



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월12일
 (11) 등록번호 10-1647954
 (24) 등록일자 2016년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 A61K 6/04 (2006.01) A61K 6/02 (2006.01)
 A61K 6/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0167565
 (22) 출원일자 2014년11월27일
 심사청구일자 2014년11월27일
 (65) 공개번호 10-2016-0063808
 (43) 공개일자 2016년06월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 EP02764859 A2*
 EP0694298 B
 US5520725 A
 KR1020100138683 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)스피텐트
 인천광역시 남동구 남동동로 84, 한국산단 312 (고잔동)
 (72) 발명자
이나리
 인천광역시 남동구 남동동로 84 한국산업단지 303호
김기훈
 인천광역시 남동구 고잔동 남동동로 84 한국산업단지 303호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 공간, 강상윤

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 문선흡

(54) 발명의 명칭 **치과용 글라스 아이오노머 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리카르복실산, 물 및 물의 존재 하에서 상기 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분을 포함하는 글라스 분말로서, 표면의 적어도 일부가 고분자 재료에 의해 코팅되어 있는 글라스 분말;을 포함하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 의해 얻어지는 치과용 글라스 아이오노머는 종래기술에 따른 치과용 아이오노머보다 충분한 작업시간을 보장 받을 수 있으며, 또한 초기 강도가 개선될 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김재환

인천광역시 남동구 남동동로 84 한국산업단지 303호

이도원

인천시 남동구 남동동로 84 한국산업단지 303호 (주)스피덴트 기술연구소

김민성

인천광역시 남동구 남동동로 84 한국산업단지 303호

명세서

청구범위

청구항 1

치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물로서,

폴리카르복실산;

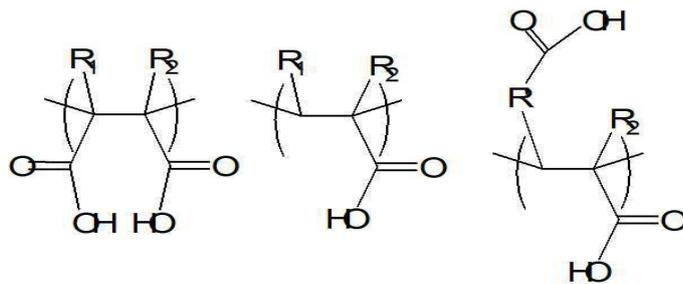
물; 및

물의 존재 하에서 상기 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분을 포함하는 글라스 분말로 서, 표면의 적어도 일부가 카르복실기를 포함하는 모노머의 중합에 의해 얻어지며, 상기 폴리카르복실산의 수평균 분자량보다 더 큰 수평균 분자량 값을 갖는 고분자 재료에 의해, 상기 글라스 분말 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 30 중량부가 코팅되어 있는 글라스 분말;을 포함하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카르복실산은 하기 화학식 1 내지 화학식 3로 표시되는 반복단위를 가지는 것을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.



[화학식 1] [화학식 2] [화학식 3]

여기서, 상기 R1 및 R2는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬 또는 탄소수 6 내지 24의 아릴기를 포함하는 실릴기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고,

R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬렌기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카르복실산은 아크릴산, 메타아크릴산, 말레익산, 무수말레익산, 푸말산, 이타콘산 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 단량체로서 중합하거나 또는 공중합함으로써 얻어지는 것임을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 글라스 분말 내 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분은 알칼리 금속, 알칼리토금속, 전이금속, 알루미늄에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

치과용 글라스 아이오노머 조성물은 추가적으로 불소성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 치과용 글라스 아이오노머 조성물은

폴리카르복실산 100 중량부를 기준으로 물 20 내지 500 중량부; 및 상기 글라스 분말 25 내지 1000 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 치과용 글라스 아이오노머 조성물은 추가적으로 중합성 단량체; 및,

화학 중합 촉매 또는 광중합 촉매 중 어느 하나;를 포함함으로써, 상기 촉매에 의해 중합성 단량체가 중합될 수 있는 것을 특징으로 하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물.

