

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 4일 (04.01.2018)

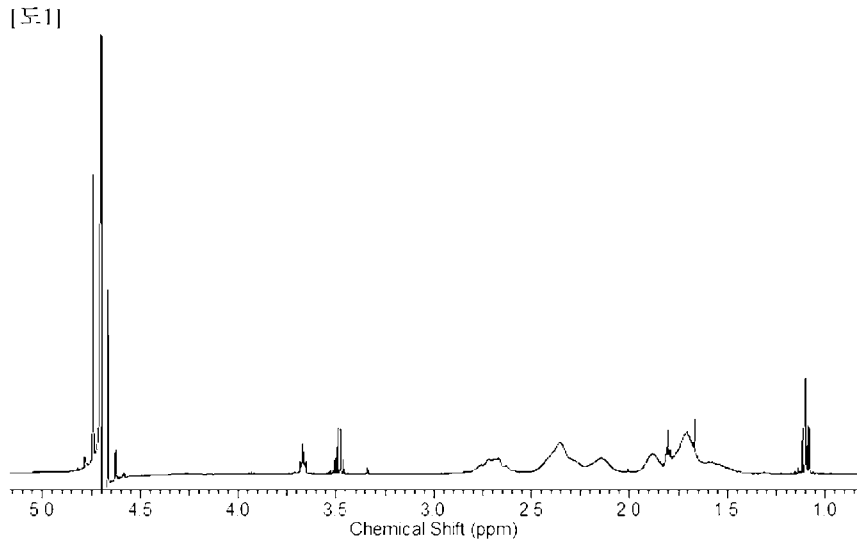


(10) 국제공개번호
WO 2018/004029 A1

- (51) 국제특허분류: *A61K 6/083* (2006.01) *A61K 6/00* (2006.01)
- (74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울시 서초구 반포대로 23길 13 아트스페이스빌딩 4층, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006939
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 29일 (29.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: (주) 베리콤 (VERICOM CO., LTD.) [KR/KR]; 24427 강원도 춘천시 퇴계공단1길 48, Gangwon-do (KR).
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
- (72) 발명자: 김영주 (KIM, Young-Zu); 06502 서울시 서초구 신반포로 45 반포주공아파트 55-102, Seoul (KR). 오명환 (OH, Myung-Hwan); 05701 서울시 송파구 중대로 23길 20 가락동우정예첼르아파트 204, Seoul (KR). 김윤기 (KIM, Yun-Ki); 18443 경기도 화성시 동탄반석로 99 동탄솔빛마을 서해그랑블아파트 414-601, Gyeonggi-do (KR).

(54) Title: DENTAL CEMENT COMPOSITION COMPRISING POLYACRYLIC ACID-BASED COPOLYMER

(54) 발명의 명칭: 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 치과용 시멘트 조성물



(57) Abstract: The present invention relates to a dental cement composition comprising: a polyacrylic acid-based copolymer prepared by copolymerizing an itaconic acid-based monomer and an acrylic acid-based monomer; and an inorganic filler. The dental cement composition of the present invention exhibits remarkably excellent mechanical properties after curing by comprising a polyacrylic acid-itaconic acid copolymer having a controlled molecular weight.

(57) 요약서: 본 발명은 이타콘산계 단량체 및 아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조된 폴리아크릴산계 공중합체; 및 무기필러;를 포함하는 치과용 시멘트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 치과용 시멘트 조성물은 분자량이 조절된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 포함함으로써 경화 후 기계적 물성이 현저히 우수한 효과가 있다.



