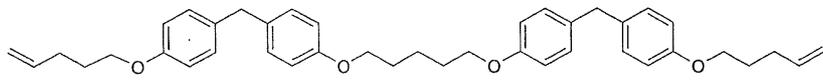
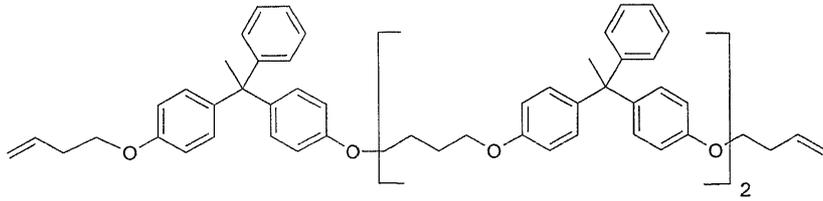
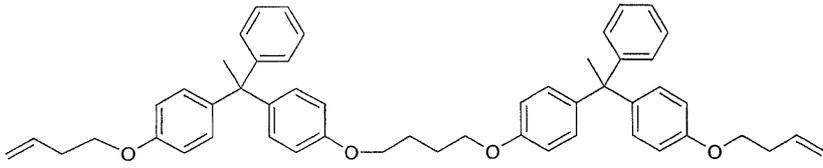


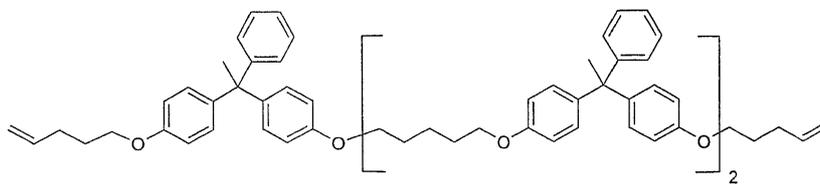
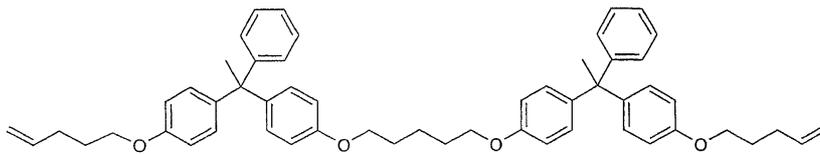
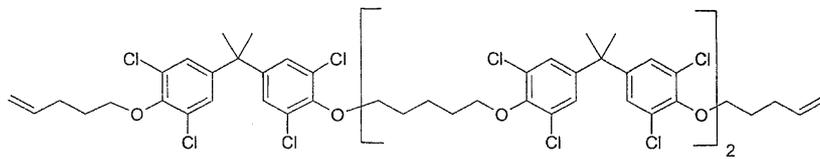
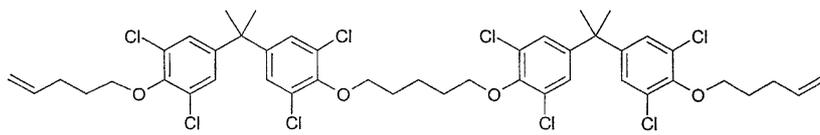
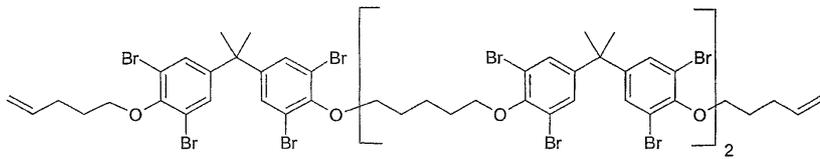
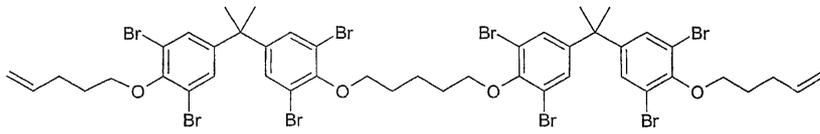
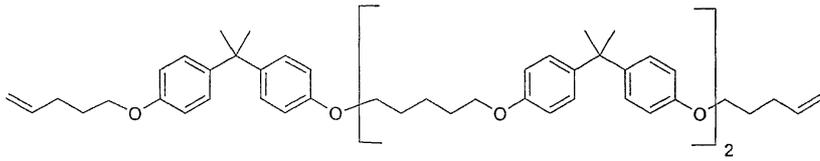