청구항 10

폴리카르복실산 및 물의 존재 하에서 경화 가능한 글라스 분말의 표면을 카르복실기를 포함하는 모노머의 중합에 의해 얻어지며, 상기 폴리카르복실산의 수평균 분자량보다 더 큰 수평균 분자량 값을 갖는 고분자 재료를 사용하여 상기 글라스 분말 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 30 중량부의 함량으로 코팅하는 단계; 및

표면이 고분자 재료로 코팅된 상기 글라스 분말을 포함하는 조성물(A)을 물의 존재 하에서 폴리카르복실산을 포함하는 조성물(B)과 혼합하는 단계;를 포함하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 사용자의 작업가능 시간을 충분히 확보할 수 있으면서도 초기 강도를 향상시킬 수 있는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 치과용 글라스 아이오노머 시멘트는, 생체에 대하여 우수한 친화성을 갖고, 치아 구조물에 대하여 접착성도 우수하며, 심미성이 우수하다. 또한, 이 치과용 글라스 아이오노머 시멘트는 불소를 서서히 방출하여 치아 구조물의 강화 작용이 있다는 이점으로부터, 치과 분야의 여러 용도에서 널리 사용되고 있다. 이러한 치과용 글라스 아이오노머 시멘트는, 불소함유 알루미늄실리케이트 글라스 분말과 폴리카르복실산 수용액을 주성분으로 포함하는 치과용 시멘트로서, 보다 구체적으로, 폴리카르복실산 수용액이 플루오로알루미늄실리케이트 등의 글라스 분말의 표면을 용해하여 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄 등의 글라스 내 금속을 이온으로서 유리시키며, 이들 이온이 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온 결합하고 가교 구조를 형성하게 된다.

- [0003] 일반적으로 글라스 아이오노머는 폴리카르복실산으로서 고분자인 폴리아크릴산 유도체의 수용액과 무기 충전제인 알루미늄실리케이트 분말로 나누어져 있으며 시술 직전에 두 가지의 상기 재료를 혼합하여 사용한다. 혼합과 함께 수용액 중의 양성자가 무기 분말로 침투해 들어가 무기 분말 중의 양이온을 치환방출시킨다. 상기 양이온과 폴리아크릴산 유도체의 카복실레이트 음이온이 산-염기 반응을 하여 킬레이트를 형성하면서 혼합 후 수분에 걸쳐서 경화가 일어난다. 이와 함께 무기 분말 중에 소량 함유되어 있던 불소가 장기간 동안 서서히 방출되어 충치 예방효과를 나타낸다.
- [0004] 그러나 글라스 아이오노머는 전술한 장점에도 불구하고 초기 강도가 낮고, 경화가 킬레이트 형성에만 의존하므로 기계적 물성이 낮으며, 아울러, 혼합과 동시에 경화반응이 시작되므로 작업가능 시간이 수분으로 짧은 단점을 가지고 있다.
- [0005] 이러한 글라스 아이오노머 시멘트 조성물과 관련된 종래기술로서 등록특허 제10-0341142호(2002.06.20.)에서는 치과용 수복 재료의 기계적 물성 및 사용의 편의성을 향상시킬 수 있는 신규의 중합성 카르복실산 (메타)아크릴레이트 단량체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 치아 수복용 조성물에 관한 기술이 기재되어 있고, 또한 공개특허공보 제10-2014-0042751호(2014.04.07.)에서는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트의 내산성을 향상시키는 것이 가능한 플루오로알루미늄실리케이트 글라스 분말 및 그의 제조 방법에 관해 기재되어 있다.
- [0006] 한편, 이러한 단점을 개선하기 위하여 경화 시 광중합과 산-염기 반응을 함께 이용함으로써 종래 글라스 아이오노머의 단점인 낮은 초기 강도와 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 방법으로 레진강화 글라스 아이오노머가 개발되었으며, 수용액과 무기분말을 혼합하여 시술부위에 충전한 다음 광조사하여 경화시키는 방식 등의 광경화성 레진강화 글라스 아이오노머가 개발되어 있다.
- [0007] 그러나 상기와 같은 종래기술에서는 여전히 짧은 작업가능 시간 등을 가지는 단점이 해소되지 않고 있으며, 또한 초기 압축강도 등을 향상시키기 위한 노력은 여전히 지속적으로 요구되고 있어 개선의 여지를 안고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0341142호(2002.06.20.)
- (특허문헌 0002) 공개특허공보 제10-2014-0042751호(2014.04.07.)