WO 2018/004029 A1

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 치과용 시멘트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 치과용 시멘트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분자량이 조절된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 포함하는 폴리아크릴산계 공중합체를 포함하는 치과용 시멘트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 글라스 폴리알케노에이트(Glass polyalkenoate)라고도 알려져 있는, 글라스아이오노머 시멘트(Glass-ionomercement, GIC)는 치아수복재나 합착재로 광범위하게 이용되고 있다. 글라스아이오노머 시멘트는 이온용출성의 칼슘 플루오로-알루미늄-실리케이트 시스템과 폴리(아크릴산) 수용액의 반응에 의한 경화산물이다. 상기 시멘트의 경화 반응이란, 아크릴산 용액이 분말의 표면을 녹이면서 용출된 이온들(예를 들어, Ca^{2+} 및 Al^{3+})과 용액의 음이온과 가교결합을 하는 과정을 의미하며, 이를 통해 글라스아이오노머 시멘트는 자가-경화 과정(self-hardening process)을 겪는다고 알려져 있다.
- [3] 치과용 글라스아이오노머 시멘트는 복잡한 구강 환경에서 용해에 높은 저항성, 기계적 결합이나 부착에 의한 강한 결합, 높은 인장, 전단 및 압축강도와 더불어 보철물과 치아 계면 사이에서의 응력에 저항하기 위한 우수한 파괴인성 등 다양한 물성을 만족해야 하는 고성능 다기능성의 치과 재료이다.
- [4] 특히, 치질에 대한 생체 적합성과 상아질과 법랑질 모두와 이온 교환 접착을 통해 세균에 대한 미세누출을 막을 수 있을 것을 요구한다. 이를 해결하기 위하여 다양한 실험이 진행되었으나 요구되는 강도와 경화 시간 등을 만족하지는 못하였다.
- [5] 글라스아이오노머 시멘트는 치의학에서 이용 분야가 확장되고 있으며, 나아가 정형외과 분야에서도 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 뼈 시멘트의 대체물질로 관심을 모으고 있다. 이는 글라스아이오노머 시멘트의 낮은 발열경화반응과 뼈와의 접착성이 있는 물질이란 특성 때문이다.
- [6] 미국등록특허 제7,456,232호에는 치과용 재료로 가지가 달리지 않은 폴리아크릴산을 이용하는 것에 대해 기재되어 있다. 그러나 농축된 수용액에서 폴리아크릴산은 비가역적으로 겔화되는 경향이 있다. 겔화된 폴리아크릴산 용액은 강도 등의 물성저하로 치과용 재료로 사용할 수 없는 문제가 있다.
- [7] 따라서, 종래의 폴리아크릴산을 이용한 글라스아이오노머 시멘트는 겔화로 인한 낮은 기계적 물성으로 인해 치과용 재료로 사용하는 데 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 분자량이 조절된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 포함함으로써 경화 후 기계적 물성이 우수한 페이스트형 치과용 시멘트 조성물을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면에 따르면, 이타콘산계 단량체 및 아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조된 폴리아크릴산계 공중합체; 및 무기필러;를 포함하는 치과용 시멘트 조성물이 제공된다.
- [10] 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 1,000 내지 120,000일 수 있다.
- [11] 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 25,000 내지 38,000일 수 있다.
- [12] 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 26,000 내지 36,500일 수 있다.
- [13] 상기 무기필러가 비정질 합성 실리카, 결정성 천연 실리카, 카볼린, 탈크, 석영, 바륨 글라스, 바륨 글라스/실리카 혼합물, 석영/바륨 혼합물 글라스, 지르코니아/실리카 혼합물, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 산 반응성 충전제, 나노 지르코니아 충전제, 플루오로알루미늄실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트 및 바륨 알루미늄 실리케이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 치과용 시멘트 조성물이 상기 폴리아크릴산계 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 무기필러 100 내지 500 중량부를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 치과용 시멘트 조성물이 라디칼 단량체를 추가로 포함할 수 있다.
- [16] 상기 라디칼 단량체가 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA), 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(DEGDMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트(PEGDMA), 필로메리틱 디메타크릴레이트(PMDM), 2,2-비스-(4-(2-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(bis-GMA), 에폭실레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트(Bis-EMA), 우레탄 디메타크릴레이트(UDMA), 디펜타에릴트리톨 펜타아크릴레이트 모노포스페이트(dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate, PENTA), 2-하이드로에틸 메타크릴레이트(2-hydroethyl methacrylate, HEMA), 비페닐 디메타크릴레이트(biphenyl dimethacrylate, BPDM) 및 글리세롤 포스페이트 디메타크릴레이트(glycerol phosphate dimethacrylate, GPDM) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [17] 상기 치과용 시멘트 조성물이 촉매를 추가로 포함할 수 있다.
- [18] 상기 촉매가 타르타르산, p-톨루엔술폰산나트륨, 티오플루오라이드, 알루미늄옥살레이트, 티포스페이트, 아이론옥살레이트, 티옥사이드, 알루미늄클로라이드, 칼슘클로라이드, 소듐벤젠설피네이트, 소듐타이타늄플로오라이드, 트리에틸아민 및 페릭클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [19] 상기 치과용 시멘트 조성물이, 산과 화학반응을 하지 않는 무기필러를 포함하는 제1 페이스트;와 산과 화학반응을 하는 무기필러를 포함하는 제2 페이스트;의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [20] 상기 제2 페이스트가 비정질 합성 실리카 및 생체활성 바륨 글라스 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [21] 상기 산과 화학반응을 할 수 있는 무기필러가 trivalent metla, oxygen, fluorine, alkaline earth metal, 및 silicon을 함유하는 무기필러이고, 바람직하게는 플루오르알루미늄실리케이트 글라스일 수 있다.
- [22] 상기 산과 화학반응을 하지 않는 무기필러가 비정질 합성 실리카, 결정성 천연실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트 및 스트론튬 알루미늄 실리케이트 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [23] 상기 제2 페이스트가 접착단량체를 추가로 포함할 수 있다.
- [24] 상기 접착단량체가 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 4-메타크릴옥시에틸 트리멜리테이트 안히드라이드(4-Meta, 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride), 및 메타크릴옥시데실다이하이드로젠 포스페이트(10-MDP) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,
- [26] 상기 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 형성한 치과용 시멘트가 제공된다.

발명의 효과

- [27] 본 발명의 치과용 시멘트 조성물은 분자량이 조절된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 포함함으로써 경화 후 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 제조예 5에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 ¹H-NMR 원소 분석을 수행하여 그 결과를 나타낸 것이다.
- [29] 도 2는 실시예 9 내지 16에 따라 제조된 치과용 시멘트의 접착강도를 나타낸 것이다.
- [30] 도 3은 실시예 9 내지 16에 따라 제조된 치과용 시멘트의 압축강도를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히

설명하도록 한다.