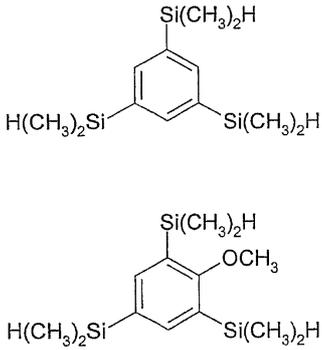








바람직한 폴리 SiH 관능성 카르보실란 성분 (aaa)의 예는 하기와 같다.



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

카르보실란 화합물의 굴절률은 크루에스(Kruess) AR 4D 장치 (아베(Abbe) 측정 원리에 따른 굴절계)로 측정하였다. 굴절률은 20.0°C에서 측정하였다. 굴절률은 589nm의 파장에서 측정하였다.

카르보실란 화합물의 점도는 하케 로토비스코(Haake RotoVisco) RV1 장치 (고정자 P61과 함께, 8000mPas 이하의 점도의 경우 회전자 C60/1, 또는 8000mPas 초과인 점도의 경우 회전자 C20/1)로 측정하였다. 점도는 2개의 편평한 평행 플레이트 (즉, 고정자 및 회전자) 사이에서 23.0°C에서 측정하였다. 시스템의 활성화 및 정류 후, 적절한 회전자가 설치되었다. 이어서, 회전자를 낮추고, 고정자와 회전자 간의 거리가 점도 측정을 위해 0.052mm로 조정되었다 (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 두었다 (회전자 C60/1로 1.0ml, 또는 회전자 C20/1로 0.04ml). 지나친 지연 없이, 회전자를 예비 조정된 측정 위치로 낮추었다. 측정될 물질을 23.0°C로 조정하였다. 측정을 위한 전단 속도는 5000µNm 이상의 토크를 생성하는 값으로 조정하였다 (따라서, 통상적으로 100, 200, 500 또는 1000s<sup>-1</sup>의 전단 속도가 측정될 물질의 점도에 따라 사용됨). 측정을 개시하며 60초간 수행하였다. 점도값 (Pas)를 측정 개시 20초 후 기록하고, 기록된 값의 평균값을 점도로서 제공하였다.

카르보실란 화합물의 분자량 (Mw)은 GPC로 측정하였다.

경화된 치과용 조성물의 불투명도는 3.6(+/-0.1)mm의 한정된 높이 및 20(+/-0.1)mm 직경의 시험편에 의해 측정하였다. 이는 측정될 물질을 균일하며 기포가 없는, 적절한 높이의 고리로 충전하고, 이를 편평하며 투명한 실리콘 오일 처리된 유리 슬라이드 사이에서 조명 장치 (트리라이트(Trilight)®, 3M ESPE)로 40초마다 접촉하여 겹쳐진 영역을 조사함으로써 실시되었다. 이어서, 불투명도를 헌터 랩 어소시에이츠 레보라토리 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 제공하였다.

압축 강도 및 굴곡 강도는 각각 ISO 4049에 따라 ISO 9917과 유사하게 측정하였다. 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 실시하였다. 압축 강도는 MPa로 주어진다. 굴곡 강도의 측정은 보편적인 시험 기계 (즈윅 Z 010, 크로스헤드 속도 2mm/분)를 사용하여 ISO 4049에 따라 행하였다. 굴곡 강도는 MPa로 주어진다.