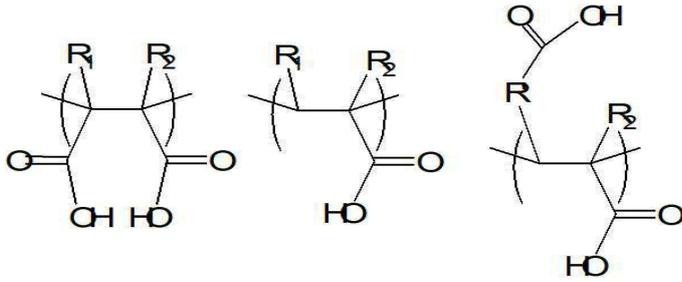
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 글라스 아이오노머의 작업가능 시간을 충분히 확보할 수 있으면서도 초기 강도를 향상시킬 수 있는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물로서, 폴리카르복실산; 물; 및 물의 존재 하에서 상기 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분을 포함하는 글라스 분말로서, 표면의 적어도 일부가 카르복실기를 포함하는 모노머의 중합에 의해 얻어지는 고분자 재료에 의해 상기 글라스 분말 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 30 중량부가 코팅되어 있는 글라스 분말;을 포함하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물을 제공한다.
- [0011] 일실시예로서, 상기 폴리카르복실산은 하기 화학식 1 내지 화학식 3로 표시되는 반복단위를 가지는 것일 수 있다.



[0012]

[0013]

[화학식 1] [화학식 2] [화학식 3]

[0014]

여기서, 상기 R1 및 R2는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬 또는 탄소수 6 내지 24의 아릴기를 포함하는 실릴기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고,

[0015]

R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아틸렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬렌기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0016]

일실시예로서, 상기 폴리카르복실산은 아크릴산, 메타아크릴산, 말레익산, 무수말레익산, 푸말산, 이타콘산 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 단량체로서 중합하거나 또는 공중합함으로써 얻어질 수 있다.

[0017]

일실시예로서, 상기 글라스 분말 내 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분은 알칼리 금속, 알칼리토금속, 전이금속, 알루미늄에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0018]

삭제

[0019]

일실시예로서, 상기 글라스 분말에 코팅되는 고분자 재료는 상기 폴리카르복실산의 수평균 분자량보다 더 큰 수평균 분자량 값을 가질 수 있다.

[0020]

일실시예로서, 상기 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 추가적으로 불소성분을 포함할 수 있다.

[0021]

일실시예로서, 상기 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 폴리카르복실산 100 중량부를 기준으로 물 20 내지 500 중량부; 및 상기 글라스 분말 25 내지 1000 중량부를 포함할 수 있다.

[0022]

일실시예로서, 상기 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 추가적으로 중합성 단량체; 및, 화학 중합 촉매 또는 광중합 촉매 중 어느 하나;를 포함함으로써, 상기 촉매에 의해 중합성 단량체가 중합될 수 있다.

[0023]

또한, 본 발명은 폴리카르복실산 및 물의 존재 하에서 경화 가능한 글라스 분말의 표면을 카르복실기를 포함하는 모노머의 중합에 의해 얻어지는 고분자 재료 로 를 사용하여 상기 글라스 분말 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 30 중량부의 함량으로 코팅하는 단계; 및 표면이 고분자 재료로 코팅된 상기 글라스 분말을 포함하는 조성물(A)을 물의 존재 하에서 폴리카르복실산을 포함하는 조성물(B)과 혼합하는 단계;를 포함하는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024]

상술한 바와 같이 본 발명에 따른 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 사용자가 작업 시 또는 처치시의 작업가능 시간을 충분히 확보할 수 있으면서도 초기 강도를 향상시킬 수 있는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물을 제공할 수 있다.

[0025]

또한 본 발명은 상기 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물을 경제적으로 제조하기 위한 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026]

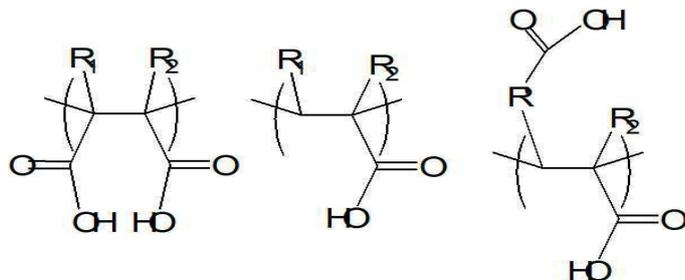
도 1은 본 발명에 따른 글라스 아이오노머와 종래기술에 따른 글라스 아이오노머의 압축강도를 비교한 그림이다.

도 2는 본 발명에 따른 글라스 아이오노머와 종래 기술에 따른 글라스 아이오노머의 작업시간을 도시한 그림이다.