- [32] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [33] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [34]
- [35] 이하, 본 발명의 치과용 시멘트 조성물에 대해 상세히 설명하도록 한다.
- [36] 본 발명의 치과용 시멘트 조성물은 이타콘산계 단량체 및 아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조된 폴리아크릴산계 공중합체; 및 무기필러;를 포함할 수 있다.
- [37] 상기 이타콘산계 단량체 및 아크릴산계 단량체의 중량비율을 조절하여 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량을 조절할 수 있으며, 이로 인해 상기 치과용 시멘트 조성물이 경화 후 기계적 물성이 향상될 수 있다.
- [38] 그러나, 상기 치과용 시멘트 조성물의 물성에 영향을 미치는 것은 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량이다.
- [39] 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 120,000일 수 있고, 바람직하게는 25,000 내지 38,000, 더욱 바람직하게는 26,000 내지 36,500일 수 있다.
- [40] 상기 무기필러는 비정질 합성 실리카, 결정성 천연 실리카, 카볼린, 탈크, 석영, 바륨 글라스, 바륨 글라스/실리카 혼합물, 석영/바륨 혼합물 글라스, 지르코니아/실리카 혼합물, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 산 반응성 충전제, 나노 지르코니아 충전제, 플루오로알루미늄실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트, 바륨 알루미늄 실리케이트 등이 가능하나, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 경우에 따라서는, 이들의 혼합물의 형태로 사용될 수도 있다.
- [41] 상기 치과용 시멘트 조성물은 상기 폴리아크릴산계 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 무기필러 100 내지 500 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 100 내지 400 중량부, 더욱 바람직하게는 120 내지 350 중량부를 포함할 수 있다.
- [42] 상기 치과용 시멘트 조성물은 희석제로서 라디칼 단량체를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 라디칼 단량체는 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA), 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(DEGDMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트(PEGDMA), 필로메리틱

디메타크릴레이트(PMDM),
 2,2-비스-(4-(2-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(bis-GMA),
 에폭실레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트(Bis-EMA), 우레탄
 디메타크릴레이트(UDMA), 디펜타에릴트리톨 펜타아크릴레이트
 모노페스페이트(dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate, PENTA),
 2-하이드로에틸 메타크릴레이트(2-hydroethyl methacrylate, HEMA), 비페닐
 디메타크릴레이트(biphenyl dimethacrylate, BPDM), 글리세롤 포스페이트
 디메타크릴레이트(glycerol phosphate dimethacrylate, GPDM) 등일 수 있다.

[43] 상기 치과용 시멘트 조성물이 촉매를 추가로 포함할 수 있고, 상기 촉매는 타르타르산, p-톨루엔술폰산나트륨, 티오플루오라이드, 알루미늄옥살레이트, 티오포스페이트, 아이론옥살레이트, 티옥사이드, 알루미늄클로라이드, 칼슘클로라이드, 소듐벤젠설피네이트, 소듐타이타늄플로오라이드, 트리에틸아민, 페릭클로라이드 등일 수 있다.

[44] 상기 촉매는 화학중합 촉매 또는 광중합 촉매 중 어느 하나일 수 있다.

[45] 상기 치과용 시멘트 조성물은, 바람직하게는 산과 화학반응을 하지 않는 무기필러를 포함하는 제1 페이스트;와 산과 화학반응을 하는 무기필러를 포함하는 제2 페이스트;의 조합으로 이루어질 수 있다.

[46] 상기 제2 페이스트는 비정질 합성 실리카 및 생체활성 바륨 글라스 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[47] 상기 산과 화학반응을 하는 무기필러로서 trivalent metla, oxygen, fluorine, alkaline earth metal, 및 silicon을 함유하는 무기필러를 사용할 수 있고, 바람직하게는 플루오르알루미늄실리케이트 글라스를 사용할 수 있다.

[48] 상기 산과 화학반응을 하지 않는 무기필러로서 비정질 합성 실리카, 결정성 천연실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트 또는 스트론튬 알루미늄 실리케이트를 사용할 수 있다.

[49] 상기 제2 페이스트는 접착단량체를 추가로 포함할 수 있고, 상기 접착단량체는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 4-메타크릴옥시에틸 트리메릴테이트 안하이드라이드(4-Meta, 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride), 메타크릴옥시테실다이하이드로젠 포스페이트(10-MDP) 등이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] [실시에]

[51] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[52]

[53] 제조예 1: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조

[54] 아크릴산(7.34 wt%, Sigma Aldrich), 이타콘산(41.56 wt%, Sigma Aldrich), AIBN(3 wt%, azobisisobutyronitrile, Sigma Aldrich), THF(36.5 wt%, tetara

hydrofuran, 대정화금) 및 2-프로판올(11.6 wt%, 대정화금)을 이중자켓 반응기에 넣고, 질소분위기 하에서 60°C까지 온도를 서서히 올려 중합시켰다. 다음으로, 디에틸에테르(diethyl ether, 대정화금)로 침전시킨 후 세척하는 과정을 반복하고, 40°C의 오븐에서 밤새 건조시켜 중량평균분자량(M_w)이 12,000인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[55]

[56] 제조예 2: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[57] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 27.87:21.03으로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 24,000인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[58]

[59] 제조예 3: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[60] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 31.80:17.10으로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 26,000인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[61]

[62] 제조예 4: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[63] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 40.1:8.80으로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 28,500인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[64]

[65] 제조예 5: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[66] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 34.23:14.67로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 29,000인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[67]

[68] 제조예 6: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[69] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 33.25:15.65로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 36,500인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[70]

[71] 제조예 7: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조[72] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 39.12:9.78로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 39,500인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[73]

[74] 제조예 8: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 제조

[75] 아크릴산과 이타콘산의 함량비를 7.34:41.56 대신에 44.01:4.89로 한 것을

제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 46,000인 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 제조하였다.