### 실시예

본 발명은 실시예에 의해 이하에 기재된다. 이들 실시예는 예시의 목적일 뿐, 발명을 제한하고자 의도되는 것은 아니다.

표 1에 열거된 화합물을 상기 기재된 참고 문헌에 따라 제조하고, 그 굴절률 및 점도를 측정하였다. 참고예로서, 당업계에 공지된 화합물을 사용하였다. 실시예 1 내지 7은 본 발명에 따른 상이한 카르보실란 화합물에 대한 데이터를 나타낸다.

표 1의 상이한 카르보실란 화합물 및/또는 표 2에 따른 당업계의 치과용 조성물로부터의 공지된 화합물을 제조하고, 경화된 치과용 조성물의 불투명도를 측정하였다.

[표 1]

화합물의 예	굴절률	점도 [mPas]	분자량 [g/mol]
참고 화합물 1: 1,3,5,7-테트라키스[2-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸]-1,3,5,7-테트라메틸-시클로테트라실록산	1.496	3100	736.2
참고 화합물 2: 1,3,5-트리스[2-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸]-7-(5,6-에폭시헥실)-1,3,5,7-테트라메틸-시클로테트라실록산	1.488	1200	710.2
실시예 1: 1,4-비스[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]벤젠	1.510	200	386.7
실시예 2: 1,3,5-트리스[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]벤젠	1.505	400	547.0
실시예 3: 4,4'-비스[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]-디페닐-에테르	1.539	300	482.8
실시예 4: 비스[4-(2,3-에폭시프로필)-페닐]-디메틸-실란	1.561	300	324.5
실시예 5: 비스[4-(2,3-에폭시프로필)-페닐]-메틸-페닐-실란	1.598	18600	386.6
실시예 6: 트리스[4-(2,3-에폭시프로필)-페닐]-메틸-실란	1.594	42000	442.6
실시예 7: 비스(5,6-에폭시헥실)-메틸페닐-실란	1.513	30	318.5
실시예 8: 비스(5,6-에폭시헥실)-디페닐-실란	1.552	200	380.6
실시예 9: 2,2-비스{3,5-비스[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]-4-메톡시-페닐}-프로판	1.521	1400	881.5
실시예 10: 2,2-비스{3,5-비스[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]-4-(3-[디메틸-(5,6-에폭시헥실)-실릴]-프로필옥시)-페닐}-프로판	1.519	2900	1250

[표 2]

양 (중량%)	치외용 조성물의 예												
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
참고 화합물 1	26.0		12.4		12.4	13.0	13.0	13.0					
참고 화합물 2		26.0											
실시에 1			12.4										
실시에 2				24.7	12.4								
실시에 3						13.0							
실시에 4							13.0						
실시에 5								13.0					
실시에 6									6.5				
실시에 7								13.0					
실시에 8									3.9	13.0			
실시에 9											26.0		
실시에 10												26.0	
개시계 시스템	l)												
충진제	ll a)	ll a)	ll b)	ll b)	ll b)	ll a)							
블루명도 [%]	97.7 (3.7)	97.2 (3.5)	90.3 (3.6)	84.2 (3.6)	92.2 (3.5)	83.7 (3.7)	86.3 (3.6)	80.7 (3.6)	84.9 (3.5)	80.2 (3.6)	76.9 (3.6)	79.4 (3.6)	81.7 (3.6)
시험편의 경화한 높이 [mm]													

l) 개시계 시스템: 0.8% (4-톨릴)-(4-쿠릴)요오도늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, 0.1% 안트라센, 0.2% 캄포르퀴논  
 ll) 충진제: a) 61.0% 실란화 석영, 평균 입자 크기 < 2µm; 11.9% YF<sub>3</sub>, b) 62.9% 실란화 석영, 평균 입자 크기 < 2µm, 11.3% YF<sub>3</sub>.