도 3는 본 발명에 따른 글라스 아이오노머와 종래 기술에 따른 글라스 아이오노머의 경화시간을 도시한 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 기술자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0028] 본 발명은 사용자가 작업시 또는 처치시의 작업가능 시간을 충분히 확보할 수 있으면서도 초기 강도를 향상시킬 수 있는 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 폴리카르복실산, 물 및 물의 존재 하에서 상기 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분을 포함하는 글라스 분말로서, 표면의 적어도 일부가 고분자 재료에 의해 코팅되어 있는 글라스 분말을 포함한다.
- [0029] 상기 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 물의 존재 하에서 폴리카르복실산이 산의 역할을 하고, 글라스 분말이 염기와 같이 거동하며 물은 이온 반응에 필수적으로 존재하는 이온을 운반하는 기능을 하게 된다.
- [0030] 따라서, 본 발명에서의 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 상기 글라스 분말을 포함하는 조성물(A)과 폴리카르복실산을 포함하는 조성물(B)을 혼합함으로써, 얻어지게 되며 상기 혼합에 의해 자발적으로 산-염기 반응이 진행되어 응고되게 되며, 하루 정도의 기간 내에 충분한 경화반응이 완료될 수 있다.
- [0031] 이에 대해서는 문헌[프로서 등, J. Chem. Tech. Biotechnol., 29, 69-87(1979)]를 참조할 수 있다. 타르타르산 등과 같은 킬레이트체는 응고 속도를 조절할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 이러한 응고 시간 중에는 건조된 분위기가 유지되어야 한다.
- [0032] 한편, 본 발명에서 사용가능한 폴리카르복실산은 카르복시기를 가지는 단량체의 중합에 의해 얻어질 수 있다.
- [0033] 보다 구체적으로, 상기 카르복시기를 가지는 단량체는 중합성 에틸렌계 불포화기 또는 중합성 에폭시기를 포함하는 단량체일 수 있으나, 이에 국한 되는 것은 아니다. 바람직하게는 에틸렌계 불포화기가 바람직하며, 특히 자유 라디칼 메커니즘에 의해 중합 될 수 있는 에틸렌계 불포화기가 바람직하다.
- [0034] 예시적인 상기 불포화기로서 치환 또는 비치환 아크릴레이트, 치환 또는 비치환 메타크릴레이트, 치환 또는 비치환 알켄 및 치환 또는 비치환 아크릴아미드를 들 수 있다.
- [0035] 보다 상세하게는 상기 폴리카르복실산은 불포화 모노-, 디-, 또는 트리카르복실산의 단독 중합체 및 공중합체가 가능하다.
- [0036] 본 발명에서의 상기 폴리카르복실산은 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있고, 이는 중합에 의해 상기 반복 단위 내 주쇄의 포화결합을 이룰 수 있는 에틸렌계 불포화기를 포함하는 단량체를 중합하거나 또는 공중합함으로써 상기 폴리카르복실산이 얻어질 수 있다.



[0037]

[0038]

[0039]

[화학식 1] [화학식 2] [화학식 3]

여기서, 상기 R1 및 R2는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬기,

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬 또는 탄소수 6 내지 24의 아릴기를 포함하는 실릴기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고,

- [0040] R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아랄킬렌기로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0041] 여기서, 상기 '치환 또는 비치환'의 '치환'은 상기 아릴기 또는 알킬기의 수소자리가 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 포함하는 실릴기, 할로젠, 카르복실기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0042] 한편, 본 발명에서의 상기 '치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기', '치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기'의 표현에서 상기 알킬기 또는 아릴기의 범위를 고려하여 보면, 상기 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기의 탄소수의 범위는 각각 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것으로 보아야 한다.
- [0043] 본 발명의 화합물에서 사용되는 아릴기는 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 5 또는 6원을 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 또한 상기 아릴기에 치환기가 있는 경우 이웃하는 치환기와 서로 융합 (fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.
- [0044] 상기 아릴의 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0045] 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 포함하는 실릴기, 할로젠, 카르복실기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기는 상기 알칸으로부터 수소원자가 제거된 라디칼을 의미하며, 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0047] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로부틸실릴 등을 들 수 있고, 상기 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0048] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 반복단위는 본 발명에서의 폴리카르복실산의 주성분에 해당하며, 이의 단독 성분만으로 이루어질 수도 있고, 공중합의 경우에는 또 다른 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 사용되는 폴리카르복실기는 수평균 분자량 1,000~1,000,000의 범위를 가지며, 바람직하게는 5,000 내지 150,000의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0050] 보다 구체적인 일실시예로서, 상기 폴리카르복실산은 아크릴산, 메타아크릴산, 말레인산, 무수말레익산, 푸말산, 이타콘산, 2-클로로아크릴산, 3-클로로아크릴산, 2-브로모아크릴산, 3-브로모아크릴산, 클루타콘산, 아코니틴산, 시트라콘산, 메사콘산 및 티글린산 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 단량체로서 중합하거나 또는 공중합함으로써 얻어지는 것일 수 있다.
- [0051] 이 경우에 상기 공중합을 위한 불포화 단량체로서는 아크릴 아미드, 아크릴로니트릴, 비닐 클로라이드, 아릴 클로라이드, 비닐 아세테이트 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 등이 불포화 지방족 화합물이 가능할 수 있다.
- [0052] 이 경우에 바람직한 폴리카르복실산으로서는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 단독 중합체, 및 아크릴산과 이타콘산, 메타 아크릴산과 이타콘산, 아크릴산과 말레인산, 푸말산, 아크릴산과 말레인산 무수물 또는 말레인산의 공중합체를 들 수 있다.
- [0053] 또한 본 발명에서 사용되는 상기 글라스 분말로서는 물의 존재 하에서 상기 폴리카르복실산의 카르복실기와 이온결합이 가능한 금속성분을 포함하는 글라스 분말이면 그 종류에 제한되지 않고 사용가능하다.