[76]

[77] 제조예 9: 폴리아크릴산-말레이산 공중합체의 제조

[78] 이타콘산 대신에 말레이산을 사용하고, 아크릴산과 말레이산의 함량비를 14.6:34.3으로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량(M_w)이 18,000인 폴리아크릴산-말레이산 공중합체를 제조하였다.

[79]

[80] 하기 표 1에 제조예 1 내지 9에 따른 공중합체의 제조에 사용된 물질과 그의 사용량 및 공중합체의 분자량을 나타내었다.

[81]

[82] [표1]

성분	역할	함량(중량%)								
		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
아크릴산	모노머	7.34	27.87	31.80	40.1	34.23	33.25	39.12	44.01	14.6
이타콘산	모노머	41.56	21.03	17.10	8.8	14.67	15.65	9.78	4.89	34.3
말레이산	모노머	0	0	0	0	0	0	0	0	34.3
2-프로판올	용매	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
THF	용매	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
AIBN	개시제	3	3	3	3	3	3	3	3	3
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100
중량평균분자량		12,000	24,000	26,000	28,500	29,000	36,500	39,500	46,000	18,000
분자량 분포		1.42	1.66	1.54	1.52	1.48	1.87	1.94	2.10	1.68

[83]

[84] 실시에 1: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[85] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체, 용매인 증류수,

모노머인 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(PEGDMA), 충전제인
 바륨필러(입자 크기 3 μ m), 타르타르산(tartaric acid), 촉매인
 p-톨루엔술폰산나트륨(sodium p-toluenesulfinate), 촉매인 틴플루오라이드(tin
 fluoride), 자연제인 메톡시페놀(MEHQ) 및 산화방지제인
 뷰틸레이트하이드록시톨루엔(BHT)을 혼합하여 제1 페이스트를 제조하였다.

[86] 충전제인 글라스분말조성물(Specialty Glass Inc.), 접착단량체인
 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 희석제인
 트리에틸렌글리콜 디메트릴레이트(TGEDMA), 모노머인
 2,2-비스-(4-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐프로판(Bis-GMA),
 모노머인 우레탄 디메타크릴레이트(UDMA), 촉매인
 알루미늄옥살레이트(aluminum oxalate), 충전제인 비정질 합성 실리카(TS530),
 자연제인 메톡시페놀(MEHQ), 산화방지제인
 뷰틸레이트하이드록시톨루엔(BHT) 및 조색제인 빨간 색소(산화철)와 노란
 색소(산화철)를 혼합하여 제2 페이스트를 제조하였다.

[87] 상기 글라스분말조성물은 칼슘 플루오르알루미노실리케이트 글라스를
 의미하며 조성비(무게비)는 SiO₂ 30~40%, Al₂O₃ 20~30%, AlF₃ 1~3%, CaF₂
 15~20%, NaF 3~10% 및 AlPO₄ 3~12%이다.

[88] 상기 제1 페이스트 및 제2 페이스트를 1:1.6의 함량 비율로 혼합하여 치과용
 시멘트 조성물을 제조하였다.

[89] 하기 표 2에 실시예 1에 따른 제1 페이스트의 제조에 사용된 물질 및 그의
 사용량을, 표 3에 실시예 1에 따른 제2 페이스트의 제조에 사용된 물질 및 그의
 사용량을 나타내었다.

[90] [표2]

성분(제1 페이스트)	함량(중량%)
폴리아크릴산-이타콘산 공중합체(제조예 1)	35
증류수	35
폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(PEGDMA)	4
바륨필러	18
타르타르산(tartaric acid)	5
p-톨루엔술폰산나트륨	2.02
틴플루오라이드	0.97
메톡시페놀	0.004
뷰틸레이트하이드록시톨루엔	0.006
총 계	100

[91] [표3]

성분(제2 페이스트)	함량(중량%)
글라스분말조성물	69.1
2-히드록시에틸 메타크릴레이트	13.3
트리에틸렌글리콜 디메트릴레이트	5.56
2,2-비스-(4-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐프로판(Bis-GMA)	2
우레탄 디메타크릴레이트	8.51
알루미늄옥살레이트	0.3
비정질 합성 실리카(TS530)	1.2
메톡시페놀(MEHQ)	0.004
뷰틸레이트하이드록시톨루엔	0.006
조색제	0.02
총 계	100

[92]

[93] 실시에 2: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[94] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 2에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[95]

[96] 실시에 3: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[97] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 3에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[98]

[99] 실시에 4: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[100] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 4에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[101]

[102] 실시에 5: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[103] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 5에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[104]

[105] 실시예 6: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[106] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 6에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[107]

[108] 실시예 7: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[109] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 7에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[110]

[111] 실시예 8: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[112] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 8에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[113]

[114] 실시예 9: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[115] 실시예 1에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[116]

[117] 실시예 10: 치과용 시멘트의 제조

[118] 실시예 2에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[119]

[120] 실시예 11: 치과용 시멘트의 제조

[121] 실시예 3에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[122]

[123] 실시예 12: 치과용 시멘트의 제조

[124] 실시예 4에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[125]

[126] 실시예 13: 치과용 시멘트의 제조

[127] 실시예 5에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[128]

[129] 실시예 14: 치과용 시멘트의 제조

[130] 실시예 6에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를

제조하였다.

[131]

[132] 실시예 15: 치과용 시멘트의 제조

[133] 실시예 7에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[134]

[135] 실시예 16: 치과용 시멘트의 제조

[136] 실시예 8에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[137]

[138] 비교예 1: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[139] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 제조예 9에 따라 제조된 폴리아크릴-말레이산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[140]

[141] 비교예 2: 치과용 시멘트 조성물의 제조

[142] 제조예 1에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 대신에 폴리아크릴산(Mw 5,000g/mol, Sigma Aldrich)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 치과용 시멘트 조성물을 제조하였다.

[143]

[144] 비교예 3: 치과용 시멘트의 제조

[145] 비교예 1에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[146]

[147] 비교예 4: 치과용 시멘트의 제조

[148] 비교예 2에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 치과용 시멘트를 제조하였다.

[149]

[150] [시험예]

[151]

[152] 시험예 1: 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체 확인

[153] 도 1은 제조예 5에 따라 제조된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 ¹H-NMR 원소 분석을 수행하여 그 결과를 나타낸 것이다.

[154] ¹H NMR 데이터를 분석하여 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체가 제조된 것을 확인하였고, 구체적인 하나의 예로서 도 1을 참조하면 제조예 5에 따라 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

[155]

[156] 시험예 2: 치과용 시멘트 조성물 및 치과용 시멘트의 특성 분석

- [157] 도 2는 실시예 9 내지 16에 따라 제조된 치과용 시멘트의 접착강도를 나타낸 것이고, 도 3은 실시예 9 내지 16에 따라 제조된 치과용 시멘트의 압축강도를 나타낸 것이고, 표 4는 실시예 1 내지 8, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물의 경화 시간, 실시예 9 내지 16, 비교예 3 및 4에 따라 제조된 치과용 시멘트의 압축 강도 및 접착 강도를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다.
- [158] 압축강도는 ISO 9917-1에 따라, 실시예 9 내지 16, 비교예 3 및 4에 따라 제조된 치과용 시멘트를 37°C의 생리식염수에 24시간 동안 침지한 후, 인스트론 시험기(Shimadzu 일본, Autograph AGS-X)에서 분당 1mm의 속도로 하중을 가하여 시편이 파괴될 때의 하중을 측정하고, 5번 측정한 평균값을 아래 표 4에 기재하였다.
- [159] 접착강도는 ISO 11405에 따라, 치아 시편을 교합면에 평행하게 일정한 두께로 자른 후, 실시예 1 내지 8, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 치과용 시멘트 조성물을 혼합한 후, 경화시켜 얻어진 시편을 온도 37°C의 생리식염수에 24시간 동안 침지한 후 인스트론 시험기(Shimadzu 일본, Autograph AGS-X)에서 분당 0.75mm의 속도로 하중을 가하여 측정하고, 5번 측정한 평균값을 아래 표 4에 기재하였다.

[160] [표4]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2
경화시간	8'20"	5'20"	4'50"	5'15"	5'00"	4'45"	7'15"	5'40"	6'30"	7'00"
구분	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 3	비교예 4
압축강도[MPa]	51.3	57.9	117.5	116.4	120.6	106.2	72.3	45.6	37.9	56.2
접착강도[MPa]	0.56	1.78	3.29	3.45	3.51	2.64	0.79	0.46	0.55	0.46

[161]

[162] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 치과용 시멘트는 중량평균분자량이 26,000 내지 36,500일 때 약 2배 이상 접착강도가 높아 임계적 의의를 갖는 것을 알 수 있었다. 압축강도 또한 중량평균분자량이 26,000 내지 36,500인 실시예 11 내지 14에 따라 제조된 치과용 시멘트가 약 100MPa 이상의 2배 이상 높은 압축강도를 나타내었다. 이에 비하여, 치과용 시멘트에 포함된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체의 아크릴산 함량과 이타콘산 함량의 비율은 치과용 시멘트의 접착강도에 유의미한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

[163] 표 4를 참조하면, 실시예 11 내지 14에 따라 제조된 치과용 시멘트는 비교예 3 및 4에 따라 제조된 치과용 시멘트에 비해 접착강도는 5배이상 높은 것으로 나타났다.

[164] 따라서, 중량평균분자량이 26,000 내지 36,500인 실시예 11 내지 14에 따라 제조된 치과용 시멘트가 물성이 다른 중량평균분자량을 갖는 치과용 시멘트 보다 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

[165]

[166] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[167] 본 발명의 치과용 시멘트 조성물은 분자량이 조절된 폴리아크릴산-이타콘산 공중합체를 포함함으로써 경화 후 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.