- [0054] 여기서 상기 글라스 분말 내에 포함되는 금속성분은 카르복시기와 반응할 수 있는 양이온에 해당하며, 알칼리 금속, 알칼리토금속, 전이금속, 알루미늄에서 선택되는 어느 하나 이상이 될 수 있다.
- [0055] 이 경우에 상기 알칼리 금속으로서는 Li, Na, K, Rb, Cs 등이 가능하며, 알칼리토금속으로서는 Mg, Ca, Sr, Ba 등이 가능하며, 전이금속으로서는 3족(3B) 내지 12족(2B)의 전이금속이 사용가능하다.
- [0056] 또한 상기 글라스 분말은 불소방출 효과를 나타내게 하기 위한 목적으로 불소성분을 포함할 수 있다.
- [0057] 바람직하게는 상기 글라스 분말로서, 플루오로알루미늄노실리케이트 글라스 분말이 사용가능하다. 이들의 구체적인 성분으로서, 글라스의 총 중량에 대하여 Al^{3+} : 10 내지 25 중량, Si^{4+} : 5 내지 30 중량, F^- : 1 내지 30 중량, Sr^{2+} : 0 내지 20 중량, Ca^{2+} : 0 내지 20 중량 및 알칼리 토금속 (Na^+ , K^+ 등): 0 내지 10 중량이 포함될 수 있다. 이들 성분을 글라스 분말에 함유할 수 있도록 하기 위해서는 상기 성분을 포함하는 원료를 혼합 및 용융한 후, 냉각 및 분쇄하여 상기 글라스 분말을 얻을 수 있다.
- [0058] 이 경우에 분쇄에 의해 분말의 평균 입경을 약 0.02 내지 100 μm 로 조정하여 제조할 수 있다.
- [0059] 상기 글라스 아이오노머의 분말은 산에 용해되는 특성을 갖으며, 예시적으로, 칼슘 플루오로알루미늄노실리케이트 글라스의 경우에 SiO_2 : 30~40%, Al_2O_3 : 20~30%, AlF_3 : 0~3%, CaF_2 : 10~20%, NaF : 0~10%, $AlPO_4$: 0~12%, $SrCO_3$: 0~15%, $Ca_3(PO_4)_2$: 0~10%의 함량을 가질 수 있다.
- [0060] 또한, 물론, 본 발명에 따른 글라스 분말에는 필요에 따라 통상 사용되는 안료 등을 적당히 배합할 수도 있다.
- [0061] 또한 본 발명은 기계적 물성을 향상시키기 위하여 입자 크기 0.02 내지 100 마이크론의 무기 충전제 분말을 첨가할 수 있다. 상기 무기 충전제 분말의 예로는 석영, 실리카, 알루미늄, 하이드록시아파타이트, 이산화티탄 등을 들 수 있다.
- [0062] 본 발명의 조성물은 그 외의 성분으로서 중합억제제, 색소 등이 목적에 맞게 첨가되며, 추가적으로 아세톤, 에탄올 등의 유기용매가 첨가될 수 있다.
- [0063] 또한 본 발명에서의 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 분말과 액을 혼합하여 중합되는 경우에 광중합 또는 화학 중합을 위해 중합성 단량체 및 화학 중합 촉매 또는 광 중합촉매가 배합가능하다. 즉, 상기 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 추가적으로 중합성 단량체 및 화학 중합 촉매 또는 광중합 촉매 중 어느 하나 이상을 포함함으로써, 상기 촉매에 의해 중합성 단량체가 중합됨으로써, 상기 글라스 아이오노머 시멘트 조성물은 수지 강화형 글라스 아이오노머 시멘트 조성물로서 이용될 수 있어 보다 향상된 물성을 나타낼 수 있다.
- [0064] 본 발명에서의 글라스 아이오노머 시멘트 조성물의 각각의 함량은 폴리카르복실산 100 중량부를 기준으로 물 20 내지 500 중량부; 및 글라스 분말 25 내지 1,000 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 물 50 내지 200 중량부; 및 글라스 분말 100 내지 500 중량부를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리카르복실산 100 중량부를 기준으로 물 80 내지 100 중량부; 및 글라스 분말 100 내지 300 중량부를 포함할 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명에서 상기 글라스 분말의 표면의 적어도 일부에 코팅되는 고분자 재료로서는 카르복실기를 포함하는 모노머의 중합에 의해 얻어지는 고분자 재료를 사용할 수 있다.
- [0066] 예시적으로, 아크릴산, 메타아크릴산, 말레인산, 무수말레익산, 푸말산, 이타콘산, 2-클로로아크릴산, 3-클로로아크릴산, 2-브로모아크릴산, 3-브로모아크릴산 등의 모노머 중 어느 하나 또는 이들의 공중합체가 사용가능할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0067] 이 경우에 상기 코팅되는 고분자 재료의 함량은 글라스 분말을 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 30 중량부가 사용가능하고, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부가 가능할 수 있다.
- [0068] 상기 글라스 분말에 코팅되는 고분자 재료는 폴리카르복실산과 글라스 분말과의 반응을 위한 시간을 늦추게 함으로써 작업시간과 경화시간에 영향을 주는 것으로 추정되고 있으며, 또한 압축강도에 영향을 주는 동시에, 혼합 시 혼합을 용이하게 해 주는 장점이 있다.
- [0069] 한편, 상기 글라스 분말에 코팅되는 고분자 재료의 분자량은 수평균 분자량으로서 1,000 내지 1,000,000의 범위를 가질 수 있으며, 바람직하게는 상기 폴리카르복실산의 5,000 내지 150,000의 수평균 분자량 값을 가질 수 있다.