청구범위

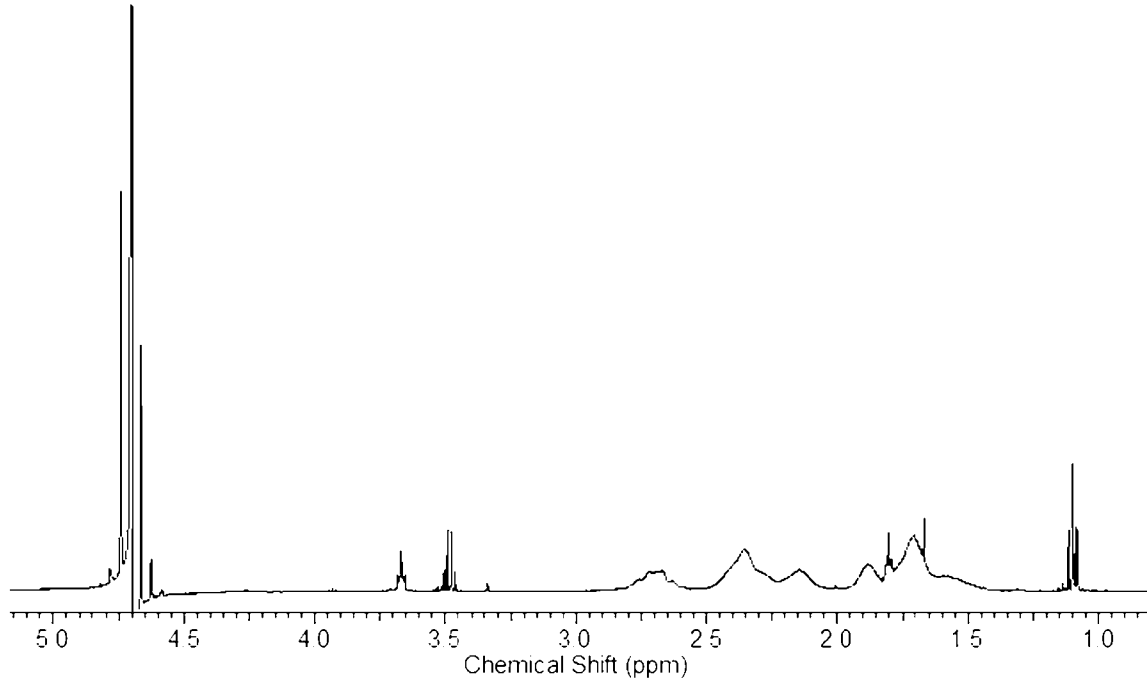
- [청구항 1] 이타콘산계 단량체 및 아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조된 폴리아크릴산계 공중합체; 및 무기필러;를 포함하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 1,000 내지 120,000인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 25,000 내지 38,000인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 폴리아크릴산계 공중합체의 중량평균분자량(Mw)이 26,000 내지 36,500인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 무기필러가 비정질 합성 실리카, 결정성 천연 실리카, 카롤린, 탈크, 석영, 바륨 글라스, 바륨 글라스/실리카 혼합물, 석영/바륨 혼합물 글라스, 지르코니아/실리카 혼합물, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 산 반응성 충전제, 나노 지르코니아 충전제, 플루오로알루미늄실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트 및 바륨 알루미늄 실리케이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 치과용 시멘트 조성물이 상기 폴리아크릴산계 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 무기필러 100 내지 500 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 치과용 시멘트 조성물이 라디칼 단량체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 라디칼 단량체가 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA), 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(DEGDMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트(PEGDMA), 필로메리틱 디메타크릴레이트(PMDM), 2,2-비스-(4-(2-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판(bis-GMA), 에폭실레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트(Bis-EMA), 우레탄

디메타크릴레이트(UDMA), 디펜타에릴트리톨 펜타아크릴레이트 모노포스페이트(dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate, PENTA), 2-하이드로에틸 메타크릴레이트(2-hydroethyl methacrylate, HEMA), 비페닐 디메타크릴레이트(biphenyl dimethacrylate, BPDM) 및 글리세롤 포스페이트 디메타크릴레이트(glycerol phosphate dimethacrylate, GPDM) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.

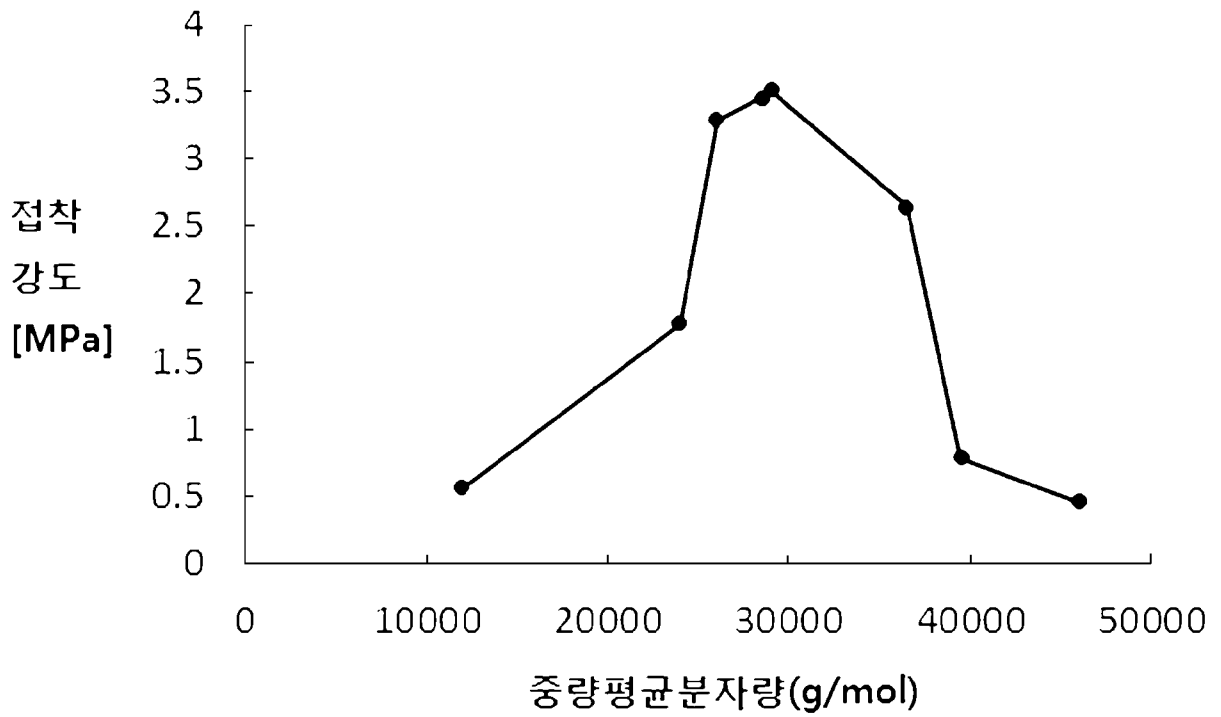
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 치과용 시멘트 조성물이 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 촉매가 타르타르산, p-톨루엔술폰산나트륨, 티플루오라이드, 알루미늄옥살레이트, 티포스페이트, 아이론옥살레이트, 티옥사이드, 알루미늄클로라이드, 칼슘클로라이드, 소듐벤젠설피네이트, 소듐타이타늄플로오라이드, 트리에틸아민 및 페릭클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 치과용 시멘트 조성물이,
산과 화학반응을 하지 않는 무기필러를 포함하는 제1 페이스트;와 산과 화학반응을 하는 무기필러를 포함하는 제2 페이스트;의 조합으로 이루어진 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 제2 페이스트가 비정질 합성 실리카 및 생체활성 바륨 글라스 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 산과 화학반응을 하는 무기필러가 trivalent metla, oxygen, fluorine, alkaline earth metal, 및 silicon 중에서 선택된 1종 이상을 함유하는 무기필러인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 산과 화학반응을 하는 무기필러가 플루오르알루미늄실리케이트 글라스인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 산과 화학반응을 하지 않는 무기필러가 비정질 합성 실리카, 결정성 천연실리카, 바륨 알루미늄 실리케이트 및 스트론튬 알루미늄 실리케이트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 제2 페이스트가 접착단량체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는

- 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 접착단량체가 2-히드록시에틸 메타크릴레이트,
4-메타크릴옥시에틸 트리멜리트이트 안히드라이드(4-Meta,
4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride), 및
메타크릴옥시데실다이하이드로젠 포스페이트(10-MDP) 중에서 선택된
1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 시멘트 조성물.
- [청구항 18] 제1항에 따른 치과용 시멘트 조성물을 경화시켜 형성한 치과용 시멘트.

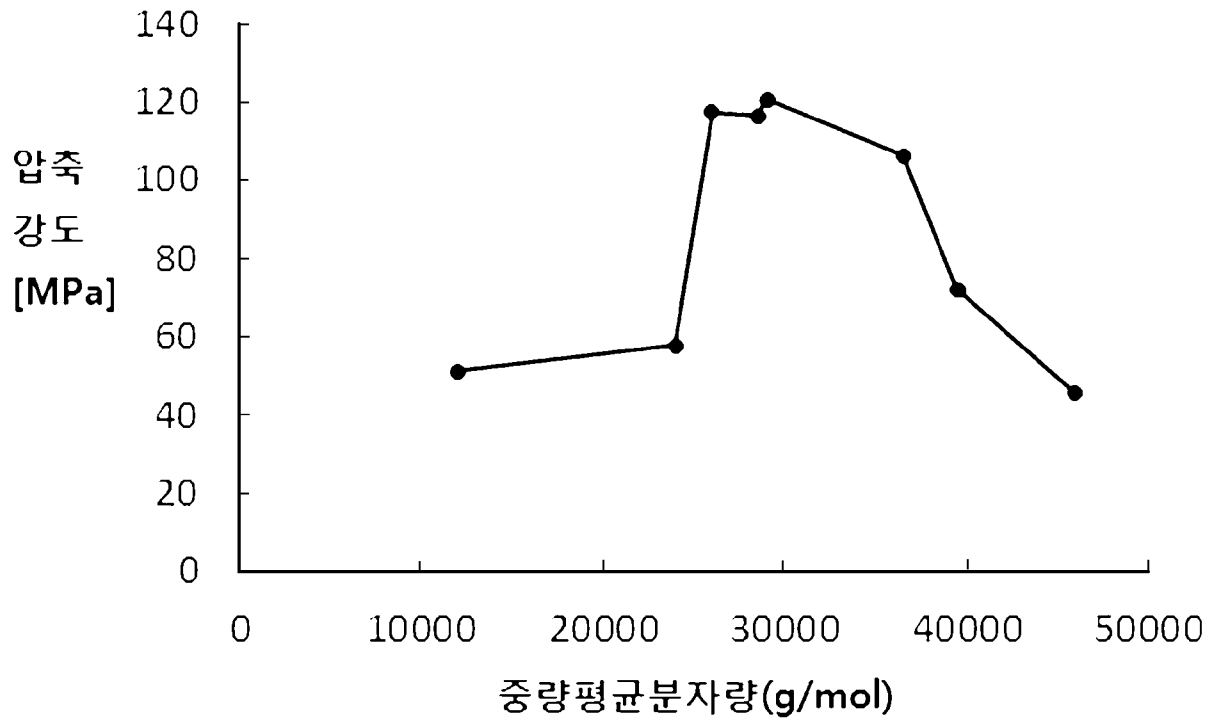
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/083(2006.01)i, A61K 6/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K 6/083; C08L 33/06; A61K 6/00; A61K 6/02; A61K 6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: dentistry, cement, polyacrylic acid, itaconic acid, acrylic acid, paste