- [0070] 이 경우에 상기 폴리카르복실산의 수평균 분자량이 증가할수록 강한 압축강도(24시간 후)를 나타내는 장점이 있어 바람직하다.
- [0071] 또한 본 발명은 상기 치과용 글라스 아이오노머 시멘트 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0072] 이는 폴리카르복실산 및 물의 존재 하에서 경화 가능한 글라스 분말의 표면을 고분자 재료로 코팅하는 단계; 및 표면이 고분자 재료로 코팅된 상기 글라스 분말을 포함하는 조성물(A)을 물의 존재 하에서 폴리카르복실산을 포함하는 조성물(B)과 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0073] 첫 번째 단계인 상기 글라스 분말의 표면을 고분자 재료로 코팅하는 단계는 통상의 글라스 분말을 코팅하고자 하는 고분자 재료가 용해된 용액에 혼합한 후 용매를 제거하거나, 또는 고분자 재료가 용해된 용액에 담근 후 꺼내는 방법을 사용하거나, 또는 상기 고분자 재료가 용해된 용액을 글라스 분말에 스프레이하는 스프레이 코팅 등의 방법을 통해 코팅할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 예시적으로 상기 고분자 재료가 용해된 용액에 글라스 분말을 혼합하는 경우 물 또는 유기 용매를 사용할 수 있다. 이러한 유기용매로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류 등이 사용가능하다.
- [0075] 또한 두 번째 단계인 글라스 분말을 포함하는 조성물(A)을 물의 존재 하에서 폴리카르복실산을 포함하는 조성물(B)과 혼합하는 단계는 글라스 아이오노머를 제조하는 반응으로서, 통상적으로 물이 반응에 필수적으로 필요하며, 이는 상기 조성물(A) 또는 조성물(B)중 적어도 한쪽에 포함될 수 있고, 또는 무수조건에서 상기 글라스 분말과 폴리카르복실산을 혼합한 후에 물을 배합함으로써 글라스 아이오노머를 제조할 수 있다.
- [0076] 바람직하게는, 상기 글라스 분말과 폴리카르복실산 수용액을 혼합하여 반응할 수 있다.
- [0077] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0078] 실시예 1
- [0079] 1.1 폴리카르복실산 수용액의 제조
- [0080] - 500 mL 삼구플라스크에 이타콘산(itaconic acid) 100 mmol을 넣고 개시제로서 Potasium persulfate(10 wt.%)와 증류수(30 wt.%)를 넣고 교반한다.
- [0081] 온도는 85 로 맞춘 후 바이알에 아크릴산(acrylic acid) 100 mmol을 증류수(35 wt.%)에 혼합하여 넣고 교반 후 500 mL 삼구 플라스크에 적가 한다.
- [0082] 3시간 후 GPC로 반응 정도를 확인하여 반응이 모두 완료되면 온도를 서서히 내린다. 반응 혼합물은 동결 건조하여 용매(증류수)를 제거하고 동결건조가 완료된 반응 혼합물을 50% 수용액을 만들어 글라스 아이오노머를 제조하기 위한 조성물로서 준비하여, 수평균 분자량이 8,000의 폴리카르복실산 수용액을 제조하였다.
- [0083] 1.2 글라스 분말의 코팅 방법
- [0084] - 500 mL 비이커에 코팅할 물질인 수평균 분자량이 8,000인 폴리 아크릴릭산 (Sigma-Aldrich) 6 g을 넣고 에탄올(ethanol) 100 mL를 넣고 교반하여 상기 폴리머를 모두 녹인다.
- [0085] 칼슘 플루오로알루미노실리케이트 글라스 100 g을 상기 에탄올 용액에 넣고 이를 1시간 동안 교반한다. 반응 완료 후 ethanol이 제거 될 때까지 150 에서 빠르게 교반한 후에 상기 에탄올이 모두 증발되면 막자사발을 이용하여 분쇄한다.
- [0086] 1.3 치과용 글라스 아이오노머 시멘트의 경화 방법
- [0087] 1.2에 따라 얻어진 글라스 분말 2.7 g과 1.1에 따라 얻어진 폴리카르복실산 수용액 1 g을 혼합하여 글라스 아이오노머 시멘트 조성물을 수득하였다.