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0071233 A1 (BLACKWELL, G. et al.) 24 March 2011 See claims 1, 6, 11; paragraphs [0044], [0101], [0121].	1-10,18
Y		11-17
Y	US 2014-0228474 A1 (KERR CORPORATION) 14 August 2014 See claims 1, 17, 20; paragraphs [0039], [0057]-[0058].	11-17
A	WO 2008-095694 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH. et al.) 14 August 2008 See the entire document.	1-18
A	US 2013-0225699 A1 (BUBLEWITZ, A. et al.) 29 August 2013 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2016-0063808 A (SPIDENT CO., LTD.) 07 June 2016 See the entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 MARCH 2017 (13.03.2017)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2017 (28.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006939

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0071233 A1	24/03/2011	AU 2008-337890 A1	25/06/2009
		AU 2008-337890 B2	06/02/2014
		CA 2708429 A1	25/06/2009
		EP 2070507 A1	17/06/2009
		EP 2070507 B1	04/09/2013
		JP 2011-506367 A	03/03/2011
		JP 5765939 B2	19/08/2015
		US 8440740 B2	14/05/2013
		WO 2009-077113 A2	25/06/2009
		WO 2009-077113 A3	17/09/2009
		US 2014-0228474 A1	14/08/2014
EP 2764859 A3	19/08/2015		
JP 2014-152179 A	25/08/2014		
US 9408781 B2	09/08/2016		
WO 2008-095694 A1	14/08/2008	CA 2677601 A1	14/08/2008
		EP 1955688 A1	13/08/2008
		EP 1955688 B1	25/01/2012
		JP 2010-518037 A	27/05/2010
		US 2010-0130637 A1	27/05/2010
		US 9254246 B2	09/02/2016
US 2013-0225699 A1	29/08/2013	EP 2621455 A2	07/08/2013
		JP 2013-538837 A	17/10/2013
		US 9114079 B2	25/08/2015
		WO 2012-052249 A2	26/04/2012
		WO 2012-052249 A3	22/11/2012
KR 10-2016-0063808 A	07/06/2016	US 2016-0152795 A1	02/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 6/083(2006.01)i, A61K 6/00(2006.01)j

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 6/083; C08L 33/06; A61K 6/00; A61K 6/02; A61K 6/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 치과, 시멘트, 폴리아크릴산, 이타콘산, 아크릴산, 페이스트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2011-0071233 A1 (BLACKWELL, G. 등) 2011.03.24 청구항 1, 6, 11; 단락 [0044], [0101], [0121] 참조.	1-10, 18
Y		11-17
Y	US 2014-0228474 A1 (KERR CORPORATION) 2014.08.14 청구항 1, 17, 20; 단락 [0039], [0057]-[0058] 참조.	11-17
A	WO 2008-095694 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH 등) 2008.08.14 전문 참조.	1-18
A	US 2013-0225699 A1 (BUBLEWITZ, A. 등) 2013.08.29 전문 참조.	1-18
A	KR 10-2016-0063808 A ((주)스피넨트) 2016.06.07 전문 참조.	1-18

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 13일 (13.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 28일 (28.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한인호

전화번호 +82-42-481-3362



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0071233 A1	2011/03/24	AU 2008-337890 A1 AU 2008-337890 B2 CA 2708429 A1 EP 2070507 A1 EP 2070507 B1 JP 2011-506367 A JP 5765939 B2 US 8440740 B2 WO 2009-077113 A2 WO 2009-077113 A3	2009/06/25 2014/02/06 2009/06/25 2009/06/17 2013/09/04 2011/03/03 2015/08/19 2013/05/14 2009/06/25 2009/09/17
US 2014-0228474 A1	2014/08/14	EP 2764859 A2 EP 2764859 A3 JP 2014-152179 A US 9408781 B2	2014/08/13 2015/08/19 2014/08/25 2016/08/09
WO 2008-095694 A1	2008/08/14	CA 2677601 A1 EP 1955688 A1 EP 1955688 B1 JP 2010-518037 A US 2010-0130637 A1 US 9254246 B2	2008/08/14 2008/08/13 2012/01/25 2010/05/27 2010/05/27 2016/02/09
US 2013-0225699 A1	2013/08/29	EP 2621455 A2 JP 2013-538837 A US 9114079 B2 WO 2012-052249 A2 WO 2012-052249 A3	2013/08/07 2013/10/17 2015/08/25 2012/04/26 2012/11/22
KR 10-2016-0063808 A	2016/06/07	US 2016-0152795 A1	2016/06/02