- [0088] 실시예 2
- [0089] 상기 실시예 1에서 폴리카르복실산으로서 아크릴산과 이타콘산을 2:1의 함량으로 아크릴산이 두 배가 되도록 중합한 고분자를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하여 실험하였다.
- [0090] 실시예 3
- [0091] 상기 실시예 2에서 글라스 분말에 코팅되는 고분자재료를 수평균 분자량이 100,000인 폴리아크릴산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일하게 제조하여 실험하였다.
- [0092] 실시예 4
- [0093] 상기 실시예 2에서 글라스 분말에 코팅되는 고분자재료를 수평균 분자량이 2,000 인 폴리아크릴산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일하게 제조하여 실험하였다.
- [0094] 비교예 1
- [0095] 상기 실시예 1에서 1.2 과정에 해당하는 글라스 분말의 코팅단계를 수행하지 않고 글라스 아이오노머를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하여 실험하였다.
- [0096] 비교예 2
- [0097] 상기 실시예 2에서 1.2 과정에 해당하는 글라스 분말의 코팅단계를 수행하지 않고 글라스 아이오노머를 제조한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일하게 제조하여 실험하였다.
- [0098] 성능 평가
- [0099] 1) 압축강도
- [0100] 얻어진 글라스 아이오노머 제품을 의료기기의 기준 규격(ISO 9917)에 준하여 압축강도 측정시험을 수행한다. 몰드의 내부치수는 높이 (6.0±0.1) mm와 직경 (4.0±0.1) mm 으로 하고 5개의 시편을 준비하고, 각 시편을 준비한 직후에 (37±1)도에서 (23±0.5)시간 동안 ISO 3696에 규정된 3등급 수에 담근 후 24 시간 후에 각 시편의 편평한 부분을 물성시험기(D.1.5)의 압축판(plate) 사이에 놓고, 시편의 장축을 따라 압축 하중을 가하여 시편이 파열될 때 가해진 최대 하중을 기록하고 메가파스칼(MPa) 단위로 압축강도 C를 계산한다.
- [0101] 2) 경화시간
- [0102] 얻어진 글라스 아이오노머 제품을 의료기기의 기준 규격(ISO 9917)에 준하여 경화시간 측정시험을 수행한다. 글라스 아이오노머 혼합 종료 후 90초 시점에서 압흔기를 수직으로 시멘트 표면에 조심스럽게 내린 후 5초간 그 상태를 유지한 후, 혼합 종료 시점과 바늘이 시멘트에 완전한 원형의 압흔을 만들지 못하게 되는 시점 사이의 경과시간을 경화시간(setting time)으로 기록한다.
- [0103] 3) 작업시간
- [0104] 얻어진 글라스 아이오노머 제품을 의료기기의 기준 규격(ISO 9917)에 준하여 경화시간 측정시험을 수행한다. 글라스 아이오노머의 혼합 종료 후 40초 시점에서 압흔기를 수직으로 시멘트 표면에 조심스럽게 내린 후 5초간 그 상태를 유지한다. 혼합 종료 시점과 바늘이 시멘트를 완전히 뚫지 못하게 되는 시점 사이의 경과시간을 작업시

간(working time)으로 기록한다.

[0105] 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2에 따른 시험 결과를 아래 표 1에 도시하였다.

표 1

번호	폴리카르복실산 모노머 종류	글라스 분말 코팅 물질의 분자 량	작업시간 (분)	경화시간 (분)	압축강도 (8분후)	압축강도 (1시간후)	압축강도 (24시간후)
실시예 1	아크릴산+이타 콘산 1:1	8,000	2.3	5.2	13	40	100
실시예 2	아크릴산+이타 콘산 2:1	8,000	2.3	5.2	35	73	117
실시예 3	아크릴산+이타 콘산 2:1	100,000	2.5	5.5	44	90	138
실시예 4	아크릴산+이타 콘산 2:1	2,000	1.5	3.5	35	68	100
비교예 1	아크릴산+이타 콘산 1:1	-	1.0	2.0	13	32	90
비교예 2	아크릴산+이타 콘산 2:1	-	1.0	2.5	35	68	109

[0107] 또한 상기 표 1에 따른 압축강도의 결과를 도 1에, 표 1에 따른 작업시간을 도 2에, 표 1에 따른 경화시간을 도 3에 도시하였다.

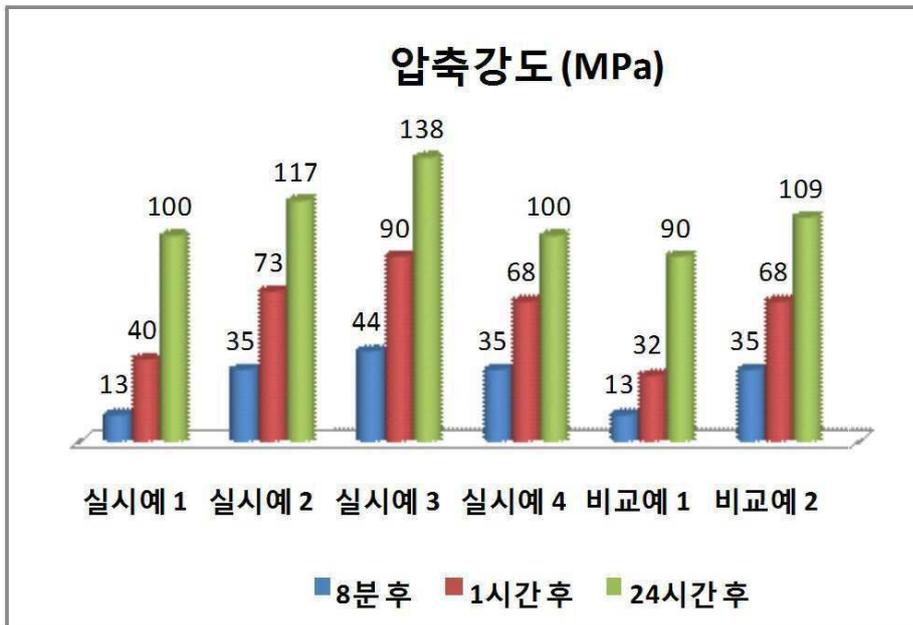
[0108] 상기 표 1 및 도 1, 도 2, 도 3에 따르면, 본 발명에 따른 글라스 아이오노머는 비교예 2에 의한 글라스 아이오노머보다 초기 압축강도와 하루 경과 후 압축강도가 우수함을 알 수 있으며, 또한 작업자의 작업시간을 보다 확보할 수 있음을 보여주고 있다.

[0109]

[0110]

도면

도면1



도면2



도면3

